

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

**POSIBILIDADES DEL TITANATO DE CIRCONIO
COMO COMPONENTE DE MATERIALES
ESTRUCTURALES**

Memoria presentada por

Emilio López López

Para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Directores:

Dra. Carmen Baudín de la Lastra

Prof. Rodrigo Moreno Botella

INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS**

MADRID 2012

Esta tesis ha sido realizada en el Departamento de Cerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Se enmarca dentro de los proyectos financiados por el Ministerio de Ciencia e Innovación: MAT2006-13480-C02-01 y MAT2009-14369-C02-01.

El autor agradece la financiación económica otorgada por la Comunidad Autónoma de Madrid y el Fondo Social Europeo a través del contrato CPI/0552/2007. Además, agradece a la fundación JECS TRUST la financiación económica para realizar una estancia de tres meses en el Belgian Ceramic Research Centre de Mons (Bélgica).

Esta memoria de tesis cumple los requisitos necesarios para obtener La Mención Europea en el Título de Doctor que se describen en el anexo 3 de la normativa de enseñanzas oficiales de posgrado de la Universidad Autónoma de Madrid y que han sido establecidos en el artículo 22 del Real Decreto 1393/2007 que establece la Ordenación de las Enseñanzas Universitarias Oficiales (B.O.E. 260 del 30 de Octubre de 2007. Pag. 44037-44048). 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:

Prof. Ana M. Segadães.

Departamento de Ingeniería Cerámica y de Vidrio.

Universidad de Aveiro.

PORTUGAL

Dr. Arnaud Tricoteaux.

Laboratorio de Materiales Cerámicos y Procesos Asociados.

Universidad de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis.

FRANCIA

A la memoria de Trinidad y Mercedes, mis abuelas

A Emilio y Mercedes, mis padres

A Pedro y Julián, mis hermanos

AGRADECIMIENTOS

Siempre he pensado que hay que ser agradecido con las personas que nos ayudan a alcanzar los objetivos que poco a poco nos vamos marcando en la vida. Por tanto, me gustaría agradecer a todas las personas e instituciones que me han ayudado en la realización de esta tesis doctoral. Aunque todas las personas que aquí nombro se merecen una dedicatoria amplia y personalizada por su ayuda y preocupación durante estos años, por motivos de espacio me tengo que resignar a nombrar a la gran mayoría.

En primer lugar quiero agradecer a la Dra. Carmen Baudín de la Lastra y al Prof. Rodrigo Moreno Botella, directores de este trabajo, el esfuerzo que han realizado, el tiempo que han invertido, los medios que me han facilitado y los consejos que me han dado para la realización de esta tesis doctoral.

A la Dra. Elisa Hernández Vizcaíno del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Autónoma de Madrid por aceptar la tutoría de esta tesis doctoral.

A la Prof. Ana M. Segadães de la Universidad de Aveiro y al Dr. Arnaud Tricoteaux de la Universidad de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis por haber redactado los informes favorables para la solicitud del título de Doctor con Mención Europea.

Al Dr. Francis Cambier y al Ing. Jean Pierre Erauw por su acogida, su colaboración y su ayuda durante mi estancia en el Belgian Ceramic Research Centre (BCRC) de Mons (Bélgica) para la caracterización elástica de los materiales desarrollados en este trabajo. Además, me gustaría agradecer a todo el personal del BCRC la amabilidad y simpatía con la que fui tratado.

Al Prof. Miguel Ángel García Aranda, a la Dra. María Isabel Santacruz Cruz y a la Dra. Laura León Reina de la Universidad de Málaga (UMA) por el análisis de

los difractogramas de rayos X usando la metodología Rietveld y la discusión de los resultados.

A la Dra. María Luisa Sanjuán Álvarez del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA) por las medidas de microespectroscopía Raman y la discusión de los resultados.

A todo el personal del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) que me ha ayudado en la obtención y/o discusión de los resultados obtenidos. En especial me gustaría agradecer su ayuda al Prof. Salvador de Aza, a la Prof. Pilar Pena, al Dr. Antonio de Aza, a la Dra. María Isabel Nieto, al Dr. Javier Sánchez Herencia, a la Dra. Begoña Ferrari, al Dr. Amador Caballero, al Dr. Francisco Capel, a la Dra. María Teresa Colomer y al Dr. Juan Carlos Fariñas. Además, me gustaría agradecer la ayuda que me han prestado a lo largo de estos años Fernando Priego, Pedro Luque, Marisa Rubio, mi paisano Francisco Almendros, Francisco Hernández, Socorro Benito, Carlos Berlanga, José Manuel Pérez, Luís Contreras, Ángel de Pablos, Paloma García, Inmaculada Ortiz, Isabel Rodríguez, Consuelo Moncayo, Ramón Escribano, Jesús López, Socorro Pulido, Andrés Rojas, Ángel Montes, Félix Sánchez, Alberto Gil, Vicente Jiménez y Francisco Ramajo.

A todos mis compañeros del ICV, en especial a aquellos con los que he compartido buenos momentos: Dra. Yolanda Castro, Dr. Eugenio García, Dr. Julián Jiménez, Dr. Israel Lorite, Dr. Ismael García, Dra. Jadra Mosa, Dra. Paola Parente, María Canillas, Sandra Cabañas, Jesús González, Joana Querioz, María Verde, Noemí Arconada, Araceli de Pablos, Juan Escribano, Roberto García, Tamara Molina, Mario Borlaf, Carmen Alcázar, Marcos Borro, Laura Muñoz, Ana García y Nerea Mascaraque.

También me gustaría agradecer a compañeros que, aunque ya no están en el ICV, me ayudaron mucho en mis comienzos: Dra. Carolina Tallón, Dra. Teresa Durán,

Dra. Isabel Gonzalo, Dra. Olga Burgos, Dra. Marlin Magallanes y Javier Guzmán.

A mis amigos residentes en Madrid que han hecho que mi vida en la capital sea especial: Valero Domingo, Susana Ramírez, Yvonne Merkt, Antonio Luís Henarejos, Roberto Henarejos, Ignacio Serna, María de la Hoz, Chiqui Martos y Carmen Martos.

A mis buenos amigos de la Universidad de Granada (UGR) que, aunque no los veo tan a menudo como quisiera, sé que siempre puedo contar con ellos: Dr. Alejandro Lapresta, Dr. Fernando Huertas, Dr. Enrique Ramos, Dra. Adela Candel y Dra. Ana López. Me gustaría destacar especialmente al Dr. José Manuel Ramos por su gran amistad desde que comenzamos la carrera y por hacerme ver que había vida más allá de la UGR.

A mis amigos de Granada porque me han demostrado su amistad a lo largo de muchos años y siempre son capaces de hacerme sonreír: Dr. Javier Tamayo, Dr. Javier Delgado, Javier Vílchez, Francisco Juárez, Julio Calvo, David García, José Julio Ramírez, Ignacio Ferrer, Antonio Gea, Luís Aguilar, José Miguel Novo, Jorge Saavedra, Carolina Amate, Pilar González, Araceli Ramírez, Vanessa González, Rafa Varón, Ignacio Molina y Carlos Vilar. En especial me gustaría destacar a mi primo Alberto López, Antonio Luís Fernández y Javier Contreras por la amistad tan especial que me han demostrado a lo largo de tantos años. A Ángel Lara y Teresa Ortega les agradezco su amistad y los buenos momentos que siempre paso con ellos.

A todos mis tíos y primos, a mis dos abuelas, Trinidad y Mercedes, que siempre se preocuparon por mí y sé que les hubiese hecho mucha ilusión este momento de mi vida. Me gustaría agradecer muy especialmente a mis primos Salvador López y Eva Zúñiga todo el cariño, la atención, el cuidado y la amistad que me han dado desde que entré en sus vidas durante el verano de 2001 en Londres.

Durante mi estancia en Madrid han sido más que mi familia, sabiendo que siempre podía contar con ellos. Nunca podré agradecerles como es debido todo lo que me han dado.

Por último, pero no por eso menos importante, me gustaría agradecer a mis tíos Antonio y Leticia, a mis hermanos, Pedro y Julián, a mi cuñada Toñi y a mis “cuatro” sobrinos el cariño que me demuestran y los buenos momentos que me ofrecen cuando estoy con ellos. A mis padres, Emilio y Mercedes, les tengo que agradecer TODO. Siempre han estado dispuestos a ayudarme en todo lo que he necesitado. Esta tesis es tanto suya como mía, porque sin su apoyo, su cariño, sus consejos y su disposición, no la hubiese podido realizar.

¡MUCHAS GRACIAS A TODOS!

ABSTRACT

Zirconium titanate ($(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_4$), intermediate compound between ZrO_2 and TiO_2 , forms a solid solution of compositions with Ti molar fractions, $(1-x)$, in the interval 0.42-0.67, depending on temperature and pressure (Section 1.1). It is a well known compound in the field of electroceramics due to its high dielectric constant, low dielectric loss and a near zero temperature coefficient of resonance frequency.

Zirconia (ZrO_2) is one of the most performing and versatile ceramic materials (Section 1.2). As it can be observed in the phase equilibrium diagrams of the ZrO_2 - TiO_2 system (Section 1.1.1), zirconium titanate is thermodynamically compatible with the different ZrO_2 polymorphs that are a function of temperature and composition. Therefore, it could be possible to make zirconia composite materials with structural properties modified by the presence of zirconium titanate as secondary phase. Furthermore, zirconium titanate is thermodynamically stable in the range of temperature where the use of oxides acquires importance (25-1400 °C), and its melting point (≈ 1800 °C) and the low symmetry in its crystallographic structure (Section 1.1.1) suggest that zirconium titanate would keep its structural integrity at high temperature.

Materials formed by phases presenting crystallographic anisotropy in thermal expansion can develop microcracks on cooling from the sintering temperature when a critical grain size is exceeded. In general, this kind of materials has extremely low thermal expansion and Young's modulus (e.g. aluminium titanate, Section 1.2). As the stresses developed in components due to temperature variations are proportional to the product of the thermal expansion and the Young's modulus of the constituents (Section 1.2), materials with low thermal expansion and/or Young's modulus usually present high resistance to temporal and spatial temperature changes. Zirconium titanate presents crystallographic thermal expansion anisotropy and different degrees of thermal expansion

mismatch with zirconia, depending on the polymorph and the crystallographic axis. Therefore, zirconium titanate based materials could present potential for structural applications involving temperature variations.

In spite of its interesting properties from a structural point of view, compatibility with ZrO_2 , thermodynamical and structural stability at high temperature and crystallographic anisotropy in thermal expansion, there were no data in the literature about the thermal and mechanical properties of zirconium titanate at the beginning of this thesis. During its development, bulk modulus of zirconium titanate powders (144 ± 5 GPa) was determined by Errandonea et al. in 2010 using high pressure X-ray diffraction.

The main objective of this thesis has been the evaluation of the potential of zirconium titanate based materials for structural applications, which, as above mentioned, has not been done up to this date. In order to perform this evaluation, it has been necessary to determine the basic thermal and mechanical properties on bulk specimens.

When this work was initiated, all the reported methods to process zirconium titanate dealt with the synthesis of small amounts of powder or specimens of small dimensions (discs with diameter ≈ 12 mm, Section 1.4). Therefore, it has been necessary to develop standard ceramic processing routes for the studied materials, including shaping and specific thermal treatments for thermally insulating materials as ceramics (Chapters 4 and 5). In particular, the cooling rate is a key factor to avoid cracking of the ceramic components. At the beginning of this work there was no agreement in the literature about the effect of the thermal history on the development of phases (Sections 1.1.1 and 1.1.2) and the thermal expansion (Section 1.1.3) of zirconium titanate materials.

On this basis, the present work has been developed addressing the following main subjects:

- Processing of single phase and composite zirconium titanate materials, which include the use of colloidal suspensions to perform the shaping of the green compacts (Sections 4.1 and 5.1) and the design of suitable thermal treatments (Sections 4.2, 4.4 and 5.2).
- Characterisation of the microstructure of the obtained materials (Sections 4.5 and 5.3). The crystalline phase content and distribution in the studied compositions have been experimentally established and discussed according to the exhaustive review done about the phase equilibrium relationships in the ZrO_2 - TiO_2 and ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 systems (Section 1.1).
- Thermal and mechanical characterization of the single phase and composite zirconium titanate materials (Chapter 6). In particular, the properties involved in the response of the materials to temperature variations have been addressed.

In principle, based on thermodynamic considerations, the suitable method for obtaining single phase zirconium titanate materials appeared to be reaction sintering of green compacts of mixtures of zirconia and titania (Sections 4.2 and 5.2). However, it was observed that during heating at constant rate reaction occurred at lower temperatures than significant shrinkage of the compacts. Consequently, sufficient densification of the materials at temperatures lower than those for liquid formation was impeded (Section 4.2), revealing the inadequacy of reaction sintering to fabricate single phase zirconium titanate materials by solid state reaction of high purity submicronic powders.

Single phase zirconium titanate materials were obtained by conventional sintering of pre-reacted powders. The synthesis of the powders was performed by reaction sintering of green compacts obtained by slip casting of aqueous concentrated suspensions of monoclinic zirconia, m - ZrO_2 , and anatase, a - TiO_2 (Sections 4.1 and 4.2), followed by attrition milling (Section 4.3). The pre-

reacted zirconium titanate powders were shaped by isostatic pressing and sintered (Section 4.4).

Zirconium titanate-zirconia composite materials have been obtained by reaction sintering of green compacts obtained by slip casting of aqueous concentrated suspensions (Sections 5.1 and 5.2). Homogeneous and stable starting mixtures with the adequate compositions were prepared by colloidal processing of the raw materials: 3 mol % yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals, Y-TZP, and titania, TiO_2 .

In order to establish the optimum conditions for the slip casting process full characterisation of aqueous suspensions of the raw materials was performed. Dilute suspensions were characterized by zeta potential measurements and concentrated suspensions to be cast were optimised on the basis of rheological determinations (Sections 4.1 and 5.1). Three kinds of green compacts were prepared from the optimised suspensions according to the following molar ratios: 50 mol % m- ZrO_2 / 50 mol % TiO_2 , 70 mol % Y-TZP / 30 mol % TiO_2 and 50 mol % Y-TZP / 50 mol % TiO_2 . After the thermal treatments, four single phase zirconium titanate materials (ZT 4, 8, 12 and 16) (Section 4.4) with different degrees of porosity (6-19 %) (Section 4.5, Table 4.2) and two zirconium titanate-zirconia composite materials (Z(Y)T70 and Z(Y)T50) were obtained (Sections 5.2 and 5.3).

The bibliographic review of the ZrO_2 - TiO_2 and ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 phase equilibrium relationships (Section 1.1) revealed discrepancies in two main points:

- Phase compatibility in the region close to the stoichiometric zirconium titanate composition. The majority of authors suggest a biphasic region of compatibility between c- ZrO_2 ss and ZrTiO_4 ss in the ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 system. On the contrary, Feighery et al. proposed a triphasic region of compatibility between

c-ZrO₂ss, ZrTiO₄ss and Y₂Ti₂O₇ss and a biphasic region of compatibility between ZrTiO₄ss and Y₂Ti₂O₇ss (Section 1.1.2).

- The effect of the thermal treatment on the lengths of the crystallographic axes of zirconium titanate and, therefore, on its crystallographic thermal expansion (Section 1.1.3).

Consequently, a part of this work has dealt with the study of phase evolution in the compositions studied (Section 5.3) and the effect of cooling rate in the cell parameters of ZrTiO₄ (Section 4.5). Dynamic sintering tests were performed by dilatometry and differential thermal and thermogravimetric analyses (Sections 4.2 and 5.2). In addition, X-ray diffraction (XRD) patterns of specimens quenched from different temperatures to room temperature were registered in order to clarify the processes observed in the dynamic sintering tests (Sections 4.2 and 5.2). Furthermore, XRD patterns of different specimens of a single phase ZrTiO₄ composition treated at 1500 °C and cooled at different rates were analysed by the Rietveld method to study the effect of cooling rate in the cell parameters of ZrTiO₄ (Section 4.5). It was proved that the length of the b cell parameter decreases with the cooling rate, from 5.4773 to 5.4174 Å (Section 4.5, Table 4.3).

The microstructures of all materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and field emission gun-scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray microanalysis (FE-SEM-EDX) (Sections 4.5 and 5.3). The crystalline phase assemblage and the unit cell parameters of the constituent phases in the zirconium titanate-zirconia composites were determined by Rietveld analysis of high resolution X-ray diffraction patterns. Z(Y)T70 is formed by t-ZrO₂ as main phase (47.8 ± 0.2 wt.%), ZrTiO₄ as second phase (33.8 ± 0.3 wt.%), c-ZrO₂ as third phase (17.2 ± 0.3 wt.%) and m-ZrO₂ as fourth minor phase (1.1 ± 0.1 wt.%) (Table 5.4). Z(Y)T50 is formed by ZrTiO₄ as main phase (88.4 ± 0.8 wt.%), c-ZrO₂ as second phase (11.7 ± 0.2 wt.%) and a compound

with pyrochlore structure as third minor phase (< 1 wt.%) (Table 5.4), which identification was only possible by scanning electron microscopy combined with Raman microspectroscopy (Section 5.3, Figures 5.14, 5.15 and 5.16).

Single phase zirconium titanate materials (ZT4, 8, 12 and 16) have different degrees of porosity (6-19 %), different grain sizes ($\approx 4-8$ μm) and do not present microcracks (Section 4.5, Tables 4.2 and 4.4, Figures 4.13 and 4.14). Zirconium titanate-zirconia composite materials are dense: 99 % of theoretical density for Z(Y)T70, which does not have microcracks, and 96 % of theoretical density for Z(Y)T50, which has microcracks in its microstructure. (Section 5.3, Figures 5.12, 5.13 and 5.14).

The elastic behaviour of the materials at room and high temperature was determined by the impulse excitation technique (IET) (Section 6.1). For the first time Young's modulus (161 ± 4 GPa), shear modulus (61 ± 1 GPa) and Poisson's ratio (0.32 ± 0.01) values have been evaluated for a fully dense single phase zirconium titanate material. Values for zero porosity have been obtained by fitting the experimental data for monophasic ZrTiO_4 materials with different degrees of porosity (6-19 %) (Section 6.1, Tables 6.1 and 6.2 and Figure 6.1). Furthermore, Young's modulus evolution of single phase zirconium titanate and the two composite materials with the temperature have also been studied. Young's modulus values determined by IET for the materials at room temperature were compared to those determined by instrumented indentation (Section 6.2). ZT16, ZT12 and Z(Y)T70 materials show differences between Young's modulus values determined by IET and instrumented indentation (15-19 %, Section 6.2, Tables 6.5 and 6.6), whereas ZT8, ZT4 and Z(Y)T50 materials do not show significant differences (Section 6.2, Tables 6.5 and 6.6). In the case of instrumented indentation, which involves localized high loads, the higher level of residual stresses in the former materials could generate microcracks under the indenter which will affect the initial part of the unloading curve and, therefore, the Young's modulus values. The residual stresses in the latter ones can be

relaxed due to their microstructures, ZT8 and ZT4 have higher porosity values and Z(Y)T50 has microcracks, so there will be no microcracking under the indenter and Young's modulus values will not be affected.

The average thermal expansion coefficients (α) between room temperature and 850 °C were calculated from dilatometric curves recorded in a differential dilatometer (Section 6.3, Tables 6.9 and 6.11). Curves for ZT16 and Z(Y)70 materials do not show hysteresis cycle due to the absence of microcracks, whereas curve for Z(Y)T50 shows hysteresis cycle due to the presence of microcracks.

Thermal diffusivity was determined by the laser flash method (Section 6.4). Thermal conductivity for single phase zirconium titanate and the two zirconium titanate-zirconia composite materials were calculated from thermal diffusivity (Section 6.4), density (Sections 4.5 and 5.3) and specific heat (taken from bibliography) values. For the first time thermal conductivity has been reported for zirconium titanate based materials (Section 6.4, Figures 6.18 and 6.19, Table 6.12). In order to compare the thermal conductivities of the obtained materials, ZT16, Z(Y)T70 and Z(Y)T50, to those of t-ZrO₂ and c-ZrO₂, values for fully dense materials were calculated (Section 6.4, Table 6.12). All materials, single phase and composites, have thermal conductivity values lower (\approx 18-52 %) than those of t-ZrO₂ and c-ZrO₂ at room temperature. At 800 °C, the thermal conductivity of the single phase material (\approx 2.3 W/m K) is very similar to that of c-ZrO₂ and lower than that of t-ZrO₂ (\approx 2.6 W/m K). The composites have lower thermal conductivity values (\approx 14-50 %) than those of c-ZrO₂ and t-ZrO₂ materials at 800 °C. Low thermal conductivity is a key factor for thermal barrier coating applications.

Fracture strength of the two composite materials was determined from room temperature up to 1200 °C in four point bending tests (Section 6.5, Figure 6.20). Critical defects and coalescence of microcracks are the responsible for fracture

initiation in Z(Y)T70 and Z(Y)T50, respectively (Section 6.5, Figures 6.21, 6.22 and 6.24). Fracture strength diminishes at high temperature for ZT(Y)70 material ($\approx 39\%$ from 25 to 1200 °C) and increases for Z(Y)T50 material ($\approx 118\%$ from 25 to 1200 °C) (Section 6.5, Figure 6.20). Fracture toughness of the two composites was determined at room temperature in stable fracture tests using a crack mouth opening displacement as control variable (Section 6.6). Value was much lower for Z(Y)T50 than for Z(Y)T70. Differences in the mechanical behaviour are due to microstructural differences between the materials and mainly determined by the presence or not of microcracks.

The lack of microcracking associated to the crystallographic anisotropy in thermal expansion of ZrTiO_4 in the single phase materials revealed that critical grain size for microcracking is larger than the maximum size obtained ($\approx 8.1\ \mu\text{m}$ for ZT16, Section 4.5, Figure 4.14, Table 4.4). Therefore, single phase zirconium titanate materials obtained using firing times adequate for ceramic processing are not typical cracked low thermal expansion materials as aluminium titanate. Consequently, the potential of zirconium titanate for structural applications, in particular those involving temperature variations, should be evaluated with respect to other uncracked oxides such as mullite, cordierite and c-ZrO_2 (Section 6.7). As can be concluded from the thermal shock resistance parameters (Section 6.7, Figure 6.25) the two zirconium titanate-zirconia composites, Z(Y)T70 and Z(Y)T50, would present lower thermal shock resistance than the cordierite materials. However, the use of cordierite is limited due to its lack of structural integrity at high temperature (Section 1.2). Conversely, according to the factors of merit for thermal shock resistance proposed by Hasselman, the zirconium titanate-zirconia composites developed in this work would present improved resistance to temperature variations than other materials with structural integrity at high temperature such as mullite and c-ZrO_2 (Section 6.7, Figure 6.25). Z(Y)T70 and Z(Y)T50 present higher values of the parameters that evaluate the resistance to crack initiation, R , than c-ZrO_2 materials and higher values of the

parameters that evaluate crack propagation, R'''' and R_{st} , than both considered oxides, c-ZrO₂ and mullite.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Titanato de circonio.	3
1.1.1. Sistema ZrO_2-TiO_2 .	5
1.1.2. Sistema $ZrO_2-TiO_2-Y_2O_3$.	14
1.1.3. Expansión térmica.	24
1.2. Aplicaciones estructurales de materiales cerámicos.	28
1.3. Procesamiento cerámico.	37
1.3.1. Procesamiento coloidal.	38
1.3.2. Sinterización.	42
1.4. Consideraciones finales.	44

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DEL TRABAJO 51

3. MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1. Procesamiento de materiales.	57
3.1.1. Materias primas.	57
3.1.2. Preparación de suspensiones.	59
3.1.3. Conformado de compactos en verde.	62
3.2. Ensayos dinámicos de sinterización.	64
3.3. Caracterización microestructural de los materiales sinterizados.	66
3.3.1. Densidad y porosidad.	68
3.3.2. Identificación y análisis cuantitativo de las fases cristalinas.	69
3.3.3. Distribución y tamaño de fases.	71
3.4. Propiedades térmicas y mecánicas.	73
3.4.1. Caracterización elástica a temperatura ambiente y alta temperatura mediante la técnica de excitación por impulso.	74

3.4.2. Ensayos de indentación instrumentada: módulo de elasticidad y dureza.	75
3.4.3. Dilatación térmica.	77
3.4.4. Difusividad térmica.	77
3.4.5. Tensión de fractura a temperatura ambiente y alta temperatura.	79
3.4.6. Tenacidad de fractura mediante ensayos de fractura controlada.	80
4. MATERIALES MONOFÁSICOS DE $ZrTiO_4$	
4.1. Procesamiento coloidal.	85
4.2. Obtención de materiales monofásicos de titanato de circonio por sinterización reactiva.	91
4.3. Obtención de polvo monofásico de titanato de circonio.	99
4.4. Obtención de materiales monofásicos de titanato de circonio por sinterización convencional.	100
4.5. Caracterización microestructural.	102
5. MATERIALES COMPUESTOS DE $ZrTiO_4$ Y ZrO_2	
5.1. Procesamiento coloidal.	111
5.2. Obtención de materiales compuestos de titanato de circonio y circona por sinterización reactiva.	119
5.3. Caracterización microestructural.	126
6. PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS	
6.1. Caracterización elástica a temperatura ambiente y alta temperatura mediante la técnica de excitación por impulso.	149
6.2. Ensayos de indentación instrumentada: módulo de elasticidad y dureza.	162
6.3. Dilatación térmica.	172
6.4. Difusividad térmica.	177

6.5. Tensión de fractura a temperatura ambiente y alta temperatura.	182
6.6. Tenacidad de fractura mediante ensayos de fractura controlada.	188
6.7. Factores de mérito derivados de la teoría unificada de Hasselman.	189
CONCLUSIONS	197
FUTURE WORK	205
REFERENCES	209
LIST OF RESEARCH PAPERS	229

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

El titanato de circonio es un compuesto muy conocido en el campo de la electrocerámica. Desde un punto de vista estructural, el titanato de circonio presenta propiedades interesantes: anisotropía cristalográfica en el coeficiente de expansión térmica y compatibilidad química con ZrO_2 . Sin embargo, la limitada información disponible en la bibliografía actual acerca de sus propiedades térmicas y mecánicas, no ha favorecido el estudio de este compuesto como posible constituyente de materiales estructurales.

1.1. Titanato de circonio

El titanato de circonio, $(Zr_xTi_{1-x})_2O_4$, es un compuesto intermedio dentro del sistema ZrO_2 - TiO_2 [1, 2] que forma una solución sólida que abarca composiciones en las que la fracción molar de Ti, $(1-x)$, varía entre 0.42-0.67, dependiendo de las condiciones de presión y temperatura [3].

El mineral srilankita ($ZrTi_2O_6$) [4, 5] y los compuestos sintéticos $ZrTiO_4$ [6] y $Zr_5Ti_7O_{24}$ [4, 7] son composiciones específicas dentro de esta solución sólida. En los diferentes estudios realizados a presión atmosférica se mencionan las composiciones $ZrTiO_4$, $ZrTi_2O_6$ y $Zr_5Ti_7O_{24}$, así como soluciones sólidas de TiO_2 y de ZrO_2 en $ZrTiO_4$ y $ZrTi_2O_6$. Por ello, si bien la fórmula química $(Zr_xTi_{1-x})_2O_4$ describe correctamente todas las posibles composiciones, para facilitar su comprensión se utilizará la nomenclatura tradicional empleada para la descripción de las soluciones sólidas: $ZrTiO_{4ss}$ y $ZrTi_2O_{6ss}$.

El compuesto $ZrTiO_4$ cristaliza en el sistema ortorrómbico con una estructura tipo α - PbO_2 . Los átomos de circonio y titanio se distribuyen al azar ocupando sitios octaédricos [6, 8, 9]. El ámbito tradicional de los materiales de titanato de circonio es el de la electrocerámica, como resonadores dieléctricos debido a su

elevada constante dieléctrica ($\kappa \approx 35-46$) [10-14], a su alto factor de calidad ($Q \approx 2000-8000$) medido entre 1 y 10 GHz [10-14] y a su pequeña variación de la frecuencia de resonancia con la temperatura ($\tau_f \approx 0 \text{ ppm } ^\circ\text{C}^{-1}$) [10, 11, 14]. Estas propiedades hacen que los materiales de titanato de circonio sean usados en el campo de las telecomunicaciones como sintonizadores, filtros y osciladores de tensión sintonizable mediante voltaje [10, 15]. Además, se han determinado las propiedades dieléctricas del titanato de circonio en películas delgadas preparadas por ablación láser [15].

Por otro lado, las mezclas binarias de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, tanto sin reaccionar como formando titanato de circonio, se utilizan en aplicaciones catalíticas [16-20]. El titanato de circonio tiene actividad catalítica en algunas reacciones como la deshidrogenación no oxidativa del etilbenceno [17, 20], el cual tiene importancia en la producción de estireno. Así mismo, se ha utilizado en un gran número de reacciones catalíticas como soporte de catalizadores [17]. Además, el titanato de circonio tiene actividad fotocatalítica [16, 17]. También se han descrito aplicaciones del titanato de circonio como pigmento [21] y como sensor de hidrocarburos (metano y propano) [17, 22] y de humedad [23].

De acuerdo con los cálculos realizados por Hom y col. [24], la formación de ZrTiO_4 a partir de ZrO_2 y TiO_2 es termodinámicamente favorable a temperaturas superiores a $980 \text{ }^\circ\text{C}$ ($1250 \pm 150 \text{ K}$). De hecho, distintos autores han publicado temperaturas de síntesis de ZrTiO_4 por reacción en estado sólido de polvos de ZrO_2 y TiO_2 entre $\approx 1000-1700 \text{ }^\circ\text{C}$ [4, 6, 8-10, 14, 24-27]. Los métodos sol-gel [28] permiten obtener ZrTiO_4 por tratamiento térmico a temperaturas de $500-600 \text{ }^\circ\text{C}$. La mayoría de los trabajos describen métodos de fabricación de polvos o piezas pequeñas, discos de unos 12 mm de diámetro procesados por prensado uniaxial [29], no habiéndose descrito la fabricación de piezas masivas.

1.1.1. Sistema binario $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$

Los primeros estudios del sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ fueron realizados por Sowman y Andrews en 1951 [30]. Estos autores no detectaron la presencia de ZrTiO_4 y establecieron que a $T \approx 1600$ °C el límite de solubilidad en estado sólido de ZrO_2 en TiO_2 era ≈ 21 % peso (≈ 15 % mol), y el de TiO_2 en $\text{ZrO}_2 \approx 37$ % peso (≈ 47 % mol), concluyendo que el sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ estaba formado por soluciones sólidas parciales sin compuestos intermedios. Además, propusieron un punto eutéctico localizado entre 50-55 % peso (39-44 % mol) de ZrO_2 a 1600 °C.

En 1954, de manera independiente Brown y Duwez [1] y Coughanour y col. [2], publicaron por primera vez la existencia de un nuevo compuesto de fórmula ZrTiO_4 . Además, Coughanour y col. [2] establecieron que este compuesto cristalizaba en el sistema ortorrómbico y fueron los primeros en proponer la existencia de dos polimorfos de este compuesto con una temperatura de transición comprendida entre $\approx 800\text{-}1200$ °C para explicar las diferencias existentes en la longitud del eje cristalográfico b (eje c según la convención usada por Coughanour y col. [2]) en función de la velocidad de enfriamiento.

Brown y Duwez [1] estudiaron mezclas binarias de TiO_2 y ZrO_2 tratadas a distintas temperaturas y propusieron un diagrama de equilibrio de fases (Fig. 1.1) en el cual la máxima solubilidad de ZrO_2 en TiO_2 a $T \approx 1760$ °C era aproximadamente 18 % mol y decrecía hasta aproximadamente 6 % mol a $T \approx 980$ °C. Además, pusieron de manifiesto que a medida que aumentaba la cantidad de TiO_2 en solución sólida en ZrO_2 , la temperatura de transformación de la fase tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$) a la monoclinica ($m\text{-ZrO}_2$) se reducía considerablemente hasta llegar a $T \approx 340$ °C para un máximo de solubilidad de aproximadamente 40 % mol de TiO_2 en $t\text{-ZrO}_2$.

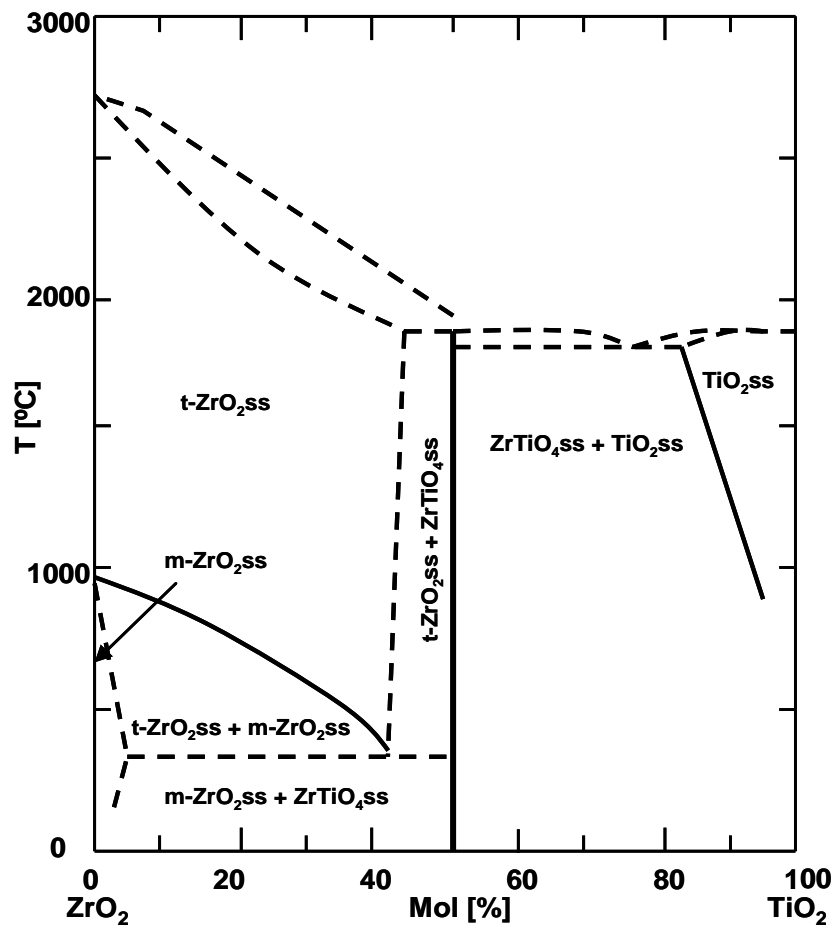


Figura 1.1. Diagrama de fases del sistema ZrO₂-TiO₂ publicado por Brown y Duwez [1].

Las relaciones de equilibrio de fases entre 1600 °C y 1900 °C (Fig. 1.2) propuestas por Coughanour y col. [2] son muy similares a las que propusieron Brown y Duwez [1] (Fig. 1.1). Coughanour y col. [2] fijaron las líneas de sólidos y de líquidos a partir del establecimiento de los puntos de fusión de los compuestos puros y de las temperaturas de sólidos y de líquidos de mezclas binarias de ZrO₂ y TiO₂. Estas líneas sólo habían sido dibujadas en tentativa por Brown y Duwez [1].

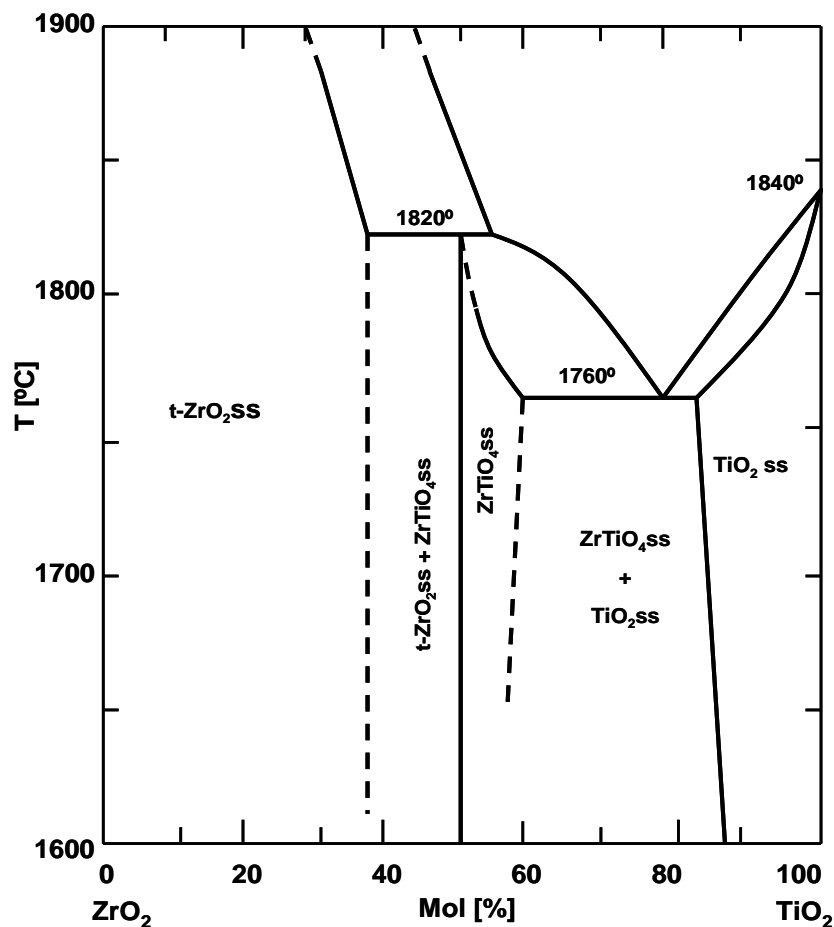


Figura 1.2. Diagrama de fases del sistema ZrO_2 - TiO_2 publicado por Coughanour y col. [2].

En 1968, Noguchi y Mizuno [31] realizaron un estudio detallado de las líneas de liquidus para composiciones comprendidas entre 2.5 % y 20 % mol de TiO_2 . Este estudio, al igual que el de Coughanour y col. [2], se realizó a partir del establecimiento de los puntos de fusión de los compuestos puros y de las temperaturas de sólidos y de liquidus de las mezclas binarias. A partir del límite de solubilidad sólida de TiO_2 en $t-ZrO_2$ determinado a 1700 °C (17.5 % mol de TiO_2 en $t-ZrO_2$) y de trabajos anteriores de otros autores [32] propusieron un diagrama de fases en tentativa (Fig. 1.3) en el que los límites de solubilidad sólida de TiO_2 en $t-ZrO_2$ son muy inferiores a los propuestos en los trabajos anteriormente mencionados [1, 2, 30], y establecieron una región monofásica de $ZrTiO_4$ ss muy estrecha en la zona rica en TiO_2 (50-53 % mol TiO_2). Para

satisfacer la regla de las fases, en el diagrama propuesto se exigía la existencia de un nuevo polimorfo de ZrO_2 a temperaturas superiores a 2500 °C.

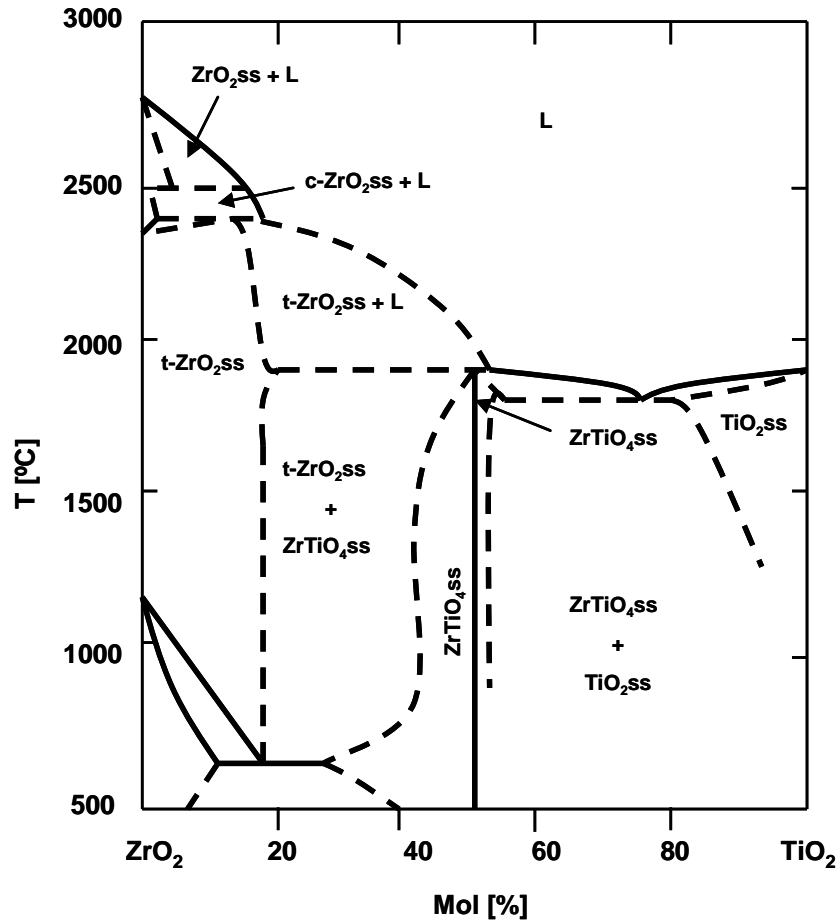


Figura 1.3. Diagrama de fases del sistema ZrO_2 - TiO_2 publicado por Noguchi y Mizuno [31].

En 1980 Shevchenko y col. [33] estudiaron el diagrama ZrO_2 - TiO_2 a temperaturas superiores a 1600 °C (Fig. 1.4). El análisis de muestras cristalinas de composiciones con contenidos crecientes de TiO_2 (0-100 % mol) a 1700 °C les permitió ajustar la región monofásica de $ZrTiO_{4ss}$ a 1700 °C, propuesta en tentativa por otros autores [1, 2, 31], entre 40.0-52.5 % mol de TiO_2 . Por otra parte, a partir de las temperaturas de fusión de los compuestos puros y de las temperaturas de sólidos y de líquidos de mezclas binarias de TiO_2 y ZrO_2 establecieron la línea de líquidos con tres puntos invariantes, dos peritéticos (\approx

2200 °C y 1830 ± 20 °C) y un eutéctico (1720 ± 20 °C). De acuerdo con estos autores la fusión de $ZrTiO_4$ es incongruente (1830 ± 20 °C).

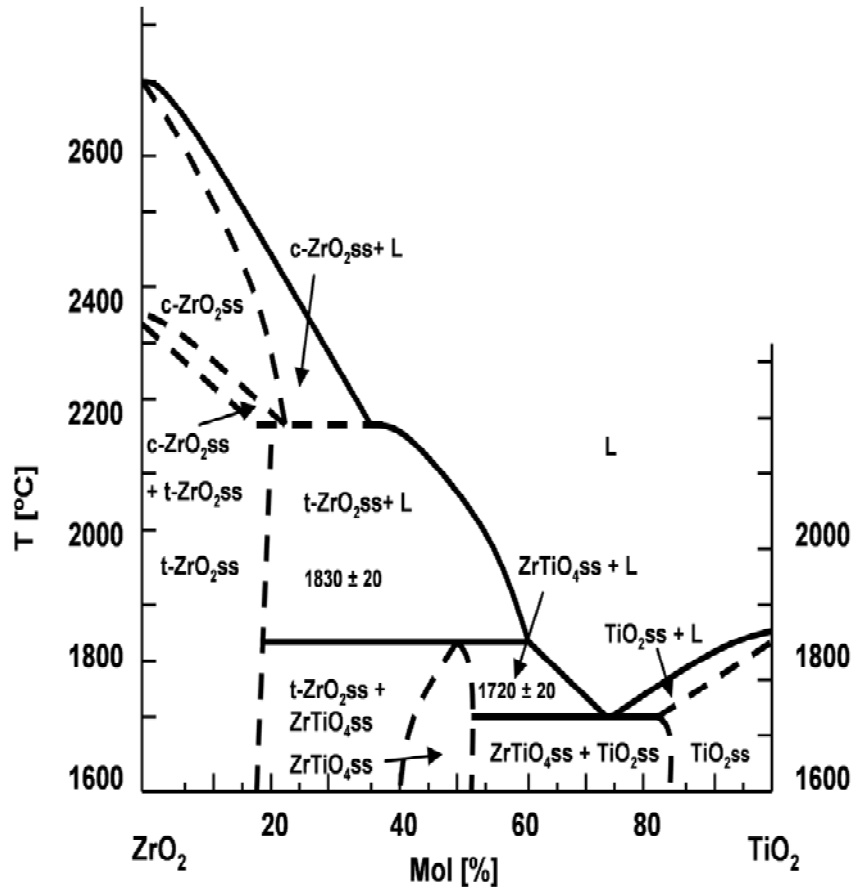


Figura 1.4. Diagrama de fases del sistema ZrO_2 - TiO_2 publicado por Shevchenko y col. [33].

En 1986 Bannister y Barnes [34] estudiaron la zona rica en ZrO_2 (hasta 30 % mol de TiO_2) del sistema ZrO_2 - TiO_2 , y determinaron que la solubilidad máxima de TiO_2 en $t-ZrO_2$ a 1300 °C era 13.8 ± 0.3 % mol, a 1400 °C 14.9 ± 0.2 % mol y a 1500 °C 16.1 ± 0.2 % mol. Al igual que Brown y Duwez [1], Bannister y Barnes [34] pusieron de manifiesto que la solución sólida de TiO_2 en ZrO_2 disminuye la temperatura de transformación de $t-ZrO_2$ a $m-ZrO_2$. En particular, determinaron la temperatura de transformación de $t-ZrO_2$ a $m-ZrO_2$, ≈ 775 y ≈ 675 °C (valores calculados a partir de la representación gráfica incluida en la referencia [34]), para composiciones de ZrO_2 ss con 13.8 y 16.1 % mol de TiO_2 , respectivamente.

Entre 1983 y 1986 McHale y Roth [4, 35] estudiaron composiciones binarias de ZrO_2 y TiO_2 con proporciones de ZrO_2 que oscilaban entre 40 y 60 % mol tratadas a 1500 °C y con tratamientos isoterms a temperaturas comprendidas entre 1000 y 1200 °C durante el enfriamiento. Estos autores observaron que, en muestras de ZrTiO_4 tratadas durante 4 meses a $T \approx 1000$ °C, las fases presentes a temperatura ambiente eran una mezcla de m- ZrO_2 ss y una nueva fase donde la relación molar Zr/Ti era 1/2, siendo su fórmula ZrTi_2O_6 . Por lo tanto, esta nueva fase sería la fase estable a baja temperatura en el sistema ZrO_2 - TiO_2 en ausencia de impurezas. Coincidiendo con los estudios de McHale y Roth [4, 35] se descubrió un nuevo mineral denominado srilankita con la misma composición (ZrTi_2O_6) [5, 36], lo cual apoyó las conclusiones de estos autores [4]. La estructura cristalina de ZrTi_2O_6 es ortorrómbica, al igual que la de ZrTiO_4 , y presenta una superestructura en el eje c (eje a de acuerdo con la convención usada por McHale y Roth [4]).

De acuerdo con el diagrama de fases propuesto por McHale y Roth [4] (Fig. 1.5) a $T \approx 1100$ °C hay un punto eutectoide que indica la descomposición de ZrTiO_4 ss en t- ZrO_2 ss y ZrTi_2O_6 .

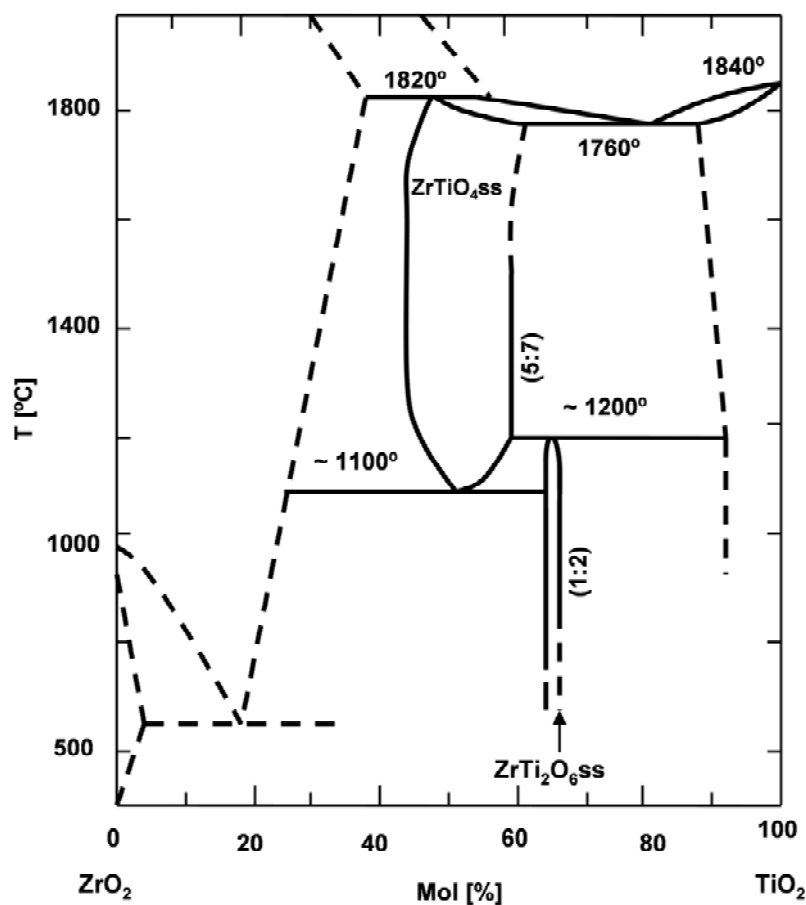


Figura 1.5. Diagrama de fases del sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ publicado por McHale y Roth [4].

La presencia de la superestructura en ZrTi_2O_6 indica que es un compuesto ordenado, por lo que la transición de la estructura ordenada (ZrTi_2O_6) a la desordenada (ZrTiO_4) es de tipo orden-desorden. Con objeto de estudiar en detalle esta transformación, McHale y Roth [4, 35] prepararon muestras con composiciones binarias $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ con una pequeña adición de Y_2O_3 (0.5 % mol), compuesto que acelera la cinética de transformación. Sin embargo, las fases presentes a temperatura ambiente en estas muestras fueron $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$, $c\text{-ZrO}_2$ y el compuesto con estructura pirocloro $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [4]. En el diagrama propuesto a partir de los datos obtenidos (Fig. 1.5), se propone el compuesto $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ como la fase estable en equilibrio con TiO_2ss a alta temperatura ($\approx 1200\text{-}1760$ °C) en composiciones ricas en TiO_2 (> 58.04 % mol). La fase

$Zr_5Ti_7O_{24}$ está en equilibrio con $ZrTi_2O_6$ y TiO_2 ss en el punto peritectoide que hay a 1200 °C en el diagrama propuesto por estos autores (Fig. 1.5).

Como se desprende de la discusión anterior, los trabajos de McHale y Roth [4, 35] pusieron de manifiesto la importancia que tienen la velocidad de enfriamiento y las impurezas en el desarrollo de fases dentro del sistema ZrO_2 - TiO_2 . Asimismo, se desprende el interés que presenta el estudio del sistema ternario ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 .

De acuerdo con el diagrama propuesto por McHale y Roth [4, 35] (Fig. 1.5), entre 1100 y 1200 °C habría una región de coexistencia de las fases $ZrTiO_4$ ss y $ZrTi_2O_6$ ss para composiciones ≈ 50 -66 % mol TiO_2 . Sin embargo, los resultados de Troitzsch y Ellis [37], en el año 2005, no mostraron evidencias de la existencia de esta región, por lo que propusieron una modificación del diagrama entre 1000 y 1200 °C (Fig. 1.6), con la presencia de dos fases ordenadas. En este diagrama, la fase $ZrTiO_4$ ss (una de las fases $(Zr,Ti)_2O_4$ ordenada de acuerdo con la nomenclatura de los autores [37]) tendría un margen de composición muy estrecho y sería la fase estable entre $T \approx 1160$ °C y 1080 °C. Por debajo de $T \approx 1080$ °C la fase estable sería $ZrTi_2O_6$ ss ($(Zr,Ti)_2O_4$ ordenada de acuerdo con la nomenclatura de los autores [37]). La transición entre $ZrTiO_4$ ss desordenado y ordenado viene acompañada por una reducción significativa de la longitud del eje b.

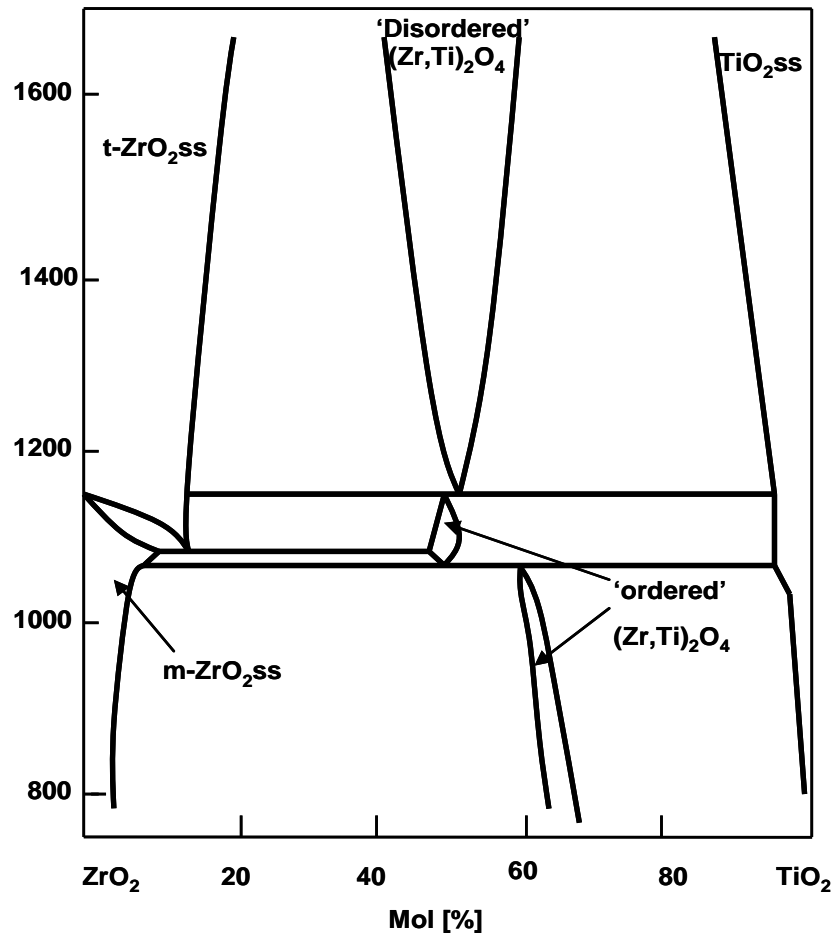


Figura 1.6. Diagrama de fases del sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ publicado por Troitzsch y Ellis [37].

De la discusión anterior se desprende que, a temperaturas superiores a 1200 °C , en el sistema binario $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ existe un compuesto intermedio, de composición ZrTiO_4 y estructura cristalina ortorrómbica, que admite solución sólida de TiO_2 y de ZrO_2 . Distintos autores han estudiado experimentalmente y/o propuesto en tentativa rangos de solución sólida a diferentes temperaturas. En general, los datos publicados son complementarios y no existen contradicciones significativas entre ellos. A presión atmosférica, la composición de esta fase de alta temperatura se puede representar por la fórmula $(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_4$, donde la fracción molar de Ti, $(1-x)$, varía entre 0.42-0.58. Si bien inicialmente se pensó que éste era el único compuesto intermedio, trabajos posteriores demostraron que por debajo de 1100 °C la fase estable tiene también estructura ortorrómbica pero su composición puede describirse por la fórmula ZrTi_2O_6 . Partiendo de la fase de

alta temperatura, la transición entre estas dos fases tiene lugar a través de una fase ordenada, de composición $ZrTiO_{4ss}$, que se forma por un ordenamiento gradual de los cationes que forman la red cristalina de la fase desordenada de alta temperatura. Este ordenamiento gradual da lugar a una reducción de la longitud del eje cristalográfico b . El grado de orden depende fuertemente de la velocidad de enfriamiento utilizada para la obtención del material, lo que ha dado lugar a una aparente discrepancia en los resultados de distintos autores. De hecho, no fue hasta el año 2005 cuando Troitzsch y Ellis publicaron el diagrama de la figura 1.6 en el cual la transición de fases propuestas explica los resultados de los autores anteriores.

1.1.2. Sistema ternario ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3

El sistema ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 tiene importancia en la obtención de materiales de titanato de circonio-circona, puesto que el Y_2O_3 es uno de los aditivos más usados para estabilizar las fases t - ZrO_2 y c - ZrO_2 a temperatura ambiente. Sin embargo, este sistema ha recibido poca atención y no se han establecido diagramas de fases completos. En la discusión que se realiza de las figuras 1.8, 1.9 y 1.10, se ha mantenido la nomenclatura usada por los autores en sus trabajos para representar este sistema ternario, ZrO_2 - TiO_2 - $YO_{1.5}$, indicando entre paréntesis la conversión a la nomenclatura ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 , con objeto de poder comparar los datos publicados en los distintos trabajos que se describen a continuación.

Uno de los primeros estudios realizados en este sistema, lo llevó a cabo Tsukuma en 1986 [38]. Este autor fabricó materiales de c - ZrO_2 estabilizada con 8 % mol de Y_2O_3 con y sin adición de 10 % mol de TiO_2 . Los materiales con TiO_2 tenían un tamaño de grano mayor que los materiales sin TiO_2 y eran transparentes. Los resultados de este autor demuestran que las soluciones sólidas de c - ZrO_2 con 8 % mol de Y_2O_3 y 10 % mol de TiO_2 son viables.

Posteriormente, en 1990 Lin y col. [39] estudiaron la solubilidad a 1600 °C de TiO_2 en $t\text{-ZrO}_2$, estabilizada con 3 % mol de Y_2O_3 , y en $c\text{-ZrO}_2$, estabilizada con 6 % mol de Y_2O_3 . A partir de la determinación de la evolución de los parámetros de red con la adición de TiO_2 , concluyeron que a 1600 °C la máxima solubilidad de TiO_2 en $t\text{-ZrO}_2$ era $\approx 14\text{-}16$ % mol, y en $c\text{-ZrO}_2 \approx 18$ % mol. Estos autores observaron que la solución sólida de TiO_2 estabiliza la fase $t\text{-ZrO}_2$, disminuyendo la temperatura de transformación a $m\text{-ZrO}_2$. Por el contrario, a medida que aumenta la proporción de TiO_2 en $c\text{-ZrO}_2$, ésta se desestabiliza transformándose en $t\text{-ZrO}_2$. En ambos casos la disolución de TiO_2 incrementa el tamaño de grano, y en el caso de la $t\text{-ZrO}_2$ se consigue un tamaño de grano de hasta 10 μm sin que transforme a $m\text{-ZrO}_2$ en el enfriamiento hasta temperatura ambiente. Además, mediante difracción de rayos X estos autores detectaron la presencia de ZrTiO_4 en materiales con concentraciones de TiO_2 superiores a 20 % mol.

En 1992 Pyda y col. [40] prepararon materiales de ZrO_2 con contenidos de TiO_2 e Y_2O_3 que variaban entre 0-28 % y 0.5-3 % mol, respectivamente, con objeto de obtener materiales de $t\text{-ZrO}_2$ de alta tenacidad. No encontraron $c\text{-ZrO}_2$ en ninguna de las composiciones estudiadas. En los materiales con contenidos en Y_2O_3 entre 1.5-3 % mol, la fase mayoritaria fue $t\text{-ZrO}_2$. A pesar de que la temperatura de sinterización usada por estos autores es muy inferior a la usada por Lin y col. [39], los valores de solución sólida de TiO_2 publicados por Pyda y col. [40] son muy superiores. Así, describen soluciones sólidas de 28 % mol de TiO_2 en ZrO_2 con 1.5 % mol de Y_2O_3 . Estos autores atribuyen estas diferencias a que su método de síntesis por coprecipitación y posterior tratamiento térmico a 1300 °C permite obtener materiales con mayor homogeneidad composicional que el método de reacción en estado sólido usado por Lin y col. [39]. Además, Pyda y col. [40] detectaron la formación de ZrTiO_4 en materiales con un 28 % mol de TiO_2 y 0.5-1 % mol de Y_2O_3 .

En 1993 Yokokawa y col. [41] establecieron una sección isothermal teórica a 1300 °C del sistema ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 basándose en datos termodinámicos disponibles en la bibliografía para el ZrO_2 y calculando los de los otros óxidos a partir de correlaciones entre parámetros de interacción y radios iónicos. Calcularon que a 1300 °C la solubilidad de TiO_2 en ZrO_2 con 8 % mol de Y_2O_3 era aproximadamente 15 % mol. Este valor de solubilidad calculado teóricamente por estos autores, concuerda con los datos experimentales publicados por Liou y Worrel a 1600 °C [42]. Además, Yokokawa y col. [41] propusieron que, aunque en el sistema ZrO_2 - Y_2O_3 no hay posibilidad de existencia de fases con estructura pirocloro, es posible la existencia de soluciones sólidas de fórmula $Y_2(Ti,Zr)_2O_7$ en el sistema ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 , sugiriendo que hay un rango de composición donde coexisten $Y_2(Ti,Zr)_2O_7$ ss y c- ZrO_2 ss.

Más tarde, en 1997 Colomer y col. [43] establecieron una sección isothermal experimental a 1500 °C centrándose en la zona rica en ZrO_2 (65-97 % mol) que muestra la figura 1.7. De acuerdo con estos autores, a 1500 °C el $ZrTiO_4$ ss puede coexistir con t- ZrO_2 ss y c- ZrO_2 ss dependiendo de la cantidad de Y_2O_3 . Para contenidos de Y_2O_3 menores de 3 % mol y de TiO_2 inferiores a 17.9 % mol la única fase en equilibrio es t- ZrO_2 ss, mientras que para cantidades de TiO_2 superiores a 17.9 % mol coexisten t- ZrO_2 ss y $ZrTiO_4$ ss. Para contenidos de Y_2O_3 superiores a 3 % mol, aparece c- ZrO_2 ss para contenidos de TiO_2 entre 0-50 % mol. Para contenidos en Y_2O_3 superiores a 6.6 % mol no hay presencia de t- ZrO_2 ss. A medida que aumenta la cantidad de Y_2O_3 , la cantidad de TiO_2 necesaria para formar $ZrTiO_4$ ss se incrementa hasta un máximo de \approx 26-28 % mol.

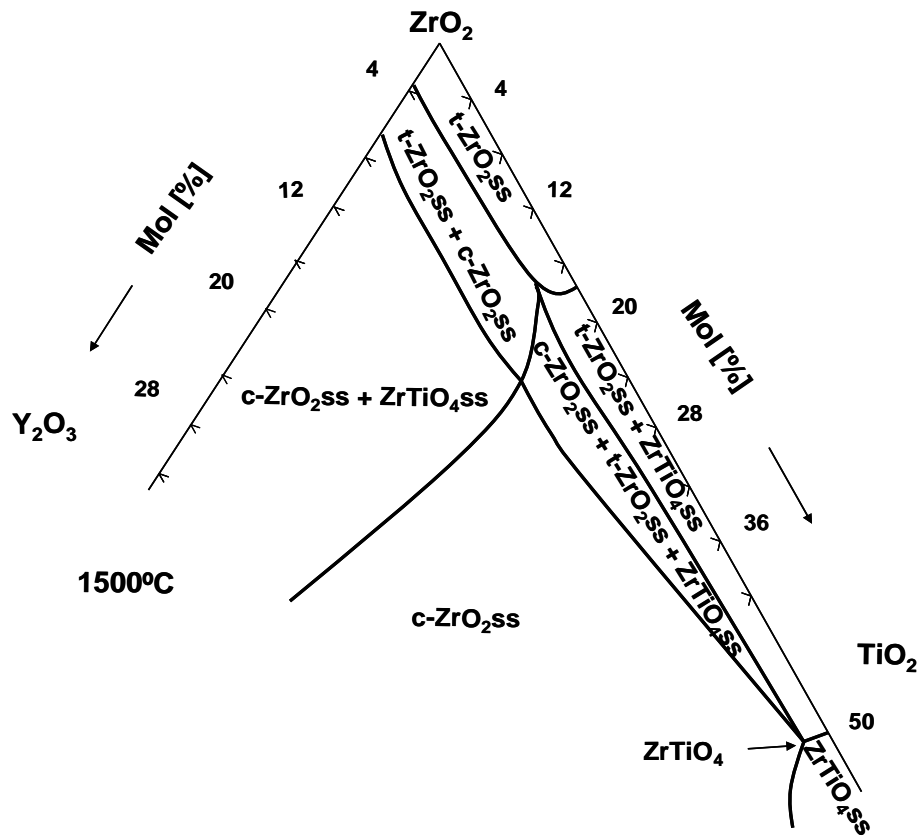


Figura 1.7. Sección isotermal a 1500 °C del diagrama ternario $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ propuesto por Colomer y col. [43].

En ese mismo año (1997), Traqueia y col. [44] publicaron un estudio sobre la conductividad iónica en materiales de c-ZrO_2 con 8 % mol de Y_2O_3 a los que le añadían cantidades crecientes de TiO_2 hasta un máximo de 20 % mol. Pusieron de manifiesto que en los materiales con 20 % mol de TiO_2 se formaba ZrTiO_4 . Además, concluyeron que la adición de TiO_2 disminuía la conductividad iónica de c-ZrO_2 .

En 1998 Kobayashi y col. [45] establecieron experimentalmente secciones isotermas del sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ a distintas temperaturas. La figura 1.8 muestra la sección isotermal completa a 1500 °C. Estudiaron distintas composiciones dentro de los sistemas binarios $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$ y $\text{TiO}_2\text{-YO}_{1.5}$, y del sistema ternario $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-YO}_{1.5}$. Estos autores propusieron un

campo monofásico de $ZrTiO_4$ ss con un límite de solubilidad de $YO_{1.5}$ de ≈ 1.0 % mol (≈ 0.5 % mol Y_2O_3 . Valor aproximado calculado a partir de la representación gráfica incluida en la referencia [45]). Es de señalar que esta región monofásica fue propuesta en tentativa, a partir de datos experimentales del sistema ZrO_2 - TiO_2 , pero sin puntos experimentales correspondientes a composiciones ternarias con concentraciones de $YO_{1.5}$ en torno a 1 % mol (≈ 0.5 % mol Y_2O_3). La composición experimental más cercana a la zona de 1 % mol de $YO_{1.5}$ estudiada por estos autores, está constituida por ≈ 46 % mol de ZrO_2 , ≈ 46 % mol de TiO_2 y ≈ 8 % mol de $YO_{1.5}$ (≈ 48 % mol de ZrO_2 , ≈ 48 % mol de TiO_2 y ≈ 4 % mol de Y_2O_3).

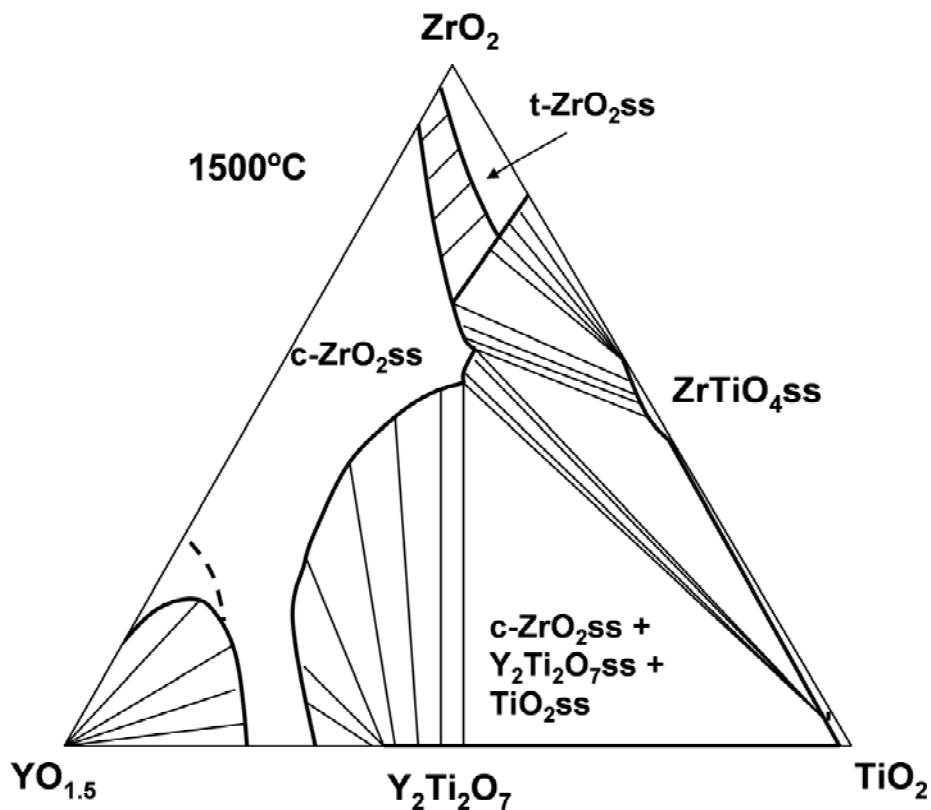


Figura 1.8. Sección isoterma a $1500^\circ C$ del diagrama ternario ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 propuesto por Kobayashi y col. [45]. La región rica en circona coincide con la propuesta por Colomer y col. [43].

En 1999 Feighery y col. [46] establecieron experimentalmente una sección isotermal completa a 1500 °C (Fig. 1.9) donde se observa una región monofásica de $ZrTiO_4$ ss en el rango de concentraciones de ZrO_2 comprendido entre 40-55 % mol. Esto concuerda con los datos de McHale y Roth [4, 35] (Fig. 1.5). Se puede observar que en esta sección isotermal (Fig. 1.9) $ZrTiO_4$ ss coexiste con $Y_2Ti_2O_7$ ss. Además, el límite de solubilidad de $YO_{1.5}$ en la región monofásica de $ZrTiO_4$ ss es ≈ 2 % mol (≈ 1 % mol Y_2O_3 . Valor aproximado calculado a partir de la representación gráfica incluida en la referencia [46]). Al igual que Kobayashi y col. [45], Feighery y col. [46] proponen este límite de solubilidad en tentativa ya que tampoco se basan en datos experimentales. La composición experimental más cercana a esa región es ≈ 54 % mol ZrO_2 , ≈ 43 % mol TiO_2 y ≈ 3 % mol $YO_{1.5}$ (≈ 54.5 % mol ZrO_2 , ≈ 44.0 % mol TiO_2 y ≈ 1.5 % mol Y_2O_3).

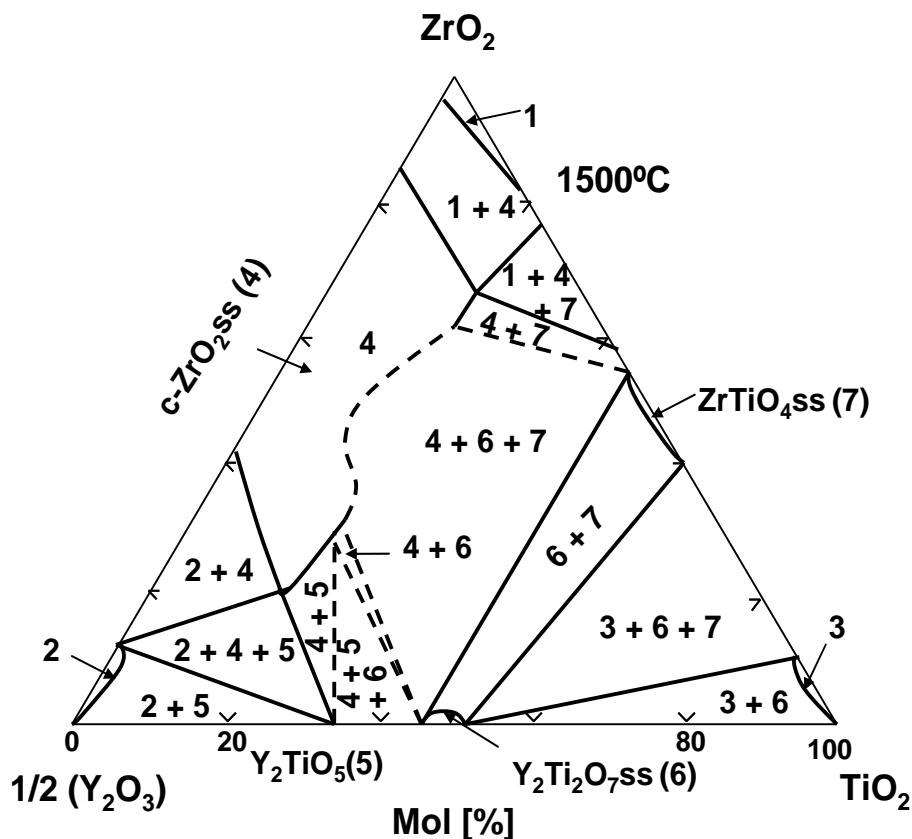


Figura 1.9. Sección isotermal a 1500 °C del diagrama ternario ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 propuesto por Feighery y col. [46].

En 2008 Schaedler y col. [47] establecieron secciones isotermales a 1300, 1500 y 1600 °C combinando datos experimentales y trabajo de modelización. La figura 1.10 muestra la sección isothermal propuesta por estos autores a 1500 °C. Se pueden observar diferencias significativas en cuanto a la compatibilidad de fases propuesta por Feighery y col. [46]. En concreto, en la sección isothermal propuesta por Schaedler y col. a 1500 °C [47] (Fig. 1.10) hay compatibilidad entre las fases $ZrTiO_4$ ss y c- ZrO_2 ss. La compatibilidad propuesta por Feighery y col. [46] (Fig. 1.9) a 1500 °C entre $Y_2Ti_2O_7$ ss y $ZrTiO_4$ ss también la proponen Schaedler y col. [47] pero a 1300 °C. Al igual que Feighery y col. [46], Schaedler y col. [47] proponen el mismo límite de solubilidad de $YO_{1.5}$, ≈ 2 % mol (≈ 1 % mol Y_2O_3), en la región monofásica de $ZrTiO_4$ ss (límite calculado de manera aproximada a partir de la representación gráfica incluida en la referencia [47]). La composición experimental estudiada por Schaedler y col. [47] más cercana a la región monofásica de $ZrTiO_4$ ss es 40 % mol ZrO_2 , 50 % mol TiO_2 y 10 % mol $YO_{1.5}$ (42.1 % mol ZrO_2 , 52.6 % mol TiO_2 y 5.3 % mol Y_2O_3).

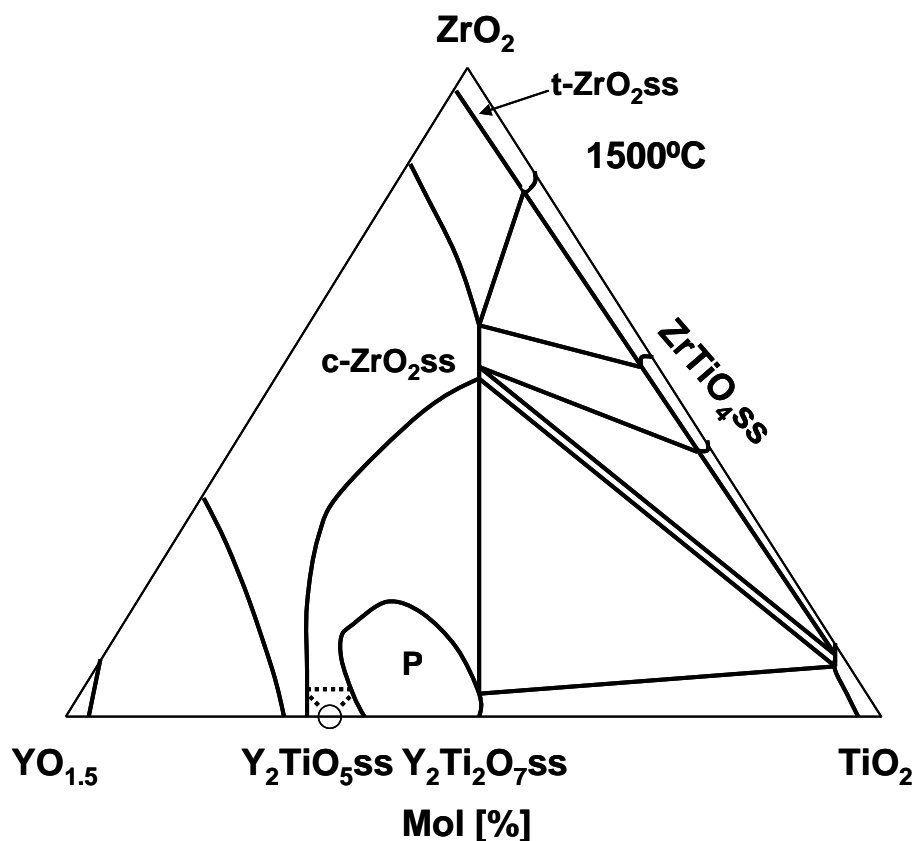


Figura 1.10. Sección isoterma a 1500 °C del diagrama ternario $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ propuesto por Schaedler y col. [47]. Este diagrama de equilibrio coincide en su práctica totalidad con el propuesto por Kobayashi y col. [45].

Tal y como se ha discutido, las secciones isotermales del sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-YO}_{1.5}$ propuestas a 1500 °C por Kobayashi y col. [45], Feighery y col. [46] y Schaedler y col. [47] (Fig. 1.8, 1.9 y 1.10) presentan diferencias en cuanto a compatibilidad de fases y a los límites de las distintas regiones. Sin embargo, las tres secciones isotermales presentan en tentativa una región monofásica de ZrTiO_4ss situada aproximadamente entre 40-55 % mol de ZrO_2 en la línea binaria $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$. Kobayashi y col. [45] propusieron en tentativa un límite de solubilidad de $\text{YO}_{1.5}$ en ZrTiO_4ss de ≈ 1 % mol (≈ 0.5 % mol Y_2O_3), mientras que Feighery y col. [46] y Schaedler y col. [47] establecieron, también en tentativa, ese límite de solubilidad de $\text{YO}_{1.5}$ en ZrTiO_4ss en ≈ 2 % mol (≈ 1 % mol Y_2O_3). Ninguno de estos autores determinó experimentalmente el límite de solubilidad de $\text{YO}_{1.5}$ en ZrTiO_4ss . Es lógico pensar que Kobayashi y col. [45],

Feighery y col. [46] y Schaedler y col. [47] propusieron los límites de solubilidad de $YO_{1.5}$ en $ZrTiO_{4ss}$ basándose en el trabajo experimental de McHale y Roth [4]. Estos autores encontraron $ZrTiO_4$ como única fase presente en materiales preparados a 1500 °C a partir de mezclas de ZrO_2 y TiO_2 , cuya composición variaba entre 41.46-54.73 % mol de ZrO_2 y 58.04-44.77 % mol de TiO_2 , con una cantidad fija de 0.5 % mol de Y_2O_3 (1 % mol $YO_{1.5}$) en todos los casos. En este mismo trabajo, McHale y Roth [4] proponen que el límite de solubilidad de Y_2O_3 en $ZrTiO_{4ss}$ a 1500 °C está comprendido entre 0.5-1.0 % mol (1-2 % mol $YO_{1.5}$). Dado que estos autores no estudiaron composiciones con adiciones de Y_2O_3 distintas a 0.5 % en mol (1 % mol $YO_{1.5}$) [4], no hay evidencia experimental de que no haya soluciones sólidas a 1500 °C de $ZrTiO_{4ss}$ con contenidos superiores a 1 % mol de Y_2O_3 (2 % mol $YO_{1.5}$).

Como señalan Fagg y col. [48], el desarrollo de fases en materiales con composiciones dentro del sistema ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 es muy sensible a pequeñas variaciones de temperatura, composición y velocidad de enfriamiento. Por lo tanto, las discrepancias existentes pueden deberse a las distintas condiciones experimentales utilizadas. En todos los trabajos descritos se utilizó la reacción en estado sólido a partir de polvos como método de fabricación de las probetas. Sin embargo, Kobayashi y col. [45] utilizaron polvos obtenidos vía sol-gel a partir de mezclas de alcóxidos con un posterior tratamiento térmico a 1500 °C durante 10 h. Feighery y col. [46] prepararon materiales a 1500 °C durante 36 h a partir de polvos de alta pureza de Y_2O_3 , ZrO_2 y TiO_2 , con moliendas intermedias y enfriamientos bruscos. Schaedler y col. [47] usaron métodos de coprecipitación para la obtención de los polvos y realizaron tratamientos térmicos a 1500 °C durante 50-220 h. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento eran de 10 °C/min en la mayoría de las composiciones estudiadas.

En principio, los métodos sol-gel y de coprecipitación dan lugar a mezclas más íntimas de los componentes que la mezcla de polvos de óxidos. Por otra parte, la

molienda intermedia hace que nuevas superficies entren en contacto durante el prensado, por lo que favorece que la reacción prosiga. Además, para retener las fases de alta temperatura es preciso congelar los equilibrios alcanzados a elevadas temperaturas (mediante enfriamientos bruscos), como se hace de manera sistemática en la elaboración de diagramas de equilibrio de fases, porque, tal y como se ha discutido anteriormente, la velocidad de enfriamiento es fundamental en la evolución de las composiciones estudiadas en este sistema.

Si se representan en un diagrama ternario los puntos experimentales estudiados por McHale y Roth [4], Colomer y col. [43], Kobayashi y col. [45], Feighery y col. [46] y Schaedler y col. [47] (Fig. 1.11; se ha usado la nomenclatura $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-YO}_{1.5}$ para representar todas las composiciones), indicando las fases encontradas por los autores para las distintas composiciones representadas, en primer lugar se observa que en general hay acuerdo entre los distintos autores en las regiones de compatibilidad establecidas, si bien se pueden observar algunas discrepancias en los límites de compatibilidad de dichas regiones. En segundo lugar, esta representación resalta que el punto experimental de composición $\approx 53.9\%$ mol ZrO_2 , $\approx 43.1\%$ mol TiO_2 , $\approx 3.0\%$ mol $\text{YO}_{1.5}$ (punto 1 en la Fig. 1.11), el cual según Feighery y col. [46] estaría situado en una región trifásica de ZrTiO_4ss , $\text{c-ZrO}_2\text{ss}$ e $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{ss}$, sería incompatible con los puntos estudiados por Kobayashi y col. [45] ($\approx 46.3\%$ mol ZrO_2 , $\approx 45.7\%$ mol TiO_2 , $\approx 8.0\%$ mol $\text{YO}_{1.5}$, punto 2 en la Fig. 1.11) y Schaedler y col. [47] (30% mol ZrO_2 , 50% mol TiO_2 , 20% mol $\text{YO}_{1.5}$ y 40% mol ZrO_2 , 50% mol TiO_2 , 10% mol $\text{YO}_{1.5}$, puntos 3 y 4, respectivamente en la Fig. 1.11) que estarían en una región trifásica de ZrTiO_4ss , $\text{c-ZrO}_2\text{ss}$ y TiO_2ss .

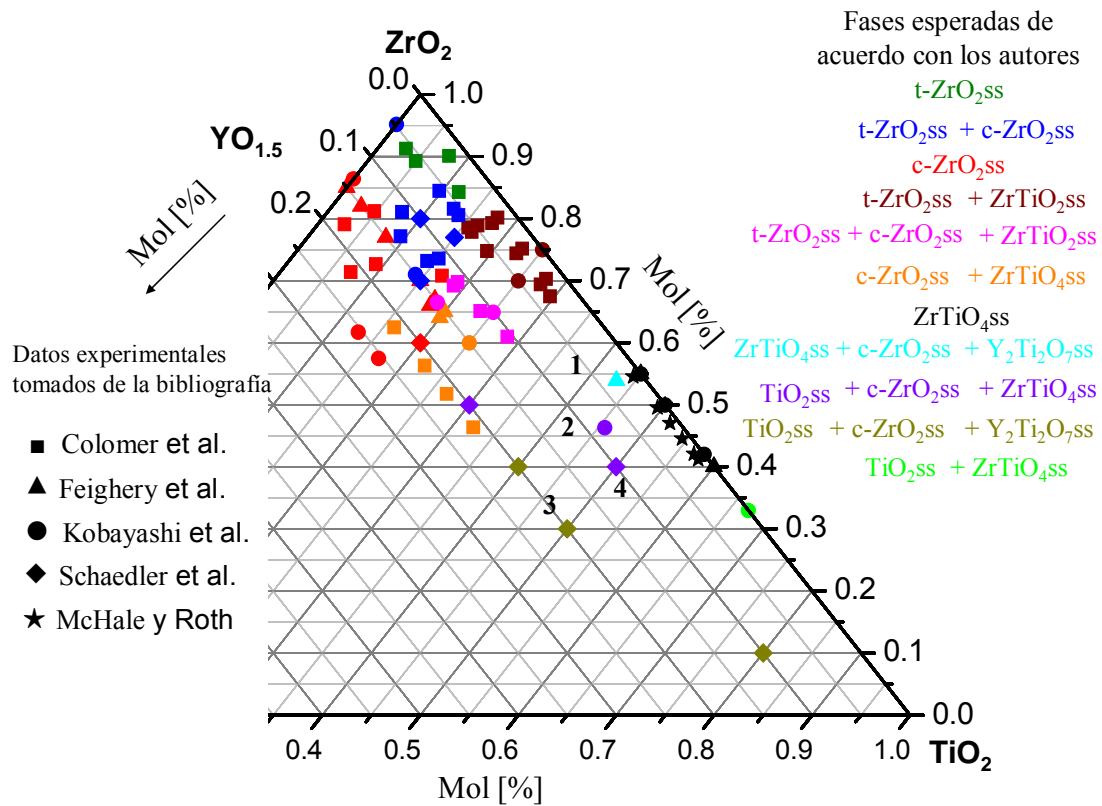


Figura 1.11. Representación de los puntos experimentales del sistema ternario ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 publicados en bibliografía por distintos autores.

1.1.3. Expansión térmica del titanato de circonio

La expansión térmica de los materiales cerámicos determina las tensiones que se generan en un material como consecuencia de las variaciones temporales o gradientes espaciales de temperatura. Por tanto, es una propiedad fundamental a estudiar para poder diseñar materiales resistentes al choque térmico.

Uno de los primeros estudios sobre la expansión térmica del titanato de circonio lo realizaron Lynch y Morosin [49] en 1972, los cuales determinaron los parámetros de red a temperatura ambiente de tres materiales monofásicos de $ZrTiO_4$ fabricados a partir de polvo sintetizado por reacción en estado sólido de

mezclas estequiométricas de polvos de ZrO_2 y TiO_2 . El material de partida se obtuvo por tratamiento térmico a 1625 °C durante 6 h (1625°C-6h , velocidad de enfriamiento no especificada) y los otros dos materiales se obtuvieron por recocido a 1300 °C del material inicial, utilizando dos ciclos diferentes: tratamiento isoterma a 1300 °C durante 72 h y enfriamiento brusco (1300°C-72h) y tratamiento isoterma a 1300 °C durante 24 h y enfriamiento lento (1300°C-24h , velocidad de enfriamiento no especificada). Estos autores observaron que las longitudes del eje cristalográfico b en los materiales inicial (1625°C-6h) y enfriado lentamente desde 1300 °C (1300°C-24h) eran similares, mientras que en el material 1300°C-72h , enfriado bruscamente, era significativamente mayor ($\Delta b \approx 0.070\text{ \AA}$). Esta diferencia entre los ejes b de materiales enfriados lenta y bruscamente es del mismo signo que la observada por Coughanour y col. [2].

Además, Lynch y Morosin, analizaron la expansión térmica del material enfriado lentamente. La tabla 1.1 muestra los coeficientes medios de expansión térmica de los ejes cristalográficos de este material (α_a , α_b y α_c), calculados entre 25 y 600 °C a partir de la gráfica recogida en su artículo [49].

En 1988 Ikawa y col. [50] estudiaron la expansión térmica de materiales monofásicos de $ZrTiO_4$ obtenidos a partir de mezclas estequiométricas de ZrO_2 y TiO_2 obtenidas por coprecipitación. El material de partida se obtuvo por tratamiento térmico a 1600 °C durante un tiempo no especificado entre 5-10 h con velocidad de enfriamiento de 10 °C/min ($ZrTiO_4\text{-1600}$). Los otros dos materiales fueron obtenidos a partir de polvo de este material tratado a menor temperatura y realizando enfriamientos bruscos. Los tratamientos isoterms utilizados fueron 5 h a 1500 °C ($ZrTiO_4\text{-1500}$) y 720 h a 1000 °C ($ZrTiO_4\text{-1000}$). En la tabla 1.1 se recogen los coeficientes medios de expansión térmica entre 25 y 600 °C de los ejes cristalográficos (α_a , α_b y α_c) de los tres materiales, calculados a partir de los datos publicados por estos autores [50].

Tabla 1.1. Coeficientes medios de expansión térmica calculados entre 25-600 °C a partir de la gráfica y datos numéricos publicados por Lynch y Morosin [49] e Ikawa y col. [50], respectivamente.

Material	Tratamiento Térmico	Enfriamiento	α_a (°C ⁻¹)	α_b (°C ⁻¹)	α_c (°C ⁻¹)
ZrTiO ₄ -1000 [50]	1000 °C/720 h	Brusco	$\approx 4.3 \times 10^{-6}$	$\approx 16.0 \times 10^{-6}$	$\approx 7.7 \times 10^{-6}$
ZrTiO ₄ -1300 [49]	1300 °C/24 h	Lento	$\approx 6.2 \times 10^{-6}$	$\approx 12.3 \times 10^{-6}$	$\approx 7.7 \times 10^{-6}$
ZrTiO ₄ -1600 [50]	1600 °C/5-10 h	10 °C/min	$\approx 6.4 \times 10^{-6}$	$\approx 10.2 \times 10^{-6}$	$\approx 8.1 \times 10^{-6}$
ZrTiO ₄ -1500 [50]	1500 °C/5 h	Brusco	$\approx 6.9 \times 10^{-6}$	$\approx 4.9 \times 10^{-6}$	$\approx 7.3 \times 10^{-6}$

Si se comparan los resultados de la tabla 1.1, los valores de α correspondientes a los ejes a y c son similares para los 4 materiales. Sin embargo, existen diferencias significativas entre los valores correspondientes al eje b en función del tratamiento térmico, siendo significativamente inferior para el material cuya estructura de alta temperatura ha sido congelada mediante enfriamiento brusco (1500 °C), y aumentando con el tiempo de permanencia a temperaturas comprendidas entre ≈ 1000 -1300 °C.

Los resultados recogidos en la tabla 1.1 están de acuerdo con las observaciones de Park y Kim [10] en materiales monofásicos de ZrTiO₄ preparados a partir de polvo sintetizado por reacción en estado sólido de mezclas estequiométricas de ZrO₂ y TiO₂. Estos autores pusieron de manifiesto que a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento (0.5-100 °C/h) desde la temperatura de sinterización (1400 °C durante 4 h), la longitud del eje cristalográfico b (eje c según la convención usada por Park y Kim [10]) aumenta significativamente. Asimismo, para tratamientos térmicos hasta 1400 °C, Park y Kim [10] observaron una expansión térmica menor en el material enfriado a 100 °C/h que en el enfriado a 1 °C/h.

Por último, Park [51] estudió la expansión térmica de los ejes cristalográficos de un monocristal de $ZrTiO_4$ enfriado muy lentamente ($0.3\text{ }^\circ\text{C/h}$) desde $1300\text{ }^\circ\text{C}$ hasta temperatura ambiente y determinó dos variaciones bruscas en la longitud del eje b (eje c según la convención usada por Park [51]) a $T \approx 1125\text{ }^\circ\text{C}$ y a $T \approx 845\text{ }^\circ\text{C}$ las cuales atribuyó a sendos cambios de fase.

De la discusión anterior se desprende que todos los estudios sobre expansión térmica de materiales con la composición estequiométrica, $ZrTiO_4$, describen anisotropía cristalográfica. Sin embargo, el grado de anisotropía depende de la historia térmica de los materiales caracterizados. Este hecho se explica por la transición gradual orden-desorden entre las fases de baja y alta temperatura. Así, dependiendo de la temperatura de tratamiento del material y de la velocidad de enfriamiento, las estructuras cristalinas obtenidas, con diferentes longitudes del eje b, presentarán diferentes grados de expansión térmica en este eje. De hecho, como se muestra en la tabla 1.1, los coeficientes de expansión térmica de los ejes a y c para diferentes materiales son similares mientras que se aprecian diferencias significativas en el eje b.

A la vista de lo discutido anteriormente, el titanato de circonio tiene potencial en el ámbito de la cerámica estructural como constituyente de materiales con bajo coeficiente de expansión térmica, ya que los compuestos con anisotropía cristalográfica en el coeficiente de expansión térmica pueden formar materiales monofásicos o compuestos con presencia de microgrietas que disminuyen dicho coeficiente de expansión térmica. La formación de microgrietas se atribuye a las tensiones residuales presentes en el material de forma localizada. En materiales monofásicos, estas tensiones se generan entre granos de distinta orientación debido a la anisotropía cristalográfica en la expansión térmica del compuesto que forma el material. En materiales compuestos, las tensiones se originan por la diferencia existente entre los coeficientes de expansión térmica de los compuestos que forman el material. El concepto de tamaño de grano crítico [52-

55] es clave en la formación de microgrietas en materiales formados por compuestos con estructura cristalina no cúbica. Para cada material existe un tamaño de grano crítico por debajo del cual se inhibe la formación de microgrietas.

1.2. Aplicaciones estructurales de materiales cerámicos

La palabra cerámica engloba un gran número de materiales, desde materiales de construcción (pavimentos y revestimientos) y materiales decorativos (porcelana y loza) [56] hasta nuevos materiales usados en campos tan dispares como son el de las telecomunicaciones, el de la energía, la industria metalúrgica, la ingeniería civil, la industria aeroespacial, las aplicaciones biomédicas, etc [57, 58]. Los primeros son conocidos como cerámica tradicional, mientras que los segundos se engloban dentro de la cerámica técnica o avanzada pudiéndose clasificar a su vez en materiales cerámicos funcionales y materiales cerámicos estructurales.

Los materiales cerámicos funcionales son aquellos que debido a sus propiedades se usan en aplicaciones eléctricas, electrónicas, magnéticas, etc [58], mientras que los materiales cerámicos estructurales son aquellos cuya función principal es soportar esfuerzos mecánicos, tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura [59].

Los materiales cerámicos estructurales presentan una serie de ventajas frente a materiales metálicos y poliméricos: alta temperatura de fusión, alta resistencia a la corrosión y al desgaste, alta inercia química, mejor comportamiento como aislante térmico y alta resistencia a la deformación a temperaturas a las que otro tipo de materiales experimentan fenómenos de fluencia o directamente funden.

El gran problema de los materiales cerámicos en aplicaciones estructurales es su comportamiento frágil que lleva asociado una baja fiabilidad. Este

comportamiento es debido al enlace covalente-iónico que presentan, el cual impide la deformación plástica bajo carga.

Este comportamiento frágil de los materiales cerámicos es el gran responsable de que no se usen masivamente en aplicaciones estructurales a temperatura ambiente. Sin embargo, cuando los requerimientos técnicos exigen trabajar a elevadas temperaturas o en condiciones de variaciones bruscas de temperatura, tanto temporales como espaciales, los materiales cerámicos estructurales adquieren una gran importancia. Debido a su inherente fragilidad, la mayoría de los materiales cerámicos son susceptibles de sufrir microfisuración, propagación subcrítica de grietas y/o rotura catastrófica cuando son sometidos a variaciones bruscas de temperatura [60, 61]. Se dice que un material está sometido a choque térmico cuando la temperatura del medio que le rodea cambia bruscamente, por lo que la resistencia al choque térmico puede ser usada como una simplificación para evaluar y predecir el comportamiento de un material que sufre variaciones bruscas de temperatura.

Como se ha descrito previamente, el nivel de tensiones que se originan en un material sometido a un cambio de temperatura es proporcional al producto del módulo de elasticidad y el coeficiente de expansión térmica del material. Así pues, cuanto menor sea este producto mejor será el comportamiento frente al choque térmico de un material. En la tabla 1.2 se muestran los valores del módulo de elasticidad, del coeficiente de expansión térmica y del producto de ambos encontrados en la bibliografía para materiales resistentes al choque térmico.

Tabla 1.2. Módulo de elasticidad, coeficiente de expansión térmica y producto de ambos, de materiales cerámicos usados en aplicaciones de choque térmico.

Material	Módulo de elasticidad (E) GPa	Coeficiente medio de expansión térmica (α) $\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	$E \cdot \alpha$ MPa \cdot °C $^{-1}$	Tensión de fractura (σ_f) MPa
Titanato de aluminio	≈ 15 [62]	$\alpha_{20-1000 \text{ }^\circ\text{C}} \approx 1.7$ [62]	≈ 0.03	≈ 20 [63]
Mullita	≈ 226 [64]	$\alpha_{25-800 \text{ }^\circ\text{C}} \approx 4.1$ [64]	≈ 0.93	≈ 228 [65]
Cordierita	≈ 130 [66]	$\alpha_{20-1200 \text{ }^\circ\text{C}} \approx 2.6$ [67]	≈ 0.34	≈ 110 [66]
c-ZrO ₂	≈ 220 [68]	$\alpha_{50-1200 \text{ }^\circ\text{C}} \approx 10.5$ [69]	≈ 2.31	≈ 276 [70]

Los materiales de titanato de aluminio sufren microagrietamiento generalizado durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización hasta temperatura ambiente debido a la anisotropía cristalográfica que presenta en su coeficiente de expansión térmica ($\alpha_{a20-1000 \text{ }^\circ\text{C}} \approx -3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{b20-1000 \text{ }^\circ\text{C}} \approx 11.8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{c20-1000 \text{ }^\circ\text{C}} \approx 21.8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [63]), por lo que el coeficiente medio de expansión térmica de los materiales ($\alpha_{20-1000 \text{ }^\circ\text{C}} \approx 1.7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [62]) es muy inferior al coeficiente medio cristalográfico ($\alpha_{20-1000 \text{ }^\circ\text{C}} \approx 10.2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Este hecho confiere al titanato de aluminio un gran potencial para formar materiales que pueden ser usados en aplicaciones que conlleven variaciones bruscas de temperatura: moldes para la industria del vidrio, cucharas, tapones y tubos de succión en la industria metalúrgica no férrea, recubrimiento en motores de combustión, filtros de partículas sólidas en motores diesel...[63, 71-74]. Sin embargo, el titanato de aluminio descompone termodinámicamente en Al₂O₃ y TiO₂ a temperaturas inferiores a 1280 °C [75-77]. Esta descomposición se inhibe cinéticamente a temperaturas inferiores a 800 °C [74, 78]. Por tanto, en el rango de temperaturas comprendido entre 800 y 1280 °C no es recomendable usar materiales basados en titanato de aluminio. Este hecho es importante, ya que en ese rango de temperaturas es donde adquiere importancia el uso de materiales oxidicos. Además, el titanato de aluminio presenta una tensión de fractura de ≈ 20 MPa [63], por lo que el uso de materiales monofásicos de titanato de aluminio

está muy limitado por los requerimientos mecánicos de las aplicaciones en las que se vaya a usar [74].

La mullita y la cordierita son ejemplos típicos de materiales oxídicos con bajo coeficiente de expansión térmica que no generan microgrietas durante el enfriamiento. Además de su bajo coeficiente de expansión térmica, los materiales de cordierita presentan una baja conductividad térmica y alta constante dieléctrica. Estas propiedades hacen posible que los materiales de cordierita puedan ser usados para recubrimiento de hornos, en intercambiadores de calor, en filtros, como soporte de catalizadores para la automoción, en quemadores de gas, en capas de barrera medioambiental...[73, 79-81] La mullita, además de un coeficiente de expansión térmica bajo, presenta buena resistencia a la fluencia [82] por lo que tradicionalmente se ha usado como refractario y en la actualidad se puede usar en aplicaciones de alta temperatura como capa de barrera medioambiental, en filtros de partículas sólidas para motores diesel, etc [73, 81, 83-85]. Sin embargo, tanto la cordierita como la mullita presentan algunas limitaciones. La cordierita presenta una tensión de fractura pequeña (Tabla 1.2) y baja resistencia a la fluencia, por lo que su uso queda limitado a temperaturas menores de $\approx 1000-1200$ °C [79]. La mullita por su parte presenta una fragilidad inherente que limita el campo de aplicación [82]. Tanto la cordierita como la mullita son atacadas a altas temperaturas por gases como H_2 , CO y H_2O . Estos gases reaccionan con SiO_2 dando lugar a especies volátiles tales como SiO (g) y $Si(OH)_4$ (g) [83, 84, 86-90].

El ZrO_2 estabilizado con 7-8 % mol de Y_2O_3 (YSZ) es utilizado en aplicaciones de alta temperatura como son las capas de barrera térmica [81, 91] y los sensores de oxígeno en la industria del automóvil [92-94]. Los requerimientos que debe tener un material para poder ser usado como capa de barrera térmica son una alta estabilidad térmica y alto punto de fusión, alta inercia química, ausencia de transformaciones de fase desde temperatura ambiente hasta la temperatura de

trabajo, baja velocidad de sinterización de la microestructura cerámica porosa, buena adherencia al resto de la barrera, baja conductividad térmica y un coeficiente de expansión térmica cercano al del sustrato [81]. Además, si se va a usar en palas de turbinas, es recomendable que la densidad sea la menor posible para reducir las cargas que se generan por la fuerza centrífuga [81]. El ZrO_2 también tiene aplicaciones en buzas, válvula de corredera y crisoles para la fundición de metales [95, 96].

Con los datos de la tabla 1.2 se podría evaluar de manera rápida si un material va a tener un buen comportamiento frente al choque térmico. Si las tensiones originadas en un material como consecuencia de una variación brusca de temperatura igualan o superan su tensión de fractura, se produce la fractura del material, dando lugar a una variación en las propiedades elásticas y mecánicas del mismo [97]. Sin embargo, esto es sólo el inicio, ya que evaluar el choque térmico es algo más complejo, por lo que es necesario evaluar otras propiedades como la tenacidad, que permitan predecir el grado de daño que va a sufrir un material como consecuencia de una variación de temperatura brusca. Con objeto de evaluar el peso relativo de las distintas propiedades de los materiales en su respuesta al choque térmico, en este trabajo se han escogido los factores de mérito derivados de la teoría unificada de Hasselman [98-100] por ser un modelo simple y global para predecir el comportamiento frente al choque térmico de materiales.

En la bibliografía hay estudios de la evolución de la tensión de fractura en materiales frágiles como consecuencia de soportar variaciones de temperatura de distinta magnitud [101-106]. En general, el comportamiento que sigue la tensión de fractura de materiales frágiles que son sometidos a variaciones bruscas de temperatura se puede observar en la figura 1.12 [97, 100].

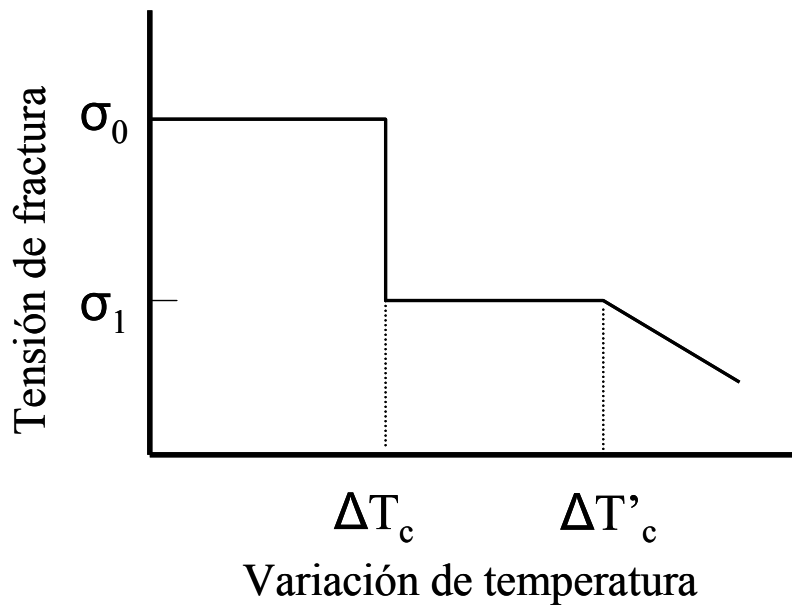


Figura 1.12. Variación de la tensión de fractura de un material frágil sometido a choques térmicos de severidad (ΔT) creciente [97, 100].

Según la figura 1.12, si el cambio de temperatura es inferior a una variación de temperatura crítica (ΔT_c) la tensión de fractura del material no varía significativamente. Si la variación de temperatura es mayor que ΔT_c , la tensión de fractura del material disminuye drásticamente. Si ΔT está comprendido entre ΔT_c y $\Delta T'_c$, la tensión de fractura del material no sufre un cambio significativo, pero si ΔT es mayor que $\Delta T'_c$, el valor de la tensión de fractura disminuye progresivamente.

Hasselman [98-100] estableció unos factores de mérito para evaluar la evolución de la tensión de fractura mostrada en la figura 1.12. El parámetro R (Ec. 1.1) evalúa la variación de temperatura crítica (ΔT_c) que un material puede soportar sin que se produzca una degradación de su tensión de fractura, es decir, evalúa el inicio de la fractura. Los parámetros R''' y R'''' (Ec. 1.2 y 1.3) evalúan el daño que sufre el material como consecuencia de la propagación cinética de grietas cortas. Y el parámetro R_{st} (Ec. 1.4) evalúa la propagación cuasiestática de grietas largas, la cual da lugar a la disminución gradual de la tensión de fractura observada en la figura 1.12 cuando $\Delta T > \Delta T'_c$.

$$R = \frac{\sigma_f \cdot (1 - \nu)}{E \cdot \alpha} \quad (1.1)$$

$$R''' = \frac{E}{\sigma_f^2 \cdot (1 - \nu)} \quad (1.2)$$

$$R'''' = G \cdot R''' \quad (1.3)$$

$$R_{st} = \left(\frac{G}{E \cdot \alpha^2} \right)^{1/2} \quad (1.4)$$

Estos factores dependen de propiedades del material como son la tensión de fractura (σ_f), el módulo de elasticidad (E), el coeficiente de expansión térmica (α), la energía superficial de fractura (G) y el coeficiente de Poisson (ν). Los valores de estas propiedades condicionarán el comportamiento frente al choque térmico de cada material. En general no es fácil encontrar materiales con altos valores de tensión de fractura y valores bajos de módulo de elasticidad, ya que estas dos propiedades suelen estar relacionadas, de manera que cuando se varía una de ellas, la otra sufre una variación en el mismo sentido. Por tanto, en términos generales, la propiedad que se suele intentar variar para mejorar la respuesta de un material al choque térmico es el coeficiente de expansión térmica.

La mecánica de fractura en régimen elástico y lineal (MFEL) definió el factor de intensidad de tensiones en modo I (Ec. 1.5):

$$K_I = Y \cdot \sigma_A \cdot \sqrt{c} \quad (1.5)$$

K_I es el factor de intensidad de tensiones en modo I, Y es un factor adimensional función de la geometría de carga y del tipo de grieta o defecto, σ_A es la tensión aplicada y “ c ” es la longitud de la grieta o defecto. La grieta se propaga cuando el factor de intensidad de tensiones en modo I alcanza un valor crítico, K_{IC} , que depende sólo del material. Por lo tanto, este valor crítico es una medida de la tenacidad de fractura del material. Irwin [107] determinó la relación existente entre el factor crítico de intensidad de tensiones (K_{IC}) y la velocidad crítica de liberación de energía (G_{IC}) (Ec. 1.6):

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E'} = 2 \cdot \gamma_f \quad (1.6)$$

E' (Ec. 1.7) es el módulo de elasticidad generalizado para deformación plana:

$$E' = \frac{E}{(1-\nu^2)} \quad (1.7)$$

Los tres parámetros que evalúan la tenacidad en un material frágil son K_{IC} , G_c y γ_f . Conocido uno de ellos se pueden calcular los otros dos. Estos tres parámetros están definidos en el inicio de la propagación de la grieta. Además son propiedades intrínsecas de los materiales, por lo que no dependen del sistema de carga ni de la geometría de las grietas. Sin embargo, la tensión de fractura, σ_f , no es una propiedad intrínseca de los materiales. Su valor está condicionado por el número y el tipo de defectos presentes en el material.

A partir de la ecuación 1.6 se pueden definir de nuevo los parámetros R''' (Ec. 1.8) y R_{st} (Ec. 1.9) de la teoría unificada de Hasselman:

$$R''' = \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_f} \right)^2 \cdot (1+\nu) \quad (1.8)$$

$$R_{st} = \frac{[K_{IC}^2 \cdot (1 - \nu^2)]^{1/2}}{E \cdot \alpha} \quad (1.9)$$

Por tanto, un material resistente al choque térmico será aquel que tenga unas propiedades que maximicen los valores de los factores de mérito representados en las ecuaciones 1.1, 1.2, 1.3 (1.8) y 1.4 (1.9). En general, altos valores de tensión de fractura y bajos valores de módulo de elasticidad favorecerán la resistencia al inicio de fractura (Ec. 1.1). El problema es que incluso el mejor material seleccionado en base a estos criterios, puede experimentar fractura por las tensiones originadas durante variaciones bruscas de temperatura debido a defectos existentes en el material. Por tanto es fundamental definir parámetros que indiquen como minimizar el daño que sufre el material debido a la propagación de grietas preexistentes o de nueva formación. En este sentido, la tenacidad es un factor determinante de la resistencia del material a la propagación de grietas.

En la práctica la resistencia al choque térmico es algo más complejo de evaluar y requiere el conocimiento de otras propiedades del material como la conductividad térmica, ya que las variaciones de temperatura no son instantáneas. Es decir, se produce un gradiente de tensiones en la pieza que va evolucionando con el tiempo, por lo que en general, materiales con alta conductividad térmica presentarán mejor resistencia al choque térmico, ya que disminuyen las diferencias de temperaturas en la pieza. Además, la geometría (forma y tamaño) de la pieza también influye. Por tanto, no es posible definir un solo factor de resistencia al choque térmico que sea satisfactorio para describir el comportamiento de un material.

1.3. Procesamiento cerámico

El procesamiento cerámico es el conjunto de operaciones por las que, a partir de las materias primas de partida, se llega a obtener una pieza con la forma y estructura deseadas [108]. Por tanto, el procesamiento cerámico abarca desde la caracterización de las materias primas de partida, hasta el mecanizado del material final para hacer frente a las distintas solicitaciones, pasando por el conformado de los polvos de partida en una pieza con la forma deseada denominada compacto en verde, y la sinterización de dicho compacto a la temperatura adecuada para obtener un material final que presentará una composición y una microestructura determinada. Es necesario controlar cada una de las etapas del procesamiento cerámico ya que las propiedades finales del material dependen de la composición y microestructura del mismo, y esta a su vez depende del procesamiento cerámico. Esta dependencia se debe a lo que se denomina “memoria del procesamiento”, la cual consiste en que las heterogeneidades y defectos introducidos en cada etapa del procesamiento persistirán e incluso podrán dar lugar a más defectos durante las etapas posteriores, y por tanto estarán presentes en el material final afectando a sus propiedades finales [109-113].

Una etapa fundamental del procesamiento cerámico es el conformado, etapa durante la cual las materias primas de partida se compactan para dar lugar a una pieza en verde con la forma final deseada. El objetivo de esta etapa es dar forma al material y aumentar el contacto entre las partículas para favorecer el proceso de sinterización. Existen diversas técnicas de conformado y mecanismos de consolidación. Una de las clasificaciones más usadas consiste en clasificar los métodos de conformado en función de la humedad o contenido en agua [114]. El *conformado por vía seca* es aquel en el que el grado de humedad es muy bajo (< 7 % en volumen). La compactación del polvo tiene lugar aplicando presión. Los métodos más utilizados son la presión uniaxial y la isostática. El *conformado*

por vía plástica es aquel en el que el grado de humedad varía entre 15-50 % en volumen. Este mayor contenido en agua otorga a la mezcla cerámica cierta plasticidad. Los métodos más utilizados son la extrusión y el moldeo por inyección. Y por último, el *conformado por vía húmeda*, también conocido como conformado coloidal, es aquel en el que el grado de humedad suele ser mayor del 50 % en volumen. En este caso se parten de suspensiones coloidales estables. Los métodos más comunes se basan en mecanismos de filtración o colaje, floculación-coagulación, gelificación y deposición.

1.3.1. Procesamiento coloidal

El término procesamiento coloidal hace referencia a las técnicas de procesamiento que hacen uso de suspensiones, incluyendo la etapa de conformado [113]. Para que el procesamiento coloidal se desarrolle de manera satisfactoria es necesario conseguir una suspensión estable y homogénea. La estabilidad de las partículas depende de las interacciones que sufren entre sí y con el medio de dispersión que las rodea [115, 116]. Por tanto, es necesario conocer las fuerzas de interacción presentes en la suspensión para evitar la formación de aglomerados y su posterior sedimentación.

Los óxidos cerámicos son sustancias anfóteras que, cuando se hallan en un medio polar como el agua, sufren reacciones superficiales de oxidación y reducción en presencia de los productos de la hidrólisis del agua, H_3O^+ y OH^- . La adsorción de especies con carga contraria a la de la superficie provoca la formación de una doble capa eléctrica [117]. La figura 1.13 muestra el modelo de doble capa de Stern [118], según el cual las partículas presentan una carga superficial que es la responsable de que estas se rodeen de iones de signo opuesto para mantener la electroneutralidad cuando están en suspensión. La doble capa está formada por una capa de iones fuertemente adheridos a la superficie de la partícula (conocida como capa rígida) tras la cual comienza una capa difusa en la que la

concentración de iones contrarios decrece al aumentar la distancia a la superficie. El espesor de esta doble capa va a condicionar el comportamiento y estabilidad de la suspensión [119-121], ya que determina cuantitativamente el alcance de la repulsión electrostática entre las partículas. La suspensión es estable cuando las fuerzas repulsivas debidas a esta doble capa prevalecen sobre las fuerzas atractivas de tipo London-Van der Waals. En caso contrario, se forman aglomerados de partículas.

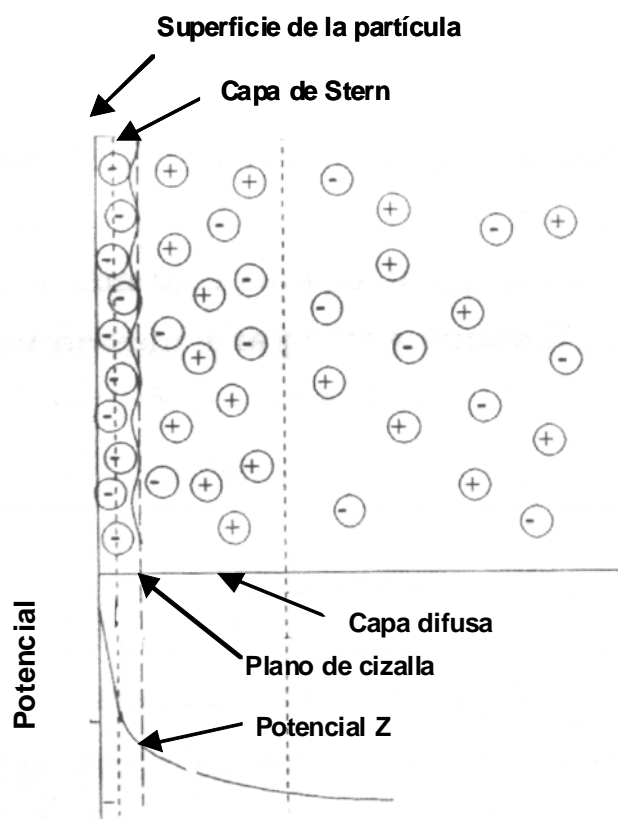


Figura 1.13. Esquema del modelo de doble capa de Stern [122].

Cuando una partícula se mueve a través del líquido, la capa de Stern y parte de la capa difusa se mueven con ella. El potencial en el plano de cizalla entre la capa de Stern y la capa difusa se conoce como potencial zeta, el cual se puede determinar experimentalmente a partir de la movilidad electroforética de las partículas bajo la acción de un campo eléctrico. El potencial zeta cuantifica la

repulsión debida a la presencia de cargas en la superficie de las partículas, por lo que un mayor valor absoluto de potencial zeta supone, en principio, una mayor estabilidad de la suspensión que forman esas partículas.

Al cambiar la concentración de iones determinantes de potencial, es decir, el pH, la adsorción relativa de los iones positivos y negativos varía y con ello la doble capa eléctrica de la partícula. Por tanto, se puede controlar la estabilidad de la suspensión considerando solamente las repulsiones electrostáticas entre las partículas (mecanismo de estabilización electrostático). El valor de pH en el que el valor del potencial zeta es cero define el punto isoeléctrico, que en ausencia de iones adsorbidos específicamente, coincide con el punto de carga cero, en el que la concentración de cargas positivas y negativas en la superficie de la partícula es la misma, siendo la diferencia de potencial entre la superficie de la partícula y el medio de dispersión cero, por lo que las partículas formarán aglomerados y sedimentarán.

Además de las características (químicas, morfológicas y de tamaño) de las materias primas de partida y del medio líquido de dispersión, la estabilidad de las suspensiones también depende del contenido en sólidos. Al aumentar éste, la estabilización electrostática resulta más difícil, por lo que es necesario utilizar polímeros orgánicos de longitud de cadena larga que se adsorben sobre la superficie de las partículas, evitando así que las partículas se agreguen por impedimento estérico [123]. Este tipo de estabilización se denomina estérica.

Si el polímero orgánico de cadena larga que se adsorbe sobre la superficie de las partículas presenta carga eléctrica (polielectrolito), se combinan los dos procesos anteriormente descritos, el electrostático y el estérico. Este mecanismo de estabilización se conoce como electroestérico. A distancias cortas entre partículas actúa el mecanismo estérico y a distancias largas el electrostático debido a la presencia de cargas en las cadenas poliméricas. Los polielectrolitos provocan un

desplazamiento del punto isoeléctrico, siendo el caso más frecuente el uso de polielectrolitos aniónicos que desplazan el punto isoeléctrico hacia valores de pH más ácidos [124, 125].

La mayor estabilidad de una suspensión concentrada se ve reflejada en los valores de viscosidad dinámica de la misma, que se define como la resistencia interna que ofrece un líquido al movimiento de sus distintas partes [126]. Así, en una suspensión estable, las partículas se encuentran bien dispersas y la posibilidad de movimiento de dichas partículas en el medio de suspensión es alta, lo que da lugar a valores bajos de viscosidad [115].

Una vez obtenida la suspensión homogénea y estable, la siguiente etapa es el conformado para obtener el compacto en verde mediante la consolidación de las partículas en suspensión tras eliminar el medio de dispersión. Los distintos procesos de consolidación pueden clasificarse en función del mecanismo de separación sólido-líquido (filtración, evaporación, deposición, floculación/coagulación y gelificación), o en función de la forma a reproducir. En este último caso habría que distinguir entre el conformado de sustratos, capas y recubrimientos (colaje en cinta, electroforesis, inmersión, etc.) o piezas de geometría compleja, que a su vez podrían ser huecas (métodos de colaje) o macizas (colaje con presión, procesos de gelificación, y coagulación/floculación) [108].

Una de las técnicas de conformado coloidal más conocida y usada es la filtración coloidal o colaje en moldes permeables, conocida en terminología anglosajona como “slip casting”. Este método presenta importantes ventajas frente a otros métodos de conformado entre las que se pueden destacar que conduce a una mayor homogeneidad microestructural, permite obtener piezas de simetría compleja y forma casi definitiva (reduciendo el mecanizado), normalmente se realiza en agua (evitando el uso de disolventes orgánicos) y no requiere grandes

inversiones en equipamiento [108]. La figura 1.14 muestra un esquema del proceso de colaje en moldes permeables. El molde absorbe parte del líquido de la suspensión por capilaridad, de forma que se produce una capa de partículas cohesionada. Posteriormente, la eliminación del líquido remanente entre las partículas del compacto conformado produce la contracción de la pieza, permitiendo la extracción del molde [127].

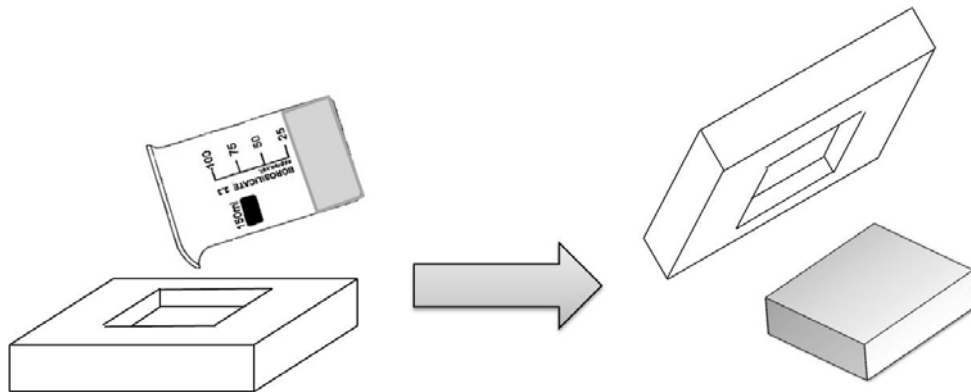


Figura 1.14. Esquema del proceso de colaje en moldes permeables

El uso de suspensiones concentradas (contenido en sólidos ≈ 40 % vol.) con valores de viscosidad bajos (≈ 100 - 600 mPa·s a 100 s⁻¹) conduce a piezas homogéneas y con valores de densidad en verde altos (≈ 50 - 60 %) [128-132], ya que hay un mejor desplazamiento de las partículas y un mejor empaquetamiento de las mismas [108, 109, 133].

1.3.2. SINTERIZACIÓN

El término sinterización hace referencia al proceso por el cual el compacto en verde obtenido durante la etapa de conformado es calentado a una temperatura adecuada para dar lugar a un material cerámico denso en el que aumenta el área de contacto entre granos y se elimina la porosidad. La temperatura a la cual tiene lugar el proceso de sinterización depende del material a sinterizar. Esta temperatura debe ser suficientemente elevada para favorecer los mecanismos de

transporte de masa. De esta manera, la porosidad interconectada (porosidad abierta) presente en el compacto en verde se hace discontinua llegando a desaparecer en algunos materiales, alcanzando la densidad teórica (caso ideal).

El proceso de sinterización puede tener lugar en estado sólido, en presencia de una fase líquida o mediante un proceso de sinterización reactiva, en la que se produce una reacción química durante el proceso de sinterización [134].

La sinterización en estado sólido se produce en tres etapas: en la primera etapa se forman los cuellos entre las partículas. Durante la segunda etapa se produce el acercamiento entre las partículas. En esta etapa se produce una mayor contracción, llegándose a alcanzar densidades del orden del 85-90 % de su valor teórico, siendo la porosidad abierta [135]. Finalmente, en la última etapa la porosidad remanente es cerrada, situándose los poros en los puntos triples hasta que desaparecen por el crecimiento de los mismos si el tratamiento térmico es suficientemente largo (caso ideal). En la práctica, suelen quedar poros aislados debido a un crecimiento de grano discontinuo.

En el caso la sinterización a través de una fase líquida, la coalescencia de los granos de la fase sólida mayoritaria es favorecida por la presencia de la fase líquida en la que el sólido tiene cierta solubilidad a la temperatura de sinterización. Para que se produzca una densificación completa es esencial que haya una considerable cantidad de líquido, una apreciable solubilidad del sólido en el líquido, y que toda la fase sólida esté mojada por la fase líquida.

La sinterización reactiva engloba los procesos de densificación y reacción, y se basa en la mezcla homogénea de dos o más compuestos incompatibles y en un posterior calentamiento a la temperatura adecuada para producir la densificación y la reacción [134, 136]. Es posible la aparición de una fase líquida transitoria durante el proceso de sinterización reactiva que mejore la densificación y/o la

reacción a temperaturas más bajas. En general, para la obtención de materiales densos, es preciso que la mayor parte del proceso de densificación tenga lugar a temperaturas más bajas que la reacción, ya que si la reacción se produce antes, es muy difícil la posterior eliminación de la porosidad remanente, pudiéndose generar un crecimiento de grano excesivo. El procesamiento puede mejorar el proceso de sinterización reactiva, favoreciendo la densificación antes que la reacción.

Como se ha discutido previamente en el apartado 1.1, la mayor parte de los métodos de síntesis de titanato de circonio se basan en la reacción en estado sólido de ZrO_2 y TiO_2 . La obtención de pequeñas piezas ha sido posible a partir de procesos de sinterización en estado sólido de los polvos obtenidos previamente. Hasta la fecha de inicio de este trabajo, y durante la realización del mismo, no se han publicado métodos de obtención de materiales de titanato de circonio mediante sinterización reactiva.

1.4. Consideraciones finales

De la discusión anterior se desprende que, a temperaturas superiores a 1200 °C, en el sistema binario ZrO_2 - TiO_2 existe un compuesto intermedio, de composición $ZrTiO_4$ y estructura cristalina ortorrómbica, que admite solución sólida de TiO_2 y de ZrO_2 . Distintos autores han estudiado experimentalmente y/o propuesto en tentativa rangos de solución sólida a diferentes temperaturas. En general, los datos publicados son complementarios y no existen contradicciones significativas entre ellos. A presión atmosférica, la composición de esta fase de alta temperatura se puede representar por la fórmula $(Zr_xTi_{1-x})_2O_4$, donde la fracción molar de Ti, (1-x), varía entre 0.42-0.58.

Si bien inicialmente se pensó que éste era el único compuesto intermedio, trabajos posteriores demostraron que por debajo de 1100 °C la fase estable tiene

también estructura ortorrómbica pero su composición puede describirse por la fórmula $ZrTi_2O_6$. Partiendo de la fase de alta temperatura, la transición entre estas dos fases tiene lugar a través de una fase ordenada, de composición $ZrTiO_4$ ss, que se forma por un ordenamiento gradual de los cationes que forman la red cristalina de la fase desordenada de alta temperatura. Este ordenamiento gradual da lugar a una reducción de la longitud del eje cristalográfico b. El grado de orden depende fuertemente de la velocidad de enfriamiento utilizada para la obtención del material, lo que ha dado lugar a una aparente discrepancia en los resultados de distintos autores. De hecho, no fue hasta el año 2005 cuando Troitzsch y Ellis publicaron el diagrama de la figura 1.6 en el cual la transición de fases propuestas explica los resultados de los autores anteriores.

En cuanto al sistema ternario ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 , únicamente se han publicado secciones isotermales a temperaturas entre 1000 y 1700 °C. La temperatura sobre la que ha trabajado un número mayor de autores es 1500 °C. Como muestra la figura 1.11, los resultados publicados son, en general, compatibles, con pequeñas diferencias en los límites de compatibilidad de las distintas regiones. La única discrepancia significativa se refiere a la región de compatibilidad bifásica entre c- ZrO_2 ss- $ZrTiO_4$ ss, propuesta por la mayoría de los autores, la cual es modificada por Feighery y col. en una región trifásica de coexistencia de c- ZrO_2 ss- $ZrTiO_4$ ss- $Y_2Ti_2O_7$ ss y una región bifásica de coexistencia de $ZrTiO_4$ ss- $Y_2Ti_2O_7$ ss. Lo que sí queda claro es que el titanato de circonio es compatible con ZrO_2 , por lo que se podrían proponer materiales compuestos ZrO_2 - $ZrTiO_4$ dentro del sistema ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 .

Todos los estudios sobre expansión térmica de materiales con la composición estequiométrica, $ZrTiO_4$, describen anisotropía cristalográfica. Sin embargo, el grado de anisotropía depende de la historia térmica de los materiales caracterizados. Este hecho se explica por la transición gradual orden-desorden entre las fases de baja y alta temperatura. Así, dependiendo de la temperatura de

tratamiento del material y de la velocidad de enfriamiento, las estructuras cristalinas obtenidas, con diferentes longitudes del eje b, presentarán diferentes grados de expansión térmica en este eje. De hecho, como se muestra en la tabla 1.1, los coeficientes de expansión térmica de los ejes a y c para diferentes materiales son similares mientras que se aprecian diferencias significativas en el eje b.

Dada la anisotropía de la expansión térmica cristalográfica de este compuesto, podría ser planteado como constituyente de componentes estructurales. En general, para asegurar la integridad estructural y la homogeneidad microestructural de una pieza cerámica, es preciso utilizar velocidades de enfriamiento desde la temperatura de fabricación relativamente bajas. A partir de los resultados de otros autores discutidos previamente, el uso de velocidades de enfriamiento compatibles con el procesamiento de piezas cerámicas tiene una importancia fundamental en el caso del titanato de circonio. La posibilidad real de uso de este compuesto como constituyente de materiales con aplicaciones estructurales exige, no sólo el conocimiento de las relaciones de equilibrio de fases, sino también, el control de los parámetros de procesamiento para obtener materiales con las propiedades deseadas. Además, es necesario conocer las propiedades mecánicas de este compuesto. Hasta la fecha de inicio de este trabajo no se han publicado propiedades mecánicas del titanato de circonio. Durante el desarrollo de esta tesis, Errandonea y col. [137] publicaron en 2010 el módulo de compresibilidad del titanato de circonio (144 ± 5 GPa), el cual fue determinado en polvo de $ZrTiO_4$ mediante difracción de rayos X a alta presión.

El procesamiento de piezas masivas es esencial para la fabricación de materiales con aplicaciones estructurales. Hasta la fecha, la mayoría de los trabajos de síntesis de titanato de circonio se basan en la obtención de pequeñas cantidades de polvo o de piezas pequeñas (discos de unos 12 mm de diámetro procesados

por prensado uniaxial [29]), no habiéndose descrito la fabricación de piezas masivas.

A la vista de lo discutido, el procesado de piezas masivas de materiales basados en titanato de circonio implicará la aplicación de técnicas de procesamiento coloidal. El ciclo térmico seleccionado va a condicionar la evolución de fases, siendo la velocidad de enfriamiento clave tanto en la obtención de piezas masivas como en la expansión térmica del titanato de circonio. Por último, la caracterización térmica y mecánica de los materiales masivos obtenidos, así como su relación con la microestructura de los mismos, es fundamental para evaluar el potencial del titanato de circonio en aplicaciones estructurales.

Capítulo 2

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DEL TRABAJO

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS DEL TRABAJO

En general, los materiales cerámicos estructurales están sometidos a condiciones extremas de tensión y/o temperatura que, además, pueden ser variables en el tiempo y en el espacio; las condiciones particulares dependen de la aplicación.

En muchos casos, las propiedades que optimizan la respuesta de los materiales bajo unas condiciones determinadas, no son las adecuadas para otras condiciones de trabajo. Por ejemplo, los materiales utilizados en barreras térmicas deben tener una conductividad térmica baja, lo cual actúa en detrimento de su resistencia a las variaciones de temperatura. Por otra parte, hay materiales que tienen propiedades excelentes para algunas aplicaciones y que, sin embargo, a alta temperatura presentan problemas de estabilidad termodinámica, como el titanato de aluminio (apartado 1.2), o estructural, como la cordierita (apartado 1.2).

En el momento de inicio de este trabajo no se conocían las propiedades del titanato de circonio de interés para aplicaciones estructurales. Sin embargo, la revisión realizada permitía deducir el posible interés estructural de materiales con titanato de circonio. En particular:

- De acuerdo con las relaciones de equilibrio de fases del sistema ZrO_2-TiO_2 (apartado 1.1.1), el titanato de circonio sería estable termodinámicamente a las temperaturas características de uso de los materiales cerámicos oxídicos ($\approx 25-1400$ °C) y, dado su alto punto de fusión (≈ 1800 °C) y su estructura cristalina de baja simetría (apartado 1.1.1), sería estable desde un punto de vista estructural.
- De acuerdo con las relaciones de equilibrio de fases del sistema ZrO_2-TiO_2 , el titanato de circonio sería compatible con el ZrO_2 (apartado 1.1.1). Además, de acuerdo con el sistema $ZrO_2-TiO_2-Y_2O_3$ (apartado 1.1.2), sería compatible con

c-ZrO₂ estabilizada con Y₂O₃, por lo que podría formar parte de materiales compuestos con circona, modificando alguna de sus propiedades.

- El titanato de circonio presenta anisotropía cristalográfica en el coeficiente de expansión térmica, por lo que podría dar lugar a materiales con coeficientes de expansión térmica y módulos de elasticidad extremadamente bajos, como el titanato de aluminio. Por otra parte, los materiales compuestos de titanato de circonio-circona podrían desarrollar tensiones residuales durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización debido a las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica cristalinos de estos dos compuestos.

Por lo tanto, **el objetivo general de la presente tesis ha sido evaluar el potencial del titanato de circonio para aplicaciones estructurales**, para lo cual era necesario por una parte, dilucidar las dudas existentes sobre las relaciones de equilibrio de fases de los sistemas ZrO₂-TiO₂ y ZrO₂-TiO₂-Y₂O₃ y, por otra, determinar las propiedades térmicas y mecánicas básicas de materiales con titanato de circonio.

La caracterización térmica y mecánica requiere el uso de piezas de dimensiones relativamente grandes, obtenidas por procesamiento cerámico el cual, en general, implica un tratamiento térmico a alta temperatura seguido por el enfriamiento de las piezas. Cuando se trata de fabricar materiales reales, las velocidades de calentamiento y enfriamiento y los tiempos de estancia a alta temperatura están limitados. En particular, los enfriamientos han de ser relativamente lentos y los tiempos de tratamiento a alta temperatura no suelen sobrepasar algunas horas. Estas limitaciones podrían afectar tanto a la estructura cristalina del titanato de circonio obtenido como al tamaño de grano de los materiales, y con ello, a sus propiedades. En el momento de inicio de este trabajo no se habían estudiado técnicas de procesamiento de materiales masivos de titanato de circonio.

Por lo tanto, para la consecución del objetivo general de la tesis, se propusieron los siguientes objetivos concretos:

1. Procesamiento y caracterización microestructural de piezas masivas de materiales monofásicos de $ZrTiO_4$ y de materiales compuestos de $ZrTiO_4$ y ZrO_2 .

1.1.- Procesamiento coloidal de compactos en verde.

1.2.- El estudio de la evolución de fases y de la microestructura de los materiales en función del tratamiento térmico.

En principio se propuso la sinterización reactiva de compactos en verde de mezclas de circonita y titania como método más adecuado para la obtención de los materiales (apartados 4.2 y 5.2). En una segunda etapa, se propuso la sinterización convencional para obtener los materiales monofásicos, debido a las limitaciones encontradas para la sinterización reactiva de estos materiales (apartado 4.4).

2. Determinación de propiedades térmicas y mecánicas de los materiales.

Se han considerado las propiedades básicas de los materiales estructurales. Como propiedades térmicas se han evaluado el coeficiente de expansión térmica y la conductividad térmica. Como propiedades mecánicas se han evaluado tanto las propiedades que determinan la respuesta de los materiales a las deformaciones, dureza y módulo de elasticidad, como las que evalúan su comportamiento en fractura, tenacidad y tensión de fractura.

3. Establecimiento de la relación microestructura-propiedades de los materiales obtenidos y evaluación de su potencial para aplicaciones estructurales.

Se han comparado las propiedades obtenidas con las de otros materiales cerámicos oxídicos: mullita, cordierita y circonita cúbica. En particular, se ha evaluado el potencial de los materiales como componentes de barreras térmicas y para aplicaciones que conlleven variaciones espaciales o temporales de temperatura. Esta última evaluación se ha realizado utilizando los parámetros de resistencia al choque térmico derivados de la teoría unificada de Hasselman.

Capítulo 3

MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3. MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen los métodos y técnicas experimentales utilizadas en esta tesis doctoral para caracterizar los polvos de partida, las suspensiones preparadas a partir de ellos y su optimización reológica, el conformado de los compactos en verde y, finalmente, la caracterización microestructural, térmica y mecánica de los materiales procesados.

3.1. Procesamiento de materiales

A continuación se describen los materiales de partida y las técnicas empleadas para su caracterización y procesado

3.1.1. Materias primas

Las materias primas usadas son polvos comerciales submicrónicos de alta pureza: circonita sin aditivos estabilizadores (m-ZrO₂) (TZ-0, Tosoh, Japón), circonita tetragonal policristalina (t-ZrO₂) parcialmente estabilizada con 3 % mol de Y₂O₃ (Y-TZP) (TZ3YS, Tosoh, Japón) y anatasa-TiO₂ (808, Merck, Alemania). La composición química de los polvos de partida proporcionada por los distintos fabricantes está recogida en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición química de las materias primas usadas. Datos proporcionados por los distintos fabricantes.

	m-ZrO₂ (TZ-0, Tosoh)	Y-TZP (TZ3YS, Tosoh)	a-TiO₂ (808, Merck)
Superficie específica, m ² /g	14	7	9
Tamaño de partícula, μm	0.3	0.4	0.3
Compuesto	% peso	% peso	% peso
ZrO ₂	> 99.9	95.00	-
TiO ₂	-	-	> 99.9
Y ₂ O ₃	-	4.98	-
Al ₂ O ₃	0.005	0.005	0.018
SiO ₂	0.002	0.002	0.03
Na ₂ O	0.014	0.003	0.04
Fe ₂ O ₃	0.002	0.004	0.002

La determinación del tamaño medio de partícula de los polvos submicrónicos se realizó con un analizador láser (Mastersizer, Malvern, Reino Unido) basado en la teoría de dispersión de luz láser de bajo ángulo (low angle laser light scattering, LALLS). La fuente de luz es un láser de He-Ne ($\lambda = 632.8$ nm). Para partículas submicrónicas se considera la teoría de Mie, que describe la dispersión de la luz para esferas ópticamente homogéneas, siendo necesario conocer el índice de refracción del material estudiado a la longitud de onda de la fuente del láser (2.15 y 1.89 para ZrO₂ y TiO₂, respectivamente). La muestra fue previamente dispersada en agua destilada y homogeneizada con un defloculante (Dolapix CE-64, Zschimmer-Schwarz, Alemania) en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos. Seguidamente, se introdujo en la unidad de dispersión del equipo y fue impulsada a la célula de medida, manteniendo la agitación.

Las fases cristalinas presentes en los polvos de partida se determinaron mediante difracción de rayos X (D8 Advance, Bruker, Alemania). La fuente de radiación usada es de la casa Siemens modelo XFL Cu 2K. Se trabajó con la radiación $K\alpha$ del cobre caracterizada por las líneas $K\alpha_1$ ($\lambda = 1.54051$ Å) y $K\alpha_2$ ($\lambda = 1.54431$ Å), filtro de níquel y un detector de centelleo. Las condiciones usadas para

registrar los difractogramas fueron las siguientes: voltaje de 40 kV, intensidad de 30 mA, intervalo entre pasos de 0.05° y un tiempo de medida en cada paso de 6 segundos entre los valores de 2θ de 20° y 65° en la modalidad de registro continuo.

Los difractogramas obtenidos fueron analizados utilizando los archivos de difracción de polvos (PDF en terminología anglosajona) facilitados por el Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD en terminología anglosajona): 00-021-1272 (anatasa- TiO_2), 00-021-1276 (rutilo- TiO_2), 00-037-1484 (m- ZrO_2) y 01-083-0113 ($\text{Zr}_{0.963}\text{Y}_{0.037}\text{O}_{1.982}$).

3.1.2. Preparación de suspensiones

Uno de los objetivos descritos en el capítulo 2 es el procesamiento coloidal de materiales monofásicos y compuestos de ZrTiO_4 . El procesamiento coloidal requiere el uso de suspensiones acuosas concentradas ($\approx 30\text{-}50\%$ volumen sólidos) [114]. En general, cuanto mayor sea el contenido de sólidos en dichas suspensiones, mayor será la densidad de los compactos en verde conformados.

El potencial zeta y la viscosidad son dos indicadores de la estabilidad de las suspensiones. En primer lugar se ha realizado la determinación de potencial zeta de los polvos de partida en suspensiones acuosas diluidas. Estas medidas se han utilizado como medida orientativa de la estabilidad del polvo para diferentes condiciones de pH y diferentes concentraciones de defloculante, ya que esta técnica no cuantifica las posibles interacciones entre las partículas en suspensiones concentradas. En general, se considera que una suspensión es estable cuando el valor absoluto de potencial zeta es superior a 20 mV [113]. En el caso de la viscosidad de suspensiones concentradas, se consideran valores óptimos de viscosidad para suspensiones de alúmina y circonita, medida a una velocidad de cizalla de 100 s^{-1} , $\approx 100\text{-}600\text{ mPa}\cdot\text{s}$ [128-132].

Potencial zeta

Para la medida de potencial zeta se prepararon suspensiones con un contenido en sólidos de 0.01 % en peso de todos los polvos de partida en una disolución de 10^{-2} M de KCl, usado como electrolito inerte para controlar la fuerza iónica durante la realización de la medida. Estas suspensiones se ajustaron a distintas condiciones de pH mediante la adición de hidróxido de tetrametilamonio ($((\text{CH}_3)_4\text{NOH})$) y ácido clorhídrico (HCl) con agitación mecánica. Se dejaron estabilizar 24 h en una mesa vibratoria (Ikalabortechnik, KS2550basic, Alemania). Pasado este tiempo se volvió a medir el valor de pH, inmediatamente antes de efectuar las medidas de potencial zeta.

También se ha determinado el potencial zeta en función de la concentración de defloculante (Dolapix CE64, Zschimmer-Schwarz, Alemania). Para ello se prepararon suspensiones con un contenido en sólidos de 0.01 % en peso con concentraciones de defloculante comprendidas entre 0 y 1 % en peso con respecto al contenido de polvo.

Para la determinación del potencial zeta de los polvos de partida se usó un analizador (Zeta-meter 3.0+, Zeta-meter, EE.UU.) basado en la determinación de la movilidad electroforética de las partículas por medida directa del tiempo de paso de dichas partículas entre dos electrodos. Además, se usó también un equipo (Zetasizer Nano ZS, Malvern, Reino Unido) que combina la técnica de electroforesis y la velocimetría de efecto Doppler, llamada electroforesis láser Doppler.

A partir de la medida de la movilidad electroforética, ambos equipos calculan el potencial zeta a partir de la aproximación de Smoluchowski para la ecuación de Henry (Ec. 3.1):

$$\zeta = \frac{\eta \cdot v_e}{\varepsilon} \quad (3.1)$$

Donde ζ es el potencial zeta, v_e es la movilidad electroforética determinada experimentalmente, η es la viscosidad del líquido y ε es su constante dieléctrica.

Caracterización reológica

En primer lugar se procedió a la preparación de suspensiones acuosas concentradas individuales de m-ZrO₂ (Z), Y-TZP (Z(Y)) y TiO₂ (T) con un contenido en sólidos de 45 % en volumen para Z(Y) y T (≈ 83 y ≈ 76 % en peso, respectivamente) y de 40 % en volumen para Z (≈ 80 % en peso). Las tres se prepararon con un contenido en peso de 0.8 % de dispersante (Dolapix CE64). Se molieron durante 24h usando un molino de bolas de alúmina. Tras este periodo de tiempo se realizó la caracterización reológica de dichas suspensiones.

A partir de las suspensiones Z, Z(Y) y T se prepararon las suspensiones mezcla Z+T (relación molar Z/T 50/50), Z(Y)T70 (relación molar Z(Y)/T 70/30) y Z(Y)T50 (relación molar Z(Y)/T 50/50), las cuales se molieron durante una hora más para garantizar la homogeneidad de las mismas. Posteriormente se realizó la caracterización reológica de dichas suspensiones.

La caracterización reológica de todas las suspensiones estudiadas se realizó en un reómetro (RS50, Thermo Haake, Alemania) con un sensor de doble cono-placa (de 60 mm de diámetro y 2° de ángulo de cono) con capacidad para un volumen de muestra de aproximadamente 5 ml. Se realizaron medidas usando dos modos de operación:

- Modo de velocidad controlada (Controlled Rate, CR). En este modo se impone un gradiente de velocidad de cizalla a la suspensión y se mide el esfuerzo producido. Se consideró un ciclo en el que aumenta la velocidad de cizalla de 0 a 1000 s^{-1} en 5 minutos, se mantiene ésta en 1000 s^{-1} durante 2 minutos y se vuelve a reducir a 0 s^{-1} en 5 minutos. A partir de estas medidas se calculó la viscosidad a una velocidad de cizalla determinada haciendo el cociente entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla. Además se calculó la tixotropía como el área encerrada entre las curvas de subida y bajada que forman la curva de flujo.
- Modo de esfuerzo controlado (Controlled Stress, CS). Se impone un gradiente de esfuerzo a la suspensión y se mide la deformación o velocidad de cizalla. Este modo se usó para obtener el punto de flujo en la zona de baja deformación [138]. Se usó un valor de esfuerzo máximo de 5 Pa.

Para todas las medidas se fijó la temperatura en $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Se realizaron un mínimo de tres medidas de cada suspensión. Para la viscosidad y la tixotropía se da el valor medio de los valores determinados y la desviación estándar como error.

3.1.3. Conformado de compactos en verde

Los compactos en verde Z(Y)T50, Z(Y)T70 y Z+T se obtuvieron por filtración coloidal, también llamada colaje, de las suspensiones en bloques de escayola fabricados con escayola comercial (Tipo Álamo 70, Hebor S. A., España) con una relación agua/escayola de 70/100. Esta relación agua/escayola ha sido descrita en la bibliografía como la más idónea para el colaje de suspensiones de óxidos cerámicos, ya que presenta un compromiso aceptable entre velocidad de colaje, porosidad, capacidad de absorción de agua y resistencia mecánica [139]. Los moldes usados para conformar las piezas consistían en cercos cuadrados fabricados en cloruro de polivinilo (PVC, Sipem, España) de $75 \times 75 \times 15 \text{ mm}^3$

abiertos por su base superior e inferior, de manera que al apoyarse sobre el molde permeable de escayola permitían una filtración unidireccional.

Las suspensiones, una vez estabilizadas, se vertieron sobre los moldes procurando no originar burbujas durante el llenado. Tras un período de 48 horas los compactos estaban secos y habían alcanzado una resistencia mecánica que permitía su manipulación, por lo que se procedió a la extracción del molde. De esta manera se prepararon los compactos en verde Z+T, Z(Y)T70 y Z(Y)T50. Las dimensiones de los compactos obtenidos fueron $\approx 75 \times 75 \times 10 \text{ mm}^3$.

Con el fin de evitar la presencia de defectos producidos por la erosión de los polvos cerámicos sobre el molde, cada bloque de escayola se utilizó para el colado de aproximadamente 15 piezas como máximo.

Por otra parte, se prepararon compactos en verde ZT por prensado isostático a 200 MPa a partir de polvo de ZrTiO_4 obtenido por sinterización reactiva de los compactos Z+T y tras un proceso de molienda de atrición durante 4h. El polvo se introdujo en un molde de látex (Silkolatex, Willy Rüsç AG, Alemania) el cual se selló y se metió en la cámara de la prensa (NFE, Bélgica) que contenía una mezcla de agua y de aceite como fluido hidráulico. Las dimensiones de los compactos obtenidos fueron $\approx 85 \times 30 \times 7 \text{ mm}^3$.

Una vez obtenidos los compactos en verde, se determinó su densidad en verde mediante el método de Arquímedes usando mercurio como fluido para la inmersión de las muestras. El mercurio, debido a su elevada tensión superficial, recubre la pieza sin penetrar en los poros.

La determinación de la densidad se realizó usando probetas de los compactos en verde de $\approx 10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$. Se utilizó un dispositivo acoplado a una balanza de precisión (PE 300, Mettler, Suiza) para medir el empuje que experimentan los

compactos sumergidos en el mercurio. Para el cálculo de la densidad se utilizó la siguiente ecuación (Ec. 3.2):

$$\rho = \left(\frac{P_m}{E + P_m} \right) \cdot \rho_{Hg} \quad (3.2)$$

Donde ρ es la densidad aparente del material, P_m es el peso de la muestra, E es el empuje de la muestra sumergida en el mercurio y ρ_{Hg} es la densidad del mercurio a la temperatura de medida.

Las densidades relativas fueron calculadas usando los siguiente valores de densidad teórica: 5.12 g/cm³ para ZrTiO₄ (PDF 01-074-1504), 3.89 g/cm³ para anatasa-TiO₂ (PDF 00-021-1272), 5.82 g/cm³ para m-ZrO₂ (PDF 00-037-1484) (m-ZrO₂) y 6.08 g/cm³ para Y-TZP (PDF 01-083-0113). Para calcular la densidad teórica de los compuestos se utilizó la ley de las mezclas y el porcentaje en volumen de cada fase. Se realizaron tres determinaciones por cada compacto en verde. Se da el valor medio de los valores determinados y la desviación estándar como error.

3.2. Ensayos dinámicos de sinterización

Para determinar el tratamiento térmico óptimo en la fabricación de los materiales, se realizaron ensayos dinámicos de sinterización mediante análisis térmico diferencial (ATD), termogravimétrico (ATG), dilatometría diferencial y tratamientos térmicos hasta temperaturas intermedias seguidos de enfriamientos bruscos hasta temperatura ambiente.

Se utilizó un analizador ATD-TG (STA 409, Netzsch, Alemania) que incorpora un controlador de temperatura (TASC 414/2, Netzsch, Alemania) para el horno. En este equipo se realizó de manera simultánea el análisis térmico diferencial y termogravimétrico. El material de referencia utilizado fue α -Al₂O₃ calcinada. La

temperatura máxima de trabajo fue de 1500 °C y se emplearon velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. Para el análisis se usaron probetas de compactos en verde con unas dimensiones aproximadas de 5 x 5 x 5 mm³. La precisión de la microbalanza usada en el análisis termogravimétrico es de 0.05 mg.

Las dilatométrías se realizaron en un dilatómetro (DI-24, Adamel-Lhomargy, Francia) con soporte y palpador de alúmina (temperatura máxima de trabajo 1700 °C) recubierto con platino. La contracción y la dilatación se registraron mediante un captador lineal de desplazamiento inductivo (LVDT). Las medidas se llevaron a cabo usando probetas de compactos en verde con unas dimensiones aproximadas de 5 x 5 x 5 mm³, empleando velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. La corrección de las medidas se realizó mediante un calibrado utilizando una pieza normalizada de platino, con una expansión térmica conocida y lineal, para determinar la expansión térmica del soporte.

Con objeto de identificar los diferentes procesos que tenían lugar durante el proceso de sinterización, se realizaron tratamientos térmicos a distintas temperaturas seguidos de enfriamientos bruscos hasta temperatura ambiente. Las temperaturas desde las que se realizaron dichos enfriamientos bruscos se seleccionaron en base a los resultados obtenidos en el análisis térmico diferencial, termogravimétrico y dilatométrico de cada material.

Los enfriamientos bruscos se realizaron en un horno vertical de tipo ascensor (Termiber, España) con elementos calefactores de disiliciuro de molibdeno (MoSi₂), cuya temperatura de trabajo óptima no debe exceder de 1650 °C. Este horno está equipado con un controlador digital (Eurotherm, Reino Unido) que permite programar diferentes ciclos de tratamientos térmicos y controla la temperatura de la cámara del horno manteniendo ésta, una vez prefijada, en un intervalo de 1 °C. El horno dispone de dos accesos a la cámara, un elevador

situado en la parte inferior y un tapón de fibra refractaria en la parte superior. La velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min para todos los materiales.

Una vez alcanzada la temperatura seleccionada desde la que realizar el enfriamiento brusco, la muestra se sacó del horno a través del elevador y se sometió a una corriente de aire ($T \approx 25$ °C) con un dispositivo eléctrico. Este método de enfriamiento, tradicionalmente usado para el estudio de diagramas de equilibrio de fases, asegura un tiempo de enfriamiento desde la temperatura inicial hasta $T \approx 800$ °C inferior a 1 min para muestras pequeñas ($\approx 5 \times 5 \times 5$ mm³).

El análisis de las fases presentes en las muestras enfriadas bruscamente se realizó por difracción de rayos X (DRX) usando un difractómetro D8 Advance (Bruker, Alemania) usando las condiciones descritas en el apartado 3.1.1. La identificación se realizó usando los patrones PDF: 00-034-0415 (ZrTiO₄), 00-021-1272 (anatasa-TiO₂), 00-021-1276 (rutilo-TiO₂), 00-037-1484 (m-ZrO₂) y 01-083-0113 (Zr_{0.963}Y_{0.037}O_{1.982}). Para la fase c-ZrO₂ se utilizaron los datos publicados por Feighery y col. (Zr_{0.62}Y_{0.20}Ti_{0.18}O_{1.90}) [46].

3.3. Caracterización microestructural de los materiales sinterizados

Una vez establecido el tipo de procesamiento y el ciclo óptimo de sinterización para cada material, se procedió a la sinterización de piezas grandes de los materiales.

Los materiales se sinterizaron en un horno de cámara (Termiber, España) cuya temperatura de trabajo óptima no debe de exceder de 1650 °C. La cámara tiene unas dimensiones de 30 x 15 x 20 cm³, con 6 elementos calefactores de disiliciuro de molibdeno en las paredes laterales. Posee un termopar situado en la pared posterior. El horno posee un controlador de temperatura (Eurotherm, Reino

Unido) que permite programar diferentes ciclos de tratamientos térmicos y controla la temperatura de la cámara del horno manteniendo ésta, una vez prefijada, en un intervalo de 1 °C.

La temperatura seleccionada para fabricar todos los materiales fue 1500 °C. También se probó como temperatura final 1550 °C, pero fue descartada por la formación de fase líquida. El tiempo de permanencia a 1500 °C dependió del material a procesar. Así los compactos en verde Z(Y)T50 y Z(Y)T70 fueron tratados durante 2 horas. Los compactos ZT fueron tratados durante 4, 8, 12 y 16 horas. De ahí su nomenclatura final: ZT4, ZT8, ZT12 y ZT16. Además, probetas del compacto en verde Z(Y)T50 fueron tratadas a 1500 °C durante 30 h para estudiar la evolución de fases a esa temperatura. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento fueron las mismas para todos los materiales. La de calentamiento fue de 5 °C/min, y la de enfriamiento fue de 5 °C/min hasta 1100 °C y a partir de esa temperatura 2 °C/min. Este cambio en la velocidad de enfriamiento se hizo para evitar la generación de tensiones debido a gradientes de temperatura entre la superficie y el interior de las piezas debido a las grandes dimensiones de las mismas, $\approx 60 \times 60 \times 5 \text{ mm}^3$ para Z(Y)T70 y Z(Y)T50 y $\approx 70 \times 25 \times 6 \text{ mm}^3$ para ZT4, ZT8, ZT12 y ZT16.

La figura 3.1 muestra la evolución de las dimensiones de un compacto en verde del material Z(Y)T50 cuando es tratado a 1500 °C-2 h.

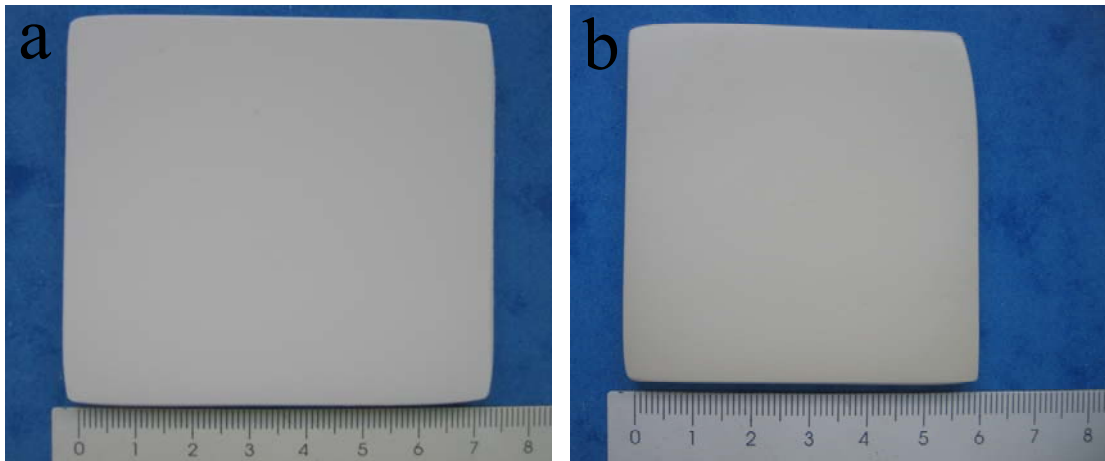


Figura 3.1. Fotografía de un compacto de composición Z(Y)T50 en verde (a) y sinterizado a 1500 °C-2 h (b).

Con objeto de determinar distintas propiedades en los materiales sinterizados, fue necesario mecanizar probetas a partir de las piezas masivas sinterizadas de cada material. En función de la propiedad a determinar, las dimensiones de las probetas fueron diferentes. Para ello se utilizó un equipo de corte (Isomet 4000, Buehler, EE.UU.) con un disco diamantado (Isocut, Buehler, EE.UU.) de 125 mm de diámetro y un grosor de 0.3 mm. Una vez obtenidas las probetas, se rectificaron las superficies de las mismas para conseguir caras planoparalelas usando una rectificadora (RS50/25, GER, Alemania) con una muela diamantada de 250 mm de diámetro y 25 mm de espesor.

Para los ensayos de tensión de fractura, se biselaron los cantos de las probetas con papel de carburo de silicio.

3.3.1. Densidad y porosidad

La determinación de la densidad y de la porosidad abierta de los materiales sinterizados se realizó en probetas rectificadas de 4 x 3 x 50 mm³ de acuerdo con la norma EN 1389:2003. Se utilizaron un mínimo de tres probetas por cada

material. Se da el valor medio de las determinaciones realizadas y la desviación estándar como error.

Con objeto de contar con valores de la densidad comparativos para los diferentes materiales, los valores relativos fueron calculados utilizando los valores de densidad teórica calculados para las fases que constituyen los materiales a partir de los resultados obtenidos a partir del análisis Rietveld de los difractogramas de rayos X: 5.12 g/cm³ para ZrTiO₄ en los materiales ZT, 5.20 y 5.57 g/cm³ para ZrTiO₄ y c-ZrO₂, respectivamente, en el material Z(Y)T50, y 5.12, 5.52, 5.67 y 6.16 g/cm³ para ZrTiO₄, c-ZrO₂, t-ZrO₂ y m-ZrO₂, respectivamente, para el material Z(Y)T70.

3.3.2. Identificación y análisis cuantitativo de las fases cristalinas

La identificación y el análisis cuantitativo de las fases cristalinas se realizaron en piezas de $\approx 1 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$ mediante difracción de rayos X.

La identificación de fases (análisis cualitativo) se realizó usando un difractómetro D8 Advance (Bruker, Alemania) y las mismas condiciones descritas en el apartado 3.1.1. Los patrones PDF usados son los mismos que los descritos previamente en el apartado 3.2.

Para la realización del análisis cuantitativo de las fases presentes en los materiales compuestos, se realizó una colaboración con el grupo de investigación del Prof. García Aranda del Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Málaga. Dicho análisis se realizó analizando difractogramas de rayos X a través de la metodología Rietveld [140] usando el programa GSAS [141]. Además, se realizó la determinación de los parámetros cristalinos de las fases presentes y se estudió el efecto que tiene la velocidad de enfriamiento en los parámetros de red de ZrTiO₄. Para ello se prepararon

materiales monofásicos ZT12 con el mismo ciclo térmico pero variando la velocidad de enfriamiento entre 1200-1100 °C, que es el rango de temperaturas donde algunos autores han publicado diferencias en los parámetros de red [35, 51]. Así, la diferencia de enfriamiento reside fundamentalmente en el tiempo empleado para disminuir la temperatura entre 1200-1100 °C. Un material fue enfriado bruscamente desde 1500 °C hasta temperatura ambiente (ZT-eb), no pudiendo ser cuantificado el tiempo de permanencia entre 1200-1100 °C. Otro material fue enfriado a 5 °C/min hasta 1100 °C y a partir de esa temperatura a 2 °C/min, siguiendo el ciclo normal descrito en el apartado 3.3 (ZT-5), por lo que permaneció ≈ 20 minutos entre 1200-1100 °C. El tercer material fue enfriado a 5 °C/min hasta 1200 °C, entre 1200-1100 °C fue enfriado a 0.1 °C/min y a partir de 1100 °C a 2 °C/min (ZT-el), permaneciendo ≈ 1000 minutos entre 1200-1100 °C.

Los difractogramas usados para el análisis Rietveld fueron registrados con un difractómetro X'Pert PRO MPD (PANalytical, EE.UU.) trabajando con una geometría en reflexión ($\theta/2\theta$) y usando un detector X'Celerator RTMS (Real Time Multiple Strip en terminología anglosajona) con una lente activa de 2.122°. El portamuestras permite un control micrométrico del alineamiento de las muestras. Los espectros se registraron para ángulos de difracción 2θ comprendidos entre 20 y 100°. Se utilizó un intervalo entre pasos de 0.0167°, un voltaje de 45 kV y una intensidad de 40 mA. El tiempo total de registro fue aproximadamente de 4 horas (3 segundos por paso). Para la fase ZrTiO_4 se usó la ficha ICSD-69619, para la fase $c\text{-ZrO}_2$ se usó la ficha ICSD-75316 que describe una fase cúbica de composición cercana a $\text{Y}_{0.18}\text{Ti}_{0.22}\text{Zr}_{0.60}\text{O}_{1.91}$ [142], para la fase $t\text{-ZrO}_2$ se usó la ficha ICSD-66788 que describe una fase tetragonal de composición cercana a $\text{Y}_{0.05}\text{Ti}_{0.30}\text{Zr}_{0.65}\text{O}_{1.975}$ [143], y para la fase $m\text{-ZrO}_2$ se usó la ficha ICSD-89426 que describe una fase monoclinica de composición cercana a ZrO_2 [144].

3.3.3. Distribución y tamaño de fases

A partir de las piezas sinterizadas se cortaron muestras con un tamaño de $\approx 5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ siguiendo la metodología descrita en el punto 3.3. Las muestras cortadas se embutieron en una resina (Epofix-EPOES, Struers, Dinamarca) que fragua a temperatura ambiente al ser mezclada con un endurecedor (Epofix-EPOAR, Struers, Dinamarca) sin sufrir apenas contracción y adquiriendo una dureza adecuada para el proceso de pulido. Las muestras se sitúan en el centro de moldes de 25 mm de diámetro, que se llenan de la mezcla resina-endurecedor (relación $\approx 8/1$) y se someten a vacío para facilitar la penetración de la mezcla en la porosidad abierta y así evitar el posible arranque del material durante el pulido.

El pulido de los materiales se llevó a cabo en una pulidora automática (Phoenix 4000, Buehler, EE.UU.). Debido a la dificultad de pulido de los materiales con microgrietas y altas tensiones residuales a nivel de la microestructura [145] se ha seguido el método de desbaste y pulido propuesto por la casa Buehler, y optimizado en el Instituto de Cerámica y Vidrio, que consta de las siguientes etapas:

- Desbastado grueso usando sucesivamente discos con un tamaño de diamante de 40 y 20 μm , seguido de un desbastado fino con papel de carburo de silicio P1200, P2500 y P4000 sucesivamente. Se utilizó una velocidad de rotación de la pulidora de 200 rpm y se ejerció una fuerza de $\approx 25 \text{ N}$ sobre las muestras. Se usó agua como refrigerante.
- El pulido se realizó usando sucesivamente suspensiones de diamante de 6 y 3 μm sobre paños de nailon lubricados con una mezcla comercial de alcohol y aceite (DP-lubricant blue, Struers, Dinamarca). Se utilizó una velocidad de rotación de 150 rpm y se aplicó una fuerza de $\approx 5 \text{ N}$ sobre las muestras.

Los tiempos de permanencia en cada etapa variaron según las características de cada material, por lo que las muestras se mantuvieron en cada una de las etapas hasta observar en el microscopio óptico (H-P1, Carl-Zeiss, Alemania) un aspecto superficial constante, es decir que las muestras no mejoraban incrementando el tiempo de permanencia.

El microscopio óptico incorpora una cámara (Axiocam MRc5, Carl-Zeiss, Alemania) para tomar micrografías de las muestras. Mediante la microscopía óptica se ha realizado la observación cualitativa y cuantitativa de las huellas producidas en los ensayos de indentación (apartado 3.4.2). La precisión de la medida de longitudes es de $\pm 3 \mu\text{m}$. También se ha medido la longitud y el radio del fondo de las entallas realizadas en las probetas para los ensayos de fractura controlada (apartado 3.4.5).

La microestructura de las superficies de fractura y de las superficies pulidas y atacadas térmicamente a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ -1 min (velocidad de calentamiento y enfriamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) fue caracterizada usando dos microscopios electrónicos de barrido en función de los requerimientos de las muestras.

- Microscopio electrónico de barrido (TM-1000 Tabletop, Hitachi, Japón). Este microscopio puede trabajar con una resolución máxima de 10000 aumentos. Tiene la ventaja de poder trabajar con muestras metalizadas y sin metalizar. Se utilizó para observar la microestructura general de los materiales con tamaño de grano superior a $1 \mu\text{m}$.
- Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo con análisis de dispersión de energías (Hitachi S-4700 type I, Japón). Este microscopio se usó para estudiar muestras que requerían mayor resolución y análisis químico por dispersión de energías de rayos X (EDX en terminología anglosajona). En este caso las muestras usadas fueron sometidas a un proceso de metalización,

recubriéndolas con una capa conductora ($< 100 \text{ \AA}$) de oro o grafito mediante la evaporación y deposición en vacío (SC500, Emscope, Reino Unido).

La determinación del tamaño medio de grano, d , se llevó a cabo mediante el método de intersección lineal haciendo uso de la corrección de Fullman [146, 147]: $d_{\text{vol}} = 1.5 \cdot d_{\text{plano}}$. Se han utilizado micrografías con una magnificación de 3000 aumentos, lo que equivale a un área aproximada de $4000 \mu\text{m}^2$. Se han utilizado un mínimo de 10 micrografías para cada material, lo que equivale a un mínimo de 150 granos.

Debido a la presencia de una tercera fase minoritaria no identificable por difracción de rayos X en el material Z(Y)T50, se realizó una colaboración con la Dra. Sanjuán del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón que consistió en analizar por microespectroscopía Raman muestras del material Z(Y)T50 sinterizado a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ -2 h y a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ -30 h. Los espectros Raman se registraron usando un espectrómetro (Dilor XY, Dilor, Francia) en configuración de backscattering a temperatura ambiente con un detector CCD (Charge-Coupled Device en terminología anglosajona) enfriado con nitrógeno líquido y un microscopio (BH2, Olympus, Japón). Para mejorar la resolución espacial se insertó un diafragma confocal en el recorrido del láser. Con esta configuración la resolución espacial era de $\approx 1 \mu\text{m}$. Como fuente de excitación se utilizó la línea 514.5 nm de un láser de Ar^+ (Innova 305C, Coherent, EE.UU.).

3.4. Propiedades térmicas y mecánicas

Se han determinado las propiedades de interés estructural, en particular, las involucradas en los factores de mérito derivados de la teoría unificada de Hasselman (apartado 1.2).

3.4.1. Caracterización elástica a temperatura ambiente y alta temperatura mediante la técnica de excitación por impulso.

La caracterización elástica a temperatura ambiente y a alta temperatura mediante la técnica de excitación por impulso (RFDA-HT1750, IMCE, Bélgica) de todos los materiales se realizó durante una estancia en el Belgian Ceramic Research Centre de Mons (Bélgica) bajo la dirección del Dr. Cambier y del Ing. Erauw.

La caracterización elástica consistió en determinar el módulo de elasticidad (E) a temperatura ambiente y a alta temperatura, y el módulo de cizalla (G) y el coeficiente de Poisson (ν) a temperatura ambiente de todos los materiales (ZT4, ZT8, ZT12, ZT16, Z(Y)T70 y Z(Y)T50). Las dimensiones de las probetas usadas fueron $3 \times 4 \times 50 \text{ mm}^3$.

El módulo de elasticidad dinámico a temperatura ambiente y a alta temperatura, así como el módulo de cizalla a temperatura ambiente, se determinaron a partir de la frecuencia propia de vibración de las probetas sometidas a flexión y torsión, respectivamente, según la norma EN 843-2:2004. Se realizaron 10 determinaciones para cada probeta y un mínimo de 5 probetas por cada material. Se da el valor medio de todas las medidas y la desviación estándar como error.

El tratamiento térmico usado para la determinación del módulo de elasticidad dinámico a alta temperatura consistió en tratar las probetas a 1400 °C con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. Se realizaron etapas isothermas de 30 minutos de duración durante el calentamiento y el enfriamiento a 500, 1000, 1200 y 1400 °C. La frecuencia de vibración de las probetas sometidas a flexión se midió cada 5 minutos, por lo que en las etapas isothermas se realizaron 6 medidas en cada probeta. Se da el valor medio de todas las medidas y la desviación estándar como error.

El coeficiente de Poisson (ν) se calculó a partir de los valores de módulo de elasticidad (E) y módulo de cizalla (G) determinados a temperatura ambiente usando la ecuación 3.3.

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (3.3)$$

3.4.2. Ensayos de indentación instrumentada: módulo de elasticidad y dureza

La indentación instrumentada es una técnica que permite el registro de la curva carga-profundidad de penetración del indentador durante un ciclo completo de carga y descarga sobre la superficie de una probeta. A partir de la deformación de la muestra que se produce al comienzo de la descarga, predominantemente elástica, es posible determinar el módulo de elasticidad del material [148-150]. Se ha utilizado un microindentador electromecánico (Microtest, España) especialmente desarrollado, calibrado y puesto a punto en el Instituto de Cerámica y Vidrio [148]. El equipo consta de una mesa X-Y ($5 \times 5 \text{ cm}^2$) para el posicionamiento de las muestras. La punta de diamante es una pirámide Vickers con un ángulo de 136° , fijada en la columna de carga, que a su vez, está situada en la parte central del marco de carga, junto con la célula de carga. La penetración de la punta en el material se determina mediante un sensor capacitivo colocado en la columna de carga inmediatamente por encima de la punta. Este condensador toma como posición de referencia la superficie de la muestra y permite la detección de cambios en el desplazamiento relativo de hasta $0.01 \mu\text{m}$.

El calibrado del equipo se realizó con un patrón de acero (727 HV1-MPA 37519.74, Leco, EE.UU.).

Los ensayos de indentación se realizaron sobre probetas de $\approx 4 \times 6 \text{ mm}^2$ y una altura de $\approx 4 \text{ mm}$ con la superficie pulida según el procedimiento descrito anteriormente (apartado 3.3.3). La aplicación de la carga se realizó usando una velocidad constante de desplazamiento del marco de carga de 0.05 mm/min hasta una carga máxima de 100 N y un tiempo de permanencia de 10 s . La descarga se realizó a la misma velocidad. Para todos los ensayos se registraron los valores de tiempo, carga, desplazamiento del marco de carga y penetración.

A partir de las curvas carga-profundidad de penetración se calculó el módulo de elasticidad aplicando el modelo de Oliver y Pharr [149, 150] (Ec. 3.4):

$$S = \frac{dP}{dh} = 2 \cdot \pi^{-1/2} \cdot E_r \cdot A^{1/2} \quad (3.4)$$

S es la rigidez al comienzo de la descarga de la probeta, determinada directamente a partir de la derivada de la curva carga-profundidad de penetración, h es la profundidad de penetración de la punta en la probeta y A es el área proyectada cuando el contacto entre la punta y la probeta es elástico, que se ha determinado a partir de la medida de la diagonal de las huellas mediante microscopía óptica de luz reflejada (MOLR). E_r es un módulo de elasticidad reducido que considera los módulos de elasticidad de la punta de diamante y de la probeta según la ecuación 3.5, que asume que la deformación durante el comienzo de la descarga es predominantemente elástica:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (3.5)$$

E, E_i y ν , ν_i son el módulo de elasticidad y el coeficiente de Poisson de la probeta y el diamante, respectivamente. Se ha considerado el valor de 1000 GPa para el módulo de elasticidad y 0.22 para el coeficiente de Poisson del diamante.

Se registraron un mínimo de tres curvas para cada material. Se da el valor medio de los valores calculados, y la desviación estándar como error.

La dureza Vickers (H_v) se calculó a partir de los valores de la semidiagonal de la huella dejada por la punta de indentación (a) y la carga máxima (P) ejercida durante el ensayo (Ec. 3.6):

$$H_v = 0.4636 \cdot \frac{P}{a^2} \quad (3.6)$$

Se hicieron un mínimo de tres ensayos para cada material. Se da el valor medio de los valores calculados y la desviación estándar como error.

3.4.3. Dilatación térmica

Se realizaron ensayos de dilatación térmica en un dilatómetro diferencial (402 EP, Netzsch, Alemania) usando probetas de $\approx 5 \times 5 \times 10 \text{ mm}^3$. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. El cálculo del coeficiente medio de expansión térmica entre 25 y $850 \text{ }^\circ\text{C}$ se realizó a partir de las curvas dilatométricas registradas durante el calentamiento.

Se registraron un mínimo de tres curvas para cada material. Para el coeficiente medio de expansión térmica entre 25 y $850 \text{ }^\circ\text{C}$, se da el valor medio de los valores calculados y la desviación estándar como error.

3.4.4. Difusividad térmica

La difusividad térmica de los materiales ZT16, Z(Y)T70 y Z(Y)T50 se determinó mediante el método del pulso láser [151] entre 25 y $800 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de argón

en un equipo Thermaflash 2200 (Holometrix-Micromet Inc., EE.UU.). Las dimensiones de las probetas usadas fueron de $\approx 8.8 \times 8.8 \times 1.5 \text{ mm}^3$, las cuales se recubrieron de oro ($\approx 0.1 \text{ }\mu\text{m}$) y de grafito ($\approx 10 \text{ }\mu\text{m}$) para evitar la transmisión del haz y aumentar la eficiencia de absorción del haz y de transmisión de calor, respectivamente. Los datos experimentales se analizaron con el modelo Clark-Taylor mediante el procedimiento de Koski [152, 153], ambos implementados en el software del equipo.

A partir de la difusividad térmica se calculó la conductividad térmica usando la ecuación 3.7:

$$K = \rho \cdot C_p \cdot D \quad (3.7)$$

D es la difusividad térmica, ρ es la densidad y C_p es el calor específico del material. Para el material ZT16 se utilizaron los datos de calor específico de ZrTiO_4 publicados por Hom. y col. a distintas temperaturas [24]. El calor específico es una propiedad aditiva, por lo que para los materiales compuestos Z(Y)T70 y Z(Y)T50 se podrá calcular usando la ecuación 3.8 [154, 155]:

$$C_p = \sum X_n \cdot C_{pn} \quad (3.8)$$

X_n y C_{pn} corresponden a la fracción en peso y al calor específico, respectivamente, de cada fase en el material compuesto. Los valores de calor específico a distintas temperaturas de las fases de ZrO_2 que forman parte de los materiales compuestos, fueron tomados de la bibliografía [156, 157].

Se realizaron tres ensayos para cada material. Se da el valor medio de los valores determinados y la desviación estándar como error.

3.4.5. Tensión de fractura a temperatura ambiente y alta temperatura

La tensión de fractura (σ_f) a temperatura ambiente y alta temperatura se determinó mediante ensayos de flexión en cuatro puntos en probetas de 4 x 3 x 50 mm³, con una velocidad de carga de 0.5 mm/min y una distancia entre los apoyos inferiores y superiores de 40 y 20 mm, respectivamente, de acuerdo con la norma EN 843-1:1995 para temperatura ambiente. Los apoyos, de acero para temperatura ambiente y de alúmina para alta temperatura, son totalmente articulados.

Para los ensayos de temperatura ambiente, se usó una máquina universal de ensayos (EM1/50/FR, Microtest, España). Los ensayos a alta temperatura se realizaron a 500, 1000 y 1200 °C en una máquina universal de ensayos (8562, Instron, EE.UU.) que lleva acoplada un horno (MD5666C, Instron, EE.UU.) cuya temperatura máxima de trabajo es 1500 °C.

El cálculo de la tensión de fractura, tanto a temperatura ambiente como a alta temperatura, se realizó usando la ecuación 3.9.

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot P_{\max} \cdot d}{B \cdot W^2} \quad (3.9)$$

B y W son el ancho y la altura de la probeta, respectivamente, d es el valor medio de la distancia entre los apoyos superiores e inferiores, y P_{\max} es el valor de carga a la que se produce la fractura de la probeta. Se realizaron un mínimo de tres determinaciones para cada temperatura y material. Se da el valor medio de las determinaciones realizadas y la desviación estándar como error.

3.4.6. Tenacidad de fractura mediante ensayos de fractura controlada

Los ensayos de fractura controlada en los materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50 se realizaron usando un nuevo sistema desarrollado en el Instituto de Cerámica y Vidrio [158], el cual permite el control de la apertura de la grieta (CMOD: crack mouth opening displacement en terminología anglosajona). Se usó una máquina universal de ensayos (EM1/50/FR, Microtest, España) a la que se le acopló un dispositivo láser que permite controlar el ensayo en función de la apertura de la grieta. La velocidad de apertura de grieta usada en los ensayos fue de 1 $\mu\text{m}/\text{min}$. Se utilizó una célula de carga de 5 kN. La flexibilidad medida para todo el conjunto (apoyos y máquina de ensayos) fue $\delta_m/P \approx 1.5 \times 10^{-7} \text{ m/N}$ [158]. Las probetas ensayadas en flexión en tres puntos (distancia de apoyos de 40 mm) presentaban una entalla en forma de V de longitud conocida (SEVNB: single edge V-notched beam en terminología anglosajona) y sus dimensiones eran de 6 x 4 x 50 mm^3 .

El procedimiento seguido para realizar las entallas en las probetas, consistió en hacer una pre-entalla con un disco diamantado de 300 μm de espesor (Isocut, Buehler, Estados Unidos) hasta una longitud de aproximadamente un 70 % del tamaño final de entalla. Usando esta pre-entalla como guía, el resto de entalla se realizó con una cuchilla impregnada con pasta de diamante (Metadi II, Buehler, Estados Unidos) de 1 μm , siendo el valor del radio del fondo de entalla aproximadamente 20-30 μm (Fig. 3.2).

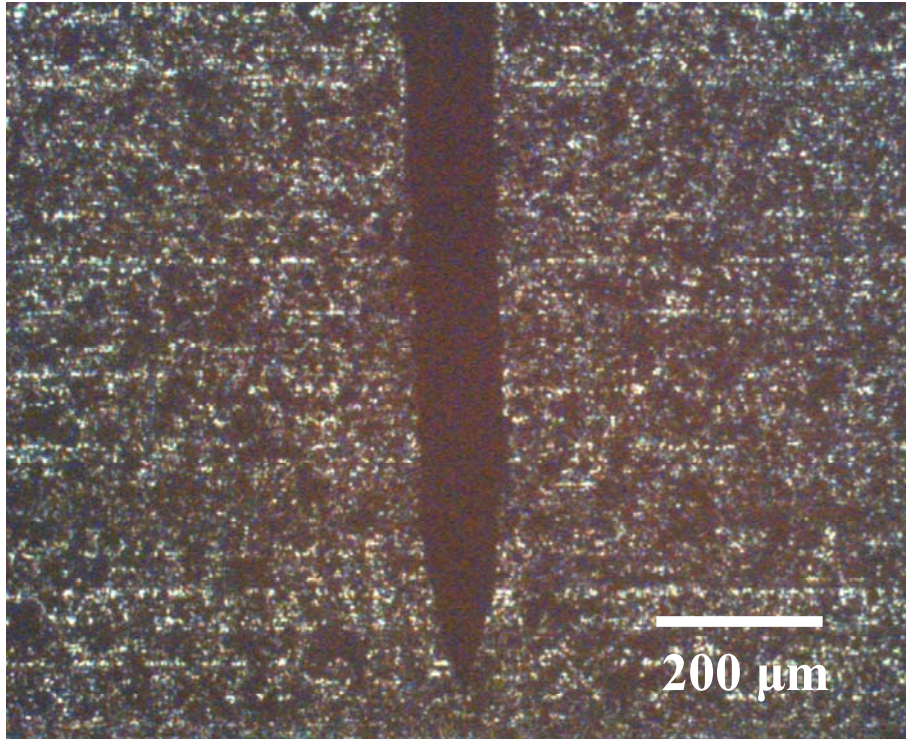


Figura 3.2. Fondo de entalla característico en las probetas que son sometidas a ensayos de fractura controlada.

La longitud de entalla se midió por microscopía óptica de luz reflejada (MOLR) (H-P1, Carl Zeiss, Alemania) con una precisión de $\pm 3 \mu\text{m}$ (apartado 3.3.3). La relación entre la longitud de entalla (a) y la altura de la probeta (W) usada para cada material fue de 0.6 para Z(Y)T70 y 0.5 para Z(Y)T50.

El cálculo del factor crítico de intensidad de tensiones en modo I (K_{IC} , apartado 1.2) se realizó usando las ecuaciones propuestas por Guinea y col. [159] a partir de la carga máxima del ensayo y de las dimensiones de la probeta (Ec. 3.10, 3.11, 3.12 y 3.13).

$$\frac{K_I(\alpha, \beta)}{K_0} = \frac{p_\infty(\alpha) + 4/\beta[p_4(\alpha) - p_\infty(\alpha)]}{(1-\alpha)^{3/2}(1+3\alpha)\sqrt{\pi}} \quad (3.10)$$

$$K_0 = \frac{3LP}{2BD^2} \sqrt{\pi a} \quad (3.11)$$

$$p_4(\alpha) = 1.9 + 0.41\alpha + 0.5\alpha^2 - 0.17\alpha^3 \quad (3.12)$$

$$p_\infty(\alpha) = 1.99 + 0.83\alpha - 0.31\alpha^2 + 0.14\alpha^3 \quad (3.13)$$

Se realizaron 3 ensayos para cada material. Se da el valor medio de los valores calculados, siendo el error la desviación estándar.

Capítulo 4

MATERIALES MONOFÁSICOS DE ZrTiO_4

4. MATERIALES MONOFÁSICOS DE $ZrTiO_4$

En este capítulo se aborda el procesado de materiales monofásicos de $ZrTiO_4$. En primer lugar se estudió la posibilidad de obtener los materiales en una sola etapa por sinterización reactiva. Este estudio demostró que, dado que la reacción de formación de $ZrTiO_4$ tenía lugar a temperaturas inferiores a la densificación, no era posible obtener materiales con densidades superiores al 80 % de la teórica. Por lo tanto, se planteó un procesamiento en dos etapas: síntesis de polvo monofásico de $ZrTiO_4$ y posterior conformado y sinterización de materiales a partir de estos polvos. La síntesis se realizó por reacción en estado sólido de ZrO_2 y TiO_2 . Para evitar varias etapas de calentamiento y molienda intermedia en el proceso de síntesis del polvo, las partículas de ZrO_2 y TiO_2 se pusieron en contacto de manera homogénea usando compactos en verde obtenidos por colaje de suspensiones acuosas concentradas en moldes de escayola. Por tanto, fue necesario estudiar la estabilidad de las suspensiones coloidales y optimizar el comportamiento reológico de suspensiones acuosas concentradas de m- ZrO_2 (Z), de TiO_2 (T) y de la mezcla equimolar de ellas.

Una vez obtenidos los compactos en verde, se trataron a 1500 °C durante 2 h con objeto de obtener un material monofásico de $ZrTiO_4$, que posteriormente se sometió a un proceso de molienda usando un molino de atrición. Los polvos obtenidos se tamizaron, se prensaron isostáticamente a 200 MPa y los compactos obtenidos se trataron a 1500 °C durante 4, 8, 12 y 16 h para obtener los materiales ZT4, ZT8, ZT12 y ZT16, los cuales son materiales monofásicos de $ZrTiO_4$ con distintos grados de porosidad.

4.1. Procesamiento coloidal

La figura 4.1 muestra la variación del potencial zeta en función del pH para las suspensiones acuosas de m- ZrO_2 (Z) y TiO_2 (T), las cuales se determinaron

según el procedimiento descrito en el apartado 3.1.2. Los puntos isoeléctricos tienen lugar a valores de pH de ≈ 5.0 y ≈ 4.2 , respectivamente, lo que está de acuerdo con los valores publicados en bibliografía para los mismos polvos, ≈ 5 y ≈ 4 , respectivamente [160, 161].

Tal y como se ha explicado en la introducción de esta tesis (apartado 1.3.1), en principio, cuanto mayor sea el potencial zeta en valor absoluto de las partículas que forman una suspensión acuosa, mayor será la estabilidad de dicha suspensión [113, 162]. La figura 4.1 muestra que los mayores valores absolutos de potencial zeta se alcanzan a valores extremos de pH para ambas suspensiones ($\text{pH} < 3$ o $\text{pH} > 9$), en los que ambas especies poseen superficies con cargas del mismo signo, positivo a valores de pH menores de 3 y negativo a valores de pH mayores de 9. Por tanto, la mezcla de ambas suspensiones a estos valores tan extremos de pH (< 3 y > 9) en principio daría lugar a una suspensión estable. Sin embargo, para valores de pH comprendidos entre 4-5, en donde se obtienen los correspondientes puntos isoeléctricos, la estabilidad de la suspensión mezcla disminuiría como consecuencia de las fuertes interacciones de tipo electrostático que tienen lugar entre las partículas con distinto signo de la carga superficial; fenómeno conocido como heterocoagulación.

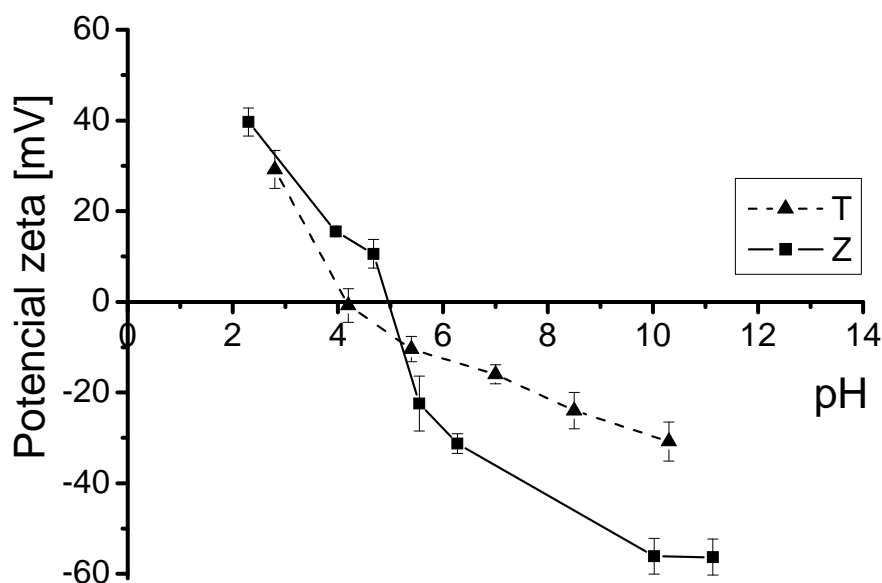


Figura 4.1. Variación del potencial zeta de las suspensiones Z y T en función del pH.

Para evitar trabajar a valores de pH muy agresivos, se decidió utilizar un dispersante que fuese capaz de proporcionar estabilización electrostérica (apartado 1.3.1). Se empleó un polielectrolito aniónico (Dolapix CE-64, apartado 3.1.2.), que al adsorberse específicamente sobre la superficie de las partículas provoca una estabilización electrostérica de las partículas y el desplazamiento del punto isoeléctrico hacia valores de pH más ácidos, lo que permitió trabajar a valores de pH moderados.

La figura 4.2 muestra la variación del potencial zeta en función de la concentración de polielectrolito aniónico usado como dispersante. Se puede observar que la concentración óptima de dispersante para la suspensión Z es de 0.8 % en peso. Dado que para la suspensión T no se observa una variación significativa del potencial zeta en función de la concentración de dispersante añadido, se seleccionó también 0.8 % para evitar una adsorción competitiva en la posterior mezcla de suspensiones. Los valores de pH de ambas suspensiones una vez añadida la máxima cantidad de dispersante (1 % en peso) eran ≈ 6 ,

confirmando que la adición de dispersante permite obtener suspensiones estables a valores moderados de pH.

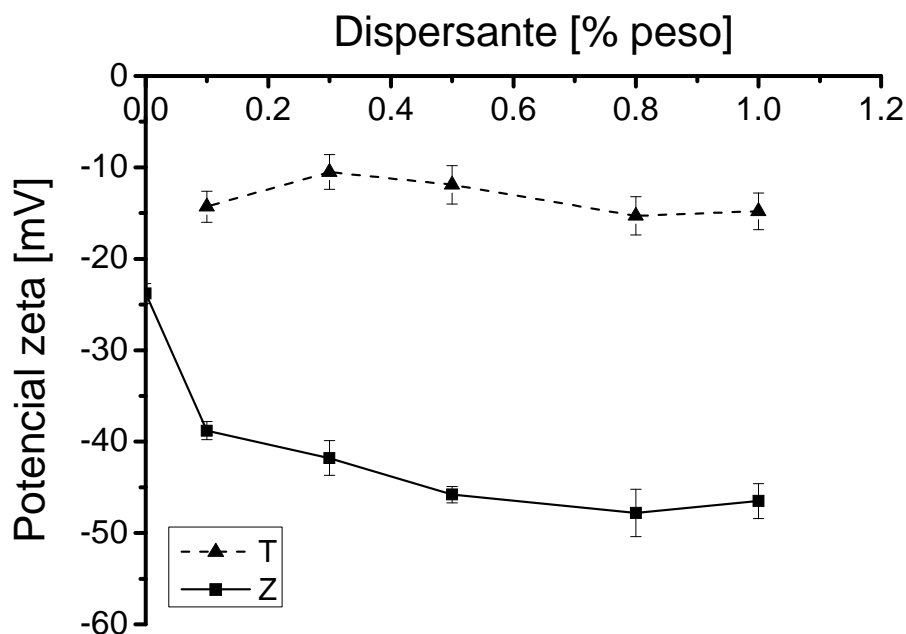


Figura 4.2. Variación del potencial zeta de las suspensiones Z y T en función de la concentración de dispersante añadido.

Los valores de potencial zeta deben considerarse sólo como valores orientativos de la estabilidad de las suspensiones ya que, aunque pueden indicar las condiciones óptimas para obtener suspensiones estables, es imprescindible controlar directamente la viscosidad de las mismas cuando la estabilidad está afectada por efectos estéricos que no siempre se traducen en cambios de potencial zeta. Además, el estudio de potencial zeta se realizó en suspensiones con una concentración de 0.01 % en peso de sólidos, y en la práctica, se ha demostrado que en las suspensiones concentradas se puede producir el solapamiento entre dobles capas, disminuyendo la eficacia de la repulsión.

La preparación de suspensiones acuosas concentradas y estables se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.1.2. La figura 4.3 muestra las curvas de flujo características de las suspensiones concentradas Z, T y de la

mezcla Z+T, obtenidas en modo de velocidad controlada (Fig. 4.3-a) y de esfuerzo controlado (Fig. 4.3-b). Las curvas obtenidas en modo de velocidad controlada (Fig. 4.3-a) muestran que la adición de T mejora el comportamiento reológico de la suspensión mezcla Z+T con respecto al de la suspensión Z. Los valores de viscosidad, calculados a velocidad de cizalla de 100 s^{-1} , y los de tixotropía, calculados como el área encerrada entre las curvas de subida y bajada que forman la curva de flujo, están recogidos en la tabla 4.1. Los valores de viscosidad y tixotropía de las suspensiones Z+T y T son menores que los de Z. Como norma general es preferible evitar la tixotropía, ya que se favorece el empaquetamiento de las partículas durante el conformado [113]. En cuanto a la viscosidad, aunque en la bibliografía no se recogen valores umbrales máximos de viscosidad para el proceso de colaje, éste se verá favorecido cuanto menor sea el valor de viscosidad de la suspensión a colar. Los valores de viscosidad que se muestran en la tabla 4.1 son menores que los publicados en la bibliografía para colar suspensiones a nivel industrial ($\approx 600\text{-}1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) [163] y del mismo orden que los publicados para colar suspensiones preparadas a nivel de laboratorio ($\approx 100\text{-}600 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ a 100 s^{-1}) [129-132]. A partir de la representación doble logarítmica de la deformación en función del esfuerzo de cizalla obtenida en modo de esfuerzo controlado (Fig. 4.3-b) se pueden calcular los puntos de flujo para las distintas suspensiones. El punto de flujo es el esfuerzo de cizalla al cual se produce el cambio de pendiente y se puede asociar a la transición de un comportamiento elástico a uno viscoso. En términos ingenieriles, indica el esfuerzo umbral mínimo a partir del cual se inicia el flujo [113]. La tabla 4.1 recoge los valores de punto de flujo calculados a partir de las curvas de la figura 4.3-b. Las suspensiones Z y Z+T presentan valores de punto de flujo del mismo orden, siendo mayores que el valor de la suspensión de T. Por tanto, la presencia de ZrO_2 aumenta la viscosidad y el punto de flujo y dificulta el procesado de las suspensiones.

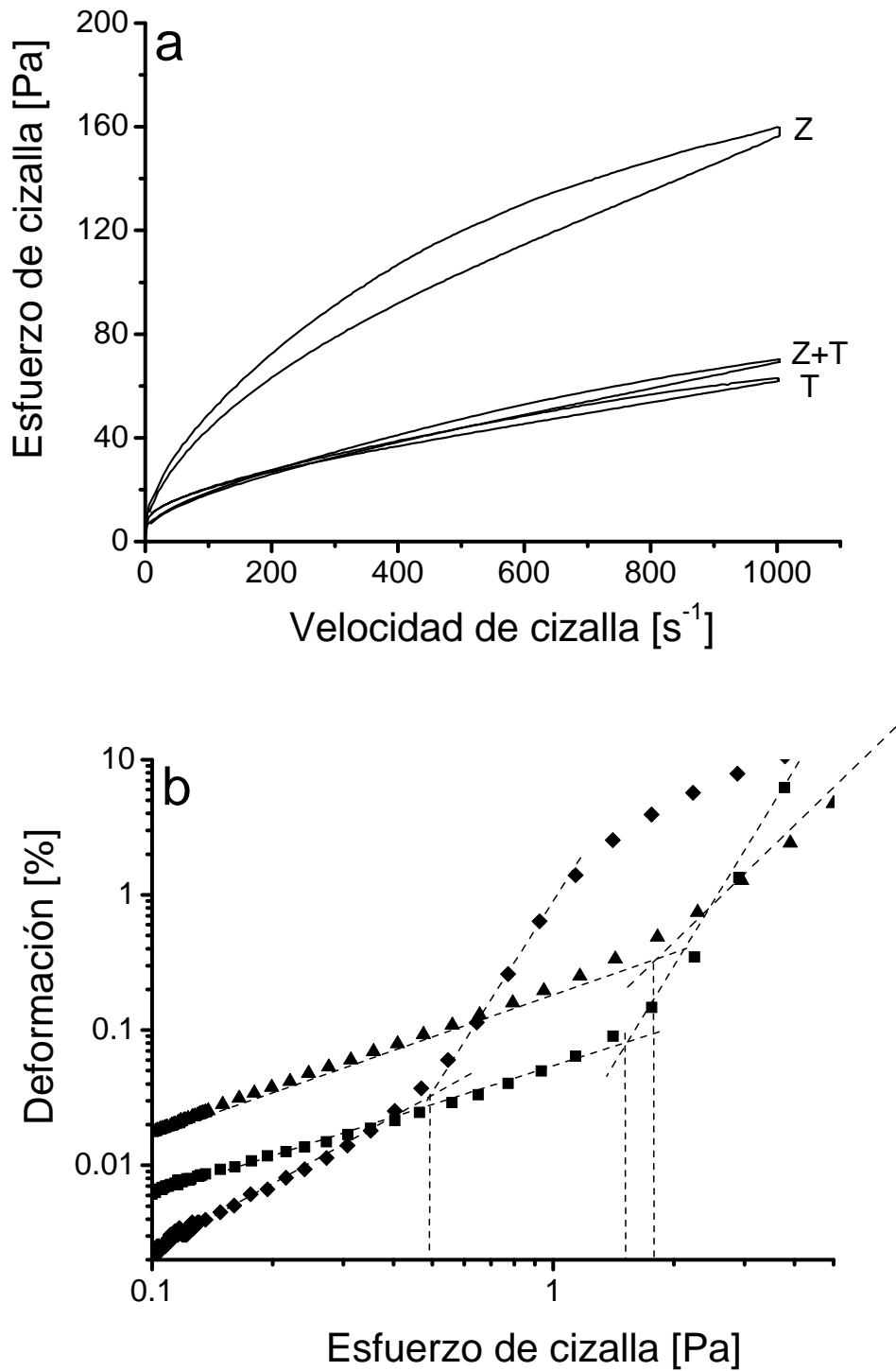


Figura 4.3. Curvas de flujo características de las suspensiones Z, Z+T y T.

- a) Ensayos de velocidad controlada.
- b) Ensayos de esfuerzo controlado. Se señala el punto de flujo de las suspensiones cuyos valores se recogen en la tabla 1. Z (▲), Z+T (■) y T (◆).

Tabla 4.1. Parámetros reológicos característicos de las suspensiones acuosas concentradas Z, Z+T y T. Entre paréntesis se muestran los valores de desviación estándar.

Suspensión	Viscosidad a 100s^{-1} mPa·s	Tixotropía Pa/s	Punto de flujo Pa
Z	478 (12)	27470 (2000)	≈ 1.7
Z+T	211 (6)	5300 (800)	≈ 1.5
T	171 (4)	1950 (300)	≈ 0.5

Una vez caracterizada la suspensión mezcla a nivel reológico, se procedió a realizar el conformado de los compactos en verde Z+T mediante el proceso de colaje en moldes de escayola (apartado 3.1.3). Los compactos en verde Z+T presentaban una densidad en verde de $2.6 (0.1) \text{ g/cm}^3$, lo que equivale a una densidad relativa de $54 (1) \%$ de la teórica. Este valor de densidad relativa es del mismo orden que los publicados por otros autores para compactos en verde conformados por colaje de suspensiones acuosas concentradas de otros óxidos cerámicos ($\approx 50\text{-}60 \%$) [128-132].

4.2. Obtención de materiales monofásicos de titanato de circonio por sinterización reactiva

De la discusión realizada acerca del sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (apartado 1.1.1) se extrae que ZrO_2 y TiO_2 son incompatibles, por lo que en principio sería posible obtener materiales monofásicos de ZrTiO_4 por sinterización reactiva a partir de los compactos en verde Z+T.

La figura 4.4 muestra las curvas obtenidas en los ensayos de análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG) realizados a partir de los compactos en verde Z+T. La curva del análisis TG indica una pérdida de masa de $\approx 0.9 \%$, la cual corresponde a la combustión del dispersante utilizado para el conformado de los compactos en verde (0.8% peso, apartado 4.1). En la curva de ATD se

observan dos picos endotérmicos a $T \approx 1180$ y 1340 °C, respectivamente. Los compactos en verde Z+T están formados por a-TiO₂ (anatasa) y m-ZrO₂, por lo que los procesos que pueden ocurrir a alta temperatura son la transformación de fase de a-TiO₂ (anatasa) a r-TiO₂ (rutilo), la transformación de fase de m-ZrO₂ a t-ZrO₂ y la reacción de formación de ZrTiO₄. La transformación de fase anatasa-rutilo es muy difícil de detectar mediante análisis térmico diferencial (ATD) debido a la pequeña variación de entalpía asociada a esta transformación ($\Delta H_{971}^0 = -0.78 \pm 0.20$ kcal mol⁻¹, ≈ -3 kJ mol⁻¹ [164], $\Delta H_{903}^0 = -0.1 \pm 0.05$ kcal mol⁻¹, ≈ -0.4 kJ mol⁻¹ [165]). La transformación de fase de m-ZrO₂ a t-ZrO₂ es un proceso endotérmico que ocurre a $T \approx 1200$ °C y lleva asociado una variación de entalpía detectable mediante ATD ($\Delta H_{1200}^0 = 5.43 \pm 0.31$ kJ mol⁻¹ [166], $\Delta H_{1200}^0 = 5.95 \pm 0.70$ kJ mol⁻¹ [167]). La reacción de formación de ZrTiO₄ a partir de ZrO₂ y TiO₂ es espontánea a partir de $T \approx 980$ °C, siendo un proceso endotérmico [24].

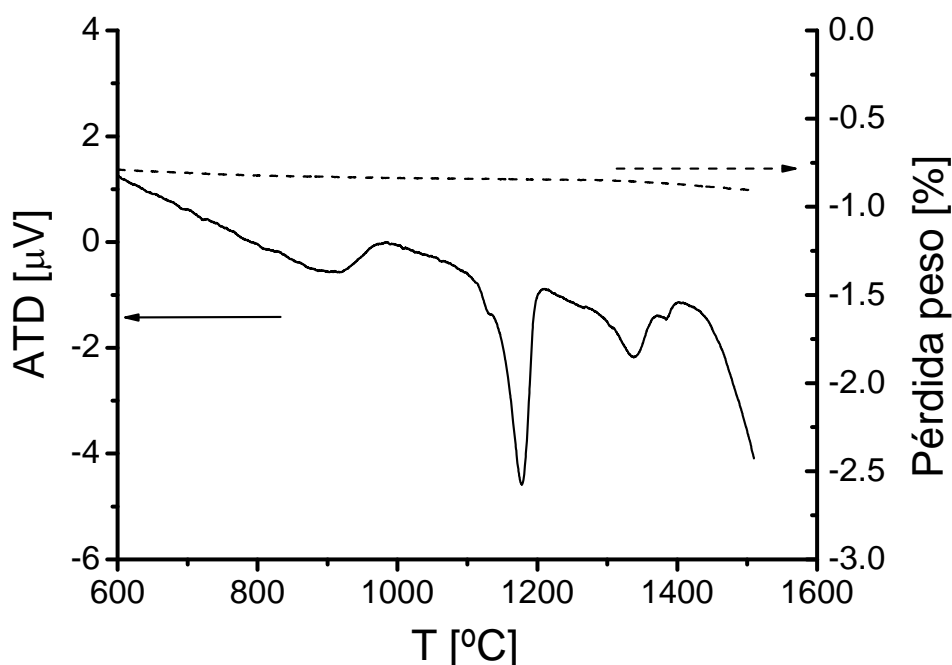


Figura 4.4. Análisis térmico diferencial (ATD) (línea continua) y termogravimétrico (TG) (línea de trazos) de compactos en verde Z+T tratados hasta 1600 °C con una velocidad de calentamiento de 5° C/min.

La figura 4.5 muestra la contracción lineal y la velocidad de contracción lineal en función de la temperatura del compacto en verde Z+T. Se pueden observar 4 picos relacionados con procesos de reducción de volumen cuya velocidad máxima de contracción se da a $T \approx 1130, 1190, 1330$ y 1590 °C. A partir de las densidades de las fases anatasa ($a\text{-TiO}_2$), 3.89 g/cm^3 , rutilo ($r\text{-TiO}_2$), 4.25 g/cm^3 , $m\text{-ZrO}_2$, 5.82 g/cm^3 , $t\text{-ZrO}_2$, 6.12 g/cm^3 y ZrTiO_4 , 5.12 g/cm^3 , se calculó el cambio de volumen asociado a la transformación de fase anatasa-rutilo ($\approx -8.5\%$), a la transformación de $m\text{-ZrO}_2$ a $t\text{-ZrO}_2$ ($\approx -4.9\%$) y a la formación de ZrTiO_4 ($\approx 2.4\%$). Estos valores demuestran que durante el calentamiento del compacto en verde Z+T, aparte del proceso de densificación, hay dos procesos de reducción de volumen (transformación de fase anatasa-rutilo y de $m\text{-ZrO}_2$ a $t\text{-ZrO}_2$) y uno expansivo (formación de ZrTiO_4).

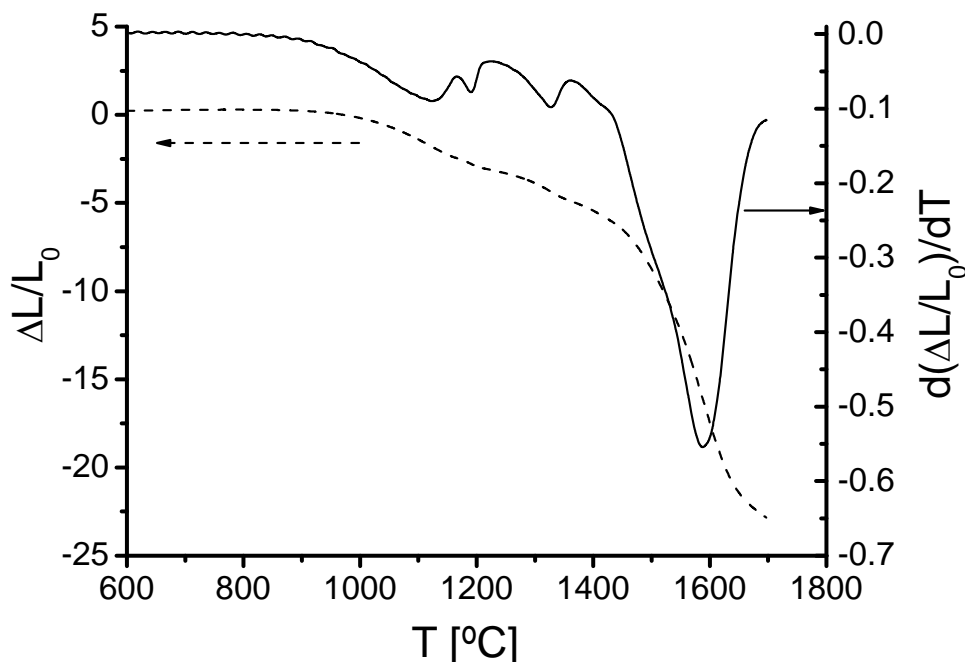


Figura 4.5. Curvas dilatométricas del compacto en verde Z+T tratado hasta 1700 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Contracción lineal en función de la temperatura (línea de trazos). Velocidad de contracción lineal en función de la temperatura (línea continua).

A partir de la discusión realizada sobre los procesos que ocurren en los ensayos dinámicos de sinterización de los compactos en verde Z+T (Fig. 4.4 y 4.5), se seleccionó 1170, 1210, 1350 y 1450 °C como las temperaturas desde las que realizar enfriamientos bruscos hasta temperatura ambiente para evaluar los procesos que dan lugar a variaciones no monótonas con la temperatura de los parámetros registrados durante los ensayos dinámicos de sinterización (apartado 3.2).

La figura 4.6 muestra los difractogramas de rayos X de los compactos de Z+T tratados a 1170, 1210, 1350 y 1450 °C y enfriados bruscamente hasta temperatura ambiente. Se puede observar que a 1170 °C ya se ha empezado a transformar la fase anatasa a rutilo, no completándose hasta temperaturas superiores a 1210 °C. Además, a 1170 °C la fase mayoritaria de ZrO_2 es monoclinica, pero el pico a $2\theta \approx 30.8^\circ$ indica la presencia minoritaria de fase tetragonal, por lo que está empezando la transformación de fase de m- ZrO_2 a t- ZrO_2 . A 1280 °C las fases presentes son m- ZrO_2 , t- ZrO_2 , a- TiO_2 y r- TiO_2 . De manera cualitativa, la diferencia entre los difractogramas a 1280 y 1170 °C es la cantidad relativa de estas fases, ya que a 1280 °C la cantidad relativa de anatasa con respecto a la de rutilo es menor que a 1170 °C, y la cantidad relativa de t- ZrO_2 con respecto a la de m- ZrO_2 es mayor que a 1170 °C. A 1350 °C se observa que se ha empezado a formar $ZrTiO_4$, aunque sigue habiendo m- ZrO_2 , t- ZrO_2 y r- TiO_2 sin reaccionar. A esta temperatura ya no hay presencia de anatasa. En el difractograma del compacto tratado a 1450 °C aparece $ZrTiO_4$ como única fase.

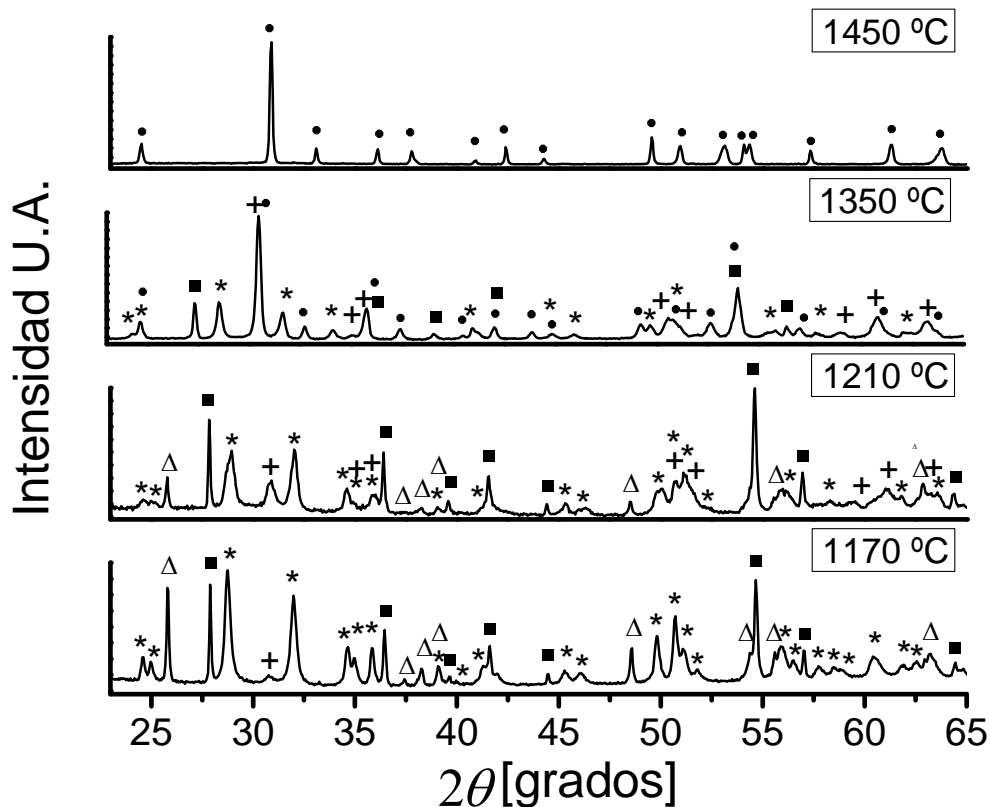


Figura 4.6. Difractogramas de rayos X de compactos en verde Z+T tratados a 1170, 1210, 1350 y 1450 °C y enfriados bruscamente hasta temperatura ambiente. ● $\text{ZrTiO}_4 + t\text{-ZrO}_{2\text{ss}}$, * $m\text{-ZrO}_2$, ■ $r\text{-TiO}_2$, Δ $a\text{-TiO}_2$.

A la vista de las fases presentes en los compactos de Z+T enfriados bruscamente desde distintas temperaturas se pueden identificar los procesos observados en las figuras 4.4 y 4.5, que corresponden a los ensayos de ATD y dilatométricos, respectivamente. La transformación de fase anatasa-rutilo no puede detectarse por ATD (Fig. 4.4) pero sí por dilatometría (Fig. 4.5) debido al cambio de volumen que lleva asociado ($\approx -8.5\%$). En los difractogramas de rayos X de los compactos enfriados bruscamente desde 1170 y 1210 °C se observa la presencia de ambas fases, por lo que esta transformación debe comenzar a temperaturas menores de 1170 °C. En la bibliografía se discute que esta transformación puede ocurrir a temperaturas comprendidas entre $\approx 400\text{-}1200$ °C dependiendo de diversos parámetros, como son el tamaño de grano, la presencia de impurezas y

la atmósfera en la que se produce el calentamiento [168-170]. Por tanto, la transformación de fase anatasa-rutilo podría relacionarse con el proceso que empieza a $T \approx 900$ °C en la curva de dilatometría (Fig. 4.5) y cuya velocidad máxima de contracción se da a $T \approx 1130$ °C.

A partir de 1130 °C empieza a disminuir la velocidad de contracción pero a $T \approx 1170$ °C comienza otro proceso de reducción de volumen cuya velocidad máxima de contracción ocurre a $T \approx 1190$ °C. En la curva de ATD (Fig. 4.4) se observa un pico endotérmico a $T \approx 1180$ °C. En el difractograma de rayos X de la muestra enfriada bruscamente desde 1170 °C (Fig. 4.6) se observa la presencia minoritaria de t- ZrO_2 . Por tanto, el proceso que se observa en la curva de ATD (Fig. 4.4) a $T \approx 1180$ °C y en la curva dilatométrica (Fig. 4.5) a $T \approx 1190$ °C se puede asignar a la transformación de fase de m- ZrO_2 a t- ZrO_2 .

El segundo pico endotérmico que se observa en la curva de ATD (Fig. 4.4) ocurre a $T \approx 1340$ °C. En el difractograma de rayos X de la muestra enfriada bruscamente desde 1350 °C (Fig. 4.6) se observa la presencia de $ZrTiO_4$, por lo que ese segundo pico endotérmico a $T \approx 1340$ °C corresponde a la reacción de formación de $ZrTiO_4$. En la curva dilatométrica (Fig. 4.5) se observan dos picos cuya velocidad máxima de contracción lineal se dan a $T \approx 1330$ °C y 1590 °C. Puesto que el único proceso de reducción de volumen que faltaría por producirse sería la densificación del material, esos dos picos deberían corresponder al proceso de densificación, el cual empezaría a $T \approx 1250$ °C. Sin embargo la densificación se frena a partir de $T \approx 1330$ °C debido a la reacción de formación de $ZrTiO_4$, la cual es expansiva, siendo la velocidad máxima de expansión a $T \approx 1350$ °C. A partir de esa temperatura vuelve a iniciarse la reducción de volumen debida a la densificación y la velocidad máxima de contracción tiene lugar a $T \approx 1590$ °C.

La conclusión fundamental que se deriva del estudio de los ensayos dinámicos de sinterización, es que a la velocidad de calentamiento utilizada, a $T = 1450\text{ °C}$ se ha formado todo el titanato de circonio (Fig. 4.6), por lo que esta reacción de formación se produce antes que la densificación del material (Fig. 4.5) a una velocidad de calentamiento adecuada para fabricar materiales cerámicos.

Se intentó, en primer lugar, fabricar materiales monofásicos de ZrTiO_4 directamente por sinterización reactiva a 1500 °C , pero no fue posible obtener materiales densos ($\rho \approx 80\text{-}85\%$ de la teórica) debido a que la reacción de formación de ZrTiO_4 ocurre al comienzo de la densificación.

Como segunda opción, se intentó aumentar el tiempo de permanencia (2-4 h) en los estadios iniciales de la densificación (1300 °C), pero no se consiguieron valores de densidad aceptables para materiales estructurales ($\rho \approx 85\text{-}88\%$ de la teórica).

Finalmente, se intentó aumentar la temperatura final del tratamiento térmico, pero se observó que por encima de 1500 °C se forma fase líquida en los materiales. La aparición de fase líquida en el sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (apartado 1.1.1) no tiene lugar hasta $T \approx 1760\text{ °C}$ (zonas ricas en TiO_2), y además, el compuesto ZrTiO_4 no funde hasta $T \approx 1840\text{ °C}$, por lo que la formación de fase líquida en el material Z+T tratado por encima de 1500 °C podría explicarse por la presencia de impurezas en las materias primas iniciales. Tanto m- ZrO_2 como a- TiO_2 presentan impurezas de SiO_2 y de Na_2O (Tabla 3.1). No existen datos en la bibliografía acerca del sistema ternario $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, pero McTaggart y Andrews, en 1957 [171], y Pena y de Aza, en 1976 [172], publicaron un diagrama de fases del sistema ternario $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ donde se observa la presencia de fase líquida en la región bifásica $\text{ZrTiO}_4\text{-SiO}_2$ para concentraciones ricas en SiO_2 a $T \approx 1500\text{-}1540\text{ °C}$. Por tanto, la aparición de fase líquida a temperaturas superiores a 1500 °C en los materiales monofásicos de ZrTiO_4 podría explicarse por la

formación de equilibrios locales donde la concentración de las impurezas presentes en las materias primas favorezca la presencia de fase líquida a temperaturas superiores a 1500 °C. La figura 4.7 muestra la microestructura pulida y atacada térmicamente de un material Z+T tratado a 1550 °C durante 2 h. Se puede observar la presencia de fase vítrea que emana de los puntos triples, la cual puede asociarse a la expulsión por capilaridad de parte de la fase líquida existente en el material durante el tratamiento de ataque térmico.

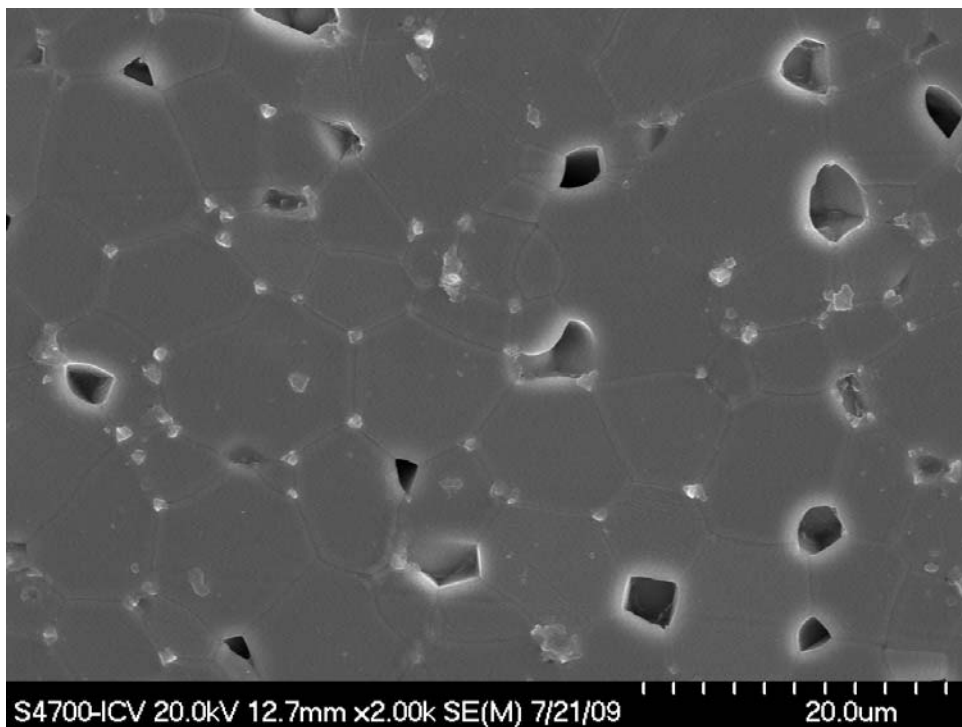


Figura 4.7. Microestructura de un material ZT sinterizado a 1550 °C durante 2 h. Micrografía de microscopía electrónica de barrido (MEB) sobre superficie pulida, atacada térmicamente y metalizada con oro. Se observa la presencia de fase vítrea localizada en los puntos triples (blanca) distribuida a través de toda la superficie.

Por tanto, los compactos en verde de Z+T se trataron a 1500 °C-2 h para obtener materiales monofásicos de $ZrTiO_4$, los cuales fueron molidos posteriormente para obtener polvo monofásico de $ZrTiO_4$.

4.3. Obtención de polvo monofásico de $ZrTiO_4$

Los materiales monofásicos de $ZrTiO_4$ fabricados directamente por sinterización reactiva a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ -2 h tenían un valor de densidad relativa $\approx 80\%$. Mediante difracción de rayos X (apartado 3.3.2) se comprobó que era un material monofásico de $ZrTiO_4$. Una vez quebrantados los compactos sinterizados, se procedió a su molienda en molino de atrición usando alcohol isopropílico. La figura 4.8 muestra la variación del tamaño medio de partícula (d_{50}) de $ZrTiO_4$ en función del tiempo de molienda. Se seleccionó un tiempo de 4 h como valor óptimo para la molienda, ya que para tratamientos más prolongados no se observó una disminución del tamaño de partícula. Después de 4h de molienda, el tamaño medio de partícula era $1.65\text{ }\mu\text{m}$ con una desviación estándar de $0.02\text{ }\mu\text{m}$. Tras el proceso de molienda los polvos se tamizaron en un tamiz con luz de malla de $37\text{ }\mu\text{m}$.

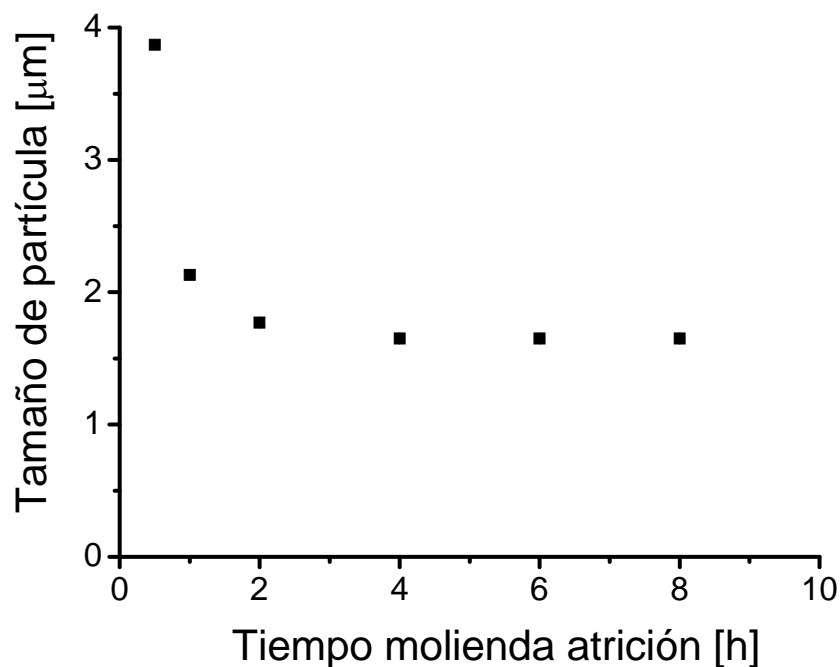


Figura 4.8. Tamaño medio de partícula (d_{50}) de $ZrTiO_4$ en función del tiempo de molienda en molino de atrición. El tamaño de los puntos corresponde a la variabilidad del tamaño de partícula determinado.

La figura 4.9 muestra el difractograma de rayos X del polvo monofásico de $ZrTiO_4$, después del proceso de molienda y tamizado. Se puede observar que la única fase presente en el difractograma es $ZrTiO_4$, no habiendo restos de ZrO_2 y/o TiO_2 en concentraciones superiores al límite de detección de la técnica, lo que asegura la idoneidad de este polvo para la posterior compactación y densificación.

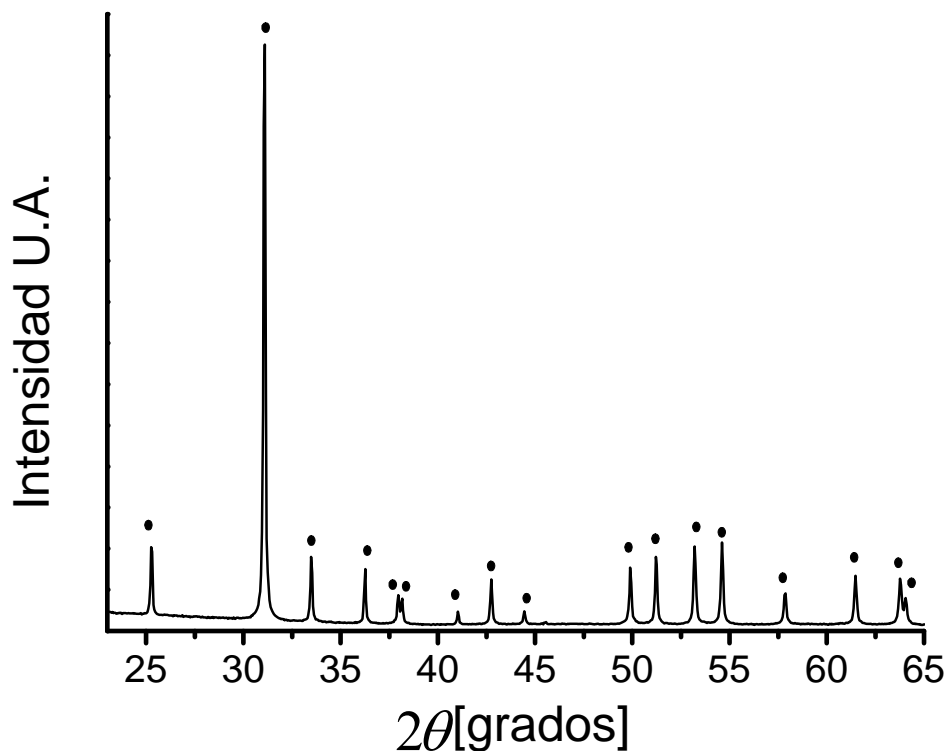


Figura 4.9. Difractograma de rayos X del polvo molido y tamizado del compacto Z+T tratado a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ -2 h. • $ZrTiO_4$.

4.4. Obtención de materiales monofásicos de titanato de circonio por sinterización convencional

Se prepararon compactos en verde ZT según el procedimiento descrito en el apartado 3.1.3 a partir del polvo de $ZrTiO_4$ molido y tamizado. La densidad en

verde de estos compactos es de $3.1 (0.1) \text{ g/cm}^3$ que equivale a una densidad relativa de $61 (1) \%$.

La figura 4.10 muestra las curvas dilatométricas de un compacto en verde ZT tratado hasta $1600 \text{ }^\circ\text{C}$. Dado que se parte de polvo de ZrTiO_4 , no se detecta ningún proceso distinto de la contracción del compacto. Se puede observar que el proceso de densificación comienza a ralentizarse a $T > 1550 \text{ }^\circ\text{C}$, por lo que el tratamiento de sinterización debería realizarse a temperaturas inferiores a $1550 \text{ }^\circ\text{C}$. Tal y como se ha discutido previamente en el apartado 4.2, no es posible aumentar la temperatura más de $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ debido a la aparición de fase líquida, por lo que los materiales monofásicos ZT se sinterizaron a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4, 8, 12 y 16 h.

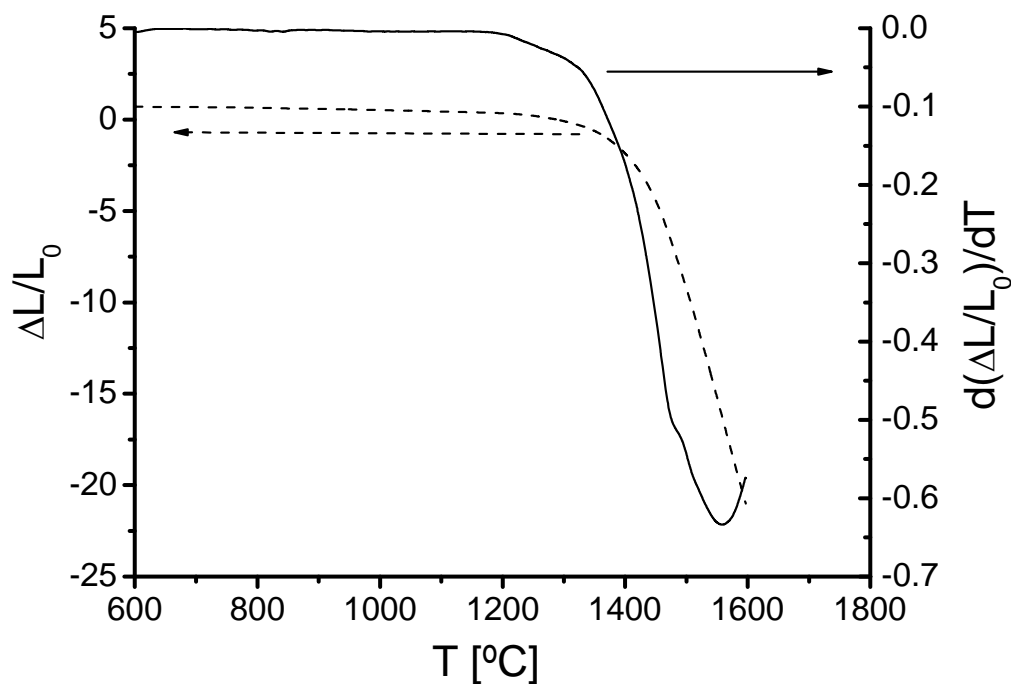


Figura 4.10. Curvas dilatométricas del compacto en verde ZT tratado hasta $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Contracción lineal en función de la temperatura (línea de trazos). Velocidad de contracción lineal en función de la temperatura (línea continua).

4.5. Caracterización microestructural

La tabla 4.2 muestra los valores de densidad absoluta, densidad relativa y porosidad abierta de los materiales ZT4, ZT8, ZT12 y ZT16. Se puede observar que, a medida que aumenta el tiempo de sinterización, aumenta la densidad y disminuye la porosidad abierta.

Tabla 4.2. Densidad absoluta (ρ), densidad relativa (ρ_{relativa}) y porosidad abierta (π_a) de los materiales ZT sinterizados a 1500 °C durante 4, 8, 12 y 16 h. Entre paréntesis se muestran los valores de desviación estándar.

Material	ρ g/cm³	ρ relativa % $\rho_{\text{teórica}}$	π_a %
ZT16	4.83 (0.04)	94 (1)	0.2 (0.1)
ZT12	4.64 (0.04)	91 (1)	3.8 (1.7)
ZT8	4.41 (0.04)	86 (1)	12.5 (1.8)
ZT4	4.13 (0.04)	81 (1)	19.3 (0.9)

La figura 4.11 muestra los difractogramas de rayos X de los materiales ZT4, ZT8, ZT12 y ZT16. Se puede observar que todos ellos son materiales monofásicos de ZrTiO₄.

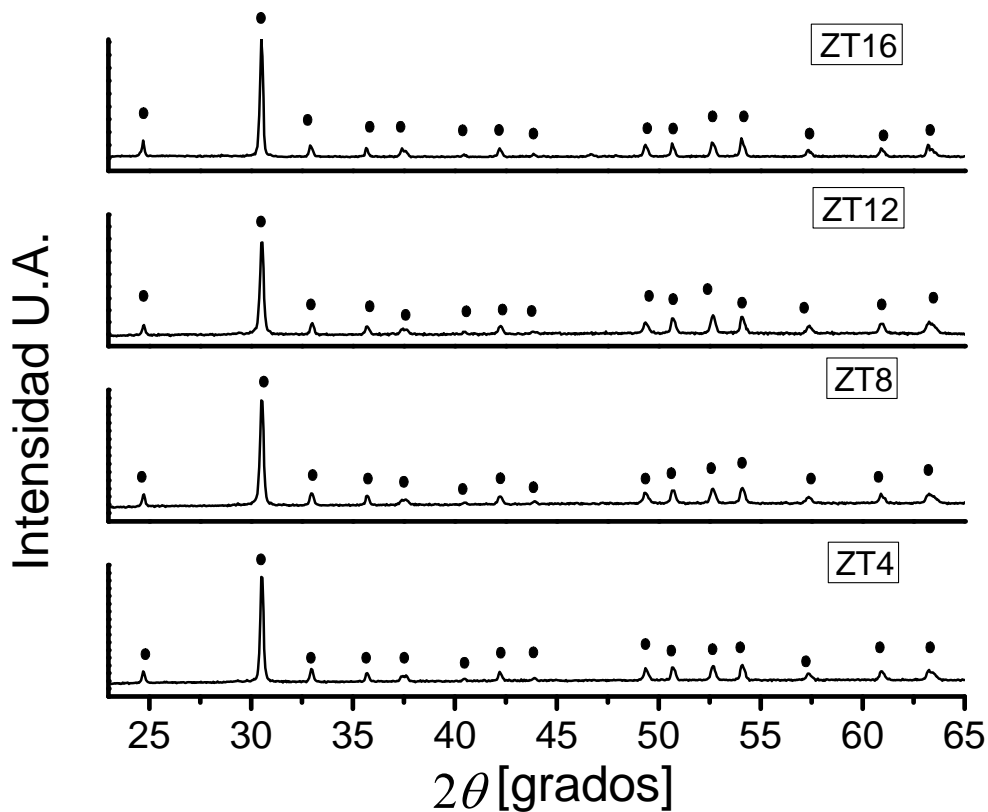


Figura 4.11. Difractogramas de rayos X de los materiales ZT4, ZT8, ZT12 y ZT16. • ZrTiO_4

En la introducción de esta tesis (apartado 1.1.3) se ha discutido la importancia de la velocidad de enfriamiento en la longitud de los ejes cristalográficos a temperatura ambiente y por tanto en los coeficientes de expansión térmica de dichos ejes. Hasta la fecha ha habido discrepancias en las razones atribuidas a este comportamiento en función de la velocidad de enfriamiento. Por tanto, se estudió el efecto de esta variable de procesamiento en los parámetros de red de un material monofásico de ZrTiO_4 . Se prepararon materiales ZT con distinto ciclo de enfriamiento: ZT-eb, ZT-5 y ZT-el (apartado 3.3.2).

Los difractogramas de rayos X registrados para estos materiales, indican que los tres son materiales monofásicos de ZrTiO_4 . En todos los casos la estructura de ZrTiO_4 es ortorrómbica tipo $\alpha\text{-PbO}_2$ con grupo espacial Pbcn , y los cationes se distribuyen de manera desordenada. La figura 4.12 muestra una parte de los

difractogramas de los tres materiales donde se observa el efecto de la velocidad de enfriamiento. Así las reflexiones (200) y (021) están totalmente solapadas en el material ZT-eb, mientras que en el material ZT-el están totalmente resueltas. El material ZT-5 al haber sido sometido a una velocidad de enfriamiento intermedia entre la de los materiales ZT-eb y ZT-el, presenta parcialmente solapadas las reflexiones (200) y (021).

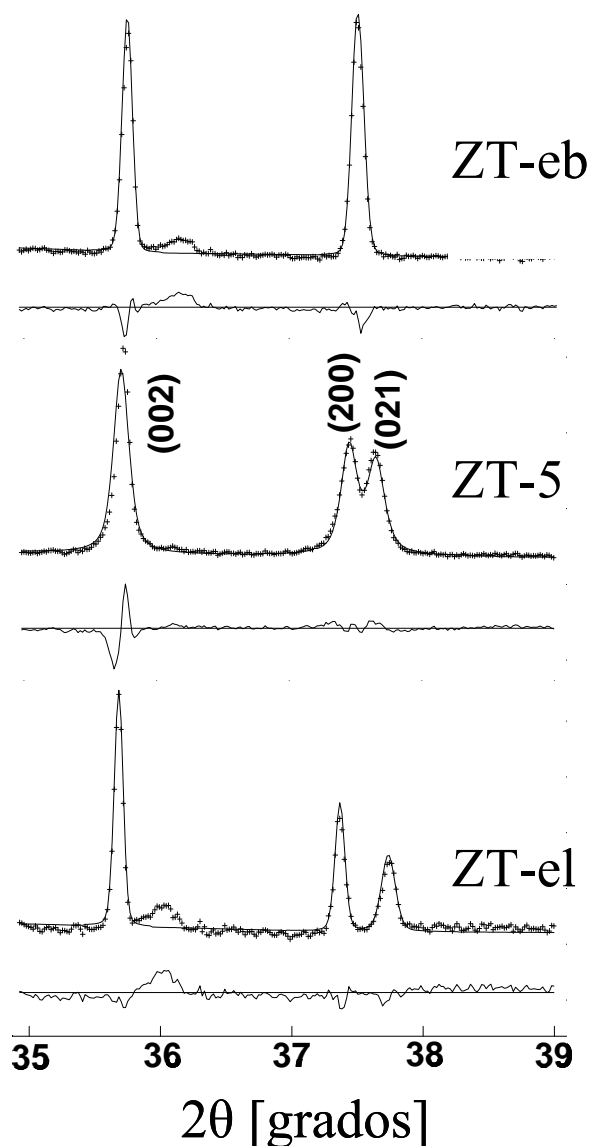


Figura 4.12. Zona ampliada de los difractogramas registrados experimentalmente (líneas discontinuas) del material ZT enfriado bruscamente (ZT-eb), enfriado a 5 °C/min entre 1200-1100 °C (ZT-5) y enfriado lentamente entre 1200-1100 °C (ZT-el). Las líneas continuas indican los difractogramas calculados teóricamente. La curva inferior indica las diferencias entre los difractogramas experimentales y teóricos.

A partir del análisis Rietveld de los difractogramas completos se pudieron determinar los parámetros de red de los materiales ZT-eb, ZT-5 y ZT-el. La tabla 4.3 muestra los valores de los parámetros de red, del volumen de la celdilla unidad y de la densidad de ZrTiO_4 determinados para los materiales ZT-eb, ZT-5 y ZT-el. Se puede observar que la velocidad de enfriamiento tiene un efecto muy marcado en la estructura de ZrTiO_4 , disminuyendo el volumen de la celdilla unidad a medida que el enfriamiento es más lento. Este efecto no es isótropo porque el eje cristalográfico c no sufre variación significativa en función de la velocidad de enfriamiento, y el eje cristalográfico a sufre un ligero incremento en la longitud al disminuir la velocidad de enfriamiento. La longitud del eje b presenta una gran dependencia con la velocidad de enfriamiento, disminuyendo con ésta. La variación de los parámetros de red y de las distancias medias de los enlaces metal-oxígeno son compatibles con un ordenamiento parcial de los metales dentro de la estructura en el material enfriado lentamente, lo que está de acuerdo los resultados de microscopía electrónica publicados por Wang y col. [173]. Estas variaciones en los parámetros de red se reflejan en los valores de volumen de la celdilla unidad y de densidad de la fase ZrTiO_4 en los tres materiales. El volumen de la celdilla unidad disminuye con la velocidad de enfriamiento, y por tanto la densidad de ZrTiO_4 aumenta.

Tabla 4.3. Parámetros de red, volumen de la celdilla unidad y densidad de ZrTiO_4 en los materiales ZT-eb, ZT-5 y ZT-el. Entre paréntesis se muestran los valores de desviación estándar.

Material	a Å	b Å	c Å	V Å ³	ρ ZrTiO_4 g/cm ³
ZT-eb	4.8060 (1)	5.4773 (1)	5.0332 (1)	132.49 (1)	5.09
ZT-5	4.8101 (1)	5.4389 (1)	5.0337 (1)	131.69 (1)	5.12
ZT-el	4.8156 (1)	5.4174 (1)	5.0332 (1)	131.31 (1)	5.14

De este estudio se desprende que las discrepancias publicadas por distintos autores de la longitud del eje cristalográfico b pueden deberse al uso de distintos métodos de procesamiento, en particular a distintas velocidades de enfriamiento.

Para procesar materiales masivos se necesitan velocidades de enfriamiento relativamente pequeñas ($\approx 5-2$ °C/min) (apartado 3.3) por lo que los parámetros de red de la fase $ZrTiO_4$ en los materiales masivos preparados en este trabajo serán los correspondientes al material ZT-5.

Las figuras 4.13 y 4.14 muestran las micrografías características de los materiales ZT4, ZT8, ZT12 y ZT16. Se puede observar que los cuatro materiales presentan una microestructura homogénea, formada por una sola fase, que según el análisis de rayos X discutido en este apartado corresponde a $ZrTiO_4$. Se puede observar la evolución de poros con morfología alargada hacia poros redondos conforme aumenta el tiempo de sinterización. Esta evolución se puede relacionar con el descenso del valor de porosidad abierta (Tabla 4.2) al aumentar el tiempo de sinterización, hasta llegar a un valor de 0 % para el material ZT16. Por tanto, los poros alargados en las secciones pulidas revelan la presencia de poros con forma de canal, característicos de estadios iniciales de la sinterización, mientras que los poros redondos en las secciones pulidas indican la presencia de poros esféricos, característicos de estadios avanzados.

Los cuatro materiales presentan microestructuras con granos equidimensionales, con una distribución de tamaño de grano estrecha y sin la presencia de microgrietas (Tabla 4.4, Fig. 4.14). Se puede observar un incremento del tamaño medio de grano de ≈ 4 μm al aumentar el tiempo de sinterización desde 4 a 16 h.

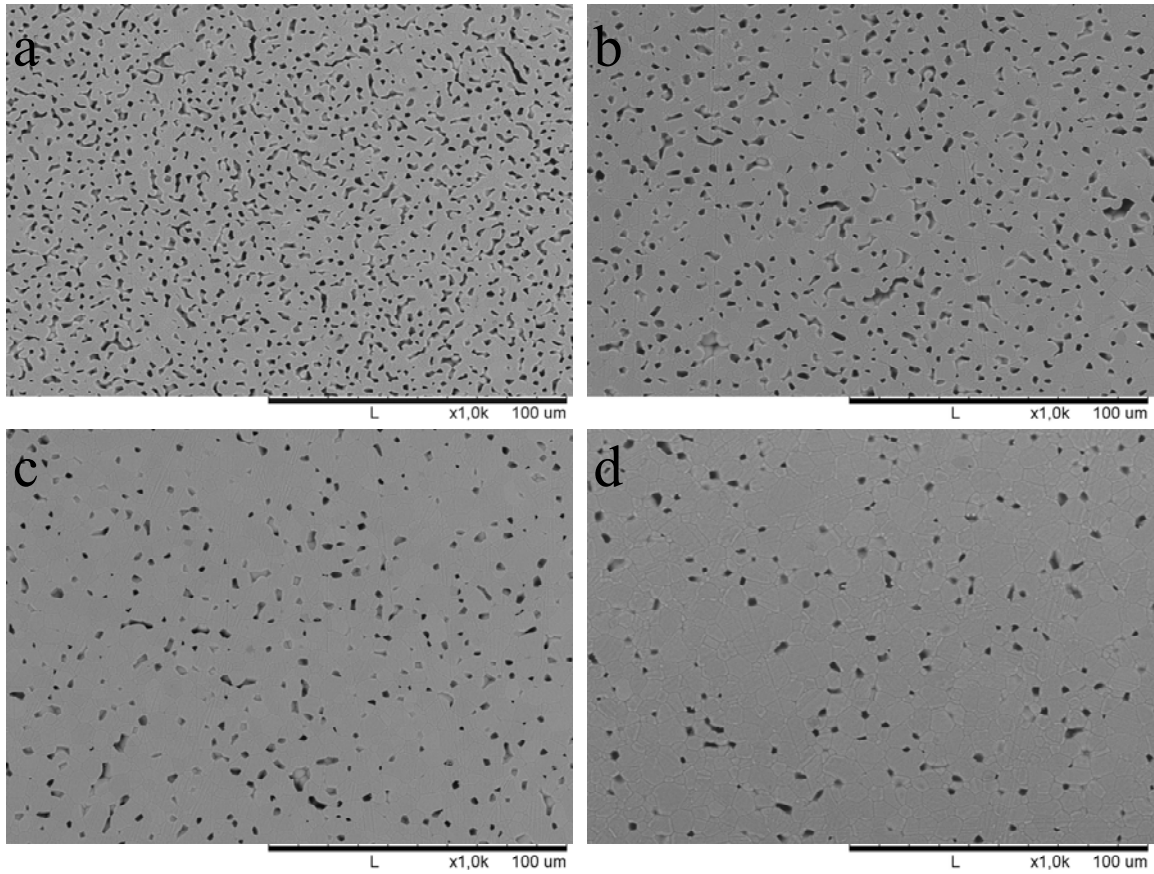


Figura 4.13. Microestructura de los materiales ZT4 (a), ZT8 (b), ZT12 (c) y ZT16 (d). Micrografías características MEB sobre superficies pulidas y atacadas térmicamente.

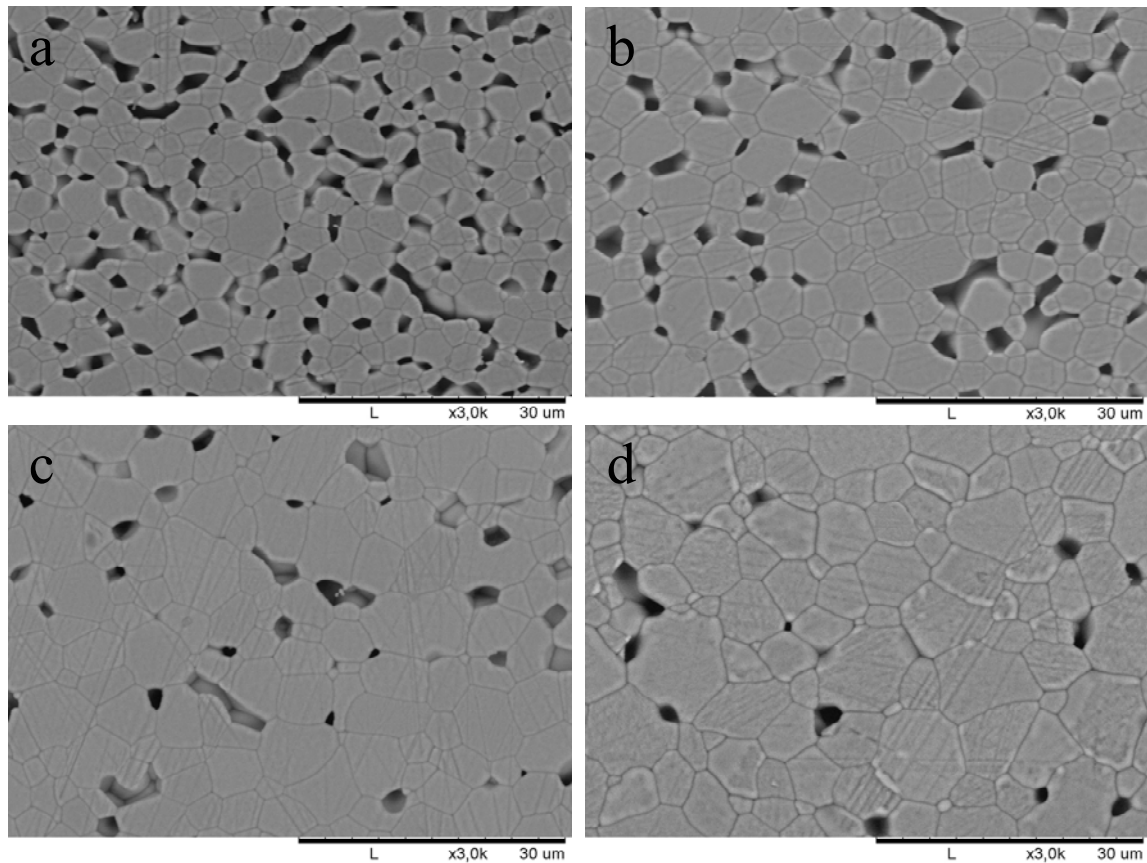


Figura 4.14. Microestructura de los materiales ZT4 (a), ZT8 (b), ZT12 (c) y ZT16 (d). Micrografías características MEB sobre superficies pulidas y atacadas térmicamente.

Tabla 4.4. Tamaño de grano de $ZrTiO_4$ en los materiales ZT4, ZT8, ZT12 y ZT16. Entre paréntesis se muestran los valores de desviación estándar.

Material	Tamaño de grano de $ZrTiO_4$ μm
ZT16	8.1 (1.4)
ZT12	6.5 (1.1)
ZT8	5.6 (0.9)
ZT4	4.5 (0.6)

Capítulo 5

MATERIALES COMPUESTOS DE ZrTiO_4 Y ZrO_2

5. MATERIALES COMPUESTOS DE $ZrTiO_4$ Y ZrO_2

En este capítulo se aborda la fabricación de materiales compuestos de $ZrTiO_4$ y ZrO_2 por sinterización reactiva de compactos en verde obtenidos por colaje en moldes de escayola de suspensiones acuosas concentradas de Y-TZP (Z(Y)) y TiO_2 (T).

Una vez obtenidos los compactos en verde, se trataron a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas dando lugar a los materiales sinterizados Z(Y)T70 y Z(Y)T50. Este tratamiento térmico se seleccionó a partir de los resultados de los ensayos dinámicos de sinterización realizados. Por último, se caracterizó la microestructura y las fases cristalinas de los materiales.

5.1. Procesamiento coloidal

La figura 5.1 muestra las curvas de potencial zeta en función del pH para las suspensiones acuosas de Y-TZP (Z(Y)) y TiO_2 (T), las cuales se determinaron según el procedimiento descrito en el apartado 3.1.2. El punto isoeléctrico de Z(Y) tiene lugar a un valor de pH de ≈ 7.7 , lo que está de acuerdo con el valor publicado en bibliografía ≈ 7.5 para el mismo polvo [160]. La curva de la suspensión T es la misma que la discutida en el apartado 4.1, pero se ha vuelto a representar para permitir la comparación con la de la suspensión Z(Y). Se puede observar que los mayores valores absolutos de potencial zeta, los cuales darían lugar a suspensiones estables, se alcanzan a valores extremos de pH para ambas suspensiones ($\text{pH} < 3$ o $\text{pH} > 10$). Por tanto, para evitar trabajar a valores de pH muy agresivos, se utilizó el mismo dispersante usado en el apartado 4.1 (Dolapix CE64).

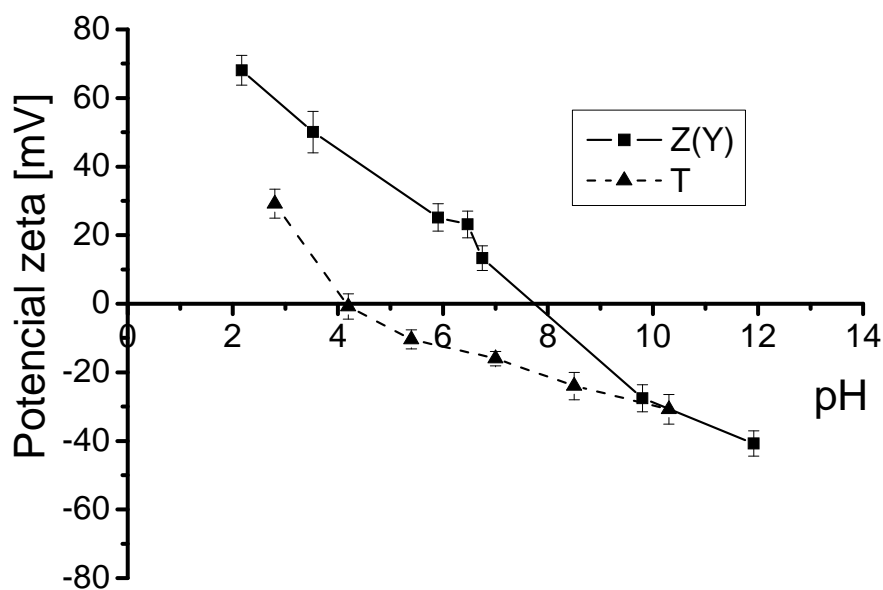


Figura 5.1. Variación del potencial zeta de las suspensiones Z(Y) y T en función del pH.

La figura 5.2 muestra la variación del potencial en función de la concentración de dispersante añadido. Se puede observar que a partir de una concentración de 0.2 % en peso, la suspensión Z(Y) sería estable, siendo la concentración de 0.8 % en peso la que origina una mayor estabilidad. La curva de la suspensión T es la misma que la discutida en el apartado 4.1, y por tanto, aunque no se observa una variación significativa del potencial zeta en función de la concentración de dispersante añadido, se seleccionó también 0.8 % en peso para evitar una adsorción competitiva en la posterior mezcla de suspensiones. Los valores de pH de ambas suspensiones una vez añadida la máxima cantidad de dispersante (1 % en peso) eran ≈ 6 , confirmando que la adición de dispersante permite obtener suspensiones estables a valores moderados de pH.

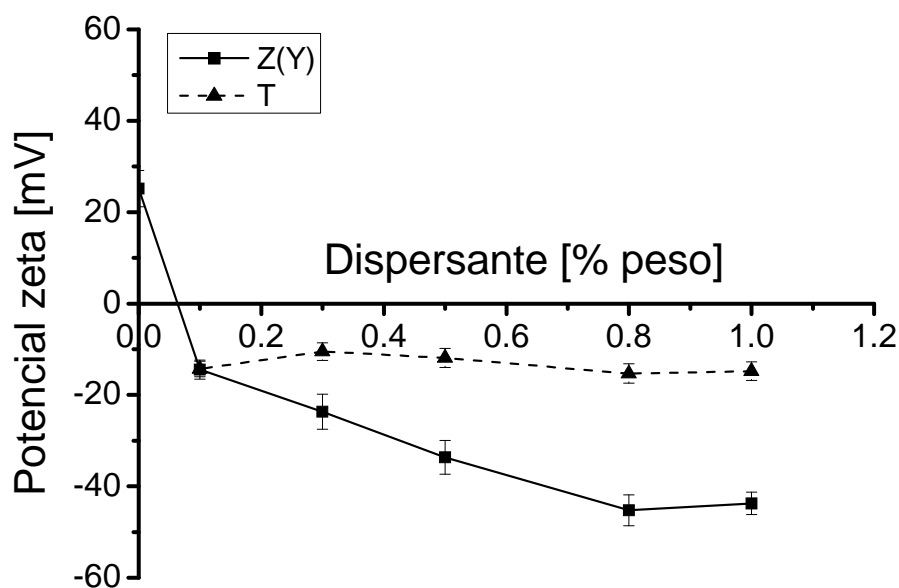


Figura 5.2. Variación del potencial zeta de las suspensiones Z(Y) y T en función de la concentración de dispersante añadido.

Se prepararon suspensiones acuosas concentradas de Z(Y) y T con un contenido en sólidos del 45 % en volumen (83 y 76 % en peso, respectivamente) utilizando el procedimiento descrito en el apartado 3.1.2. Este método de preparación se puso a punto con la suspensión mezcla Z(Y)T50 ya que es la que presenta el mismo contenido en volumen de Y-TZP y α -TiO₂. Se estudiaron dos métodos de preparación para finalmente seleccionar el procedimiento descrito en el apartado 3.1.2. El método I consistió en dispersar primero el polvo T en el volumen total de agua que contenía la cantidad óptima de dispersante para T. Una vez que el polvo T fue totalmente dispersado, se añadió la cantidad óptima de dispersante para la cantidad de Z(Y), y se procedió a añadir el polvo Z(Y). La velocidad de cizalla aplicada para la dispersión correcta de los polvos fue en torno a 800-1000 rpm. Esta suspensión fue homogeneizada en molino de bolas durante un tiempo estándar de 4 horas. El método II consistió en preparar las suspensiones Z(Y) y T por separado con una concentración de dispersante de 0.8 % en peso en cada una.

Ambas suspensiones se molieron en molino de bolas un tiempo estándar de 4 horas y posteriormente se mezclaron en las cantidades adecuadas para obtener una suspensión mezcla Z(Y)T50.

La figura 5.3 muestra el comportamiento reológico de las suspensiones Z(Y)T50 preparadas por los métodos I y II. Se puede observar que la suspensión preparada por el método II presenta menores valores de viscosidad en todo el rango de velocidad de cizalla, siendo también la tixotropía asociada a su curva de flujo menor ($\approx 50\%$) que para el procedimiento I. Por tanto, la metodología seleccionada para preparar suspensiones acuosas concentradas fue la que implicaba la preparación de las suspensiones Z(Y) y T por separado, y su mezclado en las cantidades adecuadas después del proceso de molienda.

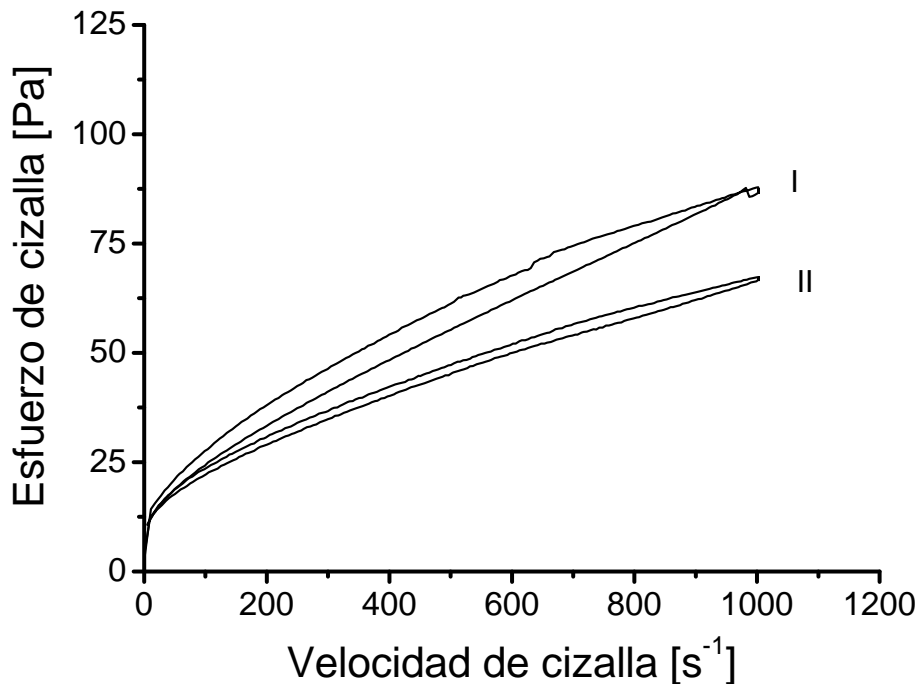


Figura 5.3. Curvas de flujo de suspensiones Z(Y)T50 preparadas por los procedimientos I y II.

Las figuras 5.4 y 5.5 muestran las curvas de flujo de las suspensiones Z(Y) y T, respectivamente, sometidas a distintos tiempos de molienda. En el caso de la

suspensión Z(Y), entre 0 y 4 h la diferencia de viscosidad a 1000 s^{-1} es de $\approx 6 \%$, no siendo significativas estas diferencias. A partir de 6h el tiempo de molienda empieza a influir en el comportamiento reológico disminuyendo la viscosidad de la suspensión, siendo 24 h el tiempo óptimo de molienda con una diferencia de viscosidad a 1000 s^{-1} de $\approx 39 \%$ con respecto a 0 h. En el caso de la suspensión T, se puede observar que el mejor comportamiento reológico se obtiene para tiempos de molienda de 4 y 6 h ya que la diferencia de viscosidad a 1000 s^{-1} con respecto a 0 h es de $\approx 10 \%$, sin embargo se seleccionó 24 h como tiempo de molienda para facilitar el procedimiento operatorio ya que el valor de viscosidad de ambas suspensiones, Z(Y) y T, tras 24 h de molienda es muy similar (diferencia $\approx 4 \%$).

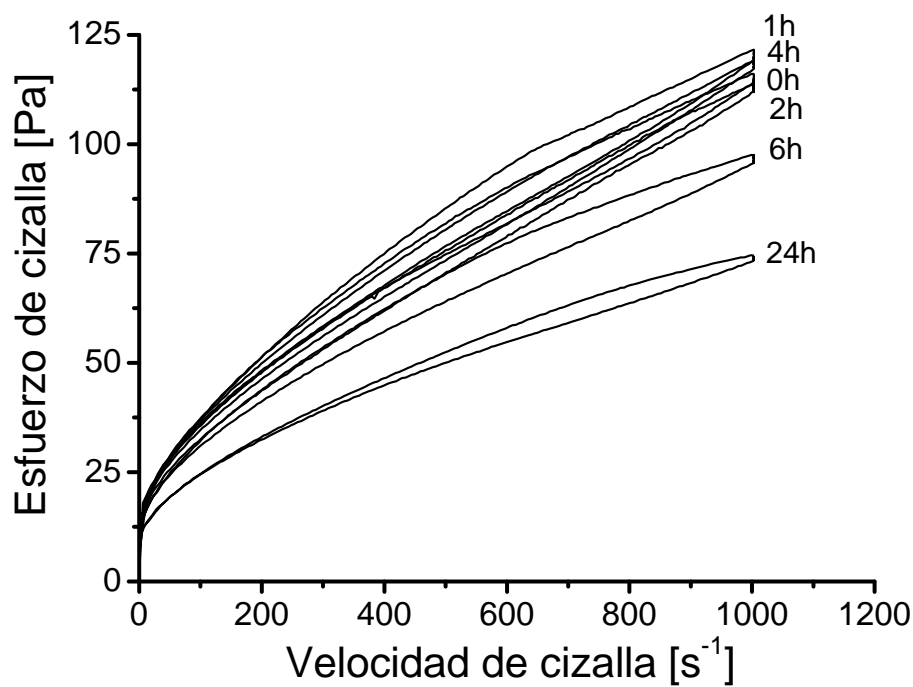


Figura 5.4. Curvas de flujo de la suspensión Z(Y) sometida a distintos tiempos de molienda.

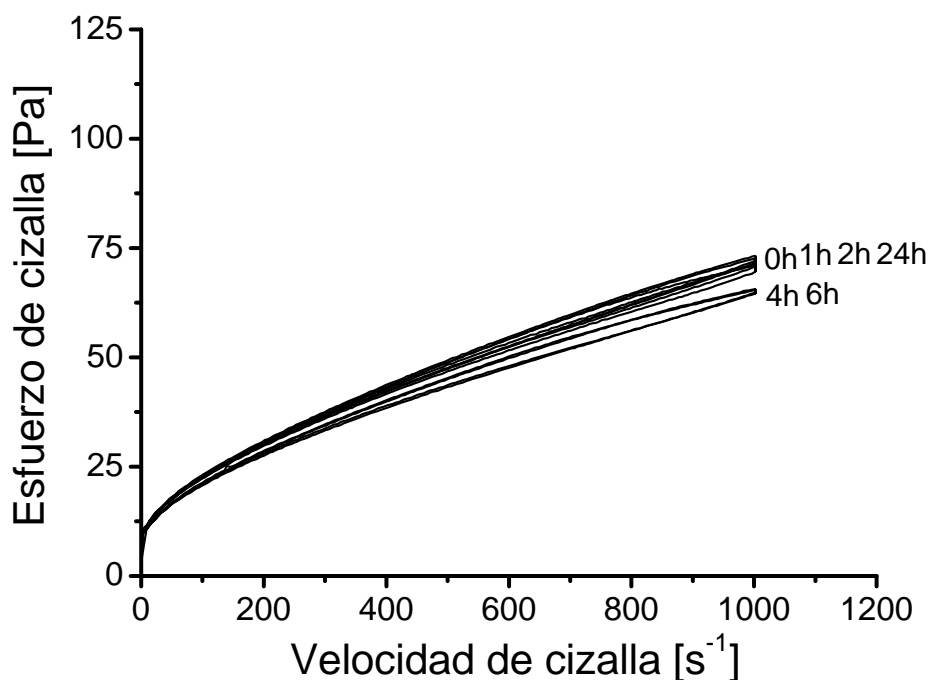


Figura 5.5. Curvas de flujo de la suspensión T sometida a distintos tiempos de molienda.

La figura 5.6 muestra las curvas de flujo características de las suspensiones Z(Y), Z(Y)T70, Z(Y)T50 y T obtenidas en modo de velocidad controlada (Fig. 5.6-a) y de esfuerzo controlado (Fig. 5.6-b). Las curvas obtenidas en modo de velocidad controlada (Fig. 5.6-a) muestran que a medida que aumenta la concentración de TiO₂ en las suspensiones, mejora el comportamiento reológico de las mismas, disminuyendo la viscosidad y la tixotropía. Los valores de viscosidad, calculados a velocidad de cizalla de 100 s⁻¹, y los de tixotropía, calculados como el área encerrada entre las curvas de subida y bajada que forman la curva de flujo, están recogidos en la tabla 5.1. Al igual que se ha discutido en el punto 4.1, con objeto de favorecer el empaquetamiento de las partículas durante el conformado es preferible evitar la tixotropía [113]. En cuanto a la viscosidad, aunque en la bibliografía no se recogen valores umbrales máximos de viscosidad para el proceso de colaje, éste se verá favorecido cuanto menor sea el valor de viscosidad de la suspensión a colar. Al igual que los valores discutidos previamente en el apartado 4.1, los valores de viscosidad que se muestran en la

tabla 5.1 son menores que los publicados en la bibliografía para colar suspensiones a nivel industrial ($\approx 600-1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) [163] y del mismo orden que los publicados para colar suspensiones preparadas a nivel de laboratorio ($\approx 100-600 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ a 100 s^{-1}) [129-132] para obtener compactos en verde de alta densidad. A partir de la representación doble logarítmica de la deformación en función del esfuerzo de cizalla obtenida en modo de esfuerzo controlado (Fig. 5.6-b) se pueden calcular los puntos de flujo para las distintas suspensiones. Tal y como se ha definido previamente en el apartado 4.1, el punto de flujo es el esfuerzo de cizalla al cual se produce el cambio de pendiente y se puede asociar a la transición de un comportamiento elástico a uno viscoso. En términos ingenieriles, indica el esfuerzo umbral mínimo a partir del cual se produce el flujo [113]. La tabla 5.1 recoge los valores de punto de flujo calculados a partir de las curvas de la figura 5.6-b. A medida que aumenta la concentración de TiO_2 en las suspensiones disminuye el valor del punto de flujo, por lo que las suspensiones comienzan a fluir a menor esfuerzo de cizalla favoreciéndose el posterior proceso de colaje [138]. Por tanto, la adición de suspensión T a la suspensión Z(Y) para formar las suspensiones mezcla Z(Y)T70 y Z(Y)T50 mejora el comportamiento reológico de las mismas, disminuyendo los valores de viscosidad y punto de flujo y favoreciendo el posterior proceso de colaje.

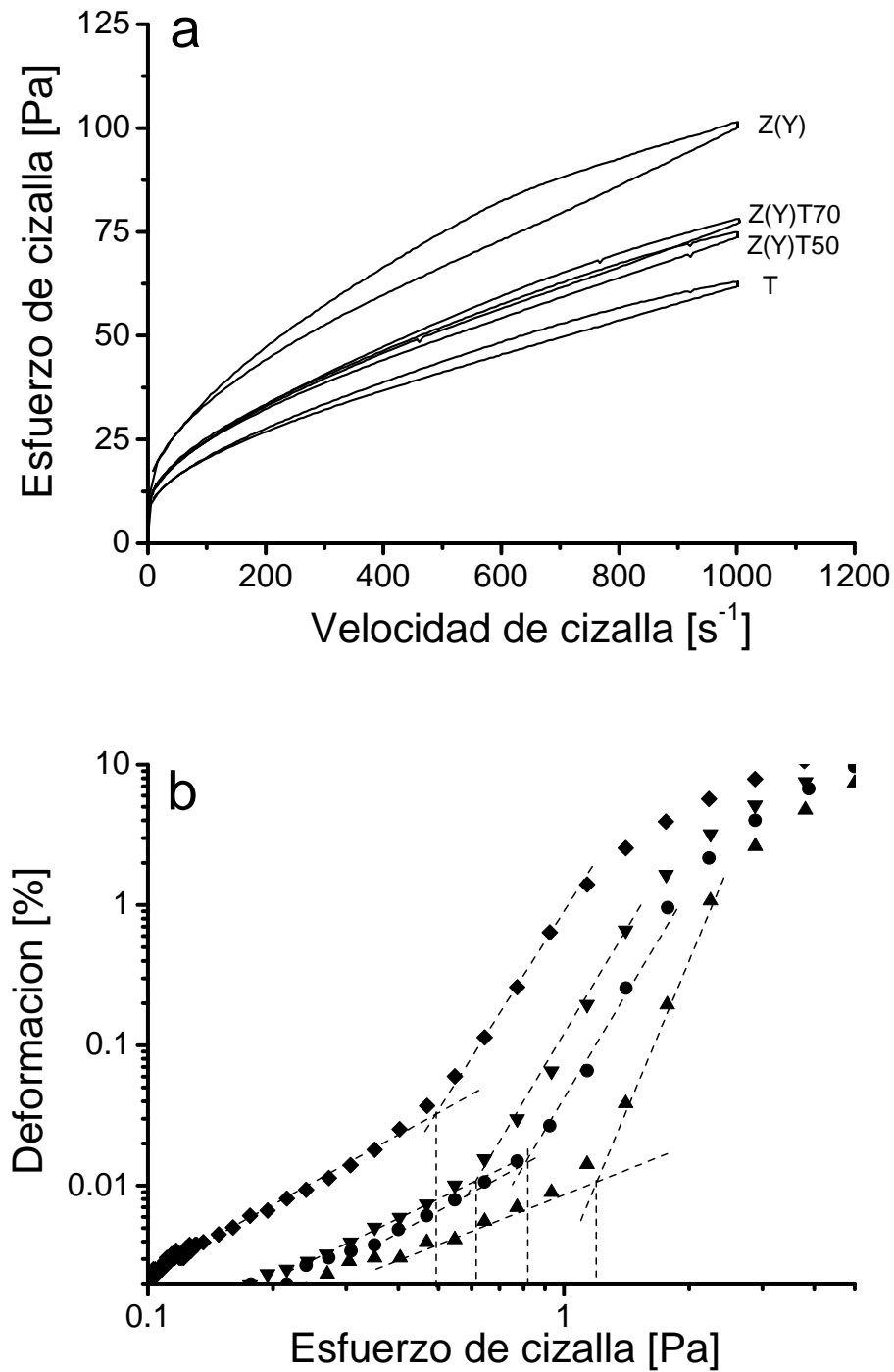


Figura 5.6. Curvas de flujo características de las suspensiones Z(Y), Z(Y)T70, Z(Y)T50 y T.

- a) Ensayos de velocidad controlada.
- b) Ensayos de esfuerzo controlado. Se señala el punto de flujo de las suspensiones cuyos valores se recogen en la tabla 1. Z(Y) (▲), Z(Y)T70 (●), Z(Y)T50 (▼) y T (◆).

Tabla 5.1. Parámetros reológicos característicos de las suspensiones acuosas concentradas Z(Y), Z(Y)T70, Z(Y)T50 y T. Entre paréntesis se muestran los valores de desviación estándar.

Suspensión	Viscosidad a 100s^{-1} mPa·s	Tixotropía Pa/s	Punto de flujo Pa
Z(Y)	345 (9)	5200 (600)	≈ 1.2
Z(Y)T70	226 (5)	2500 (200)	≈ 0.8
Z(Y)T50	219 (9)	1800 (400)	≈ 0.6
T	171 (4)	1950 (300)	≈ 0.5

Una vez caracterizadas las suspensiones a nivel reológico, se procedió a realizar el conformado de los compactos en verde mediante colaje en moldes de escayola (apartado 3.1.3). La tabla 5.2 recoge los valores de la densidad de los compactos en verde así como de la densidad relativa. En todos los casos se obtienen valores de densidad relativa del mismo orden que los publicados por otros autores para compactos en verde conformados por colaje de suspensiones acuosas concentradas de otros óxidos cerámicos ($\approx 50\text{-}60\%$) [128-132].

Tabla 5.2. Densidad aparente (ρ) y relativa (ρ_{relativa}) de los compactos en verde. Entre paréntesis se muestran los valores de desviación estándar.

Compacto en verde	ρ g/cm ³	ρ_{relativa} % D.T.
Z(Y)	3.2 (0.1)	54 (1)
Z(Y)T70	3.0 (0.1)	56 (1)
Z(Y)T50	3.0 (0.1)	60 (1)
T	2.2 (0.1)	56 (1)

5.2. Obtención de materiales compuestos de titanato de circonio y circona por sinterización reactiva

Tal y como se ha descrito en el apartado 1.1.1, el hecho de que ZrO_2 y TiO_2 sean incompatibles, en principio, permitiría obtener materiales compuestos de ZrTiO_4 y ZrO_2 por sinterización reactiva. Por otra parte, la presencia de Y_2O_3 en los compactos en verde Z(Y)T70 y Z(Y)T50 favorecerá la ausencia de m- ZrO_2 en los

materiales compuestos, dado que este compuesto entra en solución sólida dentro de ZrO_2 y estabiliza a temperatura ambiente las fases cúbica y tetragonal [142, 174]. Por tanto, en los ensayos dinámicos de sinterización de los compactos en verde Z(Y)T70 y Z(Y)T50 no se espera observar el cambio de fase m- ZrO_2 a t- ZrO_2 como el discutido en el apartado 4.2, ya que la fase de ZrO_2 presente en estos compactos es tetragonal. De este modo, sólo se espera que se produzca el cambio de fase anatasa-rutilo, la formación de $ZrTiO_4$ y la contracción propia del proceso de sinterización.

La figura 5.7 muestra las curvas obtenidas en los ensayos de análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG) realizados a partir de los compactos en verde Z(Y)T70 y Z(Y)T50. Las curvas de TG indican una pérdida de masa de $\approx 0.5\%$ y $\approx 0.7\%$ para Z(Y)T70 y Z(Y)T50, respectivamente, las cuales, al igual que en el apartado 4.2, corresponden a las pérdidas de masa debidas a la combustión del contenido de dispersante utilizado para el conformado de los compactos en verde (0.8 % peso, apartado 5.1). En las curvas de ATD se observa un pequeño pico endotérmico a $T \approx 1440\text{ }^\circ\text{C}$. Ese pico podría indicar la formación de $ZrTiO_4$, la cual es endotérmica a partir de ZrO_2 y TiO_2 [24]. El hecho de que el pico endotérmico sea de menor magnitud en el compacto Z(Y)T70 está de acuerdo con la menor concentración de $ZrTiO_4$ que se formará si se tiene en cuenta la composición de partida de Z(Y)T70 en las secciones isotermales a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ del sistema ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 discutidas en el apartado 1.1.2. Como ya se ha discutido en el apartado 4.2, la transformación de fase anatasa-rutilo no es detectable mediante ATD debido al pequeño cambio de entalpía asociado a esta transformación [164, 165].

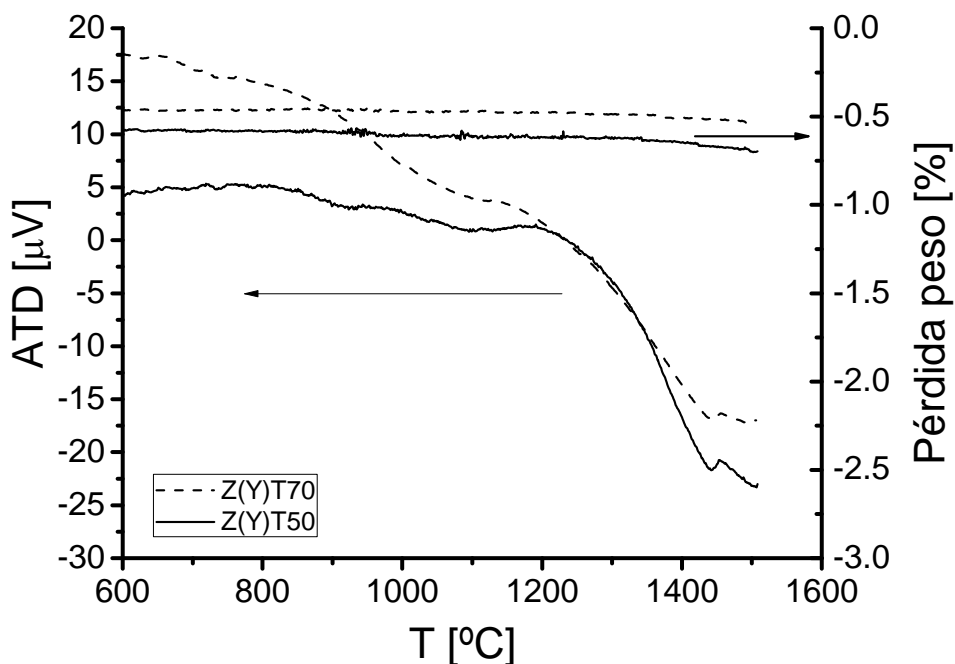


Figura 5.7. Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG) de los compactos en verde Z(Y)T70 y Z(Y)T50 tratados hasta 1600 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

En La figura 5.8 se muestra la curva de contracción lineal en función de la temperatura (5.8-a) y la curva de velocidad de contracción lineal en función de la temperatura (5.8-b) de los compactos en verde Z(Y)T70 y Z(Y)T50. En la figura 5.8-b se pueden observar claramente tres procesos que tienen lugar durante el calentamiento. A temperaturas comprendidas entre ≈ 1000 - 1200 °C se produce una contracción, más acentuada en el compacto Z(Y)T50. Esta primera contracción se puede asignar a la transformación de fase anatasa-rutilo [175], la cual puede darse a temperaturas comprendidas entre ≈ 400 - 1200 °C de acuerdo con lo discutido en el apartado 4.2. El hecho de que en el compacto Z(Y)T50 la contracción sea más pronunciada está de acuerdo con la mayor concentración de TiO_2 en este compacto en comparación con el Z(Y)T70. A temperaturas comprendidas entre ≈ 1200 - 1500 °C tiene lugar la densificación de los compactos, la cual se ve ligeramente frenada en su parte final ($T \approx 1440$ °C) por un proceso expansivo. La formación de ZrTiO_4 a partir de t- ZrO_2 y r- TiO_2 es una

reacción expansiva ($\approx 2.4 \%$). Además, este proceso coincidiría con el pico endotérmico observado en el ATD (Fig. 5.7).

Para determinar de manera fehaciente el proceso que ocurre a $T \approx 1440 \text{ }^\circ\text{C}$ se seleccionaron las temperaturas de $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ para hacer enfriamientos bruscos de acuerdo a lo expuesto en el apartado 3.2. Se seleccionó el compacto Z(Y)T50 ya que es el que mayor concentración de TiO_2 presenta y, por tanto, el que generará una mayor concentración de $ZrTiO_4$ después del proceso de sinterización reactiva. La figura 5.9 muestra los difractogramas de rayos X de las muestras de Z(Y)T50 enfriadas bruscamente desde $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. Se puede observar que a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ todavía no se ha producido la reacción de formación de $ZrTiO_4$, ya que las fases detectadas son t- ZrO_{2ss} y r- TiO_2 , mientras que a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ se ha formado $ZrTiO_4$, existiendo también c- ZrO_{2ss} .

Por tanto, a la vista de lo discutido, la reacción de formación de $ZrTiO_4$ en los compactos Z(Y)T70 y Z(Y)T50 ocurre a $T \approx 1440 \text{ }^\circ\text{C}$, en la parte final de la sinterización, por lo que en principio, se podrían fabricar materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50 densos y con microestructura controlada mediante sinterización reactiva.

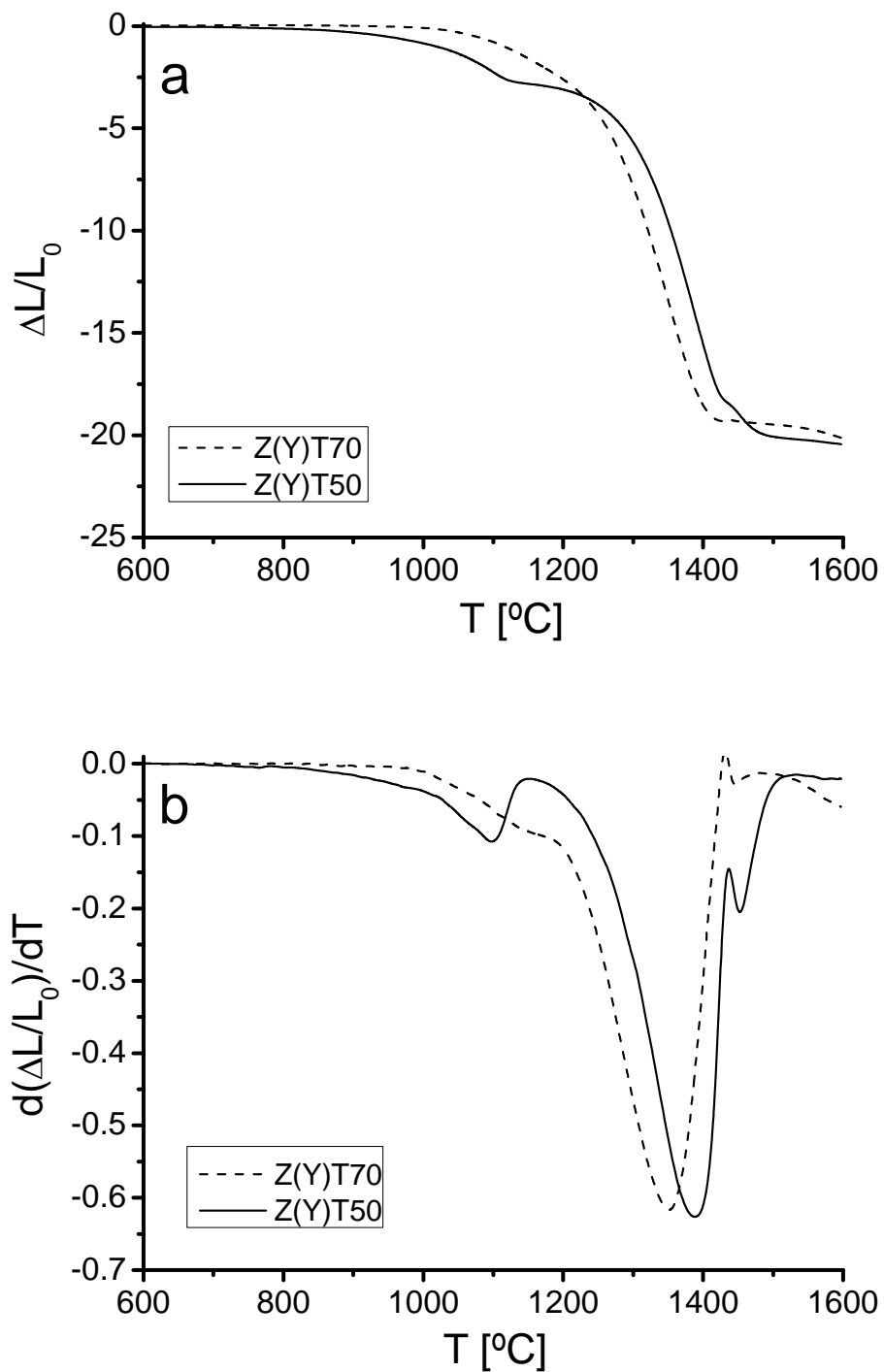


Figura 5.8. Curvas dilatométricas de los compactos en verde Z(Y)T70 y Z(Y)T50 tratados hasta 1600 $^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

- Contracción lineal en función de la temperatura.
- Velocidad de contracción lineal en función de la temperatura.

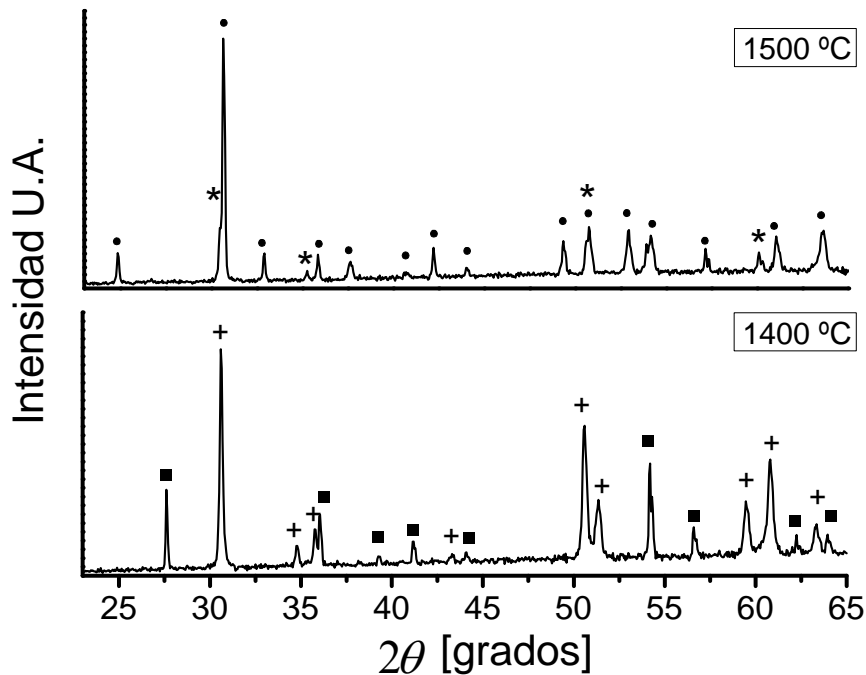


Figura 5.9. Difractogramas de difracción de rayos X de compactos de Z(Y)T50 tratados a 1400 y 1500 °C y enfriados bruscamente hasta temperatura ambiente. • $ZrTiO_4$ ss + t- ZrO_2 ss, ■ r- TiO_2 , * c- ZrO_2 ss

Si se comparan los procesos que tienen lugar durante el proceso de sinterización reactiva en los compactos Z(Y)T70 y Z(Y)T50 con respecto al compacto Z+T (apartado 4.2), se puede observar que la mayor diferencia es que la velocidad máxima de contracción en el compacto Z+T ocurre a $T \approx 1590$ °C (Fig. 4.5), mientras que en los compactos Z(Y)T70 y Z(Y)T50 ocurre a $T \approx 1350$ y 1390 °C, respectivamente. Además, hay una diferencia de ≈ 100 °C en la reacción de formación de $ZrTiO_4$ entre el compacto Z+T y los compactos Z(Y)T70 y Z(Y)T50. Estas diferencias podrían deberse a la presencia de Y_2O_3 en los compactos Z(Y)T70 y Z(Y)T50.

A la hora de seleccionar el tratamiento térmico para fabricar los materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50 por sinterización reactiva, se tuvo en cuenta que a la velocidad de calentamiento utilizada, la temperatura de formación de $ZrTiO_4$ es \approx

1440 °C y que en los ensayos dinámicos de sinterización, la densificación en el material Z(Y)T50 no finaliza hasta $T \approx 1500$ °C, por lo que el tratamiento térmico debería ser superior a 1500 °C. Sin embargo, hay que tener en cuenta que Schaedler y col. publicaron una sección isothermal del sistema ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 a 1600 °C [47] donde proponen la aparición de fase líquida en una zona rica en TiO_2 , y además, tal y como se ha discutido en el apartado 4.2, la presencia de impurezas de SiO_2 en las materias primas de partida (apartado 3.1.1) favorecería la aparición de fase líquida a $T \approx 1500$ -1540 °C [171, 172]. Por tanto, la temperatura óptima para fabricar los materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50 es 1500 °C, ya que se a esa temperatura se ha formado $ZrTiO_4$, se ha alcanzado la máxima velocidad de contracción y, de acuerdo con la bibliografía existente, se evita la aparición de fase líquida. Como punto de partida, se seleccionó una duración estándar en procesos cerámicos (2h).

El tratamiento térmico seleccionado para fabricar materiales masivos fue 1500 °C-2 h con velocidad de calentamiento de 5 °C/min, y velocidades de enfriamiento de 5 °C/min hasta 1100 °C y 2 °C/min hasta temperatura ambiente (apartado 3.3).

El tratamiento térmico seleccionado fue reproducido en ensayos dilatométricos con objeto de cuantificar las deformaciones que sufren las piezas en cada una de las etapas (Fig. 5.10). Se puede observar que la mayor parte de la contracción (≈ 19 y 17 % para Z(Y)T70 y Z(Y)T50, respectivamente) ocurre durante la etapa de calentamiento, siendo muy baja la contracción (≈ 1 %) durante la etapa isoterma (1500 °C-2 h) para los dos materiales.

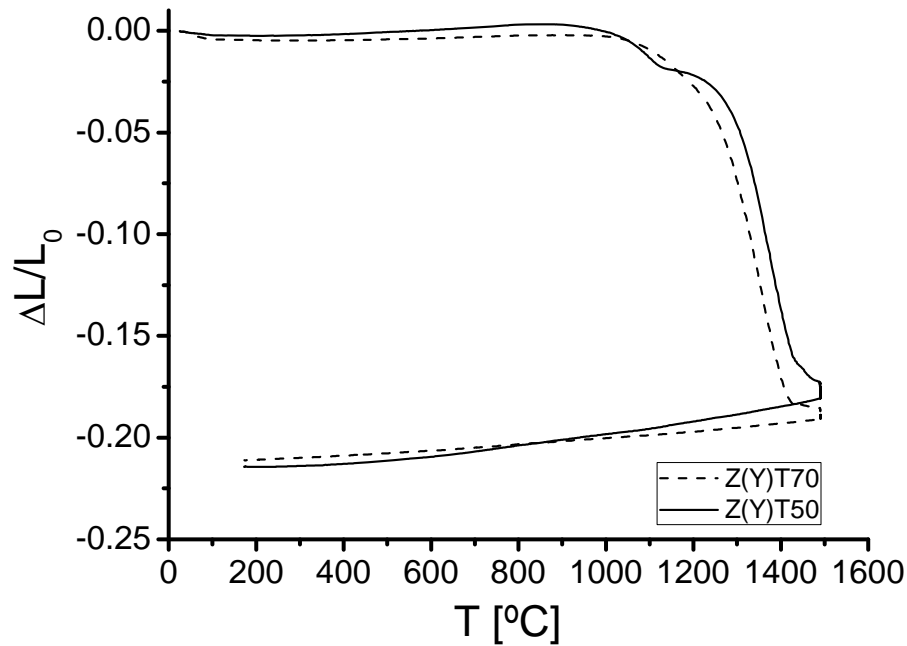


Figura 5.10. Representación de la contracción lineal en función de la temperatura de los compactos en verde Z(Y)T70 y Z(Y)T50 determinada mediante ensayos dilatométricos que reproducen el tratamiento térmico seleccionado para la sinterización (1500 °C-2 h).

5.3. Caracterización microestructural

La tabla 5.3 muestra los valores de densidad y porosidad abierta de los materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50 tratados a 1500 °C durante 2 h. En principio ambos materiales deberían presentar valores de porosidad abierta próximos a 0 %, ya que este tipo de porosidad desaparece en los materiales cerámicos durante las etapas inicial e intermedia de la sinterización, antes de empezar el crecimiento de grano (apartado 1.3.2).

Tabla 5.3. Densidad absoluta (ρ) y porosidad abierta (π_a) de los materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50 sinterizados (1500 °C-2 h). Entre paréntesis se muestran los valores de desviación estándar.

Material	ρ g/cm³	π_a %
Z(Y)T70	5.48 (0.02)	0.0 (0.0)
Z(Y)T50	5.02 (0.01)	3.2 (0.1)

La identificación de las fases cristalinas se realizó mediante difracción de rayos X según la metodología descrita en el apartado 3.3.2. La figura 5.11 muestra los difractogramas de rayos X de los materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50 analizados con la metodología Rietveld. Los resultados del análisis cuantitativo realizado se recogen en la tabla 5.4. Se puede observar que la fase $ZrTiO_4$ es la fase mayoritaria en el material Z(Y)T50, siendo secundaria en el material Z(Y)T70. Además, en el material Z(Y)T50 se detecta la presencia de una tercera fase minoritaria (< 1 % peso) con un tamaño de grano muy pequeño, ya que en los difractogramas de rayos X se detectan algunos picos muy anchos y de intensidad muy pequeña que no corresponden a las otras dos fases detectadas en dicho material. Sin embargo, debido a la baja concentración y al solapamiento de la mayoría de los picos no se puede identificar la fase minoritaria por difracción de rayos X.

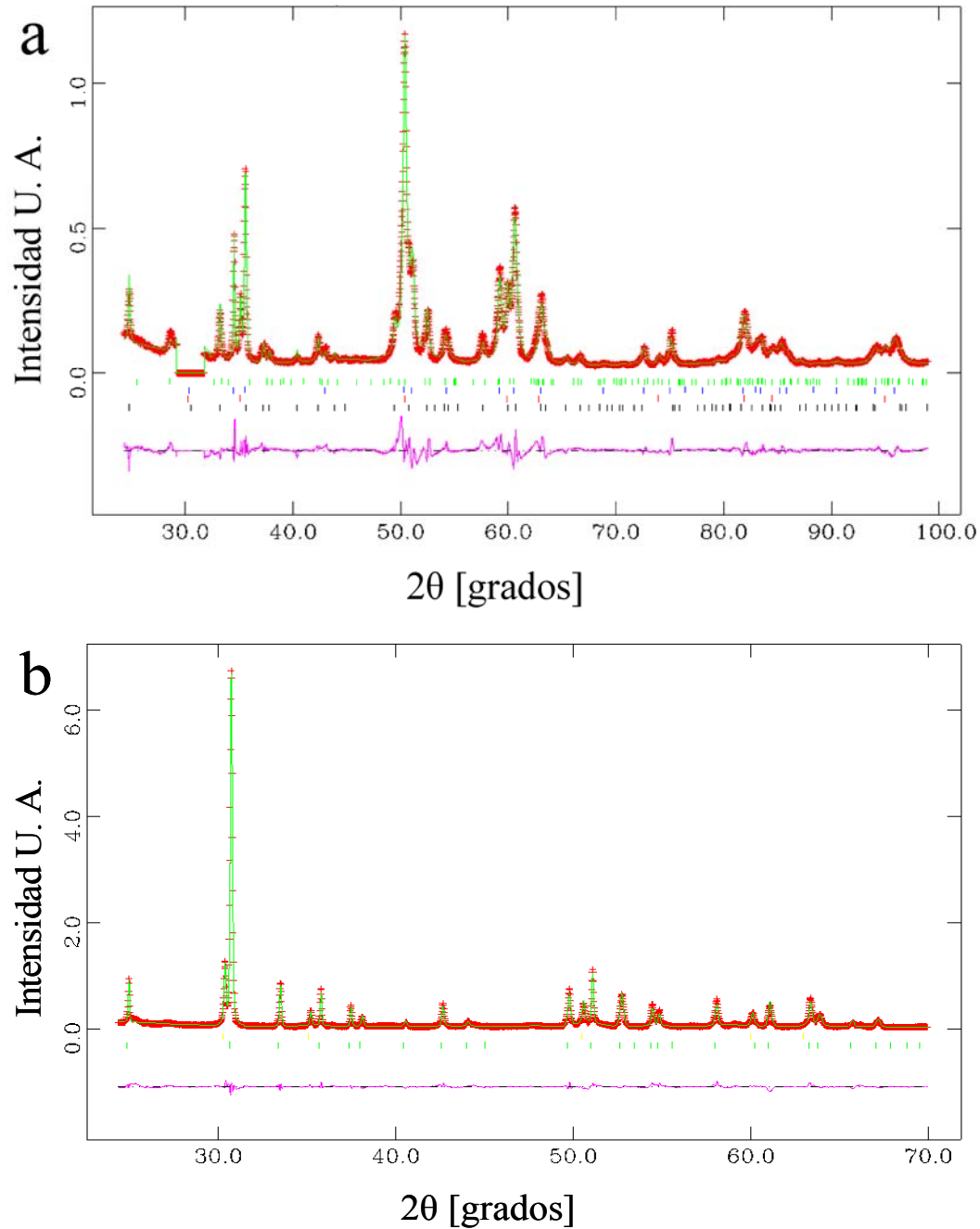


Figura 5.11. Difractogramas registrados experimentalmente (líneas discontinuas de color rojo) de los materiales Z(Y)T70 (a) y Z(Y)T50 (b). Las líneas continuas (color verde) indican los difractogramas calculados teóricamente. La curva inferior (color rosa) indica las diferencias entre los difractogramas experimentales y teóricos. Las marcas verticales desde arriba hacia abajo indican la posición de los picos de Bragg permitidos para las fases m- ZrO_2 , t- ZrO_2 , c- ZrO_2 y $ZrTiO_4$, respectivamente, en el material Z(Y)T70(a). En el material Z(Y)T50 (b) las marcas verticales desde arriba hacia abajo indican la posición de los picos de Bragg permitidos para las fases c- ZrO_2 y $ZrTiO_4$, respectivamente.

Tabla 5.4. Concentración de las fases que componen los materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50 determinada mediante análisis Rietveld. Entre paréntesis se indican los valores de desviación estándar.

Material	Concentración de las fases en los materiales % peso			
	ZrTiO ₄	c-ZrO ₂	t-ZrO ₂	m-ZrO ₂
Z(Y)T70	33.8 (0.3)	17.2 (0.3)	47.8 (0.2)	1.1 (0.1)
Z(Y)T50*	88.4 (0.8)	11.7 (0.2)	-	-

* Se detecta una tercera fase de tamaño de grano muy pequeño en el material Z(Y)T50 en una concentración < 1 % peso.

La tabla 5.5 muestra los valores de densidad de las fases que forman los materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50 calculados a partir del análisis Rietveld. Los valores de densidad de las fases c-ZrO₂ y t-ZrO₂ indican la presencia de Y₂O₃ y TiO₂ en solución sólida dentro de dichas fases, ya que son menores que los valores para Y-TZP, 6.08 g/cm³ (PDF- 01-083-0113), y para 8YSZ, 5.98 g/cm³ [70].

Tabla 5.5. Densidad de las fases que forman los materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50 calculadas a partir de los parámetros de red determinados mediante análisis Rietveld.

Material	Densidad de las fases que forman los materiales g/cm ³			
	ZrTiO ₄	c-ZrO ₂	t-ZrO ₂	m-ZrO ₂
Z(Y)T70	5.12	5.52	5.67	6.16
Z(Y)T50	5.20	5.56	-	-

Utilizando los valores mostrados en las tablas 5.4 y 5.5 se puede calcular la densidad teórica de los materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50, y a partir de los valores de densidad de la tabla 5.3, calcular el porcentaje de densidad teórica de ambos materiales, ≈ 99 y 96 %, respectivamente.

La figura 5.12 muestra la microestructura de los materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50. Se puede observar que el material Z(Y)T70 presenta una distribución homogénea de las fases. En el material Z(Y)T50 se observa que la fase mayoritaria es la fase

gris, por lo que de acuerdo con el análisis cuantitativo de fases cristalinas (Tabla 5.4) debe de ser $ZrTiO_4$, mientras que la fase secundaria blanca debe de ser $c-ZrO_2$, la cual se encuentra distribuida de manera homogénea en la matriz. Además, no se observan poros con morfología alargada que justifiquen el valor de $\approx 3\%$ de porosidad abierta en el material Z(Y)T50 (Tabla 5.3).

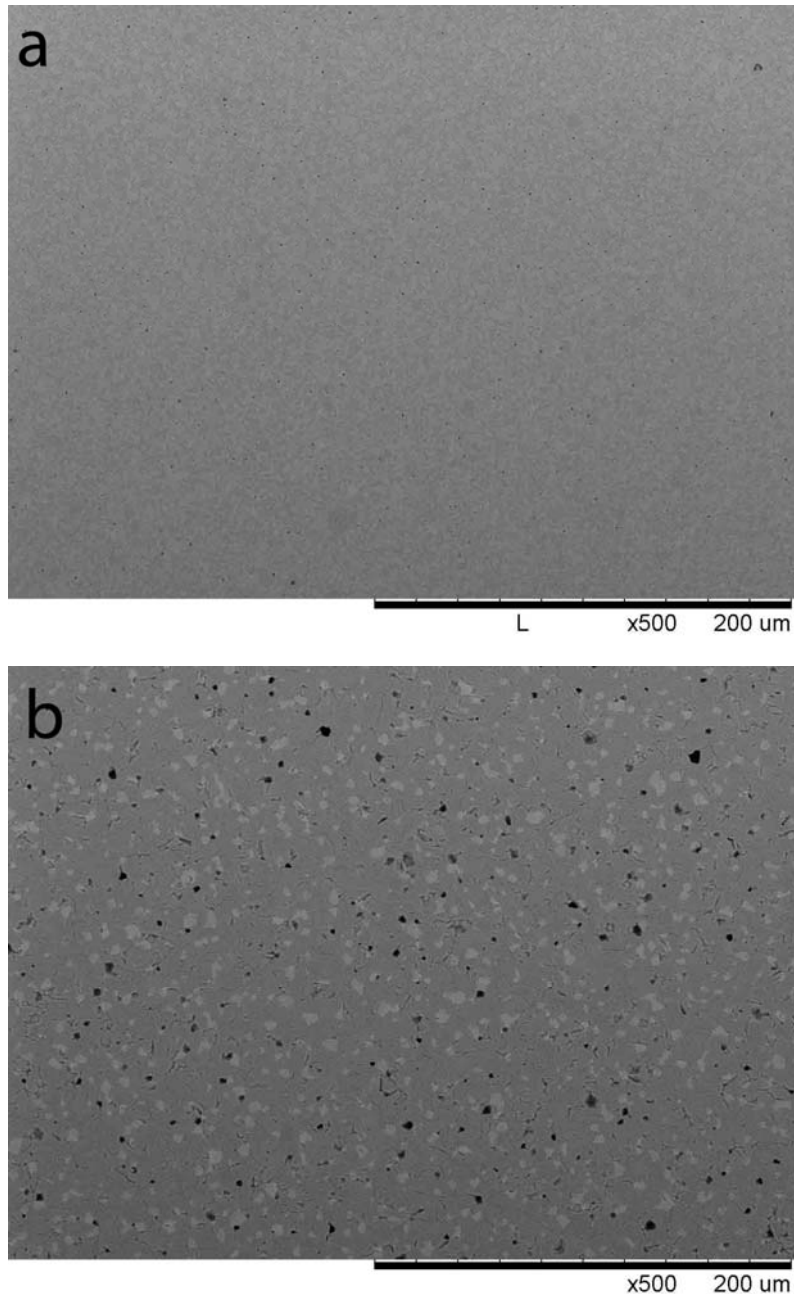


Figura 5.12. Microestructura general de los materiales Z(Y)T70 (a) y Z(Y)T50 (b) sinterizados (1500 °C-2 h). Micrografías características MEB sobre superficies pulidas y atacadas térmicamente. La fase de color blanco es ZrO_2 y la de color gris es $ZrTiO_4$.

Las figuras 5.13 y 5.14 muestran micrografías características de los materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50 a mayores aumentos y el microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX).

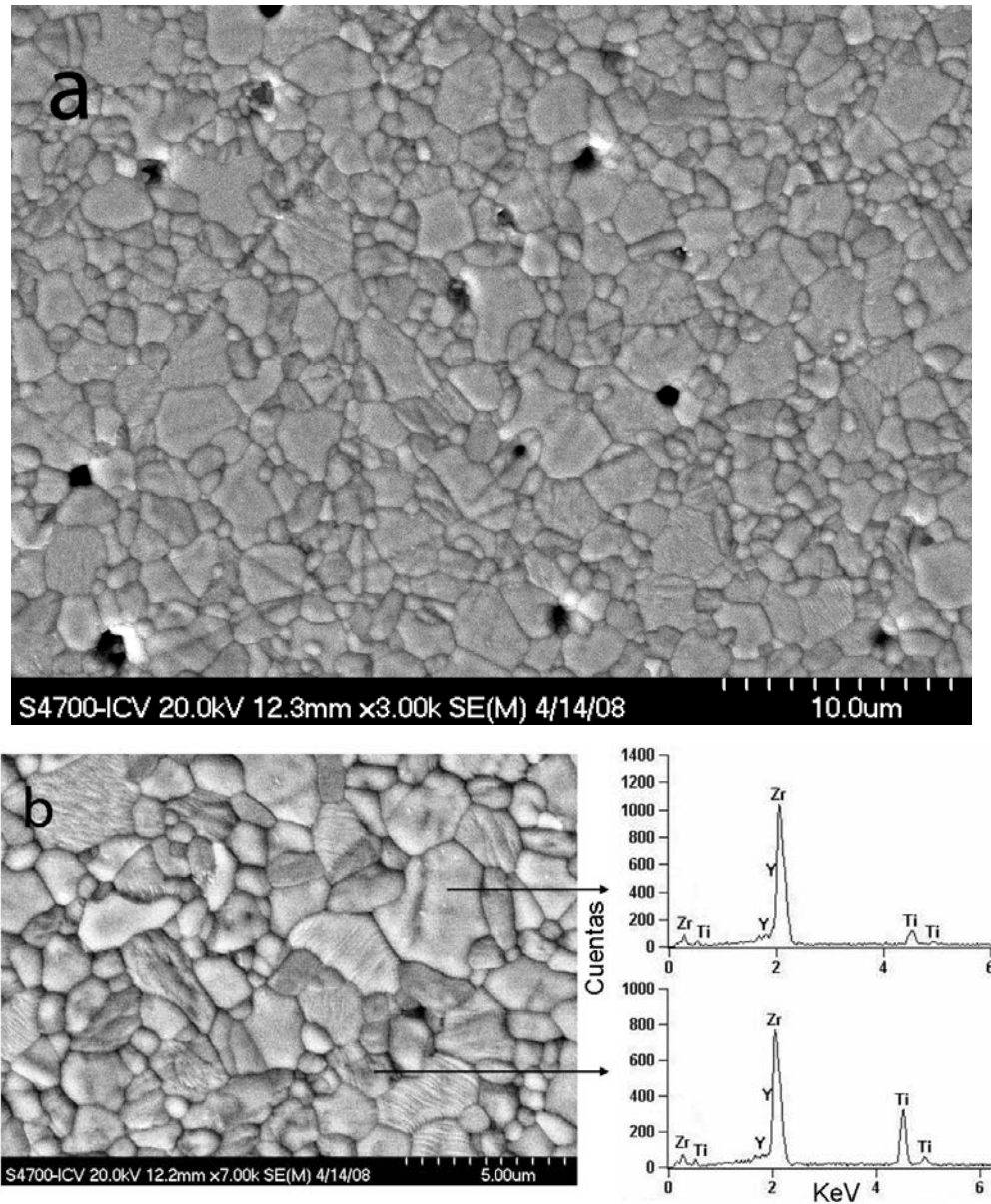


Figura 5.13. Microestructura del material Z(Y)T70 sinterizado (1500 °C-2 h). Micrografías características MEB sobre superficies pulidas, atacadas térmicamente y metalizadas con oro. Se adjunta microanálisis de EDX

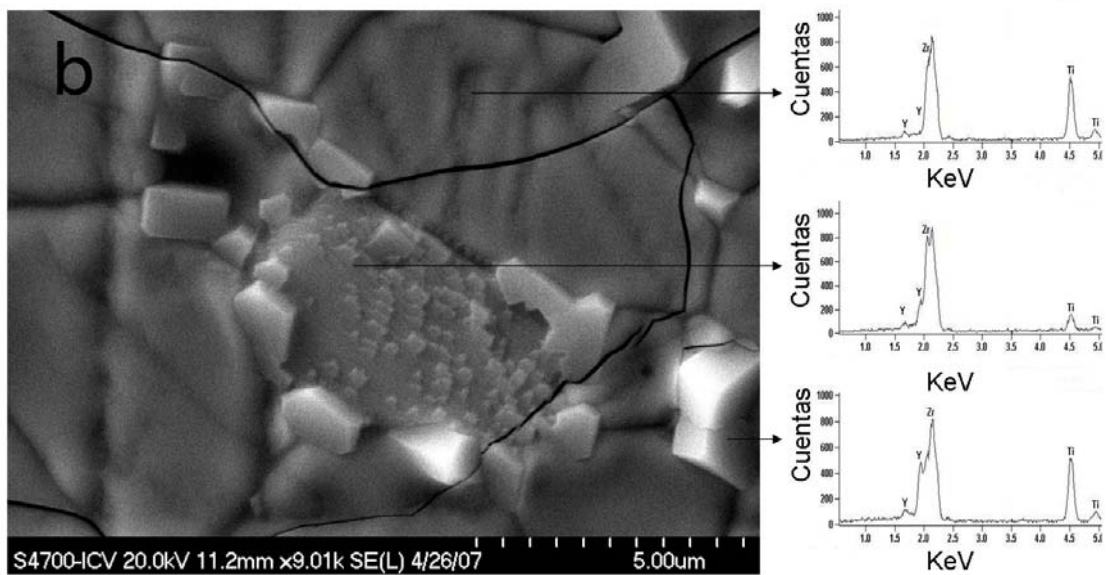
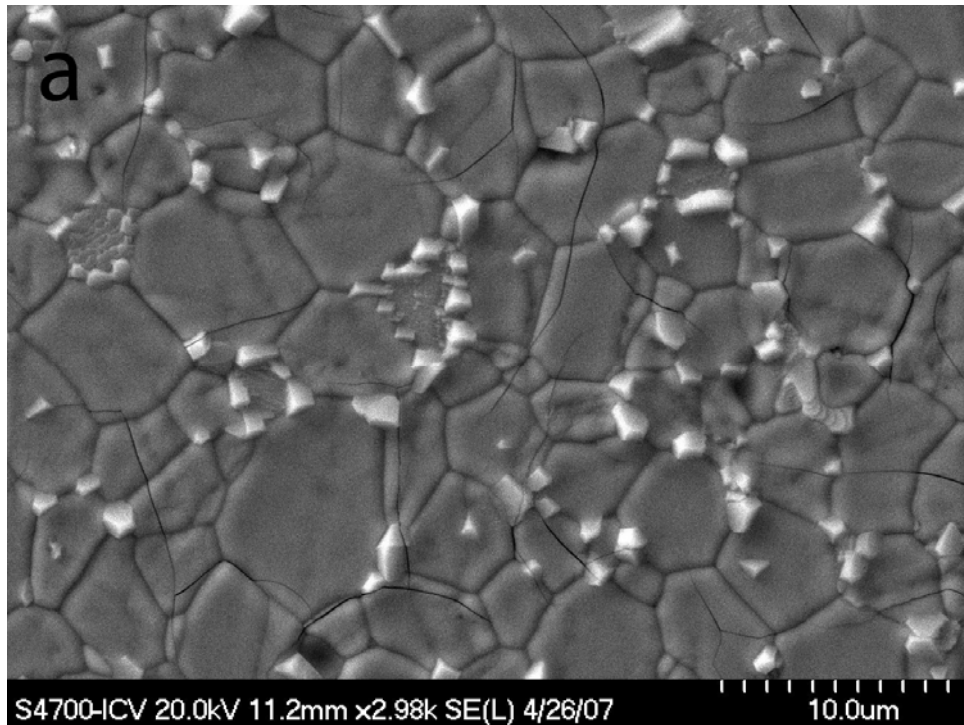


Figura 5.14. Microestructura del material Z(Y)T50 sinterizado (1500 °C-2 h). Micrografías características MEB sobre superficies pulidas, atacadas térmicamente y metalizadas con oro. Se adjunta microanálisis de EDX.

En el material Z(Y)T70 se observan dos tipos de granos, uno de tamaño medio \approx 3-4 μm que según el análisis semicuantitativo (\approx 84-85 % peso ZrO_2 , \approx 11-12 % peso TiO_2 , \approx 2-3 % peso Y_2O_3) realizado por EDX corresponde a ZrO_2 ss, y otro de tamaño medio \approx 1-2 μm , que según el análisis semicuantitativo (\approx 65-67 %

peso ZrO_2 , $\approx 30-32$ % peso TiO_2 , $\approx 2-3$ % peso Y_2O_3) realizado por EDX corresponde a $ZrTiO_4$ ss. No es posible diferenciar los granos de t- ZrO_2 ss de los de c- ZrO_2 ss.

En el material Z(Y)T50 se observan tres tipos de granos. El análisis semicuantitativo de los espectros de EDX en este material indica que la fase mayoritaria ($\approx 53-57$ % peso ZrO_2 , $\approx 41-43$ % peso TiO_2 , $\approx 2-3$ % peso Y_2O_3) con tamaño medio de grano $\approx 8-10$ μm corresponde a $ZrTiO_4$ ss. La segunda fase ($\approx 62-64$ % peso ZrO_2 , $\approx 14-18$ % peso TiO_2 , $\approx 19-23$ % peso Y_2O_3) con tamaño medio de grano $\approx 2-3$ μm corresponde a c- ZrO_2 ss. Además, se puede observar la presencia de una tercera fase de tamaño medio de grano ≈ 1 μm , y que según el análisis semicuantitativo de los espectros de EDX presenta una concentración alta de Y_2O_3 ($\approx 40-45$ % peso ZrO_2 , $\approx 27-33$ % peso TiO_2 , $\approx 24-30$ % peso Y_2O_3). Además, en la figura 5.14 se observa la presencia de microgrietas de tamaño limitado a ≈ 20 μm que podrían justificar el valor de porosidad abierta (≈ 3 %) del material Z(Y)T50 (Tabla 5.3) [122], ya que el valor de densidad relativa (≈ 96 %) y la figura 5.10 indican que el proceso de sinterización del material Z(Y)T50 ha alcanzado su estadio final, no siendo posible la presencia de porosidad abierta.

Por tanto, el análisis de EDX en ambos materiales confirma que los granos grises de la figura 5.12 corresponderían a $ZrTiO_4$ y los blancos a ZrO_2 , no siendo posible diferenciar los distintos polimorfos de este compuesto. Además, el material Z(Y)T50 presenta microgrietas, no siendo detectadas en el material Z(Y)T70.

Se puede observar que el tamaño de grano de $ZrTiO_4$ ss en el material Z(Y)T50 es mayor que en el material Z(Y)T70. Distintos autores han estudiado la dependencia de la formación de microgrietas con el tamaño de grano en sistemas cristalinos no cúbicos en los que existe anisotropía cristalográfica [52-55],

demostrando que existe un tamaño de grano crítico por debajo del cual no tiene lugar la formación de microgrietas (apartado 1.1.3). Esta diferencia de tamaño de grano podría explicar la presencia de microgrietas en el material Z(Y)T50, mientras que en el material Z(Y)T70 no se observan. Este microagrietamiento, a lo largo de todo el material Z(Y)T50, aparentemente no genera macrogrietas en la microestructura (Fig. 5.12-b), como ocurre en otros materiales formados por compuestos con anisotropía cristalográfica en el coeficiente de expansión térmica, como por ejemplo los materiales de titanato de aluminio [122, 176-178].

El análisis microestructural realizado (Tabla 5.4 y Fig. 5.14) puso de manifiesto la presencia de una tercera fase minoritaria en el material Z(Y)T50 localizada principalmente en las fronteras entre los granos de $ZrTiO_{4ss}$ y $c-ZrO_{2ss}$. Como se ha expuesto previamente, no fue posible identificar esta tercera fase minoritaria mediante difracción de rayos X debido a su pequeña concentración ($< 1\%$ en peso) y a que los picos de difracción estaban muy solapados con los de las fases mayoritarias. Por tanto, para tratar de identificarla se utilizó la técnica de microespectroscopía Raman (apartado 3.3.3). La figura 5.15 muestra los espectros Raman en configuración cruzada y paralela del material Z(Y)T50 sinterizado a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ -2 h. La figura 5.15-a muestra los espectros Raman en configuración cruzada y paralela de la fase mayoritaria ($ZrTiO_{4ss}$). No se observan signos de polarización ya que el área sobre el que se están registrando los espectros es una zona policristalina. La figura 5.15-b muestra los espectros Raman en configuración cruzada y paralela de una región con alta concentración de granos de la fase minoritaria (frontera de grano entre $ZrTiO_{4ss}$ y $c-ZrO_{2ss}$). Los espectros registrados en esta zona presentan diferencias con los registrados en la matriz (Fig. 5.15-a). La diferencia más significativa es la aparición de signos de polarización, lo que implica que el láser está incidiendo en una zona monocristalina o con granos monocristalinos de tamaño $\leq 1\text{ }\mu\text{m}$ aproximadamente. Sin embargo, la posición de las bandas y el aspecto de los

espectros es muy similar a los de la fase mayoritaria (Fig. 5.15-a) salvo por un pequeño cambio en la zona de frecuencia de $\approx 400 \text{ cm}^{-1}$.

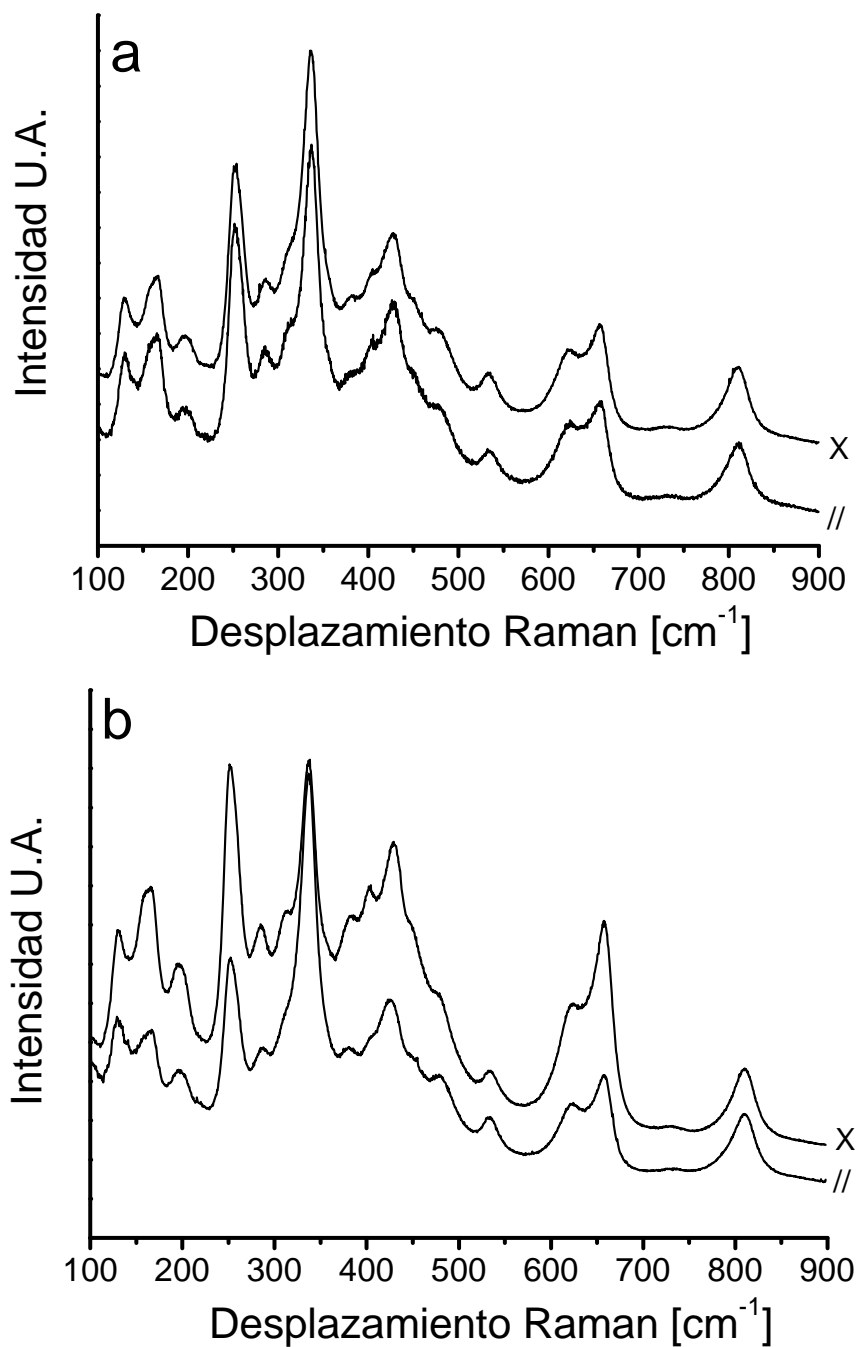


Figura 5.15. Espectros Raman del material Z(Y)T50 sinterizado a 1500 °C-2 h (X configuración cruzada, // configuración paralela).

- Espectros de la fase mayoritaria ($\text{ZrTiO}_{4\text{ss}}$).
- Espectros en la frontera de grano de la fase mayoritaria ($\text{ZrTiO}_{4\text{ss}}$) y de la fase secundaria ($\text{c-ZrO}_{2\text{ss}}$), donde hay alta concentración de granos de la tercera fase minoritaria.

Debido a la contribución de la fase mayoritaria ($\text{ZrTiO}_{4\text{ss}}$) no fue posible registrar un espectro Raman puro de la fase minoritaria, por lo que se trató de aislar dicho espectro usando el siguiente procedimiento. Primero se seleccionó un área con una alta concentración de monocristales de la fase minoritaria y el láser se enfocó justo en la superficie del material. El espectro registrado en estas condiciones presentaba máxima intensidad y signos claros de polarización, lo que indicaba una importante contribución de los monocristales. Posteriormente, la muestra fue desplazada hacia abajo poco a poco de manera que el láser enfocaba una región más amplia. Los espectros Raman que se iban registrando se iban pareciendo más a los de la fase mayoritaria ($\text{ZrTiO}_{4\text{ss}}$) y los signos de polarización iban desapareciendo. El espectro de la fase minoritaria se obtuvo multiplicando primero los espectros por los factores apropiados para intentar minimizar la diferencia de intensidad, y posteriormente restando el espectro de la fase mayoritaria ($\text{ZrTiO}_{4\text{ss}}$) del espectro registrado en la zona de monocristales de la tercera fase. La figura 5.16 muestra los espectros Raman de la zona de monocristales, de la fase mayoritaria ($\text{ZrTiO}_{4\text{ss}}$) y el correspondiente a la fase minoritaria obtenido por diferencia de los otros dos, el cual es un espectro muy sencillo que presenta una banda de gran intensidad en la región de $\approx 330 \text{ cm}^{-1}$. Esta región es típica de compuestos $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ con estructura pirocloro [179], lo que lleva a pensar que la fase minoritaria podría estar relacionada con el compuesto $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. De hecho, los espectros Raman de pirocloros $\text{Y}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ en los que se produce una sustitución progresiva de Ti por Zr presentan una morfología similar al espectro diferencia obtenido [179].

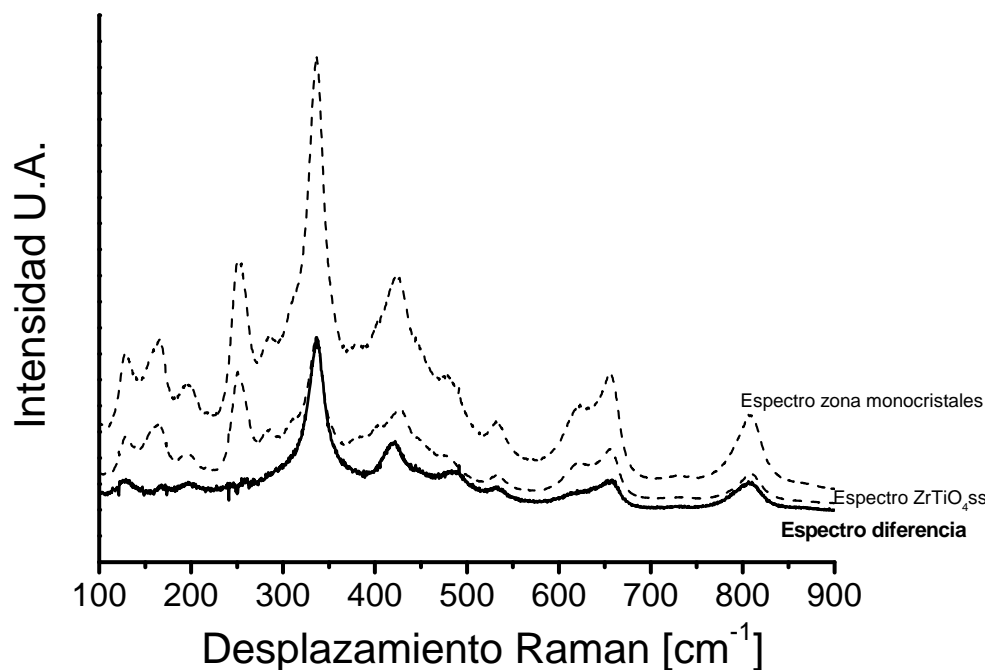


Figura 5.16. Espectros Raman de la zona de los monocristales y de la fase mayoritaria ($\text{ZrTiO}_{4\text{ss}}$). Espectro diferencia correspondiente a la tercera fase minoritaria (negrita).

Por tanto, a la vista de los resultados que se obtuvieron con el microanálisis de EDX y la microespectroscopía Raman, la fase minoritaria que aparece en el material Z(Y)T50 tratado a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ -2 h se atribuye a un compuesto con estructura pirocloro de fórmula general $\text{Y}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$.

Como se ha discutido en la introducción (apartado 1.1.2), las secciones isotermales a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 1.9 y 1.10) propuestas por Feighery y col. [46] y Schaedler y col. [47] presentan diferencias en cuanto a la compatibilidad de la fase $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ con ZrTiO_4 y c-ZrO_2 . Por tanto, para establecer fehacientemente si el compuesto con estructura pirocloro ($\text{Y}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$) que aparece en el material Z(Y)T50 sinterizado a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ -2 h es una fase de equilibrio a esa temperatura, se trató un compacto en verde de Z(Y)T50 a $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 h. La figura 5.17 muestra la microestructura característica de este material. Se puede observar que no aparecen los granos de tercera fase en la frontera de grano entre $\text{ZrTiO}_{4\text{ss}}$ y

c- ZrO_2 ss. Las composiciones de la fase mayoritaria (ZrTiO_4 ss) (≈ 61 - 63 % peso ZrO_2 , ≈ 33 - 35 % peso TiO_2 , ≈ 1 - 3 % peso Y_2O_3) y de la segunda fase (c- ZrO_2 ss) (≈ 64 - 66 % peso ZrO_2 , ≈ 10 - 12 % peso TiO_2 , ≈ 23 - 25 % peso Y_2O_3) obtenidas a partir del análisis semicuantitativo de los espectros de EDX (Fig. 5.17-b) son del mismo orden que las composiciones de la fase mayoritaria (≈ 53 - 57 % peso ZrO_2 , ≈ 41 - 43 % peso TiO_2 , ≈ 2 - 3 % peso Y_2O_3) y de la segunda fase (≈ 62 - 64 % peso ZrO_2 , ≈ 14 - 18 % peso TiO_2 , ≈ 19 - 23 % peso Y_2O_3) determinadas para el material Z(Y)T50 sinterizado a 1500 °C- 2 h (Fig. 5.14-b).

La figura 5.18 muestra los espectros Raman en configuración cruzada y paralela del material Z(Y)T50 sinterizado a 1500 °C- 30 h. Se registraron espectros de la fase mayoritaria (ZrTiO_4 ss) y de la frontera de grano entre la fase secundaria (c- ZrO_2 ss) y la fase mayoritaria (ZrTiO_4 ss), donde aparecían la mayor parte de los granos del compuesto con estructura pirocloro en el material sinterizado durante 2 h. En ninguno de los espectros se observan signos de polarización apreciables.

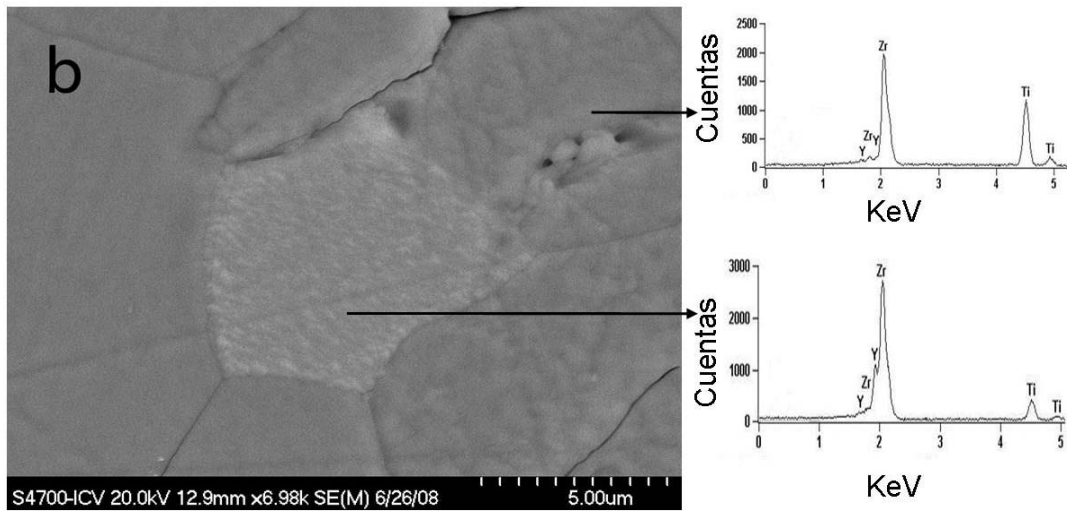
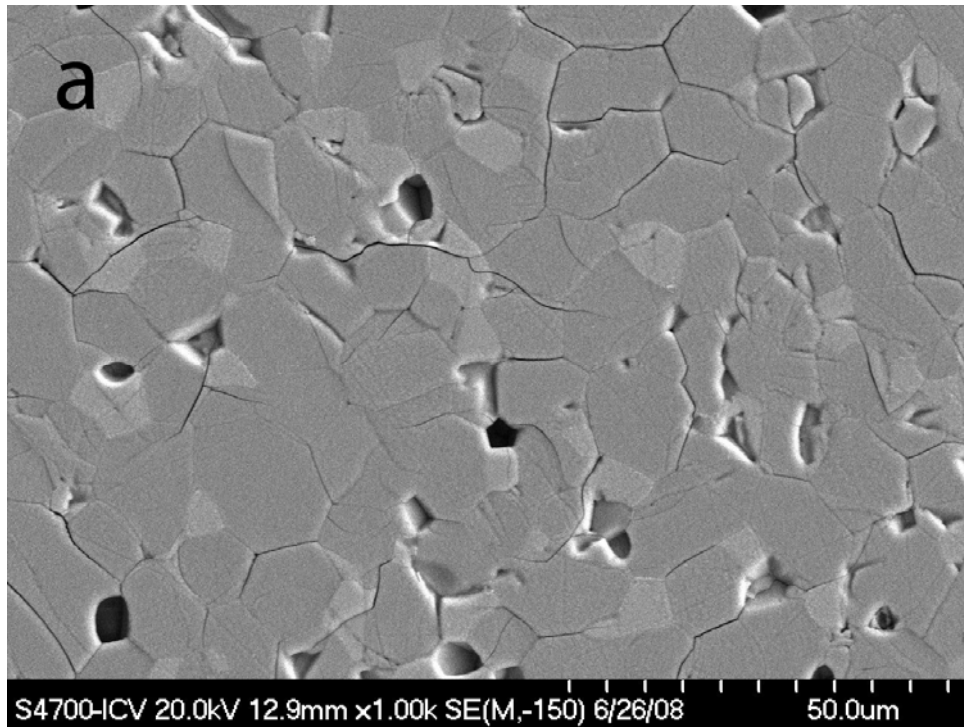


Figura 5.17. Microestructura del material Z(Y)T50 sinterizado a 1500 °C-30 h. Micrografías características MEB sobre superficies pulidas, atacadas térmicamente y metalizadas con oro. Se adjunta microanálisis de EDX.

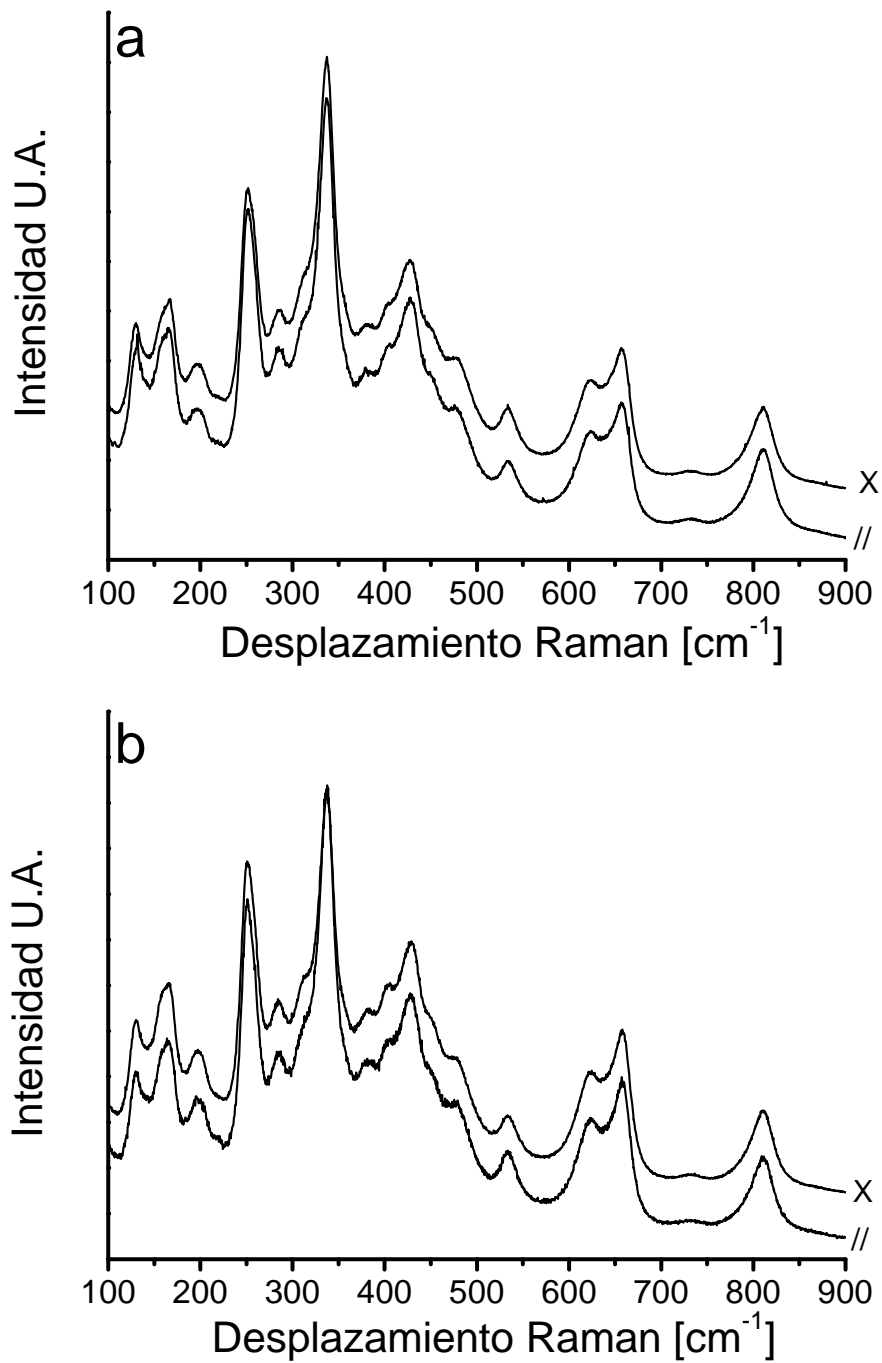


Figura 5.18. Espectros Raman del material Z(Y)T50 sinterizado a 1500 °C-30 h (X configuración cruzada, // configuración paralela).

- a) Espectros de la fase mayoritaria ($ZrTiO_4$ ss).
- b) Espectros en el borde de grano de la fase mayoritaria ($ZrTiO_4$ ss) y de la fase secundaria (c- ZrO_2 ss).

Por tanto, a la vista de los resultados parece que el compuesto con estructura pirocloro no es una fase de equilibrio a 1500 °C. Una explicación plausible para la presencia en el material tratado durante 2 h, es que el compuesto de tipo pirocloro se forma a baja temperatura debido a su menor energía libre de formación (-4593 kJ/mol a 1000 °C para el compuesto con estructura pirocloro y -2292 kJ/mol a 1000 °C para $ZrTiO_4$, calculadas usando las ecuaciones publicadas por Schaedler y col. [47]) y a alta temperatura puede desaparecer en función del tiempo de permanencia.

Con objeto de clarificar si el compuesto con estructura pirocloro se forma antes que el titanato de circonio, se analizaron las microestructuras de los compactos de Z(Y)T50 tratados a 1400 y 1500 °C y sometidos a enfriamientos bruscos hasta temperatura ambiente. No fue posible identificar el compuesto con estructura pirocloro en las superficies pulidas de estos compactos. Sin embargo, el análisis fractográfico sí permitió identificar trazas de este compuesto (Fig. 5.19 y 5.20). En la figura 5.19 la fase más clara y de pequeño tamaño presenta la fractura característica de Y-TZP en materiales monofásicos de Y-TZP [180, 181] y materiales compuestos de alúmina-Y-TZP [182], por lo que podría identificarse como t- ZrO_2 ss original que no ha reaccionado durante el tratamiento térmico. La fase continua con fractura transgranular sería r- TiO_2 . De hecho, el inicio de sinterización para esta fase tiene lugar a menor temperatura que t- ZrO_2 ss (Fig. 5.8). Los granos pequeños ($\approx 1\mu m$) con fractura intergranular que aparecen en las fronteras de grano pueden ser asociados al compuesto con estructura pirocloro (Fig. 5.19-b). En la figura 5.20 no es posible distinguir la fase mayoritaria ($ZrTiO_4$ ss) de la segunda fase (c- ZrO_2 ss), ya que ambas fases presentan fractura intergranular. Al igual que en el caso anterior, los pequeños granos localizados en las fronteras de grano entre ambas fases corresponderían al compuesto con estructura pirocloro (Fig. 5.20-b).

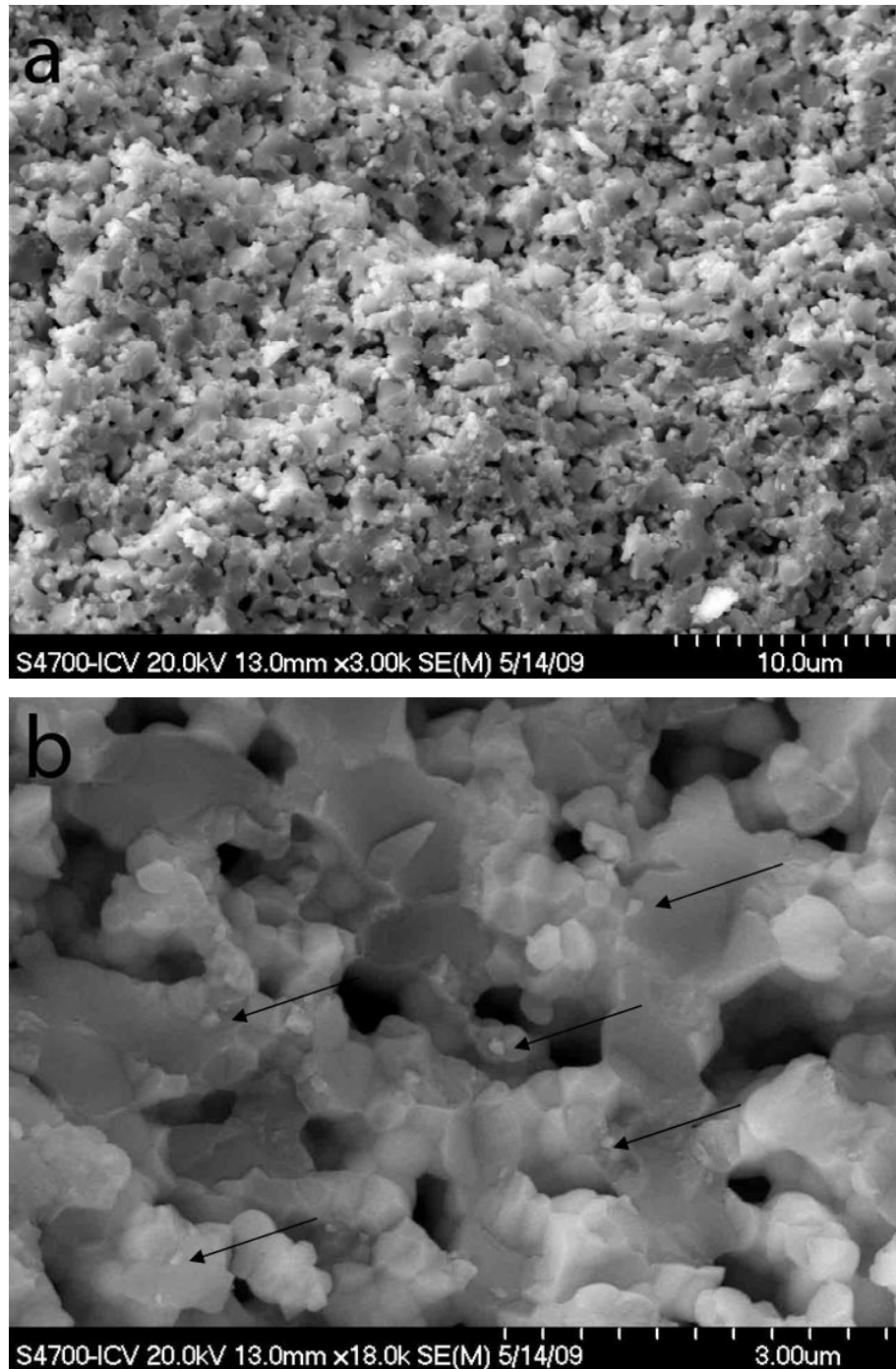


Figura 5.19. Superficie de fractura del material Z(Y)T50 tratado a 1400 °C y enfriado bruscamente. Micrografías características MEB de la superficie de fractura metalizada con oro. La figura 5.19-a muestra una imagen general de la superficie de fractura. La figura 5.19-b muestra en detalle la superficie de fractura. Las flechas señalan los granos del compuesto con estructura pirocloro.

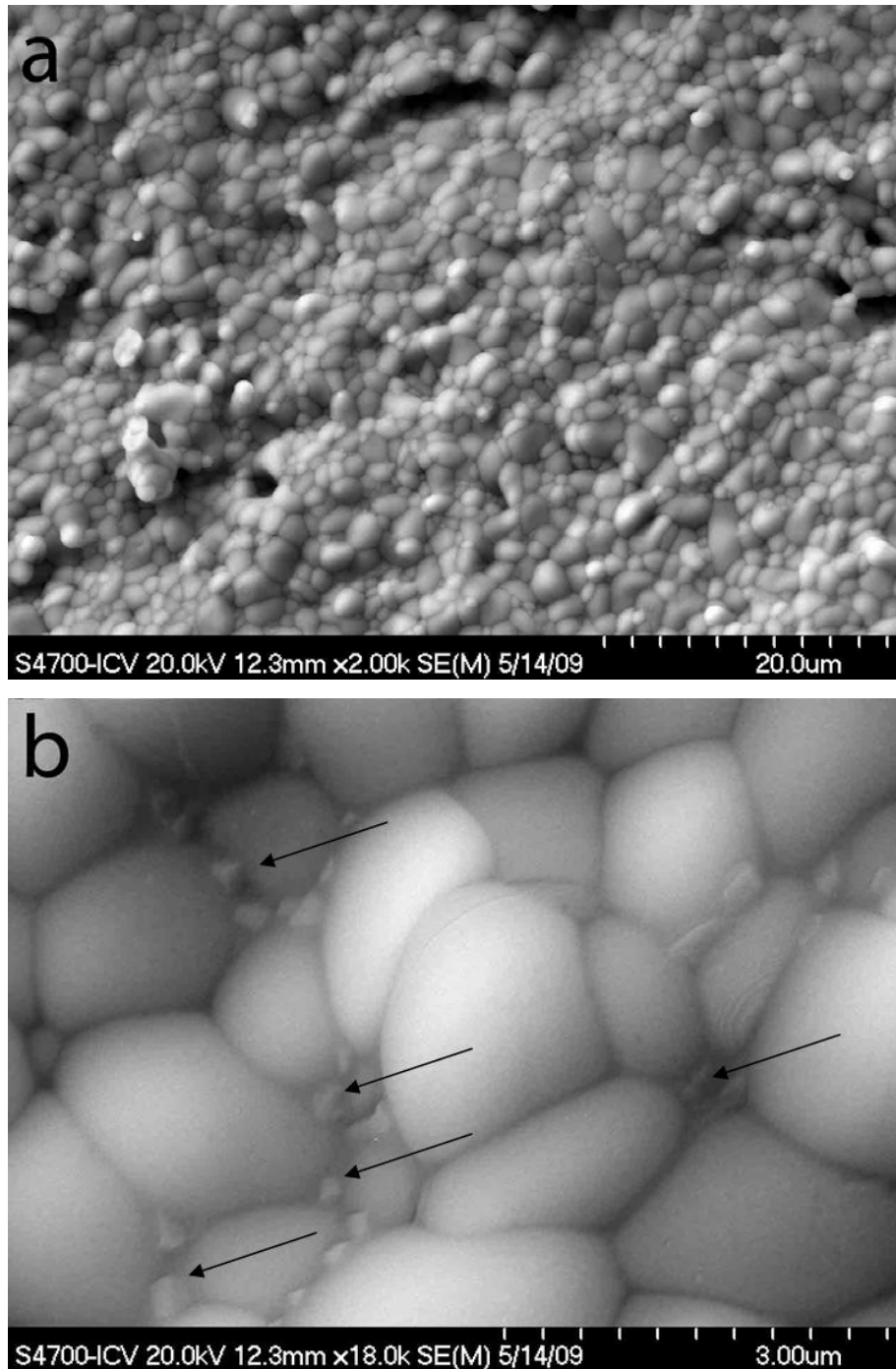


Figura 5.20. Superficie de fractura del material Z(Y)T50 tratado a 1500 °C y enfriado bruscamente. Micrografías características MEB de la superficie de fractura metalizada con oro. La figura 5.20-a muestra una imagen general de la superficie de fractura. La figura 5.20-b muestra en detalle la superficie de fractura. Las flechas señalan los granos del compuesto con estructura pirocloro.

Las figuras 5.21 y 5.22 muestran las superficies de fractura del material Z(Y)T50 sinterizado a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ -2 h y $1500\text{ }^\circ\text{C}$ -30 h, respectivamente. Se puede observar que el material tratado a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ -2 h (Fig. 5.21) presenta fractura mixta inter-transgranular. La fase mayoritaria, que presenta fractura transgranular, se identifica con el $ZrTiO_{4ss}$, como se ha comprobado de manera cualitativa mediante microanálisis de EDX. La fase secundaria, con fractura intergranular, se identifica con $c\text{-}ZrO_{2ss}$. Se pueden observar granos del compuesto con estructura pirocloro en las fronteras de grano. La figura 5.22 muestra las superficies de fractura características del material Z(Y)T50 tratado a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ -30 h. Se observa también fractura mixta inter-transgranular, siendo la fase mayoritaria ($ZrTiO_{4ss}$) la que presenta fractura transgranular y la fase secundaria ($c\text{-}ZrO_{2ss}$) la que presenta fractura intergranular. En este caso no se observan granos pequeños del compuesto con estructura pirocloro en las fronteras de grano, lo que corrobora la discusión realizada previamente de que no es una fase de equilibrio a $1500\text{ }^\circ\text{C}$. La no estabilidad de este compuesto a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ apoyaría la sección isothermal propuesta por Schaedler y col. a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ [47]. Por el contrario, está en desacuerdo con la compatibilidad de fases propuesta por Feighery y col. a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ [46] (apartado 1.1.2).

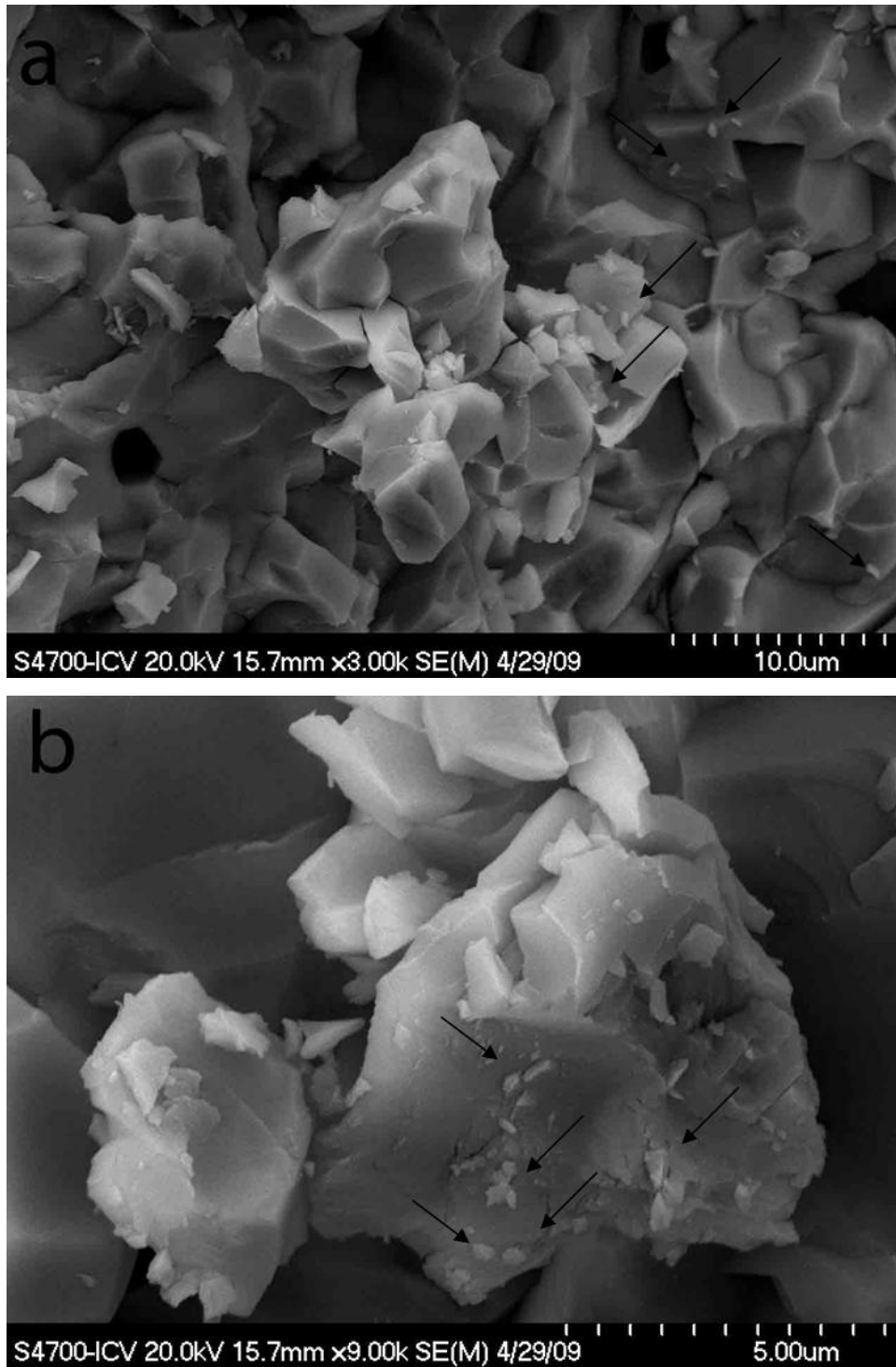


Figura 5.21. Superficies de fractura del material Z(Y)T50 tratado a 1500 °C-2 h. Micrografías características MEB de la superficie de fractura metalizada con oro. La fase mayoritaria ($ZrTiO_4$ ss) presenta fractura transgranular, y la fase secundaria ($c-ZrO_2$ ss) presenta fractura intergranular. Las flechas señalan los granos del compuesto con estructura pirocloro.

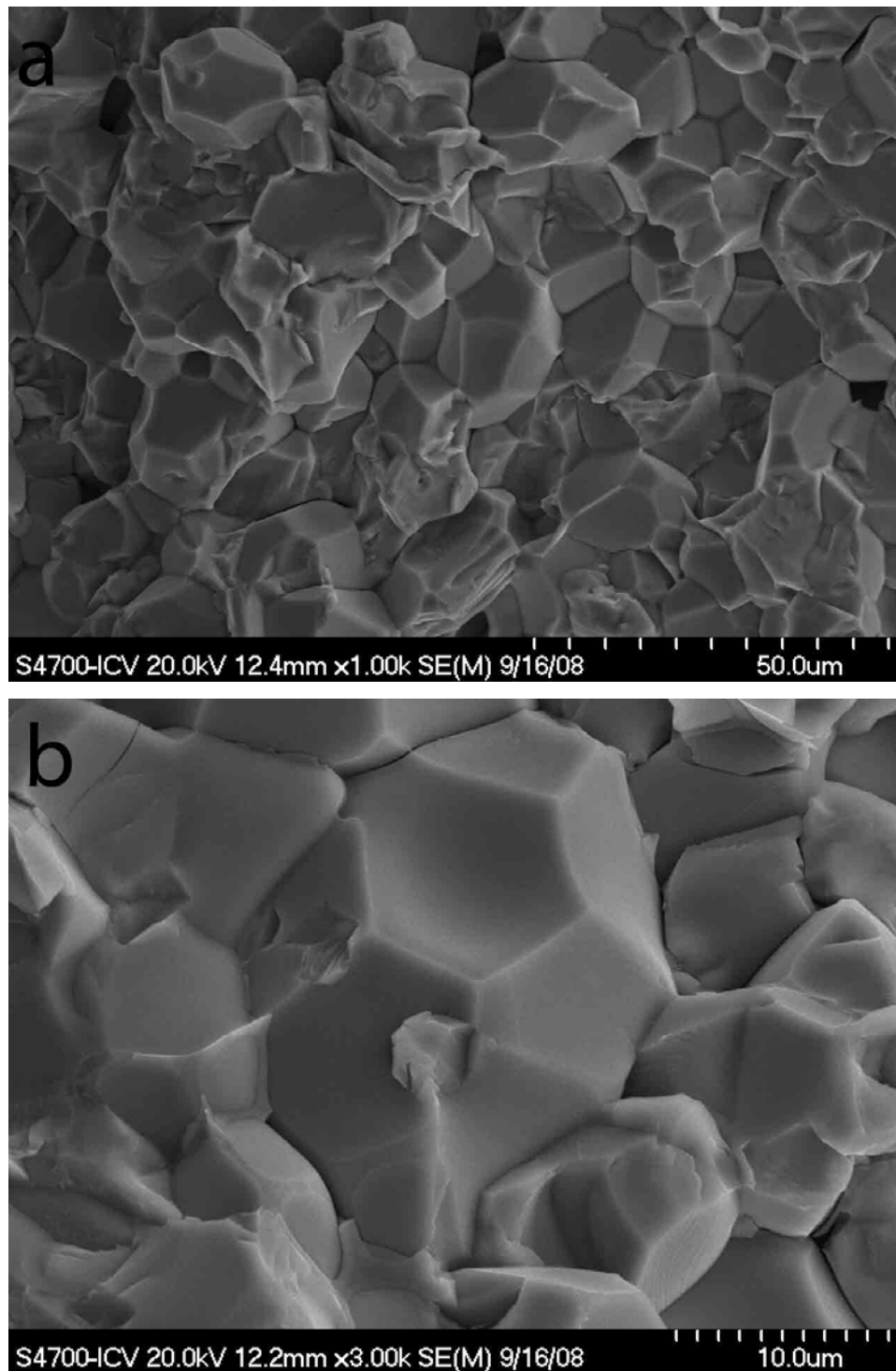


Figura 5.22. Superficies de fractura del material Z(Y)T50 tratado a 1500 °C-30 h. Micrografías características MEB de la superficie de fractura metalizada con oro. La fase mayoritaria ($ZrTiO_4$ ss) presenta fractura transgranular, y la fase secundaria ($c-ZrO_2$ ss) presenta fractura intergranular. No se observan granos del compuesto con estructura pirocloro en las fronteras de grano.

Capítulo 6

PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS

6. PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS

En este capítulo se aborda la determinación de las propiedades básicas de los materiales estructurales. Como propiedades térmicas se han evaluado el coeficiente de expansión térmica y la conductividad térmica. Como propiedades mecánicas se han evaluado tanto las propiedades que determinan la respuesta de los materiales a las deformaciones, dureza y módulo de elasticidad, como las que evalúan su comportamiento en fractura, tenacidad y tensión de fractura.

A partir de estas propiedades se pueden calcular los factores de mérito derivados de la teoría unificada de Hasselman para evaluar la resistencia al choque térmico (apartado 1.2).

6.1. Caracterización elástica a temperatura ambiente y alta temperatura mediante la técnica de excitación por impulso

La caracterización elástica de los materiales consistió en determinar el módulo de elasticidad, módulo de cizalla y coeficiente de Poisson de los mismos. Los materiales cerámicos presentan un comportamiento elástico hasta deformaciones máximas de $\approx 0.1-0.2\%$ cuando son sometidos a tensiones. La relación entre la tensión aplicada y la deformación elástica producida viene determinada por el módulo de elasticidad o el módulo de cizalla dependiendo de si las tensiones son uniaxiales o de cizalla. El módulo de elasticidad y el módulo de cizalla se relacionan entre sí a través del coeficiente de Poisson (Ec. 3.3) [183].

La tabla 6.1 muestra los valores de porosidad, módulo de elasticidad y de cizalla y coeficiente de Poisson determinados a temperatura ambiente para los

materiales ZT4, ZT8, ZT12 y ZT16. Se puede observar que todas las propiedades disminuyen al aumentar la porosidad.

Tabla 6.1. Fracción volumétrica de la porosidad (P), módulo de elasticidad (E) y de cizalla (G) y coeficiente de Poisson (ν) de los materiales monofásicos de $ZrTiO_4$. Entre paréntesis se muestran los valores de desviación estándar.

Material	P	E GPa	G GPa	ν
ZT16	0.06 (0.01)	136 (4)	52 (2)	0.30 (0.01)
ZT12	0.09 (0.01)	119 (4)	46 (2)	0.28 (0.01)
ZT8	0.14 (0.01)	105 (2)	41 (1)	0.27 (0.01)
ZT4	0.19 (0.01)	87 (2)	35 (1)	0.23 (0.01)

A partir de la relación exponencial existente entre las propiedades elásticas de un material y la porosidad [184-186] (ecuaciones 6.1 y 6.2) se pueden calcular los valores de módulo de elasticidad y de cizalla para un material monofásico de $ZrTiO_4$ totalmente denso. En un principio estas ecuaciones fueron obtenidas empíricamente, y más tarde fueron derivadas del modelo de mínima área sólida [184, 185].

$$E = E_0 e^{(-bP)} \quad (6.1)$$

$$G = G_0 e^{(-bP)} \quad (6.2)$$

E_0 y G_0 son los valores de módulo de elasticidad y de cizalla, respectivamente, a porosidad cero, es decir, de un material totalmente denso. P es la fracción volumétrica de poros y b es un parámetro que depende de la morfología de los poros.

La figura 6.1 muestra la representación, en escala semilogarítmica, de los valores de módulo de elasticidad y de cizalla frente a la fracción volumétrica de poros. El ajuste lineal de los valores de E y G en función de la porosidad muestra una

buena correlación lineal ($R^2 = 0.991$ y $R^2 = 0.994$, respectivamente). Los puntos de intersección entre la recta del ajuste lineal y el eje de ordenadas en ambas representaciones, indican los valores de módulo de elasticidad (E_0) y de cizalla (G_0) a porosidad cero para un material monofásico de $ZrTiO_4$ (Tabla 6.2).

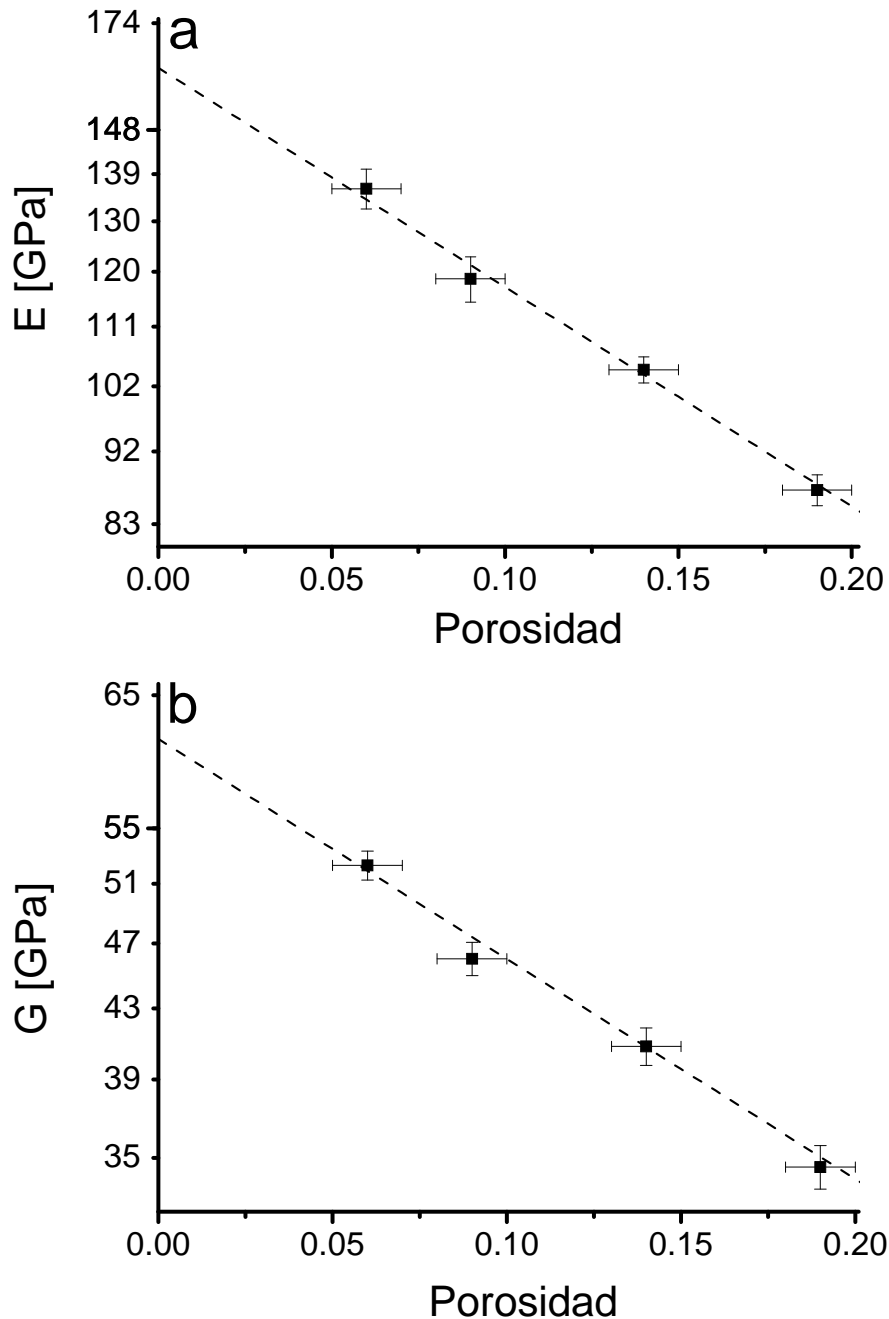


Figura 6.1. Módulo de elasticidad (E) y de cizalla (G) en función de la porosidad (P) de los materiales ZT4, ZT8, ZT12 y ZT16. La línea de trazos indica el ajuste lineal utilizado para calcular del módulo de elasticidad (E_0) y de cizalla (G_0) de un material de $ZrTiO_4$ totalmente denso (ecuaciones 6.1 y 6.2).

La tabla 6.2 muestra los valores de E_0 y G_0 calculados a partir del ajuste lineal de la figura 6.1. Además, muestra el coeficiente de Poisson a porosidad cero (ν_0) calculado usando de la ecuación 3.3.

Tabla 6.2. Módulo de elasticidad (E_0) y de cizalla (G_0) y coeficiente de Poisson (ν_0) para un material monofásico de $ZrTiO_4$ totalmente denso. Entre paréntesis se muestran los valores de desviación estándar.

Material	E_0 GPa	G_0 GPa	ν_0 *
ZrTiO ₄	161 (4)	61 (1)	0.32 (0.01)

* ν_0 ha sido calculado usando la ecuación 3.3 a partir de los valores de E_0 y G_0 .

La figura 6.2 muestra la evolución del módulo de elasticidad con la temperatura de los materiales ZT4, ZT8, ZT12 y ZT16. En ningún caso se observa variación significativa del valor del módulo de elasticidad entre temperatura ambiente y $T \approx 500$ °C. Entre $T \approx 500-1000$ °C, se produce un descenso leve del módulo de elasticidad con la temperatura para los cuatro materiales (variación media por cada 100 °C $\approx -0.03 - -0.02$ %). Esta disminución de los valores de E con la temperatura, es mucho menor que las publicadas para otros óxidos (Ej. variación media por cada 100 °C para una espinela de magnesio y aluminio ≈ -1 %; para zafiro, rubí y alúmina policristalina $\approx -1.8 - -1.4$ %; para mullita ≈ -0.5 %) [187-189]. Entre $T \approx 1000-1400$ °C, el descenso se hace más pronunciado (variación media cada 100 °C $\approx -4 - -3$ %). Este comportamiento a partir de 1000 °C ha sido observado en otros óxidos. En general, el descenso del módulo de elasticidad al aumentar la temperatura se puede atribuir primero a un efecto de la temperatura a nivel atómico, y posteriormente a un efecto microestructural. A nivel atómico, el módulo de elasticidad está dominado por la fortaleza del enlace químico entre dos átomos, por lo que depende de la energía potencial asociada a dicho enlace y de la distancia de equilibrio interatómica. Al aumentar la temperatura, la distancia de equilibrio interatómica aumenta, disminuyendo el módulo de

elasticidad [190]. A nivel microestructural, la disminución del módulo de elasticidad de un material a alta temperatura se atribuye a procesos no elásticos de deslizamiento entre los bordes de grano [189].

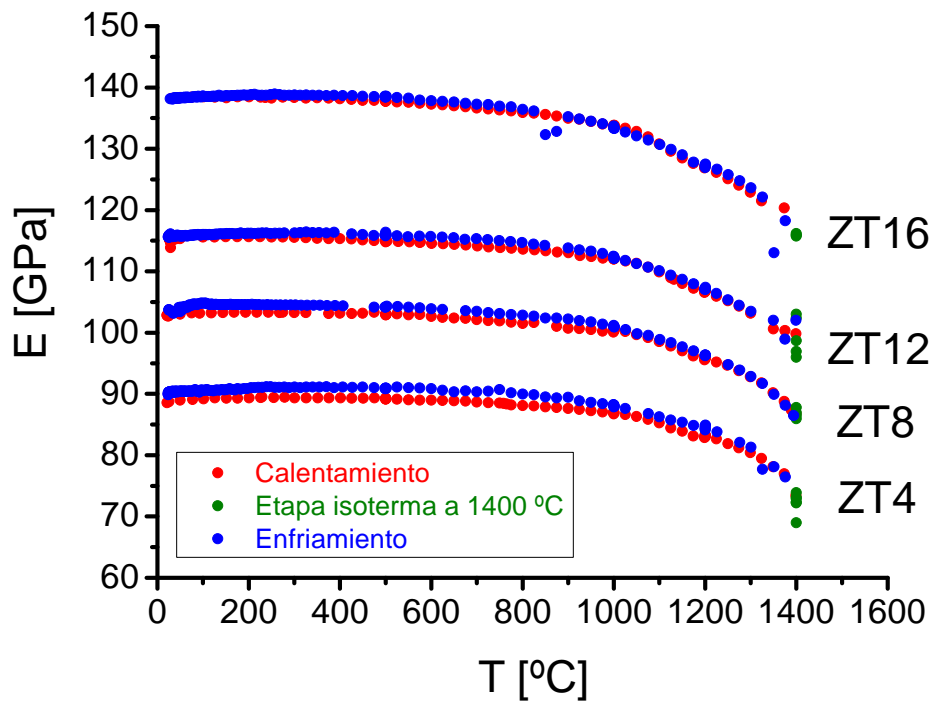


Figura 6.2. Evolución del módulo de elasticidad con la temperatura de los materiales ZT4, ZT8, ZT12 y ZT16.

La figura 6.3 muestra la variación con la temperatura del módulo de elasticidad de un material de $ZrTiO_4$ totalmente denso. Los valores de E_0 a las distintas temperaturas se han calculado usando la ecuación 6.1 a partir los valores de E de los materiales ZT4, ZT8, ZT12 y ZT16 (Fig. 6.3).

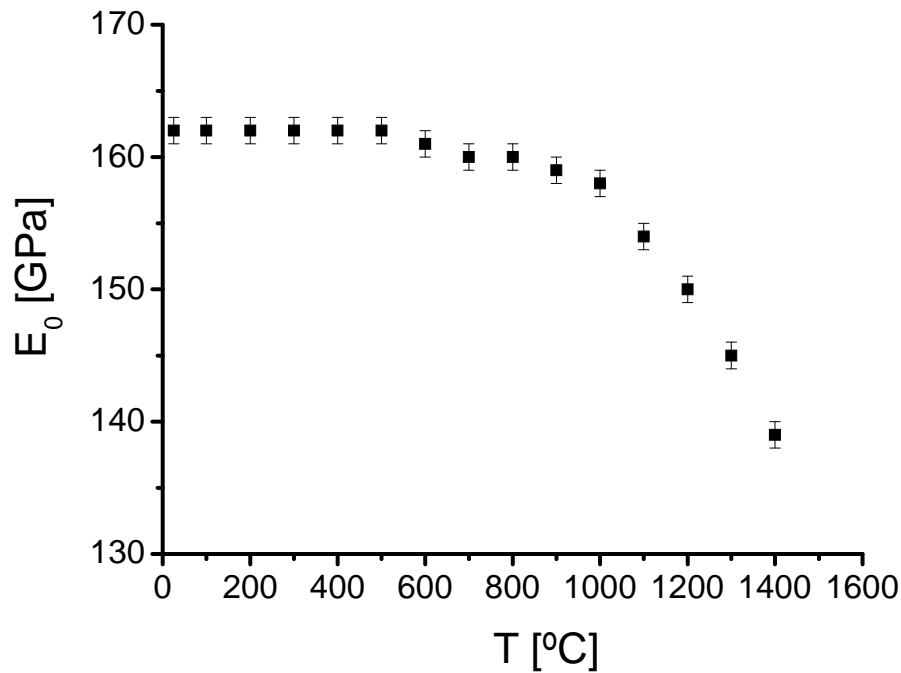


Figura 6.3. Evolución del módulo de elasticidad (E_0) con la temperatura de un material monofásico de $ZrTiO_4$ totalmente denso.

La tabla 6.3 muestra los valores del módulo de elasticidad (E) y de cizalla (G) y del coeficiente de Poisson (ν) de los materiales compuestos $Z(Y)T70$ y $Z(Y)T50$. Los valores de las propiedades elásticas del material $Z(Y)T50$ son muy inferiores a los del material $Z(Y)T70$, lo que podría ser atribuido a la presencia de microgrietas en el material $Z(Y)T50$ (Fig. 5.14). De hecho, el valor del coeficiente de Poisson para este material es un valor muy pequeño, un orden de magnitud menor que los correspondientes a óxidos cerámicos ($\approx 0.1-0.4$), que podría atribuirse a la discontinuidad del material debido a la presencia de microgrietas [191, 192].

Tabla 6.3. Módulo de elasticidad (E) y de cizalla (G) y del coeficiente de Poisson de los materiales compuestos Z(Y)T70 y Z(Y)T50.

Material	E GPa	G GPa	v
Z(Y)T70	155 (1)	59 (1)	0.31 (0.01)
Z(Y)T50	58 (2)	28 (1)	0.04 (0.04)*

* Valor muy pequeño que podría atribuirse a la discontinuidad del material Z(Y)T50 debido a la presencia de microgrietas.

El módulo de elasticidad del material compuesto Z(Y)T70 (Tabla 6.3), densidad relativa $\approx 99\%$ (apartado 5.3), es ligeramente inferior al del material monofásico de $ZrTiO_4$ totalmente denso (Tabla 6.2). Este hecho no se puede explicar a partir de los valores de E de $ZrTiO_4$ (Tabla 6.2) y ZrO_2 recogidos en la bibliografía para las fases monoclinica (≈ 240 GPa), tetragonal (≈ 217 GPa) y cúbica (≈ 220 GPa) [68, 193]. La tabla 6.4 muestra los valores de E de los materiales compuestos Z(Y)T70 y Z(Y)T50 determinados experimentalmente y calculados usando el modelo de Voigt (ecuación 6.3) [60] a partir de las fracciones volumétricas de las fases que componen ambos materiales y de valores publicados del módulo de elasticidad de las fases m- ZrO_2 y t- ZrO_2 , c- ZrO_2 [68, 193]. Para $ZrTiO_4$ se ha utilizado el valor de E recogido en la tabla 6.2.

$$E = \sum E_i \cdot V_i \tag{6.3}$$

E_i y V_i son los valores de módulo de elasticidad y fracción volumétrica, respectivamente, de cada fase que forma el material.

Tabla 6.4. Módulo de elasticidad determinados experimentalmente y calculados a partir del modelo de Voigt para los materiales compuestos Z(Y)T70 y Z(Y)T50.

Material	E experimental GPa	E Voigt GPa
Z(Y)T70	155 (1)	≈ 198
Z(Y)T50	58 (2)	≈ 167

La diferencia entre el valor experimental y el valor calculado en el material Z(Y)T70 puede deberse a que la fase tetragonal y cúbica de ZrO_2 que constituyen este material presentan una gran concentración de Y_2O_3 y TiO_2 en solución sólida (apartado 5.3.2), por lo que el módulo de elasticidad de estas fases debe de ser menor que el publicado para la fase tetragonal y cúbica de ZrO_2 con 3 y 8 % mol de Y_2O_3 , respectivamente, sin solución sólida de TiO_2 ($E \approx 217$ y 220 GPa, respectivamente) [68]. De hecho algunos autores han puesto de manifiesto que el aumento progresivo de TiO_2 en solución sólida reduce el valor del módulo de elasticidad de materiales de circonita ($\Delta E \approx 16$ % para 20 % mol de TiO_2 en solución sólida) [194, 195]. Usando el límite de Voigt (Ec. 6.3) y los valores del módulo de elasticidad de $ZrTiO_4$ a porosidad cero (Tabla 6.2) y del material Z(Y)T70 (Tabla 6.3), se puede hacer un cálculo aproximado del valor de E para las fases de ZrO_2 presentes en el material Z(Y)T70, asumiendo que el valor de la fase tetragonal es muy similar al de la cúbica [68]. Se obtendría un valor aproximado de 152 GPa. En el caso del material Z(Y)T50, el valor de $E_{\text{experimental}}$ es muy pequeño en comparación con el calculado a partir del modelo de Voigt debido a la presencia de microgrietas en este material.

La figura 6.4 muestra la evolución del módulo de elasticidad del material Z(Y)T70 con la temperatura. Se puede observar que, entre temperatura ambiente y 400 °C, el comportamiento de E es muy diferente al observado en los materiales monofásicos de $ZrTiO_4$ (ZT4, ZT8, ZT12 y ZT16) (Fig. 6.2), ya que se produce una variación de ≈ -6 %, mientras que en los materiales ZT no hay variación significativa en ese rango de temperaturas ($\Delta E_{25-400\text{ °C}} \approx 0$ %). El material Z(Y)T70 está constituido por ≈ 64 % vol. de ZrO_2 . La variación de E entre temperatura ambiente y 400 °C en materiales de t- ZrO_2 y c- ZrO_2 es ≈ -16 y -20 %, respectivamente [196-199]. Entre 400 y 1000 °C, se produce un $\Delta E \approx -3.4$ % para el material Z(Y)T70, lo que equivale a una variación media de ≈ -0.6 % cada 100 °C. Esta variación es similar a la que experimentan los materiales monofásicos de $ZrTiO_4$ (materiales ZT) (Fig. 6.2) ($\Delta E_{400-1000\text{ °C}} \approx -0.5$

– 0.4 % cada 100 °C). Sin embargo, el E de materiales de t-ZrO₂ y c-ZrO₂ experimenta un leve aumento de ≈ 0.3 % cada 100 °C entre 400 y 1000 °C [196-198]. Entre 1000 y 1400 °C, ΔE del material Z(Y)T70 es ≈ -12 %, lo que equivale a una variación media de ≈ -3 % cada 100 °C. Esta variación es muy similar a la experimentada por los materiales ZT (ΔE_{1000-1400 °C} ≈ -4 – -3 %), tal y como se ha discutido anteriormente. En cuanto a los materiales de ZrO₂, la variación media de E cada 100 °C es de ≈ -1 % entre 1000 y 1400 °C. Por tanto, la variación del módulo de elasticidad del material Z(Y)T70 entre temperatura ambiente y 400 °C está dominada por la presencia de t-ZrO₂ y c-ZrO₂. Sin embargo, a partir de 400 °C, dicha variación está dominada por la presencia de ZrTiO₄.

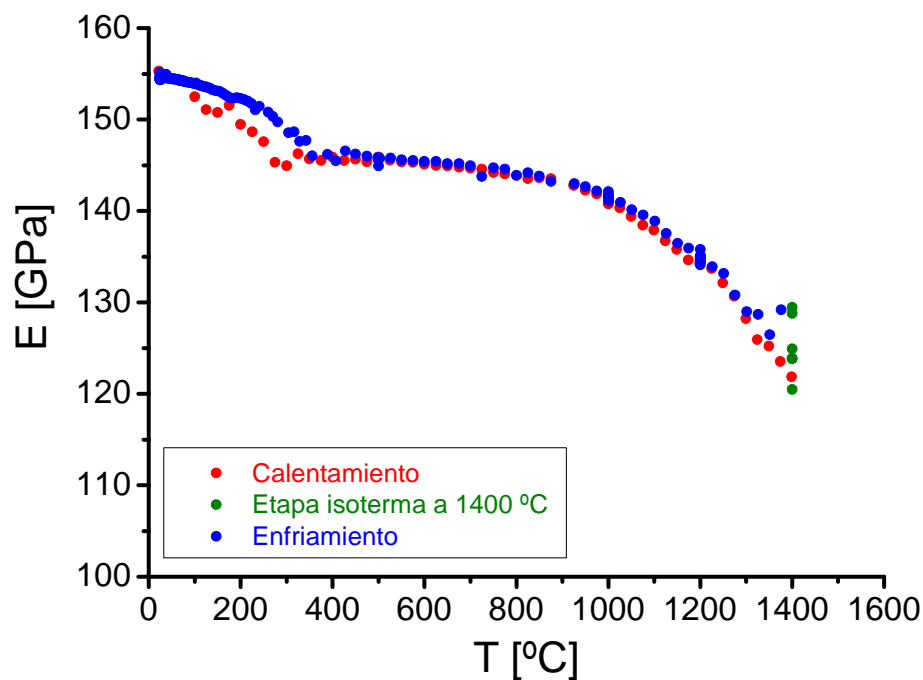


Figura 6.4. Evolución del módulo de elasticidad del material Z(Y)T70 con la temperatura.

La figura 6.5 muestra la evolución del módulo de elasticidad del material Z(Y)T50 con la temperatura, la cual es muy diferente de la discutida anteriormente para los materiales ZT y Z(Y)T70. En este caso, se puede observar

un ciclo de histéresis entre la curva del calentamiento y de enfriamiento que puede ser atribuido a la presencia de microgrietas en el material Z(Y)T50, como ha sido puesto de manifiesto por otros autores en otros materiales con microgrietas [67]. Entre temperatura ambiente y $T \approx 700$ °C las microgrietas se van cerrando progresivamente sin que haya una variación significativa de E. A partir de $T \approx 700$ °C el cierre progresivo de microgrietas favorece el contacto entre los labios de las mismas, siendo el material más continuo y aumentando el valor del módulo de elasticidad hasta llegar a un valor máximo durante el calentamiento a $T = 1200$ °C. Entre 1200 y 1400 °C se produce un descenso de E de ≈ 12 %, que equivale a una variación media de ≈ -6 % cada 100 °C. La variación media de E cada 100 °C de los materiales monofásicos de ZrTiO₄ (ZT4, ZT8, ZT12 y ZT16) entre 1200 y 1400 °C varía entre -7 y -5 %, por lo que el comportamiento de E del material Z(Y)T50 a partir de 1200 °C vendrá dominado por la presencia de ZrTiO₄, el cual es la fase mayoritaria (Tabla 5.4). Además, se puede observar que entre 1200 y 1400 °C no hay histéresis entre las curvas de calentamiento y enfriamiento, lo cual indicaría que a partir de 1200 °C se han cerrado por completo las microgrietas.

En el enfriamiento se observa un aumento progresivo del módulo de elasticidad entre ≈ 1400 y 700 °C, que equivale a una variación media de ≈ 4 % cada 100 °C (Fig. 6.5). Esta variación es del mismo orden que la experimentada en los materiales monofásicos de ZrTiO₄ (Fig. 6.2) en el mismo rango de temperaturas ($\Delta E_{1400-700}$ °C $\approx 2-3$ %). A partir de $T \approx 700$ °C se observa un descenso pronunciado de E para el material Z(Y)T50 hasta llegar al valor inicial a temperatura ambiente (antes del tratamiento térmico). Este comportamiento sugiere que no hay reapertura de las microgrietas hasta $T \approx 700$ °C.

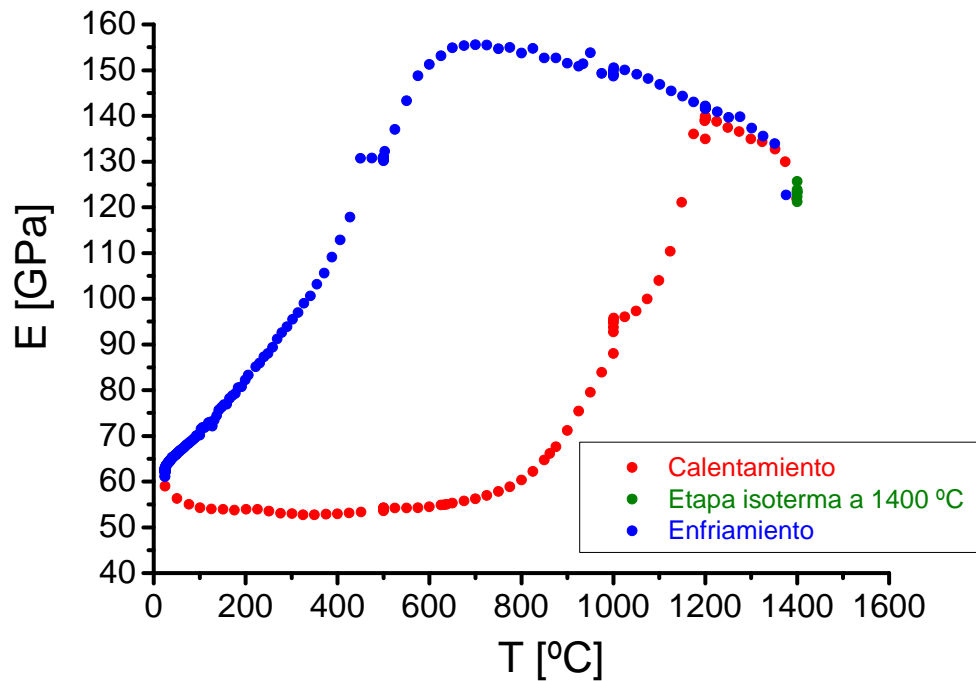
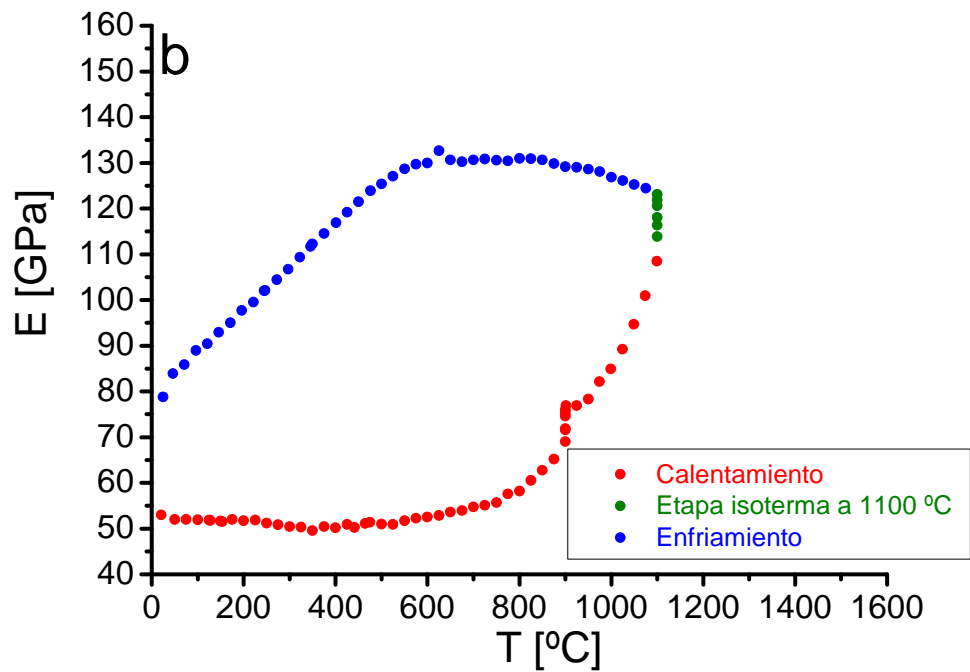
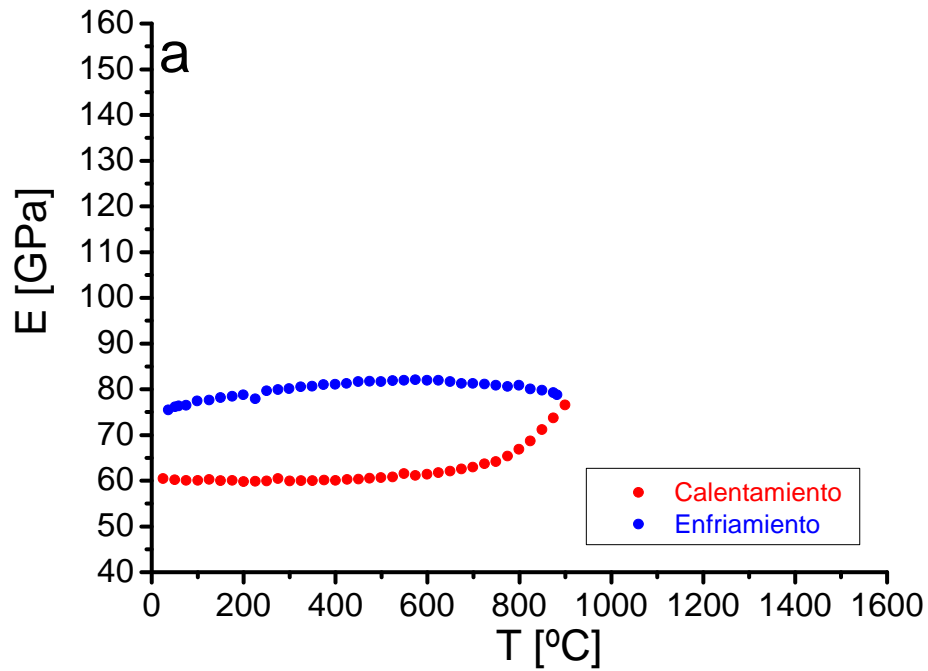


Figura 6.5. Evolución del módulo de elasticidad del material Z(Y)T50 con la temperatura.

La figura 6.6 muestra la evolución del módulo de elasticidad del material Z(Y)T50 con la temperatura en experimentos con diferentes temperaturas finales alcanzadas durante la etapa de calentamiento. Se puede observar que si la temperatura final es inferior a 1200 °C, el valor final de E a temperatura ambiente después del tratamiento térmico es superior al valor inicial (Fig. 6.6-a y b). Si la temperatura final alcanzada durante la etapa de calentamiento es igual (Fig. 6.6-c) o superior (Fig. 6.5) a 1200 °C el valor final del módulo de elasticidad a temperatura ambiente después del tratamiento térmico es igual al valor inicial. Este hecho indicaría que para temperaturas finales inferiores a 1200 °C, las microgrietas presentes en el material no se cierran por completo, pudiendo acomodar parte de las deformaciones que se producen durante el enfriamiento, siendo el valor de E a temperatura ambiente después del tratamiento térmico mayor que el inicial. Cuando la temperatura final alcanzada durante el calentamiento es igual o superior a 1200 °C, todas las microgrietas presentes en el material se cierran, y las deformaciones que se producen durante el

enfriamiento no se pueden acomodar, por lo que se vuelven a abrir todas las microgrietas alcanzando el módulo de elasticidad el valor inicial, antes del tratamiento térmico.



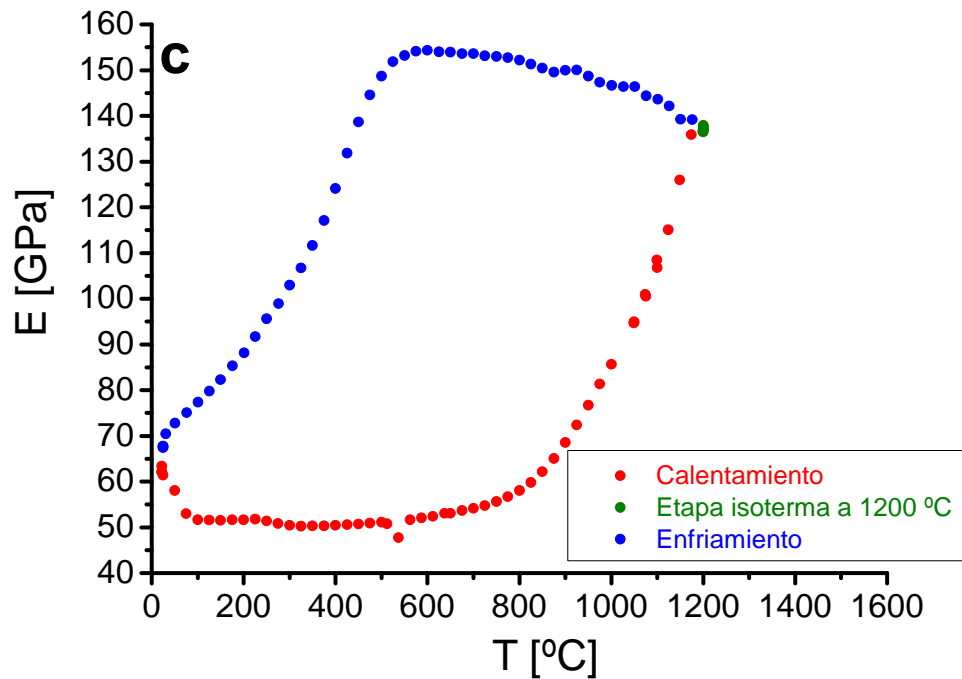


Figura 6.6. Evolución del módulo de elasticidad del material Z(Y)T50 con la temperatura. Temperatura máxima del ensayo: 900 (a), 1100 (b) y 1200 °C (c).

La figura 6.7 muestra la evolución de E con la temperatura del material Z(Y)T50 tratado previamente a 900 °C. Se puede observar que el valor inicial de E (Fig. 6.7) es el mismo que el valor final después del tratamiento a 900 °C (Fig. 6.6-a). Sin embargo, después del tratamiento térmico a 1400 °C, el valor final de E (Fig. 6.7) es igual que el valor inicial antes de ser tratado a 900 °C (Fig. 6.6-a). Esto demuestra que el proceso de cierre parcial de microgrietas discutido previamente (Fig. 6.6) es reversible siempre que se someta el material a temperaturas superiores a 1200 °C.

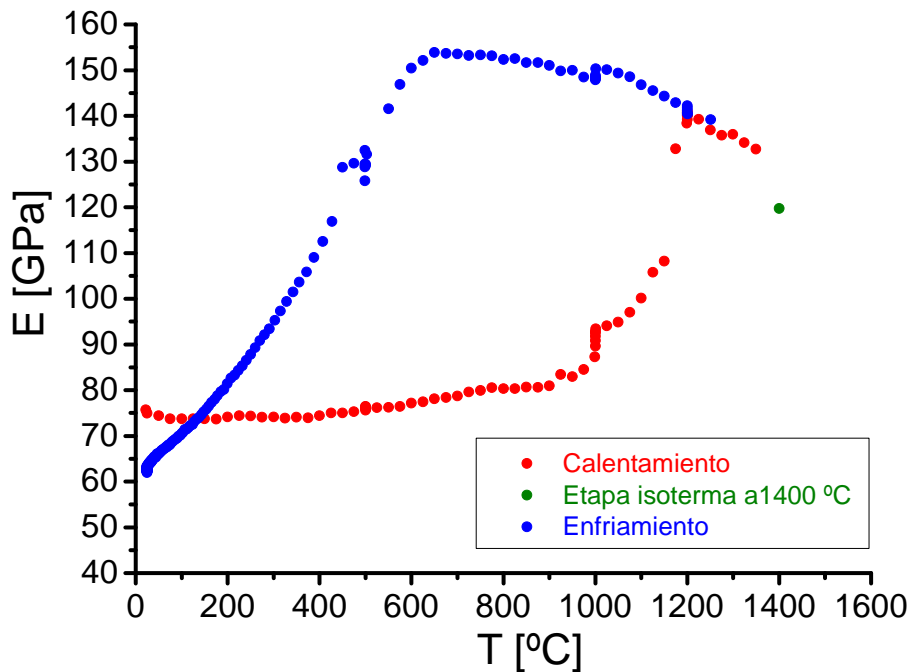


Figura 6.7. Evolución del módulo de elasticidad del material Z(Y)T50, tratado previamente a 900 °C, con la temperatura.

6.2. Ensayos de indentación instrumentada: módulo de elasticidad y dureza

La indentación instrumentada es una técnica que permite registrar la curva carga-penetración del indentador durante un ciclo completo de carga y descarga sobre el material. A partir de la deformación que se produce al comienzo de la descarga de la muestra, predominantemente elástica, es posible calcular el módulo de elasticidad aparente del material a partir del área de la huella de indentación y de la rigidez al comienzo de la descarga utilizando el modelo de Oliver y Pharr [148-150] (apartado 3.4.2). Además, a partir de la medida de las diagonales de la huella de indentación, se puede calcular la dureza Vickers de cada material (apartado 3.4.2).

Módulo de elasticidad aparente

La figura 6.8 muestra las curvas características carga-profundidad de penetración registradas durante los ensayos de indentación instrumentada realizados en los materiales ZT4, ZT8, ZT12 y ZT16. A partir de la descarga se puede calcular el módulo de elasticidad aparente de cada material [148-150].

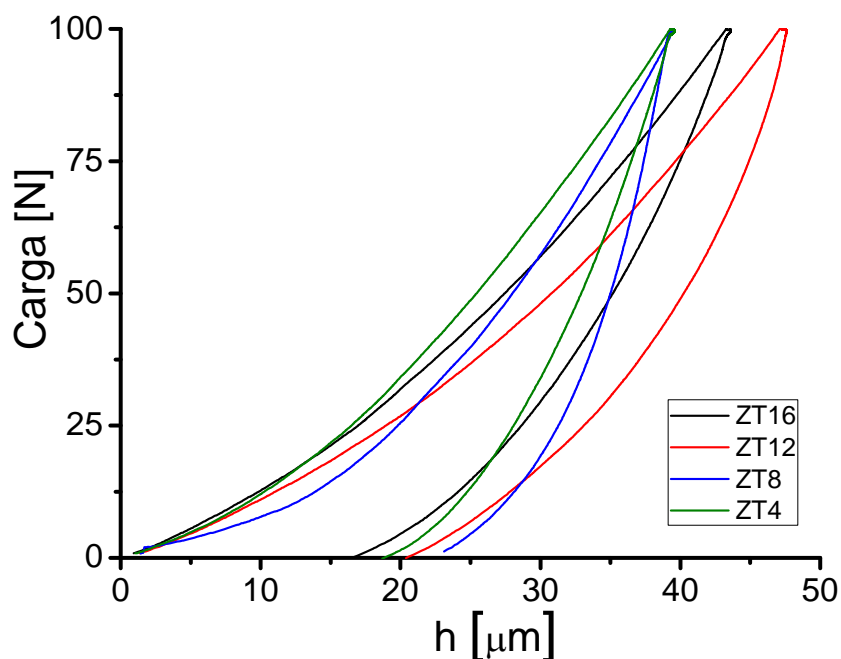


Figura 6.8. Curvas carga-profundidad de penetración (h) características de los materiales ZT4, ZT8, ZT12 y ZT16.

Las figuras 6.9 y 6.10 muestran las huellas de indentación características a distintos aumentos de los materiales ZT4, ZT8, ZT12 y ZT16 después de haber sido realizados los ensayos de indentación instrumentada. En todos los materiales las huellas de indentación están bien definidas. Se puede observar que la huella del material ZT4 (Fig. 6.9-a y 6.10-a) es la única que presenta grietas radiales bien definidas sin la presencia de grietas laterales. En las huellas de indentación del resto de los materiales (Fig. 6.9-b, c, d y 6.10-b, c, d) se produce un

agrietamiento lateral que genera el desconchado del material alrededor de la huella.

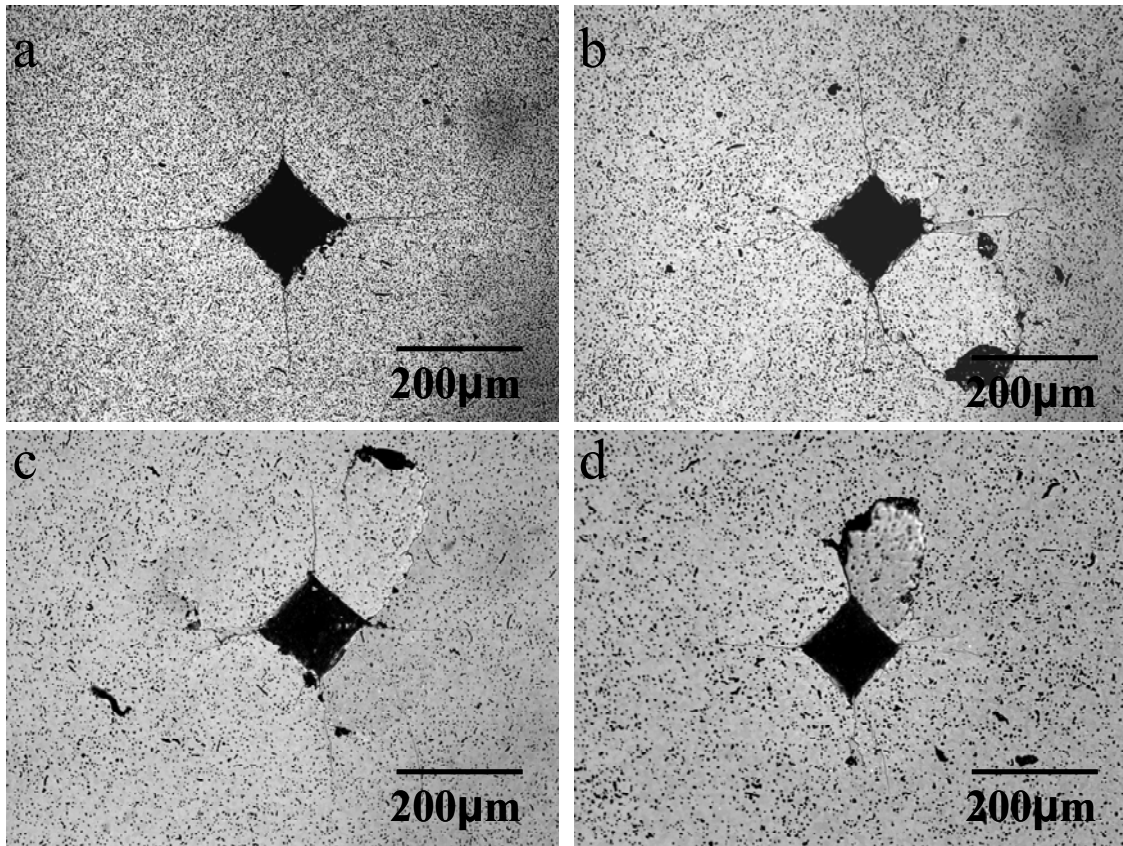


Figura 6.9. Huellas de indentación características de los materiales ZT4 (a), ZT8 (b), ZT12 (c) y ZT16 (d). Micrografías MOLR de las superficies pulidas e indentadas.

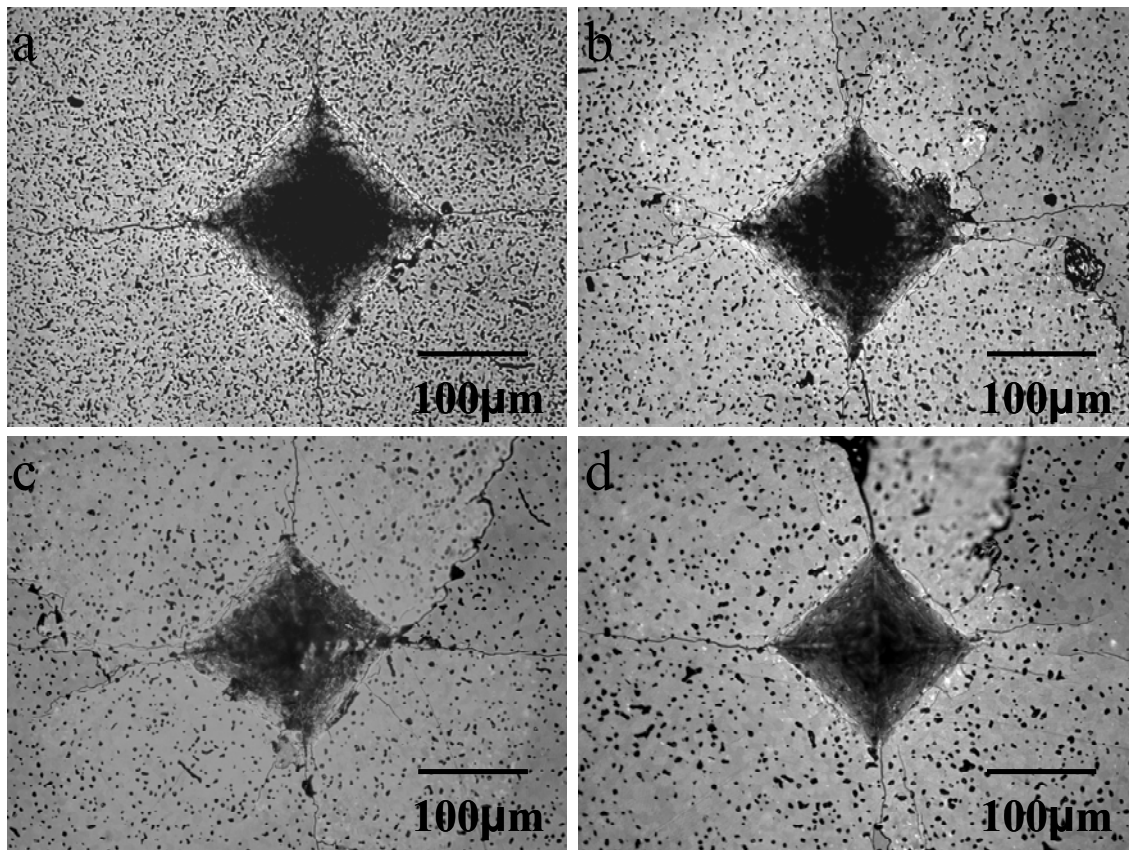


Figura 6.10. Huellas de indentación características de los materiales ZT4 (a), ZT8 (b), ZT12 (c) y ZT16 (d). Micrografías MOLR de las superficies pulidas e indentadas.

La tabla 6.5 muestra los valores de porosidad y del módulo de elasticidad dinámico (apartado 6.1) y aparente de los materiales monofásicos de $ZrTiO_4$. Para los materiales con mayor porosidad (ZT4 y ZT8) no se observan diferencias significativas entre los valores del módulo de elasticidad dinámico y aparente. Sin embargo, los valores del módulo de elasticidad aparente de los materiales más densos (ZT12 y ZT16) son significativamente menores que los valores del módulo de elasticidad dinámico. Esta diferencia de valores entre E dinámico y E aparente ha sido puesta de manifiesto por Bueno y col. para materiales de alúmina-titanato de aluminio [122, 148]. Los materiales de alúmina-titanato de aluminio presentan distinto grado de tensiones residuales en función de la concentración de titanato de aluminio debido a la anisotropía cristalográfica que presenta en el coeficiente de expansión térmica. Bueno y col. [122, 148]

concluyeron que los materiales con tensiones residuales sufren un agrietamiento localizado bajo la punta de indentación cuando son sometidos a cargas. La relación carga-profundidad de penetración durante la descarga se ve afectada por este agrietamiento y en consecuencia el valor del módulo de elasticidad aparente determinado mediante indentación instrumentada es menor que el valor del módulo de elasticidad determinado por métodos dinámicos. En estos casos de agrietamiento bajo cargas localizadas, el valor de E aparente se puede considerar un parámetro que cuantifica la cantidad de daño que sufre el material bajo cargas localizadas. En el caso de los materiales monofásicos de $ZrTiO_4$ se observa que los materiales con mayor porosidad (ZT4 y ZT8) presentan valores similares de E dinámico y E aparente. Este hecho puede indicar que estos materiales no generan agrietamiento bajo la punta de indentación, por lo que el nivel de tensiones residuales debe de ser pequeño debido a su mayor grado de porosidad. Sin embargo, los materiales más densos (ZT12 y ZT16) sí presentan diferencias significativas entre los valores de módulo de elasticidad dinámico y aparente, por lo que estos materiales deben generar agrietamiento bajo la punta de indentación, el cual afectará a la descarga y por tanto al valor de E aparente determinado. Este hecho podría explicarse en base a la posibilidad de que el nivel de tensiones residuales en estos materiales (ZT12 y ZT16) sea mayor que en los más porosos (ZT4 y ZT8), y también en base a su mayor tamaño de grano (Tabla 4.4), estando más próximo al tamaño de grano crítico, por lo que se podría producir agrietamiento bajo cargas puntuales inferiores.

Tabla 6.5. Porosidad (P) y módulo de elasticidad dinámico (E_{din}) y aparente (E_{ap}) de los materiales monofásicos de $ZrTiO_4$. Entre paréntesis se muestran los valores de desviación estándar.

Material	P	E_{din} GPa	E_{ap} GPa
ZT16	0.06 (0.01)	136 (4)	116 (3)
ZT12	0.09 (0.01)	119 (4)	99 (6)
ZT8	0.14 (0.01)	105 (2)	100 (8)
ZT4	0.19 (0.01)	87 (2)	92 (3)

La figura 6.11 muestra las curvas características carga-profundidad de penetración registradas durante los ensayos de indentación instrumentada realizados en los materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50.

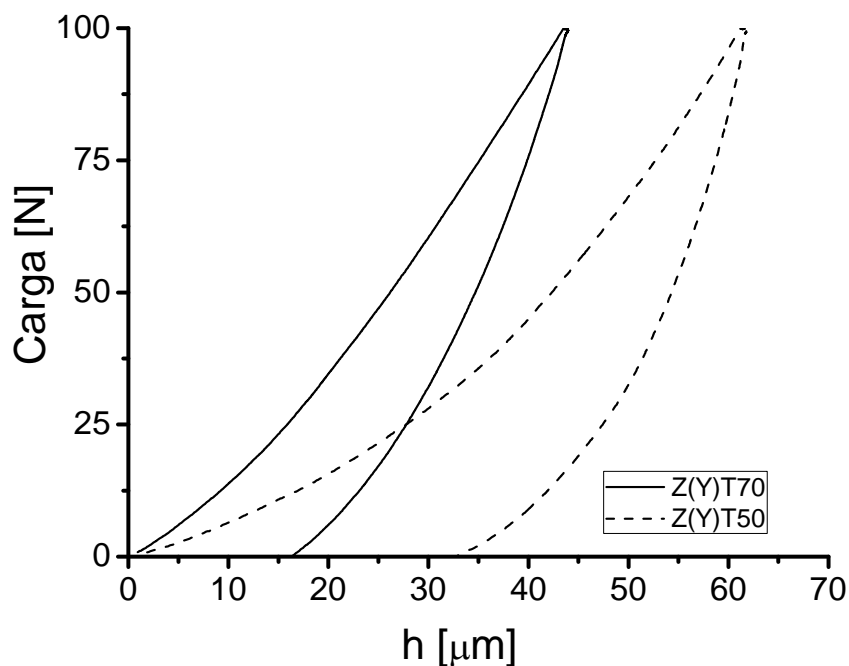


Figura 6.11. Curvas carga-profundidad de penetración (h) características de los materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50.

La figura 6.12 muestra las huellas de indentación características de los materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50. Se puede observar que en el material Z(Y)T70 se generan

grietas radiales bien definidas desde los vértices de la huella, con presencia de algunas grietas laterales. En el material Z(Y)T50 no se generan grietas radiales bien definidas, observándose alrededor de la huella un agrietamiento generalizado.

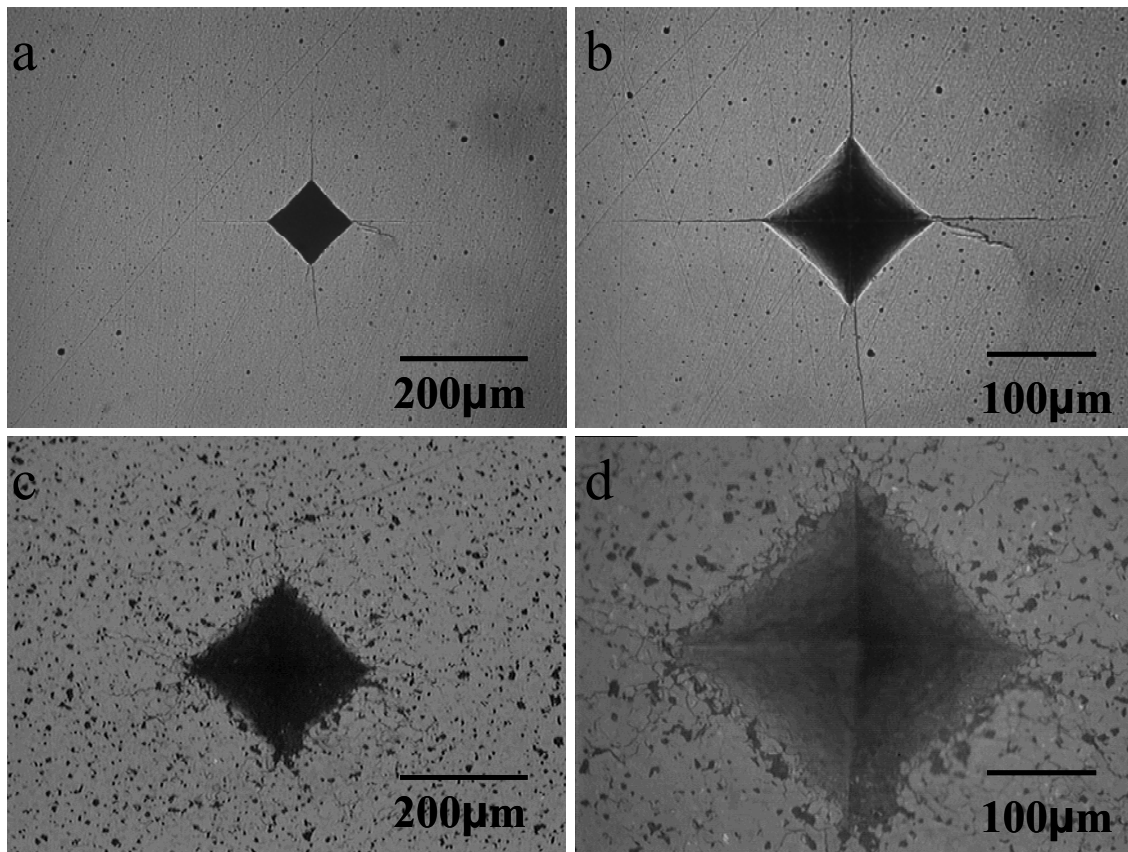


Figura 6.12. Huellas de indentación características de los materiales Z(Y)T70 (a y b) y Z(Y)T50 (c y d). Micrografías MOLR de las superficies pulidas e indentadas.

La tabla 6.6 muestra los valores del módulo de elasticidad dinámico (apartado 6.1) y aparente, de los materiales compuestos Z(Y)T70 y Z(Y)T50. Se puede observar que el valor de E aparente del material Z(Y)T70 es menor que el valor de E dinámico, mientras que para el material Z(Y)T50 no se observan diferencias significativas. Al igual que en el caso de los materiales monofásicos de $ZrTiO_4$, el hecho de que el material Z(Y)T70 presente diferencias significativas entre ambos valores de módulo de elasticidad y el material Z(Y)T50 presente valores

similares, puede deberse a distintos niveles de agrietamiento bajo la punta de indentación. En principio, ambos materiales generarían tensiones residuales durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización debido a la anisotropía cristalográfica en el coeficiente de expansión térmica del $ZrTiO_4$. La diferencia entre ambos materiales es que en Z(Y)T50 se generan microgrietas durante el enfriamiento (Fig. 5.14), por lo que se relajarían las tensiones residuales originadas. Sin embargo, en el material Z(Y)T70 no se generan microgrietas (Fig. 5.13), por lo que debe de presentar un mayor nivel de tensiones residuales, que podrán generar un agrietamiento localizado bajo la punta de indentación, el cual afectará al valor del módulo de elasticidad aparente determinado.

Tabla 6.6. Módulo de elasticidad dinámico (E_{din}) y aparente (E_{ap}) de los materiales compuestos Z(Y)T70 y Z(Y)T50. Entre paréntesis se muestran los valores de desviación estándar.

Material	E_{din} GPa	E_{ap} GPa
Z(Y)T70	155 (1)	125 (7)
Z(Y)T50	58 (2)	64 (3)

Dureza Vickers

La tabla 6.7 muestra los valores de dureza Vickers (H_v) determinados para los materiales monofásicos de $ZrTiO_4$ según el procedimiento descrito en el apartado 3.4.2.

Tabla 6.7. Dureza Vickers (H_v) de los materiales monofásicos de $ZrTiO_4$. Entre paréntesis se muestran los valores de desviación estándar.

Material	H_v GPa
ZT16	7.3 (0.2)
ZT12	6.1 (0.3)
ZT8	5.2 (0.1)
ZT4	4.8 (0.2)

Al igual que ocurre con las propiedades elásticas (apartado 6.1), la dureza puede relacionarse con la porosidad a través de una relación exponencial empírica (ecuación 6.4) [184-186].

$$H = H_0 e^{(-bP)} \quad (6.4)$$

H_0 es el valor de dureza a porosidad cero, P es la fracción volumétrica de la porosidad y b es un parámetro que depende de la morfología de los poros.

La figura 6.13 muestra la representación, en escala semilogarítmica, de los valores de dureza Vickers frente a la fracción volumétrica de la porosidad. El valor de dureza del material ZT4 no se tuvo en cuenta para el ajuste lineal debido a que este material presenta un valor que se desvía de la linealidad como consecuencia del alto grado de porosidad que presenta (Fig. 6.14). El ajuste lineal presenta una buena correlación lineal ($R^2 = 0.978$). El punto de intersección entre la recta del ajuste lineal y el eje de ordenadas indica el valor de dureza Vickers (H_{V0}) a porosidad cero para un material monofásico de $ZrTiO_4$, 9.2 (0.4) GPa.

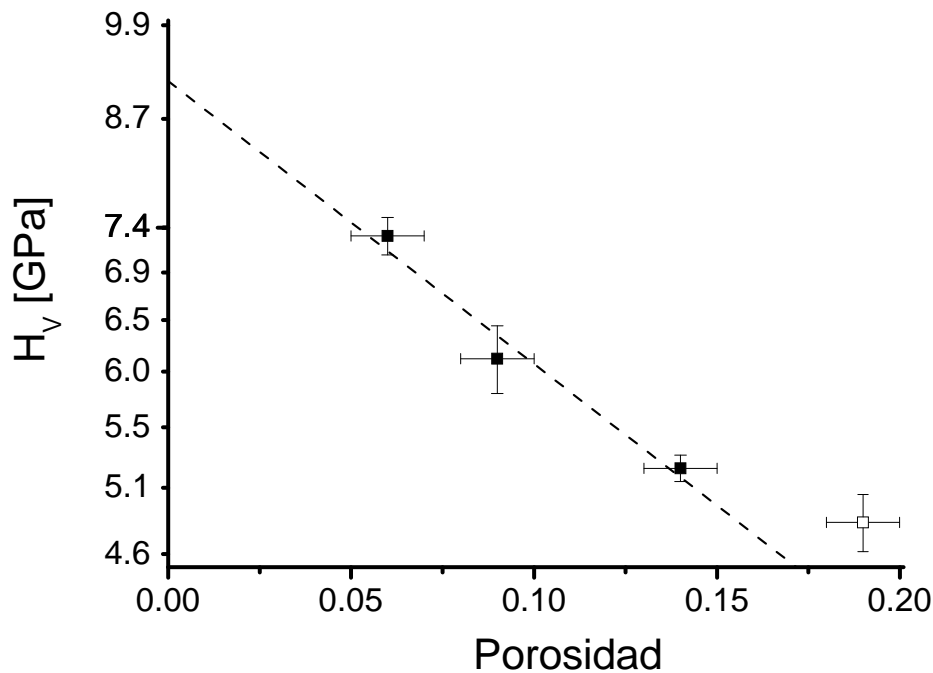


Figura 6.13. Representación en escala semilogarítmica de la dureza Vickers (H_v) en función de la fracción volumétrica de la porosidad (P) de los materiales ZT4, ZT8, ZT12 y ZT16. La línea de trazos indica el ajuste lineal entre la porosidad y el logaritmo neperiano de los valores de H_v . El punto blanco correspondiente al material ZT4 no fue tomado en cuenta para el ajuste lineal.

La tabla 6.8 muestra los valores de dureza Vickers de los materiales compuestos Z(Y)T70 y Z(Y)T50 determinados experimentalmente a partir de los ensayos de indentación instrumentada, y los calculados usando la ley de las mezclas (ecuación 6.5) [200] a partir de los valores de dureza de las fases que forman dichos materiales y la composición de fases determinada por difracción de rayos X (apartado 5.3).

$$H = \sum V_i H_i \quad (6.5)$$

H_i y V_i son los valores de dureza y de fracción volumétrica de cada fase presente en el material. Se han utilizado los valores de dureza Vickers publicados en la bibliografía para las fases t-ZrO₂ (≈ 12.9 GPa), c-ZrO₂ (≈ 13.8 GPa) y m-ZrO₂ (\approx

12 GPa) [70, 201]. Para la fase $ZrTiO_4$ se ha utilizado el valor de dureza Vickers calculado a porosidad cero (9.2 GPa). Se puede observar que los valores experimentales para los materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50 son menores que los calculados con la ley de las mezclas. Este hecho podría explicarse en base a que las fases de ZrO_2 presentes en los materiales presenten valores de dureza menores a los usados en el cálculo debido a la gran cantidad de solución sólida de Y_2O_3 y TiO_2 . De hecho, hay trabajos en la bibliografía que publican la disminución de la dureza de materiales de ZrO_2 al aumentar la concentración de TiO_2 en solución sólida [200, 202]. En el caso del material Z(Y)T50, la diferencia entre los valores de dureza puede deberse al microagrietamiento del material.

Tabla 6.8. Dureza Vickers (H_v) de los materiales compuestos Z(Y)T70 y Z(Y)T50 determinados experimentalmente y calculados a partir de la ley de las mezclas. Entre paréntesis se muestran los valores de desviación estándar.

Material	H_v experimental GPa	H_v calculada GPa
Z(Y)T70	10.2 (0.3)	≈ 11.7
Z(Y)T50	7.5 (0.2)	≈ 9.7

6.3. Dilatación térmica

A partir de las curvas registradas durante los ensayos de dilatación térmica se calcularon los coeficientes medios de expansión térmica entre 25 y 850 °C para el material monofásico de $ZrTiO_4$ más denso (ZT16) y los materiales compuestos Z(Y)T70 y Z(Y)T50.

La figura 6.14 muestra curvas características de dilatación y contracción del material monofásico ZT16, las cuales son coincidentes. La ausencia de histéresis se debe a la ausencia de microgrietas en este material como ya se ha discutido previamente en el estudio de su microestructura (Fig. 4.13 y 4.14).

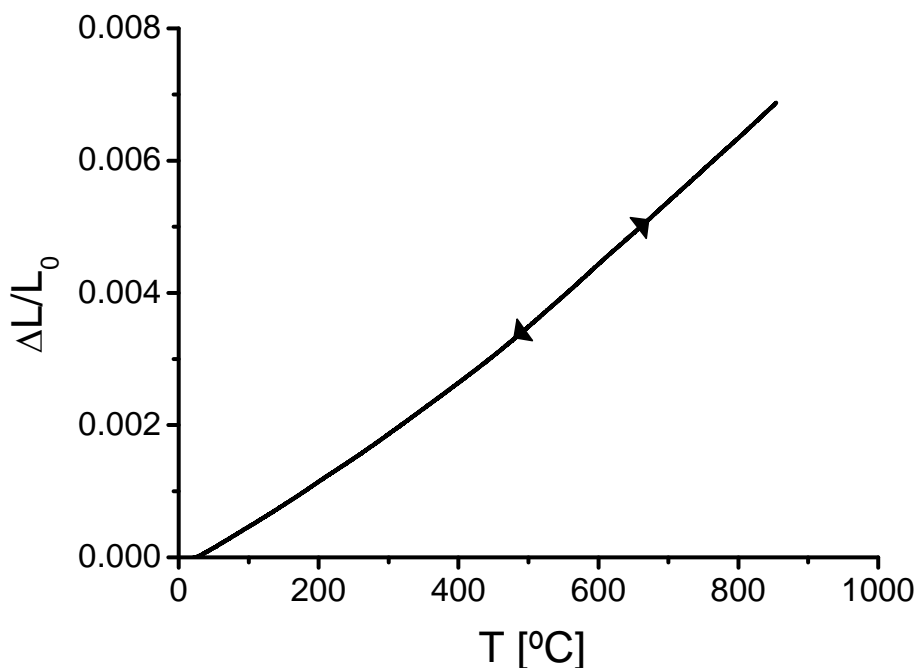


Figura 6.14. Curvas característica de dilatación y contracción del material monofásico ZT16. Ensayo dilatométrico realizado hasta 850 °C con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 2 °C/min.

La tabla 6.9 muestra los valores del coeficiente medio de expansión térmica del material ZT16, calculado entre 25 y 850 °C, y el medio cristalográfico para ZrTiO_4 , calculado a partir de los valores correspondientes a los tres ejes cristalográficos publicados en bibliografía entre 25 y 800° C para ZrTiO_4 [50]. Ambos valores son coincidentes, lo cual confirma la ausencia de microgrietas en la microestructura del material ZT16.

Tabla 6.9. Coeficiente medio de expansión térmica calculado entre 25 y 850 °C ($\alpha_{25 - 850\text{ }^{\circ}\text{C}}$) del material ZT16 y coeficiente medio de expansión térmica cristalográfico para ZrTiO_4 calculado a partir de los valores de los coeficientes medios de expansión térmica correspondientes a los tres ejes cristalográficos publicados en bibliografía entre 25 y 800 °C para ZrTiO_4 [50] ($\bar{\alpha}_{25 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}}$). Entre paréntesis se muestran el valor de desviación estándar.

Material	$\alpha_{25 - 850\text{ }^{\circ}\text{C}} \times 10^{-6}$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$	$\bar{\alpha}_{25 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}} \times 10^{-6}$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$
ZT16	8.1 (0.2)	≈ 8.1

La figura 6.15 muestra curvas características de dilatación y contracción de los materiales compuestos Z(Y)T70 y Z(Y)T50. Se puede observar que las curvas del material Z(Y)T70 no presentan histéresis al igual que las del material ZT16 (Fig. 6.14) debido a la ausencia de microgrietas (Fig. 5.13). Sin embargo, las curvas de dilatación y contracción del material Z(Y)T50 presentaban un pequeño ciclo de histéresis debido a la presencia de microgrietas (Fig. 5.14). No obstante, la histéresis que presentan estas curvas es menor que la que presentan curvas correspondientes a otros materiales con agrietamiento generalizado a través de su microestructura como son los materiales de alúmina con titanato de aluminio como segunda fase [122] o los materiales monofásicos de titanato de aluminio [63]. Esta pequeña histéresis puede ser debida al pequeño tamaño de las microgrietas (apartado 5.3.3) presentes en el material Z(Y)T50 y al cierre parcial de microgrietas a temperaturas inferiores a 1200 °C discutido en el apartado 6.1.

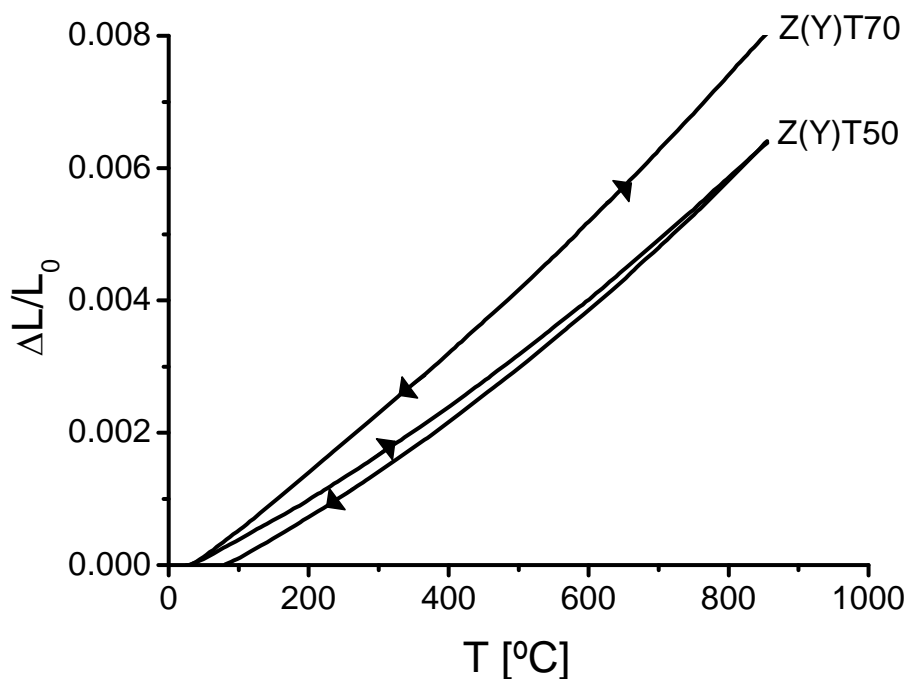


Figura 6.15. Curvas característica de dilatación y contracción de los materiales compuestos Z(Y)T70 y Z(Y)T50. Ensayos dilatométricos realizados hasta 850 °C con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 2 °C/min.

El modelo de Turner (ecuación 6.6) permite calcular el coeficiente de expansión térmica de un material compuesto en ausencia de microgrietas [60].

$$\alpha = \frac{\sum \frac{\alpha_i \cdot K_i \cdot F_i}{\rho_i}}{\sum \frac{K_i \cdot F_i}{\rho_i}} \quad (6.6)$$

K_i , F_i , α_i y ρ_i son el módulo de compresibilidad, la fracción en peso, el coeficiente de expansión térmica y la densidad, respectivamente, de cada una de las fases. El módulo de compresibilidad (K) es función del módulo de elasticidad (E) y del coeficiente de Poisson (ν) (ecuación 6.7).

$$K = \frac{E}{3 \cdot (1 - 2 \cdot \nu)} \quad (6.7)$$

La tabla 6.10 recoge los valores del coeficiente de expansión térmica, módulo de elasticidad y coeficiente de Poisson de las fases m-ZrO₂, t-ZrO₂ y c-ZrO₂ usados en el cálculo de del coeficiente de expansión térmica de los materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50 a partir del modelo de Turner (ecuación 6.5).

Tabla 6.10. Coeficiente de expansión térmica (α), módulo de elasticidad (E) y coeficiente de Poisson (ν) de las fases m-ZrO₂, t-ZrO₂ y c-ZrO₂ publicados en bibliografía.

Material	$\alpha \times 10^{-6}$ °C ⁻¹	E GPa	ν
m-ZrO ₂	$\alpha_{25-1150 \text{ °C}} \approx 7.5$ [203]	≈ 240 [193]	≈ 0.27 [193]
t-ZrO ₂	$\alpha_{25-1200 \text{ °C}} \approx 10.7$ [204]	≈ 217 [68]	≈ 0.33 [68]
c-ZrO ₂	$\alpha_{50-1200 \text{ °C}} \approx 10.9$ [69]	≈ 220 [68]	≈ 0.32 [68]

La tabla 6.11 muestra los valores de los coeficientes medios de expansión térmica calculados entre 25 y 850 °C a partir de las curvas de dilatación de los

materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50, y los valores teóricos del coeficiente de expansión térmica calculados a partir del modelo de Turner (ecuación 6.6) para ambos materiales a partir de los datos de la tabla 6.10 ($\alpha_{\text{teórico bibliografía}}$) y usando el valor de 152 GPa calculado en el apartado 6.1 para el módulo de elasticidad de las fases de ZrO_2 con alta concentración de Y_2O_3 y TiO_2 ($\alpha_{\text{teórico}}$).

Tabla 6.11. Coeficientes medios de expansión térmica calculados entre 25 y 850 °C a partir de las curvas de dilatación de los materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50, y valores teóricos del coeficiente de expansión térmica calculados a partir del modelo de Turner para ambos materiales.

Material	$\alpha_{25-850\text{ °C}} \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$	$\alpha_{\text{teórico bibliografía}} \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$	$\alpha_{\text{teórico}} \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$
Z(Y)T70	9.7 (0.2)	≈ 9.8	≈ 9.6
Z(Y)T50	7.5 (0.3)	≈ 8.4	≈ 8.4

El valor calculado a partir de la curva de dilatación del material Z(Y)T70 coincide con los valores calculados a partir del modelo de Turner. De esta manera se confirma la ausencia de microgrietas en este material. Estos resultados apoyan los valores discutidos en el apartado 5.3.2 de concentración y densidad de las fases presentes en el material Z(Y)T70. En el caso del material Z(Y)T50 los valores no coinciden puesto que este material presenta microgrietas (Fig. 5.14). En ambos casos se observa que el valor del módulo de elasticidad de las fases de ZrO_2 presentes en ambos materiales no contribuye de manera significativa en el cálculo del coeficiente de expansión térmica usando el modelo de Turner (Ec. 6.6) por lo que la alta concentración de solución sólida de Y_2O_3 y TiO_2 en las fases t- ZrO_2 y c- ZrO_2 no afectaría al coeficiente de expansión térmica.

Se calculó también el coeficiente medio de expansión térmica para el material Z(Y)T50 tratado a 1500 °C durante 30 h, $6.0 (0.4) \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$. El valor es menor que el del material Z(Y)T50 tratado a 1500 °C durante 2 h ya que presenta mayor microagrietamiento debido al mayor tamaño de grano (Fig. 5.17 y 5.22). Sin embargo, se descartó la caracterización mecánica de este material debido a su

baja integridad estructural, ya que algunas probetas se rompieron durante su manipulación.

6.4. Difusividad térmica

Se determinó la difusividad térmica de los materiales ZT16, Z(Y)T70 y Z(Y)T50 de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 3.4.4. A partir de la difusividad térmica se calculó la conductividad térmica usando la ecuación 3.7.

La figura 6.16 y 6.17 muestran la evolución de la difusividad térmica de los materiales ZT16, Z(Y)T70 y Z(Y)T50 en función de la temperatura. Se puede observar que la difusividad térmica de todos los materiales disminuye con la temperatura hasta $T \approx 400-500$ °C. A partir de esa temperatura se produce un aumento de la difusividad térmica hasta 800 °C. El material Z(Y)T70 muestra valores similares a temperatura ambiente que el material monofásico ZT16. Sin embargo, el descenso de los valores de difusividad térmica conforme aumenta la temperatura es menos pronunciado por la presencia de ZrO_2 [205]. El material Z(Y)T50 presenta valores de difusividad térmica muy bajos en comparación con los valores del material monofásico ZT16 y con los publicados en bibliografía para ZrO_2 [205]. La presencia de microgrietas en este material podría ser responsable de estos valores tan bajos.

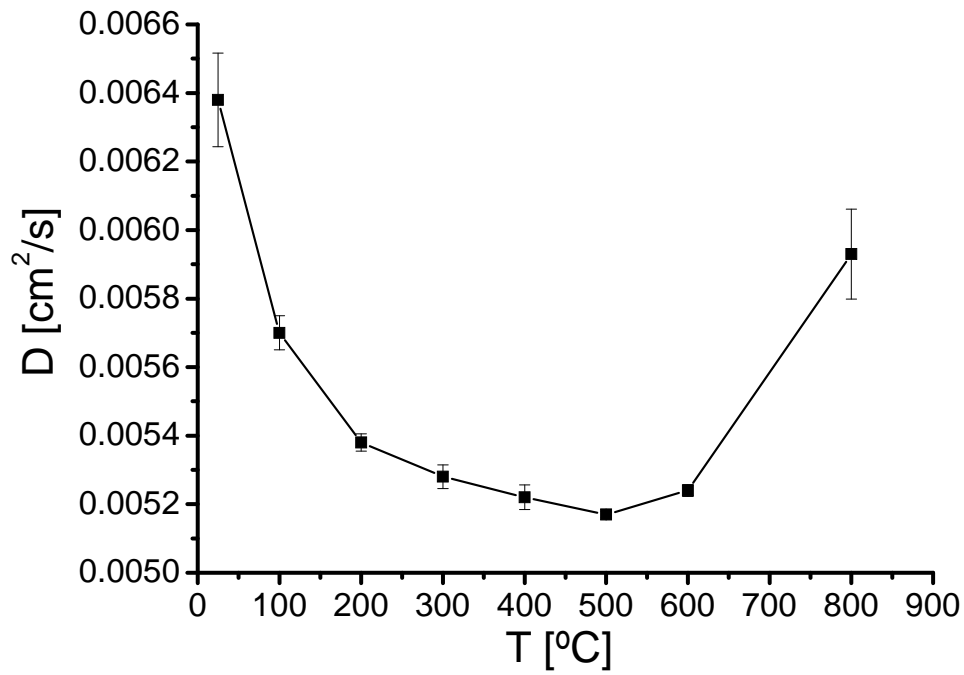


Figura 6.16. Evolución de la difusividad térmica del material ZT16 con la temperatura.

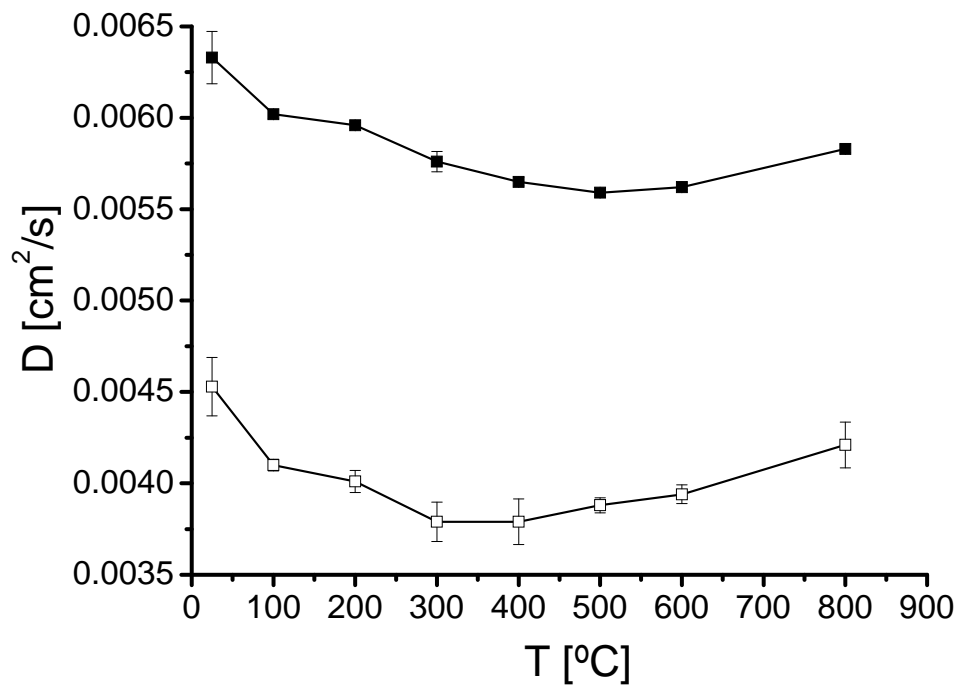


Figura 6.17. Evolución de la difusividad térmica de los materiales compuestos Z(Y)T70 (■) y Z(Y)T50 (□) con la temperatura.

La figuras 6.18 y 6.19 muestran la evolución de la conductividad térmica de los materiales ZT16, Z(Y)T70 y Z(Y)T50 con la temperatura. En todos los casos se observa un aumento progresivo de la conductividad térmica con la temperatura. La conductividad a temperatura ambiente del material ZT16 (1.73 W/m K) es similar a la del material Z(Y)T70 (1.70 W/m K). Sin embargo, el valor del material Z(Y)T50 a temperatura ambiente (1.25 W/m K), no es explicable desde un punto de vista de la composición, por lo que la presencia de microgrietas podría ser la responsable.

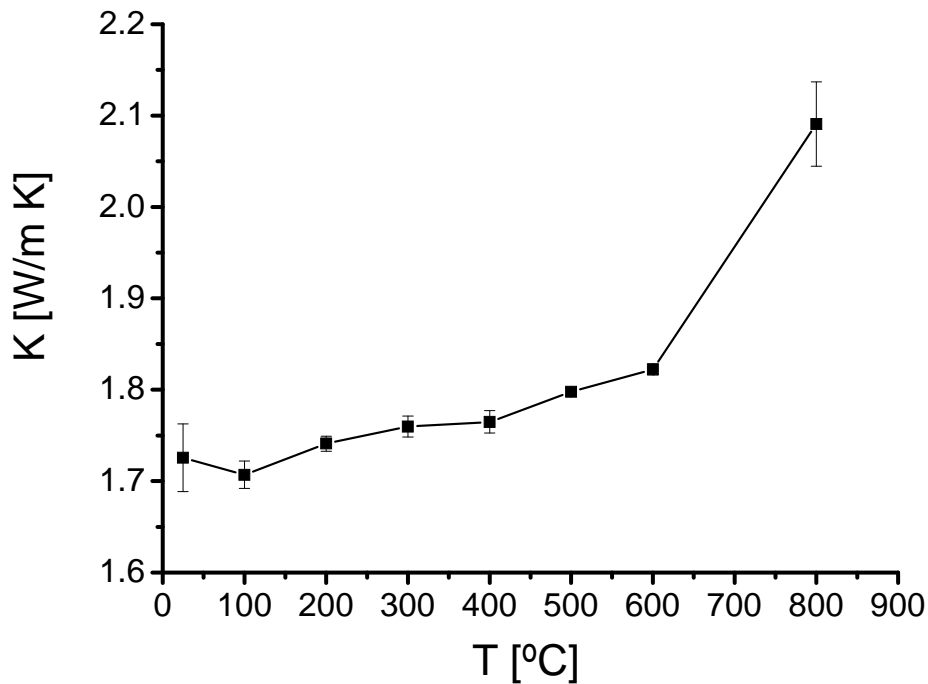


Figura 6.18. Evolución de la conductividad térmica del material ZT16 con la temperatura.

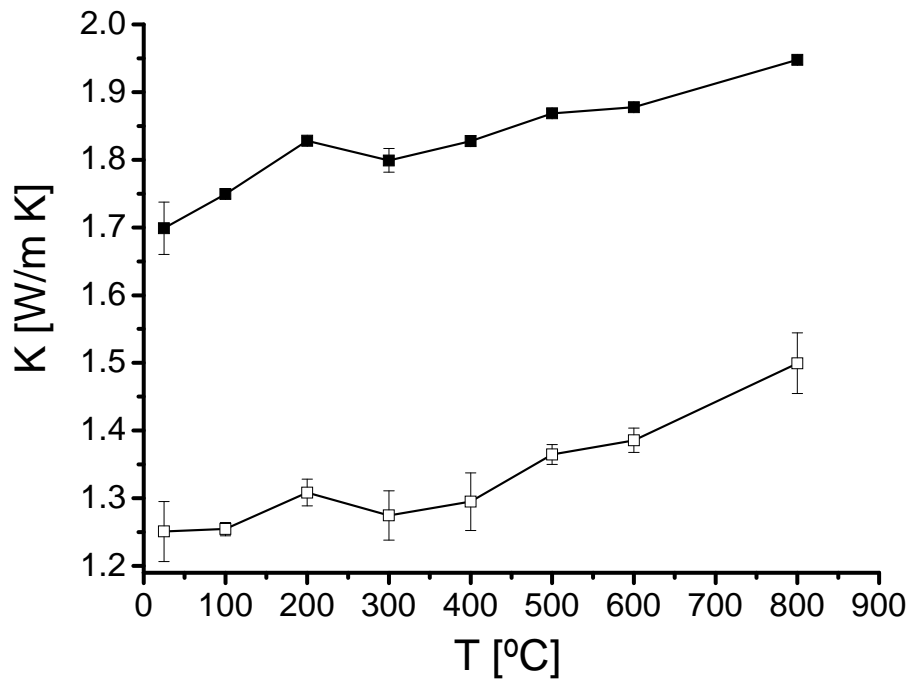


Figura 6.19. Evolución de la conductividad térmica de los materiales compuestos Z(Y)T70 (■) y Z(Y)T50 (□) con la temperatura.

Tal y como se ha discutido en la introducción (apartado 1.2) los materiales de circona son usados en aplicaciones de capas de barrera térmica por sus bajos valores de conductividad térmica. Por tanto, la comparación de los valores calculados para los materiales monofásicos y compuestos de titanato de circonio con los de materiales de circona es fundamental para poder evaluar las posibilidades de los materiales de titanato de circonio en aplicaciones de barrera térmica.

Los valores de conductividad térmica para un mismo material dependen de la porosidad. Se puede calcular la conductividad a porosidad cero para un material aplicando la ecuación de Klemens [206] (Ec. 6.8).

$$\frac{K_{\text{exp}}}{K_0} = 1 - \frac{4}{3}P \quad (6.8)$$

K_{exp} y K_0 son los valores de conductividad determinados experimentalmente y a porosidad cero, respectivamente, y P es la fracción volumétrica de la porosidad.

La tabla 6.12 muestra los valores de conductividad térmica de los materiales ZT16, Z(Y)T70 y Z(Y)T50 a 25 y 800 °C comparados con los valores dados en bibliografía para materiales de t-ZrO₂ y c-ZrO₂ con 99 y 98 % de densidad teórica, respectivamente [207]. Además, se muestran los valores de la conductividad térmica de todos los materiales a porosidad cero calculada con la fórmula de Klemens [206].

En la tabla 6.12 se puede observar que a temperatura ambiente todos los materiales de titanato de circonio, ZT16, Z(Y)T70 y Z(Y)T50, presentarían valores de conductividad térmica a porosidad cero menores que los de los materiales de t-ZrO₂ y c-ZrO₂. A 800 °C, el material monofásico ZT16 presentaría una conductividad térmica similar a la de los materiales de c-ZrO₂, y menor que la de los materiales de t-ZrO₂. Los materiales compuestos, Z(Y)T70 y Z(Y)T50, presentarían valores de conductividad térmica menores que los materiales de t-ZrO₂ y c-ZrO₂ a 800 °C. Se puede observar que los valores a porosidad cero para el material Z(Y)T50 no se corresponderían con un material compuesto de ZrTiO₄ y c-ZrO₂ totalmente denso. El hecho de que los valores calculados para Z(Y)T50 sean tan bajos podría indicar que el valor de porosidad de este material (apartado 5.3) está influenciado por la presencia de microgrietas.

Los valores de conductividad térmica experimentales de los materiales ZT16, Z(Y)T70 y Z(Y)T50 indican que los materiales basados en titanato de circonio podrían ser usados en aplicaciones de barrera térmica. El material Z(Y)T50 es el que presenta valores más bajos de conductividad térmica, posiblemente por la presencia de microgrietas. El cierre total de microgrietas a temperaturas superiores a 1200 °C (apartado 6.1) podría hacer que aumentase el valor de

conductividad térmica de este material. Sin embargo, es de esperar que los valores de conductividad térmica a altas temperaturas sean menores que los de los materiales de circona, ya que el material Z(Y)T70 es un material con una densidad $\approx 99\%$ de la densidad teórica y está compuesto por más cantidad de circona que Z(Y)T50, y sin embargo, presenta valores de conductividad térmica a alta temperatura más bajos que los materiales de circona debido a la presencia de titanato de circonio.

Tabla 6.12. Conductividad térmica experimental y a porosidad cero [206] de los materiales ZT16, Z(T)70, Z(Y)T50 y de materiales de t-ZrO₂ y c-ZrO₂ [207]. Entre paréntesis se muestran los valores de desviación estándar.

Material	K_{exp} (25 °C) W/m K	K_{exp} (800 °C) W/m K	K₀ (25 °C) W/m K	K₀ (800 °C) W/m K
ZT16 ($\approx 94\%$ D.T.)	1.73 (0.04)	2.09 (0.05)	≈ 1.9	≈ 2.3
Z(Y)T70 ($\approx 99\%$ D.T.)	1.70 (0.04)	1.95 (0.01)	≈ 1.7	≈ 2.0
Z(Y)T50 ($\approx 96\%$ D.T.)	1.25 (0.04)	1.50 (0.04)	≈ 1.3	≈ 1.5
t-ZrO ₂ ($\approx 99\%$ D.T.)	≈ 2.6 [207]	≈ 2.6 [207]	≈ 2.6	≈ 2.6
c-ZrO ₂ ($\approx 98\%$ D.T.)	≈ 2.1 [207]	≈ 2.2 [207]	≈ 2.2	≈ 2.3

6.5. Tensión de fractura a temperatura ambiente y alta temperatura

Se determinó la tensión de fractura de los materiales compuestos Z(Y)T70 y Z(Y)T50 a temperatura ambiente y alta temperatura (apartado 3.4.5). En la figura 6.20 se recoge la evolución de la tensión de fractura con la temperatura para los materiales compuestos. En el caso del material Z(Y)T50 la tensión de fractura aumenta con la temperatura siendo la dispersión de los valores muy pequeña. La tensión de fractura del material Z(Y)T70 disminuye significativamente entre temperatura ambiente y 500 °C. A partir de esta temperatura, la gran dispersión existente en los valores de tensión de fractura podría enmascarar los procesos que ocurren a alta temperatura.

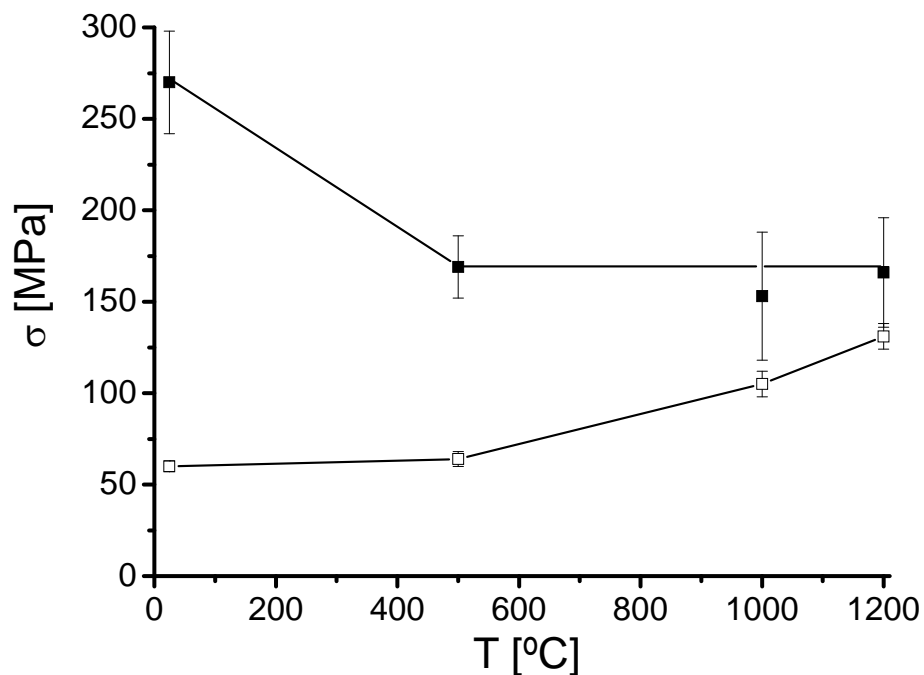


Figura 6.20. Evolución de la tensión de fractura de los materiales compuestos Z(Y)T70 (■) y Z(Y)T50 (□) con la temperatura.

El estudio de las superficies de fractura de todas las probetas ensayadas es fundamental para explicar el mecanismo de fractura a las distintas temperaturas de ensayo, ya que los valores de tensión de fractura obtenidos están determinados por el proceso de fractura y los defectos que la originan. Con objeto de identificar la evolución de la tenacidad de fractura con la temperatura, se han analizado las superficies de fractura de todas las probetas ensayadas.

Las figuras 6.21 y 6.22 muestran superficies de fractura características del material Z(Y)T70 ensayado a temperatura ambiente, 500, 1000 y 1200 °C. A bajos aumentos se pueden observar claramente las zonas espejo alrededor de los defectos críticos que originan la fractura de las probetas [208], que muestra en detalle la figura 6.24. Se observan defectos superficiales (Fig. 6.22-a,b y d) y subsuperficiales (Fig. 6.22-d). Dado que los defectos críticos responsables de la fractura de las probetas del material Z(Y)T70 no presentan la misma morfología

ni el mismo tamaño, no se puede asumir que la tendencia de la tensión de fractura con la temperatura sea similar a la de la tenacidad de fractura. Se puede utilizar la aproximación de Bansal (Ec. 6.9) [209] para calcular la tenacidad de fractura a partir de la tensión de fractura y del tamaño del defecto crítico. Esta aproximación asume que los defectos críticos que originan la fractura pueden asemejarse a elipses o semielipses (Fig. 6.22-a y b).

$$\sigma_f = \frac{Z}{Y} \cdot \frac{K_{IC}}{\sqrt{a}} \quad (6.9)$$

K_{IC} es el factor de intensidad de tensiones en modo I, σ_f es la tensión de fractura a la que rompe la probeta, Y es un parámetro geométrico que vale ≈ 2 para defectos superficiales y ≈ 1.8 para defectos subsuperficiales, Z es el parámetro de forma del defecto y su valor depende de la relación entre los valores de los semiejes de la elipse (a/c) (Fig. 6.22-a y b).

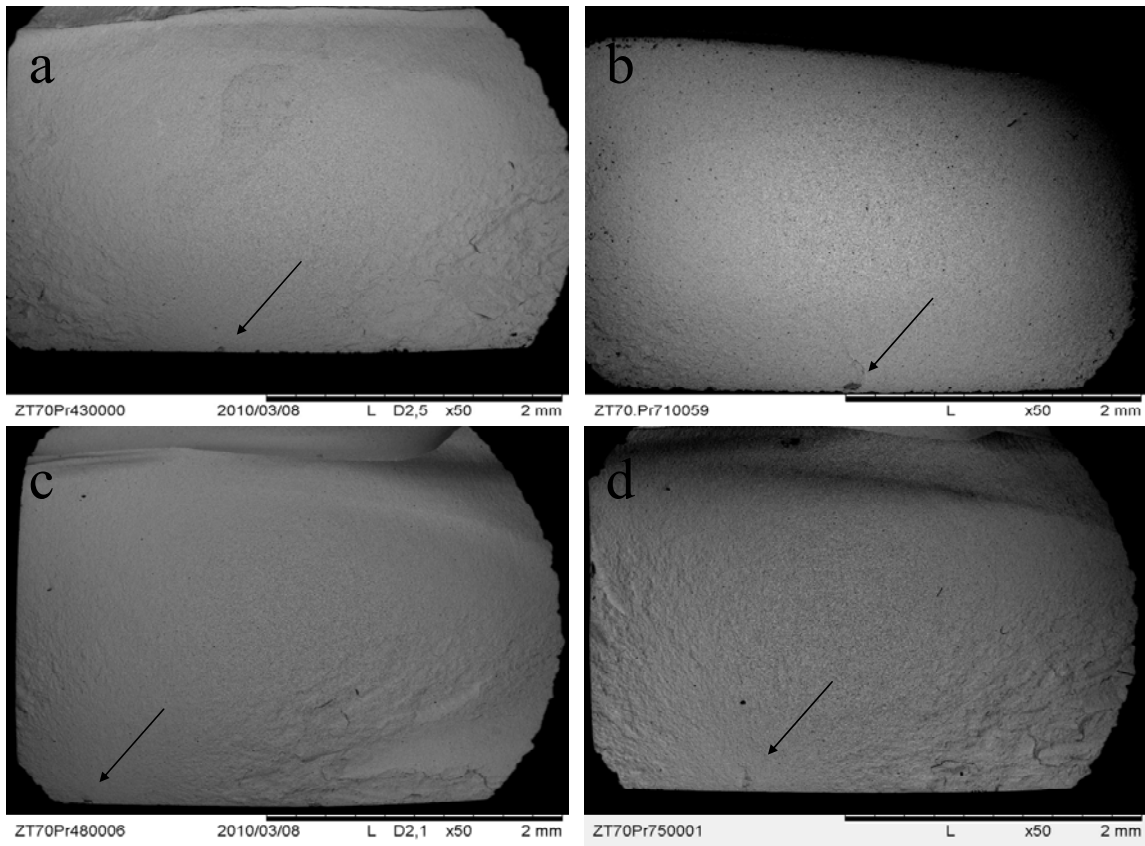


Figura 6.21. Superficies de fractura del material compuesto Z(Y)T70 ensayado a temperatura ambiente (a), 500 (b), 1000 (c) y 1200 °C (D). Micrografías MEB de superficies de fractura características. Las flechas indican la ubicación del defecto crítico.

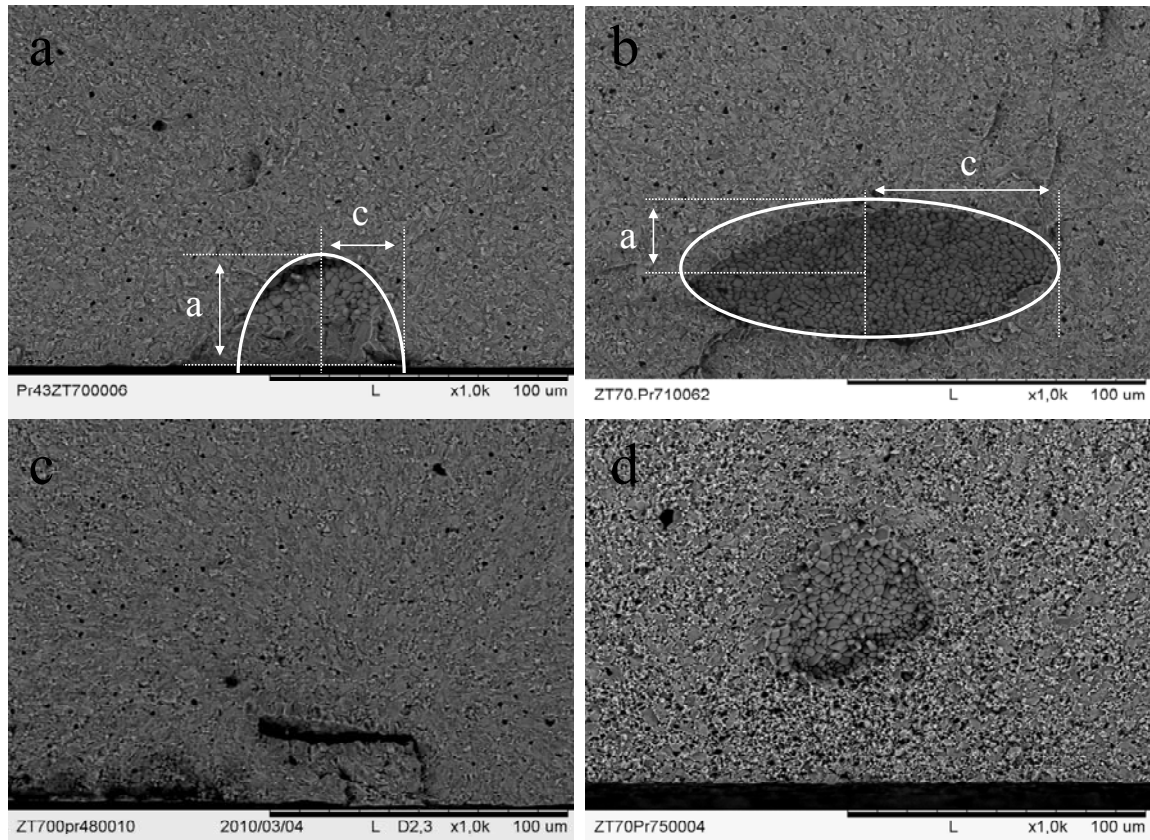


Figura 6.22. Superficies de fractura del material compuesto Z(Y)T70 ensayado a temperatura ambiente (a), 500 (b), 1000 (c) y 1200 °C (D). Micrografías MEB de superficies de fractura características. Se muestran los defectos críticos en detalle. Las micrografías a y b muestran defectos superficiales y subsuperficiales y su semejanza a una semielipse y a una elipse, respectivamente, siendo a y c los semiejes de la elipse.

La figura 6.23 muestra la evolución de la tenacidad de fractura con la temperatura del material Z(Y)T70 calculada usando la aproximación de Bansal (Ec. 6.9) [209] a partir de los valores de tensión de fractura y de los defectos críticos. Se observa que la dispersión de los valores de tenacidad de fractura es menor que la de los valores de tensión de fractura (Fig. 6.20). Además, se observa una disminución gradual de la tenacidad de fractura con la temperatura, mientras que en la figura 6.20 no se podía observar esa tendencia para la tensión de fractura a partir de 500 °C. La disminución gradual de la tenacidad de fractura con la temperatura puede deberse a que las tensiones residuales presentes en el

material Z(Y)T70 a temperatura ambiente disminuyen progresivamente al aumentar la temperatura.

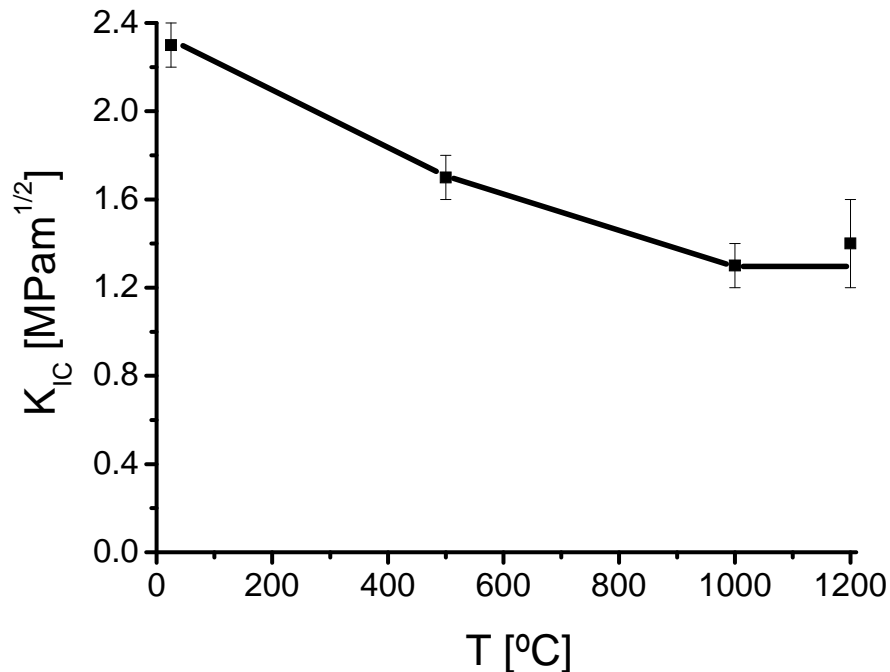


Figura 6.23. Evolución de la tenacidad de fractura (K_{IC}) del material Z(Y)T70 con la temperatura.

La figura 6.24 muestra las superficies de fractura características del material Z(Y)T50 ensayado a temperatura ambiente, 500, 1000 y 1200 °C. En ninguna de las probetas ensayadas se observó defecto crítico, por lo que es lógico pensar que la fractura de este material se produce por coalescencia de las microgrietas presentes en su microestructura (Fig. 5.14). Se puede observar que las superficies de fractura de las probetas ensayadas a temperatura ambiente, 500 y 1000 °C (Fig. 6.24-a,b y c) presentan mayor rugosidad que las superficies de fractura de las probetas ensayadas a 1200 °C (Fig. 6.24-d). Una explicación plausible para este comportamiento es el cierre completo de microgrietas que tiene lugar en el material Z(Y)T50 a 1200 °C (apartado 6.1), por lo que habrá menos posibles

planos de fractura que a temperaturas inferiores a 1200 °C, siendo las superficies de fractura de las probetas ensayadas a 1200 °C menos rugosas.

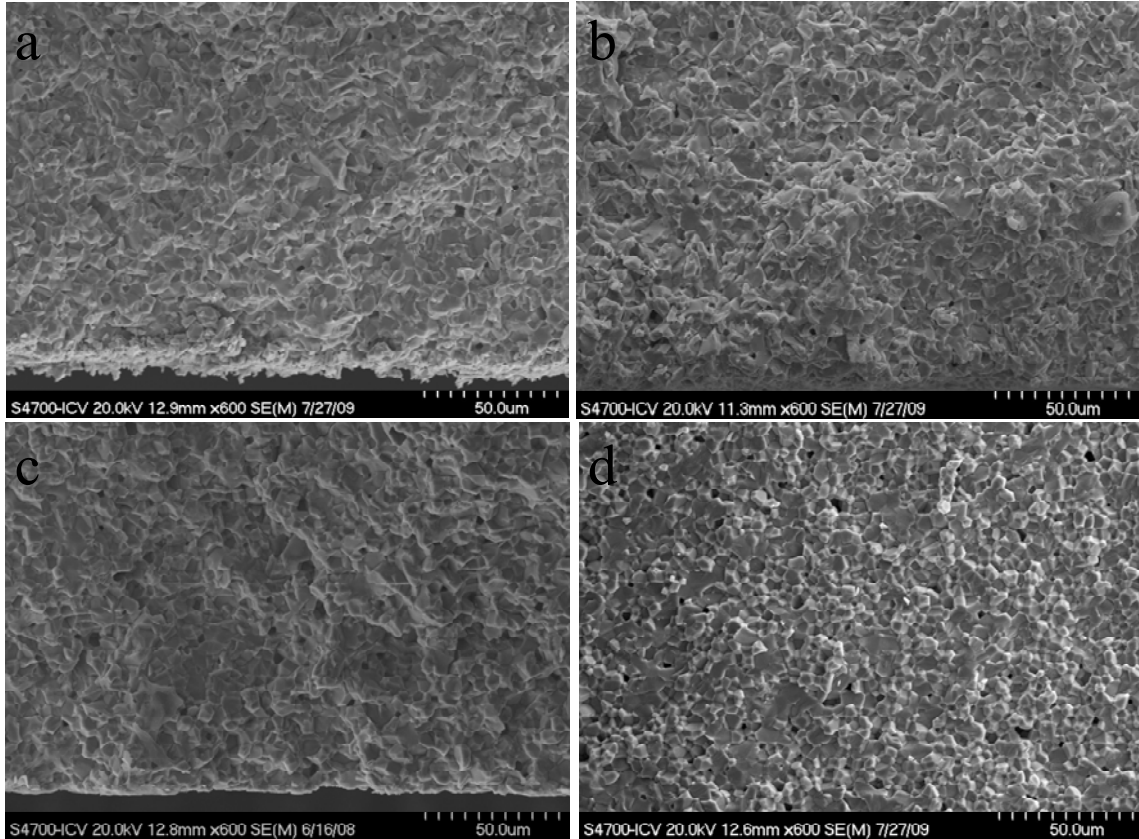


Figura 6.24. Superficies de fractura del material compuesto Z(Y)T50 ensayado a temperatura ambiente (a), 500 (b), 1000 (c) y 1200 °C (D). Micrografías MEB de superficies de fractura características.

6.6. Tenacidad de fractura mediante ensayos de fractura controlada

El cálculo del factor crítico de intensidad de tensiones en modo I (K_{IC}) se realizó usando las ecuaciones propuestas por Guinea y col. [159] descritas en el apartado (3.4.6) a partir de la carga máxima del ensayo y de las dimensiones de la probeta (Ec. 3.10, 3.11, 3.12 y 3.13). Los valores de K_{IC} determinados para Z(Y)T70 y Z(Y)T50 fueron 2.1 (0.3) y 0.6 (0.1) $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivamente.

Como era de esperar, el valor tenacidad de fractura determinado experimentalmente para el material Z(Y)T70 es del mismo orden que el calculado a temperatura ambiente a partir de la tensión de fractura y del tamaño del defecto crítico (Fig. 6.23).

6.7. Factores de mérito derivados de la teoría unificada de Hasselman

Tal y como se ha descrito en la introducción (apartado 1.2) evaluar el choque térmico es algo complejo que no sólo depende del coeficiente de expansión térmica, sino también de propiedades mecánicas como son el módulo de elasticidad, la tensión de fractura y la tenacidad de fractura. En la tabla 6.13 se recogen los valores de módulo de elasticidad, coeficiente de expansión térmica, producto de ambos, tensión de fractura y tenacidad de fractura, de materiales usados en aplicaciones de choque térmico y de los materiales de titanato de circonio estudiados en este trabajo.

Tabla 6.13. Módulo de elasticidad (E), coeficiente de expansión térmica (α) y producto de ambos ($E \cdot \alpha$) de materiales usados en aplicaciones de choque térmico, de un material monofásico de titanato de circonio totalmente denso y de los materiales compuestos de titanato de circonio Z(Y)T70 y Z(Y)T50.

Material	Módulo de elasticidad (E) GPa	Coficiente medio de expansión térmica (α) $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$E \cdot \alpha$ $\text{MPa}^\circ\text{C}^{-1}$	Tensión de fractura (σ_f) MPa	Tenacidad de fractura (K_{IC}) $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$
Titanato de aluminio	≈ 15 [62]	$\alpha_{20-1000 \text{ } ^\circ\text{C}} \approx 1.7$ [62]	≈ 0.03	≈ 20 [63]	-
Mullita	≈ 226 [64]	$\alpha_{25-800 \text{ } ^\circ\text{C}} \approx 4.1$ [64]	≈ 0.93	≈ 228 [65]	≈ 0.9 [210, 211]
Cordierita	≈ 130 [66]	$\alpha_{20-1200 \text{ } ^\circ\text{C}} \approx 2.6$ [67]	≈ 0.34	≈ 110 [66]	≈ 1.7 [212]
c-ZrO ₂	≈ 220 [68]	$\alpha_{50-1200 \text{ } ^\circ\text{C}} \approx 10.5$ [69]	≈ 2.31	≈ 276 [70]	≈ 1.5 [70]
ZrTiO ₄	163 (3)	$\alpha_{25-850 \text{ } ^\circ\text{C}} = 8.1$ (0.2)	1.32 (0.06)	-	-
Z(Y)T70	155 (1)	$\alpha_{25-850 \text{ } ^\circ\text{C}} = 9.7$ (0.2)	1.50 (0.04)	270 (28)	2.1 (0.3)
Z(Y)T50	58 (2)	$\alpha_{25-850 \text{ } ^\circ\text{C}} = 7.5$ (0.3)	0.44 (0.03)	60 (3)	0.6 (0.1)

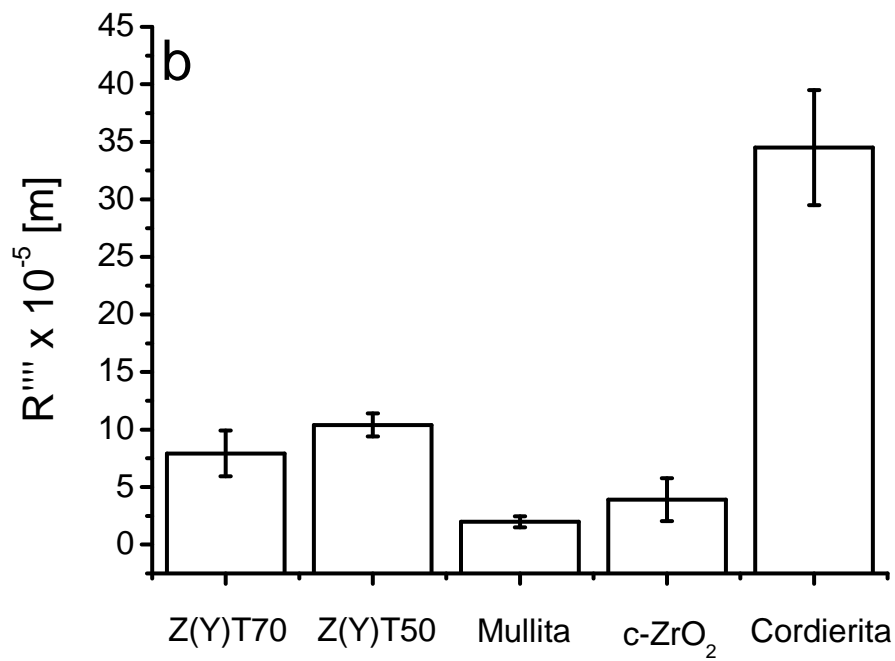
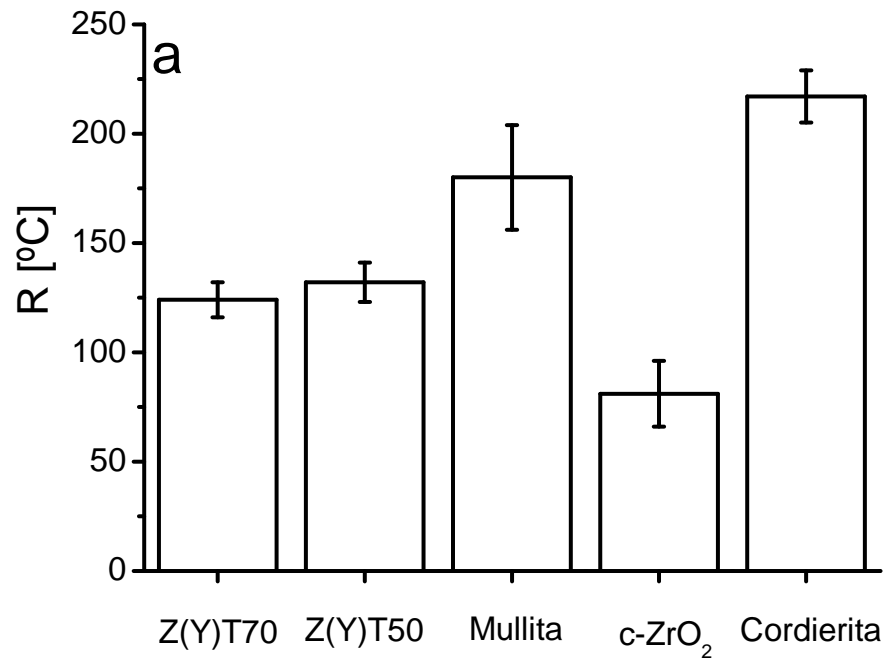
La resistencia al inicio de la fractura (parámetro R , Ec. 1.1) será mayor cuanto mayor sea la tensión de fractura y/o menor el producto $E \cdot \alpha$. La resistencia a la propagación cinética de grietas cortas (parámetro R'''' , Ec. 1.8) se favorecerá cuanto mayor sea la tenacidad de fractura y/o menor la tensión de fractura. Y la resistencia a la propagación cuasiestática de grietas largas (parámetro R_{st} , Ec. 1.9) será mayor cuanto mayor sea la tenacidad de fractura y/o menor el producto $E \cdot \alpha$.

En la introducción de este trabajo (apartado 1.2) se ha discutido el hecho de que no es fácil encontrar materiales con altos valores de tensión de fractura y valores bajos de módulo de elasticidad, ya que estas dos propiedades suelen estar relacionadas, de manera que cuando se varía una de ellas, la otra sufre una variación en el mismo sentido. Por otro lado, la tensión de fractura es un indicativo de la integridad estructural de los materiales, por tanto, aunque a priori valores pequeños de tensión de fractura favorecerán la resistencia a la propagación cinética de grietas cortas (Ec. 1.8), las aplicaciones estructurales requieren materiales con cierta integridad estructural, de ahí que el uso de materiales monofásicos de titanato de aluminio esté muy limitado por los valores tan bajos de tensión de fractura que presentan (Tabla 6.13). Además, es importante mantener la integridad estructural a temperaturas elevadas, que es donde los materiales cerámicos adquieren su importancia.

Los valores de $E \cdot \alpha$ de los materiales compuestos de titanato de circonio Z(Y)T70 y Z(Y)T50 y de un material monofásico de titanato de circonio totalmente denso mostrados en la tabla 6.13 son del mismo orden que los valores del resto de materiales, exceptuando al titanato de aluminio. Los valores tan bajos de módulo de elasticidad y de coeficiente de expansión térmica de los materiales de titanato de aluminio se deben al alto nivel de agrietamiento que sufren estos materiales. Sin embargo, los materiales monofásicos y compuestos de titanato de circonio estudiados en este trabajo no presentan agrietamiento (ZT y Z(Y)T70) o

presentan microgrietas de pequeño tamaño ($< 20 \mu\text{m}$) (Z(Y)T50). Por tanto, el comportamiento frente al choque térmico de los materiales de titanato de circonio tendrá que ser comparado con el de materiales oxídicos libres de microgrietas usados en aplicaciones de choque térmico, como son la mullita, la cordierita y la circona cúbica.

A partir de las propiedades térmicas y mecánicas determinadas para los materiales Z(Y)T70 y Z(Y)T50 y de las publicadas en la bibliografía para los materiales de mullita, circona cúbica y cordierita, se pueden calcular los factores de mérito (apartado 1.2) que evalúan la resistencia al inicio de fractura (R) y la resistencia a la propagación cinética de grietas cortas (R'''') y a la propagación cuasiestática de grietas largas (R_{st}). La figura 6.25 muestra la comparación de los parámetros R , R'''' y R_{st} de los materiales compuestos de titanato de circonio Z(Y)T70, Z(Y)T50 y de materiales de mullita, circona cúbica y cordierita. Si bien los materiales de mullita tienen mejor respuesta frente al inicio de fractura que los materiales compuestos de titanato de circonio, estos mejoran la respuesta de los materiales de mullita frente a la propagación de grietas, tanto cortas como largas. En el caso de los materiales de circona cúbica, los materiales compuestos de titanato de circonio mejoran la respuesta frente al inicio de fractura y frente a la propagación de grietas cortas y largas. Finalmente, los materiales de cordierita presentan mejor respuesta frente al inicio de fractura y frente a la propagación de grietas cortas y largas que los materiales compuestos de titanato de circonio. Sin embargo, tal y como se ha discutido en la introducción (apartado 1.2), los materiales de cordierita presentan una tensión de fractura pequeña (Tabla 6.13) y baja resistencia a la fluencia, siendo la temperatura límite de uso $\approx 1000\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ [79].



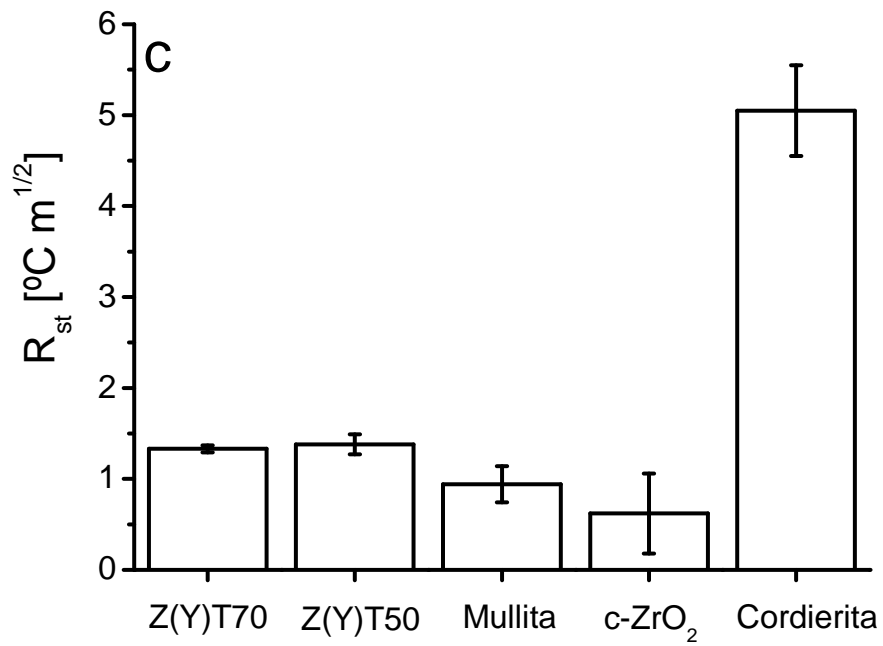


Figura 6.25. Comparación de los parámetros R (a), R'''' (b) y R_{st} (c) de los materiales compuestos de titanato de circonio Z(Y)T70, Z(Y)T50 y de materiales de mullita, circona cúbica y cordierita.

CONCLUSIONS

Conclusions

The potential use of zirconium titanate based materials for structural applications has been studied.

To reach this objective it has been necessary to process zirconium titanate and zirconium titanate-zirconia bulk materials and to determine their basic thermal and mechanical properties. Therefore, one of the main achievements of this work has been the fabrication of zirconium titanate based bulk materials using standard ceramic green shaping methods, slip casting and isostatic pressing, and thermal treatments suitable for ceramic components for the first time.

The main conclusion of this work is that zirconium titanate based materials fulfil the basic requirements for applications involving thermal shocks and/or demanding high thermal insulation.

The partial conclusions derived from the development of this work are summarised:

1.- A suitable route was established for the preparation of dense and homogeneous green bodies based on the preparation of stable concentrated suspensions of the individual powders and further mixing of the well-dispersed suspensions. Better casting performance was achieved mixing submicronic anatase, α -TiO₂, suspensions (45 vol. %) with either monoclinic zirconia, m-ZrO₂, (40 vol. %) or 3 mol % Y₂O₃ stabilized tetragonal zirconia polycrystal Y-TZP (45 vol. %) suspensions. It could be observed that the mixtures presented improved rheological parameters (e.g., viscosity, yield stress and thixotropy) over those of the zirconia suspensions.

2.- During reaction sintering of high purity m-ZrO₂ and TiO₂ submicrometric powders, reaction to form ZrTiO₄ occurs at lower temperatures than those required for significant shrinkage of the compact. Thus, reaction sintering is not adequate to fabricate dense single phase zirconium titanate materials.

3.- The length of b parameter of ZrTiO₄ in single phase bulk specimens is determined by the residence time of the specimens at temperatures between 1200-1100 °C during cooling from the sintering temperature. A decrease from 5.4773 to 5.4174 Å for 1000 min residence time has been proved.

4.- Characteristic ceramic thermal treatments (5 °C/min, 1500 °C-2 h) do not allow achieving the thermodynamic equilibrium of ceramic materials obtained by reaction sintering of Y-TZP and TiO₂ with Zr_{0.97}Y_{0.03}O_{1.985}:TiO₂ molar ratios of 50:50 (Z(Y)T50). Z(Y)T50 material is formed by ZrTiO₄ as main phase, c-ZrO₂ as second phase and a compound with pyrochlore structure as third minor phase, which is not an equilibrium phase at 1500 °C.

5.- Characteristic ceramic thermal treatments (5 °C/min, 1500 °C-2 h) allow achieving the thermodynamic equilibrium of ceramic materials obtained by reaction sintering of Y-TZP and TiO₂ with Zr_{0.97}Y_{0.03}O_{1.985}:TiO₂ molar ratios of 70:30 (Z(Y)T70). Z(Y)T70 material is formed by t-ZrO₂ as main phase, ZrTiO₄ as second phase, c-ZrO₂ as third phase and m-ZrO₂ as fourth minor phase.

6.- Young's modulus (163 ± 3 GPa), shear modulus (61 ± 1 GPa) and Poisson's ratio (0.34 ± 0.01) values at room temperature have been evaluated for a fully dense single phase zirconium titanate material from experimental data of single phase ZrTiO₄ materials with different degrees of porosity (6-19 %). Young's modulus values for single phase zirconium titanate materials suffer an extremely small variation from 25 to 1000 °C (≈ 2-3 %) in comparison to other ceramics (≈

10 %). From 1000 to 1400 °C, the variation ($\approx 12\text{-}15\%$) is in the range of those for other ceramics.

7. Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio values at room temperature and the evolution of Young's modulus up to 1400 °C have been determined for two zirconium titanate-zirconia composites.

- For Z(Y)T70 material (25 °C: $E = 155 \pm 1$ GPa, $G = 59 \pm 1$ GPa, $\nu = 0.31 \pm 0.01$), Young's modulus decreases $\approx 6\%$ between room temperature and 400 °C due to the presence of zirconia. From 400 to 1400 °C, the decrease of Young's modulus ($\approx 14\%$) is due to the presence of zirconium titanate.

- For Z(Y)T50 material (25 °C: $E = 58 \pm 2$ GPa, $G = 28 \pm 1$ GPa, $\nu = 0.04 \pm 0.04$), Young's modulus behaviour at high temperature is determined by the degree of microcrack healing, which depends on the maximum temperature reached.

8.- The average thermal expansion coefficient between room temperature and 850 °C of a 94 % theoretical density single phase zirconium titanate material (grain size $\approx 8.1 \mu\text{m}$) matches up with the average crystallographic thermal expansion of zirconium titanate calculated from data published in the current bibliography ($\approx 8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

9.- The average thermal expansion coefficient between room temperature and 850 °C has been determined for two zirconium titanate-zirconia composites.

- For Z(Y)T70 material, the experimental value ($9.7 \pm 0.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) matches up with that calculated using Turner's model for a material of the same composition.

- The presence of microcracks determines the value of Z(Y)T50 material ($7.5 \pm 0.3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) which is lower than that of calculated using Turner's model for a material of the same composition.

10.- Thermal conductivity value for a fully dense single phase ZrTiO_4 material was evaluated from experimental data for a 94 % theoretical density single phase ZrTiO_4 material. At room temperature, thermal conductivity of ZrTiO_4 ($\approx 1.9 \text{ W/m K}$) is lower than those of fully dense tetragonal and cubic zirconia materials (≈ 2.6 and 2.2 W/m K , respectively). At $800 \text{ }^\circ\text{C}$, thermal conductivity of ZrTiO_4 ($\approx 2.3 \text{ W/m K}$) is similar to that of cubic zirconia materials ($\approx 2.3 \text{ W/m K}$) and lower than that of tetragonal zirconia materials ($\approx 2.6 \text{ W/m K}$). Thus, single phase zirconium titanate materials can be proposed for applications demanding high thermal insulation.

11.- The thermal conductivities of the zirconium titanate-zirconia composites, Z(Y)T70 and Z(Y)T50, are lower than those of tetragonal and cubic zirconia materials with similar densities both at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (1.70 ± 0.04 and $1.25 \pm 0.04 \text{ W/m K}$ for Z(Y)T70 and Z(Y)T50, respectively) and $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (1.95 ± 0.01 and $1.50 \pm 0.04 \text{ W/m K}$ for Z(Y)T70 and Z(Y)T50, respectively). Values for Z(Y)T50 are determined not only by the phase composition but also by the presence of microcracks. Thus, zirconium titanate-zirconia composites can be proposed for applications demanding high thermal insulation.

12.- Fracture strength from room temperature up to $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ has been determined for two zirconium titanate-zirconia composite materials.

- For Z(Y)T70 material, critical defects are responsible for fracture initiation at room and high temperature. Fracture strength diminishes with temperature ($\approx 39 \%$ from 25 to $1200 \text{ }^\circ\text{C}$), as occurs for uncracked ceramics.

- For Z(Y)T50, coalescence of microcracks is responsible for fracture initiation at room and high temperature. Fracture strength increases with temperature (\approx 118 % from 25 to 1200 °C) due to crack healing.

13.- From the factors of merit for thermal shock resistance derived of the unified theory of Hasselman calculated using the experimentally determined properties, it can be deduced that both composite materials, Z(Y)T70 and Z(Y)T50, would show improved resistance to crack initiation and propagation than c-ZrO₂ materials and increased resistance to crack propagation than mullite materials. Thus, zirconium titanate based materials can be proposed as constituent of materials for applications involving temperature changes.

FUTURE WORK

Future work

There is some work which must be carried out in the future in order to complete the thermal and mechanical characterization of zirconium titanate and its applicability as thermal shock resistance material.

Processing methods must be improved in order to obtain single phase zirconium titanate bulk materials denser than the ones fabricated in this work. This point is very important in order to determine the fracture strength and toughness of a fully dense zirconium titanate material, because, up to now there are not data in the current literature about these mechanical properties.

Zirconium titanate powder is going to be used to fabricate a thermal barrier coating, so it is going to be tested for a specific thermal shock resistance application. This test will evaluate zirconium titanate in a real thermal shock resistance application.

REFERENCES

References

- [1] F. H. Brown and P. Duwez, "The zirconia-titania system," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 37, pp. 129-132, 1954.
- [2] L. W. Coughanour, R. S. Roth, and V. A. DeProse, "Phase equilibrium relations in the systems lime-titania and zirconia-titania," *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, vol. 52, pp. 37-42, 1954.
- [3] U. Troitzsch and D. J. Ellis, "High-PT study of solid solutions in the system ZrO_2 - TiO_2 :The stability of srilankite," *Eur. J. Mineral*, vol. 16, pp. 577-584, 2004.
- [4] A. E. McHale and R. S. Roth, "Low-temperature phase relationships in the system ZrO_2 - TiO_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 69, pp. 827-832, 1986.
- [5] A. Willgallis, E. Seigmann, and T. Hettiarachi, "Srilankite, a new Zr-Ti oxide mineral," *N. Jb. Miner. Mh.*, vol. 4, pp. 151-157, 1983.
- [6] R. E. Newnham, "Crystal Structure of $ZrTiO_4$," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 50, pp. 216, 1967.
- [7] P. Bordet, A. McHale, A. Santoro, and R. S. Roth, "Powder neutron diffraction study of $ZrTiO_4$, $Zr_5Ti_7O_{24}$ and $FeNb_2O_6$," *J. Solid State Chem.*, vol. 64, pp. 30-46, 1986.
- [8] U. Troitzsch, A. G. Christy, and D. J. Ellis, "The crystal structure of disordered $(Zr,Ti)O_2$ solid solution including srilankite: evolution towards tetragonal ZrO_2 with increasing Zr," *Phys. Chem. Minerals*, vol. 32, pp. 504-514, 2005.
- [9] N. Vittayakorn, "Synthesis and a crystal structural study of microwave dielectric zirconium titanate ($ZrTiO_4$) powders via a mixed oxide synthesis route," *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 7, pp. 288-291, 2006.
- [10] Y. Park and Y. Kim, "Influence on cooling rate on the physical properties of tin modified zirconium titanate," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 15, pp. 853-855, 1996.
- [11] G. Wolfram and H. E. Göbel, "Existence range, structural and dielectric properties of $Zr_xTi_ySn_zO_4$ ceramics ($X+Y+Z=2$)," *Mater. Res. Bull.*, vol. 16, pp. 1455-1463, 1981.

- [12] A. Bianco, G. Gusmano, R. Freer, and P. Smith, "Zirconium titanate microwave dielectrics prepared via polymeric precursor route," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, pp. 959-963, 1999.
- [13] S. Hirano, T. Hayashi, and A. Hattori, "Chemical processing and microwave characteristic of (Zr,Sn)TiO₄ microwave dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, pp. 1320-1324, 1991.
- [14] R. Christoffersen, P. K. Davies, X. Wei, and T. Negas, "Effect of Sn substitution on cation ordering in (Zr_{1-x}Sn_x)TiO₄ microwave dielectric ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 77, pp. 441-450, 1994.
- [15] P. Victor, S. Bhattacharyya, and S. B. Krupanidhi, "Dielectric relaxation in laser ablated polycrystalline ZrTiO₄ thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, pp. 5135-5142, 2003.
- [16] S. W. Liu, C. F. Song, M. K. Lü, S. F. Wang, D. L. Sung, Y. X. Qi, D. Xu, and D. R. Yuan, "A novel TiO₂/Zr_xTi_{1-x}O₂ composite photocatalytic films," *Catal. Commun.*, vol. 4, pp. 343-346, 2003.
- [17] B. M. Reddy and A. Khan, "Recent advances on TiO₂-ZrO₂ mixed oxides as catalysts and catalyst supports," *Catalysis reviews: Sci. and Eng.*, vol. 47, pp. 257-296, 2005.
- [18] Y. S. Mazurkevich and I. M. Kobasa, "ZrO₂-TiO₂ materials," *Inorg. Mater.*, vol. 37, pp. 1285-1288, 2001.
- [19] J. R. Sohn and S. H. Lee, "Effect of TiO₂-ZrO₂ composition on catalytic activity of supported NiSO₄ for ethylene dimerization," *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 321, pp. 27-34, 2007.
- [20] J. C. Wu, C. S. Chung, C. L. Ay, and I. Wang, "Nonoxidative dehydrogenation of ethylbenzene over TiO₂-ZrO₂ catalysts," *J. Catal.*, vol. 87, pp. 98-107, 1984.
- [21] C. E. F. Costa, C. L. Samara, S. J. G. Lima, C. A. Paskocimas, E. Longo, V. J. F. Jr., A. S. Araújo, I. M. G. Santos, and A. G. Souza, "Synthesis and thermal characterization of zirconium titanate pigments," *J. Therm. Anal. Cal.*, vol. 75, pp. 467-473, 2004.
- [22] S. Rengakuji, Y. Nakamura, and Y. Hara, "Preparation hydrocarbon sensing properties of Ti-Zr-O thin film," *Electrochemistry*, vol. 69, pp. 764-768, 2001.

- [23] A. Gajovic, A. Santic, I. Djerdj, N. Tomasic, A. Mogus-Milankovic, and D. S. Su, "Structure and electrical conductivity of porous zirconium titanate ceramics produced by mechanochemical treatment and sintering," *J. Alloy Compd.*, vol. 479, pp. 525-531, 2009.
- [24] B. K. Hom, R. Stevens, B. F. Woodfield, J. Boerio-Goates, R. L. Putnam, K. B. Helean, and A. Navrotsky, "The thermodynamics of formation, molar heat capacity, and thermodynamic functions of $ZrTiO_4$ (cr)," *J. Chem. Thermodynamics*, vol. 33, pp. 165-178, 2001.
- [25] I. J. Kim and H. C. Kim, "Zero level thermal expansion materials based on $ZrTiO_4$ - Al_2TiO_5 ceramics synthesized by reaction sintering," *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 5, pp. 308-312, 2004.
- [26] S. Ananta, R. Tipakontitikul, and T. Tunkasiri, "Synthesis, formation and characterization of zirconium titanate (ZT) powders," *Mater. Lett.*, vol. 57, pp. 2637-2642, 2003.
- [27] V. Licina, A. Gajovic, A. Mogus-Milankovic, I. Djerdj, N. Tomasic, and D. Su, "Correlation between the microstructure and the electrical properties of $ZrTiO_4$ ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, pp. 178-186, 2008.
- [28] A. K. Bhattacharya, K. K. Mallick, A. Hartridge, and J. L. Woodhead, "Sol gel preparation, structure and thermal stability of crystalline zirconium titanate microspheres," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 31, pp. 267-271, 1996.
- [29] A. Bianco, M. Paci, and R. Freer, "Zirconium titanate: from polymeric precursors to bulk ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, pp. 1235-1243, 1998.
- [30] H. G. Sowman and A. I. Andrews, "A study of the phase relations of ZrO_2 - TiO_2 and ZrO_2 - TiO_2 - SiO_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 34, pp. 298-301, 1951.
- [31] T. Noguchi and M. Mizuno, "Phase changes in the ZrO_2 - TiO_2 system," *B. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 41, pp. 2895-2899, 1968.
- [32] A. Cocco and G. Torriano, "Relations between the solid phases in the system ZrO_2 - TiO_2 ," *Ann. Chim. (Rome)*, vol. 55, pp. 153-163, 1965.

- [33] A. V. Shevchenko, L. M. Lopato, I. M. Maister, and O. S. Gorbunov, "The TiO₂-ZrO₂ System," *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 25, pp. 1379-1381, 1980.
- [34] M. J. Bannister and J. M. Barnes, "Solubility of TiO₂ in ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 69, pp. C269-C271, 1986.
- [35] A. E. McHale and R. S. Roth, "Investigation of the phase transition in ZrTiO₄ and ZrTiO₄-SnO₂ solid solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 66, pp. C18-C20, 1983.
- [36] A. Willgallis and H. Hartl, "(Zr_{0.33}Ti_{0.67})O₂ - A natural zirconium-titanium oxide with an alpha-PbO₂ structure," *Z. Kristallogr.*, vol. 164, pp. 59-66, 1983.
- [37] U. Troitzsch and D. J. Ellis, "The ZrO₂-TiO₂ phase diagram," *J. Mater. Sci.*, vol. 40, pp. 4571-4577, 2005.
- [38] K. Tsukuma, "Transparent titania-yttria-zirconia ceramics," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 5, pp. 1143-1144, 1986.
- [39] C. L. Lin, D. Gan, and P. Shen, "The effects of TiO₂ addition on the microstructure and transformation of ZrO₂ with 3 and 6 mol.% Y₂O₃," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 129, pp. 147-155, 1990.
- [40] W. Pyda, K. Haberko, and M. M. Bucko, "A study on preparation of tetragonal zirconia polycrystal (TZP) in the TiO₂-Y₂O₃-ZrO₂ system," *Ceram. Int.*, vol. 18, pp. 321-326, 1992.
- [41] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, "Phase diagram calculations for ZrO₂ based ceramics: thermodynamic regularities in zirconate formation and solubilities of transition metal oxides," *Sci. and technol. zirconia V. Ed. by S.P.S. Badwal, M. J. Bannister and R. H. J. Hannink, Technomic Publishing, Lancaster, Pennsylvania*, pp. 59-68, 1993.
- [42] S. S. Liou and W. L. Worrel, "Electrical properties of novel mixed conducting oxides," *Appl. Phys. A.*, vol. 49, pp. 25-31, 1989.
- [43] M. T. Colomer, P. Durán, A. Caballero, and J. R. Jurado, "Microstructure, electrical properties and phase equilibria relationships in the ZrO₂-Y₂O₃-TiO₂ system: the subsolidus isothermal section at 1500°C," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 229, pp. 114-122, 1997.

- [44] L. S. M. Traqueia, T. Pagnier, and F. M. B. Marques, "Structural and electrical characterization of titania-doped YSZ," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, pp. 1019-1026, 1997.
- [45] K. Kobayashi, K. Kato, K. Terabe, S. Yamaguchi, and Y. Iguchi, "Phase relation of ZrO_2 - $YO_{1.5}$ - TiO_2 ceramics prepared by sol-gel method," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 106, pp. 860-866, 1998.
- [46] A. J. Feighery, J. T. S. Irvine, D. P. Fagg, and A. Kaiser, "Phase relations at 1500°C in the ternary system ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 ," *J. Solid State Chem.*, vol. 143, pp. 273-276, 1999.
- [47] T. A. Schaedler, O. Fabrichnaya, and C. G. Levi, "Phase equilibria in the TiO_2 - $YO_{1.5}$ - ZrO_2 system," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, pp. 2509-2520, 2008.
- [48] D. P. Fagg, J. R. Frade, M. Mogensen, and J. T. S. Irvine, "Effects of firing schedule on solubility limits and transport properties of ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 fluorites," *J. Solid State Chem.*, vol. 180, pp. 2371-2376, 2007.
- [49] R. W. Lynch and B. Morosin, "Thermal expansion, compressibility, and polymorphism in hafnium and zirconium titanates," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 55, pp. 409-413, 1972.
- [50] H. Ikawa, A. Iwai, K. Hiruta, H. Shimojima, K. Urabe, and S. Udagawa, "Phase transformation and thermal expansion of zirconium and hafnium titanates and their solid solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, pp. 120-127, 1988.
- [51] Y. Park, "Thermal expansion and cooling rate dependence of transition temperature in $ZrTiO_4$ single crystal," *Mater. Res. Bull.*, vol. 33, pp. 1325-1329, 1998.
- [52] A. G. Evans, "Microfracture from thermal expansion anisotropy-I. Single phase systems," *Acta Metall.*, vol. 26, pp. 1845-1853, 1978.
- [53] R. W. Davidge, "Cracking at grain boundaries in polycrystalline brittle materials," *Acta Metall.*, vol. 29, pp. 1695-1702, 1981.
- [54] J. Kuszyk and R. C. Bradt, "Influence of grain size on effects of thermal expansion anisotropy in Mg_2TiO_5 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 56, pp. 420-423, 1973.

- [55] J. J. Cleveland and R. C. Bradt, "Grain size/microcracking relationships for pseudobrookites oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 61, pp. 478-481, 1978.
- [56] J. M. Güeto, "Tecnología de los materiales cerámicos," *Ed. Díaz de Santos*, 2005.
- [57] S. Somiya, "Advanced technical ceramics," *Ed. Academic Press, INC*, 1984.
- [58] S. Somiya, F. Aldinger, N. Claussen, R. M. Spriggs, K. Uchino, K. Koumoto, and M. Kaneno, "Handbook of advanced ceramics," *Ed. Elsevier*, vol. 2, 2003.
- [59] M. Schwartz, "Handbook of structural ceramics," *Ed. McGraw-Hill, Inc*, 1992.
- [60] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, "Introduction to ceramics," *Ed. A Wiley-Interscience, Publication John Wiley & Sons, USA*, 1976.
- [61] W. D. Kingery, "Property measurements at high temperature," *Ed. A. Wiley-Interscience, Publication John Wiley & Sons, USA*, 1979.
- [62] M. Milosevski, O. Ondracek, R. Milisevska, D. Spaseska, and A. Dimeska, "Thermal expansion and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-SiO}_2$ system," *Adv. Sci. Technol*, vol. Edit. P. Vincenzini, pp. 1875-1882, 1995.
- [63] H. Wohlfromm, "Preparación por sinterización reactiva y estudio del comportamiento mecánico y térmico de materiales de titanato de aluminio," *Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid*, 1991.
- [64] O. Burgos-Montes, R. Moreno, and C. Baudín, "Effect of mullite additions on the fracture mode of alumina," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, pp. 857-863, 2010.
- [65] M. I. Osendi and C. Baudín, "Mechanical properties of mullite materials," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 16, pp. 217-224, 1996.
- [66] K. Hayashi, T. Yamada, Y. Okamoto, and T. Nishikawa, "Mechanical properties of glass and polycrystalline ceramic with cordierite composition," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 10, pp. 1264-1267, 1993.

- [67] T. Chotard, J. Soro, H. Lemerrier, M. Huger, and C. Gault, "High temperature characterization of cordierite-mullite refractory by ultrasonic means," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, pp. 2129-2135, 2008.
- [68] A. Selçuk and A. Atkinson, "Elastic properties of ceramics oxides used in solid oxide fuel cells (SOFC)," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, pp. 1523-1532, 1997.
- [69] Z. G. Liu, J. H. Ouyang, and Y. Zhou, "Influence of gadolinia on thermal expansion property of ZrO_2 -4.5%mol Y_2O_3 ceramics," *J. Alloy. Compd.*, vol. 473, pp. L17-L19, 2009.
- [70] L. Donzel and S. G. Roberts, "Microstructure and mechanical properties of cubic zirconia (8YSZ)/SiC nanocomposites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, pp. 2457-2462, 2000.
- [71] M. V. Twigg, "Roles of ceramics in controlling car exhaust emissions," *Proceedings of the 2nd International Congress on Ceramics*, pp. 397-405, 2008.
- [72] D. Coors, "Application of aluminum titanate as thermocouple protection tubes in the molten aluminum industry," *Proceedings of the low-expansion ceramics symposium*, pp. 247-254, 1994.
- [73] J. Adler, "Ceramic diesel particulate filters," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 2, pp. 429-439, 2005.
- [74] I. J. Kim and L. J. Gauckler, "Excellent thermal shock resistant materials with low thermal expansion coefficients," *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 9, pp. 240-245, 2008.
- [75] B. Freudenberg and A. Mocellin, "Aluminum titanate formation by solid-state reaction of fine Al_2O_3 and TiO_2 powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 70, pp. 33-38, 1987.
- [76] B. Freudenberg and A. Mocellin, "Aluminium titanate formation by solid-state reaction of coarse Al_2O_3 and TiO_2 powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, pp. 22-28, 1988.
- [77] E. Kato, K. Daimon, and J. Takahashi, "Decomposition temperature of $b-Al_2TiO_5$," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 63, pp. 355-356, 1980.

- [78] V. Buscaglia and P. Nanni, "Decomposition of Al_2TiO_5 and $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$ ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, pp. 2645-2653, 1998.
- [79] E. García, "Degradación de materiales de cordierita en atmósferas de combustión," *Tesis doctoral. Universidad Carlos III de Madrid*, 2002.
- [80] E. García, M. I. Osendi, and P. Miranzo, "Degradación de materiales cerámicos en atmósferas de combustión. Dos casos prácticos: quemadores y turbinas de gas," *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, vol. 47, pp. 345-351, 2008.
- [81] M. Belmonte, "Advanced ceramic materials for high temperature applications," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 8, pp. 696-703, 2006.
- [82] C. Baudín, "Fracture mechanisms in a stoichiometric $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ mullite," *J. Mat. Sci.*, vol. 32, pp. 2077-2086, 1997.
- [83] B. Hildmann, W. Braue, and H. Schneider, "Topotactic growth of α -alumina platelets on $2/1$ mullite single crystal surfaces upon thermal decomposition of mullite in dry and wet atmospheres," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, pp. 407-423, 2008.
- [84] S. Ueno, D. D. Jayaseelan, N. Kondo, T. Ohji, and S. Kanzaki, "Water vapor corrosion of mullite containing small amount of sodium," *Ceram. Int.*, vol. 31, pp. 177-180, 2005.
- [85] A. J. Pyzik and C. G. Li, "New design of a ceramic filter for diesel emission control application," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 2, pp. 440-451, 2005.
- [86] M. Fritsch, H. Klemm, M. Herrmann, and B. Schenk, "Corrosion of selected ceramic materials in hot gas environment," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, pp. 3557-3565, 2006.
- [87] Z. Xiao and B. S. Mitchell, "Mullite decomposition kinetics and melt stabilization in the temperature 1900-2000°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, pp. 761-767, 2000.
- [88] W. Kronert and H. Bahl, "The influence of various gas atmospheres on the melting behaviour of mullite (Part A)," *Interceram*, vol. 1, pp. 68-72, 1978.

-
- [89] W. Kronert and H. Bahl, "The influence of various gas atmospheres on the melting behaviour of mullite (Part B)," *Interceram*, vol. 1, pp. 72-75, 1978.
- [90] S. T. Tso and J. A. Pask, "Reaction of silicate glasses and mullite hydrogen gas," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 65, pp. 383-387, 1982.
- [91] A. G. Evans, D. R. Clarke, and C. G. Levi, "The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, pp. 1405-1419, 2008.
- [92] T. Takeuchi, "Oxygen sensors," *Sensors and actuators*, vol. 14, pp. 109-124, 1988.
- [93] Z. Y. Can, H. Narita, J. Mizusaki, and H. Tagawa, "Detection of carbon monoxide by using zirconia oxygen sensor," *Solid State Ion.*, vol. 79, pp. 344-348, 1995.
- [94] A. D. Brailsford, M. Yussouff, and E. M. Logothesis, "A first-principles model of the zirconia oxygen sensor," *Sensors and actuators B*, vol. 44, pp. 321-326, 1997.
- [95] I. Birkby and R. Stevens, "Applications of zirconia ceramics," *Key Engineering Materials*, vol. 122-124, pp. 527-552, 1996.
- [96] G. C. Aneziris, E. M. Pfaff, and H. R. Maier, "Corrosion mechanisms of low porosity ZrO₂ based materials during near net shape steel casting," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 20, pp. 159-168, 2000.
- [97] C. Baudín, "Resistencia de los refractarios al choque térmico I: Aproximación termoelástica y criterio de balance energético," *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, vol. 32, pp. 237-244, 1993.
- [98] D. P. H. Hasselman, "Elastic energy at fracture and surface energy as design criteria for thermal shock," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 46, pp. 535-540, 1963.
- [99] D. P. H. Hasselman, "Griffith criterion and thermal shock resistance of single-phase versus multiphase brittle ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 52, pp. 288-289, 1969.
- [100] D. P. H. Hasselman, "Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 52, pp. 600-604, 1969.

- [101] D. P. H. Hasselman, "Strength behavior of polycrystalline alumina subjected to thermal shock," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 53, pp. 490-495, 1970.
- [102] T. K. Gupta, "Strength degradation and crack propagation in thermally shocked Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 55, pp. 249-253, 1972.
- [103] J. A. Coppola and R. C. Bradt, "Thermal-shock damage in SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 56, pp. 214-218, 1973.
- [104] C. Baudín and P. Miranzo, "Caracterización de la resistencia al choque térmico de materiales frágiles," *An. Mec. Fractura*, vol. 12, pp. 261-265, 1995.
- [105] T. Sato, T. Fukishima, T. Endo, and M. Shimada, "Thermal shock resistance of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals: effect solvent in quenching test," *J. Mater. Sci.*, vol. 6, pp. 1287-1290, 1987.
- [106] H. Morishima, Z. Kato, K. Uematsu, K. Saito, T. Yano, and K. Ootsuka, "Synthesis of aluminium titanate-mullite composite having high thermal shock resistance," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 6, pp. 389-390, 1987.
- [107] G. R. Iwin, "Encyclopedia of physics," *Ed. S. Flüge, Springer Verlag, Berlin*, 1958.
- [108] R. Moreno, "Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas," *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, vol. 39, pp. 601-608, 2000.
- [109] F. Lange, "Powder processing science and technology for increased reliability," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, pp. 3-15, 1989.
- [110] J. A. Lewis, "Colloidal procesing of ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, pp. 2341-2359, 2000.
- [111] S. R. James, "Principles of ceramics processing," *New York ; Chichester: Wiley & Sons*, 1995.
- [112] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, and R. J. Brook, "Materials science and technology: a comprehensive treatment," *Weinheim; Cambridge: VCH*, 1996.
- [113] R. Moreno, "Reología de suspensiones cerámicas," *CSIC, Madrid*, 2005.

- [114] R. Moreno, "Conformado coloidal de materiales cerámicos: métodos avanzados para materiales tradicionales," *Ziegelindustrie International*, vol. 1-2, pp. VIII-XIII, 2003.
- [115] R. J. Pugh and L. Bergström, "Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing," *Marcel Dekker Inc, Nueva York*, 1994.
- [116] R. J. Hunter, "Introduction to modern colloid science," *Oxford Science Pub., Oxford*, 1998.
- [117] R. Moreno, J. S. Moya, and J. Requena, "Electroquímica de suspensiones cerámicas," *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, vol. 26, pp. 355-365, 1987.
- [118] S. Baudet, "Les mécanismes de la défloculation (suite)," *L'Industrie Ceramique*, vol. 754, pp. 712-723, 1981.
- [119] G. D. Parfitt, "Dispersion of powders in liquids," *Ed. Applied Science Publishers, Nueva York*, 1981.
- [120] D. J. Shaw, "Introduction to colloid and surface chemistry," *Ed. Butterworths, Boston*, 1980.
- [121] R. J. Hunter, "Zeta potential in colloid chemistry," *Ed. Academic Press, Nueva York*, 1981.
- [122] S. Bueno, "Desarrollo de materiales laminados de alúmina - titanato de aluminio con aplicaciones estructurales," *Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid*, 2005.
- [123] D. H. Napper, "Polymeric stabilization of colloidal dispersions," *Colloid Science Monographies, Ed. Academic Press, Nueva York*, 1983.
- [124] J. Wang and L. Gao, "Surface and electrokinetic properties of Y-TZP suspensions stabilized by polyelectrolytes," *Ceram. Int.*, vol. 26, pp. 187-191, 2000.
- [125] S. Baklouti, C. Pagnoux, T. Chartier, and J. F. Baumard, "Processing of aqueous α -Al₂O₃, α -SiO₂ and α -SiC suspensions with polyelectrolytes," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, pp. 1387-1892, 1997.
- [126] G. Schramm, "Introducción a la visosimetría práctica," *Haake, Karlsruhe, Alemania*, 1984.

- [127] E. F. Adams, "High Temperature Oxides, Part IV," *Ed. A. M. Alper. Academic Press, Nueva York*, 1971.
- [128] M. P. Albano and L. B. Garrido, "Influence of the slip composition on the aqueous processing and properties of yttria stabilized zirconia green tapes," *Ceram. Int.*, vol. 32, pp. 567-574, 2006.
- [129] G. Tarì, J. M. F. Ferreira, and O. Lyckfeldt, "Influence of magnesia on colloidal processing of alumina," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, pp. 1341-1350, 1997.
- [130] G. Tarì, J. M. F. Ferreira, A. T. Fonseca, and O. Lyckfeldt, "Influence of particle size distribution on colloidal processing of alumina," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, pp. 249-253, 1998.
- [131] N. Omura, Y. Hotta, K. Sato, Y. Kinemuchi, S. Kume, and K. Watari, "Slip casting of Al₂O₃ slurries prepared by wet jet milling," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 113, pp. 495-497, 2005.
- [132] Z. Sadeghian, J. G. Heinrich, and F. Moztarzadeh, "Preparation of highly concentrated aqueous hydroxyapatite suspensions for slip casting," *J. Mat. Sci.*, vol. 40, pp. 4619-4623, 2005.
- [133] J. Cesarano, I. A. Aksay, and A. Bleier, "Stability of aqueous α -Al₂O₃ suspensions with poli(metacrylic acid) polyelectrolyte," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, pp. 250-255, 1988.
- [134] J. S. Moya, C. Baudín, and P. Miranzo, "Sintering," *Encyclopedia of physical science and technology*, vol. 12, pp. 699-712, 1987.
- [135] P. Durán, "El procesado de polvos nanoparticulados," *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, vol. 38, pp. 403-415, 1999.
- [136] E. D. Rupo, M. R. Anseau, and R. J. Brook, "Reaction sintering: correlation between densification and reaction," *J. Mat. Sci.*, vol. 14, pp. 2924-2928, 1979.
- [137] D. Errandonea, D. Santamaria-Perez, T. Bondarenko, and O. Khyzhun, "New high-pressure phase of HfTiO₄ and ZrTiO₄ ceramics," *Mater. Res. Bull.*, vol. 45, pp. 1732-1735, 2010.

- [138] C. Gutiérrez, A. J. Sánchez-Herencia, and R. Moreno, "¿Plástico o pseudoplástico?. Métodos de determinación y análisis del punto de fluidez de suspensiones cerámicas," *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, vol. 39, pp. 105-117, 2000.
- [139] A. Carvajal and R. Moreno, "Estudio de algunas propiedades de los moldes de escayola para el colaje de materiales no arcillosos (1)," *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, vol. 27, pp. 11-15, 1988.
- [140] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *J. Appl. Cryst.*, vol. 2, pp. 65-71, 1969.
- [141] A. C. Larson and R. B. V. Dreele, "Los Alamos National Laboratory," *Report No. LA-UR-86-748*, 2000.
- [142] M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, Y. Yamaguchi, H. Arashi, and M. Yoshimura, "Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around tetragonal-cubic phase boundary in ZrO_2 - $YO_{1.5}$ solid solutions," *Acta Crystall. B*, vol. 50, pp. 663-672, 1994.
- [143] B. Bondars, G. Heidemenname, J. Grabis, K. Laschke, H. Boysen, J. Schenider, and F. Frey, "Powder diffraction investigations of plasma sprayed zirconia," *J. Mat. Sci.*, vol. 30, pp. 1621-1625, 1995.
- [144] H. McMurdie, M. Morris, E. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, and C. Hubbard, "Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns from the JCPDS Research Associateship," *Powder Diffr.*, vol. 1, pp. 265-275, 1986.
- [145] "Handbook of ceramic grinding and polishing," *Ed. I. D. Marinescu, H. k. Tnoshoff and I. Inasaki, Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC. Nueva York*, 2000.
- [146] R. L. Fullman, "Measurement of particle sizes in opaque bodies," *J. Metals*, vol. 197, pp. 447-452, 1953.
- [147] R. L. Fullman, "Measurement of approximately cylindrical particles in opaque samples," *J. Metals*, vol. 197, pp. 1267-1268, 1953.
- [148] S. Bueno and C. Baudín, "Instrumented Vickers microindentation of alumina-based materials," *J. Mater. Res.*, vol. 21, pp. 161-173, 2006.
- [149] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *J. Mater. Res.*, vol. 7, pp. 1564-1583, 1992.

- [150] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology," *J. Mater. Res.*, vol. 19, pp. 3-20, 2004.
- [151] R. E. Taylor, "Heat pulse thermal diffusivity measurements," *High-Temperature High-Pressures*, vol. 11, pp. 43, 1979.
- [152] L. M. Clark and R. E. Taylor, "Radiation loss in the flash method for thermal diffusivity," *J. Appl. Phys.*, vol. 46, pp. 714, 1975.
- [153] J. A. Koski, "Improved data reduction methods for laser pulse diffusivity determination with the use of minicomputers," *Pr. of the Eighth Symp. on Thermophysical properties*, vol. 2, pp. 94-103, 1986.
- [154] K. Kuniya, H. Arakawa, T. Kanai, and A. Chiba, "Thermal conductivity, electrical conductivity and specific heat of copper-carbon fiber composites," *Trans. Japan Inst. Metals*, vol. 28, pp. 819-826, 1987.
- [155] R. Uribe, "Desarrollo de materiales estructurales de alumina-titanato de aluminio con alta resistencia al choque térmico," *Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid*, 2001.
- [156] C. Degueldre, P. Tissot, H. Lartigue, and M. Pouchon, "Specific heat capacity and Debye temperature of zirconia and its solid solution," *Thermochim. Acta*, vol. 403, pp. 267-273, 2003.
- [157] G. D. Girolamo, C. Blasi, L. Pagnotta, and M. Schioppa, "Phase evolution and thermophysical properties of plasma sprayed thick zirconia coatings after annealing," *Ceram. Int.*, vol. 36, pp. 2273-2280, 2010.
- [158] A. García-Prieto and C. Baudín, "Crack mouth opening displacement controlled fracture tests of brittle ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, pp. 3297-3302, 2010.
- [159] G. V. Guinea, J. Y. Pastor, J. Planas, and M. Elices, "Stress intensity factor, compliance and CMOD for a general three-point-bend beam," *Int. J. Fracture*, vol. 89, pp. 103-116, 1998.
- [160] A. J. Sánchez-Herencia, C. Pascual, J. He, and F. F. Lange, "ZrO₂/ZrO₂ layered composites for crack bifurcation," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, pp. 1512-1518, 1999.

- [161] S. Bueno, R. Moreno, and C. Baudín, "Reaction sintered $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{TiO}_5$ microcrack-free composites by colloidal filtration," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, pp. 2785-2791, 2004.
- [162] J. S. Reed, "Introduction to the principles of ceramic processing," 2nd Ed, *John Willey & Sons, Nueva York*, 1995.
- [163] S. R. Bragança and C. P. Bergmann, "Porcelain casting slips formulated with waste glass," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 6, pp. 264-269, 2009.
- [164] T. Mitsuhashi and O. J. Kleppa, "Transformation enthalpies of the TiO_2 polymorphs," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 62, pp. 356-357, 1979.
- [165] C. N. R. Rao, "Kinetics and thermodynamics of the crystal structure transformation of spectroscopically pure anatase to rutile," *Can. J. Chem.*, vol. 39, pp. 498-500, 1961.
- [166] Y. Moriya and A. Navrotsky, "High temperature calorimetry of zirconia: Heat capacity and thermodynamics of the monoclinic-tetragonal phase transition," *J. Chem. Thermodynamics*, vol. 38, pp. 211-223, 2006.
- [167] J. P. Coughlin and E. G. King, "High-temperature heat contents of some zirconium-containing substance," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, pp. 2262-2265, 1950.
- [168] R. D. Shannon and J. A. Pask, "Kinetics of the anatase-rutile transformation," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 48, pp. 391-398, 1965.
- [169] P. I. Gouma and M. J. Mills, "Anatase-to-rutile transformation in titania powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, pp. 619-622, 2001.
- [170] Y. Iida and S. Ozaki, "Grain growth and phase transformation of titanium oxide during calcination," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 44, pp. 120-127, 1961.
- [171] G. D. McTaggart and A. I. Andrews, "Inmiscibility area in the system $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 40, pp. 167-170, 1957.
- [172] P. Pena and S. DeAza, "El sistema $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$," *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, vol. 15, pp. 93-95, 1976.

- [173] C. L. Wang, H. Y. Lee, F. Azough, and R. Freer, "The microstructure and microwave dielectric properties of zirconium titanate ceramics in the solid solution system $\text{ZrTiO}_4\text{-Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$," *J. Mater. Sci.*, vol. 32, pp. 1693-1701, 1997.
- [174] K. Kobayashi, K. Kato, K. Terabe, S. Yamaguchi, and Y. Iguchi, "Metastable phase relationship in the $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$, $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ and $\text{YO}_{1.5}\text{-TiO}_2$ systems," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 106, pp. 782-786, 1998.
- [175] N. Mizutani, T. Ogihara, M. Kondo, M. Ikeda, and K. Shinozaki, "Slip casting and sintering monodispersed TiO_2 particles," *J. Mat. Sci.*, vol. 29, pp. 366-372, 1994.
- [176] S. Bueno, R. Moreno, and C. Baudin, "Design and processing of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ layered structures," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, pp. 847-856, 2005.
- [177] Y. Ohya and Z. Nakagawa, "Grain-boundary microcracking due to thermal expansion anisotropy in aluminium titanate ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 70, pp. C-184-C-186, 1987.
- [178] F. J. Parker and R. W. Rice, "Correlation between grain size and thermal expansion for aluminium titanate materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, pp. 2364-2366, 1989.
- [179] M. Glerup, O. F. Nielsen, and F. W. Poulsen, "The structural transformation from the pyrochlore structure, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, to the fluorite structure, AO_2 , studied by Raman spectroscopy and defect chemistry modeling," *J. Solid State Chem.*, vol. 160, pp. 25-32, 2001.
- [180] Z. H. Ding, R. Oberacker, and F. Thümmel, "Microstructure and mechanical properties of yttria-stabilised tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP) containing dispersed silicon carbide particles," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 12, pp. 377-383, 1993.
- [181] J. D. Lin and J. G. Duh, "Fracture toughness and hardness of ceria- and yttria-doped tetragonal zirconia ceramics," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 78, pp. 253-261, 2002.
- [182] C. Baudín, J. Gurauskis, A. J. Sánchez-Herencia, and V. M. Orera, "Indentation damage and residual stress field in alumina- Y_2O_3 -stabilized zirconia composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, pp. 152-160, 2009.

- [183] R. W. Davidge, "Mechanical behaviour of ceramics," *Cambridge Solid State Science Series. Cambridge University Press*, 1979.
- [184] R. W. Rice, "Porosity of ceramics," *Marcel Dekker, Inc.*, 1998.
- [185] R. W. Rice, "Evaluation and extension of physical property-porosity models based on minimum solid area," *J. Mater. Sci.*, vol. 31, pp. 102-118, 1996.
- [186] J. Luo and R. Stevens, "Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 25, pp. 281-286, 1999.
- [187] C. Baudín, R. Martínez, and P. Pena, "High-temperature mechanical behavior of stoichiometric magnesium spinel," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, pp. 1857-1862, 1995.
- [188] M. I. Osendi and C. Baudín, "Mechanical properties of mullite materials," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 16, pp. 217-224, 1996.
- [189] J. B. Wachtman, W. E. Tefft, G. G. Lam, and C. S. Apstein, "Exponential temperature dependence of Young's modulus for several oxides," *Phys. Rev.*, vol. 122, pp. 1754-1759, 1961.
- [190] "Principal Mechanical Properties," *Handbook of ceramic hard materials Edited by R. Riedel. Wiley-VCH Verlag*, pp. 71-72, 2000.
- [191] P. Karandikar and T. W. Chou, "Characterization and modelling of microcracking and elastic moduli changes in NICALON/CAS composites," *Comp. Sci. Technol.*, vol. 46, pp. 253-263, 1993.
- [192] G. Camus, L. Guillaumat, and S. Baste, "Development of damage in a 2D woven C/SiC composite under mechanical loading: I. Mechanical characterization," *Comp. Sci. Technol.*, vol. 56, pp. 1363-1372, 1996.
- [193] C. F. Smith and W. B. Crandall, "Calculated high-temperature elastic constants for zero porosity monoclinic zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 47, pp. 624-627, 1964.
- [194] F. Capel, "Procesado, sinterización, estabilidad y propiedades de materiales cerámicos de circona tetragonal en los sistemas ZrO_2 - TiO_2 - CeO_2 y ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 ," *Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid*, 1998.

- [195] M. Nawa, N. Bamba, T. Sekino, and K. Niihara, "The effect of TiO₂ addition on strengthening and toughening in intragranular type 12-Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 18, pp. 209-219, 1998.
- [196] J. W. Adams, R. Ruth, and K. S. Mazdidasni, "Young's modulus, flexural strength, and fracture of Ytria-stabilized zirconia versus temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, pp. 903-908, 1997.
- [197] J. Kubler, "Weibull characterization of four hippe/posthipped engineering ceramics between room temperature and 1500°C," *EMPA Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research*, vol. Report number: 129747, pp. 1-88, 1992.
- [198] S. Giraud and J. Canel, "Young's modulus of some SOFCs materials as a function of temperature," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, pp. 77-83, 2008.
- [199] G. Roebben, B. Basu, J. Vleugels, and O. V. d. Biest, "Transformation-induced damping behaviour of Y-TZP zirconia ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, pp. 481-489, 2003.
- [200] X. Miao, D. Sun, P. W. Hoo, J. Liu, Y. Hu, and Y. Chen, "Effect of titania addition on yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics sintered at high temperatures," *Ceram. Int.*, vol. 30, pp. 1041-1047, 2004.
- [201] R. Stevens, "Engineering properties of zirconia," *Engineered Materials Handbook, edited by S. J. Schneider, Jr., published by ASM International*, vol. 4, pp. 775-786, 1991.
- [202] T. A. Schaedler, R. M. Leckie, S. Krämer, A. G. Evans, and C. G. Levi, "Toughening of nontransformable t'-YSZ by addition of titania," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, pp. 3896-3901, 2007.
- [203] J. A. Pardo, R. I. Merino, V. M. Orera, J. I. Peña, C. González, J. Y. Pastor, and J. Llorca, "Piezospectroscopic study of residual stresses in Al₂O₃-ZrO₂ directionally solidified eutectics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, pp. 2745-2752, 2000.
- [204] H. Ohnishi, T. Fukuhara, T. Kawanami, T. Sekino, Y. Ikuhara, and K. Niihara, "Microstructure and crystal phase development of Y₂O₃-stabilized ZrO₂ polycrystal fabricated by the solid phase mixing and sintering method," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 115, pp. 210-215, 2007.

-
- [205] S. Ahmaniemi, P. Vuoristo, T. Mäntylä, F. Cernuschi, and L. Lorenzoni, "Modified thick thermal barrier coatings: thermophysical characterization," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, pp. 2669-2679, 2004.
- [206] P. G. Klemens, "Thermal conductivity of inhomogeneous media," *High Temp.-High Pressures*, vol. 23, pp. 241-248, 1991.
- [207] S. Raghavan, H. Wang, R. B. Dinwiddie, W. D. Porter, and M. J. Mayo, "The effect of grain size, porosity and yttria content on the thermal conductivity of nanocrystalline zirconia," *Scripta Mater.*, vol. 39, pp. 1119-1125, 1998.
- [208] S. Bueno and C. Baudín, "Mechanical behaviour of structural ceramics," *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, vol. 46, pp. 103-118, 2007.
- [209] G. K. Bansal, "Effect of flaw shape on strength of ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, pp. 87-88, 1976.
- [210] A. García-Prieto and C. Baudín, "New approach for toughness characterization of ceramics," *XII Conference of the European Ceramic Society*, vol. Estocolmo, Suecia, pp. Comunicación oral, 2011.
- [211] A. García-Prieto and C. Baudín, "Toughness of mullite revisited," *Acta Mater.*, Enviado.
- [212] M. A. Camerucci, G. Urretavizcaya, and A. L. Cavalieri, "Mechanical behaviour of cordierite and cordierite-mullite materials evaluated by indentation techniques," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, pp. 1195-1204, 2001.

Research papers published during the development of this thesis

Research papers in reviews indexed in the ISI Web of Knowledge

E. López-López, I. Santacruz, L. Leon-Reina, M. A. G. Aranda, R. Moreno, C. Baudín. “Reaction sintered zirconium titanate-zirconia bulk materials from $3Y_2O_3$ -stabilized zirconia and TiO_2 . Phase composition and their potential for thermal shock applications”. Accepted for publication in *J. Eur. Ceram. Soc.*

E. López-López, C. Baudín, R. Moreno, I. Santacruz, L. Leon-Reina, M. A. G. Aranda. “Structural characterization of bulk $ZrTiO_4$ and its potential for thermal shock applications”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, pp. 299-306, **2012**.

E. López-López, R. Moreno, C. Baudín. “Titanato de circonio: estabilidad termodinámica y expansión térmica”. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, vol. 50, pp. 169-178, **2011**.

E. López-López, M. L. Sanjuán, R. Moreno, C. Baudín. “Phase evolution in reaction sintered zirconium titanate based materials”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, pp. 981-991, **2010**.

E. López-López, C. Baudín, R. Moreno. “Thermal expansion of zirconia-zirconium titanate materials obtained by slip casting of mixtures of YTZP- TiO_2 ”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, pp. 3219-3225, **2009**.

E. López-López, C. Baudín, R. Moreno. “Synthesis of Zirconium Titanate-Based Materials by Colloidal Filtration and Reaction Sintering”. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 5, pp. 394-400, **2008**.

Research papers in reviews not indexed in the ISI Web of Knowledge

E. López-López, J. P. Erauw, F. Cambier, R. Moreno, C. Baudín. “Evolución de las propiedades elásticas de materiales de titanato de circonio con la temperatura”. *An. Mec. Fractura* 28, vol. 1, pp. 113-118, **2011**. ISSN: 0213-3725.

E. López-López, R. Moreno, C. Baudín. “Comportamiento termomecánico de materiales basados en titanato de circonio y circonia cúbica”. *An. Mec. Fractura* 27, vol. 1, pp. 179-184, **2010**. ISSN: 0213-3725.

E. López-López, C. A. Botero, E. Jiménez-Piqué, L. Llanes, R. Moreno, C. Baudín. “Determinación de propiedades de interés estructural de materiales de titanato de circonio”. *An. Mec. Fractura* 26, vol. 1, pp. 57-62, **2009**. ISSN: 0213-3725.

E. López-López, R. Moreno, C. Baudín. “Structural Ceramics in the System $ZrO_2(Y_2O_3)-TiO_2$ ”. *2nd International Congress on Ceramics Global Roadmap For Ceramics Icc2 Proceedings*, ISTECCNR, Institute of Science and Technology for Ceramics, **2008**, ISBN: 978-88-8080-084-2; Paper 3-O07-ID1212B, 5 pages.

E. López-López, R. Moreno, C. Baudín. “El sistema $ZrO_2(Y_2O_3)-TiO_2$ en el ámbito de la cerámica estructural”. *An. Mec. Fractura* 25, vol. 1, pp. 85-90, **2008**. ISSN. 0213-3725.

E. López-López, R. Moreno, C. Baudín. “Reaction Sintered Zirconium Titanate for Structural Applications”. *Proceedings of 10th ECerS Conference*. Ed. J. G. Heinrich and C. Aneziris, Göller Verlag, Baden-Baden, pp. 1116-1120, **2007** ISBN: 3-87264-022-4.