



Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

**Diseño de microestructuras complejas
metal-cerámica en base hierro por
procesamiento coloidal en agua**

Memoria presentada por:

Juan Antonio Escribano Quintana

Para optar al título de Doctor Internacional en Ciencias Químicas

Directores:

Dr. A. Javier Sánchez Herencia

Dra. Begoña Ferrari Fernández

Instituto de Cerámica y Vidrio

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2014

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) y ha sido financiada por los proyectos MAT-2009-14448-C02-01 “Procesamiento por asociación de técnicas coloidales y pulvimetalúrgicas de estructuras nanocompuestas metalocerámicas” (COMETAS) y MAT-2012-38650-C02-02 “Microstructural and microarchitetural materials desing of metal-ceramics employing Colloidal and pulvimetallurgical Techniques” (MITICO) y por una Beca FPI-2010 del Ministerio de Economía y Competitividad

Esta memoria de tesis cumple los requisitos necesarios para obtener la Mención Internacional en el Título de Doctor que se describen en la normativa de enseñanzas universitarias de doctorado de la Universidad Autónoma de Madrid y que han sido establecidos en el artículo 15 del Real Decreto 99/2011 que establece la Ordenación de las Enseñanzas Universitarias Oficiales (B.O.E nº 35 del 28 de Enero de 2011, Págs. 13909-13926. Dicha Memoria de tesis ha sido informada por dos doctores que pertenecen a instituciones de educación superior de Estados miembros de la Unión Europea distintos de España:

Dr. Jesus González Julian

Institute of Energy and Climate

Research Forschungszentrum Jülich GmbH

Alemania.

Dr. Sandra Cabañas Polo

Department of Materials Science and Engineering

University of Erlangen-Nuremberg

Alemania.

**Resumen y objetivos de la memoria de tesis/
Summary and objectives of the thesis**

Resumen y objetivos de la memoria de tesis

Los metales duros son un tipo de materiales metalocerámicos cuyas altas prestaciones son consecuencia de su adecuado diseño microestructural. Estos materiales contienen una fase dura de naturaleza cerámica (generalmente nitruros y carburos) embebida en una matriz metálica (generalmente de Co y/o Ni). El metal duro más comúnmente empleado en la industria es el WC/Co. Sin embargo, debido a su alto coste y toxicidad es necesario buscar nuevas composiciones que hagan frente a las demandas de la industria. En este sentido los cermets de TiC, TiN y/o su mezcla, Ti(C,N), son unos candidatos con excelentes propiedades que ya se emplean frecuentemente en la fabricación de herramientas de corte de alta velocidad, gracias a su elevada dureza, estabilidad térmica y resistencia al desgaste. Estos materiales suelen emplear matrices de Co y Ni en su formulación pero, tras la aplicación de la normativa REACH ha surgido la necesidad de disminuir los contenidos de estos metales. Entre las alternativas como matriz metálica para estos cermets destaca el hierro, tanto en su estado puro como en forma de acero y otras aleaciones.

El uso de Fe como material de matriz aporta numerosas ventajas frente a los cermets convencionales, como son su menor densidad, menor coste, capacidad de reciclado, abundancia, disponibilidad y menor riesgo para la salud. Además la posibilidad de ser endurecido mediante tratamientos térmicos permite realizar el mecanizado de las piezas antes del tratamiento térmico y por tanto, en un estado de menor dureza, simplificando el proceso. Las aleaciones de Fe reforzadas por TiC fueron propuestas hace décadas como alternativa al carburo cementado, las cuales actualidad se comercializan y emplean en una amplia variedad de aplicaciones. El procesamiento de estos compuestos basados en Fe por técnicas pulvimetalúrgicas presenta mayores problemas que el de materiales de matriz Ni o Co, debido a la menor mojabilidad de la fase líquida formada durante la sinterización y a la tendencia del Fe a reaccionar con los materiales de refuerzo, formando compuestos que fragilizan el material final. En este sentido el estudio coloidal de la dispersión y la granulación a partir de suspensiones homogéneas se plantea como una alternativa que permitirá una correcta compactación, además de nuevos diseños microestructurales.

Las técnicas de procesado en vía líquida parten de una suspensión estable de partículas metálicas y/o cerámicas, con alto contenido en sólidos, para abordar la obtención de piezas en verde con baja población de defectos, elevada densidad y diseño microestructural de sus componentes. Para ello existe un amplio abanico de técnicas denominadas coloidales. Éstas se clasifican dependiendo del mecanismo empleado para consolidar las partículas: filtración (colaje de suspensiones o slip casting, colaje bajo presión, etc), deposición (deposición electroforética o EPD, colaje en cinta o tape casting, extracción controlada o recubrimientos por inmersión, etc.) y coagulación/congelación (gelificación, congelación/liofilización o colaje por

congelación, etc.). La mayoría de estos procesos requieren un exhaustivo control reológico de las suspensiones, puesto que la reología permite establecer el límite de los contenidos en sólidos y la optimización de las variables propias de cada proceso. Todas estas técnicas son empleadas en el procesamiento de materiales cerámicos y todas ellas permanecen en constante desarrollo para su aplicación tanto a nuevos materiales como al diseño de microestructuras complejas (multicapas o materiales con función gradiente). En el caso de materiales con microestructuras complejas, un estricto control de la coloidesquímica y de los aditivos de las suspensiones es crucial para que el diseño de la microestructura repercuta favorablemente en el comportamiento final del material. De entre todas estas técnicas de procesamiento, las de filtración destacan por los bajos contenidos de aditivos orgánicos que requieren, lo que las hace especialmente atractivas para el procesamiento de metales. Entre las técnicas de filtración se encuentra el colaje sobre molde poroso (slip casting), ampliamente empleado en investigación dada su versatilidad y fiabilidad.

Una de las dificultades del procesamiento en medio líquido es la generación de fenómenos de aglomeración, los cuales son mayores cuanto menores son los tamaños de las partículas. Para evitar este problema se pueden utilizar mecanismos de estabilización (de las suspensiones) basados en el control de la coloidesquímica del sistema. El procesamiento coloidal engloba aquellos procesos en los que las partículas sólidas se encuentran suspendidas en un medio líquido, aunque los tamaños de éstas sean superiores a 1 μm . Entre las ventajas del procesamiento de materiales a partir de suspensiones se encuentran la obtención de formas complejas, los elevados valores de empaquetamiento y la elevada dispersión de las fases constituyentes. Todas estas ventajas se basan en la relativa libertad de movimiento que tienen las partículas suspendidas en el seno del fluido. En el caso de los óxidos cerámicos, el medio de dispersión más común es el agua, aunque en ocasiones también se utilizan sistemas orgánicos con elevados contenidos en sólidos. Las claras ventajas que han mostrado los métodos coloidales para procesar materiales y microestructuras complejas han impulsado una sistemática para abordar el procesamiento en agua tanto de metales puros (níquel, aceros, titanio, etc.), como de no metales no óxidos (nitruros o carburos metálicos). Para ello es necesario establecer las condiciones de dispersión que minimicen la disolución de los cationes metálicos y permitan la formulación de suspensiones con elevados contenidos en sólidos. En estos sistemas, se pueden alcanzar suspensiones estables en agua sin oxidación relevante. La reactividad del medio con la superficie de los polvos convierte a las fuerzas de interacción y potenciales internos en parámetros críticos a controlar en el procesamiento coloidal de materiales. En este sentido el desarrollo de técnicas para la medida directa de las fuerzas de interacción superficial entre partículas, como la microscopía de fuerzas - atómicas, permitirá analizar, prever y controlar los fenómenos que tienen lugar en el seno de la suspensión.

El objetivo principal de esta tesis es el procesamiento por técnicas coloidales en medio acuoso de materiales compuestos en base Fe, reforzados con Ti(C,N). Para lograr este objetivo se han planteado una serie de objetivos parciales.

1) *Estudio de la estabilidad y dispersión del polvo de Ti(C,N) en medio acuoso.* Para poder formular suspensiones estables con alto contenido en sólidos de Ti(C,N) es necesario caracterizar correctamente el comportamiento superficial y coloidal del Ti(C,N). En la bibliografía existente hasta la fecha se ha caracterizado el comportamiento en suspensión de diversas especies de Ti en agua, tales como TiO₂, TiN o TiC, pero la información relativa al Ti(C,N) es insuficiente.

2) *Optimización de la reología de suspensiones concentradas de Ti(C,N).* A causa de la morfología que suelen presentar los polvos de cerámicas duras como el Ti(C,N), la reología de estos sistemas suele plantear serios problemas en el procesamiento de suspensiones. Así pues, en este punto se plantea la utilización de diversos aditivos de dispersión que mejoren las propiedades reológicas de las suspensiones para su procesamiento.

3) *Caracterización del efecto de diferentes aditivos en la dispersión de Ti(C,N).* En este apartado se pretende estudiar el efecto de los diferentes aditivos de dispersión a través de la caracterización y evaluación de su interacción con la superficie de Ti(C,N), así como su efecto en las fuerzas de interacción. Con este fin se plantea el uso de técnicas punteras en la medición de interacciones entre partículas/moléculas, como la microscopía de fuerzas atómicas y la balanza de cuarzo.

4) *Estudio de la estabilidad y dispersión del polvo de Fe en medio acuoso.* Debido a la elevada tendencia a la oxidación y corrosión del Fe, es necesario llevar a cabo un estudio exhaustivo del comportamiento del polvo de Fe en agua. A su vez, los polvos de metales presentan una elevada tendencia a la sedimentación debido a su elevada densidad, por lo que será necesario establecer también las condiciones óptimas de dispersión empleando diversos aditivos.

5) *Conformado y sinterización de materiales Fe/Ti(C,N).* Tras la optimización coloidal y reológica, se conformarán piezas de Fe y Fe/Ti(C,N) por colaje en molde poroso y se sinterizarán. Con este paso se pretende validar el método coloidal para el procesamiento de materiales en base Fe. Uno de los mayores problemas de la sinterización de las composiciones de Fe/Ti(C,N) es la baja mojabilidad entre ambas fases, por lo que es necesario obtener microestructuras con alta dispersión de las fases para minimizar este problema de compatibilidad. De esta forma se abriría la puerta al empleo de otras matrices metálicas más complejas y con mejores prestaciones, como son los aceros.

6) *Estudio de la estabilidad y dispersión del polvo de acero en medio acuoso.* En base al estudio del comportamiento en agua del polvo de Fe se reajustarán las condiciones de dispersión del polvo de acero (430L). El empleo de una matriz de

acero, compuesta mayoritariamente por Fe y Cr, proporcionará mayor estabilidad frente a la oxidación y mejorará la compatibilidad de las fases en el sinterizado.

7) *Conformado y sinterización de materiales 430L/Ti(C,N)*. El objetivo en el procesamiento de estas composiciones es la mejora de las propiedades mecánicas del material. Para ello se estudiará el efecto del contenido en sólidos de las suspensiones en la dureza de los materiales obtenidos por colaje. Además se procesarán materiales con contenidos en refuerzo de Ti(C,N) superiores al 50% en volumen, ya que estas formulaciones presentan serias dificultades para ser procesadas por prensado en seco de polvos.

8) *Preparación de materiales con función gradiente*. Dado que la tesis se centra en el procesamiento de materiales mediante técnicas coloidales, se describe la obtención de un material con una microestructura compleja. Los materiales con función gradiente en la microestructura presentan propiedades muy interesantes en la fabricación de herramientas de corte o blindajes. Para lograr este objetivo es necesario llevar a cabo una caracterización pormenorizada de la reología de las suspensiones y de la microestructura generada.

9) *Procesamiento de materiales de 430L/Ti(C,N) mediante prensado de gránulos*. En la búsqueda de la optimización del procesamiento de estos materiales se plantea el uso de una combinación de técnicas de procesamiento coloidales y pulvimetalúrgicas tradicionales. Para ello se llevará a cabo la atomización de suspensiones, con diferentes contenidos en refuerzos cerámicos, para la obtención de gránulos de diseño. Estos gránulos serán procesados mediante prensado convencional. De esta forma se busca optimizar la microestructura de estas composiciones.

Summary and objectives of the thesis

Hard metals are a kind of metal ceramic materials whose high performance results from proper microstructural design. These materials contain a hard ceramic phase (generally nitrides and carbides) embedded in a metallic matrix (usually Co and/or Ni). The most commonly used hard metal in industry is the WC/Co. However, due to its high cost and toxicity it is necessary to find new compositions that face the demands of the industry. In this sense, cermets made out of TiC, TiN and/or their mixture Ti(C,N), are candidates with excellent properties which are already being used in the manufacture of high speed cutting tools, due to their hardness, thermal stability and wear resistance. These materials usually have Co and Ni matrixes in their formulation, but after the implementation of the REACH regulation, the need to reduce the content of these metals has arisen. Among the alternative metal matrixes for these cermets, Fe stands out, both as pure metal or as steel and other alloys.

The use of Fe as matrix material provides many advantages over conventional cermets, such as its lower density, lower cost, recyclability, abundance, availability and lower health risks. Moreover the possibility of being hardened by heat treatment allows the machining of the parts before the heat treatment, and therefore in a state of lower hardness, simplifying the process. Fe alloys reinforced by TiC were suggested as an alternative to cemented carbides, and are currently marketed and used for a wide variety of applications. The processing of these Fe-based compounds by powder metallurgical techniques presents greater problems than those with Ni or Co matrixes, due to the lower wettability of the liquid phase formed during sintering, and to the tendency of Fe to react with the reinforcing materials, forming compounds that impair the final material. In this sense, the study of colloidal dispersion and granulation from homogeneous suspensions is suggested as an alternative that will allow an adequate compaction of the materials, as well as new microestructural designs.

Wet processing techniques start from a stable suspension of metal and/or ceramic particles with high solid contents to obtain green parts with low defect populations, high density and microstructural design of their components. For this purpose there is a wide range of available techniques named colloidal techniques. These techniques are classified depending on the consolidating mechanism: filtration (slip casting, slip casting under pressure, etc.) deposition (electrophoretic deposition or EPD, tape casting, dip coatings, etc.) and coagulation / freezing (gelling, freeze drying or freeze casting, etc.). Most of these processes require an exhaustive rheological control of suspensions, since the rheology sets the limit of solids content and allows the optimization of the variables specific of each process. All these techniques are used in ceramic processing and all of them remain in constant development for their application in both new materials and in the design of complex microstructures (multilayers or functionally graded materials). In the case of materials with complex microstructures, a strict control of the colloidal chemistry and the additives of the suspensions are crucial

in order for the design of the microstructure to have a positive impact on the final behavior of the material. Amongst all these processing techniques, filtration stands out due to the low content of organic additives required, which makes it particularly attractive for metal processing. Moreover, amid the techniques of filtration, slip casting is widely used in research, due to its versatility and reliability.

One of the difficulties in wet processing is the generation of agglomeration phenomena, which are greater for smaller particle sizes. To avoid this problem stabilization mechanisms (of the suspensions) based on the control of the colloidal chemistry of the system can be used. Colloidal processing includes processes where solid particles are suspended in a liquid medium, even if the sizes of these particles are greater than 1 μm . The advantages of processing materials from suspensions include the obtaining of complex shapes, high packaging values and high dispersion of the phases. All these advantages are based on the relative freedom of movement of the particles suspended within the fluid. In the case of oxide ceramics, the most common dispersing medium is water, although organic systems are also used for high solid contents. The clear advantages of aqueous colloidal methods have shown for the processing of materials and complex microstructures have promoted a systematic study to address the water processing of both pure metals (nickel, steel, titanium, etc. ...) and non-oxides (metal carbides or nitrides). This requires establishing the dispersion conditions that minimize the dissolution of the metallic cations and allow the formulation of suspensions with high solid contents. In these systems, stable suspensions in water can be achieved without significant oxidation. The reactivity of the medium with the powder surface makes the interaction forces and internal potentials critical parameters that need to be controlled in the colloidal processing. In this sense, the development of techniques for the direct measurement of surface interaction forces between particles, such as atomic force microscopy, allows to analyze, predict and control the phenomena occurring within the suspension.

The main objective of this thesis is the processing by colloidal techniques in aqueous medium of Fe-based composites reinforced with Ti(C,N). To achieve this objective a number of sub-goals have been contemplated.

1) *Study of the stability and dispersion of Ti(C,N) powder in aqueous medium.* To formulate stable suspensions with high solids content of Ti(C,N) it is necessary to properly characterize the surface and colloidal behavior of Ti(C,N). In the literature to date the colloidal behavior of various Ti species in water, such as TiO_2 , TiN or TiC, has been characterized but information on Ti(C,N) is insufficient/incomplete.

2) *Optimizing of the rheology of Ti(C,N) concentrated suspensions.* Due to the morphology that hard ceramic powders such as Ti(C,N) usually present, the rheology of these systems often presents serious problems in the processing of the slurries. Thus, at this point the use of various dispersing additives to improve rheological properties of the slurries for processing is considered.

3) *Characterization of the effect of different additives on the dispersion of Ti(C,N).* In this section the aim is to study the effect of different dispersing additives through the characterization and evaluation of their interaction with the surface of Ti(C,N) and its effect on the interaction forces. For this purpose it is posed the use of advanced techniques in the measurement of interactions between particles/molecules, such as atomic force microscopy and quartz balance.

4) *Study of the stability and dispersion of Fe powder in aqueous medium.* Due to the high tendency of Fe to oxidation and corrosion, it is necessary to conduct a comprehensive study of the behavior of the Fe powder in water. At the same time, powders of metals have a high trend to sedimentation due to their high density, so it is also necessary to establish the optimum conditions for dispersion using various additives.

5) *Forming and sintering of Fe/Ti(C,N) materials.* After the colloidal and rheological optimization, Fe and Fe/Ti(C,N) pieces will be formed by slip casting in porous mold and then sintered. This step will validate the colloidal processing method for Fe-based materials. One of the main problems of sintering Fe/Ti(C,N) compositions is the low wettability between the phases, therefore it is necessary to obtain microstructures with high dispersion of the phases so as to minimize this compatibility problem. Thus this study will open the door to the use of more complex metallic matrices with better properties, such as steels.

6) *Study of the stability and dispersion of steel powder in aqueous medium.* Based on the study of the behavior of the Fe powder in water, dispersion conditions will be readjusted for the steel powder (430L). The use of a steel matrix, formed mainly of Fe and Cr, will provide a higher stability against oxidation and enhance the compatibility of the phases during sintering.

7) *Shaping and sintering of 430L/Ti(C,N) materials.* The objective in processing these compositions is to improve the mechanical properties of the final material. For this purpose, the effect of the solid contents of the suspensions on the hardness of the materials obtained by slip casting is analyzed. Moreover materials with Ti(C,N) reinforcement contents higher than 50% volume will be processed, as these formulations present serious difficulties in their processing by dry pressing (of powders).

8) *Preparation of materials with gradient function.* Since the thesis focuses on the processing of materials by colloidal techniques, the obtaining a material with a complex microstructure is described. Materials with functionally graded microstructures present very interesting properties in the manufacture of cutting tools or amours. In order to achieve this objective it is necessary to perform a detailed characterization of the rheology of the suspensions and of the generated microstructure.

9) *Processing of 430L/Ti(C,N) materials by granule pressing.* In the search for the optimization of the processing of these materials, the use of a combination of colloidal and conventional powder metallurgical techniques is suggested. For this purpose the spray drying of suspensions with different amounts of ceramic reinforcements will be carried out, so as to obtain design granules. These granules will be processed by conventional pressing. In this way the optimization of the microstructure of these compositions is seek.

Índice

1	Introducción.....	19
1.1	Materiales compuestos metal-cerámica.....	19
1.1.1	Cermet.....	20
1.1.2	Interfaz metal-cerámica.....	24
1.1.2.1	Procesamiento.....	26
1.2	Procesamiento pulvimetalúrgico.....	27
1.3	Procesamiento coloidal.....	28
1.3.1	Dispersión y estabilidad de suspensiones.....	29
1.3.1.1	Fuerzas atractivas entre partículas.....	29
1.3.1.2	Fuerzas de repulsión entre partículas.....	29
1.3.2	Materiales en base hierro en agua.....	38
1.3.2.1	Hierro metálico.....	38
1.3.2.2	Corrosión.....	39
1.3.2.3	Potencial zeta.....	40
1.3.2.4	Modificadores superficiales.....	41
1.3.3	Materiales en base titanio en agua.....	44
1.3.3.1	Titanio.....	44
1.3.3.2	Carbonitruro de titanio.....	45
1.3.3.3	Química superficial y dispersión acuosa.....	46
1.3.3.4	Potencial zeta.....	48
1.3.3.5	Modificadores superficiales.....	49
1.3.4	Reología.....	49
1.3.4.1	Fluidos no newtonianos.....	50
1.3.4.2	El modelo de Cross.....	52
1.3.4.3	Efecto del contenido en sólidos en la reología.....	52

1.3.4.4	Variación de la viscosidad con el tiempo de cizalla	55
1.3.5	Conformado coloidal	56
1.3.5.1	Conformado libre o sin moldes.....	56
1.3.5.2	Conformado por moldeo.....	58
2	Procedimiento experimental y técnicas de caracterización	63
2.1	Caracterización de los polvos	63
2.1.1	Superficie específica	63
2.1.2	Densidad.....	63
2.1.3	Tamaño de partícula	63
2.1.4	Diámetro BET	64
2.1.5	Factor de aglomeración.....	65
2.1.6	Difracción de Rayos X.....	65
2.1.7	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	65
2.2	Caracterización de suspensiones	65
2.2.1	Reactividad en agua	65
2.2.1.1	Inducción de plasma acoplado (ICP).....	65
2.2.1.2	Fluorescencia de Rayos X por reflexión Total (TXRF).....	66
2.2.2	Potencial zeta	66
2.2.3	Microscopio de fuerzas atómicas (AFM)	68
2.2.4	Microbalanza de cristal de cuarzo	70
2.3	Caracterización reológica	71
2.3.1	Preparación de suspensiones de alto contenido en sólidos	71
2.3.2	Reología	73
2.4	Preparación de piezas	75
2.4.1	Conformado de piezas en verde	75
2.4.2	Atomización	76
2.4.3	Prensado pulvimetalúrgico	77

2.4.4	Sinterización de las piezas metálicas y cermets.....	77
2.4.5	Sinterización Spark Plasma Sintering de las piezas cerámicas.....	77
2.4.6	Densidad por inmersión en agua.....	77
2.4.7	Análisis químico	78
2.4.8	Análisis microestructural	78
2.4.9	Dureza y tenacidad de fractura	79
3	Refuerzo cerámico Ti(C,N)	83
3.1	Caracterización de los polvos de Ti(C,N).....	83
3.2	Estabilidad frente a la oxidación de las suspensiones de Ti(C,N)	85
3.3	Caracterización superficial de las partículas de Ti(C,N) en suspensión en medio acuoso.....	87
3.4	Estudio de la modificación superficial de la partículas de Ti(C,N) para la preparación de suspensiones estables.....	89
3.4.1	Reología de las suspensiones de Ti(C,N)	90
3.4.2	Mecanismos de modificación superficial de las partículas de Ti(C,N) en medio acuoso	96
3.4.3	Determinación de la conformación superficial del aditivo mediante medidas de fuerzas de interacción por AFM	99
3.4.4	Cuantificación de la adsorción de aditivo por m-QCM	104
3.4.5	Determinación del volumen de exclusión de agua.....	107
4	Matriz de hierro.....	117
4.1	Caracterización de los polvos de Fe	117
4.2	Estabilidad frente a la oxidación de las suspensiones acuosas de Fe .	119
4.3	Comportamiento coloidal del Fe	120
4.4	Reología de las suspensiones de Fe	121
4.5	Reología de las suspensiones de Fe/Ti(C,N).....	131
4.6	Procesamiento de Fe/Ti(C,N)	135
5	Matriz de acero inoxidable	143

5.1	Caracterización de los polvos de acero inoxidable	143
5.2	Estabilidad química en agua.....	147
5.3	Comportamiento coloidal	149
5.4	Reología de suspensiones de acero 430L	150
5.5	Reología de las suspensiones de 430L/Ti(C,N)	153
5.6	Procesamiento de 430L/Ti(C,N).....	161
6	Estrategias de diseño microestructural.....	171
6.1	Materiales con función gradiente (FGM).....	171
6.1.1	Procesamiento de FGM	172
6.2	Polvos granulados por atomización	180
6.2.1	Atomización de las suspensiones	180
6.2.2	Conformado y sinterización de las piezas	184
6.2.3	Tenacidad de fractura	189
7	Conclusiones/Conclusions.....	195
7.1	Conclusiones.....	195
7.2	Conclusions.....	201
8	Referencias	207

Capítulo 1. Introducción

1 Introducción

1.1 Materiales compuestos metal-cerámica

Los materiales compuestos son aquellos que están formados por dos o más componentes diferentes, y cuyas propiedades son superiores a las de sus componentes por separado. En los materiales compuestos se pueden distinguir dos fases, una fase continua o matriz y una fase dispersa o de refuerzo. La matriz proporciona la estabilidad química, transfiere los esfuerzos de tracción y da cohesión a la estructura. La función de la fase de refuerzo depende de su geometría y de cómo se encuentre dispersa en la matriz. Los componentes del material compuesto no deben estar fusionados ni disueltos, por lo que la interfase entre ellos debe ser distinguible. Una primera clasificación de los materiales compuestos es atendiendo a la naturaleza de su matriz:

- Materiales compuestos de matriz polimérica. (PMC)
- Materiales compuestos de matriz cerámica. (CMC)
- Materiales compuestos de matriz metálica. (MMC)

Una segunda clasificación puede establecerse en función de cómo se encuentre dispersa la fase de refuerzo:

- Refuerzo continuo: fibras largas, laminados.
- Refuerzo discontinuo: fibras cortas, whiskers, partículas

En los últimos años se ha demostrado que los materiales compuestos, son capaces de hacer frente al incremento de requisitos y demandas en muchas áreas de aplicación. Los materiales compuestos de matriz metálica han sido los que han sufrido un mayor desarrollo e investigación. Su auge se debe en gran medida a su alta durabilidad, mejora en el rendimiento, dureza, fiabilidad, alta resistencia mecánica a alta temperatura, rigidez, baja densidad, conductividad óptica, aislamiento y conductividad eléctricos y resistencia a la radiación entre otras [1]. El principal método de refuerzo de las matrices metálicas es la incorporación de cerámicas oxídicas. La dispersión de óxidos cerámicos en una matriz metálica proporciona un considerable aumento de las propiedades del metal a alta temperatura, mayor resistencia química, resistencia al desgaste y mayor dureza. Sin embargo, otras propiedades inherentes al metal sufren un disminución en la ductilidad, facilidad de mecanizado y un aumento en los costes de producción.

La formulación de los materiales compuestos de matriz metálica se optimiza en base a las propiedades que se deseen en el material final.

1.1.1 Cermet

El término cermet se puede emplear para denominar a los materiales compuestos que combinan de forma favorables las propiedades de las cerámicas con las de los metales. Sin embargo, industrialmente se emplea este término para definir a la familia de metales duros compuestos por una fase de refuerzo puramente cubica centrada en las caras, de TiC o Ti(C,N), y distinguir estos materiales de los carburos cementados (WC/Co).

En estos materiales, la fase de refuerzo constituye aproximadamente un 15-85% del volumen. La combinación de metal refuerzo se produce en la microescala. Los cermets presentan propiedades resultantes de la combinación de las ventajas de tanto la matriz como del refuerzo, suprimiendo las debilidades de ambos. Estos materiales están basados en la composición del carburo cementado o metal duro (WC/Co). El primer metal duro fue desarrollado en 1923. El WC/Co es utilizado para la fabricación de materiales resistentes al desgaste en una amplia variedad de aplicaciones, algunas de las cuales requieren de resistencia al desgaste abrasivo como en las herramientas de corte y refinado [2], pero presenta serias limitaciones debido a alto precio, corta vida útil y bajas prestaciones a altas temperaturas. Debido a la gran demanda de materiales especializados en la industria, en los últimos años se ha avanzado mucho en la formulación y desarrollo de este tipo de materiales. En la actualidad se emplea un gran número de diferentes refuerzos, tanto en combinación con WC como por si solos, tales óxidos (Al_2O_3 , ZrO_2), nitruros (TiN; Si_3N_4), y carburos (Mo_2C , SiC, TiC, Cr_2C_2 , VC y B_4C), cada uno otorgando al material unas propiedades concretas. Para distinguir las composiciones basadas en el WC del resto de materiales compuestos, a estos últimos en la industria se les denominan cermet. La elección de una u otra composición para la fabricación de herramientas de corte corresponde a las características deseadas de la herramienta, ya que dependiendo de su aplicación los requerimientos son diferentes. En la Figura 1.1 se muestra una comparación de la dureza y tenacidad de fractura de los diferentes materiales empleados en la fabricación de herramientas de corte [3]. Como se observa en la figura, los cermets en general presentan mayores durezas que los metales duros (sin recubrir) pero menores resistencias a la tenacidad.

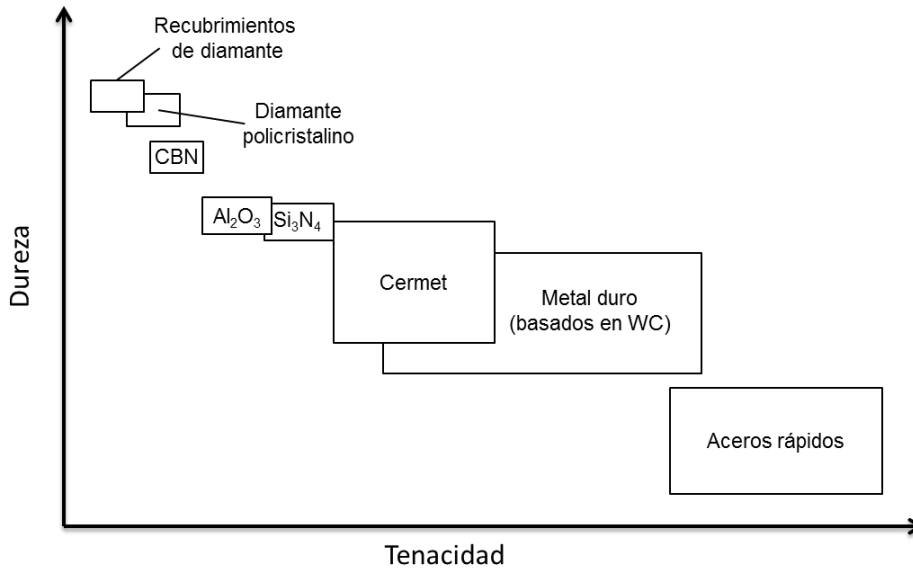


Figura 1.1 Comparación de la dureza y tenacidad de fractura de los materiales empleados como herramientas de corte. Figura modificada de Mitsubishi materials, *Cutting tools materials* [3].

Por otro lado, si compramos la densidad y la resistencia a la tensión de los materiales (Figura 1.2) observamos que los cermet son materiales con alta resistencia y densidades menores a las de los materiales con W.

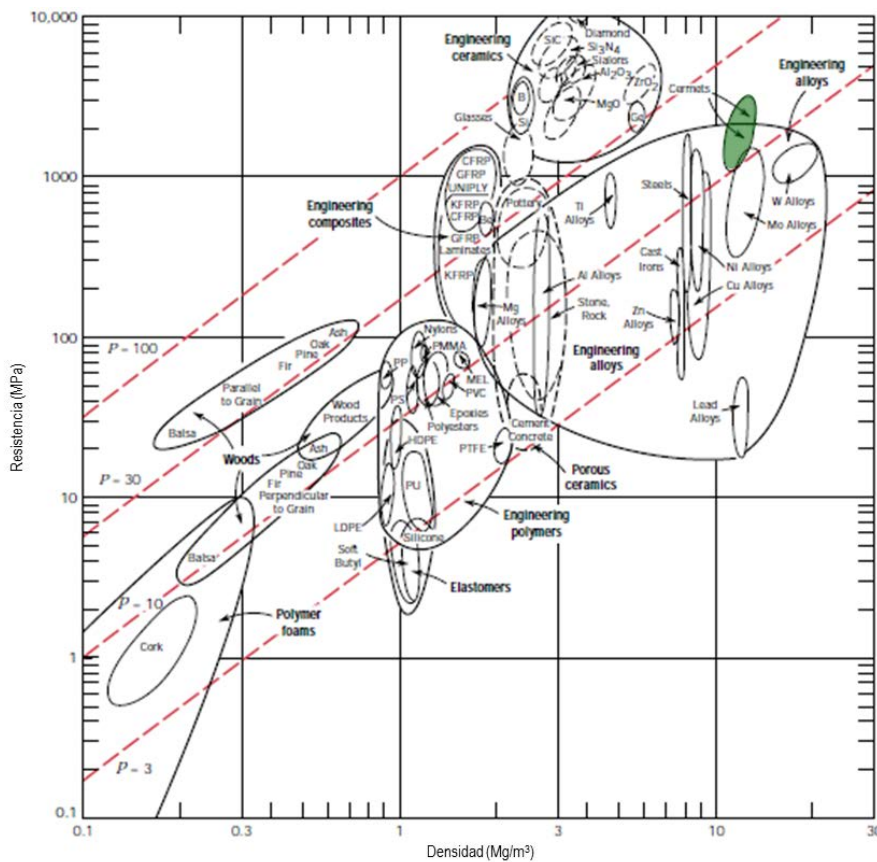


Figura 1.2 Comparación de la resistencia y densidad de los materiales empleados como herramientas de corte

La evolución historia de los cermets empieza 1931, cuando Fried Krupp AG patenta un material duro de composición $TiC-Mo_2C-(Ni,Mo,Cr)$ [4], pero no fue hasta la década de 1970 donde estos materiales lograron alcanzar un interés industrial gracias a los trabajos basados en las composiciones de TiN y $Ti(C,N)$ con Ni y Mo desarrollados por Kieffer y Ettmayer. A partir de la década de 1980 la producción a nivel industrial sufre un considerable aumento, sobre todo en Japón debido al incremento de la industria electrónica que demandaba la automatización de los procesos de corte, por lo que se hizo necesario la sustitución de los metales duros basados en WC por materiales con mayor resistencia al desgaste [5]. Las composiciones de los cermets de $Ti(C,N)$ han ido variando a lo largo de los años debido a la búsqueda de obtener materiales con propiedades que hiciesen frente a la demanda industrial. En el artículo de revisión publicado por Peng [6] se puede encontrar una tabla resumen con las composiciones patentadas de los cermets desarrollados a lo largo de las últimas dos décadas (Tabla 1.1).

Tabla 1.1 Resumen de las composiciones de los cermets a lo largo de las últimas dos décadas.

Año	Fase de refuerzo	Matriz
1994	$TiC-TiN-WC$	$Ni-Mo$
1995	$TiC-TiN-WC$	$Ni-Mo$
1997	$TiN-WC-TiC$	$Ni-Mo$
1999	$Ti(C,N)-WC-(Ti,W)C$	$Ni-Co-Mo$
2000	$TiC-TiN-WC$	Ni
2001	$Ti(C,N)-WC$	Co
2004	$Ti(C,N)-Al_2O_3$	$Ni-Mo$
2005	$(Ti,W)(C,N)$	Ni
2006	$Ti(C,N)-WC-TiN$	$Mo-Ni$
2008	$Ti(C,N)-WC$	$Co-Ni$
2009	$Ti(C,N)$	Ni
2010	$Ti(C,N)-WC$	$Ni-Co$
2011	$(Ti,Mo,W,V)(C,N)$	$Ni-Co$

Como se puede observar en la tabla, si bien la fase de refuerzo ha variado considerablemente a lo largo de los años, mediante la incorporación de diferentes carburos y algún óxido, la fase metálica se ha mantenido con pocas combinaciones de tres metales (Ni, Mo, Co), siendo principalmente utilizado el Ni. Los cermets son utilizados principalmente como herramientas de corte en la industria del acero (aceros rápidos, acero inoxidable, etc.) y aleaciones de Fe fundido. Debido a sus propiedades mecánicas a altas temperaturas y baja densidad, los cermets se emplean como piezas refractarias en motores de acciones, motores de turbinas y en motores de diésel y gasolina. Estos cermet tienen una amplia presencia en la industria de la minería y el petróleo, tanto como herramientas de excavación (barrenas) como boquillas de oleoductos. Atendiendo a su gran resistencia al desgaste, este tipo de materiales se emplean como medidores, matrices de trefilado en caliente, rodamientos y rodillos, mejorando incluso el comportamiento de cerámicas como Si_3N_4 en estas aplicaciones. Otras aplicaciones de los cermets basados en $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ son su utilización como revestimiento o materiales con función gradiente.

Las herramientas de corte basadas en composiciones tipo cermet son más ligeras (densidades entre 6 a 7.5 g/cm^3) que las herramientas convencionales basadas en metales duros (densidades entre 12 a 16 g/cm^3), y presentan mayor resistencia mecánica, tenacidad y conductividad térmica. Una alta conductividad térmica proporciona un menor gradiente térmico en la pieza y por tanto menor estrés térmico, por lo que son utilizados comúnmente como herramientas de corte a alta temperatura. En las aplicaciones como herramientas de corte, las piezas basadas en cermet presentan un mayor control de la geometría de las piezas de trabajo, mayor tiempo de vida útil, mejora el acabado superficial, el aumento de la tasa de alimentación y mantiene las dimensiones críticas de la pieza. Sin embargo los cermets presentan una menor tenacidad que los metales duros, por lo tanto la aplicación de uno u otro material dependerá de la demanda del proceso. Los costes de producción de las herramientas de composición cermet presentan similares a las piezas similares recubiertas por WC, con la particularidad de poder trabajar a mayores temperaturas. Por todo ello, los cermets están compitiendo en precio u propiedades con los metales duros, incluso con los metales duros recubiertos, en particular en herramientas de corte de alta velocidad, acabado superficial y operaciones de molienda. Comercialmente hay dos tipos de cermet: los basados en TiC y los basados en $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$. Comparando las propiedades de ambos, los materiales basados en $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ presentan mayor dureza a alta temperatura, mayor tenacidad de fractura transversal, mayor resistencia a la oxidación y mayor conductividad térmica. [7-10]. Por lo tanto, la incorporación de $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ prolonga la vida de la herramienta y su precisión, conllevando un ahorro por cambios de pieza cortante de la herramienta. El procesamiento habitual de cermet basados en $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ son la sinterización sin presión, prensado en alta temperatura, prensado isostático con temperatura, una combinación de sinterizado y prensado en vacío o con atmósfera inerte (Ar , N_2) y mediante spark plasma sintering [11].

Como ya se ha mencionado, la matriz habitual es una aleación de NiCo y habitualmente con una considerable cantidad de Ti, MO, W o V, dependiendo de la composición y las condiciones de sinterización. El empleo de Ni y Co se debe a sus buenas características como sus propiedades mecánicas y su buena mojabilidad con las fases de refuerzo [12-18]. Sin embargo, el Co y Ni son elementos tóxicos y suponen un riesgo para la salud, incluso han sido catalogados como potencialmente cancerígenos por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) [19]. En la actualidad se está llevando a cabo una búsqueda de matrices alternativas. Uno de los elementos más atractivos para la formulación de metales duros y *cermets* es el Fe [20]. El Fe presenta propiedades similares al Co y Ni, puede ser endurecido por procesos térmicos, su coste es relativamente bajo y no es tóxico para la salud. En la actualidad se puede encontrar *cermets* con matrices de hierro con TiC como refuerzo (FerroTitanit® y FerroTiC®). Por otro lado, el uso de Fe como matriz presenta dificultades en el procesamiento debido a la baja capacidad de mojabilidad de la fase líquida y la tendencia del Fe a la oxidación. En consecuencia, se ha buscado distintos aceros con algunos elementos de aleación y compuestos, tales como Cr, Mo, W y C se han considerado para mejorar la mojabilidad y resistencia del Fe [21-23]. El uso de Fe como matriz metálica además está favorecido por su bajo coste, la posibilidad de endurecer térmicamente, su mejor mecanizado y soldabilidad así como su capacidad de reciclado. Los compuestos de hierro son normalmente fabricados mediante proceso en fase líquida o por pulvimetalúrgica convencional [24].

1.1.2 Interfaz metal-cerámica

La interfaz formada entre el metal y el refuerzo cerámico posee gran importancia, debido a que determina la transferencia de carga y la resistencia a la rotura del material compuesto en la deformación. La formación y comportamiento de ésta intercara metal-cerámica depende tanto de la naturaleza de las dos fases como de las técnicas de procesado. Esta unión puede darse tanto en estado sólido como entre una fase líquida y otra sólida. Para maximizar esta unión superficial es necesario que la mojabilidad entre las fases líquida del metal y sólida de la cerámica sea buena. Esta mojabilidad puede determinarse a través de la media del ángulo de contacto θ (Figura 1.3), que a su vez está determinado con la tensión superficial del líquido, y será efectiva cuando la fortaleza de la unión sea mayor que esta tensión superficial. La mojabilidad se determina a través de la ecuación de Young $\gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} \cos\theta = 0$

(ec 1.1)

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} \cos\theta = 0 \quad (\text{ec 1.1})$$

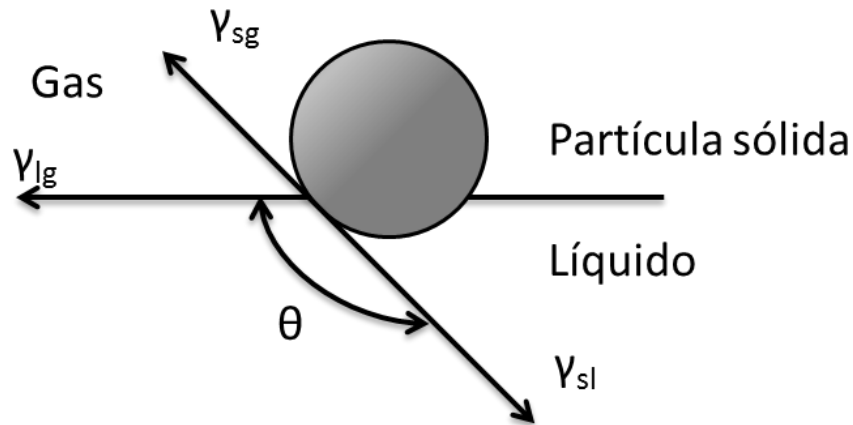


Figura 1.3 Esquema del ángulo de mojado y las energías superficiales entre un sólido y un líquido en presencia de un gas

donde γ_{sg} , γ_{lg} y γ_{ls} son las energías superficiales de la partícula cerámica, el metal y la intercara metal-cerámica respectivamente. El trabajo de adhesión W_{ad} se define como la energía necesaria para separar una unidad de área de la interfase sólido-líquido y se expresa mediante la ecuación:

$$W_{ad} = \gamma_m(1 + \cos\theta) \quad (\text{ec 1.2})$$

Cuando $\theta < 90^\circ$ se dice que la fase líquida moja la fase sólida. La mojabilidad entre las fases cerámicas y metálicas suele ser muy baja debido a la alta tensión superficial. Existen distintas estrategias para mejorar la mojabilidad entre la fase cerámica y metálica como pueden ser [25]:

- Incrementando la energía superficial del sólido. Experimentalmente se realiza mediante el recubrimiento metálico de las partículas cerámicas, lo que provoca que la intercara sea metal-metal. Los recubrimientos más utilizados son el Ni y el Co.
- Disminuyendo la energía de la intercara sólido-líquido, mediante el aleado del metal con materiales reactivos, como son el Li, Mg, Ca, Ti, Zr y P.
- Disminuyendo la tensión superficial del líquido (metal), a través de un tratamiento térmico de las partículas cerámicas. Este tratamiento térmico provoca la desorción de los gases en la superficie de las cerámicas, disminuyendo la formación de óxidos en la superficie metálica que actuaran como barreras de difusión. La mojabilidad de los metales es baja, salvo que se alcancen temperaturas suficientes como para que los óxidos formados sean disueltos en el metal fundido.

1.1.2.1 Procesamiento

Los materiales compuestos metalocerámicos pueden ser procesados de muy diversas maneras. La elección de la técnica de procesamiento va a condicionar las propiedades finales del compuesto y se basa en las propiedades de las dos fases constituyentes, el tamaño de la pieza final y su aplicación posterior. Las diversas técnicas de procesamiento más empleadas en la industria se pueden clasificar en [1, 25-28] :

Procesamiento en fase líquida.

Este conjunto de técnicas de procesamiento está muy restringido por la mojabilidad de las dos fases, por lo que solo puede ser aplicado a ciertas composiciones con buena mojabilidad. Para solventar este problema es común el uso de agentes de mojado al fundido o recubrir las partículas cerámicas con estos agentes antes del mezclado

- Mezclado de partículas cerámicas en metal líquido. Este es el método de procesamiento de materiales metalocerámicos más tradicional. Consiste en la incorporación de las partículas cerámicas en el fundido de la matriz cerámica.
- Infiltración de fusión. El metal fundido es introducido en un molde cerámico poroso y sometido a presión, la cual ejerce la energía necesaria para que el metal interpenetre en la cerámica. Este procesamiento es utilizado en la industria automovilística. Sin embargo, existen algunos de los inconvenientes de este proceso como son el daño de refuerzo, y de compresión de la preforma, la baja homogeneidad microestructural, la necesidad de tamaños de grano gruesos, y la posibilidad de que se den reacciones interfaciales no deseables.
- Fusión oxidante. En este procesamiento también se usa un molde cerámico que es infiltrado por el metal fundido y se somete a una oxidación mediante un gas. El resultado es un material compuesto por la fase metálica, los productos de la oxidación y la fase cerámica. De esta forma se pueden obtener piezas con formas muy complejas y de alta densidad teórica.

Procesamiento en fase sólida

- Procesamiento pulvimetalúrgico: Este tipo de procesamiento parte del mezclado de las partículas de ambas fases antes del procesamiento. En este procesamiento. Los polvos son mezclados en seco añadiendo en ocasiones agentes dispersantes. Tras el mezclado se lleva a cabo una desgasificación, el prensado y sinterización. Para que la pieza resultante mantenga la forma es necesario que los polvos posean ciertas propiedades reológicas durante el prensado, por lo que el tamaño de partícula que puede procesarse por esta vía debe ser mayor a las 100 μm . Es un método de procesamiento muy utilizado en la

industria para obtener piezas pequeñas de carburos cementados, herramientas de diamante, y *cermets*, sin embargo es útil también para otros sistemas como los basados en aluminio. Este procesamiento será descrito con mayor detalle en la sección 1.2.

- Procesamiento de alta energía. En este caso la mezcla de polvos se consolida mediante la aplicación de alta energía en periodos cortos de tiempo. Esta energía puede ser tanto mecánica, mediante moliendas energéticas o por descargas eléctricas.

Procesamiento en dos fases

Este tipo de técnicas incluyen la mezcla del material cerámico y la matriz en una zona del diagrama de fases en la cual la matriz se encuentra en fase sólida y líquida.

- Deposición en spray. Las partículas de refuerzo se introducen en una corriente del metal fundido justo antes de la atomización mediante gas inerte. La mezcla atomizada resultante es un metalocerámico que puede ser compactado y sinterizado mediante métodos pulvimetalúrgicos.
- Compcasting/rheocasting. En este caso las partículas cerámicas se añaden a la matriz metálica calentada a su temperatura de transición sólido-líquido. El proceso continua con una aplicación de una cizalla para disminuir la viscosidad de la mezcla para favorecer el mezclado de las fases. En este tipo de procesamiento, las características reológicas del metal fundido adquieren crucial importancia.
- Deposición conjunta variable de materiales multifásicos. En este tipo de procesamiento, se lleva a cabo la atomización del metal fundido y simultáneamente se atomiza la fase cerámica, depositándose de forma conjunta ambas fases.

1.2 Procesamiento pulvimetalúrgico

La pulvimetalúrgica (PM) es el proceso de fabricación de materiales a partir de metal en polvo. Este tipo de procesamiento metálico permite obtener piezas semi-acabadas y sin necesidad de procesos de mecanizado, mediante la compactación del polvo con una forma deseada y su posterior consolidación por tratamiento térmico (sinterizado). Este procesamiento se ha utilizado por la humanidad desde hace siglos para la fabricación de polvos cerámicos. La PM presenta grandes ventajas frente a otras formas de procesado de metales, como el colado en fundido, entre las que destacan la posibilidad de reproducción de piezas de forma exacta con formas

complejas, mayor control en la composición de las piezas, y la disminución de costes energéticos y materias primas. Estas características han provocado que la PM se emplee en la producción industrial en numerosas áreas para la fabricación en serie de piezas que requieren gran precisión, como los elementos constituyentes en motores, herramientas de corte, rodamientos, etc. El proceso PM se puede dividir en cuatro fases: obtención de los polvos, mezclado del polvo, compactación y sinterización [29]. Podemos clasificar estos procesos en función del estado de la materia.

- Procesamiento de polvos secos. Es el procesamiento más convencional en la PM y se basa en las diferentes variantes del prensado de polvos como el prensado uniaxial, biaxial, isostático, prensado en caliente o la laminación de polvos por acción de dos rodillos.

- Procesamiento de masas plásticas. Este tipo de procesamiento requiere el mezclado de los polvos con un aglomerante plástico para su posterior extrusión/inyección en un molde. Este tipo de procesamiento se denomina moldeo por inyección de polvos (MIP).

- Procesamiento de suspensiones. También denominado procesamiento coloidal, en este caso los polvos son dispersados en un disolvente, el cual se elimina durante la etapa de compactación. Este tipo de procesamiento es el menos extendido en la obtención de materiales metálicos pero presentan grandes ventajas como la capacidad de desarrollo de nuevos materiales y microestructuras, así como el empleo de polvos con dificultad de prensado.

1.3 Procesamiento coloidal

El procesamiento coloidal aplicado a cerámicas ha sido utilizado desde el inicio de la alfarería alrededor del 5000 a. C. su historia ha avanzado junta a la historia de la humanidad con avances principalmente empíricos. No fue hasta la década de los 80 del XX en que un grupo de investigadores consolidó el aspecto científico de este procesamiento por vía húmeda [30]. Estos autores establecieron la importancia del estudio y control de las fuerzas de interacción entre las partículas inmersas en el medio de dispersión. Este tipo de procesamiento puede ser aplicado no solo a óxidos cerámicos, sino tanto a partículas no oxídicas como metales. El procesamiento coloidal permite obtener piezas complejas y llevar un control de la evolución de la microestructura, desde la dispersión de las partículas en el medio hasta la pieza final, por lo que este tipo de procesamiento cobra especial importancia en la preparación de materiales compuestos tanto cerámica-cerámica como metal-cerámica.

Para poder ser aplicado, el procesamiento coloidal conlleva una serie de pasos, que van desde el estudio y adecuación de los polvos de partida, la estabilización química y coloidal de las suspensiones, la adecuación reológica de estas

suspensiones a la técnica de conformado y, el conformado de la pieza final y el desmoldado y secado. Entre las ventajas se puede resaltar que el procesamiento coloidal es una tecnología que requiere unos costes bajos de proceso y con lleva un bajo impacto ambiental, en comparación con otras técnicas de procesamiento.

1.3.1 Dispersión y estabilidad de suspensiones

1.3.1.1 Fuerzas atractivas entre partículas

Los sistemas coloidales están gobernados por distintas fuerzas de interacción, las cuales se dan tanto entre las partículas como entre las partículas y el medio [31]. La estabilidad coloidal está gobernada por el potencial de energía total de interacción interparticular:

$$V_{total} = V_{vdW} + V_{el} + V_s + V_{es} \quad (\text{ec 1.3})$$

donde V_{vdW} es el potencial atractivo debido a las fuerzas de van der Waals entre partículas, V_{el} es el potencial de repulsión debido a interacciones electrostáticas entre superficies cargadas del mismo signo, V_s es el potencial estérico repulsivo entre partículas con aditivos adsorbidos en superficie y V_{es} es el potencial de las interacciones entre las moléculas en el medio de dispersión.

Fuerzas de van der Waals (V_{vdW})

Son fuerzas atractivas entre partículas del tipo electrodinámicas, causadas por dipolos (inducidos instantáneos). Son fuerzas débiles que adquieren importancia a cortas distancias. La ecuación de Hamaker permite calcular V_{vdW} para un sistema de esferas rígidas de igual tamaño [32]:

$$V_{vdW} = -\frac{AR}{12D} \quad (\text{ec 1.4})$$

donde A es la constante de Hamaker que depende de las propiedades dieléctricas del material y del medio, R es el radio de las partículas y D es la distancia entre ellas.

1.3.1.2 Fuerzas de repulsión entre partículas

Fuerzas electrostáticas (V_{el})

Las fuerzas electrostática, en conjunto con las fuerzas de van der Waals, constituyen la teoría de la doble capa eléctrica o DVLO establecida por Derjaguin y Landau [33], y Verwey y Overbeek [34]. Esta teoría establece que una sustancia se introduce en un medio polar, se carga superficialmente debido procesos de ionización y/o adsorción de iones. Debido a que es condición necesaria que el sistema mantenga

la electroneutralidad, parecen una serie de capas para contrarrestar la carga. La primera de ellas es la denominada capa rígida o capa de Stern y está formada por los contraiones adsorbidos a la superficie, desplazando los coiones. La longitud de esta capa está limitada al espesor de una monocapa por lo tanto, no siempre es suficiente para reestablecer la electroneutralidad del medio, por lo que se genera una segunda capa paralela denominada capa difusa, la cual se asemeja a una nube o atmosfera de contra- y coiones que compensan la carga del coloide. En la Figura 1.4 se muestra una representación esquemática de la doble capa eléctrica para un coloide negativamente cargado. Se puede observar como varia la concentración de co- y contraiones con la longitud.

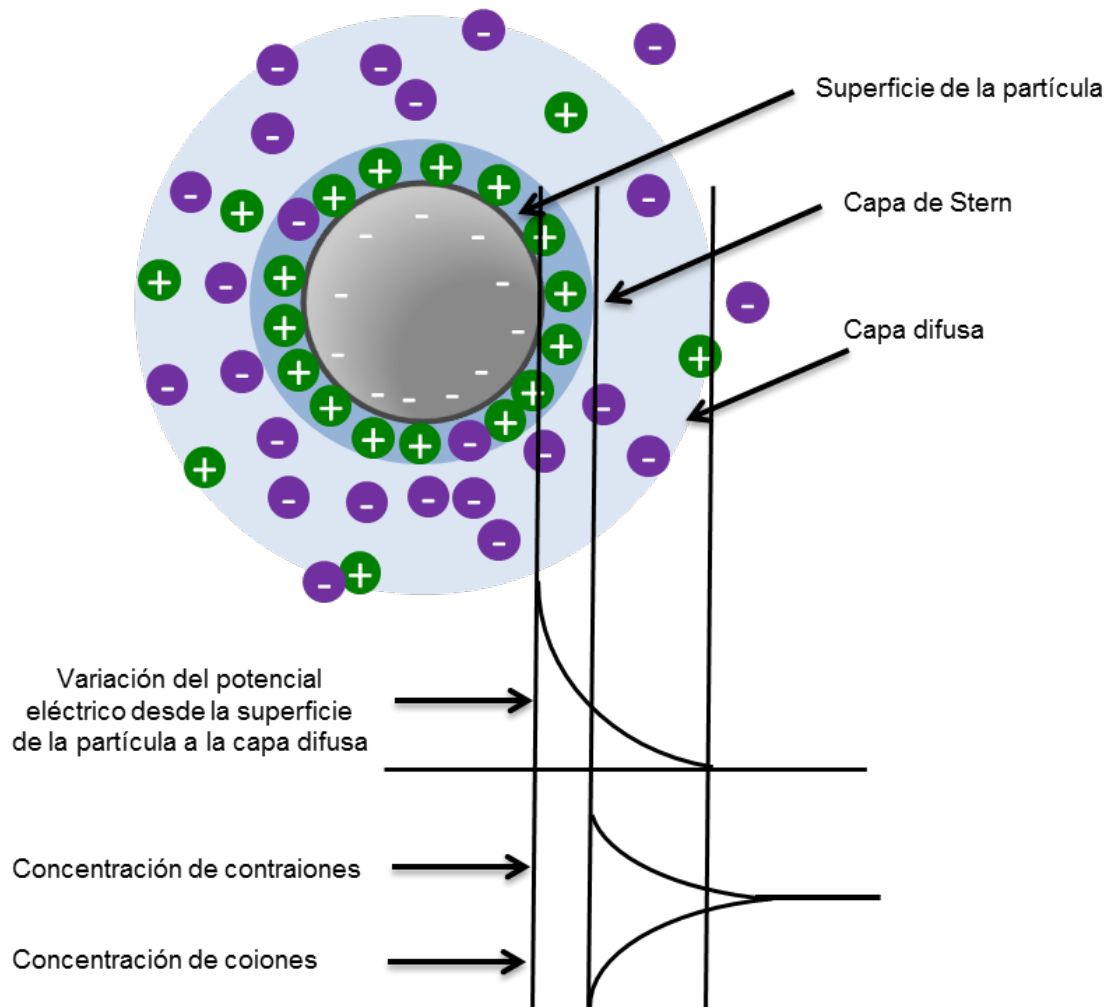


Figura 1.4 Esquema de la doble capa descrita por la teoría DVLO

Por lo tanto la densidad de carga superficial (ψ_0) se puede expresar en función de los iones adsorbidos en la superficie (Γ) según la ecuación [30, 35]:

$$\psi_0 = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) = f(\Gamma_{MOH_2^+} + \Gamma_{MO^-}) \quad (\text{ec 1.5})$$

Fuerzas estéricas (V_s)

Las fuerzas estéricas están provocadas por la adsorción de moléculas o aditivos, sin carga, en la superficie de los coloides, las cuales impiden físicamente el contacto entre las partículas. Para que el efecto estérico sea efectivo, la capa adsorbida debe tener el suficiente espesor y densidad para superponerse a las fuerzas de van der Waals, además de que la unión con la superficie sea lo suficientemente fuerte como para soportar las colisiones de las partículas sin desorberse. Estas moléculas pueden unirse a la superficie de los coloides adoptando distintas conformaciones, dependiendo de la naturaleza y estructura de los aditivos.

Cuando el polímero no se adsorbe en la superficie de las partículas, puede generar fuerzas de depleción. Este fenómeno suele darse cuando la concentración del polímero es alta o su peso molecular es elevado. Las cadenas del polímero se encuentran excluidas de la superficie del coloide a una distancia denominada espesor de capa de depleción, por lo que se dispone en la región inter-particular. El fenómeno de depleción puede ser tanto estabilizante como desestabilizante (Figura 1.5), que se dé uno u otro fenómeno depende principalmente de la distancia entre las partículas [30]: cuando la distancia es mayor que dos veces el radio de giro del polímero, éste se puede situar entre las partículas estabilizando la suspensión (Figura 1.5a); sin embargo a distancias menores, el polímero es excluido favoreciendo la floculación (Figura 1.5b).

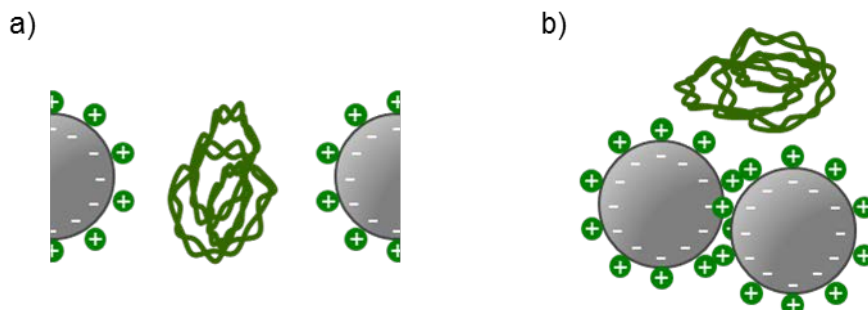


Figura 1.5 Esquema representativo de las fuerzas de depleción a) estabilizantes y b) desestabilizantes.

Fuerzas electroestéricas

Cuando los aditivos adsorbidos en las superficies de los coloides son polielectrolitos, estos proporcionan tanto fuerzas estéricas como electrostáticas de repulsión. El comportamiento fisicoquímico y adsorción de los polielectrolitos está fuertemente influenciado por el grado de desionización de los grupos funcionales de sus cadenas. Un polielectrolito puede adquirir dos conformaciones:

- Conformación estirada o *tail*: si el polímero se encuentra latamente ionizado, las cargas de sus cadenas se repelen entre sí y tienden a desplegarse proporcionando una gran repulsión electrostática y un gran espesor estérico (δ) (Figura 1.6a).

- Conformación plegada o *train*: cuando el polielectrolito se encuentra débilmente ionizado sus cadenas sufren poca repulsión permitiendo una conformación sobre la superficie densa con un bajo δ (Figura 1.6b)

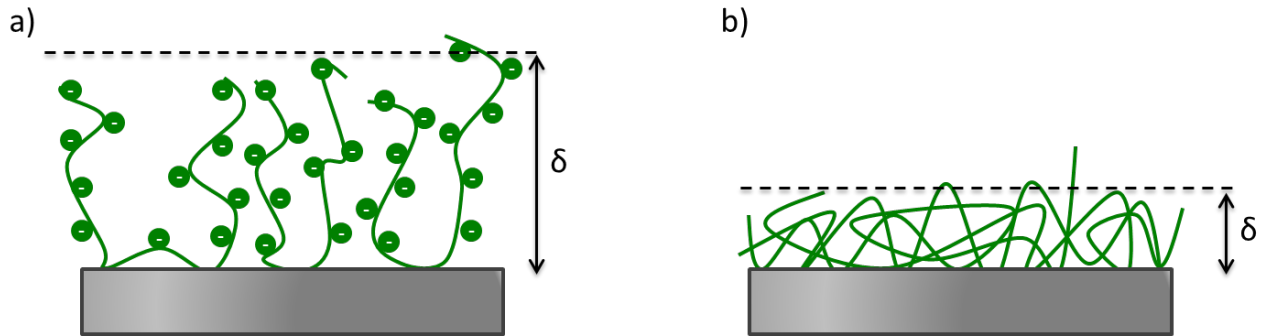


Figura 1.6 Esquema de las posibles conformaciones de polielectrolitos adsorbidos sobre superficies coloidales a) conformación *tail* b) conformación *train*.

Controlando las condiciones de pH y fuerza iónica del medio, podemos dirigir la conformación de un mismo polímero sobre la superficie del coloide y por tanto modular la proporción entre fuerzas electrostáticas/ fuerzas estéricas del sistema.

En la Figura 1.7 se muestra un resumen de las fuerzas de interacción entre partículas de un sistema coloidal. Se puede observar como las fuerzas atractivas de van der Waals, que aparecen en todos los casos, provocan la aparición de dos mínimos de potencial: un mínimo secundario a distancias medias, donde las partículas se encuentran débilmente unidas; y un mínimo primario donde las partículas se unen de forma irreversible formando un enlace. Por otro lado las fuerzas repulsivas del tipo electrostáticas proporcionan un efecto estabilizante con un máximo de repulsión entre partículas para ciertas distancias (Figura 1.7a). La aparición de un potencial eléctrico, al impedir el contacto entre los coloides, hace que desaparezca el mínimo primario estabilizando el sistema en distancias cortas (Figura 1.7b). Por último, un sistema con fuerzas electroestéricas es aquel que presenta una mayor estabilidad frente a la dispersión entre partícula ya que a de más del efecto estérico que evita el mínimo primario, el efecto electrostático provoca una disminución en la importancia del mínimo secundario a distancias medias (Figura 1.7c).

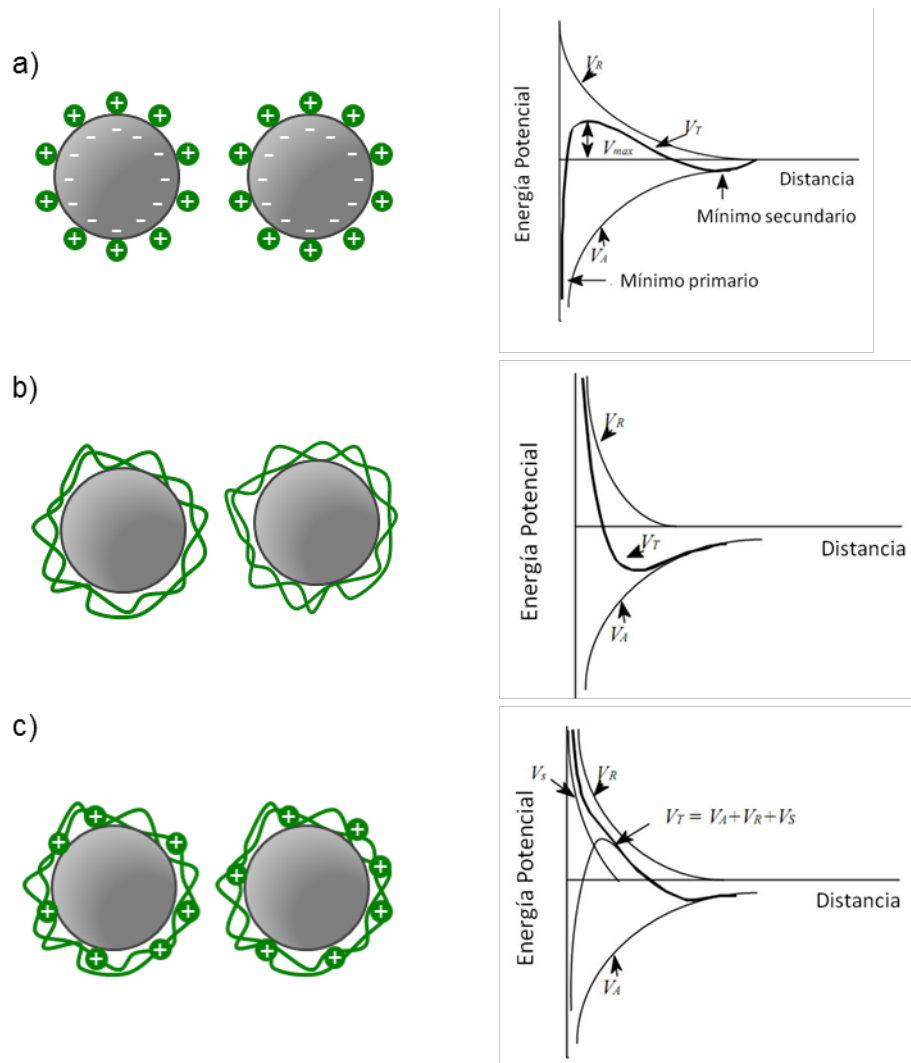


Figura 1.7 Resumen esquemático de las fuerzas de interacción entre colides a) fuerzas electrostáticas, b) fuerzas estéricas y c) fuerzas electroestéricas.

Como se puede ver, la estabilidad de los sistemas coloidales está determinada por el balance de varios potenciales eléctricos. Controlando estas fuerzas de interacción podemos preparar suspensiones dispersas, débilmente floculadas o fuertemente floculadas (Figura 1.8).

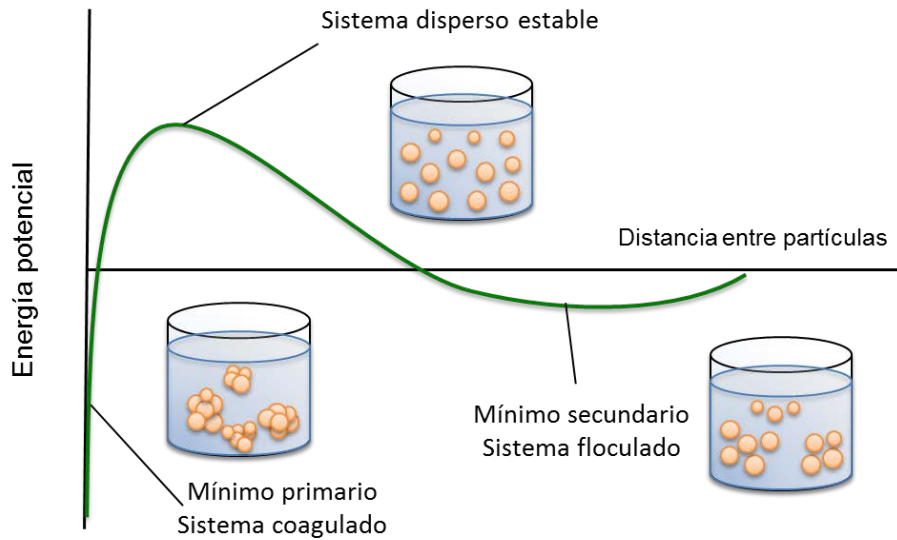


Figura 1.8 Esquema del estado de la suspensión en relación con la energía potencial

Los potenciales de repulsión entre partículas pueden ser determinados experimentalmente a través del potencial zeta (ζ). El potencial zeta se define como el valor del potencial eléctrico en el plano de cizalla de separación entre la capa de Stern y la capa difusa, por lo tanto es una medida indirecta de la carga de la superficie. El potencial zeta se determina a partir de medidas de la movilidad electrocinética (μ_e) mediante la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{\eta \mu_e}{\epsilon \epsilon_0 \epsilon_s} f(a) \quad (\text{ec 1.6})$$

donde η es la viscosidad del medio continuo, ϵ es el campo eléctrico aplicado (condicionado por la conductividad de la muestra), ϵ_0 la permitividad en el vacío, ϵ_s la permitividad en el medio continuo y $f(a)$ es un algoritmo en función de la partícula. El valor del potencial zeta depende por tanto de la naturaleza de la partícula como de las condiciones del medio de dispersión. Un mayor valor en el potencial zeta de una partícula implica un mayor espesor en su doble capa y por tanto mayor repulsión y estabilidad en la dispersión.

El potencial zeta depende en gran medida de las reacciones ácido-base de las superficies de los coloides y por tanto del pH del medio. El punto isoeléctrico (PIE) es el valor de pH para el cual el valor del potencial zeta se hace cero (Figura 1.9a), es decir, las cargas positivas de la superficie son iguales a las cargas negativas y por lo tanto es un punto de alta inestabilidad del sistema. El valor del PIE depende tanto de la naturaleza de la superficie de las partículas como de las condiciones del medio y puede ser modificado por la adsorción de aditivos (Figura 1.9b).

El comportamiento coloidal de una partícula puede establecerse a partir del estudio de la variación de su potencial zeta con el pH. El valor del potencial zeta en cada punto de pH es función de la doble capa eléctrica y de la capacidad del medio de dispersión de alcanzar la electroneutralidad. Un medio con alta concentración de

electrolito, posee una alta capacidad de apantallamiento de carga por lo que los valores absolutos del potencial zeta disminuyen (Figura 1.9c).

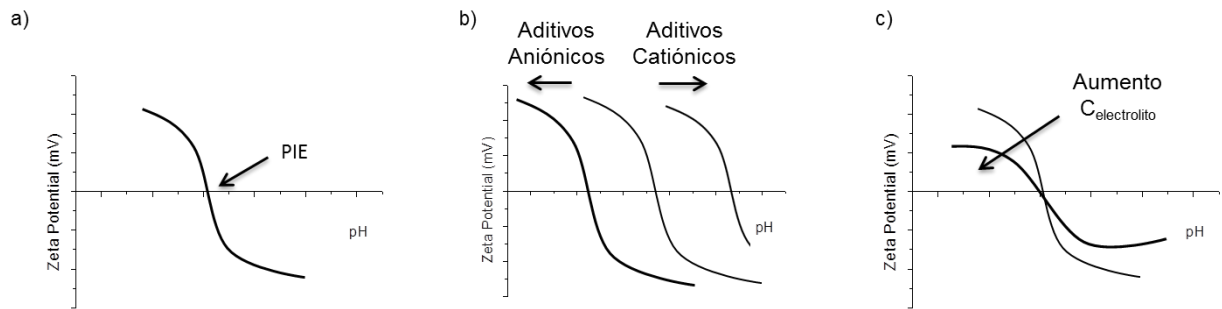


Figura 1.9 Variación del potencial zeta en función de a) pH del medio, b) adsorción de aditivos y c) concentración iónica del medio

Microscopia de fuerzas atómicas

Como se ha explicado en esta misma sección, en una suspensión coloidal aparecen un gran número de fuerzas de interacción entre las partículas y entre las partículas y el medio. Estas fuerzas de interacción determinan la estabilidad de las suspensiones por lo que es importante poder medir y monitorizar estas fuerzas. En este sentido, la microscopía de fuerzas atómicas (*atomic force microscopy*, AFM), es la única técnica capaz de medir de forma directa estas fuerzas en el medio de dispersión.

Imágenes topografías

El uso más común en del AFM es la obtención de imágenes topográficas de superficies de materiales. Estas imágenes se obtienen línea a línea, representando la deflexión del cantiléver frente a la posición de la punta, tanto en el plano como en altura gracias al sistema de retroalimentación. El contraste de estas imágenes se debe a la separación entre la punta y la superficie y a las propiedades de sus materiales. Este tipo de estudios sirven para caracterizar las morfología y rugosidad así como caracterizar el hábito de deposición de las partículas [36]. Existen dos modos de medida principales para el registro topográfico:

- Modo contacto: en este modo de medida la punta se encuentra en contacto continuo sobre la superficie de la muestra, lo que permite el registro de la superficie con gran precisión, así como de las fuerzas de fricción de la superficie. El principal problema de este modo de medida es que en muestras blandas o en polvo, el contacto de la punta puede destruir o arrastrar la muestra. Algunos autores utilizan un modo de contacto continuo "blando" para muestras no sinterizadas u orgánicas, el cual se basa en medir en el límite del contacto de la punta, sin ejercer presión sobre la muestra, disminuyendo la precisión de la medida [37].

- Modo dinámico: en este modo se pone a vibrar al cantiléver a su frecuencia de vibración. La punta no toca la superficie por acción del piezoeléctrico, realizándose el registro topográfico mediante la variación de la amplitud, y fase de la frecuencia de vibración. En este tipo de medida presenta resoluciones menores pero es la óptima para el estudio de muestras blandas, biológicas y polvos.

Curvas de fuerzas

Las curvas de fuerza, son la medida de la variación de la fuerza de interacción en función de la distancia punta-muestra (Figura 1.10), tanto al aproximarse como al retirarse la punta. El AFM junto a las medidas ópticas, son las únicas técnicas que permiten la determinación de la constante de Hamaker experimentalmente.

En la Figura 1.10 se muestra un esquema del aspecto de estas curvas y de los fenómenos que van apareciendo en función de la distancia. Al inicio de la medida, la punta se encuentra alejada de la superficie por lo que no existe interacción entre ellas (Figura 1.10-1). Conforme la distancia punta-muestra se reduce, aparecen fuerzas de interacciones (atractivas o repulsivas), hasta el contacto con la superficie (Figura 1.10-2). Tras el contacto, la punta presiona la superficie generando la línea de contacto (Figura 1.10-3). Durante la retracción, la punta se separa de la superficie, apareciendo de nuevo las diversas fuerzas de interacción, además de otros fenómenos debido a la adhesión punta-muestra o por fuerzas capilares (Figura 1.10-4). Si la punta sufre fuerzas de adherencia con la superficie (por afinidad química, electrostáticas, etc.), aparece un ciclo de histéresis en la curva (Figura 1.10-5) proporcional a la magnitud de la adherencia. Por último la punta se retira hasta que se separa de la superficie y vuelve a no registrar interacción con esta (Figura 1.10-6).

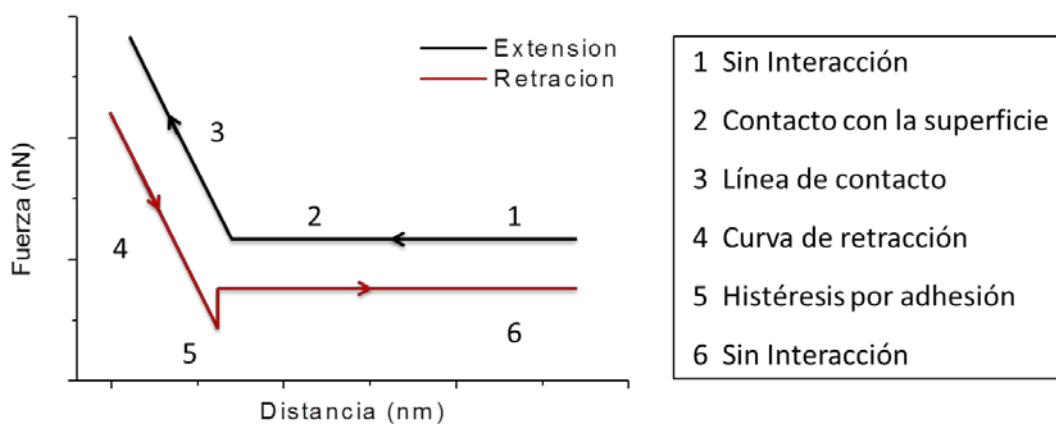


Figura 1.10 Esquema de los diferentes fenómenos en una curva de fuerza.

Este tipo de curvas permite, por tanto, estudiar el potencial de interacción entre dos materiales a través de un medio. Cuando el medio es un líquido las fuerzas que se generan entre la punta y la superficie se pueden explicar en función de tan solo dos

fuerzas: fuerzas atractivas de van der Waals y fuerzas repulsivas electrostáticas de la doble capa de Debye (EDDL, *Electrostatic Debye Double-Layer Force*), tal y como describe la teoría DVLO. Estas fuerzas son relativamente débiles y de corto alcance, por lo que es posible controlar la repulsión punta-muestra a través de la concentración iónica y el pH del medio. Cuando la medida se realiza en aire, aparece una fuerza muy importante del tipo capilar entre la punta y la muestra que disminuye la resolución de la medida de fuerzas.

Algunos autores simplifican el sistema al estudiar de la interacción entre dos superficies iguales a través de un medio. Para ello emplean las denominadas “sondas coloidales”, las cuales se trata de una esfera colocada en el extremo del cantiléver sustituyendo la punta normal de la sonda, o en algunos casos, colocando una esfera sobre la punta de la sonda. En la figura se muestra una “sonda coloidal” formada a partir de una esfera de 10 μm pegada en el vértice de un cantiléver [38]. De esta forma se puede medir las fuerzas de interacción que se generan entre dos coloides. Para preparar estas sondas se colocan sobre un vidrio una fina capa de pegamento o resina y la esfera. Empleando la función de litografía del AFM, la sonda (con o sin punta) se moja en el pegamento y posteriormente se presiona contra la esfera para pegarla en la punta. Este tipo de sondas son muy utilizadas en estudios de interacción de membranas y células.

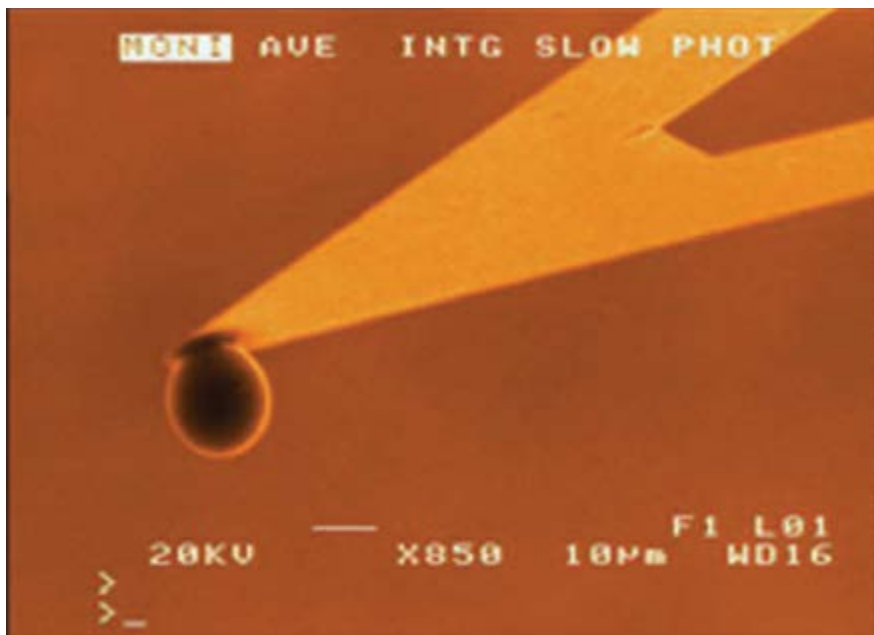


Figura 1.11 Micrografía SEM de una “sonda coloidal” formada por una esfera de poliestireno pegada al vértice de una sonda de AFM [38]

Frente a la dificultad que supone la preparación de “sondas coloidales”, otros autores empleando sondas convencionales para el estudio de fuerzas de interacción. En 1996, Arai y colaboradores [39] llevaron a cabo un estudio sobre muestras de SiO_2 , SnO_2 y Al_2O_3 en medio líquido, empleando una punta de Si_3N_4 , en medio acuoso. En

este estudio se midió la evolución de las curvas de fuerzas de estos óxidos en función del pH del medio, de forma que se determinó cómo variaba la carga superficial de las muestras en función del pH, llegando a estimar un valor del PIE. Las curvas de fuerzas permiten también estudiar las interacciones entre los aditivos usados para estabilizar suspensiones coloidales [37, 40-44]. En estos trabajos, el AFM permite estudiar la formación de la capa de aditivo sobre las partículas, así como sus cambios conformacionales en función de las condiciones del medio (Figura 1.6).

Otros tipos de medidas

El AFM posee una gran variedad de aplicaciones y tipos de medidas diferentes además de las ya explicadas. Mediante el estudio de las fuerzas laterales o de fricción se puede determinar la dureza de los materiales de la muestra y diferenciar las distintas fases que los constituyen; empleando puntas de diamante puede estudiarse la microdureza mediante indentaciones con nanocargas de alta resolución; a través de la manipulación de átomos o moléculas se puede llevar a cabo una litografía o estudiar los trabajos de adhesión entre la superficie y un medio líquido.

1.4 Materiales en base hierro en agua

1.4.1.1 Hierro metálico

El hierro metálico (Fe), también denominado hierro cero valente, es un elemento perteneciente a la primera serie de transición y uno de los elementos más abundantes en la tierra. El Fe presenta un amplio rango de oxidaciones entre -2 y +6, de los cuales los más comunes son +2 y +3. El hierro presenta varias estructuras alótropas, a presión atmosférica hay tres formas alotrópicas, dos de ellas son cúbicas centrada en el cuerpo (BCC): α -Fe (ferrita), γ -Fe (austenita); y una cúbica centrada en las caras (FCC): δ -Fe (magnetita) (Figura 1.12)

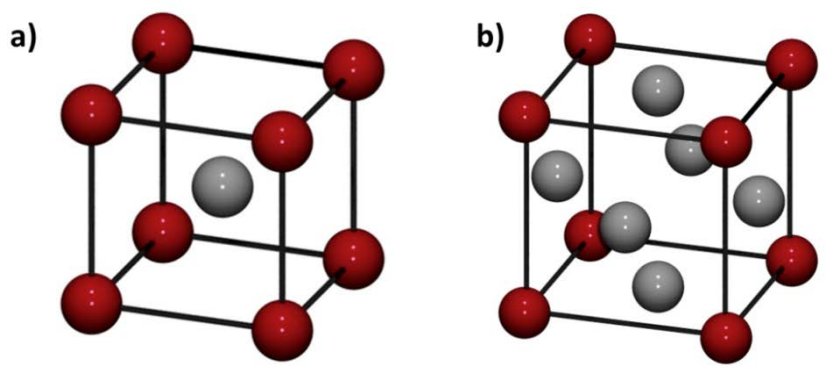
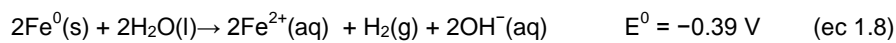
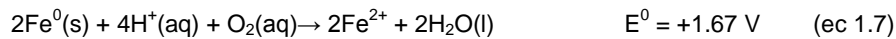


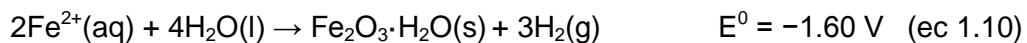
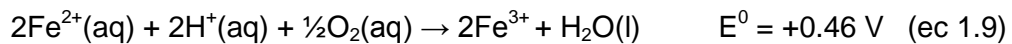
Figura 1.12 Formas alotrópicas del Fe a) α -Fe, γ -Fe b) δ Fe

1.4.1.2 Corrosión

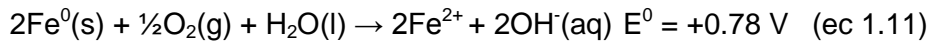
Uno de los principales problemas del Fe es su bajo potencial de reducción, lo que le convierte en un material reductor, y por lo tanto, fácilmente oxidable. La corrosión es el proceso de deterioro y degradación de un material por acción del ambiente en el que reside. Este proceso es espontáneo y transforma el metal en sus formas oxidadas, las cuales son más estables en esas condiciones. La corrosión ocurre principalmente debido a reacciones electroquímicas donde el ion metálico dona actúa como donador de electrones. En el caso del Fe la oxidación en medio ácido se desarrolla en dos pasos: el primero es la formación del ion ferroso (Fe^{2+}) como se describe en las siguientes ecuaciones [45]:



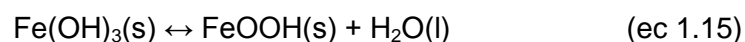
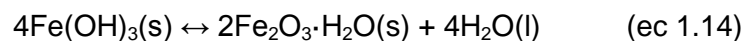
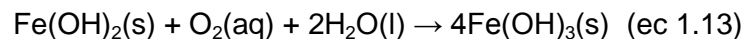
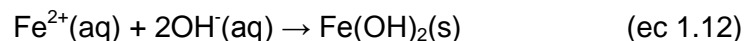
La formación de Fe^{2+} incrementa el pH del medio favoreciendo el progreso de la oxidación del hierro al ion férrico (Fe^{3+}) y formación de la herrumbre:



La reactividad del Fe cambia en medio básico y neutro. El valor del potencial de formación de Fe^{2+} es menor que en el caso anterior pero el proceso sigue siendo espontáneo:



Al igual que en el caso del medio ácido, el Fe^{2+} puede continuar oxidándose y transformarse en Fe^{3+} (ec. 1.12) y (ec. 1.13), pero en este caso la termodinámica de la reacción no es favorable, evitando la formación de herrumbre.



Estos resultados son consecuentes con los trabajos publicados que establecen que en medio básico, se forma una estructura core-shell donde el Fe metálico se encuentra en el núcleo (core) rodeado de una capa (Shell) de $\text{FeOOH}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ hidratada [46-49], pasivando la partícula al inhibir el ataque del medio al núcleo (Figura 1.13).

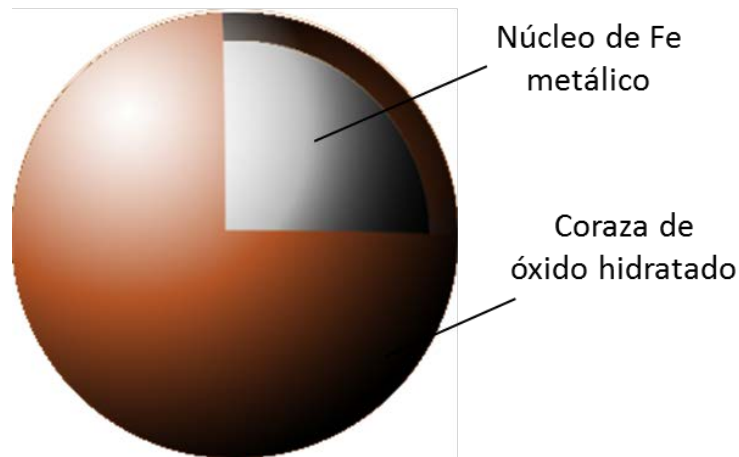


Figura 1.13 Estructura core-shell del Fe en medio básico

La reactividad del Fe en agua, teniendo en cuenta el pH y los potenciales de oxidación-reducción, esta descrita de forma esquemática en el diagrama de Pourbaix (Figura 1.14) [50]. Como se puede observar en la figura, las suspensiones acuosas de Fe preparadas a pH mayores de 8 se forma esta estructura que estabiliza las partículas por pasivación alcalina [49, 51, 52].

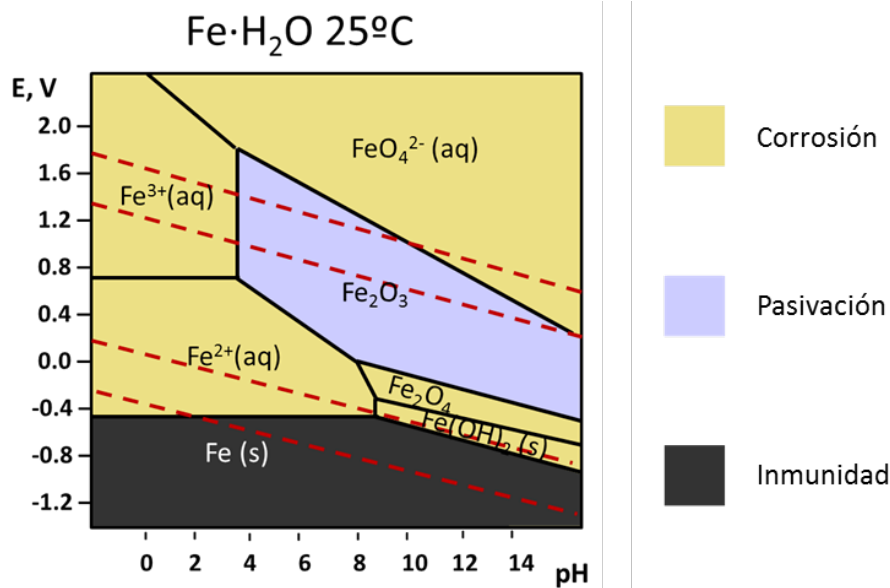


Figura 1.14 Diagrama E-PH del Fe. $C=10^{-2}\text{M}$

1.4.1.3 Potencial zeta

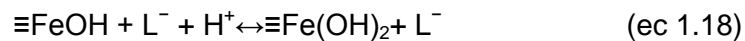
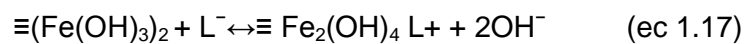
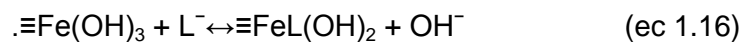
Como se ha descrito, el Fe en agua desarrolla una capa de óxido hidratado en superficie que, además de protegerlo de la corrosión, le proporciona una reactividad y carga específica. En este mismo capítulo se ha visto como el efecto del pH del medio en la carga superficial, de una sustancia, está caracterizado por el valor del punto isoeléctrico (PIE), el cual es el valor donde el balance de cargas superficiales es cero. El valor típico de PIE descrito en la bibliografía para el Fe, se encuentra entre pH_{PIE} 6.5 y 8.3. Esta variación en los valores del PIE está relacionada con la presencia de

especies predominantes en la superficie ya que para la magnetita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es pH_{PIE} 6.6 y para el óxido hidratado (FEOOH) es pH_{PIE} 8.3. Por otro lado, el valor del PIE puede desplazarse debido a la adición de iones cloruros o fosfatos, lo que sugiere que se produce una adsorción específica de estos iones sobre la superficie del Fe, a través de su par de electrones donadores en un enlace coordinativo [8]. La adsorción de estos aniones disminuye el valor del pH_{PIE} ya que se necesitan más contraiones para neutralizar el aporte de carga que proporcionan.

1.4.1.4 Modificadores superficiales

La modificación superficial del Fe mejora la estabilidad de las suspensiones a través de mecanismos de estabilización estérica y electrostérica. La adsorción de macromoléculas cargadas en la superficie de las partículas está determinada por el peso molecular de estos, y grado de ionización y densidad de carga de las macromoléculas; la densidad de carga y polaridad de la superficie del sólido; la calidad y fuerza iónica del solvente [53].

Existen varios mecanismos a través de los cuales estas macromoléculas pueden unirse a la superficie oxidada del Fe. Las ecuaciones (ec 1.16 y ec 1.17) muestran una adsorción específica mientras que la ecuación (ec 1.18) es no-específica



Entre los diferentes grupos funcionales que pueden unirse al Fe, los ácidos carboxílicos son los que han recibido mayor atención, debido a su gran afinidad y fortaleza de enlace que se forma entre ellos [48]. En la Figura 1.15 se muestra de forma esquemática los diferentes enlaces que se pueden dar entre el grupo carboxílico y un metal como el Fe [54].

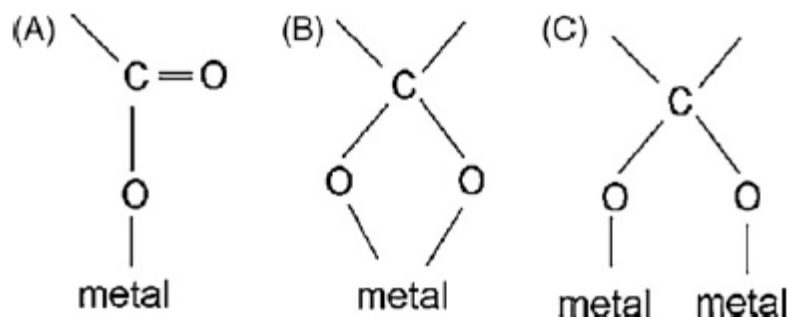


Figura 1.15 Representación esquemática de las estructuras metal-carboxilato: a) quelato monodentado, b) quelato bidentado y c) puente bidentado

Surfactantes

La estructura típica de los surfactantes consiste en una cabeza polar, con un grupo funcional, y una cola hidrofobia. La unión entre un surfactante y una superficie hidroxilada se realiza mediante la cabeza polar [55, 56]. La cola hidrofóbica, al no presentar carga, proporciona un mecanismo de estabilización estérico a la suspensión de Fe. La efectividad de esta estabilización depende de la longitud de la cadena y de la estructura del surfactante [56, 57]. El uso de este tipo de estabilizantes en suspensiones de FE ha recibido mayor atención en dispersiones en medios no polares, debido al carácter anfótero e estas cadenas.

Tradicionalmente los ácidos grasos, como el ácido oleico, se han usado para estabilizar partículas de Fe en suspensiones, pero otros surfactantes con diferentes grupos funcionales también son ampliamente usados. M. López-López y colaboradores [57] propusieron un método para evaluar la dispersión de sólidos en un medio líquido a través de medidas reológicas. En su trabajo los autores estudian la efectividad de los surfactantes más usados en la dispersión de Fe micrométrico (que se muestran en la Tabla 1.2) en diferentes medios de dispersión.

Tabla 1.2 Surfactantes usados en suspensiones de Fe

Nombre	Acrónimo	Grupo Funcional
Ácido Oleico	OA	-COOH
Ácido Laurico	LA	-COOH
Estearato de Aluminio	AlSt	-OAl(OH) ₂
Etilenglicol metacrilato fosfato	EGMP	-OPO(OH) ₂
(3-aminopropil)triethoxisilano	APTES	-Si(OEt) ₃
Dodecilsulfato Sódico	SDS	-SO ₂ O ⁻
1, 2-Bis(triethoxisilil)etano	BTSE	-Si(OC ₂ H ₅) ₃
(3-Aminopropil)triethoxysilano	APTES	Si(OEt) ₃ , -NH ₂

Los autores concluyen que mientras que en medios no polares, el uso de dispersantes como OA o AlSt mejora la estabilidad y dispersión del Fe, en medios polares como el agua mejora solo la estabilidad de la suspensión, puesto que el Fe ya se encuentra bien disperso. Considerando esto, el uso de surfactantes evita la floculación del Fe dispersado en agua pero no mejora las condiciones de dispersión.

Poliectrolitos

El uso de polielectrolitos para dispersiones acuosas ha sido ampliamente empleado. R. A. Crane y T. B. Scott [45] han realizado una revisión de un amplio número de polielectrolitos usados para el Fe probados por otros autores, que se resumen en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Polielectrolitos empleados en suspensiones de Fe

Nombre	Acrónimo	Grupo Funcional	Referencia
Butil metacrilato	BMA	$-\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$	[48]
Caboximetil celulosa	CMC	$=\text{C}=\text{O}$	[53, 58]
Goma guar	GGUM	$=\text{C}=\text{O}$	[59]
Poli(4-stirenesulfonato)	P4SS	$-\text{SO}_2\text{O}^-$	[60]
Ácido poliacrílico	PAA	$-\text{COOH}$	[61]
Poliaspartato	PAP	$-\text{COOH}$	[53, 62]
Polioxietilen sorbitan monolaurato	POE	$=\text{C}=\text{O}$	[63]
Poli-metilmetacrilato	PMMA	$=\text{C}=\text{O}$	[48]
Ácido polimetacrilico	PMAA	$-\text{COOH}$	[48]
Poliestirensulfonato	PSS	$-\text{SO}_2\text{O}^-$	[53]
Polivinil alcohol-co-vinil acetato-co-itaconico	PVA	$-\text{OH}, -\text{CO}^-, -\text{COOH}$	[64]
Copolimeros tribloque	PMAA- PMMA-PSS / PMAA-PBMA- PSS	$-\text{OH}, -\text{CO}^-, -\text{COOH}$	[65]
Goma Xantan	XGUM	$-\text{COOH}$	[66]

El objetivo principal de estos aditivos es mejorar la movilidad de las partículas de Fe en aguas subterráneas, inhibiendo la agregación y manteniendo la reactividad del Fe para mejorar la efectividad del Fe como purificante de aguas. Como se ha descrito anteriormente, estos polielectrolitos estabilizan las suspensiones de Fe a través de mecanismos electroestéricos debido a las cargas de sus cadenas. En el caso de polisacáridos, como la Xgum, el incremento en la concentración facilita la

estabilización de las suspensiones por la formación de una red polimérica, que proporciona a su vez un mecanismo de estabilización por depleción [66]. Otros autores emplean aminas en la modificación superficial como la octadecilamina y la etilendioctadecil-amina [56].

Independientemente de la naturaleza de la cadena, los aditivos polielectrolíticos proporcionan mecanismos de estabilización electroestéricos, que presentan mejores resultados que los mecanismos estéricos en la dispersión de partículas.

Otros modificadores y estrategias

Hay otras formas de modificar la superficie de Fe para mejorar la resistencia a la corrosión y su dispersión. Algunos autores recubren las partículas de Fe con capas de óxidos duales (ZrO_2/SiO_2) por sol-gel [51]. Otra estrategia es el uso de aleaciones bimetálicas (Fe-Pd, Fe-Ag, Fe-Co, Fe-Ni.) [45].

1.5 Materiales en base titanio en agua

1.5.1.1 Titanio

El titanio (Ti) es un metal de transición que presenta dimorfismo: en condiciones normales de presión y temperatura la estructura más estable es hexagonal (α -Ti) (Figura 1.16), mientras que al incrementar la temperatura por encima de 882°C la estructura se transforma en cúbica centrada en las caras (β -Ti). Debido al cambio en la estructura existe un comportamiento diferente entre los dos tipos de titanio: el titanio fase α es resistente y poco deformable al contrario que la fase β .

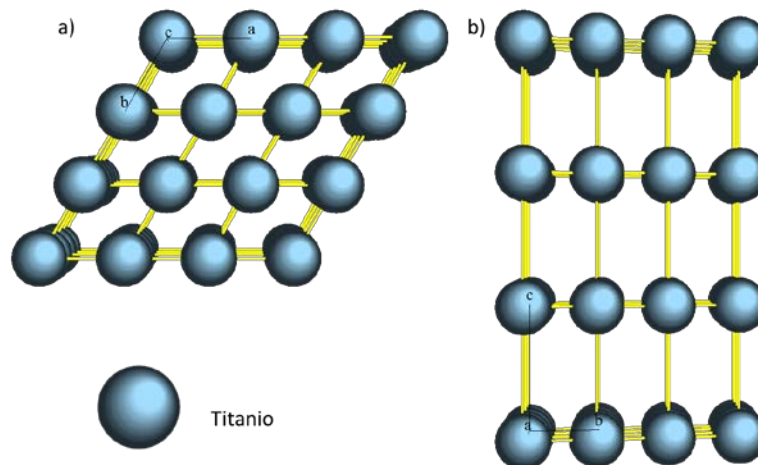
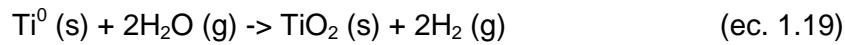


Figura 1.16 Estructura hexagonal compacta Ti α a) vista desde la dirección $\langle 001 \rangle$ b) vista desde la dirección $\langle 010 \rangle$

El titanio posee una gran afinidad por el oxígeno, lo cual se traduce en la formación de una capa de óxido (TiO_2) de aproximadamente 10 nm muy densa e impermeable al paso del oxígeno, que evita la corrosión.



La formación de esta capa de pasivación confiere al titanio un comportamiento catódico frente a la mayoría de los metales, como se muestra en el diagrama de estabilidad de Pourbaix de la Figura 1.17 [50].

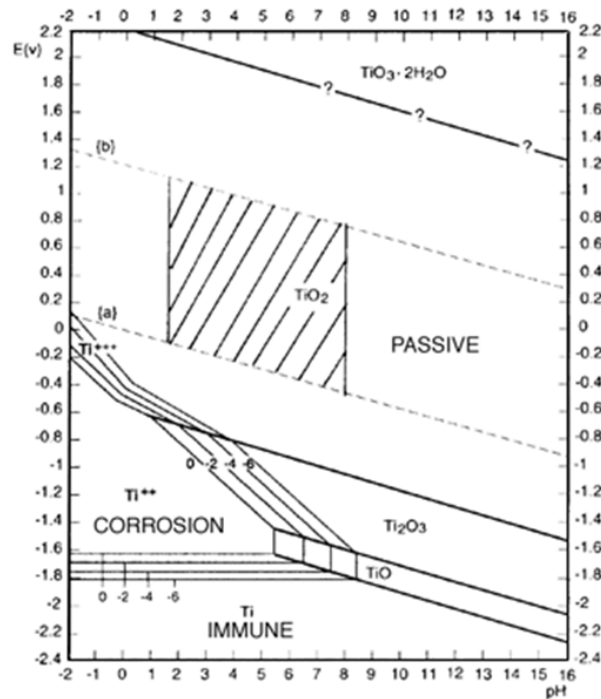


Figura 1.17 Diagrama de estabilidad de Pourbaix del Ti

1.5.1.2 Carbonitruro de titanio

El $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ está compuesto por carburo de titanio (TiC) y nitruro de titanio (TiN) en una solución subestequiométrica $\text{Ti}(\text{C}_x, \text{N}_{1-x})$ donde $0 < x < 1$. La estructura del $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ al igual que sus constituyentes, es del tipo cloruro sódico [8, 67], como se muestra en la Figura 1.18, donde los átomos de Ti se posicionan la red cubica centrada en las caras, mientras que los átomos de C y N ocupan las posiciones octaédricas de forma aleatoria. Tanto el nitrógeno como el carbono son átomos que estabilizan la estructura α del Ti, lo cual implica que su densidad disminuye y aumenta la resistencia a la corrosión, aunque la resistencia térmica y a la tracción disminuyen.

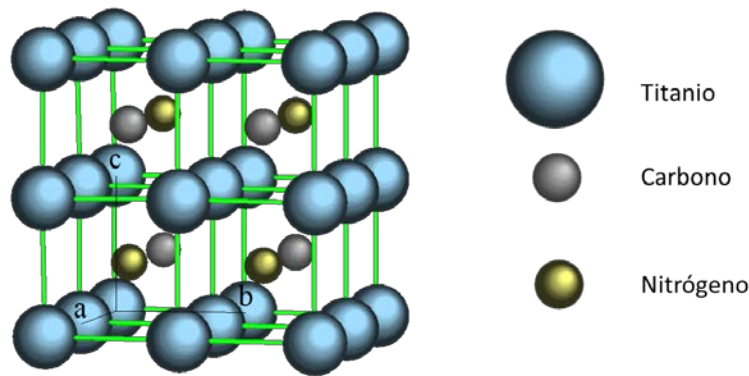


Figura 1.18 Estructura tipo NaCl del Ti(C,N)

Debido a su mayor dureza, los recubrimientos de Ti(C,N) presenta mejores propiedades que los de TiN al mecanizar aceros, aleaciones de níquel, fundidos de fierros y materiales no ferrosos. Esto es provocado por la presencia de C que actúa como lubricante disminuyendo la fricción y el desgaste [68].

1.5.1.3 Química superficial y dispersión acuosa

Si bien el estudio del polvo de Ti ha recibido una especial atención por sus intereses tecnológicos, la información disponible sobre el estudio de su estabilización superficial y coloidal en agua es escasa, debido a la gran cantidad de reacciones superficiales y a la oxidación que inevitablemente sufre el Ti al introducirse en un medio acuoso. Cuando se estudia el comportamiento superficial de Ti en agua, se simila en un primer momento al comportamiento del TiO₂. Diebold y colaboradores han descrito la estructura superficial para varios óxidos usando distintos modelos [69], uno de ellos es la superficie (110) del rutilo que se muestra en la Figura 1.19. Los átomos de Ti están unidos por átomos de O y la superficie final presenta vacantes de oxígeno y grupos hidroxilos adsorbidos.

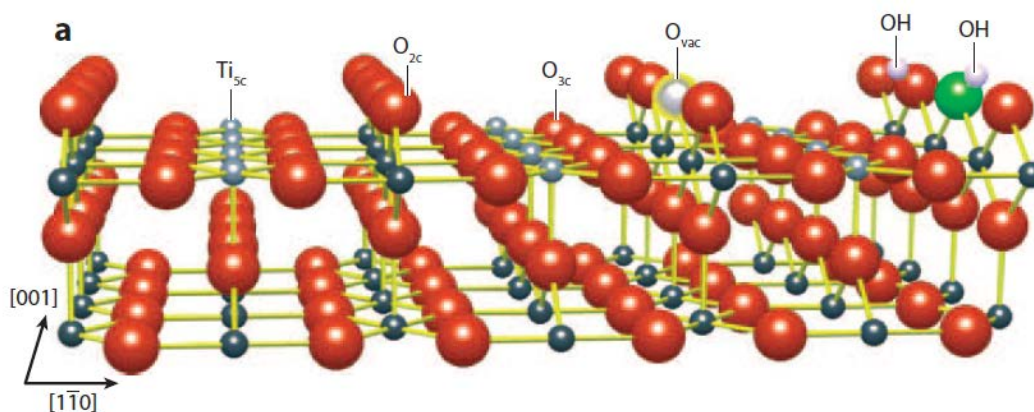
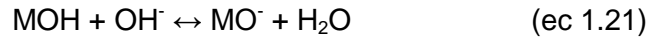


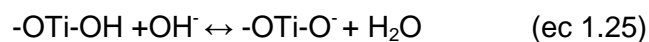
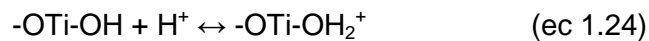
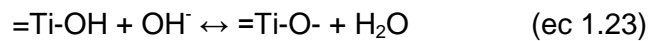
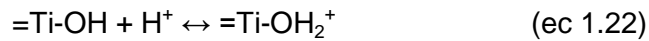
Figura 1.19 Modelo de la superficie (100) de TiO₂ con vacantes de O (O_{vac})

Por su parte, Franks y Gal [35, 70] estudiaron la influencia de las estructuras en la interacción entre la alúmina (Al₂O₃) y el agua. Establecieron que cuando los polvos de Al₂O₃ se introducen en agua, desarrollan una superficie con grupos hidroxilos, con diferentes coordinaciones en función de la estructura de la superficie, y por ello la

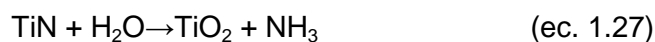
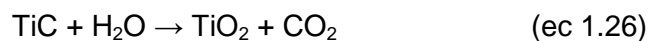
Al_2O_3 en agua presenta diferentes reactividades y comportamiento de cargas. Estas superficies hidroxílicas son anfóteras y reaccionan vía ionización superficial con ácidos y bases como indican las ecuaciones (ec 1.20 y ec 1.21) [71, 72].



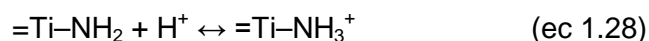
El resultado de estas reacciones es la formación de una superficie cargada negativa o positivamente. Como se ha descrito anteriormente, la reactividad del Ti en agua es el resultado de la formación de una capa de TiO_2 con múltiples planos cristalográficos y, con múltiples grupos hidroxilo en la superficie. Como se ha indicado, la mayoría de los estudios de esta reactividad atañen al TiO_2 disperso en agua [73-75] que da lugar a las siguientes reacciones (ec 1.22 a- 1.25) [76-78]:



También existen algunos estudios sobre la estabilización de otros compuestos de titanio como el TiN, TiC, Ti(C,N) incluso formando parte de formulaciones más complejas en agua [35, 36, 43-51]. En la descripción de las superficies de TiC y TiN, se han llevado a cabo estudios de su composición mediante medidas de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) [76, 79-82]. Todos esos estudios concluyen que en todos los casos existen, además de los compuestos de partida, TiO_2 en superficie. Esto se debe a la quimisorción disociativa de moléculas de H_2O [83] que producen la formación de la capa de óxido.



De acuerdo con la discusión anterior, los autores deducen que las características de carga y dispersión del TiC y TiN en agua son parecidos a las del TiO_2 [81]. Sin embargo Zhang y colaboradores [77] afirman que la superficie de TiN, además de la capa amorfa de TiO_2 , posee grupos amina secundarios y primarios que reaccionan en superficie. La disociación superficial de los grupos amina puede ser expresada como en las ecuaciones (ec 1.28 y 1.29):



Basado en estos estudios, puede estimarse que el comportamiento superficial de Ti(C,N) corresponde a una combinación de los comportamientos de los grupos superficiales de TiO₂ y TiN, generando múltiples superficies superficiales. En la Tabla 1.2 se muestra un resumen de las especies superficiales más importantes.

Tabla 1.4 Especies superficiales de Ti(C,N) en agua

Estado de Oxidación	Cargas positivas	Neutral	Cargas negativas
Ti (III)	=Ti-OH ₂ ⁺	=Ti-OH	Ti-O ⁻
	=Ti-NH ₃ ⁺	=Ti-NH ₂	=Ti-NH ⁻
			=Ti-N ₂ ⁻
Ti (IV)	-OTi-OH ₂ ⁺	-OTi-OH	-OTi-O ⁻
	=Ti ₂ -NH ₂ ⁺	=Ti ₂ -NH	=Ti ₂ -N ⁻

1.5.1.4 Potencial zeta

Como se ha ido desarrollando a lo largo del capítulo, el valor de la carga superficial proporciona información relevante de la reactividad de las superficies en agua. El PIE está relacionado con la acidez de la superficie y por lo tanto con su composición. En el caso del TiO₂, el PIE depende de la estructura: para anatasa-TiO₂ los valores se encuentran entre pH_{PIE} 5 y 6; mientras que para rutilo-TiO₂ está entre pH_{PIE} 6 y 7. Esta diferencia está basada en las diferentes estructuras superficiales como se han descrito anteriormente. Para las partículas de TiC los valores encontrados en la bibliografía son pH_{PIE} 2 y entre pH_{PIE} 6 y 7 que corresponden a superficies más ácidas que las de TiO₂ [80, 81, 84] debido a las reacciones de adsorción disocitiva que generan más grupos hidroxilos en la superficie.

Dado que los grupos aminos son más ácidos que los óxidos, las superficies de TiN muestran el PIE en el rango entre pH_{PIE} 3 y 5 [76, 85, 86] pero la presencia de especies intermedias del tipo TiN_xO_y, pueden desplazar el valor de PIE a pH_{PIE} 2 [77]. Nuevamente cabe esperar que el valor del PIE para el Ti(C,N) sea un valor intermedio entre el TiN y TiO₂.

1.5.1.5 Modificadores superficiales

Como ya se ha visto, el uso de aditivos es un método para mejorar la estabilidad y dispersión de partículas en distintos medios y mejorar las propiedades reológicas de las suspensiones. En el caso del Ti, los modificadores superficiales más usados en las dispersiones acuosas están resumidos en la Tabla 1.5.

Tabla 1.5 Modificadores superficiales usados en suspensiones de Ti, TiC, TiN y TiO₂

Nombre	Acrónimo	Grupo Funcional	Material	Referencia
Polietilenamina	PEI	-NH ₂	TiC/TiN	[77, 79, 80, 84]
Poli-metilmetacrilato	PMMA	=C=O	TiC	[84-86]
Ácido poliacrílico	PAA	-COOH	TiN	[87]
Ácido Oleico	OA	-COOH	TiO ₂	[88]
Tween 80	T80	-	TiC/TiN	[76, 81]
Darvan C	DC	-SO ₂ OH	TiC	[89]

Aunque los más empleados son los aditivos aniónicos (PMMA, PAA, OA, DC), tanto los aditivos catiónicos (PEI) como los no iónicos (T80) también proporcionan una dispersión efectiva de estas partículas en medio acuoso.

Se puede observar como existe un amplio espectro de aditivos aniónicos, bien en forma polimérica (PAA, PMMA) o bien en forma de surfactante (OA). Sin embargo

1.6 Reología

La reología es la ciencia que estudia el flujo y el comportamiento de la deformación de la materia cuando se le somete a una fuerza externa [90, 91]. El tipo de deformación que sufre depende de la naturaleza de la materia.

- Un sólido ideal o *sólido rígido*, se comporta de forma elástica siguiendo la ley de Hooke:

$$\tau = G\gamma \quad (\text{ec 1.30})$$

donde τ es el esfuerzo de cizalla, G es el módulo de Young (módulo elástico) y γ es la deformación. Según esta ecuación, la deformación sufrida por el sólido se revierte instantáneamente cuando se deja de aplicar el esfuerzo ($\tau=0$). Este comportamiento es análogo a un muelle, la energía que produce la deformación es almacenada y se

recupera al restablecerse el sólido. Sin embargo los sólidos rígidos, al ser sometidos a grandes fuerzas, pueden ser deformados irreversiblemente llegando a fluir.

Por su parte, un fluido es aquella sustancia que fluye como consecuencia de ser sometida a una deformación por fuerzas externas. Este comportamiento se denomina viscoso y esta descrito en la ley de Newton:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{ec 1.31})$$

donde $\dot{\gamma}$ es el gradiente de velocidad o velocidad de cizalla y es la derivada de la variación de la velocidad con respecto a la longitud, y η es el coeficiente de viscosidad. Este comportamiento es propio de los líquidos simples, como el agua, acetona y aceites, donde la viscosidad es independiente de la velocidad de cizalla. Los fluidos cuyo comportamiento no sigue la ley de Newton se denominan *fluidos no newtonianos*. La caracterización del comportamiento reológico se realiza a través de la representación de la deformación frente a la velocidad de la cizalla, conformando las denominadas curvas de flujo. En estas curvas, la representación de los fluidos que siguen la ley de Newton (fluidos Newtonianos) es una recta, cuya pendiente es la viscosidad, que por tanto es constante con la cizalla.

Para caracterizar una sustancia en cuanto a su respuesta frente a una deformación, es necesario tener en consideración el tiempo de observación del fenómeno. El *número de Deborah* (De) el cual relaciona el tiempo de relajación y el tiempo de observación, por lo tanto a menor De mayor es la fluidez o lo que es lo mismo: a tiempos de observación grandes, mayor es la fluidez de los materiales.

1.6.1.1 Fluidos no newtonianos

Los fluidos no newtonianos son aquellos cuya viscosidad varía con la velocidad de cizalla. Los tipos de comportamientos no newtonianos más representativos vienen descritos en la Figura 1.20:

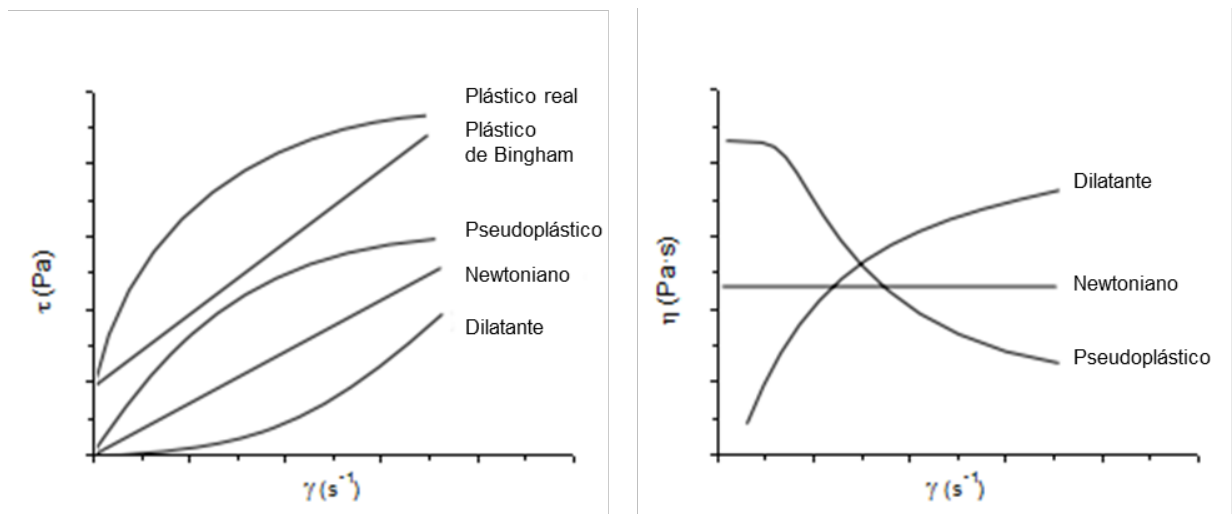


Figura 1.20 Tipos de comportamiento reológicos de fluidos Comportamiento *dilatante*:

Son aquellos fluidos cuya viscosidad aumenta al aumentar la velocidad de cizalla. Este comportamiento sigue la ley de la potencia de la potencia de Ostwald-de Waele:

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{ec 1.32})$$

donde k es un parámetro empírico denominado índice de consistencia y n es el índice de comportamiento newtoniano. Para fluidos dilatantes el valor de n es mayor que 1.

- Comportamiento *pseudoplástico (fluidificantes)*:

Este tipo de comportamiento sigue la ley de la potencia (ec 1.32) con valores de n menores que 1. La disminución de la viscosidad con la velocidad de cizalla se relaciona con la destrucción de interacciones de las partículas que componen la suspensión o fluido o su orientación a favor del flujo.

- Comportamiento dilatante (*espesante*):

En un fluido dilatante, la viscosidad aumenta al aumentar la velocidad de cizalla. Este comportamiento está descrito por la ley de la potencia para valores de n mayores que 1 (ec. 1.32) con valores de n mayores que 1.

- Comportamiento plástico:

En un sistema plástico es necesario superar un esfuerzo de cizalla o punto de fluidez τ_0 par que comience el flujo. Este punto de fluidez puede alcanzarse en tiempos cortos aplicando un gran esfuerzo de cizalla o a tiempos largos aplicando pequeños esfuerzos de cizalla. A partir de este punto el fluido puede comportarse en mayor o menor medida de forma lineal clasificándose de la siguiente manera:

- Plástico de Bingham: la viscosidad varía de forma lineal con la velocidad de cizalla según la ecuación 1.33:

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{ec 1.33})$$

donde η_p es el valor de la viscosidad plástica o rigidez

- Plástico real: la variación de la viscosidad no es lineal con respecto a la velocidad de cizalla siguiendo las ecuaciones de Herschel-Bulkley (ec. 1.5) o de Casson (ec. 1.6):

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{ec 1.34})$$

$$\tau^{1/2} = (\tau_0)^{1/2} + K \cdot \dot{\gamma}^{1/2} \quad (\text{ec 1.35})$$

Desde un punto de vista realista, los materiales plásticos pueden ser considerados como pseudoplásticos con una variación muy alta de viscosidades.

1.6.1.2 El modelo de Cross

Como se ha ido mostrando existen distintos modelos matemáticos o ecuaciones que describen los diferentes comportamientos reológicos, pero debido a la gran diferencia entre las regiones de baja y alta cizalla, que se suelen dar en la mayoría de las sustancias plásticas y pseudoplásticas, son necesarios modelos más complejos que incluyan más parámetros de ajustes. El modelo propuesto por Cross (ec 1.36) es uno de los más utilizados. Este modelo incluye los valores extrapolados de viscosidad a cizalla cero (η_0) y viscosidad límite (η_∞).

$$\tau^{1/2} \frac{\eta_0 - \eta}{\eta - \eta_\infty} = (K \cdot \dot{\gamma})^n \quad (\text{ec 1.36})$$

En la Figura 1.21 se muestra una representación logarítmica de una curva de flujo en la que se indica las distintas regiones que describe el modelo de la ley de la potencia en comparación con el modelo de Cross [92].

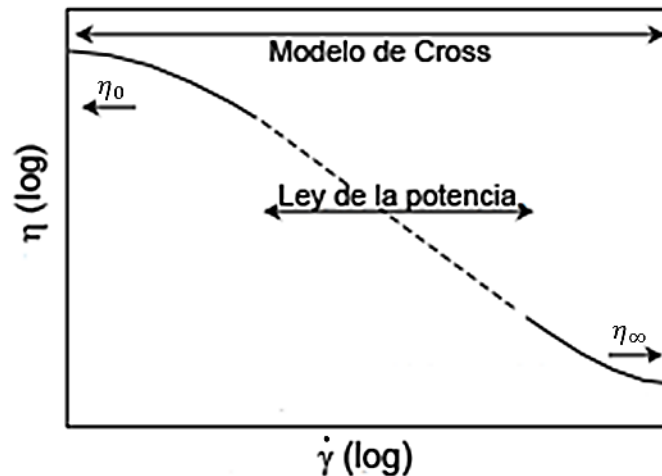


Figura 1.21 Regiones descritas por el modelo de la ley de la potencia y el modelo de Cross

1.6.1.3 Efecto del contenido en sólidos en la reología

Debido a las diversas interacciones que pueden sufrir las partículas que componen una suspensión, el efecto del contenido en sólidos es un factor muy importante en la viscosidad del fluido. La relación entre la viscosidad de una suspensión con el contenido en sólidos, para un sistema de partículas esféricas sin interacciones entre ellas, viene descrito por la ecuación de Einstein:

$$\eta = \eta_s(1 + 2.5\phi) \quad (\text{ec 1.37})$$

donde η_s es la viscosidad del medio de dispersión y ϕ es la fracción volumétrica de las partículas. Para sistemas con alto contenido en sólidos, se producen una serie de fenómenos de interacción entre partículas, descritas desviándose de la ecuación de Einstein y elevando rápidamente la viscosidad al aproximarse a un valor límite, denominado fracción máxima de empaquetamiento. Uno de los modelos matemáticos

más usados y precisos para sistemas concentrados es la ecuación de Kreiger-Dougherty

$$\eta = \eta_s \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \quad (\text{ec 1.38})$$

siendo $[\eta]$ la viscosidad intrínseca y ϕ_m es el contenido en sólidos máximo o fracción máxima de empaquetamiento. En el caso de partículas no esféricas se suele sustituir el exponente $-[\eta]\phi_m$ por un valor dependiente de la forma de la partícula n . Al aumentar el contenido en sólidos de una suspensión, disminuye la distancia entre las partícula lo que provoca un aumento en los fenómenos de interacción partícula-partícula. El estudio de la variación de la viscosidad con la fracción volumétrica de sólidos nos da información de la estabilidad de las suspensiones y puede ser una medida de como varia esta estabilidad con las condiciones de dispersión. Hernández y colaboradores [93] realizaron un estudio la variación de la viscosidad límite con el contenido en sólidos máximos para una suspensión de níquel a distintos pH (Figura 1.22).

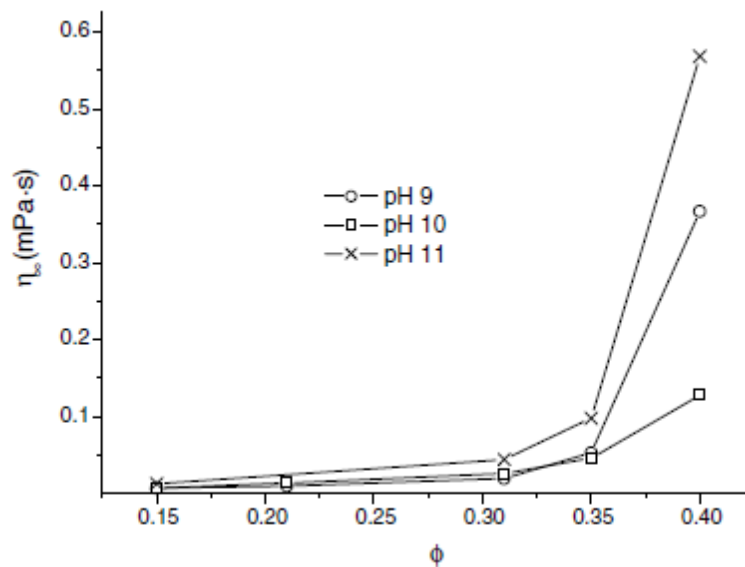


Figura 1.22 Variación de la viscosidad con el contenido en sólidos a diferentes pH

Cuando se estudian suspensiones concentradas estabilizadas con dispersantes hay que tener en cuenta el incremento en el volumen de las partículas debido a la adsorción de los aditivos (Figura 1.23) [30, 94], pues determina la fracción máxima de empaquetamiento ya que el volumen de las partículas se va aumentando por la capa asociada.

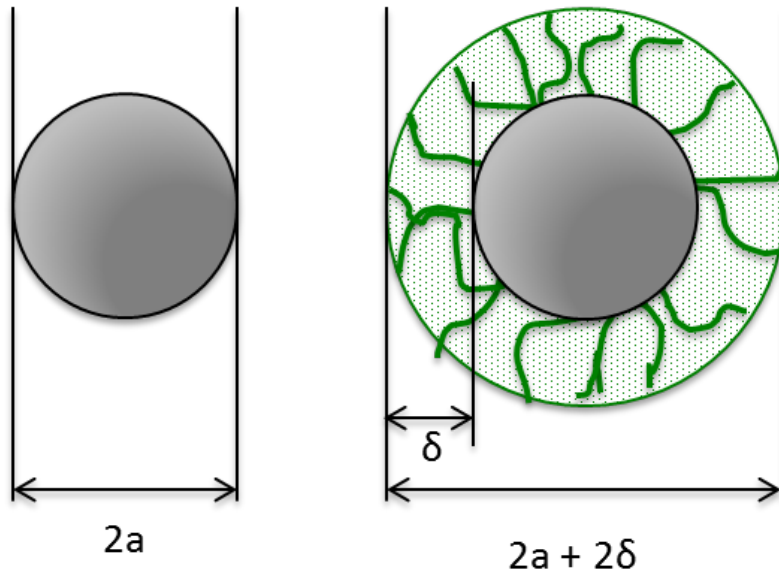


Figura 1.23 Variación del tamaño de partícula por adsorción de polímero

La fracción volumétrica efectiva (ϕ_{eff}), es el volumen que ocupa el sólido teniendo en cuenta la contribución de la capa adsorbida de aditivos o contraiones. Para partículas esféricas se puede calcular mediante la ecuación (ec. 1.39), mientras que para partículas no esféricas es necesario tener en cuenta la densidad y superficie específica (ec. 1.40)

$$\phi_{eff} = \phi \left[1 + \frac{\delta}{a} \right]^3 \quad (\text{ec 1.39})$$

$$\phi_{eff} = \phi \left[1 + \frac{\rho_s \delta S_e}{a} \right]^3 \quad (\text{ec 1.40})$$

donde ρ_s es la densidad del polvo, S_e es la superficie específica, a es el radio de la partícula y δ es el espesor de la capa.

Sigmund y colaboradores [32] muestran el efecto en la densidad de empaquetado en función del tamaño de partícula y dos espesores de aditivos adsorbidos (Figura 1.24)

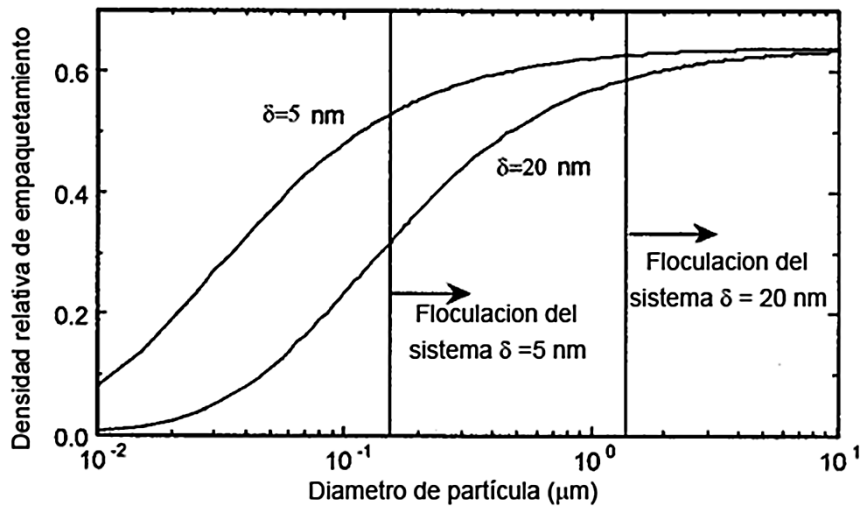


Figura 1.24 Efecto de dos espesores de aditivos adsorbidos en el empaquetamiento y estabilidad de suspensiones

Como se puede observar en la figura cuanto mayor es δ menor es la densidad de empaquetamiento. Sin embargo cuando la relación δ/a disminuye lo suficiente, las fuerzas de Van der Waals cobran importancia desestabilizando el sistema provocando la floculación.

1.6.1.4 Variación de la viscosidad con el tiempo de cizalla

Los fenómenos de plasticidad, pseudoplasticidad y dilatancia se engloban dentro de los fenómenos reológicos dependientes de la velocidad de cizalla, pero además en muchos casos, la viscosidad de las suspensiones varía conforme aumenta el tiempo de aplicación de cizalla. Esta variación es debida al tiempo de aplicación y cizalla condiciona la viscosidad al "historial" de la suspensión, obteniéndose distintos valores en función de las fuerzas a las que ha sido sometida la suspensión previamente. Ese fenómeno se debe a diversos factores pero los más comunes son la ruptura o formación de agregados o estructuras en el seno de la dispersión, o la orientación de partículas con elevado factor de forma a favor del flujo. Esta variación de la viscosidad puede ser negativa en el caso de fluidos *tixotrópicos* (Figura 1.25a) o positiva en el caso de fluidos *reopécticos* (Figura 1.25b).

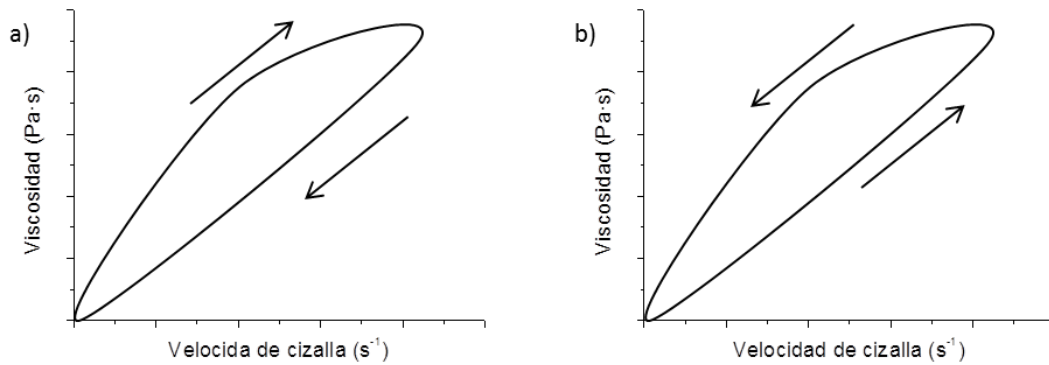


Figura 1.25 Representación esquemática de un fluido a) tixotrópico y b) reopécitico

Experimentalmente, se puede caracterizar este fenómeno mediante el estudio de la variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla en etapas, en la cual la suspensión es precizallada aumentando la velocidad de cizalla progresivamente, mantenida a una cizalla elevada y contante, y posteriormente se estudia la variación de la viscosidad disminuyendo de nuevo la velocidad de cizalla. En el caso de que el fluido sea *tixotrópico* o *reopécitico*, aparecerá un ciclo en la medida.

1.6.2 Conformado coloidal

El conformado es el proceso mediante el cual se obtiene la pieza final a partir de las suspensiones coloidales. Uno de los objetivos del procesamiento coloidal es minimizar la población de los defectos que se producen en la fabricación a fin de conseguir una pieza con las mejores prestaciones y de forma reproducible. Durante el conformado a partir de suspensiones se produce la compactación de las partículas de la suspensión bien por la eliminación del líquido, bien por la condensación (química o física) de la fase dispersa. Existen diferentes métodos de conformado de suspensiones coloidales, pero todos ellos parten de la misma premisa: es necesario que la suspensión sea estable y homogénea. En este punto entra en consideración todo lo referente con la estabilidad y reología de suspensiones concentradas descrito a lo largo de este capítulo, pero los requerimientos finales de la suspensión dependerán de la técnica de conformado empleada. Una primera clasificación de los distintos métodos de conformado pueden ser en función de la necesidad de usar moldes o no [32, 95]:

1.6.2.1 Conformado libre o sin moldes

Este conjunto de técnicas permiten obtener sólidos con estructuras complejas, sin la necesidad de utilizar moldes, por lo que también se denominan técnicas de *freeforming* (conformado libre). En los últimos años se han desarrollado un gran número de metodologías y variantes en función de los requerimientos del material final, pero todas ellas se basan en la manufactura aditiva capa a capa habitualmente

asistida por ordenador [96-99]. En función del método de deposición y compactación del material final podemos distinguir varios métodos generales de conformado libre:

- Colaje en cinta. Es la técnica de conformado libre más sencilla. Consiste en la deposición de la suspensión sobre un sustrato horizontal mediante una cuchilla, que controla el espesor de la capa. La consolidación del polvo se realiza por la evaporación del disolvente para el empleo de esta técnica, la suspensión tiene que tener incorporados aditivos aglomerantes y plastificantes, y su comportamiento reológico ha de ser plástico. El colaje en cinta permite la fabricación de objetos 3D capa a capa, por lo que en este caso se ha denominado técnica de fabricación de objetos laminados (*laminated object manufacturing*, LOM).
- Estéreo-litografía. Esta técnica fue desarrollada por Chuck Hull en 1986 y es considerada como la precursora de las técnicas de manufactura aditiva. Se basa en la deposición de suspensiones coloidales dentro de las cuales se encuentran dispersas resinas curables por láser-UV como acrilatos y epoxis. El haz de luz láser dibuja la pieza capa a capa sobre la suspensión induciendo la polimerización de las resinas. Los materiales obtenidos de esta forma presentan ciertas limitaciones debido a la perpetuidad del proceso de curado, a la luz solar, y por la baja resistencia térmica que suelen presentar las resinas.

En las siguientes técnicas el control reológico de las suspensiones tiene que ser muy preciso, pues tienen que ser suficientemente fluidos como para pasar a través de canales muy estrechos, pero una vez conformada la pieza han de mantener la forma.

- Impresión de inyección de tinta. Existen numerosas variantes de esta técnica pero todas ellas se basan en la deposición gota a gota de una suspensión a través de una boquilla. Dependiendo de la tecnología de formación de la gota, la materia prima puede ser suministrada mediante suspensiones basadas en disoluciones o en ceras. El conformado de cada capa de la pieza se produce por evaporación del disolvente o secado. Mediante estas técnicas es posible obtener tanto recubrimientos en dos dimensiones densos, como estructuras en tres dimensiones complejas por lo que es una de las metodologías más utilizadas en diferentes industrias.
- Impresión 3D. es una variante de la impresión de inyección en tinta, donde el polvo no se encuentra en la suspensión, sino forma un lecho sobre el que se depositan gotas de aditivos gelificantes para formar la estructura 3D.
- Robocasting. En este método se utilizan suspensiones coloidales con alta fracción de sólidos y bajo contenido en aditivos orgánicos. El material deposita por extrusión de la pasta, tras lo cual sufre una transformación mediante una

evaporación del disolvente. Es un método ampliamente utilizado en la generación de piezas con estructuras 3D porosas y complejas

1.6.2.2 Conformado por moldeo

Estas técnicas se basan en el conformado de la pieza final mediante un molde que guía la forma final. Es la metodología más tradicional y por lo tanto la más extendida para el conformado de suspensiones. Este conjunto de técnicas hacen necesaria una etapa adicional de desmolde de la pieza final. Existen una gran variedad de técnicas las cuales pueden ser clasificadas a su vez en función de que durante conformado se elimine el disolvente o no.

Moldeo sin eliminación del disolvente

- Coagulación física. Esta metodología se basa en la manipulación de las fuerzas interparticulares, provocando su atracción y por tanto la coagulación dentro de un molde. Existen diversas estrategias de desestabilización de suspensiones dependiendo de las características de estas. En sistemas estabilizados mediante mecanismo electrostáticos, la floculación puede ser inducida mediante el incremento de pH o concentración salina. En sistemas con aditivos, es posible cambiar la solubilidad de las capas de aditivo mediante modificación de la temperatura logrando la coagulación. Otro método desarrollado por Gauckler y colaboradores [100], se basa en la adición de enzimas que catalizan reacciones ácido-base dentro de la suspensión y provocan una contracción de la doble y la desestabilización del sistema [101]. Este proceso está limitado por los largos tiempos de coagulación y la baja consistencia de las piezas en verde, imposibilitando procesos de refinado, pero tiene la ventaja de una excelente distribución de los coágulos.
- Gelificación química. Se basa en la reacción de polimerización de un aditivo orgánico presente en la suspensión. La polimerización de los monómeros puede inducirse de diferentes maneras ya sea por la adición de catalizadores de reacción, cambios en la temperatura o la generación de radicales libres en el medio.
- Inmersión. Este método consiste en introducir el sustrato a recubrir en la solución deseada hasta que ésta lo recubra perfectamente, y su extracción a una velocidad constante. Así, una parte de la solución quedará adherida al sustrato en forma de película y otra pasa de nuevo a la solución. Después de obtener el recubrimiento, se debe secar y proceder a su tratamiento térmico.
- Inyección en molde. en este caso, la suspensión es depositada en un molde mediante su extrusión a través de una boquilla. Estas suspensiones suelen tener un alto contenido en sólidos y aditivos fluidificantes para poder presentar las propiedades de fluidez necesarias para rellenar correctamente el molde.

esta metodóloga está fuertemente limitada por la forma del molde ya que no permite el procesamiento de piezas con ángulos muy cerrados.

Moldeo con eliminación del disolvente

- Colaje en molde poroso. Es el método más utilizado en el conformado por moldeo de suspensiones coloidales. Consiste en el vertido de la suspensión con alto contenido en sólidos sobre un molde poroso y mediante las fuerzas capilares que se generan, se filtra y compacta el sólido. Se puede emplear para conformar piezas huecas. El colaje permite obtener microestructuras complejas como materiales función gradiente o laminados, proporcionando gran versatilidad a este método. Los principales problemas del colaje en molde poroso son la contracción que sufre la pieza durante el secado, el bajo espesor de capa procesable en piezas complejas y los largos tiempos del proceso.
- Colaje con presión. Para reducir los problemas derivados del colaje en molde poroso, se han desarrollado distintos métodos complementarios. De todos estos métodos cabe destacar el colaje con presión, el cual además de las fuerzas capilares de la filtración, somete la pieza a presión disminuyendo el tiempo de procesamiento y aumentando la densidad final de la pieza en verde. Esta metodología está ampliamente implementada en la fabricación en serie de diversas piezas. Existen grandes limitaciones en la geometría del molde debido a que las fuerzas que se aplican deben estar dirigidas de igual manera a lo largo de la pieza.
- Colaje centrifugo. En este caso, el molde gira a altas velocidades para conseguir una deposición uniforme del material mediante fuerzas centrífugas. Es un método muy utilizado para el conformado de capas debido a la gran homogeneidad de los depósitos. La principal limitación de este método es la necesidad de que los moldes sean simétricos para evitar que la fuerza se ejerza de forma desigual en distintas zonas del molde.
- Deposición electroforética. En esta técnica, el material se deposita sobre un sustrato conductor mediante la aplicación de un campo eléctrico. Al aplicarse un campo eléctrico, las partículas cargadas suspendidas en el medio migran hacia el electrodo de signo contrario, donde se depositan. La deposición electroforética es una técnica muy versátil, usada ampliamente en el procesamiento de capas. El espesor de estas capas puede ser controlado mediante las condiciones electroquímicas del proceso.

En la Tabla 1.6 se muestra un resumen de los métodos de procesamiento descritos, así como su proceso de compactación.

Tabla 1.6 Resumen de técnicas de conformado de suspensiones coloidales

Método	Técnica	Compactación del material
Conformado libre	^{§†} Colaje en cinta	Evaporación del disolvente
	^{§†} Fabricación de objetos laminados	Evaporación del disolvente
	^{§†} Estéreo-litografía	Curado por láser UV
	^{§†} Impresión de inyección de tinta	Evaporación del disolvente
	[§] Impresión 3D	Condensación química del aditivo
	[§] Robocasting	Evaporación del disolvente
Conformado por moldeo	^{§†} Coagulación física	Desestabilización de la suspensión
	^{§†} Gelificación	Reacciones de condensación.
	[†] Inmersión	Evaporación del disolvente
	[§] Inyección en molde	Filtración asistida por capilaridad
	[§] Colaje en molde poros	Filtración asistida por capilaridad
	[§] Colaje con presión	Filtración asistida por presión
	[†] Colaje centrífugo	Separación por fuerzas centrífugas
[†] Deposición electroforética	Separación asistida por campo eléctrico	

[†]Permite la obtención de capas o recubrimientos

[§]Permite obtener la obtención de estructuras en 3D

Capítulo 2. Procedimiento experimental y técnicas de caracterización

2 Procedimiento experimental y técnicas de caracterización

En este capítulo se describen los procedimientos experimentales empleados en el desarrollo de esta tesis así como las técnicas de caracterización utilizadas.

2.1 Caracterización de los polvos

A lo largo de la presente tesis se han empleado diferentes polvos metálicos y cerámicos comerciales. Estos polvos fueron caracterizados mediante las técnicas descritas a continuación.

2.1.1 Superficie específica

La superficie específica de polvos se ha determinado empleando el equipo Monosorb Surface Area de la firma Quantachrome Corporation (EEUU), modelo MS-13. Este equipo permite calcular la cantidad de nitrógeno adsorbida/desorbida sobre la superficie del sólido problema, mediante la variación de la conductividad térmica del gas durante dicho proceso. La superficie específica se calcula mediante la siguiente ecuación (ec. 2.1):

$$S_e = \frac{V_m \cdot S_0}{P} \quad (\text{ec. 2.1})$$

donde V_m es el volumen de la monocapa de nitrógeno adsorbido en cm^3 , que se calcula aplicando el modelo de isoterma desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET), S_0 es la superficie ocupada por 1 cm^3 de adsorbato, en m^2 , y P el peso de la muestra expresado en g.

2.1.2 Densidad

La densidad de los polvos se ha determinado mediante picnometría de gas (He/aire) utilizando un picnómetro MVP-1 Monosorb Multipycnometer de la compañía Quantachrome Corporation (EEUU). Conociendo la masa de polvo introducida en el picnómetro, el volumen del mismo se determina mediante la diferencia de presión ejercida por una cantidad de helio en una célula de referencia (P_1) de volumen conocido (V_R), y la presión ejercida por la misma cantidad de gas en una célula de la muestra problema (P_2) de volumen (V_C) que contienen el polvo cuyo volumen se desea determinar. El cálculo se realiza aplicando la ley de los gases ideales (ec. 2.2.):

$$V_P = (V_C - V_R) \times \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right) \quad (\text{ec. 2.2})$$

2.1.3 Tamaño de partícula

La determinación de tamaño de partícula y su distribución se llevó a cabo mediante dispersión de luz láser de bajo ángulo (*low angle laser light scattering*, LALLS) empleando un equipo Mastersizer S de Malvern Instruments Ltd (Reino Unido). Esta

técnica se basa en la relación entre el tamaño de las partículas y el ángulo de difracción que produce un flujo de partículas al atravesar un haz láser. La difracción del láser produce una serie de ondas que interactúan entre sí generando un patrón de luz-oscuridad. Debido al movimiento browniano de las partículas estos patrones sufren fluctuaciones que pueden relacionarse con el tamaño de las partículas a través de la ecuación de Stokes-Einstein (ec. 2.3)

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (\text{ec. 2.3})$$

donde $d(H)$ es el radio hidrodinámico de las partículas, k la constante de Boltzman, T la temperatura en kelvin, η la viscosidad del medio y D el coeficiente de difusión traslacional. Este equipo cuenta con un haz láser de He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) y detectores de ángulos de dispersión de $0.01 - 15^\circ$. Este equipo emplea la teoría de Fraunhofer, que constituye el modelo más simple para la determinación de partícula superior a $1 \mu\text{m}$ sin considerar las propiedades ópticas de la muestra. Los polvos de estudio, previamente dispersados, se introducen en una unidad de dispersión en la que se encuentra un disolvente que actúa como medio para llevar las partículas hacia la unidad óptica de medida.

El resultado de esta medida es una distribución de tamaño de partículas que puede ser representada tanto en número de partículas (dn) como en volumen (dv). La distribución en número, como su nombre indica, indica el número de partículas que presenta cierto valor de tamaño, mientras que la distribución en volumen indica el volumen que ocupan las partículas de cierto tamaño. La distribución de tamaños en volumen suele describir de forma más eficiente las características del polvo, ya que la cuantificación de éste se realiza a través de su volumen. De las distribuciones de tamaño se pueden obtener distintos parámetros estadísticos, siendo los más relevantes el d_{50} , d_{90} y d_{10} . El valor de d_{90} se emplea en la discusión de datos y establece el valor por encima del cual se encuentra la fracción de gruesos, mientras que el d_{10} es el tamaño por debajo del cual se encuentra la fracción de finos.

2.1.4 Diámetro BET

El diámetro BET es una medida indirecta del tamaño de partícula calculada a partir de sus propiedades morfológicas, : superficie específica (S_e) y densidad (ρ), siguiendo la ecuación 2.4 [102, 103]:

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{S_e \rho} \quad (\text{ec. 2.4})$$

Este método de determinación del tamaño de partícula presenta varias fuentes de error, entre las que destacan el factor de forma de los polvos sintetizados., ya que utiliza un algoritmo matemático que considera partículas de morfología esférica.

2.1.5 Factor de aglomeración

Medida indirecta que relaciona el diámetro BET con el tamaño medio de partícula. En el caso de partículas esféricas completamente dispersas el factor de aglomeración es 1. El factor de aglomeración se calcula a través de la ecuación 2.5 [102]:

$$F_{ag} = \frac{dv_{50}}{d_{BET}} \quad (\text{ec. 2.5})$$

2.1.6 Difracción de Rayos X

Para evaluar la oxidación de los polvos tras su estudio de estabilidad en agua, se registró su difractograma de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro de polvo Bruker D8 Advance (Alemania) con radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.540598 \text{ \AA}$). Este difractómetro incorpora un detector rápido "ojo de lince" para el registro de la radiación difractada simultánea sobre un intervalo de 3° de 2θ y un porta muestras multicarga. Las condiciones de medida y la adquisición de datos se llevaron a cabo mediante el software DIFRACplus de Bruker. Los espectros se registraron en un intervalo de 2θ comprendido entre 10° y 70° con un tamaño de paso de 0.1° . La identificación y asignación de los picos se realizó empleando las fichas ICDD (*International Centre for Diffraction Data*)

2.1.7 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para la microscopía MEB se utilizó un microscopio de emisión de campo (MEB-EC), Hitachi S-4700 (Japón), equipado con un espectrómetro de energía dispersiva de Rayos X (EDX), que tiene una resolución de 1.5 nm a 15 kV. En el caso de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) el equipo utilizado fue un microscopio Hitachi H7100 (Japón) a una tensión de 125 kV.

2.2 Caracterización de suspensiones

2.2.1 Reactividad en agua

Para establecer la reactividad en agua de los diferentes materiales utilizados en esta tesis, se prepararon suspensiones de 1 g/L en agua destilada con HTMA (hidróxido de tetrametil amonio) y ácido nítrico (HNO_3) para ajustar el pH. Tras el estudio se analizó la composición de las aguas madres mediante diversas técnicas.

2.2.1.1 Inducción de plasma acoplado (ICP)

La disolución del Ti en las suspensiones debido a la corrosión de las partículas, fue determinada mediante espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP), usando para ello un espectrómetro de ICP-MS PerkinElmer modelo Elan-6000 (EEUU). Esta técnica se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma. Los iones positivos generados en este proceso se separan en función de la relación masa-

carga y finalmente son detectados y contados con un sistema multiplicador de iones. Durante el proceso de des-excitación de los átomos neutros e iones se producen las emisiones de radiación electromagnética en la zona del ultravioleta visible. Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y por último se mide su intensidad. La resolución de este equipo es de ppm.

2.2.1.2 Fluorescencia de Rayos X por reflexión Total (TXRF)

La técnica de Fluorescencia de Rayos X por reflexión Total (TXRF) se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia de rayos X generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. Los átomos presentes en la muestra analizada son excitados de modo que los electrones de las capas internas son arrancados o promocionados a niveles de energía superiores. Los electrones de capas más externas minimizan entonces su energía para ocupar los huecos electrónicos que quedan libres, de tal forma que la energía liberada en dichas transiciones se re-emite en forma de fotones. A estas emisiones se las conoce como emisiones de fluorescencia o radiación secundaria y presentan unas energías características del átomo que las genera y una intensidad que depende directamente de la concentración de dicho átomo en la muestra. El resultado es un espectro de dispersión de energía, donde aparecen simultáneamente todas las líneas asociadas a los elementos químicos presentes. Analizando la posición de los máximos de intensidad, se identifican los elementos presentes (Análisis Cualitativo), integrando cada uno de los perfiles elementales se obtienen sus proporciones másicas y añadiendo un elemento patrón de concentración conocida se obtiene la cuantificación de dichos elementos (Análisis Cuantitativo), con una resolución de ppb.

2.2.2 Potencial zeta

Los potenciales superficiales de las partículas son difíciles de medir de forma directa, por lo que habitualmente se mide el potencial ζ . El potencial zeta determina el valor del potencial entre la capa de Stern y la capa difusa (Figura 1.2), el cual es función de la carga superficial de la partícula. Experimentalmente este valor se obtiene mediante la determinación de la movilidad electroforética de las partículas, relacionada con el potencial zeta mediante la ecuación de Henry (ec. 2.6):

$$\zeta = \frac{\eta \mu_e}{\epsilon \epsilon_0 \epsilon_s} f(k, a) \quad (\text{ec. 2.6})$$

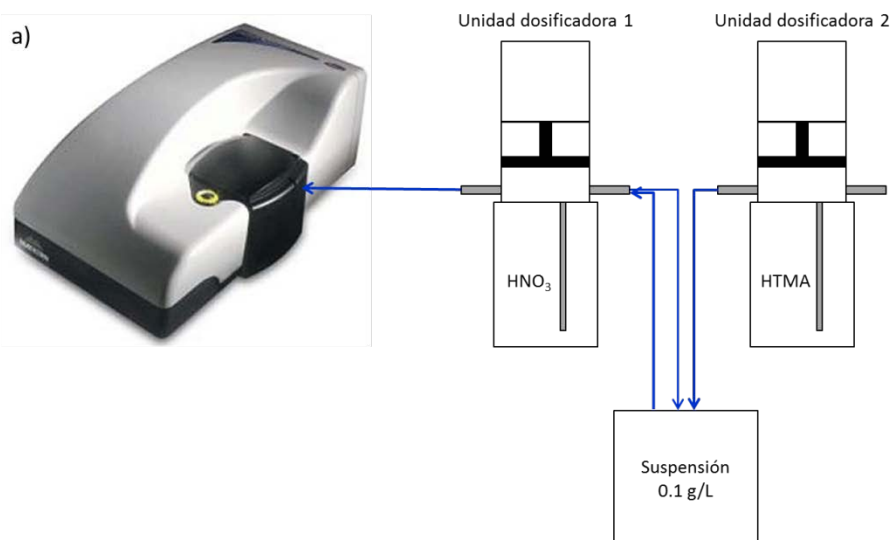
donde η es la viscosidad del medio de dispersión, μ_e la movilidad electroforética (velocidad de la partícula en el medio de dispersión), ϵ es el campo eléctrico aplicado (condicionado por la conductividad de la muestra), ϵ_0 la permitividad en el vacío, ϵ_s la permitividad en el medio de dispersión y $f(k,a)$ es un algoritmo en función de la relación entre el espesor de la doble capa y el radio de la partícula. Existen dos aproximaciones para este algoritmo: la aproximación de Smoluchowski, que considera $f(k,a)=1.5$, y se emplea en el caso de partículas grandes con espesores de

doble capa finos, y la aproximación de Hückel, que aproxima $f(k,a)$ a 1 y se aplica para partículas pequeñas con grandes espesores de doble capa.

El estudio del potencial ζ se realizó utilizando un equipo Zetasizer Nano ZS de la casa Malvern (Reino Unido) que evalúa, mediante el efecto Doppler, la velocidad de las partículas suspendidas en el medio bajo la acción de un campo eléctrico. La medida de la movilidad en el nanosizer se realiza mediante la comparación de las fluctuaciones de la intensidad de un haz láser al aplicar una corriente alterna con un haz de referencia medido al considerar solo el movimiento Browniano de las nanopartículas.

Las suspensiones para realizar las medidas se prepararon con un contenido en sólidos de 0.1 g/L. Los cambios de pH se realizaron empleando disoluciones 10^{-1} M de ácido nítrico (HNO_3) y 10^{-1} M de hidróxido de tetrametilamonio (HTMA).

A este equipo se le acopló un sistema 905 Titrand (Methrom, Suiza) para automatizar las medidas de pH y la dosificación del dispersante. De esta forma, tras conocer el comportamiento de las suspensiones en función del pH, se realizaron las curvas de potencial ζ en función del pH mediante una valoración a retroceso. Este diseño experimental surge de los problemas derivados de la inestabilidad de los polvos metálicos, a ciertos valores de pH, que al disolverse dificultan la determinación de su potencial zeta. De esta forma se parte de una suspensión estable, donde los polvos se encuentran pasivados, a la que se le modifica el pH para determinar la curva de potencial ζ . A través de este sistema también se llevaron a cabo las medidas de determinación de adsorción de aditivo en función del potencial ζ , empleando diluciones 1/10 de cada aditivo. El esquema experimental para el estudio de las curvas potencial zeta frente a pH se muestra en la Figura 2.1a, mientras que el esquema correspondiente al estudio de potencial zeta frente cantidad de aditivo se muestra en la Figura 2.1b.



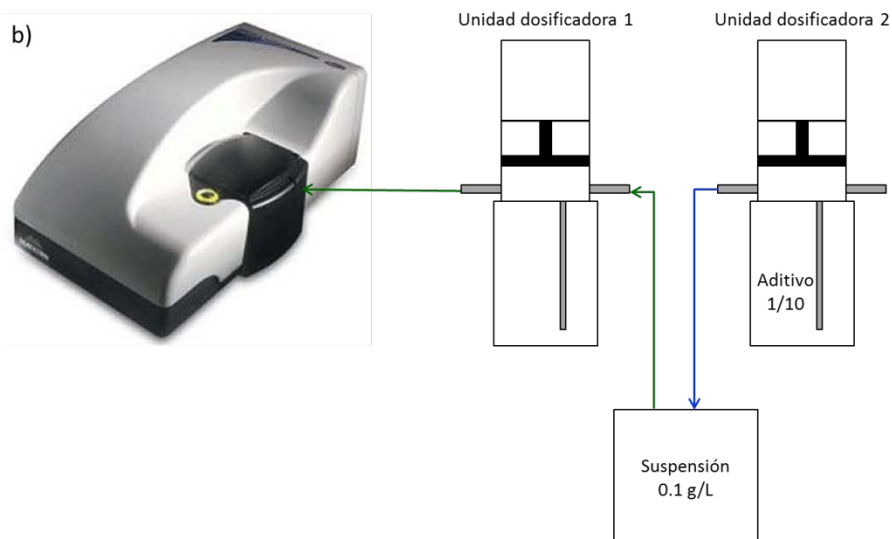


Figura 2.1 Esquema determinación del potencial zeta en función a) del pH y b) del porcentaje de aditivo.

2.2.3 Microscopio de fuerzas atómicas (AFM)

La microscopía de fuerzas atómicas (*Atomic force microscopy*, AFM) es una técnica de análisis enmarcada, junto al microscopio de efecto túnel (STM), dentro de las microscopias de barrido superficial [104]. En estas técnicas las muestras son escaneadas mediante una punta mientras que se registra la fuerza de interacción entre la punta y la muestra. La fuerza de interacción depende de la distancia entre la punta y la muestra tal y como muestra la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Fuerzas en función de la distancia punta-muestra

Distancia	$\mu\text{m} - \text{nm}$	nm	< nm	0
Fuerza observada	Magnéticas electrostáticas	van der Waals	Fuerzas químicas	Fuerzas de cohesión/fricción

El AFM está constituido por una punta unida a una micropalanca o cantiléver, un fotodiodo, un diodo láser, un piezoeléctrico y un sistema de retroalimentación electrónico. El registro de la interacción punta-muestra se realiza a través de la medida de la deflexión del cantiléver al recorrer la superficie, gracias a la reflexión del láser sobre el fotodiodo (Figura 2.2a). Las puntas de AFM pueden ser de diferentes materiales, siendo los principales el Si, B_2Si y Si_3N_4 , y se generan mediante deposición en vapor del material sobre el cantiléver. La resolución del AFM depende en gran manera del radio de la punta, cuyos valores suelen estar comprendidos entre 10-20 nm, y la morfología, siendo las más comunes la cónica y la piramidal (Figura 2.2b) [105]. Los cantiléver se generan mediante litografía o por plasma de iones en los bordes de placas o chips. Estas micropalancas están caracterizadas por su frecuencia de vibración y suelen estar recubiertas por una capa de oro u cromo para optimizar la

reflexión del láser incidente. Las morfologías más comunes para cantilevers son rectangular y triangular (Figura 2.2c). En ocasiones los fabricantes incluyen varias puntas/cantiléver en un mismo chip, con diferentes características. Durante el escaneo la punta, y por tanto el cantiléver, se ve sometida a las diferentes fuerzas de interacción, lo que provoca que el cantiléver se flexione en diferentes direcciones. La traducción de esta deflexión a una señal eléctrica se realiza empleando el conjunto láser-diodo. El láser debe ser orientado con precisión sobre la punta y el fotodiodo debe estar posicionado para captar el máximo de reflexión del láser. De esta manera, cualquier movimiento de la punta puede ser captado por el fotodiodo con gran precisión y así generar la señal eléctrica, a través del sistema electrónico para obtener una señal sinusoidal de la amplitud en el ordenador.

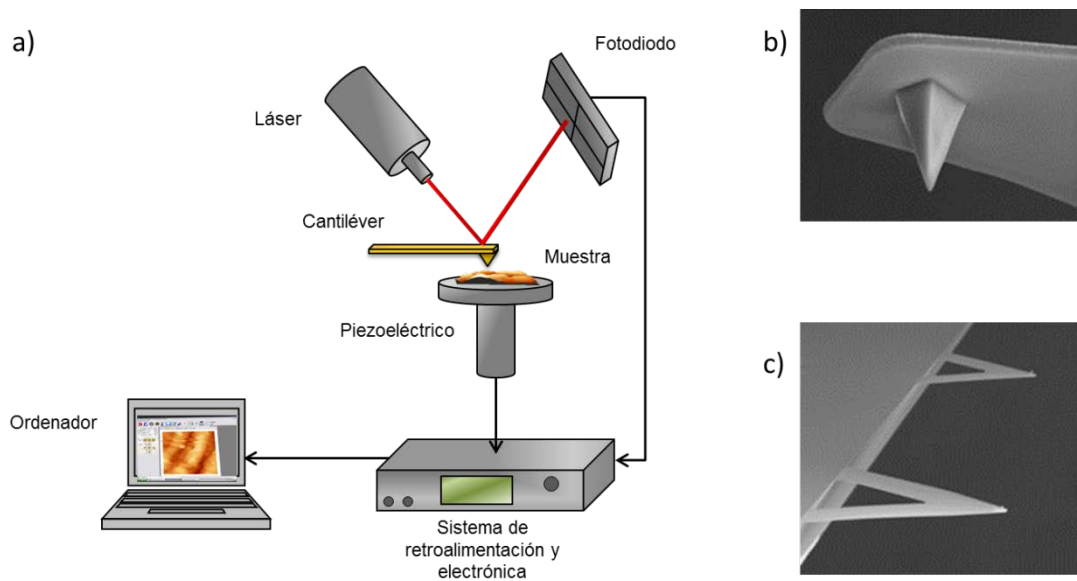


Figura 2.2 a) Esquema de los componentes del AFM, b) micrografía ejemplo de una punta triangular, c) cantiléver piramidal [105].

El movimiento de la muestra se realiza mediante un piezoeléctrico que puede moverse en las tres direcciones del espacio, y que está regulado por el sistema de retroalimentación. Las características del piezoeléctrico determinan el área máxima de barrido del AFM y la resolución vertical. Existen diversos equipos periféricos que se pueden incluir en el AFM con diferentes finalidades. El más común es la incorporación de un microscopio óptico, el cual permite orientar de forma más intuitiva el láser sobre la punta y posicionar la punta del instrumento sobre una zona específica de la muestra. Otro añadido ampliamente empleado es la celda de líquidos que permite realizar la medida de la interacción punta-muestra a través de un medio líquido. Este tipo de celda es muy interesante, ya que al realizar las medidas en medio líquido aumenta la resolución hasta el rango de los nN, y permite la monitorización de procesos de absorción de aditivos y cambios en la conformación. Existen diversos

diseños de este tipo de celdas; en esta tesis se ha empleado una celda cilíndrica acoplada a una bomba peristáltica para intercambiar el líquido de la celda sin necesidad de desmontarla, tal y como muestra el esquema de la Figura 2.3. En esta celda tan solo el cantiléver y la punta se sumergen en el medio líquido para realizar la medida.

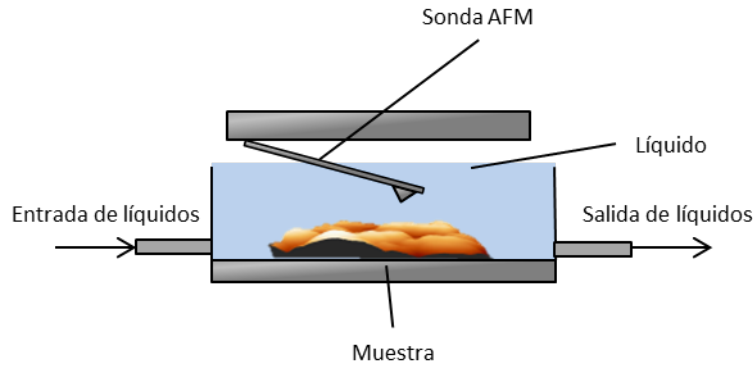


Figura 2.3 Esquema de la celda de líquidos.

En este trabajos e ha empleado un AFM Bioscope II con controlador Nanoscope V (Veeco Instruments, EEUU) operando en modo contacto “blando”. Se emplearon puntas de Si_3N_4 NP-S10 de Bruker (EEUU) con constante de elasticidad de 0.35 N/m. El piezoeléctrico de este AFM permite escanear imágenes de $10 \times 10 \mu\text{m}$ con una resolución vertical de $5 \mu\text{m}$. Para estudiar la interacción de los aditivos con las superficies de Ti(C,N) se utilizó una celda de líquidos donde se bombearon diluciones de los aditivos en concentración de 1 g/L, manteniéndose en la celda durante una hora, tras la cual se volvió a bombear agua para limpiar el aditivo no adsorbido. Se estudiaron 15 muestras de cada aditivo, en las cuales se realizaron 50 curvas de fuerzas en diferentes puntos de la cada muestra. Las curvas de fuerzas presentadas en esta tesis son el resultado de la suma de todas las curvas medidas para cada sistema.

2.2.4 Microbalanza de cristal de cuarzo

La microbalanza de cristal de cuarzo (*Quartz crystal microbalance*, QCM) es un instrumento que permite determinar la masa depositada por unidad de área mediante el efecto piezoeléctrico. El efecto piezoeléctrico es un fenómeno que sufren ciertos cristales con grupos espaciales sin centro de simetría, por el cual al ser sometidos a una presión generan una corriente eléctrica (o viceversa) de forma reversible. La QCM está constituida por un sensor de cristal de cuarzo con dos electrodos que se conecta a una unidad electrónica de retroalimentación conectada a su vez a un ordenador [106].

El sensor de cuarzo está constituido por un disco de cuarzo entre dos electrodos que pueden ser de diversa naturaleza, como oro, cromo, etc. El cristal de cuarzo se excita hasta su frecuencia de resonancia, la cual es función del grosor del cristal. Debido al efecto piezoeléctrico, esta frecuencia de vibración sufre variaciones

relacionadas con la cantidad de masa depositada sobre el cristal. El sistema electrónico permite, además de excitar el cristal, registrar el cambio de la frecuencia de vibración del cristal y la resistencia en función del tiempo. La relación de la masa depositada con el cambio de la frecuencia viene dada a través de la ecuación de Sauerbrey (ec. 2.8).

$$\Delta f = C_f \Delta m \quad C_f = \frac{2nf_0^2}{(\rho_q \mu_q)^{1/2}} \quad (\text{ec. 2.8})$$

donde Δf es la variación de la frecuencia de vibración del cristal de cuarzo en Hz, Δm es el cambio en la masa por unidad de área en g/cm^2 , C_f es el factor de sensibilidad del cristal. La QCM se puede utilizar tanto en vacío, como en aire o inmersa en un medio líquido, lo que la convierte en una técnica muy versátil.

Uno de los principales inconvenientes de la QCM es su inherente no- especificidad, debido a que la naturaleza del cristal de cuarzo no corresponde con la de los sustratos objetivos del estudio. Para solventar este problema, los sensores pueden ser modificados mediante las diversas técnicas de deposición de capas (pulverización catódica, recubrimiento por centrifugación, etc.) Las principales aplicaciones de la QCM son en la determinación del grosor de capa de en procesos de deposición, aplicaciones en biotecnología, como el estudio de interacción entre ADN y ARN, reconocimiento de ligantes o detección de virus, y estudios en interacción de surfactantes con superficies.

En este trabajo se utilizó una QCM modelo QCM200 de SRS (EEUU) que permite detecciones de masa en el orden de $\mu\text{m/cm}^2$. Los sensores de cuarzo empleados son de 2.5 cm, 5MHz y electrodos de oro. Los cristales se limpiaron con una solución limpiadora jabonosa en un baño de ultrasonidos y se pegó un disco de Ti(C,N) presinterizado a 1400°C para modificar la superficie de interacción. El cristal modificado se colocó en la sonda del QCM y se posicionó verticalmente dentro de un vaso con agua destilada en reposo. Se registró la frecuencia del cristal hasta obtener una señal estable, tras lo cual se adicionó cada aditivo al vaso, en dilución 1/10, por la parte posterior a la superficie del cristal, para evitar favorecer la interacción.

2.3 Caracterización reológica

2.3.1 Preparación de suspensiones de alto contenido en sólidos

La preparación de suspensiones concentradas de todos los materiales empleados en este trabajo se llevó a cabo de la misma manera. En primer lugar se adecua el agua destilada al pH de trabajo con HNO_3 y HTMA. Sobre el agua se añaden los diferentes dispersantes y se reajusta el pH. Esta dilución se deja en agitación mecánica (200-300 rpm) 5 minutos y se introduce el polvo de Ti(C,N), Fe o 430L en pequeñas cantidades. La adición del polvo se realiza con cuidado de que no se produzcan grumos o

burbujas, ajustando la velocidad de agitación en función del comportamiento de la suspensión.

Para optimizar el mezclado de las suspensiones, éstas fueron sometidas a un proceso de molienda de homogenización. El molino empleado es un molino de bolas, constituido por un recipiente de plástico en el que se introducen las bolas y la suspensión, en una proporción tal que el volumen de la suspensión sea un tercio del volumen del molino y que las bolas ocupen otro tercio del volumen. En función del tipo de partícula se emplearon bolas de diferente dureza: de Si_3N_4 para las suspensiones de $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ y de Nylon para las suspensiones de Fe y 430L. La elección del material de las bolas se basa en la dureza de las partículas de la suspensión, ya que las partículas de $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ son duras, mientras que el Fe y 430L pueden considerarse partículas blandas. El molino, al girar en un rodillo motorizado, provoca que las bolas golpeen la suspensión (Figura 2.4) rompiendo los aglomerados y logrando así una mayor homogeneidad.

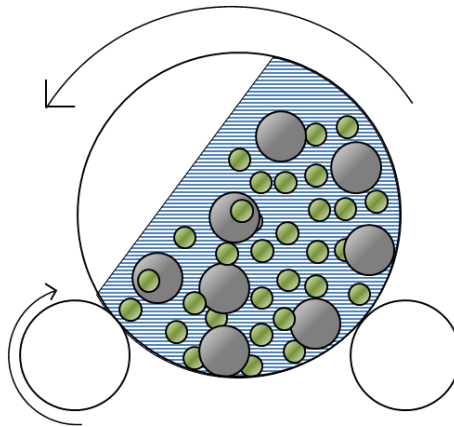


Figura 2.4 Esquema del molino de bolas. Las esferas grises representan las bolas del molino y las verdes las partículas en la suspensión.

Las suspensiones correspondientes a la mezcla de la fase metálica (Fe o 430L) con el refuerzo cerámico ($\text{Ti}(\text{C},\text{N})$), se prepararon por separado, tal y como se ha descrito. Tras la molienda se pesaron los volúmenes de cada fase necesarios para generar la suspensión mezcla, con la proporción volumétrica de matriz/refuerzo deseada, y esta nueva suspensión se mezcló en un agitador de palas durante 20 minutos para obtener una buena dispersión de las fases. Tras este tiempo, las suspensiones mezcla fueron caracterizadas y procesadas. En la Figura 2.5 se muestra un esquema del procedimiento seguido para la obtención de la suspensión mezcla.

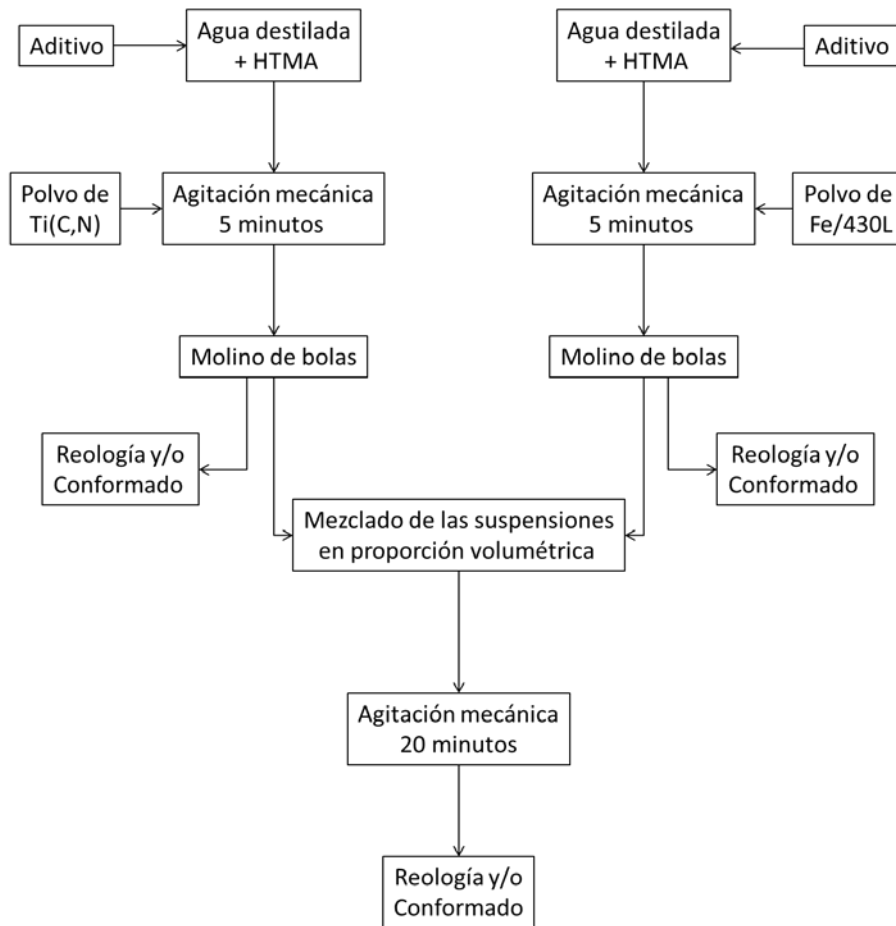


Figura 2.5 Esquema del protocolo de preparación de las suspensiones mezclas.

2.3.2 Reología

El estudio reológico de las suspensiones se llevó a cabo en un Reómetro Haake (Thermo Scientific, Alemania) modelo Mars II, el cual consta de un software específico para el diseño experimental Rheowin 4.0 Job manager y un sistema de aire a presión para controlar la presión ejercida por el reómetro. Este reómetro permite realizar medidas en modo de velocidad controlada (CR, *controlled rate*), modo esfuerzo controlado (CS, *controlled stress*), y modo de deformación controlada (CD, *controlled deformation*), además de medidas dinámicas de oscilación o en ensayos de fluencia (Creep).

A lo largo de este trabajo se realizaron dos tipos de medidas de cada muestra:

- Modo esfuerzo controlado (CS). Este tipo de medidas se llevaron a cabo aplicando un barrido de esfuerzos (τ) desde 0 Pa hasta 6 o 12 Pa, en función de la viscosidad de la muestra, en un tiempo de 180 s, seguido de otro barrido de esfuerzos hasta 0 Pa en el mismo tiempo. Este tipo de estudio permite caracterizar de forma detallada la zona de baja cizalla de la suspensión.

- Modo velocidad controlada (CR). Estas medidas se efectuaron mediante un ensayo en tres pasos. El primer paso es un incremento lineal de la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) de 0 a 1100 s^{-1} en 120 s, seguido de un tiempo de permanencia a 1100 s^{-1} durante 60 s y un último paso de descenso de la velocidad de cizalla hasta 0 s^{-1} en 120 s. Este tipo de medida permite la caracterización completa de las curvas de flujo y, en caso de que aparezca, el ciclo tixotrópico.

La reología de suspensiones concentradas está fuertemente influenciada por la microestructura que adquieren las partículas en la suspensión. Dada la dificultad de controlar estas microestructuras, para poder comparar el comportamiento reológico de dos suspensiones de forma reproducible es necesario pre-cizallarlas [109]. Por ello, en esta tesis las curvas reológicas presentadas corresponden únicamente a la zona de disminución de velocidad de cizalla. A demás, salvo que se especifique lo contrario estas curvas están constituidas por la suma de los datos obtenidos de las medidas CS y CR. Las condiciones de medida fueron:

- Temperatura constante: 23°C . El rotámetro costa de un ordenador conectado a un sistema de refrigeración para operar siempre a 23°C .
- Sensor doble cono-placa. El sensor de medida empleado para este trabajo está formado por un cono doble de Ti, con una inclinación de 2° , cuyo esquema se muestra en la Figura 2.6. Este tipo de sensor es el apropiado para determinación en el caso de suspensiones de baja viscosidad
- Ranura entre el doble cono y la placa: 0.087 m. Esta ranura se considera la posición de medida y se mantiene igual para todas las medidas.
- Volumen de muestra: 5.4 ml. El volumen de muestra es constante en todos los experimentos a fin de obtener medidas más reproducibles y permitir la comparación de resultados.

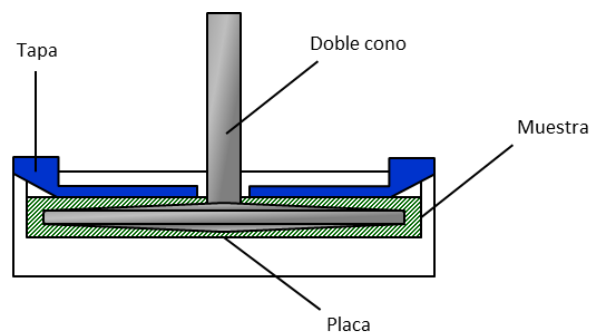


Figura 2.6 Esquema del sensor doble cono – placa empleado en este trabajo.

El tratamiento de datos y los diferentes ajustes se realizaron mediante el software Rheowin 4.0 Data manager (Thermo Scientific, Alemania).

2.4 Preparación de piezas

2.4.1 Conformado de piezas en verde

El conformado de las suspensiones se llevó a cabo mediante colaje en molde poroso. Para ello las suspensiones con alto contenido en sólidos se vertieron sobre dos tipos de moldes en función de las características morfológicas deseadas. El primer tipo se trata de un molde cilíndrico de plástico de 2 cm de diámetro, colocados sobre un molde poroso de escayola; mientras que el segundo tipo es un tubo de plástico de 1 cm de diámetro y un molde de Al_2O_3 de 5 cm de diámetro. El agua de la suspensión se elimina mediante filtración a través del yeso, dirigida por fuerzas de capilaridad. Las piezas coladas se dejaron secar al aire a temperatura ambiente durante 24 horas y se desmoldaron. En la Figura 2.7 se muestra un esquema del procesamiento por colaje en molde poroso.

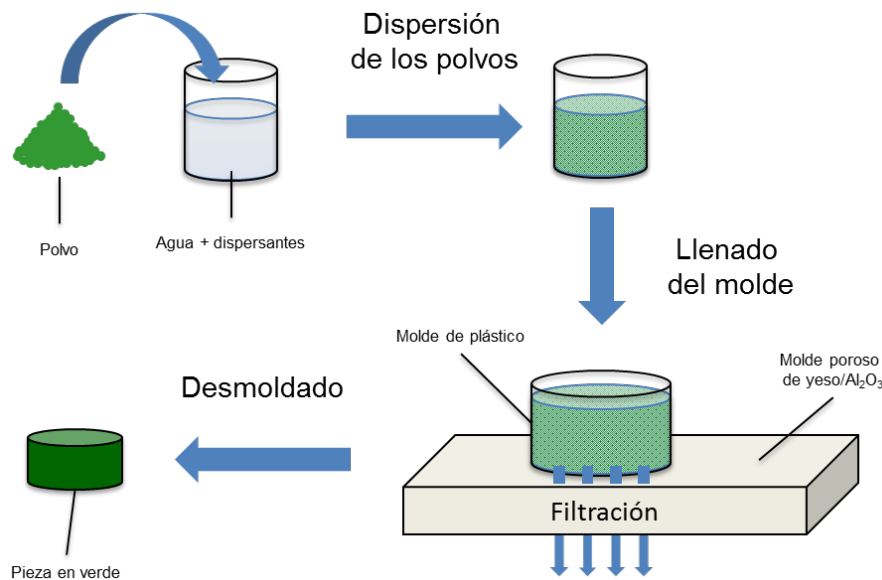


Figura 2.7 Esquema de procesamiento por colaje en molde poroso.

El conformado de los FGM se realizó utilizando un molde poroso de alúmina y un molde de plástico, al igual que el colaje de los composites monolíticos, y colocando un imán de neodimio (NdFeB) bajo el molde de Al_2O_3 , tal y como se muestra en el esquema de la Figura 2.8a. La estructura FGM se genera debido a la migración de las partículas de 430L inducida por el campo magnético. El imán se retira tras diferentes tiempos de aplicación a fin de dirigir el gradiente deseado. Tras la sinterización, la pieza se laminó para su caracterización como muestra el esquema de la Figura 2.8b.

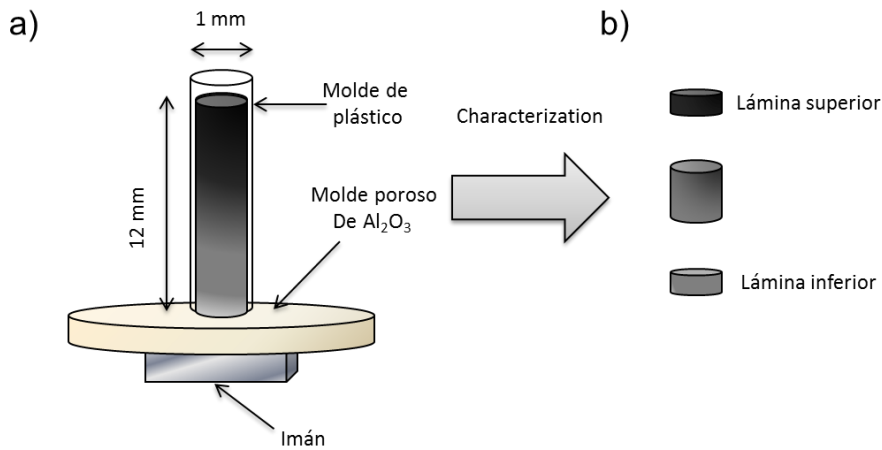


Figura 2.8 a) Esquema de la preparación del FGM y b) láminas preparadas para su caracterización.

2.4.2 Atomización

La atomización de suspensiones compuestas se empleó como paso previo al procesamiento pulvimetalúrgico. La atomización se llevó a cabo en el equipo Labplant SD-05 (Alemania), con las condiciones mostradas en la

. El atomizador tiene una boquilla o difusor por el que dispersa la suspensión en forma de aerosol con tamaño de gota controlada. Estas gotas se exponen a un flujo de aire caliente que las seca de forma instantánea, generando los gránulos. Los gránulos pasan a la cámara de secado, la cual está conectada con un ciclón que separa la fracción fina de los gránulos generados (Figura 2.9)

Tabla 2.2 Parámetros de atomización

Velocidad de flujo	1 L/h
Flujo de aire	38 m ³ /h
T ^a entrada de gases	220°C
T ^a salida de gases	110°C

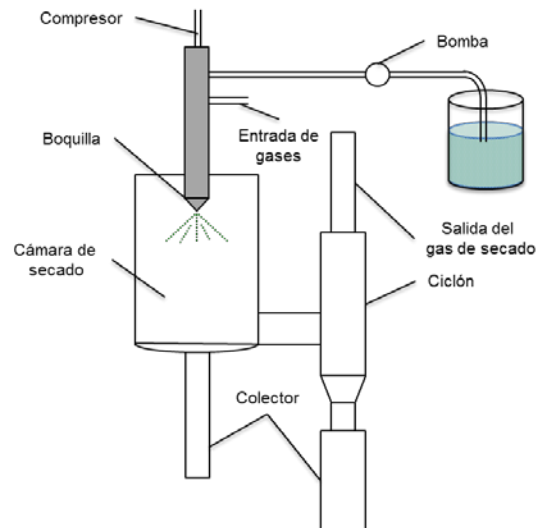


Figura 2.9 Esquema del atomizador

2.4.3 Prensado pulvimetalúrgico

La compactación de los polvos se llevó a cabo empleando una prensa uniaxial manual aplicando 750 MPa de presión durante 10 segundos, con un pistón cilíndrico de 16 mm. Todas las piezas del pistón se lubricaron con estearato de zinc para reducir el rozamiento y permitir la extracción de la muestra. El prensado de las piezas se llevó a cabo en el Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid.

2.4.4 Sinterización de las piezas metálicas y cermets

La sinterización de las muestras metálicas y cermet, tanto de matriz de Fe como de 430L, se llevó a cabo en un horno de tubo Carbolite HVT 15/50/450 (Reino Unido). Las condiciones de sinterización fueron determinadas en la tesis de P. Alvaredo en 2012 [110]. Estas condiciones son 1450 °C en vacío (10^{-5} atm) durante 1 hora, con velocidades de calentamiento/enfriamiento de 5 °C/min. La atmosfera de vacío evita la incorporación de oxígeno o carbono a los materiales durante la sinterización.

2.4.5 Sinterización Spark Plasma Sintering de las piezas cerámicas

Debido a la naturaleza de los enlaces que presenta el Ti(C,N), las temperaturas de sinterización/densificación que este material necesita son superiores a los 2300 °C [111], por lo que los hornos convencionales requieren largos tiempos de calentamiento/enfriamiento para sinterizar estos materiales. La técnica de Spark Plasma Sintering (SPS) permite sinterizar estos materiales en ciclos térmicos cortos, mediante la aplicación de pulsos eléctricos a la vez que se aplica presión. Las descargas eléctricas calientan las partículas del material por efecto Joule, debido a la transformación de la energía cinética de los electrones en calor. El calentamiento de la muestra es por tanto interno, lo que permite obtener velocidades de calentamiento muy elevadas [112-114].

El horno SPS empleado en este trabajo es un SPS-510CE, (SPS Syntex Inc., Japón), utilizando un troquel de 10 mm de diámetro. Las condiciones de trabajo fueron 1900°C con 70MPa durante 5 minutos con 100°/min de velocidad de calentamiento.

2.4.6 Densidad por inmersión en agua

La densidad de las piezas se determinó por el método de inmersión en agua, siguiendo la normativa ASTM C 373-88 [115]. Esta técnica consiste en determinar el volumen a través del empuje que sufre la muestra al introducirse en agua, permitiendo a su vez calcular la porosidad abierta (P(%)) de las muestras empleando para ello la ecuación 2.9:

$$P(\%) = \frac{M-D}{M-S} \cdot \rho_{H_2O} \cdot 100 \text{ (ec. 2.9)}$$

donde M , en g, es el peso de la muestra en seco, D el peso de la muestra saturada de agua, S el peso de la muestra sumergida en agua y ρ_{H_2O} la densidad del agua en g/cm^3 . Para evitar el deterioro de las piezas en verde, éstas fueron lacadas con vaselina en aerosol antes de su inmersión en agua.

2.4.7 Análisis químico

El análisis químico elemental de los polvos atomizados y de las piezas obtenidas mediante pulvimetalurgia se centró en la determinación del contenido de oxígeno y carbono. Para la determinación de oxígeno se empleó el equipo LECO TC-500 (EEUU), cuyo funcionamiento se basa en la fusión de las muestras y el análisis de los gases producidos. La muestra de masa conocida se introduce en un crisol de grafito, que se introduce a su vez en un horno de inducción. El oxígeno liberado durante la fusión se combina generando CO y CO_2 , y es arrastrado con un gas inerte (He) hasta un detector de infrarrojos.

La determinación de carbono en las muestras se realizó mediante el equipo LECO CS-200 (EEUU), el cual sigue un funcionamiento similar al equipo de determinación de oxígeno. En este caso la muestra se coloca en un crisol de alúmina donde se añaden catalizadores para favorecer la combustión. El crisol se introduce en un horno de inducción que combustiona la muestra. El carbono liberado forma CO que pasa a través de un catalizador para obtener CO_2 . La cantidad de carbono se determina por gasometría.

2.4.8 Análisis microestructural

El análisis microestructural de las piezas en verde se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), empleando un microscopio Hitachi TM-1000 (Japón). Las muestras de los cermetes en verde se cortaron manualmente para la observación de la superficie fresca de fractura, y determinar así la homogeneidad y grado de dispersión de las fases.

Las muestras sinterizadas se cortaron y embutieron en resina, empleando una embudidora Labopress-3 (STRUERS, Dinamarca). Las muestras embutidas se desbastaron con una lijadora GRINDER-POLISHER (Buehler, EEUU), utilizando lijas de carburo de silicio de tamaño de grano sucesivamente menor (120, 180, 320, 400, 600, 1000). Tras el desbastado, las piezas fueron pulidas con una pulidora STRUERS Dap (250rpm) empleando, en primer lugar una suspensión de alúmina de $1 \mu m$, y posteriormente de $0,3 \mu m$, hasta obtener un pulido a espejo. Tras el pulido, las microestructuras de las piezas fueron observadas mediante MEB. En el caso de las piezas sinterizadas se utilizó el microscopio T-100 ya descrito y para micrografías de mayor resolución un microscopio Philips XL-30 (Países Bajos), con filamento de Wolframio y una resolución de 2 nm . Para determinar la concentración de las fases en la microestructura se empleó el software ImageJ.

2.4.9 Dureza y tenacidad de fractura

La dureza de los cermet preparados se determinó en la escala Vickers, utilizando un durómetro Wilson Wolpert Universal Hardness DIGI-TESTOR 930 (EEUU), empleando una carga de 30 Kg durante 10 segundos, siguiendo la norma MPIF 43 [116]. El indentador es un diamante piramidal, cuyo ángulo entre las caras opuestas es de 136° de acuerdo con el estándar ISO 146 [117]. Al presionarse el indentador sobre la superficie pulida de la muestra, penetra dejando una huella cuadrangular (Figura 2.10), cuya dimensiones se relaciona con la dureza de la muestra a través de la ecuación (ec. 2.10)

$$HV30 = 1854 \cdot \frac{F}{d^2} \text{ (ec. 2.10)}$$

donde F es la es la carga aplicada en kgf y d es la diagonal media de la muestra en mm. Se realizaron 5 medidas de dureza por muestra. La tenacidad de fractura de los materiales está relacionada con la longitud de las grietas que se generan tras una indentación tipo Vickers como muestra el esquema de la Figura 2.10. Existen numerosas ecuaciones diferentes para el cálculo de la tenacidad de fractura en función de la longitud de las grietas, siendo la ecuación de Shetty (eq 2.11) la empleada en este trabajo [118]:

$$K_{IC} = 0.0889 \left(\frac{HvP}{4l} \right)^{1/2} \text{ (eq 2.11)}$$

donde Hv es la dureza Vickers en GPa, P es la carga de la indentación y l es la longitud de las grietas. La longitud de las grietas se determinó a partir de imágenes de microscopía óptica de luz reflejada modelo AxioPhot (Zeiss, Alemania).

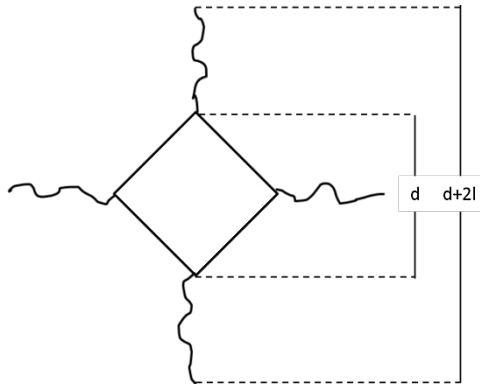


Figura 2.10 Esquema de la huella de indentación y la propagación de las grietas.

Capítulo 3. Refuerzo cerámico Ti(C,N)

3 Refuerzo cerámico Ti(C,N)

3.1 Caracterización de los polvos de Ti(C,N)

El carbonitruro de titanio Ti(C,N) utilizado en el presente trabajo corresponde a un polvo comercial Ti(C,N) Grado C de la casa H.C. Starck GmbH compuesto por Nitruro de Titanio (TiN) y Carburo de Titanio (TiC), en una proporción del 50/50 en volumen y cuya composición, dada por la casa comercial, se muestra en la Tabla 3.1. Con el fin de conocer sus propiedades en el momento de la experimentación, este polvo fue caracterizado mediante las técnicas descritas en el capítulo anterior. Los resultados de dicha caracterización se presentan en la Tabla 3.2: superficie específica (Se), densidad del polvo medida (ρ), tamaño medio de la medida de distribución de tamaño de partícula en suspensión (dv_{50}), diámetro BET (d_{BET}) y el factor de aglomeración (F_{ag}).

Tabla 3.1 Composición del polvo de Ti(C,N)

	Carbono	Nitrógeno	Oxígeno
Composición (%)	>99.8min	0.004	<0.005

Tabla 3.2 Características Morfológicas del polvo de Ti(C,N)

Polvo	Se (m²/g) ± 0.1	ρ (g/cm³) ± 0.01	Tamaño (μm)		
			dv50	d_{BET}	F_{ag}
Ti(C,N)	3.0	5.10	2.1	0.4	5.25

La Figura 3.1 muestra la distribución de tamaños de partícula del Ti(C,N) en volumen (a) y en número (b), obtenida mediante difracción dinámica de luz. El Ti(C,N) presenta tamaños entre 0.2 μ m y 8 μ m en volumen. Mientras que el valor del dv_{50} es de 2.1 μ m, el 20% de las partículas poseen tamaños inferiores a la micra. Si estudiamos la distribución de tamaños en número, se observa que el dn_{50} es de 0.44 y que el 90% de las partículas tienen tamaños inferiores a la micra. Esta diferencia entre la distribución de tamaños en número y volumen denota que en el polvo de Ti(C,N) existen dos granulometrías diferentes en las que la mayoría de las partículas poseen tamaños submicrónicos. Solo un 10% de partículas en número tiene tamaño micrónico, pero representan un 80% del volumen de polvo. Durante el empaquetamiento, la fracción de finos de las partículas de Ti(C,N) va a tener un papel relevante ya que permitirá alcanzar mayores densidades en verde al colocarse entre los huecos de las partículas de mayor tamaño.

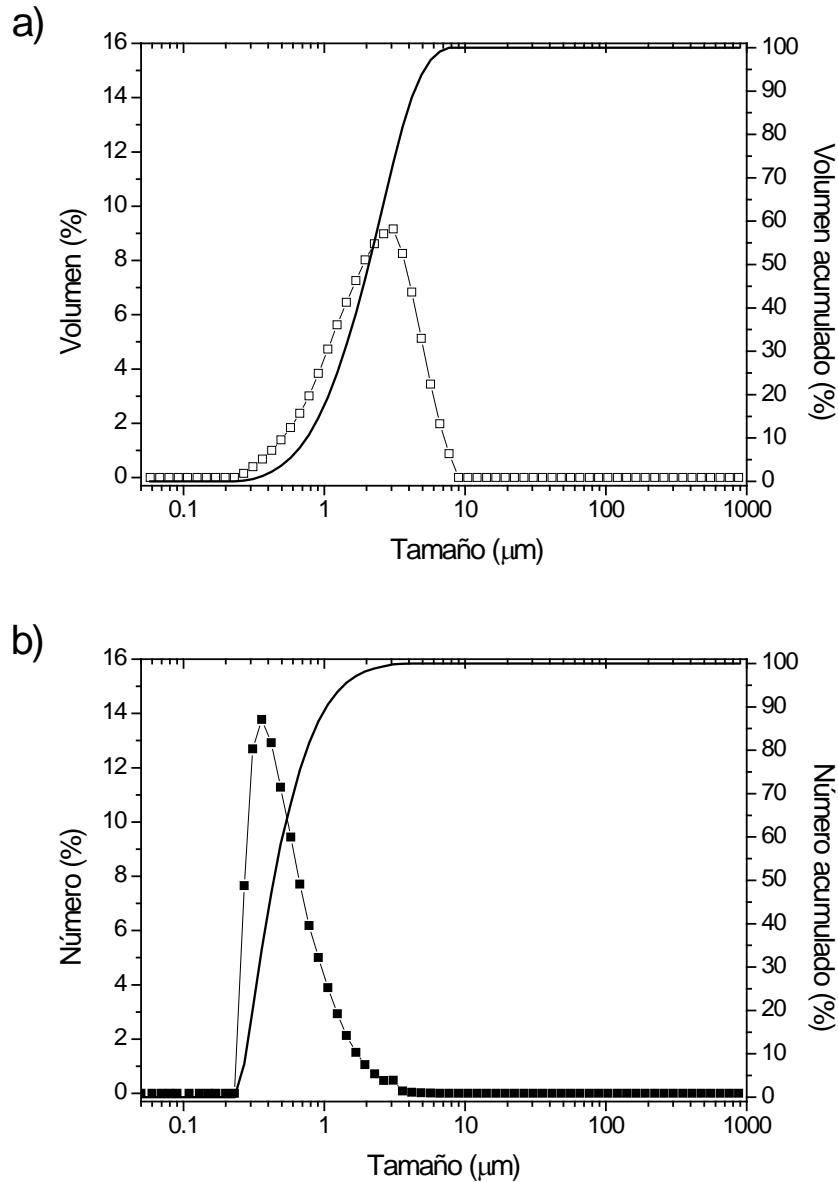


Figura 3.1 Distribución del tamaño de partículas de Ti(C,N) en a) volumen y b) número

La Figura 3.2 muestra la micrografía MEB del polvo, tal y como lo suministra el fabricante. En ella se puede observar una morfología con caras irregulares y angulosas, y puede verificarse la presencia de la fracción de finos observada en la distribución de tamaños. Estas características morfológicas son propias de granulometrías de polvos preparados por molturación mecánica. Los tamaños de partícula calculados mediante la aproximación BET (ec. 2.4) no coinciden con los observados en la micrografía y se encuentran por debajo de los tamaños experimentales obtenidos por difracción dinámica de luz. Esta diferencia se debe al alto factor de forma de los polvos, ya que en el cálculo BET la morfología del polvo se aproxima a una esfera [103].

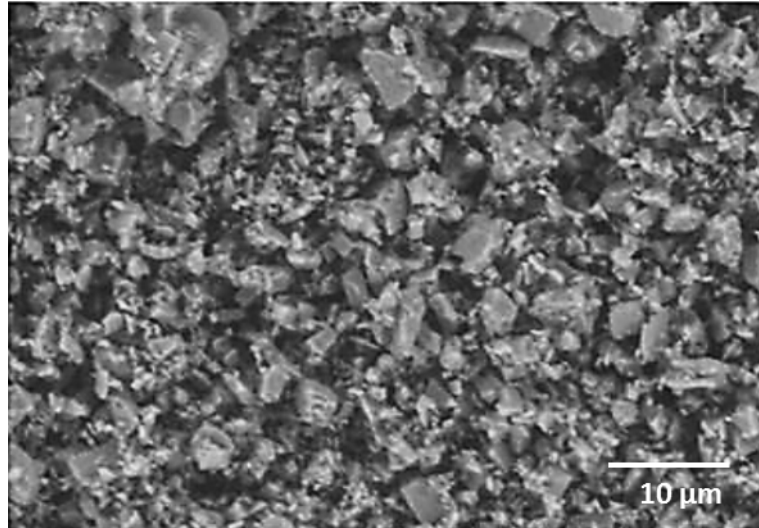


Figura 3.2 Micrografía MEB del polvo de Ti(C,N)

3.2 Estabilidad frente a la oxidación de las suspensiones de Ti(C,N)

Al suspender las partículas de composición no-oxidica en agua se producen distintas reacciones de hidratación, ácido/base y oxidación, que provocan la aparición de diferentes especies en su superficie, como grupos hidroxilos u óxidos. Estas reacciones, y por tanto las especies formadas, dependerán principalmente del pH y del tiempo de reacción (junto con otros parámetros como la temperatura). Para estudiar la reactividad del polvo de Ti(C,N) en medio acuoso se prepararon suspensiones con una concentración de polvo de 1 g/L a distintos pH, ajustándose el pH con HNO₃ y HTMA. Se llevó a cabo un seguimiento de la evolución del pH con el tiempo durante 15 días, cuyos resultados se muestran en la Figura 3.3.

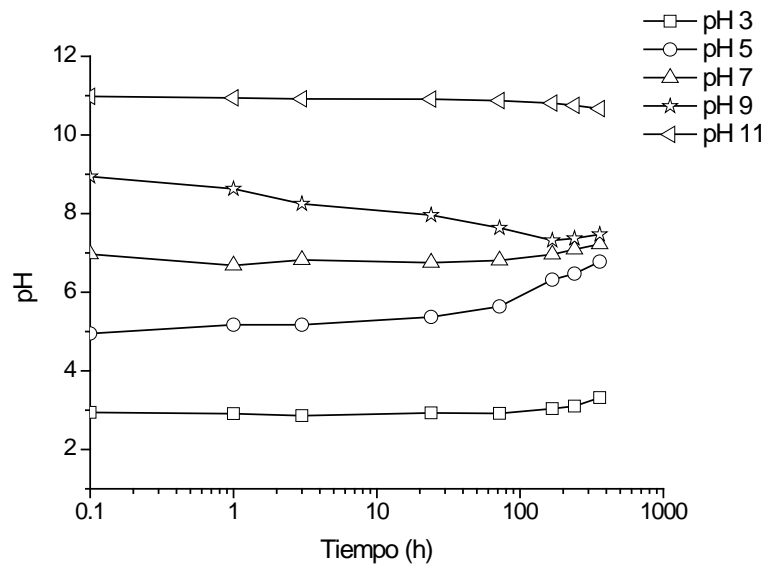


Figura 3.3 Variación del pH en función del tiempo para suspensiones de Ti(C,N)

Como se aprecia en la figura, las suspensiones de Ti(C,N) presentan una baja reactividad con el medio acuoso hasta aproximadamente 100 horas. A partir de entonces se observa que la suspensión preparada a pH 3 sufre un leve incremento de pH, mientras que las preparadas a pH 5, 7 y 9 tienden hacia valores próximos a pH 7. En el caso de la suspensión preparada a pH 11 se aprecia una alta estabilidad en los valores de pH a lo largo del tiempo estudiado (tan solo disminuye medio punto tras 350 horas). A la vista de los datos podemos establecer que las suspensiones de Ti(C,N) presentan una baja reactividad con el medio acuoso, relacionada con la formación de una capa de pasivación de TiO_2 que protege la superficie. Además puede afirmarse que a pH alcalinos, valores entorno a pH 11, la reactividad es aún menor.

Tras el estudio de la evolución del pH, las suspensiones fueron filtradas y se analizaron tanto los sobrenadantes como el polvo obtenido. Las aguas de filtrados se analizaron mediante espectroscopia de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) con el fin de determinar la cantidad de $Ti(II)_{aq}$ presente en el medio. La oxidación de la superficie podría forzar el desprendimiento de nanopartículas de TiO_2 que pasarían el filtro empleado y podrían ser detectadas por el ICP. En todos los casos, los análisis de ICP mostraron que la concentración de $Ti(II)_{aq}$ estaba por debajo de los límites de detección del equipo (0.010 mg/L), incluido a pH ácido, por lo que puede suponerse que no en ningún caso hay disolución del polvo de Ti(C,N). Estos resultados están en consonancia con la elevada estabilidad de los compuestos de Ti en agua debido a la formación de óxido en superficie [119].

Adicionalmente, los polvos filtrados se analizaron mediante difracción de rayos X (DRX) para determinar las posibles variaciones de su estructura cristalina en función de su reactividad con el medio. Los difractogramas obtenidos para los polvos de Ti(C,N) están representados en la Figura 3.4. Los difractogramas corresponden a las reflexiones principales del $Ti(C_{0.5},N_{0.5})$ y corroboran que no hay una degradación masiva del polvo, al no observarse presencia de TiO_2 , ni otras especies oxidadas.

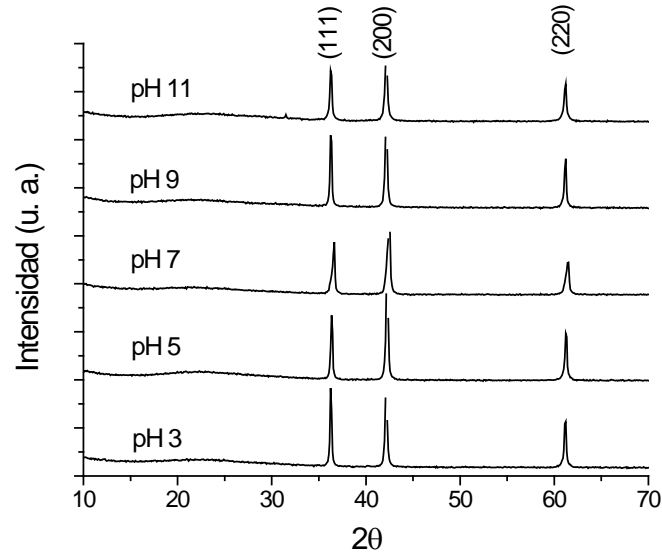


Figura 3.4 Difractograma de los polvos de Ti (C, N) tratados a diferente pH (ICDD nº 03-89-4203)

Los resultados obtenidos confirman que la reactividad del Ti(C,N) en medio acuoso en el rango de pH estudiado afecta solamente a la superficie del polvo, y sus consecuencias no se detectan en el DRX. Las especies superficiales formadas son estables, y por tanto la superficie del polvo se pasiva, evitando la oxidación y el deterioro total de la partícula, lo que permitirá formular suspensiones con alta estabilidad química a pH alcalino ($10 < \text{pH} < 11$).

3.3 Caracterización superficial de las partículas de Ti(C,N) en suspensión en medio acuoso

La estabilidad coloidal de las suspensiones de Ti(C,N) puede establecerse mediante el estudio del potencial zeta de los polvos en el medio. El estudio del valor de la carga superficial de las partículas en función del pH proporciona además información adicional al estudio de la reactividad superficial, ya que el valor del potencial zeta lo determinan las especies superficiales que se forman y reaccionan con el medio líquido. Como se ha explicado anteriormente estas especies se generan debido a diferentes reacciones ácido-base que se dan en la superficie (ecuaciones 1.22 a 1.29 en la introducción).

Las suspensiones estudiadas se prepararon a una concentración de 0.1 g/L de Ti(C,N) en KCl 10^{-2} M, utilizando HNO₃ y HTMA como agentes modificadores del pH. La Figura 3.5 muestra la variación del valor del potencial zeta en función del pH para las suspensiones de Ti(C,N), incluyendo las especies superficiales predominantes que se forman. En la Figura 3.5 se ha incluido la curva del TiO₂ a fin de comparar ambas superficies, ya que como se viene indicando, las reacciones superficiales de estos polvos generan un recubrimiento parcial de óxido en sus superficies.

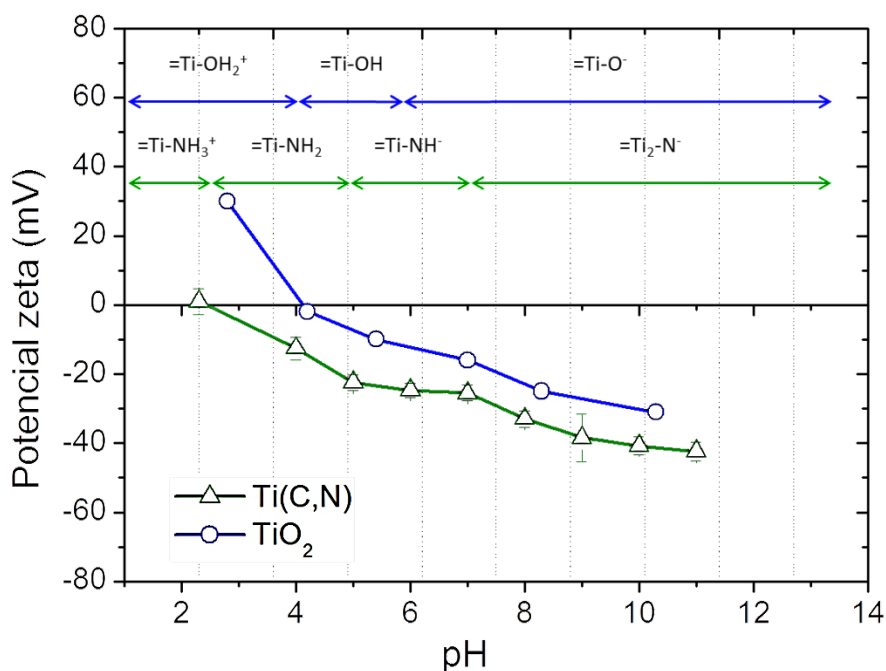


Figura 3.5 Potencial zeta de suspensiones de Ti(C,N) y TiO₂ en función del pH y especies superficiales predominantes de Ti(C,N)

Como se observa en la figura, el Ti(C,N) presenta mayor carga (en términos absolutos) que el TiO₂ en todo el rango de pH, y un punto isoeléctrico (PIE) de 2.4 frente al 4.1 del TiO₂, por lo que se carga negativamente a menores valores de pH. El valor de PIE del Ti(C,N) está situado entre los puntos isoeléctricos del TiC y TiN, reportados en la bibliografía, que varían entre 2 y 5 [76, 77, 79, 87]. El comportamiento de la curva de potencial zeta con el pH muestra dos regiones donde la carga superficial se estabiliza, entre pH 5 - 7 y pH 10 - 11, que coinciden con los resultados observados en el estudio de reactividad en medio acuoso (Figura 3.3), y que según la bibliografía consultada (ecs. 1.22 – 1.29 y tabla 1.5) corresponden con el predominio de especies superficiales [Ti-OH] y [Ti-NH]; y [TiO], [Ti₂-NH] y [Ti₂-N], respectivamente. Este tipo de comportamiento es propio de suspensiones estables de polvos que no sufren disolución en el medio. La mayor carga neta que adquieren las partículas de Ti(C,N) es de -42 mV, y se alcanza a pH 11. Este valor es suficiente como para poder formular suspensiones coloidales de Ti(C,N) estabilizadas mediante un mecanismo de repulsión electrostática.

Teniendo en cuenta las reacciones superficiales (ecs. 1.22 – 1.29 y tabla 1.5), los equilibrios ácido-base y el valor del potencial zeta del Ti(C,N) en agua, se pueden establecer las especies superficiales predominantes en función del pH en medio acuoso, tal y como muestra en la Figura 3.5. A valores por encima del punto isoeléctrico (pH < 2.3) la superficie se encuentra cargada positivamente por la adsorción

de protones dando lugar a Ti-OH_2^+ y Ti-NH_3^+ . Al aumentar el pH, la superficie se va desprotonando, y como los grupos alcoholes son más ácidos que los amino, se forma primero Ti-O^- y Ti-NH_2 por lo que el Ti(C,N) se carga lentamente. Al aumentar el pH por encima de 7, empieza a haber mayor cantidad de grupos hidroxilo en el medio que rápidamente desprotonan los alcoholes y el primer protón de los grupos amino, generándose las especies Ti-OH_2^+ y Ti-NH_2^- . A partir de pH 9 la carga sigue aumentando lentamente por la pérdida de los últimos protones de los grupos amino. Finalmente a pH 10-11 los huecos negativos en superficie están representados en los grupos hidroxilo y amino totalmente desprotonados: $[\text{Ti-O}^-]$ y $[\text{Ti}_2\text{-N}^-]$.

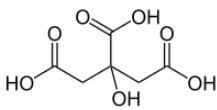
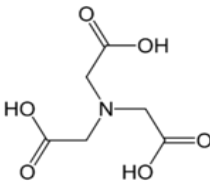
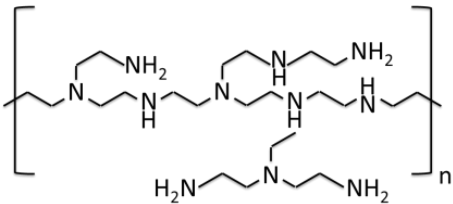
3.4 Estudio de la modificación superficial de la partículas de Ti(C,N) para la preparación de suspensiones estables

El procesamiento coloidal permite obtener materiales usando para ello la formulación de suspensiones concentradas o de alto contenido en sólidos. En estas suspensiones concentradas, al aumentar el volumen que ocupan las partículas en el medio, la distancia entre ellas se reduce, por lo que los fenómenos de interacción partícula-partícula aumentan considerablemente. En estos casos las fuerzas electrostáticas pueden no ser suficientes para estabilizar las suspensiones, por lo que es necesario desarrollar otro tipo de fuerzas estabilizantes o de interacción repulsiva en la suspensión. Estas fuerzas se generan a partir de la incorporación de aditivos, que se fijan a la superficie de las partículas, modificando sus propiedades superficiales y el comportamiento reológico de la suspensión. Los aditivos adsorbidos en la superficie generan barreras estéricas o físicas y, en función de su naturaleza y conformación, pueden además generar repulsión electrostática, como se explica en la introducción. Como se ha mostrado en la sección 1.3.3.5 de la introducción (Tabla 1.6), la mayoría de los aditivos descritos en la bibliografía para la estabilización de superficies de TiC, TiN y Ti(C,N) son acrilatos o surfactantes (PMMA, PAA, OA, DC), cuyos grupos funcionales son del tipo carboxílico ($-\text{COO}^-$). Sin embargo otros autores como Zhang y colaboradores [79, 80] y Collier y colaboradores [84], apuestan por la utilización de aditivos con grupos amino ($-\text{NH}_x$) del tipo polietilamina (PEI) para estabilizar este tipo de superficies en suspensión.

Por tanto, para este trabajo se seleccionaron cuatro aditivos: dos ácidos carboxílicos y dos aminos (Tabla 3.3). La selección de estos aditivos corresponde a dos criterios de estudio. El primero de ellos, es el estudio comparativo de la afinidad de los dos grupos funcionales descritos en la bibliografía para dispersar este tipo de polvos, así como la influencia de su ionización (COO^- y NH_x^+). El segundo criterio, es el efecto que tiene sobre el empaquetamiento del polvo, el volumen de exclusión de agua producido alrededor de las partículas por los aditivos utilizados, debido a la ionización y longitud de sus cadenas. En este sentido al trabajar a pH 11, se han escogido como estabilizantes aniónicos dos moléculas orgánicas (ácido cítrico, CIT, y ácido

nitrilotriacético, NTA) con bajo peso molecular, a fin de restringir el volumen de exclusión de agua, y favorecer el empaquetamiento de las partículas. Se ha evitado el uso del ácido poliacrílico (PAA); ya que con polímeros de este tipo, a pH 11, se esperaría un alto grado de ionización que aumentaría el volumen de exclusión de agua, lo que afectaría negativamente al empaquetamiento. Como estabilizante catiónico se han seleccionado dos polietilenaminas (PEI-s y PEI-L) con distinto peso molecular, para poder establecer el efecto de la longitud de la cadena y su ionización, en la conformación que adopta el aditivo al adsorberse en la superficie de la partícula.

Tabla 3.3 Aditivos estudiados para la estabilización de suspensiones concentradas

Nombre	Ácido Cítrico	Ácido Nitrilotriacético	Polietilenamina	
Acrónimo	CIT	NTA	PEI-s	PEI-L
M _w (g/mol)	192.13	191.14	1800	>25000
Formula				

3.4.1 Reología de las suspensiones de Ti(C,N)

En el procesamiento coloidal de las suspensiones, la reología es un parámetro de gran relevancia ya que determina, tanto la estabilidad de una suspensión como la viabilidad de su conformado. Este tipo de medida considera desde un punto de vista macroscópico todas las interacciones entre partículas que tienen lugar al mismo tiempo en la suspensión, por lo que proporciona información muy detallada de la estabilidad de las suspensiones, amplificando el efecto de todos los factores/parámetros que intervienen. El estudio del potencial zeta determina un rango de estabilidad (en función del pH o de la cantidad de aditivo utilizado) en relación a la interacción partícula-líquido. Pero en el caso de suspensiones con alto contenido en sólidos, las medidas de potencial zeta son insuficientes para describir el estado del sistema, puesto que no tienen en cuenta el efecto del solapamiento de las dobles capas o aditivos, ni la morfología de las partículas, es decir las interacciones partícula-partícula en el medio líquido.

Para preparar suspensiones concentradas, y adecuar la suspensión mediante procesos de homogenización y dispersión, es necesario conocer las condiciones

puntuales de estabilidad del sistema mediante estudios reológicos; ya que además hay que considerar que en un proceso de dispersión efectivo, como es la molienda, se rompen los agregados formados en el polvo seco o en el seno de la suspensión, y se crean nuevas superficies sobre las que se adsorben los aditivos estabilizantes, que impiden la re-organización de los aglomerados, una vez finalizado el proceso de dispersión.

En el caso del Ti(C,N), en primer lugar se prepararon suspensiones del 45% en volumen de sólidos en agua a pH 11 y se llevó a cabo un estudio de molienda. Se estudió el efecto en la reología de la suspensión del tiempo de molienda, realizando medidas a los 30, 60 y 120 minutos de molienda. En la Figura 3.6 se muestra la variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla para los tres tiempos de molienda.

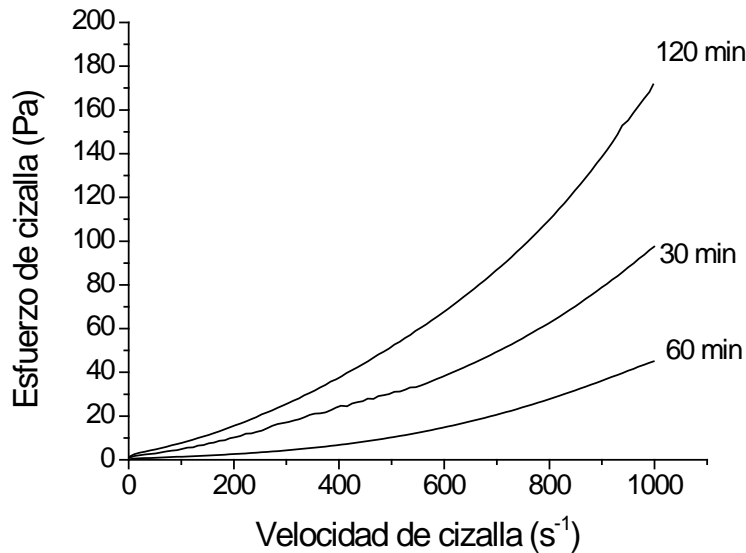
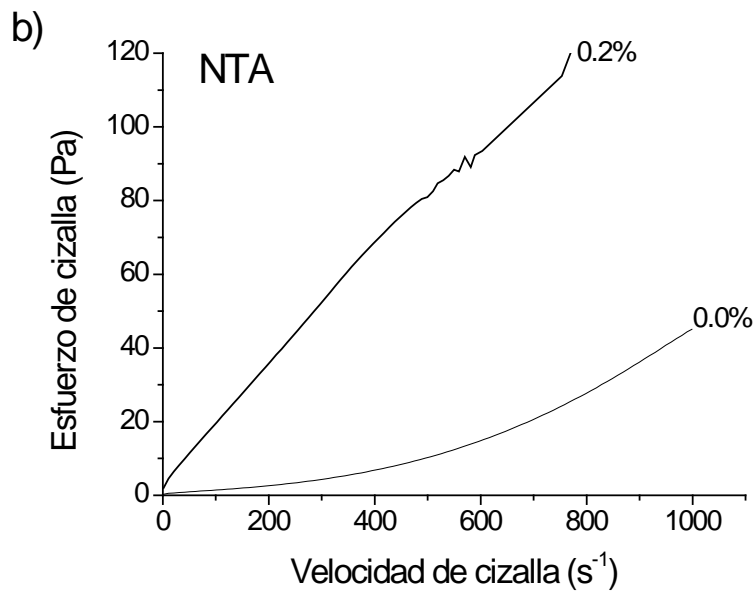
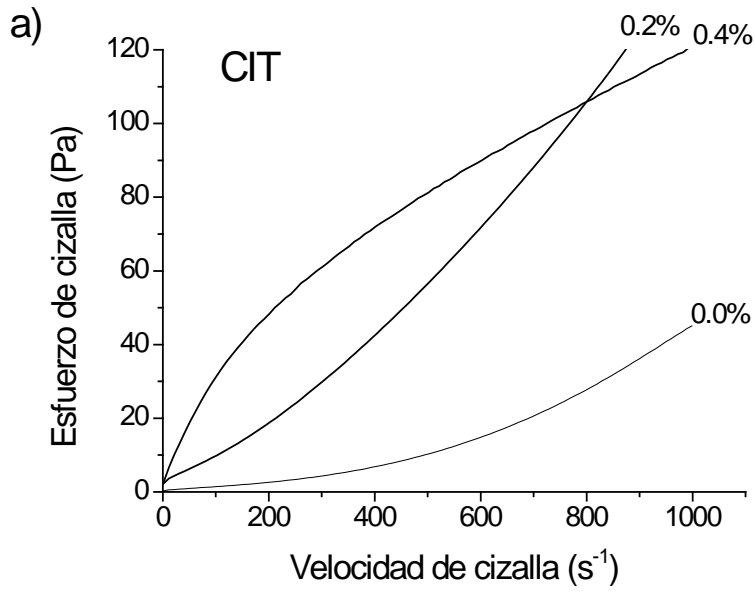


Figura 3.6 Curvas de flujo en función del tiempo de molienda de suspensiones de Ti(C,N)

Como se puede observar en la gráfica, todas las suspensiones presentan un comportamiento dilatante, menos acusado para 60 minutos de molienda. Este comportamiento dilatante se debe a la morfología del polvo, ya que las aristas de las partículas impiden el flujo a altas velocidades de cizalla, debido a la fricción que se produce entre ellas. La viscosidad de las suspensiones varía con el tiempo de molienda, siendo menor para 30 y 60 minutos de molienda, especialmente a altos valores de cizalla. Un menor valor de viscosidad implica una distribución más homogénea de las partículas en la suspensión y una mejor estabilidad.

Tras establecer las condiciones óptimas de molienda se llevó a cabo un estudio reológico en función de los aditivos. Para evaluar la cantidad óptima de cada aditivo, se prepararon las suspensiones de Ti(C,N) con un contenido en sólidos del 45% en volumen a pH 11, con cantidades crecientes de cada aditivo hasta que la medida

reológica fuera viable. En la Figura 3.7 se muestra el resultado de este estudio para cada aditivo, incluyendo en cada caso la curva de flujo de la suspensión de Ti(C,N) sin aditivo.



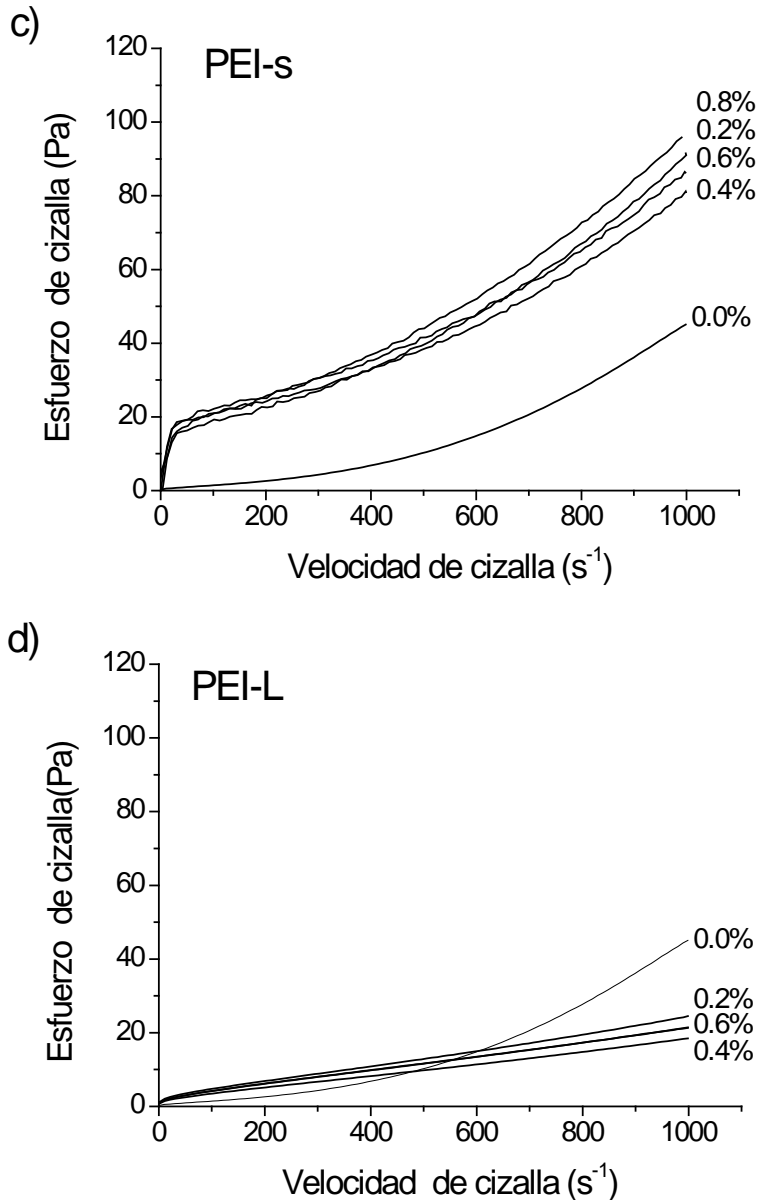


Figura 3.7 Curvas de flujo de suspensiones de Ti(C,N) con a) CIT, b) NTA, c) PEI-s y d) PEI-L

Como se puede observar en la Figura 3.7a, la adición de 0.2% de CIT a la suspensión provoca un aumento de la viscosidad de la suspensión, manteniendo su comportamiento dilatante. Sin embargo al aumentar la cantidad de CIT a 0.4%, el comportamiento de la suspensión cambia a pseudoplástica, mientras que aumenta de nuevo la viscosidad, especialmente para valores de velocidad de cizalla $< 100 \text{ s}^{-1}$. Estos cambios en la viscosidad, y en el comportamiento a flujo de las suspensiones, ponen de manifiesto la interacción entre el CIT y el Ti(C,N). La adsorción de CIT en la superficie provoca un cambio en el hábito de flujo de la suspensión de dilatante a pseudoplástica, pero no logra hacer disminuir la viscosidad. A la vista de los resultados, se seleccionó 0.2% en peso de CIT para el estudio superficial de las dispersiones de Ti(C,N). Con la adición de un 0.2% en peso de CIT los valores de viscosidad para 100 s^{-1} ($\eta_{100\text{s}^{-1}}$) son inferiores a 100 mPa s , lo que hace a priori que la suspensión sea apta para su procesamiento por filtración.

De una forma similar a lo que ocurre con el CIT, la adición de NTA (Figura 3.7b) reduce la dilatancia de la suspensión, pero a expensas de incrementar desmesuradamente la viscosidad ($\eta_{100s^{-1}} > 200$ mPa s). En este caso, la adición de mayores cantidades de NTA no mejora la reología, por lo que se seleccionó la adición de un 0.2% en peso de NTA para el estudio superficial de las dispersiones de Ti(C,N). Por otra parte, el comportamiento reológico de esta suspensión descarta a priori el NTA como estabilizante para el procesamiento de suspensiones de Ti(C,N) por filtración.

En el caso del PEI-s, al adicionarse el dispersante la suspensión se vuelve pseudoplástica a valores bajos de cizalla, pero la dilatancia prevalece a valores altos (Figura 3.7c). Esta transición pseudoplástica-dilatante del comportamiento a flujo de la suspensión suele estar asociado a la formación de cúmulos de partículas por acción de la alta cizalla, y es propio de partículas con alta superficie específica y factor de forma. El aditivo no es del todo efectivo, ni siquiera para bajos valores de cizalla, donde el comportamiento de la suspensión es pseudoplástico, pero la viscosidad de la suspensión es elevada ($\eta_{100s^{-1}} = 200$ mPa s) al igual que ocurría con el NTA. Sin embargo, en este caso, al aumentar la cantidad de aditivo, la viscosidad de las suspensiones varía, obteniéndose el mínimo de viscosidad para 0.4% en peso. Por ello, ésta ha sido la cantidad de PEI-s seleccionada para los estudios superficiales de las dispersiones de Ti(C,N), si bien el procesamiento por filtración se verá seriamente limitado por la elevada viscosidad de la suspensión.

Por último, la Figura 3.7d muestra el efecto de la adición de PEI-L en la reología de las suspensiones de Ti(C,N). Su incorporación a las suspensiones cambia el comportamiento a flujo de dilatante a pseudoplástico, y si bien hace aumentar la viscosidad a bajas velocidades de cizalla, el valor alcanzado es todavía suficientemente bajo ($\eta_{100s^{-1}} < 100$ mPa s) para considerar que la suspensión puede ser procesada con éxito por filtración. Al igual que para el PEI-s, el valor mínimo de viscosidad se obtiene con la adición de 0.4% en peso de PEI-L, por lo que ésta será la cantidad de aditivo considerada en el estudio superficial de la dispersión de Ti(C,N).

Para un estudio comparativo entre los cuatro aditivos, en la Figura 3.8 se han representado las curvas de viscosidad frente a velocidad de cizalla, en escala logarítmica, de cada uno de los cuatro aditivos en su cantidad óptima seleccionada. Al igual que el resto de curvas de reología presentadas en esta tesis, estas curvas están formadas por la suma de los datos obtenidos a velocidades de cizalla bajas, en modo de tensión controlada (CS), y a velocidades de cizalla altas, en modo de velocidad controlada (CR).

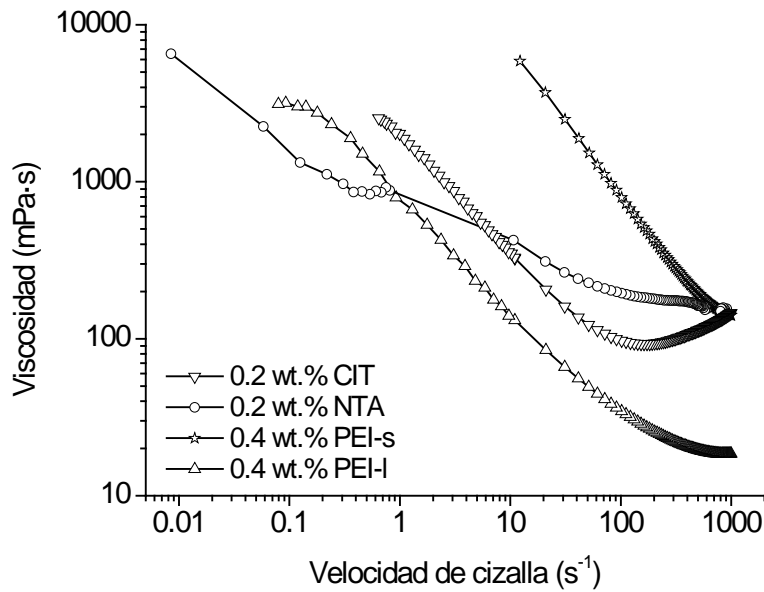


Figura 3.8 Comparación de las curvas de flujo de suspensiones de Ti(C,N) con la cantidad óptima de cada aditivo

Para un mejor análisis de los datos, se llevó a cabo el ajuste de las curvas de flujo de la Figura 3.8 al modelo de Cross (sección 1.3.4.2 de la introducción) que define los valores de la viscosidad en reposo η_0 y viscosidad infinita η_∞ en cada uno de los extremos de las curvas. En la Tabla 3.4 se muestran los resultados de dichos ajustes, junto con el valor experimental de la viscosidad registrada a una cizalla de 100 s^{-1} .

Tabla 3.4 Parámetros reológicos de las suspensiones de Ti(C,N) con los diferentes aditivos

	CIT	NTA	PEI-s	PEI-L
τ_0 (Pa)	-	-	18.8	0.5
η_0 (Pa·s)	4.97	1.79	2.57	3.88
$\eta_{100\text{s}^{-1}}$ (mPa·s)	97	195	206	34.5
η_∞ (mPa·s)	111	161	73	68

Las suspensiones con CIT y NTA no presentan valores de τ_0 , debido a su fuerte comportamiento dilatante. Como cabría esperar a partir de las curvas de flujo, el valor

de τ_0 de las suspensiones estabilizadas con PEI-s es mucho mayor que el de la suspensión con PEI-L, lo que implica que las estructuras formadas en el seno de la suspensión con PEI-s son más rígidas que las formadas en las de la suspensión con PEI-L. Los cuatro sistemas presentan valores altos de η_0 , por lo que todas ellas tienen una alta estabilidad frente a la segregación o sedimentación del polvo en reposo. El mayor valor de η_0 se obtiene para las suspensiones con CIT (4.97 Pa·s) y PEI-L (3.88 Pa·s). Por otro lado, la suspensión con menor estabilidad es la que contiene NTA (1.79 Pa·s). De entre las cuatro suspensiones, solo las estabilizadas con CIT y PEI-L presentan valores de η_{100s-1} adecuados para el procesamiento por colaje (97 mPa·s y 34 mPa·s, respectivamente). Las suspensiones con NTA y PEI-s tienen valores de η_{100s-1} altos (195 mPa·s y 206 mPa·s) debido a la formación de estructuras en la suspensión. El valor de η_∞ indica la capacidad del polvo de alcanzar una distribución homogénea en suspensión en un proceso de alta cizalla, como es el mezclado de las suspensiones. En este sentido, la suspensión más homogeneizable de este conjunto es la estabilizada con PEI-L (68 mPa·s), seguida de la estabilizada con PEI-s (73 mPa·s), CIT (111 mPa·s) y finalmente NTA (161 mPa·s). A la vista de los resultados, la adición del 0.4% en peso de PEI-L provee la mejor estabilidad y propiedades reológicas a las suspensiones de Ti(C,N).

3.4.2 Mecanismos de modificación superficial de las partículas de Ti(C,N) en medio acuoso

A propósito de establecer qué tipo de mecanismo de estabilización aporta cada aditivo, es necesario caracterizar el comportamiento superficial con la adición de 0.2% en peso de CIT y NTA y 0.4% en peso de PEI-s y PEI-L. La Figura 3.9 muestra la evolución del potencial zeta de la suspensión de Ti(C,N) con el pH, y cuando se adiciona un 0.4% en peso tanto de PEI-s como de PEI-L. Al igual que en las curvas de potencial zeta anteriores, las suspensiones fueron preparadas con una concentración de Ti(C,N) 0.1 g/l en KCL 10^{-2} M, y el aditivo se adicionó sobre suspensiones preparadas a pH 11 (potencial zeta de -42 mV). A partir de este estudio se determina el grado de adsorción y la modificación del comportamiento superficial de las partículas de Ti(C,N), cuando se adicionan 0.4 % en peso de PEI-s y PEI-L.

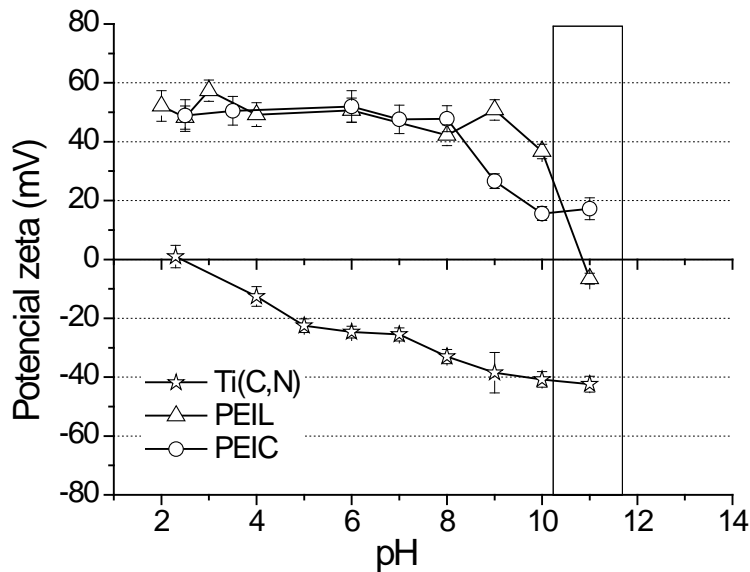


Figura 3.9 Potencial zeta de suspensiones de Ti(C,N) con 0.4% de PEI-s y PEI-L

Se puede observar como la adición de 0.4% en peso de PEI-s y PEI-L modifica la carga superficial del Ti(C,N), lo que evidencia una adsorción efectiva de estos polielectrolitos catiónicos. Las partículas de Ti(C,N) pasan de tener un potencial zeta negativo (-42 mV a pH 11), a tener potenciales zeta positivos en casi todo el rango de pH. La estructura del PEI (mostrada en la Tabla 3.3) muestra una relación de grupos amino primarios, secundarios y terciarios de 1:2:1 [120]. A valores bajos de pH, la mayoría de los grupos amino se protonan, adquiriendo carga positiva, lo que provoca que la cadena se encuentre totalmente extendida debido a la repulsión de las cargas. Al aumentar el pH la cadena se va desprotonando de forma diferente en función de la longitud de la cadena o peso molecular como se esquematiza en la Figura 3.10 [121, 122], donde se representa la especiación del PEI en función del pH.

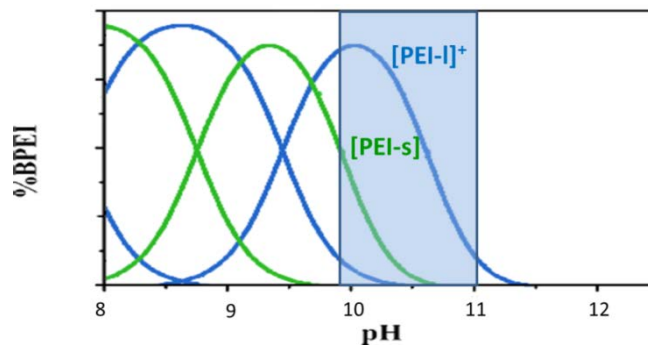


Figura 3.10 Comparativa del grado de desprotonación del PEI-s y PEI-L en función del pH

A un valor de pH entre 10 y 11, la protonación de las cadenas de PEI aunque es baja, es mayor en el caso del PEI-L que en el PEI-s. Los grupos amino protonados proporcionan puntos de anclaje con la superficie de Ti(C,N) por atracción electrostática y posterior compartición de los electrones desapareados del N con el átomo metálico (Ti). El mayor grado de protonación del PEI-L a este pH (10-11) favorecería el anclaje

multipunto de la cadena sobre la superficie de la partícula. Esta es la razón por la que a pH 10-11 el potencial zeta del sistema es ligeramente negativo o neutro para el PEI-L, ya que todos los sitios superficiales potencialmente activos (negativos) están neutralizados por la adsorción multipunto del PEI-L. Sin embargo, esto no ocurre así para el PEI-s. Las cadenas de PEI-s, aunque débilmente protonadas a pH 11, parecen anclarse por un punto a la superficie, dejando libre el resto de grupos protonados, confiriendo así una ligera carga positiva a la partícula.

Para establecer el efecto de los aditivos aniónicos, se estudió la adsorción de CIT a tres valores de pH diferentes. La Figura 3.11 muestra la variación del potencial zeta de Ti(C,N) en función de la adición de CIT para suspensiones preparadas a pH 3.5, 5.5 y 10. Se eligió el CIT en lugar del NTA debido a los mejores resultados reológicos que proporciona la adición de esta molécula orgánica.

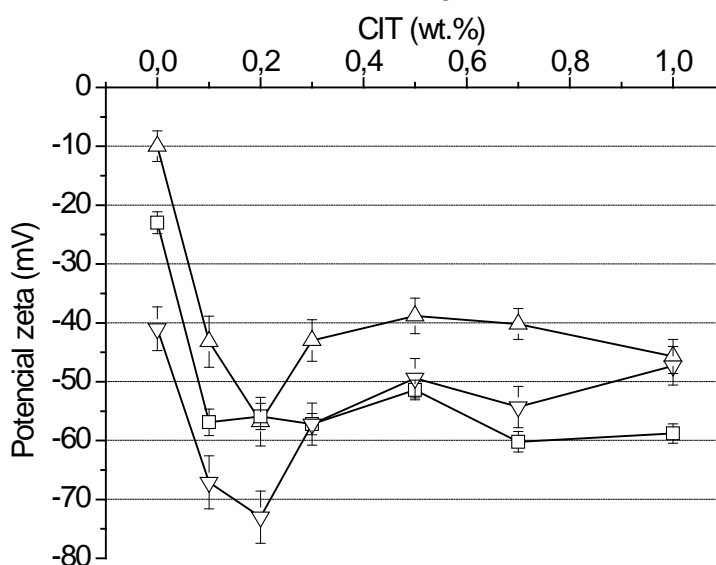


Figura 3.11 Potencial zeta de Ti(C,N) en función de la cantidad de CIT adicionada a pH 3.5, 5.5 y 10

En todos los casos, las curvas muestran un máximo de potencial zeta para la adición de 0.2% en peso de CIT. Este valor corrobora el obtenido mediante el estudio reológico, y se relaciona con la cantidad máxima de CIT que puede adsorber la superficie de Ti(C,N). Este máximo de carga se suele relacionar con el máximo de estabilidad debido a la interacción de repulsión entre partículas por fuerzas electrostáticas. El punto de máxima adsorción es independiente del pH del medio, y por tanto de la carga de la partícula a diferentes pH (negativa en todos los casos, y en valores absolutos < 20 mV para pH 3.5, ~ 30 mV para pH 5.5 y ~ 40 mV para pH 10). Obtener un mismo valor de saturación superficial de aditivo, sea cual sea el pH de la suspensión, sugiere que la unión entre el CIT y la superficie de Ti(C,N) se realiza en mayor medida mediante un enlace químico, y no por atracción electrostática. Por otra parte, la diferencia en valor absoluto de potencial zeta, tras la adsorción de 0.2% en peso de CIT, entre los tres valores de pH, está relacionada con el grado de

desprotonación del CIT, a mayor disociación (pH más alcalino) mayor es la carga superficial.

En conclusión, a pH 10-11 los huecos negativos en superficie están representados en los grupos hidroxilo y amino totalmente desprotonados ($[\text{Ti-O}^-]$ y $[\text{Ti}_2\text{-N}^-]$), y mientras los aditivos catiónicos (PEI-s y PEI-L) neutralizan los sitios negativos superficiales uniéndose a las partículas de Ti(C,N) por fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno (Figura 3.12a), los aditivos aniónicos se adsorben mayoritariamente mediante enlaces químicos dativos o quelato.

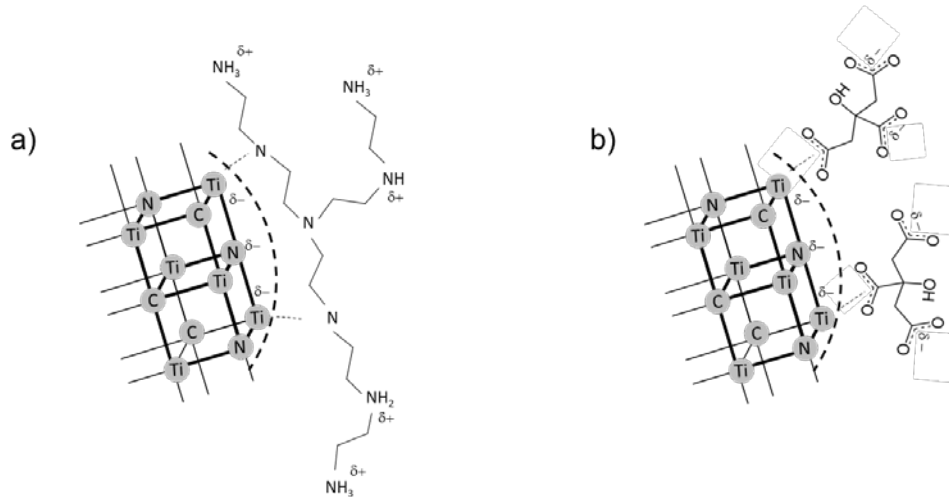


Figura 3.12 Representación esquemática del enlace entre la superficie de Ti(C,N) con a) aditivos catiónicos (PEI) y b) los aditivos aniónicos (CIT)

3.4.3 Determinación de la conformación superficial del aditivo mediante medidas de fuerzas de interacción por AFM

El AFM es la única técnica que permite la determinación experimental de fuerzas de interacción en la escala de los nN. En la bibliografía se puede encontrar numerosos ejemplos de estudios sobre el efecto de las condiciones del medio en las fuerzas interparticulares [39] y monitorización de la formación de capas de aditivos [123]. En este apartado se va a estudiar el efecto en las fuerzas de interacción de los aditivos estudiados, mediante un estudio de curvas de fuerza/distancia por AFM.

Para este estudio es necesario caracterizar correctamente la superficie libre de Ti(C,N) en las condiciones de trabajo, por lo que se prepararon muestras cilíndricas de Ti(C,N) por filtración o colaje en molde poroso de alúmina a partir de una suspensión del 45% de volumen en sólidos. Tras el secado, los cilindros se presinterizaron en un horno de atmosfera controlada de argón ($1450^\circ\text{C}/1\text{h}$) y posteriormente se cortaron en discos de 2 mm utilizando una microcortadora con disco de diamante. Estos discos de Ti(C,N) fueron introducidos en una celda de líquidos en el AFM, donde se registró tanto su morfología (rugosidad y topografía) como sus curvas de fuerzas.

En la Figura 3.13 se muestran las topografías y perfiles del Ti(C,N) al aire (a), en agua a pH 7 (b) y en agua a pH 11 (c). Las topografías corresponden a un área de $6 \times 6 \mu\text{m}$, y los perfiles a la sección horizontal del centro de la imagen.

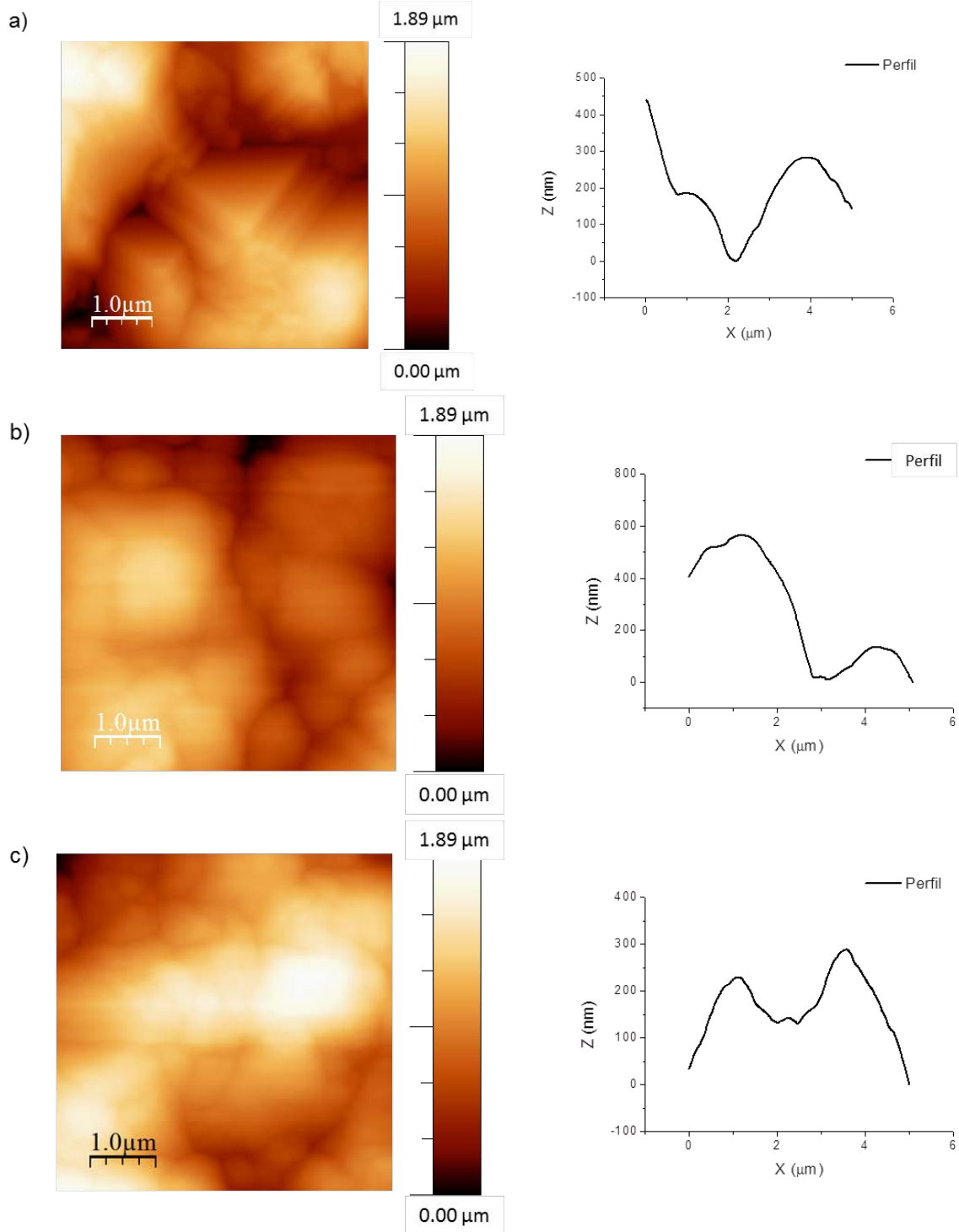


Figura 3.13 Topografías y perfiles de la superficie de Ti(C,N) en a) aire, agua pH 7 y b) agua pH 11

Al comparar las topografías de la superficie de Ti(C,N) al aire (Figura 3.13a) con las medidas en agua (Figura 3.13b y c), se aprecia un cambio en la definición de los contornos. Esto se debe a que al realizarse la medida en medio líquido desaparecen ciertos fenómenos y fuerzas y aumenta la precisión de la medida. Con la salvedad de

esta diferencia topográfica, no se observa grandes diferencias entre los perfiles de las tres superficies, ni tampoco en función del pH del medio.

La superficie de estos discos de Ti(C,N) presinterizados, muestra una alta rugosidad de 2 μm , lo que disminuye la precisión en el registro topográfico, pero no afecta a las medidas de curvas de fuerzas. Se llevó a cabo un estudio del efecto del pH del medio en las curvas de fuerza de la superficie de Ti(C,N) con la punta de Si_3N_4 del AFM como se muestra en la Figura 3.14. Las curvas que se muestran son el resultado de la ponderación de varias medidas en diferentes puntos de la superficie, y muestran la variación de la fuerza registrada entre la punta y la superficie, en función de la distancia entre ellas tanto al acercarse (extensión) como al alejarse (retracción).

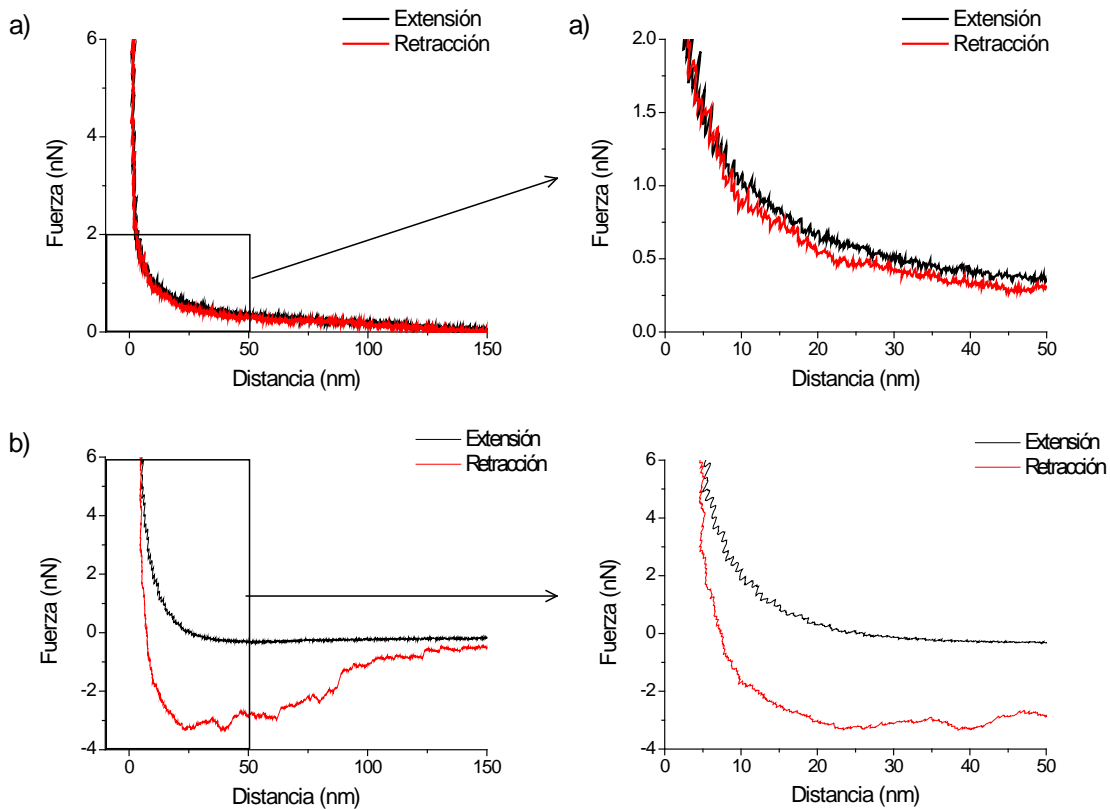
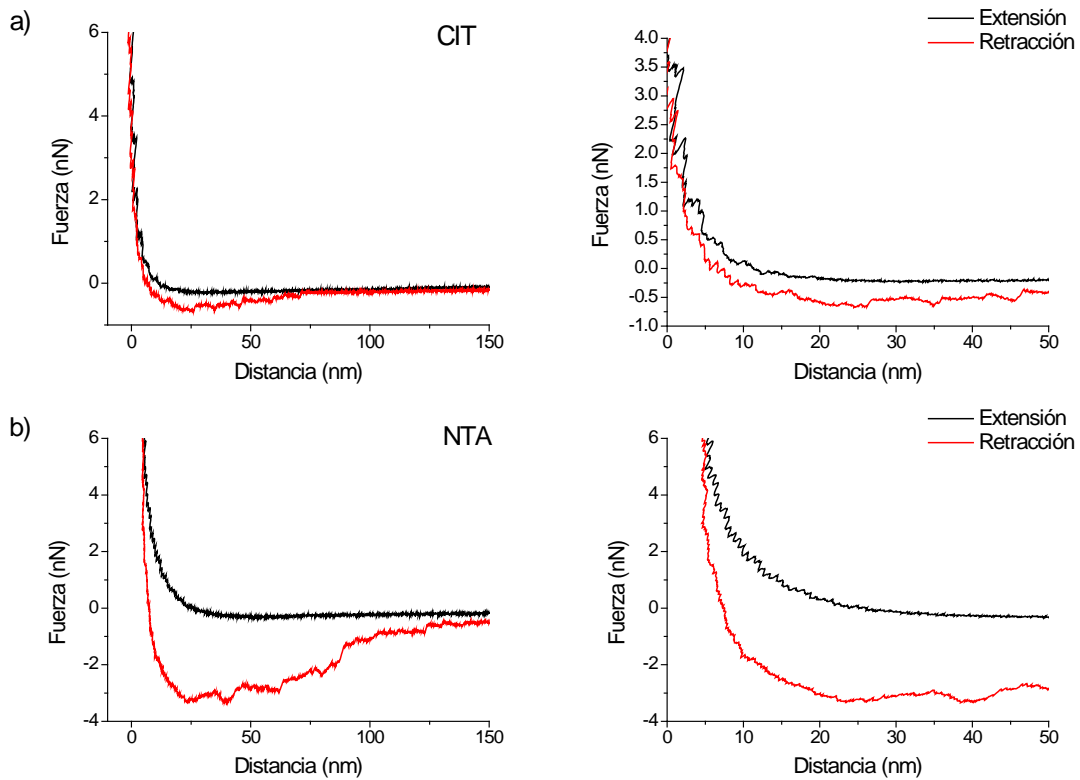


Figura 3.14 Curvas de fuerza, y ampliaciones de la interacción a corta distancia, sobre la superficie de Ti(C,N) en agua a a) pH 7 y b) pH 11

Como se observa existe una gran diferencia entre las curvas de fuerzas en función del pH del medio. En la superficie de Ti(C,N) a pH 7 (Figura 3.14a), las curvas de extensión y retracción muestran muy poca diferencia entre ellas, mientras que a pH 11 (Figura 3.14b) aparece un ciclo de histéresis muy acusado debido a fuerzas atractivas. Esta diferencia está producida por la diferencia de la carga superficial del Ti(C,N) en ambos ambientes. Como muestra la Figura 3.5, el Ti(C,N) a pH 7 posee un valor de potencial zeta de -25 mV, mientras que a pH 11 este valor aumenta hasta -42 mV. Este aumento en la carga provoca que aparezcan grandes fuerzas de atracción entre

la punta y el Ti(C,N), por lo que es necesario un aporte extra de fuerza durante la retracción para separar ambas superficies, y que genera la histéresis que se observa en las gráficas. Este aporte extra es de aproximadamente 4 nN, por lo que el cantiléver debe retirarse 150 nm para contrarrestar las fuerzas de interacción punta-muestra.

Tras establecer las condiciones de partida de la superficie de Ti(C,N), se llevó a cabo un estudio para establecer el efecto de cada aditivo en las curvas de fuerzas. Para ello se colocaron los discos de Ti(C,N) en la celda de líquidos del AFM a pH 11. Tras 60 minutos de estabilización se intercambi6 la disoluci6n acuosa a pH 11 por una suspensi6n de 1g/L de aditivo, dejando la superficie en este medio durante otros 60 minutos, a fin de permitir la adsorci6n de los aditivos. Por 6ltimo, se volvi6 a intercambiar el medio por agua a pH 11 para registrar tan solo el efecto del aditivo adsorbido. En la Figura 3.15 se muestran el resultado del conjunto de datos obtenidos para cada aditivo.



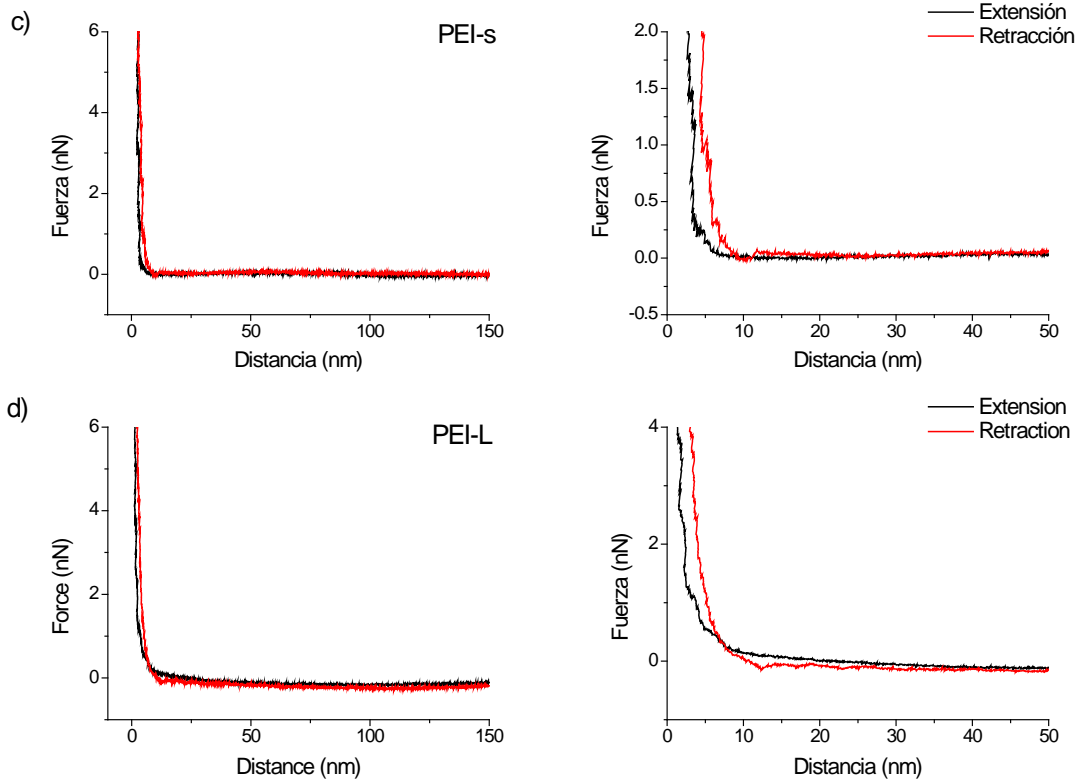


Figura 3.15 Curvas de fuerza, y ampliaciones de la interacción a corta distancia, sobre la superficie de Ti(C,N) con a) CIT, b) NTA, c) PEI-s y d) PEI-L adsorbidos.

En el caso del CIT (Figura 3.15a), la curva resultante muestra diferencias apreciables con respecto a la curva sin aditivo, ya que los fenómenos atractivos se mantienen pero en menor medida. Esta diferencia en la curva de retracción puede estar relacionada con la formación de una capa de CIT sobre la superficie que apantalle la carga del Ti(C,N). Por otro lado, la curva de fuerza del NTA es muy similar a la curva sin aditivo (Figura 3.15b), lo que puede indicar que este aditivo no interacciona con la superficie o al menos, esta interacción se da en menor medida. En la Figura 3.15c se muestra la curva de fuerza resultante con el PEI-s, la cual es significativamente diferente a la curva sin aditivo ya que en este caso, el ciclo de histéresis desaparece, debido a la formación de una capa de PEI-s sobre la superficie, que neutraliza la superficie. Se obtienen resultados similares con la adición de PEI-L (Figura 3.15d) donde el cambio en el signo de las fuerzas es mayor. Además, en la Figura 3.15d se observa un aumento de la fuerza necesaria en la retracción de la punta a 10 nm de la superficie. Algunos autores atribuyen este tipo de fenómenos a la extensión de una cadena del polímero adherida a la punta durante la retracción (Figura 3.16), lo cual confirmaría la presencia de PEI-L plegado en la superficie [124].

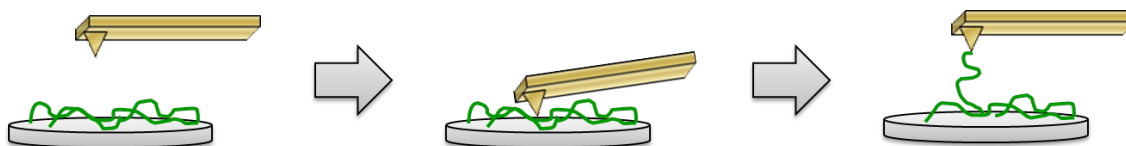


Figura 3.16 Esquema de la extensión de un polímero en la retracción de la punta del AFM

3.4.4 Cuantificación de la adsorción de aditivo por m-QCM

Para establecer la cantidad de cada aditivo que se adsorbe en la superficie de Ti(C,N), se llevó a cabo un estudio cuantitativo de adsorción mediante una balanza de cuarzo modificada (m-QCM). La modificación de la QCM consistió en la colocación de un discos de Ti(C,N), igual a los usados en el estudio de AFM, sobre el electrodo de oro del cristal de cuarzo (Figura 3.17), de esta forma se logra medir la cantidad de masa que se adsorbe sobre el Ti(C,N) de cada aditivo de forma directa. La sonda de la balanza, con el cristal de cuarzo modificado, se introdujo de forma perpendicular en agua a pH 11. Tras esperar 15 minutos para la estabilización de la señal de frecuencia, se añadió una disolución de 1 g/L de cada aditivo.

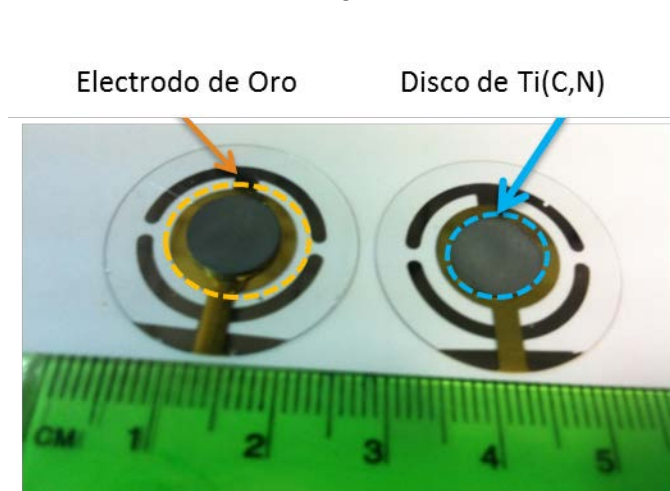


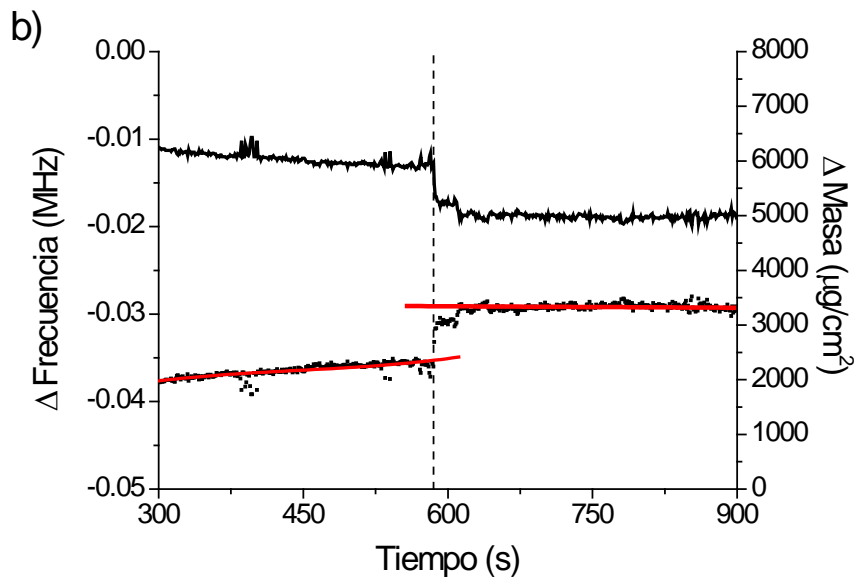
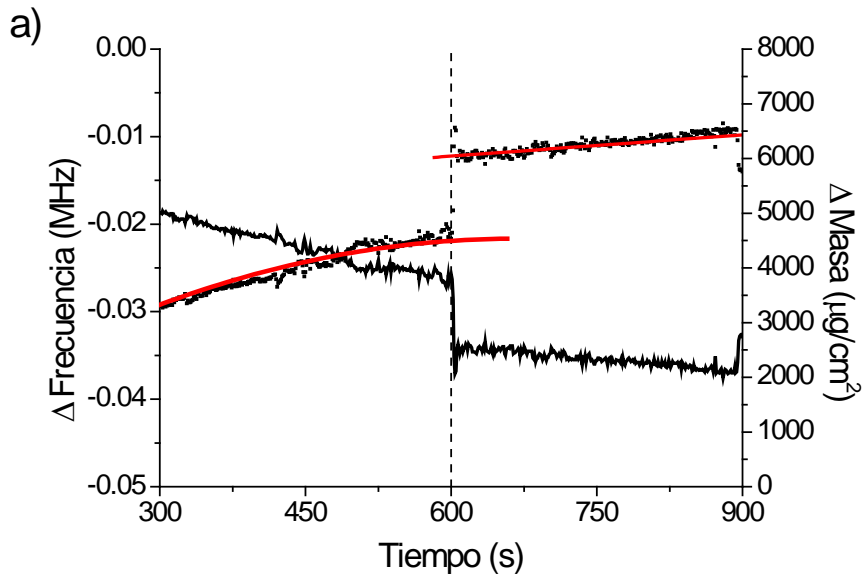
Figura 3.17 Modificación del cristal de cuarzo con las superficies de Ti(C,N)

La Figura 3.18 muestra una representación de la variación de la frecuencia de vibración del cristal de cuarzo con respecto al tiempo y la conversión al cambio de la masa adsorbida mediante la ecuación de Saubery (ec. 3.1).

$$\Delta f = C_f \Delta m \quad C_f = \frac{2nf_0^2}{(\rho_q\mu_q)^{1/2}} \quad (\text{ec. 3.1})$$

donde Δf es el la variación de la frecuencia de vibración del cristal de cuarzo en Hz, Δm es el cambio en la masa por unidad de área en g/cm^2 , C_f es el factor de sensibilidad del cristal (para un cristal de cuarzo a temperatura ambiente de 5 MHz es de $56.6 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^2$), n es el número del armónico de la frecuencia del cristal, f_0 es la frecuencia de vibración del modo fundamental del cristal en Hz, ρ_q es la densidad del cristal de cuarzo (2.648 g cm^{-3}) y μ_q es el módulo de cizalla del cristal (2.947×10^{11}

$\text{gcm}^{-1} \text{s}^{-2}$). Se puede observar como existe una deriva de la señal de frecuencia, la cual va disminuyendo de forma continua, debido a la modificación del cristal. Esta deriva no supone un problema para la cuantificación de la masa adsorbida. En la Tabla 3.5 se muestran los datos de masa adsorbida por unidad de área, obtenidos mediante la medida del salto de masa adsorbida tras la adición del aditivo.



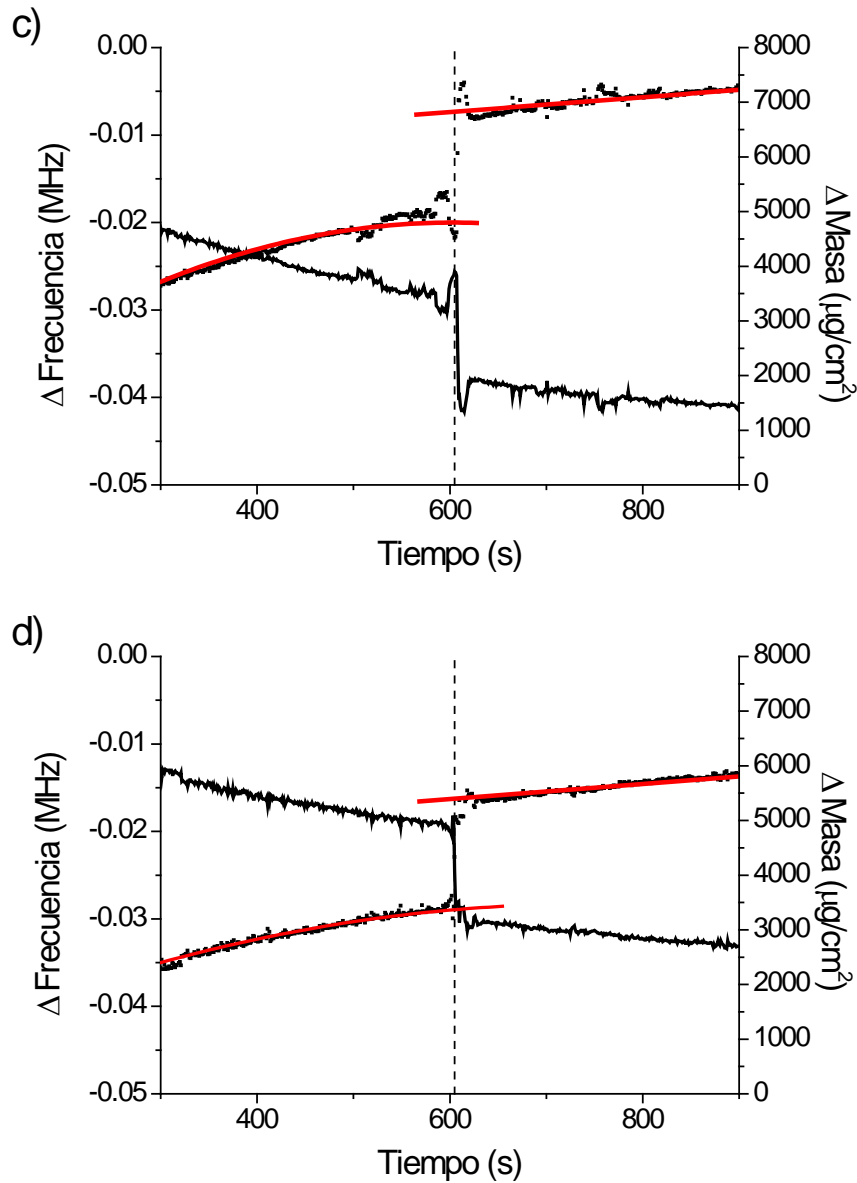


Figura 3.18 Variación de la frecuencia y masa adsorbida de a) CIT, b) NTA, c) PEI-s y d) PEI-L sobre la superficie de Ti(C,N) a pH 11. La línea discontinua (- - -) Indica la adición de cada aditivo.

Tabla 3.5 Masa adsorbida por unidad de área de cada aditivo sobre Ti(C,N)

Aditivo	CIT	NTA	PEI-s	PEI-L
Masa adsorbida (mg/cm ²)	1.5	1.0	2.0	2.0

Se observa que existe una gran diferencia en la cantidad de masa adsorbida entre los aditivos aniónicos y los catiónicos. El NTA es el aditivo que muestra la menor interacción con el Ti(C,N) (1.0 mg/cm²) seguida del CIT (1.5 mg/cm²), mientras que ambos PEI se adsorben en igual cantidad (2.0 mg/cm²). Teniendo en cuenta el peso

molecular del PEI-s (2000 kDa) y el PEI-L (>250000 KDa), al adsorberse la misma masa de ambos queda patente que se unen un número mayor de cadenas de PEI-s que de PEI-L. Estos resultados verifican la propuesta de anclaje multipunto del PEI-L recogida a partir del estudio del potencial zeta y la modificación superficial de las partículas de Ti(C,N).. De igual forma verifica la propuesta de anclaje monopunto del PEI-s [125].

Sin embargo, una vez verificado la forma de anclaje de los aditivos catiónicos, para determinar su conformación superficial sobre la partícula hay que establecer el volumen que ocupa la capa de aditivo adsorbido de cada PEI sobre la superficie de Ti(C,N), y por tanto el volumen de exclusión de agua alrededor de la partícula que provoca la adsorción de cada una de las cadenas.

3.4.5 Determinación del volumen de exclusión de agua

En la introducción se ha comentado como el volumen que ocupan las partículas está íntimamente relacionado con la viscosidad a través de la ecuación de Krieger-Dougherty (ec. 1.38). Esta ecuación relaciona la viscosidad con el contenido en sólidos o fracción volumétrica de la suspensión (ϕ), permitiendo calcular el contenido de sólidos máximo o empaquetamiento máximo (ϕ_m) para cada sistema. Por lo tanto, al aumentar la concentración de partículas en una suspensión, la viscosidad de la misma aumenta siguiendo una tendencia exponencial hasta un valor máximo (ϕ_m). El valor de ϕ_m está íntimamente relacionado con el empaquetamiento de las partículas de la suspensión, por lo que a mayor ϕ_m , mayor empaquetamiento en el conformado. En la Figura 3.19 se muestra el comportamiento de la viscosidad a 100 s^{-1} ($\eta_{100\text{s}^{-1}}$) frente al contenido en sólidos o fracción volumétrica de la suspensión (ϕ) para los sistemas de Ti(C,N) estabilizados con PEI-s y PEI-L, y el ajuste a la ecuación:

$$\eta = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-n} \quad (\text{ec 1.38})$$

siendo $[\eta]$ la viscosidad intrínseca y ϕ_m es el contenido en sólidos máximo o fracción máxima de empaquetamiento. En el caso de partículas no esféricas se suele sustituir el exponente $-[\eta]\phi_m$ por un valor dependiente de la forma de la partícula n .

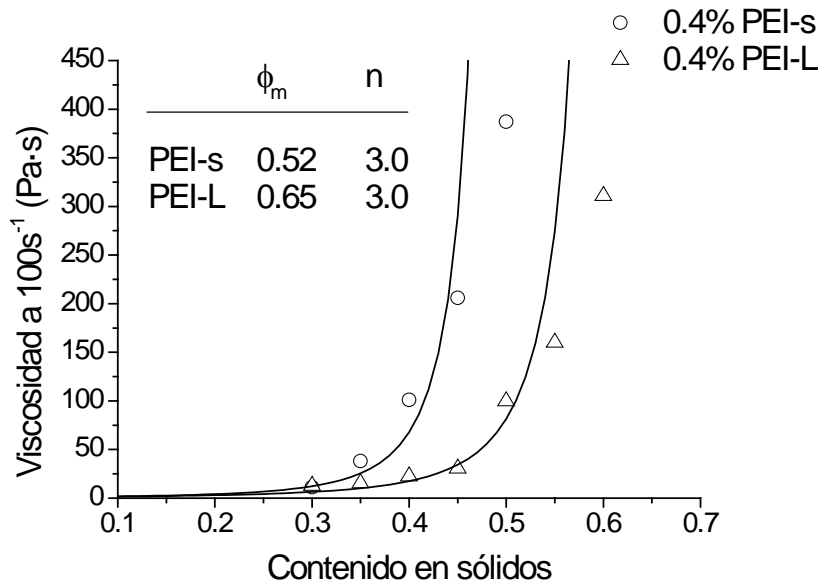


Figura 3.19 Variación de la viscosidad con el contenido en sólidos para ambos PEI

Considerando la viscosidad límite para el colaje de suspensiones ($\eta_{100s^{-1}} = 100$ mPa·s), como se puede observar existe una diferencia entre el comportamiento de las suspensiones estabilizadas con PEI-s y PEI-L, los contenidos en sólidos límite para el colaje de suspensiones son 40% en volumen para la adición de PEI-s y 50% en volumen para el PEI-L. Para el sistema Ti(C,N)-PEI-s, el empaquetamiento máximo es $\phi_m = 0.52$, mientras que para el Ti(C,N)-PEI-L el $\phi_m = 0.65$. A la vista de los resultados se puede establecer que el PEI-L es más efectivo como estabilizante que el PEI-s ya que su ϕ_m es mayor.

Como se ha explicado anteriormente en la introducción, los aditivos adsorbidos provocan un aumento del volumen (δ) de las partículas al sumar el volumen ocupado por el aditivo ionizado, volumen de exclusión de agua (ϕ_{excl}), al volumen que ocupa la propia partícula. El volumen de exclusión de agua, es el espacio que ocupa el aditivo alrededor de una partícula a la que está anclado. Este volumen está fuertemente ligado a la conformación que adquiere cada aditivo sobre la superficie de la partícula. Una misma molécula puede cambiar de conformación dependiendo de las condiciones del medio en el que se encuentra, durante el conformado. Definimos como volumen efectivo (ϕ_{eff}) al volumen que ocupan las partículas, con los aditivos adsorbidos, durante el procesamiento. A mayor ϕ_{eff} menor es la densidad de empaquetamiento durante el conformado y, por tanto menor será la densidad en verde del material. En la Figura 3.20 se muestra la variación de la densidad en verde en función del contenido en sólidos para los sistemas estabilizados con PEI-s y PEI-L. La tabla 3.6 resume los valores numéricos del gráfico. En ambos casos la densidad aumenta al aumentar el contenido en sólidos. En el caso del PEI-L la densidad es mayor que para el PEI-s debido a que, como hemos visto anteriormente, la viscosidad de las suspensiones son menores y el empaquetamiento de las partículas durante el conformado es más efectivo

Tabla 3.6 Valores de la densidad en verde en función del contenido en Ti(C,N) para los sistemas estabilizados con PEI-s y PEI-L

	0.35	0.4	0.45	0.5	0.55	0.6
PEI-s	53.29	54.78	56.98	-	-	-
PEI-L	-	-	56.68	60.63	63.27	64.60

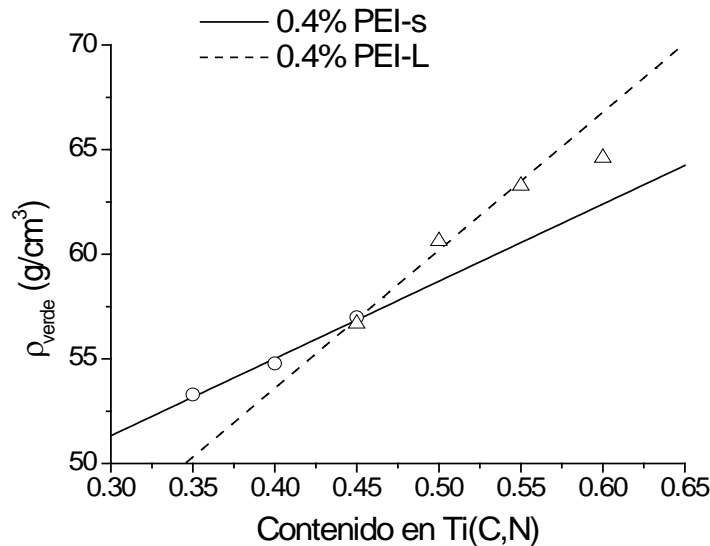


Figura 3.20 Densidad en verde en función del contenido en sólidos de las suspensiones de Ti(C,N) para los sistemas estabilizados con PEI-s y PEI-L

La ecuación 1.39 permite establecer la fracción volumétrica efectiva (ϕ_{eff}) distinguiendo la contribución de la partícula (a) y el aportado por el aditivo adsorbido (δ) al volumen del conjunto partícula-aditivo.

$$\phi_{eff} = \phi \left[1 + \frac{\delta}{a} \right]^3 \quad (\text{ec 1.39})$$

A través de esta ecuación se puede establecer la relación entre ϕ_{eff} y la densidad de empaquetamiento o densidad en verde [32]. La densidad de empaquetamiento es la relación entre el volumen que de las partículas con el volumen que ocupan en total (ec. 3.2), por lo que al aumentar el ϕ_{eff} , aumenta el espacio entre las partículas y, por tanto disminuye la densidad de empaquetamiento. En base a esto, podemos considerar el valor de la densidad en verde (ρ_v) como $1/\phi_{eff}$ de la suspensión y teniendo en cuenta la ecuación 1.39, obtenemos la ecuación 3.3.

$$\text{Densidad de empaquetamiento} = \frac{\text{volumen de partículas}}{\text{volumen de partículas+volumen de huecos}} \quad (\text{ec 3.2})$$

$$\rho_v \approx \frac{1}{\phi_{eff}} = \frac{1}{\phi \left[1 + \frac{\delta}{a} \right]^3} \quad (\text{ec 3.3})$$

Usando la ecuación 3.3 podemos estimar la relación entre el radio del volumen de exclusión de agua y el radio de la partícula δ/a para ambos sistemas.

$$\frac{\rho_{vPEI-s}}{\rho_{vPEI-L}} \approx \frac{\frac{1}{\phi_{PEI-s}} \frac{1}{\left[1+\frac{\delta_{PEI-s}}{a}\right]^3}}{\frac{1}{\phi_{PEI-L}} \frac{1}{\left[1+\frac{\delta_{PEI-L}}{a}\right]^3}} \quad (\text{ec 3.4})$$

$$\frac{\rho_{vPEI-s}}{\rho_{vPEI-L}} \approx \frac{\phi_{PEI-L} \left[1+\frac{\delta_{PEI-L}}{a}\right]^3}{\phi_{PEI-s} \left[1+\frac{\delta_{PEI-s}}{a}\right]^3} \quad (\text{ec 3.5})$$

Considerando que ϕ es la fracción volumétrica de las partículas, sin considerar el aditivo, y puesto que se trata del mismo polvo de Ti(C,N) podemos establecer que $\phi_{PEI-s} = \phi_{PEI-L}$:

$$\frac{\rho_{vPEI-s}}{\rho_{vPEI-L}} \approx \frac{\left[1+\frac{\delta_{PEI-L}}{a}\right]^3}{\left[1+\frac{\delta_{PEI-s}}{a}\right]^3} \quad (\text{ec 3.6})$$

$$\left[\frac{\rho_{vPEI-s}}{\rho_{vPEI-L}}\right]^{1/3} \approx \frac{1+\frac{\delta_{PEI-L}}{a}}{1+\frac{\delta_{PEI-s}}{a}} \quad (\text{ec 3.7})$$

$$\left[\frac{\rho_{vPEI-s}}{\rho_{vPEI-L}}\right]^{1/3} \approx \frac{a+\delta_{PEI-L}}{a+\delta_{PEI-s}} \quad (\text{ec 3.8})$$

Si consideramos el conjunto de datos de densidad de cada sistema vemos que la pendiente del ajuste es una relación entre las densidades y la fracción volumétrica, por lo que la ecuación queda de la siguiente manera:

$$\left[\frac{m_{PEI-s}}{m_{PEI-L}}\right]^{1/3} \approx \frac{a+\delta_{PEI-L}}{a+\delta_{PEI-s}} \quad (\text{ec 3.9})$$

donde m_{PEI-s} y m_{PEI-L} son el valor de las pendientes de sus respectivos ajustes lineales de la Figura 3.20. Utilizando la ecuación 3.9 obtenemos que $\delta_{PEI-L} \approx 0.61\delta_{PEI-s}$ por lo que puede considerarse que el valor de δ para el sistema estabilizado con PEI-L presenta un espesor de capa un 61% menor que el estabilizado por PEI-s. Esta diferencia en el valor de δ está relacionada con la conformación de ambos PEI sobre las superficies de las partículas, y corrobora los resultados obtenidos mediante AFM, m-QCM y reología. Como se ha mencionado en el apartado anterior, al adsorberse mayor número de cadenas de PEI-s, estas están extendidas hacia el exterior provocando un aumento del volumen de exclusión que ocupan las partículas (Figura 3.21a), que aumenta la viscosidad de la suspensión, y hace que el empaquetamiento durante el conformado sea peor. Por otro lado las cadenas de PEI-L se adsorben en una conformación tipo “train”, ocupando poco volumen y favoreciendo el flujo y empaquetamiento de las partículas (Figura 3.21b). Si establecemos que δ para el PEI-s es igual a la longitud de su cadena (6.94 nm) se puede calcular que para el PEI-L δ es 4.23 nm.

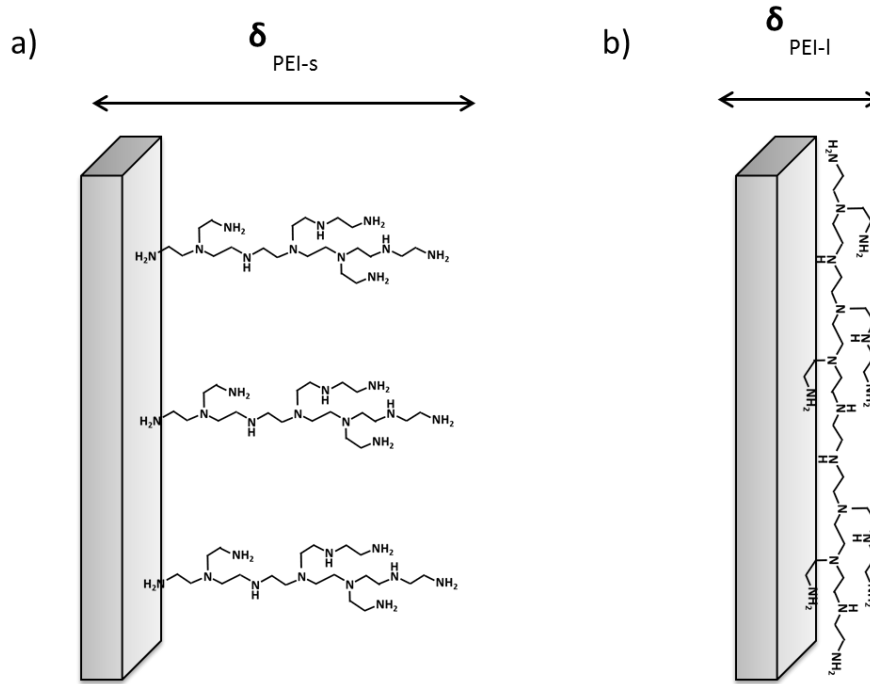


Figura 3.21 Espesor de capa para el a) PEI-s (conformación "tail") y b) PEI-L (conformación "train")

A partir de estos datos podemos determinar la variación del potencial de interacción entre las partículas de Ti(C,N), permitiendo establecer la diferencia en el efecto de la capa de aditivo entre ambos PEI.

El potencial de interacción, descrito por la teoría de Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek (DLVO), considera las fuerza de atracción de van der Waals entre partículas, y puede ser estimada con la expresión de Hamaker (ec 3.10). Esta ecuación describe perfectamente el efecto de distintos aditivos en los sistemas coloidales.

$$V \approx -\left(\frac{A_{eff}}{6}\right)\left(\frac{2}{s^2} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2-4}{s^2}\right) \quad (\text{ec 3.10})$$

$$\text{dónde : } s = \frac{2r+d}{r} \quad (\text{ec 3.11})$$

$$A_{eff}(d) = \frac{3}{4} kT \left(\frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + \epsilon_m}\right)^2 + \frac{3\hbar\omega(n_p^2 - n_m^2)^2}{16\sqrt{2}(n_p^2 + n_m^2)^{3/2}} \left[1 + \left[\frac{\pi n_m}{4\sqrt{2}} \sqrt{n_p^2 + n_m^2} \frac{d\omega}{c} \right]^{3/2} \right]^{-2/3} \quad (\text{ec 3.12})$$

donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura, \hbar la constante de Planck, c la velocidad de la luz, ω la frecuencia de adsorción y ϵ las constantes dieléctricas y n el índice de refracción de las partículas de Ti(C,N) (p) y del medio (m). En la tabla se recogen los parámetros utilizados para determinar la constante de Hamaker (A_{eff}). Para una suspensión de 0.1 g/L de Ti(C,N) en agua a pH 11, la máxima frecuencia de

adsorción UV fue determinada experimentalmente 230 nm, mientras que para el agua es 1.33 nm. Los índices de refracción para el Ti(C,N) y el agua son de 2.05 y 1.33 respectivamente. Con estos datos, el valor de la constante de Hamaker que se obtuvo fue de 3.3372×10^{-20} .

La modelización del potencial de interacción entre partículas frente a la distancia se llevó a cabo mediante el programa informático Hamaker 2 [126], utilizando el modelo de Hamaker efectivo. En la Figura 3.22 se presenta las curvas obtenidas de potenciales de atracción entre partículas de Ti(C,N) y entre partículas de Ti(C,N) estabilizadas con PEI-s y PEI-L, para suspensiones de 0.1 g/L a pH 11.

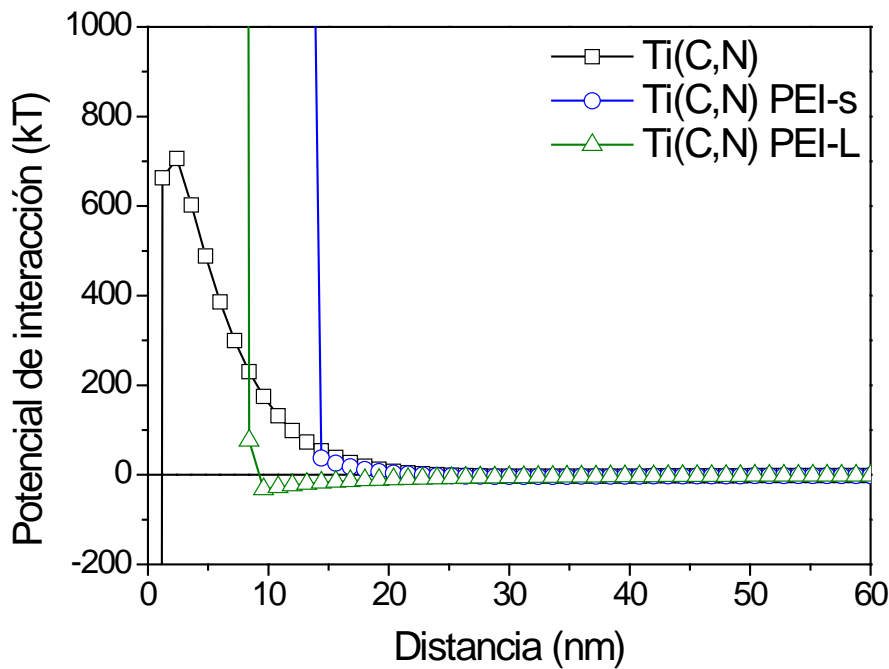


Figura 3.22 Curvas de potencial de atracción entre partículas en función de la distancia calculadas para las partícula de Ti(C,N) y Ti(C,N) estabilizadas con PEI-s y PEI-L

Como muestra la Figura 3.22, las suspensiones de Ti(C,N) presentan un mínimo primario a distancias cortas (<1.2 nm) y una alta barrera de energía a 2.4 nm. Esto se debe al alto potencial zeta (figura 3.9) de la suspensión de Ti(C,N) a este pH (-42 mV) y su tamaño de partícula (2.1 μm). El mínimo primario corresponde a la distancia a la cual las partículas se unen de forma irreversible coagulando la suspensión. Para ambos PEI el mínimo primario desaparece debido a que la capa de aditivo adsorbido impide el contacto entre partículas al generarse una barrera estérica. Esta barrera aparece a diferente distancia en función del espesor de la capa de aditivo, apareciendo a 14.4 nm para el PEI-s ($\delta=6.94$ nm) y 8.4 nm para el PEI-L ($\delta=4.23$ nm). El hecho de que aparezca la barrera estérica a menor distancia, implica que las partículas en la suspensión con PEI-L pueden aproximarse más favoreciendo el empaquetamiento en el conformado. La curva del potencial de interacción del sistema

Ti(C,N) + PEI-L presentas valores negativos que corresponden a un mínimo secundario a distancias cercanas a la barrera estérica. Este mínimo secundario se corresponde con distancias a las cuales las partículas se agregan de forma reversible. La razón de que aparezca este mínimo secundario es debido al bajo potencial zeta de la suspensión a este pH (-6 mV), que hace que las fuerzas de repulsión electrostáticas de corta distancia puedan considerarse despreciables. En el sistema estabilizado con PEI-s no se aprecia este mínimo secundario debido a su mayor potencial zeta a pH 11 (17 mV).

Capítulo 4. Matriz de hierro

4 Matriz de hierro

4.1 Caracterización de los polvos de Fe

El polvo de hierro estudiado (grado SM) fue suministrado por la casa H.C. Starck GmbH, (Alemania), y su composición, dada por la casa comercial se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Composición del polvo de Fe.

	Carbono	Nitrógeno	Oxígeno
Composición (%)	<0.1	<0.01	<0.5

Con el fin de establecer el estado del polvo de Fe en el momento de la experimentación se caracterizó mediante algunas de las técnicas descritas en el Capítulo 2. La Tabla 4.2 recoge los resultados de superficie específica (Se), densidad del polvo medida (ρ), tamaño medio de la medida de distribución de tamaño de partícula en suspensión (dv_{50}), diámetro BET (d_{BET}) y factor de aglomeración (F_{ag}).

Tabla 4.2 Caracterización morfológica del polvo de Fe

Polvo	Se (m²/g) ± 0.1	ρ (g/cm³) ± 0.01	Tamaño (μm)		
			dv_{50}	d_{BET}	F_{ag}
Fe	0.6	7.78	3.5	1.2	2.92

La distribución de tamaños de partícula del polvo de Fe en volumen y en número se muestra en la Figura 4.1. La distribución de tamaño de partículas en volumen (Figura 4.1a) ocupa un intervalo muy amplio, desde 0.7 μ m hasta aproximadamente 400 μ m, siendo del tipo bimodal. La fracción de finos supone el 86% en volumen de las partículas y está centrada en 4.9 μ m, mientras que la fracción de gruesos está centrada en 41 μ m. Sin embargo el 75% del volumen de partículas se encuentra en el mismo rango de tamaño que el Ti(C,N) (entre 0.2 μ m y 8 μ m). La curva de tamaños en número (Figura 4.1b) muestra una distribución monomodal entre 0.2 μ m y 10 μ m con un valor de dn_{50} de 1.7 μ m, por lo que la fracción de gruesos que se observa en la distribución en volumen corresponden a un número despreciable de partículas.

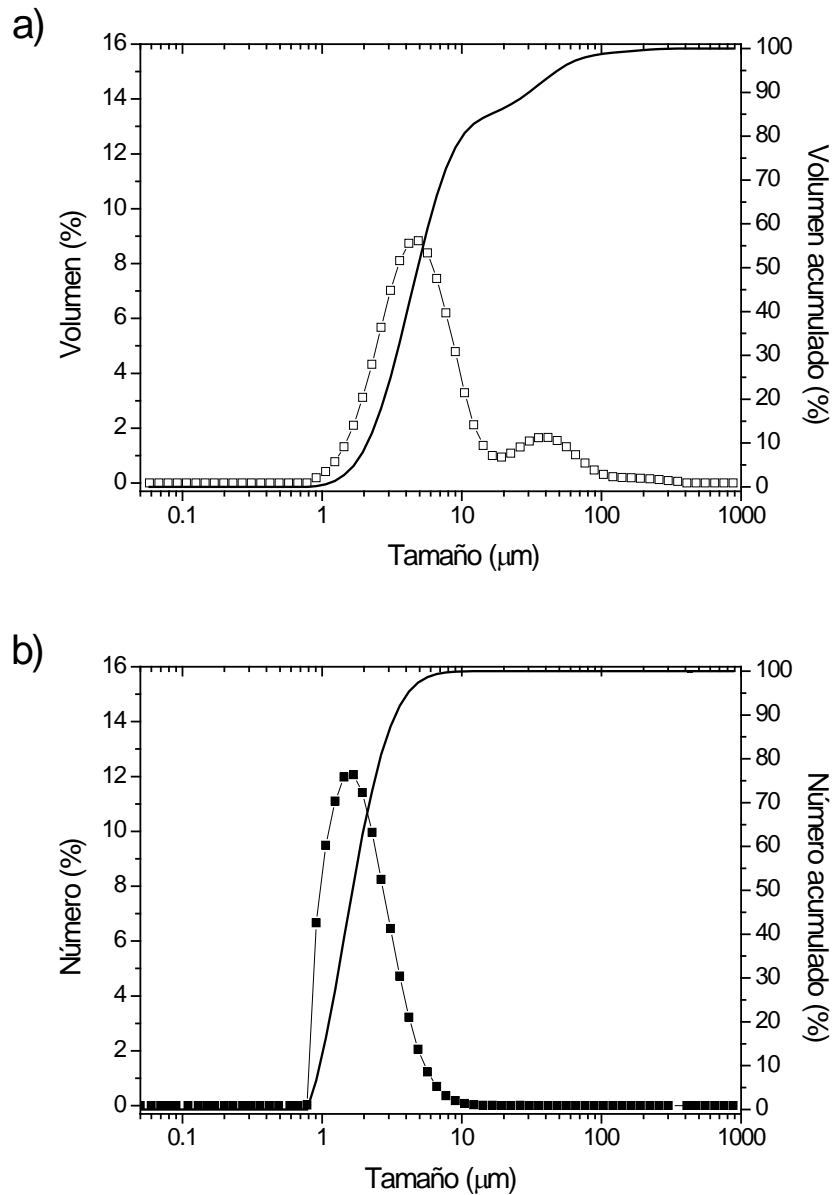


Figura 4.1 Distribución del tamaño de partículas de Fe en a) volumen y b) número.

En la Figura 4.2 se muestra la micrografía MEB del polvo de Fe, que muestra un aspecto esférico, propio de los polvos metálicos obtenidos mediante atomización de fundido. En la micrografía se confirma la distribución de tamaños de partículas obtenida experimentalmente por técnicas de difracción de luz, pudiéndose observar el amplio espectro de tamaños.

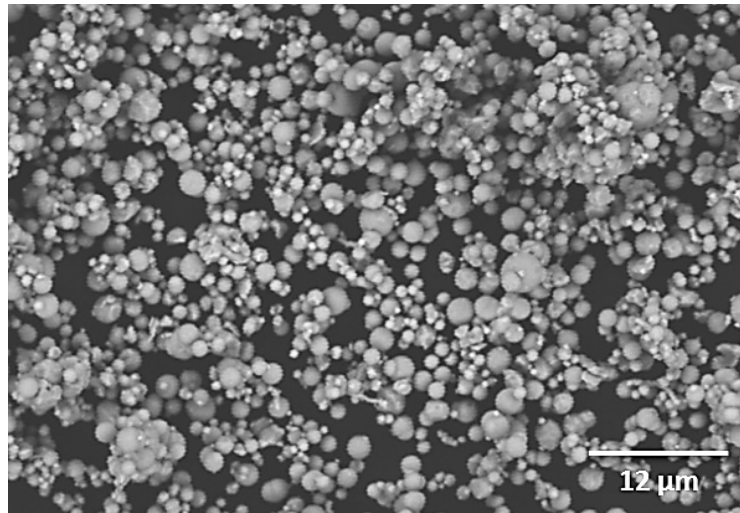


Figura 4.2 Micrografía MEB del polvo de Fe.

4.2 Estabilidad frente a la oxidación de las suspensiones acuosas de Fe

Uno de los mayores problemas que plantea el procesamiento de metales en medio acuoso son las reacciones electroquímicas que producen la oxidación y corrosión de las partículas, además de las reacciones de hidratación y ácido/base. Estas reacciones superficiales están ligadas a la naturaleza del metal y a las características del medio de dispersión, como el valor de pH o la concentración iónica. Al igual que en el caso del Ti(C,N) estas reacciones superficiales fueron estudiadas con el fin de establecer las condiciones de estabilidad del polvo de Fe en agua. Para ello se prepararon suspensiones de 1 g/L de Fe en agua a distintos pH, usando HNO_3 y HTMA como modificadores del pH. Se llevó a cabo un seguimiento del pH de estas suspensiones a lo largo de 15 días. La Figura 4.3 muestra el cambio de pH en función del tiempo para las suspensiones de Fe.

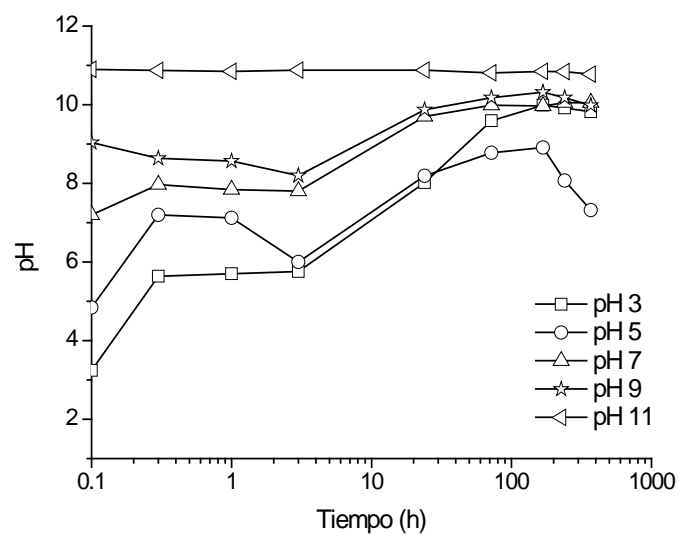


Figura 4.3 Variación del pH en función del tiempo para suspensiones de Fe

Como se puede apreciar en la figura, las suspensiones de Fe presentan una elevada reactividad a valores de pH ácidos. En pocos minutos empieza a aumentar el pH del medio. A medida que transcurre el tiempo, las suspensiones de Fe preparadas entre pH 3 y 9 van evolucionando hacia pH 11, mientras que la suspensión preparada a pH 11 no se ve afectada. Por lo tanto a partir de este estudio se puede concluir que, a pH 11, la superficie del Fe es a priori estable, debido a la formación de una capa de pasivación de Fe_2O_3 , como describe el diagrama de Pourbaix (Figura 1.11). Las suspensiones utilizadas en este estudio fueron filtradas y las aguas se analizaron mediante fluorescencia de rayos X (TXRF). En la Figura 4.4 está representada la concentración de $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ de las aguas residuales en función del pH de inicial de las suspensiones.

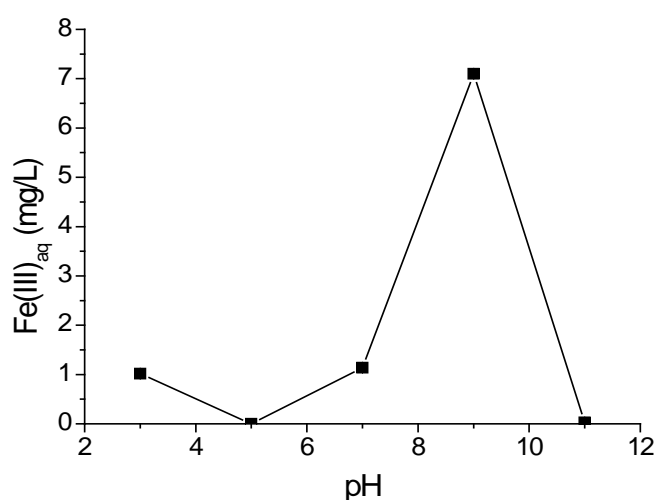


Figura 4.4 Variación de la concentración de Fe en función del pH de las aguas residuales.

Como se observa en la figura, la máxima concentración de $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$, y por tanto la máxima corrosión del polvo, ocurre en la suspensión preparada a pH 9, mientras que la mínima corrosión ocurre a pH 5 y 11. Teniendo en cuenta estos resultados junto a los de la Figura 4.3 se puede establecer que desde el punto de vista químico, el pH 11 es el pH óptimo de trabajo para preparar suspensiones estables de Fe en agua.

4.3 Comportamiento coloidal del Fe

El comportamiento coloidal del Fe se caracterizó mediante medidas de potencial zeta. En la introducción (sección 1.2.2.2.) se describió detalladamente el comportamiento superficial del Fe en agua, exponiéndose las reacciones que dan lugar a las distintas especies superficiales. Estas especies superficiales condicionan el valor de la carga superficial de las partículas de Fe, que se determina experimentalmente mediante el potencial zeta. Para estudiar la variación de la carga superficial del Fe se prepararon suspensiones de Fe de 0.1 g/L en agua destilada y en $\text{KCl } 10^{-2} \text{ M}$, ajustándose el pH mediante HNO_3 y HTMA. El resultado de este estudio se muestra en la Figura 4.5.

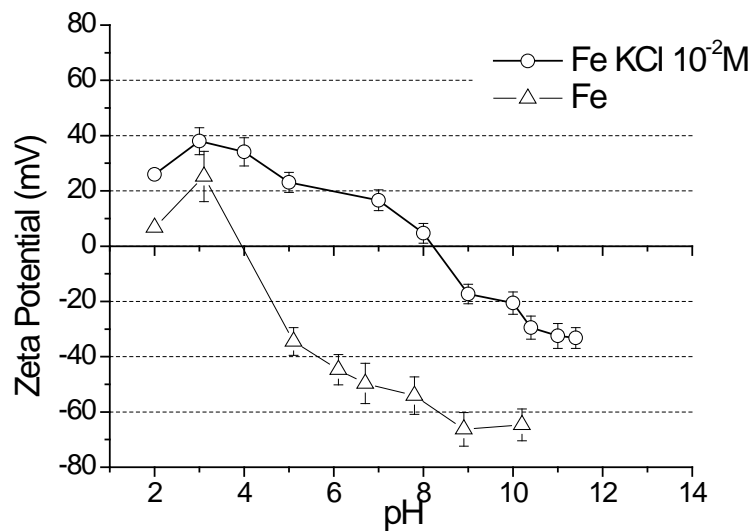


Figura 4.5 Potencial zeta de la suspensión de Fe en agua y en KCl10⁻² M.

Tal y como se muestra en la figura, existe una diferencia apreciable entre el comportamiento coloidal del Fe en función de la fuerza iónica del medio (presencia o no de KCl). La curva de potencial zeta del Fe con KCl 10⁻² M presenta el PIE a pH 4, por lo que la partícula tiene carga negativa en un amplio rango de pH (pH>4), llegando a alcanza un valor máximo de -65 mV a pH 10. En el caso de la curva de las suspensiones en agua destilada el PIE se encuentra a pH 8.2, por lo que la partícula está cargada positivamente para el rango de pH ácido (pH < 8.2), mientras que a pH 10 el valor del potencial zeta es de -35 mV. Esta diferencia en el comportamiento se debe a la tendencia de los iones Cl⁻ a acomplejar los metales. Esto hace que los iones Cl⁻ se unan a la superficie del Fe aumentando el balance de cargas negativas y desplazando el PIE a valores más ácidos. Este efecto de los iones Cl⁻ no se aprecia en el caso del Ti(C,N) ya que la reactividad ion-partícula es mucho menor. A partir de la evolución del potencial zeta del Fe en agua (sin KCl) y el estudio de estabilidad química con el tiempo, se ha establecido que el valor de pH óptimo para preparar las suspensiones es pH 11. A este pH la superficie de las partículas de Fe se encuentra pasivada, lo que otorga estabilidad química frente a la oxidación, y el potencial zeta es de -34 mV, suficientemente elevado como para estabilizar las partículas mediante interacciones puramente electrostáticas ($\zeta > 20\text{mV}$).

4.4 Reología de las suspensiones de Fe

Para poder procesar materiales en masa mediante suspensiones es necesario establecer el contenido en sólidos óptimo, en función de su reología. Para ello se prepararon suspensiones de Fe a pH 11 con contenidos en sólidos crecientes desde 30% en volumen hasta 45% y se estudió su comportamiento reológico. En la sección 1.2.4.3 de la introducción se describe la relación que existe entre la viscosidad y la

fracción volumétrica de sólidos. Esta relación viene descrita por la ecuación de Krieger-Dougherty (ec. 1.38), la cual permite determinar la fracción de empaquetamiento máximo (ϕ_m). En la Figura 4.6 se muestra la variación de la viscosidad medida a una velocidad de cizalla de 100 s^{-1} (viscosidad de referencia para el procesamiento de suspensiones por filtración) frente a la fracción volumétrica o contenido en sólidos de Fe (ϕ), y los parámetros del modelo de Krieger-Dougherty en la ecuación:

$$\eta = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-n} \quad (\text{ec 1.38})$$

siendo $[\eta]$ la viscosidad intrínseca y ϕ_m es la fracción máxima de empaquetamiento. En el caso de partículas no esféricas se suele sustituir el exponente $-[\eta]\phi_m$ por un valor dependiente de la forma de la partícula n.

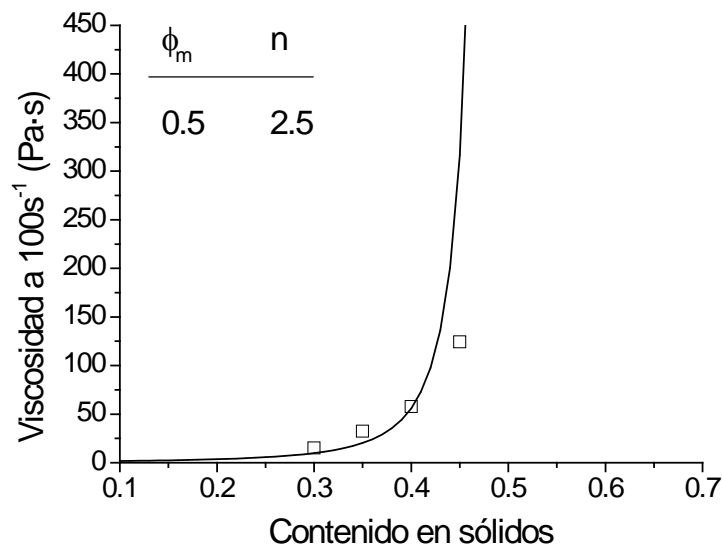


Figura 4.6 Variación de la viscosidad con el contenido en sólidos para las suspensiones de Fe y parámetros del ajuste de Krieger-Dougherty.

Al tratarse de partículas esféricas, el valor de n en la ecuación es 2.5, de lo que se obtiene un valor de $\phi_m = 0.50$. Como se ha indicado anteriormente, en colaje de suspensiones se considera que la viscosidad límite que asegura el correcto desarrollo del proceso de filtración es $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ a una cizalla de 100 s^{-1} . A pesar de que las suspensiones de 45% en volumen de sólidos presentan una viscosidad ligeramente superior ($124 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), se ha seleccionado este contenido en sólidos como el óptimo para preparar suspensiones concentradas para su procesamiento. Suspensiones de Fe con mayores contenidos en sólidos presentarían viscosidades inapropiadas, y contenidos en sólidos menores ofrecerían conformados con menor empaquetamiento y densidad. Con objeto de disminuir la viscosidad de la suspensión de Fe y obtener una mayor homogeneidad, se llevó a cabo un estudio de tiempo de molienda. En ese caso, se empleó un molino de bolas de Nylon de 10 mm, y se midió la reología de las suspensiones con el 45% en sólidos a diferentes tiempos, desde 30 minutos hasta 240

min. En la Figura 4.7 se muestran las curvas de flujo (deformación frente a velocidad de cizalla) en función del tiempo de molienda.

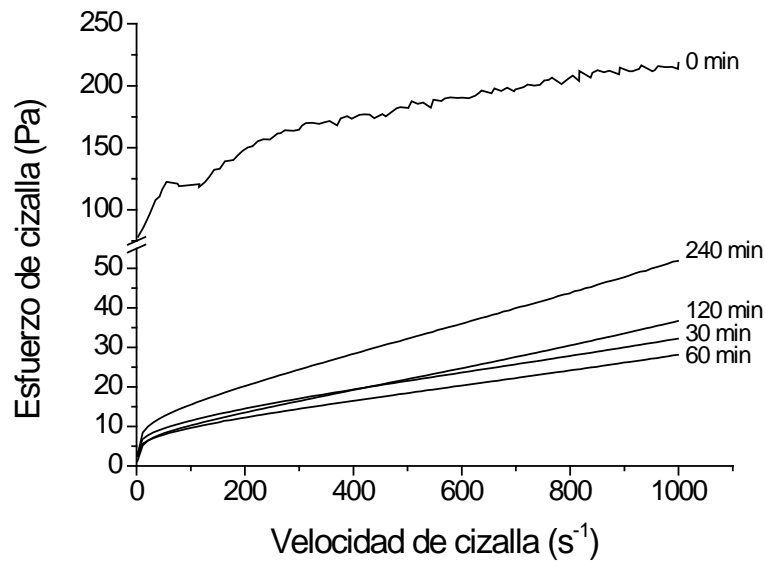
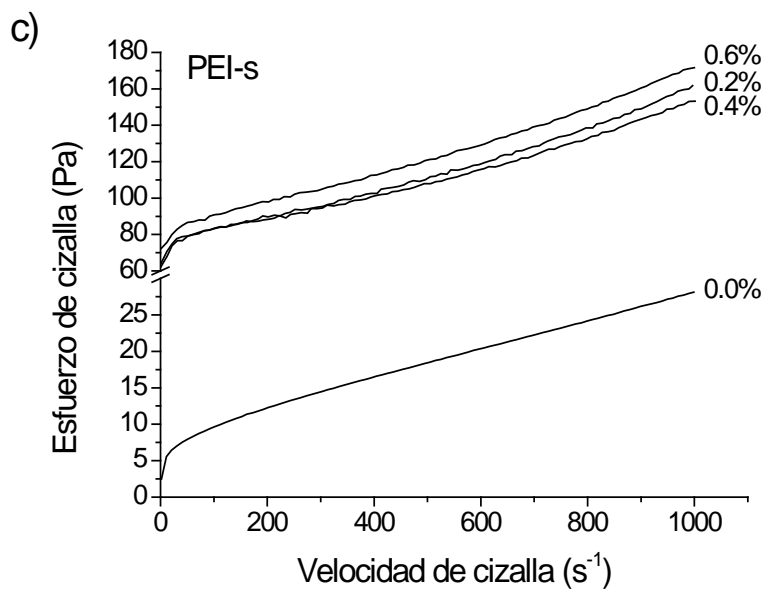
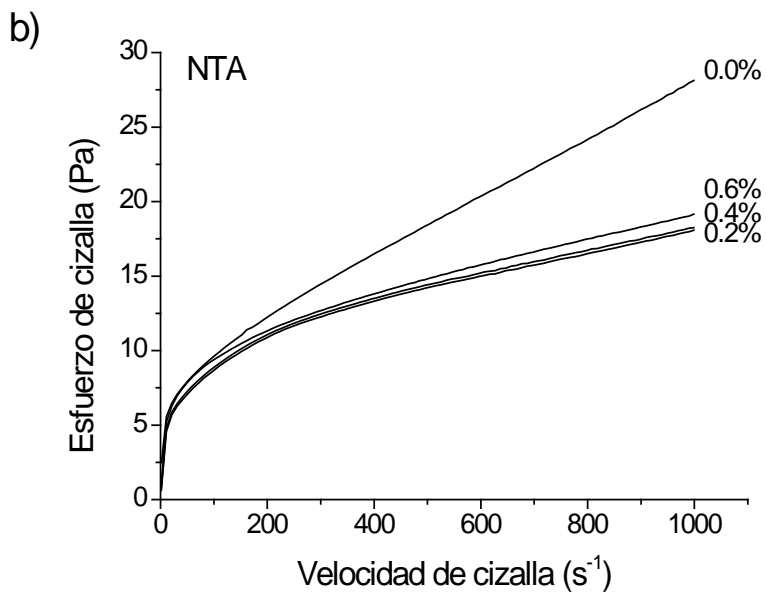
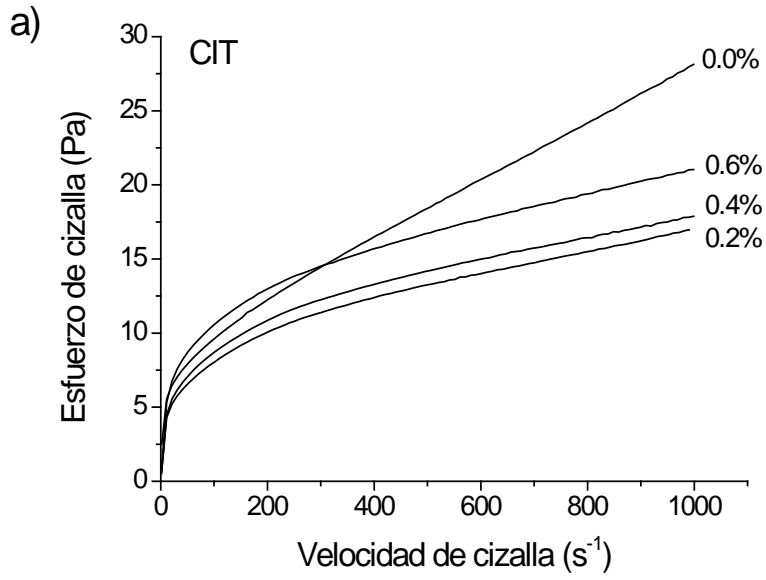


Figura 4.7 Curvas de flujo de Fe en función del tiempo de molienda.

Se puede observar en la gráfica el fuerte efecto que la molienda tiene en la homogeneización y en el comportamiento reológico de estas suspensiones. En las curvas se aprecia como las suspensiones de Fe en estas condiciones presentan un comportamiento reológico pseudoplástico en todos los casos, siendo éste muy marcado para la suspensión sin moler. Además, la curva de flujo de Fe sin molienda presenta una viscosidad mucho mayor y un aspecto irregular debido a la formación de estructuras en el seno de la suspensión. Al aplicar 30 min de molienda la viscosidad cae considerablemente hasta 11 mPa·s a 100 s⁻¹. Al aumentar el tiempo de molienda hasta 60 min la viscosidad disminuye ligeramente ($\eta_{100s^{-1}} = 10$ mPa·s), pero si seguimos aumentando el tiempo de molienda, la viscosidad aumenta. Este aumento de la viscosidad a largos tiempos de molienda es debido a que las partículas de Fe se deforman debido a los choques con las bolas de nylon, perdiendo su morfología esférica y dificultando por tanto el flujo de la suspensión. A la vista de los resultados se estableció como tiempo óptimo de 60 min, para la homogeneización por molienda de bolas de las suspensiones de alto contenido en Fe preparadas a pH 11.

Con el propósito de establecer qué aditivo es el más adecuado para estabilizar y dispersar las suspensiones de Fe, se estudió el efecto en la reología de cada uno de ellos en función de su contenido en peso en relación con la cantidad de partículas de Fe en suspensión. Se caracterizaron las suspensiones de Fe con contenidos crecientes de los aditivos CIT, NTA, PEI-s y PEI-L, mientras la viscosidad de la suspensión permitiese su medida en el reómetro. En la Figura 4.8 se muestran las curvas de flujo de suspensiones de Fe con a) CIT, b) NTA, c) PEI-s y d) PEI-L.



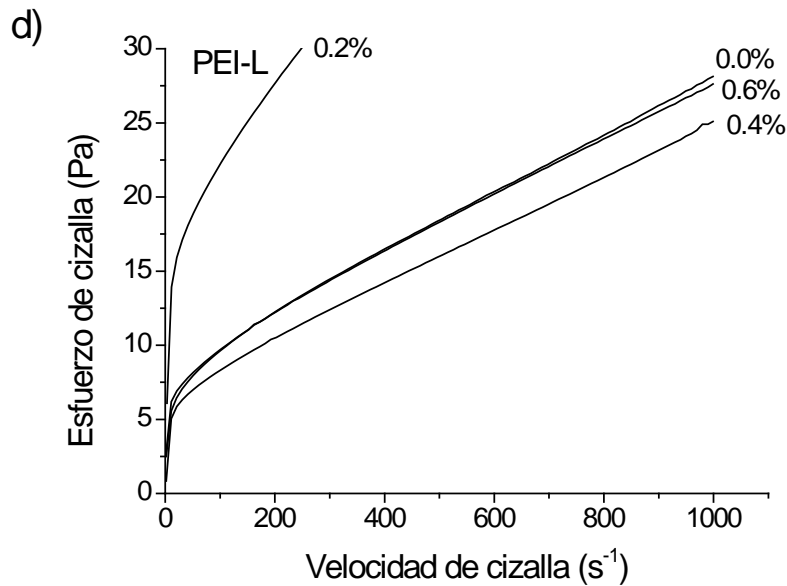


Figura 4.8 Curvas de flujo de suspensiones de Fe con a) CIT, b) NTA, c) PEI-s y d) PEI-L.

Como se observa en la Figura 4.8, la utilización de los distintos aditivos enfatiza el comportamiento pseudoplástico de las suspensiones y, salvo en el caso del PEI-s, la adición de los polielectrolitos hace disminuir la viscosidad de las suspensiones de Fe. La adición de CIT (Figura 4.8a) presenta un mínimo de viscosidad para un 0.2% en peso, a partir del cual la viscosidad aumenta ligeramente para 0.4%, y más para 0.6%, llegando incluso a presentar mayor viscosidad que la suspensión sin aditivo a velocidades de cizalla menores de 300 s^{-1} . El caso de la adición de NTA (Figura 4.8b) muestra un comportamiento similar al CIT, en el cual el mínimo de viscosidad se obtiene con un 0.2% en peso de NTA, y a cantidades mayores la viscosidad aumenta ligeramente. La adición de PEI-s a la suspensión, en cambio, provoca un considerable aumento de la viscosidad (Figura 4.8c). Este aumento puede atribuirse a interacciones entre las cadenas de PEI-s adsorbidas sobre la superficie de las partículas de Fe. Como se observa en la Figura 4.8d, cuando se adicionan bajas cantidades de PEI-L (0.2% en peso) la viscosidad de la suspensión aumenta considerablemente, al igual que en el caso del PEI-s. Sin embargo, al aumentar la cantidad de PEI-L la viscosidad cae bruscamente, presentando el valor mínimo para la adición de un 0.4%, a partir de la cual la viscosidad aumenta ligeramente, llegando a valores similares al de la suspensión sin aditivo para el 0.6% de PEI-L.

Para poder conocer mejor las causas de la variación de la viscosidad frente a la adición de aditivo, se llevó a cabo un estudio de adsorción superficial sobre el Fe en base al potencial zeta de las suspensiones. Para ello se prepararon suspensiones de 0.1 g/L de Fe en agua destilada a pH 9 y 11, añadiendo HTMA. Sobre estas suspensiones se fue adicionando cada uno de los dispersantes y registrando su valor

de potencial zeta. En la Figura 4.9 se muestra la variación del potencial zeta de las suspensiones en función de la cantidad de aditivo a pH 9 y 11.

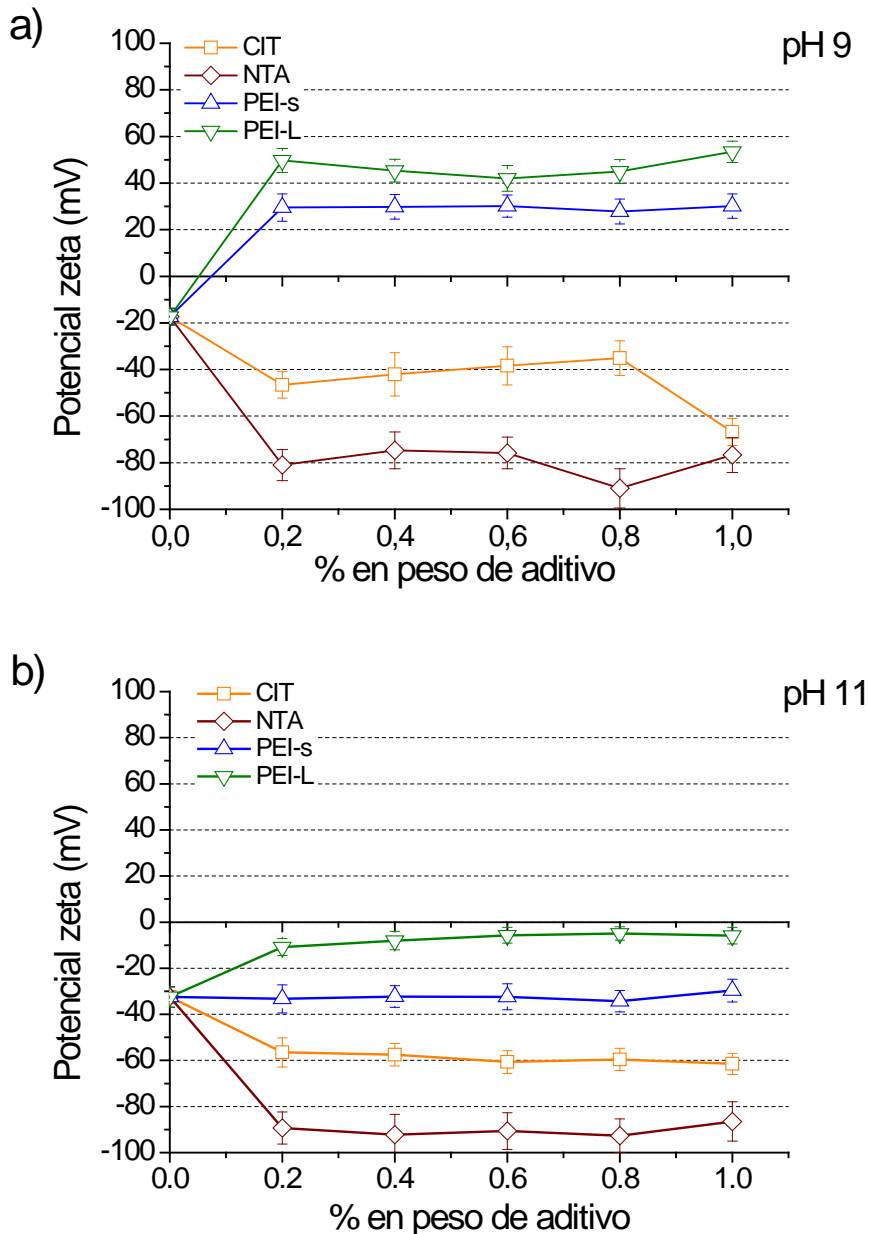


Figura 4.9 Curvas de potencial zeta frente a cantidad de CIT, NTA, PEI-s y PEI-L a a) pH 9 b) y pH 11.

A partir de las curvas de potencial zeta se pueden estimar la saturación de la superficie de la partícula por adsorción de cada aditivo en cada condición de pH. El valor máximo de adsorción, en el que la superficie de la partícula queda totalmente recubierta, corresponde al valor máximo del potencial zeta (en términos absolutos)..

Como se puede observar en la Figura 4.9a, a pH 9, las cadenas de PEI (aditivo catiónico) se encuentran cargadas positivamente, mientras que el CIT y NTA (aditivo

aniónico) aumentan la carga negativa de las partículas de Fe. El CIT muestra un máximo de potencial zeta al adicionarse un 0.2% en peso. A partir de esa cantidad el potencial zeta fluctúa ligeramente hasta la adición de un 1%, donde se observa un nuevo aumento de la carga. Este aumento puede atribuirse a interacciones entre las cadenas adsorbidas en la superficie del Fe con otras no adsorbidas generando una sobresaturación de la superficie y aumentando el volumen de aditivo sobre el Fe. El NTA presenta un comportamiento muy similar: la superficie de Fe se satura con un 0.2% en peso y el valor del potencial zeta se mantiene estable hasta la adición de un 0.8%, donde aumenta por el mismo tipo de interacciones entre las cadenas adsorbidas y el excedente del medio.

Por otra parte, ambos tipos de PEI presentan una tendencia similar entre ellos, ya que el mayor valor de potencial zeta se alcanza al añadir un 0.2% en peso de aditivo. Las cadenas de PEI-L poseen un mayor número de grupos amino, por lo que a este pH aportan un mayor número de cargas positivas que el PEI-s, lo que se traduce en valor mayor de potencial zeta.

Cuando se realiza este mismo ensayo a pH 11 el grado de disociación de los aditivos y su tendencia en la adsorción cambia (Figura 4.9b). A pH 11 las curvas de saturación presentan mayor carga en valor absoluto para los aditivos aniónicos, manteniendo el punto de potencial máximo en la adición de un 0.2% en peso en ambos casos. Esto es indicativo de una mayor ionización de los grupos funcionales del NTA y el CIT, siendo mayor para ambos valores de pH la ionización del NTA. Sin embargo, a este valor de pH, aunque los grupos aminas de las cadenas de PEI están ligeramente protonados (figura 3.10), el potencial zeta resultante es negativo, y en valor absoluto inferior al del Fe por sí solo. En otras palabras, la adsorción de PEI neutraliza la carga superficial del Fe, pero la protonación de las cadenas no es suficiente como para revertir el signo de la carga, que sigue siendo negativa. Para ambos PEI, la superficie se encuentra prácticamente saturada tras la adición de un 0.2% en peso, por lo que adiciones superiores no modifican el potencial zeta salvo por pequeños reajustes.

Con el fin de completar la caracterización del efecto de los aditivos en las suspensiones de Fe se llevó a cabo un estudio de comportamiento coloidal del Fe con los cuatro aditivos en su cantidad óptima. Se utilizaron suspensiones de Fe en concentración 0.1 g/L en agua destilada a pH 11 y se midió el potencial zeta en función del pH tal como muestra la Figura 4.10.

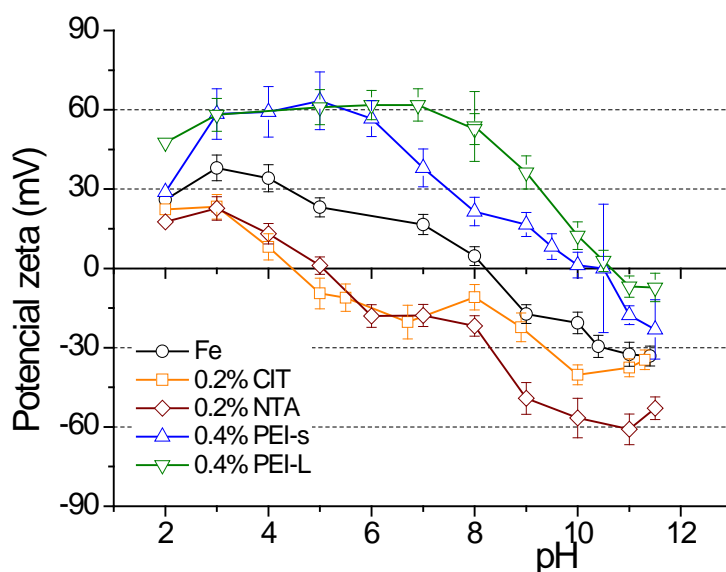


Figura 4.10 Variación del potencial zeta de las suspensiones de Fe con 0.2% CIT, 0.2% NTA, 0.4% PEI-s y 0.4% PEI-L.

En la gráfica de la figura se puede observar que las adiciones de un 0.2% de CIT y un 0.2% de NTA provocan un desplazamiento del PIE del Fe (pH 8.2) a valores más ácidos (pH 4.4 y pH 5.1, respectivamente). Esto conlleva un aumento del potencial zeta del Fe en el pH de trabajo (pH 11) desde -32 mV hasta -38 mV para el CIT y hasta -61 mV para el NTA. La adición de PEI, en cambio, desplaza el PIE a valores más básicos (PEI-s pH 10 y PEI-L pH 11). En este sistema las cadenas de PEI-s aportan un menor número de cargas positivas que el PEI-L, por lo que a pH 11 el potencial zeta del Fe con PEI-s es de -18 mV, mientras que con PEI-L es de tan solo -7 mV.

Considerando el efecto en la variación de la viscosidad y en el potencial zeta de cada aditivo en las suspensiones de Fe, se puede establecer la cantidad óptima de cada uno de ellos. Tanto para el CIT como para el NTA, el mínimo de viscosidad y el máximo de potencial zeta a pH 11 coinciden en un 0.2% en peso, mientras que para ambos PEI la coincidencia se da con un 0.4%. El aumento de viscosidad que se produce cuando se superan estas concentraciones de aditivo en cada caso se debe a que, una vez se satura la superficie del Fe, el resto del aditivo queda en suspensión, provocando fuerzas de depleción que dificultan el flujo.

Para un mejor estudio y comparación, en la Figura 4.11 se muestran las curvas logarítmicas de viscosidad frente a velocidad de cizalla para las suspensiones de Fe con los cuatro aditivos en su cantidad óptima. Estas curvas fueron ajustadas al modelo de Cross, el cual permite una mejor descripción del comportamiento a altos y bajos valores de cizalla. Para este ajuste se utilizaron las curvas controlando el torque (baja cizalla) y controlando la velocidad de cizalla (alta cizalla) con el fin de calcular la

extrapolación de viscosidad a cizalla cero e infinito respectivamente. El resultado de dicho ajuste se muestra en la Tabla 4.3.

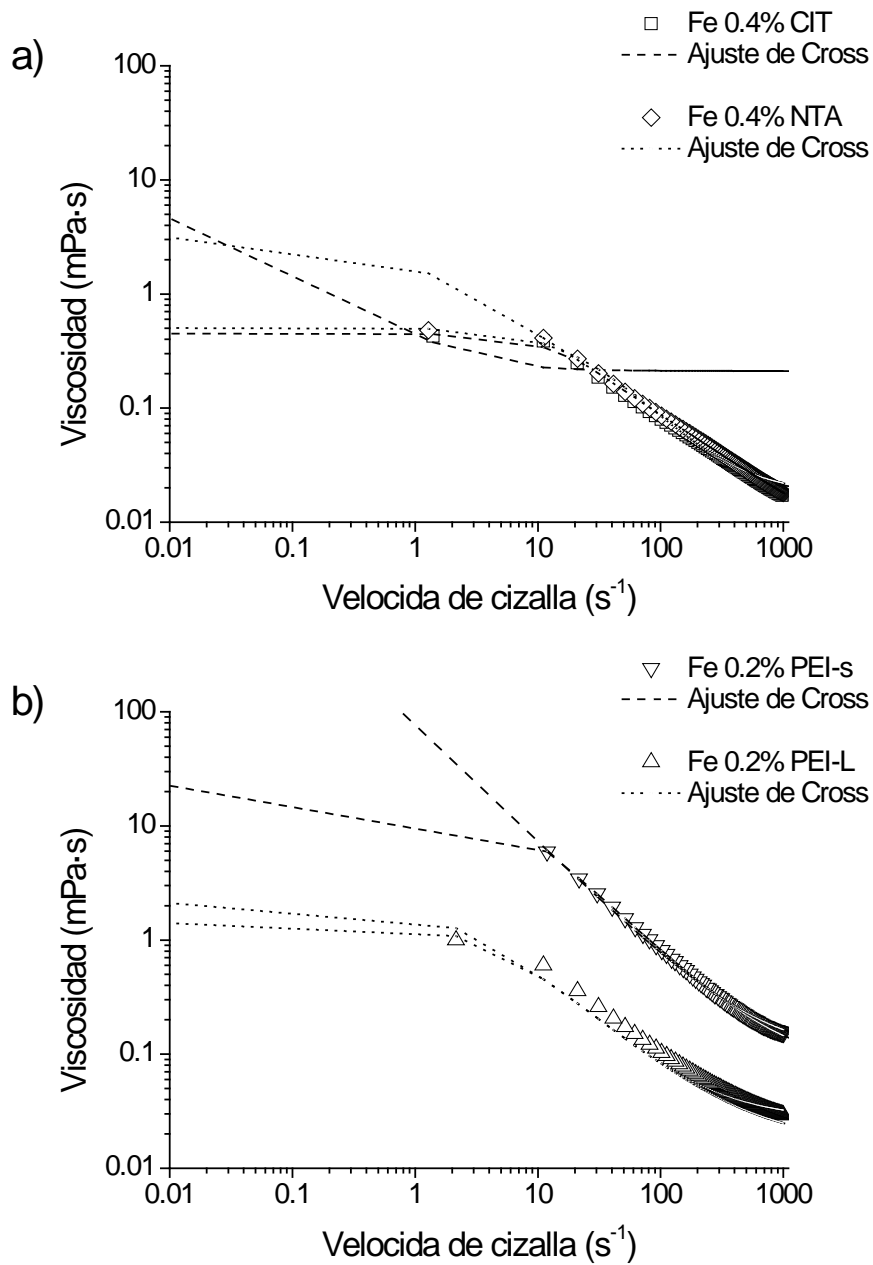


Figura 4.11 Curvas log-log de viscosidad frente a velocidad de cizalla de suspensiones de Fe con a) 0.2% de CIT y 0.2% de NTA, b) 0.4% de PEI-s y 0.4% de PEI-L.

Tabla 4.3 Parámetros reológicos de las suspensiones de Fe con los diferentes aditivos.

Parámetro	CIT	NTA	PEI-s	PEI-L
τ_0 (Pa)	4.43	4.86	57.17	3.24
η_0 (Pa·s)	0.45	0.51	34.87	1.58
$\eta_{100s^{-1}}$ (mPa·s)	8	9	83	8
η_{∞} (mPa·s)	10	3	100	17

Como se observa en la Figura 4.11, salvo para el caso del PEI-L, existen grandes diferencias entre los ajustes de Cross a baja y alta cizalla ((líneas punteadas y de guiones, respectivamente), lo que se traduce en un cambio de comportamiento de estas suspensiones en función de la velocidad de cizalla. Los valores de τ_0 , que indican el esfuerzo para que empiecen a fluir las suspensiones, son similares entre las suspensiones con CIT y NTA ($\tau_0 = 4.43$ y 4.86 Pa respectivamente) y un orden de magnitud menores que para la suspensión con PEI-s ($\tau_0 = 57.17$ Pa). El menor valor se obtiene para la suspensión con PEI-L ($\tau_0 = 3.24$ Pa). El elevado valor del punto de flujo, obtenido para las suspensiones con CIT, NTA y PEI-s, implica que la carga superficial de las partículas a pH 11 (figura 4.9b) promueve la formación de estructuras rígidas que dificultan el flujo de las suspensiones, hasta sobrepasar un valor concreto de esfuerzo.

Por otra parte, la viscosidad η_0 , establece la estabilidad frente a la sedimentación de las suspensiones en reposo. En este caso las suspensiones con CIT y NTA presentan una baja estabilidad en reposo, debido a sus bajos valores ($\eta_0 = 0.45$ Pa·s y $\eta_0 = 0.51$ Pa·s respectivamente), lo que implica que el polvo de elevada densidad puede sedimentar durante el proceso de filtración de la suspensión. La suspensión de PEI-s, presenta una elevado $\eta_0 = 34.87$ Pa·s, mientras que la suspensión con PEI-L, en cambio, posee un valor de η_0 relativamente bajo ($\eta_0 = 1.58$ Pa·s), aunque tres veces mayor al de las suspensiones con CIT y NTA. Los valores de $\eta_{100s^{-1}}$ de estas suspensiones permiten su procesado por colaje (< 100 mPa·s), incluso en el caso de la suspensión con PEI-s ($\eta_{100s^{-1}} = 83$ mPa·s). Las suspensiones con CIT, NTA y PEI-L presentan valores de $\eta_{100s^{-1}}$ muy similares, siendo los menores los del CIT ($\eta_{100s^{-1}} = 8$ mPa·s) y el PEI-L ($\eta_{100s^{-1}} = 8$ mPa·s), seguidos por el NTA ($\eta_{100s^{-1}} = 9$ mPa·s). Estudiando el comportamiento de las suspensiones a alta velocidad de cizalla, a través de los valores de η_{∞} , puede establecerse que los procesos de homogenización de las suspensiones con CIT y NTA son más efectivos ($\eta_{\infty} = 10$ mPa·s y 3 mPa·s) que los de

la suspensión con PEI-L ($\eta_{\infty} = 17 \text{ mPa}\cdot\text{s}$). Por su parte, la suspensión dispersada con PEI-s presenta una baja homogeneidad ($\eta_{\infty} = 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$).

Del estudio reológico se puede establecer que las suspensiones de Fe estabilizadas con un 0.4% de PEI-L son las que presentan las mejores condiciones (reológicas) para su procesamiento, mientras que las suspensiones estabilizadas con La PEI-s presentan sin duda las peores condiciones de estabilidad, homogeneidad y flujo.

4.5 Reología de las suspensiones de Fe/Ti(C,N)

Para el procesamiento de suspensiones compuestas es necesaria una correcta caracterización del comportamiento reológico tanto de las suspensiones monofásicas como de la bifásica resultante de la mezcla de suspensiones. A lo largo de este capítulo se ha estudiado el comportamiento reológico de las suspensiones de Fe, mientras que en el Capítulo 3 se hizo lo propio con las suspensiones de Ti(C,N). Para preparar la suspensión conjunta de Fe/Ti(C,N) se prepararon por separado las suspensiones de Ti(C,N) y Fe con un 45% en volumen en sólidos, pH 11 y con los correspondientes aditivos en su cantidad óptima. Las suspensiones fueron molidas durante una hora cada una, empleando bolas de Nylon en el caso de las suspensiones de Fe, y bolas de Si_3N_4 para las de Ti(C,N). La formulación de ambas suspensiones ha de ser compatible, es decir ha de hacerse en las mismas condiciones de pH. Tras la molienda se mezclaron en palas ambas suspensiones, en una proporción de volumen Fe/Ti(C,N) de 50/50, durante 20 minutos. Tras el mezclado se estudió el comportamiento reológico de las suspensiones mezcla. En la Figura 4.12 se muestra una representación log-log de viscosidad frente a velocidad de cizalla de las curvas de flujo de las suspensiones de Fe/Ti(C,N) con 0.2% CIT, 0.2% de NTA, 0.4% PEI-s y 0.4% PEI-L. Estas curvas fueron ajustadas al modelo de Casson para determinar el τ_0 y al de Cross para determinar los valores de η_0 y η_{∞} . En la Tabla 4.4 se muestran los parámetros reológicos obtenidos.

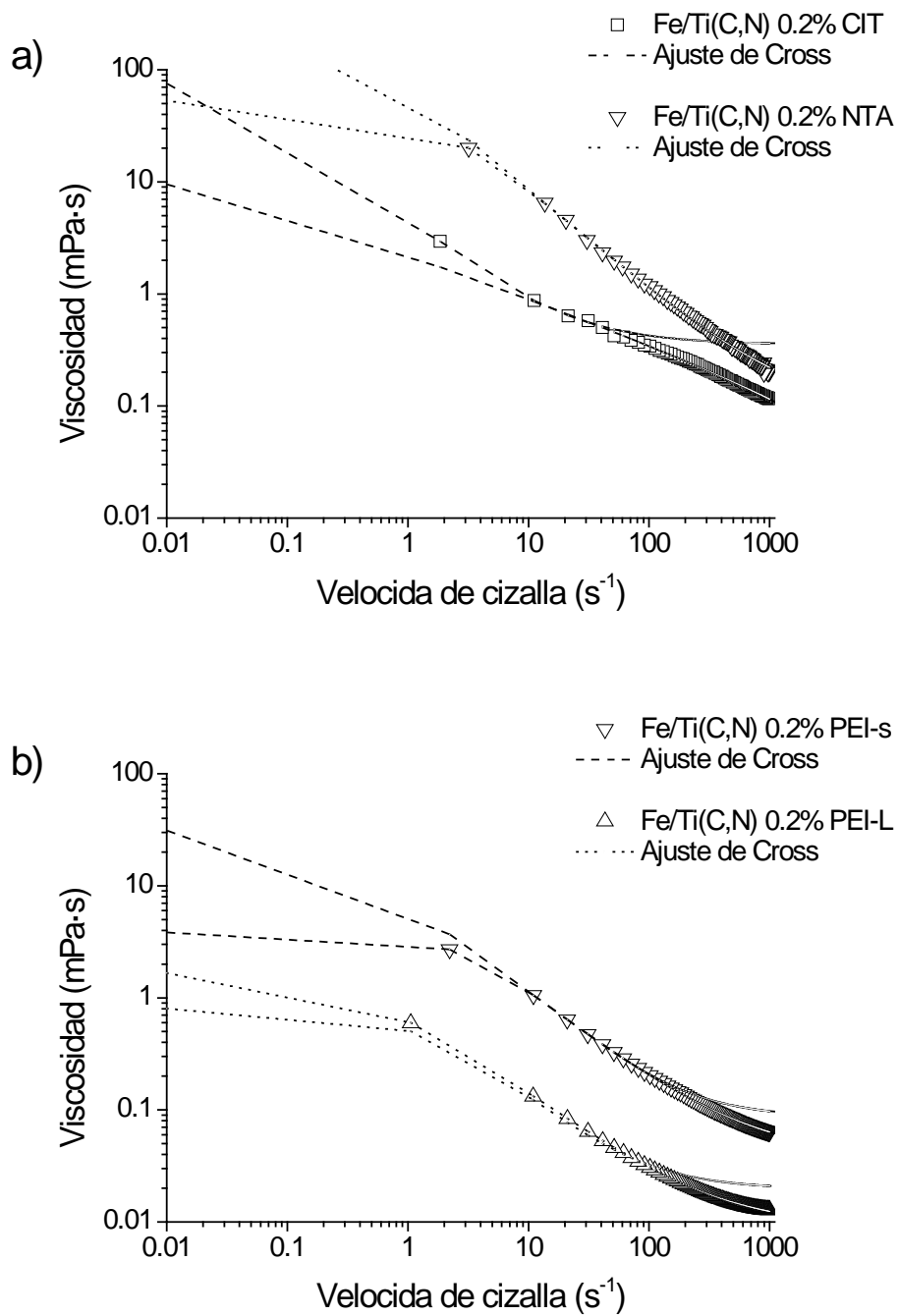


Figura 4.12 Curvas log-log de viscosidad frente a velocidad de cizalla de Fe/Ti(C,N) con a) 0.2% CIT, y 0.2% NTA, b) 0.4% PEI-s y 0.4% PEI-L.

Tabla 4.4 Parámetros reológicos de las suspensiones de Fe/Ti(C,N) con los diferentes aditivos

Parámetros	CIT	NTA	PEI-s	PEI-L
τ_0 (Pa)	3.13	93.26	8.34	0.79
η_0 (Pa·s)	36.70	2613	4.46	0.77
$\eta_{100s^{-1}}$ (mPa·s)	304	1174	204	30
η_{∞} (mPa·s)	40	89	38	9

Las suspensiones de Fe/Ti(C,N) presentan en general un comportamiento reológico pseudoplástico con grandes diferencias en su viscosidad. Mientras que la suspensión estabilizada con PEI-L tiene un valor de τ_0 bajo (0.79 Pa), y las suspensiones de CIT y PEI-s poseen un valor mayor (3.13 Pa y 8.34 Pa, respectivamente), la suspensión con NTA presenta un valor de τ_0 muy elevado (93.26 Pa). Las suspensiones de PEI-L, CIT e incluso PEI-s empiezan a fluir a valores de cizalla relativamente bajos, mientras que la suspensión con NTA necesita de la aplicación de un mayor esfuerzo para poder fluir: es una suspensión rígida. La rigidez de la suspensión de NTA se refleja en todos sus parámetros reológicos: el valor de η_0 es muy elevado (2613 Pa·s), su $\eta_{100s^{-1}}$ es 10 veces más viscoso que el adecuado para el colaje (1174 mPa·s) y η_{∞} también es elevado (89 mPa·s), por lo que esta suspensión no es apta para conformado de piezas por colaje. Por otra parte, la suspensión de CIT presenta una alta estabilidad en reposo ($\eta_0=37$ Pa·s), mientras que en la suspensión con PEI-s es menor ($\eta_0=4.46$ Pa·s). La suspensión con PEI-L tiene un valor bajo de η_0 (0.77 Pa·s) por lo que es susceptible de sufrir problemas de sedimentación durante el almacenaje. Sin embargo, de estas tres suspensiones, tan sólo la suspensión estabilizada con PEI-L posee un valor de $\eta_{100s^{-1}}$ adecuado para el colaje (30 mPa·s), ya que las suspensiones con CIT y PEI-s tienen valores de $\eta_{100s^{-1}}$ elevados (304 mPa·s y 204 mPa·s, respectivamente). Si tenemos en cuenta los valores de η_{∞} , las suspensiones con CIT y PEI-s presentan una estabilidad y homogeneidad semejantes y aceptables (39 mPa·s y 38 mPa·s), mientras que la suspensión con PEI-L es mucho más estable y homogénea que las demás (9 mPa·s).

Al comparar los valores de los parámetros reológicos de la suspensión mezcla, recogidos en esta tabla, con los valores de las suspensiones monofásicas, recogidos en las tablas 3.4 y 4.3, se comprueba que el comportamiento de la suspensión mezcla a alta cizalla está gobernado por el flujo de las partículas de Fe, mientras que a baja cizalla, el comportamiento que gobierna la suspensión es el de las partículas

irregulares de Ti(C,N). Además, el comportamiento de la suspensión mezcla, no es una suma de los comportamientos de las suspensiones de ambos polvos, sino una sinergia entre el flujo de ambas suspensiones. Para las suspensiones con NTA, la sinergia del comportamiento reológico de ambas partículas en suspensión amplifica las dificultades de flujo de la mezcla, y los valores de todos los parámetros aumentan en órdenes de magnitud. Igualmente ocurre, pero en menor medida, con el CIT.

De igual forma, pero en sentido contrario, ocurre con las suspensiones dispersas con PEI. Para ambos pesos moleculares, la suspensión mezcla de Fe/Ti(C,N) presenta en general menores valores en casi todos los parámetros reológicos. La sinergia entre ambas suspensiones fluidifica la suspensión mezcla. Especialmente en el caso del PEI-L, la suspensión mezcla tiene un bajo punto de flujo ($\tau_0=0.79$ Pa) y baja viscosidad en reposo ($\eta_0=0.77$ Pa·s). Pero además, su viscosidad es la adecuada para el conformado por colaje ($\eta_{100s-1}=30$ mPa·s), y sobre todo es potencialmente homogeneizable ($\eta_\infty=8$ mPa s), lo que sin duda repercutirá, tanto en la densidad en verde, como en la dispersión de fases en el material final.

Desde el punto de vista de los mecanismos de dispersión que actúan en la estabilización de las suspensiones mezcla, como se vio en la sección anterior, a pH 11 las suspensiones de Fe con CIT y PEI-s presentan un potencial zeta moderado (Figura 4.10), lo que implica una repulsión electrostática moderada entre las partículas (Figura 4.13a). Lo mismo se observó para las suspensiones de Ti(C,N) con CIT y Ti(C,N) con PEI-s (Figura 3.11 y Figura 3.14), lo que hace que la reología de ambas suspensiones sea propicia para homogenizar la mezcla y evitar la segregación/sedimentación en reposo, aunque a su vez estos aditivos dificultan el flujo y con ello el colaje de suspensiones. La adición de NTA proporciona a ambos polvos una fuerte componente electrostática en las fuerzas de interacción (Figura 4.13a) que descarta la posibilidad de procesar estas suspensiones por técnicas coloidales. Por último, la adición de PEI-L proporciona una mayor componente estérica que el resto de aditivos, reduciendo al mínimo la componente electrostática. Esto supone, como se vio en el capítulo anterior, una mejora en el empaquetamiento, al reducir considerablemente el volumen de exclusión de agua alrededor de la partícula (Figura 4.13b).

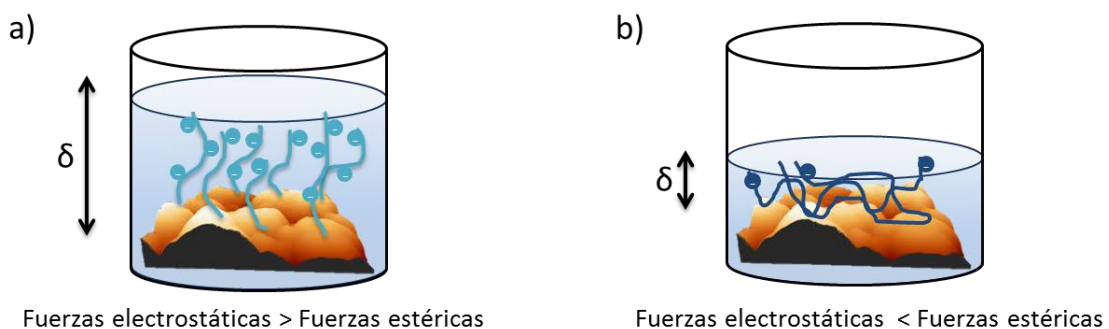
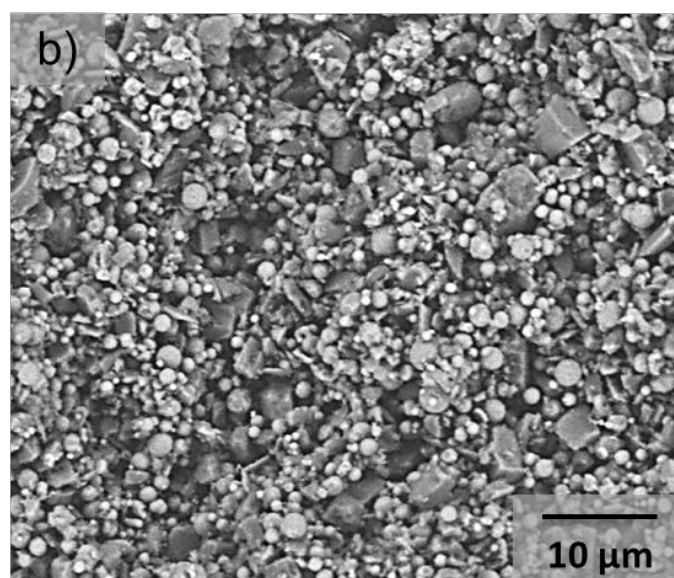
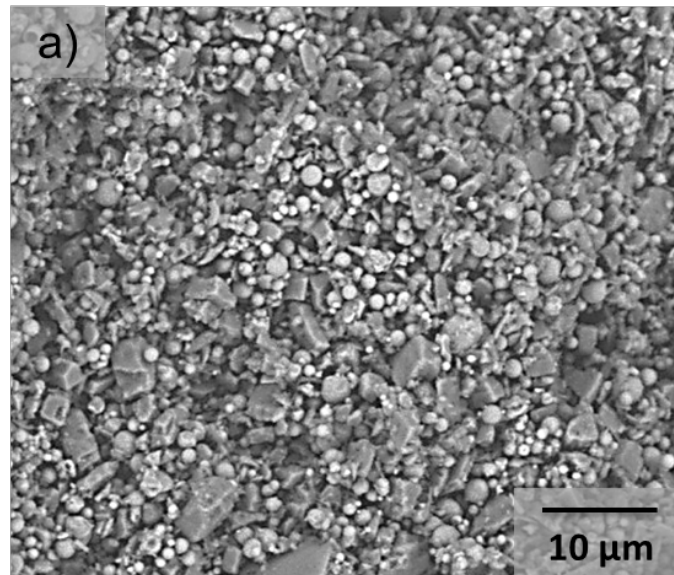


Figura 4.13 Representación de la adsorción y mecanismos de estabilización a) principalmente electrostático y b) principalmente estérico.

4.6 Procesamiento de Fe/Ti(C,N)

Las suspensiones de Fe/Ti(C,N) fueron procesadas mediante colaje sobre un molde poroso de escayola, utilizando un recipiente de plástico de sección circular como contenedor. Debido a que la elevada viscosidad de las suspensiones estabilizadas con CIT, NTA y PEI-s no permite el volcado de la suspensión, el llenado del molde se realizó con la ayuda de una espátula. Las piezas se dejaron secar durante 24 horas, tras las cuales se llevó a cabo el desmoldado. El secado se produce mediante las fuerzas capilares que se generan en el molde que filtran el agua de las suspensiones, favoreciendo el empaquetamiento de las partículas. Las piezas en verde fueron caracterizadas estudiando su microestructura y densidad relativa. En la Figura 4.14 se muestran las micrografías MEB de las piezas en verde de Fe/Ti(C,N) obtenidas a partir de las suspensiones dispersadas con CIT (a), NTA (b), PEI-s (c) y PEI-L (d). Estas microestructuras corresponden a superficies aleatorias resultantes de fracturas sin pulir.



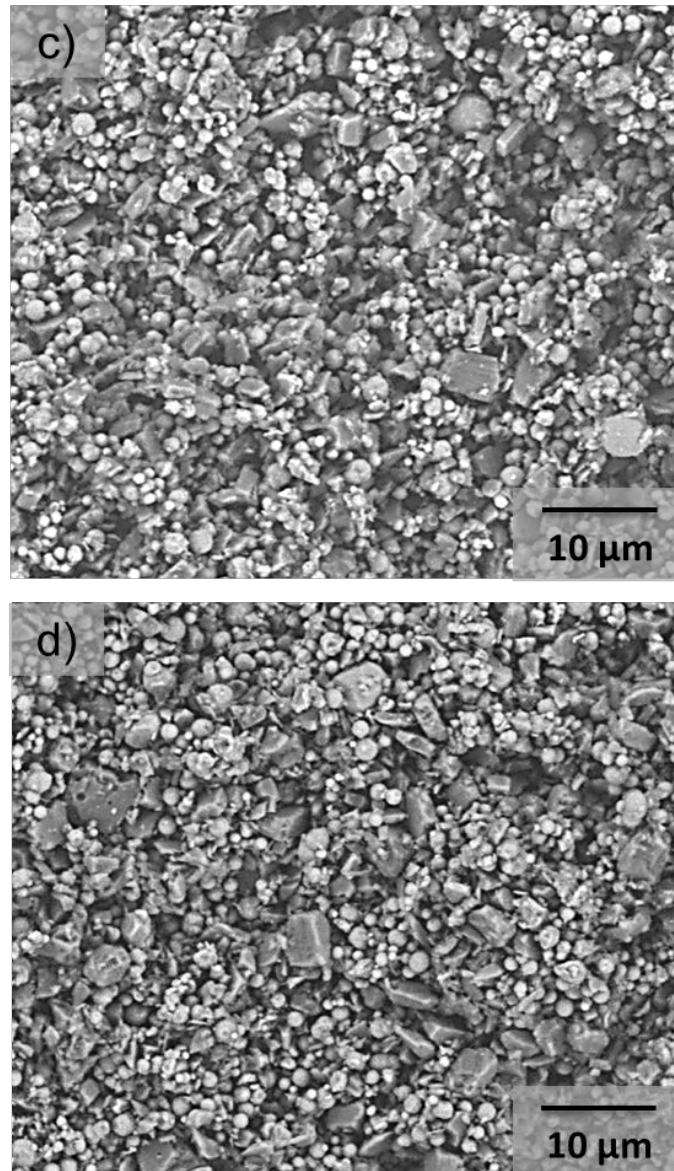


Figura 4.14 Micrografías MEB de las microestructuras en verde de Fe/Ti(C,N) obtenidas a partir de suspensiones con a) CIT, b) NTA, c) PEI-s y d) PEI-L.

Como se puede observar en las micrografías, las partículas de ambas fases son fácilmente distinguibles en todas las microestructuras: las partículas esféricas corresponden al Fe y las de morfología irregular al Ti(C,N). Teniendo en cuenta que la proporción volumétrica entre ambas fases es del 50%, se puede apreciar la gran dispersión lograda en las cuatro composiciones, independientemente de la viscosidad de las suspensiones de partida, ya que no se aprecian diferencias entre las cuatro piezas. En la

Tabla 4.5 se muestran los valores de densidad relativa de las piezas en verde. En la tabla se han incluido, a efectos comparativos, los valores de piezas monofásicas de Fe y Ti(C,N) obtenidas mediante colaje a partir de suspensiones con los cuatro aditivos. Las densidades de estas piezas fueron determinadas mediante el método de Arquímedes de inmersión en agua, sellando las superficies con vaselina.

Tabla 4.5 Valores de densidad en verde de las piezas coladas de Fe, Ti(C,N) y Fe/Ti(C,N).

Aditivo	Fe				Ti(C,N)				Fe/Ti(C,N)			
	CIT	NTA	PEI-s	PEI-L	CIT	NTA	PEI-s	PEI-L	CIT	NTA	PEI-s	PEI-L
ρ_{verde} (%)	53%	41%	53%	53%	55%	52%	51%	56%	52%	49%	53%	55%

Los menores valores de densidad corresponden, en todos los casos, a las piezas obtenidas a partir de suspensiones estabilizadas con NTA, y los mayores a las obtenidas con PEI-L. Los resultados para CIT y PEI-s son similares en todas las series salvo en la de Ti(C,N), en la que la densidad de CIT es un 4% superior. Los resultados de empaquetamiento concuerdan con los de reología, alcanzándose mayores densidades en verde para las suspensiones con mejores parámetros reológicos, que a su vez corresponden a las suspensiones en las que prima la componente estérica como mecanismo de dispersión y estabilización. Los resultados de densidad en verde de todas las piezas se encuentran entre el 41% y el 56% de la densidad teórica calculada a partir de la regla de las mezclas.

Se sinterizaron las piezas obtenidas a partir de las suspensiones estabilizadas con PEI-L y, a efectos comparativos, las obtenidas a partir de las suspensiones estabilizadas con PEI-s. La sinterización se llevó a cabo en un horno de alto vacío (10^{-5} atm) a 1400 °C durante una hora. En la Figura 4.15 se muestran las fotografías del aspecto de las piezas en verde y tras la sinterización. En ellas se puede observar claramente el brillo metálico que presentan las piezas tras el tratamiento térmico.

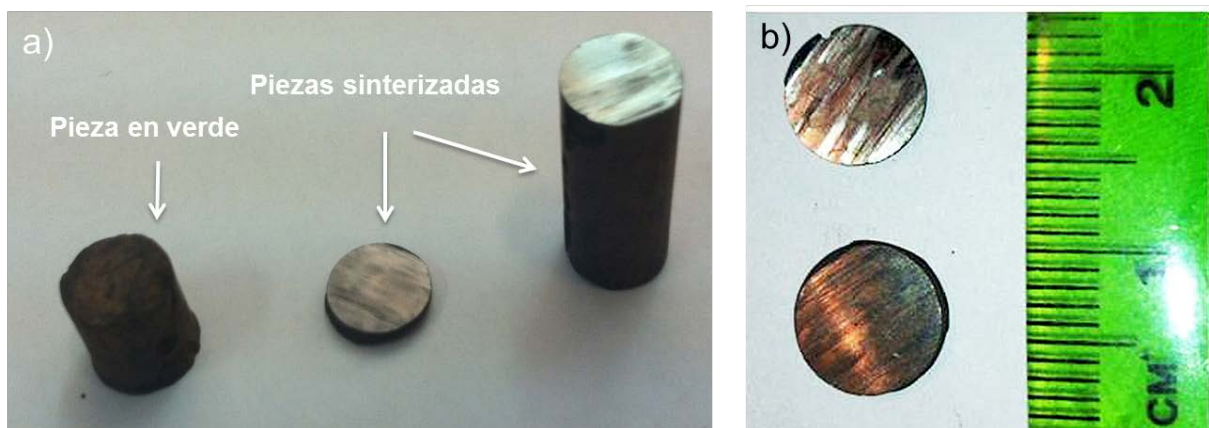


Figura 4.15 Fotografía de las piezas sinterizadas y en verde de Fe/Ti(C,N).

La caracterización de las piezas sinterizadas se realizó en base a su densidad relativa, dureza y microestructura. En la Figura 4.16 muestran las micrografías MEB

correspondientes a las microestructuras de las piezas Fe/Ti(C,N) obtenidas a partir de las suspensiones estabilizadas con PEI-s (a y c) y PEI-L (b y d), a dos magnificaciones distintas. En ambas microestructuras se distinguen dos fases, la primera de color gris claro correspondiente al Fe; y otra de color más oscuro de Ti(C,N). La distribución de ambas fases es homogénea con una alta dispersión de la fase cerámica en la matriz metálica. La fase de Fe se encuentra interconectada rodeando las partículas de Ti(C,N). En ambos casos se observa porosidad debida a arranques de la fase cerámica. Estos arranques se deben fundamentalmente a un defecto en la sinterización y al proceso de pulido. La sinterización de estos cermets se llevó a cabo en fase líquida a baja temperatura (1400°C), de forma que el Fe se funde y embebe al Ti(C,N), el cual a esta temperatura no se encuentra sinterizado. La pobre mojabilidad entre el Fe y Ti(C,N) [22], provoca que se creen poros en la intercara Fe-Ti(C,N). Esta porosidad favorece los arranques de partículas de Ti(C,N) durante el pulido dejando su los huecos que se observan.

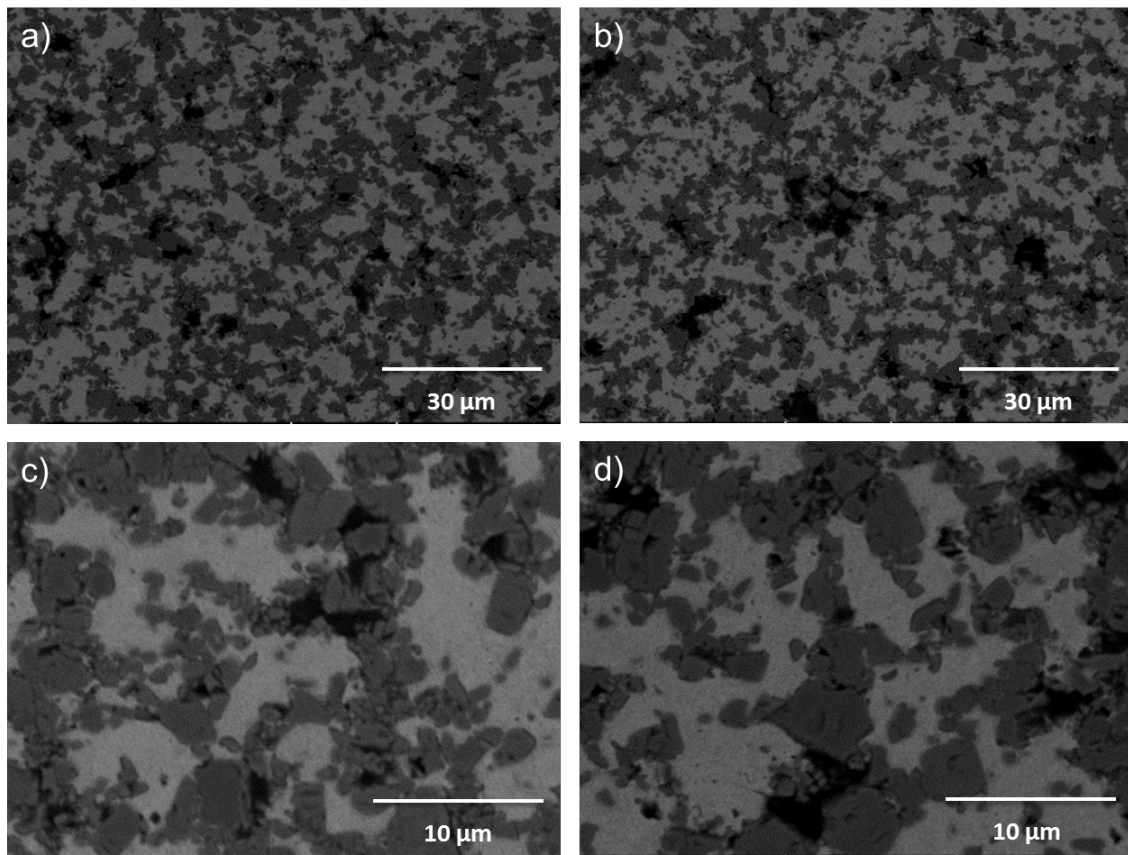


Figura 4.16 Micrografías MEB de las microestructuras de las piezas Fe/Ti(C;N) obtenidas a partir de las suspensiones estabilizadas con a) PEI-s y b) PEI-L a baja magnificación y con c) PEI-s y d) PEI-L a mayor magnificación.

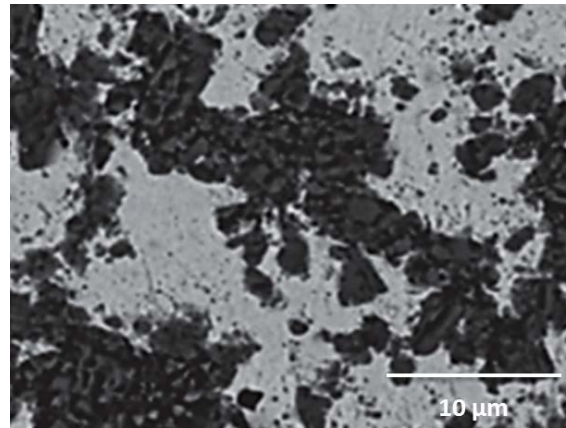


Figura 4.17 Micrografía MEB de la microestructura de un cermet Fe/Ti(C,N) obtenido mediante procesamiento pulvimetalúrgico [110].

En la Figura 4.17 se muestra la microestructura de una pieza de composición similar 50/50 en volumen de Fe/Ti(C,N), obtenida por P. Alvaredo mediante pulvimetalurgia convencional [110]. Si comparamos esta microestructura con las obtenidas mediante procesamiento coloidal, podemos observar como las partículas de Ti(C,N) en esta microestructura se encuentran menos dispersas en la matriz a consecuencia de la baja mojabilidad de las fases en el sinterizado y a la baja efectividad del mezclado de los polvos en seco debido a la baja fluidez de los mismos.

En la Tabla 4.6 se muestran los valores de densidad relativa y dureza de las piezas sinterizadas de Fe/Ti(C,N) obtenidas a partir de suspensiones con PEI-s y PEI-L y, los valores de una pieza de la misma composición obtenida mediante el método pulvimetalúrgico (prensado isostático de polvos). Las densidades fueron determinadas mediante picnometría de helio.

Tabla 4.6 Valores de densidad relativa y dureza de las piezas sinterizadas de Fe/Ti(C,N) obtenidas a partir de suspensiones con PEI-s y PEI-L y por método pulvimetalúrgico

Muestra	Densidad (g/cm³)	Dureza (HV30)
PEI-s	83%	157
PEI-L	85%	175
Pulvimetalurgia	99%	171

Si tenemos en cuenta los valores de densidad de la Tabla 4.6, y la porosidad que se observa en la Figura 4.16, existe una discrepancia. Esta diferencia entre ambos valores de porosidad se debe a que los poros generados durante el pulido ya descritos, no son poros generados durante el conformado y sinterización por lo que no contabilizan para la densidad de la pieza. Los resultados de la densidad relativa de las piezas obtenidas tras el tratamiento térmico se encuentran en consonancia con el

estudio de los aditivos de conformado y las densidades en verde. En definitiva, el PEI-L adquiere una conformación tipo “train” sobre las partículas, lo que favorece la aproximación de las partículas durante el empaquetamiento, mientras que el PEI-s, a pesar de ser de menor tamaño, adquiere una conformación tipo “tail” con mayor efecto electrostático, por lo que la densidad final de la pieza con PEI-L es mayor (85%) que con el PEI-s (83%). Además, a la vista de los resultados de la tabla 4.6, se puede verificar que una mayor densidad de las piezas coladas conlleva un aumento de la dureza, siendo esta de 157HV30 para la pieza obtenida a partir de suspensiones de PEI-s y de 175HV30 para la obtenida a partir de suspensiones con PEI-L. Si comparamos estos resultados con los obtenidos para una pieza obtenida mediante prensado en seco de los polvos, vemos que mediante esta técnica de prensado se obtiene mayores densidades. Sin embargo, la dureza de la pieza obtenida con PEI-L es muy próxima a la dureza de la pulvimetalúrgica (171HV30), aun teniendo una densidad un 15% menor. La mejora en dureza se debe a la disminución del tamaño de grano (menor tamaño de partícula del polvo de partida) utilizado en el procesamiento coloidal, ya que las partículas con tamaños inferiores a 10 μm presentan baja compresibilidad al utilizarse técnicas pulvimetalúrgicas. Este menor tamaño de grano a su vez propicia una mayor y mejor distribución de la fase cerámica en la matriz metálica, aportando la mejora en la dureza.

Capítulo 5. Matriz de acero inoxidable

5 Matriz de acero inoxidable

El estudio del Fe⁰ como matriz abre la puerta a la utilización de otras matrices ferrosas más complejas, como los aceros inoxidables, que confieran al material final mejores propiedades. Para este trabajo se ha escogido una matriz de acero inoxidable AISI 430L, cuyo aleante principal es el cromo (Cr). Además de la mejora en las propiedades mecánicas del material, la sustitución del Fe por esta matriz de acero permite una mejor sinterización de las fases debido a la presencia de los aleantes que disminuyen el ángulo de mojado entre las fases y por tanto, mejoran la adhesión entre el metal y la cerámica [22].

5.1 Caracterización de los polvos de acero inoxidable

Como matriz de acero se ha empleado el polvo de acero 430L de la casa comercial Sandvick. En la Tabla 5.1 se muestra la composición del polvo facilitada por el fabricante, mientras que en la

Tabla 5.2 aparecen las propiedades morfológicas del acero 430L obtenidas mediante las técnicas descritas en el capítulo 2.

Tabla 5.1 Composición del polvo de Acero

	Hierro	Cromo	Sílice	Manganeso	Carbono
Composición (%)	Balance	16.2	0.75	0.71	0.026

Tabla 5.2 Caracterización morfológica del polvo de Acero.

Polvo	Se (m ² /g)	ρ (g/cm ³)	Tamaño (μm)		
			dv50	d _{BET}	F _{ag}
430L	0.10 \pm 0.01	7.7 \pm 0.1	11.6	8	1.45

La Figura 5.2 muestra la distribución tanto en volumen como número del tamaño de partícula del polvo obtenida por DLS. Como se puede apreciar en la distribución en volumen (Figura 5.2a) se trata de un polvo con una distribución monomodal sesgada a la derecha, por lo que los tamaños de partícula se encuentran por debajo de 25 μm , con una fracción de finos en la que el 5% de las partículas se encuentran por debajo de las 2 μm . Por otro lado, la distribución de tamaños en número (Figura 5.2b) muestra la presencia de dos poblaciones de tamaños centradas en 1.4 μm y 4.5 μm respectivamente. A la vista de esta diferencia entre ambas distribuciones de tamaño,

se puede decir que el polvo de 430L está formado por dos poblaciones de partículas, mezcladas en proporción volumétrica.

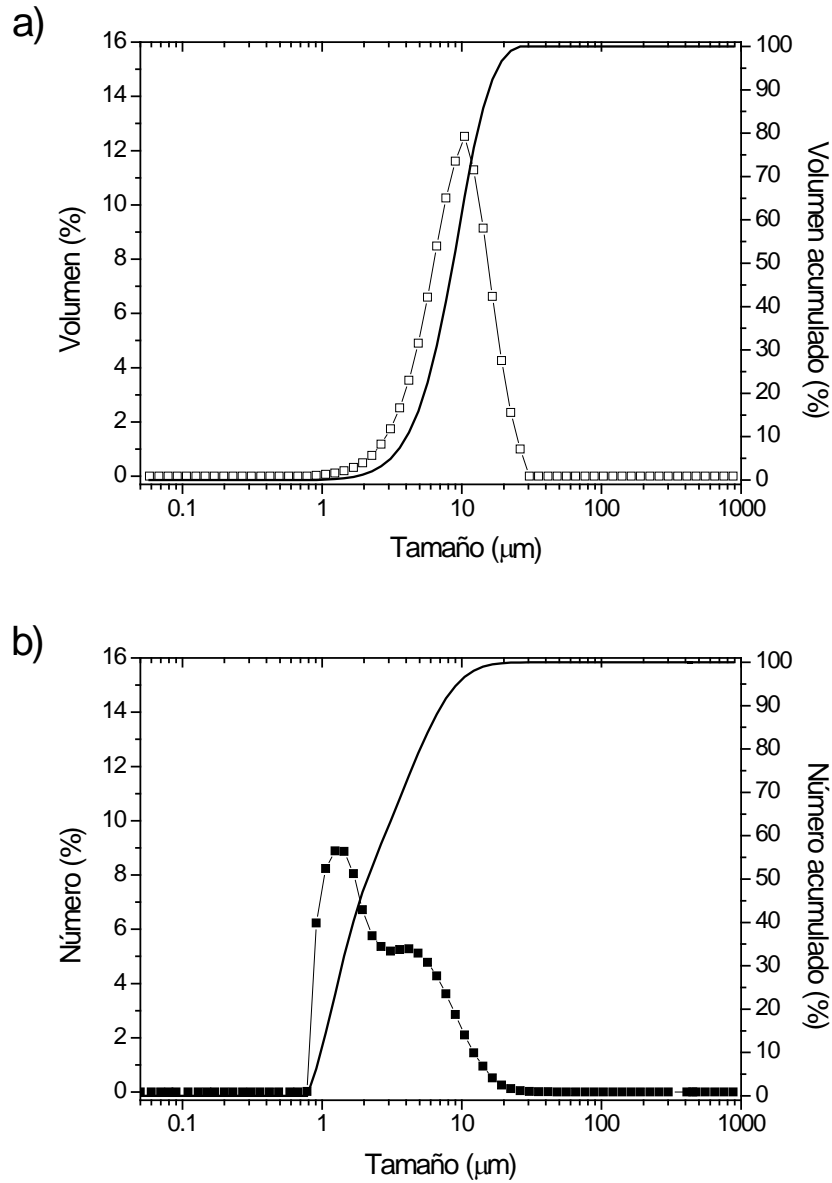


Figura 5.1 Distribución del tamaño de partículas de 430L en a) volumen y b) número

La micrografía electrónica de la Figura 5.2 corrobora los datos de distribución de partícula y muestra la morfología esférica del polvo, propia de los polvos metálicos obtenidos por atomización del fundido.

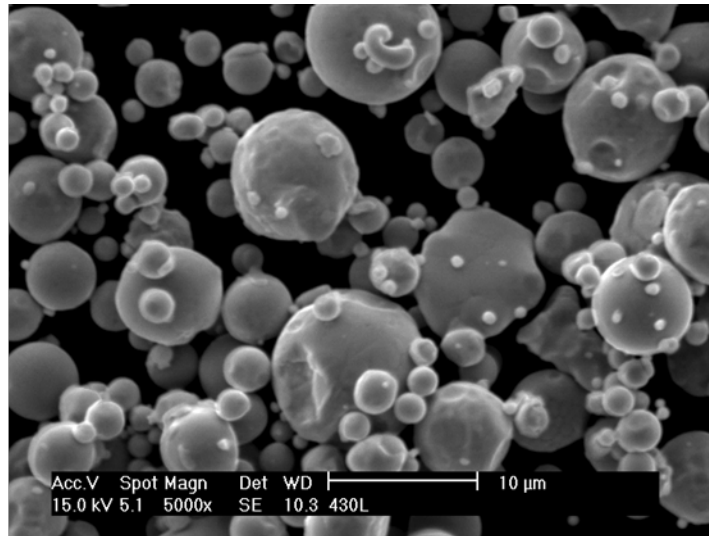


Figura 5.2 Micrografía MEB del polvo.

Como se observa en la Tabla 5.1 el Cr es el principal aleante de este acero, por lo que tendrá una gran importancia en su comportamiento químico y físico. Con el objetivo de estudiar y determinar el efecto del Cr en la estabilidad de las suspensiones se llevó a cabo el estudio de la estabilidad química de un polvo de Cr de la casa Atlantic Equipment Engineers (EEUU). La Tabla 5.3 muestra la composición del polvo facilitada por el fabricante. Al igual que el resto de polvos utilizados, la caracterización de sus propiedades morfológicas se llevó a cabo mediante las técnicas descritas en el Capítulo 2, cuyos resultados se encuentran recogidos en la

Tabla 5.4.

Tabla 5.3 Composición del polvo de Cromo.

Material	Cromo	Aluminio	Hierro	Sílice	Carbono
Composición (%)	99.8min	0.004	<0.005	<0.3	0.04

Tabla 5.4 Caracterización morfológica del polvo de Cr.

Polvo	Se (m ² /g)	ρ (g/cm ³)	Tamaño (μ m)		
			dv50	d _{BET}	F _{ag}
Cr	1 \pm 0.01	7.19 \pm 0.1	3.5	0.8	4.38

La distribución de tamaños en la Figura 5.4 muestra la distribución de partículas del Cr en volumen y en número. Ambas distribuciones son monomodales con un tamaño por debajo de 10 μ m con elevada presencia de finos. En la micrografía del polvo de Cr (Figura 5.4) se observa su morfología irregular con aristas.

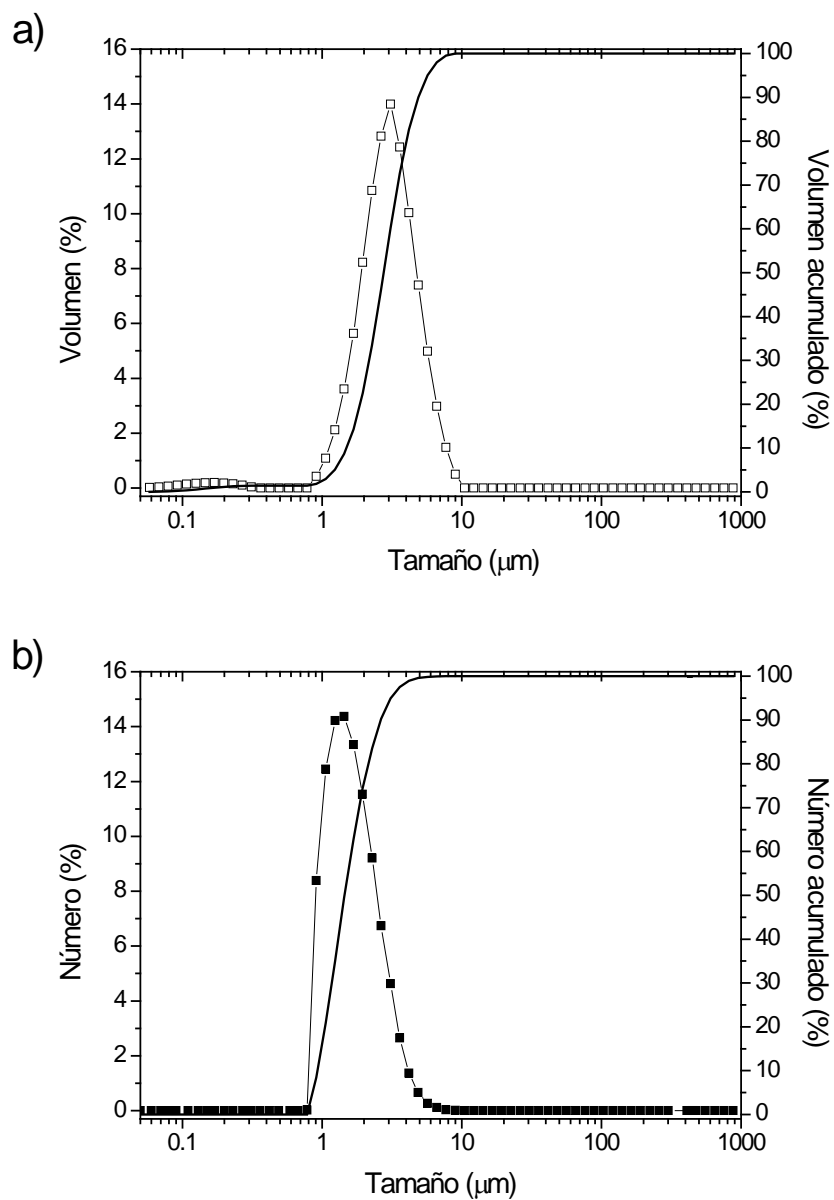


Figura 5.3 Distribución del tamaño de partículas de Cr en a) volumen y b) número

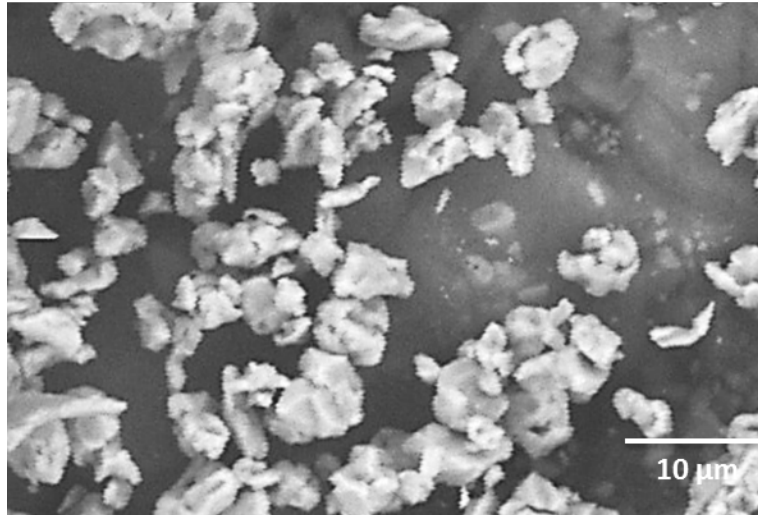


Figura 5.4 Micrografía MEB del polvo de Cr.

5.2 Estabilidad química en agua

Análogamente al estudio de los polvos de Ti(C,N) y el Fe, se llevó a cabo el estudio de la evolución del pH en función del tiempo, para suspensiones de acero 430L y Cr preparadas a distintos pH, tal y como muestran las Figura 5.5 y 5.6. Se puede observar como para el polvo de acero 430L (Figura 5.5) aparecen tres zonas de estabilidad: una a pH ácidos entre pH 2 y 3.5; a pH entre 7.5 y 9; y otra a valores alcalinos por encima de pH 11.

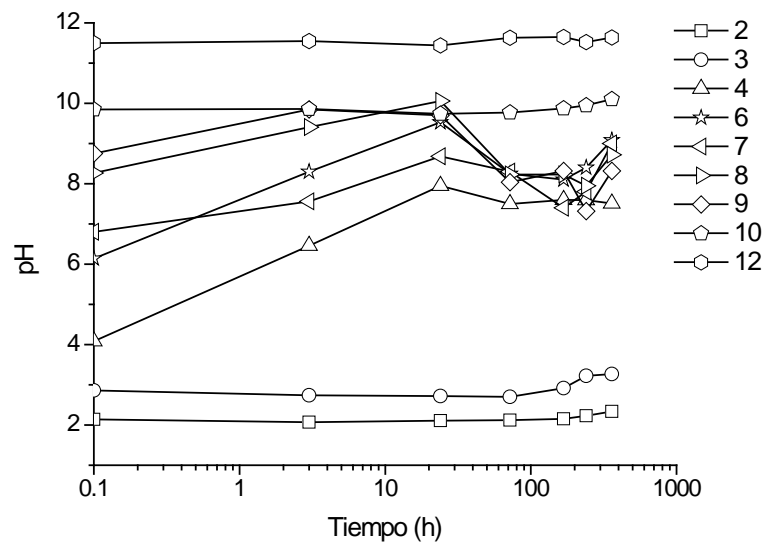


Figura 5.5 Evolución el pH de las suspensiones de 430L en función del tiempo.

En el caso del polvo de Cr (Figura 5.6), en cambio, se observan dos zonas hacia las cuales evolucionan los pH, a valores entre pH 2.5 y 3 y entre pH 7.5 y 8.5. Estas zonas de estabilidad coinciden con las de las suspensiones de 430L.

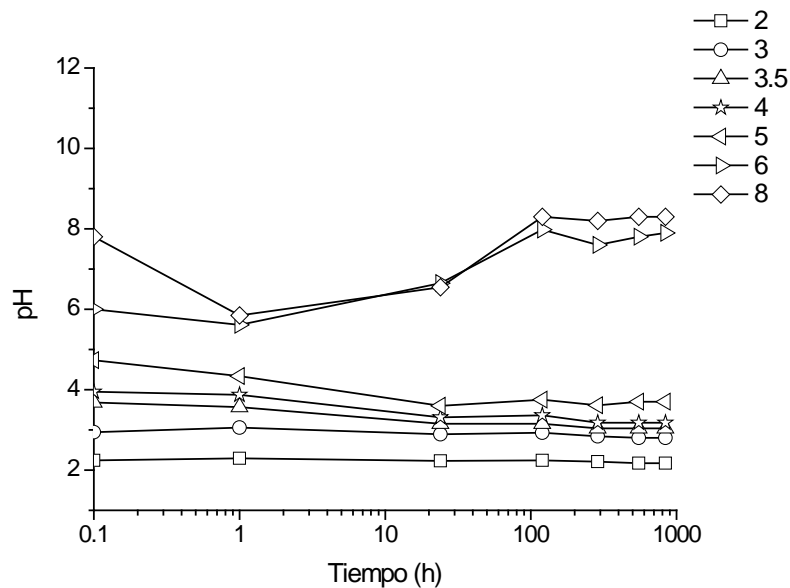


Figura 5.6 Evolución el pH de las suspensiones de Cr en función del tiempo.

Igualmente que en los casos anteriores, tras el estudio de evolución del pH, las suspensiones de 430L se filtraron, y las aguas residuales se analizaron mediante FTRX en relación a la cantidad de $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ y $\text{Cr(III)}_{\text{aq}}$ disueltos. La Figura 5.7 muestra la concentración de $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ y $\text{Cr(III)}_{\text{aq}}$ obtenida en función del pH original de la suspensión de 430L.

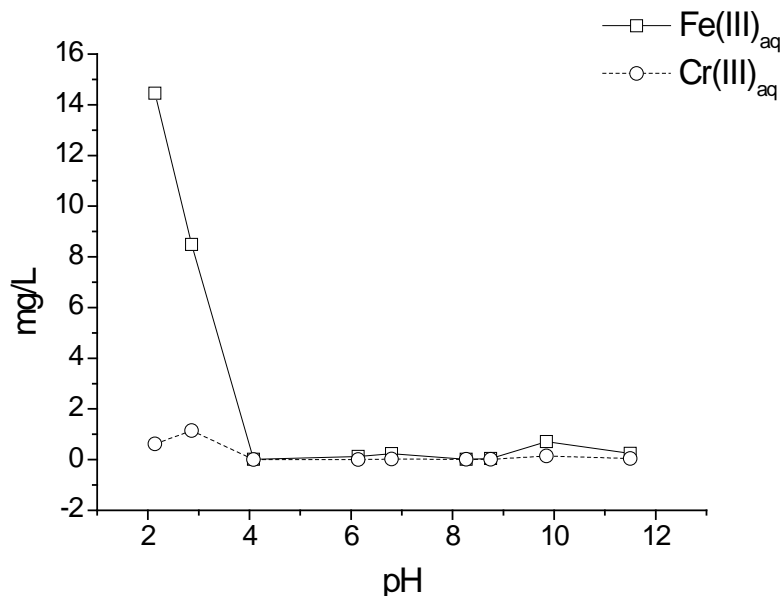


Figura 5.7 Concentración de Fe y Cr en función del pH de las suspensiones de 430L.

Como se puede observar en la figura, el máximo de disolución del $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ se da a e pH muy ácidos ($2 < \text{pH} < 4$), y a valores por encima de pH 4, la concentración de

$\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$ en las aguas madres se encuentran por debajo de 1.0 mg/L. Por su parte, el $\text{Cr(III)}_{\text{aq}}$ presenta menores valores de disolución que el $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$, no alcanzando nunca valores mayores de 1.5 mg/L. Estos datos están en consonancia con el estudio de la evolución del pH ya que a pH ácidos, el Fe se disuelve y pasa a la disolución. Por otro lado, el Cr apenas se disuelve en todo el rango de pH estudiado. Esto se debe a la formación de una capa de pasivación que lo protege de la corrosión, como muestra el diagrama Pourbaix de la Figura 5.8, y es por ello que se utiliza en la formulación de aceros inoxidables.

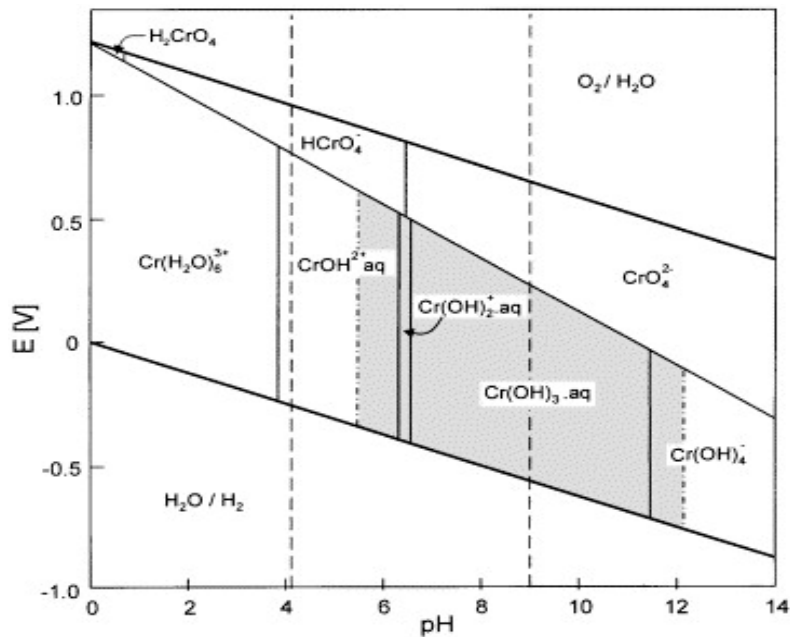


Figura 5.8 Diagrama Pourbaix del Cr.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el mismo estudio para el polvo de Fe (Figura 4.2), puede establecerse que la zona alcalina de estabilidad del acero ($\text{pH} > 10$), está relacionada con la formación del Fe_2O_3 en la superficie, mientras que la zona de estabilidad química del polvo de 430L a pH ácidos se debe a la formación del Cr_2O_3 .

5.3 Comportamiento coloidal

Para establecer el comportamiento coloidal del acero 430L se estudió la variación del potencial zeta con respecto al pH, así como el comportamiento del Fe y Cr a fin de poder distinguir sus contribuciones en el comportamiento del 430L en suspensión. Para ello se prepararon suspensiones de 0.1 g/L de 430L, Fe y Cr en $\text{KCl } 10^{-1}\text{M}$. La Figura 5.9 muestra los valores de potencial zeta frente a pH para estos polvos.

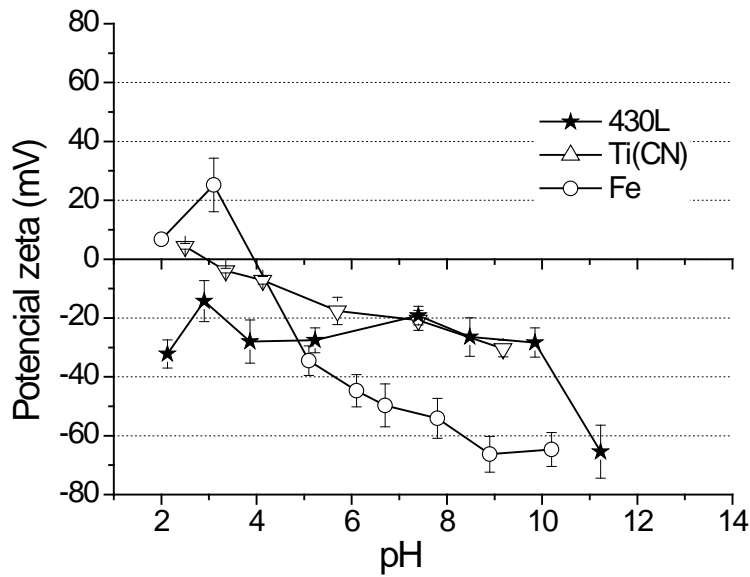


Figura 5.9 Potencial zeta frente a pH de los polvos de acero 430L y Cr.

Como se puede observar en la Figura 5.9, el polvo de 430L no presenta punto isoeléctrico, si no que su superficie es negativa en todo el rango de pH estudiado, presentando el valor máximo a pH 11 (-60 mV). El Cr tiene un punto isoeléctrico a pH 3, a partir del cual la superficie se carga negativamente hasta un valor de -30 mV a pH 9. El comportamiento del Fe se describió ya en el capítulo 4. Si comparamos las tres curvas, se puede observar que a valores de pH por encima de 7 la curva de 430L se asemeja a la del Cr más que al Fe, alcanzando valores cercanos a -30 mV debido a la formación del Cr_2O_3 . A valores de pH por encima de 10, en cambio, la superficie del 430L adquiere una carga muy negativa (-65 mV) de la misma forma que el Fe, por lo que a pH fuertemente alcalinos el comportamiento coloidal del 430L está regido principalmente por la presencia de Fe_2O_3 en la superficie. Teniendo en cuenta los estudios previos sobre las partículas de Fe (Capítulo 4), y el comportamiento coloidal y la estabilidad química de las suspensiones de 430L, podemos seleccionar pH 11 como el idóneo para la formulación de las suspensiones de alto contenido en sólidos, lo que además proporciona un medio compatible con las condiciones del estabilidad del Ti(C,N).

5.4 Reología de suspensiones de acero 430L

Las suspensiones de 430L se prepararon siguiendo el mismo procedimiento que las suspensiones de Fe, esto es un 45% en volumen de sólidos a pH 11 y una hora de molienda en molino de bolas. Teniendo en cuenta que a pH 11 las superficies de Fe y 430L son semejantes, y considerando el estudio del espesor de capa de los PEI con el Ti(C,N) (Capítulo 3), se seleccionó como dispersante el PEI-L. Éste dispersante ha demostrado ser el más válido en la dispersión de suspensiones de Fe y en la

obtención de materiales con mayor densidad, tanto para el polvo de Ti(C,N) como para el polvo de Fe; debido a la conformación que adquiere la cadena sobre las superficies de las partículas, que reduce al máximo el volumen de exclusión de agua, favoreciendo el flujo de la suspensión y el empaquetamiento de las partículas.

En base a estas premisas de trabajo, se ajustó la cantidad óptima de dispersante a través de medidas reológicas, buscando obtener la mínima viscosidad en las suspensiones de 430L. En la Figura 5.10 se muestra la variación de las curvas de flujo de suspensiones de 45% en volumen de 430L en función de la cantidad de PEI-L, mientras que la Tabla 5.5 recoge los datos reológicos obtenidos para estas suspensiones. Los valores del punto de flujo (τ_0) se calcularon aplicando el modelo de Casson sobre los datos de baja cizalla de las suspensiones.

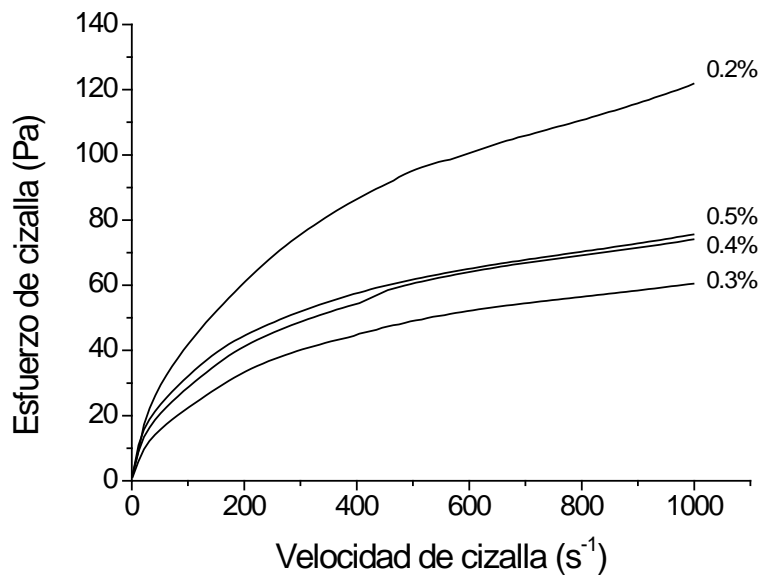


Figura 5.10 Curvas de flujo de las suspensiones de Fe con 45% de volumen de sólidos en función de la cantidad de PEI-L (en % en peso).

Tabla 5.5 Parámetros reológicos de las suspensiones de 430L en función de la cantidad de PEI-L.

	% en peso de PEI-L			
	0.2	0.3	0.4	0.5
τ_0 (Pa)	20.08	3.19	13.13	16.08
$\eta_{100s^{-1}}$ (mPa·s)	42	23	29	32

Teniendo en cuenta las curvas de la Figura 5.10 se puede determinar que todas las suspensiones presentan un comportamiento pseudoplástico, independientemente de la cantidad de aditivo añadido. Los datos de la Tabla 5.5 muestran los valores de τ_0

y η_{100s-1} en función de la cantidad de PEI-L añadida. Los valores de τ_0 representan la cizalla necesaria para romper las estructuras que se forman en la suspensión, a partir de los cuales las suspensiones fluyen. Considerando estos datos, se puede decir que en la suspensión con 0.2% en peso de PEI-L, con un $\tau_0=20.08$ Pa, se forman agregados más estables que en el resto, lo que incrementa su viscosidad y dificulta su procesamiento, mientras que para el 0.3% ($\tau_0=3.19$ Pa) los agregados se rompen al aplicar una cizalla menor. Si observamos los valores de η_{100s-1} , vemos que, si bien todas las suspensiones son aptas para el colaje ($\eta_{100s-1} < 100$ mPa·s), existe un mínimo de viscosidad para la suspensión con 0.3% en peso de PEI-L. Ésta cantidad corresponde pues a la necesaria para recubrir de forma homogénea la superficie del 430L, y cantidades adicionales de aditivo únicamente sirven para generar un efecto desestabilizante en las suspensiones, y provocar un aumento de la viscosidad por fuerzas de depleción e interacciones entre las cadenas. Esta diferencia del 0.1% entre la cantidad óptima de PEI-L entre el Fe y el 430L, está relacionada con la diferencia en su superficie específica: el Fe tiene una superficie específica de 0.64 ± 0.01 m²/g (Tabla 4.2), mientras que la superficie específica para el 430L es menor 0.10 ± 0.01 m²/g (Tabla 5.2), por lo que se necesita menor cantidad de aditivo para recubrir la superficie libre de las partículas en suspensión.

La Figura 5.11 muestra la variación del potencial zeta de las partículas de 430L en función del pH, sin aditivo (a efectos comparativos) y con la adición de un 0.3% en peso de PEI-L. Como se puede observar, al adsorberse el PEI-L sobre la superficie de las partículas de acero, aparece un punto isoeléctrico a pH 9.5, y la superficie del 430L se vuelve positiva para pH<9.5. Sin embargo, a pH 11, el potencial zeta tiene un valor de -6 mV. En estas condiciones el PEI-L está poco protonado y las fuerzas repulsivas de tipo electrostático a media distancia son bajas, lo que en consonancia con los resultados anteriores favorece la dispersión de suspensiones concentradas.

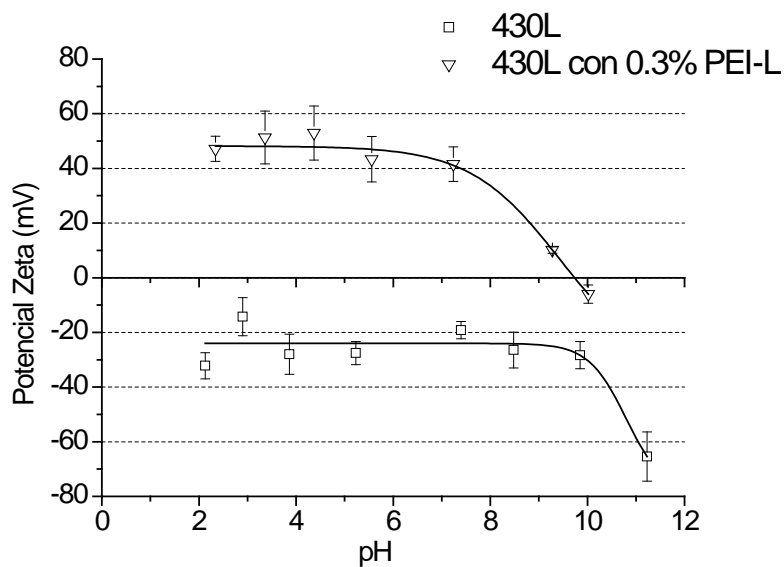


Figura 5.11 Potencial zeta frente a pH del a430L sin aditivo y con un 0.3% en peso de PEI-L.

5.5 Reología de las suspensiones de 430L/Ti(C,N)

Una vez determinadas las condiciones de dispersión del 430L se procedió a la preparación de suspensiones conjuntas con Ti(C,N), en distintas proporciones, y a su caracterización reológica. Las suspensiones de la fase metálica y cerámica se prepararon por separado a pH 11 (usando HTMA) y con la cantidad optima de PEI-L para cada polvo. Tras la molienda correspondiente a cada sistema, se realizó la mezcla en agitación con palas, en las proporciones deseadas. Teniendo en cuenta que el comportamiento reológico del Ti(C,N) es más complejo que el del 430L, se prepararon las suspensiones con contenidos en volumen de Ti(C,N) de 50, 60 y 70%, nombrados en adelante como 50TiCN, 60TiCN y 70TiCN, respectivamente.

Como se explicó en la introducción, en el procesamiento de suspensiones existe una relación directa entre la densidad de empaquetamiento y su reología. Esta relación establece que al aumentar el contenido en sólidos de una suspensión (manteniendo la dispersión y estabilidad) aumenta el empaquetamiento, y por tanto la densidad del conformado. Sin embargo el aumento del contenido en sólidos también lleva asociado un incremento en la viscosidad de la suspensión, lo que limita la posibilidad de llevarse a cabo el conformado. Con el objetivo de hallar el contenido en sólidos óptimo, se realizó un estudio de la viscosidad de las suspensiones a distintos contenidos en sólidos para 430L y Ti(C,N). En la Figura 5.12 se muestra el valor de la viscosidad a 100 s^{-1} frente a la fracción volumétrica o contenido en sólidos de 430L y Ti(C,N).

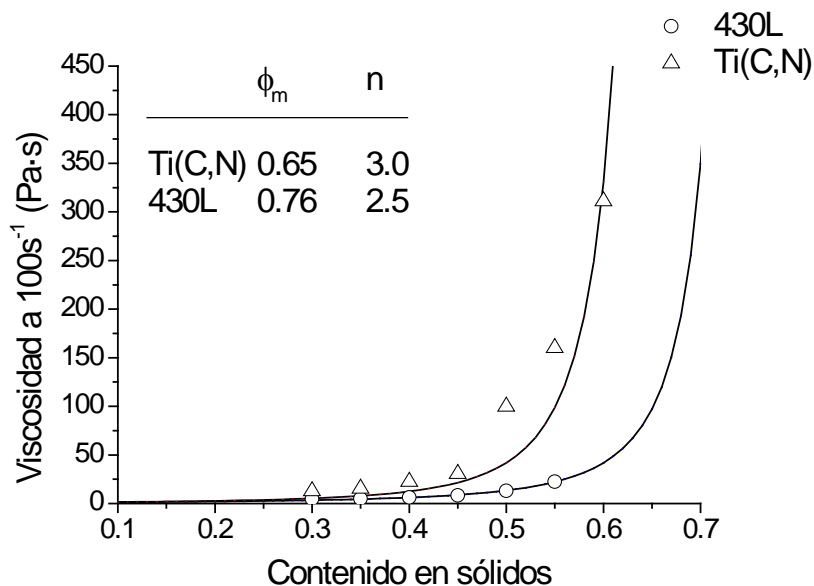


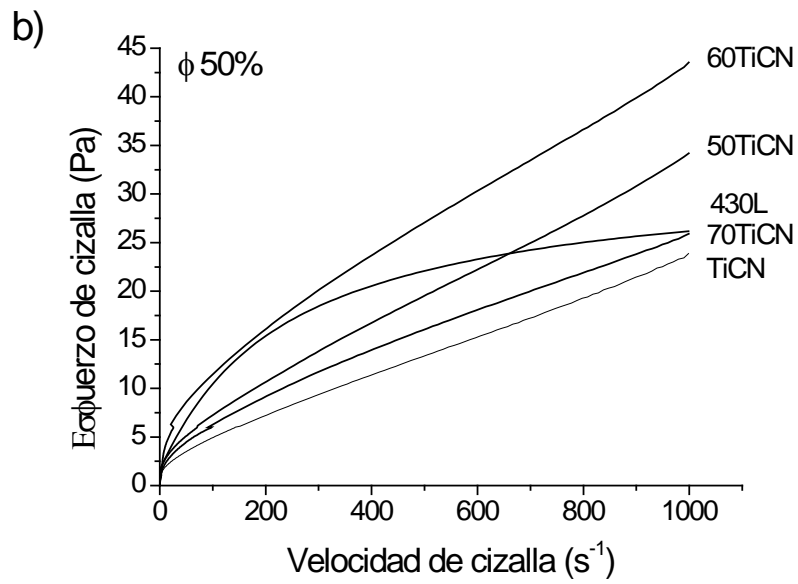
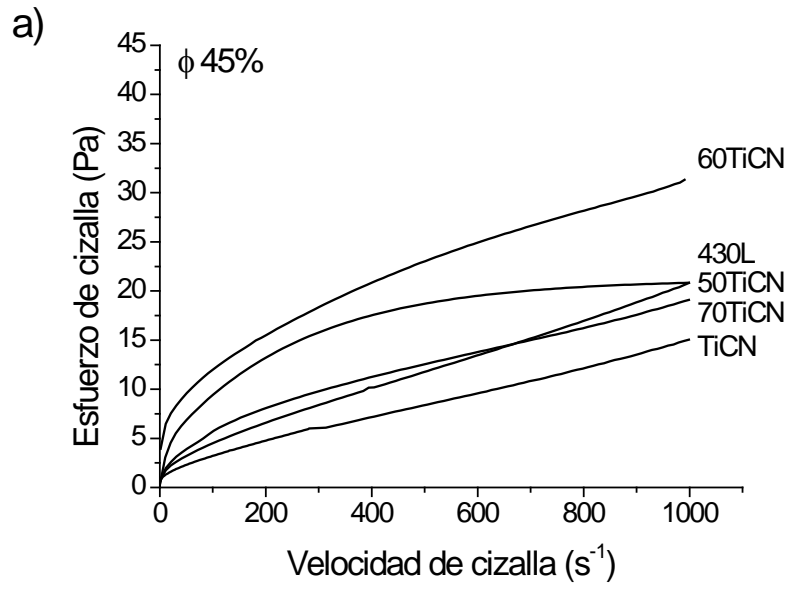
Figura 5.12 Variación de la viscosidad con el contenido en sólidos para las suspensiones de 430L y Ti(C,N), y sus parámetros del ajuste de Krieger-Dougherty.

Los datos de la Figura 5.10 corresponden a una distribución del modelo de Kreiger-Dougherty (ec. 1.38), el cual relaciona la viscosidad con la fracción volumétrica de los polvos. Además mediante esta ecuación se puede determinar el empaquetamiento máximo (ϕ_m), relacionado con la forma de las partículas de la suspensión (n).

$$\eta = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \quad (\text{Ec. 1.38})$$

siendo $[\eta]$ la viscosidad intrínseca y ϕ_m es la fracción máxima de empaquetamiento. En el caso de partículas no esféricas se suele sustituir el exponente $-[\eta]\phi_m$ por un valor dependiente de la forma de la partícula n .

Como se observa en la Figura 5.12 existe una diferencia en cuanto al valor de la fracción máxima de empaquetamiento, ϕ_m , para el Ti(C,N) y el 430L. En el caso del Ti(C,N), la ϕ_m es de 0.64, mientras que para el 430L es de 0.76. Estos valores de empaquetamiento máximo exceden el valor teórico de empaquetamiento de partículas esféricas ($\phi_m = 0.64$) para ambos sistemas [32], debido fundamentalmente a la polidispersidad de tamaños de los polvos (figuras 3.1 y 5.1). Las fracciones de finos de cada sistema se colocan entre los espacios que dejan las partículas de mayor tamaño, mejorando el empaquetamiento. Así pues los valores tan elevados de ϕ_m ponen en evidencia la alta dispersión y homogeneidad de los polvos en suspensión, lo cual permite preparar suspensiones más concentradas, sobre todo en el caso del 430L. Por otra parte el parámetro n para la suspensión de 430L es de 2.5, lo que corresponde al valor típico de suspensiones con polvos esféricos, mientras que para el caso del Ti(C,N) el parámetro es mayor (3.0) debido a su elevado factor de forma. Con el objetivo de determinar la influencia de la reología y el contenido en sólidos en el procesamiento, se escogieron dos concentraciones diferentes para formular las suspensiones de las mezclas 430/Ti(C,N): 45% y 50%. El primero de ellos supone un menor contenido en sólidos con la mejor reología posible, mientras que en las suspensiones con 50%, se busca favorecer el empaquetamiento de las partículas determinado por Kreiger-Dougherty, frente al flujo de la suspensión. La Figura 5.13 muestra las curvas de flujo para las suspensiones preparadas con 45% (a) y 50% (b) de contenidos en sólidos y sus respectivas ampliaciones de la zona de baja cizalla (c) y d)).



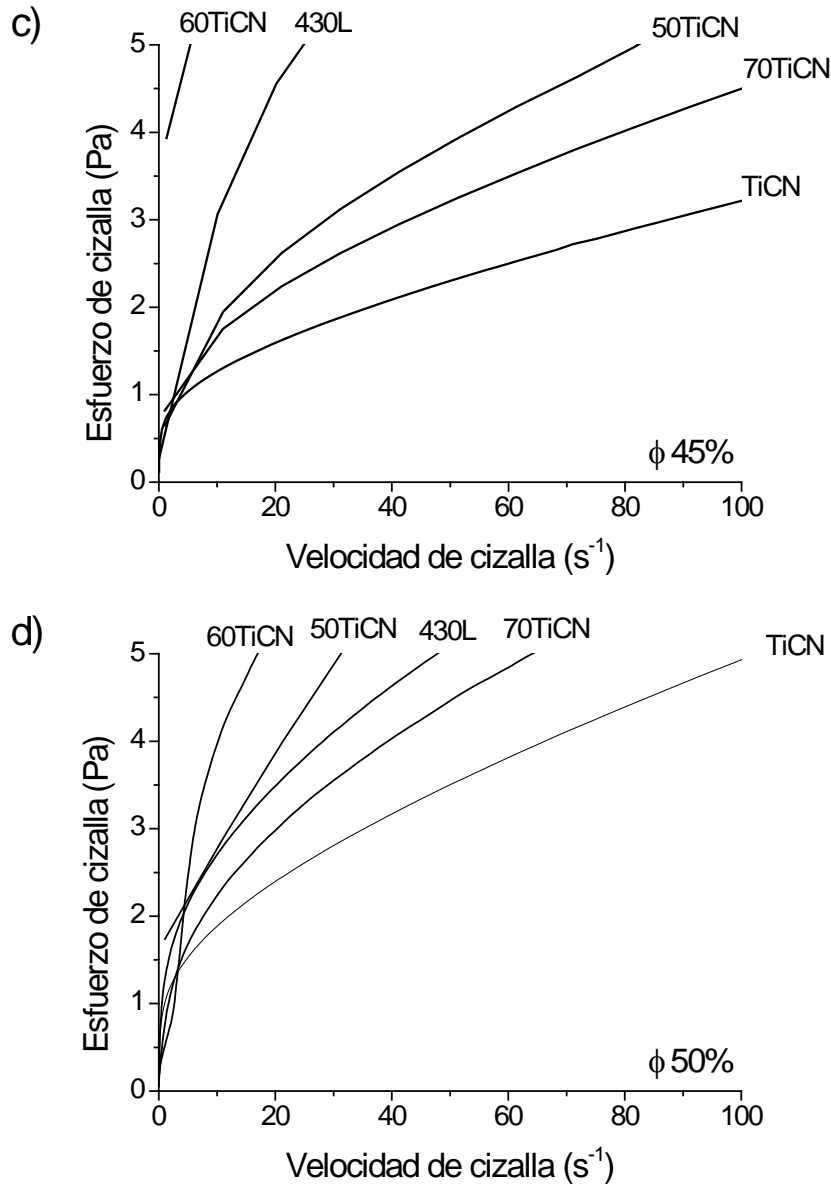
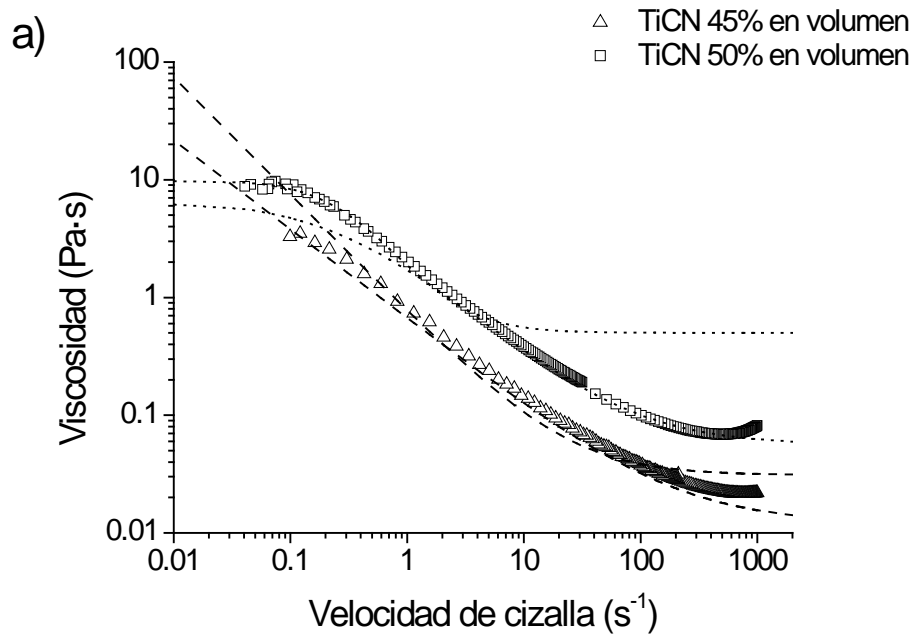


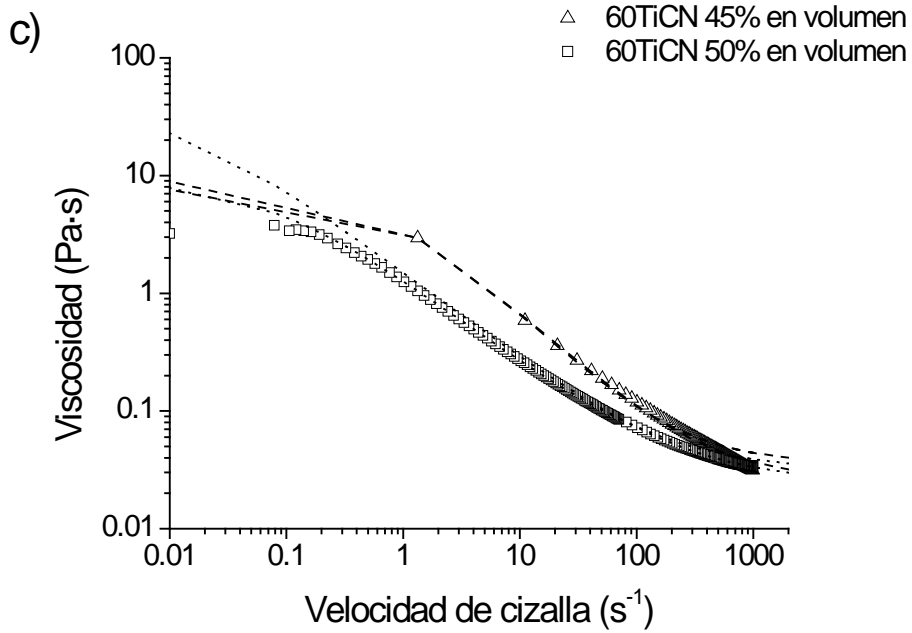
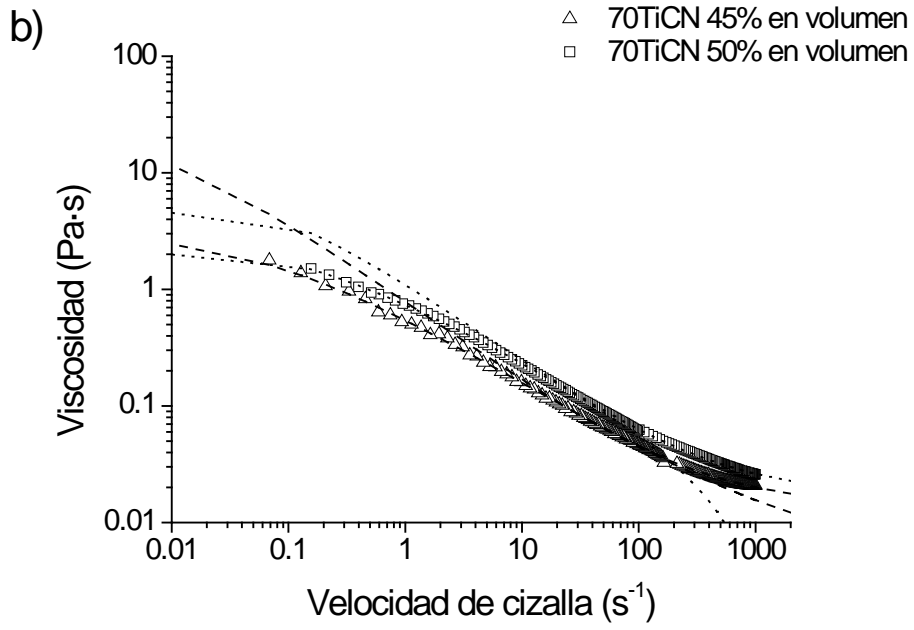
Figura 5.13 Curvas de flujo de suspensiones preparadas con contenidos en sólido de a) 45% y b) 50 %. Ampliación de la zona de baja cizalla de las suspensiones a c) 45% y d) 50% en sólidos.

Al igual que en los casos anteriores, todas las curvas presentan histéresis, pero se representan tan sólo las bajadas, como se ha explicado anteriormente. En apartados anteriores se ha explicado que las suspensiones de Ti(C,N) presentan un comportamiento pseudoplástico con tendencia dilatante en condiciones de alta cizalla, debido a la morfología irregular de las partículas. Sin embargo las suspensiones de 430L son pseudoplásticas, con un punto de flujo mayor. Como se observa en la Figura 5.13, al aumentar la fracción volumétrica de Ti(C,N) en las composiciones, el comportamiento reológico cambia, disminuyendo el punto de flujo, y apareciendo la tendencia dilatante a alta cizalla. En otras palabras, las suspensiones sufren una “ceramización”, ya que al aumentar el contenido en sólidos de las suspensiones, la influencia en el comportamiento de la fase cerámica se incrementa. En el sistema con un 45% de contenido en sólidos, la suspensión 50TiCN mantiene el comportamiento

metálico, mientras que en el caso de las suspensiones de 50%, la suspensión de la misma composición ya muestra un comportamiento cerámico. Por otra parte, como cabría esperar, el incremento en el contenido en sólidos conlleva además un aumento en la viscosidad.

En la Figura 5.14 están representadas las curvas logarítmicas de viscosidad en función de la velocidad de cizalla, para ambos contenidos en sólidos de las suspensiones de a) 430L, b) 50TiCN, c) 60TiCN, d) 70TiCN y e) Ti(C,N). Estas curvas fueron ajustadas al modelo de Cross para establecer los valores de η_0 y η_∞ . Debido a la diferencia en el comportamiento entre las zonas de alta y baja cizalla, las aproximaciones de η_0 y η_∞ se hicieron de forma separada, a baja y alta cizalla, como en casos anteriores. Los resultados de estos ajustes se recogen en la Tabla 5.6.





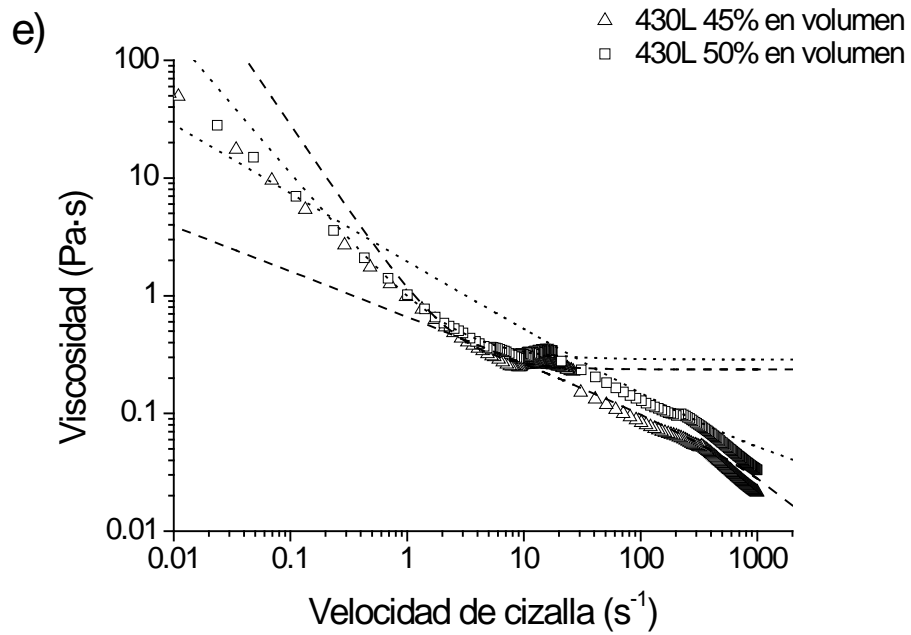
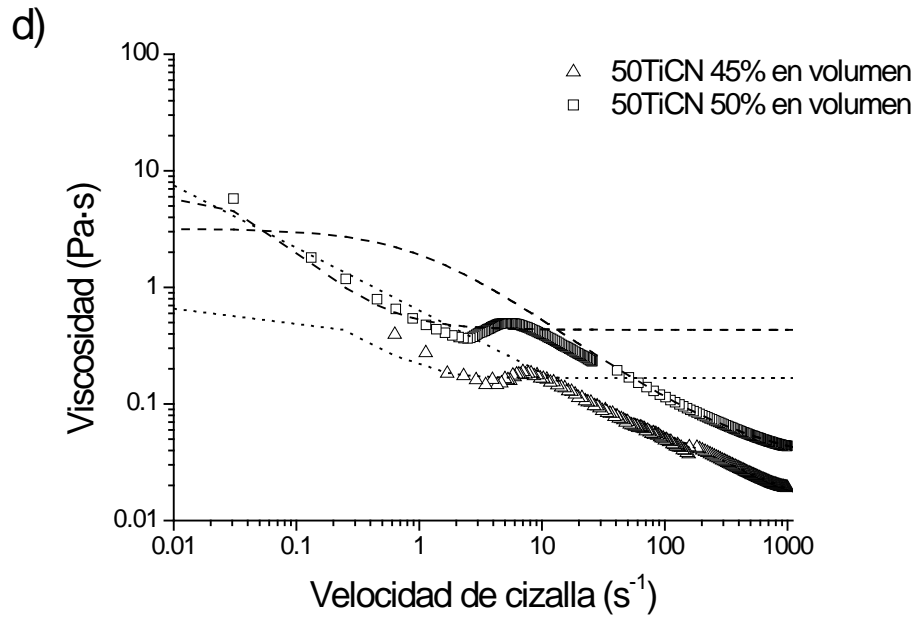


Figura 5.14 Representación de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla en escala logarítmica para las suspensiones de a) Ti(C,N), b) 70TiCN, c) 60TiCN, d) 50TiCN y e) 430L para contenidos en sólidos de 45% y 50%.

Tabla 5.6 Parámetros reológicos de las suspensiones.

Contenido en sólidos		45 vol.%					50 vol.%				
Composición	τ_0	Pa	η_0 Pa·s	$\eta_{100s^{-1}}$ mPa·s	η_∞ mPa·s	τ_0	Pa	η_0 Pa·s	$\eta_{100s^{-1}}$ mPa·s	η_∞ mPa·s	
Ti(C,N)	0.59		4.78	31	14	0.78		9.17	48	18	
70TiCN	0.66		2.04	45	14	0.56		3.35	62	17	
60TiCN	5.84		9.16	119	35	3.65		9.74	114	3	
50TiCN	1.02		0.89	57	4	0.92		9.64	72	3	
430L	4.37		3.36	85	<1	1.71		39.79	128	18	

A partir de los datos de la Tabla 5.6 se puede establecer que, en general, la adición de Ti(C,N) disminuye tanto la viscosidad aparente ($\eta_{100s^{-1}}$) como el τ_0 de las suspensiones, salvo en el caso de las suspensiones de 60TiCN, en el cual la incorporación de Ti(C,N) lleva consigo un aumento considerable de la viscosidad y punto de flujo. Esta disminución es debida a la incorporación de partículas de menor tamaño a las suspensiones de 430L, tal y como muestra el esquema de la Figura 5.15. La anomalía en las suspensiones de 60TiCN es debida a un efecto sinérgico entre ambas poblaciones de partículas.

Si estudiamos la variación de τ_0 en la serie de suspensiones preparadas con un 45% de contenido en sólidos, se observa que las suspensiones de 430L presentan valores más altos de τ_0 que las de TiCN (4.37 Pa y 0.59 Pa, respectivamente), por lo que las estructuras que se forman en el seno de la suspensión son más fuertes en el caso del 430L. A medida que se adiciona el refuerzo cerámico se forma un menor número de estructuras de 430L por lo que τ_0 disminuye (con la excepción de la composición 60TiCN por su comportamiento no lineal). Si bien al aumentar la fracción volumétrica de sólidos a 50%, los valores de τ_0 aumentan, la tendencia dentro de la serie se mantiene.

Los valores de $\eta_{100s^{-1}}$ de todas las suspensiones son apropiados para el colaje ($\eta_{100s^{-1}} < 100$ mPa·s) salvo las de suspensiones de 430L al 50% y de 60TiCN a ambos

porcentajes, cuya viscosidades aparentes son ligeramente superiores, lo que se traducirá en peores empaquetamientos durante el colaje.

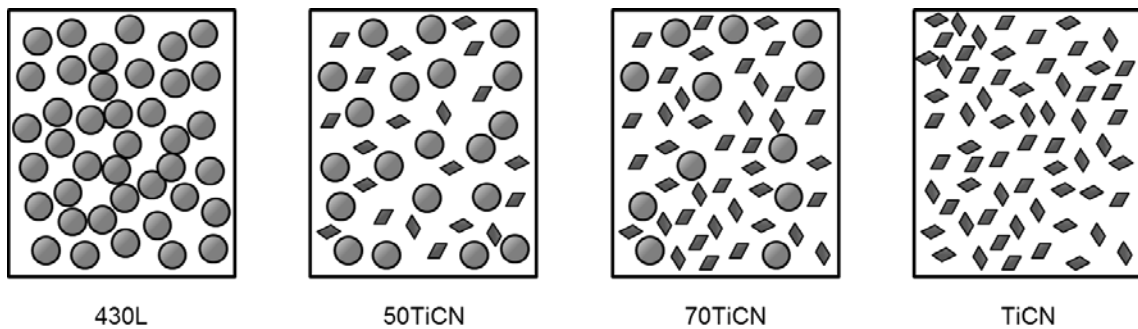


Figura 5.15 Esquema representativo de la composición de las suspensiones mezcla.

Si estudiamos el valor de η_0 , relacionado con la estabilidad de las suspensiones en reposo, vemos como las suspensiones de Ti(C,N) son más estables que las de 430L, lo cual se explica debido a las diferencias de tamaño y densidad entre las partículas: Ti(C,N): $dv_{50} = 2 \mu\text{m}$, $\rho = 5.1 \text{ g/cm}^3$; 430L $dv_{50} = 11.5 \mu\text{m}$, $\rho = 7.5 \text{ g/cm}^3$. Si obviamos los datos de la composición 60TiCN por su comportamiento anómalo, vemos como el valor de η_0 disminuye considerablemente con respecto a las composiciones monofásicas, y aumenta al incrementarse el contenido en Ti(C,N). Al aumentar el contenido en sólidos de las suspensiones aumenta la estabilidad frente a la sedimentación y segregación, lo que denota la buena dispersión de las suspensiones. El parámetro η_∞ indica la homogeneidad y estabilidad de las suspensiones frente a la cizalla, por lo tanto, teniendo en cuenta los valores de la Tabla 5.6, se puede ver que, si bien las suspensiones monofásicas presentan una mayor disposición a ser homogeneizadas a alta cizalla, las suspensiones bifásicas de ambos contenidos en sólidos presentan valores aceptables de η_∞ , siendo las composiciones de 50TiCN con ambos contenidos en sólidos las que presentan mayor capacidad de homogeneización. Si se comparan los valores de η_∞ entre las suspensiones de 45% y 50% se observa que, a pesar de que las suspensiones monofásicas de 45% tienen valores menores, son las mezclas de 50% las que presentan mayor homogeneidad.

5.6 Procesamiento de 430L/Ti(C,N)

Se prepararon piezas de 430L/Ti(C,N) a partir de las suspensiones estudiadas para las fracciones volumétricas de polvo tanto de 45% como de 50%. El conformado se realizó mediante colaje usando un molde poroso de Al_2O_3 , empleando un recipiente de plástico, tal como muestra el esquema del Capítulo 2 (Figura 2.7). De esta forma se prepararon cilindros de aproximadamente 140 mm x 10 mm, que se dejaron secar durante 24h a temperatura ambiente antes de ser desmoldadas, obteniéndose así las piezas en verde. Estas piezas fueron caracterizadas en función de su densidad, utilizando para ello el método de Arquímedes de inmersión en agua, lacando su

superficie para evitar la destrucción de la pieza durante su inmersión. Los valores de densidad relativa en verde se muestran en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7 Valores de densidad en verde relativa de las composiciones de 430L/Ti(C,N).

Contenido en sólidos	50TiCN	60TiCN	70TiCN
45% vol	64%	60%	63%
50% vol	66%	62%	64%

Como se observa en la Tabla 5.7 los valores de las densidades en verde están comprendidos entre 60%-66%, lo que corresponde a los valores propios de este procesamiento para partículas de este tamaño. Las densidades en verde de las piezas procesadas con un 45% de contenido de sólidos se encuentran entre el 60% y el 64%. Se aprecia una relación directa entre la viscosidad de las suspensiones (η_{100s-1}) y la densidad de la pieza procesada. Cuanto mayor es la viscosidad de la suspensión, menor es la densidad de la pieza conformada, ya que la viscosidad dificulta el empaquetamiento de las partículas. La suspensión de 60TiCN presenta una viscosidad mayor que el resto de las suspensiones de 45%, por lo que su densidad en verde se ve reducida con respecto a las otras. Las densidades obtenidas en las piezas con 50% de contenido en sólidos se encuentran entre el 62% y el 66%, lo que implica un incremento del 2% en la densidad de los conformados en verde para las tres composiciones. Este aumento está relacionado con el aumento en la fracción de empaquetamiento predicho por el modelo de Kreiger-Dougherty. La relación viscosidad/empaquetamiento es similar al de las suspensiones al 45%.

En la Figura 5.16 se muestran las micrografías MEB de las microestructuras en verde de los compuestos obtenidos. Las imágenes corresponden a superficies de fractura de las composiciones 50TiCN, 60TiCN y 70TiCN, para ambos contenidos en sólidos.

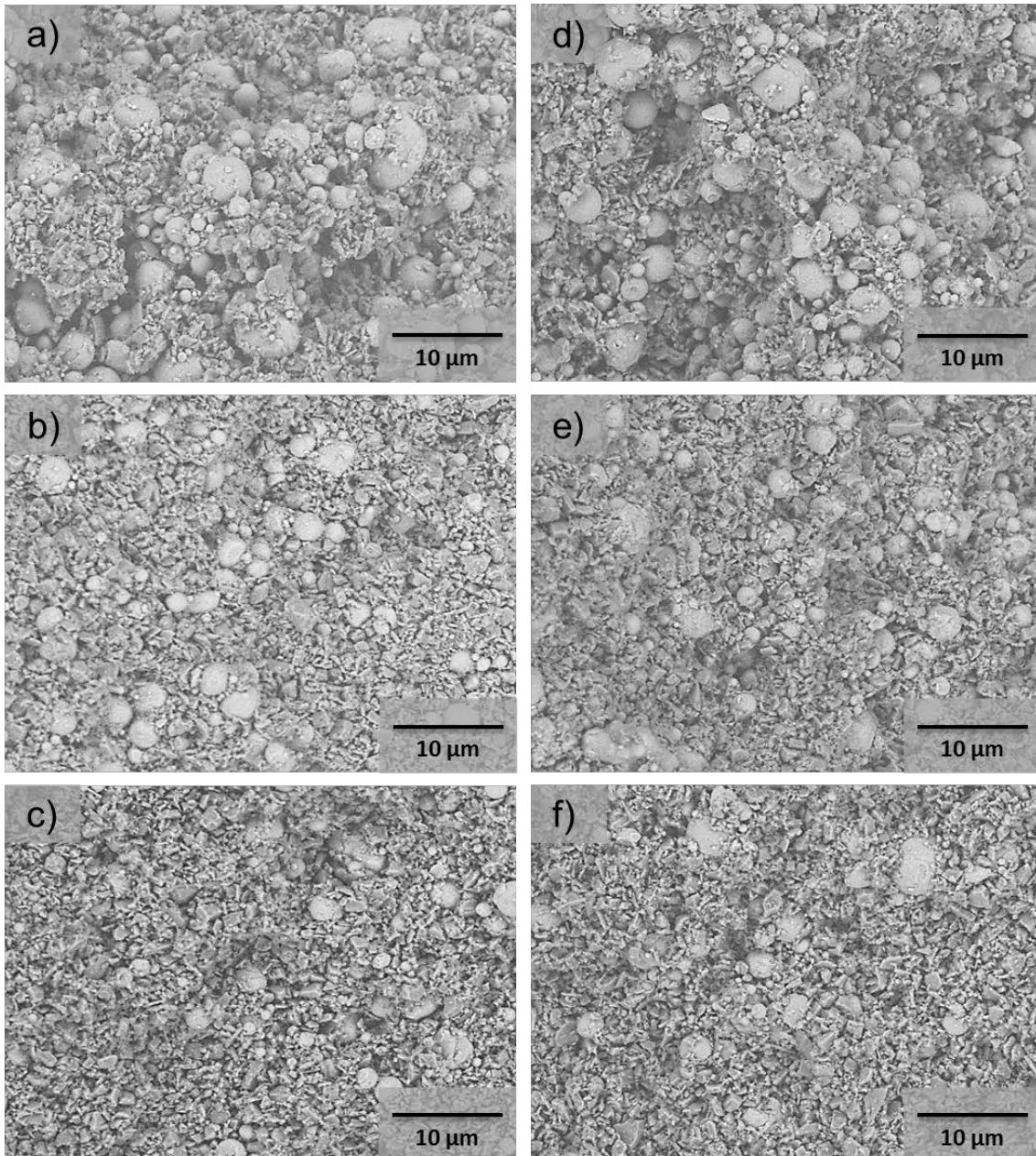


Figura 5.16 Micrografías MEB de las superficies en verde de los materiales preparados al 45% y 50 vol.% de las tres mezclas: (a) 50TiCN a 45 vol.%, (b) 50TiCN a 50 vol.%, (c) 60TiCN a 45 vol.%, (d) 60TiCN a 50 vol.%, (e) 70TiCN a 45 vol.% y (f) 70TiCN a 50 vol.%.

La elevada y homogénea dispersión de las fases se puede observar en todas las micrografías, así como la diferencia de composición entre ellas. Comparando las suspensiones del 45% con las del 50% en sólidos no se aprecian diferencias remarcables entre ellas.

Una vez obtenidas las piezas en verde se llevó a cabo la sinterización. El ciclo de sinterización de las piezas fue establecido en función del artículo de P. Alvarado y colaboradores [23]. En este trabajo, a través de un estudio minucioso del comportamiento térmico del 430L y 430L/Ti(C,N), los autores establecieron que las condiciones de sinterización de este material son de 1450 °C durante una hora en alto

vacío (10^{-5} atm). Esta temperatura es suficiente para la formación de la fase líquida del metal, pero no para que el Ti(C,N) se vea afectado, por lo tanto se trata de una sinterización en fase líquida. La inclusión del Cr como elemento de aleación cumple dos funciones principalmente: la primera, ya comentada, mejorar la estabilidad de la fase metálica en agua, mientras que la segunda función es mejorar la mojabilidad de las fases durante la sinterización. Todas las muestras obtenidas presentaron brillo metálico, semejante al mostrado en las muestras de Fe/Ti(C,N) de la figura 4.15. La densidad de las muestras fue determinada mediante el método de inmersión en agua, cuyos resultados se muestran en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8 Valores de densidad relativa de las composiciones de 430L/Ti(C,N) tras la sinterización.

Contenido en sólidos	50TiCN	60TiCN	70TiCN
45% vol.	98%	91%	94%
50% vol.	98%	90%	96%

A partir de estos datos se puede apreciar como el aumento en la fracción de sólidos de la suspensiones no lleva asociado un efecto directo en la densidad final del material (tan sólo en la pieza 70TiCN se aprecia un 2% de aumento). La baja densidad relativa de estas piezas (94%-96%) se debe a la gran cantidad de refuerzo cerámico que presentan, el cual no sinteriza a la temperatura del tratamiento térmico a la que se han sometido las piezas. En el caso de la composición 60TiCN, la disminución de su densidad con respecto al resto de sus respectivas series es mayor del esperado, lo que pone de manifiesto de nuevo la importancia de un correcto comportamiento reológico para este tipo de procesamiento. La Figura 5.17 muestra las microestructuras de las tres composiciones sinterizadas (para ambos contenidos en sólidos).

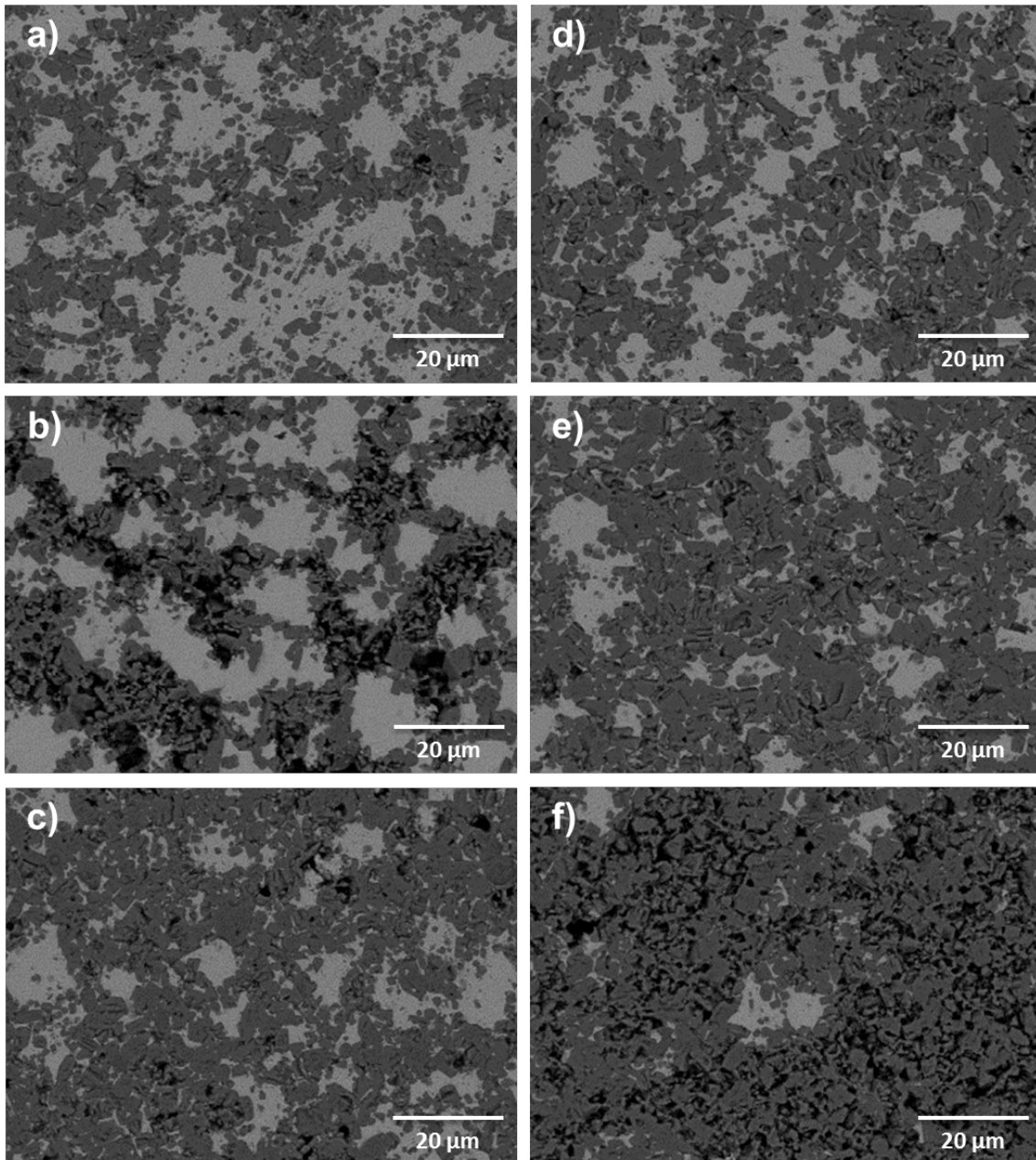


Figura 5.17 Micrografías MEB de microestructuras sinterizadas de los materiales preparados al 45% y 50 vol.% de las tres mezclas: (a) 50TiCN a 45 vol.%, (b) 50TiCN a 50 vol.%, (c) 60TiCN a 45 vol.%, (d) 60TiCN a 50 vol.%, (e) 70TiCN a 45 vol.% y (f) 70TiCN a 50 vol.%.

En las micrografías se pueden distinguir claramente dos fases bien diferenciadas: la fase gris clara correspondiente al 430L, que se encuentra envolviendo a la fase más oscura de Ti(C;N). Cabe destacar, sobre todo en las micrografías de 40/60 con 45% en sólidos (Figura 5.17b) y 30/70 con 50% en contenido en sólidos (Figura 5.17f), la presencia de numerosos agujeros de color negro, sobre todo en las zonas de predominancia de Ti(C,N). Estos agujeros no son poros, si no que se deben a un defecto de arranque producido durante el pulido de las muestras y a la gran dureza de las partículas de Ti(C,N), que en vez pulirse, generando una superficie lisa, son arrancadas dejando un hueco en la estructura. Por esta razón la densidad medida de las piezas recogida en la tabla, no se corresponde con la porosidad observada en las

micrografías. En la Figura 5.18 se muestra un detalle de la microestructura de la superficie de 70TiCN preparada a partir de suspensiones de 50% en volumen. En ella se pueden observar (en las zonas marcadas) que el tamaño de las fases se corresponde con el tamaño de las partículas iniciales. También puede observarse la gran interpenetración de la fase metálica entre las partículas de Ti(C,N), lo cual da cohesión y consistencia al material, a pesar de que la fase cerámica no está sinterizada, e incluso aporta el brillo metálico de la pieza, como se puede observar en el detalle de la imagen. Las flechas indican los poros generados durante el pulido de las piezas, al arrancarse las partículas de Ti(C,N).

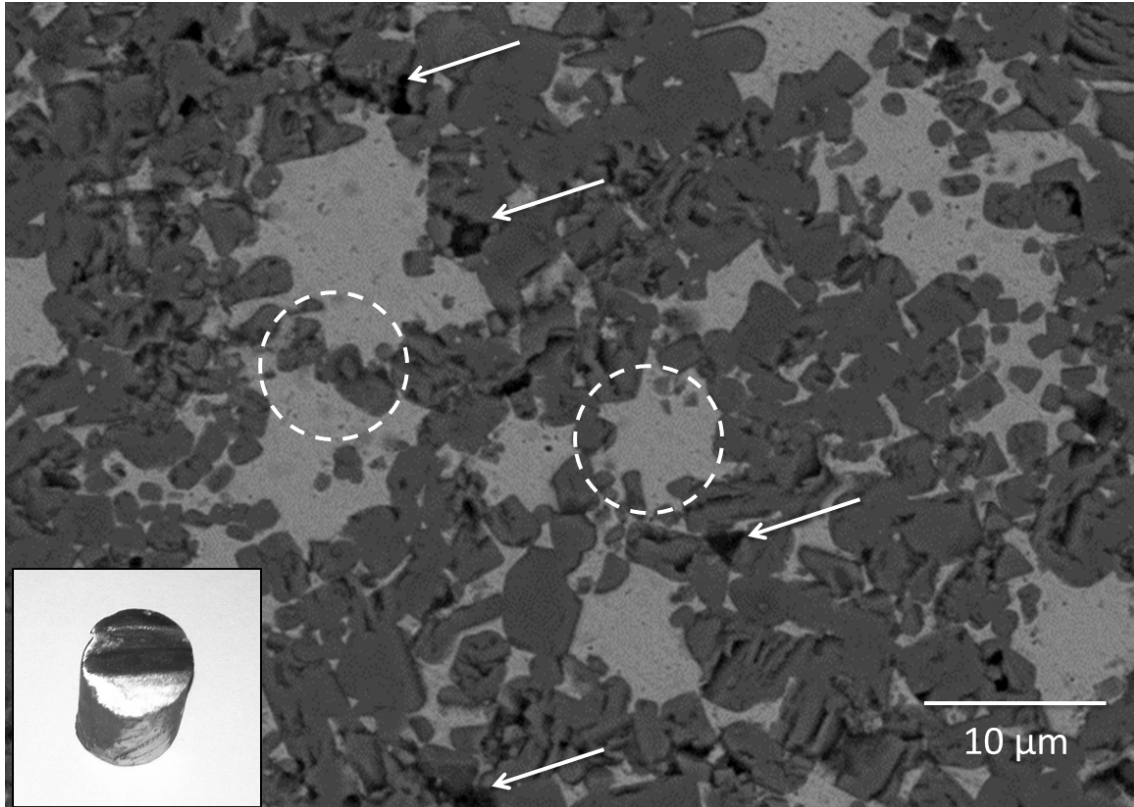


Figura 5.18 Detalle de las microestructuras de la composición 70TiCN 50%.. Las flechas señalan la presencia de poros producidos durante el pulido, y los círculos muestran muestra que los tamaños de grano son iguales a los tamaños de partículas iniciales y cómo el acero se embebe completamente los granos de Ti(C,N). El detalle muestra una fotografía de la muestra 70TiCN con lustre metálico.

Tras la obtención de los materiales compuestos con alta densidad se llevó a cabo un estudio de las propiedades mecánicas más relevantes de estos materiales, cuya aplicación principal son las herramientas de corte. Estas propiedades son la dureza y la resistencia al desgaste. Esta caracterización permite evaluar la viabilidad del método coloidal para la preparación de estos compuestos, dando información tanto de la homogeneidad de la dispersión como de la unión metal-cerámica, completando así el estudio microestructural.

La medida de dureza se llevó a cabo mediante el método de indentación Vickers con una carga de 30Kg (HV30). Ésta técnica de caracterización mecánica permite obtener tanto información de la dureza de la muestra como el valor de la tenacidad de fractura. La indentación no generó grietas (Figura 5.19) en las muestras por lo que no se pudo determinar la tenacidad de fractura. En la Tabla 5.9 se recogen los valores de dureza HV30 de las tres composiciones con los dos contenidos en sólidos estudiados, así como la dureza reportada por P. Alvaredo y colaboradores para una composición 430L/Ti(C,N) de 50TiCN obtenida mediante técnicas pulvimetalúrgicas (mezclado en seco de los polvos y prensado isostático) [23].

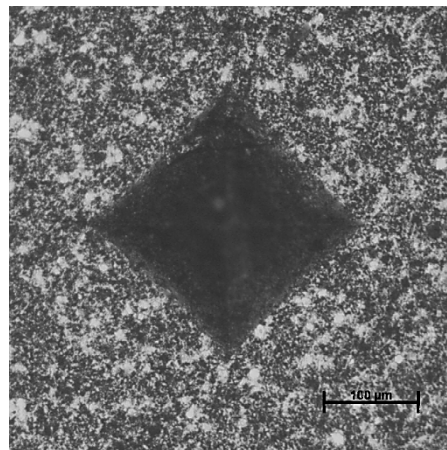


Figura 5.19 Micrografía óptica de la huella de indentación en una pieza de composición 70TiCN.

Tabla 5.9 Valores de dureza Vickers de las composiciones de 430L/Ti(C,N).

Contenido en sólidos	50TiCN	60TiCN	70TiCN
45% vol.	520	567	932
50% vol.	652	760	960
PM	535	-	-

A partir de los datos de la Tabla 5.9 se observa que la dureza de estos cermets se incrementa cuando se conforman a partir de las suspensiones de mayor contenido en sólidos (50% en volumen), llegando a aumentar aproximadamente un 20%, 25% y 3% para las respectivas composiciones de 50TiCN, 60TiCN y 70TiCN. A pesar de la baja densidad obtenida para las piezas de composición 60TiCN (90%-91%), éstas muestran un valor elevado de dureza, si bien algo menor de lo que correspondería un aumento proporcional de la dureza con la cantidad de refuerzo cerámico en la composición. Sin embargo, en todos los casos, el aumento en la cantidad de refuerzo

cerámico implica un aumento de la dureza. En el caso del material preparado por P. Alvaredo y colaboradores, los valores de densidad relativa y dureza reportados fueron de 99% y 535 HV30, respectivamente. Si comparamos estos resultados con los obtenidos mediante procesamiento coloidal se observa que, si bien la densidad (98%) y la dureza (520 HV30) son ligeramente inferiores en el caso de las piezas obtenidas a partir de las suspensiones de 45% en volumen, en el caso de las obtenidas a partir de las suspensiones de 50% en volumen la dureza es mayor (652.5 HV30) que la de la muestra obtenida por pulvimetalurgia. Este aumento en la dureza es consecuencia de una distribución más homogénea de las fases en la microestructura debida a la homogeneización de las mezclas por medio de la preparación de suspensiones estables. Estos resultados verifican a su vez los obtenidos en el sistema Fe/Ti(C,N) en el que los materiales obtenidos por procesamiento coloidal tienen una menor densidad relativa, pero muestran durezas semejantes a los obtenidos por prensado pulvimetalúrgico.

En la Figura 5.20 se muestra a modo de conclusión como resumen la variación de la dureza y la densidad con respecto al contenido en Ti(C,N) de cada pieza incluyendo el valor de la dureza de la muestra pulvimetalúrgica.

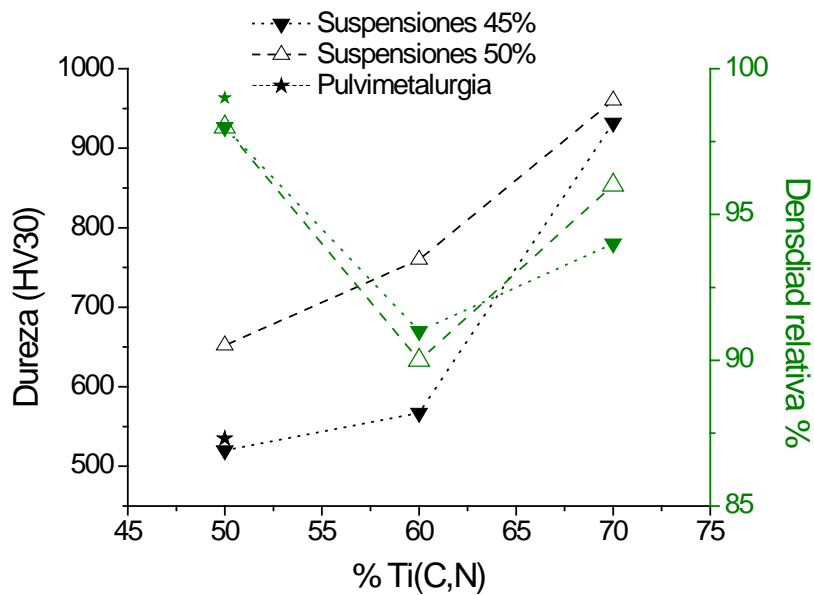


Figura 5.20 Variación de la dureza y densidad relativa con respecto al contenido en Ti(C,N) para las piezas obtenidas a partir de suspensiones de 45% y 50% en contenido en sólidos y una pieza obtenida mediante prensado pulvimetalúrgico.

Capítulo 6. Estrategias de diseño microestructural

6 Estrategias de diseño microestructural

Como se ha explicado en la introducción, una de las principales ventajas del procesamiento coloidal es la capacidad de diseño microestructural. A lo largo de este capítulo va a describir la preparación de materiales compuestos de composición 430L/Ti(C,N) con distintos diseños microestructurales y por tanto diferentes propiedades finales.

6.1 Materiales con función gradiente (FGM)

Los materiales con función gradiente o "*functionally graded materials*" (FGM) son materiales compuestos en los cuales, la concentración de uno de los componente varía a lo largo del material de una cara a la otra. Este cambio en la composición proporciona gradientes en las propiedades, aumenta la compatibilidad entre dos fases distintas, como metales y cerámicas; o puede variar las propiedades mecánicas del material inhibiendo de forma efectiva la propagación de grietas [127]. Debido a estas características que proporciona su peculiar microestructura, los FGM son ampliamente utilizados como barreras térmicas, blindaje, herramientas de corte y en aplicaciones biomédicas. Hay muchas técnicas para obtener FGMs en función de los requerimientos de los materiales de partida y de las propiedades que se desean obtener [128]. La variación en composición puede alcanzarse al compactar sucesivamente capas de distinta composición mediante técnicas de deposición de capas, obteniéndose un material con gradiente discontinuo. El gradiente puede generarse durante el llenado de la prensa en PM o usando métodos de conformado libre ("*free forming*").

Como se ha mencionado ya, uno de los campos de aplicación de las estructuras FGM es la obtención de herramientas de corte [129-131]. En estas estructuras el incremento gradual en la concentración de la fase de refuerzo hacia la superficie de trabajo, incrementa la resistencia a la tensión y al desgaste, manteniéndose la estabilidad estructural que le proporciona el cermet [132, 133]. En lo referente a los cermet basados en Ti(C,N) con Ni y/o Co como fase metálica, hay numerosos ejemplos en los cuales se genera una estructura FGM en el área cercana a la superficie. Los métodos más utilizados son la infiltración metálica [134, 135] y el proceso de difusión inducida por fase gas reactiva [132]. La aplicación de las técnicas de fabricación coloidal en el desarrollo de estructuras FGM, proporciona varias ventajas como la preparación en un solo paso, o la posibilidad de generar un gradiente amplio a lo largo del material, no solo restringida a unas pocas micras de la superficie. En nuestro caso, para lograr el gradiente en composición se aprovechó las propiedades ferromagnéticas de las partículas de acero, provocando su migración en la estructura por acción de un campo magnético inducido por un imán.

6.1.1 Procesamiento de FGM

Considerando los resultados obtenidos en el Capítulo 5 sobre el procesamiento de las dispersiones de cermet de 430L/Ti(C,N), se seleccionaron las suspensiones de 50TiCN para procesar las estructuras FGM. El objetivo final, es lograr gradientes de composición para obtener en un extremo contenidos mayores al 50% en volumen de refuerzo cerámico. Las suspensiones de 50TiCN preparadas con dos contenidos en sólidos, 45% y 50% en volumen, presentan una reología adecuada para este procesamiento (ver tabla 5.6 y figura 5.12d). Estas suspensiones tienen valores de η_{∞} bajos y similares entre ellas (4 y 3 mPa·s), lo que asegura una buena homogenización de las mezclas de ambas fases, la viscosidad a 100 s^{-1} es adecuada para el colado en molde poroso (57 y 72 mPa·s) lo que conduce a que las piezas obtenidas tengan una densidad similar tras el sinterizado (98%). Sin embargo, el parámetro de η_0 es diferente para ambos contenidos en sólidos, para la suspensión del 45 % en volumen, η_0 es 0.89 Pa·s, mientras que para la suspensión de 50 % es de 9.64 Pa·s.

Las suspensiones se colaron en cilindros de 12 mm de altura y 8 mm de diámetro, tal y como se expone en el epígrafe 2.4.1. El imán se dejó bajo el molde poroso por diferentes tiempos durante el conformado de la pieza. De este modo se puede evaluar la migración del 430L a lo largo de las suspensiones inducida por el campo magnético. Para la caracterización del gradiente generado, se cortaron láminas de 2 mm en ambos extremos (como se muestra en el esquema de la Figura 2.8b) y se caracterizó la composición de estas, atendiendo en especial a la cantidad de partículas de acero presentes en la microestructura. La Figura 6.1 muestra la microestructura de las láminas superior e inferior de las piezas en verde preparadas a partir de suspensión de 50TiCN al 50% de volumen de sólidos manteniendo la exposición al imán 1 hora (Figura 6.1a y b), 8 horas (Figura 6.1c y d) y 15 horas (Figura 6.1e y f). El tiempo máximo es de 15 horas, puesto que es el tiempo que tarda la suspensión en perder la fluidez y compactar, impidiendo la migración de las partículas.

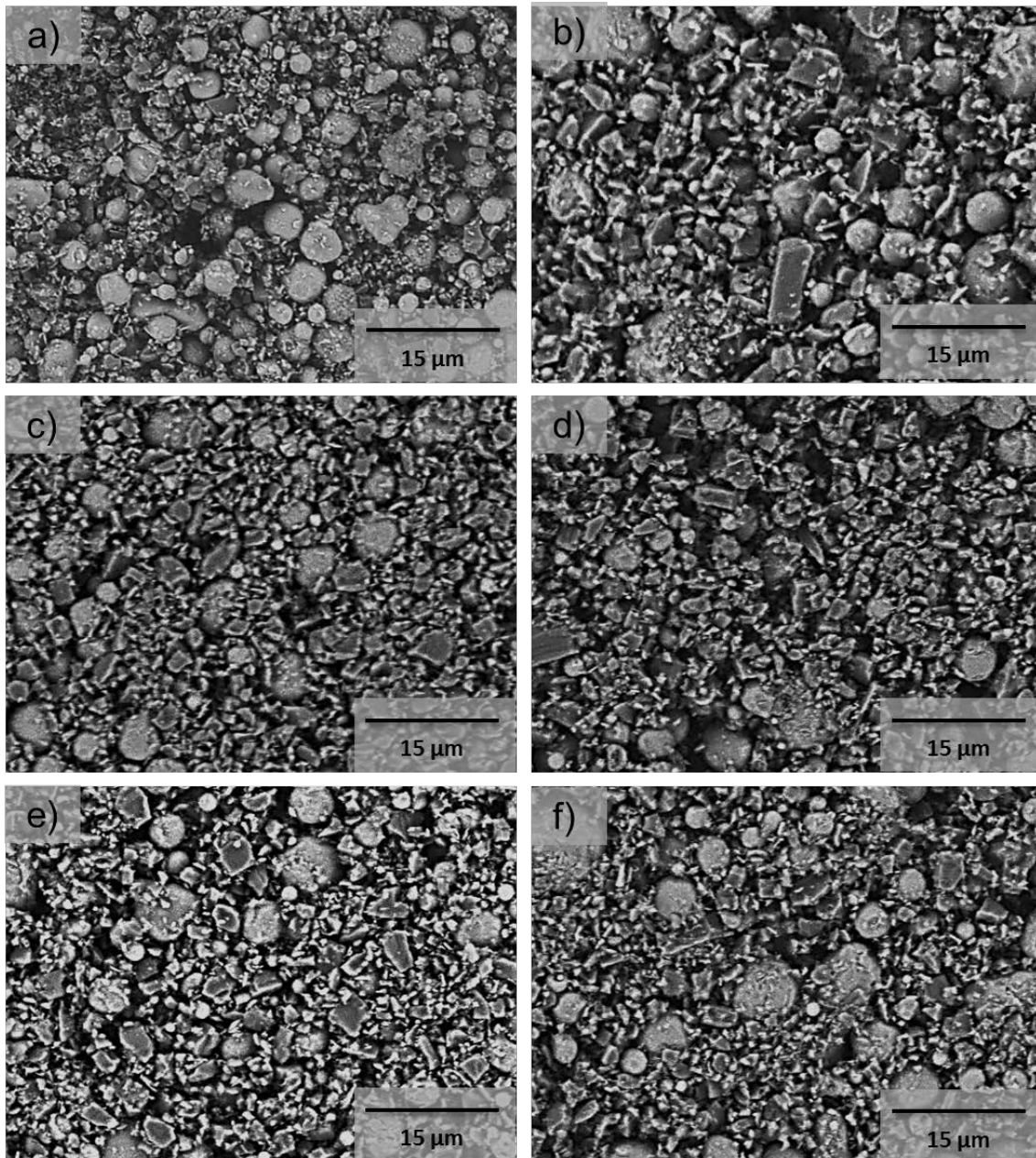


Figura 6.1 Microestructuras en verde de las láminas de los cilindros obtenidos a partir de suspensiones del 50% en volumen de sólidos tras 1h a) superior y b) inferior, 8 horas c) superior y d) inferior, 15 horas e) superior y f) inferior

Si comparamos las microestructuras de los extremos, tras los diferentes tiempos de aplicación del campo magnético (Figura 6.1), no se observa un incremento detectable de partícula de acero entre ellas, incluso para largos tiempos de exposición al imán (Figura 6.1e y f). El mismo ensayo se realizó con la suspensión de 50TiCN con un contenido en sólidos del 45% en volumen. Esta suspensión presenta un valor de η_0 mucho menor (0.89 Pa s) que la suspensión con un 50% en volumen de sólidos (9.64 Pa s). Dada esta diferencia, las partículas de la suspensión del 45% poseen mayor capacidad de migración en reposo por lo que los tiempos de aplicación del imán, para

provocar la migración que se han considerado son menores. En la Figura 6.2 se muestran las microestructuras en verde de las láminas superior e inferior de las piezas obtenidas tras 20 minutos (Figura 6.2a y b) y tras 60 minutos (Figura 6.2c y d) de exposición al campo magnético.

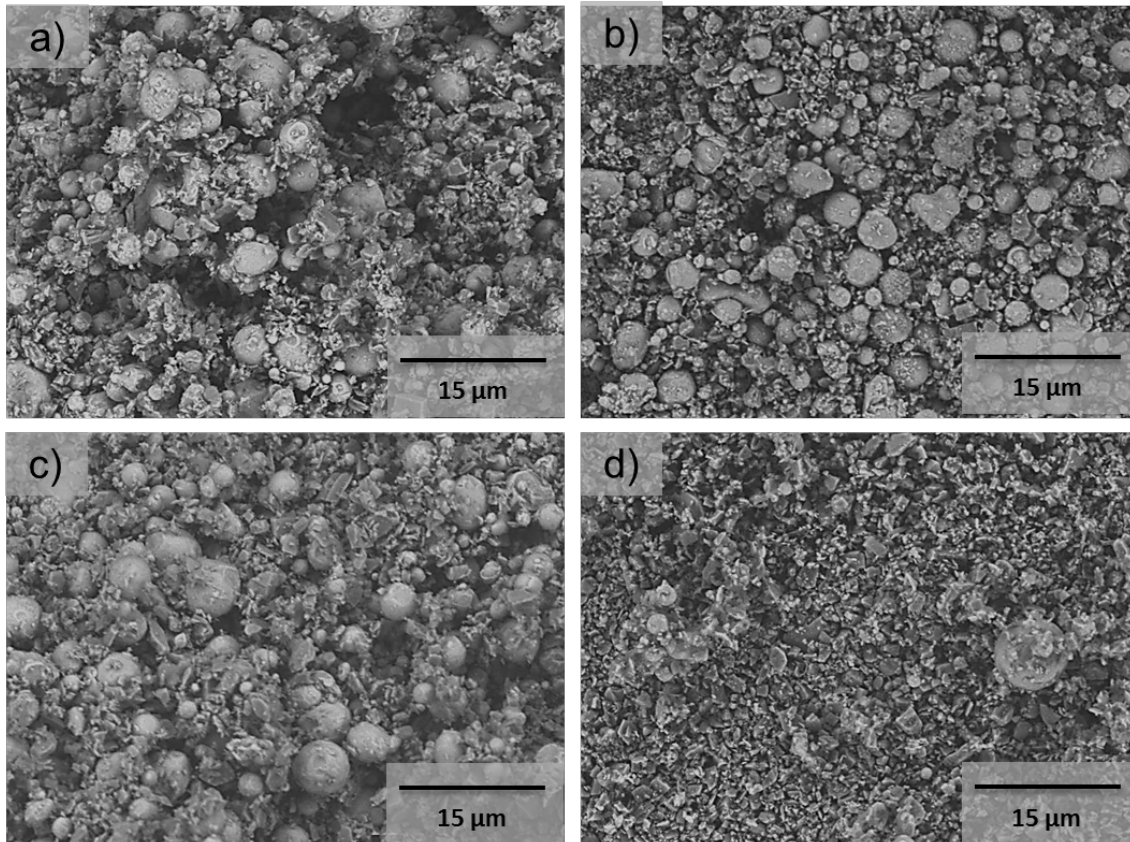


Figura 6.2 Microestructuras en verde de las láminas de los cilindros obtenidos a partir de suspensiones del 45% en volumen de sólidos tras 20 minutos a) superior y c) inferior y 60 minutos b) superior y d) inferior

Como se observa en la Figura 6.2, tras 20 minutos de aplicación del campo magnético, la cantidad de acero es prácticamente igual entre la lámina superior (Figura 6.2a) e inferior (Figura 6.2c). Sin embargo, tras 60 minutos de exposición al imán, la microestructura de la lámina superior (Figura 6.2b) muestra una gran diferencia en cantidad de partículas de acero, al compararla con la lámina inferior (Figura 6.2d), lo que indica que se ha generado un gradiente de la concentración de acero en la microestructura. Las piezas coladas de las suspensiones de 50TiCN del 50% y 45% en volumen de sólidos, tras 15h y 1h respectivamente de exposición al imán durante el conformado, se sinterizaron siguiendo el ciclo térmico utilizado en los cermet monolíticos de la misma composición (1450°C/1h, 10^{-5} atm). Tras la sinterización se caracterizaron las láminas superiores e inferiores de ambas piezas.

La densidad de las láminas se determinó por el método de Arquímedes en agua, que permite calcular la densidad de la estructura distinguiendo la porosidad abierta. El

error estimado en el cálculo de la densidad por este método es de $\pm 0.05 \text{ g/cm}^3$. La Tabla 6.1 muestra los valores de densidad, porosidad abierta y densidad de la estructura de las láminas superior e inferior de las piezas coladas con las suspensiones de 45% y 50% en volumen de sólidos. Teniendo en cuenta que la densidad teórica de la composición 50TiCN es de 6.3 g/cm^3 , se aprecia que los valores de las láminas inferiores, de ambas piezas, se encuentran por encima de este valor, mientras que los valores de densidad de las láminas superiores se encuentran por debajo. A la vista de los datos de la Tabla 6.1, se observa que las láminas de la pieza correspondiente a la suspensión del 45% en volumen de sólidos presentan mayor densidad y menor porosidad abierta que las de la pieza obtenida a partir de la suspensión con 50% en volumen de sólidos. Las láminas correspondientes a la parte inferior de las piezas presentan valores de densidad mayores que las láminas superiores, consecuencia de una migración de las partículas de acero en la estructura. En el caso de la pieza preparada a partir de la suspensión del 45% en volumen de sólidos, la diferencia de densidad entre la lámina superior e inferior es de 0.46 g/cm^3 , mientras que en la pieza obtenida a partir de la suspensión del 50% en volumen de sólidos esta diferencia es de 0.13 g/cm^3 .

Tabla 6.1 Valores de densidad y porosidad abierta de los extremos de los FGM y la densidad calculada sin considerar la porosidad abierta

Contenido en sólidos	Lámina	Densidad (g/cm^3)	Porosidad abierta	Densidad de la estructura (g/cm^3)
45 vol.%	Superior	6.07	0%	6.07
	Inferior	6.22	5%	6.53
50 vol.%	Superior	5.58	12%	6.26
	Inferior	5.92	8%	6.39

La concentración de acero en los extremos de la pieza fue determinada a través de dos técnicas, el análisis de imagen y mediante la medida de la densidad, empleando para ambas las láminas superior e inferior de las piezas. En la Figura 6.3 se muestran las micrografías de las láminas superior e inferior de las piezas obtenidas a partir de las suspensiones de 45% y 50% en volumen de sólidos.

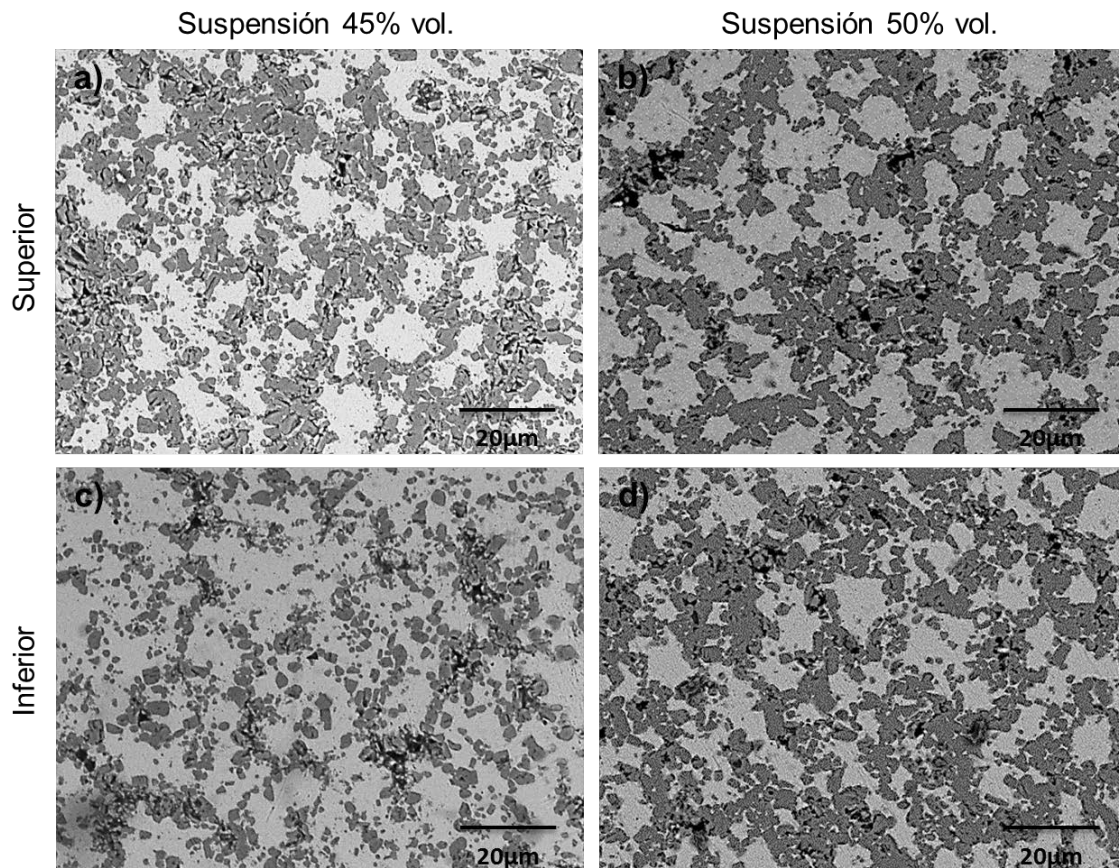


Figura 6.3 Micrografías SEM de las láminas a) superior e c) inferior de la pieza preparada a partir de la suspensión con 45% en volumen de sólidos y las láminas b) superior e d) inferior de la pieza preparada a partir de la suspensión con 50% en volumen de sólidos, empleadas en el análisis de imagen.

Como se puede observar en las micrografías de la Figura 6.3, las microestructuras muestran una distribución de las fases similar a las piezas coladas de forma habitual, mostradas en el capítulo anterior (Figura 5.15). Para determinar la composición de estas microestructuras, se llevó a cabo un análisis de imagen tal y como se describe en el apartado 2.4.8 del capítulo de procesamiento experimental. Analizando las microestructuras de la pieza obtenida a partir de la suspensión con 45% de volumen de sólidos, se obtiene que la cantidad de Ti(C,N) en la lámina superior (Figura 6.3a) es del 58% mientras que en la inferior (Figura 6.3c) es del 41%. En el caso de la pieza procesada a partir de la suspensión con 50% de contenido en sólidos, la cantidad de Ti(C,N) determinada mediante análisis de imagen en la lámina superior (Figura 6.3b) es del 52%, y del 46% en la inferior (Figura 6.3d).

Teniendo en cuenta que los cermet preparados a partir de estas suspensiones (sin gradiente) presentaban una densidad relativa del 98%, con porosidad cerrada, y que la sinterización de estos cermet se produce a una temperatura (1450°C) a la cual la fase metálica funde mientras que la fase cerámica no sinteriza, podemos asignar este 2%

de porosidad a la fase cerámica, y por tanto considerarla constante en las piezas sinterizadas a partir de estas suspensiones.

Para determinar la composición de la capa (contenido en Ti(C,N) de las láminas superior e inferior) se han calculado con la regla de las mezclas la densidad de los materiales compuestos variando la cantidad de Ti(C,N) desde 30% en volumen a 70%. La variación de la densidad con la concentración de la fase Ti(C,N) se ha dibujado en la gráfica de la Figura 6.4, ajustándola al 98% de la densidad real de las muestras obtenidas por colaje. A partir de las densidades medidas en las láminas inferiores y superiores de las piezas obtenidas de las suspensiones del 45% y 50% en volumen de sólidos, se extrapolaron los valores de contenido en Ti(C,N) de las láminas, utilizando la curva de calibración.

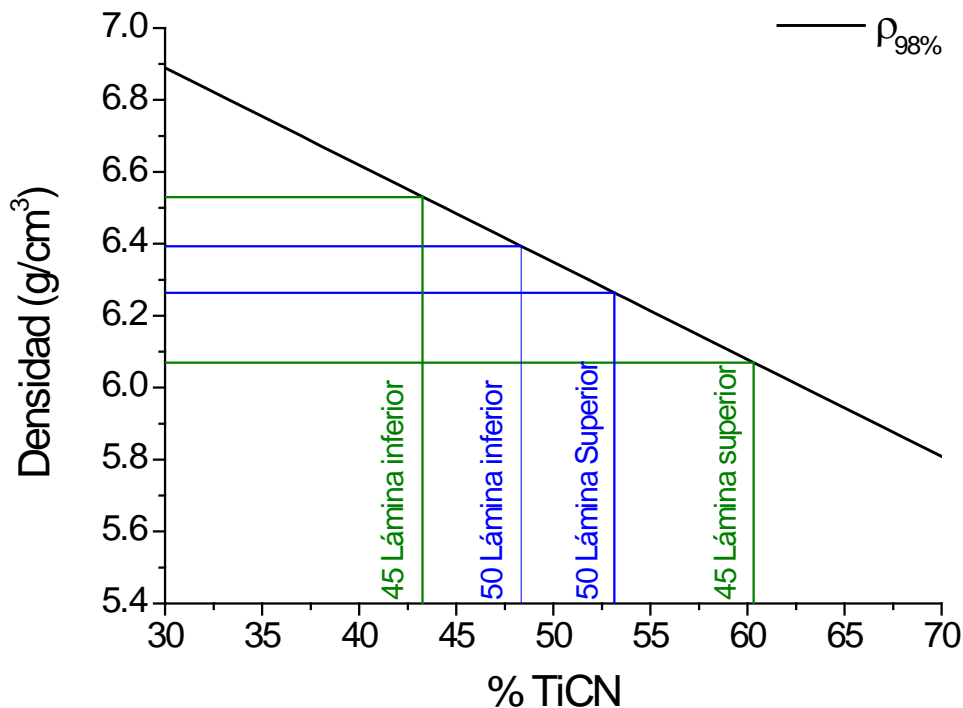


Figura 6.4 Ajuste de densidad de las láminas superiores e inferiores de los 45FGM y 50FGM, usando el 98% de la densidad teórica del cermet 430L/Ti(C,N), en función del contenido en Ti(C,N)

Como se puede observar en la Figura 6.4, la concentración de Ti(C,N) en la pieza obtenida del colado bajo campo magnético de la suspensión 50TiCN con 50% en contenido en sólidos varía entre 48% en la lámina inferior y 53% en la lámina superior, mientras que para la suspensión con 45% en sólidos la variación es mayor, siendo la concentración de Ti(C,N) de 43% en la lámina inferior y del 60% en la superior. La diferencia entre ambos gradientes corrobora los datos obtenidos de las microestructuras en verde y ponen de manifiesto la importancia del parámetro de η_0 en este tipo conformado.

En la Tabla 6.2 se recogen los valores de concentración de Ti(C,N) de las láminas superior e inferior de los FGM estudiados, obtenidos tanto por el análisis de imagen como por la medida de la densidad y el valor medio entre ellos. En esta tabla también se encentra los valores experimentales de dureza de las láminas y el valor de dureza estimado de las mismas. Este valor de dureza estimado se obtuvo a partir de los valores de dureza en función del contenido en Ti(C,N) obtenidos en el Capítulo 5, empleando el valor medio de la cantidad de Ti(C,N) estimada.

Tabla 6.2 Cálculo del %Ti(C,N) en los FGM y valores del dureza

Estimación	%TICN						Dureza (HV30)			
	desde la densidad		desde análisis de imagen		medio		experimental		estimado*	
	45%	50%	45%	50%	45%	50%	45%	50%	45%	50%
Lámina superior	60%	53%	58%	52%	59%	52%	607	592	567	668
Lámina inferior	43%	48%	41%	46%	42%	47%	418	541	315	591
Diferencia	17%	5%	17%	6%	17%	5%				

*Estos valores han sido estimados a partir de los valores de dureza de las muestras monolíticas.

Como se observa en la Tabla 6.2, los valores de concentraciones estimados mediante análisis de imagen se encuentran entre un 1% - 2% por debajo de los valores calculados a partir de las densidades. A pesar de esta pequeña diferencia, ambos estudios concluyen que en el caso del FGM preparado con la suspensión de 45% en volumen de sólidos tiene un gradiente de contenido en Ti(C,N) del 17% a lo largo de su estructura (12 mm), mientras que para el preparado a partir de la suspensión del 50% en volumen de sólidos el gradiente es tan solo del 5-6%.

Por otra parte, los valores de dureza experimentales de las láminas del FGM preparado con 45% de sólidos, son superiores a los estimados para su concentración de Ti(C,N), mientras que las láminas del FGM preparado con 50% en sólidos las durezas obtenidas son menores a la esperadas. Esta diferencia en los valores de dureza se debe al cambio en la microestructura inducido por la migración de las partículas de 430L en dos suspensiones con diferente viscosidad en reposo. Como indica la Tabla 6.1, las láminas de la pieza obtenida de la suspensión del 45% presentan menor porosidad que las láminas de la pieza de la suspensión del 50% por

lo que la disminución de la dureza en el FGM del 50% en volumen de sólidos se debe a un aumento de la porosidad abierta. En la Figura 6.5 se muestran las microestructuras de las láminas superior e inferior del FGM preparado con 45% en volumen de sólidos a menor (a y b) y mayor (c y d) magnificación.

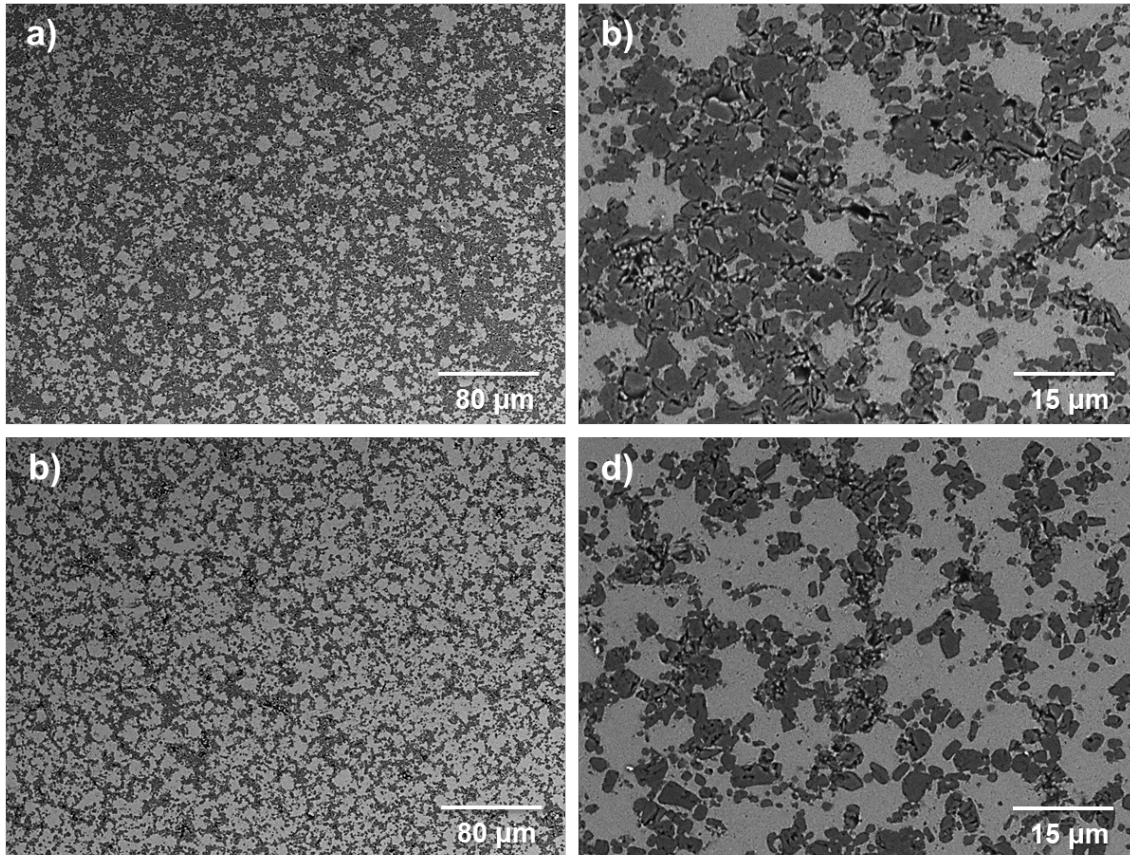


Figura 6.5 Micrografías SEM de la lámina superior (a y b) y la inferior (c y d) a menor y mayor magnificación

En la Figura 6.5a, la microestructura de la lámina superior a menor magnificación presenta una alta distribución de las fases sin grandes áreas de 430L (gris claro), lo que implica que tanto la matriz como el refuerzo presentan tamaños de grano similares. Al estudiar las áreas de las regiones de acero en la micrografía a mayor magnificación (Figura 6.5b), se observa que éstas no superan el dv_{50} de las partículas de 430L ($< 11.5 \mu\text{m}$). Sin embargo, en el caso de la lámina inferior, se aprecia fácilmente que en la micrografía Figura 6.5c las partículas de Ti(C,N) se encuentran en los bordes entre mayores áreas de 430L. Si se estudian estas áreas de acero se observa que son mayores que el dv_{50} de las partículas de 430L ($> 11.5 \mu\text{m}$). Estas diferencias ponen de manifiesto que existen una heterogeneidad en la distribución de partículas de 430L producida por la exposición al campo magnético. Las partículas de mayor tamaño se ven atraídas con mayor intensidad que las de menor tamaño. El resultado es una microestructura más fina y homogénea en la parte superior, disminuyendo la porosidad y aumentando la dureza. Al disminuir la diferencia en el

tamaño de partícula entre ambas fases, el acero moja de forma más efectiva las partículas cerámicas durante la sinterización distribuyéndose uniformemente entre ellas.

Empleando únicamente el procesamiento coloidal, se ha procesado un material de microestructura compleja en función gradiente. Bajo las condiciones reológicas adecuadas se ha obtenido un gradiente de un 17% en la composición de Ti(C,N) a lo largo del cermet, utilizando las propiedades ferromagnéticas de las partículas de acero. Además hay un cambio significativo de microestructura a lo largo del material, provocado por una diferenciación en el tamaño de grano del acero, lo que produce un aumento de la dureza en la zonas donde el contenido en acero es minoritario.

6.2 Polvos granulados por atomización

La atomización es una técnica ampliamente utilizada en casi todas las tecnologías relacionadas con el procesamiento de polvos. Esta técnica permite la generación de gránulos a partir de polvos de menor tamaño, modificando las propiedades de prensado de los polvos precursores. El resultado es un nuevo polvo que fluye y puede ser empleado en las rutas de conformado pulvimetalúrgico habituales como el presado. Los métodos de granulado por vía húmeda en conjunción con las técnicas coloidales de preparación de suspensiones, permiten obtener gránulos muy homogéneos con alta dispersión de fases [136]. La densidad del material final está condicionada en función del contenido en sólidos de las suspensiones atomizadas. Existen distintas técnicas para la obtención de gránulos por vía húmeda, siendo la más utilizada la granulación por secado (Spray Dry). En la granulación por secado la suspensión se bombea a través de una boquilla y se atomiza en una cámara en la que un flujo de aire caliente evapora el disolvente, obteniéndose los gránulos formados por las partículas de la suspensión. De esta forma si se parte de una suspensión bifásica homogénea, los gránulos resultantes estarán compuestos por los polvos de ambas fases en la proporción de la suspensión, lográndose una mayor distribución de ambos. El procesamiento por técnicas pulvimetalúrgicas clásicas de estos polvos permite el diseño de microestructuras complejas que no se podrían obtener por el procesamiento de los polvos comerciales, por problemas de dispersión y compresibilidad, y con mayores densidades que los obtenidos por procesamiento puramente coloidal.

6.2.1 Atomización de las suspensiones

En un reciente trabajo llevado a cabo por P. Alvaredo y colaboradores [23], se estudia el efecto de la adición de carbono en la microestructura de un material 50/50 430L/Ti(C,N) procesado por vía pulvimetalúrgica. En dicho trabajo se concluyó que la adición de carbono incrementa la dureza del material al mejorar el mojado del acero

con el Ti(C,N), obteniéndose un máximo de dureza para la adición de 0.5% de carbono (C) en peso. Por ello se consideró la inclusión de C en la estructura de los materiales procesados a partir de la generación de gránulos. Teniendo en cuenta las suspensiones y materiales de 430L/Ti(C,N) preparados y descritos en el Capítulo 5, se escogieron las suspensiones de 50TiCN y 70TiCN con un contenido en sólidos del 50% para atomizar. La caracterización reológica de estas suspensiones se muestra en la Tabla 5.6. Las suspensiones de 50TiCN y 70TiCN muestran propiedades reológicas adecuadas para su procesamiento como son, su alta estabilidad en reposo (η_0 9.64 y 3.35 Pa·s respectivamente), baja viscosidad ($\eta_{100s^{-1}}$ 72 62 mPa·s) y alta homogeneidad a valores de alta velocidad de cizalla (η_{∞} 3 y 17mPa·s). Para que los gránulos mantengan su forma y cohesión tras la atomización, es necesario el uso de un aglomerante polimérico, que ayude a mantener la estructura de la gota tras el secado. Con el objetivo de optimizar las propiedades mecánicas del material, además de las suspensiones 50TiCN y 70TiCN, se preparó una suspensión de 70TiCN con 0.5% en peso de carbono.

Para preparar la suspensión de 70TiCN con 0.5% de C se añadió sobre la suspensión del 50% en volumen de 70TiCN una suspensión de 10 g/L de C en etanol, preparada como describen L. Dusoulier y colaboradores. [137]. En base a trabajos previos realizados por R.G. Neves y colaboradores en la atomización de partículas metálicas a partir de suspensiones coloidales [136], se empleó alcohol polivinílico (PVA) como aglomerante en una proporción del 2% en peso con respecto al polvo de total de las suspensiones. Para añadir el PVA se disolvió previamente al 30% en agua y se adicionó a la suspensión una vez realizada la mezcla de las dos fases. Tras la adición de PVA se mantuvo la suspensión resultante bajo agitación mecánica durante 20 minutos antes de su atomización. La atomización se llevó a cabo empleando el equipo y las condiciones descritas en el Capítulo 2. Los polvos recogidos de la fracción fina fueron los empleados para el procesamiento de las piezas por prensado. En la Figura 6.6 se muestran las micrografías a mayor y menor magnitud de los gránulos obtenidos de la fracciones finas de composición 50TiCN (a y b), 70TiCN (c y d) y 70TiCN 0.5%C (e y f)

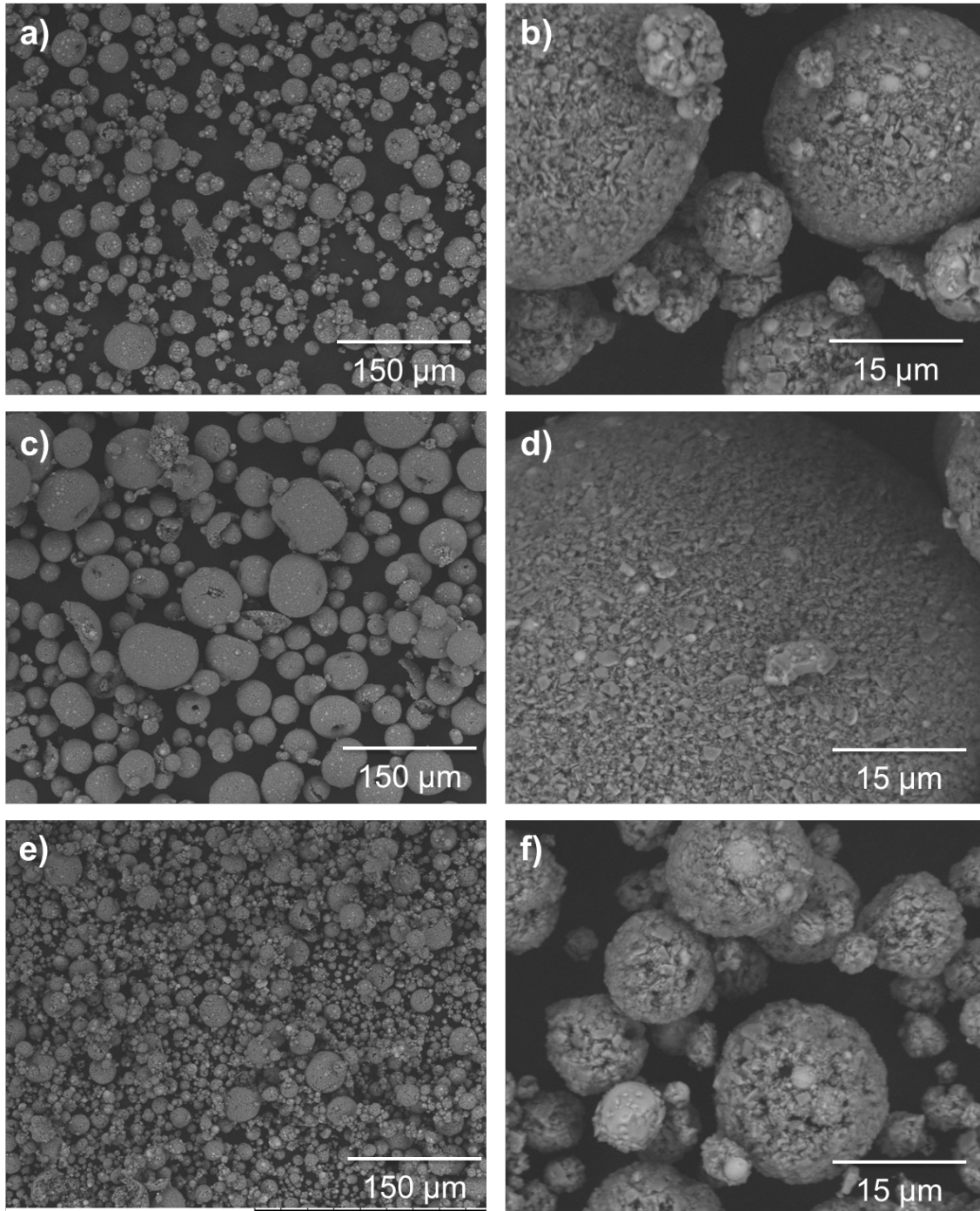


Figura 6.6 Micrografías MEB de los gránulos obtenidos mediante la atomización de las suspensiones de 50TiCN (a y b), 70TiCN (c y d) y 70TiCN con 0.5% de C (e y f)

Los gránulos obtenidos a partir de la suspensión 50TiCN muestran una elevada homogeneidad en cuanto a su composición, siendo fácilmente distinguibles a alta magnificación las partículas de Ti(C,N) y 430L. Los tamaños de los gránulos medidos sobre las micrografías se encuentran entre 14 μm y 60 μm , observándose que la mayoría de los gránulos están entre las 30-44 μm . En la Figura 6.7a se puede observar como algunos gránulos de mayor tamaño presentan una oquedad en el

centro de su esfera. Esta oquedad se debe a que el secado de los gránulos en la atomización por secado se produce desde el interior de la gota hacia el exterior, lo que genera una serie de fuerzas capilares que provocan la migración de las partículas de menor tamaño generando estas cavidades tal y como muestra el esquema de la Figura 6.7. En el caso de la granulación con fines pulvimetalúrgicos, estas oquedades no implican un inconveniente ya que en su procesamiento se van a ver sometidos a fuerzas de presión que van a deformar y aplastar los gránulos.

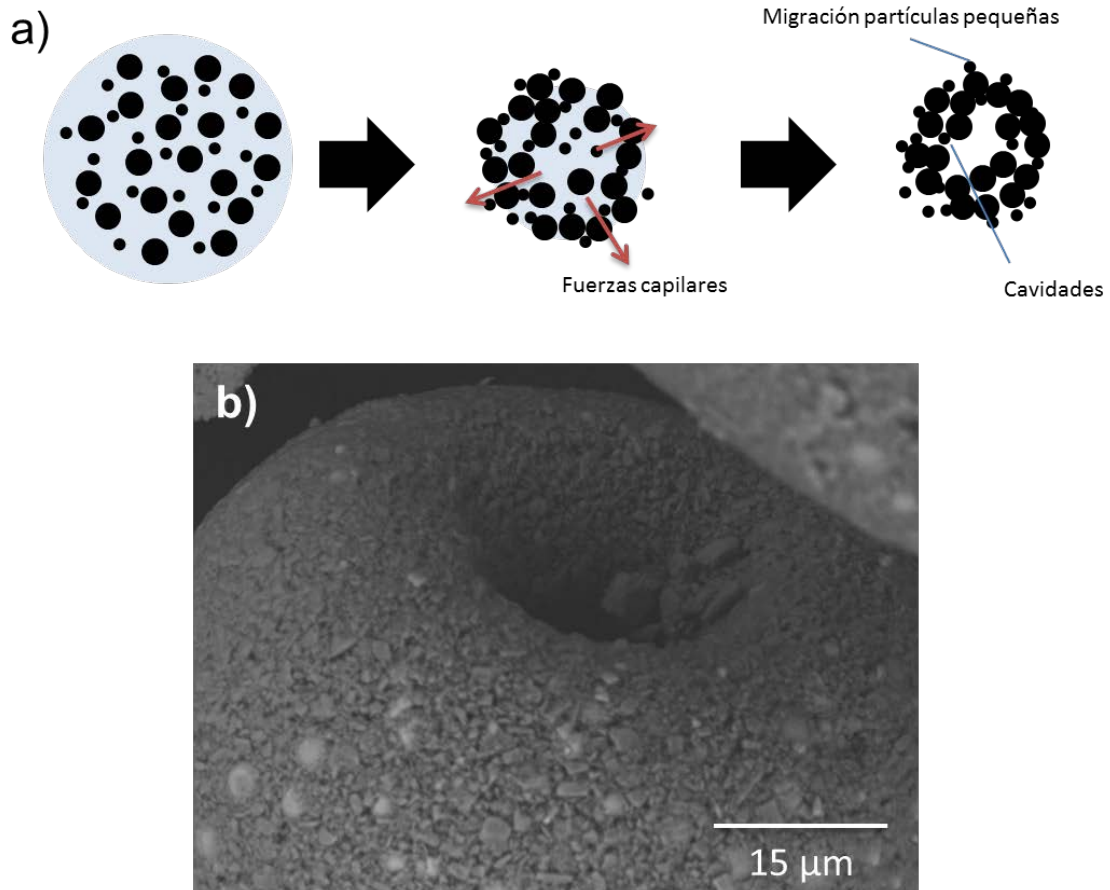


Figura 6.7 a) Esquema del proceso de secado de las gotas durante la atomización. b) Micrografía de un gránulo con cavidad en su centro.

Los gránulos obtenidos de la suspensión 70TiCN (Figura 6.6c) presentan una morfología más irregular y menos esférica, debido a que el valor de η_{∞} de estas suspensiones era mayor que las de 50TiCN (17 mPa·s frente a 3 mPa·s), por lo que su homogeneidad es menor. Estos gránulos presentan tamaños comprendidos entre 45 μm y 180 μm , con un aspecto superficial (Figura 6.6d) similar al de los de 50TiCN y un mayor número de gránulos con cavidades en su interior, debido a la mayor presencia de partículas finas de Ti(C,N). Por otro lado, los gránulos correspondientes a la suspensión de 70TiCN con 0.5% de C (Figura 6.6f) muestran una superficie diferente al de los gránulos anteriores, más irregular, por la presencia poros, pero también menor número de gránulos huecos (Figura 6.6e) y tamaños de gránulo mucho menores entre 12 y 35 μm , donde la mayoría de los gránulos se encuentran por debajo de las 25 μm .

6.2.2 Conformado y sinterización de las piezas

Estas tres composiciones de gránulos fueron procesadas mediante prensado uniaxial (70MPa) y sinterizadas a 1450°C durante una hora en alto vacío (10^{-5} atm). Las piezas en verde y sinterizadas fueron caracterizadas en función de su densidad relativa, mediante el método de inmersión en agua. La dureza del material final se determinó mediante indentación Vickers (HV30). La Tabla 6.4 muestra los valores obtenidos de esta caracterización para los materiales procesados por colaje a partir de las mismas suspensiones.

Tabla 6.3 Valores de densidad y dureza de las piezas obtenidas mediante colaje de suspensiones del 50% y prensado de gránulos

	Colaje			Prensado de gránulos		
	D _{verde} (%)	D _{Sinterizado} (%)	Dureza (HV30)	D _{verde} (%)	D _{Sinterizado} (%)	Dureza (HV30)
50TiCN	66	98	652	77	99	919
70TiCN	64	96	960	76	98	1032
70TiCN 0.5%C	-	-	-	72	96	1106

La densidad relativa en verde de las piezas obtenidas se encuentra entre el 77% y el 72%. Como cabría esperar los valores de densidad en verde de las piezas prensadas son mayores que los obtenidos mediante colaje en molde poroso, los cuales se encontraban entre el 66% y 64% para las piezas de 50TiCN y 70TiCN respectivamente. Este aumento de la densidad se debe a que las partículas de 430 L son moldeables y se deforman durante el prensado aumentando la densidad. Como se observa en la tabla, existe una progresión en los valores de densidad ya que al aumentar la cantidad de partículas rígidas de Ti(C,N) en el material, disminuye la densidad en verde, ya que esas partículas no se deforman durante la compactación. La pieza obtenida a partir de la composición 70TiCN con 0.5% de C presenta un valor de densidad bajo (96%), el cual se debe a la disminución del contenido en sólidos de la suspensión al adicionarse el carbono en suspensión (10g/L), produciendo gránulos con mayor porosidad (Figura 6.6f).

Las densidades de los cermet sinterizados siguen la misma progresión que los materiales procesados por vía coloidal, el incremento en el contenido en Ti(C,N) en el material disminuye la densidad dado que la temperatura de sinterización no es suficiente para que sinterice la fase cerámica. En el caso de la pieza de la suspensión 50TiCN obtenida mediante el prensado de gránulos se ha alcanzado una densidad de

99% y una dureza de 919 HV30. Mediante la combinación del procesamiento coloidal y pulvimetalúrgico se ha logrado aumentar la densidad del material e incrementar la dureza de esta composición más de un 40% con respecto a su análoga colada. Por otro lado la pieza procesada a partir de la atomización de la suspensión 70TiCN presenta un valor de densidad del 98% y una dureza de 1032 HV30. De esta forma se ha logrado obtener un material con alto contenido en refuerzo cerámico y alta densidad, a pesar de que la fase cerámica no se encuentra sinterizada en estas condiciones, y aumentar la dureza del material un 7%.

Si estudiamos el efecto de la adición de carbono al sistema, la densidad de la pieza 70TiCN con 0.5% de carbono, la densidad de la pieza disminuye (96%), por las razones ya explicadas, sin embargo la dureza aumenta hasta 1106 HV30, lo que supone un incremento de otro 7%. Este valor de dureza se encuentra en el mismo rango que los materiales de WC/Co de composición similar, esto es sin carburos terciarios y con una fase metálica aproximada del 30% en volumen, obtenido mediante técnicas pulvimetalúrgicas convencionales. Hegeman y colaboradores en su estudio de molienda de WC/Co presentan valores de dureza para una composición del 20% en peso de Co (aproximadamente 30% en volumen) para tamaños de grano de WC de 3 y 10 μm [138], los cuales son similares al tamaño de grano del Ti(C,N) empleado en este trabajo. El resultado que reportan es de una dureza de 1091 HV30 (10.7 GPa) para granos de WC de 3 μm y 1101 HV30 (10.8 GPa) para granos de 10 μm .

Debido a la cantidad de aditivo aglomerante que se ha añadido a las suspensiones, es necesario conocer la variación del contenido en oxígeno y carbono en las piezas antes y después de la sinterización. En la Tabla 6.4 se muestran los contenidos en peso de oxígeno y carbono, obtenidos mediante análisis químico, tanto de los polvos atomizados como de las piezas sinterizadas a partir de ellos.

Tabla 6.4 Valores de contenido en oxígeno y carbono de las piezas en verde y sinterizadas

Muestra	Carbono (%)			Oxígeno (%)		
	Gránulos atomizado	Pieza Sinterizada	Pérdida	Gránulos atomizado	Pieza Sinterizada	Pérdida
50TiCN	4.88	4.58	0.30	1.08	0.06	1.02
70TiCN	6.81	6.60	0.31	1.22	0.52	0.70
70TiCN + 0.5% C	8.03	7.59	1.53	1.35	0.03	1.32

A la vista de los datos de la Tabla 6.4, puede afirmarse que la cantidad de O y C, tanto en los gránulos como en las piezas sinterizadas, aumenta al aumentar la cantidad de Ti(C,N). En el caso de los gránulos, el contenido en C aumenta de 4.88% a 6.81%, y el de O de 1.08% a 1.22%. Para las piezas sinterizadas, mientras que los contenidos en C son semejantes al de los gránulos en verde (4.58% para 50TiCN y 6.60% para 70TiCN), los contenidos en O son mucho menores (0.06% y 0.52% para el 50TiCN y 70TiCN respectivamente). Esta disminución del contenido en O durante la sinterización, se atribuye a la descomposición del PVA, que emplea el O para la formación de moléculas de CO y CO₂. Los gránulos de 70TiCN con 0.5%C presenta un aumento del contenido de C, con respecto a los gránulos de 70TiCN mayor al C añadido, sin embargo la diferencia del contenido de O entre ellos es pequeña, aumentando de 1.22% a 1.35%. El aumento de C en la estructura de estos gránulos favorece la formación de especies de CO y CO₂, por lo que la pérdida de C y O tras la sinterización son mayores (1.53% y 1.32% respectivamente) que para las composiciones de 50TiCN (0.30% de C y 1.02% de O) y 70TiCN (0.31% de C y 0.70 de O).

En la Figura 6.8 se muestran las microestructuras de los cermet resultantes del sinterizado a partir de las piezas en verde a baja magnificación. Como se puede observar en la Figura 6.8, las tres microestructuras muestran una alta dispersión de las fases. La microestructura de la composición 50TiCN (Figura 6.8a) muestra una alta distribución de la fase cerámica muy similar a la mostrada por la pieza obtenida mediante colaje del Capítulo 5, sin embargo la Figura 6.8b muestra una microestructura más homogénea que la pieza colada de 70TiCN y con menor número de defectos de pulido. Esta mayor homogeneidad está relacionada con la mejor dispersión de las fases debido a la granulación de la suspensión, pero mantiene las áreas de 430L correspondientes al tamaño de grano (11 μm). La microestructura correspondiente a la pieza de composición 70TiCN con 0.5% de carbono (Figura 6.8c) vemos como aparentemente a simple vista la cantidad de Ti(C,N) es superior que en la de la pieza 70TiCN ya que existen menos áreas de acero en ella. En la Figura 6.9 se muestra una magnificación de las micrografías para estudiar las diferencias entre ambas microestructuras.

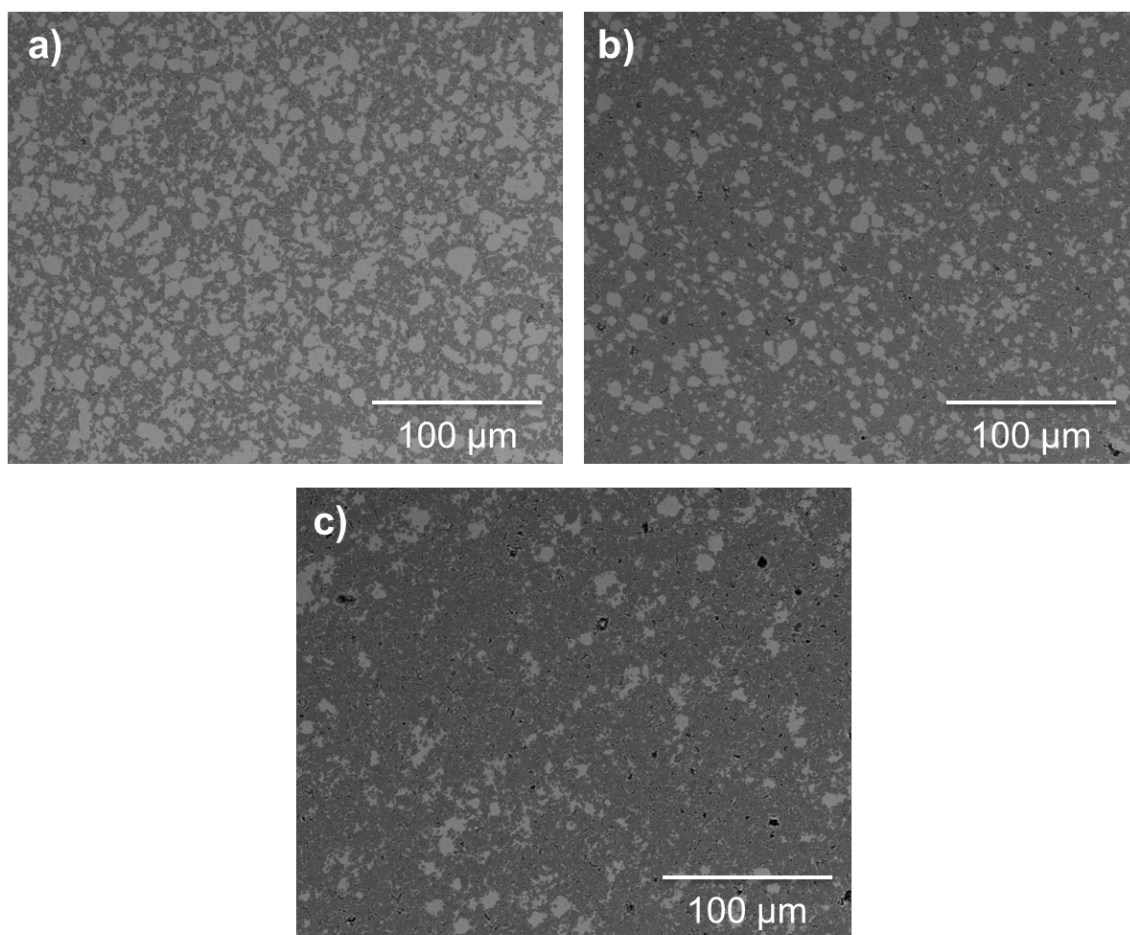


Figura 6.8 Micrografías MEB de microestructuras sinterizadas de los materiales resultantes del prensado de los gránulos obtenidos de las suspensiones a) 50TiCN, b) 70TiCN y c) 70TiCN + 0.5% C

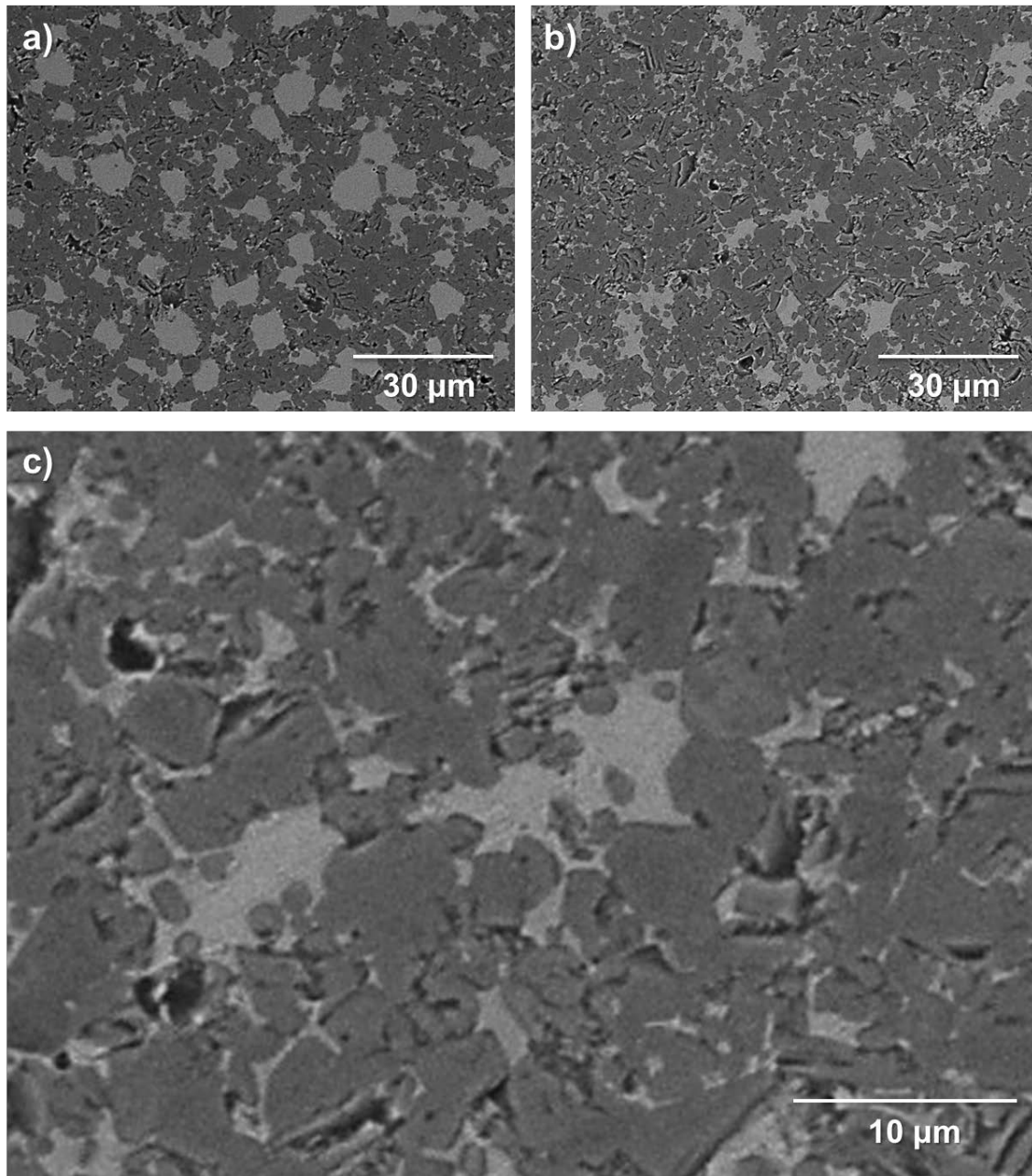


Figura 6.9 Micrografías MEB a mayor magnificación de las piezas a) 70TiCN, b) 70TiCN + 05% C y c) detalle de la unión 430/Ti(C,N) en la pieza 70TiCN + 05% C

Si comparamos las micrografías de la Figura 6.9a y Figura 6.9b podemos ver como lo que parece una mayor cantidad de Ti(C,N) se trata de una mejor dispersión de la matriz metálica que rodea los granos de Ti(C,N). En la Figura 6.9c se puede apreciar como el acero está inter-penetrando entre los granos de Ti(C,N) de forma más eficiente. Durante la sinterización el C añadido se disuelve en el acero lo que provoca una importante mejora en la mojabilidad de la matriz sobre la cerámica al disminuir además el punto de fusión del acero. Estos dos fenómenos implican que a 1450°C el 430L se encuentra más fluido e interpenetra mejor entre los granos de Ti(C,N), que se encuentran mejor distribuidos. Este cambio en la microestructura y la disolución del C en el acero son los responsables del aumento en la dureza de la pieza.

6.2.3 Tenacidad de fractura

En Capítulo 5 se caracterizó el comportamiento mecánico de los materiales obtenidos del colaje de suspensiones, dando como resultado que las piezas se comportaban de forma elástica frente a la indentación, por lo que no se generaban grietas tras su indentación. En este caso, las composiciones 70TiCN y 70TiCN con 0.5% de C, obtenidos tras el prensado de los gránulos atomizados, presentan grietas en sus huellas de indentación.

La mejor distribución de la matriz metálica en los materiales obtenidos mediante atomización y colaje, ha provocado que los cermets con composiciones de 70TiCN y 70TiCN con 0.5% de C se comporten mecánicamente como cerámicas, lo que provoca un aumento de la dureza y la generación de grietas tras la indentación. En la figura se muestra una imagen de las huellas de indentación en las piezas 50TiCN (a) 70TiCN (b) y 70TiCN con 0.5% de C (c).

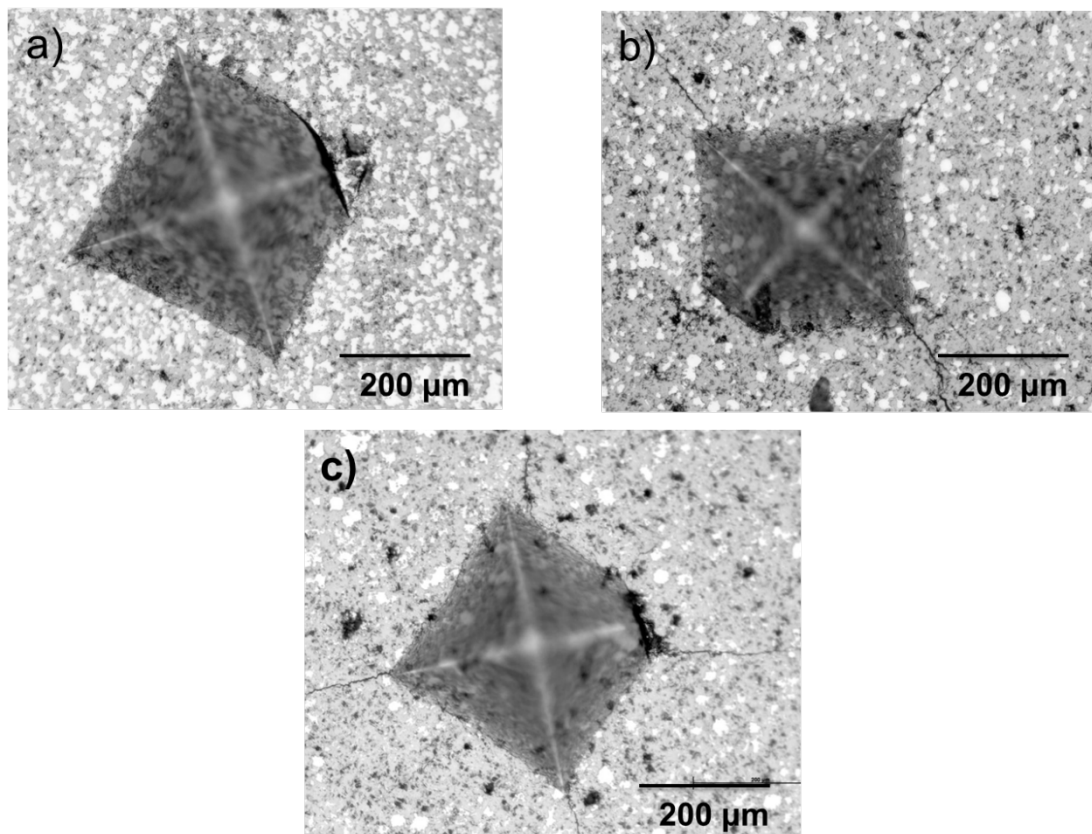


Figura 6.10 Imágenes de microscopía óptica de las huellas de indentación de las piezas prensadas de a) 50TiCN, b) 70TiCN y c) 70TiCN + 0.5% C

Como se observa en la Figura 6.10a, las huellas de indentación presentan un vértice irregular, producido por una rotura en el indentador. En el caso del material de 50TiCN la indentación se produce de forma plástica, al igual que en los materiales obtenidos por colaje, por lo que no se producen grietas apreciables en los vértices. En la huella de indentación del material 70TiCN (Figura 6.10b) se observa la aparición de

las grietas en los vértices de la indentación, al igual que en la Figura 6.10c correspondiente al 70TiCN con 0.5% de C. Empleando la ecuación de Shetty (eq 6.1) [118], se puede determinar la tenacidad de fractura (K_{IC}) a partir de la longitud de dichas grietas.

$$K_{IC} = 0.0889 \left(\frac{H_V P}{4l} \right)^{1/2} \text{ (eq 6.1)}$$

donde H_v es la dureza Vickers en GPa, P es la carga de la indentación y l es la longitud de las grietas. Debido al defecto de las huellas, el valor de K_{IC} obtenido se trata de una estimación con fines comparativos y orientativos de las características del material. Para obtener un valor fiable de K_{IC} , sería necesario llevar a cabo ensayos de fractura. En la Tabla 6.1 se recogen los parámetros y el resultado del cálculo de la tenacidad de fractura para ambas composiciones.

Tabla 6.5 Parámetros de las indentaciones y valor de K_{IC}

Muestra	HV (GPa)	P (N)	l (μm)	K_{IC} (MPa·m ^{1/2})
70TiCN	10.12	294	392	3.87
70TiCN + 0.5%C	10.85	294	380	4.07

Al igual que en el caso de las durezas, los valores de longitud de grieta empleados en el cálculo de K_{IC} son el resultado del valor medio de las fracturas de las 5 indentaciones. A la vista de los resultados, la incorporación de C a la estructura provoca que la tenacidad de fractura aumente de 3.87 MPa·m^{1/2} a 4.07 MPa·m^{1/2}, obteniéndose un valor cercano al del Ti(C,N) reportado por J. Li y colaboradores (4.5 MPa·m^{1/2}) [24]. Este incremento se debe a los cambios microestructurales descritos derivados de la mejora de la mojabilidad, y a la disminución de la temperatura de fusión del acero.

En la bibliografía se pueden encontrar el valor de K_{IC} de cermets con composición similar. M. Naidoo y colaboradores en su estudio de la presencia de tántalo en cermets de Ni/Ti(C,N) publicó las propiedades de diferentes composiciones [139]. El material más sencillo que presenta el autor es de composición Ni/Ti(C,N) con un 5% en volumen de matriz, el cual presenta un valor de K_{IC} de 4.3 MPa·m^{1/2}, cercano al valor reportado en esta tesis. Al incorporar tántalo al material, las propiedades mecánicas sufren una mejora y la tenacidad de fractura aumenta hasta 6.9 MPa·m^{1/2} para una matriz compleja de Ni-Ta en una relación de 5-38 en peso. A la vista de este trabajo, se puede afirmar que la tenacidad de fractura de la pieza procesada a partir de la atomización de la composición 70TiCN + 0.5%C, presenta valores similares a materiales formulados con matrices metálicas más comerciales como el Ni, y es posible mejorar dicha propiedad a través de la adición de otros elementos.

A. P. Umanskii presentó las propiedades de materiales compuestos de Ti(C,N) con una matriz de Fe-Cr [140]. La cantidad de matriz de estos materiales varía de 15% - 30% en peso y su dureza entre 2100HV30 – 1900HV30 (21.2 – 18.6 GPa). El autor tan solo reporta el valor de K_{IC} para la composición con 15% en peso de matriz, que es de $6.48 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Teniendo en cuenta que la composición 70TiCN + 0.5%C tiene una cantidad mayor de matriz (37% en peso), los cermet reportados por Umanskii presentan valores de dureza superiores a los preparados por colaje y atomización, pero requieren de condiciones de sinterización más severas.

G.S. Upadhyaya en su revisión sobre la ciencia de materiales de los carburos cementados [141], reporta las características de distintos metales duros de la marca WIDIA (Krupp, Alemania) entre los que se encuentra un Co/WC con un 25% en peso de matriz (37% en volumen), el cual presenta un valor de K_{IC} de $14.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, una dureza de 780 HV30 y una densidad de 12.9 g/cm^3 . Si comparamos este carburo con las propiedades de la pieza 70TiCN + 0.5%C, observamos que como cabría esperar la tenacidad de fractura es mayor para el WC/Co pero la pieza 70TiCN + 0.5%C posee una dureza un 30% mayor (1106HV30) y es un 55% más ligero (5.8 g/cm^3).

A la vista de las excelentes propiedades de dureza y tenacidad que muestran estos materiales, junto a su baja densidad, cabe proponer una caracterización mecánica más profunda para su aplicación como herramientas de corte. Esta caracterización tendría que estar centrada en la determinación de su resistencia a la fractura en flexión y tracción, así como su resistencia al desgaste. Sin embargo esta caracterización supera el objetivo de la presente memoria.

Conclusiones/Conclusions

7 Conclusiones/Conclusions

7.1 Conclusiones

Las conclusiones más importantes de este trabajo pueden agruparse en función de los materiales estudiados.

Con respecto a la preparación y procesamiento de suspensiones de Ti(C,N):

- Mediante medidas clásicas de estabilidad química y reología, se han establecido las condiciones de máxima dispersión y estabilidad de las suspensiones de Ti(C,N) con la adición de un 0.4% en peso de PEI-L a pH 11 y una molienda de 1h. Los resultados de ICP y DRX verifican que a pH 11 las superficies de Ti(C,N) se pasivan, de forma que el polvo es estable químicamente en suspensión acuosa. La correlación de los estudios de la química superficial del polvo y el potencial zeta han hecho posible establecer las especies superficiales que se generan en función del pH. La adición de 0.4% en peso de PEI-L proporciona una alta estabilidad a las suspensiones de Ti(C,N) en agua. El comportamiento pseudoplástico de estas suspensiones y sus bajas viscosidades las hacen óptimas para su procesamiento por filtración.
- La modelización de las fuerzas de interacción superficial (a partir del cálculo de la constante de Hamaker), y el uso combinado de las técnicas de AFM y QCM junto con las medidas de potencial zeta y reología, ha permitido caracterizar la adsorción de los aditivos estudiados sobre las partículas de Ti(C,N) en suspensión, y con ello el grado de empaquetamiento.
- Al pH de trabajo seleccionado (pH 10-11) los huecos negativos en superficie están representados en los grupos hidroxilo y amino totalmente desprotonados ($[\text{Ti-O}^-]$ y $[\text{Ti}_2\text{-N}^-]$). Se ha demostrado como, mientras los aditivos catiónicos (PEI-s y PEI-L) neutralizan los sitios negativos superficiales, uniéndose a las partículas de Ti(C,N) por fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno, los aditivos aniónicos se adsorben mayoritariamente mediante enlaces químicos dativos o quelato. Además los aditivos catiónicos cambian su conformación y tipo de adsorción sobre la superficie de la partícula: El PEI de alto peso molecular se encuentra más protonado a pH 11, adsorbiéndose en multipunto sobre la partícula y adoptando una conformación tipo train. Al permanecer replegado sobre la superficie y prácticamente sin carga, reduce el volumen de exclusión de agua que los aditivos crean en torno a la partícula, reduciendo el espacio físico que ocupa cada partícula estable en suspensión. Macroscópicamente esto se traduce en que la adición de PEI-L permite alcanzar un mayor grado de empaquetamiento ($\phi_m = 0.64$), es decir, se pueden

preparar suspensiones con mayores contenidos en sólidos, 50-60% en volumen, que reportan una mayor densidad en verde del material conformado, 63-64% respectivamente.

Con respecto a la estabilidad del Fe en suspensión acuosa y el procesamiento de materiales de Fe/Ti(C,N) y 430/Ti(C,N), las principales conclusiones son:

- Desde un punto de vista de estabilidad química, se han establecido las condiciones óptimas para la dispersión de Fe en agua. A pH 11 la superficie del Fe está pasivada por la formación de una capa estable de Fe_2O_3 , lo que permite preparar suspensiones con alto contenido en sólidos (45% en volumen) de Fe, inhibiendo los procesos de corrosión y disolución. El acero inoxidable 430L presenta dos zonas de pasivación superficial, una semejante a la del Fe, y otra debida a la formación de una capa estable de Cr_2O_3 que pasiva su superficie en medios ácidos.
- En base a los resultados obtenidos en la dispersión de las partículas cerámicas de Ti(C,N) se han optimizado las condiciones de procesamiento de suspensiones mezcla 50/50 v/v de Fe/Ti(C,N) y 430/Ti(C,N). Para preservar la estabilidad química de las superficies base Fe, y compatibilizar las suspensiones de polvo cerámico y metálico, se ha seleccionado pH 11 como pH de trabajo. Los resultados obtenidos mediante la determinación del potencial zeta y el estudio reológico de las suspensiones de partículas base Fe corroboran la conformación y efectividad de los diferentes aditivos utilizados (CIT, NTA, PEI-s y PEI-L).
- En las condiciones de pH seleccionadas, la adsorción y conformación sobre la superficie de las partículas del aditivo PEI-L resultan de nuevo ser las condiciones idóneas de dispersión y estabilización de las suspensiones, tanto de las monofásicas de partículas de Fe y 430L, como de sus mezclas con las partículas de Ti(C,N).
- Los resultados expuestos a lo largo de esta memoria, obtenidos del estudio de las diferentes suspensiones preparadas en medio acuoso, demuestran que los mecanismos de estabilización que llevan implícitos la adsorción multipunto de polímeros mediante fuerzas de Van der Waals (en este caso cadenas poliméricas con grupos funcionales amina débilmente protonados a pH 11, que adoptan una conformación replegada sobre la superficie, y que aportan una componente electrostática casi nula) son la mejor alternativa para mejorar la procesabilidad y el empaquetamiento de partículas en el rango micrónico (1-40 μm).

- Se han formulado por primera vez suspensiones estables mezcla de partículas base Fe (Fe y 430L) y Ti(C,N), con alto contenido en sólidos (45-50% en volumen), con excelentes resultados en su procesamiento mediante técnicas coloidales. Los materiales en verde muestran un alto grado de dispersión de las fases en su microestructura y una elevada homogeneidad. Los valores de densidad en verde alcanzan valores del 64-66% para composiciones 430/Ti(C,N) 50/50 y 30/70 v/v.
- Tras el tratamiento térmico, los materiales obtenidos por colaje de suspensiones alcanzaron densidades menores que los obtenidos por prensado pulvimetalúrgico (PM). Los materiales de composición 50/50 v/v Fe/Ti(C,N) alcanzan densidades del 86%, frente al 99% obtenido por técnicas PM, mientras que en el caso de los materiales 50/50 v/v 430/Ti(C,N) se alcanzan densidades del 98% para suspensiones con un contenido en sólidos del 50% en volumen dispersas con PEI-L a pH 11.
- Estos materiales, a pesar de su baja densidad final, igualan o superan en dureza a los materiales obtenidos por PM: para la composición 50/50 v/v Fe/Ti(C,N) se obtienen durezas de 175 HV30, frente a los 171 HV30 de un material fabricado por PM convencional. En el caso de la composición 50/50 v/v 430/Ti(C,N) se alcanzan valores de dureza de 652 HV30, frente a los 535 HV30 de un material fabricado por PM convencional. Los mayores valores de densidad y dureza de la composición 430/Ti(C,N) se deben a la mejor mojabilidad del acero con el refuerzo cerámico. Los elevados valores de dureza en relación a la baja densidad de los materiales procesados por técnicas coloidales son debidos a la uniforme y elevada dispersión de la fase cerámica en la matriz metálica, consecuencia de la elevada homogeneidad de la mezcla de polvos alcanzada en la preparación de suspensiones estables.
- Adicionalmente, se ha reportado por primera vez el procesamiento de materiales con elevado contenido en refuerzo cerámico en el sistema 430/Ti(C,N). Estos materiales de composición 30/70 v/v 430/Ti(C,N) alcanzan densidades finales del 96% y valores de dureza de 960 HV30.
- A la vista de los resultados del procesamiento de materiales base-Fe/Ti(C,N), las técnicas coloidales se confirman como una alternativa viable para la obtención de este tipo de composiciones, y abre las puertas al empleo de matrices ferrosas complejas con mejores prestaciones, como otros tipos de acero o aleaciones NiFe.

Las conclusiones más importantes del procesamiento de estructuras FGM son:

-
- Empleando únicamente el procesamiento coloidal, se ha procesado un material de microestructura compleja en función gradiente. Bajo las condiciones reológicas adecuadas se ha obtenido un gradiente de un 17% (del 43 al 60%) en la composición de Ti(C,N) a lo largo del cermet de 12 mm, utilizando las propiedades ferromagnéticas de las partículas de acero. Además hay un cambio significativo de microestructura a lo largo del material, provocado por una diferenciación en el tamaño de grano del acero, lo que produce un aumento de la dureza en las zonas donde el contenido en acero es minoritario.
 - El principal parámetro que condiciona la formación del FGM es la viscosidad extrapolada a cizalla cero (η_0), que corresponde viscosidad de la suspensión en reposo y que, por tanto, condiciona la movilidad del acero al aplicar el campo magnético. El FGM obtenido a partir de la suspensión de 50% en sólidos, la cual presenta un valor de η_0 (9.64 Pa·s), presentó un gradiente del 5%, mientras que para el FGM preparado a partir de la suspensión del 45% en sólidos, con menor η_0 (0,89 Pa·s), se logró un gradiente del 17%. Los gradientes fueron determinados mediante la estimación del contenido de acero con respecto del Ti(C,N) en los extremos de las piezas procesadas, empleando los datos de densidad sinterizada y el análisis de imagen.

En el procesamiento de los materiales mediante atomización y procesamiento PM convencional las principales conclusiones son:

- Se han fabricado gránulos homogéneos de distintas composiciones incluyendo de 70TiCN y 70TiCN con un 0.5%C, mediante la atomización de suspensiones estables formuladas a partir de los conocimientos desarrollados en esta memoria.
- Tras el prensado se obtienen verdes un 10% más densos que los materiales preparados por colaje (72-77% de densidad), mientras que la densidad de los sinterizados sólo aumenta ligeramente. Sin embargo, la dureza de los materiales 50TiCN obtenidos por prensado de los gránulos atomizados aumenta un 40% con respecto a la pieza colada, alcanzando un valor de 919 HV30. Al aumentar el contenido el refuerzo cerámico, en las piezas 70TiCN, la dureza aumenta, si bien no difiere tanto de las propiedades medidas en composiciones semejantes obtenidas por colaje. El aumento en dureza de los materiales obtenidos al combinar el procesamiento coloidal y las técnicas pulvimetalúrgicas se debe a una gran mejora en la homogeneidad y dispersión de las fases en la microestructura. Los valores de dureza obtenidos son comparables a cermet con fases terciarias de carburos que provocan un aumento de la dureza en esos materiales.

- La incorporación del 0.5% de carbono a la estructura de la pieza 70TiCN provoca una disminución de la densidad en verde y sinterizada, pero la dureza aumenta hasta 1106 HV30. La disminución de la densidad de las piezas es debida a la disminución del contenido en solidos de la suspensión atomizada. Por otra parte, este valor de dureza se encuentra dentro del mismo rango que los metales duros de WC/Co con relaciones matriz/refuerzo similares.

7.2 Conclusions

Conclusions

The main conclusions obtained in this work can be grouped based on the studied materials.

Regarding the preparation and processing of Ti(C,N) suspensions:

- Through classical measurements of chemical stability and rheology, the maximum dispersion and stability of the Ti(C,N) suspensions have been established by the addition of 0.4 wt.% of PEI-L at pH 11, and 1h of milling. The ICP and DRX results verify that at pH 11 the Ti(C,N) surfaces are passivated, and thus the powder is chemically stable in aqueous suspension. The interrelationship between the surface chemistry and zeta potential studies of the powder has enabled us to establish the surface species generated as a function of pH. The addition of 0.4 wt.% of PEI-L provides a high stability to Ti(C,N) suspensions in water. The shear thinning behavior of these suspensions and their low viscosities make them optimal for their processing by filtration.
- The modeling of the surface interaction forces, (from the calculation of the Hamaker constant), and the combined use of AFM and QCM techniques together with zeta potential and rheology measurements, has allowed characterizing the adsorption of the studied additives onto the Ti(C,N) particles in suspension, and thus the degree of packaging.
- At the selected working pH (10-11) the negative superficial voids are represented by the fully deprotonated hydroxyl and amino groups ($[\text{Ti-O}^-]$ and $[\text{Ti}_2\text{-N}^-]$). It has been demonstrated that, while the cationic additives (PEI-s and PEI-L) neutralize the negative superficial voids by attaching to the Ti(C,N) particles by Van der Waals forces or hydrogen bonds, the anionic additives are predominantly adsorbed by dative chemical or chelate bonding. Moreover, cationic additives change their conformation and kind of adsorption onto the particles surface: the high molecular weight PEI is more protonated at pH 11 than the one with a lower M_w , and therefore it is adsorbed in "multipoint" onto the particle surface, acquiring a train conformation. As it remains folded on the particles surface and almost without charge, it reduces the water exclusion volume generated by the additives around the particles, thus reducing the physical space occupied by each stable particle in the suspension. Macroscopically, this implies that the addition of PEI-L allows achieving a higher packaging degree ($\phi_m = 0.64$), i.e. suspensions can be prepared with higher solid contents, 50-60% in volume, which result in a higher green density of the shaped materials, 63-64% respectively.

Regarding the stability of aqueous Fe suspensions and the processing of Fe/Ti(C,N) and 430/Ti(C,N) materials, the main conclusions are:

- From the point of view of chemical stability, the optimal conditions for the dispersion of Fe in water have been established. At pH 11 the Fe surface is passivated by the formation of a Fe_2O_3 stable layer, which allows preparing suspensions with high solid contents (45% by volume) of Fe, inhibiting the corrosion and dissolution processes. The 430L stainless steel presents two passivation zones, one similar to that of Fe, and the other due to the formation of a Cr_2O_3 stable layer that passives the surface in acidic media.
- Based on the results from the dispersion of Ti(C,N) particles, the processing conditions for the mixture 50/50 v/v suspensions of Fe/Ti(C,N) and 430L/Ti(C,N) have been optimized. In order to preserve the chemical stability of the Fe-based surfaces and to combine the ceramic and metal powders suspensions, pH 11 has been selected as the working pH. The results obtained by zeta potential measurements and the rheological study of Fe-based suspensions corroborate the conformation and effectiveness of the different studied additives (CIT, NTA, PEI-s and PEI-L)
- At the selected pH conditions, the adsorption and conformation of the PEI-L additive on the particles surfaces turn out, again, to be the ideal conditions for dispersion and stabilization of the suspensions of both monophasic Fe and 430L particles, and their mixtures with Ti(C,N) particles.
- The results presented throughout this memory, obtained from the study of the different suspensions prepared in aqueous media, demonstrate that the stabilization mechanism that are implicit in multipoint polymer adsorption by Van der Waals forces, (in this case polymer chains with amine functional groups weakly protonated at pH 11, which adopt a folded conformation on the surface, and present an almost zero electrostatic component contribution) are the best alternative to improve the processability and the packaging of particles in the micronic range (1-40 microns).
- For the first time stable mixture suspensions of Fe-based (Fe and 430L) and Ti(C,N) particles with high solids content (45%-50% by volume) have been formulated, with excellent results in their processing through colloidal techniques. The green materials show a high dispersion degree of the phases and high homogeneity in their microstructures. The green densities reach values of 64%-66% for 430/Ti(C,N) 50/50 - 30/70 v/v compositions.
- After the thermal treatment, the materials obtained by slip casting of the suspensions reached density values lower than those obtained by powder

metallurgical (PM) pressing. The materials with 50/50 v/v Fe/Ti(C,N) compositions reach densities of 86%, in contrast to the 99% obtained by PM techniques, whereas in the case of 50/50 v/v 430/Ti(C,N) materials the density reached is of 98% for suspensions with 50% volume solid contents dispersed with PEI-L at pH 11.

- These materials, despite their low final densities, equal or exceed the hardness of the materials obtained by PM: for the 50/50 v/v Fe/Ti(C,N) composition the obtained hardness is 175 HV30 in contrast to the 171 HV30 of those obtained by conventional PM. In the case of the 50/50 v/v 430/Ti(C,N) the hardness reached is of 652 HV30, higher than the 535 HV30 of a material manufactured by conventional PM. The higher density and hardness of the 430L/Ti(C,N) composition are due to the improvement of the wettability of the steel with the ceramic reinforcement. The high hardness values related to the low density of the materials processed by colloidal techniques are due to the uniform and high dispersion of the ceramic phase in the metal matrix, as a consequence of the high homogeneity of the mixture of the powders reached during the preparation of stable suspensions.
- In addition, the processing of materials of the system 430L/Ti(C,N) with high content of ceramic reinforcement has also been reported for the first time. These materials of 30/70 v/v 430/Ti(C,N) composition reach final densities of 96% and hardness values of 960 HV30.
- In view of the results from the processing of based-Fe/Ti(C,N) materials, colloidal techniques are confirmed as a viable alternative for the obtaining of these kind of compositions, and opens the door to the use of complex ferrous matrixes with better performance, such as other kinds of steel or NiFe alloys.

The most important conclusions from the processing of FGM structures are:

- Using only colloidal processing, a material with functionally graded complex microstructure has been processed. Under appropriate rheological conditions, a gradient of 17% (from 43 to 60%) in the composition of Ti(C,N) along the 12 mm cermet has been achieved using the ferromagnetic properties of the steel particles. There is also a significant change in the microstructure along the material, caused by a differentiation in the grain size of the steel, which results in an increase of the hardness in the areas where the iron content is in minority.
- The main parameter conditioning the formation of the FGM is the viscosity extrapolated to zero shear (η_0), which corresponds to the viscosity of the slurry at rest and therefore conditions the mobility of the steel when the magnetic field

is applied. The FGM obtained from the suspension with 50% solids, which has a value of η_0 (9.64 Pa·s) showed a gradient of 5%, whereas for the FGM prepared from the slurry with 45% solids, with lower η_0 (0.89 Pa·s) a gradient of 17% was achieved. These gradients were determined by estimating the content of steel with respect to that of Ti(C,N) at the extremes of the processed pieces, using the sintered density data and image analysis.

In the processing of materials by spray drying and conventional PM processing the main conclusions are:

- Homogeneous granules of different compositions, including 70TiCN and 70TiCN with 0.5% of C, have been obtained by spray drying of stable suspensions which were formulated based on the knowledge developed in this memory.
- After pressing, green pieces are obtained with densities a 10% higher than those of materials prepared by slip casting (72-77% of density), while the density of the sintered ones increases only slightly. However, the hardness of the 50TiCN materials obtained by pressing of the spray dried granules increases a 40% with respect to the slip casted piece, reaching a value of 919 HV30. By increasing the ceramic reinforcement content, in the 70TiCN pieces, the hardness increases, although it does not differ much from the hardness measured for similar compositions obtained by slip casting. The increase in hardness of the materials obtained by the combination of colloidal and powder metallurgical processing techniques are due to a large improvement in the homogeneity and dispersion of the phases in the microstructure. The obtained hardness values are comparable to cermets with tertiary carbide phases that cause an increase in hardness in those materials.
- The incorporation of 0.5% of carbon to the 70TiCN structure causes a decrease of the green and sintered density, but the hardness increases to 1106 HV30. The decrease in the density of the pieces is due to the reduction of the solid content of the spray dried suspension. On the other hand, this hardness value is within the same range as WC/Co carbides with similar matrix/reinforcement ratios.

Referencias

8 Referencias

1. Rosso, M., *Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties*. Journal of Materials Processing Technology, 2006. **175**(1-3): p. 364-375.
2. Shipway, P.H. and J.J. Hogg, *Dependence of microscale abrasion mechanisms of WC-Co hardmetals on abrasive type*. Wear, 2005. **259**(1-6): p. 44-51.
3. Mitsubishi materials, *Cutting tools materials*, http://www.mitsubishicarbide.net/contents/mmus/enus/html/product/technical_formation/information/sessaku.html, Editor.
4. Fried Krupp, A. 1931: Frence.
5. Ortner, H.M., P. Ettmayer, and H. Kolaska, *The history of the technological progress of hardmetals*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014. **44**: p. 148-159.
6. Peng, Y., H. Miao, and Z. Peng, *Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013. **39**: p. 78-89.
7. Zhu, G., Y. Liu, and J. Ye, *Early high-temperature oxidation behavior of Ti(C,N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloy binder*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014. **44**: p. 35-41.
8. Zhang, S., *Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties*. Materials Science and Engineering A, 1993. **163**(1): p. 141-148.
9. Ettmayer, P., et al., *Ti(C,N) Cermets - Metallurgy and Properties*. International journal of refractory metals and hard materials, 1995. **13**(6): p. 343.
10. Zheng, Y., et al., *Effect of nano addition on the microstructures and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermets*. Ceramics International, 2005. **31**(1): p. 165-170.
11. Cardinal, S., et al., *Microstructure and mechanical properties of TiC-TiN based cermets for tools application*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009. **27**(3): p. 521-527.
12. Li, Y., et al., *Effect of WC content on the microstructure and mechanical properties of (Ti, W)(C, N)-Co cermets*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2008. **26**(1): p. 33-40.
13. Yang, Q., et al., *Characterization of oxide scales to evaluate high temperature oxidation behavior of Ti(C,N)-based cermets in static air*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **506**(1): p. 461-467.
14. Xiang, D.P., et al., *Mechanochemical synthesis of ultrafine Ti(C,N)-Al₂O₃ composite powders and phase transformation*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **473**(1-2): p. 453-457.
15. Mingard, K.P., et al., *Some aspects of the structure of cobalt and nickel binder phases in hardmetals*. Acta Materialia, 2011. **59**(6): p. 2277-2290.

-
16. Exner, H.E., *Physical and chemical nature of cemented carbides*. International metals reviews, 1979. **24**(4): p. 149-173.
 17. Gurland, J., *New scientific approaches to development of tool materials*. International Materials Reviews, 1988. **33**(3): p. 151-166.
 18. Roebuck, B. and E.A. Almond, *Deformation and fracture processes and the physical deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC-Co hardmetals*. International Materials Reviews, 1988. **33**(2): p. 90-110.
 19. services, N.T.P.D.o.h.a.h., *12th Report on Carcinogens (RoC)*. <http://ntp.niehs.nih.gov/?objectid=03C9AF75-E1BF-FF40-DBA9EC0928DF8B15>, 2011.
 20. Alvaredo, P., et al., *Microstructural development and mechanical properties of iron based cermets processed by pressureless and spark plasma sintering*. Materials Science and Engineering A, 2012. **538**: p. 28-34.
 21. Kübarsepp, J., H. Klaasen, and J. Pirso, *Behavior of TiC-base cermets in different wear conditions*. Wear, 2001. **249**(3-4): p. 229-234.
 22. Alvaredo, P., Gordo, E., *Wettability between iron matrix and Ti(C,N) reinforcement of cermets at high temperaure*. Euro PM2013 Congress Proceedings, 2013. **1**: p. 1-6.
 23. Alvaredo, P., S.A. Tsipas, and E. Gordo, *Influence of carbon content on the sinterability of an FeCr matrix cermet reinforced with TiCN*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013. **36**: p. 283-288.
 24. Li, J., et al., *Experiment and modeling of mechanical properties on iron matrix composites reinforced by different types of ceramic particles*. Materials Science and Engineering A, 2010. **527**(29-30): p. 7545-7551.
 25. Ibrahim, I.A., F.A. Mohamed, and E.J. Lavernia, *Particulate reinforced metal matrix composites - a review*. Journal of Materials Science, 1991. **26**(5): p. 1137-1156.
 26. Parashivamurthy, K.I., et al., *Review on TiC reinforced steel composites*. Journal of Materials Science, 2001. **36**(18): p. 4519-4530.
 27. Das, K., T.K. Bandyopadhyay, and S. Das, *A review on the various synthesis routes of TiC reinforced ferrous based composites*. Journal of Materials Science, 2002. **37**(18): p. 3881-3892.
 28. Tjong, S.C. and Z.Y. Ma, *Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites*. Materials Science and Engineering R: Reports, 2000. **29**(3 Lausanne, Switzerland): p. 49-113.
 29. Shatt, W., Wieters, K.P., *Powder metallurgy. Processing and materials*, ed. E.P.M. Association. 1997.
 30. Lewis, J.A., *Colloidal processing of ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(10 Westerville, OH, United States): p. 2341-2359.

31. Moya, J.S., S. Lopez-Esteban, and C. Pecharromás, *The challenge of ceramic/metal microcomposites and nanocomposites*. Progress in Materials Science, 2007. **52**(7): p. 1017-1090.
32. Sigmund, W.M., N.S. Bell, and L. Bergström, *Novel powder-processing methods for advanced ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(7 Westerville, OH, United States): p. 1557-1574.
33. Derjaguin, B.V. and L. Landau, *Theory of Stability of Highly Charged Lyophobic Sols and Adhesion of Highly Charged Particles in Solutions of Electrolytes*. Acta Physicochim, 1941. **14**(URSS): p. 633–52.
34. Verwey, E.J.W. and J.T.G. Overbeek, *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier, 1948(Amsterdam, The Netherlands,).
35. Franks, G.V. and Y. Gan, *Charging behavior at the alumina-water interface and implications for ceramic processing*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(11): p. 3373-3388.
36. Escribano, J.A., et al., *AFM characterization of the nanoparticles arrangement by electrophoretic deposition*. 507 ed. Key Engineering Materials. 2012, Puerto Vallarta. 61-66.
37. Hodges, C.S., *Measuring forces with the AFM: Polymeric surfaces in liquids*. Advances in Colloid and Interface Science, 2002. **99**(1): p. 13-75.
38. Hilal, N., et al., *A review of atomic force microscopy applied to cell interactions with membranes*. Chemical Engineering Research and Design, 2006. **84**(4 A): p. 282-292.
39. Arai, T., et al., *Analysis of surface forces on oxides in aqueous solutions using AFM*. Thin Solid Films, 1996. **273**(1-2): p. 322-326.
40. Atkin, R., V.S.J. Craig, and S. Biggs, *Adsorption kinetics and structural arrangements of cationic surfactants on silica surfaces*. Langmuir, 2000. **16**(24 Washington, DC, United States): p. 9374-9380.
41. Bremmell, K.E., G.J. Jameson, and S. Biggs, *Polyelectrolyte adsorption at the solid/liquid interface interaction forces and stability*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998. **139**(2 Amsterdam, Netherlands): p. 199-211.
42. Bremmell, K.E., G.J. Jameson, and S. Biggs, *Forces between surfaces in the presence of a cationic polyelectrolyte and an anionic surfactant*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999. **155**(1 Amsterdam, Netherlands): p. 1-10.
43. Biggs, S., *Steric and bridging forces between surfaces bearing adsorbed polymer: An atomic force microscopy study*. Langmuir, 1995. **11**(1): p. 156-162.
44. Hodges, C. and S. Biggs, *Examining soft particulates using an atomic force microscope and a quartz crystal microbalance*. Advanced Powder Technology, 2007. **18**(6): p. 615-629.
45. Crane, R.A. and T.B. Scott, *Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology*. Journal of Hazardous Materials, 2012. **211-212**: p. 112-125.

-
46. Yan, W., et al., *Iron nanoparticles for environmental clean-up: Recent developments and future outlook*. Environmental Sciences: Processes and Impacts, 2013. **15**(1): p. 63-77.
 47. Li, X.-Q., D.W. Elliott, and W.-X. Zhang, *Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2006. **31**(4): p. 111-122.
 48. Sirk, K.M., et al., *Effect of adsorbed polyelectrolytes on nanoscale zero valent iron particle attachment to soil surface models*. Environmental Science and Technology, 2009. **43**(10): p. 3803-3808.
 49. Khin, M.M., et al., *A review on nanomaterials for environmental remediation*. Energy and Environmental Science, 2012. **5**(8): p. 8075-8109.
 50. Burriel, F., Lucena, F., Arribas, S., Hernández, J., *Química analítica cualitativa*. 1983, Madrid: Paraninfo.
 51. Miao, C., et al., *Rheology of aqueous magnetorheological fluid using dual oxide-coated carbonyl iron particles*. Journal of the American Ceramic Society, 2011. **94**(8): p. 2386-2392.
 52. Geng, B., et al., *Preparation of chitosan-stabilized Fe₀ nanoparticles for removal of hexavalent chromium in water*. Science of the Total Environment, 2009. **407**(18): p. 4994-5000.
 53. Phenrat, T., et al., *Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: Adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation*. Journal of Nanoparticle Research, 2008. **10**(5): p. 795-814.
 54. Lin, Y.-H., et al., *Characteristics, morphology, and stabilization mechanism of PAA250K-stabilized bimetal nanoparticles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009. **349**(1-3): p. 137-144.
 55. Karlsson, P., A.E.C. Palmqvist, and K. Holmberg, *Surface modification for aluminium pigment inhibition*. Advances in Colloid and Interface Science, 2006. **128-130**: p. 121-134.
 56. Reimer, U., et al., *Protection of nano-powders by adsorbed surfactants: A Monte Carlo study*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006. **290**(1-3): p. 25-32.
 57. López-López, M.T., et al., *Preparation of well-dispersed magnetorheological fluids and effect of dispersion on their magnetorheological properties*. Rheologica Acta, 2008. **47**(7): p. 787-796.
 58. He, F., D. Zhao, and C. Paul, *Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones*. Water Research, 2010. **44**(7): p. 2360-2370.
 59. Tiraferri, A., et al., *Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. **324**(1-2): p. 71-79.
 60. Hydutsky, B.W., et al., *Optimization of nano- and microiron transport through sand columns using polyelectrolyte mixtures*. Environmental Science and Technology, 2007. **41**(18): p. 6418-6424.

61. Schrick, B., et al., *Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(11): p. 2187-2193.
62. Wang, X., B.I. Lee, and L. Mann, *Dispersion of barium titanate with polyaspartic acid in aqueous media*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002. **202**(1): p. 71-80.
63. Kanel, S.R., et al., *Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic(III) remediation*. Journal of Nanoparticle Research, 2007. **9**(5): p. 725-735.
64. Sun, Y.-P., et al., *A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **308**(1-3): p. 60-66.
65. Saleh, N., et al., *Adsorbed triblock copolymers deliver reactive iron nanoparticles to the oil/water interface*. Nano Letters, 2005. **5**(12): p. 2489-2494.
66. Comba, S. and R. Sethi, *Stabilization of highly concentrated suspensions of iron nanoparticles using shear-thinning gels of xanthan gum*. Water Research, 2009. **43**(15): p. 3717-3726.
67. Levi, G., W.D. Kaplan, and M. Bamberger, *Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN)*. Materials Letters, 1998. **35**(5-6): p. 344-350.
68. Ramesh Bapu, G.N.K. and S. Jayakrishnan, *Development and characterization of electro deposited Nickel-Titanium Carbo Nitride (TiCN) metal matrix nanocomposite deposits*. Surface and Coatings Technology, 2012. **206**(8-9): p. 2330-2336.
69. Diebold, U., S.-C. Li, and M. Schmid, *Oxide surface science*. 61 ed. Annual Review of Physical Chemistry. 2010. 129-148.
70. Franks, G.V. and L. Meagher, *The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003. **214**(1-3): p. 99-110.
71. Castro, R.H.R., B.B.S. Murad, and D. Gouvãa, *Influence of the acid-basic character of oxide surfaces in dispersants effectiveness*. Ceramics International, 2004. **30**(8): p. 2215-2221.
72. Fukada, Y. and P.S. Nicholson, *Relative colloidal stability in ethanol of powders with Si-O surface species*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. **85**(12): p. 2945-2948.
73. Hong, J.-J., et al., *Adsorption of tricarboxylic acid biosurfactant derived from spiculisporic acid on titanium dioxide surface*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 1996. **7**(5-6): p. 221-233.
74. Liufu, S., H. Xiao, and Y. Li, *Adsorption of poly(acrylic acid) onto the surface of titanium dioxide and the colloidal stability of aqueous suspension*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **281**(1): p. 155-163.
75. Von Der Kammer, F., S. Ottofuelling, and T. Hofmann, *Assessment of the physico-chemical behavior of titanium dioxide nanoparticles in aquatic environments using multi-dimensional parameter testing*. Environmental Pollution, 2010. **158**(12): p. 3472-3481.

-
76. Guo, Z., et al., *Dispersion of nano-TiN powder in aqueous media*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **493**(1-2): p. 362-367.
 77. Zhang, J., et al., *Dispersion of TiN in aqueous media*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **286**(1): p. 209-215.
 78. Fazio, S., et al., *Colloidal stability of nanosized titania aqueous suspensions*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(11): p. 2171-2176.
 79. Zhang, J.-X., et al., *Aqueous Processing of Titanium Carbide Green Sheets*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(11): p. 2537-2541.
 80. Zhang, J., et al., *Preparation of TiC ceramics through aqueous tape casting*. Ceramics International, 2005. **31**(3): p. 475-480.
 81. Xiong, J., et al., *Ultrasonic dispersion of nano TiC powders aided by Tween 80 addition*. Ceramics International, 2012. **38**(3): p. 1815-1821.
 82. Luo, P., et al., *Surface characterization of nanostructured metal and ceramic particles*. Materials Science and Engineering A, 1995. **204**(1-2): p. 59-64.
 83. Korablov, S. and M. Yoshimura, *Hydrothermal corrosion of TiN PVD films on SUS-304*. Corrosion Science, 2003. **45**(3): p. 531-543.
 84. Collier, R.B. and K.P. Plucknett, *A comparison of the colloidal stabilization of aqueous titanium carbide suspensions using anionic and cationic dispersants*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011. **29**(2): p. 298-305.
 85. Shih, C.-J. and M.-H. Hon, *Electrokinetic and rheological properties of aqueous TiN suspensions with ammonium salt of poly(methacrylic acid)*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(16): p. 2773-2780.
 86. Shih, C.-J., B.-H. Lung, and M.-H. Hon, *Colloidal processing of titanium nitride with poly-(methacrylic acid) polyelectrolyte*. Materials Chemistry and Physics, 1999. **60**(2, Lausanne, Switzerland): p. 150-157.
 87. Sun, Z., et al., *Surface chemistry, dispersion behavior, and slip casting of Ti 3AlC2 suspensions*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(8): p. 1695-1702.
 88. Li, C.-C., S.-J. Chang, and M.-Y. Tai, *Surface chemistry and dispersion property of TiO2 nanoparticles*. Journal of the American Ceramic Society, 2010. **93**(12): p. 4008-4010.
 89. Yeh, C.-H. and M.-H. Hon, *Dispersion and stabilization of aqueous TiC suspension*. Ceramics International, 1995. **21**(2): p. 65-68.
 90. Schramm, G., *Approach to Rheology and Rheometry*. Haake GmbH. 1994, Karlsruhe (Germany).
 91. Barnes, H.A., Hutton, J.F. and Walters, K., *An Introduction to Rheology*. 1989, Amsterdam (Netherlands): Elsevier.
 92. Barnes, H.A., *A handbook of elementary rheology*. 2000, University of Wales (UK): Institute of Non-Newtonian Fluids Mechanics.

93. Hernández, N., A.J. Sánchez-Herencia, and R. Moreno, *Forming of nickel compacts by a colloidal filtration route*. Acta Materialia, 2005. **53**(4): p. 919-925.
94. Studart, A.R., E. Amstad, and L.J. Gauckler, *Colloidal stabilization of nanoparticles in concentrated suspensions*. Langmuir, 2007. **23**(3): p. 1081-1090.
95. Lewis, J.A., *Colloidal processing of ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(10 Westerville, OH, United States): p. 2341-2359.
96. Kruth, J.-P., M.C. Leu, and T. Nakagawa, *Progress in additive manufacturing and rapid prototyping*. CIRP Annals - Manufacturing Technology, 1998. **47**(2): p. 525-540.
97. Yan, X. and P. Gu, *A review of rapid prototyping technologies and systems*. CAD Computer Aided Design, 1996. **28**(4): p. 307-318.
98. Lewis, J.A., *Direct-write assembly of ceramics from colloidal inks*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2002. **6**(3): p. 245-250.
99. Gibson, I., D.W. Rosen, and B. Stucker, *Additive manufacturing technologies: Rapid prototyping to direct digital manufacturing*. Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing. 2010. 1-459.
100. Gauckler, L.J., T. Graule, and F. Baader, *Ceramic forming using enzyme catalyzed reactions*. Materials Chemistry and Physics, 1999. **61**(1): p. 78-102.
101. Bergström, L. and E. Sjöström, *Temperature induced gelation of concentrated ceramic suspensions: Rheological properties*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(12 Exeter, United Kingdom): p. 2117-2123.
102. Staiger, M., et al., *Particle size distribution measurement and assessment of agglomeration of commercial nanosized ceramic particles*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2002. **23**(5): p. 619-630.
103. Bowen, P., J. Sheng, and N. Jongen, *Particle size distribution measurement of anisotropic - Particles cylinders and platelets - Practical examples*. Powder Technology, 2002. **128**(2-3): p. 256-261.
104. Butt, H.-J.r., B. Cappella, and M. Kappl, *Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications*. Surface Science Reports, 2005. **59**(1-6): p. 1-152.
105. Bruker, <https://www.brukerafmprobes.com/Product.aspx?ProductID=3256>.
106. Marx, K.A., *Quartz crystal microbalance: A useful tool for studying thin polymer films and complex biomolecular systems at the solution - Surface interface*. Biomacromolecules, 2003. **4**(5): p. 1099-1120.
107. Botella, R.M., *Reología de suspensiones cerámicas*. 1 ed. Vol. 1. 2005, Madrid: Bouncopy S.A CSIC. 325.
108. Schzamm, G., *A practical approach to Rheology and Rheometry*, ed. 2nd. Vol. 1. 2004.
109. Wyss, H.M., E.V. Tervoort, and L.J. Gauckler, *Mechanics and microstructures of concentrated particle gels*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(9): p. 2337-2348.

-
110. Alvaredo, P., *Nuevos materiales tipo cermet de matriz Fe: Estudio de la composición, microestructura y propiedades.*, in *Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química*. 2012, Universidad Carlos III: Madrid. p. 213.
 111. Chen, L., W. Lengauer, and K. Dreyer, *Advances in modern nitrogen-containing hardmetals and cermets*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2000. **18**(2 Exeter, United Kingdom): p. 153-161.
 112. 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.
 113. Angerer, P., et al., *Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured titanium carbonitride powders*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(11): p. 1919-1927.
 114. Zgalat-Lozynskyy, O., M. Herrmann, and A. Ragulya, *Spark plasma sintering of TiCN nanopowders in non-linear heating and loading regimes*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. **31**(5): p. 809-813.
 115. ASTM C 373-88, *Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, And Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products*. 2006, American Society for Testing and Materials.
 116. MPIF, *Standard 43, Determination of Hardness of Powder Metallurgy Materials*. 1991, Metal Powder Industries Federation.
 117. ISO 146, *Verification of Vickers hardness testing machines*. 1968, International Organization for Standardization.
 118. Shetty, D.K., et al., *Indentation fracture of WC-Co cermets*. Journal of Materials Science, 1985. **20**(5): p. 1873-1882.
 119. Fovet, Y., J.-Y. Gal, and F. Toumelin-Chemla, *Influence of pH and fluoride concentration on titanium passivating layer: Stability of titanium dioxide*. Talanta, 2001. **53**(5): p. 1053-1063.
 120. Kosacheva, E.M., et al., *The aggregation of branched polyethylenimine and cationic surfactants in aqueous systems*. Colloid Journal, 2006. **68**(6): p. 713-720.
 121. Griffiths, P.C., et al., *Charge on poly(ethylene imine): Comparing electrophoretic NMR measurements and pH titrations*. Macromolecules, 2005. **38**(8): p. 3539-3542.
 122. Mészáros, R., et al., *Adsorption and electrokinetic properties of polyethylenimine on silica surfaces*. Langmuir, 2002. **18**(16): p. 6164-6169.
 123. Biggs, S., et al., *Polymerized rodlike micelle adsorption at the solid-liquid interface*. Langmuir, 2007. **23**(15): p. 8094-8102.
 124. Heinz, W.F. and J.H. Hoh, *Spatially resolved force spectroscopy of biological surfaces using the atomic force microscope*. Trends in Biotechnology, 1999. **17**(4): p. 143-150.

125. Crea, F., et al., *Thermodynamic study for the protonation of branched poly(ethylenimine) in NaCl(aq) and its dependence on ionic strength*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2007. **52**(1): p. 279-285.
126. Aschauer, U., et al., *Hamaker 2: A toolkit for the calculation of particle interactions and suspension stability and its application to mullite synthesis by colloidal methods*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2011. **32**(4): p. 470-479.
127. Gu, P. and R.J. Asaro, *Cracks in functionally graded materials*. International Journal of Solids and Structures, 1997. **34**(1): p. 1-17.
128. Kieback, B., A. Neubrand, and H. Riedel, *Processing techniques for functionally graded materials*. Materials Science and Engineering: A Papers from the German Priority Programme (Functionally Graded Materials), 2003. **362**(1-2): p. 81-106.
129. Eso, O., Z. Fang, and A. Griffo, *Liquid phase sintering of functionally graded WC-Co composites*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2005. **23**(4-6 SPEC. ISS.): p. 233-241.
130. Fan, P., Z.Z. Fang, and J. Guo, *A review of liquid phase migration and methods for fabrication of functionally graded cemented tungsten carbide*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013. **36**: p. 2-9.
131. Konyashin, I., et al., *Gradient WC-Co hardmetals: Theory and practice*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013. **36**: p. 10-21.
132. Lengauer, W. and K. Dreyer, *Tailoring hardness and toughness gradients in functional gradient hardmetals (FGHMs)*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2006. **24**(1-2): p. 155-161.
133. Shi, Z., et al., *Tribological behavior of Ti(C, N)-based and functionally gradient Ti(C, N)-based cermets*. 97-101 ed. Advanced Materials Research. 2010, Zhuhai. 1097-1103.
134. Zhong, J., Y. Zheng, and Y. Zhang, *Fabrication technology of functionally graded Ti(C, N)-based cermets*. Fuhe Cailiao Xuebao/Acta Materiae Compositae Sinica, 2009. **26**(3): p. 111-115.
135. Konyashin, I., *A technique for fabrication of coated TiCN-based cermets with functionally graded structure*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2001. **19**(4-6): p. 523-526.
136. Neves, R.G., et al., *Colloidal approach for the design of Ti powders sinterable at low temperature*. Materials Letters, 2013. **107**: p. 75-78.
137. Dusoulier, L., et al., *YBa₂Cu₃O_{7-x} dispersion in iodine acetone for electrophoretic deposition: Surface charging mechanism in a halogenated organic media*. Journal of the European Ceramic Society, 2011. **31**(6): p. 1075-1086.
138. Hegeman, J.B.J.W., J.T.M. De Hosson, and G. De With, *Grinding of WC-Co hardmetals*. Wear, 2001. **248**(1-2): p. 187-196.

-
139. Naidoo, M., et al., *Influence of tantalum on the microstructure and properties of Ti(C,N)-Ni cermets*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014. **42**: p. 97-102.
 140. Umanskii, A.P., *Titanium carbonitride composite with iron - chromium binder*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2001. **40**(11-12): p. 637-640.
 141. Upadhyaya, G.S., *Materials science of cemented carbides - An overview*. Materials and Design, 2001. **22**(6): p. 483-489.

