



Universidad  
Carlos III de Madrid  
www.uc3m.es

# TESIS DOCTORAL

## Procesamiento y caracterización de materiales porosos de fases MAX

*Autora:*

**BEATRIZ VELASCO NÚÑEZ**

*Directora:*

*Dra. Sophia Alexandra Tsipas*

*DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA*

*INSTITUTO DE MATERIALES ÁLVARO ALONSO BARBA*

***Leganés, 18 de enero 2018***



Universidad  
Carlos III de Madrid  
www.uc3m.es



# **TESIS DOCTORAL**

## **PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POROSOS DE FASES MAX**

**AUTORA:** BEATRIZ VELASCO NÚÑEZ

*Directora: Dra. Sophia Alexandra Tsipas*

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente: ***José Ygnacio Pastor Caño***

Vocal: ***Emilio López López***

Secretaria: ***Antonia Jiménez Morales***

Calificación:

***Leganés, 18 de enero de 2018***

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en la Universidad Carlos III de Madrid y ha sido financiada por los proyectos: MULTIMAT-CHALLENGE-CM. “Materiales Multifuncionales para los Retos de la Sociedad” (Ref. S2013/MIT-2862), MITICO “Diseño de la microestructura y la microarquitectura de materiales metal-cerámicos utilizando tecnologías coloidales y pulvimetalúrgicas” (Ref. MAT2012-38650-C02-01) y ESTRUMAT Materiales Estructurales Avanzados TP-UC3M (Ref. S2009/MAT-1585) y por una Beca PIF, Personal Investigador en Formación, UC3M 01-1314.

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

*Dr. José A. Sicre Artalejo*

*Leica Biosystems deutschland GMGH*

*Alemania*

*Dr. Javier Hidalgo Garcia*

*Technical University of Delft/ Materials Science and Engineering  
Department*

*Países Bajos*



*A mi marido, mi compañero,  
Juan Antonio*



## *Agradecimientos*

Me siento afortunada de haber tenido la oportunidad de hacer esta tesis, del aprendizaje y el desarrollo que ha supuesto durante estos años tanto a nivel profesional como personal. En esta etapa, he contado con el apoyo de muchas personas que han acompañado a mi trabajo de una u otra manera y hacia las que siento profunda gratitud.

Gracias a José Manuel y a Elena por darme la oportunidad de hacer la tesis en el grupo GTP. Gracias a Sophia por tu entusiasmo, por querer sacar lo mejor de ésta tesis, por todo el tiempo y el esfuerzo que has dedicado a este trabajo. Gracias también por tu paciencia, por haberme hecho sentir acompañada durante todo el tiempo, por estar siempre ahí para ayudarme.

Gracias a los técnicos Juan Carlos y Luis por vuestra ayuda, por echarme una mano siempre que lo necesité. Gracias a Cristina por tu inmensa ayuda con el SEM, por las horas de microscopio compartidas en las que he aprendido tanto, y gracias también por estar siempre dispuesta a ayudarme y enseñarme.

Gracias al departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, por haberme facilitado el entorno apropiado de instalaciones y equipos para llevar a cabo este trabajo de tesis doctoral. Gracias también por haberme dado la oportunidad de desarrollar una labor como docente y haber despertado en mí la chispa de la docencia. Gracias a Alejandro, por escuchar todas mis sugerencias y por haber hecho todo cuanto estaba en tu mano por mejorar nuestro lugar de trabajo. Gracias al resto de compañeros que forman este departamento porque siempre que necesité ayuda la encontré.

Gracias a la UC3M por facilitarme la ayuda financiera para poder desarrollar esta tesis. Gracias también al Instituto Tecnológico de Química y Materiales Álvaro Alonso Barba por la financiación económica para poder desarrollar mis estancias en el extranjero.

Gracias al profesor Miladin Radovic de la Universidad de Texas “A&M”, por acogerme, por darme la oportunidad de desarrollar esta investigación en sus instalaciones y asesorarme en mi trabajo. A Liangfa Hu por guiarme para manejar los equipos y facilitar mi trabajo. A Matt por hacer aparecer ese torno de “la nada” que fue la clave del éxito de mi estancia. A Aurea, Maryfer y Wilmary por vuestra maravillosa y valiosa amistad cuando estaba lejos de casa, y por darme días tan felices.

Gracias a Bernd Kieback por darme la oportunidad de trabajar en IFAM donde tanto he aprendido. Gracias a Thomas Weissgaerber por facilitar mi estancia. Gracias a Thomas Hutsch por cuidar de que mi estancia fuera un éxito, por asesorarme en mi trabajo, por enseñarme cómo tener una organización perfecta de mi trabajo y por tu interés en sacar lo mejor de esta investigación. Gracias a Vicente por acogerme y guiarme. Gracias a Felix por tu valiosa ayuda con los ensayos de permeabilidad.

Gracias a José Ygnacio por facilitarme el trabajo en la UPM, por los consejos y por guiar mi trabajo. Gracias a Víctor por enseñarme DIC en tiempo record y por ayudarme con cada duda que iba surgiendo. Gracias a Mariano por tu paciencia.

Gracias a Fede y a Antón de IMDEA por la investigación de tomografía de RX, por tanto tiempo dedicado y por el buen trabajo que hemos obtenido.

Gracias a Begoña del ICV por acogerme, por facilitarme las instalaciones y todo lo necesario para poder desarrollar la investigación de suspensiones. Gracias a Juan por darme las primeras ayudas con un tema tan nuevo para mí como eran los coloides. Gracias a Esther por tu paciencia, por tu inmensa ayuda en el laboratorio.

Gracias a mis compañeros de grupo, GTP, por acogerme, por vuestras enseñanzas y por el apoyo. A Andrea, Elisa, Toñi, Maru y Mónica, gracias por vuestros valiosos consejos y por apoyar mi trabajo. A las generaciones anteriores y los nuevos compañeros de los que he aprendido el buen hacer de las cosas Luz, Raquel, Paula, Eloy, Diógenes, Fede, Muhammad, Rocío, Rober, Nerea, Elena, Nacho, Javi, Arancha, Marta, Carol, Amaya, Miguel, Eric, Lidia, Julia, Rafa, Estela, Andrea, Eva, Juan y Sandra. Gracias por apoyar también mis investigaciones en repostería, por ser los mejores y más agradecidos probadores de brownies, galletas...

Gracias a las gestoras María, Raquel, Susana y Eva, por vuestra ayuda con los múltiples papeleos para las estancias, congresos, etc. que sin duda ha facilitado mis años de tesis.

Gracias a Amaya por tu ganas de querer hacer mejor las cosas y por creer que nuestro lugar de trabajo puede ser un lugar mejor. Gracias por apoyar mis iniciativas, por abordarlo con tanto entusiasmo.

Gracias a Amaia, por tantas risas, por confiar en mí valía, y subirme la moral. Quién sabe si algún día me cambiarás de lista...

Gracias a Claire y a Artemia, por vuestro apoyo y sensatez, por los momentos tan valiosos que hemos compartido y por formar parte del mejor “Comando Rastro”. Gracias a Marta, a Janire y a Yahia, por ser unos vecinos de despacho

maravillosos, por vuestra ayuda en laboratorio de química y por las tertulias de café.

¡Gracias a Alicia por ser tan sol! Y por estar siempre apoyándome, por comprender mis puntos de vista y darme una nueva visión de las cosas.

Gracias a Gema porque tus clases siempre fueron una nueva manera de reconectar y me sirvieron para poder abordar mi trabajo con aire renovado.

Gracias a mi familia, a mi madre, a mis abuelas y a mis hermanos por ser el mejor ejemplo de vida y de fortaleza. Gracias a Elisa, por cuidarme, por tu sensatez y tus consejos.

Gracias a Juan Antonio, mi marido, mi compañero y mi amor. Gracias porque sin duda esta tesis existe gracias a ti. Gracias por ser el mejor espejo en el que mirarme, a través del que crecer como persona. Gracias por ser el mejor compañero de vida que podía haber imaginado, por cuidarme tanto, por tu amor incondicional y por hacerme feliz.



«No existe nada de lo que el hombre ocupado se ocupe menos que de vivir;  
ninguna ciencia es tan difícil como la de la vida.»

Séneca



# Índice

<i>RESUMEN</i> .....	21
<i>ABSTRACT</i> .....	23
<i>CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN</i> .....	25
1.1 Las fases MAX .....	29
1.1.1 Historia .....	29
1.1.2 Composición química .....	30
1.1.3 Estructura cristalográfica .....	31
1.1.4 Enlace químico en las fases MAX .....	32
1.2 Propiedades de las fases MAX .....	34
1.2.1 Propiedades eléctricas .....	34
1.2.2 Propiedades térmicas .....	36
1.2.3 Propiedades mecánicas .....	40
1.2.4 Oxidación .....	43
1.3 Aplicaciones de las fases MAX .....	48
1.4 Materiales porosos .....	50
1.4.1 Clasificación de los métodos de procesamiento .....	50
1.4.2 Procesamiento por vía seca. Método del espaciador .....	51
1.4.3 Procesamiento por vía húmeda. Técnicas coloidales .....	54
1.5 Materiales porosos de $Ti_2AlC$ y $Ti_3SiC_2$ .....	63
1.6 Referencias .....	66
<i>CAPÍTULO 2 – MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS</i> .....	81
2.1 Motivación .....	83
2.2 Objetivos .....	85

## CAPÍTULO 3 - MATERIALES, TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y METODOLOGÍA.....87

3.1 Materiales y caracterización: Polvos de partida $Ti_2AlC$ y $Ti_3SiC_2$ y del espaciador.....	91
3.1.1 Polvos de partida .....	91
3.1.2 Análisis del tamaño de partícula.....	91
3.1.3 Análisis químico.....	91
3.1.4 Medida de la densidad.....	92
3.1.5 Análisis térmico.....	92
3.1.6 Superficie específica .....	93
3.2 Procesamiento del material poroso .....	94
3.2.1 Vía seca .....	94
3.2.2 Vía húmeda .....	100
3.3 Caracterización del material poroso .....	110
3.3.1 Difracción de rayos X (DRX).....	110
3.3.2 Porosidad .....	110
3.3.3 Caracterización morfológica y microestructural .....	113
3.3.4 Análisis de imagen y tomografía.....	113
3.3.5 Superficie expuesta.....	120
3.3.6 Conductividad térmica.....	121
3.3.7 Conductividad eléctrica.....	122
3.3.8 Oxidación .....	125
3.3.9 Propiedades elásticas .....	126
3.3.10 Propiedades mecánicas .....	128
3.3.11 Permeabilidad .....	129
3.3.12 Análisis dilatométrico.....	130
3.4 Referencias.....	132

*CAPÍTULO 4 – PROCESAMIENTO DEL MATERIAL EN  
FORMA POROSA..... 135*

4.1 Caracterización de los polvos de partida: $Ti_2AlC$ y $Ti_3SiC_2$ .....	139
4.1.1 Composición de fases de los polvos de partida .....	139
4.1.2 Análisis químico del polvo .....	141
4.1.3 Distribución de tamaños del polvo, densidad, superficie específica y morfología .....	141
4. 2 Caracterización del material sin espaciador .....	143
4.2.1 Efecto de la presión de compactación en la porosidad .....	143
4.2.2 Sinterización del material sin espaciador.....	144
4.3 Procesamiento de materiales porosos por vía seca .....	149
4.3.1 Elección del espaciador.....	149
4.3.2 Morfología de la mezcla.....	151
4.3.3 Eliminación del agente espaciador .....	152
4.3.4 Efecto de la sinterización .....	154
4.4 Procesamiento de materiales porosos por vía húmeda.....	163
4.4.1 Caracterización de la suspensión .....	163
4.4.2 Comportamiento reológico .....	164
4.4.3 Replicado de la plantilla .....	168
4.5 Conclusiones parciales .....	173
4.6 Referencias .....	175

*CAPÍTULO 5 - CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL  
POROSO ..... 179*

5.1 Porosidad .....	183
5.1.1 Muestras compactadas uniaxialmente .....	183
5.1.2 Muestras compactadas isostáticamente.....	184
5. 2 Tamaño de poro .....	194

5.2.1 Tamaño de poro medido por análisis de imagen .....	194
5.2.2 Tamaño de poro medido por tomografía de RX .....	197
5.3 Morfología .....	203
5.3.1 Microporosidad .....	203
5.3.2 Macroporosidad.....	204
5.4 Homogeneidad de la porosidad .....	207
5.5 Conclusiones parciales .....	210
5.6 Referencias .....	212

## *CAPÍTULO 6 - PROPIEDADES FUNCIONALES..... 215*

6.1 Conductividad térmica .....	219
6.1.1 Efecto de la porosidad y del tamaño de poro en la conductividad térmica de $Ti_2AlC$ y $Ti_3SiC_2$ .....	219
6.1.2 Efecto de la temperatura en la conductividad térmica de $Ti_2AlC$ y $Ti_3SiC_2$ porosos .....	222
6.2 Conductividad eléctrica.....	226
6.2.1 Efecto de la porosidad y del tamaño de poro en la conductividad eléctrica de $Ti_2AlC$ y $Ti_3SiC_2$ .....	226
6.2.2 Efecto de la temperatura en la conductividad eléctrica del $Ti_2AlC$ y $Ti_3SiC_2$ porosos .....	229
6.3 Permeabilidad .....	233
6.4 Oxidación .....	237
6.4.1 Cinética de oxidación.....	237
6.5 Conclusiones parciales .....	248
6.6 Referencias.....	251

*CAPÍTULO 7 - PROPIEDADES ESTRUCTURALES.....255*

7.1 Propiedades elásticas ..... 259

7.1.1 Módulo de Young y módulo de cizalla. Efecto de la porosidad ..... 259

7.1.2 Módulo de Young y módulo de cizalla. Efecto del tamaño de poro ..... 263

7.1.3 Ratio de Poisson. Efecto de la porosidad y del tamaño de poro ... 264

7.2 Ensayo de compresión ..... 266

7.2.1. Respuesta de tensión frente a deformación. Efecto de la porosidad y del tamaño de poro..... 266

7.2.2 Campo de desplazamientos ..... 270

7.2.3. Resistencia a compresión ..... 278

7. 3 Conclusiones parciales..... 287

7.4 Referencias ..... 288

*CAPÍTULO 8 – CONCLUSIONES ..... 293*

8.1 Conclusiones ..... 295

8.2 Conclusions ..... 298

*PUBLICACIONES EN REVISTAS Y CONTRIBUCIONES A CONGRESOS ..... 301*

Publicaciones en revistas ..... 302

Publicaciones en libros de congresos ..... 302

Contribuciones a congresos ..... 304



## Resumen

Las fases MAX son un grupo de compuestos ternarios cuya fórmula general es  $M_{n+1}AX_n$ , (siendo M un elemento de transición, A un elemento generalmente de los grupos IIIA o IVA, X puede ser C o N, y  $n=1-3$ ). Tienen una estructura cristalina nanolaminada que les confiere propiedades inusuales. Aúnan propiedades típicas de metales y cerámicos, como alta rigidez, buenas propiedades mecánicas a alta temperatura, alta resistencia a corrosión y oxidación, buena conductividad térmica y eléctrica. Además, presentan un mecanismo de amortiguación mecánica característico de los materiales laminados: deforman creando bandas de tipo “kink”, similares a pliegues, lo que les permite absorber gran cantidad de energía. Con el fin de potenciar estas propiedades, esta tesis doctoral trata de optimizar el procesamiento en forma porosa y con control de la porosidad (cantidad, tamaño, morfología y distribución).

En esta tesis doctoral se plantea el procesamiento y la caracterización de estructuras porosas de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ , pertenecientes a la familia de las “fases MAX”. Las estructuras porosas se han elaborado a partir del material en polvo mediante dos técnicas pulvimetalúrgicas (i) por vía seca utilizando el método del espaciador y (ii) por vía húmeda mediante técnicas coloidales y el empleo de una plantilla de sacrificio. Se han optimizado los parámetros del procesamiento, se ha estudiado la porosidad (cantidad, tamaño, morfología y distribución) y se ha vinculado esta con los parámetros del procesamiento para poder diseñar propiedades a medida desde la etapa de procesamiento.

Por el método del espaciador, vía seca, se han procesado el  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ . El método incluye mezclado, compactación, disolución y sinterización. Se ha estudiado la compresibilidad de los materiales, se han optimizado las condiciones de eliminación del espaciador y se ha estudiado el efecto del sinterizado en la composición de las fases. Con el fin de controlar la cantidad de porosidad y tamaño de poro en la estructura porosa, se han introducido distintas cantidades de espaciador y tamaños de espaciador. Se ha estudiado la influencia de los parámetros del procesamiento sobre la microestructura de las estructuras porosas producidas.

Por la vía húmeda, se han elaborado suspensiones acuosas mediante técnicas coloidales. Para obtener una suspensión estable que genere una estructura con propiedades óptimas, se ha caracterizado la suspensión mediante el estudio del potencial- $\zeta$ . Se ha optimizado el pH y la cantidad de dispersante. Mediante reología se ha estudiado la cantidad óptima de contenido en sólidos. El

comportamiento reológico se ha optimizado con la adición de metilcelulosa como agente espesante. Mediante un infiltrado en plantilla polimérica se ha conseguido la estructura porosa.

La microestructura de los materiales porosos se ha estudiado en profundidad mediante análisis de imagen de SEM y tomografía de RX y se ha vinculado con los parámetros del procesamiento. Se han caracterizado las fracciones sólida y porosa cuantificando: espesor de las paredes, distribución de la fracción de sólido a lo largo de la muestra, homogeneidad de la porosidad, morfología de la porosidad (tamaño medio de poro, relación de aspecto, circularidad, esfericidad y elongación) y fracción de porosidad.

A continuación, se estudiaron las propiedades funcionales de los porosos de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  y el efecto de los parámetros de la porosidad. El aumento de la porosidad ha mostrado una disminución lineal de la conductividad térmica (a temperatura ambiente y hasta  $300^\circ C$ ) y la conductividad eléctrica (a temperatura ambiente y hasta  $500^\circ C$ ). El aumento del tamaño de poro incrementa el espesor de las paredes y aumenta la conductividad térmica; la conductividad eléctrica disminuye con el aumento de tamaño de poro debido a que se incrementa la tortuosidad en la estructura porosa.

La resistencia a oxidación ha mostrado la misma tendencia que los materiales completamente densos a  $1000^\circ C$  ( $Ti_2AlC$ ) y a  $900^\circ C$  ( $Ti_3SiC_2$ ) durante 240 h en ciclos de 24 horas. No se ha producido espalación en los porosos mostrando así la buena resistencia y calidad de los materiales elaborados en esta tesis doctoral.

La variación de las propiedades elásticas ( $E$ ,  $G$  y  $\nu$ ) con la porosidad se ha ajustado con precisión a modelos matemáticos. Se ha comprobado que las propiedades elásticas dependen principalmente de si existe o no interconectividad en la porosidad y que esta característica influye más en las propiedades elásticas que el tamaño de poro. Las propiedades mecánicas se han caracterizado frente a la porosidad. Se ha determinado cómo el espesor de las paredes modula la resistencia a compresión: el espesor de pared aumenta al disminuir la porosidad y aumentar el tamaño de poro, y esto incrementa la resistencia a compresión.

La adición de porosidad permite modular las propiedades finales del material para ajustarlas a aplicaciones específicas desde la etapa de procesamiento. El  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  en forma porosa obtenidos en esta tesis han resultado bien consolidados y robustos. El ajuste de las características de la porosidad permite modularlos para una gama de aplicaciones como intercambiadores de calor, filtros de gas caliente, materiales con alta tolerancia al impacto, soportes para dispositivos catalíticos en automóviles, biomateriales, colectores o captadores solares, etc.

# *Abstract*

MAX phases are a group of ternary compounds whose general formula is  $M_{n+1}AX_n$  (where M is a transition element, A an element generally from groups IIIA or IVA, X may be C or N, and  $n=1-3$ ). They have a nanolaminated structure that gives them unusual properties. They combine typical metal and ceramic properties, such as high rigidity, good mechanical properties at high temperatures, high resistance to corrosion and oxidation and good thermal and electrical conductivity. Furthermore, they show the mechanical damping (shock-absorption) characteristic of laminated materials: they deform forming kink bands, which allows them to absorb large amounts of energy. With a view to boost these properties, this doctoral thesis attempted to optimize their processing in a porous form and with control of porosity (amount, size, morphology and distribution).

This doctoral thesis approaches the processing and characterization of porous structures of  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3SiC_2$ , both belonging to the MAX phase family. The porous structures were produced from powder material using two powder metallurgy techniques (i) dry processing using a spacer and (ii) wet processing with colloidal techniques using a sacrifice template. Processing parameters were optimized, porosity (amount, size, morphology and distribution) was analyzed and linked with the processing parameters in order to design custom properties from the processing stage.

Both  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3SiC_2$  were dry-processed using a spacer method. The method employed includes mixing, compacting, dissolution and sintering. The compressibility of the materials was analyzed, spacer removal conditions were optimized and we studied the effect of sintering on the phases. To monitor porosity and pore size in the resulting porous structure, the spacer was introduced in varying quantities and sizes. The impact of processing parameters on the microstructure of the resulting porous structures was analyzed.

Also, aqueous suspensions were generated through colloidal techniques in wet processing. To obtain a stable suspension capable of producing a structure showing optimal properties, the suspension was characterized by analyzing its  $\zeta$  potential. We also optimized the pH and the amount of dispersing agent. The optimal quantity of solid content was analyzed using rheology. Rheological behavior was optimized by the addition of methylcellulose as a thickening agent. The porous structure was generated by infiltration in a polymeric template.

The microstructure of the porous material was analyzed through SEM image analysis and RX tomography, and it was linked to processing parameters. Solid and porous fractions were characterized quantifying the following: wall thickness, solid fraction distribution in the sample, uniformity of porosity, and porosity morphology (average pore size, aspect ratio, circularity, esfericity and elongation) and fraction.

Then, functional properties of porous  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3SiC_2$  and the effect of the parameters on porosity were analyzed. Increases in porosity produced a linear decrease in thermal conductivity (from room temperature up to  $300^\circ C$ ) and in electrical conductivity (from room temperature up to  $500^\circ C$ ). Increasing pore size increases wall thickness and thermal conductivity along with it; electrical conductivity decreases as pore size increases due to the concomittant increase in tortuosity in the porous structure.

Resistance to oxidation showed the same tendency observed in the respective dense materials at  $1000^\circ C$  ( $Ti_2AlC$ ) and at  $900^\circ C$  ( $Ti_3SiC_2$ ) in 24 hour cycles for a total of 240 hours. No spallation was produced in the porous materials, thus showing the high resistance and quality of the materials produced in this doctoral thesis.

Elastic property (E, G and  $\nu$ ) variation with porosity was precisely adjusted to mathematical models. We have verified that elastic properties depend mainly on the existence of interconnectivity in the porosity, so that this characteristic has a higher impact on elastic properties than does pore size. Mechanical properties vs porosity were also characterized. We have seen how wall thickness modulates resistance to compression: wall thickness increases as porosity decreases and as pore size increases, which augments resistance to compression.

Adding porosity allows modulation of the final properties of the material from the processing stage to fine-tune them to specific applications. The resulting porous  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3SiC_2$  obtained in this thesis work showed good consolidation and robustness. Fine-tuning porosity characteristics allows their adaptation to a range of applications such as heat exchangers, hot gas filters, high impact tolerance materials, catalytic devices in automobiles, biomaterials, solar energy collectors, etc.

# *Capítulo 1 -*

## *Introducción*



---

<i>1.1 LAS FASES MAX</i> .....	29
1.1.1 Historia .....	29
1.1.2 Composición química .....	26
1.1.3 Estructura cristalográfica .....	27
1.1.4 Enlace químico en las fases MAX.....	28
<i>1.2 PROPIEDADES DE LAS FASES MAX</i> .....	30
1.2.1 Propiedades eléctricas .....	30
1.2.2 Propiedades térmicas.....	32
1.2.3 Propiedades mecánicas.....	36
1.2.4 Oxidación .....	39
<i>1.3 APLICACIONES DE LAS FASES MAX</i> .....	44
<i>1.4 MATERIALES POROSOS</i> .....	46
1.4.1 Clasificación de los métodos de procesamiento .....	46
1.4.2 Procesamiento por vía seca. Método del espaciador .....	47
1.4.3 Procesamiento por vía húmeda. Técnicas coloidales .....	50
<i>1.5 MATERIALES POROSOS DE <math>Ti_2AlC</math> Y <math>Ti_3SiC_2</math></i> .....	59
<i>1.6 REFERENCIAS</i> .....	62



## 1.1 LAS FASES MAX

**1.1.1 Historia**

Las fases MAX son una familia de carburos y nitruros ternarios [1,2]. Su origen se remonta a la década de los sesenta, en la que Nowotny y sus colaboradores descubrieron nuevos carburos y nitruros metálicos con muy buenas propiedades mecánicas [3–18]. Una treintena de ellos presentaban la misma relación atómica,  $M_2AX$ , donde M era un metal de transición, A era un elemento generalmente perteneciente a los grupos IIIA y IVA, y X era carbono o nitrógeno. A estos materiales se les llamaron fases tipo H [1,2]. Estaban constituidos en capas, en las que se intercalaban capas de  $M_2X$  con capas del elemento A puro y presentaban simetría hexagonal. En estudios posteriores (1967), Nowotny y su equipo, descubrieron los compuestos  $Ti_3SiC_2$  y  $Ti_3GeC_2$ , y comprobaron que presentaban una estructura muy similar a las fases tipo H [4,5]. En estos dos casos se intercalaban capas de  $M_3X$  con capas del elemento A. Después, a esta familia de materiales se le empezó a denominar fases MAX [19].

El  $Ti_3SiC_2$  fue la fase MAX que empezó a estudiarse en mayor profundidad. Se mostró que era “blando” para ser un carburo de titanio [20], elásticamente rígido con módulo de Young de 326 GPa y módulo de cizalla de 135 GPa y con buena respuesta para ser mecanizado [21]. A partir de mediados de los noventa, Barsoum y su equipo empezaron a ahondar en esta familia de materiales [22]. El interés en este material,  $Ti_3SiC_2$ , ha ido creciendo a lo largo de los años debido a sus propiedades inusuales y en ocasiones únicas. Un muestra de ello es el incremento de publicaciones sobre este material,  $Ti_3SiC_2$ , en los últimos años según la base de datos Tomas Reuters (formalmente ISI) Web of Knowledge, Figura 1. 1. El número de investigaciones ha ido aumentando en busca de nuevas combinaciones de ternarios de la familia de las fases MAX, profundizando en el alcance de sus propiedades físicas, químicas y mecánicas.

El estudio del  $Ti_2AlC$  también ha despertado gran interés puesto que es la fase MAX más ligera, con una densidad de 4,11 g/cm<sup>3</sup> [19], y con mayor resistencia a oxidación [23–28]; presenta buena conductividad térmica (46 W/mK [29]) y eléctrica ( $3,1 \times 10^6$  S/m [30]). Este conjunto de propiedades hace que el  $Ti_2AlC$  sea un buen candidato para numerosas aplicaciones a alta temperatura como boquillas para quemadores de gas, resistencias térmicas y electrodos para altas temperaturas.

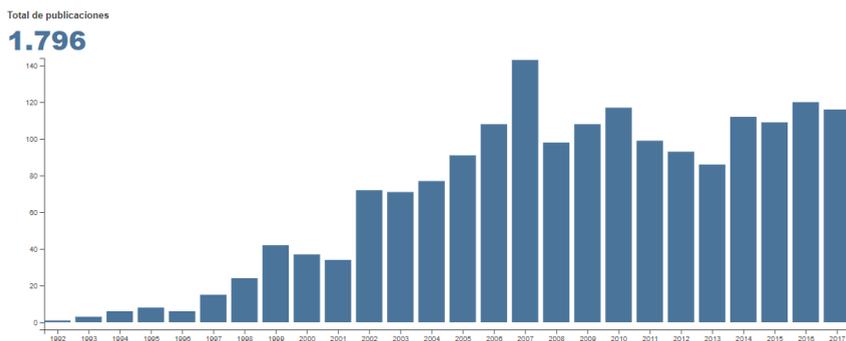


Figura 1. 1 Número de publicaciones por año según la base de datos Tomas Reuters (formalmente ISI) Web of Knowledge al introducir la palabra clave:  $Ti_3SiC_2$  [31].

### 1.1.2 Composición química

Las fases MAX son compuestos ternarios, en los que a cada elemento químico que lo compone se le denomina genéricamente por las letras “M”, “A” y “X” y que le otorgan su nombre de fases “MAX”. Cada elemento corresponde a distintos grupos de la tabla periódica, Figura 1. 2 donde el elemento M es un metal de transición, A es un elemento perteneciente a los grupos A, típicamente IIIA y IVA y X es nitrógeno o carbono. Se combinan según la relación atómica:  $M_{n+1}AX_n$ , donde “n” puede ser 1, 2 o 3 [19]. Las tres posibles combinaciones atómicas se denominan genéricamente como 211, 312 y 413.

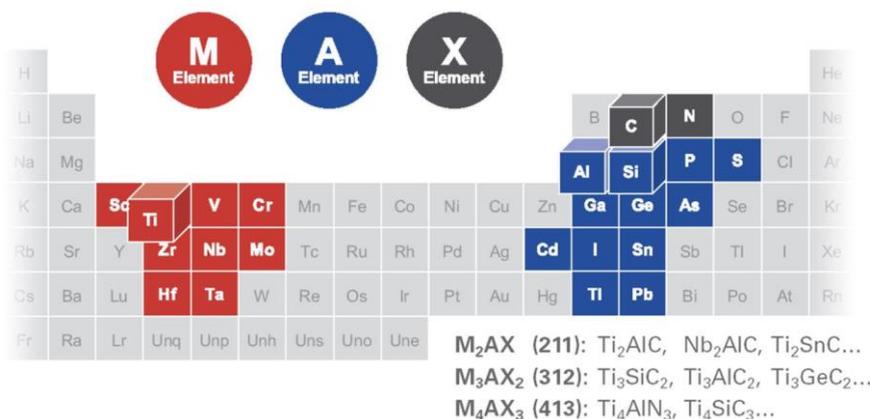


Figura 1. 2 Localización en la tabla periódica de los elementos propios de las fases MAX [2].

Hasta la fecha se han encontrado fases MAX relacionadas con tres combinaciones:  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  y  $M_4AX_3$ . En la Figura 1. 3 se muestran las 52 fases MAX conocidas hasta la fecha, de las cuales el equipo de Barsoum ha conseguido sintetizar 18 (marcadas con asterisco) [2]. De todas estas fases, el

objeto de este estudio de esta tesis se centrará en las fases 312 y 211, en concreto  $Ti_3SiC_2$  y  $Ti_2AlC$ .

<b>211</b>	$Ti_2AlC^*$	$Ti_2AlN^*$	$Hf_2PbC^*$	$Cr_2GaC$	$V_2AsC$	$Ti_2InN$	
	$Nb_2AlC^*$	$(Nb, Ti)_2AlC^*$	$Ti_2AlN_{0.5}C_{0.5}^*$	$Nb_2GaC$	$Nb_2AsC$	$Zr_2InN$	
	$Ti_2GeC^*$	$Cr_2AlC$	$Zr_2SC$	$Mo_2GaC$	$Ti_2CdC$	$Hf_2InN$	
	$Zr_2SnC^*$	$Ta_2AlC$	$Ti_2SC$	$Ta_2GaC^*$	$Sc_2InC$	$Hf_2SnN$	
	$Hf_2SnC^*$	$V_2AlC$	$Nb_2SC$	$Ti_2GaN$	$Ti_2InC$	$Ti_2TIC$	
	$Ti_2SnC^*$	$V_2PC$	$Hf_2SC$	$Cr_2GaN$	$Zr_2InC$	$Zr_2TIC$	
	$Nb_2SnC^*$	$Nb_2PC$	$Ti_2GaC$	$V_2GaN$	$Nb_2InC$	$Hf_2TIC$	
	$Zr_2PbC^*$	$Ti_2PbC^*$	$V_2GaC$	$V_2GeC$	$Hf_2InC$	$Zr_2TIN$	
	<b>312</b>	$Ti_3AlC_2^*$	$Ti_3GeC_2^*$				
		$Ti_3SiC_2^*$					
<b>413</b>	$Ti_4AlN_3^*$						

Figura 1. 3 Relación de fases MAX conocidas hasta la fecha distinguiéndolas en los tres grupos según los subíndices de la relación atómica [2].

### 1.1.3 Estructura cristalográfica

Las fases MAX tienen una estructura cristalina laminada, hexagonal (grupo espacial  $D_{6h}^4-P6_3/mmc$ ) [22]. Las celdas unitarias se caracterizan por ser laminadas: los átomos M y X forman capas de  $M_6X$  que están interlaminadas con capas del elemento A puro, Figura 1. 4. Las capas de  $M_6X$  tienen un empaquetamiento casi compacto donde los elementos de X rellenan los huecos octaédricos. Los octaedros  $M_6X$  están conectados unos a otros compartiendo aristas. El elemento A está localizado en el centro de los prismas trigonales, que son ligeramente más grandes y, por lo tanto, pueden acomodar mejor a los átomos A que son más grandes que los huecos octaédricos [12–15]. En la Figura 1. 4 también se aprecia que en cada grupo de fases MAX varía el número de capas del elemento M que hay entre cada capa del elemento A [32].

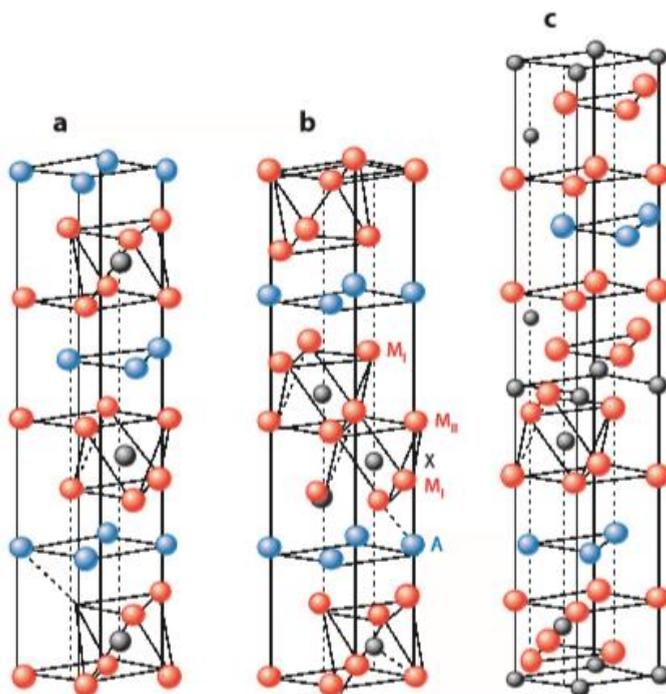


Figura 1. 4 Estructura cristalina y la celda elemental de los tres tipos de fases MAX: a) 211, b) 312 y c) 413. En azul se representa el elemento A, en rojo el M y en negro el X [32].

#### 1.1.4 Enlace químico en las fases MAX

Los enlaces en las fases MAX son una combinación de enlaces metálicos, covalentes e iónicos [33–39]. Actualmente se siguen desarrollando modelos teóricos sobre dichos materiales, aunque hay algunas consideraciones teóricas que se pueden afirmar. Las más importantes y válidas para la mayoría de las fases MAX son:

(a) Los orbitales “d” y “p” de los átomos M y X interactúan, resultando en la hibridación entre orbitales M “2d” y X “2p”, lo que conduce a enlaces covalentes en las capas de los octaedros  $M_6X$ , comparables a las de otros compuestos conocidos como los MX [32,33].

(b) El enlace metálico M-d-M-d domina la densidad electrónica de los estados al nivel de Fermi [33–38,40].

(c) En la mayor parte, las interacciones entre electrones de los orbitales “d” de los átomos M y los electrones de los orbitales “p” de los átomos A, alrededor de -1 eV relativo a  $E_F$  (energía de Fermi), son más débiles que aquellos entre los átomos M y X [30].

Por otro lado, los modos Raman para las fases MAX que han sido descifrados están, en su mayor parte, de acuerdo con los resultados experimentales [41–44]. Hay dos tipos de vibraciones: (i) modos de cizalla de baja energía ( $<300\text{ cm}^{-1}$ ) a lo largo de la dirección “a” que involucra a los átomos A y M; (ii) modos de mayor energía que implican vibraciones a lo largo del eje “c” que involucran a los átomos X. Los modos de baja energía son una manifestación de la debilidad de los enlaces M-A en cizallamiento comparado con los enlaces M-X.

La naturaleza de los enlaces junto con su estructura cristalina laminada, son las que otorgan a las fases MAX sus propiedades excepcionales. Presentan algunas similitudes con los carburos y nitruros de metales de transición, MX, como son la buena conductividad y la rigidez. En cambio, las fases MAX tienen baja dureza. Los carburos y nitruros de metales de transición (MX), tienen un comportamiento mecánico muy distinto al de las fases MAX puesto que son frágiles, no mecanizables y susceptibles al choque térmico.

Las fases MAX son muy resistentes al daño, al choque térmico y son muy fáciles de mecanizar. Tienen buenas conductividades eléctrica y térmica, son estables a altas temperaturas, alcanzando temperaturas de servicio de hasta  $1450\text{ °C}$  en aire y  $1600\text{ °C}$  en vacío. Muestran buena resistencia a oxidación y a corrosión tanto en medios ácidos como alcalinos [2,19,30].

**1.2.1 Propiedades eléctricas**

La mayoría de las fases MAX tienen una conductividad eléctrica del orden de la de los metales. En concreto en el  $Ti_2AlC$  es de  $9,9 \times 10^6$  S/m y en el  $Ti_3SiC_2$  de  $3,1 \times 10^6$  S/m [30], Figura 1. 5. Se ha mostrado que la resistividad eléctrica de las fases MAX varía linealmente con la temperatura, según la Ecuación 1.1, al igual que hacen los metales [19,23,30] a excepción de la fase  $Ti_4AlN_3$  que se comporta como un semiconductor [19] como se puede observar en la Figura 1. 6.

$$\rho = aT + b$$

Ecuación 1.1

donde:

$\rho$  es la resistividad a una determinada temperatura

$a$  es la pendiente ( $d\rho/dT$ )

$T$  es la temperatura a la que se mide la resistividad

$b$  es una constante

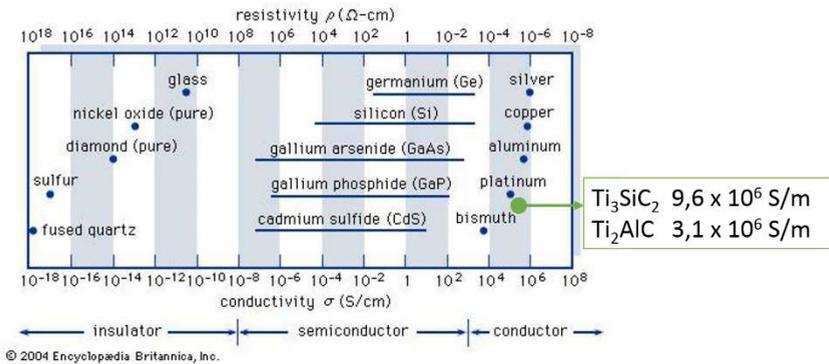


Figura 1. 5 Comparación de la conductividad eléctrica a temperatura ambiente del  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  densos con otros materiales conductores, semiconductores y aislantes [45].

El  $Ti_3SiC_2$  tiene menor resistividad eléctrica que el Ti desde 0 K hasta 1000 K, Figura 1. 6 [46]. En las fases que contienen Al, la resistividad térmica varía con la temperatura según el elemento M que contenga, aunque esto no implica que el elemento A no tenga ningún efecto [47]. De hecho, tras comparar la variación de la resistividad con la temperatura en fases MAX con distinto elemento A,  $V_2AsC$ ,  $V_2GeC$  y  $V_2AlC$ , se ha comprobado que la variación del elemento A afecta a la resistividad [48]. El elemento X es el elemento con menor efecto en la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura [19]. En el  $Ti_2AlC$  y el  $Ti_3SiC_2$  la resistividad eléctrica aumenta linealmente desde temperatura

ambiente hasta 1000 K, [19,47] con una pendiente ( $d\rho/dT$ ) de  $0,0011 \mu\Omega \cdot mK^{-1}$  [19] y  $0,00075 \mu\Omega \cdot mK^{-1}$  en el  $Ti_2AlC$  y el  $Ti_3SiC_2$  respectivamente [48].

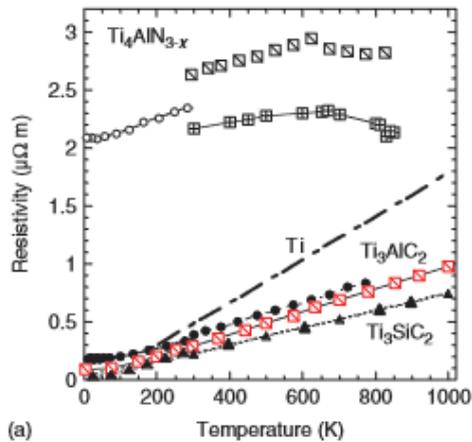


Figura 1. 6 Dependencia de la resistividad térmica con la temperatura para algunas fases MAX:  $Ti_3AlC_2$  [23],  $Ti_4AlN_3$  y  $Ti_3SiC_2$  [19], comparados con el  $Ti$  [46].

Aunque aún falta mucho más trabajo para comprender mejor la naturaleza del transporte eléctrico en estos compuestos ternarios, se ha demostrado que las propiedades electrónicas de las fases MÁX están dominadas por los orbitales d-d del elemento M [33,35,49]. Debido a esto se deduce que su comportamiento debe ser similar al de sus respectivos metales de transición M. Las conductividades de metales de transición son inversamente proporcionales a la densidad de estados en el nivel de Fermi,  $N(E_F)$ , [50,51]. Los defectos, cuantificados en términos de RRR (residual resistivity ratio), influyen en las movilidades de electrones; cuando la temperatura es de 4 K, cómo se observa en la Figura 1. 7, la movilidad es inversamente proporcional a  $N(E_F)$  y directamente proporcional a  $(RRR-1)$ .

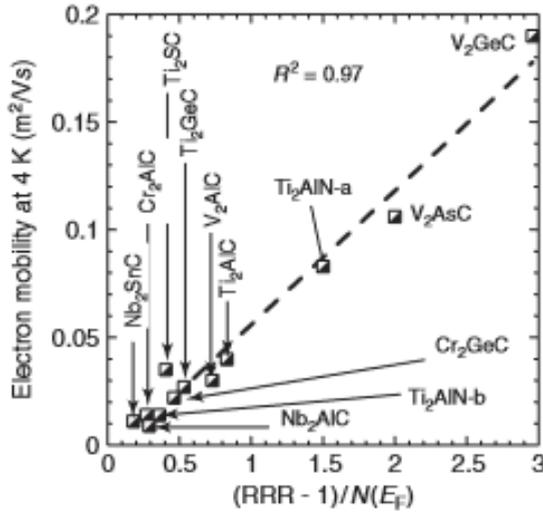


Figura 1. 7 Dependencia funcional de movilidad de carga electrónica a 4 K con respecto a RRR-1 y  $N(E_F)$  medido para fases 211 [30].

El mecanismo de conducción de las fases MAX, se ha descrito por el modelo de dos portadores (two carrier model) en el que la conductividad eléctrica se define según la Ecuación 1.2 [19,30]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e(n\mu_n + p\mu_p) \tag{Ecuación 1.2}$$

donde:

$n$  es la concentración de electrones

$p$  es la concentración de huecos

$\mu_n$  es la movilidad de electrones

$\mu_p$  es la movilidad de huecos

Las fases MAX son conductores en los que  $n \approx p$  y  $\mu_e \approx \mu_p$ . Las movilidades de electrón y hueco son directamente proporcionales a la calidad el cristal (RRR) e inversamente proporcionales a  $N(E_F)$ . La densidad de portadores de carga es de  $n \approx p \approx 0,95 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$  en el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  con  $\text{RRR}=8,33$  [48] y  $n \approx p \approx 2,65 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$  en el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  con  $\text{RRR}=4,9$  [52].

### 1.2.2 Propiedades térmicas

La conducción térmica se define como la transferencia de calor de las regiones de alta temperatura a las regiones de baja temperatura en una sustancia [53]. La conducción térmica de cada material se determina con la conductividad térmica y la difusividad térmica [54]. La conductividad térmica mide el flujo de calor a través de una unidad de área en la unidad de tiempo [54]. Cuando un sólido es calentado, sus átomos vibran y la amplitud de esas vibraciones se caracteriza por los parámetros de desplazamientos atómicos. La amplitud de

las vibraciones depende de la masa atómica, de los enlaces atómicos y de la disposición atómica local.

La conductividad térmica total  $\kappa$  es la suma de las contribuciones de la conductividad térmica de los electrones libres  $\kappa_e$  y la vibración de la red, fonones,  $\kappa_l$ , como se muestra en la Ecuación 1.3 [54]:

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l \quad \text{Ecuación 1.3}$$

En los metales de alta pureza, predomina la conductividad térmica de los electrones libres, puesto que los electrones no son tan fácilmente dispersados como los fonones y tienen velocidades más altas [54]. Los materiales cerámicos no contienen electrones libres; los fonones son los conductores primarios de la conductividad térmica. Puesto que los fonones no son tan efectivos como los electrones libres para transmitir la energía térmica, los cerámicos son muy inferiores a los metales para transmitir el calor [54].

Las fases MAX son buenos conductores térmicos. Su conductividad térmica total a temperatura ambiente varía de 12 a 60  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  [30]. La conductividad térmica de las fases MAX comparada con el resto de materiales, se asemeja más a la los metales que a la de los cerámicos como se ve en la comparativa de la Figura 1. 8. La conductividad térmica de las fases MAX es una de sus propiedades físicas importantes, especialmente para aplicaciones a altas temperaturas.

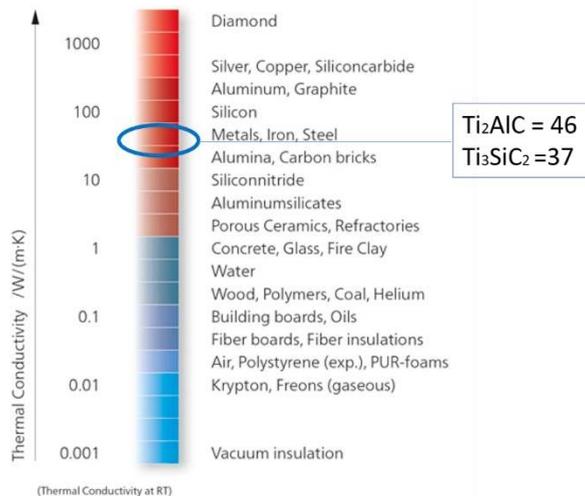


Figura 1. 8 Comparación de la conductividad térmica a temperatura ambiente de distintos materiales con las fases MAX:  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  [55].

En las fases MAX, la conductividad térmica se debe a la contribución de electrones libres y fonones. La contribución de fonones y electrones a “ $\kappa$ ” varía

en cada fase MAX en concreto y con la temperatura. La conductividad térmica total depende de cuán fuertes son los enlaces de la capa A; si los enlaces son débiles, dispersan potentemente los fonones en cuyo caso se reduce la  $\kappa_i$ , y la  $\kappa$ . La  $\kappa_i$  también es muy sensible a la presencia de defectos, principalmente defectos puntuales que actúan como propagadores [30]. Las fases MAX con elementos A pesados tienen baja conductividad de fonones puesto que la combinación del efecto vibratorio del elemento del grupo A junto con una mayor masa hacen que la capa del elemento A sea un dispersor de fonones potente [30]. Las fases  $Ti_{n+1}AlC_n$  son una excepción debido a que los átomos de Al parecen ser menos vibratorios y no actúan como dispersadores de fonones. En las fases con Al, la contribución de fonones a la conductividad térmica es significativa [30].

La vibración de los átomos del elemento A a lo largo de los planos basales se produce más fácilmente a lo largo de los planos [0001] que en la dirección perpendicular a ellos [30,56]. La energía de vibración del elemento A es menor que la de los elementos M y X. Además, la vibración del Ti se ha estudiado con respecto al C y los elementos A, y se ha mostrado que la vibración del Ti está entre las de éstos dos elementos, A y C [57].

Barsoum afirma que la buena conductividad térmica de las fases MAX se debe a que son buenos conductores eléctricos [30] y afirma que la conductividad debida a electrones en las fases MAX se puede expresar de la misma forma que en los conductores metálicos, según se muestra en la Ecuación 1.4:

$$\kappa_e = \frac{L_o T}{\rho} \quad \text{Ecuación 1.4}$$

donde

$L_o$  es la constante de Lorenz ( $2,45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ )

$\rho$  es la resistividad eléctrica

T es la temperatura

teniendo en cuenta que la resistividad eléctrica en las fases MAX se describe como:

$$\rho = aT + b \quad \text{Ecuación 1.5}$$

donde  $a > 0$ , la Ecuación 1.4 y Ecuación 1.5 se combinan y Barsoum afirma que la conductividad térmica de las fases MAX, se define como:

$$\frac{d\kappa_e}{dT} = \frac{L_o a}{(aT + b)^2} \quad \text{Ecuación 1.6}$$

Si el número de defectos es bajo, “a” es positivo y  $d\kappa_e/dT$  será positivo. Si el número de defectos es aproximadamente cero, la dependencia con la temperatura de la conductividad térmica es idéntica a la de  $\kappa_i$  [30].

Para una misma fase MAX la conductividad térmica varía, también, linealmente con la temperatura, Figura 1. 9, [58–60] y en concreto para las fases  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  disminuye linealmente con la temperatura. Los valores de conductividad térmica para el  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  se muestran en la Tabla 1.1 en la que se distinguen las contribuciones por fonones y por electrones a la conductividad térmica para temperaturas de 300 K y 1300 K.

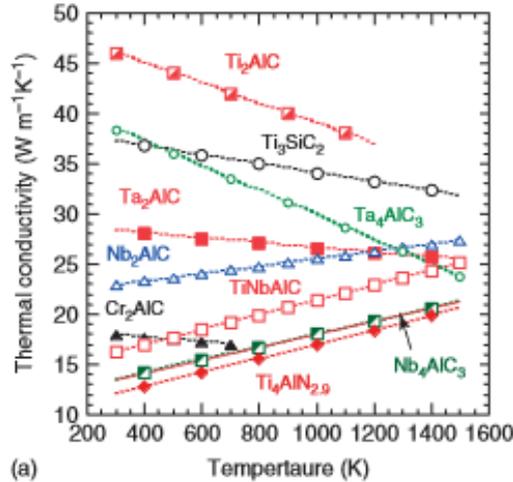


Figura 1. 9 Dependencia con la temperatura de la conductividad térmica en el rango de temperatura de 300 K a 1200 K para el  $Ti_3SiC_2$  [60],  $Ta_2AlC$  [61],  $Nb_4AlC_3$  [62],  $Cr_2AlC$  [63],  $Ti_4AlN_{2.9}$  [64],  $Ta_4AlC_3$  [65].

El  $Ti_2AlC$  tiene la conductividad térmica,  $\kappa$ , más alta de todas las fases MAX; en este caso la contribución de la conductividad debida a fonones,  $\kappa_i$ , a 300 K es del 57% y a 1300K de 45% [59]. La segunda “ $\kappa$ ” más alta en las fases MAX a 300 K es el  $Ta_4AlC_3$  con  $38 \text{ Wm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pero disminuye drásticamente con la temperatura.

El  $Ti_3SiC_2$  es la siguiente fase MAX con mejor conductividad térmica,  $37 \text{ Wm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a 300 K, debido principalmente a la transmisión por electrones libres. Tiene mayor conductividad térmica a elevadas temperaturas ( $33 \text{ Wm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a 1300 K) que el  $Ta_4AlC_3$  ( $26 \text{ Wm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a 1300 K); la conductividad térmica por fonones en el  $Ti_3SiC_2$  a 300 K representa el 10% de la conductividad total y a 1300 K el 3% [60] es inferior a la del  $Ti_2AlC$ .

Tabla 1.1 Conductividad térmica de  $Ti_2AlC$  [59] y  $Ti_3SiC_2$  [60] en el rango de temperatura de 300 K a 1300 K. El porcentaje de las contribuciones de la conductividad por electrones libres,  $\kappa_e$ , y por fonones,  $\kappa_l$ , se muestra entre paréntesis.

Material	$\kappa$ ( $Wm^{-1} \cdot K^{-1}$ )		300 K		1300 K		Ref.
	300K	1300K	$\kappa_e$	$\kappa_l$	$\kappa_e$	$\kappa_l$	
$Ti_2AlC$	46	36	20(43%)	26(57%)	20(55%)	16(45%)	[59]
$Ti_3SiC_2$	37	33	33(90%)	4(10%)	32(97%)	1(3%)	[60]

### 1.2.3 Propiedades mecánicas

Las fases MAX aúnan propiedades típicas de cerámicos y metales. Son relativamente blandos, con una dureza Vickers entre 2 y 8 GPa [32], con muy buena respuesta para su mecanización en torno (Figura 1. 10 izquierda) o cortados incluso con serreta (Figura 1. 10 derecha). Son resistentes al choque térmico, tolerantes al daño, rígidos pero también pseudo-dúctiles [30]. Tienen una tenacidad a la fractura,  $K_{IC}$  entre 5 y 20  $MPa \cdot m^{1/2}$  superior a la de los cerámicos [30].

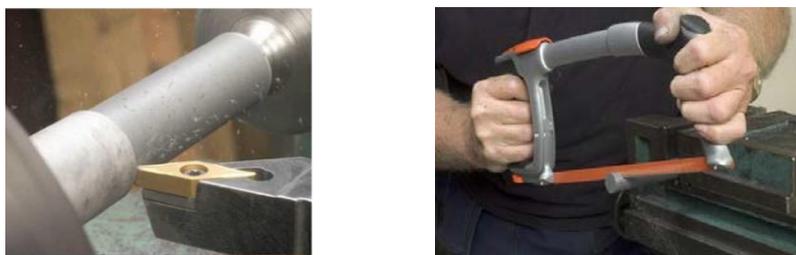


Figura 1. 10 Ejemplos de mecanizado de fases MAX sólidas. A la izquierda mecanizado con un torno; a la derecha corte con una serreta [30].

Las fases MAX tienen la habilidad de contener y confinar el daño en pequeñas áreas; así son capaces de prevenir y limitar la propagación de grietas a través del material. Este comportamiento se lo confiere su estructura laminar y lo distingue de los materiales cerámicos que tienen una respuesta mecánica frágil [2,19,30]. A temperatura ambiente, las dislocaciones se mueven principalmente en el plano basal y son capaces de multiplicarse, Figura 1. 11 [66]. El hecho de que estén confinadas a los planos basales resulta en mecanismos de deformación importantes y únicos durante la aplicación de una carga: formación de apilamientos de dislocación, paredes de dislocación móviles (mobile dislocation walls, MDW), bandas de torcedura incipiente (incipient kink bands, IKB) y bandas de torcedura (kink bands, KB) [67].

Hess y Barret [68] propusieron un modelo cualitativo para explicar la formación de las KB por deslizamiento de dislocaciones según se recoge esquemáticamente en la Figura 1. 11 (a-d). Bajo la acción de una carga paralela a las láminas estructurales, éstas empiezan a combarse elásticamente (Figura

1. 11 a) generando tensiones de cizalla a lo largo de las láminas (Figura 1. 11 b). Por razones de simplicidad, y suponiendo una simetría perfecta, se admite que el máximo de tensión se localiza en las zonas situadas a nivel  $L/4$ . A medida que la carga aplicada al material aumenta de magnitud y una vez sobrepasado un valor límite, es en estas zonas donde aparecen las paredes de dislocaciones (Figura 1. 11 c). Estas paredes de dislocaciones se producen por migración de dislocaciones de pares de signo contrario que se mueven en direcciones opuestas (Figura 1. 11 c) en uno u otro sentido originando la KB (Figura 1. 11 d). El resultado final son dos regiones de curvatura (kink) en la red, separadas entre sí y del cristal por los límites de curvatura bien definidos que en la Figura 1.12 d se muestran de manera esquemática como los segmentos B-C y D-E. Estos planos, o límites, tienen un exceso de dislocaciones de un signo que a su vez son responsables de las rotaciones observadas en la red. La combinación de los dos límites de curvatura (kink) y la región entre ellos definen una KB.

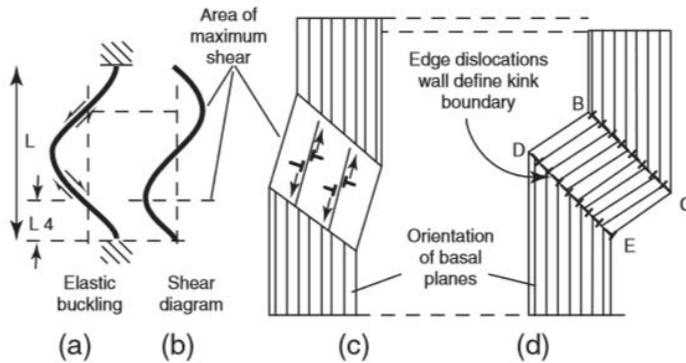


Figura 1. 11 (a-d) Esquema de la formación de una “kink band” KB: a) bucle elástico; b) diagrama de cizalla correspondiente; c) inicio de pares de dislocaciones en áreas de cizalla máxima; d) KB y límite “kink” comprendido en el borde de dislocaciones de un signo [30].

La Figura 1. 12 muestra imágenes de SEM donde se ven claramente las KB y las delaminaciones inherentes a su formación típicas de las fases MAX.

La alta resistencia al daño que presentan los materiales tipo MAX se explica mediante las consideraciones anteriores. Si se forma una grieta en el interior del material por efecto de la delaminación, ésta encuentra dificultades para propagarse debido a las paredes de dislocaciones que limitan una “kink band”. Una pared de dislocaciones es como un freno a la propagación de las fisuras en el interior del material debido a la energía tan elevada necesaria para destruirlas o moverlas, y como consecuencia, las grietas se ven confinadas en el interior de las bandas entre las paredes de las mismas [19].

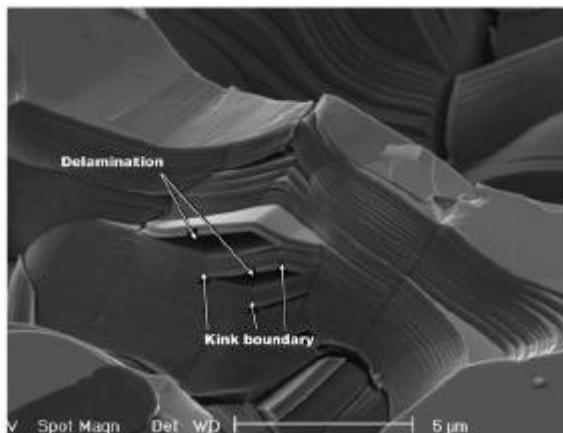


Figura 1. 12 Imagen SEM de  $Ti_3SiC_2$  donde se observan delaminación y KB [69].

Frente a cargas cíclicas de compresión, las fases MAX presentan histéresis. Se ha demostrado que el modelo Preisach-Mayergoyz describe con bastante precisión la histéresis en la respuesta de tensión frente a deformación en las fases MAX [70]. Este modelo fue descrito primero por Preisach, y después Mayergoyz añadió las condiciones necesarias a dicho modelo, generando así el modelo Preisach-Mayergoyz. Preisach se basó en la idea de que los procesos irreversibles observados macroscópicamente se pueden descomponer en eventos de conmutación independientes descritos por relés biestables independientes (“independent bistable relays”) [71]. Mayergoyz reconoció el modelo de Preisach como un marco matemático suficiente para la descripción de cualquier histéresis de diferentes orígenes físicos. Para la representación de cualquier histéresis por el modelo de Preisach, Mayergoyz derivó dos condiciones necesarias y suficientes: (i) cada tensión máxima local borra el efecto de otra tensión máxima local bajo esta; (ii) las histéresis obtenidas por ciclos con los mismos puntos finales de señal pero diferentes “historias de cargas” previas son congruentes [72]. Así se renombró el modelo como modelo Preisach-Mayergoyz (PM) en el que se requiere eliminación (“wiping out”) y congruencia (“congruency”). El modelo también se ha aplicado con éxito en otros materiales para describir la respuesta elástica no lineal de materiales geológicos granulares [73,74] y la memoria de forma de una aleación [71].

Zhou estudió ésta condición tanto en fases MAX sólidas como porosas como se muestra en la Figura 1.13. La primera condición del modelo Preisach-Mayergoyz de eliminación, se observa en la Figura 1.13 a y b. Cuando se aplica una tensión en la muestra, Figura 1.13 a, todos los bucles que se obtienen por debajo de esa tensión se anulan, hay una pérdida completa de memoria o de historial de carga. Para la muestra de 10% vol. de porosidad de  $Ti_2AlC$ , Figura 1.13 b, también se observa el mismo efecto: durante la descarga, todos los bucles

menores se cierran y son eliminados por una descarga más grande. La congruencia se observa en la Figura 1.13 c, donde se observa que los bucles menores, que se obtienen cuando se aplican ciclos de tensión entre 200 y 320 MPa, son congruentes e independientes de si los bucles se han obtenido durante la carga o la descarga. El modelo de PM es aplicable puesto que la respuesta de histéresis no lineal muestra anulación y congruencia. Una vez que se considera que la respuesta mecánica de un sólido se puede describir por el modelo PM, el modelo es capaz de predecir con bastante precisión la respuesta de estos materiales a historiales complejos de tensión.

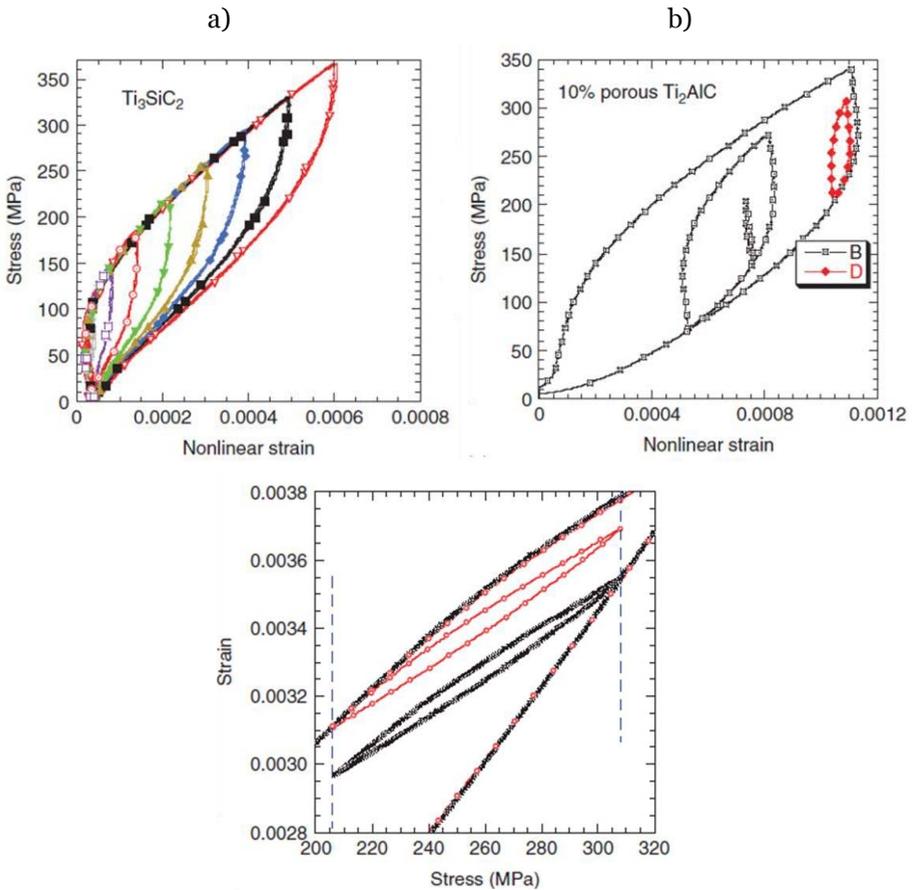


Figura 1. 13 Curvas de tensión–deformación para: a)  $Ti_3SiC_2$  denso, [70], b)  $Ti_2AlC$  con 10% vol. de porosidad [70] y c)  $Ti_2AlC$  denso sometido a cargas entre 200 y 320 MPa [30].

#### 1.2.4 Oxidación

Una de las buenas propiedades atribuidas a las fases MAX es su buen comportamiento mecánico a altas temperaturas. Para poder ser utilizado en aire a altas temperaturas, la resistencia a la oxidación es de suma importancia

y se requiere que forme una capa protectora para poder usarse a temperaturas elevadas. En aplicaciones a altas temperaturas ( $> 900^{\circ}\text{C}$ ) hay tres óxidos, sílice ( $\text{SiO}_2$ ), cromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que forman capas suficientemente protectoras durante períodos prolongados [30].

La respuesta a oxidación varía según la fase MAX de la que se trate. A continuación se describen las características de oxidación de los materiales  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , que son los materiales objeto de este estudio.

El  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  se oxida formando una doble capa, Figura 1.14. La capa exterior está compuesta de rutilo,  $\text{TiO}_2$ , y la capa interior de sílica,  $\text{SiO}_2$ , y rutilo,  $\text{TiO}_2$ , [75]. A bajas temperaturas la sílica es amorfa y por encima de  $1200^{\circ}\text{C}$  aparecen picos de cristobalita que llegan a ser más intensos con el aumento de la temperatura [30].

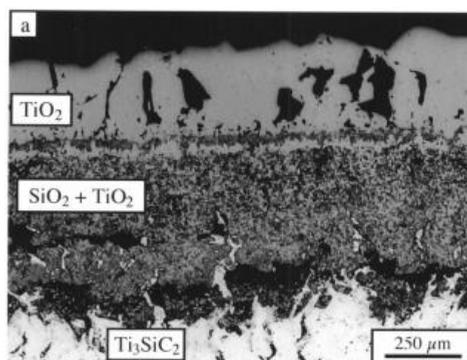
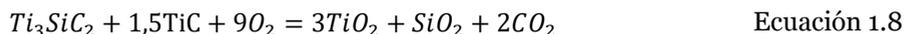
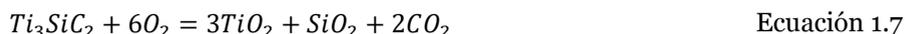


Figura 1. 14 Imagen de microscopio óptico de una muestra de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  oxidada en aire a  $1100^{\circ}\text{C}$  durante 360 h [75].

La reacción que tiene lugar en el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  puro está determinada por la Ecuación 1.7 y en el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  con presencia de la fase de  $\text{TiC}$  por la Ecuación 1.8:



Aunque el mecanismo que ocurre durante la oxidación no está del todo claro, hay pocas dudas acerca de que las capas de óxido crecen por difusión del oxígeno hacia el interior y por difusión del Ti hacia el exterior, mientras que los átomos de Si se oxidan *in situ* [30]. Pero lo que ocurre con el C es aún incierto; como no se acumula en el sustrato se supone que se difunde a través de las capas de óxido hacia la intercara óxido-aire. Ésta teoría se ha confirmado en el caso de la intercara  $\text{TiC}/\text{TiO}_2$  [76]. En este caso la oxidación comienza con iones de O que se difunden a través de la capa de  $\text{TiO}_2$  y sustituyen el C en el  $\text{TiC}$ , liberando C intersticial que se difunde por la capa de  $\text{TiO}_2$  y finalmente se oxida en la intercara  $\text{TiO}_2$ /aire. La etapa que limita la velocidad en la oxidación del  $\text{TiC}$  es la difusión de oxígeno a través de  $\text{TiO}_2$  [77].

En la intercara sustrato/óxido, el Ti desempeña dos papeles: oxidación “in situ” que en la intercara óxido/sustrato, que resulta en el incremento del espesor de la capa interior (Ecuación 1.9), y difusión hacia fuera (Ecuación 1.10) [30]:

$$Ti = Ti_{Ti}^{\ddot{x}} + 2V_{O}^{\ddot{\cdot}} + 4e^{-1} \quad \text{Ecuación 1.9}$$

$$Ti = Ti_{Ti}^{\ddot{\cdot}} + 4e^{-1} \quad \text{Ecuación 1.10}$$

donde

$V_{O}^{\ddot{\cdot}}$  son vacantes de oxígeno

$e^{-1}$  son electrones libres

En el  $Ti_2AlC$  se forma una capa de  $Al_2O_3$  densa, fina y bien adherida a la superficie del material Figura 1.15 [19]. Esta capa hace que el  $Ti_2AlC$  sea la fase MAX que presenta mayor resistencia a oxidación [30]. Por otro lado, la formación de este óxido es otro ejemplo de la reactividad del elemento A [30].

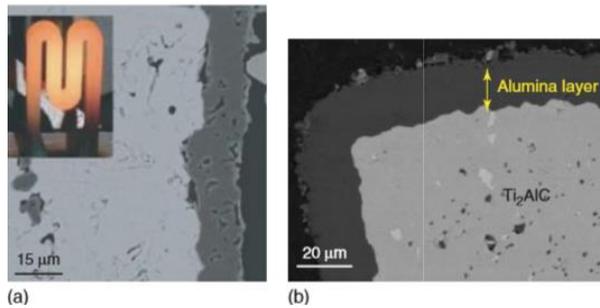


Figura 1. 15 Imagen de SEM de una muestra de  $Ti_2AlC$  después de: a) 8000 ciclos térmicos a  $1350^{\circ}C$  en aire, mostrando la presencia de una fina capa de  $Al_2O_3$  de  $15 \mu m$ . En el interior de la imagen se muestra una resistencia calentada a  $1350^{\circ}C$  [78]; b) Oxidación en aire durante 2800 h. Se observa la capa de  $Al_2O_3$  adherida a la forma del sustrato sin agrietarse o desmenuzarse [79].

Una razón por la que el  $Ti_2AlC$  es tan resistente frente a oxidación y a ciclos térmicos es que la expansión térmica del  $Ti_2AlC$  y la  $Al_2O_3$  son similares. En estudios de tensiones residuales de la capa de óxido se muestra que éstas son bajas, del orden de 500 MPa (Figura 1.16), y que dependen del tiempo y de la temperatura [28]. Las tensiones residuales se consideran bajas y explican parcialmente la resistencia a espalación de la capa de óxido ( $Al_2O_3$ ). Además, el estudio de oxidación cíclico del  $Ti_2AlC$  de ganancia de masa frente al tiempo de oxidación (Figura 1.17) muestra que no se produce pérdida de masa, indicando que la capa de óxido queda bien adherida y no se produce espalación [78].

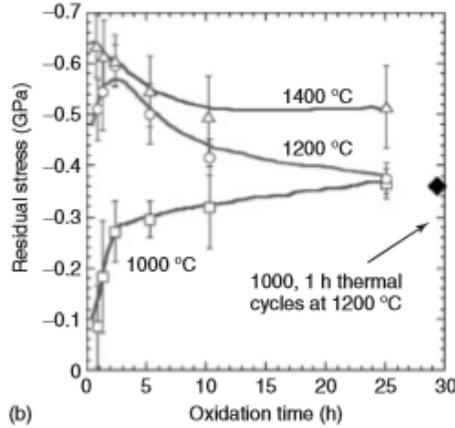


Figura 1. 16 Tensión residual de compresión dentro de la capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determinada a partir de los cambios de luminiscencia en función del tiempo de oxidación isotérmica a 1000°C, 1200°C y 1400°C del Ti<sub>2</sub>AlC denso [28].

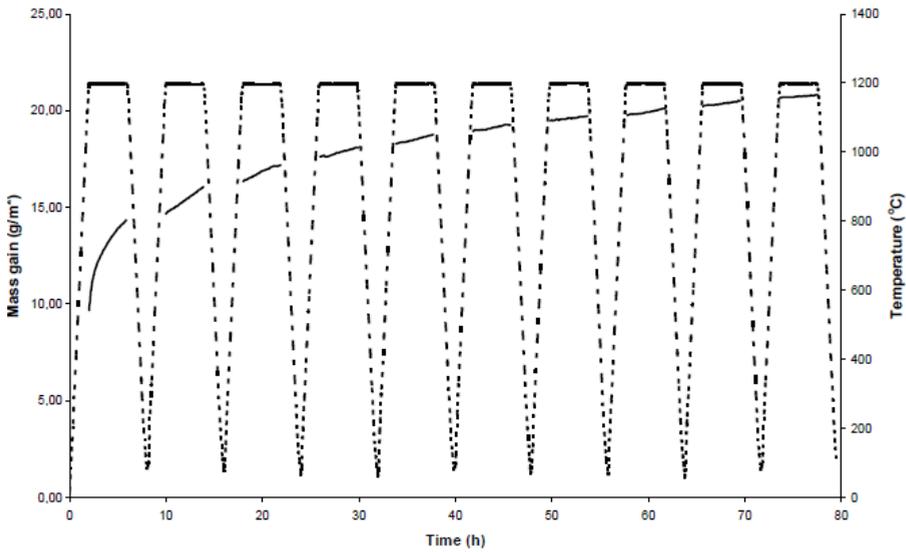


Figura 1. 17 Respuesta de oxidación cíclica del Ti<sub>2</sub>AlC denso. Ensayo realizado en 10 ciclos de 4 h a 1200°C [78].

La cinética de oxidación relaciona la ganancia de masa o de espesor de la capa de óxido con el tiempo de oxidación, según la Ecuación 1.11. La cinética de oxidación en el Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> no es aún comprendida del todo. Se ha mostrado que la cinética pasa de parabólica a lineal a partir de 1000°C [80].

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^n = k_m t \quad \text{Ecuación 1.11}$$

donde:

$\kappa_m$  es la constante cinética obtenida a partir de la ganancia de masa

$\Delta m$  es la ganancia de masa

$t$  es el tiempo de oxidación

$A$  es la superficie del área expuesta a la atmósfera

$n$  es 3 para cinética cúbica, 2 para cinética parabólica y 1 para cinética lineal

En el  $Ti_3SiC_2$ , la cinética depende del tiempo y se ha estudiado que a  $1000^\circ C$  durante 100 h es parabólica pero con el aumento del tiempo pasa a ser lineal [81]. El motivo de esta transición de la cinética de parabólica a lineal aún es objeto de estudio; se estima que la transición no es función tanto del espesor de óxido como de la temperatura. Por otro lado, que la velocidad de oxidación sea lineal a partir de  $1000^\circ C$  y para tiempos mayores que 100h puede ser problemática y limitar las aplicaciones de  $Ti_3SiC_2$  para uso en atmósferas de aire. Una solución potencial es la adición de Si para generar una capa de óxido protectora de  $SiO_2$  que mejora la resistencia a oxidación en cuatro órdenes de magnitud [82]. Otra solución es usar fases  $Ti_{n+1}AlX_n$  en su lugar.

La cinética de oxidación del  $Ti_2AlC$  aún no está del todo entendida pues está sujeta a factores que no se comprenden por completo [30]. Aunque existen estudios que muestran que la cinética pasa de cúbica a parabólica [80], hay estudios que lo desmienten y muestran que la cinética del  $Ti_2AlC$  es cúbica [25,28]. Desde un punto de vista tecnológico, la fase MAX más prometedora es el  $Ti_2AlC$  ya que forma una capa densa y protectora de  $\alpha-Al_2O_3$ . La cinética de oxidación de esta fase es cúbica hasta  $\approx 3000h$  a  $1200^\circ C$  y no parece ser susceptible a ciclos térmicos ni a humedad severa.

1.3 APLICACIONES DE LAS FASES MAX

Las buenas propiedades de las fases MAX las convierte en materiales competitivos para numerosas aplicaciones. Por ejemplo, el  $Ti_2AlC$  ha mostrado ser superior al grafito frente a resistencia a oxidación y desgaste en aplicaciones a alta temperatura [30]. El  $Ti_2AlC$  puede ser mecanizado con facilidad y se pueden obtener muestras con altas tolerancias, posee buena conductividad térmica junto con una alta resistencia. Puede sustituir al grafito en aplicaciones como conectores, revestimientos de hornos, resistencias, aislamiento rígido, resistencias curvadas (Figura 1. 18 a), cierres en hornos de vacío [30].

El  $Ti_2AlC$  también ha mostrado ser superior a otros materiales convencionales en aplicaciones como quemadores de gas. En la Figura 1. 18 b se compara con dos quemadores hechos de acero tras un año de uso en horno a  $1200^{\circ}C$ . La capa de alúmina que se forma cubre la superficie del  $Ti_2AlC$ , lo protege y aumenta su durabilidad y la temperatura de uso hasta  $1400^{\circ}C$ .

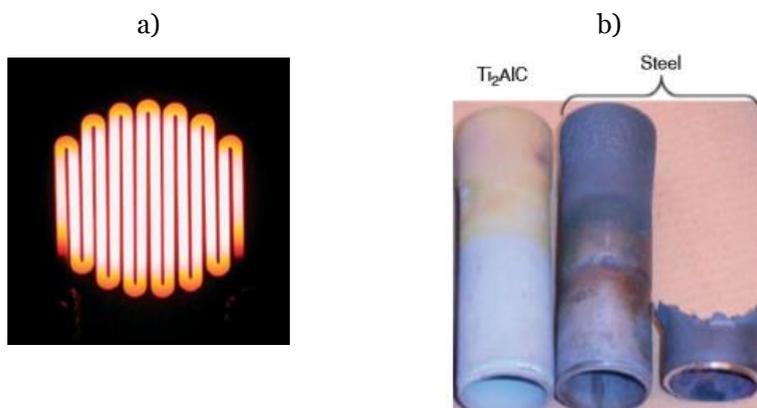


Figura 1. 18 a) Ejemplo de una resistencia calentada a  $1450^{\circ}C$  en aire [30]; b) comparación de quemadores de gas de  $Ti_2AlC$  comparado con acero 353MA después de un año de horno a  $1200^{\circ}C$  [30].

Actualmente se están desarrollando investigaciones para el procesamiento de fases MAX por colada en coquilla empleando técnicas coloidales y así obtener productos con paredes finas y formas complejas sólidas y huecas [83]. En la Figura 1. 19 se muestran algunos ejemplos.

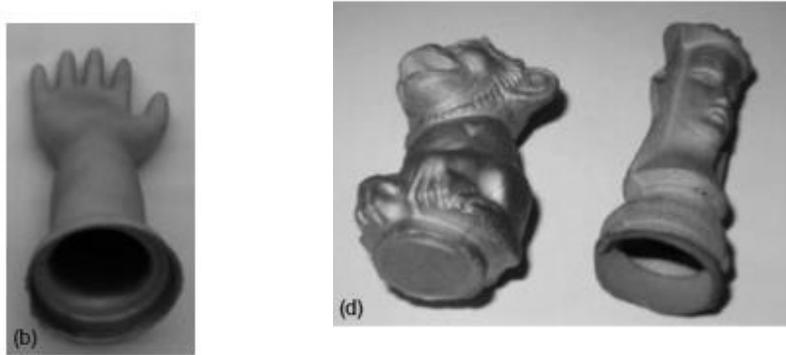


Figura 1. 19 Ejemplos de muestras obtenidas por colada. A la izquierda un guante hecho con  $Ti_3SiC_2$  grande, hueco y de pared delgada [83]. A la derecha formas complejas sólidas y huecas hechas a partir de polvos comerciales Maxthal [83].

Una de los primeros usos del  $Ti_3SiC_2$  ha sido utilizarlo como blanco en pulverización catódica (“sputtering”) para aplicaciones de contactos eléctricos. Ésta aplicación la desarrolló la compañía sueca Impact Coatings [30]. También se utilizan otras fases MAX como el  $Cr_2AlC$ , para generar películas delgadas sobre aceros [84].

El  $Ti_3SiC_2$  también se emplea como contacto eléctrico para el SiC en dispositivos electrónicos. El  $Ti_3SiC_2$  está en equilibrio termodinámico con el SiC y permite que los dispositivos operen en entornos de alta temperatura sin que el material de contacto reaccione con el SiC [30].

## 1.4 MATERIALES POROSOS

Los materiales porosos ofrecen una combinación de propiedades únicas que no cubren los materiales completamente densos. Son materiales innovadores con densidad muy baja que poseen propiedades físico-químicas, mecánicas y estructurales que están relacionadas con las propias del material del que están formados y con su estructura porosa [85–88]. Los materiales porosos han sido reconocidos como materiales “multifuncionales” que cubren una serie de características necesarias para diferentes aplicaciones que se ajustan según el método de procesamiento empleado [89,90]. Algunas de las aplicaciones de los materiales porosos son funcionales tal como absorción de ruido y vibraciones, intercambiadores de calor y superficie para catálisis. Las estructuras porosas también tiene aplicaciones estructurales como absorción de energía de impacto o aligeramiento de estructuras [85–91].

Hace aproximadamente una década que los materiales porosos están en auge, a pesar de que distan de ser materiales reciente. La primera patente de un poroso metálico se dio en 1940, cuando Sosnick patentó el procesamiento en una aleación de metales. Uno de los metales se vaporizaba debido a su bajo punto de fusión para dar lugar a la estructura porosa del metal de mayor punto de fusión [92].

Los materiales porosos aún no han alcanzado un nivel de desarrollo, ni de explotación total. Esto se debe principalmente a problemas de los procesos de producción que están relacionados con los costes de producción, control del proceso y calidad de los porosos resultantes [93]. En la actualidad, las propiedades de algunos materiales porosos son muy inferiores a las teóricamente predichas por los modelos desarrollados, debido sobre todo a la falta de conocimiento y control de los procesos de fabricación [89]. A pesar de contar con un futuro prometedor, todavía hay mucho por hacer con respecto al desarrollo y optimización de estos materiales para que puedan ser más competitivos en términos de prestaciones y coste [94].

### **1.4.1 Clasificación de los métodos de procesamiento**

Existen distintos criterios a la hora de clasificar los procesos de fabricación de materiales porosos. [95].

Partiendo de material en estado sólido, en forma de polvo, a continuación se resumen algunas técnicas de procesamiento por vía pulvimetalúrgica de materiales porosos [96]:

1. Método “**loose pack**”, sin presión o por gravedad. La porosidad se obtiene por los espacios incompletos creados en el vertido de polvos dentro de un molde.

2. Elaboración de suspensiones:

2.1 Uso **plantillas de espumas poliméricas** (típicamente de poliuretano). Las partículas de polvo se ponen en suspensión mediante técnicas coloidales. Después la suspensión es infiltrada en una plantilla polimérica de estructura porosa, se seca y se retira la plantilla por debinding.

2.2 **Reacción espumante** durante el sinterizado. Los agentes espumantes se mezclan con la suspensión. La porosidad se introduce en la estructura por los gases que los agentes espumantes liberan y que fuerzan al material a expandirse.

2.3 **Atrapamiento de gas**. La porosidad se introduce por la formación de gas durante el sinterizado de la suspensión. La suspensión contiene aditivos que estabilizan el procesamiento. Los gases formados por la reacción del aditivo durante el sinterizado crea burbujas que hacen que se forme la espuma.

2.4 Espumado por **agitación mecánica**. La porosidad se introduce en la suspensión por agitación mecánica. Para algunos materiales es necesario agregar un agente tensioactivo a la suspensión para estabilizar las burbujas que se introducen durante la agitación.

3. **Fabricación aditiva**. Se fabrica un apilamiento de capas (capa sobre capa) utilizando procesos tales como la sinterización selectiva por láser (SLS), tipificación de metal directa o la impresión directa de metal 3D. La geometría se define por un modelo CAD.

4. Utilización de **agente espaciador**. El agente espaciador se mezcla con polvo y se compacta. Después se retira el agente espaciador que deja una huella o cavidad en el compacto dando lugar a un material con una consistencia porosa.

5. Adición de **agentes espumantes**. Los agentes espumantes se mezclan con los polvos de partida. La porosidad se introduce en la estructura por los gases que liberan los agentes espumantes y que fuerzan al material a expandirse.

#### **1.4.2 Procesamiento por vía seca. Método del espaciador**

En este estudio se han procesado materiales porosos por la técnica del espaciador. El método implica la mezcla del material en polvo junto con una cantidad y tamaño de espaciador controlados según la porosidad deseada. La mezcla de espaciador y polvo se compacta y durante la compactación, el espaciador actúa como soporte del poro. El espaciador se puede eliminar por distintos medios; esta etapa se puede realizar durante o después de la sinterización, por disolución o degradación térmica, para dar lugar a la porosidad [95]. En la Figura 1. 20 se muestra un diagrama esquemático del procesamiento por el método del espaciador, en el que la eliminación se realiza por disolución en agua.

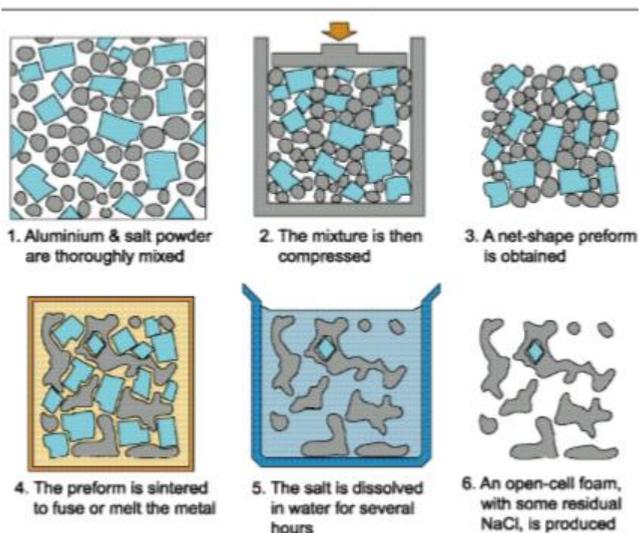


Figura 1. 20 Ejemplo de la producción de una espuma de aluminio de celda abierta utilizando como agente espaciador NaCl [86].

Este método es sencillo y tiene la ventaja de que la morfología de los poros y su tamaño se determinan por las características del agente espaciador. La cantidad de porosidad en la espuma se controla ajustando el ratio de espaciador/polvo en % vol. Para conseguir porosidad interconectada, abierta, se suelen utilizar cantidades de espaciador entre 50% vol. y 85% vol. Por encima de 85% en volumen de espaciador, es poco probable que la estructura del material sea continua.

Uno de los espaciadores más empleados es el NaCl. Se ha reportado que la forma angular de sus poros aumenta la fragilidad del material poroso final [97]. Goodall ha estudiado como la transformación de la forma de los espaciadores de NaCl de cúbica a esférica mejoran sus propiedades mecánicas [97]. También se han utilizado partículas esféricas de carbamida o urea ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) para elaborar porosos de aluminio, que al igual que el NaCl se eliminan antes de la sinterización [98,99]. Bram ha conseguido porosos de titanio, acero inoxidable 316L y superaleaciones base níquel bien consolidados utilizando carbamida como espaciador [100,101]. Laptev también ha conseguido procesar con éxito porosos de titanio, empleando espaciadores de carbamida mezclados con bicarbonato de amonio ( $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ ) [102]. Se han procesado porosos de acero inoxidable 316L utilizando espaciadores de carbamida con polimetilmetacrilato (PMMA), alcanzando una porosidad del 70% vol. [103]. El acero inoxidable 316L poroso también se ha procesado con espaciadores de polimetilmetacrilato aglomerados con parafina y poliactal [104]. Además, se han elaborado porosos de cobre con espaciadores de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , con los que se ha podido alcanzar porosidades de hasta 85% vol. [105].

Muchos de los procesos de elaboración de materiales porosos presentan dificultades para obtener poros de morfología regular y distribución de tamaños y distribución de poros controlados. El uso de un agente espaciador como formador de la porosidad supone una solución sencilla a estos problemas. Las ventajas y desventajas de este método se indican a continuación:

***Ventajas:***

- Tamaño y distribución de poros controlado por selección de las partículas del agente espaciador.
- Flexibilidad en las aleaciones metálicas o los cerámicos que se pueden procesar.
- Permite la fabricación de porosos de alta calidad y propiedades reproducibles.
- Proceso con buena relación coste-beneficio.
- Obtención de altas porosidades.
- Fácil eliminación – casi total - del agente espaciador por procesos térmicos.
- Posibilidad de eliminación del agente espaciador por disolución en agua.

***Desventajas:***

- Dependiendo del agente espaciador empleado, es posible que durante su eliminación se liberen gases dañinos para el medio ambiente.
- En algunos casos, se requiere un largo tiempo para la disolución del espaciador.
- Pueden obtenerse materiales porosos con bajas propiedades mecánicas.
- Si se emplea NaCl existe la posibilidad de corrosión en el metal matriz del material por sal remanente.
- A altas temperaturas de sinterización, se incrementa la tendencia a la evaporación de elementos de aleación y la fusión parcial.
- En algunos metales se puede formar óxido que no permite una buena unión de partículas durante la sinterización.

La eliminación de algunos espaciadores se realiza por calentamiento a altas temperaturas. Este paso puede resultar en formación de gas durante el sinterizado que puede dar lugar a formación de grietas dentro del material. Los espaciadores solubles en agua, como el NaCl, permiten una eliminación fácil por disolución en agua antes del sinterizado y así se evitan la posible formación de gases y sus consecuentes grietas en el material. Éste método ha sido estudiado con buenos resultados en aleaciones metálicas [106].

Existen estudios previos de fases MAX en los que se han empleado distintas técnicas de procesamiento para introducir porosidad en el material, como son

la densificación incompleta durante el sinterizado o “reactive sintering” [69,107–113] método de réplica de espumas de poliuretano [114] y uso de espaciadores de NaCl [115,116]. El método del espaciador permite obtener materiales porosos con una estructura de celda tanto abierta como cerrada. El tamaño y la forma de poro se controlan mediante las características del espaciador, y la cantidad de porosidad se controla con el ratio polvo/espaciador [96].

El espaciador NaCl ha sido empleado para elaborar porosos de  $Ti_2AlC$  y ha resultado en porosidad orientada y con forma de poro elíptica, en lugar de mantener la forma cúbica propia de los cristales de NaCl [115]. En este estudio, Hu comprobó que la forma elíptica de los poros fue debida a la deformación de las partículas de NaCl durante la presión uniaxial en frío [115]. Por otro lado, se ha demostrado que el NaCl tiene limitación de tamaño, por encima de 1 mm puede romperse en la etapa de compactación [117,118].

Se ha conseguido reproducir con éxito la forma del espaciador en la porosidad con el uso de carbohidratos cristalinos como espaciadores en materiales distintos de los fases MAX [117,119–125]. En estos estudios se ha eliminado el espaciador por disolución en agua bajo condiciones controladas consiguiendo la eliminación total del mismo. Este tipo de espaciadores también han mostrado un control de la arquitectura interna de la porosidad así como la cantidad y tamaño de poro [117,119–125]. Previo a esta tesis, no existían estudios de materiales de fases MAX porosos utilizando como espaciador un carbohidrato cristalino.

#### ***1.4.3 Procesamiento por vía húmeda. Técnicas coloidales***

El procesamiento coloidal del material en polvo permite fabricar piezas con una microestructura controlada. A través de ésta técnica se puede dirigir la evolución de la microestructura a lo largo de todo el proceso, desde la etapa de dispersión de las partículas en el medio hasta el conformado de la pieza final. El procesamiento por técnicas coloidales permite que las partículas de polvo alcancen un grado de dispersión y de homogeneización muy elevado dentro de la suspensión. La técnica permite un alto grado de empaquetamiento, bajo grado de defectos y conformación de piezas con formas complejas, por lo que cobra especial importancia en la preparación de materiales de estructuras porosas.

El procesamiento coloidal se ha empleado habitualmente en materiales cerámicos; en metales es menos común por la elevada densidad y alta reactividad superficial que poseen. En esta tesis los materiales empleados,  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ , tienen densidades bajas (4,1 y 4,6 g/cm<sup>3</sup> respectivamente) y tamaño de polvo inferior a 10  $\mu m$  ( $D_{50}=9,801 \mu m$  y  $D_{50}=5,582 \mu m$

respectivamente) lo que permite que sean procesados por técnicas coloidales. La distribución de tamaños en el  $Ti_3SiC_2$  es más estrecha que la del  $Ti_2AlC$  por ese motivo se ha convertido en el mejor candidato para ser procesado por técnicas coloidales.

En el procesamiento coloidal, las partículas del material en polvo se ponen en suspensión. Se requiere que la suspensión sea estable y homogénea y para ello se estudian las fuerzas de interacción entre las posibles fases que componen la suspensión: partícula-partícula, partícula-disolvente y disolvente-disolvente. Para conseguir una estabilidad adicional se recurre al uso de aditivos surfactantes ya que sus interacciones con las superficies permiten optimizar y alterar estas fuerzas entre partículas [126].

### **Dispersión y estabilidad en las suspensiones**

La energía neta de interacción entre partículas y el medio determina la estabilidad de la suspensión [127,128]. La energía neta viene determinada por: (i) fuerzas de atracción (tipo Van der Waals,  $V_{vdw}$ ) y (ii) fuerzas de repulsión estéricas entre las partículas con aditivos adsorbidos en la superficie ( $V_{es}$ ), entre las moléculas en el medio de dispersión ( $V_{els}$ ) y las que ocurren por interacción electrostática entre superficies cargadas con el mismo signo ( $V_{el}$ ), Ecuación 1.12.

$$V_{total} = V_{atracción} + V_{repulsión} = V_{Vvdw} + V_{es} + V_{els} + V_{el} \quad \text{Ecuación 1.12}$$

Las fuerzas atractivas de **Van der Waals** ( $V_{vdw}$ ) se deben a dipolos instantáneos que se forman a partir de fluctuaciones en la distribución de la carga electrónica en las partículas. Son fuerzas débiles y tienen relevancia en distancias cortas. Las fuerzas de Van der Waals junto con las fuerzas de repulsión electrostática ( $V_{el}$ ), constituyen la teoría de la doble capa eléctrica (DVLO) establecida por Derjaguin y Landau [129] y Verwey y Overbeed [130].

La **teoría de la doble capa eléctrica** establece que al introducir una sustancia en un medio polar, esta se carga superficialmente por procesos de hidratación, ionización y/o adsorción de iones. Para mantener la electroneutralidad del sistema, se forma una doble capa iónica que contrarresta la carga superficial y que está compuesta por la capa rígida o de Stern y la capa difusa, Figura 1. 21. El espesor de la doble capa es mayor cuanto mayor sean las fuerzas de repulsión frente a las de atracción.

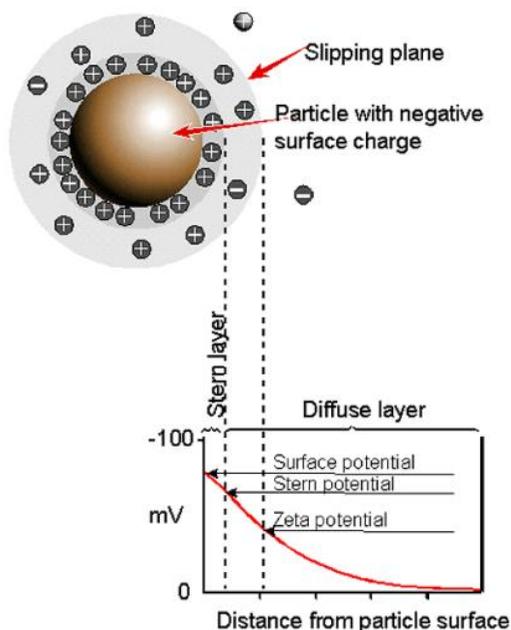


Figura 1. 21 Esquema de la doble capa descrita por la teoría DVLO [131].

Las fuerzas estéricas y electro-estéricas se generan por la modificación superficial de las partículas en suspensión a partir de la adsorción de moléculas orgánicas y/o polímeros:

Las **fuerzas estéricas** ( $V_{es}$ ) se generan por la adsorción de polímeros sin carga que impiden físicamente el contacto entre partículas. Dichos polímeros pueden unirse a la superficie de los coloides de formas diferentes y adoptar distintas conformaciones según la naturaleza y la estereoquímica de la cadena orgánica.

Las **fuerzas electroestéricas** ( $V_{els}$ ) se generan por la adsorción de moléculas orgánicas o polímeros (polielectrolitos) capaces de ionizarse en función del pH del medio. Estas cadenas proporcionan fuerzas tanto estéricas como electrostáticas de repulsión. La conformación superficial de estas especies depende de su naturaleza, su estereoquímica y su estado de ionización o carga. Los polielectrolitos adsorbidos pueden adquirir dos tipos de conformación: (i) conformación estirada o tail (Figura 1. 22 a), en la que el polímero se encuentra altamente ionizado, y las cargas de sus cadenas se repelen entre sí provocando una repulsión electrostática elevada; (ii) conformación plegada o train (Figura 1. 22 b), en la que el polielectrolito está débilmente ionizado, y las cargas de sus cadenas sufren poca repulsión entre sí, replegándose sobre la superficie.

La proporción entre las fuerzas electrostáticas y estéricas del sistema incide significativamente en el empaquetamiento de las partículas [132–134]. Las fuerzas electroestéricas propician la formación de un anillo espacial de

exclusión de agua alrededor de las partículas que aumenta al aumentar la ionización de la cadena polimérica. El anillo espacial, que se denomina volumen de exclusión de agua, tiene un espesor estérico determinado. La reducción del volumen de exclusión de agua, en partículas nanométricas, aumenta el grado de empaquetamiento [132–134].



Figura 1. 22 Esquema de las posibles conformaciones de polielectrolitos adsorbidos sobre superficies coloidales con conformación: a) tail y b) train [135].

Por lo tanto, controlando las condiciones de pH y fuerza iónica del medio, podemos dirigir la conformación de un mismo polímero sobre la superficie del coloide y así ajustar la proporción entre las fuerzas electrostáticas y estéricas en la suspensión. Determinando las reacciones ácido/base que ocurren en la superficie del sólido en suspensión, y las curvas de especiación o ionización del polielectrolito, se pueden diseñar la adsorción y conformación de la cadena orgánica sobre la superficie del polvo.

### **Potencial Z**

El potencial zeta (potencial- $\zeta$ ) corresponde al punto donde se unen la capa difusa y la capa de Stern del modelo de la doble capa (DVLO) [133]. El potencial- $\zeta$  se define como el valor del potencial eléctrico en el plano de cizalla que separa la capa de Stern y la capa difusa, por lo tanto es una medida indirecta de la carga de la superficie. A través de la medida del potencial- $\zeta$  se controla el comportamiento del coloide ya que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides. Puesto que la estabilidad de los sistemas coloidales está determinada por el balance de los potenciales energéticos, controlando las fuerzas de interacción se puede modular la estabilidad de la suspensión (Figura 1. 23) para elaborar suspensiones dispersas, débilmente floculadas o fuertemente floculadas [126,136].

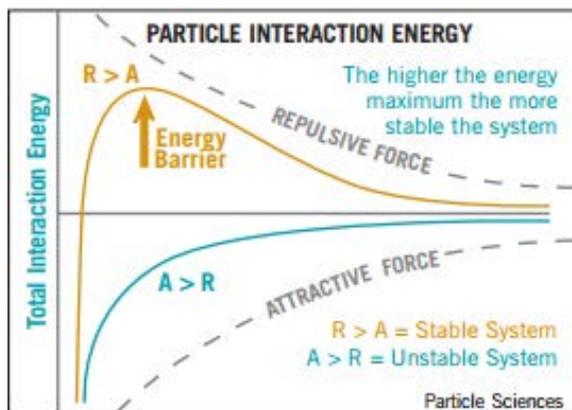


Figura 1. 23 Estado de la suspensión según su energía potencial [137].

En el estudio del estado superficial de la partícula a través del potencial- $\zeta$  se define un punto característico, el punto isoeléctrico [128]. El punto isoeléctrico (PIE) es el valor de pH para el cual el valor del potencial zeta se hace cero, Figura 1. 24, y se identifica con el mínimo secundario de la energía potencial para el cual la suspensión ha coagulado.

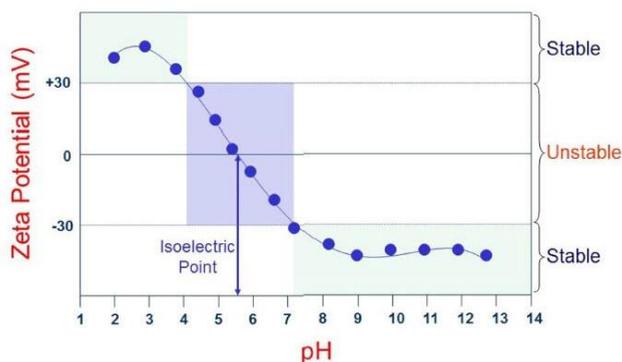


Figura 1. 24 Esquema de la estabilidad de una suspensión a través del estudio del potencial- $\zeta$  frente al pH [138].

### Reología

La reología permite optimizar la formulación de la suspensión mediante el estudio del desarrollo de las fuerzas de interacción entre las partículas de la suspensión. Por medio de la reología, además, se estudia el efecto que la adición de aditivos (plastificantes, aglomerantes o gelificantes) tiene en la suspensión para adecuarla al requerimiento de la técnica de conformado [139].

A través de la reología se estudia el flujo y la deformación de la materia bajo la acción de una fuerza externa; el tipo de deformación depende de la naturaleza de la materia. Los fluidos fluyen al ser sometidos a una deformación por fuerzas

externas y su comportamiento está descrito según la ley de Newton, Ecuación 1.13:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

Ecuación 1.13

donde:

$\tau$  es el esfuerzo de cizalla.

$\eta$  es el coeficiente de viscosidad.

$\dot{\gamma}$  es la velocidad de cizalla, que se define como la derivada de la variación de la velocidad con respecto a la longitud.

Los fluidos pueden ser newtonianos o no newtonianos:

- **Fluidos newtonianos:** el esfuerzo aplicado varía linealmente con la velocidad de cizalla, según la ley de Newton.

- **Fluidos no newtonianos,** el esfuerzo aplicado no varía linealmente con la velocidad de cizalla. Existen cuatro comportamientos de fluidos no newtonianos que se exponen a continuación. En la Figura 1. 25 están representados los cuatro tipos de fluidos no newtonianos representados según las curvas de flujo (arriba) y las curvas de viscosidad (abajo).

1. *Fluidos pseudoplásticos:* la viscosidad y el esfuerzo disminuyen con la velocidad de deformación.

2. *Fluidos dilatantes:* la viscosidad aumenta con la velocidad de cizalla.

3. *Fluidos plásticos ideales o plásticos de Bingham:* necesitan superar un esfuerzo de cizalla umbral  $\tau_0$  para empezar a fluir, y a partir de este punto se comportan como fluidos newtonianos.

4. *Fluidos plásticos reales:* también necesitan superar un esfuerzo de cizalla umbral  $\tau_0$  para empezar a fluir, pero posteriormente se comportan como fluidos no newtonianos.

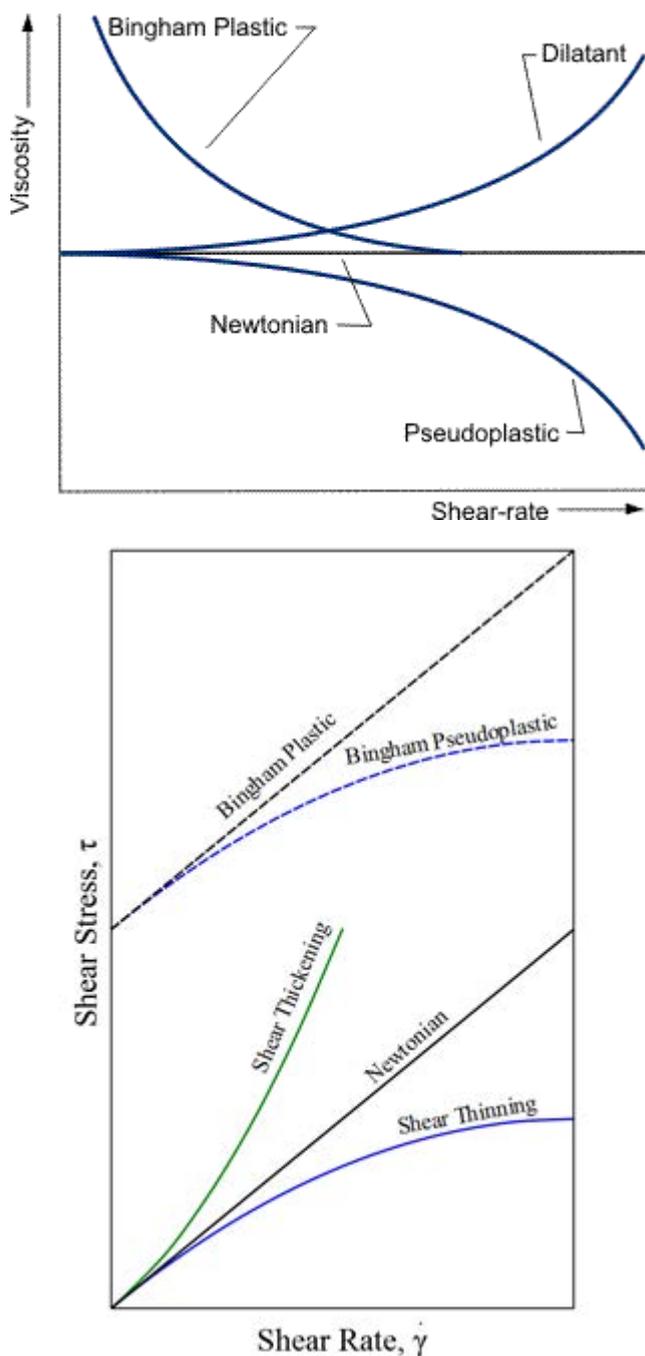


Figura 1. 25 Tipos de comportamiento reológico de fluidos representados por: curvas de flujo (arriba) [136] y curvas de viscosidad (abajo) [140].

**Empaquetamiento máximo**

El contenido en sólidos tiene gran relevancia en la viscosidad del fluido puesto que a medida que el número de partículas aumenta incrementa la probabilidad de interacción entre ellas. Uno de los modelos matemáticos más utilizados y precisos para sistemas con un elevado contenido en sólidos es el modelo de Kreiger-Dougherty, Ecuación 1.14.

$$\eta = \eta_s \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \tag{Ecuación 1.14}$$

donde

$[\eta]$  es la viscosidad

$\Phi_m$  es la fracción volumétrica de las partículas

El parámetro  $\Phi_m$  indica el contenido máximo en sólidos que admite la suspensión sin que ocurran fenómenos de agregación o aglomeración de fases. El exponente,  $(-[\eta]\Phi_m)$ , se suele sustituir por “n” para simplificar el modelo, siendo “n” un parámetro que depende de la forma de la partícula.

En suspensiones estabilizadas con aditivos o dispersantes (polielectrolitos y/o moléculas orgánicas), la fracción máxima se ve afectada por el incremento de volumen que sufren las partículas debido a la adsorción de los mismos en su superficie [133,141]. Puesto que en un aditivo el estado de ionización de las cadenas poliméricas y el carácter hidrófobo/hidrófilo de las mismas, determinan un volumen de exclusión de agua, un mismo polvo puede compactar de forma diferente según las condiciones de estabilización que se establecen para la suspensión. La suspensión óptima desde el punto de vista de estabilidad, es aquella que permita alcanzar un equilibrio entre la mayor fracción máxima de empaquetamiento y una reología adecuada.

**Estructura macroporosa mediante réplicas u exo-plantillas**

El proceso de fabricación llevado a cabo mediante el uso de preformas de poliuretano sobresale entre los métodos para la obtención de esponjas metálicas, tanto por vía líquida como por deposición metálica. De las vías de fabricación para la obtención de espumas metálicas, se destaca el nivel de evolución alcanzado por la vía pulvimetalúrgica para la fabricación de espumas. Esto se refleja en el importante número de estudios que se encuentran en la literatura acerca de los procesos de producción y respecto a la caracterización de sus propiedades y, también, en los desarrollos que de manera satisfactoria vienen siendo empleados en aplicaciones tecnológicas de sectores como el automotriz y el aeronáutico.

En la elaboración de estructuras macroporosas mediante réplicas u exo-plantillas, el proceso comienza por elaborar una suspensión y después infiltrarla en una plantilla. Tras el infiltrado, se seca la muestra, se elimina la

plantilla por debinding y finalmente se sinteriza para obtener la pieza consolidada. La plantilla seleccionada otorga las características de porosidad a la pieza final.

El procesamiento de materiales porosos por esta técnica permite obtener estructuras con porosidad abierta (interconectada) con porosidades entre 40% y 95%, y con un amplio rango de tamaño de poro (desde ~200  $\mu\text{m}$ , hasta 2-3 mm). Los poros obtenidos son abiertos e interconectados, lo que permite que cualquier fluido pase a través del poroso.

Las plantillas más empleadas son las esponjas de poliuretano que son flexibles y facilitan el infiltrado de la suspensión hacia su interior por estrujado. Para un impregnado óptimo y libre de excesos del material, las plantillas impregnadas se pueden hacer pasar a través de rodillos. En la etapa de impregnado, la suspensión tiene que ser lo suficientemente fluida para que recubra por completo toda la plantilla y suficientemente viscosa para evitar el goteo. Para ello se requiere que las suspensiones tengan un comportamiento pseudoplástico. Para obtener este comportamiento se suele recurrir al uso de aditivos tixotrópicos y espesantes como son las arcillas, sílice, metilcelulosa y carboximetilcelulosa [142–146].

Durante la etapa de debinding, es crucial que la velocidad de calentamiento sea suficientemente baja como para permitir que la descomposición de la plantilla sea gradual; así se evita la acumulación de presión dentro de la estructura porosa que puede llevar al colapso de la misma. Algunos autores han reportado que el uso de aglomerantes y plastificantes proporciona recubrimientos fuertes que previenen el agrietamiento durante el debinding [142,143,145,147].

Las propiedades mecánicas de este tipo de estructura porosa en ocasiones se ven afectadas por el agrietamiento que se puede generar en las distintas etapas del procesamiento. Para solventarlo, se han desarrollado varias estrategias como por ejemplo mejorar la humectación de la suspensión con aditivos [143,148], realizar una segunda impregnación para rellenar las grietas que se pueden formar durante la etapa de secado [142,144,149], introducir fibras [150,151] o compuestos reactivos [148] que mejoren la integridad del material.

1.5 MATERIALES POROSOS DE  $Ti_2AlC$  Y  $Ti_3SiC_2$

La mayoría de los estudios sobre las fases MAX se han enfocado en el procesamiento, estructura y propiedades de los materiales completamente densos. El interés en procesarlo en forma porosa ha empezado a crecer en los últimos años debido a que las características únicas de las fases MAX los convierte en materiales ideales para aplicaciones de altas prestaciones para las que se requieren componentes de alta eficiencia y baja densidad capaces de trabajar en condiciones extremas.

Algunos ejemplos de aplicaciones de fases MAX porosas son como sustratos para dispositivos catalíticos en automóviles, intercambiadores de calor, colectores volumétricos solares y estructuras resistentes a impacto. En este tipo de aplicaciones, el control en el procesamiento es clave para diseñar arquitecturas micro y macro porosas en el material y poder ajustar las propiedades para su desempeño.

***Vanguardia en el procesamiento de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  porosos***

Hasta la fecha, sólo hay algunos estudios que se enfocan en el  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  con estructura porosa empleando diferentes métodos de procesamiento tanto por vía seca como por vía húmeda. Mediante técnicas coloidales, se han conseguido procesar  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$  con hasta 80% vol. de porosidad, utilizando el método de replicado de plantilla polimérica [114,152]. Recientemente, se ha utilizado la técnica de gel-casting empleando agarosa como agente gelificante. Este estudio se ha realizado para el  $Ti_2AlC$  y se ha obtenido una estructura macroporosa con 93% vol. de porosidad [153].

Por la vía seca se han desarrollado diversos métodos de procesamiento. El procesamiento “pressureless sintering” se ha empleado para producir  $Ti_2AlC$  con porosidad de hasta 10% vol. [111].

La sinterización reactiva de polvos en horno de vacío se ha empleado para procesar  $Ti_3SiC_2$  poroso con porosidad que varía desde el 28% vol. hasta el 42% vol. [69,107]. Este método de procesamiento también se ha empleado para producir compuestos porosos de fase MAX de  $Ti_3SiC_2/TiC$ ,  $Ti_3AlC_2/TiC$  y  $Ti_4AlN_3/TiN$ , a partir distintas mezclas de polvo, con porosidades que varían desde 5% vol. hasta 35% vol. [108]. En otro estudio, el mismo grupo de investigación produjo un compuesto poroso con 70% de fase de  $Ti_3SiC_2$  y un 30% de fase de  $TiC$  también por sinterización reactiva. En dicho estudio se demostró que los materiales porosos tienen mayor resistencia específica que el material completamente denso [154]. En los últimos años, se ha utilizado el método del agente espaciador empleando como espaciadores sales (NaCl) [115,155] o carbohidratos cristalinos (sacarosa) [156,157] para elaborar materiales porosos de  $Ti_2AlC$  [115,116,156,157] y  $Ti_3SiC_2$  [155]. Dicho método

permite un procesamiento sencillo en el que se pueden introducir de manera controlada diferentes grados de porosidad y tamaño de poro.

***Propiedades a medida para aplicaciones específicas en materiales porosos de fases MAX***

El interés por el desarrollo de estructuras porosas de fases MAX no ha cesado de crecer en los últimos veinte años. Las investigaciones se enfocan en conseguir un buen control de la porosidad con el que ajustar las propiedades mecánicas, y diseñarlas a medida para aplicaciones específicas.

Las fases MAX despiertan interés en forma porosa para una gama de aplicaciones. Una de ellas es por ejemplo, utilizarla como preformas para materiales compuestos. Para ello se requiere un diseño óptimo de la estructura porosa, lo que requiere una estructura bien consolidada. Éstas preformas se infiltran con otro metal en líquido que solidifica y rellena todos los poros del material. Actualmente existen estudios acerca del  $Ti_2AlC$  poroso elaborado por el método del espaciador e infiltrado con Mg. El material compuesto resultante ha conseguido una capacidad de amortiguación mecánica excepcional [110,113,158,159].

Hasta la fecha no existen estudios de las propiedades eléctricas del  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  porosos. Aunque se estima que gracias a su buena conductividad eléctrica, junto con una estructura porosa con un número de poros alto y un área superficial efectiva elevada, los convierten en materiales potenciales para su uso como electrodos, baterías de almacenamiento, pilas de combustible, baterías de aire y células solares [160–162].

El  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  con estructura porosa encuentran aplicaciones en sustratos para dispositivos catalíticos, electrodos porosos, filtros, distribuidores de gas, etc.[163,164]. La buena combinación de resistencia a la corrosión, y a la oxidación junto con sus buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas, convierte al  $Ti_2AlC$  poroso en candidato para aplicaciones como colectores o captadores solares [19,58,83].

Las propiedades térmicas y mecánicas de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  se han podido modificar mediante la adición de porosidad. Se ha demostrado que los valores que arrojan ambas categorías de propiedades disminuyen con el aumento de la porosidad en su estructura [69,110,111,115]. En estudios previos, se ha comprobado que el aumento de la porosidad disminuye la tensión umbral necesaria para la formación de “kinking bands” y, en consecuencia, disminuye la resistencia y la rigidez del material [115]. Para  $Ti_3SiC_2$ , la variación de la porosidad desde 0% vol. hasta 55% vol. conduce a la disminución de la resistencia a la compresión máxima desde 1300 MPa hasta 60 MPa, respectivamente [110]; la misma tendencia se ha mostrado con el módulo de

Young que disminuye de 325 GPa a 26 GPa para las muestras con porosidad que van desde 0% vol. hasta 55% vol. [110]. Por otro lado, en  $Ti_2AlC$  se ha demostrado que la conductividad térmica disminuye con la porosidad, pasando de tener 24 W/mK para porosidades de 32% vol. a 13 W/mK cuando se aumenta la porosidad a 60% vol. [115].

En los materiales porosos, el control de la distribución de tamaño de poro desde la etapa de procesamiento es de crucial importancia para poder diseñar propiedades a medida en la muestra final. La densidad del material es el parámetro que más afecta las propiedades elásticas del material poroso [87,165], aunque también existe una estrecha relación entre la arquitectura de la estructura porosa y el módulo de Young [165]. Existen pocos estudios enfocados en el efecto de la porosidad sobre las propiedades elásticas del  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  a pesar de la importancia que tiene para las aplicaciones estructurales. Aunque se ha estudiado el módulo de Young de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  con estructura porosa, hasta la fecha se han conseguido para porosidades de hasta 40,5% vol. para el  $Ti_2AlC$  [159] y 55% vol. para  $Ti_3SiC_2$  [110].

El  $Ti_3SiC_2$  procesado en forma macroporosa, presenta una combinación de propiedades que le convierte en candidato potencial para ser empleados como sustratos de dispositivos catalíticos de alta eficiencia en vehículos. Los dispositivos catalizadores actuales tienen baja eficiencia para emisiones en frío (cuando el motor está frío y la temperatura del catalizador aún es baja) [166–169]. Las emisiones en frío tienen un alto impacto en enfermedades para el ser humano y en la temperatura global [166–169]. Se ha reportado que la eliminación de las emisiones en frío ayudaría a reducir la temperatura global [170]. Una estrategia eficiente para reducir y eliminar las emisiones en frío es mediante calentamiento eléctrico del catalizador en un tiempo muy corto [169]. Los materiales convencionales empleados tienen baja conductividad eléctrica; son típicamente cerámicos, como mullita, corderita, sílice, etc., que también tienen bajas propiedades mecánicas y baja resistencia al choque térmico y con aislamiento eléctrico [141,171].

El uso de un material conductor eléctrico como el  $Ti_3SiC_2$  como soporte catalítico agrega dos ventajas para ser aplicado como soporte de dispositivos catalíticos: (1) permite activar el catalizador por calentamiento eléctrico en muy poco tiempo y (2) permite la deposición de recubrimientos catalizadores de alta calidad en la superficie mediante deposición electroquímica [172]. Además, el  $Ti_3SiC_2$  también es superior en resistencia mecánica y presenta un buen comportamiento frente a la corrosión, necesario para esta aplicación. Este tipo de estructuras macroporosas se pueden conseguir por procesamiento coloidal.

1.6 REFERENCIAS

- [1] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman, The Mn+1 AX<sub>n</sub> phases: materials science and thin-film processing, *Thin Solid Films*. 518 (2010) 1851–1878.
- [2] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials-Ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight, *Am Sci*. 89 (2001) 334–343.
- [3] E. Reiffenstein, H. Nowotny, F. Benesovsky, Investigation of the structural and magnetic chemistry of complex carbides, *MONATSH CHEM*. 97 (1966) 1428–1436.
- [4] W. Jeitschko, H. Nowotny, Die Kristallstruktur von Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>—ein neuer Komplexcarbidge-Typ, *Monatshefte Für ChemieChemical Mon*. 98 (1967) 329–337.
- [5] H. Wolfsgruber, H. Nowotny, F. Benesovsky, Die Kristallstruktur von Ti<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub>, *Monatshefte Für ChemieChemical Mon*. 98 (1967) 2403–2405.
- [6] O. Beckmann, H. Boller, H. Nowotny, Neue H-Phasen, *Monatshefte Für ChemieChemical Mon*. 99 (1968) 1580–1583.
- [7] H. Boller, H. Nowotny, Die Kristallstruktur von V<sub>2</sub>PC und V<sub>5</sub>P<sub>3</sub>N, *Monatshefte Für ChemieChemical Mon*. 99 (1968) 672–675.
- [8] O. Beckmann, H. Boller, H. Nowotny, F. Benesovsky, Einige Komplexcarbide und-nitride in den Systemen Ti-{Zn, Cd, Hg}-{C, N} und Cr-Ga-N, *Monatshefte Für ChemieChemical Mon*. 100 (1969) 1465–1470.
- [9] H. Nowotny, S. Windisch, High temperature compounds, *Annu. Rev. Mater. Sci*. 3 (1973) 171–194.
- [10] J.C. Schuster, H. Nowotny, C. Vaccaro, The ternary systems: CrAlC, VAlC, and TiAlC and the behavior of H-phases (M<sub>2</sub>AlC), *J. Solid State Chem*. 32 (1980) 213–219.
- [11] V.H. Nowotny, Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn, *Prog. Solid State Chem*. 5 (1971) 27–70. doi:10.1016/0079-6786(71)90016-1.
- [12] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (H-phase), *Monatshefte Für Chem. Verwandte Teile Anderer Wiss*. 94 (1963) 672–676.
- [13] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (V-Ge-C, Nb-Ga-C, Ta-Ga-C, Ta-Ge-C, Cr-Ga-C und Cr-Ge-C), *Monatshefte Für ChemieChemical Mon*. 94 (1963) 844–850.

- [14] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Ti<sub>2</sub>AlN, eine stickstoffhaltige H-Phase, Monatshefte Für ChemieChemical Mon. 94 (1963) 1198–1200.
- [15] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Die H-Phasen: Ti<sub>2</sub>CdC, Ti<sub>2</sub>GaC, Ti<sub>2</sub>GaN, Ti<sub>2</sub>InN, Zr<sub>2</sub>InN und Nb<sub>2</sub>GaC, Monatshefte Für Chem. Verwandte Teile Anderer Wiss. 95 (1964) 178–179.
- [16] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Die H-Phasen Ti<sub>2</sub>TlC, Ti<sub>2</sub>PbC, Nb<sub>2</sub>InC, Nb<sub>2</sub>SnC und Ta<sub>2</sub>GaC, Monatshefte Für ChemieChemical Mon. 95 (1964) 431–435.
- [17] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, Die H-phasen Ti<sub>2</sub>InC, Zr<sub>2</sub>InC, Hf<sub>2</sub>InC und Ti<sub>2</sub>GeC, Monatshefte Für ChemieChemical Mon. 94 (1963) 1201–1205.
- [18] H. Boller, H. Nowotny, Röntgenographische Untersuchungen im System: Vanadin-Arsen-Kohlenstoff, Monatshefte Für ChemieChemical Mon. 97 (1966) 1053–1058.
- [19] M.W. Barsoum, The MN+1AX<sub>n</sub> phases: A new class of solids, Prog. Solid State Chem. 28 (2000) 201–281. doi:10.1016/S0079-6786(00)00006-6.
- [20] J.J. Nickl, K.K. Schweitzer, P. Luxenberg, Gasphasenabscheidung im system Ti-Si-C, J. Common Met. 26 (1972) 335–353.
- [21] J. Lis, R. Pampuch, J. Piekarczyk, L. Stobierski, New ceramics based on Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ceram. Int. 19 (1993) 219–222.
- [22] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 1953–1956. doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x.
- [23] X.H. Wang, Y.C. Zhou, Microstructure and properties of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> prepared by the solid–liquid reaction synthesis and simultaneous in-situ hot pressing process, Acta Mater. 50 (2002) 3143–3151.
- [24] X.H. Wang, Y.C. Zhou, Oxidation behavior of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> at 1000–1400 C in air, Corros. Sci. 45 (2003) 891–907.
- [25] X.H. Wang, Y.C. Zhou, High-Temperature Oxidation Behavior of Ti<sub>2</sub>AlC in Air, Oxid. Met. 59 (2003) 303–320. doi:10.1023/A:1023092027697.
- [26] X.H. Wang, Y.C. Zhou, Layered Machinable and Electrically Conductive Ti<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> Ceramics: a Review, J. Mater. Sci. Technol. 26 (2010) 385–416. doi:10.1016/S1005-0302(10)60064-3.
- [27] S. Basu, N. Obando, A. Gowdy, I. Karaman, M. Radovic, Long-Term Oxidation of Ti<sub>2</sub>AlC in Air and Water Vapor at 1000–1300°C Temperature Range [J. Electrochem. Soc., 159, C90 (2012)], J. Electrochem. Soc. 159 (2012) S9–S9.

- [28] J.W. Byeon, J. Liu, M. Hopkins, W. Fischer, N. Garimella, K.B. Park, M.P. Brady, M. Radovic, T. El-Raghy, Y.H. Sohn, Microstructure and residual stress of alumina scale formed on Ti<sub>2</sub>AlC at high temperature in air, *Oxid. Met.* 68 (2007) 97–111.
- [29] M.W. Barsoum, I. Salama, T. El-Raghy, J. Golczewski, H.J. Seifert, F. Aldinger, W.D. Porter, H. Wang, Thermal and Electrical Properties of Nb<sub>2</sub>AlC, (Ti, Nb) <sub>2</sub> AlC and Ti <sub>2</sub> AlC, *Metall. Mater. Trans. A.* 33 (2002) 2775–2779.
- [30] M.W. Barsoum, MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides, John Wiley & Sons, 2013.
- [31] Thomson Reuters, Web of Science, (2017). [www.webofknowledge.com](http://www.webofknowledge.com).
- [32] M.W. Barsoum, M. Radovic, Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases, in: D.R. Clarke, P. Fratzl (Eds.), *Annu. Rev. Mater. Res.* Vol 41, Annual Reviews, Palo Alto, 2011: pp. 195–227.
- [33] N.I. Medvedeva, D.L. Novikov, A.L. Ivanovsky, M.V. Kuznetsov, A.J. Freeman, Electronic properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-based solid solutions, *Phys. Rev. B.* 58 (1998) 16042.
- [34] B. Holm, R. Ahuja, B. Johansson, Ab initio calculations of the mechanical properties of Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 1450–1452.
- [35] G. Hug, M. Jaouen, M.W. Barsoum, X-ray absorption spectroscopy, EELS, and full-potential augmented plane wave study of the electronic structure of Ti <sub>2</sub> Al C, Ti <sub>2</sub> Al N, Nb <sub>2</sub> Al C, and (Ti<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>) <sub>2</sub> Al C, *Phys. Rev. B.* 71 (2005) 024105.
- [36] G. Hug, E. Fries, Full-potential electronic structure of Ti<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>2</sub>AlN, *Phys. Rev. B.* 65 (2002) 113104.
- [37] Y. Zhou, Z. Sun, Electronic structure and bonding properties of layered machinable Ti<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>2</sub>AlN ceramics, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 12570.
- [38] B. Holm, R. Ahuja, S. Li, B. Johansson, Theory of the ternary layered system Ti–Al–N, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 9874–9877.
- [39] Z. Sun, Y. Zhou, Electronic structure and structural properties of Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub> investigated by ab initio calculations, *J. Phys. Soc. Jpn.* 71 (2002) 1313–1317.
- [40] Z. Sun, R. Ahuja, S. Li, J.M. Schneider, Structure and bulk modulus of M <sub>2</sub> AlC (M= Ti, V, and Cr), *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 899–901.
- [41] O.D. Leaffer, S. Gupta, M.W. Barsoum, J.E. Spanier, On Raman scattering from selected M <sub>2</sub> AC compounds, *J. Mater. Res.* 22 (2007) 2651–2654.

- [42] J.E. Spanier, S. Gupta, M. Amer, M.W. Barsoum, Vibrational behavior of the  $M_{n+1}A_nX_n$  phases from first-order Raman scattering ( $M= Ti, V, Cr, A= Si, X= C, N$ ), *Phys. Rev. B.* 71 (2005) 012103.
- [43] J. Wang, Y. Zhou, Z. Lin, F. Meng, F. Li, Raman active phonon modes and heat capacities of  $Ti_2AlC$  and  $Cr_2AlC$  ceramics: first-principles and experimental investigations, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 101902. doi:10.1063/1.1873057.
- [44] M. Amer, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, I. Weiss, S. Leclair, D. Liptak, The Raman spectrum of  $Ti_3SiC_2$ , *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 5817–5819. doi:10.1063/1.368849.
- [45] electrical conductivity | physics, *Encycl. Br.* (n.d.). <https://www.britannica.com/science/electrical-conductivity> (accessed August 30, 2017).
- [46] S. Stanely, J.K. J.K., *Electrical and magnetic properties of metals*, American Society of Metalallurgy, 1963.
- [47] J.D. Hettinger, S.E. Lofland, P. Finkel, T. Meehan, J. Palma, K. Harrell, S. Gupta, A. Ganguly, T. El-Raghy, M.W. Barsoum, Electrical transport, thermal transport, and elastic properties of  $M_2AlC$  ( $M= Ti, Cr, Nb, \text{ and } V$ ), *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 115120.
- [48] T.H. Scabarozzi, S. Amini, P. Finkel, O.D. Leaffer, J.E. Spanier, M.W. Barsoum, M. Drulis, H. Drulis, W.M. Tambussi, J.D. Hettinger, others, Electrical, thermal, and elastic properties of the MAX-phase  $Ti_2SC$ , *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 033502.
- [49] M.K. Drulis, H. Drulis, S. Gupta, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, On the heat capacities of  $M_2AlC$  ( $M= Ti, V, Cr$ ) ternary carbides, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 093502.
- [50] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Phvics*, Saunders Coll. Phila. (1976).
- [51] N.F. Mott, H. Jones, *The theory of the properties of metals and alloys*, Courier Corporation, 1958.
- [52] P. Finkel, J.D. Hettinger, S.E. Lofland, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, Magnetotransport properties of the ternary carbide  $Ti_3SiC_2$ : hall effect, magnetoresistance, and magnetic susceptibility, *Phys. Rev. B.* 65 (2001) 035113.
- [53] T.H.P. Xi Z P, *Sintered Metal Porous Materials*, (2009).
- [54] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Ciencia e ingeniería de materiales*, Reverté, 2016.

- [55] [www.netzsch-thermal-analysis.com](http://www.netzsch-thermal-analysis.com) - NETZSCH Analyzing & Testing, (n.d.). <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/> (accessed October 25, 2017).
- [56] N.J. Lane, S.C. Vogel, M.W. Barsoum, High-temperature neutron diffraction and the temperature-dependent crystal structures of the MA X phases  $Ti_3SiC_2$  and  $Ti_3GeC_2$ , *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 174109.
- [57] A. Togo, L. Chaput, I. Tanaka, G. Hug, First-principles phonon calculations of thermal expansion in  $Ti_3SiC_2$ ,  $Ti_3AlC_2$ , and  $Ti_3GeC_2$ , *Phys. Rev. B.* 81 (2010) 174301.
- [58] M. Radovic, M.W. Barsoum, MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 92 (2013) 20–27.
- [59] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, W.D. Porter, H. Wang, J.C. Ho, S. Chakraborty, Thermal properties of  $Nb_2SnC$ , *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 6313–6316.
- [60] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, C.J. Rawn, W.D. Porter, H. Wang, E.A. Payzant, C.R. Hubbard, Thermal properties of  $Ti_3SiC_2$ , *J. Phys. Chem. Solids.* 60 (1999) 429–439.
- [61] C. Hu, L. He, J. Zhang, Y. Bao, J. Wang, M. Li, Y. Zhou, Microstructure and properties of bulk  $Ta_2AlC$  ceramic synthesized by an in situ reaction/hot pressing method, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1679–1685.
- [62] C. Hu, F. Li, L. He, M. Liu, J. Zhang, J. Wang, Y. Bao, J. Wang, Y. Zhou, In situ reaction synthesis, electrical and thermal, and mechanical properties of  $Nb_4AlC_3$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 2258–2263.
- [63] W. Tian, P. Wang, G. Zhang, Y. Kan, Y. Li, D. Yan, Synthesis and thermal and electrical properties of bulk  $Cr_2AlC$ , *Scr. Mater.* 54 (2006) 841–846.
- [64] M.W. Barsoum, C.J. Rawn, T. El-Raghy, A.T. Procopio, W.D. Porter, H. Wang, C.R. Hubbard, Thermal properties of  $Ti_4AlN_3$ , *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 8407–8414.
- [65] C. Hu, Z. Lin, L. He, Y. Bao, J. Wang, M. Li, Y. Zhou, Physical and Mechanical Properties of Bulk  $Ta_4AlC_3$  Ceramic Prepared by an In Situ Reaction Synthesis/Hot-Pressing Method, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 2542–2548.
- [66] L. Farber, I. Levin, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, T. Tzenov, High-resolution transmission electron microscopy of some  $Ti_{n+1}AX_n$  compounds ( $n= 1, 2$ ;  $A= Al$  or  $Si$ ;  $X= C$  or  $N$ ), *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 2540–2543.

- [67] M.W. Barsoum, T. Zhen, S.R. Kalidindi, M. Radovic, A. Murugaiah, Fully reversible, dislocation-based compressive deformation of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  to 1GPa, *Nat. Mater.* 2 (2003) 107–111. doi:10.1038/nmat814.
- [68] J.B. Hess, C.S. Barrett, Structure and nature of kink bands in zinc, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 185 (1949) 599–606.
- [69] Z.M. Sun, A. Murugaiah, T. Zhen, A. Zhou, M.W. Barsoum, Microstructure and mechanical properties of porous  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , *Acta Mater.* 53 (2005) 4359–4366. doi:10.1016/j.actamat.2005.05.034.
- [70] A.G. Zhou, S. Basu, G. Friedman, P. Finkel, O. Yeheskel, M.W. Barsoum, others, Hysteresis in kinking nonlinear elastic solids and the Preisach-Mayergoyz model, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 094105.
- [71] J. Ortín, Preisach modeling of hysteresis for a pseudoelastic Cu-Zn-Al single crystal, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 1454–1461.
- [72] I.D. Mayergoyz, *Mathematical models of hysteresis and their applications*, Academic Press, 2003. [https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=AYy6nQjdmIwC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Mayergoyz,+I.D.+\(1986\)+Mathematical+models+of+hysteresis.+Phys.+Rev.+Lett.,+56,+1518.&ots=cZPiVNSstk&sig=\\_XZDVKjTRO7r0-dsIoqrE4OoQwk](https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=AYy6nQjdmIwC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Mayergoyz,+I.D.+(1986)+Mathematical+models+of+hysteresis.+Phys.+Rev.+Lett.,+56,+1518.&ots=cZPiVNSstk&sig=_XZDVKjTRO7r0-dsIoqrE4OoQwk) (accessed October 2, 2017).
- [73] R.A. Guyer, K.R. McCall, G.N. Boitnott, L.B. Hilbert, T.J. Plona, Quantitative implementation of Preisach-Mayergoyz space to find static and dynamic elastic moduli in rock, *J. Geophys. Res. Solid Earth.* 102 (1997) 5281–5293.
- [74] R.A. Guyer, K.R. McCall, G.N. Boitnott, Hysteresis, Discrete Memory, and Nonlinear Wave Propagation in Rock: A New Paradigm, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 3491–3494. doi:10.1103/PhysRevLett.74.3491.
- [75] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, L.U. Ogbuji, Oxidation of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  in air, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2508–2516.
- [76] A. Bellucci, D. Gozzi, M. Nardone, A. Sodo, Rutile growth mechanism on TiC monocrystals by oxidation, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1217–1224.
- [77] A. Bellucci, F. Di Pascasio, D. Gozzi, S. Loreti, C. Minarini, Structural characterization of  $\text{TiO}_2$  films obtained by high temperature oxidation of TiC single crystals, *Thin Solid Films.* 405 (2002) 1–10.
- [78] M. Sundberg, G. Malmqvist, A. Magnusson, T. El-Raghy, Alumina forming high temperature silicides and carbides, *Ceram. Int.* 30 (2004) 1899–1904. doi:10.1016/j.ceramint.2003.12.046.

- [79] D.J. Tallman, B. Anasori, M.W. Barsoum, A critical review of the oxidation of Ti<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> and Cr<sub>2</sub>AlC in air, *Mater. Res. Lett.* 1 (2013) 115–125.
- [80] X.K. Qian, X.D. He, Y.B. Li, Y. Sun, H. Li, D.L. Xu, Cyclic oxidation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> at 1000–1300 C in air, *Corros. Sci.* 53 (2011) 290–295.
- [81] R. Radhakrishnan, J.J. Williams, M. Akinc, Synthesis and high-temperature stability of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, *J. Alloys Compd.* 285 (1999) 85–88. doi:10.1016/S0925-8388(99)00003-1.
- [82] T. El-Raghy, M.W. Barsoum, Diffusion kinetics of the carburization and silicidation of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 112–119.
- [83] Z.M. Sun, Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds, *Int. Mater. Rev.* 56 (2011) 143–166.
- [84] D.E. Hajas, M. To Baben, B. Hallstedt, R. Iskandar, J. Mayer, J.M. Schneider, Oxidation of Cr<sub>2</sub>AlC coatings in the temperature range of 1230 to 1410 C, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 591–598.
- [85] J. Banhart, Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 559–632.
- [86] M.F. Ashby, T. Evans, N.A. Fleck, J.W. Hutchinson, H.N.G. Wadley, L.J. Gibson, *Metal foams: a design guide*, Elsevier, 2000. [https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=CodaIBo6LjgC&oi=fnd&pg=PP1&dq=M.F.+Ashby+et+al.,+Metal+foams:+A+design+guide,+Butterworth-Heinemann,+Boston+2000+&ots=RzbNoMPWMk&sig=q\\_aVpll8BKQqjT6fOSQYcKBOXNs](https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=CodaIBo6LjgC&oi=fnd&pg=PP1&dq=M.F.+Ashby+et+al.,+Metal+foams:+A+design+guide,+Butterworth-Heinemann,+Boston+2000+&ots=RzbNoMPWMk&sig=q_aVpll8BKQqjT6fOSQYcKBOXNs) (accessed August 9, 2017).
- [87] L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular solids: structure and properties*, Cambridge university press, 1999. [https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=rzVIBAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR7&dq=cellular+solids+gibson&ots=gw5w4\\_oxyX&sig=tp6JoF2WLn3YyjepVJUFAdh2xtg](https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=rzVIBAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR7&dq=cellular+solids+gibson&ots=gw5w4_oxyX&sig=tp6JoF2WLn3YyjepVJUFAdh2xtg) (accessed August 7, 2017).
- [88] J. Banhart, *Metallic foams: challenges and opportunities*, Eurofoam. 2000 (2000) 13–20.
- [89] H.-P. Degischer, B. Kriszt, *Handbook of cellular metals*, Wiley-vch Weinheim, 2002.
- [90] F. Simancik, J. Jerz, J. Kovacik, P. Minar, Aluminium foam-a new light-weight structural material, *Met. Mater.* 35 (1997) 187–194.
- [91] J. Banhart, Manufacturing routes for metallic foams, *JOM J. Miner. Met. Mater. Soc.* 52 (2000) 22–27.

- [92] B. Sosnick, Process for making foamlike mass of metal, 2434775, 1948.
- [93] P. Fernández, L.J. Cruz, J. Coletto, Procesos de fabricación de metales celulares. Parte I: Procesos por vía líquida, *Rev. Metal.* 44 (2008) 540–555.
- [94] E.M.A. Maine, M.F. Ashby, Applying the investment methodology for materials (IMM) to aluminium foams, *Mater. Des.* 23 (2002) 307–319.
- [95] S.K. Hyun, K. Murakami, H. Nakajima, Cellular Metals and Metal Foaming Technology, ed. J. Banhart, MF Ashby and NA Fleck, MIT, Verlag, 2001.
- [96] A. Kennedy, Porous metals and metal foams made from powders, in: *Powder Metall., InTech*, 2012.
- [97] R. Goodall, A. Marmottant, L. Salvo, A. Mortensen, Spherical pore replicated microcellular aluminium: Processing and influence on properties, *Mater. Sci. Eng. A.* 465 (2007) 124–135.
- [98] B. Jiang, N.Q. Zhao, C.S. Shi, X.W. Du, J.J. Li, H.C. Man, A novel method for making open cell aluminum foams by powder sintering process, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3333–3336. doi:10.1016/j.matlet.2005.05.068.
- [99] B. Jiang, N.Q. Zhao, C.S. Shi, J.J. Li, Processing of open cell aluminum foams with tailored porous morphology, *Scr. Mater.* 53 (2005) 781–785.
- [100] J. Banhart, M. Ashby, N. Fleck, Metal foams and porous metal structures, in: *Conf. Met. Foams Porous Met. Struct.*, 1999: p. 16th.
- [101] M. Bram, C. Stiller, H.P. Buchkremer, D. Stöver, H. Baur, High-porosity titanium, stainless steel, and superalloy parts, *Adv. Eng. Mater.* 2 (2000) 196–199.
- [102] A. Laptev, M. Bram, H.P. Buchkremer, D. Stöver, Study of production route for titanium parts combining very high porosity and complex shape, *Powder Metall.* 47 (2004) 85–92.
- [103] H.I. Bakan, A novel water leaching and sintering process for manufacturing highly porous stainless steel, *Scr. Mater.* 55 (2006) 203–206.
- [104] J. Banhart, D.C. Dunand, *MetFoam 2007: Porous Metals and Metallic Foams: Proceedings of the Fifth International Conference on Porous Metals and Metallic Foams*, September 5-7, 2007, Montreal Canada, DEStech Publications, Inc, 2008.
- [105] Y.Y. Zhao, T. Fung, L.P. Zhang, F.L. Zhang, Lost carbonate sintering process for manufacturing metal foams, *Scr. Mater.* 52 (2005) 295–298.

- [106] P. Fernandez, L.J. Cruz, J. Coletto, Manufacturing processes of cellular metals (vol 44, pg 542, 2008), *Rev. Metal.* 45 (2009) 76–76.
- [107] É.P. Pechkovskii, S.A. Firstov, Structure and Mechanical Properties of Porous Titanosilicon Carbide  $Ti_3SiC_2$ , *Powder Metall. Met. Ceram.* 42 (2003) 424–432. doi:10.1023/B:PMMC.00000004164.63420.14.
- [108] S.A. Firstov, V.F. Gorban', I.I. Ivanova, E.P. Pechkovskii, Mechanical properties of porous  $Ti_3SiC_2/TiC$ ,  $Ti_3AlC_2/TiC$ , and  $Ti_4AlN_3/TiN$  nanolaminates at 20 to 1300°C, *Powder Metall. Met. Ceram.* 49 (2010) 414–423. doi:10.1007/s11106-010-9252-2.
- [109] S.A. Firstov, É. Pechkovskii, I.I. Ivanova, N.P. Brodnikovskii, A.N. Demidik, Effect of the composition and porosity of sintered titanium nanolaminates on their mechanical properties at high temperatures, *Strength Mater.* 38 (2006) 624–636.
- [110] M. Fraczkiewicz, A.G. Zhou, M.W. Barsoum, Mechanical damping in porous  $Ti_3SiC_2$ , *Acta Mater.* 54 (2006) 5261–5270. doi:10.1016/j.actamat.2006.06.052.
- [111] A.G. Zhou, M.W. Barsoum, S. Basu, S.R. Kalidindi, T. El-Raghy, Incipient and regular kink bands in fully dense and 10 vol.% porous  $Ti_2AlC$ , *Acta Mater.* 54 (2006) 1631–1639. doi:10.1016/j.actamat.2005.11.035.
- [112] S. Amini, C. Ni, M.W. Barsoum, Processing, microstructural characterization and mechanical properties of a  $Ti_2AlC$ /nanocrystalline Mg-matrix composite, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 414–420. doi:10.1016/j.compscitech.2008.11.007.
- [113] S. Amini, M.W. Barsoum, On the effect of texture on the mechanical and damping properties of nanocrystalline Mg-matrix composites reinforced with MAX phases, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 3707–3718. doi:10.1016/j.msea.2010.01.073.
- [114] Z. Sun, Y. Liang, M. Li, Y. Zhou, Preparation of Reticulated MAX-Phase Support with Morphology-Controllable Nanostructured Ceria Coating for Gas Exhaust Catalyst Devices, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2591–2597. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03776.x.
- [115] L. Hu, R. Benitez, S. Basu, I. Karaman, M. Radovic, Processing and characterization of porous  $Ti_2AlC$  with controlled porosity and pore size, *Acta Mater.* 60 (2012) 6266–6277. doi:10.1016/j.actamat.2012.07.052.
- [116] L. Hu, I. Karaman, M. Radovic, Simple, inexpensive synthesis of damage-tolerant MAX phase foams, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 92 (2013) 31–32.
- [117] Y.Y. Zhao, D.X. Sun, A novel sintering-dissolution process for manufacturing Al foams, *Scr. Mater.* 44 (2001) 105–110.

- [118] N. Michailidis, F. Stergioudi, Establishment of process parameters for producing Al-foam by dissolution and powder sintering method, *Mater. Des.* 32 (2011) 1559–1564. doi:10.1016/j.matdes.2010.09.029.
- [119] N. Michailidis, F. Stergioudi, D.N. Tsipas, Manufacturing of Open-Cell Metal Foams Using a Novel Leachable Pattern, *Adv. Eng. Mater.* 13 (2011) 29–32.
- [120] F. Stergioudi, G. Karelis, E. Paulidou, N. Michailidis, Production and structural characterization of tailored made open-cell alumina–vanadia foams, *Ceram. Int.* 39 (2013) 8065–8072.
- [121] N. Michailidis, F. Stergioudi, A. Tsouknidas, Deformation and energy absorption properties of powder-metallurgy produced Al foams, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 7222–7227.
- [122] S. Asavavisithchai, E. Nisaratanaporn, Fabrication of open-cell silver foams using disaccharide as space holders, *Chiang Mai J. Sci.* 37 (2010) 222–230.
- [123] G. Adamek, D. Andrzejewski, J. Jakubowicz, Sugar Crystals as a Space Holder Material for Ti Void Metal Composites, *J. Biomater. Tissue Eng.* 4 (2014) 300–307. doi:10.1166/jbt.2014.1174.
- [124] J. Jakubowicz, G. Adamek, M. Dewidar, Titanium foam made with saccharose as a space holder, *J. Porous Mater.* 20 (2013) 1137–1141. doi:10.1007/s10934-013-9696-0.
- [125] J.B. Mao, F.L. Zhang, G.C. Liao, Y.M. Zhou, H.P. Huang, C.Y. Wang, S.H. Wu, Effect of granulated sugar as pore former on the microstructure and mechanical properties of the vitrified bond cubic boron nitride grinding wheels, *Mater. Des.* 60 (2014) 328–333.
- [126] F.F. Lange, Powder processing science and technology for increased reliability, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 3–15.
- [127] J.S. Moya, S. Lopez-Esteban, C. Pecharroman, The challenge of ceramic/metal microcomposites and nanocomposites, *Prog. Mater. Sci.* 52 (2007) 1017–1090.
- [128] R. Moreno, Reología de suspensiones cerámicas, *Cons. Super. Investig. Científicas Madr. Espanha.* (2005).
- [129] B.V. Derjaguin, L. Landau, Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes, *Acta Physicochim URSS.* 14 (1941) 633–662.
- [130] E.J.W. Verweij, J.T.G. Overbeek, *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, 1948, Elsevier, Amsterdam, n.d.

- [131] Malvern, (2017). [www.malvern.com](http://www.malvern.com).
- [132] J.A. Escribano Quintana, Diseño de microestructuras complejas metal-cerámica en base hierro por procesamiento coloidal en agua, (2014).
- [133] J.A. Lewis, Colloidal processing of ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2341–2359.
- [134] W.M. Sigmund, N.S. Bell, L. Bergström, Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 1557–1574.
- [135] S.M. Louie, R.D. Tilton, G.V. Lowry, Critical review: impacts of macromolecular coatings on critical physicochemical processes controlling environmental fate of nanomaterials, *Environ. Sci. Nano.* 3 (2016) 283–310.
- [136] R. García das Neves, Procesamiento por polvos de TI mediante asociación de técnicas coloidales y pulvimetalúrgicas, (2014).
- [137] P.I. ENERGY, Physical Stability of Disperse Systems, (2009).
- [138] Particle Size Analysis, Zeta Potential Measurement, Rheology, SEC/GPC, (n.d.). <https://www.malvern.com/en> (accessed October 22, 2017).
- [139] H.A. Barnes, A handbook of elementary rheology, (2000).
- [140] Intuitive definition for Newtonian fluid? - Physics Stack Exchange, (n.d.). <https://physics.stackexchange.com/questions/293349/intuitive-definition-for-newtonian-fluid> (accessed December 18, 2017).
- [141] A.R. Studart, E. Amstad, L.J. Gauckler, Colloidal stabilization of nanoparticles in concentrated suspensions, *Langmuir.* 23 (2007) 1081–1090.
- [142] X. Zhu, D. Jiang, S. Tan, Z. Zhang, Improvement in the strut thickness of reticulated porous ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 1654–1656.
- [143] J. Saggio-Woyansky, C.E. Scott, W.P. Minnear, Processing of porous ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71 (1992) 1674–1682.
- [144] F.F. Lange, K.T. Miller, Open-cell, low-density ceramics fabricated from reticulated polymer substrates, *Adv. Ceram. Mater.* 2 (1987).
- [145] L. Montanaro, Y. Jorand, G. Fantozzi, A. Negro, Ceramic foams by powder processing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1339–1350.
- [146] J.-M. Tulliani, L. Montanaro, T.J. Bell, M.V. Swain, Semiclosed-Cell Mullite Foams: Preparation and Macro-and Micromechanical Characterization, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 961–968.

- [147] H.R. Ramay, M. Zhang, Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the gel-casting and polymer sponge methods, *Biomaterials*. 24 (2003) 3293–3302.
- [148] J. Luyten, I. Thijs, W. Vandermeulen, S. Mullens, B. Wallaey, R. Mortelmans, Strong ceramic foams from polyurethane templates, *Adv. Appl. Ceram.* 104 (2005) 4–8.
- [149] X. Pu, X. Liu, F. Qiu, L. Huang, Novel method to optimize the structure of reticulated porous ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1392–1394.
- [150] M. Wu, G.L. Messing, SiC-Whisker-Reinforced Cellular SiO<sub>2</sub> Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 3497–3499.
- [151] A.E.M. Paiva, P. Sepulveda, V.C. Pandolfelli, Processing and thermomechanical evaluation of fibre-reinforced alumina filters, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 2641–2649.
- [152] C.R. Bowen, T. Thomas, Macro-porous Ti<sub>2</sub>AlC MAX-phase ceramics by the foam replication method, *Ceram. Int.* 41 (2015) 12178–12185. doi:10.1016/j.ceramint.2015.06.038.
- [153] M. Potoczek, E. Guzi de Moraes, P. Colombo, Ti<sub>2</sub>AlC foams produced by gel-casting, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 2445–2452. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.015.
- [154] S.A. Firstov, E.P. Pechkovsky, I.I. Ivanova, N.P. Brodnikovsky, V.F. Gorban, A.N. Demidik, High-Temperature Mechanical Properties of Powder Metallurgy: Porous Lightweight Titanium Nanolaminates, *High Temp. Mater. Process.* 25 (2011) 47–58. doi:10.1515/HTMP.2006.25.1-2.47.
- [155] C.L. Zhou, T.W.L. Ngai, L. Lu, Y.Y. Li, Fabrication and characterization of pure porous Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> with controlled porosity and pore features, *Mater. Lett.* 131 (2014) 280–283. doi:10.1016/j.matlet.2014.05.198.
- [156] B. Velasco, E. Gordo, S.A. Tsipas, MAX phase Ti<sub>2</sub>AlC foams using a leachable space-holder material, *J. Alloys Compd.* 646 (2015) 1036–1042. doi:10.1016/j.jallcom.2015.05.235.
- [157] B. Velasco, S.A. Tsipas, B. Ferrari, E. Gordo, MAX phase foams produced via powder metallurgy process using water soluble space holder, *Powder Metall.* 58 (2015) 95–99.
- [158] A. Kontsos, T. Loutas, V. Kostopoulos, K. Hazeli, B. Anasori, M.W. Barsoum, Nanocrystalline Mg–MAX composites: Mechanical behavior characterization via acoustic emission monitoring, *Acta Mater.* 59 (2011) 5716–5727. doi:10.1016/j.actamat.2011.05.048.

- [159] L. Hu, M. O'Neil, V. Erturun, R. Benitez, G. Proust, I. Karaman, M. Radovic, High-Performance Metal/Carbide Composites with Far-From-Equilibrium Compositions and Controlled Microstructures, *Sci. Rep.* 6 (2016) 35523. doi:10.1038/srep35523.
- [160] P.S. Liu, K.M. Liang, Review Functional materials of porous metals made by P/M, electroplating and some other techniques, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 5059–5072.
- [161] P.-S. Liu, Introduction to porous materials, Beijing Tsinghua Univ. Express. (2004).
- [162] P.S. Liu, K.M. Liang, S.R. Gu, Q. Yu, C. Fu, T.F. Li, M.S. Li, Substrate materials of porous metal electrode, *Chin. J. Rare Met.* 24 (2000) 440–444.
- [163] Ren XT, The preparation technology of clay ceramics, Foshan Ceramics, 2000.
- [164] Ren XT, Investigation of the preparation technology of foam ceramics, Materials Science and Engineering, 2001.
- [165] B. Kriszt, H.P. Degischer, Handbook of cellular metals: Production, processing, applications, Wein. Wiley-VCH. (2002) 2002.
- [166] H.S. Gandhi, G.W. Graham, R.W. McCabe, Automotive exhaust catalysis, *J. Catal.* 216 (2003) 433–442. doi:10.1016/S0021-9517(02)00067-2.
- [167] R.M. Heck, R.J. Farrauto, Automobile exhaust catalysts, *Appl. Catal. Gen.* 221 (2001) 443–457. doi:10.1016/S0926-860X(01)00818-3.
- [168] D.S. Lafyatis, G.P. Ansell, S.C. Bennett, J.C. Frost, P.J. Millington, R.R. Rajaram, A.P. Walker, T.H. Ballinger, Ambient temperature light-off for automobile emission control, *Appl. Catal. B Environ.* 18 (1998) 123–135. doi:10.1016/S0926-3373(98)00032-0.
- [169] J. Kašpar, P. Fornasiero, N. Hickey, Automotive catalytic converters: current status and some perspectives, *Catal. Today.* 77 (2003) 419–449. doi:10.1016/S0920-5861(02)00384-X.
- [170] D. Shindell, N. Borgford-Parnell, M. Brauer, A. Haines, J.C.I. Kuylenstierna, S.A. Leonard, V. Ramanathan, A. Ravishankara, M. Amann, L. Srivastava, A climate policy pathway for near- and long-term benefits, *Science.* 356 (2017) 493–494. doi:10.1126/science.aak9521.
- [171] D.J. Green, R. Colombo, Cellular ceramics: Intriguing structures, novel properties, and innovative applications, *Mrs Bull.* 28 (2003) 296–300. doi:10.1557/mrs2003.84.

- [172] Z. Sun, M. Li, L. Hu, X. Lu, Y. Zhou, Surface Chemistry, Dispersion Behavior, and Slip Casting of  $Ti_3AlC_2$  Suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1695–1702. doi:10.1111/j.1551-2916.2009.03136.x.



# *Capítulo 2 – Motivación y Objetivos*



## 2.1 MOTIVACIÓN

El constante aumento de nuevos requerimientos tecnológicos dirige el mercado a aumentar el número de aplicaciones de materiales porosos. Algunos ejemplos están relacionados con el desarrollo de energías renovables, donde se requieren materiales porosos para emplearlos como colectores de energía solar, o con la búsqueda de la reducción e incluso la eliminación del impacto medioambiental de vehículos para lo que se requieren soportes para dispositivos catalíticos con una estructura porosa de celda abierta, etc.

Fruto de esta necesidad, ha crecido el número de investigaciones enfocadas a la mejora de los métodos de procesamiento de estructuras porosas y la reproducibilidad de sus propiedades. La mayoría de métodos de procesamientos carecen de un modelo predictor del efecto de los parámetros en la arquitectura de la porosidad y su conexión con las propiedades finales.

Una estructura porosa de alta calidad requiere robustez, y en ocasiones esta característica está vinculada a la homogeneidad estructural y morfológica. En aplicaciones estructurales, la presencia de paredes de celda corrugadas, rotas u otros defectos resulta crítica y debe evitarse para obtener una respuesta óptima en la estructura. En el caso de aplicaciones funcionales, la distribución interna de la porosidad y el tamaño de los canales entre los poros inciden fuertemente en la eficiencia de la aplicación.

Dentro del área de ciencia e ingeniería de materiales se llevan a cabo investigaciones que buscan la mejora de los materiales para optimizar sus propiedades. Este planteamiento supone trabajar dentro de los propios márgenes del material, pero hay necesidades que los materiales existentes no son capaces de cubrir. De ahí nace la idea de crear nuevos materiales con otras propiedades que aporten soluciones a cuestiones de la ingeniería aún sin resolver.

Las investigaciones han llevado a la línea de sintetizar una clase de materiales ternarios denominados fases MAX, que reúnen propiedades características de metálicos y de cerámicos. El impacto tecnológico de este nuevo material estriba en su combinación única de propiedades: alta rigidez, buenas propiedades mecánicas a altas temperatura, elevada resistencia a corrosión y oxidación, baja densidad, alta tolerancia al daño, buenas conductividades eléctrica y térmica, etc. Las fases MAX son materiales muy competitivos que se abren a un amplio campo de aplicaciones. La investigación de este material único está en desarrollo y las líneas de trabajo futuro van dirigidas a desarrollar aplicaciones comerciales. Se espera que su entrada en el mercado cree un mayor estímulo para su investigación y desarrollo.

El procesamiento de las fases MAX en estructuras porosas abre una gama de aplicaciones para altas prestaciones; ofrecen una combinación única de propiedades físicas y mecánicas que no se pueden obtener con metales ni cerámicos porosos. Las fases MAX procesadas en forma porosa aumentan la resistencia específica y su resistencia a rotura; pueden utilizarse en tanto en aplicaciones estructurales como funcionales (control de vibración, absorción acústica, absorción de energía, filtros, etc.). La motivación de esta tesis es el desarrollo del procesamiento y la caracterización de fases MAX porosas para aplicaciones de altas prestaciones tanto funcionales como estructurales.

## 2.2 OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis doctoral es controlar los parámetros de procesamiento de las fases MAX:  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  en forma porosa, mediante la modulación de la estructura de poros, para obtener propiedades y características finales que permitan su utilización en una amplia gama de aplicaciones de altas prestaciones.

Para alcanzar este objetivo se establecen los siguientes objetivos parciales:

- Procesamiento y optimización de materiales porosos por métodos sencillos y económicos que ofrezcan buenas propiedades finales y un control eficiente de la estructura porosa. Para ello se han elegido dos vías de procesamiento: (i) método del espaciador y (ii) técnicas coloidales.
- Caracterización exhaustiva del material poroso a través del análisis de las fracciones sólida y porosa del material y su conexión con los parámetros del procesamiento. Para ello se estudia el efecto de la sinterización en la estabilidad de las fases y la consolidación del material. El estudio se completa con la caracterización exhaustiva de la porosidad que permite conocer los parámetros críticos que dirigen las propiedades: porosidad abierta y cerrada, distribución del tamaño de la porosidad, homogeneidad de la distribución de la porosidad, morfología y espesor de las paredes de las celdas.
- Caracterización de las propiedades del material para conocer el alcance de los materiales porosos de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ . Se establece la conexión entre las propiedades obtenidas y las características de la arquitectura porosa definidas previamente. Este estudio permite establecer un nuevo marco de referencia para aplicaciones específicas y diseñarlas desde la etapa de procesamiento.



# *Capítulo 3 -*

*Materiales, técnicas experimentales y  
metodología*



<b>3.1 MATERIALES Y CARACTERIZACIÓN: POLVOS DE PARTIDA <math>Ti_2AlC</math> Y <math>Ti_3SiC_2</math> Y DEL ESPACIADOR</b> .....	91
3.1.1 Polvos de partida .....	91
3.1.2 Análisis del tamaño de partícula.....	91
3.1.3 Análisis químico.....	91
3.1.4 Medida de la densidad .....	92
3.1.5 Análisis térmico.....	92
3.1.6 Superficie específica.....	93
<b>3.2 PROCESAMIENTO DEL MATERIAL POROSO</b> .....	94
3.2.1 Vía seca.....	94
3.2.2 Vía húmeda.....	100
<b>3.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL POROSO</b> .....	110
3.3.1 Difracción de rayos X (DRX) .....	110
3.3.2 Porosidad.....	110
3.3.3 Caracterización morfológica y microestructural .....	113
3.3.4 Análisis de imagen y tomografía .....	113
3.3.5 Superficie expuesta.....	120
3.3.6 Conductividad térmica .....	121
3.3.7 Conductividad eléctrica .....	122
3.3.8 Oxidación.....	125
3.3.9 Propiedades elásticas.....	126
3.3.10 Propiedades mecánicas.....	128
3.3.11 Permeabilidad .....	129
3.3.12 Análisis dilatométrico .....	130
<b>3.4 REFERENCIAS</b> .....	132



### 3.1 MATERIALES Y CARACTERIZACIÓN: POLVOS DE PARTIDA $Ti_2AlC$ Y $Ti_3SiC_2$ Y DEL ESPACIADOR

#### **3.1.1 Polvos de partida**

En este estudio se han utilizado dos polvos comerciales:  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  suministrados por Kanthal, marca de la empresa sueca Sandvik. Los polvos están registrados con los nombres: Maxthal 211<sup>®</sup> y Maxthal 312<sup>®</sup> y corresponden a las fases MAX:  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  respectivamente.

#### **3.1.2 Análisis del tamaño de partícula**

El análisis del tamaño de partícula se utilizó para medir la distribución del tamaño de las partículas de los polvos de partida y del espaciador.

El equipo utilizado fue un analizador modelo Mastersizer 2000 de Malvern Instrument. Se emplearon dos métodos de análisis: húmedo y seco. En húmedo se analizaron los polvos de partida; para su medición se utilizó la unidad de dispersión Hydro 2000, según la norma ISO 13320:2009 [1]. En seco se analizó el espaciador; para su medición se utilizó la unidad de medida Sirocco 2000, según especifica el fabricante del equipo.

El Mastersizer 2000 mide el tamaño de partícula mediante el método de difracción láser, que utiliza el principio físico de dispersión de ondas electromagnéticas aplicando la teoría de Mie [2]. Las partículas dispersan la luz en todas las direcciones con un patrón de intensidad dependiente del tamaño de la partícula.

Las partículas analizadas no tienen forma esférica, por esto se recurre al concepto de “diámetro equivalente” que es el diámetro con el que una partícula esférica dispersa el haz. El software del equipo transforma los valores de los ángulos de dispersión de todas las partículas en la proporción del volumen total de un número discreto de partículas con un mismo tamaño. Esto aplicado al total de las partículas genera la distribución volumétrica del tamaño de partículas que tiene la muestra de polvo analizada.

#### **3.1.3 Análisis químico**

El análisis químico se empleó para detectar y cuantificar la presencia de oxígeno y carbono. Esta técnica se utilizó en el polvo de partida, en el material procesado por vía seca y por vía húmeda, y en la plantilla de poliuretano empleada en la vía húmeda. Los análisis realizados fueron:

- **Análisis de oxígeno.** Se realizó con el equipo LECO-TC500. Para hacer el análisis, la muestra se envolvió con papel de estaño y se puso en un crisol de grafito. Durante el experimento, el equipo funde la muestra en atmósfera de helio. El oxígeno presente en ésta sale en estado gaseoso y se combina en forma

de CO gaseoso. El oxígeno se detecta y cuantifica por el detector de infrarrojos del equipo.

- **Análisis de carbono.** Se realizó con el equipo LECO-CS200. Para hacer el análisis, la muestra se introdujo en un crisol cerámico al que se le añadieron dos aceleradores de combustión, Lecocel II y Iron Chip. Durante el experimento, el equipo funde la muestra en atmósfera de oxígeno y ésta desprende CO y CO<sub>2</sub> gaseosos. El C se detecta y cuantifica por el detector de infrarrojos del equipo.

Para cada análisis se realizaron tres medidas y se promediaron.

### **3.1.4 Medida de la densidad**

La densidad de los polvos de partida y del espaciador se midió para conocer su densidad teórica.

El equipo empleado fue un picnómetro de helio Accupyc 1330 de Micromeritics. La medida se basa en el principio de desplazamiento de fluido de Arquímedes y en la ley de Boyle para determinar el volumen y la densidad del material [3]. El valor de las densidades de los polvos de partida medida con éste método se han denominado densidad teórica ( $\rho_{\text{teórica}}$ ).

### **3.1.5 Análisis térmico**

El análisis térmico se realiza para conocer el efecto de los polvos de partida frente a la temperatura cuantificando las variaciones de la masa y del flujo de calor.

El equipo empleado para el análisis térmico fue un SETSYS Evolution de la empresa Bonsai Advanced Technologies. Este equipo permite realizar simultáneamente dos análisis térmicos: termo gravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (DTA “Differential Thermal Analysis”).

El ensayo consta de un material de referencia inerte frente al cual se registran los cambios con respecto a la muestra. En la técnica DTA se miden los cambios de temperatura en la muestra. En la técnica TG se mide la variación de masa en la muestra.

Los ensayos se realizaron con el material en polvo bajo atmósfera protectora de Argón hasta temperaturas de 1500 °C con rampas de calentamiento y de enfriamiento de 20 °C/min.

El equipo SETSYS Evolution se utilizó también para analizar las plantillas utilizadas para el procesamiento de espumas por vía húmeda con rampa de calentamiento a 5°C/min, debido a que el equipo no trabaja a rampas inferiores.

### 3.1.6 Superficie específica

La superficie específica (área de la superficie de una partícula por gramo) de los polvos de partida se midió con un equipo de análisis superficial de Micromeritics Gemini VII.

El experimento se realizó saturando las muestras con nitrógeno líquido. El fundamento de esta técnica consiste en el estudio de la interfase sólido-gas. El gas queda retenido en la superficie del sólido mediante procesos de adsorción y permite calcular el área superficial de las partículas estudiadas. La superficie específica se determina por el método BET (Brunauer, Emmett, Teller) según la Ecuación 3.1 [4]:

$$S_E = \frac{V_m S_0}{W} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

donde:

$V_m$  es el volumen de la monocapa de gas adsorbido

$S_0$  es la superficie ocupada por un mililitro del adsórbalo

$W$  es el peso de la muestra.

### 3.2 PROCESAMIENTO DEL MATERIAL POROSO

El procesamiento de los polvos de partida se realizó por dos vías, que se distinguen entre sí por el empleo o no de un medio acuoso. Dichas vías de procesamiento se denominaron: vía seca y vía húmeda.

#### 3.2.1 Vía seca

La vía seca se desarrolla consolidando el material en verde por compactación. Los métodos empleados para la compactación fueron: uniaxial e isostático, ambos en frío. Las etapas del procesamiento por la vía seca se muestran en la Figura 3.1.

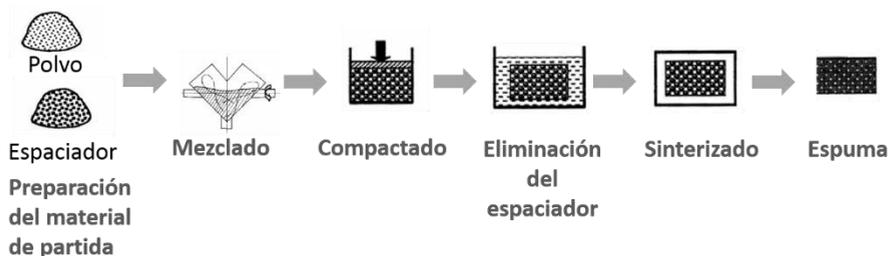


Figura 3. 1 Esquema de las etapas de procesamiento del material por la vía seca.

Los detalles de cada etapa se explican en los siguientes apartados.

##### 3.2.1.1 Preparación del material de partida

Antes de ser consolidados por compactación, los polvos se prepararon siguiendo el esquema que se muestra en la Figura 3. 2:

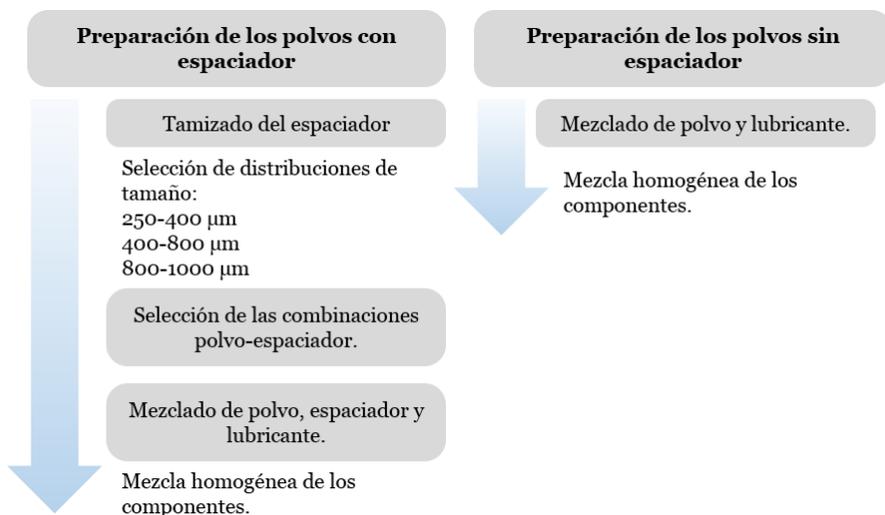


Figura 3. 2 Esquema general del proceso de preparación de los polvos; a la izquierda con espaciador y la derecha sin espaciador

Las técnicas que se incluyen en esta etapa son: tamizado y mezclado. Los pasos para la preparación de los polvos dependen de si se emplea o no agente espaciador:

### **A. Preparación de los polvos con espaciador**

#### **- Tamizado del espaciador**

Se empleó para separar los tamaños del espaciador en tres distribuciones de tamaño distintas. Se utilizó fue un sistema automático de tamices con cuatro tamaños distintos: 250, 400, 800 y 1000  $\mu\text{m}$ .

El espaciador elegido fue azúcar blanca de Azucarera (AB Sugar Company). Se tamizó y como resultado se obtuvieron tres distribuciones de tamaño: 250-400  $\mu\text{m}$ , 400-800  $\mu\text{m}$  y 800-1000  $\mu\text{m}$ .

Después, se prepararon las mezclas del polvo, lubricante y espaciador. Con el fin de estudiar el efecto que tiene la cantidad y tamaño de la porosidad se decidió introducir estos parámetros ajustando el ratio polvo-espaciador y distribución de tamaño para cada ratio.

El ratio polvo-espaciador: se utilizó para introducir el parámetro de porcentaje en volumen (%vol.) de porosidad. Para cada polvo ( $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ), se seleccionaron varios ratios de polvo-espaciador expresados según el porcentaje en volumen de espaciador añadido a la mezcla. Las cantidades empleadas fueron: 20% vol., 40% vol., 60% vol. y 80% vol.

Las distribuciones de tamaño del espaciador se utilizaron para introducir el parámetro del tamaño de porosidad. Cada ratio polvo-espaciador, se procesó con una distribución de tamaño de espaciador distinta: 250-400  $\mu\text{m}$ , 400-800  $\mu\text{m}$ , 800-1000  $\mu\text{m}$ .

La masa de cada componente se midió con una balanza precisa Sartorius con precisión 0,0001 g. Los cálculos para obtener la cantidad estimada de volumen en masa para generar una mezcla se reflejan en la Ecuación 3.2 y la Ecuación 3.3:

$$\text{masa polvo} = \frac{\text{Vol}_{\text{polvo}} \cdot \rho_{\text{polvo}}}{(\text{Vol}_{\text{espaciador}} \cdot \rho_{\text{espaciador}} + \text{Vol}_{\text{polvo}} \cdot \rho_{\text{polvo}})} \cdot 7$$

Ecuación 3.2

$$\text{masa espaciador} = \frac{\text{Vol}_{\text{espaciador}} \cdot \rho_{\text{espaciador}}}{(\text{Vol}_{\text{espaciador}} \cdot \rho_{\text{espaciador}} + \text{Vol}_{\text{polvo}} \cdot \rho_{\text{polvo}})} \cdot 7$$

Ecuación 3.3

Una vez pesado cada componente de la mezcla, se introdujo en un bote de plástico con tapa y se procedió al mezclado.

### **- Mezclado**

Esta técnica se utilizó para conseguir una distribución homogénea de los elementos de partida. El equipo que se utilizó fue una túbula que gira en tres ejes, lo que facilita la distribución homogénea de los componentes en la mezcla. El tiempo de mezclado de espaciador, polvo y lubricante fue de una hora. El tiempo se estima como suficiente para obtener una mezcla homogénea, y no excesivo para evitar que las partículas de polvo creen uniones y evitar posibles consecuencias no deseadas.

### **B. Preparación de los polvos sin espaciador**

Consta de una etapa: mezclado. Se realizó de la misma forma que para el caso con espaciador a excepción del tiempo de mezcla que en este caso fue de media hora.

#### ***3.2.1.2 Compactación uniaxial en frío***

La compactación uniaxial en frío se utilizó para consolidar el material y obtener la pieza en verde.

El equipo empleado para compactación uniaxial en frío fue una prensa hidráulica uniaxial con matriz cilíndrica de 16 mm de diámetro, lubricada con estearato de zinc.

Para reducir la fricción entre las partículas y aumentar la densidad en verde, a los polvos de partida se le añadió lubricante. El lubricante empleado fue cera acrowax:  $C_{38}H_{76}N_2O_2$  de la empresa Lonza y se utilizó un 2 % en peso de cera.

Cada mezcla se consolidó entre 300 MPa y 800 MPa; posteriormente se estudió su densidad en verde, como se muestra en el apartado 3.3.2, para estimar la presión óptima de compactación.

#### ***3.2.1.3 Compactación isostática en frío***

La compactación isostática en frío se utilizó para optimizar la etapa de compactación del material y obtener mayor densidad en verde.

El equipo empleado fue una prensa de EPSI (Engineered Pressure Systems International N.V.), una empresa belga.

Para consolidar las muestras se seccionó un molde de silicona Silastic 3481 de Feroxa. Este material ofrece flexibilidad y resistencia suficientes como para resistir el proceso de compactación isostática a altas presiones. Cada mezcla se introdujo en un molde de silicona, se tapó con tapón del mismo material que se selló con silicona al molde, para evitar que se saliese durante el proceso de compactación. Se dejó secar 24h antes de ser utilizado. La silicona utilizada para el sellado fue una silicona convencional de la marca Quilosa.

La compactación realizó a la máxima que ofrece el equipo: 4000 bar, equivalente a 400 MPa, durante 10 minutos.

### 3.2.1.4 Eliminación del agente espaciador

El proceso de eliminación del agente espaciador se realizó sobre las probetas en verde, cuando las probetas estaban compactadas y aún no habían sido sinterizadas. El método para eliminar el espaciador de las probetas fue disolución en agua destilada, que se preparó en el laboratorio. La eliminación del espaciador se controló midiendo el peso de la probeta antes y después de la disolución y se cuantificó calculando la masa relativa perdida según la Ecuación 3.4:

$$\% \text{ masa relativa perdida} = \frac{\text{masa después de la disolución}}{\text{masa teórica del azúcar en la probeta}} \cdot 100$$

Ecuación 3.4

Según la ecuación, si la masa relativa perdida alcanza el 100% indica que todo el espaciador se elimina; si el valor es inferior al 100% indica que una cantidad de espaciador ha quedado retenida en la probeta; y si el valor es superior al 100% indica además de perder espaciador se ha perdido material.

Esta etapa se optimizó a lo largo de la tesis con el fin de obtener el mejor resultado de eliminación del espaciador manteniendo a la vez la integridad de las probetas. Los parámetros empleados para la eliminación se seleccionaron adecuándose a los que requiere el espaciador para su eliminación. El espaciador empleado fue azúcar blanca que se disuelve en agua. Se desarrollaron cuatro condiciones de temperatura, tiempo y agitación para la eliminación del espaciador variando éstos parámetros, según se muestra en la Tabla 3.1:

Tabla 3.1. Detalles de las condiciones empleadas para la eliminación del espaciador: tiempo, temperatura y agitación y tipo de probetas sobre las que se aplicó dicha condición, según su consolidación en verde.

Condición de eliminación del espaciador	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Agitación	Probetas consolidadas
1	12	60	No	Uniaxialmente
2	24	70	No	Isostáticamente
3	48	70	No	Isostáticamente
4	48	70	Si	Isostáticamente

La configuración experimental varía en la utilización o no de agitación para la eliminación del espaciador. Tanto los detalles del procedimiento de cada condición como la configuración se detallan a continuación:

### **Condiciones 1, 2 y 3. Sin agitación.**

En el procedimiento se empleó una balanza Sartorius de precisión 0,0001 g. La masa de cada probeta en verde se midió antes y después de eliminar el espaciador. Se utilizaron vasos de precipitados de 50 ml que fueron llenados con agua destilada hasta 45 ml. Cada probeta se colocó en un vaso de precipitados en la disposición que se muestra en la Figura 3. 3 de manera que el mayor porcentaje de superficie de la probeta está en contacto con el agua para favorecer la disolución. Para ello se buscó que la superficie de apoyo de la probeta sobre el vaso fuera el menor posible.

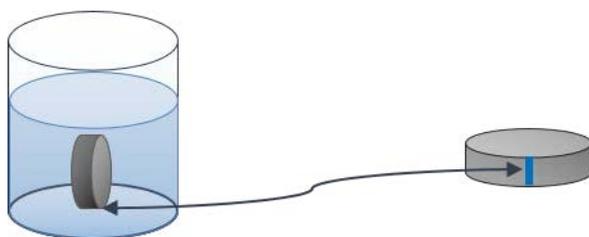


Figura 3. 3 Esquema de colocación de la probeta en el vaso de precipitados para la etapa de eliminación del espaciador según las condiciones 1, 2 y 3.

Después, los vasos se introdujeron en una estufa a temperatura controlada. La temperatura y los tiempos se eligieron considerando que fueran suficientes como para poder eliminar el azúcar. Tanto temperatura como tiempo se incrementaron de una condición de eliminación a otra (Tabla 3.1) para obtener los mejores resultados en esta etapa.

### **Condición 4. Con agitación.**

La masa antes y después de eliminar el espaciador se midió con la misma balanza que en el caso anterior. Se utilizaron vasos de precipitados 50 ml, con agua destilada hasta 45 ml. En este caso, la colocación de la probeta estuvo condicionada por la agitación. La agitación se realizó con un agitador magnético; se introdujo en el vaso quedando en la base del mismo. Para mantener la integridad de la probeta, ésta se coloca suspendida como se muestra en la Figura 3. 4. Para ello, se ata la probeta con hilo de nailon y se deja un cabo de unos 7 cm; se pone la probeta dentro del vaso y se pegan los dos cabos con cinta adhesiva a la parte exterior del vaso. La probeta queda suspendida, a unos 2 cm de distancia de la base para evitar que el agitador choque que con la probeta y mantener su integridad. En este caso la temperatura se introdujo con el calefactor (que es también agitador) y se

controló introduciendo un termómetro de mercurio dentro del vaso de precipitados.

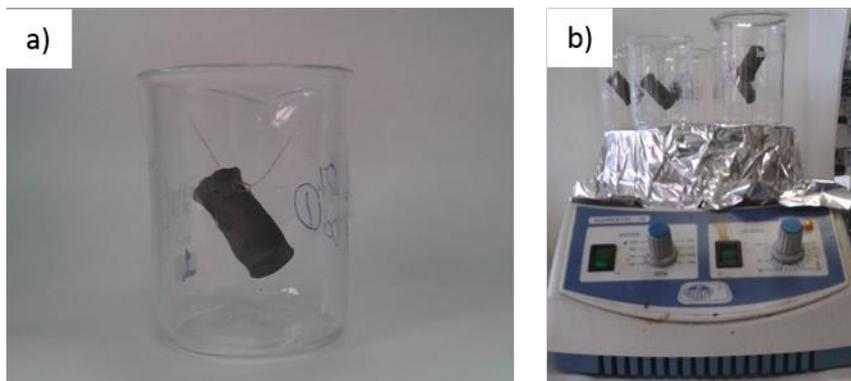


Figura 3. 4 a) Colocación de la probeta en el vaso de precipitados para la etapa de eliminación del espaciador según la condición 4; b) montaje experimental completa de la eliminación del espaciador para la condición 4.

### 3.2.1.5. Sinterización

La sinterización se realizó para conseguir la muestra final consolidada mediante la unión química de las partículas.

Las muestras se sinterizaron en barquillas de alúmina, sobre las que se colocaron bolas de circona para evitar que la muestra quedara adherida a la barquilla después de la sinterización.

La elección de la temperatura y tiempo de la sinterización de cada material,  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  se basó en el resultado del análisis térmico realizado en el polvo y los trabajos encontrados en la literatura [5–7] y los resultado del estudio de DTA que se detallan en el capítulo 4 apartado 4.4.2. El equipo empleado fue un horno tubular de ultra alto vacío (Carbolite-Hut15/50/450).

Las condiciones de temperatura y tiempo para la sinterización fueron de: 1400 °C y 4 horas para el material  $Ti_2AlC$ , y 1350 °C y 4 horas para el material  $Ti_3SiC_2$ . En ambos casos, se añade una meseta de 30 minutos a 400 °C para eliminar el lubricante (acrowax). Las rampas de calentamiento y enfriamiento son de 5°C/min. Los ciclos térmicos de sinterización se muestran la Figura 3. 5. El nivel de vacío fue de  $2,5 \times 10^{-5}$  mbar.

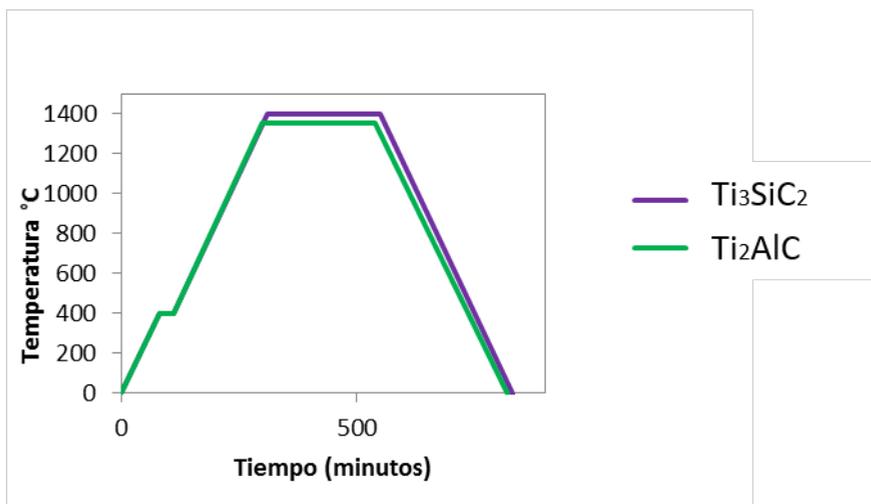


Figura 3. 5 Ciclo térmico para el proceso de sinterización de los materiales  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ .

### 3.2.2 Vía húmeda

La vía húmeda se desarrolló procesando el material en suspensión acuosa según el esquema mostrado en la Figura 3. 6. El material poroso se consiguió por réplica de una plantilla de poliuretano; la porosidad y tamaño de poro del material se controlaron a través de las características de la plantilla. La vía húmeda se desarrolló en el material en polvo del  $Ti_3SiC_2$ .

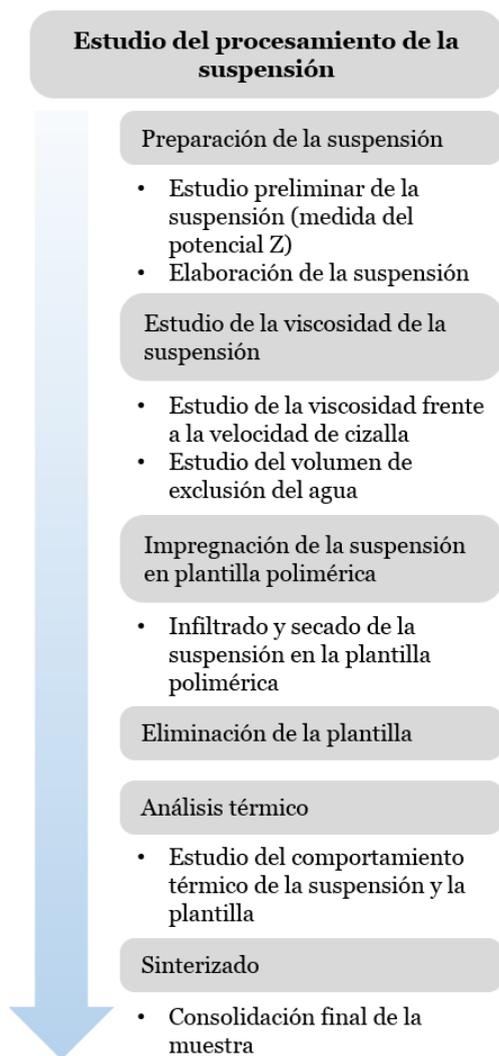


Figura 3. 6 Esquema del trabajo desarrollado en el procesamiento por vía húmeda.

### **3.2.2.1 Preparación de la suspensión**

El objetivo de esta etapa fue conseguir la fórmula que permitiera una suspensión estable en el tiempo en la que las partículas en suspensión se mantuviesen distribuidas homogéneamente, que no se decantasen. Como el  $Ti_3SiC_2$  es activo, cuando se sumerge en un medio bipolar, como es el agua, se generan fuerzas de interacción en el sistema; la estabilidad de la suspensión depende del balance de los potenciales energéticos que estas fuerzas generan en el sistema. Por este motivo fue necesario un estudio preliminar en el que se ajustaran los parámetros de la suspensión para adecuarse a las características que el polvo requiere para conseguir una suspensión estable.

Este apartado está dividido en dos bloques, el primero detalla el estudio preliminar de la suspensión y el segundo la preparación de la suspensión.

### **A. Estudio preliminar de la suspensión**

En el estudio preliminar se ajustaron los parámetros del pH de trabajo y la cantidad de aditivo dispersante de las partículas de polvo. La Figura 3. 7 muestra un esquema de los pasos seguidos en el estudio preliminar:

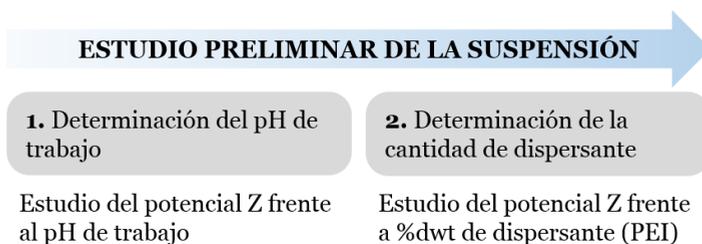


Figura 3. 7 Esquema del estudio preliminar de la suspensión.

#### *1. Determinación del pH de trabajo.*

El pH de trabajo es aquel en el que la suspensión es estable gracias al control de las fuerzas electrostáticas del sistema; se puede determinar con el estudio del potencial Z frente al pH.

El potencial zeta se midió con la técnica de microelectroforesis, mediante un equipo Zeta-Meter 3.0 + de ZETA METER Inc, Figura 3. 8 El potencial superficial de las partículas es difícil de medir de forma directa, por lo que habitualmente se mide el potencial Z ( $\zeta$ ) que determina el valor del potencial entre la capa de Stern y la capa difusa de la partícula.



Figura 3. 8 Equipo utilizado para la medida del potencial Z, Zeta-Meter 3.0 + de ZETA METER Inc.

Para medir el potencial Z se colocó una muestra de la suspensión dentro de una célula electroforética que estaba conectada a dos electrodos, uno a cada extremo de la célula. Los electrodos se conectaron a una fuente de potencia que generaba un campo capaz de mover las partículas por electroforesis. El movimiento de dichas partículas se observó mediante un microscopio óptico.

La movilidad electroforética de las partículas se relaciona con el potencial Z mediante la ecuación de Henry [8], como se muestra en la Ecuación 3.5 :

$$\zeta = \frac{\eta\mu}{\epsilon\epsilon_0\epsilon_S} f(a) \quad \text{Ecuación 3.5}$$

donde:

$\eta$  es la viscosidad del medio de dispersión.

$\mu$  es la movilidad electroforética (velocidad de la partícula en el medio de dispersión).

$\epsilon$  es el campo eléctrico aplicado.

$\epsilon_0$  es la permitividad del vacío.

$\epsilon_S$  es la permitividad del medio de dispersión.

$f(a)$  es un algoritmo en función de la relación entre el espesor de la doble capa y el radio de la partícula ( $a$ ).

Para hacer este estudio se realizó una suspensión de concentración 1 g/l de contenido en sólido de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , Figura 3. 9. La suspensión se hizo elaborando primero una suspensión madre concentrada que después se utilizó para elaborar varias suspensiones más diluidas; cada una de ellas se utilizó para hacer una medida del potencial Z a un pH distinto.

En la suspensión se utilizó un electrolito,  $\text{KNO}_3$ , que posee una alta capacidad de apantallamiento de carga por lo que disminuye el valor absoluto del potencial zeta. Típicamente se utilizan sales como electrolitos ya que éstos no suelen interaccionar directamente con la superficie de las partículas, pues son electrolitos inertes.

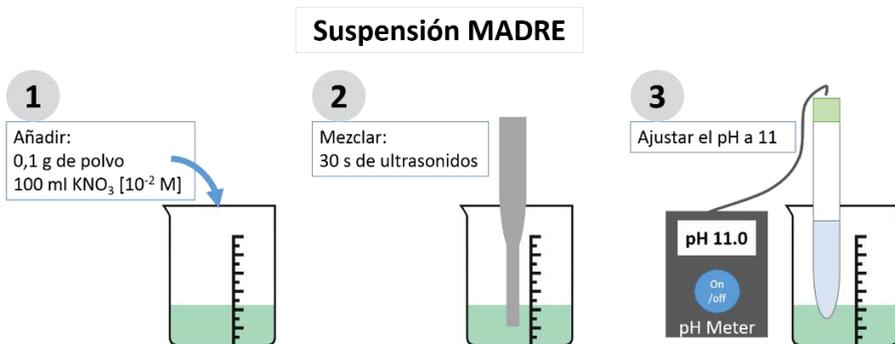


Figura 3. 9 Esquema del protocolo de preparación de la suspensión madre que se utiliza para hacer el estudio preliminar de la suspensión.

Para cada estudio del potencial Z se elaboró una suspensión diluida (Figura 3. 10) y se ajustó el pH; para cada valor de pH se hicieron 5 medidas del potencial Z y se tomó como valor del potencial Z la media de éstos. El estudio se realizó para valores de pH desde 1 hasta 11.

Los cambios de pH se realizaron añadiendo ácido (ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , en concentración 1 M) y/o base (hidróxido de tetrametilamonio, HTMA, en concentración 0,1 M).

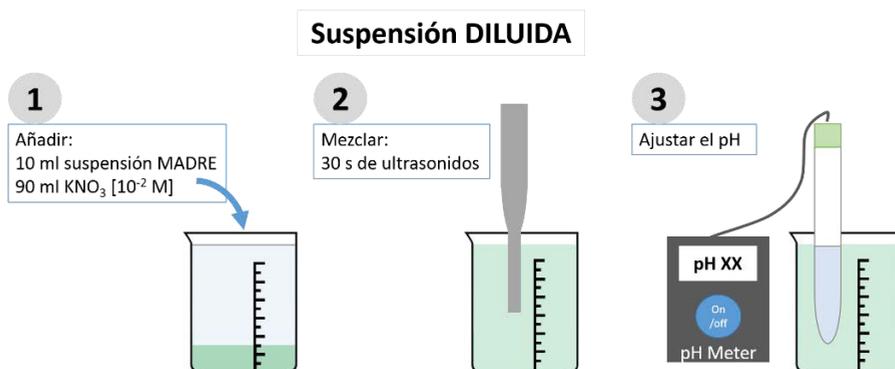


Figura 3. 10 Esquema del protocolo de preparación de la suspensión diluida que se utilizó para hacer el estudio preliminar de la suspensión.

## 2. Determinación de la cantidad de dispersante.

Se añadió dispersante para mejorar la estabilidad de la suspensión. Los dispersantes actúan modificando las fuerzas esteéricas entre las partículas ya que favorece la repulsión entre ellas, lo que mejora la estabilidad de la suspensión.

Según los resultados observados en la determinación del punto de trabajo, interesó seleccionar un aditivo que desplazara el punto isoelectrico a zonas de pH básicas. Se eligió la polietilenimina (PEI) basándonos en la experiencia del grupo con el que se colaboró (ICV). La PEI es un polielectrolito catiónico de cadena ramificada, con grupos funcionales tipo amino ( $\text{NH}_x^+$ ).

Para determinar la cantidad de dispersante se estudió el potencial Z para distintos porcentajes de PEI en peso con el pH de trabajo. El porcentaje en peso de PEI añadido se calculó con respecto al peso del polvo en la suspensión. Se estudiaron porcentajes de PEI desde 0 hasta 0,7% en peso. La PEI que se utilizó fue suministrada por la empresa Aldrich con  $M_w$  25.000. La PEI que se añadió estaba en concentración de 1/1000 puesto que la PEI pura, a temperatura ambiente es elevadamente viscosa y no es posible manipular cantidades tan pequeñas sin añadir error.

## **B. Elaboración de la suspensión**

La suspensión se preparó en cuatro etapas; en la primera se preparó el agua, en la segunda se añadió el dispersante, en la tercera se añadió el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  en polvo y en la cuarta se molió la suspensión en un molino. Estas etapas se detallan a continuación:

1. Se utilizó agua desionizada como medio de suspensión de las partículas de polvo. El agua se colocó en un vaso de precipitados, se midió el pH con un medidor de pH y se ajustó al pH de trabajo que en el estudio preliminar se observó que estaba en 9,6 para el  $Ti_3SiC_2$ . Para conseguir el pH del punto de trabajo se utilizaron los mismos modificadores de pH que en el estudio preliminar de la suspensión: ácido (ácido nítrico,  $HNO_3$ , en concentración 1 M) y base (hidróxido de tetrametilamonio, HTMA, en concentración 0,1 M). Las modificaciones de pH se hicieron mezclando con agitación magnética.
2. Después se añadió el dispersante y se agitó con palas durante 5 min a 200-300 rpm. Se midió el pH y se ajustó al pH de trabajo con los modificadores mencionados anteriormente, mezclándolos con la suspensión mediante agitación magnética.
3. A continuación se añadió el  $Ti_3SiC_2$  en polvo. La adición se hizo poco a poco, añadiendo pequeñas cantidades mientras se agitaba con palas, para evitar aglomeraciones. En cada pequeña adición de polvo, después de ser mezclado, se midió el pH y se ajustó al pH de trabajo.
4. Finalmente se hizo la molienda en un molino de bolas, consistente en un recipiente de plástico con bolas (Figura 3. 11). Se eligieron bolas de nailon porque tienen excelente resistencia al desgaste e impacto y un bajo coeficiente de fricción. Las bolas utilizadas tenían un diámetro de 15,875 mm y fueron suministradas por la empresa Luis Aparicio. La relación volumétrica entre las bolas, suspensión y aire fue de 1/3. El molino se introdujo dentro de un receptáculo cilíndrico que gira en un rodillo motorizado. Durante la molienda, las bolas golpean la suspensión por el movimiento del rodillo y así se rompen los posibles aglomerados de la suspensión y se consigue una mayor homogeneidad de la muestra.

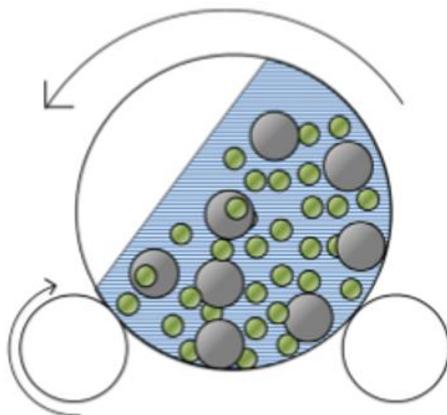


Figura 3. 11 Esquema del molino de bolas. Las flechas indican los movimientos de rotación del molino y de los rodillos. En azul se representa el medio acuoso, las esferas grises representan las bolas del molino y las verdes las partículas en la suspensión.

Se realizaron dos tipos de suspensiones con y sin metilcelulosa (MC). Después del estudio de reología de la suspensión sin MC, se buscó ajustar la viscosidad para que fuera adecuada a la que se requiere en la etapa de infiltración de la suspensión en la plantilla polimérica. La MC es un aditivo polimérico que modifica la reología de la suspensión aumentando la viscosidad y no tiene carga. Se utilizó una MC baja viscosidad, 4000 mPa·s, de la empresa Aldrich. Se añadió MC en una concentración de 10 g/l y se incorporó en la primera etapa de la elaboración de la suspensión.

### **3.2.2.2 Estudio de la viscosidad de la suspensión**

La viscosidad de la suspensión mide la resistencia a las deformaciones graduales producidas por tensiones cortantes y se obtiene por el estudio de la reología.

La reología se midió con un reómetro Haake (Thermo Scientific, Alemania) modelo Mars II. El equipo está conectado a un ordenador y el experimento se controla con un programa específico, Rheowin 4.0 Job Manager. Las medidas se han realizado en modo de velocidad controlada (CR, controlled rate) y en modo esfuerzo controlado (CS, controlled stress) mientras el equipo monitoriza los valores de viscosidad ( $\eta$ ) y velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ).

- El modo velocidad controlada (CR) permite la caracterización completa de la curva de flujo. Se realiza en tres etapas.

1. Incremento lineal de la velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ) de 0 a 1000 s<sup>-1</sup> en 120 s.
2. Meseta a 1000 s<sup>-1</sup> durante 60 s.

3. Descenso de la velocidad de cizalla ( $\dot{\gamma}$ ) hasta  $0 \text{ s}^{-1}$  en 120 s.

- El modo esfuerzo controlado (CS) permite caracterizar con detalle la zona de baja cizalla de la suspensión. Se realiza en dos etapas:

1. Incrementa el torque ( $\tau$ ) desde  $0 \text{ Pa}$  hasta un torque determinado por la viscosidad de la muestra, en un tiempo de 180 s.

2. Disminuye el torque ( $\tau$ ) hasta  $0 \text{ Pa}$  en el mismo tiempo.

La reología se expresa en curvas de viscosidad frente a velocidad de cizalla. Los valores de viscosidad graficados corresponden a los datos obtenidos en modo CR y CS, en ambos casos en el tramo final del ensayo (3 y 2 respectivamente). Se seleccionó así porque en estos tramos las suspensiones se encuentran precizalladas y por tanto se han roto las microestructuras (red de interacciones entre: partícula-partícula, partícula-disolvente y disolvente-disolvente) que forman las partículas dentro de la suspensión y de las cuales la reología es fuertemente dependiente; de este modo, con las partículas pre-cizalladas, se puede comparar el comportamiento entre distintas suspensiones [9].

Los ensayos se realizaron a temperatura controlada y constante de  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ . El sensor de medida empleado es doble cono-placa de titanio, Figura 3. 12. En cada medida se utilizó la misma cantidad de muestra,  $5,4 \text{ ml}$ , para obtener medidas reproducibles y comparables.

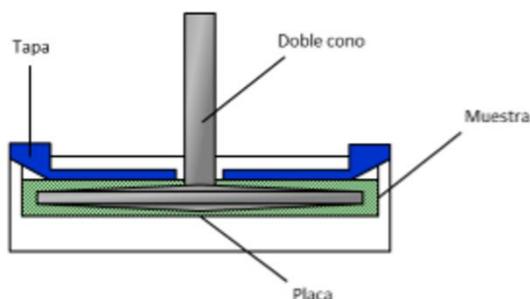


Figura 3. 12 Esquema del sensor doble cono-placa empleado.

El tratamiento de datos se realizó con el programa Rheowin 4.0 Data Manager (Thermo Scientific, Alemania).

La reología se estudió para suspensiones con y sin MC; además, en ambos casos se estudió con distintas cargas de polvo con el fin de definir qué cantidad de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  permite una reología óptima. Para ello se estudió el máximo empaquetamiento de partículas de sólido en la suspensión ( $\Phi_m$ ) según la ecuación Krieger-Dougherty, Ecuación 3.6, que relaciona la viscosidad ( $\eta$ ), con la fracción volumétrica de la suspensión ( $\Phi$ ) y el máximo empaquetamiento de partículas de sólido en la suspensión ( $\Phi_m$ ):

$$\eta = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-n} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

donde:

$\eta$  es la viscosidad intrínseca

$(\Phi_m)$  es la fracción volumétrica máxima de contenido en sólidos

$\Phi$  es la fracción volumétrica de la suspensión

$n$  es un valor dependiente de la forma de la partícula

### **3.2.2.3 Impregnación**

La etapa de conformado de la suspensión comienza por la impregnación de la suspensión en una plantilla. En esta etapa se definen las características de porosidad de la muestra mediante una plantilla que otorga sus características morfológicas al sólido final. En este caso se ha utilizado una plantilla de poliuretano, flexible y con una estructura celular macroporosa.

El procedimiento de impregnación que se siguió empezaba por poner la suspensión en un vaso de precipitados en cantidad suficiente para permitir la inmersión total de la plantilla. La plantilla se introdujo dentro de la suspensión, se estrujó, se soltó para que la suspensión se infiltrara por toda la plantilla (espuma) y se repitió lo anterior dos veces más. Se sacó la espuma impregnada y se dejó reposar en una superficie plana y limpia; mientras el exceso de suspensión salió y recubriendo los alrededores de la estructura celular. Por último se dejó secar la plantilla al aire, durante 24 h.

En esta etapa se considera que la viscosidad era óptima si era suficientemente baja para permitir a la suspensión adentrarse en todo el entramado de la plantilla y recubrirla por completo y suficientemente alta para mantenerse adherida, sin que se perdiera por goteo.

### **3.2.2.4 Eliminación de la plantilla**

La plantilla se eliminó después del secado de la suspensión una vez impregnada en la plantilla y antes de la sinterización.

La eliminación de la plantilla se hizo por pirolisis en un horno de debinding Goceram, modelo GD-DV-50, en atmósfera de aire. El ciclo de debinding empezó con un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 300°C con una meseta de diez minutos, después se elevó la temperatura hasta los 450°C con una meseta de quince minutos. A continuación se enfrió hasta temperatura ambiente. La rampa de calentamiento fue de 1°C/min y la de enfriamiento de 5°C/min.

La muestra después del debinding resultó quebradiza, así que, como precaución, para evitar posibles fallos se evitó la manipulación posterior

utilizando en esta etapa una barquilla que tenía las características necesarias para la sinterización.

### **3.2.2.5 Sinterización**

La sinterización del material  $Ti_3SiC_2$  procesado por vía húmeda se estudió para optimizar su consolidación y la estabilidad de las fases presentes en él.

Los equipos utilizados han sido: horno de vacío (mencionado en el apartado de la sinterización de la vía seca (3.2.1.5)), y horno de tipo tubular en atmósfera de argón. Las condiciones de temperatura y tiempo de cada ensayo se muestran en la Tabla 3.2:

Tabla 3.2 Condiciones de atmósfera, temperatura y tiempo de meseta para la sinterización del  $Ti_3SiC_2$  procesado por vía húmeda.

Condición	Atmósfera	Temperatura (°C)	Tiempo de meseta (h)
1	Vacío	1400	4
2	Argón	1400	4

### 3.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL POROSO

#### 3.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) se utilizó para hacer el análisis de las fases cristalinas del material en polvo y de las piezas sinterizadas.

El equipo empleado fue un Philips X'Pert; el software para adquisición y tratamiento de datos fue el HighScore. Se utilizó un tubo generador de RX con una corriente de 40 mA y un potencial acelerador de los electrones de 40kV. Durante todos los ensayos se empleó radiación de la línea  $K_{\alpha}$  del Cu ( $\lambda=1,542 \text{ \AA}$ ) y se realizaron barridos para ángulos  $2\theta$  entre  $10^{\circ}$  y  $100^{\circ}$  con un paso de  $0,02^{\circ}$ .

Las muestras en polvo y sin espaciador se molieron con un mortero de ágata, con el fin de analizar el material en conjunto, no sólo las fases presentes de manera superficial. Las muestras molidas se colocaron sobre un portamuestras específico para el equipo, se compactaron y nivelaron con un útil.

Las probetas sinterizadas con espaciador se cortaron por la mitad, se colocaron sobre un portamuestras y se analizaron sobre la parte cortada.

Las probetas sometidas al ensayo de oxidación se analizaron superficialmente, sin hacer ninguna preparación previa.

La fracción molar de las muestras se calculó a partir de los datos obtenidos en el ensayo de rayos X. Se exportaron a Excel, se identificó el pico más alto de cada fase presente y se tomó la intensidad correspondiente a cada uno. Las intensidades se normalizaron teniendo en cuenta todas las fases presentes en el material analizado; en la Ecuación 3.7 se muestra un ejemplo del cálculo para un material con dos fases: A y B.

$$X_A = \frac{I_A}{I_A + I_B} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

donde:

$\chi_A$  es la fracción molar de la fase A

$I_A$  es la intensidad máxima de la fase A

$I_B$  es la intensidad máxima de la fase B

#### 3.3.2 Porosidad

La porosidad del material compactado se midió con procedimientos distintos según tuvieran o no espaciador. En el caso del material con espaciador, se exponen las técnicas que se han desarrollado, por orden cronológico, hasta que se consiguió reducir el error de la medida y mantener la integridad de la probeta.

**- Material compactado sin espaciador.**

La densidad de las probetas compactadas sin espaciador, tanto en verde como sinterizadas, se midió utilizando el principio de Arquímedes.

La masa de las probetas se midió con una balanza precisa Sartorius con precisión 0,0001 g. El medio en el que se aplicó el principio de Arquímedes fue agua destilada cuyo valor de densidad a 20 °C es de 0,998 g/cm<sup>3</sup>. Para sellar las probetas se utilizó una laca con densidad de 1,2 g/cm<sup>3</sup>.

La densidad se calculó por el principio de Arquímedes como se indica en la norma [10] y aplicando la Ecuación 3.8:

$$\rho = \frac{\text{masa en el aire}}{\left(\frac{\text{masa con laca en el aire} - \text{masa con laca en el agua}}{\rho_{\text{agua}}}\right) - \left(\frac{\text{masa con laca en el aire} - \text{masa en el aire}}{\rho_{\text{laca}}}\right)}$$

Ecuación 3.8

Según especifica la norma, se midió la masa de la probeta al aire, sin sumergir en ningún medio, “masa en el aire”. Después se lacó la superficie para que quedara completamente sellada e impermeable al agua, se secó y se midió la masa “masa con laca en el aire”. A continuación, se colocó en la báscula un vaso con agua y se puso un soporte del que cuelga un péndulo. El péndulo queda sumergido dentro del agua; se taró todo el sistema y se puso la probeta sellada sobre el soporte. Finalmente, se colocó la probeta sobre el soporte y se midió la masa de la probeta lacada sumergida en el agua y en suspensión “masa con laca en el agua”. Se hicieron tres medidas para cada probeta en seco y cinco medidas para cada probeta sumergida en agua.

La densidad relativa de las probetas con respecto a la densidad teórica se obtuvo por la siguiente Ecuación 3.9:

$$\rho_{\text{relativa}} = \frac{\rho}{\rho_{\text{teórica}}} \cdot 100$$

Ecuación 3.9

**- Material compactado con espaciador.**

Para este caso, se desarrollaron tres técnicas para la medida de la porosidad basadas en el principio de Arquímedes. Para comprobar el margen de error, se comparan con otras dos técnicas: la medida de las dimensiones de probetas con geometría regular y el análisis de imagen.

El principio de Arquímedes se utilizó según se especifica la norma ASTM C20-00 [11]. En cada técnica se varió: el medio de inmersión de la probeta, el material y el método de llenado del material en la porosidad abierta, como muestra la Tabla 3.3.

La masa de las probetas se midió con una balanza precisa Sartorius con precisión 0,0001 g.

Tabla 3.3 Métodos desarrollados para la medida de la densidad del material compactado sin espaciador, empleando el principio de Arquímedes.

Método	Material que rellena la porosidad abierta	Método de llenado del material en la porosidad abierta	Medio de inmersión
1	Etanol	Impregnado	Etanol
2	Parafina	Calentado e infiltrado en vacío	Agua
3	Etanol	Infiltrado en vacío	Etanol

En el **método 1**, la densidad se calculó con la Ecuación 3.10:

$$\rho = \frac{\text{masa en seco} \cdot \rho_{\text{etanol}}}{\text{masa mojada} - \text{masa suspendida}} \quad \text{Ecuación 3.10}$$

Las porosidades total, abierta y cerrada se calcularon según la Ecuación 3.11, Ecuación 3.12 y Ecuación 3.13, respectivamente:

$$\text{Porosidad}_{\text{total}}(\%) = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{teórica}}}\right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.11}$$

$$\text{Porosidad}_{\text{abierta}}(\%) = \left(\frac{\text{masa mojada} - \text{masa en seco}}{\text{masa mojada} - \text{masa suspendida}}\right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.12}$$

$$\text{Porosidad}_{\text{cerrada}}(\%) = \text{Porosidad}_{\text{total}}(\%) - \text{Porosidad}_{\text{abierta}} \quad \text{Ecuación 3.13}$$

En el **método 2**, la densidad se calculó según la Ecuación 3.14:

$$\rho = \frac{\text{masa en seco}}{\left(\frac{\text{masa infiltrada}}{\rho_{\text{agua}}}\right) - \left(\frac{\text{masa suspendida} - \text{masa en seco}}{\rho_{\text{cera}}}\right)} \quad \text{Ecuación 3.14}$$

Las porosidades total, abierta y cerrada se calcularon según la Ecuación 3.15, Ecuación 3.16 y Ecuación 3.17, respectivamente:

$$\text{Porosidad}_{\text{total}}(\%) = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{teórica}}}\right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.15}$$

$$\text{Porosidad}_{\text{abierta}}(\%) = \left(\frac{\text{masa infiltrada} - \text{masa en seco}}{\text{masa infiltrada} - \text{masa suspendida}}\right) \cdot \left(\frac{\rho_{\text{agua}}}{\rho_{\text{cera}}}\right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.16}$$

$$\text{Porosidad}_{\text{cerrada}}(\%) = \text{Porosidad}_{\text{total}}(\%) - \text{Porosidad}_{\text{abierta}}(\%) \quad \text{Ecuación 3.17}$$

En el **método 3**, la densidad se calculó según la Ecuación 3.10. Las porosidades total, abierta y cerrada se calcularon según la Ecuación 3.11, Ecuación 3.12 y Ecuación 3.13, respectivamente.

La Tabla 3.4 muestra la relación entre el método de Arquímedes empleado para el cálculo de la porosidad y la técnica de compactación empleada.

Tabla 3.4. Método de Arquímedes empleado para medir la porosidad en cada material poroso según su método de procesamiento.

Método de Arquímedes	Material poroso según su procesamiento
1	Compactado uniaxialmente
2	Compactado isostáticamente
3	Compactado isostáticamente

### 3.3.3 Caracterización morfológica y microestructural

La morfología del polvo y la microestructura del material sinterizado (morfología, distribución y tamaño de los poros) se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). El equipo empleado fue un modelo Philips XL-30, con filamento de W.

Las imágenes se obtuvieron a partir de las señales que generan los electrones secundarios y retrodispersados cuando la muestra es bombardeada con un haz de electrones en condiciones de ultra alto vacío.

Las muestras sinterizadas se prepararon metalográficamente. Para la preparación, primero se cortó la probeta en una microcortadora con un disco de diamante. Después, se embutió la probeta cortada en resina conductora. A continuación, se desbastó la superficie con lija de SiC de varios tamaños de abrasivo: 300, 450, 600 y 1000. Se hizo un baño de ultrasonidos a la muestra cada vez que se pasaba de un tamaño de lija a otro. Por último se pulió la superficie con abrasivo de diamante de 3  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ .

### 3.3.4 Análisis de imagen y tomografía

#### - Análisis de imagen

Para estudiar la porosidad y las deformaciones de las probetas durante el ensayo de compactación, se recurrió al análisis de imagen. El análisis de imagen se realizó de dos maneras, según la finalidad del estudio; con el software ImageJ [12] se estudió la porosidad y con la técnica de correlación digital de imágenes (DIC, Digital Image Correlation) los desplazamientos de las probetas durante el ensayo de compresión.

#### **Análisis de imágenes con el software ImageJ.**

En este estudio se analizaron la cantidad y tamaño de porosidad en dos escalas: la que se genera por la huella del espaciador y la que está presente en las paredes de la muestra. Las probetas analizadas por éste método se procesaron

por vía seca. El estudio se realizó sobre 14 muestras, abarca 77 imágenes y un total de 8917 poros analizados.

El análisis de imágenes se realizó con imágenes tomadas de SEM. Las micrografías se analizaron con el software de análisis de imagen ImageJ (Image Processing and Analysis in Java) [12]. El programa binariza la micrografía; los poros quedan bien definidos e identificados, Figura 3. 13, así el programa puede analizar cada poro independientemente y dar resultados de distintos parámetros para cada uno de ellos. Después estos resultados se pasan a una hoja de cálculo de Excel y se calculan los resultados en función de la distribución de la frecuencia (%). Para cada parámetro se considera que el valor medio es el valor acumulado para una frecuencia del 50%.

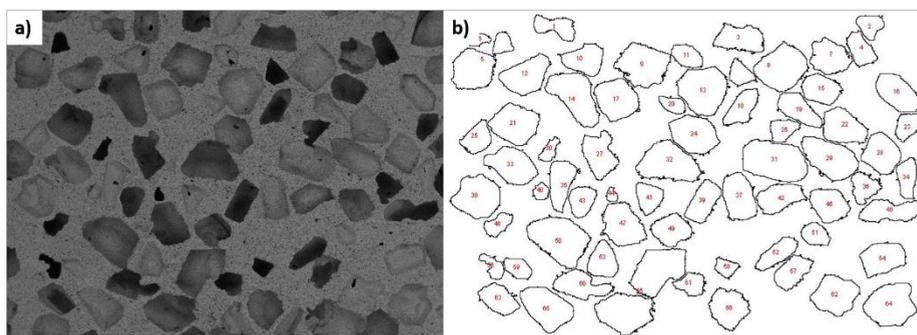


Figura 3. 13 a) Micrografía original. b) Dibujo del software de cada poro para el análisis de los poros.

Para una mejor comprensión de la porosidad se estudiaron sus características a través de aspectos morfológicos y el tamaño de los poros; en concreto: el porcentaje de porosidad, el tamaño de los poros, la relación de aspecto y la circularidad de los poros.

Porcentaje de porosidad. El programa mide la cantidad de porosidad midiendo la cantidad de píxeles de los poros y lo traduce a porcentaje de área que ocupan sobre la imagen. El cálculo se realizó con imágenes ajustadas a distintas escalas para medir por separado la microporosidad y la macroporosidad.

La porosidad total también se calculó a partir de los resultados de la micro y la macroporosidad, teniendo en cuenta que cada muestra tiene a la vez ambas porosidades, y que la cantidad de pared disminuye en función de la cantidad de espaciador añadido. Teniendo esto en cuenta, la porosidad total se calcula:

$$P_{Total} = (1 - \Phi_{Espaciador}) \cdot Microporsidad + Macroporosidad \quad \text{Ecuación 3.18}$$

donde

$\Phi$  es la fracción volumétrica de espaciador añadida a la muestra

Diámetro circular equivalente ( $D_{eq}$ ). Es el diámetro de un círculo que tiene la misma área que la sección del poro analizado. Indica el tamaño del poro en  $\mu\text{m}$ .

$$ECD = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad \text{Ecuación 3.19}$$

Relación de aspecto (AR, aspect ratio). Es la relación entre el radio máximo y mínimo del poro analizado. Se expresa en valores entre 0 y 1. Indica la elongación del poro (deformación elíptica), siendo 0 el valor más elongado.

$$AR = \frac{D_{m\acute{a}x}}{D_{m\acute{i}n}} \quad \text{Ecuación 3.20}$$

Circularidad. Relaciona la superficie y el perímetro del poro. Se expresa en valores entre 0 y 1. Indica la regularidad del perfil del poro, siendo 1 el valor de un poro circular.

$$C = \frac{4\pi A}{P^2} \quad \text{Ecuación 3.21}$$

donde:

A es el área del poro.

$D_{m\acute{a}x}$  es el diámetro máximo del poro.

$D_{m\acute{i}n}$  es el diámetro mínimo del poro.

P es el perímetro del poro.

Con el fin de estudiar el efecto del tamaño y la cantidad de espaciador sobre los parámetros de la porosidad, se seleccionaron tres distribuciones de tamaño del espaciador y tres cantidades de espaciador (%vol.) para cada material:  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . El estudio se realizó tanto en la porosidad generada por la huella del espaciador como en la porosidad de las paredes de las muestras. También se estudió la porosidad del material sin adición de espaciador.

### **Correlación digital de imágenes (DIC, Digital Image Correlation).**

En este estudio se analizaron las deformaciones de las probetas, en dos dimensiones, sometidas a ensayo de compresión. El estudio se realizó sobre 40 muestras consolidadas isostáticamente.

Las probetas se prepararon para que tuvieran una distribución aleatoria de intensidad en la escala de grises. Para ello primero se aplicó una capa uniforme de laca blanca sobre la probeta y después se pulverizó con una laca negra de forma que quedaron puntos negros finos y aleatoriamente distribuidos sobre el fondo blanco. Esta preparación se realizó sobre las probetas procesadas sin espaciador. Las probetas procesadas con espaciador no necesitaron de preparación puesto que la porosidad generó imágenes con heterogeneidad suficiente para su análisis.

Las imágenes del ensayo se obtuvieron en formato de vídeo. Se recurrió al software libre FFMPEG [13] para procesarlo como imagen y para obtener la resolución de imagen adecuada para su procesamiento. Las imágenes van en secuencia desde el estado inicial, sin deformación, hasta el estado final, deformado.

La técnica de correlación de imágenes calcula el movimiento en cada uno de los puntos de las imágenes comparando la imagen en estudio con la imagen de referencia.

Para la correlación de imágenes se empleó el programa Ncorr [14] de correlación de imágenes en dos dimensiones dentro del software Matlab R2016a [15].

### **- Tomografía**

En este estudio se analizaron la morfología, el tamaño de la porosidad, la homogeneidad de la distribución de la porosidad en la estructura porosa y la interconectividad de la porosidad.

El equipo utilizado fue un tomógrafo X-Ray computer-assisted 3D microtomography scanner (Nanotom, Phoenix), nanofocus & 160kV x-ray source. La adquisición de datos se realizó según los ajustes que se indican en la Tabla 3.5 y la reconstrucción de las imágenes se realizaron con los softwares GE datos|x2acq y GE datos|x2rec respectivamente. Los cálculos para la caracterización de los porosos se hicieron mediante los softwares ImageJ 1.51, Avizo 9.3 y código propio en Matlab. Este análisis se llevó a cabo en el instituto IMDEA Materiales.

El estudio se realizó para muestras elaboradas con 60% vol. de espaciador y tres distribuciones de tamaño de espaciador: 250-400  $\mu\text{m}$ , 400-800  $\mu\text{m}$  y 800  $\mu\text{m}$ . En las muestras elaboradas sin espaciador se tomaron imágenes de RX y los cálculos no se realizaron debido a que la resolución de las imágenes en este caso limitó el cálculo.

Tabla 3.5 Relación de las características de la toma de imágenes por tomografía de RX según el material escaneado detallando las condiciones de espaciador con la que se ha elaborado.

Material	Condiciones de espaciador		Ajustes de RX		Configuración de escaneo
	(% vol.)	( $\mu\text{m}$ )	Voltaje (kV)	Corriente ( $\mu\text{A}$ )	Resolución ( $\mu\text{m}/\text{px}$ )
Ti <sub>2</sub> AlC	0	-	100	120	0,87
	60	250-400	110	100	4,37
	60	250-400	110	100	4,42
	60	800-1000	110	100	4,80
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	0	-	100	120	0,87
	60	250-400	120	82	4,72
	60	250-400	120	82	4,84
	60	800-1000	120	82	5,12

Las medidas se realizaron tanto sobre la fracción sólida como sobre la porosa en la estructura del material:

### **A. Medidas relativas a la fracción sólida de la estructura**

A partir de imágenes en 2D a lo largo del eje Z que permiten identificar la homogeneidad de la distribución del material a lo largo de la muestra. En concreto se ha medido:

El área del material (%). Representa la fracción de superficie del material (sin poros) frente al área total (%) del material. Se calcula mediante la Ecuación 3.22.

$$\text{Área del material (\%)} = \frac{\text{área del material}}{\text{área total}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.22}$$

El baricentro ( $\mu\text{m}$ ). Es la distancia absoluta entre el centro de masas de la fracción sólida y el centro geométrico de la sección del material analizado.

A partir de imágenes en 3D a lo largo del eje Z que permiten cuantificar la distribución de la fracción de sólido a lo largo de la muestra. En concreto se ha medido:

El espesor de las paredes de los poros. Mide el espesor de la fracción sólida que existe entre poros consecutivos. La medida se realiza con el software Avizo mediante un algoritmo que iterativamente va "erosionando" las paredes por ambas caras. Así en el que punto medio de la pared, se obtiene el semi-espesor

máximo cuantificado en voxels. Conocida la resolución de la imagen los voxels se convierten a  $\mu\text{m}$ , según la Ecuación 3.23.

$$Espesor = \frac{2 \cdot V_{size} \cdot \sum i}{NbVoxSep} \quad \text{Ecuación 3.23}$$

donde:

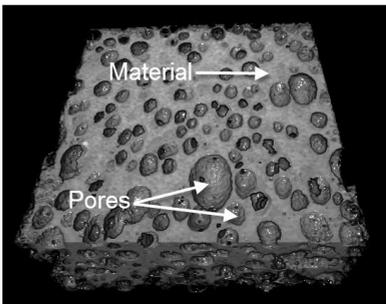
$V_{size}$  es la dimensión de voxel en  $\mu\text{m}$

$\sum i$  es la suma de las intensidades de voxels en la imagen del mapa de distancia de las superficies de separación

$NbVoxSep$  es el número de voxels en la imagen de superficie de separación binarias

Para la medida del espesor el programa Avizo binariza la imagen del material distinguiendo entre la fracción sólida y porosa. En la Figura 3. 14 se muestra un ejemplo de una estructura porosa y la imagen de la misma estructura después de binarizar.

a)



b)

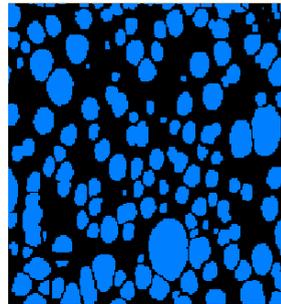


Figura 3. 14 Ejemplo de una imagen de una estructura porosa: a) donde se distinguen el material y la porosidad; b) imagen binarizada por Avizo a partir de la imagen de la izquierda.

### **B. Medidas relativas a la fracción porosa de la estructura**

**Esfericidad**. Mide cómo de esférico es un objeto. Se calcula mediante la Ecuación 3.24, con el software Avizo. La esfericidad de una esfera es igual a 1 y para cualquier partícula que no tenga forma esférica es menor a 1. En la Ecuación 3.24 se muestran algunos ejemplos de esfericidad para objetos con distintas formas geométricas.

$$Esfericidad = \frac{[\pi \cdot (6V)^2]^{1/3}}{A} \quad \text{Ecuación 3.24}$$

Tabla 3.6 Ejemplos de esfericidad para varias formas geométricas

Objeto	Esfericidad
Cono ( $h=r = 2\sqrt{2r}$ )	$\approx 0,794$
Cilindro ( $h=r = 2r$ )	$\approx 0,874$
Toro ( $R = r$ )	$\approx 0,894$
Esfera	1
Icosaedro (20 caras)	$\approx 0,939$
Dodecaedro (12 caras)	$\approx 0,910$
Octaedro (8 caras)	$\approx 0,846$
Cubo (6 caras)	$\approx 0,806$
Tetraedro (4 caras)	$\approx 0,671$

**Elongación.** Calculada por el software Avizo dividiendo la longitud máxima del poro entre la mínima. Los resultados más cercanos a 0 indican morfología más alargada, Ecuación 3.25.

$$Elongación = \frac{D_{max}}{D_{min}} \quad \text{Ecuación 3.25}$$

**Diámetro equivalente esférico ( $D_{eq}$ ).** Calcula el diámetro de la partícula esférica del mismo volumen que la del poro analizado. El software Avizo lo calcula mediante la Ecuación 3.26 donde se considera el volumen del poro. Indica el tamaño del poro en  $\mu\text{m}$ .

$$D_{eq} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot volumen}{\pi}} \quad \text{Ecuación 3.26}$$

**Interconectividad.** Mide el porcentaje de poros interconectados en el material. El software Avizo, hace separaciones de objetos (poros) en 3D. Esta operación se realizó para separar las áreas conectadas más grandes. Tras un primer cálculo se produjo lo que puede considerarse un vacío muy grande que dificultaba el análisis de los elementos individuales que lo constituyen. Al mismo tiempo Avizo 9.3 (y versiones anteriores), no es capaz de hacer frente a un elemento con tantos vóxeles. Por tanto se realizó un segundo paso para eliminar los poros muy pequeños, que pueden ser debidos al ruido creado por el proceso de segmentación.

### 3.3.5 Superficie expuesta

La superficie expuesta se calculó en las muestras ensayadas a oxidación. Para el cálculo se consideró que la superficie expuesta total es:

$$S_{\text{expuesta}} = S_{\text{externa de la muestra}} + S_{\text{porosidad abierta}} \quad \text{Ecuación 3.27}$$

donde:

$S_{\text{expuesta}}$  es la superficie expuesta

$S_{\text{externa de la muestra}}$  es la superficie externa de la muestra

$S_{\text{porosidad abierta}}$  es la superficie de la porosidad abierta que está interconectada con la superficie

#### Superficie externa de la muestra

La superficie externa de la muestra, se define como la superficie de la muestra más la superficie de los poros, Ecuación 3.28:

$$S_{\text{externa de la muestra}} = S_{\text{muestra}} + S_{\text{poros superficie}} \quad \text{Ecuación 3.28}$$

Las muestras utilizadas eran cilíndricas, y la superficie externa se calculó según la Ecuación 3.29:

$$S_{\text{muestra}} = 2 \cdot (\pi r^2) + p \cdot h \quad \text{Ecuación 3.29}$$

donde:

r es el radio del cilindro

p es el perímetro del cilindro

h es la altura del cilindro

La superficie total de los poros expuestos a la superficie depende de su tamaño. Para el cálculo se distingue entre microporosidad y macroporosidad. Conocido el tamaño promedio de la microporosidad, la distribución de tamaños y la frecuencia (%) de la macroporosidad, y su correspondiente fracción, se puede estimar el área de los poros expuestos a la superficie externa de la muestra porosa según la Ecuación 3.30:

$$\begin{aligned} S_{\text{poros superficie}} &= S_{\text{microporosidad}} + S_{\text{macroporosidad}} = \\ &= \left[ \left( \frac{1}{2} S_{\text{microporosidad}} \right) \right. \\ &\quad \cdot (\text{Fracción volumétrica}_{\text{microporosidad}}) \left. \right] \\ &+ \left[ \left( \sum \text{Frecuencia}_{\text{Tamaño de poro}} \cdot \frac{1}{2} S_{\text{Tamaño de poro}} \right) \right. \\ &\quad \cdot (\text{Fracción volumétrica}_{\text{macroporosidad}}) \left. \right] \end{aligned}$$

Ecuación 3.30

Para los cálculos se ha considerado que: (i) la distribución de tamaño de la microporosidad es muy estrecha, con lo cual se considera el tamaño de poro medio como representativo para el diámetro de lo microporos; (ii) sólo se toma

en cuenta la mitad de la superficie de la porosidad expuesta a la superficie externa; (iii) todos los poros superficiales se consideran poros abiertos.

### **Superficie de la porosidad abierta**

Para el cálculo de la superficie de la porosidad abierta, Ecuación 3.31, se supone que la distribución de la micro y la macroporosidad se mantiene en la porosidad abierta, puesto que en la mayoría de los casos casi toda la porosidad es abierta, con lo cual habrá microporosidad abierta y macroporosidad abierta.

$$S_{\text{porosidad abierta}} = \left\{ \left[ (S_{\text{microporosidad}}) \cdot (\text{Fracción volumétrica}_{\text{microporosidad}}) \right] + \left[ \left( \sum \text{Frecuencia}_{\text{Tamaño de poro}} \cdot S_{\text{Tamaño de poro}} \right) \cdot (\text{Fracción volumétrica}_{\text{macroporosidad}}) \right] \right\} \cdot \text{Fracción volumétrica}_{\text{porosidad abierta}}$$

Ecuación 3.31

### **Superficie expuesta**

Por lo tanto, la superficie expuesta se reformula según la Ecuación 3.32:

$$S_{\text{expuesta}} = \left\{ 2 \cdot (\pi r^2) + b \cdot h - \left\{ \left[ \left( \frac{1}{2} S_{\text{microporosidad}} \right) \cdot (\text{Fracción volumétrica}_{\text{microporosidad}}) \right] + \left[ \left( \sum \text{Frecuencia}_{\text{Tamaño de poro}} \cdot \frac{1}{2} S_{\text{Tamaño de poro}} \right) \cdot (\text{Fracción volumétrica}_{\text{macroporosidad}}) \right] \right\} + \left[ (S_{\text{microporosidad}}) \cdot (\text{Fracción volumétrica}_{\text{microporosidad}}) \right] + \left[ \left( \sum \text{Frecuencia}_{\text{Tamaño de poro}} \cdot S_{\text{Tamaño de poro}} \right) \cdot (\text{Fracción volumétrica}_{\text{macroporosidad}}) \right] \right\} \cdot \text{Fracción volumétrica}_{\text{porosidad abierta}}$$

Ecuación 3.32

### **3.3.6 Conductividad térmica**

La conductividad térmica (k) se midió a temperatura ambiente y hasta 300 °C midiendo cada 50 °C.

El equipo utilizado fue Netzsch LFA 447 Nanoflash ( Figura 3. 15) durante una estancia en Alemania en el Instituto Fraunhofer IFAM (Institute for

Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM) de Dresde, Alemania. Dicho equipo mide la difusividad térmica con una precisión del 3%.

Para hacer la medida, el equipo cuenta con una lámpara de Flash Xenón 10 J/impulso que emite un haz de luz infrarroja; el haz atraviesa el espesor de la muestra, se recolecta y se mide. La variación de la intensidad la radiación se analizó con el software Proteus y se ajusta al modelo de Cape-Lehmann para determinar la difusividad térmica ( $\alpha$  en  $\text{m}^2/\text{s}$ ) del material, es decir la rapidez con la que varía la temperatura del material ante una solicitud térmica.

La conductividad térmica se calculó considerando la densidad teórica del material y el calor específico a presión constante según la Ecuación 3.33:

$$K = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad \text{Ecuación 3.33}$$

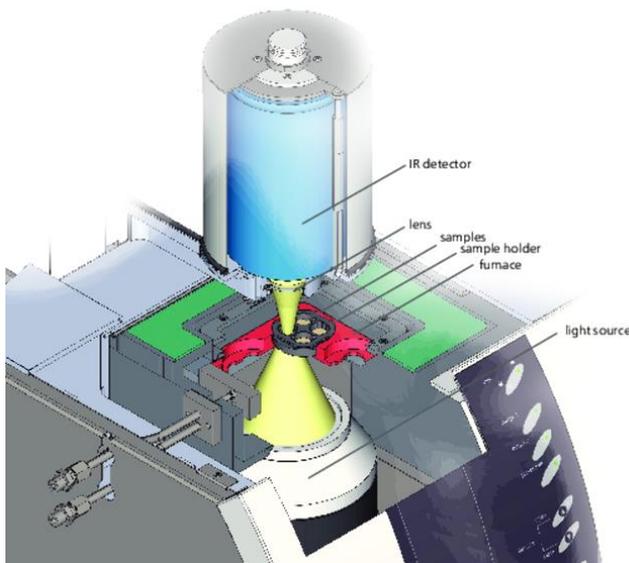


Figura 3. 15 Dibujo esquemático del equipo Netzsch LFA 447 Nanoflash utilizado para la medida de la conductividad térmica [16].

### 3.3.7 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica se midió a temperatura ambiente y hasta  $520^\circ\text{C}$  midiendo tanto en el enfriamiento como el calentamiento.

#### **- Conductividad eléctrica a temperatura ambiente**

A temperatura ambiente se montó un sistema, Figura 3. 16 y Figura 3. 17, que permitió la medida de la resistividad eléctrica.

En el experimento se aplicó una corriente con intensidad de 0,5 A mediante una fuente de corriente y se midió la diferencia de potencial con un voltímetro después de que la corriente atravesara la muestra.

El ensayo se realizó dentro de una prensa; la muestra se colocó dentro de un sistema con electrodos que estaban en contacto con la prensa y con la muestra. La prensa facilitó el contacto entre ambos. Se aplicaron cargas hasta obtener un valor de conductividad eléctrica constante asegurando así un contacto total entre el electrodo y la muestra. Se midió cada valor de fuerza, la variación de longitud de la muestra y el potencial en cada momento.

Se calcularon la resistividad, Ecuación 3.34 y la conductividad eléctrica, Ecuación 3.35.

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad \text{Ecuación 3.34}$$

donde:

$\rho$  es la resistividad dieléctrica

R es la resistencia

S es la superficie de la muestra, en este caso, en contacto con los electrodos

l es la longitud de la muestra

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Ecuación 3.35}$$

donde:

$\sigma$  es la conductividad eléctrica

$\rho$  es la resistividad dieléctrica

Para asegurar una buena medición se aisló el sistema con film de mica, colocándolo dentro del cilindro, entre la muestra y el cilindro y entre los electrodos y la prensa, Figura 3. 17. Las conexiones fuente de corriente-electrodo y voltímetro-electrodo se hicieron con clips “cocodrilos” como se muestra en la Figura 3. 16

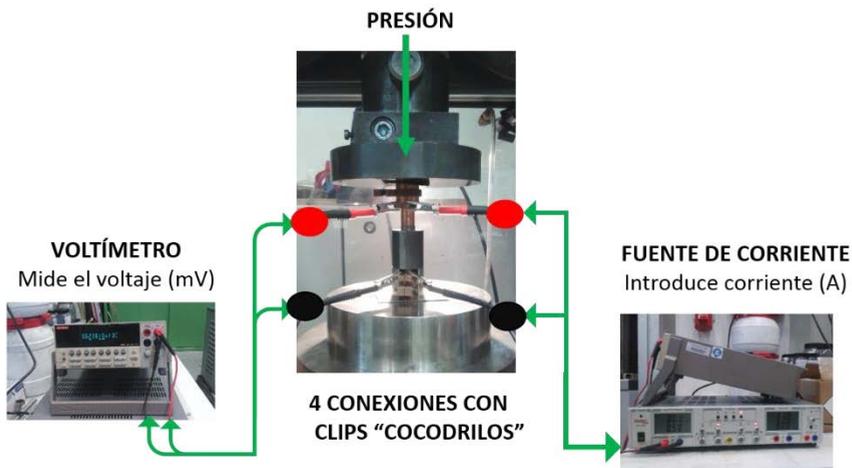


Figura 3. 16 Montaje experimental del sistema para la medida de la conductividad eléctrica a temperatura ambiente. El montaje lo compone una prensa que contiene un sistema con la muestra y que está conectada con una fuente de corriente y un voltímetro que mide los cambios de voltaje.

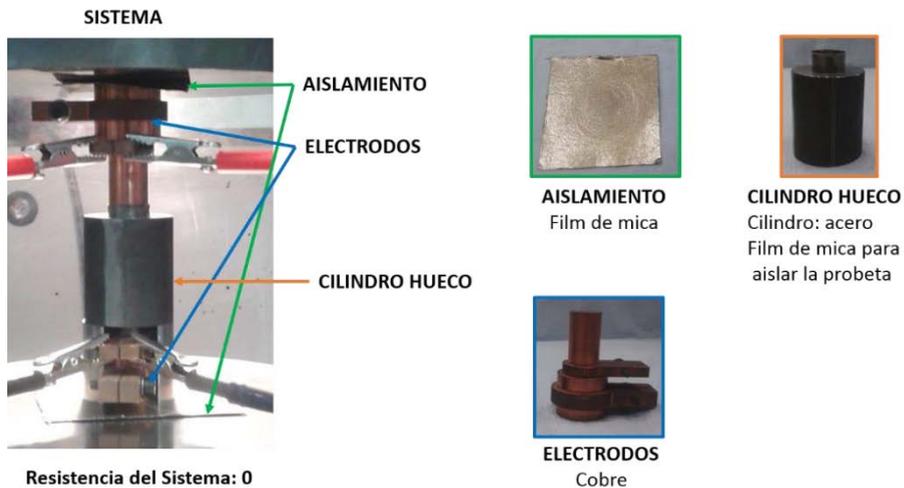


Figura 3. 17 Detalle del sistema experimental de la medida de la conductividad eléctrica a temperatura ambiente. La figura muestra el detalle del sistema que contiene la muestra con el detalle de cada uno de los componentes y materiales de los que están hechos.

### **- Conductividad eléctrica con temperatura**

La conductividad eléctrica se estudió también desde temperatura ambiente hasta 520 °C midiendo cada 50 °C, tanto el enfriamiento como el calentamiento.

El equipo utilizado para la medida de conductividad fue un Ulvac ZEM-3 y la temperatura se controló dentro de un horno “Infrared Gold Image Heating Furnace” que ofrece un buen control de temperatura (Figura 3. 18). Estos ensayos se realizaron durante una estancia en Alemania en el instituto Fraunhofer IFAM (Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM) de Dresde, Alemania.

La muestra a ensayar está en contacto con una fuente de corriente continua y un voltímetro como se muestra en la Figura 3. 18. Éste sistema se introdujo dentro del horno. Conocida la longitud de la muestra, el equipo mide la resistividad eléctrica del material para cada temperatura. Después se calculó la conductividad eléctrica según la Ecuación 3.35. Para el ensayo se utilizó una atmósfera de helio.

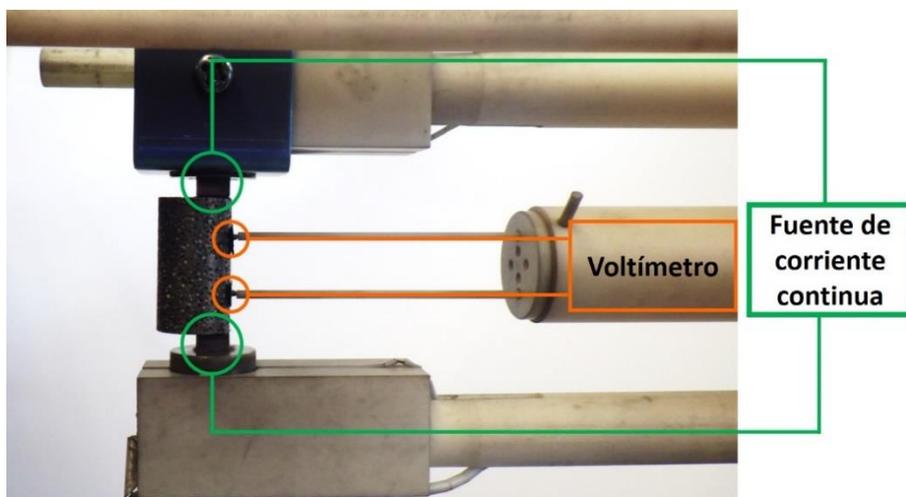


Figura 3. 18 Esquema experimental del ensayo de conductividad eléctrica con temperatura.

### 3.3.8 Oxidación

Se estudió la resistencia a oxidación de ambos materiales,  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ .

El estudio de oxidación se realizó a temperaturas distintas para cada material: a  $1000\text{ }^{\circ}C$  el  $Ti_2AlC$  y a  $900\text{ }^{\circ}C$  el  $Ti_3SiC_2$ . Los equipos utilizados fueron horno tipo mufla. Las temperaturas se eligieron cercanas a su temperatura máxima de servicio ( $Ti_2AlC$ :  $1450\text{ }^{\circ}C$ ,  $Ti_3SiC_2$ :  $1000\text{ }^{\circ}C$ ) para conocer su límite de respuesta y algo inferiores porque se esperaba que al ser porosas podrían fallar a menores temperaturas. Para cada temperatura de hicieron 10 ciclos de 24 h. Se utilizaron rampas de calentamiento y enfriamiento de  $10\text{ }^{\circ}C/min$ . Cada probeta se pesó antes y después de ser oxidada (después de cada ciclo) a temperatura ambiente con una balanza precisa Sartorius de precisión  $0,0001\text{ g}$ . Cada muestra se colocó sobre una barquilla cilíndrica de alúmina y, para evitar

que la probeta se quedara adherida a la barquilla, se colocaron bolas de zircona. Para evitar la rotura de las barquillas, primero se redujo la temperatura del horno a 600°C y se mantuvo 1 h a dicha temperatura.

Se utilizaron probetas cilíndricas de un diámetro aproximado de 10 mm y con una altura de 2,5 mm con geometría regular para facilitar el cálculo de la superficie expuesta.

El estudio se realizó sobre muestras consolidadas isostáticamente. Para ambos materiales, las condiciones de probetas estudiadas se muestran en la Tabla 3.7. Para cada condición se ensayaron dos probetas. Esta caracterización abarca un total de 16 muestras.

Tabla 3.7 Resumen de las condiciones de las muestras ensayadas a oxidación según las condiciones del espaciador para cada temperatura.

Condiciones de espaciador		Método de compactación	Temperatura de ensayo de oxidación (°C)	
(% vol.)	( $\mu\text{m}$ )		1000 ( $\text{Ti}_2\text{AlC}$ )	900 ( $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ )
0	-	Isostática	✓	✓
20	250-400	Isostática	✓	✓
60	250-400	Isostática	✓	✓
60	800-1000	Isostática	✓	✓

### 3.3.9 Propiedades elásticas

Las constantes elásticas se determinaron con la técnica no destructiva de espectroscopía de resonancia de ultrasonidos (RUS, resonant ultrasound spectroscopy). Esta parte experimental se desarrolló durante una estancia en EE.UU. en la Universidad de Texas A&M (Agriculture and Mechanics) en College Station, Texas.

El equipo utilizado para generar las ondas de ultrasonidos es Magnaflux Quasar Systems, Figura 3. 19 a. La muestra se colocó sobre tres sensores: uno emitía las ondas de ultrasonidos y los otros dos recibían las ondas después de atravesar la muestra, Figura 3. 19 b. Los sensores receptores estaban conectados a un ordenador. El software Quasar RuSpec de Magnaflux Quasar Systems recopila los espectros de resonancia recolectados y también permite su análisis. El software calcula por iteración los picos de resonancia de muestras isotrópicas, asumiendo diferentes valores de las constantes elásticas ( $C_{11}$  y  $C_{44}$ ), hasta que converge cerca de la frecuencia de resonancia medida en la muestra. El criterio para aceptar las constantes elásticas determinadas a través del proceso iterativo es que el valor de root-mean-square error (RMSE)

entre las posiciones calculadas y las medidas de picos de resonancia fuera inferior a 0,5%.

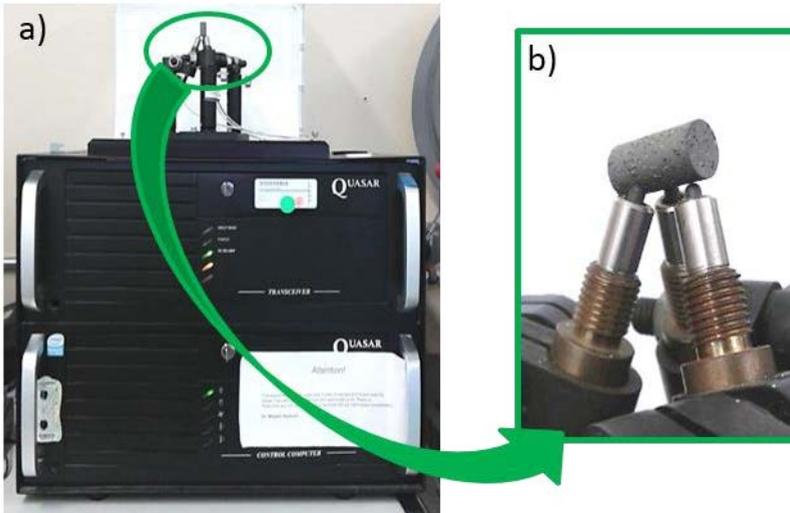


Figura 3. 19 a) Equipo utilizado para generar las ondas de ultrasonidos (Magnaflux Quasar Systems); b) sensores encargados de emitir y recibir las ondas de ultrasonido y disposición de la probeta sobre ellos.

Para el ensayo, el software requiere los datos de la masa y geometría de la probeta. Para esta técnica es necesario que las muestras tengan una geometría regular con bajas tolerancias ya que el software está diseñado para reconocer geometrías regulares cilíndricas, paralelepípedos o esféricas. Las muestras se mecanizaron para poder cumplir con las tolerancias que requiere el ensayo. La Figura 3. 20 muestra la comparación de una muestra antes y después de ser mecanizada.

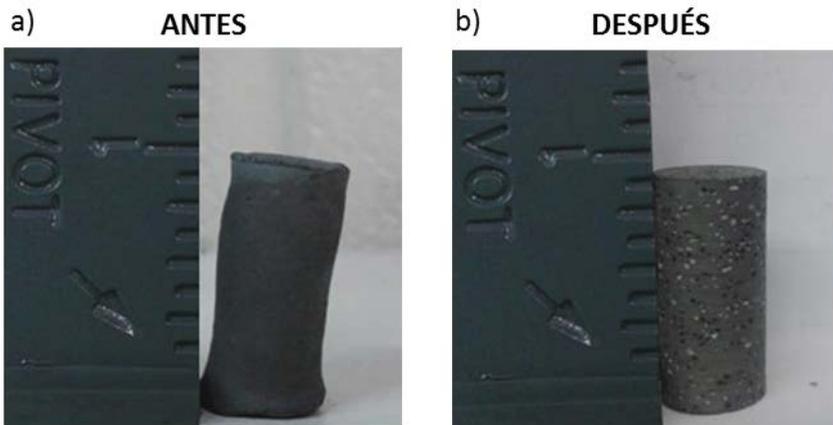


Figura 3. 20 Ejemplo de los acabados de las probetas: a) antes de mecanizar y después de mecanizar.

Para el mecanizado se empleó un torno, Figura 3. 21, que permitió trabajar tanto la superficie longitudinal como las bases de las muestras; así se consiguió un diámetro homogéneo en toda la longitud del cilindro y caras plano paralelas.



Figura 3. 21 a) Torno utilizado para mecanizar las muestras antes de ser ensayadas por RUS y b) cabezal de agarre de la probeta que va a ser mecanizada.

Esta caracterización se realizó en ambos materiales, para muestras compactadas uniaxialmente y con todas las condiciones de espaciador y sin espaciador. Para cada condición de espaciador se utilizaron dos muestras. Este estudio abarcó un total de 40 muestras.

### 3.3.10 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas se estudiaron mediante ensayos de compresión.

El equipo utilizado fue una máquina de ensayos mecánicos servohidráulica Instron 8501 (Figura 3. 22 a). Se empleó una célula de carga de 50 KN para el material  $Ti_2AlC$  y de 100KN para el material  $Ti_3SiC_2$ . Se utilizó una rótula para absorber posibles desviaciones de las caras de las probetas. La rótula se colocó sobre el pistón inferior que tiene una cavidad cónica (Figura 3. 22 b). Se aplicó un lubricante, aceite de silicona RS 691-894 de RS Components, entre el pistón y la rótula para evitar rozamientos.

La máquina estaba conectada a un ordenador que controlaba y registraba los parámetros del ensayo con el programa Wavemaker de Instron Corp. y el sistema adquirente de datos.

El desplazamiento se midió con un extensómetro óptico que mide los desplazamientos desde el exterior de la cámara de ensayos sin entrar en contacto con la probeta. El modelo de extensómetro utilizado fue IDS: 19224. La resolución y tamaño de las imágenes y el número de imágenes por segundo se controló con el programa uEye Cockpit.

Las probetas se ensayaron hasta la rotura del material con una velocidad de ensayo de 0,5 mm/minuto con cinco descargas en cada ensayo para estudiar si el material presenta o no histéresis.

Esta caracterización se realizó sobre las mismas muestras que el estudio de las propiedades elásticas, un total de 40 muestras.

a)



b)



Figura 3. 22 a) máquina de ensayos mecánicos servohidráulica Instron 8501; b) derecha sistema de rótula empleado en el pistón inferior.

En el ensayo se obtiene los datos de fuerza frente a desplazamiento del pistón. Las curvas de tensión frente a deformación se obtienen calculando la tensión a partir de la fuerza según la Ecuación 3.36, y la deformación por correlación digital de imágenes (DIC, Digital Image Correlation) como se explica en el apartado 3.3.4:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Ecuación 3.36}$$

donde:

F es la fuerza

A es el área inicial de la probeta

### 3.3.11 Permeabilidad

La permeabilidad gaseosa se estudió en muestras consolidadas isostáticamente. Se caracterizaron todas las condiciones de porosidad del material  $Ti_3SiC_2$ . Para el material  $Ti_2AlC$  se caracterizaron las muestras consolidadas con 40 y 60% vol. de espaciador y con distribuciones de tamaño de espaciador: 250-400, 400-800 y 800-1000  $\mu m$ . Se midió la permeabilidad del gas en la dirección radial de las probetas utilizando una celda de medida especial. Se utilizó nitrógeno gaseoso, con un flujo de masa de 100 ml/minuto a una presión constante de 2,5 KPa. Esta parte experimental se desarrolló durante una estancia en Alemania en el instituto Fraunhofer IFAM (Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM) de Dresde. Las muestras se mecanizaron para que tuvieran una geometría cilíndrica, con un centímetro de radio y dos centímetros de altura, y se

perforaron en el centro, en la dirección longitudinal del cilindro, dejando un agujero de dos milímetros de diámetro, Figura 3. 23 (derecha).

El equipo midió la permeabilidad por emisión de un flujo de nitrógeno gas a través de la probeta mientras se incrementaba la presión en la probeta y se monitorizaba. En el experimento se introdujo nitrógeno gaseoso por el agujero central con una presión determinada,  $p_1$ , y se midió la presión de salida del material,  $p_2$ . El esquema del proceso se muestra en la Figura 3. 23 (izquierda):

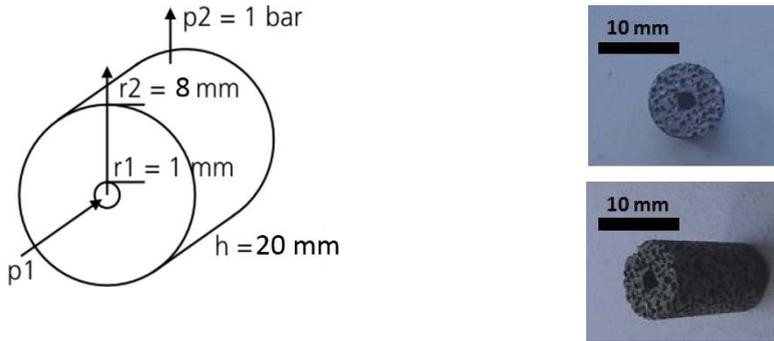


Figura 3. 23 Izquierda: esquema de la probeta en el ensayo de permeabilidad gaseosa. La figura muestra la geometría y dimensiones de la muestra; también indica la presión introducida de nitrógeno gaseoso,  $p_1$ , y la presión de salida del gas,  $p_2$ , después de atravesar la muestra. Derecha: ejemplo de la muestra ensayada.

La permeabilidad del gas se calculó como el flujo de masa ( $Q$ ) a partir de la integración de la ecuación de Forchheimer [18], según se muestra en la Ecuación 3.37:

$$p_1^2 - p_2^2 = \frac{R \cdot T}{M_{N_2}} \cdot \left[ \frac{\eta}{h \cdot \pi} \ln \left( \frac{r_2}{r_1} \right) \cdot \frac{1}{k} \cdot Q + \beta \cdot \frac{1}{2 \cdot \pi^2 \cdot h^2} \cdot \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \cdot Q^2 \right] \quad \text{Ecuación 3.37}$$

donde:

$Q$  es el flujo de masa

$p_1$  es la presión de entrada del gas

$p_2$  es la presión de salida del gas

### 3.3.12 Análisis dilatométrico

El análisis dilatométrico se realizó mediante dilatometría óptica con programas dinámicos de temperatura y tiempo. Se llevó a cabo para investigar la variación del coeficiente de expansión térmica lineal que experimentan las estructuras porosas sinterizadas durante el ensayo de oxidación.

El equipo utilizado fue un dilatómetro óptico L74 / Óptica (Dilatómetro DIL) de Linsesis, Figura 3. 24. Esta parte experimental se desarrolló durante una estancia en Alemania en el instituto Fraunhofer IFAM (Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM) de Dresde. Dicho

equipo mide las variaciones dimensionales sin contacto, empleando una cámara de alta resolución del CCD que permite visualizar la muestra en tiempo real con una precisión en la medida de hasta  $1\ \mu\text{m}$ .

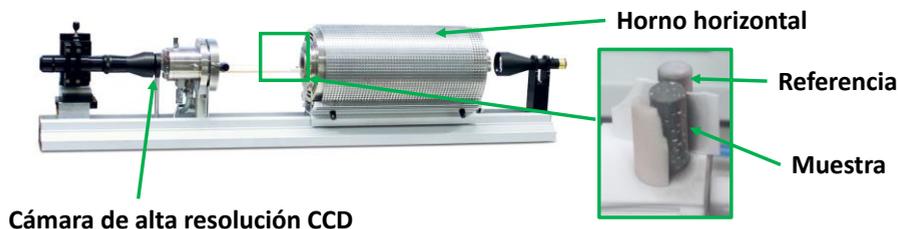


Figura 3. 24 Imagen del equipo utilizado, horno tubular dentro del que se realizan los ensayos, cámara para captar las imágenes, y detalle de la muestra y la referencia sobre las que se mide durante el ensayo.

Las medidas se realizaron sobre probetas con las mismas dimensiones y geometría que la muestra de referencia del equipo: cilindros de 9 mm de diámetro y 15 mm de alto, Figura 3.24. La muestra se colocó junto con la muestra de referencia, en un horno horizontal (Figura 3.24) y el equipo mide la expansión lineal de la muestra por diferencias de alturas (Figura 3.25). El análisis coeficiente de dilatación térmica se midió en atmósfera de argón, con rampa de calentamiento y enfriamiento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , se calentó desde temperatura ambiente hasta  $1000^{\circ}\text{C}$ , con una meseta de 15 minutos.

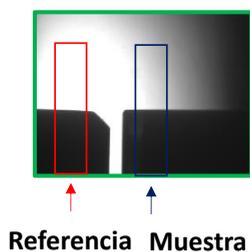


Figura 3.25 Ejemplo de imagen tomada por la cámara donde se observan la muestra y la referencia.

### 3.4 REFERENCIAS

- [1]ISO 13320:2009 - Particle size analysis -- Laser diffraction methods, ISO. (n.d.). [http://www.iso.org/iso/catalogue\\_detail.htm?csnumber=44929](http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=44929) (accessed February 6, 2017).
- [2]G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, Ann. Phys. 330 (1908) 377–445. doi:10.1002/andp.19083300302.
- [3]Standard Test Method for Metal Powder Skeletal Density by Helium or Nitrogen Pycnometry, ASTM. (n.d.). <ftp://185.72.26.245/Astm/1/Section%2002/ASTM0205/PDF/B923.pdf> (accessed February 6, 2017).
- [4]ASTM B922-10, (n.d.). [http://www.techstreet.com/standards/astm-b922-10?product\\_id=1723857](http://www.techstreet.com/standards/astm-b922-10?product_id=1723857) (accessed February 6, 2017).
- [5]L. Hu, R. Benitez, S. Basu, I. Karaman, M. Radovic, Processing and characterization of porous Ti<sub>2</sub>AlC with controlled porosity and pore size, Acta Mater. 60 (2012) 6266–6277. doi:10.1016/j.actamat.2012.07.052.
- [6]L. Cui-Ying, Y. Xiao-Wei, L. Xiang-Ming, A Novel in-situ Synthesis Route of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-SiC Composite by Liquid Silicon Infiltration, J. Inorg. Mater. 25 (2010) 1003–1008. doi:10.3724/SP.J.1077.2010.10041.
- [7]J.M. Córdoba, M.J. Sayagués, M.D. Alcalá, F.J. Gotor, Synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Powders: Reaction Mechanism, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 825–830. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01501.x.
- [8]F. Smith, Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, 3ª edición, McGraw Hill, 1998.
- [9]H.M. Wyss, E.V. Tervoort, L.J. Gauckler, Mechanics and Microstructures of Concentrated Particle Gels, J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 2337–2348. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00622.x.
- [10]ASTM B962 - 15 - Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle, (n.d.). <http://shop.bsigroup.com/ProductDetail/?pid=000000000030324069> (accessed February 22, 2017).
- [11]ASTM-C20:00(2015),-(n.d.). <http://www.standard.no/en/webshop/productcatalog/productpresentation/?ProductID=746367> (accessed April 24, 2017).
- [12]ImageJ, (n.d.). <https://imagej.nih.gov/ij/> (accessed February 8, 2017).
- [13]FFmpeg, (n.d.). <https://ffmpeg.org/> (accessed February 10, 2017).

- [14]Ncorr - Open source 2D digital image correlation MATLAB software, (n.d.).  
<http://www.ncorr.com/index.php> (accessed February 10, 2017).
- [15]R2016a - Actualizaciones de las familias de productos MATLAB y Simulink -MATLAB&Simulink,(n.d.).  
[https://es.mathworks.com/products/new\\_products/release2016a.html](https://es.mathworks.com/products/new_products/release2016a.html)  
(accessed February 10, 2017).
- [16]LFA 467 HyperFlash - NETZSCH Analyzing & Testing, (n.d.).  
<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/us/products-solutions/thermal-diffusivity-conductivity/lfa-467-hyperflash/> (accessed February 10, 2017).
- [17]AENOR,AENOR:Norma-UNE-EN.ISO-6507-1:2006,  
<http://www.aenor.es/>.(n.d.).  
<http://www.aenor.es/aenor/normas/normas/fichanorma.asp?tipo=N&codigo=N0037721> (accessed April 24, 2017).
- [18]Forchheimer Philipp, Wasserbewegung durch Boden, Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieur. 45 (1901) 1782–1788. doi:1886.



# *Capítulo 4 – Procesamiento del material en forma porosa*



<b>4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE PARTIDA:</b> <b><math>Ti_2AlC</math> Y <math>Ti_3SiC_2</math></b> .....	<b>139</b>
4.1.1 Composición de fases de los polvos de partida .....	139
4.1.2 Análisis químico del polvo .....	141
4.1.3 Distribución de tamaños del polvo, densidad, superficie específica y morfología .....	141
 <b>4.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL SIN</b> <b>ESPACIADOR</b> .....	 <b>143</b>
4.2.1 Efecto de la presión de compactación en la porosidad .....	143
4.2.2 Sinterización del material sin espaciador .....	144
 <b>4.3 PROCESAMIENTO DE MATERIALES POROSOS POR VÍA</b> <b>SECA</b> .....	 <b>149</b>
4.3.1 Elección del espaciador .....	149
4.3.2 Morfología de la mezcla .....	151
4.3.3 Eliminación del agente espaciador .....	152
4.3.4 Efecto de la sinterización .....	154
 <b>4.4 PROCESAMIENTO DE MATERIALES POROSOS POR VÍA</b> <b>HÚMEDA</b> .....	 <b>163</b>
4.4.1 Caracterización de la suspensión .....	163
4.4.2 Comportamiento reológico .....	164
4.4.3 Replicado de la plantilla .....	168
 <b>4.5 CONCLUSIONES PARCIALES</b> .....	 <b>173</b>
 <b>4.6 REFERENCIAS</b> .....	 <b>175</b>

En este capítulo se estudian las características del polvo de partida (polvo comercial sin tratar) para determinar las vías y condiciones adecuadas para el procesamiento del material.

Para cada vía de procesamiento, se expone la optimización de los parámetros de procesamiento para adecuarlas a las características de los polvos de partida

#### 4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE PARTIDA: $Ti_2AlC$ Y $Ti_3SiC_2$

La caracterización de los polvos de partida facilita la selección del método de procesamiento. Los polvos empleados en esta tesis son polvos comerciales registrados con los nombres: Maxthal 211® y Maxthal 312® y que corresponden a las fases MAX:  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  respectivamente.

En la caracterización del polvo se han determinado las fases que los componen, la densidad, tamaño, morfología y superficie específica de las partículas.

##### 4.1.1 Composición de fases de los polvos de partida

La Figura 4.1 y Figura 4.2 muestran los patrones de difracción de rayos X de los polvos comerciales sin tratar.

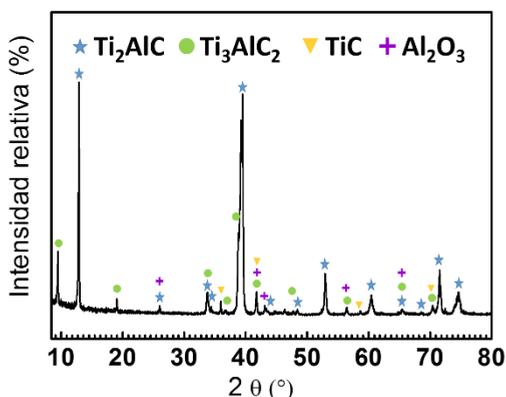


Figura 4.1 Difractograma del polvo comercial de  $Ti_2AlC$  (Maxthal 211®) sin tratar.

El difractograma del polvo de  $Ti_2AlC$  (Maxthal 211®), Figura 4.1, muestra que el polvo comercial es una mezcla de cuatro fases, dos de las cuales son fases MAX:  $Ti_2AlC$  (fase mayoritaria) y  $Ti_3AlC_2$ ,  $TiC$  y  $Al_2O_3$ . Los picos de intensidad se ajustan bien a los patrones de la base de datos Inorganic Crystal Structure Satabase (ICDS) con códigos: 165460 para el  $Ti_2AlC$ , 153266 para el  $Ti_3AlC_2$ , 44494 para el  $TiC$  y 10425 para el  $Al_2O_3$ .

Las fases identificadas en el polvo  $Ti_2AlC$  coinciden con las que otros autores han identificado para el mismo polvo comercial, Maxthal 211® [1]. En otro estudio sobre este mismo polvo, Lapauw identifica tres fases:  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$  y  $Ti_2Al_5$  [2]. La diferencia entre el patrón de difracción de dicho estudio y el de esta tesis es la ausencia en aquel de un pico de intensidad a  $36,5^\circ$  que sí aparece en el difractograma de la Figura 4.1 y que se ha identificado como  $TiC$ . Los picos de intensidad que en dicho estudio se han identificado como  $Ti_2Al_5$ , coinciden con los identificados como  $TiC$  o  $Al_2O_3$  tanto en esta tesis como en estudios previos [1].

Tabla 4.1 Fracción molar (%) de las fases presentes en el polvo  $Ti_2AlC$  (Maxthal 211®).

Fases	$Ti_2AlC$	$Ti_3AlC_2$	TiC	$Al_2O_3$
Fracción molar (%)	63	25	6	6

Las fracciones molares de las fases del polvo  $Ti_2AlC$  (Maxthal 211®) se muestran en la Tabla 4.1. El  $Ti_2AlC$  es la fase mayoritaria y está presente en un 63%; el  $Ti_3AlC_2$  está presente en un 25%, y el TiC y  $Al_2O_3$  en un 6%. Las proporciones de las fases son muy similares a las de estudios previos que cuantifican un 62% para el  $Ti_2AlC$  y un 30% para el  $Ti_3AlC_2$  [2]. En dicho estudio los cálculos se han basado en el método de refinamiento de Rietveld con el software TOPAS.

El análisis de fases del polvo  $Ti_3SiC_2$  (Maxthal 312®), Figura 4.2, presenta una fase marcadamente mayoritaria de  $Ti_3SiC_2$  y una fase minoritaria de TiC.

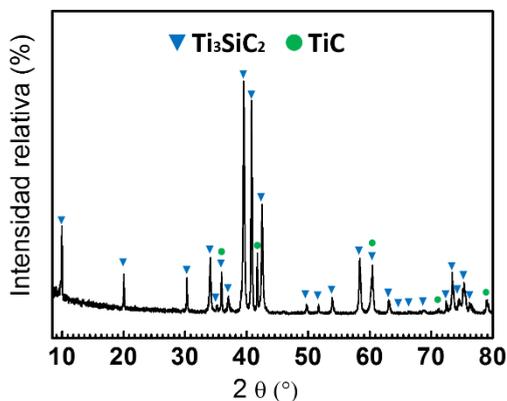


Figura 4.2 Diffractograma del polvo comercial de  $Ti_3SiC_2$  (Maxthal 312®) sin tratar.

Los picos de intensidad del patrón de difracción se ajustan bien a los patrones de la base de datos de Powder Diffraction File (PDF-2) con códigos: 01-074-0310 para el  $Ti_3SiC_2$  y el 03-065-0242 para el TiC.

En la literatura, para el mismo polvo comercial Maxthal 312®, hay autores que han identificado las mismas fases [2] y otros que también presentan picos de intensidad de la fase  $TiSi_2$  [3]. La diferencia entre ambos análisis puede ser debida a que los picos de  $TiSi_2$  coinciden con picos de  $Ti_3SiC_2$ , o bien están muy cerca y pueden solaparse o bien porque no presenta dicha fase.

La cantidad de fase de  $Ti_3SiC_2$  en el polvo, Tabla 4.2, es de 79% y de TiC de 21%. La cantidad de la fase mayoritaria es algo inferior a la encontrada en otros estudios que han reportado un 91% [2].

Tabla 4.2 Fracción molar (%) de las fases presentes en el polvo  $Ti_3SiC_2$  (Maxthal 312®).

Fases	$Ti_3SiC_2$	TiC
Fracción molar (%)	79	21

#### 4.1.2 Análisis químico del polvo

El análisis químico, Tabla 4.3, muestra presencia de oxígeno en los polvos de partida. Esto es probablemente consecuencia de la formación de óxidos durante la producción de los polvos puesto que crean una película de óxido protectora (de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y de  $\text{TiO}_2$  en el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ) en su superficie que hace aumentar el porcentaje en masa de oxígeno. En el caso del polvo  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ , que presenta una fase minoritaria de óxido de aluminio identificada por difracción de rayos X, la presencia de oxígeno es algo mayor que en el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .

El porcentaje de carbono medido es inferior a los valores calculados según las relaciones atómicas del  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y del  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Como se ha mostrado en el análisis de fases, los polvos de partida están compuestos por varias fases, y algunas de ellas contienen carbono:  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  y  $\text{TiC}$ , para el polvo  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ , y  $\text{TiC}$ , para el polvo  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .

Tabla 4.3 Análisis químico de los polvos comerciales sin tratar.

Polvo de partida	Masa de O (%)	Masa de C (%)	Masa de C calculada (%)
$\text{Ti}_2\text{AlC}$	$2,07 \pm 0,03$	$7,86 \pm 0,03$	8,91
$\text{Ti}_3\text{SiC}_2$	$1,69 \pm 0,03$	$11,40 \pm 0,00$	12,27

#### 4.1.3 Distribución de tamaños del polvo, densidad, superficie específica y morfología

Cada polvo muestra una distribución de tamaños distinta, Figura 4.3. La distribución de tamaños en el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  es más ancha que en el caso del  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .

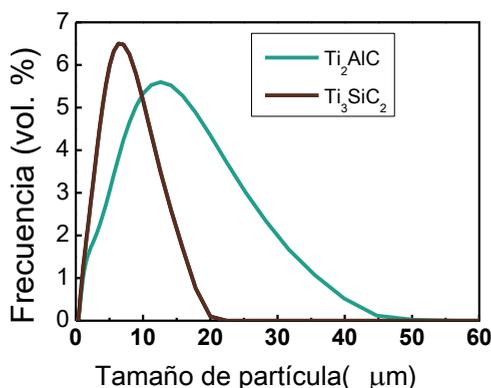


Figura 4.3 Curvas de la distribución de tamaños de partícula de los polvos de partida:  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .

El tamaño de partícula es mayor en el  $Ti_2AlC$ , Tabla 4.4, que también presenta menor superficie específica. Además, ambos polvos presentan baja densidad, inferior o similar a la del Ti.

Tabla 4.4. Parámetros de la distribución de tamaños de partícula, densidades picnométricas de las aleaciones y superficies específicas.

Polvo de partida	D(10) μm	D(50) μm	D(90) μm	Densidad picnométrica (g/cm <sup>3</sup> )	Superficie específica (g/cm <sup>2</sup> )
$Ti_2AlC$	1,974	9,801	24,178	4,1222	2,360
$Ti_3SiC_2$	1,667	5,582	12,138	4,6970	2,7674

A través de las imágenes de SEM, Figura 4.4, también se observan el tamaño de las partículas y su distribución. Se comprueba la diferencia de tamaños y de distribución de tamaños entre ambos polvos medida por la técnica de haz de láser. También se observa que la morfología de los polvos es angular. La forma irregular de las partículas es favorable para procesarlas por vías pulvimetalúrgicas. También favorece que el tamaño de partícula sea mayor, ya que mejora la compresibilidad y la sinterización. La amplitud de distribución de tamaño de partícula favorece que las densidades en verde sean mayores. El  $Ti_3SiC_2$  tiene menor tamaño de partícula que el  $Ti_2AlC$  y es tal que su procesamiento por técnicas pulvimetalúrgicas convencionales no es óptimo.

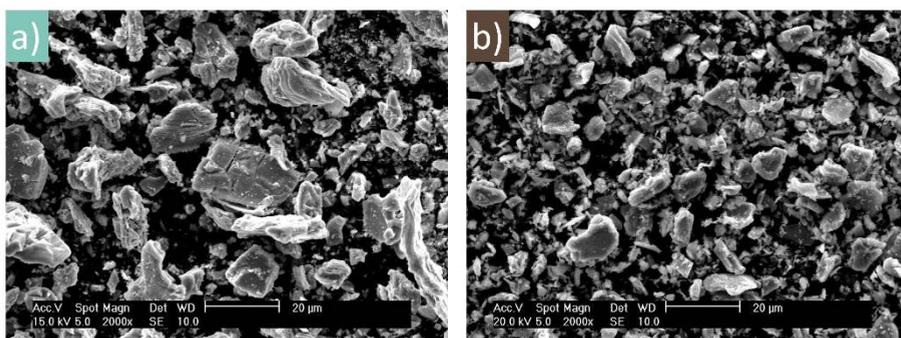


Figura 4.4 Micrografía de los polvos los polvos de partida:  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ .

4. 2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL SIN ESPACIADOR

**4.2.1 Efecto de la presión de compactación en la porosidad**

Para seleccionar la presión de compactación se estudia la curva de compresibilidad de los polvos; ambos se han compactado uniaxialmente entre 300 y 800 MPa, Figura 4.5 a y b, y se comparan con la densidad teórica, es decir, la densidad del polvo.

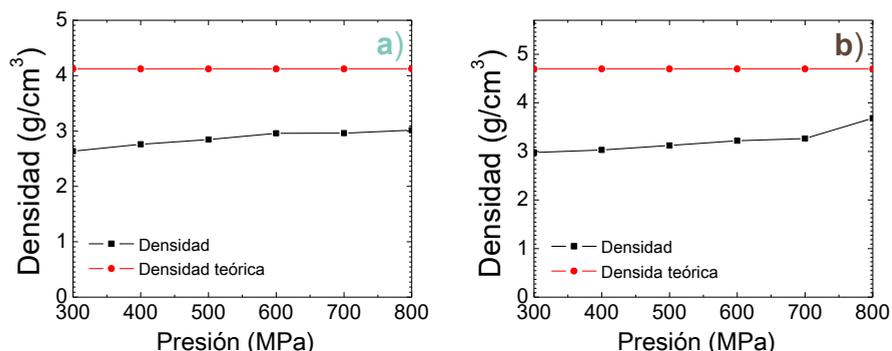


Figura 4.5 Comparación de la densidad de la probeta en verde, con el valor de la densidad teórica para distintas presiones de compactación en el polvo: a)  $Ti_2AlC$  y b)  $Ti_3SiC_2$ .

En ambos polvos, a medida que aumenta la presión aumenta la densidad en verde ligeramente, Figura 4.5. En el caso del polvo  $Ti_2AlC$ , la densidad es menor entre 300 y 600 MPa y después aumenta ligeramente hasta los 800 MPa. En el caso del polvo  $Ti_3SiC_2$ , la densidad aumenta linealmente hasta 700 MPa y al llegar a 800 MPa tiene un aumento más pronunciado. Sin embargo, en ninguno de los dos materiales se alcanzan densidades en verde muy elevadas por prensado uniaxial.

La medida de la porosidad de los compactos en verde, Figura 4.6 a y b, muestra que la porosidad total es superior a la porosidad abierta y cerrada. En ambos polvos se observa que la porosidad abierta es mayor que la porosidad cerrada y que casi toda la porosidad es abierta, es decir, interconectada. Este resultado es acorde con lo esperado en esta etapa de procesamiento en la que la unión de las partículas es sólo mecánica puesto que el material está sin sinterizar.

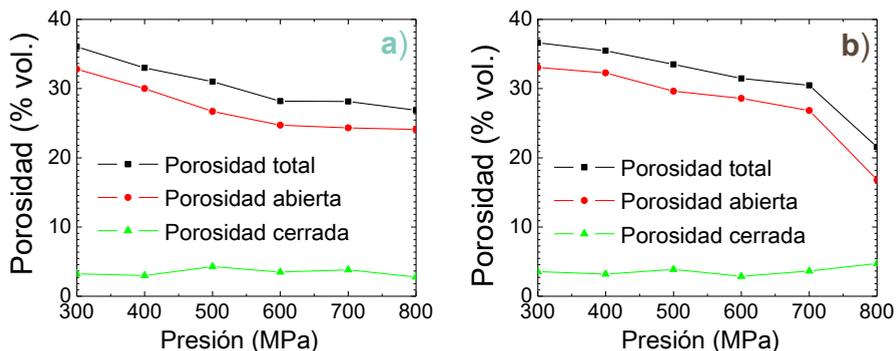


Figura 4.6 Variación de la porosidad total, abierta y cerrada con la presión de compactación del material en verde para el polvo: a)  $Ti_2AlC$  y b)  $Ti_3SiC_2$ .

En ambos polvos la porosidad disminuye al aumentar la presión de compactación. Los resultados de densidad y porosidad en función de la presión muestran que, para presiones 800 MPa, en ambos polvos, se consigue el compacto en verde más denso.

#### 4.2.2 Sinterización del material sin espaciador

Para determinar la temperatura de sinterización, se ha recurrido a la bibliografía donde se han encontrado distintas condiciones de temperatura, tiempo y atmósfera de sinterización para los polvos  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  [1,2,4–6]. Con el fin de elegir la temperatura y atmósfera adecuadas para sinterizar cada polvo, se ha hecho un análisis térmico diferencial (DTA), Figura 4.7, y de termogravimetría, Figura 4.8.

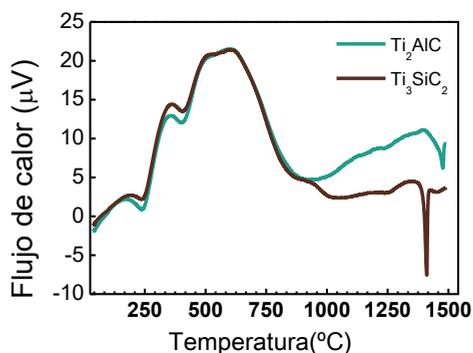


Figura 4.7 Curvas obtenidas por el análisis térmico diferencial de los polvos  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ .

La variación del flujo de calor con la temperatura muestra los procesos endotérmicos o exotérmicos que sufre el polvo. En el rango desde temperatura ambiente hasta 600 °C se estima que ninguno de esos fenómenos ocurre. En estudios previos del  $Ti_2AlC$  comercial (Maxthal 211®), Zhang hace un análisis por DSC en atmósfera de aire. En sus resultados se observan dos picos

exotérmicos a 596,7°C –639,9°C y 947,7°C que se relacionan con oxidación del material [7]. A unos 600°C se da una oxidación que genera una capa de TiO<sub>2</sub> rutilo con una pequeña cantidad de anatasa, y a 947,7°C se produce nucleación de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Comparando los resultados de Zhang con los de esta tesis, en la Figura 4.7 se observa que el Ti<sub>2</sub>AlC aumenta el flujo de calor hasta unos 600°C y después desciende. En esta tesis, se emplea atmósfera de argón que puede contener una pequeña cantidad de oxígeno y que probablemente genera óxido en el material. Por otro lado, la muestra ensayada es de polvo por lo que el aumento del flujo de calor desde temperatura ambiente a 600°C también puede tener relación con la unión de las partículas. En otra publicación, Qin analiza por DSC en vacío material de Ti<sub>2</sub>AlC sintetizado en su laboratorio; en su estudio muestra que sólo presenta un pequeño pico a 900-1000°C y después se mantiene estable hasta 1500°C [8]. Dicho pico lo asocia a una transformación de fase de Ti<sub>2</sub>AlC +TiC→ Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, donde el TiC es una de las fases que componen el material de partida. En la Figura 4.7 no se observa dicha pico, por lo que se descarta dicha transformación.

En el estudio de Dong sobre el Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> analizado por DSC en atmósfera de argón hasta 1400°C, no se muestra ningún pico, ni endotérmico ni exotérmico lo que implica que no existe ninguna reacción antes de alcanzar los 1400°C. Las diferencias de estos resultados con los expuestos en la Figura 4.7 pueden estar relacionados con la pureza de la atmósfera empleada. Según lo observado para el Ti<sub>2</sub>AlC se estima que para el Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> puede producir oxidación.

En la Figura 4.7, se observa que, el polvo Ti<sub>2</sub>AlC describe un pico endotérmico a 1470°C y el Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> a 1400°C. Los picos endotérmicos pueden indicar fusión del material o cambios de fase. Por tanto, las temperaturas para sinterizar se han elegido cerca de dichas temperaturas pero por debajo para evitar posibles cambios de fase: 1400°C para el Ti<sub>2</sub>AlC y 1350°C para Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Dichas temperaturas coinciden con las encontradas en la bibliografía para el Ti<sub>2</sub>AlC [1] y el Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> [9,10].

La termogravimetría, Figura 4.8, muestra que ambos materiales tienden a aumentar su masa con la temperatura lo cual es un indicio de que el material se oxida. Este resultado es consecuente con el comportamiento de ambas fases MAX que crean una capa de óxido muy estable y protectora de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ti<sub>2</sub>AlC) y de SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) [11,12].

La atmósfera para sinterizar ambos polvos requiere estar libre de oxígeno para evitar la formación de óxidos. Estudios previos, han mostrado que la sinterización de ambos materiales en atmósferas de argón o de vacío produce materiales sin óxidos [1,2,4–6]

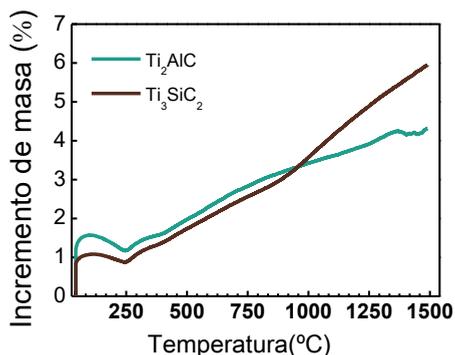


Figura 4.8 Curvas obtenidas por termogravimetría de los polvos Ti<sub>2</sub>AlC y Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

Finalmente, los parámetros seleccionados para la sinterización de los compactos han sido: atmósfera de vacío, durante 4 horas a 1400°C (Ti<sub>2</sub>AlC) y a 1350°C (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>).

Bajo las condiciones mencionadas se han sinterizado los compactos en verde. La densidad relativa de los compactos en verde se compara con la de los compactos sinterizados en la Figura 4.9 a y b para el Ti<sub>2</sub>AlC y Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> respectivamente. Se comprueba que tras la sinterización aumenta la densidad. También se observa que el aumento de la presión aumenta la densidad del compacto sinterizado.

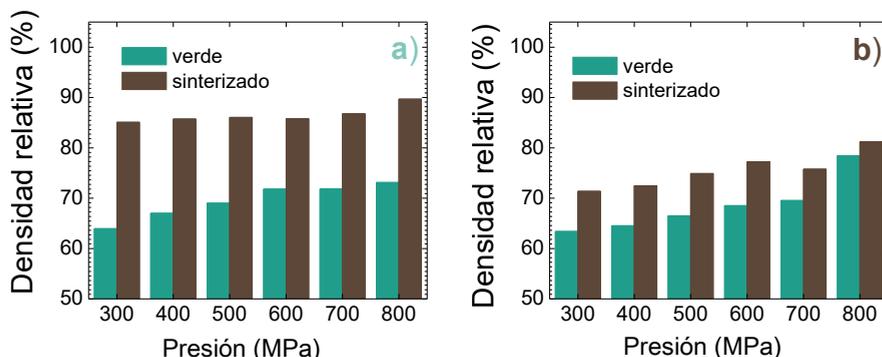


Figura 4.9 Efecto de la sinterización en la densidad. Las gráficas muestran los valores de densidad relativa en verde y sinterizado para cada presión de compactación, en los materiales: a) Ti<sub>2</sub>AlC y b) Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

El estudio de la porosidad, Figura 4.10 a y b, revela que tras el sinterizado ambos materiales mantienen la tendencia a la disminución de la porosidad con la presión observada en la etapa en verde; también se mantiene la relación entre las distintas porosidades: %P total > %P abierta > %P cerrada. En ambos materiales las densidades no llegan a alcanzar densidades de 100%,

probablemente por las características de los polvos que tienen un tamaño pequeño para ser compactado por técnicas pulvimetalúrgicas convencionales.

En el material  $Ti_3SiC_2$  la densificación por el proceso de sinterización es menor que para el  $Ti_2AlC$ . Posiblemente debido a la porosidad inicial que presentaban los compactos en verde y que es consecuencia de las características del polvo. En el apartado 4.1.3 se ha comprobado que el polvo del  $Ti_3SiC_2$  es pequeño para ser compactado por técnicas pulvimetalúrgicas convencionales y tiene morfología angular, lo que hace disminuir la compresibilidad de este material, como se comprueba en la Figura 4.9.

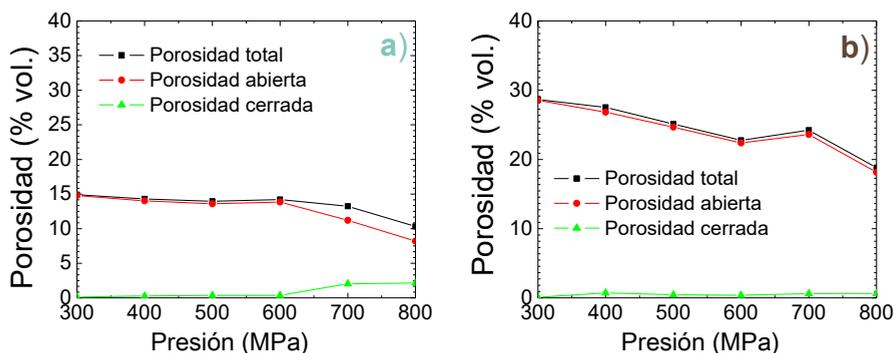


Figura 4.10 Porosidad de los compactos sinterizados en términos de porosidad total, abierta y cerrada, para los compactados de polvos: a)  $Ti_2AlC$  y b)  $Ti_3SiC_2$ .

La porosidad del  $Ti_2AlC$  tras la sinterización, Figura 4.10 a, disminuye más del 50% con respecto a la porosidad del compacto en verde. Los compactos con menor porosidad son los compactados a 800 MPa, por tanto, se estima que bajo esta condición se puede obtener el material con mejores propiedades y se ha considerado como la condición adecuada para compactar las probetas del material poroso. Además, éste valor de presión está de acuerdo con lo encontrado en la literatura, donde se han reportados materiales porosos bien consolidados a dicha presión de compactación [1].

Para el material del  $Ti_3SiC_2$ , la porosidad tras la sinterización, Figura 4.10 b, disminuye y éste efecto es menor según aumenta la presión. La menor porosidad es del 19% y se obtiene a 800 MPa.

Teniendo en cuenta las bajas densidades alcanzadas, se procedió a consolidar ambos polvos por compactación isostática y comparar el material poroso obtenido por ambos métodos con el fin de determinar cuál de ellos conduce a un compacto poroso de mayor calidad. El motivo de este planteamiento es la delaminación observada en los compactos por compactación uniaxial, Figura 4.11 y Figura 4.12, tanto en  $Ti_2AlC$  como en  $Ti_3SiC_2$  respectivamente. La presión seleccionada para compactar isostáticamente fue de 400 MPa por ser la presión máxima que permite el equipo con el que se cuenta en nuestras instalaciones.

Las muestras de  $Ti_3SiC_2$  compactadas uniaxialmente presentaron delaminación, Figura 4.12, y resultaron quebradizas al manipularlas; como alternativa, para el material  $Ti_3SiC_2$ , se plantea en paralelo a su procesamiento por la vía seca utilizar también la vía húmeda detallada en el apartado 4.4.

El efecto de la sinterización sobre la estabilidad de las fases por análisis de DRX se presenta en el apartado 4.3.3 junto con la del material poroso para analizar también las posibles diferencias entre ambos. El efecto de la sinterización se completa con un análisis de pérdida de masa durante el sinterizado, EDX e imágenes de SEM.

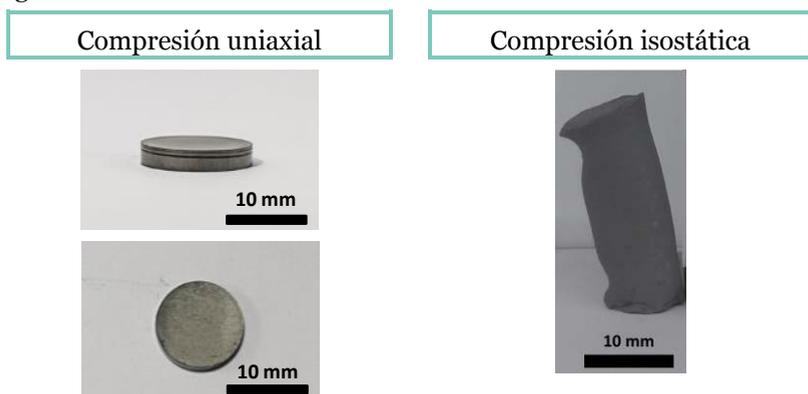


Figura 4.11 Imágenes de los compactos en verde de  $Ti_2AlC$ . A la izquierda material compactado uniaxialmente a 400 MPa (vista frontal y superior). A la derecha imagen del material compactado por compresión isostática 800 MPa.

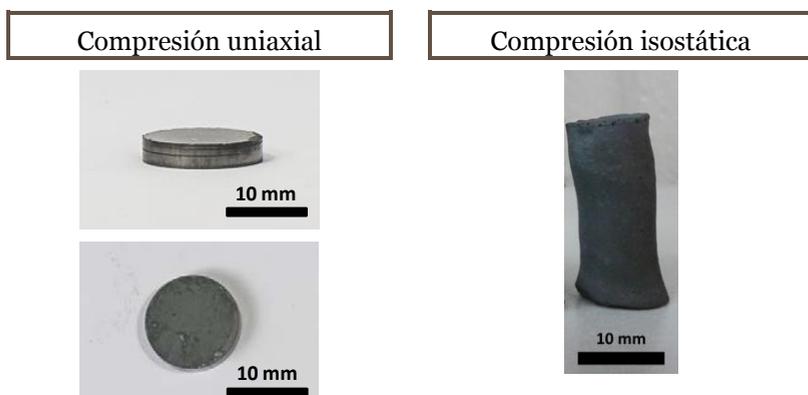


Figura 4.12 Imágenes de los compactos en verde de  $Ti_3SiC_2$ ; a la izquierda material compactado uniaxialmente a 400 MPa (vista frontal y superior); a la derecha imagen del material compactado por compresión isostática 800 MPa.

#### 4.3 PROCESAMIENTO DE MATERIALES POROSOS POR VÍA SECA

Para el procesamiento de los materiales porosos por vía seca se seleccionó el método del espaciador puesto que permite producir espumas con control de la porosidad, con buena reproducibilidad y estructuras regulares. Esto, además, facilita su estudio y la interpretación de los resultados.

En el método del espaciador, la porosidad se introduce a través de los espaciadores. Éstos se añaden al polvo, se mezclan y se compactan; los espaciadores se extraen del material y la porosidad se genera por las huellas que dejan los espaciadores en el material compactado.

Éste método permite elaborar espumas con un rango de porosidades amplio, de celda abierta, cerrada y mixta (combinación de ambas). Los espaciadores definen el tamaño y la morfología de la porosidad y también permiten definir la arquitectura interna del material. La cantidad de porosidad se ajusta controlando el ratio polvo/espaciador. Optimizando la etapa de mezclado, se ajusta la homogeneidad de la distribución de la porosidad.

##### **4.3.1 Elección del espaciador**

La selección del espaciador adecuado es crucial para obtener una estructura porosa de calidad. Es imprescindible que después de la eliminación de espaciador la estructura del material poroso se mantenga intacta. Algunos espaciadores se eliminan durante la etapa de sinterización pero la descomposición del espaciador puede generar gases que al salir generen grietas en la estructura o incluso la hagan colapsar; además, dichos gases pueden ser peligrosos para el medioambiente. Estos problemas se pueden evitar empleando un espaciador que se elimine durante la etapa en verde. Además, eliminar el espaciador en esta etapa se ve favorecido por la elevada interconectividad de la porosidad.

La elección del espaciador se ha basado en que sea fácilmente eliminable, económico, accesible, amigable con el medio ambiente, no corrosivo y que soporte la presión de compactación.

Para procesar ambos materiales, en esta tesis se ha elegido un carbohidrato cristalino, sacarosa, que cumple con todos los requisitos mencionados anteriormente. En estudios previos se ha demostrado que la elaboración de materiales porosos con sacarosa permite el control de la porosidad y reproducibilidad de la arquitectura de material [13–17].

Tanto el  $Ti_2AlC$  como el  $Ti_3SiC_2$  se han procesado previamente utilizando cloruro de sodio,  $NaCl$ , como espaciador [1,17]. La sacarosa tiene mayor solubilidad en agua el cloruro de sodio, Tabla 4.5, por lo que se ha considerado

que ofrece ventajas frente al cloruro de sodio en la etapa de eliminación del espaciador.

Tabla 4.5 Efecto de la temperatura en la solubilidad de la sacarosa, la fructosa y el cloruro de sodio, en 100 g de agua [18].

Temperatura (°C)	Solubilidad en 100 g de agua		
	Sacarosa (g)	Fructosa (g)	Cloruro de sodio (g)
20	203,9	375	36
30	219,5	-	-
40	238,1	538	-
50	260,4	-	-
100	487,2	-	-
115	669	-	37,8

La sacarosa es un disacárido formado por alfa-glucopiranososa y beta-fructofuranosa. Su nombre químico es “alfa-D-Glucopiranosil - (1→2) - beta-D-Fructofuranósido” y su fórmula molecular es:  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Las características de la sacarosa empleada se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Características de la sacarosa utilizada como espaciador [18].

Fórmula molecular	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Masa molar (g/mol)	Temperatura de fusión (°C)
$C_{12}H_{22}O_{11}$	1,587	342,298	186

En esta tesis el objetivo se ha fijado en conocer el alcance de los materiales  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  en forma porosa. Para simplificar el estudio se ha elegido un único espaciador y se ha puesto el foco en ampliar la caracterización de los materiales porosos.

La caracterización del espaciador se ha centrado en su tamaño, Figura 4.13, y morfología, Figura 4.14. Se han seleccionado tres distribuciones de tamaño de espaciador que se han separado mediante tamizado, empleando tamaños de tamiz de: 250-400  $\mu m$ , 400-800  $\mu m$  y 800-1000  $\mu m$ . Los tamaños,  $D(50)$ , del espaciador medidos para cada rango de tamaños de tamiz son de: 385  $\mu m$ , 640  $\mu m$  y 1015  $\mu m$ .

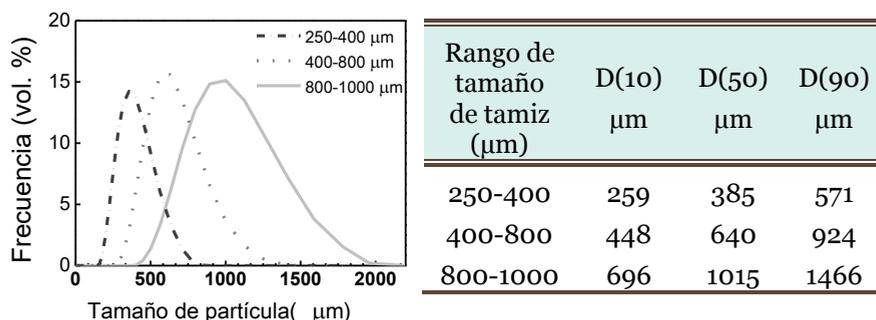


Figura 4.13 A la izquierda: curvas de la distribución de tamaños de partícula del espaciador para tamizados entre los rangos 250-400, 400-800 y 800-1000 µm. A la derecha, parámetros de la distribución de tamaños de partícula del espaciador.

La morfología del espaciador es poliédrica como se observa en la Figura 4.14, con formas octaédricas y cúbicas.

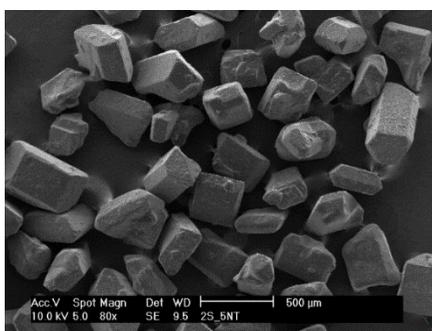


Figura 4.14 Microestructura del espaciador con una distribución de tamaños de 250-400 µm.

### 4.3.2 Morfología de la mezcla

Para cada polvo, se han realizado nueve mezclas variando los parámetros de cantidad y tamaño de espaciador, Tabla 4.7; cada porcentaje en volumen de espaciador se ha mezclado con cada tamaño de espaciador.

Tabla 4.7 Relación de las mezclas que realizadas para los polvos  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ .

Cantidad de espaciador en la mezcla (% volumen)	Distribución de tamaño del espaciador (µm)		
	250-400	400-800	800-900
20	✓	✓	✓
40	✓	✓	✓
60	✓	✓	✓

Se han realizado dos controles de calidad de la mezcla:

- Primero por inspección visual. Se ha observado que la diferencia de tamaños entre la sacarosa y el polvo es distinguible a simple vista, por lo que se ha considerado que la ausencia de zonas de aglomeración de azúcar indica buena homogeneidad y calidad de la mezcla.

- Después por imagen de SEM, Figura 4.15 a y b. En ambos polvos, se observa que las partículas de azúcar quedan cubiertas por las partículas de polvo. Lo que se ha considerado como una buena homogeneidad de la mezcla.

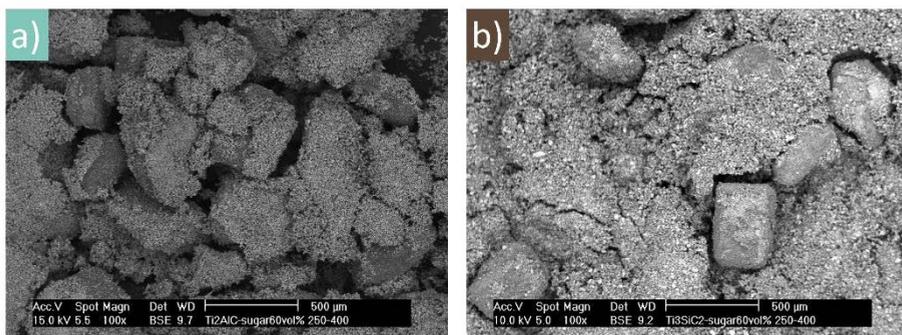


Figura 4.15 Morfología de mezclas representativas de polvo y espaciador, con un 60% vol. de espaciador y distribución de tamaños de 250-400 µm. Para los polvos: a)  $Ti_2AlC$  y b)  $Ti_3SiC_2$ .

### 4.3.3 Eliminación del agente espaciador

Una vez comprobada la buena calidad de la mezcla, se preparan todas las mezclas. Después se consolidan las probetas en verde por compactación isostática para ambos materiales y, en el caso del  $Ti_2AlC$ , también por compactación uniaxial en frío. A continuación se extrae el espaciador disolviéndolo en agua destilada.

En la literatura apenas hay estudios que muestren la optimización del proceso de eliminación del espaciador y ni la cuantificación dicha eliminación. En concreto para la sacarosa no se ha encontrado ningún estudio que lo muestre. La importancia de controlar la etapa de eliminación del espaciador está en asegurar la eliminación completa para evitar posibles reacciones con el material durante el ciclo de sinterización y la formación de grietas por la salida de gas.

En esta tesis se mide la eliminación del espaciador y se expresa en términos de masa relativa perdida. Para ello se ha pesado la masa de la probeta antes y después de la eliminación. Así, un 100% de masa relativa perdida indica la eliminación completa del espaciador.

El proceso de optimización se ha desarrollado en cuatro condiciones distintas variando tiempo, temperatura y agitación, Tabla 4. 8.

Tabla 4. 8 Detalles de las condiciones empleadas para la eliminación del espaciador: tiempo, temperatura y agitación y tipo de probetas sobre las que se aplicó dicha condición, según su consolidación en verde.

Condición de eliminación del espaciador	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Agitación	Probetas consolidadas
1	12	60	No	Uniaxialmente
2	24	70	No	Isostáticamente
3	48	70	No	Isostáticamente
4	48	70	Si	Isostáticamente

Los resultados de cada condición de eliminación del espaciador se comparan en la Figura 4.16. La condición 1 se ha estudiado sólo para el material  $Ti_2AlC$ , y se consigue eliminar el 71% del espaciador. Aumentando la temperatura en  $10^{\circ}C$  (condición 2) se elimina un 2% más de espaciador en el  $Ti_2AlC$  y en el  $Ti_3SiC_2$  se elimina el 85%. Incrementando el tiempo en 24 horas (condición 3) se elimina hasta el 85% de espaciador para el  $Ti_2AlC$  y el 96% para el  $Ti_3SiC_2$ . Finalmente, si se añade la agitación al proceso de eliminación (condición 4) se consigue el 100% de eliminación en el  $Ti_2AlC$ . En el  $Ti_3SiC_2$  no se encuentran variaciones significativas.

Según los resultados obtenidos, se ha considerado que la condición 4 es la adecuada para la eliminación del espaciador.

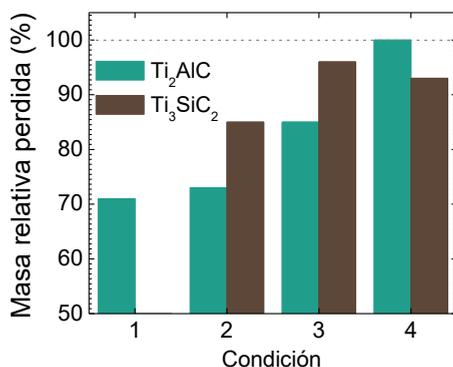


Figura 4.16 Variación de la masa relativa perdida (%) del espaciador durante el proceso de eliminación del mismo bajo diferentes condiciones de eliminación, para los materiales:  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ .

Durante el proceso de eliminación del espaciador, se observó que las probetas compactadas isostáticamente mantuvieron su integridad estructural intacta y no sufrieron pérdida de polvo. En cambio, las probetas compactadas uniaxialmente, sufrieron una ligera pérdida de polvo durante el proceso, de lo que se deduce que el prensado isostático produce probetas mejor consolidadas gracias a que la unión mecánica de las partículas es mayor.

Bajo la condición 4 también se ha estudiado el efecto que tienen el tamaño y la cantidad de espaciador sobre la eliminación del espaciador, Figura 4.17. En ambos materiales se observa que no hay una tendencia clara ni con la cantidad ni con el tamaño del espaciador. Los resultados muestran valores bien ajustados de la masa relativa perdida, con tasa de error baja, de lo que se deduce la buena reproducibilidad del proceso.

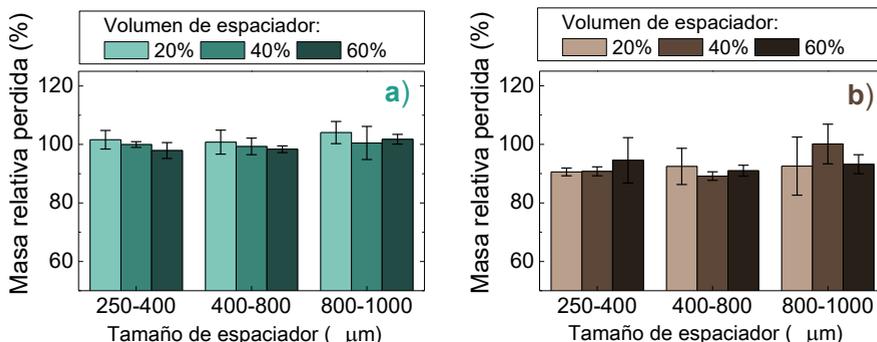


Figura 4.17 Eliminación del espaciador según la condición 4. Resultados para cada condición de la mezcla según el tamaño y cantidad de espaciador de los materiales: a)  $Ti_2AlC$  y b)  $Ti_3SiC_2$ .

#### 4.3.4 Efecto de la sinterización

Después de extraer el espaciador del material en verde, las probetas se han sinterizado. El efecto de la sinterización se ha estudiado sobre la estabilidad de las fases, la pérdida de masa, EDX e imágenes de SEM.

El estudio de la estabilidad de fases tiene como fin definir el efecto del ciclo térmico de la sinterización sobre las fases que componen ambos materiales. Para éste estudio, en cada material se han seleccionado tres condiciones representativas: polvo de partida, material sinterizado sin espaciador y material sinterizado con 60% de espaciador y distribución de tamaño de espaciador de 250-400  $\mu m$ . Se ha seleccionado la condición de material poroso con mayor porosidad puesto que en el caso de que la porosidad presente un efecto en la estabilidad de fases, éste representa el caso más extremo.

**Estabilidad de fases del material  $Ti_2AlC$**

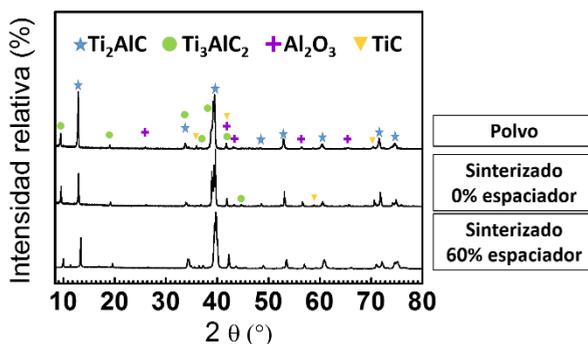


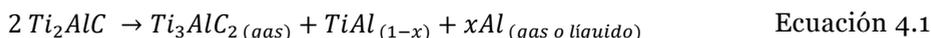
Figura 4.18 Difractogramas para el material  $Ti_2AlC$ . Comparación para tres condiciones: polvo comercial sin tratar, material sinterizado sin espaciador y material sinterizado elaborado con una mezcla al 60% vol. de espaciador. La identificación de fases se ha realizado utilizando la base de datos de Inorganic Crystal Structure Database (ICDS): 165460 para  $Ti_2AlC$ , 153266 para  $Ti_3AlC_2$ , 10425 para  $Al_2O_3$ , y 44495 para  $TiC$ .

El material  $Ti_2AlC$ , Figura 4.18, presenta las mismas fases tanto en el material en polvo como en los sinterizados elaborados con y sin espaciador. En todos los casos se han identificado dos fases mayoritarias,  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$ , y dos fases minoritarias,  $TiC$  y  $Al_2O_3$ .

Tabla 4.9 Comparativa de las fracciones molares de las fases del material  $Ti_2AlC$  para tres condiciones distintas: en verde (polvo comercial sin tratar), sinterizado sin espaciador y sinterizado con 60% de espaciador.

Fases	Fracción molar (%)		
	Polvo	Material sinterizado	
		0% vol. espaciador	60% vol. espaciador
$Ti_2AlC$	63	59	54
$Ti_3AlC_2$	25	31	29
$TiC$	6	5	9
$Al_2O_3$	6	5	8

Las fracciones molares de las fases identificadas, Tabla 4.9, muestran que después de la sinterización hay un ligero aumento de la fase  $Ti_3AlC_2$  y un descenso de  $Ti_2AlC$ . Dicho aumento se observa tanto en el material procesado con espaciador como en el procesado sin espaciador. Estas variaciones de fase se han observado en estudios previos para este mismo material procesándolo por HIPing a  $1500^{\circ}C$  durante 4h [19] y en argón a  $1400^{\circ}C$  durante 4 horas [1]. Las variaciones de fase se han asociado a la descomposición del  $Ti_2AlC$  en  $Ti_3AlC_2$  según la Ecuación 4.1:



Donde  $x \leq 1$ ; la descomposición, de acuerdo con esta ecuación, implica la pérdida de aluminio por vaporización. Las muestras más porosas presentan mayor superficie específica lo que se estima que favorece que la eliminación sea más rápida. El  $Ti_3AlC_2$  también se puede formar por reacción con TiC, siguiendo la Ecuación 4.2:



Si la descomposición de  $Ti_2AlC$  en  $Ti_3AlC_2$  ocurre por reacción con TiC, la cantidad de  $Ti_2AlC$  que disminuye debe ser similar a la cantidad de  $Ti_3AlC_2$ , mientras que si la descomposición ocurre por sin la reacción con TiC la cantidad de disminución de  $Ti_2AlC$  debe ser dos veces la cantidad del aumento de  $Ti_3AlC_2$ . En este estudio, para la muestra sin espaciador, la cantidad de disminución de  $Ti_2AlC$  es menor que la cantidad de aumento de  $Ti_3AlC_2$  y el TiC aumenta ligeramente. Una tendencia similar se observa en la muestra elaborada con 60% vol. de espaciador, aunque en este caso, la cantidad de TiC parece aumentar por lo que es poco probable que ocurra la Ecuación 4.2. Esto sugiere que la transformación de fase ocurre de manera similar en la estructura elaborada con y sin espaciador. En la muestra procesada sin espaciador la cantidad de  $Ti_2AlC$  que disminuye es menor que la que aumenta de  $Ti_3AlC_2$  y, además, la cantidad de TiC disminuye ligeramente. En la muestra elaborada con un 60% vol. de espaciador la cantidad de  $Ti_2AlC$  que disminuye es aproximadamente dos veces mayor que la que aumenta el  $Ti_3AlC_2$ , por lo que parece probable que se den los mecanismos de la Ecuación 4.1. La diferencia de cambio de fases del material poroso con respecto el material sin espaciador se atribuye a que presenta mayor superficie específica que favorece la pérdida más rápida del aluminio [1]. Para entender y estudiar los cambios de fase observados durante la sinterización tanto del material poroso como del material sin espaciador también se midió la pérdida de masa durante la sinterización y la cantidad de carbono presente en el polvo de partida y en distintas condiciones de porosidad de los porosos sinterizados. Los resultados se presentan y discuten a continuación.

### **Pérdida de masa del material $Ti_2AlC$ durante la sinterización**

Se ha estudiado la pérdida de masa durante la sinterización, Figura 4.19, comparando el peso de la muestra antes y después de sinterizar. Se observa que el material sin espaciador pierde un 5,7% de masa, del cual un 2% corresponde al lubricante y el resto al efecto del ciclo térmico. Las muestras elaboradas con espaciador pierden más masa que las elaboradas sin espaciador. El tamaño del espaciador no muestra una tendencia en la pérdida de masa; en cambio, la cantidad de espaciador incrementa la pérdida de masa. Puesto que el aumento de espaciador aumenta la porosidad, se asocia el incremento de masa perdida

con el incremento de la porosidad. Esto corrobora lo comentado anteriormente: el aumento de porosidad conlleva el aumento de superficie específica y esto facilita el aumento de la velocidad de la pérdida de aluminio que ocurre en la Ecuación 4.1.

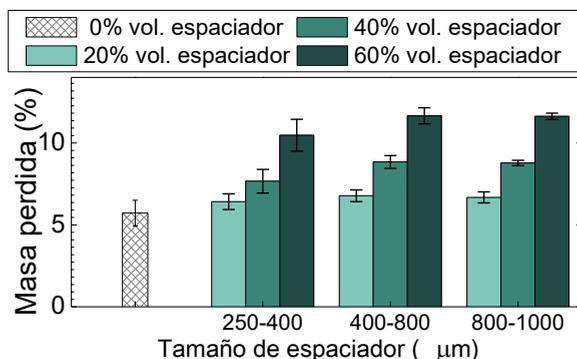


Figura 4.19 Masa perdida (%) durante la sinterización del material  $Ti_2AlC$  para el material procesado sin espaciador y las nueve condiciones de mezcla polvo-espaciador que combinan tres cantidades de espaciador: 20% vol., 40% vol. y 60% vol. y tres distribuciones de tamaño de espaciador: 250-400  $\mu m$ , 400-800  $\mu m$  y 800-1000  $\mu m$ .

Por otro lado, la porosidad abierta que presentan las muestras favorece que el aluminio que se evapora salga de la muestra y se quede en los alrededores en lugar de ir a los bordes de grano. Esto es consistente con lo observado en el laboratorio: al sacar las muestras del horno, después de sinterizarlas, los alrededores de las muestras se coloreaban de un tono metálico, que coincide con el de aluminio.

Además, se ha analizado el porcentaje en peso de carbono sobre el material, Tabla 4.10. Se comprueba que el polvo utilizado para elaborar las estructuras porosas contiene 2% de lubricante (Acrowax) y en consecuencia contiene un 1,99% en peso más de carbono que el polvo de partida. El material sinterizado sin espaciador, muestra menor cantidad de carbono que el material de partida con lubricante debido a que se elimina durante el ciclo de sinterización (durante 30 minutos a 400°C) y por tanto disminuye la cantidad de carbono. La cantidad de C del material sinterizado sin espaciador es mayor que la del polvo de partida sin lubricante, lo que se atribuye a la pérdida de masa durante el sinterizado, en concreto Al, e incluso es posible que algo de Ti, pueden evaporarse a altas temperaturas y salir de la muestra. Como ya se ha comentado, se ha medido pérdida de masa después de la sinterización y que ésta incrementa con la porosidad de la muestra. Dicha pérdida de masa ha sido detectada previamente en la sinterización de  $Ti_2AlC$  [1]. Las muestras sinterizadas muestran valores de porcentaje de carbono en peso similares a los del material sin espaciador y a los del contenido teórico del  $Ti_2AlC$ . Por tanto se

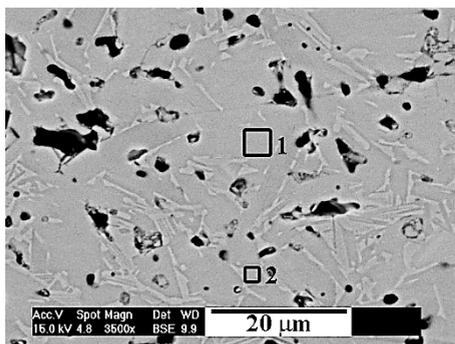
puede concluir que la eliminación del espaciador es exitosa y que no introduce ninguna fase adicional. Los cambios de fase detectados en las estructuras porosas son similares a los del polvo de partida y son debidos a la sinterización.

Tabla 4.10 Análisis químico del contenido de carbono medido en porcentaje en peso en el material Ti<sub>2</sub>AlC. Resultados para polvo de partida y muestra sinterizadas: elaboradas sin espaciador y con distintos porcentajes en volumen añadidos a la mezcla. El contenido teórico del polvo se ha calculado como el contenido de carbono estequiométrico en Ti<sub>2</sub>AlC.

Carbono (% en peso)							
Polvo			Material sinterizado				
Teórico	Polvo de partida	Polvo +2% de lubricante	Porcentaje de espaciador (%vol)				
			0	20	40	60	80
8,91	7,86±0,03	9,85±0,08	8,42 ±0,05	9,09 ±0,06	9,62 ±1,79	9,60 ±0,15	9,58 ±0,13

### EDX e imágenes de SEM del material Ti<sub>2</sub>AlC

Para completar el estudio de las fases del material, se ha observado por imagen de SEM un cuello de la estructura porosa, Figura 4.20 izquierda. En la imagen se observan dos fases, una principal en tono oscuro (1) y otra secundaria más clara (2).



Análisis de EDX de la imagen de SEM de la izquierda.

% Atómico					
Zona 1 (oscura)			Zona 2 (clara)		
Ti	Al	C	Ti	Al	C
51	27	22	67	1	32

Figura 4.20 (izquierda) Imagen de electrones secundarios de una probeta elaborada con 60% vol. de espaciador y distribución de tamaño de (800-1000) μm. Se distinguen dos fases: 1) la matriz de color oscuro y 2) fase dispersa de color claro. (Derecha) Análisis de EDX de la imagen de SEM de la izquierda.

El análisis de EDX, Figura 4.20, muestra que en la fase principal (zona 1) la relación atómica entre Ti, Al y C corresponde a la del material Ti<sub>2</sub>AlC. Mientras que la fase clara corresponde probablemente a Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. Las dos fases menores detectadas por DRX – TiC y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – no se han detectado por EDX. Es posible que la fase clara o parte de ella corresponda a TiC y a Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> y la imagen de electrones secundarios no sea suficiente para diferenciarlos. Además, esta fase es considerablemente más estrecha que la matriz, por tanto el análisis de EDX

tiene menor exactitud y puede tomar información de los elementos de la fase  $Ti_2AlC$ .

### **Estabilidad de fases del material $Ti_3SiC_2$**

El material  $Ti_3SiC_2$ , Figura 4.21, presenta las mismas fases tanto en el material en polvo como en los sinterizados que han sido elaborados con y sin espaciador. Se ha identificado una fase mayoritaria,  $Ti_3SiC_2$ , y una minoritaria,  $TiC$ .

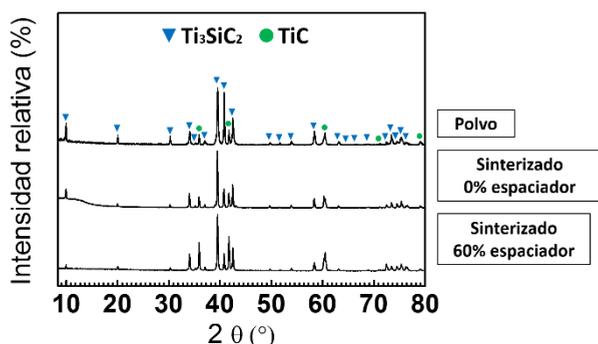


Figura 4.21 Difractogramas para el material  $Ti_3SiC_2$ . Comparación para tres condiciones: polvo comercial sin tratar, material sinterizado sin espaciador y material sinterizado elaborado con una mezcla al 60% vol. de espaciador. La identificación de fases se ha realizado utilizando la base de datos Powder Diffraction File (PDF-2) con códigos: 01-074-0310 para el  $Ti_3SiC_2$  y el 03-065-0242 para el  $TiC$ .

El estudio de las fracciones molares de las fases identificadas, Tabla 4. 11 muestra que después de la sinterización, no se observa diferencia de fases para la muestra procesada sin espaciador. La muestra sinterizada y elaborada con un 60% vol. de espaciador aumenta el contenido  $TiC$  un 16% después de la sinterización.

Tabla 4 .11 Comparativa de las fracciones molares de las fases del material  $Ti_3SiC_2$  para tres condiciones distintas: en verde (polvo comercial sin tratar), sinterizado sin espaciador y sinterizado con 60% de espaciador.

Fases	Fracción molar (%)		
	Polvo	Material sinterizado	
		0% en volumen de espaciador	60% en volumen de espaciador
$Ti_3SiC_2$	79	79	63
$TiC$	21	21	37

Existen estudios sobre el material  $Ti_3SiC_2$  que muestran inestabilidad de fases a elevadas temperaturas [20–23] aunque no hay consenso con la temperatura a la que ocurre la descomposición [24–28]. También se ha estudiado que la atmósfera del sinterizado tiene un rol importante la descomposición del  $Ti_3SiC_2$

[8,22,24,27–34]. Barsoum ha demostrado que el  $Ti_3SiC_2$  es termodinámicamente estable hasta  $1600^\circ C$  en atmósfera de vacío durante 24h [33] y atribuye la descomposición observada por otros autores a la presencia de impurezas en los polvos de partida según la Ecuación 4.3 [35].



Donde  $x > 0,8$ .

En las probetas procesadas en esta tesis la posible contaminación de carbono tendría origen en el espaciador remanente. La cantidad de carbono que se requiere para aumentar un 16% la fase de TiC, según la Ecuación 4.3, es un 125% mayor que la cantidad de carbono presente en el espaciador utilizado y tres órdenes de magnitud mayor que la cantidad de carbono remanente en la muestra (según lo medido en la etapa de la pérdida de masa). Por lo que la probabilidad de que el cambio de fase observado sea debido al carbono remanente es remota.

Se ha mostrado que la descomposición del  $Ti_3SiC_2$  en horno de vacío tiene origen en la vaporización del silicio y que resulta en la formación de una capa fina de TiC [21] con un espesor aproximado de 10–60  $\mu m$  [22], según se muestra en la Ecuación 4.4.



Para estudiar los cambios de fase observados en el material poroso  $Ti_3SiC_2$  se ha medido la pérdida de masa durante el proceso de sinterización y la cantidad de carbono presente en el polvo de partida y distintas condiciones de porosidad de los porosos sinterizados. Los resultados se presentan y discuten a continuación.

### **Pérdida de masa del material $Ti_3SiC_2$ durante la sinterización**

La medida de la pérdida de masa después de la sinterización, Figura 4.22, muestra que el material elaborado sin espaciador pierde un 3,69% de masa, del cual un 2% corresponde al lubricante y el resto al efecto del ciclo térmico. Las muestras elaboradas con un 20% vol. de espaciador apenas muestran diferencia de pérdida de masa con respecto al material sin espaciador. A medida que se aumenta la cantidad de espaciador aumenta la pérdida de masa. Como se explicó para el material  $Ti_2AlC$ , el aumento de espaciador incrementa la porosidad lo que conlleva al incremento de superficie específica y facilita la salida, en este caso, del silicio hacia el exterior del material. Estos resultados sugieren que la pérdida de masa es debida al ciclo térmico. La masa perdida corresponde al Si evaporado según la Ecuación 4.4 que se ve acentuada por la porosidad [21]. Los resultados del análisis del porcentaje de carbono en peso muestran, Tabla 4.12, que la cantidad de carbono en el material sinterizado sin espaciador es ligeramente mayor que la del polvo de partida. Estas variaciones

se atribuyen a la pérdida de masa durante el sinterizado, en concreto silicio e incluso es posible que algo de titanio, que pueden evaporarse a altas temperaturas y salir de la muestra (Ecuación 4.4). El contenido de carbono de las muestras elaboradas con espaciador es ligeramente mayor que el del material sin espaciador. A partir de estos resultados se puede estimar que el aumento de porosidad favorece la pérdida de Si por evaporación. Por tanto se puede concluir que la eliminación del espaciador es exitosa y que no introduce carbono adicional. Los cambios de fase en las estructuras porosas son similares a los del polvo de partida debido a la sinterización.

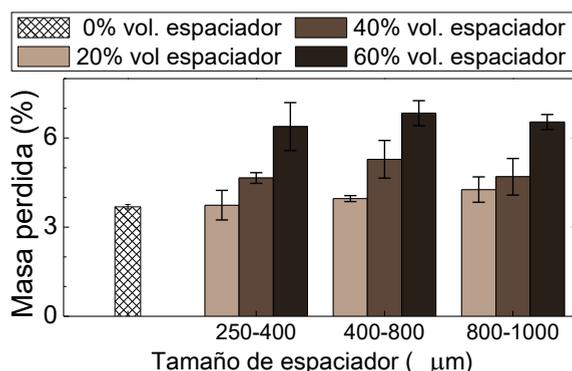


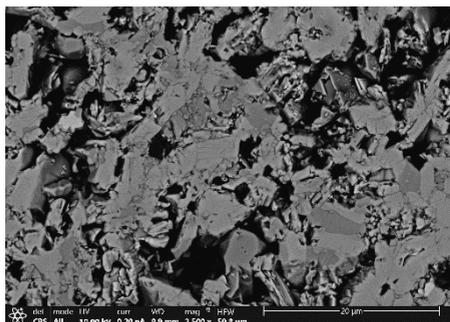
Figura 4.22 Masa perdida (%) durante la sinterización del material  $Ti_3SiC_2$  para el material procesado sin espaciador y las nueve condiciones de mezcla polvo-espaciador que combinan tres cantidades de espaciador: 20% vol., 40% vol. y 60% vol. y tres distribuciones de tamaño de espaciador: 250-400 µm, 400-800 µm y 800-1000 µm.

Tabla 4.12 Análisis químico del contenido de carbono medido en porcentaje en peso en el material  $Ti_3SiC_2$ . Resultados para polvo de partida y muestra sinterizadas: elaboradas sin espaciador y con distintos porcentajes en volumen añadidos a la mezcla.

Carbono (% en peso)				
Polvo	Material sinterizado			
Polvo de partida	Porcentaje de espaciador (%vol)			
	0	20	40	80
11,40±0,00	11,49±0,11	12,67±0,40	11,63±0,21	12,21±0,15

### **EDX e imágenes de SEM del material $Ti_3SiC_2$**

Para completar el estudio de las fases del material, se ha observado por imagen de SEM, Figura 4.23 izquierda. En la imagen se observa la porosidad presente en la muestra. También se identifican dos fases, una principal en tono claro (1) y otra secundaria más oscura (2).



Análisis de EDX de la imagen de SEM de la izquierda.

% Atómico					
Zona 1 (clara)			Zona 2 (oscura)		
Ti	Si	C	Ti	Si	C
44	17	39	33	22	45

Figura 4.23 (izquierda) Imagen de electrones secundarios de una probeta elaborada sin espaciador. Se distinguen dos fases: 1) la matriz de color claro y 2) fase dispersa de color oscuro. (Derecha) Análisis de EDX de la imagen de SEM de la izquierda.

El análisis de EDX, Figura 4.23 derecha, muestra que en la fase principal, de color claro, la relación atómica entre Ti, Si y C corresponde a la del material  $Ti_3SiC_2$ . Mientras que la fase oscura corresponde probablemente a  $TiC$  y es posible que la imagen de electrones secundarios no sea suficiente para diferenciarlos. Además, esta fase es más pequeña que la matriz, por tanto el análisis de EDX tiene menor exactitud y puede tomar información de los elementos de la fase  $Ti_3SiC_2$ .

La estabilidad de las fases MAX ha sido ampliamente estudiada y se ha comprobado que tiene relación con su estructura 3D nanolaminada con capas de  $M_{n+1}X_n$  (“MX”) interlaminadas con capas del elemento A [36]. Las láminas de “MX” son bastante estables químicamente, mientras que las láminas del elemento del grupo A, debido a que tienen enlaces más débiles, son las especies más reactivas, y reaccionan con su entorno por difusión hacia fuera de planos basales.

Para que la reacción de descomposición de fases ocurra, es necesario que el cambio de la energía libre de Gibbs sea negativo y que la cinética sea lo suficientemente rápida. En la sinterización de los materiales  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  en vacío la estabilidad de las fases depende tanto de la cinética como de la termodinámica. Una de las reacciones que puede ocurrir en ambos materiales durante la sinterización en vacío conlleva la vaporización de parte del elemento del grupo A por difusión hacia fuera, que sale de la muestra y se queda en los alrededores del medio. Esto es consecuente con que las capas “A” tienen enlaces relativamente débiles, en ese sentido son las especies más reactivas [36].

#### 4.4 PROCESAMIENTO DE MATERIALES POROSOS POR VÍA HÚMEDA

Ésta vía de procesamiento, típicamente utilizada en cerámicos, también permite procesar metales y afinar su microestructura.

Mediante la vía húmeda se ha procesado el material  $Ti_3SiC_2$ . De los dos materiales utilizados en este estudio, éste presenta el menor tamaño de partícula y una forma más irregular, por lo que se ha convertido en el primer candidato a ser a procesado por ésta técnica. Debido al estudio profundo y el tiempo que requieren esta técnica no se ha podido desarrollar el procesamiento del material  $Ti_2AlC$  por esta vía y se propone como estudio futuro.

En esta vía de procesamiento, se pone el foco en la estabilidad de la suspensión, el comportamiento reológico y el replicado de la plantillas. Estos son los puntos clave para obtener una muestra final de calidad.

##### 4.4.1 Caracterización de la suspensión

Cuando las partículas de polvo se sumergen en un medio bipolar, como es el agua, se crean cargas en la superficie. Esto genera fuerzas que hacen que las partículas interaccionen. Para obtener una suspensión estable se requiere estudiar la carga superficial de las partículas en la suspensión. En este estudio se trata de modular la interacción entre las partículas y encontrar el punto que combine mayor dispersión y estabilidad.

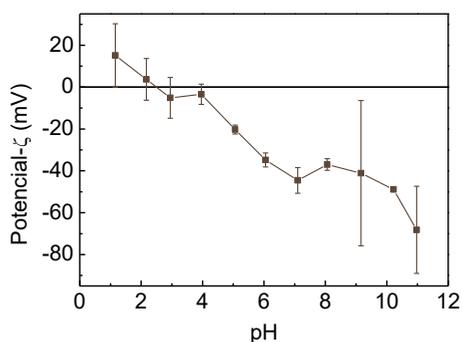


Figura 4.24 Variación del potencial- $\zeta$  frente al pH para una suspensión acuosa de  $Ti_3SiC_2$ .

La carga superficial se estudia a través del potencial zeta (potencial- $\zeta$ ). En el primer estudio se determinan las condiciones de máxima dispersión entre las partículas. Para ello se estudia el potencial- $\zeta$  a diferentes pH, Figura 4.24. El punto isoeléctrico (PIE), para el cual potencial- $\zeta$  es cero, se encuentra a pH de alrededor de 2,5. El tamaño de partícula y la fase cristalográfica afectan a la carga superficial y al potencial- $\zeta$  [37]; estudios previos han mostrado que el PIE en suspensiones acuosas de  $Ti_3SiC_2$  se encuentra en pH de 4,6 [38] y 4,12 [39] para polvos de partida con tamaños de 0,16  $\mu m$  y 0,5  $\mu m$  respectivamente. Para

el polvo comercial de  $Ti_3SiC_2$ , utilizado en este estudio, con tamaño de partícula  $D_{50}=5,582 \mu m$ , aún no existen estudios de procesamiento por vía húmeda.

El potencial- $\zeta$  se considera estable para valores absolutos mayores o iguales a 20 mV, y se muestra más estable cuanto mayor es su valor absoluto. En los resultados de la Figura 4.24, se observa una zona de meseta donde el potencial- $\zeta$  tiene un valor alrededor de -40 mV, y para el que el  $Ti_3SiC_2$  es estable. Para dicho potencial- $\zeta$ , los valores de pH están entre 6,5 y 10. Para la selección de la condición de pH estable, se han descartado los puntos extremos de la zona de meseta (6,5 y 10) puesto que son puntos de inflexión; de los dos puntos dentro del rango se ha seleccionado pH =9,6 puesto que presenta un potencial- $\zeta$  ligeramente mayor.

Para obtener una estabilidad adicional, la suspensión requiere de un estabilizante catiónico (PEI). En la Figura 4.25 se muestra la variación del potencial- $\zeta$  con la adición de PEI. Se observa que al añadir 0,1% en peso de PEI, el potencial- $\zeta$  varía de -40 mV a 20 mV. Al añadir más cantidad de PEI el potencial- $\zeta$  no muestra variaciones significativas por lo que se estima que alcanza la máxima adsorción de PEI.

Los grupos amina de la PEI protonada son añadidos a la superficie negativa de las partículas; en consecuencia el PIE se desplaza y se proporciona un mecanismo de dispersión electrostática adicional a las partículas [38,40,41].

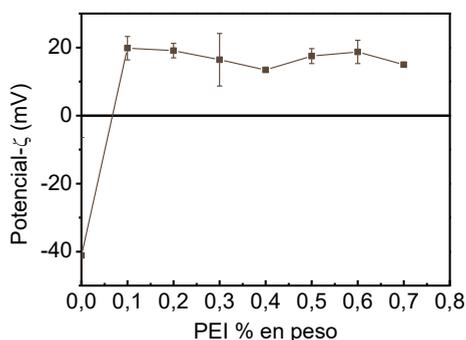


Figura 4.25 Variación del potencial- $\zeta$  frente al contenido de PEI (estabilizante) para una suspensión acuosa de  $Ti_3SiC_2$  con pH 9,6.

#### 4.4.2 Comportamiento reológico

El primer estudio de comportamiento reológico se realiza para definir la cantidad adecuada de estabilizante PEI. La Figura 4.26 muestra las curvas de flujo (viscosidad como función de la velocidad de cizalla) para suspensiones con distintos porcentajes de PEI en peso. Este estudio se ha realizado en suspensiones elaboradas con 35% de contenido en sólidos.

La suspensión con 0,1% de PEI tiene un comportamiento plástico, la viscosidad decrece con el incremento de la velocidad de cizalla. Las suspensiones con

contenido de PEI entre 0,2% y 0,4%, muestran un comportamiento plástico para velocidad de cizalla baja y ligeramente dilatante para velocidad de cizalla alta.

La viscosidad más alta se observa para contenidos de PEI de 0,1%, y la más baja para 0,2% de PEI; después, la viscosidad aumenta con el contenido de PEI desde 0,2% a 0,4%. A la vista de estos resultados, se ha considerado que la cantidad óptima de PEI es de 0,3% puesto que presenta un comportamiento plástico y es suficiente para asegurar la adsorción completa del dispersante en la superficie de la partícula.

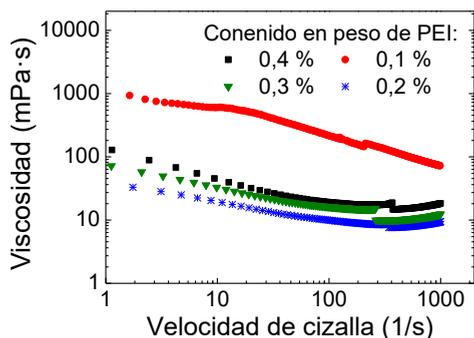


Figura 4.26 Curva de flujo de una suspensión al 35% en volumen de  $Ti_3SiC_2$  a pH 9,6.

Una vez seleccionada la cantidad óptima de PEI, se ha comparado la evolución del potencial- $\zeta$  con el pH en una suspensión sin PEI y otra estabilizada con 0,3% en peso de PEI, Figura 4.27.

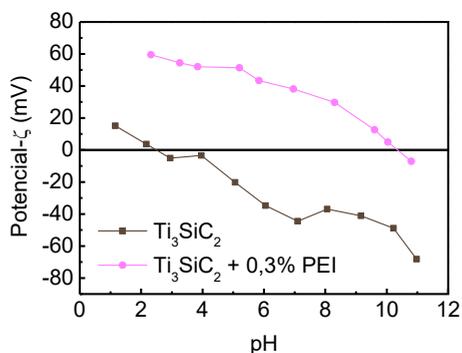


Figura 4.27 Variación del potencial- $\zeta$  frente al pH para suspensiones de  $Ti_3SiC_2$  y de  $Ti_3SiC_2$  estabilizado con 0,3% en peso de PEI.

La adición del estabilizante modifica la carga superficial del  $Ti_3SiC_2$ , lo que indica la efectividad de la adsorción del estabilizante. Las partículas de  $Ti_3SiC_2$  pasan de tener un potencial- $\zeta$  negativo a uno positivo en casi todo el rango de pH. Esto tiene que ver con el comportamiento del PEI para el cual a valores bajos de pH, la mayoría de los grupos amino se protonan y al aumentar el pH se desprotonan [42,43]. A pH 9,6 las cadenas del estabilizante (PEI), aunque

débilmente protonadas, se anclan a la superficie confiriendo así una carga positiva a la partícula.

Una vez fijadas las condiciones óptimas de pH (9,6) y la cantidad de estabilizante (0,3% en peso), se define la cantidad máxima de  $Ti_3SiC_2$  en peso adecuada para la suspensión. Para ello se estudia el comportamiento reológico en suspensiones con distintos contenidos en sólidos de  $Ti_3SiC_2$ . La Figura 4.28 muestra que el incremento de la carga de sólido aumenta la viscosidad; se observa que la suspensión tiene un comportamiento dilatante, que no es óptimo para la infiltración de la suspensión en la plantilla. El desajuste entre los resultados de los ensayos CR y CS evidencia la formación de una cierta estructura dentro de las suspensiones debido a las fuerzas atractivas desarrolladas entre las partículas.

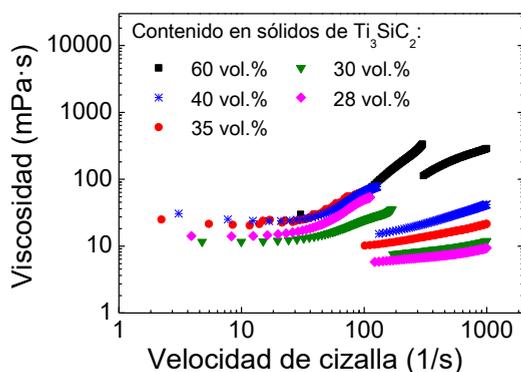


Figura 4.28 Curva de flujo para suspensiones acuosas de  $Ti_3SiC_2$  elaboradas con distintos contenidos en sólidos y bajo las condiciones óptimas de pH (9,6) y estabilizante (0,3% en peso de PEI) definidas.

Para asegurar una infiltración óptima se requiere que la suspensión tenga un comportamiento plástico, que permite fluir dentro de la plantilla. Por tanto, se requiere que la suspensión tenga:

(a) Alta viscosidad ( $>10000$  mPa·s) a bajas velocidades de cizalla para asegurar que las partículas tienen baja movilidad y así evitar que segreguen y sedimenten cuando la suspensión está en reposo.

(b) Baja viscosidad ( $<100$  mPa·s) a altas velocidades de cizalla para asegurar que la suspensión recubra toda la plantilla, se mantenga estable y evitar problemas de homogenización.

Para modificar el comportamiento dilatante de la suspensión se ha recurrido a añadir espesante MC, que modifica sustancialmente el comportamiento reológico de dilatante a plástico o pseudoplástico, Figura 4.29.

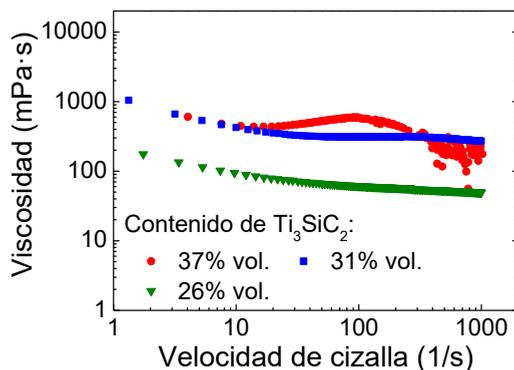


Figura 4.29 Curva de flujo para suspensiones acuosas de  $Ti_3SiC_2$  elaboradas con distintos contenidos en sólidos y añadiendo 0,5% vol. de espesante MC. Todas las suspensiones se han elaborado bajo las condiciones óptimas de pH (9,6) y estabilizante (0,3% en peso de PEI).

Las Figura 4.30 a y b muestran la viscosidad en función de la fracción de contenido en sólidos con y sin MC respectivamente. Los resultados están graficados para velocidad de cizalla de  $100\text{ s}^{-1}$ , que es la que se estima para la etapa de infiltrado. Como se observa en la Figura 4.29 gracias a la adición de MC el comportamiento reológico se modifica y pasa de dilatante a plástico ya que aumenta la viscosidad a bajas velocidades de cizalla y disminuye a altas velocidades de cizalla. Aunque para 37% vol. de  $Ti_3SiC_2$  se observa un comportamiento dilatante a velocidades de cizalla aproximadas de  $100\text{ 1/s}$ . El máximo contenido en sólidos o fracción máxima de empaquetamiento,  $\Phi_m$ , de una suspensión dispersa y estabilizada se describe por el modelo de Krieger-Dougherty, Ecuación 4.5; ambas gráficas (Figura 4.30 a y b) se ajustan bien al modelo de Krieger-Dougherty y alcanzan el máximo empaquetamiento para fracciones de sólido de 0,63 sin MC y de 0,42 con MC.

$$\eta = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-n} \quad \text{Ecuación 4.5}$$

La adición de MC permite aumentar la viscosidad de la suspensión y alcanzar el máximo empaquetamiento de las partículas con menos cantidad de polvo. La MC es un polímero sin carga y por tanto desarrolla un mecanismo puramente físico espesando y estabilizando la suspensión. Se ha comprobado que con la adición de MC se consigue un comportamiento plástico, por lo que se ha continuado el estudio de las suspensiones con MC.

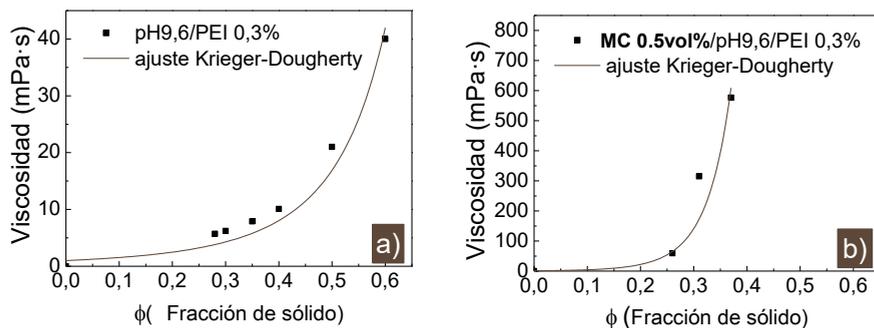


Figura 4.30 Variación de la viscosidad a velocidad de cizalla de  $100 \text{ s}^{-1}$  con la variación de la fracción en sólidos de  $Ti_3SiC_2$  para suspensiones elaboradas con pH 9,6 y 0,3% de PEI; a) sin espesante MC y b) con 0,5%vol. de espesante.

#### 4.4.3 Replicado de la plantilla

Para sacar conclusiones de qué cantidad de contenido de sólidos es adecuada para la suspensión, se ha estudiado el replicado de la plantilla.

La viscosidad y el comportamiento reológico son parámetros que ayudan a predecir la uniformidad en la cobertura de las plantilla infiltradas con la suspensión. La Figura 4.31 muestra los resultados experimentales de tales predicciones, donde la calidad de la infiltración de la plantilla se muestra a través del estudio de la superficie (a-d) y del centro de la espuma (e-h).

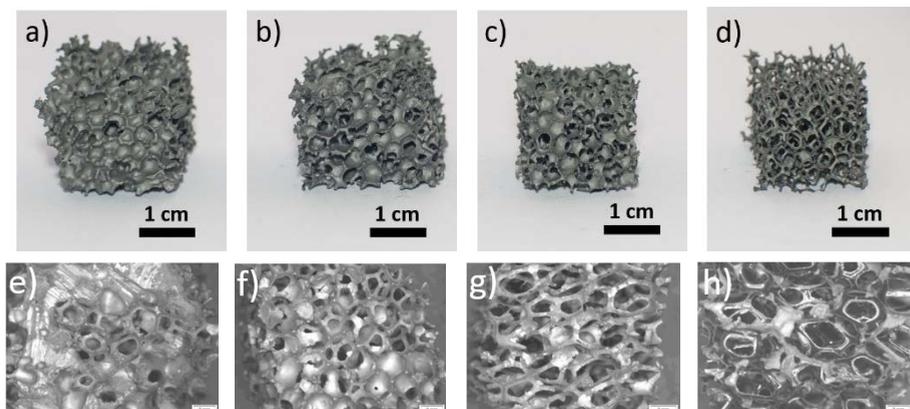


Figura 4.31 Apariencia externa (a-d) e interna (e-h) de espumas después de la infiltración y secado. Las espumas han sido elaboradas con 0,5% vol. de MC y diferentes contenidos en sólidos de  $Ti_3SiC_2$ : a) y e) 40% vol., b) y f) 37% vol., c) y g) 31% vol., d) y h) 26% vol. La escala de las imágenes e-h es de 2 mm.

La apariencia externa de las espumas, Figura 4.31 (a-d), muestra que todas las espumas están completamente cubiertas. Hay algunos poros cerrados, cuyo número aumenta con el contenido en sólidos.

La apariencia interna de las espumas, Figura 4.31 (e-h), muestra que para contenidos en sólidos igual y menores a 31% vol. la cobertura de la plantilla es incompleta. Las imágenes tanto del interior como del exterior de las espumas muestran que el espesor de la cobertura disminuye con el contenido en sólido.

### **Eliminación de la plantilla**

Se ha realizado un análisis químico de carbono como prueba de calidad de la eliminación de la plantilla. En el análisis se comparan el polvo con espumas sinterizadas y espumas de la etapa en verde antes del debinding (en las que las muestras contienen plantilla y suspensión), Tabla 4. 13.

En la etapa en verde, todas las muestras tienen mayor contenido de carbono que el polvo de partida  $Ti_3SiC_2$  debido, principalmente, a la presencia de la plantilla de poliuretano. También se observa que el incremento del contenido en sólidos en la suspensión disminuye el contenido de carbono. Esto se atribuye a que el espesor de la cobertura de la platilla disminuye con el aumento del contenido en sólido: el ratio plantilla/suspensión disminuye con el aumento del contenido en sólido y se refleja en la disminución del contenido de carbono presente.

Después de la sinterización, para todos los contenidos en sólidos, la cantidad de carbono disminuye comparado con la etapa en verde debido a la eliminación de la plantilla. Las espumas con mayores contenidos en sólidos, 40% vol. y 37% vol., tienen un contenido de carbono similar al del polvo de partida  $Ti_3SiC_2$ .

Tabla 4. 13 Análisis químico del contenido de carbono en peso (%), para el polvo de partida  $Ti_3SiC_2$  comparado con la etapa en verde y sinterizado. Análisis en verde en muestras que contienen suspensión y plantilla, antes del debinding. Análisis después de la sinterización para muestras con contenidos en sólidos de: 40%, 37%, 31% y 26% en volumen de  $Ti_3SiC_2$ .

Etapas del procesamiento	Carbono en peso (%)				
	Polvo de partida $Ti_3SiC_2$	Suspensiones con distintos contenidos en sólidos (% vol.)			
		40	37	31	26
Verde	11,4±0,0	13,4±0,3	14,4±0,3	20,4±1,5	26,3±1,7
Sinterización	-	12,7±0,4	10,1±1,0	14,5±1,5	17,1±1,7

El efecto de la eliminación de la plantilla también se ha estudiado por imágenes de SEM. En la Figura 4.32 se muestra la sección transversal del cuello de una muestra representativa en tres etapas distintas: a) en verde, b) en verde, después del debinding y c) después de la sinterización.

En la etapa en verde, antes del debinding, la plantilla está completamente cubierta por la suspensión. Después del debinding la plantilla se elimina prácticamente por completo, sólo se observan algunas trazas residuales.

Después de la sinterización la plantilla está completamente eliminada; todo posible resto se quema durante el ciclo térmico de la sinterización.



Figura 4.32 Imágenes de SEM del cuello de una espuma representativa elaborada con 40% vol. de contenido de  $Ti_3SiC_2$ : a) en verde antes del debinding b) después del debinding y c) después de la sinterización.

### **Efecto de la sinterización sobre las réplicas de plantilla**

Se ha estudiado la composición química de las fases por EDX a lo largo de las tres etapas del conformado de la muestra: en verde antes del debinding, después del debinding y sinterizadas, Tabla 4. 14.

Tabla 4. 14 Análisis de EDX en las tres etapas del conformado de las espumas. Resultados para una muestra representativa elaborada con 40% vol. de  $Ti_3SiC_2$ .

Etapa del procesamiento	(%) Atómico		
	Ti	Si	C
Verde	55,92	19,89	24,19
Debinding	54,80	17,06	28,14
Sinterización	49,42	0,69	49,89

En la etapa en verde el porcentaje atómico es similar al de la relación atómica del  $Ti_3SiC_2$ , tras el debinding, no se muestran variaciones significativas. Después de la sinterización se observa que el silicio prácticamente desaparece y que el titanio y el carbono están en la misma proporción. Este resultado se observa también en el análisis de EDX sobre las muestras sinterizadas elaboradas con distintos contenidos de  $Ti_3SiC_2$  (Tabla 4. 15).

En estudios acerca de la carburización del  $Ti_3SiC_2$ , Barsoum ha mostrado que en presencia de carbono, el  $Ti_3SiC_2$  carburiza en rangos de temperatura de 1200-1350°C y 1400-1600°C en muestras procesadas por HIP. La carburización resulta en una capa porosa de  $TiC_x$  (con  $x > 0,8$ ). La cinética de la reacción es parabólica, está limitada por la difusión del carbono en la capa de  $TiC_x$  y se supone que el silicio se escapa como una fase vapor [35].

Hay dos posibles escenarios que explican la carburización de las espumas de réplica observada:

(a) Queda carbono residual de la plantilla que reacciona y genera descomposición de  $Ti_3SiC_2$  en  $TiC$ .

(b) El silicio se evapora en la superficie, con solo unas micras de profundidad, como han publicado otros autores [18,19]. Éste efecto representa mayor carburización para espumas con cobertura de menor espesor.

Puesto que el espesor de los cuellos es el mismo que el de la capa superficial de TiC típica que suele darse al sinterizar este material, no se puede saber si nuestro escenario es el a, el b o una combinación de ambos. Para tener más conclusiones es necesario un estudio de debinding y de fases a lo largo del espesor de la muestra.

Tabla 4. 15 Análisis de EDX en espumas sinterizadas elaboradas con 40% vol., 37% vol. y 31% vol. de  $Ti_3SiC_2$ .

Contenido de $Ti_3SiC_2$ (%)	(%) Atómico		
	Ti	Si	C
40	49,42	0,69	49,89
37	51,23	0,13	48,64
31	51,91	0,24	47,85

### Efecto de la sinterización sobre muestras coladas

La sinterización se ha optimizado sobre suspensiones coladas, sin utilizar plantilla polimérica. La sinterización se ha realizado en dos atmósferas, vacío y argón, a 1400°C durante 4 horas y se han estudiado las fases que componen el material. Los patrones de difracción de rayos-X se muestran en la Figura 4.33 (izquierda). La fracción molar de las fases Figura 4.33 (derecha) muestra que las fases se mantienen después de la sinterización tanto en argón como en vacío.

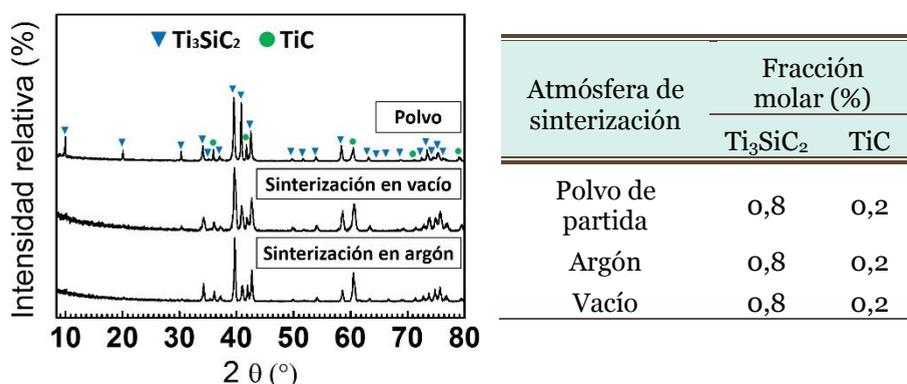


Figura 4.33 (Izquierda) Difractogramas del material  $Ti_3SiC_2$ ; comparación de fases entre el polvo de partida y suspensiones elaboradas con 26% vol de  $Ti_3SiC_2$ , sinterizadas en vacío y en argón. (Derecha) Composición de fases expresadas en fracción molar (%) de las muestras analizadas por DRX de la izquierda: polvo, sinterizado en argón y en vacío.

Se observa que las fases de las muestras sinterizadas en argón y en vacío se mantienen iguales a las del polvo de partida. Estos resultados contrastan con los observados en la Tabla 4.14 y Tabla 4. 15 para las muestras sinterizadas

sobre la plantilla de réplica que sugieren que la fase TiC aumenta después de la sinterización y que este efecto es mayor para muestras con menor contenido en sólido. Esto sugiere que la carburización de las espumas hechas por replicado de plantilla puede deberse a: (i) restos de la plantilla polimérica, y/o (ii) que presentan una estructura más porosa y con mayor tamaño de poro que las muestras coladas. Por lo tanto, en las muestras coladas no se da un escenario tan propicio para la carburización del  $Ti_3SiC_2$ .

#### 4.5 CONCLUSIONES PARCIALES

Ambos polvos comerciales de partida presentan varias fases. El  $Ti_2AlC$  (Maxthal 211®) es una mezcla de cuatro fases:  $Ti_2AlC$  (fase mayoritaria) y  $Ti_3AlC_2$ ,  $TiC$  y  $Al_2O_3$ , dos de las cuales son fases MAX. El  $Ti_3SiC_2$  (Maxthal 312®) presenta una fase marcadamente mayoritaria de  $Ti_3SiC_2$  y una fase minoritaria de  $TiC$ .

Para el procesamiento de ambos materiales por vía seca se han estudiado la compresibilidad y la temperatura de sinterización de los polvos compactos. Se ha concluido que la presión óptima de compactación uniaxial es de 800 MPa para el  $Ti_2AlC$  y puesto que presenta grietas también se propone compactar isostáticamente. Debido a su menor tamaño, el material  $Ti_3SiC_2$  presenta una peor consolidación comparado con el  $Ti_2AlC$  tanto compactándolo uniaxialmente como isostáticamente, aunque la consolidación es mayor mediante compactación isostática. En ambos materiales se ha empleado 400 MPa para la consolidación isostática.

En el procesamiento del material poroso por vía seca, se ha optimizado la eliminación del espaciador hasta alcanzar el 100% y el 93% de eliminación en el  $Ti_2AlC$  y el  $Ti_3SiC_2$  respectivamente. Durante la eliminación se ha mantenido la integridad estructural de las muestras.

Se ha estudiado la estabilidad de las fases de ambos materiales procesados por vía seca. En ambos casos, se ha observado la descomposición de la fase mayoritaria ( $Ti_2AlC$  y el  $Ti_3SiC_2$ ) debido a la vaporización del elemento A y que ésta se ve favorecida por la porosidad. Este fenómeno ocurre en la superficie del material, con unas micras de profundidad, y genera una superficie de  $TiC$ .

Se ha procesado el polvo  $Ti_3SiC_2$  por la vía húmeda, elaborando suspensiones acuosas. La suspensión se ha caracterizado para conseguir que las partículas de polvo se mantengan dispersas y estables. A través del estudio del potencial- $\zeta$  se ha determinado que la máxima dispersión se obtiene con pH de 9,6. El estudio de la reología de la suspensión ha mostrado que con 0,3% en peso de PEI se obtienen suspensiones bien estabilizadas; esta cantidad asegura la adsorción completa del dispersante en la superficie de la partícula y el comportamiento plástico de la suspensión.

Se ha estudiado la cantidad óptima de contenido en sólidos con las curvas de flujo. Se ha observado que las suspensiones muestran un comportamiento dilatante que no es óptimo para infiltrar la suspensión en la plantilla. La adición de espesante MC a las suspensiones ha permitido pasar de un comportamiento dilatante a plástico.

Las suspensiones se han infiltrado en plantillas de poliuretano. La apariencia externa de las espumas, muestra que todas están completamente cubiertas.

Hay algunos poros cerrados, cuyo número aumenta con el contenido en sólidos. En el interior de las espumas con contenidos en sólidos igual y menores a 31% vol. la cobertura de la plantilla es incompleta. Y el espesor de la cobertura disminuye con el contenido en sólido.

Se ha realizado un debinding para eliminar la plantilla y se ha observado que la plantilla se elimina prácticamente por completo. Sólo se observan algunas trazas residuales que desaparecen con la sinterización.

Después de la sinterización se ha observado que el silicio prácticamente desaparece y que el titanio y el carbono están en la misma proporción. Hay dos posibles causas que explican la carburización de las espumas: (a) queda carbono residual de la plantilla y (b) el silicio se evapora en la superficie, con solo unas micras de profundidad [18,19]. Puesto que el espesor de los cuellos tiene el mismo tamaño que la capa de TiC típica que suele darse al sinterizar este material, no se puede discernir si nuestro escenario es el a, el b o una combinación de ambos. Para sacar conclusiones sería necesario un estudio de debinding y de fases a lo largo del espesor de la muestra.

4.6 REFERENCIAS

- [1] L. Hu, R. Benitez, S. Basu, I. Karaman, M. Radovic, Processing and characterization of porous Ti<sub>2</sub>AlC with controlled porosity and pore size, *Acta Mater.* 60 (2012) 6266–6277. doi:10.1016/j.actamat.2012.07.052.
- [2] T. Lapauw, K. Vanmeensel, K. Lambrinou, J. Vleugels, A new method to texture dense Mn+1AX<sub>n</sub> ceramics by spark plasma deformation, *Scr. Mater.* 111 (2016) 98–101. doi:10.1016/j.scriptamat.2015.08.023.
- [3] J. Henon, M.A. Piechowiak, O. Durand-Panteix, G. Etchegoyen, O. Masson, C. Dublanche-Tixier, P. Marchet, B. Lucas, F. Rossignol, Dense and highly textured coatings obtained by aerosol deposition method from Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> powder: Comparison to a dense material sintered by Spark Plasma Sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 1179–1189. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.012.
- [4] S.-B. Li, J.-X. Xie, L.-T. Zhang, L.-F. Cheng, In situ synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/SiC composite by displacement reaction of Si and TiC, *Mater. Sci. Eng. A.* 381 (2004) 51–56. doi:10.1016/j.msea.2004.03.046.
- [5] J.M. Córdoba, M.J. Sayagués, M.D. Alcalá, F.J. Gotor, Synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Powders: Reaction Mechanism, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 825–830. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01501.x.
- [6] I. Kero, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> synthesis by powder metallurgical methods, 2007. Tesis Doctoral. Luleå tekniska universitet.
- [7] Z. Zhang, S.H. Lim, D.M.Y. Lai, S.Y. Tan, X.Q. Koh, J. Chai, S.J. Wang, H. Jin, J.S. Pan, Probing the oxidation behavior of Ti<sub>2</sub>AlC MAX phase powders between 200 and 1000°C, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 43–51. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.004.
- [8] J. Qin, D. He, C. Chen, J. Wang, J. Hu, B. Yang, Phase segregation of titanium-aluminium carbide (Ti<sub>2</sub>AlC) at high pressure and high temperature, *J. Alloys Compd.* 462 (2008) L24–L27. doi:10.1016/j.jallcom.2007.08.032.
- [9] X. Liu, H. Zhang, Y. Jiang, Y. He, Characterization and application of porous Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ceramic prepared through reactive synthesis, *Mater. Des.* 79 (2015) 94–98. doi:10.1016/j.matdes.2015.03.061.
- [10] X. Liu, Y. Jiang, H. Zhang, L. Yu, J. Kang, Y. He, Porous Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> fabricated by mixed elemental powders reactive synthesis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 1349–1353. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.006.
- [11] M.W. Barsoum, L.H. Ho-Duc, M. Radovic, T. El-Raghy, Long time oxidation study of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/SiC, and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/TiC composites in air, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) B166–B175.

- [12] X.H. Wang, Y.C. Zhou, High-Temperature Oxidation Behavior of Ti<sub>2</sub>AlC in Air, *Oxid. Met.* 59 (2003) 303–320. doi:10.1023/A:1023092027697.
- [13] G. Adamek, M. Dewidar, J. Jakubowicz, Saccharose Particles as a Space Holder for Ti-Void Composite Preparation, *Adv. Mater. Res.* 894 (2014) 3–7. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.894.3.
- [14] N. Michailidis, F. Stergioudi, Establishment of process parameters for producing Al-foam by dissolution and powder sintering method, *Mater. Des.* 32 (2011) 1559–1564. doi:10.1016/j.matdes.2010.09.029.
- [15] J. Jakubowicz, G. Adamek, M. Dewidar, Titanium foam made with saccharose as a space holder, *J. Porous Mater.* 20 (2013) 1137–1141. doi:10.1007/s10934-013-9696-0.
- [16] N. Michailidis, F. Stergioudi, A. Tsouknidas, Deformation and energy absorption properties of powder-metallurgy produced Al foams, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 7222–7227.
- [17] C.L. Zhou, T.W.L. Ngai, L. Lu, Y.Y. Li, Fabrication and characterization of pure porous Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> with controlled porosity and pore features, *Mater. Lett.* 131 (2014) 280–283. doi:10.1016/j.matlet.2014.05.198.
- [18] C.A. Browne, *A handbook of sugar analysis: a practical and descriptive treatise for use in research, technical and control laboratories*, J. Wiley & son, 1912.
- [19] C.B. Spencer, J.M. Córdoba, N. Obando, A. Sakulich, M. Radovic, M. Odén, L. Hultman, M.W. Barsoum, Phase Evaluation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fiber-Reinforced Ti<sub>2</sub>AlC During Sintering in the 1300° C–1500° C Temperature Range, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 3327–3334.
- [20] J. Zeng, S. Ren, J. Lu, Phase evolution of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> annealing in vacuum at elevated temperatures, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 10 (2013) 527–539.
- [21] W.K. Pang, I.M. Low, B.H. O'Connor, A.J. Studer, V.K. Peterson, Z.M. Sun, J.-P. Palmquist, Comparison of thermal stability in MAX 211 and 312 phases, *J. Phys. Conf. Ser.* 251 (2010) 012025. doi:10.1088/1742-6596/251/1/012025.
- [22] J. Emmerlich, D. Music, P. Eklund, O. Wilhelmsson, U. Jansson, J.M. Schneider, H. Högberg, L. Hultman, Thermal stability of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> thin films, *Acta Mater.* 55 (2007) 1479–1488. doi:10.1016/j.actamat.2006.10.010.
- [23] J. Qin, D. He, Phase stability of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> at high pressure and high temperature, *Ceram. Int.* 39 (2013) 9361–9367. doi:10.1016/j.ceramint.2013.04.111.

- [24] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic:  $Ti_3SiC_2$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1953–1956. doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x.
- [25] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, M. Radovic,  $Ti_3SiC_2$ : A layered machinable ductile carbide, *Interceram.* 49 (2000) 226–233.
- [26] C. Racault, F. Langlais, R. Naslain, Solid-state synthesis and characterization of the ternary phase  $Ti_3SiC_2$ , *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 3384–3392. doi:10.1007/BF00352037.
- [27] J. Lis, Y. Miyamoto, R. Pampuch, K. Tanihata,  $Ti_3SiC$ -based materials prepared by HIP-SHS techniques, *Mater. Lett.* 22 (1995) 163–168. doi:10.1016/0167-577X(94)00246-0.
- [28] Y. Du, J.C. Schuster, H.J. Seifert, F. Aldinger, Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Titanium–Silicon–Carbon System, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 197–203. doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01170.x.
- [29] High pressure behavior of titanium–silicon carbide ( $Ti_3SiC_2$ ), *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 9639–9643. doi:10.1063/1.1573345.
- [30] R. Yu, Q. Zhan, L.L. He, Y.C. Zhou, H.Q. Ye, Polymorphism of  $Ti_3SiC_2$ , *J. Mater. Res.* 17 (2002) 948–950.
- [31] J. Qin, D. He, L. Lei, P. An, L. Fang, Y. Li, F. Wang, Z. Kou, Differential thermal analysis study of phase segregation of  $Ti_2AlC$  under high pressure and high temperature, *J. Alloys Compd.* 476 (2009) L8–L10. doi:10.1016/j.jallcom.2008.09.010.
- [32] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, L. Farber, M. Amer, R. Christini, A. Adams, The Topotactic Transformation of  $Ti_3SiC_2$  into a Partially Ordered Cubic  $Ti(C_{0.67}Si_{0.06})$  Phase by the Diffusion of Si into Molten Cryolite, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3919–3923. doi:10.1149/1.1392573.
- [33] T. El-Raghy, M.W. Barsoum, Processing and mechanical properties of  $Ti_3SiC_2$ : I, reaction path and microstructure evolution, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2849–2854.
- [34] High-resolution transmission electron microscopy of some  $Ti_{n+1}AX_n$  compounds ( $n=1, 2$ ;  $A=Al$  or  $Si$ ;  $X=C$  or  $N$ ), *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 2540–2543. doi:10.1063/1.371089.
- [35] T. El-Raghy, M.W. Barsoum, Diffusion kinetics of the carburization and silicidation of  $Ti_3SiC_2$ , *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 112–119.
- [36] M.W. Barsoum, MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides, John Wiley & Sons, 2013.

- [37] Y. Nakatuka, H. Yoshida, K. Fukui, M. Matuzawa, The effect of particle size distribution on effective zeta-potential by use of the sedimentation method, *Adv. Powder Technol.* 26 (2015) 650–656. doi:10.1016/j.appt.2015.01.017.
- [38] M.M.M. Carrijo, L.G. Caro, H. Lorenz, P. Greil, N. Travitzky, C.R. Rambo, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-based inks for direct ink-jet printing technology, *Ceram. Int.* 43 (2017) 820–824. doi:10.1016/j.ceramint.2016.10.014.
- [39] A. Idzkowska, K. Sato, Y. Sakka, M. Szafran, Deflocculation and stabilization of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> ceramic powder in gelcasting process, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 123 (2015) 1010–1017. doi:10.2109/jcersj2.123.1010.
- [40] M. Mishra, Y. Sakka, C. Hu, T.S. Suzuki, T. Uchikoshi, L. Besra, Electrophoretic Deposition of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and Texture Development in a Strong Magnetic Field, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 2857–2862. doi:10.1111/j.1551-2916.2012.05296.x.
- [41] F. Tang, T. Uchikoshi, K. Ozawa, Y. Sakka, Effect of polyethylenimine on the dispersion and electrophoretic deposition of nano-sized titania aqueous suspensions, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1555–1560. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.240.
- [42] P.C. Griffiths, A. Paul, P. Stilbs, E. Petterson, Charge on Poly(ethylene imine): Comparing Electrophoretic NMR Measurements and pH Titrations, *Macromolecules.* 38 (2005) 3539–3542. doi:10.1021/ma0478409.
- [43] R. Mészáros, L. Thompson, M. Bos, P. De Groot, Adsorption and electrokinetic properties of polyethylenimine on silica surfaces, *Langmuir.* 18 (2002) 6164–6169.

# *Capítulo 5-*

## *Caracterización del material poroso*



---

<i>5.1 POROSIDAD</i> .....	<i>183</i>
5.1.1 Muestras compactadas uniaxialmente .....	183
5.1.2 Muestras compactadas isostáticamente .....	184
<i>5.2 TAMAÑO DE PORO</i> .....	<i>194</i>
5.2.1 Tamaño de poro medido por análisis de imagen .....	194
5.2.2 Tamaño de poro medido por tomografía de RX.....	197
<i>5.3 MORFOLOGÍA</i> .....	<i>203</i>
5.3.1 Microporosidad.....	203
5.3.2 Macroporosidad.....	204
<i>5.4 HOMOGENEIDAD DE LA POROSIDAD</i> .....	<i>207</i>
<i>5.5 CONCLUSIONES PARCIALES</i> .....	<i>210</i>
<i>5.6 REFERENCIAS</i> .....	<i>212</i>

En este capítulo se caracteriza la porosidad de los materiales porosos  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  procesados por la vía seca. La caracterización incluye:

- Estudio del efecto que tiene sobre la porosidad la adición del espaciador al polvo de partida. Esto se hace cuantificando la porosidad y relacionando la porosidad creada con la cantidad y tamaño de espaciador.
- Estudio del efecto que tiene sobre el tamaño de poro el tamaño del espaciador añadido al polvo de partida. Esto se logra midiendo el tamaño de poro y relacionándolo con el tamaño de espaciador.
- Estudio de la morfología de la porosidad
- Estudio de la homogeneidad del material y de la porosidad.

5.1 POROSIDAD

El efecto de la cantidad de espaciador en la porosidad de la muestra se ha estudiado en el material compactado uniaxialmente e isostáticamente. La porosidad se ha caracterizado cuantitativamente en términos de porosidad total, abierta y cerrada.

**5.1.1 Muestras compactadas uniaxialmente**

La porosidad en las muestras compactadas uniaxialmente en frío se ha estudiado en el material poroso elaborado con  $Ti_2AlC$  puesto que, como se explica en el capítulo 4, no se consiguieron compactos porosos bien consolidados con el  $Ti_3SiC_2$ . Éstos resultaron con un gradiente de densidad a lo largo del eje de compactación, con grietas en el exterior y baja densidad en verde, debido a las características del polvo. La mala consolidación de los compactos de  $Ti_3SiC_2$  fue motivo de descarte para su estudio en compresión uniaxial y se propuso para ser compactadas isostáticamente.

La Figura 5.1 muestra la variación de la porosidad con la cantidad de espaciador añadido a la mezcla para las tres distribuciones de tamaño. Todas las muestras han sido comparadas con el material sinterizado sin espaciador, que ha sido compactado y sinterizado bajo las mismas condiciones.

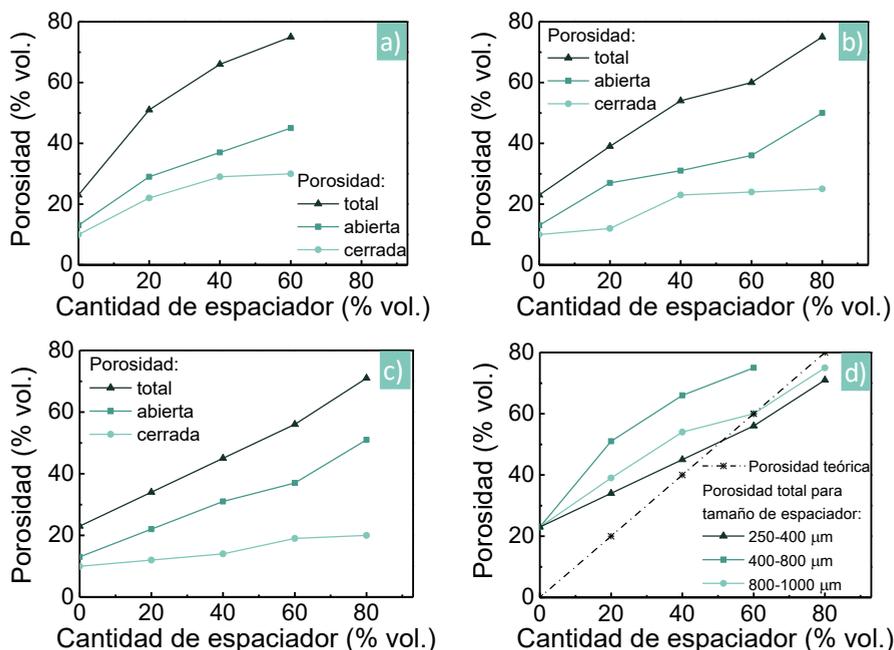


Figura 5. 1 Variación de la porosidad del  $Ti_2AlC$  compactado uniaxialmente frente a la cantidad de espaciador añadida a la mezcla. Resultados en términos de porosidad total, abierta y cerrada en muestras procesada con tamaños de espaciador de: a) 250-400  $\mu m$ ,

b) 400-800  $\mu\text{m}$  y c) 800-10000  $\mu\text{m}$ . Y d) comparación de la porosidad total para los tres tamaños de espaciador (250-400  $\mu\text{m}$ , 400-800  $\mu\text{m}$  y 800-10000  $\mu\text{m}$ ) con la porosidad teórica.

La Figura 5.1 a-c, muestra que casi toda la porosidad es abierta (interconectada). La porosidad cerrada permanece relativamente estable con la cantidad de espaciador añadida a la mezcla. La porosidad abierta aumenta con el contenido del espaciador independientemente del tamaño que tenga. Estos resultados indican que la adición de espaciador genera principalmente porosidad abierta. El material sin espaciador tiene un 23% de porosidad de la cual gran parte es porosidad cerrada que se atribuye a una incompleta densificación durante la sinterización, como ha apuntado Hu en su estudio de porosos de  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  elaborados con NaCl [1]. En dicho estudio, la sinterización se realiza en las mismas condiciones de tiempo y temperatura que en este estudio (1400°C, 4 h) y con atmósfera inerte de argón en lugar de vacío que se emplea en este estudio. Aunque Hu utiliza el mismo polvo comercial, el tamaño de polvo es mayor, 45-90  $\mu\text{m}$  frente a 2-24  $\mu\text{m}$  de este estudio, lo que facilita la densificación y obtiene una porosidad de 10% vol. en el material procesado sin espaciador. Hasta la fecha, no se han encontrado más estudios de dicho material procesado por el método del espaciador. En un estudio para elaborar  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  denso, Lapauw sinterizó el mismo polvo comercial, Maxthal 211®, consiguiendo una densidad del 99% [2]. En el procesamiento, pre-compacta el material en frío y después sinteriza por SPS a una velocidad de calentamiento de 100°C/min con una meseta de 5 minutos a 30 MPa y temperatura de 1300°C [2].

La Figura 5.1 d muestra que la porosidad total obtenida experimentalmente no se ajusta a la porosidad teórica (porosidad de la muestra si es generada exclusivamente por la adición del espaciador), lo que se atribuye a la presencia de porosidad bimodal introducida por falta de sinterización en el material y por la adición del espaciador. El porcentaje de porosidad total es mayor que la porosidad teórica hasta el 60% vol. de espaciador añadido. Esto confirma que parte de la porosidad que presentan las muestras es generada por falta de sinterización, no sólo por la adición del espaciador. De 60% vol. a 80% vol. la porosidad total es menor que la teórica. Durante la etapa de eliminación del espaciador, también se eliminó una pequeña parte del polvo como se mencionó anteriormente. Esto ha podido modificar la estructura y en consecuencia reducir la porosidad.

### 5.1.2 Muestras compactadas isostáticamente

La porosidad en las muestras compactadas isostáticamente en frío se ha estudiado en el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  porosos. La Figura 5.2 y Figura 5.3 muestran la variación de la porosidad con la cantidad de espaciador añadido a la mezcla

en las tres distribuciones de tamaño en el  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  respectivamente. Todas las muestras han sido comparadas con el material sinterizado sin espaciador, el cual ha sido compactado y sinterizado bajo las mismas condiciones.

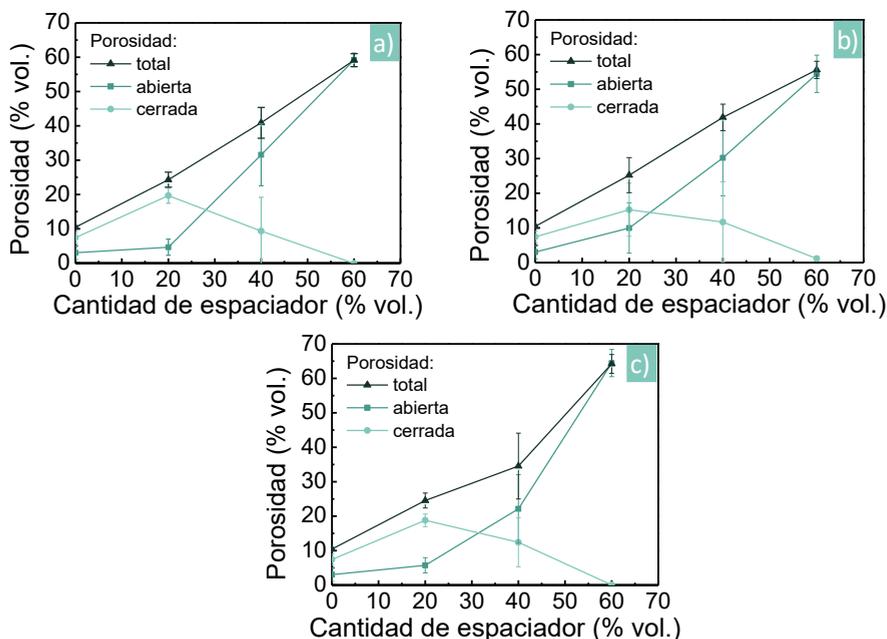


Figura 5. 2 Variación de la porosidad del  $Ti_2AlC$  compactado isostáticamente frente a la cantidad de espaciador añadida a la mezcla. Resultados en términos de porosidad total, abierta y cerrada en muestras procesada con tamaños de espaciador de: a) 250-400  $\mu m$ , b) 400-800  $\mu m$  y c) 800-10000  $\mu m$ .

La Figura 5.2 a-c ilustra que la muestra sinterizada sin espaciador tiene 10% vol. de porosidad principalmente cerrada. El tamaño medio de esta porosidad, tal y como se estudia en el siguiente apartado (5.2), es del orden de una micra (microporosidad) y aparece también en la estructura de las muestras elaboradas con espaciador. La porosidad del material sin espaciador ha disminuido con respecto a la que se ha observado en las muestras compactadas uniaxialmente. Esto se atribuye en parte a que la compresión isostática permite una unión mayor y más uniforme entre las partículas de polvo que el prensado uniaxial; y en parte, también se atribuye al método de medida de la porosidad, que en el caso de la compresión isostática tiene un valor más ajustado.

En muestras procesadas con más del 20% de espaciador, la porosidad abierta es mayor que la cerrada; la porosidad cerrada disminuye con la cantidad de espaciador. La porosidad abierta aumenta con la cantidad de espaciador independientemente del tamaño de espaciador utilizado [3].

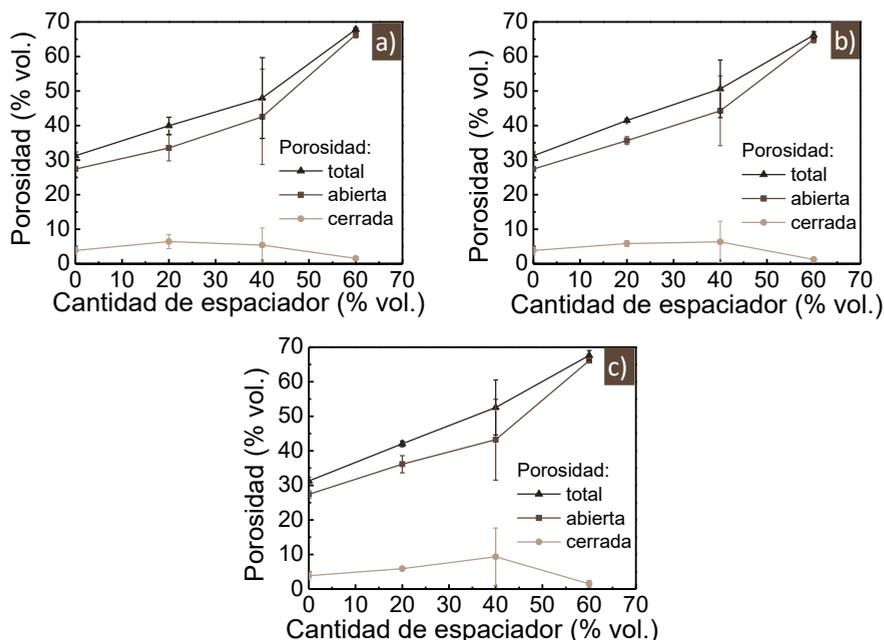


Figura 5. 3 Variación de la porosidad del  $Ti_3SiC_2$  compactado isostáticamente frente a la cantidad de espaciador añadida a la mezcla. Resultados en términos de porosidad total, abierta y cerrada en muestras procesadas con tamaños de espaciador de: a) 250-400  $\mu m$ , b) 400-800  $\mu m$  y c) 800-10000  $\mu m$ .

En la Figura 5.3 a-c, se observa que la muestra sin espaciador tiene un 31% de porosidad. Zhou ha procesado el  $Ti_3SiC_2$  en forma porosa utilizando NaCl como espaciador [4]. En el estudio utilizó polvos de partida de Ti, Si y grafito, compactó a 1000 MPa y sinterizó en horno de vacío a 1500°C durante 2 h. Aunque en su trabajo no examinó el material sin espaciador, las porosidades medidas para distintas cantidades de espaciador añadido a la mezcla son superiores a dicha adición, de lo que se deduce que existe porosidad remanente en las paredes de los poros. Los resultados mostraron que la porosidad para un 60% vol. de NaCl añadido a la mezcla con distribución de tamaño de 75-150  $\mu m$  y de 500-600  $\mu m$ , presentaban porosidad total de 72% vol. y 75% vol. respectivamente de las cuales 66% vol. y 72% vol. eran porosidad abierta, respectivamente [4].

En el  $Ti_3SiC_2$ , Figura 5.3 a-c, la porosidad cumple la siguiente relación:  $P_{total} > P_{abierta} > P_{cerrada}$ . La porosidad en todos los casos, es principalmente abierta. La porosidad generada por el espaciador aumenta con la cantidad de espaciador, independientemente del tamaño de espaciador, puesto que aumenta el número de partículas de espaciador y por tanto la interconectividad entre los macroporos que se crean por el espaciador. En el material sin espaciador, la porosidad es del 31% vol.; ésta porosidad es debida a las características del polvo, pequeño, para ser procesado por técnicas

pulvimetalúrgicas convencionales, y angular, que da lugar a compactos con falta de unión mecánica entre las partículas después de compactar la muestra en verde. En cambio, las características del polvo de  $Ti_2AlC$  permiten una mejor unión mecánica de las partículas y generan compactos con mayor porosidad cerrada que el  $Ti_3SiC_2$ , cuando no hay espaciador. La porosidad presente en los compactos del  $Ti_3SiC_2$  incrementa la interconectividad entre los poros y permite estructuras con porosidad principalmente abierta independientemente de la cantidad de espaciador añadido a la mezcla. La presencia de la porosidad abierta disminuye la rigidez del material. Por otro lado, la interconectividad de la porosidad favorece la permeabilidad de la estructura. El efecto que tienen la cantidad de porosidad y su interconectividad en las propiedades finales del material se estudian en los capítulos 6 y 7.

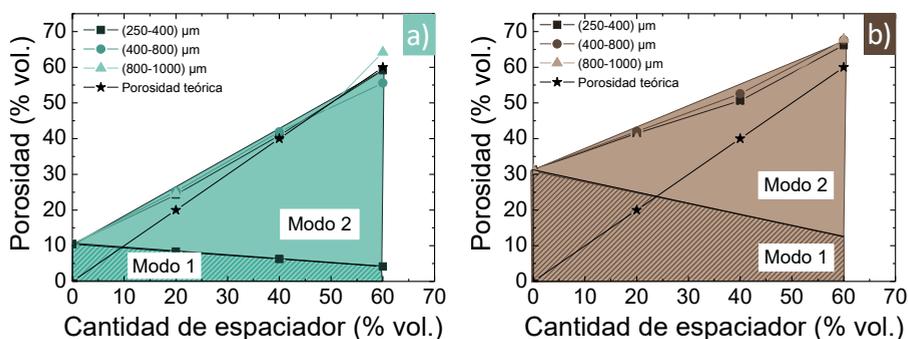


Figura 5. 4 Variación de la porosidad bimodal (modo 1 microporosidad y modo 2 macroporosidad) con la cantidad de espaciador añadido a la mezcla para: a)  $Ti_2AlC$  y b)  $Ti_3SiC_2$ . Resultados de la porosidad total en los tres tamaños de espaciadores: 250-400  $\mu m$ , 400-800  $\mu m$  y 800-1000  $\mu m$ , comparados con la porosidad teórica.

La Figura 5.4 a y b muestra las diferencias entre porosidad experimental y porosidad teórica en las tres distribuciones de tamaño de espaciador. La porosidad teórica se ha calculado suponiendo que es igual a la cantidad de espaciador añadido a la mezcla. En las muestras sin espaciador, la diferencia entre la porosidad experimental y la teórica es mayor en el material  $Ti_3SiC_2$  que en el  $Ti_2AlC$ , debido a que presenta menor densificación durante la sinterización.

Las muestras de  $Ti_2AlC$  la porosidad teórica y la experimental tienen valores similares. Esto sugiere que la mayor parte de la porosidad es generada por el espaciador. Las muestras de  $Ti_3SiC_2$  arrojan mayor diferencia entre la porosidad experimental y la teórica debido al hecho de que las estructuras de los porosos (o paredes) contienen mayor microporosidad que en el  $Ti_2AlC$ . La porosidad bimodal presente en las espumas se puede apreciar por la imagen de SEM de la Figura 5.5, y se representa como:

Modo 1: es la **microporosidad** de la estructura (o paredes) de la muestra y que se introduce con los parámetros del procesamiento.

Modo 2: es la **macroporosidad** de la muestra que es la porosidad introducida por el espaciador.

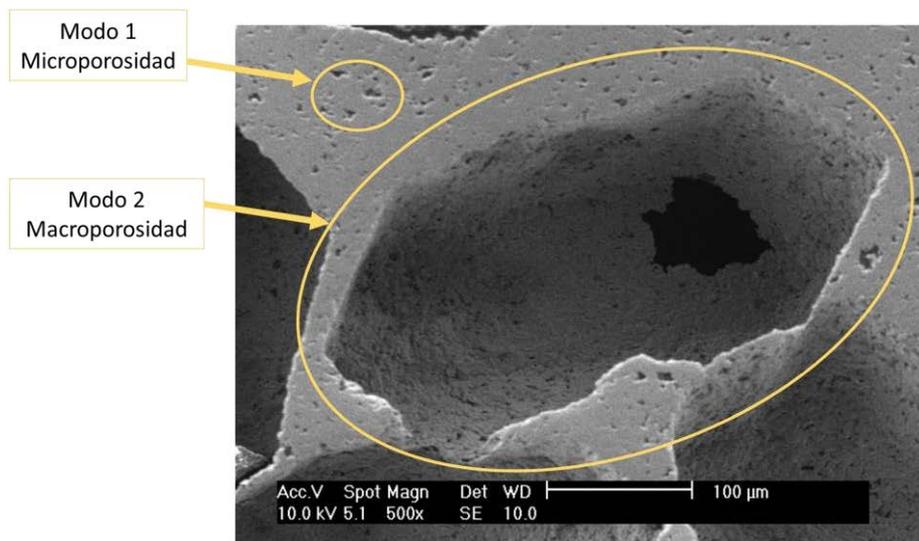


Figura 5. 5 Imagen representativa de una estructura porosa donde se aprecia la microporosidad y la macroporosidad. La muestra está elaborada con  $Ti_2AlC$  y se ha añadido 60% vol. de espaciador con distribución de tamaño de 250-400  $\mu$ m.

En ambos materiales, la porosidad experimental tiende a ser más parecida a la teórica a medida que aumenta la cantidad de espaciador. Esto ocurre porque la contribución de la porosidad que está en las paredes (microporosidad) disminuye con el aumento de la macro porosidad introducida por el espaciador. No existen estudios previos de porosos de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  elaborados con sacarosa. Los estudios previos de dichas fases MAX elaboradas con estructura porosa por el método del espaciador emplean NaCl [1,4]. Hu, en su estudio del  $Ti_2AlC$  poroso, estudia el material sin espaciador bajo las mismas condiciones de sinterizado (4h, 1400°C) y compactación (uniaxial en frío a 400 MPa), para el que obtiene entre 9% y 10% vol. de porosidad [1]. En los porosos que Hu elabora con espaciador, la porosidad supera el valor de la adición del espaciador, lo que indica que, además de la porosidad que se crea por el espaciador, existe otra porosidad relacionada con los parámetros del procesamiento. Zhou estudia sólo porosos elaborados con espaciador de NaCl en la fase MAX:  $Ti_3SiC_2$  [4]. La porosidad que mide en todos los casos también supera la cantidad de adición de espaciador. La microporosidad que aparece en las paredes de la porosidad es algo inherente al propio método y está

relacionado con los parámetros del procesamiento y las características del polvo.

La Tabla 5.1 muestra el ajuste lineal de la porosidad total con respecto a la cantidad de espaciador en ambos materiales y cada distribución de tamaño. Las ecuaciones muestran que la variación de la porosidad con el espaciador obedece una relación lineal con un ajuste preciso,  $R^2 > 0,9$ . En el  $Ti_2AlC$  para el tamaño más grande y en el  $Ti_3SiC_2$  para el tamaño más pequeño, el ajuste es ligeramente menor, 0,94 y 0,95, comparado con el resto que es de 0,99. Esta diferencia tiene relación con que, en ambos casos, la curva tiene menores valores de porosidad total en el caso de un 40% vol. de espaciador. En dichos puntos se comprueba que el error en la medida es mayor que en el resto. Estas ecuaciones predicen la cantidad de espaciador requerido para elaborar materiales porosos con una porosidad determinada, y así elaborar porosos con porosidad a medida para aplicaciones específicas.

Tabla 5.1 Relación lineal entre porosidad total y la cantidad de espaciador añadido a la mezcla (x) en las tres distribuciones de tamaño de espaciador y el ajuste cuadrático de la ecuación. Resultados en los materiales  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ .

Material	Distribución de tamaño del espaciador	Ecuación	$R^2$
$Ti_2AlC$	250-400	$0,81 x + 9,30$	0,99
	400-800	$0,76 x + 10,47$	0,99
	800-1000	$0,86 x + 7,75$	0,94
$Ti_3SiC_2$	250-400	$0,59 x + 29,09$	0,95
	400-800	$0,57 x + 30,31$	0,99
	800-1000	$0,60 x + 30,43$	0,99

### 5.1.1.1 Porosidad calculada por análisis de imagen

Para un estudio más profundo de la porosidad bimodal, se ha recurrido al análisis de imagen que permite observar la macroporosidad y la microporosidad de manera separada empleando escalas de imágenes distintas.

En la Figura 5. 6 a y b, se detallan los resultados del análisis de imagen de las estructuras porosas de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  respectivamente. Se aprecia que las muestras presentan porosidad bimodal (modo 1 y modo 2), y que, tal y como se observa en el resultado de porosidad calculada por el método de Arquímedes, la cantidad de microporosidad (modo 1) disminuye a medida que aumenta la cantidad de espaciador y aumenta la macroporosidad (modo 2). La macroporosidad se ajusta bien a la porosidad teórica, es decir, aquella que habría en la muestra si toda la porosidad es introducida sólo por el espaciador. Los resultados de la Figura 5. 6 a y b, muestran que la porosidad total, es decir la suma de la microporosidad y macroporosidad (según se detalla en el

apartado 3.3.4 del capítulo 3) calculada por análisis de imagen es muy similar a la medida por el método de Arquímedes.

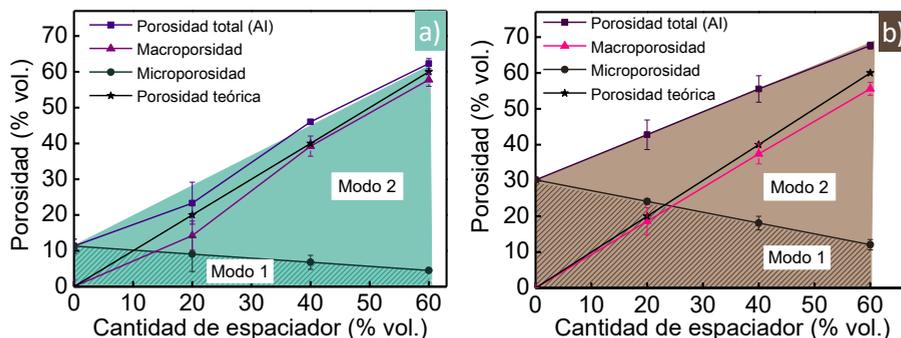


Figura 5. 6 Comparación de la microporosidad (modo 1), macroporosidad (modo 2) y porosidad total, obtenidas por análisis de imagen, con la porosidad teórica en: a) Ti<sub>2</sub>AlC y b) Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Resultados para materiales porosos realizados con espaciador de 250-400 μm de distribución de tamaño.

Para definir la variación de la porosidad total calculada por análisis de imagen, se ha fijado una distribución de tamaño de espaciador (250-400 μm) y se ha ajustado a una ecuación lineal. En la Tabla 5.2 se muestran los resultados del ajuste. La porosidad total se ajusta con precisión de R<sup>2</sup>= 0,99 a una ecuación lineal, y que por tanto predice con gran exactitud la porosidad total en función de la cantidad de espaciador que se añade a la mezcla.

Tabla 5.2 Relación lineal entre porosidad total, obtenida por análisis de imagen y la cantidad de espaciador añadido a la mezcla (x) y ajuste cuadrático de la ecuación. Resultados para estructuras porosas de Ti<sub>2</sub>AlC y Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> elaboradas con una distribución de tamaño de espaciador de 250-400 μm.

Material	Distribución de tamaño del espaciador	Ecuación	R <sup>2</sup>
Ti <sub>2</sub> AlC	250-400	0,88 x+9,38	0,99
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	250-400	0,63 x+30,25	0,99

### 5.1.1.2 Porosidad calculada por tomografía de RX

Con el fin de seguir profundizando en la medida de la porosidad, se ha empleado la técnica de tomografía de RX que permite la medida a través de imágenes en 3-D manteniendo la integridad de la muestra [5–7]. A diferencia del análisis de imagen que se realiza en una imagen 2-D de una sección de los poros, la tomografía de RX permite un análisis cualitativo y cuantitativo de la porosidad, así como de la arquitectura del material poroso [8].

La resolución de las imágenes de tomografía de RX se ajustó para medir la macroporosidad, por lo que a diferencia de la cuantificación de la porosidad a través de Arquímedes y de análisis de imagen, esta técnica solo tiene en cuenta los macroporos. Los resultados del análisis de macroporosidad por tomografía

de RX se ha comparado con los resultados obtenidos por análisis de imagen y Arquímedes, Figura 5. 7. Los valores obtenidos en los tres métodos son cercanos entre sí. Las diferencias entre el análisis de imagen y los resultados de tomografía de RX son de un 5% y 4% para las distribuciones de tamaño de 250-400  $\mu\text{m}$  y 400-800  $\mu\text{m}$  respectivamente y de 2% para el tamaño la distribución de tamaño de espaciador de 800-1000  $\mu\text{m}$ . Para el tamaño más grande de espaciador la diferencia es igual al error en la medida por el análisis de imagen. En los otros dos tamaños la diferencia es de un 3% mayor para medida del análisis de imagen que la de tomografía de RX. Las diferencias entre ambas técnicas se deben a que el análisis de imagen se ha realizado sobre imágenes de secciones cortadas en las que el poro no muestra su dimensión real; ésta técnica se realiza en 2-D por lo que añade mayor error que en tomografía de RX, en la que se realiza en 3-D y se tienen en cuenta todo el volumen del poro. Por otro lado, cabe esperar que los resultados de tomografía de RX sean superiores a los esperados ya que los artefactos también contribuyen a aumentar la medida.

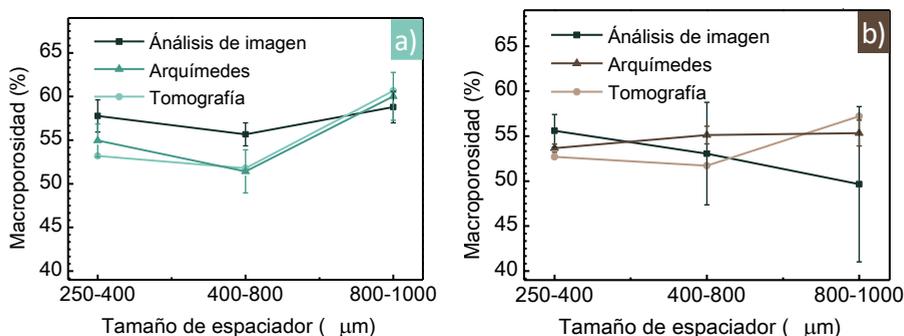


Figura 5. 7 Variación de la macroporosidad con el tamaño del espaciador medido por análisis de imagen, Arquímedes y tomografía de RX. Resultados para muestras elaboradas con una cantidad fija de espaciador (60% vol.) para los materiales: a)  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y b)  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .

En el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ , Figura 5. 7 a, se observa que al aumentar el tamaño del espaciador de 250-400  $\mu\text{m}$  a 400-800  $\mu\text{m}$  disminuye la porosidad. Si se aumenta el tamaño a 800-1000  $\mu\text{m}$  la porosidad también aumenta, y con este tamaño presenta la mayor cantidad de porosidad. En el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , las técnicas de análisis de imagen y tomografía de RX no muestran diferencias significativas de porosidad con los tamaños del espaciador. Con la técnica de Arquímedes se observa que al aumentar el tamaño de espaciador disminuye la porosidad.

El estudio de tomografía de RX ha revelado también la alta interconectividad de la porosidad en las muestras procesadas con un 60% vol. de espaciador. La interconectividad se ha cuantificado (con el software Avizo), de menor a mayor tamaño de espaciador, en: 97,92% , 90,75% y 96,41% en el material  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y en

98,79%, 91,69% y 89,04% en el  $Ti_3SiC_2$ . Esto indica que casi toda la macroporosidad es interconectada independientemente del tamaño de espaciador empleado, Figura 5.8.

Mientras que la interconectividad en las muestras con baja porosidad se logra principalmente mediante la conexión de microporos, en altas porosidades la interconectividad se logra principalmente por la conexión de los macroporos. Como se ha comentado en el apartado 5.1.1, la interconectividad (porosidad abierta) incrementa con la adición del espaciador. Zhou ha publicado que la interconectividad en estructuras porosas de  $Ti_3SiC_2$  para una adición del 60% vol. de espaciador es de 91,67% y 97,33% para tamaños de espaciadores de 75-155  $\mu m$  y 500-600  $\mu m$  respectivamente [4]. Para estructuras porosas de  $Ti_2AlC$ , Hu mostró que con la adición de 60% vol. de espaciador la interconectividad es de 99% para un tamaño de espaciador de 355-500  $\mu m$  [1]. La interconectividad aumenta la permeabilidad y la ganancia de masa en la oxidación, como se discute en el capítulo 6. En las propiedades mecánicas, como se estudia en el capítulo 7, una baja interconectividad aumenta la rigidez del material.

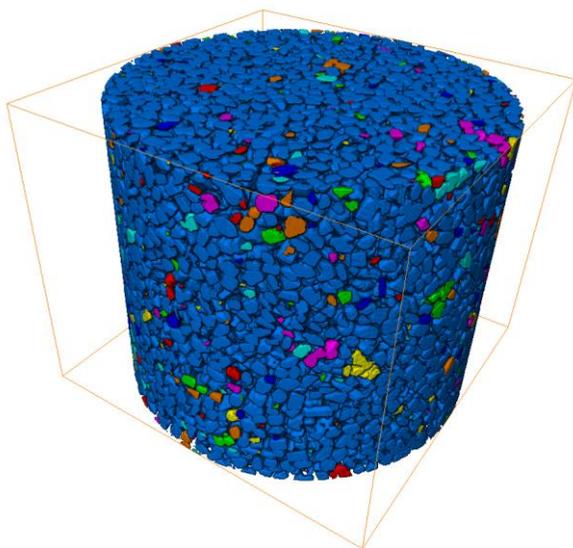


Figura 5. 8 La imagen muestra el volumen de los poros interconectados entre sí en color azul. El resto de colores representan poros no interconectados. La imagen está creada por el software Avizo a partir de imágenes de tomografía de RX. Imagen de una muestra representativa de  $Ti_2AlC$  y elaborada con 60% vol. de espaciador y 250-400  $\mu m$  de distribución de tamaño de espaciador.

Las estructuras porosas de celda abierta tienen porosidad interconectada y son utilizadas principalmente en aplicaciones funcionales para las que la resistencia no es el objetivo principal. Algunos ejemplos de aplicaciones funcionales son filtros, dispositivos catalíticos, intercambiadores de calor, electrodos, implantes biomédicos, etc. [9-15]. Las estructuras porosas de celda

cerrada tienen buena resistencia mecánica. La baja interconectividad de la porosidad no permite el acceso a la superficie interna del material, por lo que son más adecuadas para aplicaciones principalmente estructurales como estructuras de carga ligeras, absorción de energía, reducción del ruido, estructuras resistentes al calor y al fuego, lo que las hace útiles en la industria de la aeronáutica, el automóvil, el transporte, el ferrocarril y la construcción [11–16].

## 5. 2 TAMAÑO DE PORO

El efecto del tamaño del espaciador en el tamaño de poro se ha estudiado por imágenes de SEM, análisis de imagen y tomografía de RX. Además, por tomografía de RX se ha caracterizado el espesor de las paredes de la estructura que varía con el tamaño de la porosidad y permite conocer la resistencia del material.

Para el estudio se han seleccionado tres muestras representativas elaboradas con una cantidad fija de espaciador: 60% vol. y tres distribuciones de tamaño de espaciador: 250-400  $\mu\text{m}$ , 400-800  $\mu\text{m}$  y 800-1000  $\mu\text{m}$ . Se eligió la máxima cantidad de espaciador (60% vol.) puesto que tiene mayor número de poros y por tanto mejora la estadística de los resultados.

### **5.2.1 Tamaño de poro medido por análisis de imagen**

En la medida de la porosidad se ha detectado la presencia de porosidad bimodal: microporosidad, debida a la falta de sinterización, y macroporosidad, generada por la huella del espaciador. En la Figura 5. 9 se observan dos muestras de porosos, a-c-e  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y b-d-f  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , a tres escalas distintas. Las Figura 5. 9 a y b muestran que el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , respectivamente, tienen microporosidad en las paredes. El  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  muestra en las paredes mayor porosidad y poros más interconectados. Esto se coincide con lo observado en la medición de la porosidad del apartado anterior, Figura 5. 6, que muestra, en las muestras elaboradas sin espaciador, porosidad más alta en  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  que en  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ .

En la Figura 5. 9 c y d se observa que la morfología y la distribución de los poros son similares y homogéneas para ambos materiales. La apariencia general de las muestras (Figura 5. 9 e y f) es también similar y confirma la buena consolidación de las espumas.

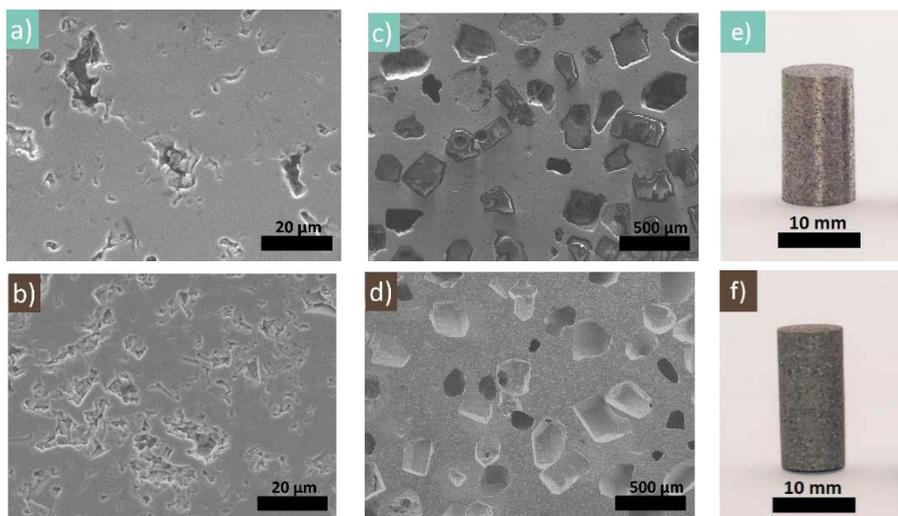


Figura 5. 9 Imágenes representativas de espumas de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ , elaboradas con 60% vol. de espaciador con distribución de tamaño de 800-1000  $\mu m$ , en tres escalas distintas; a) y b) imágenes de SEM de la microporosidad de la pared para el  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  respectivamente; c) y d) imágenes de SEM de la macroporosidad para el  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  respectivamente; e) y f) fotografías de las muestras procesadas de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  respectivamente.

El tamaño de la microporosidad y la macroporosidad se ha cuantificado por el diámetro equivalente de los poros, a partir de imágenes en 2-D por análisis de imagen, como se muestra más adelante en los apartados 5.2.1.1 y 5.2.1.2 respectivamente. La macroporosidad también se ha cuantificado por imágenes en 3-D por tomografía de RX y los resultados se recogen también en el apartado 5.2.1.2.

### 5.2.1.1 Microporosidad

En la Figura 5. 10 a y b se muestra la medida del tamaño de la microporosidad para distintas cantidades y tamaños de espaciador de estructuras las estructuras porosas elaboradas con  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  respectivamente. El tamaño de la microporosidad está expresado en términos de diámetro equivalente que, tal y como se explica en el apartado 3.3.4 del capítulo 3, es el diámetro de un círculo que tiene la misma área que la sección del poro analizado, indicando así el tamaño del poro. El valor promedio para el  $Ti_2AlC$  es de  $1,42 \pm 0,16 \mu m$  y para el  $Ti_3SiC_2$  es  $1,38 \pm 0,05 \mu m$ .

El tamaño de la microporosidad de las muestras elaboradas sin espaciador apenas varía con la adición de espaciador ni con la variación del tamaño de espaciador añadido a la mezcla, y las pequeñas variaciones están dentro del margen de error de la medición. Esto indica que la microporosidad es

independiente de la adición del espaciador y confirma que proviene de la falta de densificación. Para ambos materiales se observan valores muy similares de tamaños de poro, independientemente de que en el  $Ti_2AlC$  la microporosidad sea cerrada y en el  $Ti_3SiC_2$  sea abierta; esto probablemente es debido a que el polvo de  $Ti_3SiC_2$  es irregular y con un tamaño pequeño ( $D_{50}=5,582 \mu m$ ) para ser compactado por técnicas pulvimetalúrgicas convencionales lo que hace difícil una buena compactación y genera microporosidad abierta. Ésta microporosidad es inherente al método del espaciador empleado para procesar las estructuras porosas y varía con las características del polvo y los parámetros de procesamiento empleados. La presencia de microporosidad en las muestras puede reducir sus propiedades mecánicas [17]. En el capítulo 7 de este estudio se analizan las propiedades mecánicas y se evalúa el posible efecto que puede tener la microporosidad en ellas.

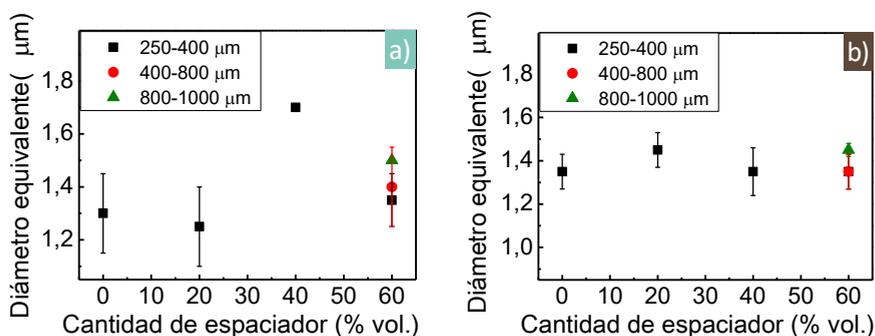


Figura 5. 10 Diámetro equivalente de la microporosidad (modo 1) frente a la cantidad de espaciador y para distintas distribuciones de tamaño de espaciador. Resultados medidos por análisis de imagen para: a)  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ .

### 5.2.1.2 Macroporosidad

La Figura 5. 11 y Figura 5. 12 muestran el efecto del tamaño del espaciador en el  $Ti_2AlC$  y el  $Ti_3SiC_2$  respectivamente. Se observa que la morfología de los poros no es direccional y que los porosos están distribuidos homogénea y aleatoriamente. También se comprueba que al aumentar el tamaño del espaciador aumenta el tamaño del poro.

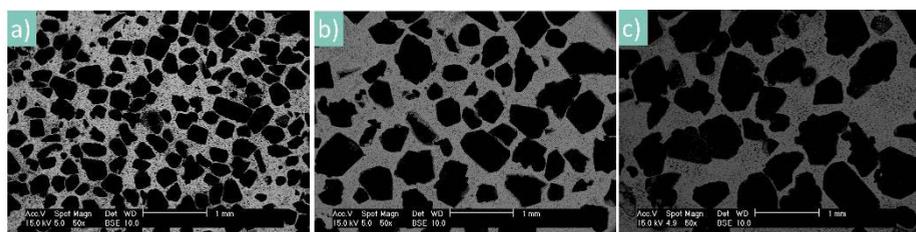


Figura 5. 11 Imágenes de porosos de  $Ti_2AlC$  infiltrados con resina, obtenidas por SEM con electrones retrodispersados. Muestras elaboradas con distribuciones de tamaño de espaciador: a) 250-400 μm, b) 400-800 μm y c) 800-1000 μm.

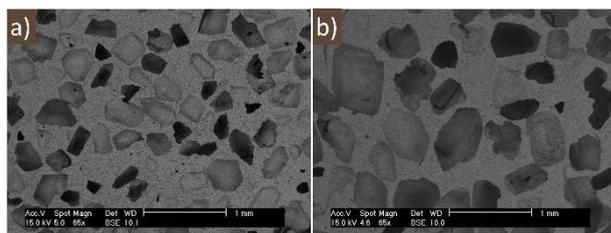


Figura 5. 12 Imágenes de poros de  $Ti_3SiC_2$  obtenidas por SEM con electrones retrodispersados. Muestras elaboradas con distribuciones de tamaño de espaciador: a) 250-400  $\mu m$ , b) 400-800  $\mu m$  y c) 800-1000  $\mu m$ .

La distribución de tamaño de la macroporosidad, Figura 5. 13, en todos los casos es inferior a la del tamaño del espaciador debido a la contracción del material durante la sinterización que modifica el tamaño del poro. En el caso de las muestras elaboradas con el mayor tamaño de espaciador, 800-1000  $\mu m$ , hay un número considerable de poros con tamaños fuera del rango inicial del espaciador que puede ser debido al colapso de los poros mayores. Las diferencias de distribuciones de tamaño entre ambos materiales se atribuyen a las diferencias de contracción entre los dos materiales; se observa que los tamaños medios de poro son menores en el  $Ti_2AlC$  que en el  $Ti_3SiC_2$ . La mayor contracción del  $Ti_2AlC$  se relaciona con que la sinterización es mayor y por tanto hay mayor unión entre las partículas.

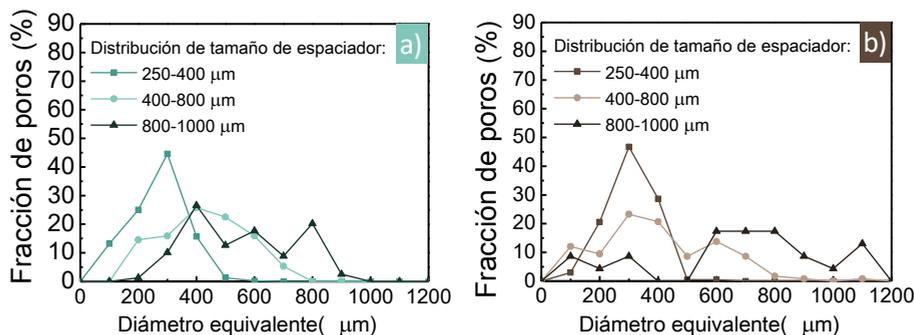


Figura 5. 13 Distribución del diámetro equivalente de los poros calculado por análisis de imagen para muestras representativas elaboradas con 60 % vol. de espaciador y tres distribuciones de tamaño de espaciador: 250-400  $\mu m$ , 400-800  $\mu m$  y 800-1000  $\mu m$ . Resultados para: a)  $Ti_2AlC$  y b)  $Ti_3SiC_2$ .

### 5.2.2 Tamaño de poro medido por tomografía de RX

El tamaño de poro también se ha cuantificado a partir de imágenes obtenidas por tomografía, reconstruyendo a partir de imágenes transversales en 2-D el volumen en 3-D. En la Figura 5. 14 se muestran ejemplos de imágenes de 2-D, para cada material y cada condición de tamaño de espaciador, a partir de los cuales se ha reconstruido el volumen.

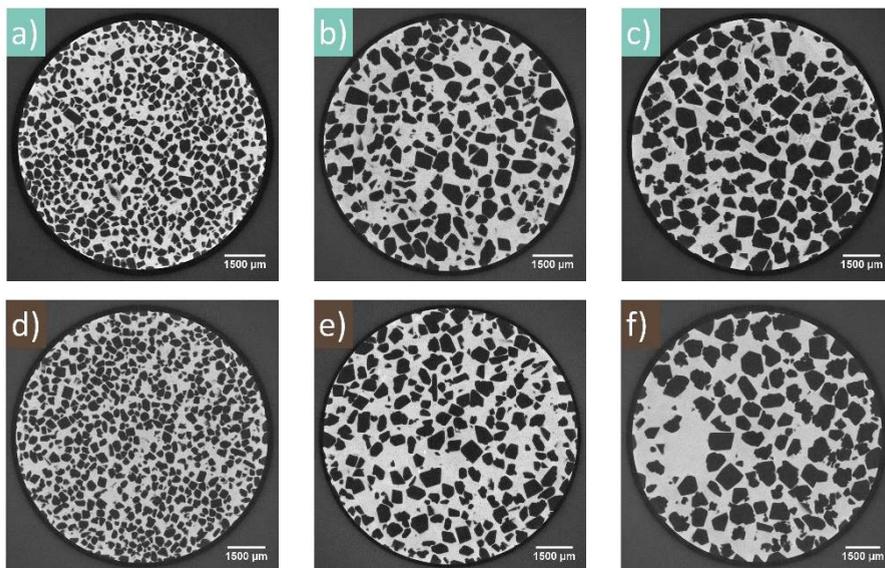


Figura 5. 14 Imágenes tomadas por tomografía de RX de la sección de muestras de  $Ti_2AlC$  (a-c) y  $Ti_3SiC_2$  (d-f) elaboradas con 60% vol. de espaciador y tres distribuciones de tamaño: 250-400  $\mu m$  (a y d), 400-800  $\mu m$  (b y e), y 800-1000  $\mu m$  (c y f).

El tamaño de la macroporosidad por tomografía se mide a partir del diámetro equivalente esférico, Figura 5. 15, que tiene en cuenta el volumen de cada poro tal y como se explica en el apartado 3.3.4 del capítulo 3. La distribución de tamaños de la macroporosidad obtenida por tomografía de RX, Figura 5. 16, muestra un resultado que se corresponde con el tamaño del espaciador visto en el capítulo 4. Al igual que en el análisis de imagen se observa que la distribución de tamaño de los poros está desplazada a la izquierda comparado con el tamaño del espaciador (es decir, el tamaño del poro es más pequeño que el del espaciador), y este efecto es mayor en el  $Ti_2AlC$  que en el  $Ti_3SiC_2$ .

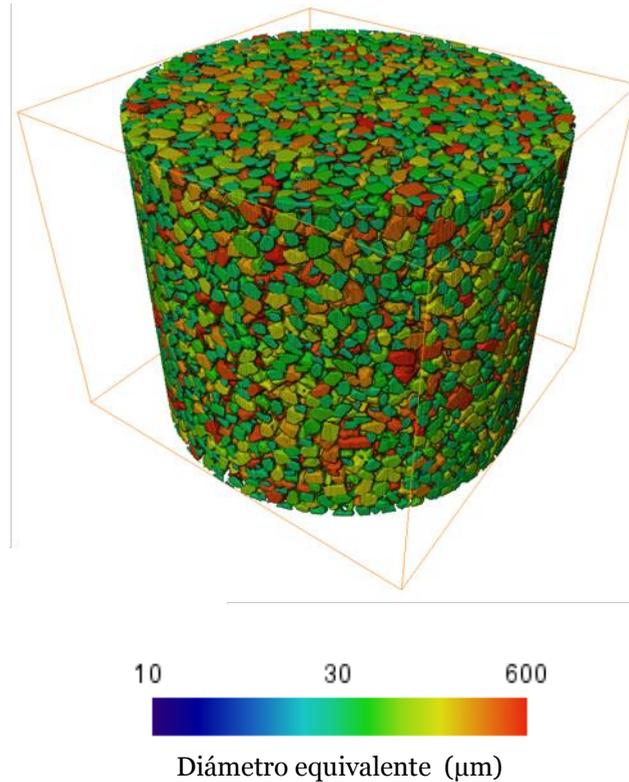


Figura 5. 15 Reconstrucción del programa Avizo para el cálculo del diámetro equivalente de la macroporosidad. En la imagen se muestra una muestra de  $Ti_2AlC$  elaborada con 60% vol. de espaciador y con distribución de tamaño de 250-400  $\mu m$ .

El diámetro equivalente de poro obtenido por tomografía de RX es mayor que el obtenido por análisis de imagen, Tabla 5.3, y la diferencia más grande es en las muestras elaboradas con el tamaño mayor de espaciador. Dichas diferencias se atribuyen a que el análisis de imagen se realiza sobre una sección aleatoria de la probeta. El tamaño que pueda tener la imagen de un poro en concreto, por probabilidad será inferior al tamaño real del poro, y por tanto el análisis da valores inferiores al tamaño real. La técnica de tomografía de RX permite tomar la imagen completa del poro, en todo su volumen y en ese sentido ofrece un valor más cercano al del tamaño del poro. Por tanto, se estima que mediante tomografía de RX se obtiene un cálculo preciso del tamaño de poro a partir del tamaño de espaciador utilizado. Una predicción precisa del tamaño de poro permite afinar y predecir con mayor exactitud las propiedades finales del material y permite una mejor conexión entre la etapa de procesamiento y sus aplicaciones finales.

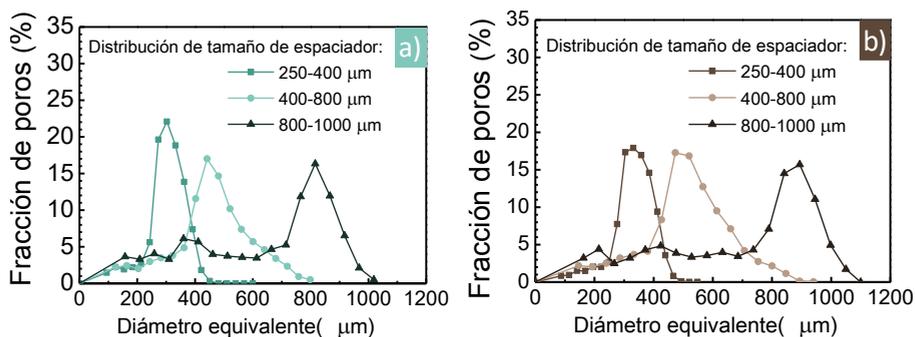


Figura 5. 16 Distribución del diámetro equivalente de los poros calculado por tomografía de RX para muestras representativas elaboradas con 60 % vol. de espaciador y tres distribuciones de tamaño de espaciador: 250-400 µm, 400-800 µm y 800-1000 µm. Resultados para: a)  $Ti_2AlC$  y b)  $Ti_3SiC_2$ .

Tabla 5.3 Diámetro equivalente medio obtenido por análisis de imagen y tomografía de RX de muestras procesadas con 60% vol. de espaciador y tres distribuciones de tamaño de espaciador distinto: 250-400 µm, 400-800 µm y 800-1000 µm, para los materiales  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ . Los resultados se muestran junto con las desviaciones standard.

Material	$D_{Eq}$ (µm) para distintas distribuciones de tamaño de espaciador					
	Calculado por análisis de imagen			Calculado por tomografía de RX		
	250-400 (µm)	400-800 (µm)	800-1000 (µm)	250-400 (µm)	400-800 (µm)	800-1000 (µm)
$Ti_2AlC$	225±85	380±139	495±176	281±159	442±212	715±270
$Ti_3SiC_2$	265±76	375±94	365±176	324±145	492±249	739±279

Los materiales porosos se pueden considerar como materiales compuestos en los que la matriz es la parte sólida del material con el que está elaborado y la fase dispersa es la porosidad. Para una cantidad de porosidad fija, si se varía el tamaño de la porosidad, se varía el espesor de la matriz que también se puede considerar como el espesor de las paredes de la porosidad.

A través de la tomografía de RX se ha podido observar la distribución del espesor de las paredes que tiene cada material y cómo varía según el tamaño del espaciador que se emplea en el procesamiento, Figura 5. 17. Se observa que la distribución es homogénea a lo largo de la muestra, y que no existe una dirección preferencial.

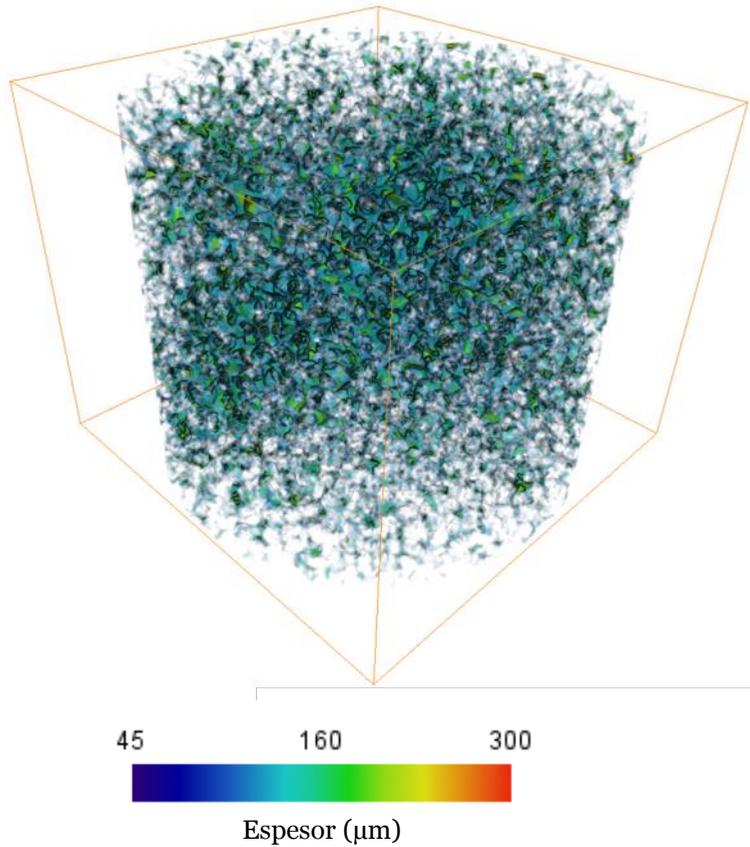


Figura 5. 17 Tamaño del espesor de las paredes en el todo el volumen de la muestra analizada. En la imagen se muestra una muestra de Ti<sub>2</sub>AlC elaborada con 60% vol. de espaciador y con distribución de tamaño de 250-400 μm.

En la Figura 5. 18 se muestra el espesor de las paredes cuantificado para los tres tamaños de espaciador y los dos materiales empleados. Para un mismo tamaño de espaciador, ambos materiales tienen perfiles de espesor muy semejantes. Conforme aumenta el tamaño del espaciador se observa que la distribución de espesores se desplaza hacia la derecha. La distribución de espesor en los tamaños de espaciador de 250-400 μm es más estrecha que las demás y coincide con que el rango de distribución de tamaños de espaciador también es más estrecho. Como se explica en los capítulos 6 y 7, el espesor de paredes influye en las propiedades del material; a mayor espesor de pared mayor rigidez y resistencia mecánica y mayor conductividad térmica y eléctrica puesto que hay mayor cantidad por la que conducir dichas magnitudes.

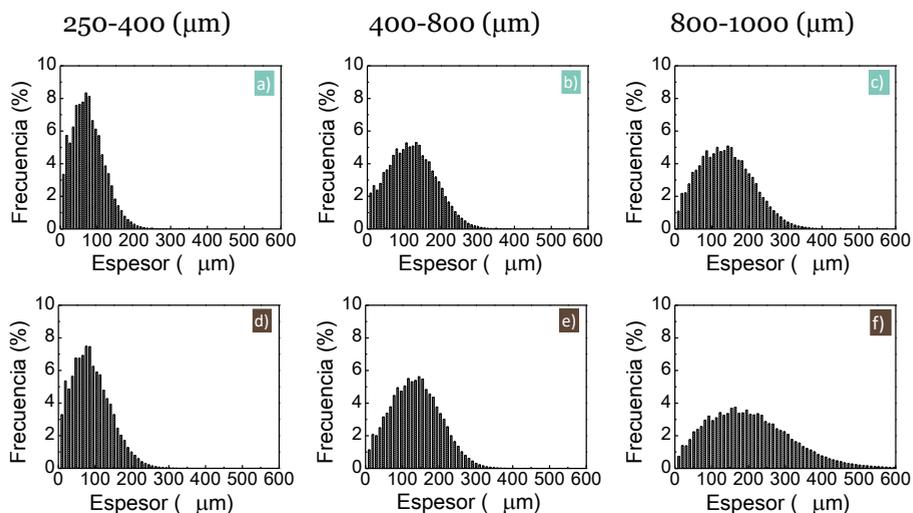


Figura 5. 18 Distribución de espesores de pared analizada por tomografía de RX para el material  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  (a-c) y  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  (d-f) para muestras elaboradas con 60% vol. de espaciador y tres tamaños distintos de espaciador: 250-400  $\mu\text{m}$  (a y c), 400-800  $\mu\text{m}$  (b y e) y 800-1000  $\mu\text{m}$  (c y f).

El efecto que tiene el tamaño del espaciador sobre el espesor promedio de las paredes y el tamaño del poro en el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  se muestra en la Figura 5. 19. El espesor de las paredes, en todos los casos es considerablemente inferior al del tamaño del poro debido a que la cuantificación está realizada para muestras con alta porosidad, de alrededor del 60% vol. Se observa que con el aumento del tamaño del espaciador aumentan el tamaño del poro y el espesor de las paredes y que la tendencia es igual en ambos materiales.

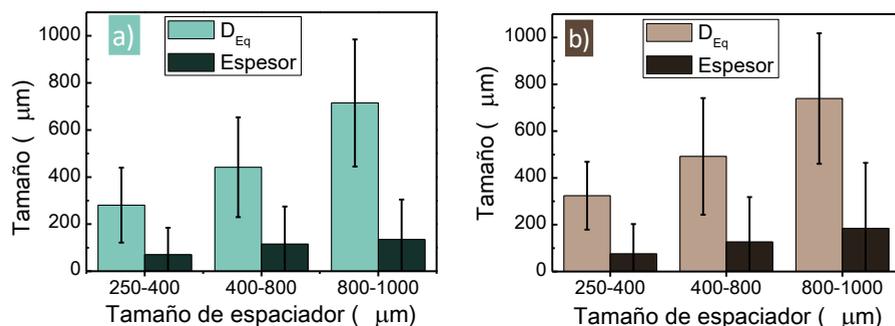


Figura 5. 19 Comparación del diámetro equivalente ( $D_{\text{Eq}}$ ) promedio de la macroporosidad con el espesor de las paredes promedio de las paredes de la estructura, junto con sus respectivas desviaciones standard. Resultados para muestras elaboradas con 60% vol. de espaciador y tres distribuciones de tamaño de espaciador: 250-400  $\mu\text{m}$ , 400-800  $\mu\text{m}$  y 800-1000  $\mu\text{m}$ , para el material a)  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y b)  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .

5.3 MORFOLOGÍA

La morfología de la porosidad bimodal se ha caracterizado con el fin de asociar el efecto que tienen los parámetros del espaciador (cantidad y tamaño). Esta vinculación permitirá diseñar la porosidad de los materiales que se elaboran desde la etapa de procesamiento y así ajustar las propiedades finales.

**5.3.1 Microporosidad**

Con el fin de obtener una idea clara de la morfología de la microporosidad, se ha determinado la interrelación entre la circularidad y la relación de aspecto (calculadas según se expone en el apartado 3.3.4 del capítulo 3) [18]. El estudio se ha realizado sobre los resultados de la microporosidad obtenidos por análisis de imagen con el fin de tener una estimación de la irregularidad y la elongación de la porosidad. Para dar una interpretación geométrica, se puede considerar la elipse equivalente de la porosidad (Figura 5.20 b) que representa la elipse con la misma relación de aspecto y la máxima circularidad. Así, la interrelación impone un límite superior de circularidad para cada valor de la relación de aspecto [19], según la Ecuación 5.1 [18]:

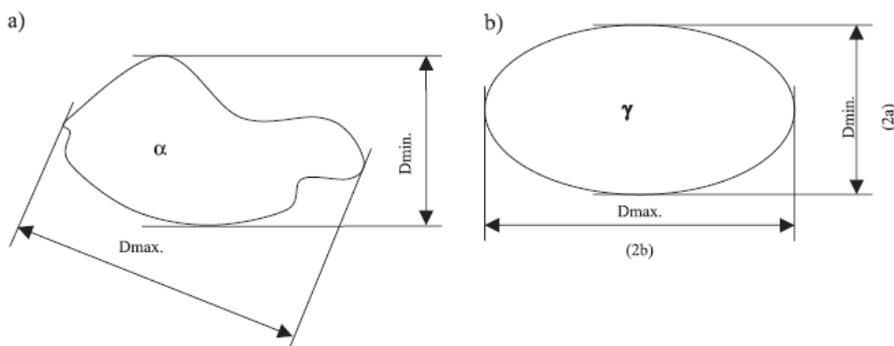


Figura 5. 20 Diámetro máximo y mínimo para a) un poro y b) una elipse equivalente [18].

$$C = \frac{\left(\frac{4}{AR}\right)}{\left[1,5\left(\frac{1}{AR} + 1\right) - \sqrt{\frac{1}{AR}}\right]^2} \tag{Ecuación 5.1}$$

La curva que describe la elipse equivalente se muestra en la Figura 5. 21, donde también se muestran algunas figuras geométricas que representan las posibles geometrías del poro en función de la relación de aspecto y la circularidad. Si los valores de relación de aspecto y circularidad son iguales a uno, se describe la forma de un círculo; a medida que se alejan de este valor aumentan la irregularidad y la elongación del poro [18,20,21].

La morfología de la microporosidad se ha estudiado en ambos materiales, considerando los dos parámetros introducidos por el espaciador: cantidad y tamaño.

El material  $Ti_3SiC_2$  apenas varía la relación de aspecto; la circularidad tiene una variación muy pequeña con los parámetros del espaciador y no muestran una tendencia clara. El material  $Ti_2AlC$  muestra más variación que el  $Ti_3SiC_2$  con los parámetros del espaciador, lo que puede estar relacionado con que la mayor contracción del  $Ti_2AlC$  produce mayor variabilidad en la morfología del material. Al introducir un 20% vol. de espaciador disminuyen la relación de aspecto y la circularidad, mostrando mayor efecto en la última. Al aumentar la cantidad de espaciador, manteniendo el tamaño, apenas hay un ligero aumento de la relación de aspecto y de la circularidad. Al aumentar el tamaño del espaciador para una cantidad fija, se observa un ligero aumento de la circularidad. De estos resultados se observa que la circularidad está más influenciada por los parámetros del espaciador que la relación de aspecto.

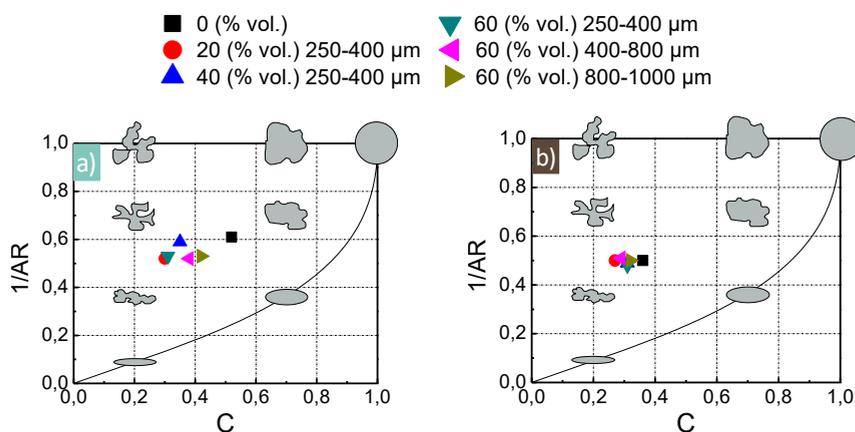


Figura 5. 21 Correlación entre la circularidad y la relación de aspecto de la microporosidad de los materiales: a)  $Ti_2AlC$  y b)  $Ti_3SiC_2$ . Comparación con la elipse equivalente y las figuras geométricas de los posibles poros.

### 5.3.2 Macroporosidad

La morfología de la porosidad tiene una incidencia directa en las aplicaciones estructurales de los materiales porosos. En general, para aplicaciones estructurales se suele evitar la porosidad con perfiles irregulares y alargados debido a que empobrecen las propiedades mecánicas [11]. La morfología de la macroporosidad se ha caracterizado mediante los parámetros de esfericidad y elongación, utilizando la técnica de tomografía de RX.

En la Figura 5. 22 se muestra la esfericidad de la macroporosidad presente en las estructuras porosas de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ . La esfericidad indica la regularidad en la morfología del poro, así, los valores igual a uno indican que la morfología

es igual a una esfera perfecta. En todos los casos se observa una distribución monomodal, lo que indica que la porosidad tiene un único perfil de esfericidad. Para un mismo tamaño de espaciador, ambos materiales tienen la misma distribución de valores de esfericidad, confirmando que la huella generada por el espaciador se mantiene durante el procesamiento. Los valores de esfericidad van desde 0,5 hasta 1 y la esfericidad media, Tabla 5.4, va desde 0,804 a 0,851, disminuyendo con el aumento del tamaño de espaciador. Estos valores son similares a los de formas poliédricas para los que la esfericidad es 0,806, en el cubo y de 0,846, en el octaedro. Esta morfologías coinciden con las del espaciador utilizado para generar la porosidad.

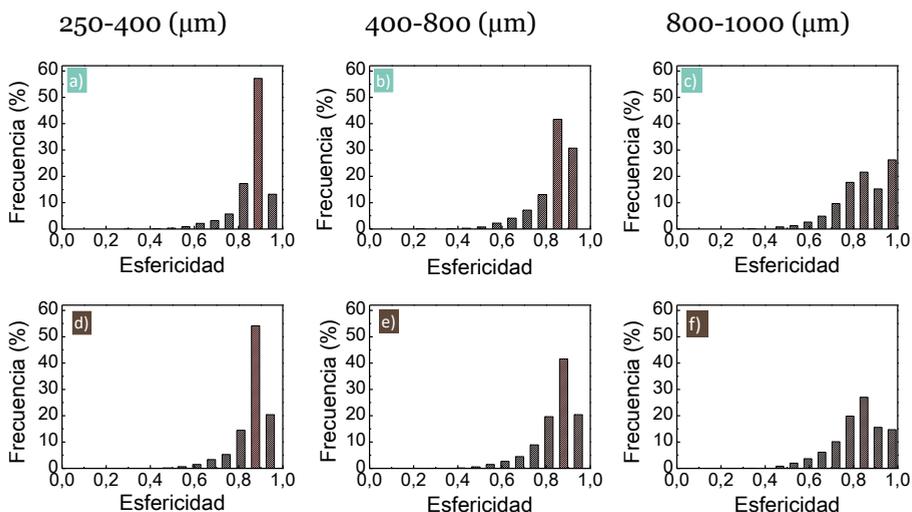


Figura 5. 22 Esfericidad de la macroporosidad analizada por tomografía de RX para el material  $Ti_2AlC$  (a-c) y  $Ti_3SiC_2$  (d-f) para muestras elaboradas con 60% vol. de espaciador y tres tamaños distintos de espaciador: 250-400  $\mu m$  (a y c), 400-800  $\mu m$  (b y e) y 800-1000  $\mu m$  (c y f).

Tabla 5.4 Valores promedio de la esfericidad para muestras de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  elaboradas con 60% vol. de espaciador y tres tamaños: 250-400  $\mu m$ , 400-800  $\mu m$  y 800-1000  $\mu m$ .

Material	Esfericidad para cada distribución de tamaño de espaciador empleado		
	250-400 ( $\mu m$ )	400-800 ( $\mu m$ )	800-1000 ( $\mu m$ )
$Ti_2AlC$	0,85±0,21	0,82±0,22	0,82±0,20
$Ti_3SiC_2$	0,84±0,21	0,83±0,21	0,80±0,20

La elongación relaciona la variación entre el diámetro máximo y mínimo del poro (según se describe en el apartado 3.3.4 del capítulo 3), de manera que los

valores más pequeños indican poros más alargados. Los resultados de la medida de elongación de la macroporosidad se muestran en la Figura 5. 23. Los valores de elongación van desde 0 hasta 1 y tienen una elongación media de 0,6. Puesto que el espaciador utilizado tiene forma de poliedro, si la elongación es 1, quiere decir que el diámetro máximo es igual al diámetro mínimo; cuanto más se aleje de éste valor, más alargada es la porosidad. En los resultados de este estudio la elongación de la porosidad es de 0,6, es decir que el diámetro máximo es 1,7 veces mayor que el diámetro mínimo. Los perfiles de elongación para cada distribución de tamaño de espaciador estudiado son casi idénticos en ambos materiales. Al igual que para la circularidad, esto confirma la reproducibilidad de la huella de la porosidad utilizando el método del espaciador.

Los resultados de esfericidad y elongación obtenidos mediante tomografía de RX muestran que los porosos de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  presentan porosidad con bordes regulares y con una morfología ligeramente alargada.

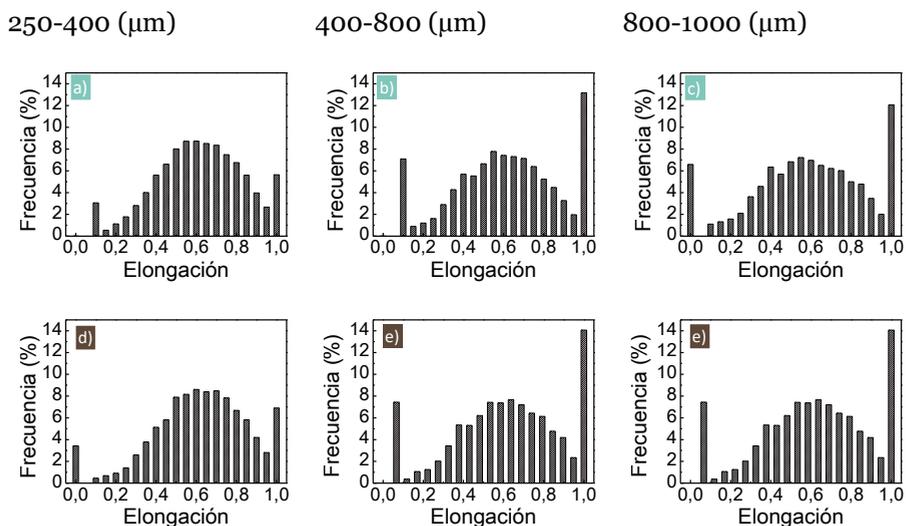


Figura 5. 23 Elongación de la macroporosidad analizada por tomografía de RX para el material  $Ti_2AlC$  (a-c) y  $Ti_3SiC_2$  (d-f) para muestras elaboradas con 60% vol. de espaciador y tres tamaños distintos de espaciador: 250-400  $\mu m$  (a y c), 400-800  $\mu m$  (b y e) y 800-1000  $\mu m$  (c y f).

#### 5.4 HOMOGENEIDAD DE LA POROSIDAD

La homogeneidad de la distribución de la macroporosidad generada por el espaciador se ha estudiado mediante tomografía de RX. La distribución de la fase porosa en la estructura del material afecta a las propiedades funcionales y estructurales y permite conocer el grado de isotropía que pueden presentar las propiedades finales [11].

La homogeneidad en la arquitectura del material poroso se ha cuantificado a mediante la posición del baricentro, Figura 5. 24 y el porcentaje de material a lo largo del eje z, Figura 5. 25. El baricentro (como se explica en el apartado 3.3.4 del capítulo 3) indica la distancia del centro de gravedad de la fracción sólida de la estructura porosa con respecto al centro geométrico. Así pues, si el baricentro y el centro geométrico coinciden el valor es igual a cero. Estos cálculos se han realizado mediante el software Avizo utilizando imágenes en 2-D, obtenidas por tomografía de RX, de la sección transversal del material a lo largo de todo el eje z. Para el cálculo, el programa diferencia entre la parte sólida y la porosa de la estructura en imágenes consecutivas a lo largo del eje z.

En la Figura 5. 24 a y d, se observa que las muestras elaboradas con menor tamaño de espaciador tienen una distribución de la posición del baricentro más estrecha en ambos materiales, con un valor medio y desviación standard de  $53,39 \pm 26,9 \mu\text{m}$  ( $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ) y  $47,04 \pm 27,8 \mu\text{m}$  ( $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ). Al aumentar el tamaño del espaciador a 400-800  $\mu\text{m}$ , Figura 5. 24 b y e, la distribución del baricentro a lo largo del eje z es más ancha y tiene valor medio de  $67,76 \pm 40,4 \mu\text{m}$  ( $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ) y  $59,94 \pm 45,8 \mu\text{m}$  ( $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ). Con el tamaño mayor de espaciador, Figura 5. 24 c y f, se obtienen materiales con el baricentro más desplazado a lo largo del eje z, con valores medios de  $87,73 \pm 48,7 \mu\text{m}$  ( $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ) y  $116,89 \pm 73,4 \mu\text{m}$  ( $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ).

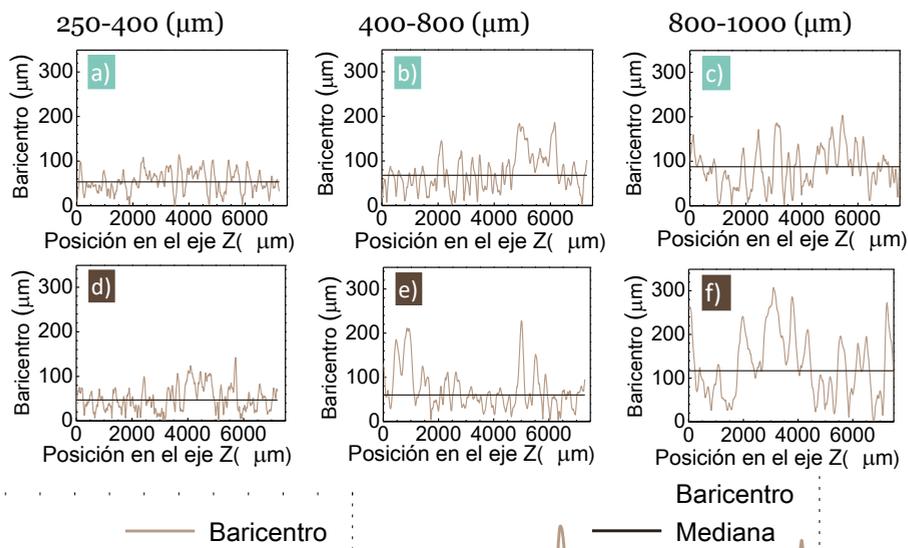


Figura 5. 24 Baricentro y mediana del baricentro, a lo largo del eje Z medido en 2-D por tomografía de RX para el material  $Ti_2AlC$  (a-c) y  $Ti_3SiC_2$  (d-f) para muestras elaboradas con 60% vol. de espaciador y tres tamaños distintos de espaciador: 250-400  $\mu m$  (a y c), 400-800  $\mu m$  (b y e) y 800-1000  $\mu m$  (c y f).

En la Figura 5. 25, se muestra el porcentaje del área del material lo largo del eje z. Ésta medida indica la distribución de la superficie del material (matriz) a lo largo del eje z. Tanto el  $Ti_2AlC$  como el  $Ti_3SiC_2$  tienen una distribución muy estrecha del material a lo largo del eje z independientemente del tamaño del espaciador. Éstos resultados indican que la fracción de material está distribuida uniformemente a lo largo de la estructura y por tanto la distribución de la porosidad también es uniforme a lo largo de todo el material. Por otro lado, la fracción sólida también indica, de manera indirecta, la fracción porosa presente en la estructura. Se observa que el aumento del tamaño de espaciador en el  $Ti_2AlC$ , Figura 5. 25 a, aumenta la porosidad. En cambio el  $Ti_3SiC_2$ , Figura 5. 25 b, no muestra apenas variación.

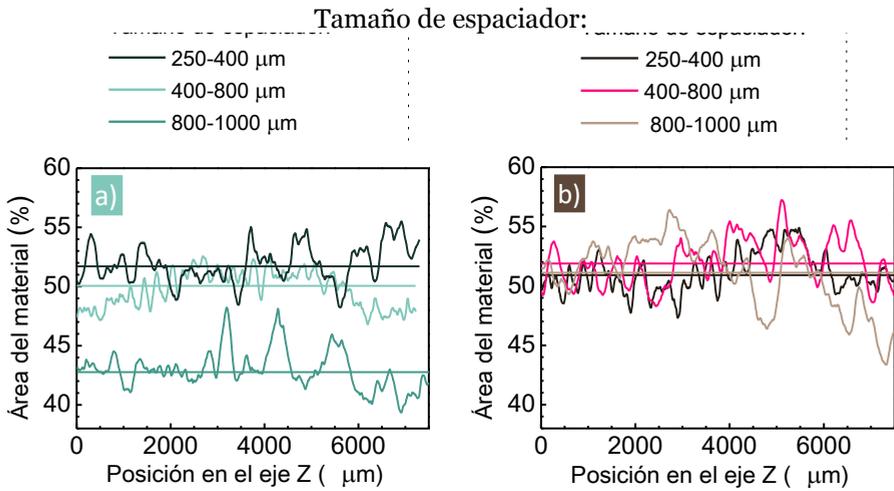


Figura 5. 25 Porcentaje y mediana de la masa del material por área a lo largo del eje Z medido en 2D por tomografía de RX para el material  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  (a) y  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  (b). Resultados para muestras elaboradas con 60% vol. de espaciador y tres tamaños distintos de espaciador: 250-400  $\mu\text{m}$ , 400-800  $\mu\text{m}$  y 800-1000  $\mu\text{m}$ .

## 5.5 CONCLUSIONES PARCIALES

Las muestras de ambos materiales muestran porosidad bimodal: microporosidad, que se genera por los parámetros del procesamiento, y macroporosidad, que es generada por la huella del espaciador; la cantidad de microporosidad del  $Ti_2AlC$  es menor que la del  $Ti_3SiC_2$  puesto que las características del polvo permiten mayor densidad del compacto en verde.

La macroporosidad aumenta con la adición del espaciador así como la porosidad total y la porosidad abierta. De aquí se deduce que la porosidad interconectada (abierta) se genera por la adición de espaciador.

La porosidad en función de la cantidad de espaciador añadido a la mezcla se ha ajustado a una ecuación lineal, para cada material y cada tamaño de espaciador. Las ecuaciones muestran un buen ajuste,  $R^2=0,9$ , que permiten predecir con buena exactitud la porosidad que se puede introducir en el material a través de la adición del espaciador.

La microporosidad tiene un tamaño medio de  $1,42 \pm 0,16 \mu m$  para el  $Ti_2AlC$  y de  $1,38 \pm 0,05 \mu m$  para el  $Ti_3SiC_2$ ; no se ha observado ninguna tendencia con los parámetros del espaciador.

La macroporosidad tiene una distribución de tamaño similar a la del espaciador y los valores son inferiores debido a la contracción del material. La medida de la macroporosidad por tomografía de RX muestra valores más cercanos a los del espaciador que el análisis de imagen; las diferencias se atribuyen al método de medida.

El espesor de las paredes del material, para un mismo tamaño de espaciador aumenta al aumenta el tamaño del espaciador.

Se han estudiado la correlación entre la circularidad y la relación de aspecto de la microporosidad para ambos materiales y se ha determinado su relación con la curva que describe la elipse equivalente. La circularidad de la microporosidad está más influenciada por los parámetros del espaciador que la relación de aspecto y este efecto es más pronunciado en el  $Ti_2AlC$  que en el  $Ti_3SiC_2$ . Una pequeña adición de espaciador (20% vol.) reduce la circularidad; el incremento de la cantidad y del tamaño de espaciador aumenta la circularidad de la microporosidad.

La morfología de la macroporosidad para un mismo tamaño de espaciador es casi idéntica en ambos materiales, lo que indica que: la huella del espaciador se reproduce bien en ambos materiales, se mantiene durante el procesamiento y los distintos grados de contracción de cada material no alteran la morfología de la huella.

La esfericidad medida por tomografía de RX es mayor que la circularidad medida por análisis de imagen, como cabe esperar, y las diferencias entre ambas es debida al método de medida. Los valores de esfericidad media medidos corresponden a los de formas poliédricas de cubo y octaedro, morfologías que coinciden con las del espaciador.

El estudio de la posición del baricentro y del porcentaje de masa a lo largo del eje z revela que las muestras elaboradas por el método del espaciador generan materiales con porosidad homogéneamente distribuida a lo largo de todo el volumen. Las imágenes de SEM y de tomografía de RX revelan que la distribución de los poros es al azar y no muestran una dirección preferencial.

5.6 REFERENCIAS

- [1] L. Hu, R. Benitez, S. Basu, I. Karaman, M. Radovic, Processing and characterization of porous Ti<sub>2</sub>AlC with controlled porosity and pore size, *Acta Mater.* 60 (2012) 6266–6277. doi:10.1016/j.actamat.2012.07.052.
- [2] T. Lapauw, K. Vanmeensel, K. Lambrinou, J. Vleugels, A new method to texture dense Mn+1AX<sub>n</sub> ceramics by spark plasma deformation, *Scr. Mater.* 111 (2016) 98–101. doi:10.1016/j.scriptamat.2015.08.023.
- [3] B. Velasco, E. Gordo, S.A. Tsipas, MAX phase Ti<sub>2</sub>AlC foams using a leachable space-holder material, *J. Alloys Compd.* 646 (2015) 1036–1042. doi:10.1016/j.jallcom.2015.05.235.
- [4] C.L. Zhou, T.W.L. Ngai, L. Lu, Y.Y. Li, Fabrication and characterization of pure porous Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> with controlled porosity and pore features, *Mater. Lett.* 131 (2014) 280–283. doi:10.1016/j.matlet.2014.05.198.
- [5] S.R. Stock, X-ray microtomography of materials, *Int. Mater. Rev.* 44 (1999) 141–164. doi:10.1179/095066099101528261.
- [6] S.R. Stock, Recent advances in X-ray microtomography applied to materials, *Int. Mater. Rev.* 53 (2008) 129–181. doi:10.1179/174328008X277803.
- [7] R. Cancedda, A. Cedola, A. Giuliani, V. Komlev, S. Lagomarsino, M. Mastrogiacomo, F. Peyrin, F. Rustichelli, Bulk and interface investigations of scaffolds and tissue-engineered bones by X-ray microtomography and X-ray microdiffraction, *Biomaterials.* 28 (2007) 2505–2524. doi:10.1016/j.biomaterials.2007.01.022.
- [8] R.C. Atwood, J.R. Jones, P.D. Lee, L.L. Hench, Analysis of pore interconnectivity in bioactive glass foams using X-ray microtomography, *Scr. Mater.* 51 (2004) 1029–1033. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.08.014.
- [9] A. Kennedy, Porous metals and metal foams made from powders, in: *Powder Metall., InTech*, 2012.
- [10] P.S. Liu, G.F. Chen, eds., *Porous Materials Processing and Applications*, Butterworth-Heinemann, Boston, 2014. doi:10.1016/B978-0-12-407788-1.09991-3.
- [11] J. Banhart, Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 559–632.
- [12] P.Y. Huang, Principles of powder metallurgy, Beijing Metall. Ind. Press. 382 (1997) 386.
- [13] H.-P. Tang, Z.-D. Zhang, Developmental states of porous metal materials, *Rare Met. Mater. Eng.* 26 (1997) 1–6.

- [14] L.J. Gibson, M.F. Ashby, Cellular solids: structure and properties, Cambridge university press, 1999.
- [15] P.S. Liu, K.M. Liang, Review Functional materials of porous metals made by P/M, electroplating and some other techniques, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 5059–5072.
- [16] G.J. Davies, S. Zhen, Metallic foams: their production, properties and applications, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 1899–1911.
- [17] G. Rausch, J.E. Banhart, H.P. Degischer, B. Kriszt, Handbook of cellular metals, *Handb. Cell. Met.* (2002).
- [18] T. Marcu Puscas, M. Signorini, A. Molinari, G. Straffelini, Image analysis investigation of the effect of the process variables on the porosity of sintered chromium steels, *Mater. Charact.* 50 (2003) 1–10. doi:10.1016/S1044-5803(01)00186-3.
- [19] B. Kubicki, Stress Concentration at Pores in Sintered Materials, *Powder Metall.* 38 (1995) 295–298. doi:10.1179/pom.1995.38.4.295.
- [20] L. Blanco, M. Campos, J.M. Torralba, D. Klint, Quantitative evaluation of porosity effects in sintered and heat treated high performance steels, *Powder Metall.* 48 (2005) 315–322. doi:10.1179/174329005X82199.
- [21] N. Chawla, X. Deng, Microstructure and mechanical behavior of porous sintered steels, *Mater. Sci. Eng. -Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 390 (2005) 98–112. doi:10.1016/j.msea.2004.08.046.



# *Capítulo 6 -*

## *Propiedades funcionales*



6.1 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.....	218
6.1.1 Efecto de la porosidad y del tamaño de poro en la conductividad térmica de $Ti_2AlC$ y $Ti_3SiC_2$ .....	219
6.1.2 Efecto de la temperatura en la conductividad térmica de $Ti_2AlC$ y $Ti_3SiC_2$ porosos .....	222
6.2 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.....	226
6.2.1 Efecto de la porosidad y del tamaño de poro en la conductividad eléctrica de $Ti_2AlC$ y $Ti_3SiC_2$ .....	226
6.2.2 Efecto de la temperatura en la conductividad eléctrica del $Ti_2AlC$ y $Ti_3SiC_2$ porosos .....	229
6.3 PERMEABILIDAD.....	233
6.4 OXIDACIÓN .....	237
6.4.1 Cinética de oxidación .....	237
6.5 CONCLUSIONES PARCIALES.....	248
6.6 REFERENCIAS.....	251

En este capítulo se estudia la conductividad térmica y eléctrica del  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  porosos. Se ha analizado qué efecto tienen la porosidad y el tamaño de poro sobre ambas propiedades tanto a temperatura ambiente como con variación de temperatura. Los rangos de temperatura estudiados para la conductividad térmica son:  $25^{\circ}C-300^{\circ}C$  y para la resistividad eléctrica:  $25^{\circ}C-500^{\circ}C$ . El estudio se ha realizado sobre muestras que presentan microporosidad (con tamaño medio de poro de  $1,42\ \mu m$  y  $1,38\ \mu m$  en el  $Ti_2AlC$  y el  $Ti_3SiC_2$  respectivamente) y macroporosidad (con tamaños medio de poro entre  $281\ \mu m$  y  $739\ \mu m$ ).

La permeabilidad gaseosa se ha estudiado sobre muestras con porosidad interconectada (porosidad abierta) que permite el flujo de gas a través de la muestra. Se ha analizado el efecto que tienen la porosidad y el tamaño de poro sobre la permeabilidad en estructuras porosas de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ .

También se ha estudiado el comportamiento a oxidación de los materiales porosos elaborados con  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ . Se ha estudiado la resistencia a oxidación y la cinética y se han relacionado con la porosidad y el tamaño de poro. Además se ha profundizado en los mecanismos por los que ocurre la oxidación y se ha detallado la composición de las fases de las capas de óxido.

## 6.1 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

**6.1.1 Efecto de la porosidad y del tamaño de poro en la conductividad térmica de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$** 

Los resultados experimentales de la variación de la conductividad térmica con la porosidad a temperatura ambiente, para los distintos tamaños de poro y los dos materiales,  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ , se recogen en la Figura 6. 1 a y b, respectivamente. La conductividad térmica de la microporosidad y la macroporosidad también están comparadas en la Figura 6. 1 a y b. En cada gráfica, la conductividad térmica del material con microporosidad corresponde a los valores de menor porosidad, es decir, 12% vol. (en la Figura 6. 1-a para el  $Ti_2AlC$ ) y 31% vol. (en la Figura 6. 1-b para el  $Ti_3SiC_2$ ). La conductividad térmica del material con macroporosidad corresponde al resto del rango de porosidad, es decir, 24% vol.-61% vol. (en la Figura 6. 1-a para el  $Ti_2AlC$ ) y de 39% vol.-66% vol. (en la Figura 6. 1-b para el  $Ti_3SiC_2$ ).

La conductividad térmica experimental de los materiales porosos disminuye con respecto a la del material completamente denso. En el  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  completamente densos, la conductividad a temperatura ambiente es de 46 W/mK para el  $Ti_2AlC$  [1,2], y de 37 W/mK para el  $Ti_3SiC_2$  [3]. La relación entre la conductividad térmica y la porosidad es lineal. En el  $Ti_3SiC_2$  con tamaño medio de poro de 739  $\mu m$  se observa que para un 31% vol. de porosidad, cuando la porosidad es en su totalidad microporosidad, se obtiene un valor de conductividad térmica ligeramente inferior comparado con la tendencia del resto de rango de porosidades. En estudios previos se ha determinado que el aumento del tamaño de la porosidad disminuye ligeramente la conductividad [4] y se ha estimado que los poros más pequeños tienen mejor capacidad para transmitir el calor [5]. Por otro lado, Hu en su estudio acerca del  $Ti_2AlC$  poroso, ha mostrado que para tamaños medios de poro de 59  $\mu m$ , 148  $\mu m$  y 346  $\mu m$  apenas hay variación de la conductividad térmica [6]. Las conductividades térmicas de dicho estudio a temperatura ambiente son similares a las de este estudio. Para el  $Ti_3SiC_2$ , hasta la fecha, no se han encontrado publicaciones en la literatura de conductividad térmica de muestras porosas.

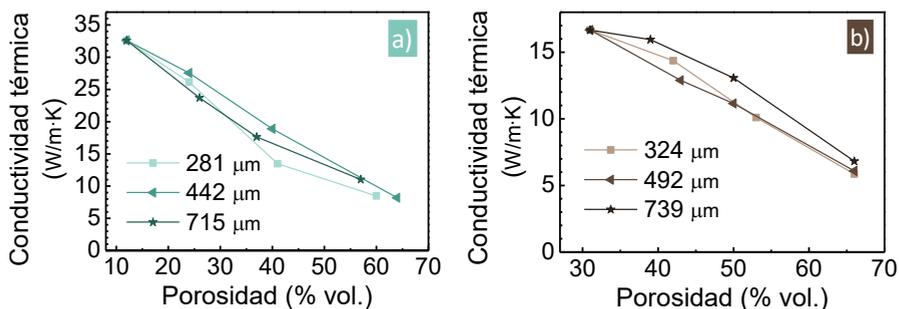


Figura 6. 1 Variación de la conductividad térmica, a temperatura ambiente, con respecto a la porosidad para: a)  $Ti_2AlC$  con tamaños medio de poro de 281±159  $\mu m$ , 442±212  $\mu m$ , 715±271  $\mu m$ , y b)  $Ti_3SiC_2$  con tamaños medio de poro de 324±145  $\mu m$ , 492±249  $\mu m$  y 739±27+9  $\mu m$ .

En la Figura 6. 1 se aprecia el efecto que tiene el aumento de la porosidad en la conductividad térmica. En ambos materiales,  $\kappa$  disminuye con el aumento de la porosidad. La conductividad térmica,  $\kappa$ , en estructuras porosas tiene cuatro contribuciones:  $\kappa = \kappa_s + \kappa_g + \kappa_c + \kappa_r$  [7]:

- (i) la conducción a través de las paredes de los poros del material,  $\kappa_s$ ,
- (ii) la conducción a través del gas de los poros,  $\kappa_g$ ,
- (iii) la convección dentro de los poros,  $\kappa_c$ ,
- (iv) la radiación a través de las paredes de los poros del material y de la cavidad de los poros,  $\kappa_r$ .

El aumento de porosidad aumenta la fracción de gas de los poros, y por tanto también aumenta la contribución de la conducción del calor a través de los poros,  $\kappa_g$ ; el aire de su interior se estima que tiene una conductividad extremadamente baja, de 0,002 w/m·K aproximadamente [8], lo que contribuye a la disminución de la conductividad. Esto es consecuente con lo esperado en materiales porosos. La contribución del gas es extremadamente baja y la convección ocurre si hay un flujo de gas que proviene de fuerzas externas. Por tanto, la contribución en la transferencia de calor viene principalmente de la conducción a través del sólido y la radiación [4]. Esto es acorde con los resultados experimentales observados en la Figura 6.1.

En el capítulo 5 se demostró, por tomografía de RX y por análisis de imagen, que la técnica utilizada en este estudio para elaborar porosos por vía seca ha permitido el control de la porosidad introducida tanto en términos de tamaño como de cantidad de porosidad. Ambos parámetros se han controlado por las características del espaciador y por el ratio polvo/espaciador de la mezcla inicial. El análisis de imagen ha demostrado que al aumentar la porosidad disminuye la cantidad de material y el espesor de las paredes. Por tanto, la

contribución en la transferencia de calor por conducción a través del sólido disminuye a medida que aumenta la porosidad. Por otro lado, para una misma porosidad, el espesor medio de las paredes para distintos tamaños medios de poro tiene una variación de 70  $\mu\text{m}$  a 134  $\mu\text{m}$  al aumentar de tamaño medio de poro de 281  $\mu\text{m}$  a 714  $\mu\text{m}$  en el material  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ . En el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  el espesor de las paredes varía de 76  $\mu\text{m}$  a 185  $\mu\text{m}$  al aumentar el tamaño medio de poro de 324  $\mu\text{m}$  a 740  $\mu\text{m}$ .

En ambos materiales, la variación de la conductividad térmica con la temperatura se ajusta a una ecuación lineal con precisión como se puede observar en la Tabla 6.1. La pendiente decrece ligeramente al aumentar el tamaño de poro que, como se ha indicado anteriormente, tiene asociado un aumento del espesor de pared. La pendiente es mayor para el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  comparado con el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  lo que indica un descenso ligeramente mayor de la conductividad térmica con el aumento de la porosidad en el material  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ . Esto puede estar asociado con dos factores:

(1) La porosidad principalmente cerrada del  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  para las porosidades menores cambia a porosidad principalmente abierta al aumentar la cantidad de porosidad. Esto podría causar una disminución más notable de la conductividad térmica en el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  comparado con el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  que presenta porosidad abierta en todo el rango de porosidades.

(2) El incremento del espesor de pared al aumentar el tamaño de poro es menor para el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  que para el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . El tamaño medio de poro aumenta en un factor de 2,5 en el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y de 2,2 en el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  mientras que el espesor de pared aumenta en un factor de 1,9 en el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y de 2,4 en el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Por lo tanto, el espesor de pared conductora disminuye en mayor grado en el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  que en  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  al aumentar el tamaño de poro, incidiendo así en una disminución más abrupta de la conductividad térmica.

En general, los materiales porosos presentan baja conductividad térmica comparada con los materiales densos, por lo que se consideran como la primera elección para aislamiento térmico.

Tabla 6. 1 Resumen del ajuste lineal de la variación de la conductividad térmica con la porosidad del Ti<sub>2</sub>AlC y Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> porosos, representadas en la Figura 6. 1 a y b respectivamente. Los resultados se muestran para cada tamaño medio de poro junto con el ajuste lineal R<sup>2</sup>.

Material	Tamaño medio de poro (µm)	Pendiente (w/m·K)	R <sup>2</sup>
Ti <sub>2</sub> AlC	281	0,52±0,07	0,94
	442	0,48±0,01	0,99
	715	0,48±0,06	0,92
Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	324	0,31±0,02	0,98
	492	0,30±0,01	0,99
	734	0,29±0,04	0,93

### 6.1.2 Efecto de la temperatura en la conductividad térmica de Ti<sub>2</sub>AlC y Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> porosos

La relación de la conductividad térmica con la temperatura en los materiales Ti<sub>2</sub>AlC y Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> porosos obtenida experimentalmente se muestra en la Figura 6.2 a y b respectivamente. Los resultados están representados para todas las combinaciones de cantidad y tamaño de espaciador. En la leyenda se muestran la porosidad y el tamaño medio de poro de la muestra analizada. Se observa que el aumento de la temperatura disminuye la conductividad térmica, cumpliéndose la siguiente relación  $\kappa_{25} > \kappa_{50} > \kappa_{100} > \kappa_{150} > \kappa_{200} > \kappa_{250} > \kappa_{300}$ . Esto es consecuente con la respuesta de las fases MAX frente a la temperatura, para las cuales se ha demostrado que la resistividad térmica aumenta con la temperatura de manera lineal [9,10] según la Ecuación 6.1:

$$\rho = aT + b \quad \text{Ecuación 6. 1}$$

Los resultados experimentales de los materiales Ti<sub>2</sub>AlC y Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> muestran que la variación de la conductividad térmica con la temperatura disminuye linealmente con un ajuste preciso (R<sup>2</sup>>0,9) al igual que ocurre en el material completamente denso [1,3,11]. Por otro lado, en la Figura 6.2 se observa que el incremento de la porosidad disminuye la conductividad térmica en todo el rango de temperaturas estudiado. Para bajas porosidades, el aumento de la temperatura tiene un efecto mayor en la conductividad térmica que para porosidades más altas. Esto se refleja en que la pendiente es mayor, Tabla 6. 2. Esto se relaciona con la disminución de la conductividad por radiación a la par que el grado de porosidad [12]. En el Ti<sub>2</sub>AlC y Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> completamente denso la conductividad térmica también varía linealmente con la temperatura, desde 46

W/mK a 300 K hasta 36 W/mK a 1300 K para el  $Ti_2AlC$  [1,2], y desde 37 W/mK hasta 33 W/mK para el  $Ti_3SiC_2$  [3].

En la Figura 6.2 se encuentra una tendencia del efecto del tamaño de poro sobre la variación de la conductividad térmica con la temperatura, que tiende a aumentar con el tamaño de poro. Como se ha explicado anteriormente, la cantidad de porosidad frente al tamaño de poro es el parámetro que tiene mayor impacto en la conductividad térmica. Por tanto, el ajuste de la cantidad de porosidad en el material permite un rango más amplio para modular la conductividad térmica que el tamaño de poro.

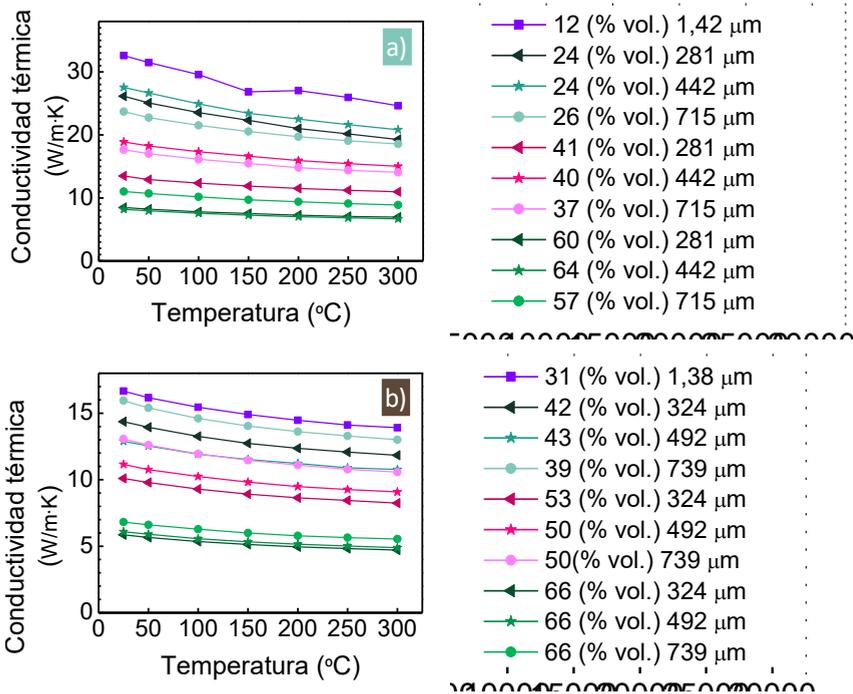


Figura 6. 2 Variación de la conductividad térmica con respecto a la temperatura desde 25°C hasta 300°C para: a)  $Ti_2AlC$  y b)  $Ti_3SiC_2$ . Comparación para el material elaborado sin espaciador y las tres combinaciones de espaciador y tamaño de espaciador; a la derecha de cada gráfica se indica la porosidad de la muestra (% vol.) y el tamaño medio de poro ( $\mu m$ ).

Capítulo 6 - Propiedades funcionales

Tabla 6. 2 Resumen del ajuste lineal de la variación de la conductividad térmica con la temperatura del  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  porosos, representadas en la Figura 6.2 a y b respectivamente. Para cada caso se indica la porosidad total y el tamaño medio de poro de cada muestra.

Material	Pendiente	Ajuste R <sup>2</sup>	Porosidad (% vol.)	Tamaño medio de poro (μm)
$Ti_2AlC$	0,028±0,003	0,92	12	1,42
	0,025±0,001	0,98	24	281
	0,025±0,002	0,97	24	442
	0,018±0,002	0,96	26	715
	0,0089±0,0008	0,95	41	281
	0,014±0,001	0,97	40	442
	0,013±0,001	0,96	37	715
	0,0056±0,0005	0,95	60	281
	0,0055±0,0004	0,96	64	442
	0,0078±0,0005	0,97	57	715
$Ti_3SiC_2$	0,0099±0,0009	0,95	31	1,38
	0,0091±0,0008	0,95	42	324
	0,0077±0,0007	0,95	43	492
	0,010±0,001	0,95	39	739
	0,0067±0,0006	0,95	53	324
	0,0074±0,0007	0,95	50	492
	0,0089±0,0008	0,95	66	739
	0,0041±0,00054	0,95	66	324
	0,0043±0,0004	0,95	66	492
	0,0047±0,0004	0,95	66	739

El efecto del tamaño de poro se muestra en más detalle en la Figura 6.3, donde se compara la conductividad térmica medida a 300°C para distintos tamaños medio de poro y con la misma porosidad en cada material. La conductividad térmica aumenta con el incremento de tamaño de poro; esto es coherente con el hecho de que el incremento de tamaño de poro está asociado a un aumento del espesor de pared y en consecuencia aumenta la conductividad térmica.

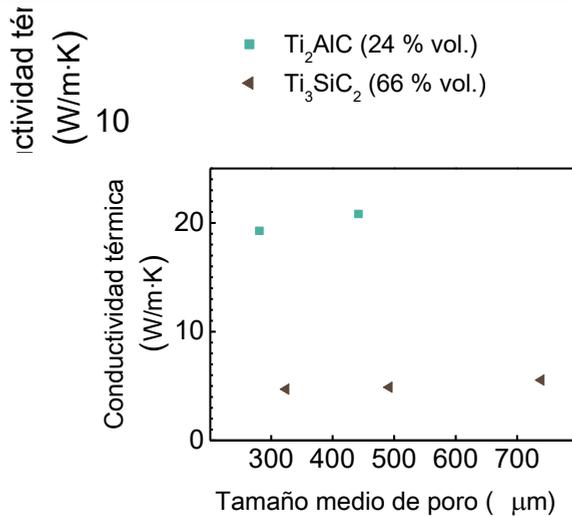


Figura 6. 3 Efecto del tamaño medio de poro en la conductividad térmica para una porosidad fija en cada material: 24% vol. (Ti<sub>2</sub>AlC) y 66% vol. (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>). Resultados para 300°C.

Además, puesto que las estructuras porosas elaboradas en este estudio presentan una distribución homogénea de la disposición de la masa en su interior, como se ha comprobado por los estudios de tomografía RX, la conductividad térmica de los porosos es en consecuencia isótropa [13]. Un ejemplo de estructura porosa con anisotropía en la conductividad térmica son las de panales de abeja [5].

Hasta la fecha, no se han publicado estudios de la conductividad térmica por encima de la temperatura ambiente de Ti<sub>2</sub>AlC ni de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> en forma porosa. A la vista de estos resultados se concluye que el factor más efectivo para ajustar la conductividad térmica es la cantidad de porosidad. El tamaño de poro modula la conductividad en menor medida. Para una misma porosidad la conductividad térmica es mayor cuanto mayor es el tamaño de poro. Por tanto, dicha magnitud, se puede ajustar desde la etapa de procesamiento ajustando la cantidad y tamaño de espaciador que se añade a la mezcla.

### **6.2.1 Efecto de la porosidad y del tamaño de poro en la conductividad eléctrica de $Ti_2AlC$ y $Ti_3SiC_2$**

La Figura 6. 4 a y b, muestra como varía la conductividad eléctrica con la porosidad y el tamaño de poro en los materiales porosos elaborados con  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  respectivamente. En ambos materiales se observa que la conductividad eléctrica disminuye con la porosidad y que este efecto es mayor en el  $Ti_2AlC$ . Los materiales porosos mantienen las características eléctricas de los materiales relacionados. El cambio en la magnitud de conductividad y resistividad eléctrica está relacionado con la presencia de porosidad en su interior [7]. La conductividad eléctrica disminuye con la porosidad debido al aumento de la resistividad: la cantidad del material disminuye y el camino de la corriente aumenta, y ambas circunstancias contribuyen al aumento de la resistividad [6]. Por otro lado el aire que rellena los poros también contribuye a la reducción de la conductividad eléctrica.

Al aumentar la porosidad, la tortuosidad del camino aumenta por lo que la conductividad eléctrica se ve reducida [6]. Las muestras analizadas presentan porosidad bimodal: microporosidad (del orden 1,4  $\mu m$ ) y macroporosidad (entre 281  $\mu m$  y 739  $\mu m$ ). La morfología en la macroporosidad del  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  (estudiada en el apartado 5.3.2 del capítulo 5) se ha comprobado que es similar en ambos casos con una esfericidad que va de 0,85 a 0,82 para el  $Ti_2AlC$  según se aumenta el tamaño medio de poro desde 281  $\mu m$  a 715  $\mu m$  y de 0,84 a 0,80 en el  $Ti_3SiC_2$  según se aumenta el tamaño medio de poro de 327  $\mu m$  a 739  $\mu m$ . La elongación de la macroporosidad se ha cuantificado en 0,60 en ambos materiales independientemente del tamaño. En cambio, en la microporosidad, se han observado diferencias. La morfología de la microporosidad del  $Ti_2AlC$ , según se estudió en el apartado 5.3.2 del capítulo 5, presenta mayor variación que en los porosos elaborados con  $Ti_3SiC_2$ . En el estudio de la circularidad de la microporosidad frente a la relación de aspecto, se ha comprobado que el aumento de la porosidad incide en ambos y que tiene mayor efecto en la circularidad. La circularidad y la relación de aspecto disminuyen en la microporosidad cuando se pasa de tener exclusivamente microporosidad a porosidad bimodal. Con el aumento de la macroporosidad la circularidad aumenta y la relación de aspecto apenas varía. Estos cambios en la morfología del  $Ti_2AlC$  pueden ser la causa de la disminución más abrupta en la conductividad eléctrica puesto que la morfología de la porosidad tiene una incidencia directa en la tortuosidad de la estructura porosa [14–16].

El promedio de espesor de pared disponible para conducir la electricidad disminuye con el aumento de la porosidad. Como se comentó para la conductividad térmica, la técnica de procesamiento utilizada ha permitido

modificar la cantidad de porosidad y el espesor de las paredes, tal y como revelan el análisis de imagen y de tomografía de RX del capítulo 5. Se ha demostrado que el aumento de la porosidad disminuye la cantidad de material y el tamaño de las paredes. También se ha demostrado que el aumento de tamaño medio de poro, para una misma porosidad, aumenta el espesor medio de las paredes. Comparativamente la variación de la cantidad de porosidad tiene más efecto sobre el espesor de las paredes. De aquí se deduce que el efecto de la porosidad en la conductividad térmica es mayor que el del tamaño de poro.

La diferencia en la disminución de la conductividad eléctrica - más abrupta la del  $Ti_2AlC$  que la del  $Ti_3SiC_2$  - también tiene relación con las diferencias en el espesor de las paredes. Según el estudio de tomografía de RX el tamaño medio de espesor de pared para ambos materiales es similar: en el  $Ti_2AlC$  varía desde 70  $\mu m$  hasta 134  $\mu m$  y para el  $Ti_3SiC_2$  desde 76 hasta 185  $\mu m$ . Mientras que el tamaño medio de poro del  $Ti_3SiC_2$  es mayor que el del  $Ti_2AlC$ , lo que afecta a la conductividad eléctrica. Al aumentar el tamaño de poro también aumenta el espesor de pared.

El tamaño de poro, Figura 6. 4 muestra una ligera variación en la conductividad eléctrica y tiene menor efecto en esta magnitud que la cantidad de porosidad. Esto es consecuente con que la tortuosidad en las estructuras porosas aumenta con la cantidad de porosidad al cubo, y con el tamaño de poro tiene una relación lineal según la ecuación de Kozeny [14–16]. En ambos materiales se compara la microporosidad (para 12%, en Figura 6. 4 a, y 31%, Figura 6. 4 b, de porosidad) con la macroporosidad. En el paso de micro a macro porosidad en el  $Ti_2AlC$ , se observa la misma tendencia de disminución lineal de la conductividad térmica. En el  $Ti_3SiC_2$  se observa que el paso de micro a macro porosidad tiene un ligero cambio de pendiente; en el  $Ti_3SiC_2$  el tamaño medio de poro de la macroporosidad es mayor que en el caso del  $Ti_2AlC$ . Como se ha explicado anteriormente, el tamaño de poro tiene una relación directa con la tortuosidad por lo que cabe esperar que en  $Ti_2AlC$  la disminución de la conductividad eléctrica al tener porosidad bimodal sea más abrupta. Estos resultados se han obtenido de un único ensayo. Si bien este ensayo está estandarizado y se conoce que tiene un bajo error, sería conveniente realizar más ensayos sobre más muestras para descartar posibles particularidades de la estructura analizada.

Los resultados experimentales de la macroporosidad son consecuentes con lo explicado anteriormente. En el  $Ti_2AlC$ , Figura 6. 4 a, para el tamaño de poro de 281  $\mu m$  se observa mayor conductividad eléctrica y para tamaños mayores no se observa una tendencia clara. En el  $Ti_3SiC_2$ , Figura 6. 4 b, también se observa que el mayor tamaño de poro, 739  $\mu m$ , tiene menor conductividad eléctrica a

excepción de la muestra con porosidad de 50% vol. El comportamiento de las propiedades físicas del material depende de la arquitectura de las mismas y una particularidad en una muestra puede afectar a éstas.

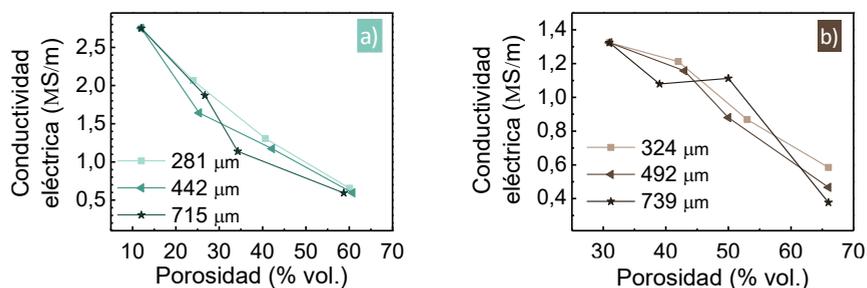


Figura 6. 4 Variación de la conductividad eléctrica, a temperatura ambiente, con respecto a la porosidad para: a)  $Ti_2AlC$  con tamaños medio de poro de  $281\pm 159 \mu m$ ,  $442\pm 212 \mu m$ ,  $715\pm 271 \mu m$ , y b)  $Ti_3SiC_2$  con tamaños medio de poro de  $324\pm 145 \mu m$ ,  $492\pm 249 \mu m$  y  $739\pm 27+9 \mu m$ .

Hasta la fecha no existen resultados de la conductividad eléctrica a temperatura ambiente de los materiales porosos de  $Ti_2AlC$  ni de  $Ti_3SiC_2$ , por lo que en este estudio se presentan los primeros resultados para dichos materiales porosos.

Los resultados del  $Ti_2AlC$  con 12% vol. de porosidad arrojan una conductividad eléctrica de 2,7 MS/m igual a la del material denso que se ha estimado que está en el rango de 2,7-4,42 MS/m [17,18]. El material de partida además contiene otra fase principal  $Ti_2AlC$  en un 31% cuya conductividad eléctrica es similar, 2,58 MS/m [19]. Las fases minoritarias tienen la menor conductividad eléctrica:  $TiC$  con 1,0 MS/m y  $Al_2O_3$  con  $1 \times 10^{-8}$  MS/m. Los resultados confirman que la presencia de estas fases minoritarias es baja y que apenas tienen efecto en la conductividad eléctrica.

El resultado del  $Ti_3SiC_2$  con 31% vol. de porosidad, 1,32 MS/m, es inferior a la del material denso, 4,5 MS/m [10]. La presencia de un 31% vol. de porosidad reduce considerablemente la conductividad eléctrica; por otro lado, el material de partida tiene un 21% de  $TiC$  cuya conductividad eléctrica es de 1,0 MS/m. Además, la presencia de defectos en la red cristalina aumenta la diferencia con la conductividad del  $Ti_3SiC_2$  denso que se estima que es mayor que la del  $Ti_2AlC$ .

La conductividad eléctrica de los porosos de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  muestra un comportamiento similar al de la conductividad térmica. Esto es consecuente con el hecho de que las propiedades físicas del material están relacionadas en parte con la arquitectura y características de la porosidad y en parte con las características intrínsecas al material.

### 6.2.2 Efecto de la temperatura en la conductividad eléctrica del $Ti_2AlC$ y $Ti_3SiC_2$ porosos

En la Figura 6. 5 se observa el efecto de la temperatura en la resistividad eléctrica para los materiales  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  con diferentes porosidades y tamaños de poro. El ajuste de la gráfica en cada caso junto con la pendiente se indica en la Tabla 6. 3. En ambos materiales, la resistividad aumenta con la temperatura linealmente con un ajuste,  $R^2$ , muy preciso en todos los casos de 0,99. Esto concuerda con el comportamiento de las fases MAX, para las que se ha demostrado que en los materiales densos la resistividad eléctrica aumenta linealmente con la temperatura según la Figura 6. 5 [2]. La pendiente de la ecuación ( $d\rho/dT$ ), para el  $Ti_2AlC$  y el  $Ti_3SiC_2$  se ha determinado en 0,0011  $\mu\Omega\cdot mK^{-1}$  [10] y 0,00075  $\mu\Omega\cdot mK^{-1}$  respectivamente [19]:

$$\rho = aT + b \quad \text{Ecuación 6. 2}$$

donde:

$\rho$  es la resistividad a una determinada temperatura

$a$  es la pendiente ( $d\rho/dT$ )

$T$  es la temperatura a la que se mide la resistividad

$b$  es una constante

A partir de los resultados experimentales que se muestran en la Figura 6. 5 a, se ha determinado que la muestra de  $Ti_2AlC$  poroso elaborado sin espaciador tiene una pendiente de 0,0012  $\mu\Omega\cdot mK^{-1}$  (Tabla 6. 3), muy similar a la encontrada en la literatura 0,0011  $\mu\Omega\cdot mK^{-1}$  para el material completamente denso [10]. Además, en este estudio se ha mostrado que a medida que aumenta la porosidad aumenta también la pendiente, llegando a 0,0047 para porosidades entre 57% vol. y 64% vol.

El  $Ti_3SiC_2$  poroso elaborado sin espaciador presenta una porosidad del 31% vol. y se observa que para esta porosidad la pendiente, 0,00212  $\mu\Omega\cdot mK^{-1}$ , es similar a la del  $Ti$ , 0,0021  $\mu\Omega\cdot mK^{-1}$  [10], y un orden de magnitud mayor que la del  $Ti_3SiC_2$  denso, 0,00075  $\mu\Omega\cdot mK^{-1}$  [19]. Como se ha visto en el  $Ti_2AlC$ , la porosidad es un parámetro con gran impacto en la pendiente  $d\rho/dT$ . Se estima que esta es la causa de la diferencia entre las pendientes del  $Ti_3SiC_2$  completamente denso y la de este estudio con 31% vol. de porosidad. Además se comprueba que al aumentar la porosidad hasta 66% vol., el valor de la pendiente se aleja más del material denso llegando a alcanzar 0,00857  $\mu\Omega\cdot mK^{-1}$ .

En el  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  porosos, la pendiente ( $d\rho/dT$ ) aumenta ligeramente con el aumento del tamaño medio de poro y el efecto es mayor con el aumento de la porosidad. Como se ha explicado en el apartado anterior, la arquitectura de las estructuras porosas varía con la cantidad y tamaño medio de poro. El espesor de las paredes disminuye al aumentar la porosidad y esto disminuye la

cantidad de material por el que se puede conducir la electricidad. El tamaño de poro, aunque aumenta el espesor de las paredes, también tiene una relación directa con la tortuosidad [14–16]. Esto se ha ratificado en el estudio de tomografía de RX, donde se demuestra que el aumento de tamaño medio de poro disminuye la homogeneidad en la estructura porosa. Esto hace que disminuya la conducción y aumente la resistividad eléctrica.

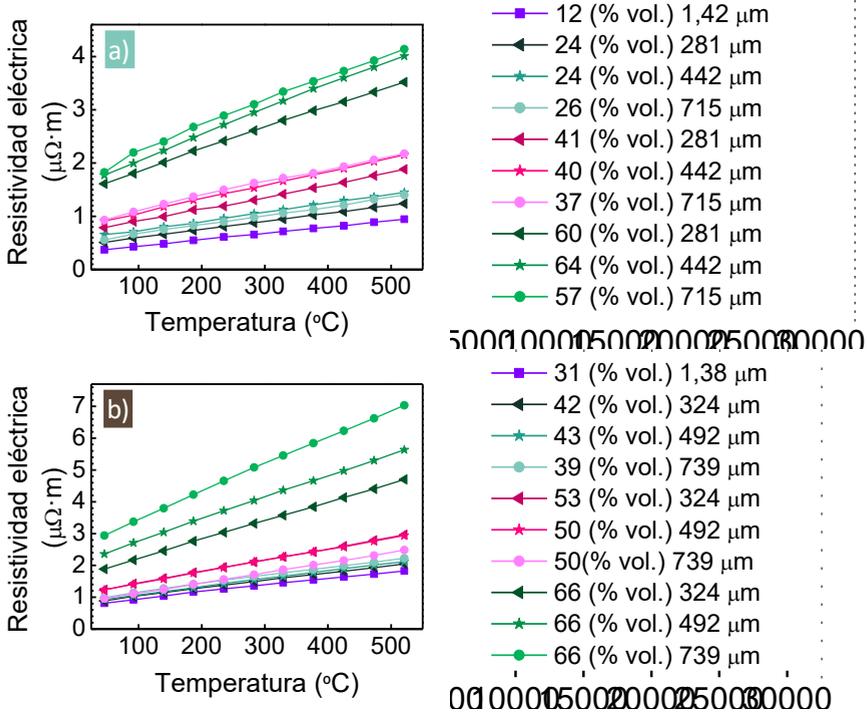


Figura 6. 5 Variación de la resistividad eléctrica con respecto a la temperatura desde 46°C hasta 521°C para: a)  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y b)  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Comparación para el material elaborado sin espaciador y las tres combinaciones de espaciador y tamaño de espaciador; a la derecha de cada gráfica se indica la porosidad de la muestra (% vol.) y el tamaño medio de poro ( $\mu\text{m}$ ).

Tabla 6. 3 Resumen del ajuste lineal de la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura del  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  porosos, representadas en la Figura 6. 5 a y b respectivamente. También se ha listado la porosidad y tamaño de poro, y la cantidad y tamaño de espaciador con la que se han elaborado en cada caso.

Material	Pendiente $\mu\Omega \cdot mK^{-1}$	Ajuste $R^2$	Porosidad (% vol.)	Tamaño de poro ( $\mu m$ )
$Ti_2AlC$	0,0012	0,99	12	1,42
	0,0015	0,99	24	281
	0,0017	0,99	24	442
	0,0017	0,99	26	715
	0,0023	0,99	41	281
	0,0026	0,99	40	442
	0,0026	0,99	37	715
	0,0040	0,99	60	281
	0,0047	0,99	64	442
	0,0047	0,99	57	715
$Ti_3SiC_2$	0,00212	0,99	31	1,38
	0,00240	0,99	42	324
	0,00251	0,99	43	492
	0,00255	0,99	39	739
	0,00360	0,99	53	324
	0,00357	0,99	50	492
	0,00319	0,99	66	739
	0,00589	0,99	66	324
	0,00683	0,99	66	492
	0,00857	0,99	66	739

El efecto del tamaño medio de poro se estudia en más detalle en la Figura 6. 6, donde se muestra la variación de la resistividad eléctrica con el tamaño medio de poro para un valor fijo de porosidad en ambos materiales. Se comprueba que para el  $Ti_2AlC$  con 24% vol. de porosidad y para el  $Ti_3SiC_2$  con 66% vol. de porosidad, la resistividad eléctrica aumenta al aumentar el tamaño de poro. En cambio, para el  $Ti_3SiC_2$  con 50% vol. de porosidad, la resistividad eléctrica disminuye ligeramente al aumentar el tamaño de poro en  $0,5 \mu\Omega \cdot m$ .

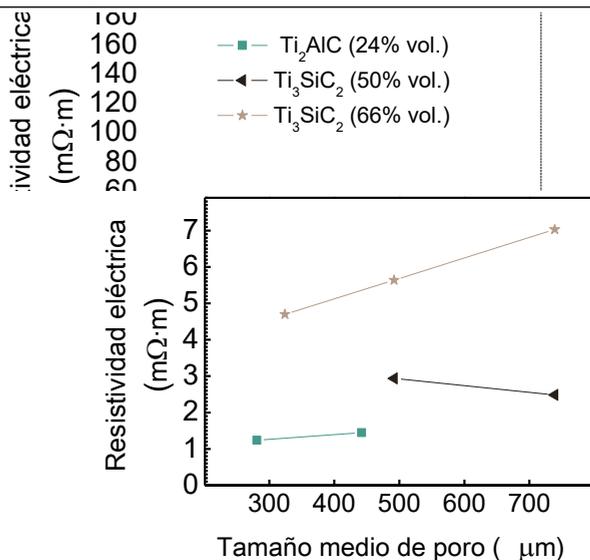


Figura 6. 6 Efecto del tamaño medio de poro en la conductividad térmica para una porosidad fija en cada material: 24% vol. (Ti<sub>2</sub>AlC), 50% vol. (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>) y 66% vol. (Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>). Resultados para 521°C.

La resistividad de las fases MAX incrementa linealmente con la temperatura. Se ha mostrado que el Ti<sub>2</sub>AlC y del Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> completamente densos muestran que la resistividad eléctrica aumenta linealmente desde temperatura ambiente hasta 1000 K [10,20]. En este estudio también se ha observado el mismo comportamiento en los materiales porosos para temperaturas de hasta 500°C.

En las fases MAX, el elemento X es el elemento con menor efecto en la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura [10]. La resistividad del Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> completamente denso se ha mostrado que es menor que la del Ti desde 0 K hasta 1000 K [21]. En este estudio, la resistividad eléctrica del Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> poroso también se mantiene por debajo de la del Ti desde temperatura ambiente hasta 500° C. En las fases MAX que contienen Al, la variación de la resistividad térmica con la temperatura es función del elemento M aunque esto no implica que el elemento A no tenga ningún efecto [20]. De hecho, tras comparar la variación de la resistividad con la temperatura para fases MAX con distinto elemento A, V<sub>2</sub>AsC, V<sub>2</sub>GeC y V<sub>2</sub>AlC, se ha comprobado que la variación del elemento A tiene efecto en la resistividad [19]. Esto es consecuente con los resultados obtenidos en este estudio para el Ti<sub>2</sub>AlC.

Al igual que ocurre con la conductividad térmica, la porosidad es el parámetro que más influye en la conductividad eléctrica, por encima del tamaño de poro. Hasta la fecha, no se han encontrado resultados publicados de conductividad eléctrica de Ti<sub>2</sub>AlC y Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> porosos.

6.3 PERMEABILIDAD

La permeabilidad gaseosa ( $k$ ) se ha podido medir en las probetas con porosidad interconectada (abierta) y para los tres tamaños de espaciador. La permeabilidad de las estructuras porosas de  $Ti_2AlC$  se ha medido en probetas elaboradas a partir de 40% vol. de espaciador, puesto que bajo esa condición presentaban porosidad principalmente abierta. La permeabilidad de los porosos de  $Ti_3SiC_2$  se ha medido en todas las condiciones de espaciador puesto que todas presentaban porosidad abierta.

Los resultados de la permeabilidad frente al tamaño medio de poro para distintas condiciones de espaciador añadido a la mezcla se recogen en la Figura 6. 7-a para el  $Ti_2AlC$  y en la Figura 6. 7-b para el  $Ti_3SiC_2$ . Tanto en el  $Ti_2AlC$  como en el  $Ti_3SiC_2$  se observa que el aumento de la cantidad de espaciador aumenta la permeabilidad y que éste aumento es mayor en el  $Ti_2AlC$  que en el  $Ti_3SiC_2$ . Estas diferencias tienen relación con la interconectividad de la porosidad; en el caso del  $Ti_2AlC$  la porosidad abierta (interconectada) incrementa al pasar del 40% vol. a 60% vol. de espaciador, mientras que en el  $Ti_3SiC_2$  la porosidad en todos los casos es principalmente interconectada. Ambos factores, interconectividad y porosidad, están íntimamente relacionados con el método de procesamiento empleado en este estudio. En el capítulo 5 se comprobó que para ambos materiales la adición de espaciador aumenta tanto la porosidad interconectada como la total.

Para una cantidad fija de espaciador, la permeabilidad en el  $Ti_3SiC_2$  aumenta con el aumento del tamaño de poro al pasar de microporosidad (en las paredes de celda) a macroporosidad. En el  $Ti_2AlC$  no se ha podido medir en muestras que contenían solo microporosidad puesto que no presentaban interconectividad. La permeabilidad de las estructuras porosas del  $Ti_2AlC$  también tiende a aumentar con el tamaño de poro. En estudios previos, se ha demostrado que la superficie específica de la porosidad,  $M_b$ , también afecta a la permeabilidad (Ecuación 6. 3) y que ésta depende del tamaño y la geometría de los poros según se observa en la Ecuación 6. 4 [14–16]:

$$k = \frac{c_0 \phi^3}{M_b^2} \tag{Ecuación 6. 3}$$

$$M_b = \frac{A_s}{V_p} = \frac{4\pi r^2 n^3}{(2rn_o)^3} = \frac{\pi}{2 \cdot r} \tag{Ecuación 6. 4}$$

donde:

$c_o$  es un parámetro numérico llamado coeficiente de Kozeny que varía de acuerdo con la forma geométrica de los canales individuales de la porosidad

$\Phi$  es la porosidad

$M_b$  es la superficie específica del material poroso

$A_s$  es el área intersticial de los poros

$V_p$  es la unidad de volumen de una muestra representativa

$r$  es el diámetro equivalente de los poros

$n$  es el número de esferas con radio uniforme  $r$

$n_o$  es el número de esferas en cada dirección ortogonal

La morfología de la porosidad de las estructuras porosas de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ , según se estudió por tomografía de RX (capítulo 5, apartado 5.3.1), es muy similar en ambos materiales y se mantiene independientemente de la cantidad o tamaño de espaciador empleado. Por tanto se descarta que afecte a la variación de resultados de permeabilidad entre ambos materiales.

Estudios previos en materiales cerámicos porosos han mostrado que el grado de permeabilidad gaseosa depende de tres factores de la estructura porosa: la cantidad de porosidad, el tamaño medio de poro y la tortuosidad [14–16]. Según la ecuación propuesta por Kozeny y suponiendo un modelo de poros esféricos, con radio uniforme y empaquetamiento cúbico [14], la permeabilidad se puede expresar según la Ecuación 6. 5. Esta ecuación describe cómo la permeabilidad se ve afectada principalmente por el grado de porosidad puesto que es proporcional a la porosidad al cubo y linealmente proporcional al tamaño de poro. Los resultados observados en la Figura 6. 7 son acordes con lo descrito en la Ecuación 6. 5, y muestran que la porosidad es el parámetro que más afecta más a la permeabilidad.

$$k = \frac{c_o \Phi^3 \cdot r}{\pi}$$

Ecuación 6. 5

dónde:

$c_o$  es un parámetro numérico llamado coeficiente de Kozeny que varía de acuerdo con la forma geométrica de los canales individuales de la porosidad

$\Phi$  es la porosidad

$r$  es el diámetro equivalente de los poros

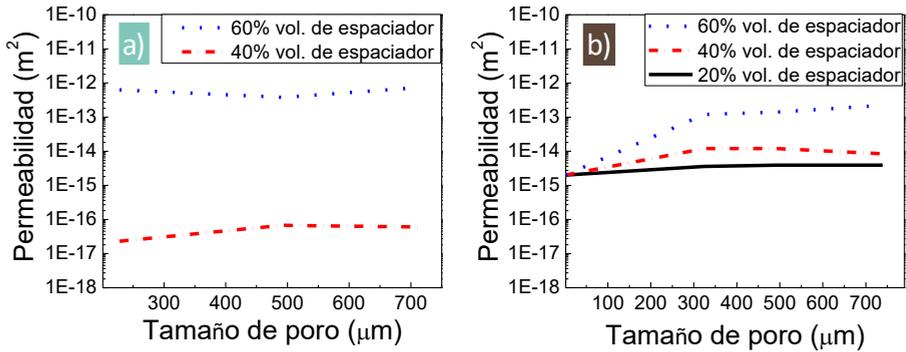


Figura 6. 7 Permeabilidad medida frente al tamaño medio de poro para distintas adiciones de espaciador a la mezcla; a) para el Ti<sub>2</sub>AlC con un 40% vol. y 60% vol. de espaciador y b) para el Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> con un 20% vol., 40% vol. y 60% vol. de espaciador.

Para una misma cantidad y tamaño de espaciador, el tamaño medio de poro de las muestras ensayadas es ligeramente mayor para el Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> que para el Ti<sub>2</sub>AlC. Por otro lado, según se mostró en capítulo 5 (apartado 5.1.2), la cantidad de macroporosidad incrementa con la adición de espaciador mientras que la cantidad de microporosidad disminuye. Este efecto se muestra en la Tabla 6. 4 y Tabla 6. 5 para el Ti<sub>2</sub>AlC y Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> respectivamente. Se observa que la permeabilidad aumenta con el aumento de la macroporosidad, en cada material.

La tortuosidad es un parámetro que incide en la permeabilidad: cuanto mayor es el camino efectivo que tiene que recorrer un fluido en la muestra menor es su permeabilidad. Aunque la tortuosidad suele disminuir con el aumento del tamaño de poro [22,23], también está relacionada con las heterogeneidades en la distribución de la porosidad [22]. En este estudio la distribución de tamaño de poro es ligeramente mayor para el Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> que para el Ti<sub>2</sub>AlC, por lo que para una misma cantidad de macroporosidad elaborada con un mismo tamaño de espaciador, la permeabilidad del Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> se verá más favorecida. Por otro lado, si bien ambos materiales tienen una estructura porosa homogénea, el estudio de tomografía de RX revela que la posición del baricentro a lo largo del eje z tiene una amplitud ligeramente mayor en el material Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> que en el Ti<sub>2</sub>AlC (capítulo 5, apartado 5.4). La permeabilidad, por lo tanto, se verá desfavorecida por este efecto en las estructuras porosas de Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. La cuantificación de la tortuosidad en una estructura porosa es compleja. Existen estudios que tratan de calcularla en todo su volumen mediante tomografía de RX con el fin de clarificar este aspecto de la permeabilidad y poder, así, diseñar morfologías para aplicaciones específicas desde la etapa de procesamiento del material.

Capítulo 6 - Propiedades funcionales

Tabla 6. 4 Comparación de la permeabilidad gaseosa con la porosidad en términos de microporosidad, macroporosidad y porosidad total. Resultados para probetas de  $Ti_2AlC$  elaboradas con distribución de tamaño de espaciador de: 250-400  $\mu m$ .

Cantidad de espaciador añadido (%)	Microporosidad (%)	Macroporosidad (%)	Porosidad total (%)	Permeabilidad gaseosa ( $m^2$ )
40	5,9	40,1	46,0	$2,3E^{-17}$
60	4,1	58,2	62,3	$6,3E^{-13}$

Tabla 6. 5 Comparación de la permeabilidad gaseosa con la porosidad en términos de microporosidad, macroporosidad y porosidad total. Resultados para probetas de  $Ti_3SiC_2$  elaboradas con distribución de tamaño de espaciador de: 250-400  $\mu m$ .

Cantidad de espaciador añadido (%)	Microporosidad (%)	Macroporosidad (%)	Porosidad total (%)	Permeabilidad gaseosa ( $m^2$ )
0	30,2	0	30,2	$2,0E^{-15}$
20	17,3	25,5	42,8	$3,6E^{-15}$
40	13,4	42,1	55,5	$1,2E^{-14}$
60	9,7	58,0	67,7	$1,2E^{-13}$

## 6.4 OXIDACIÓN

**6.4.1 Cinética de oxidación**

En la Figura 6. 8 se observa la ganancia de peso por unidad de área de muestras porosas de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  elaboradas con distintas porosidades y tamaños de poro. En todos los casos la velocidad de oxidación es considerablemente mayor al inicio, hasta el primer ciclo (24h), que en el resto del tiempo de ensayo. Esto indica que la capa protectora de óxido se ha formado durante las primeras 24 h.

Después, en el  $Ti_2AlC$  (Figura 6. 8 a), la ganancia de las muestras con mayores porosidades, 59% vol. y 64% vol., permanece constante, es decir, no hay ganancia de masa. En las porosidades más bajas, 24% vol. y 10% vol., la ganancia aumenta ligeramente con el número de ciclos. En el  $Ti_3SiC_2$ , (Figura 6. 8 b), después del primer ciclo de 24 h la ganancia de masa sigue aumentando y el aumento es mayor en las muestras con menor porosidad 31% vol. y 41% vol.

En ambos materiales se observa que la porosidad y el tamaño inciden en la ganancia de masa: a mayor porosidad y tamaño de poro mayor ganancia de masa. En el  $Ti_2AlC$ , se observa que el cambio de porosidad principalmente cerrada a abierta aumenta drásticamente la ganancia. El tamaño de poro no tiene un efecto significativo sobre la permeabilidad, como se puede apreciar en la Figura 6. 7 del apartado anterior, por lo que tampoco se espera que tenga un efecto significativo sobre la ganancia de masa. Las muestras con porosidades de 10% vol. y 24% vol., que tal y como se vio en el capítulo 5 tienen porosidad principalmente cerrada, presentan una ganancia menor que las muestras con 59% vol. y 69% vol. en las que se ha observado que la porosidad es principalmente abierta.

En el  $Ti_3SiC_2$ , todas las muestras tienen porosidad principalmente abierta y se observa un aumento drástico de la ganancia al aumentar el tamaño de poro de 1,38  $\mu m$  a 324  $\mu m$ . Se deduce que la mayor porosidad, tamaño de poro y la presencia de porosidad interconectada favorecen la difusión del oxígeno hacia el interior de la muestra. Por otro lado, durante la formación de la capa de óxido no hay pérdida de masa indicando que no hay espalación de la capa de óxido, es decir, que no se desprende en pedazos menores. Esto ya ha sido mostrado en ambos materiales con estructura completamente densa [24,25] y es un reflejo de la buena resistencia al choque térmico y calidad de los porosos elaborados en este estudio.

En el  $Ti_3SiC_2$  se comprueba que hay una ganancia de masa progresiva a medida que aumenta el número de ciclos, mientras que en  $Ti_2AlC$ , tras el primer ciclo de 24 h, se mantiene prácticamente constante. Esto tiene que ver con los mecanismos de oxidación de ambos, mientras que para el  $Ti_2AlC$  se forma una

capa fina de óxido protectora de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  la capa de óxido es de:  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  que son menos protectoras.

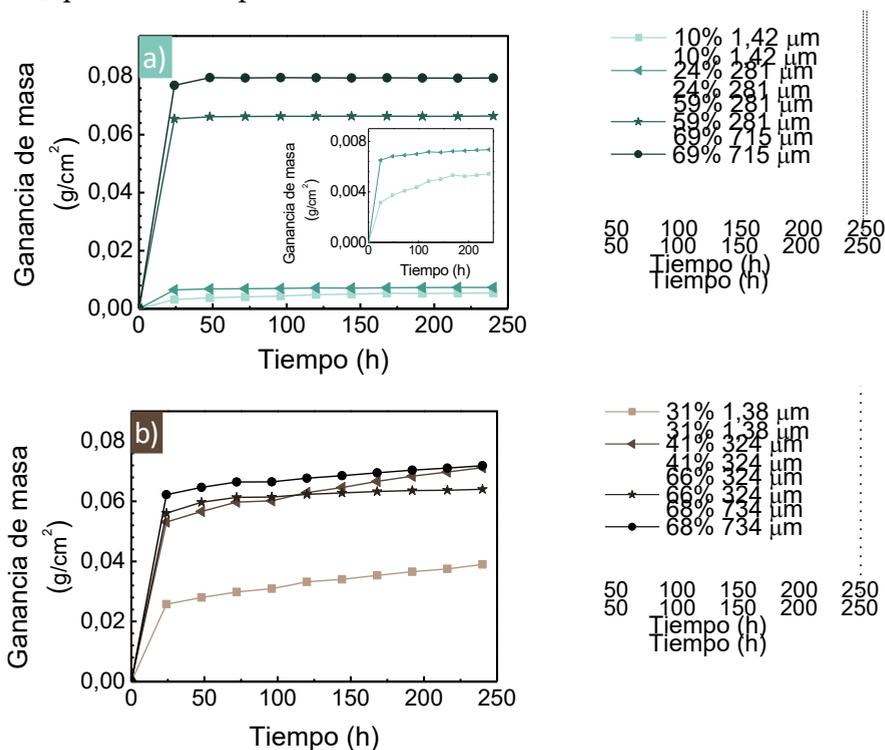


Figura 6. 8 Ganancia de masa por superficie expuesta frente al tiempo de oxidación en aire con ciclos de 24 h. Los resultados se muestran para distintas condiciones de porosidad y tamaño de poro para: a)  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  a  $1000^\circ\text{C}$  y b)  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  a  $900^\circ\text{C}$ .

La cinética de oxidación de las fases MAX no está del todo clara, hay estudios que muestran que el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  tiene una oxidación cúbica y otros apuntan a que es parabólica bajo ciclos de 1 h [26,27]; en el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  se ha reportado que el comportamiento pasa de lineal a parabólico bajo ciclos de 1 h [28]. En dichos estudios, tanto para el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  como para el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , se ha comprobado la buena resistencia al choque térmico por la observación de que la capa de óxido se mantiene bien adherida a la superficie del material y no ocurre espalación [26–28].

La cinética de oxidación en los resultados experimentales de este estudio, se ha investigado - para describir si la ganancia se rige por una ley cúbica, parabólica o lineal en cada caso. La Tabla 6. 6 muestra los resultados para cada caso. En el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ , se observa que la cinética es cúbica para las porosidades más bajas, 10% y 24% después de las primeras 24 h. Para las porosidades más altas, 59% y 69%, la ganancia es mucho mayor en el primer ciclo, y después se mantiene constante. La cinética de oxidación del  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  aún no está del todo entendida y

está sujeta a factores que no se comprenden por completo [2]. Aunque existen estudios que muestran que la cinética pasa de cúbica a parabólica [28], hay estudios que lo desmienten y muestran que la cinética del  $Ti_2AlC$  es cúbica [26,27]. Los resultados de este estudio son para materiales porosos y muestran una constante cinética,  $\kappa_m$ , tal y como se define en el apartado 1.2.4 del capítulo 1, superior a la del  $Ti_2AlC$  denso:  $3,2 \times 10^{-13} \text{ Kg}^{-3}\text{m}^{-6} \text{ s}^{-1}$  [26,29]. La diferencia puede tener origen en varios factores como la presencia de porosidad interconectada que aumenta la superficie específica; por otro lado, el tiempo del ciclo aplicado en este estudio es mayor (24 h en lugar de 1 h) y puede afectar en que aumente la difusión del oxígeno hacia el interior de la muestra y en consecuencia aumente la cinética,  $\kappa_m$ .

En el  $Ti_3SiC_2$ , la cinética es parabólica en todas las porosidades y tamaño de poro estudiado; la misma cinética, parabólica, se ha reportado para el mismo material en denso y cuya constante es de  $2,45 \times 10^{-10} \text{ Kg}^{-2}\text{m}^{-4} \text{ s}^{-1}$  [30] en ciclos de oxidación de 1 h. Las muestras con porosidad de 31% tienen una constante similar a la del material denso y a medida que aumenta la porosidad aumenta también la constante. La cinética depende de la temperatura y se ha estudiado que a  $1000^\circ\text{C}$  durante 100 h es parabólica pero con el aumento del tiempo pasa a ser lineal [31]. El motivo de esta transición de cinética de parabólica a lineal aún es objeto de estudio; se estima que la transición no es tanto función del espesor de óxido como de la temperatura. Por otro lado, que la velocidad de oxidación sea lineal a partir de  $1000^\circ\text{C}$  y para tiempos mayores que 30h puede ser problemática y limitar las aplicaciones de  $Ti_3SiC_2$  para uso en atmósferas de aire. Una solución potencial es la adición de Si para generar una capa de óxido protectora de  $SiO_2$  que mejora la resistencia a oxidación en cuatro órdenes de magnitud [32]. Otra solución es usar fases  $Ti_{n+1}AlX_n$  en su lugar.

Tabla 6. 6 Resumen de la cinética de oxidación para muestras de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  con distintas condiciones de porosidad y tamaño de poro. Se muestra el tipo de cinética y el ajuste,  $R^2$ . Ensayos realizados a  $1000^\circ C$  ( $Ti_2AlC$ ) y a  $900^\circ C$  ( $Ti_3SiC_2$ ) en ciclos de 24 h durante un total de 240 h. (\*)

Material	Porosidad (% vol.)	Tamaño de poro ( $\mu m$ )	Cinética	$\kappa_m$	$R^2$
$Ti_2AlC$	10	1,42	Cúbica	$1,84 \times 10^{-10} \text{ Kg}^{-3}\text{m}^{-6} \text{ s}^{-1}$	0,95
	24	281	Cúbica	$1,31 \times 10^{-11} \text{ Kg}^{-2}\text{m}^{-4} \text{ s}^{-1}$	0,942
$Ti_3SiC_2$	31	1,38	Parabólica	$1,84 \times 10^{-10} \text{ Kg}^{-2}\text{m}^{-4} \text{ s}^{-1}$	0,99
	41	324	Parabólica	$3,06 \times 10^{-8} \text{ Kg}^{-2}\text{m}^{-4} \text{ s}^{-1}$	0,97
	66	324	Parabólica	$2,81 \times 10^{-8} \text{ Kg}^{-2}\text{m}^{-4} \text{ s}^{-1}$	0,99
	68	734	Parabólica	$1,07 \times 10^{-8} \text{ Kg}^{-2}\text{m}^{-4} \text{ s}^{-1}$	0,98

(\*) Los ajustes para porosidades de 59% vol. y 69% vol. no se realizaron ya que después del primer ciclo la ganancia de masa se mantuvo constante.

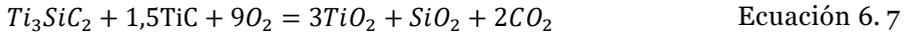
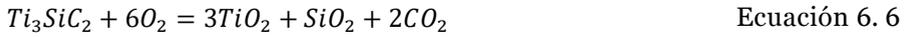
## 6.4.2 Microestructura y composición de la capa de óxido

### 6.4.2.1 $Ti_3SiC_2$

En la Figura 6. 9 se muestra una imagen representativa de una muestra porosa de  $Ti_3SiC_2$  oxidada con 31% vol. de microporosidad y tamaño medio de poro de  $1,38 \mu m$ . Se puede observar la doble capa que ya se ha observado en estudios previos. El análisis de EDAX, Tabla 6. 7, revela que la capa exterior es de  $TiO_2$  (punto 1) y la interior está compuesta por  $TiO_2$  y  $SiO_2$  (puntos 2 y 3 y área 1). La formación de óxidos observados coincide con los característicos del  $Ti_3SiC_2$ . La capa de óxido se muestra densa, bien adherida, libre de grietas y resistente al ciclo térmico después de diez ciclos de 24h a  $900^\circ C$ .

El  $Ti_3SiC_2$  se oxida formando una doble capa, la capa exterior está compuesta de rutilo,  $TiO_2$ , y la capa interior de sílica,  $SiO_2$ , y rutilo [33]. A bajas temperaturas la sílica es amorfa y por encima de  $1200^\circ C$  aparecen picos de cristobalita que llegan a ser más intensos con el aumento de la temperatura [2].

Las reacciones que tienen lugar en el  $Ti_3SiC_2$  puro están determinadas por Ecuación 6. 6 y en el  $Ti_3SiC_2$  con presencia de la fase de TiC por la Ecuación 6. 7:



Aunque el mecanismo que ocurre durante la oxidación no está del todo claro, hay pocas dudas acerca de que las capas de óxido crezcan por difusión del oxígeno hacia el interior y por difusión del Ti hacia el exterior, mientras que los átomos de Si se oxidan *in situ*. Pero lo que ocurre con el C, hasta el momento, es incierto. Como no se acumula en el sustrato se supone que se difunde a través de las capas de óxido hacia la intercara óxido-aire. Esta teoría se ha confirmado en el caso de la intercara TiC/TiO<sub>2</sub> [34], en el que la oxidación comienza con iones de O que difunden a través de la capa de TiO<sub>2</sub>, sustituyen al C en el TiC liberando C intersticial que se difunde por la capa de TiO<sub>2</sub> y finalmente se oxida en la intercara TiO<sub>2</sub>/aire. La etapa que limita la velocidad en la oxidación del TiC es la difusión de oxígeno a través de TiO<sub>2</sub> [35].

En la intercara sustrato óxido, el Ti desempeña dos roles: oxidación *in situ* que en la intercara óxido/sustrato, que resulta en el incremento del espesor de la capa interior Ecuación 6. 8 y difusión hacia fuera desplazando, Ecuación 6. 9 [2].

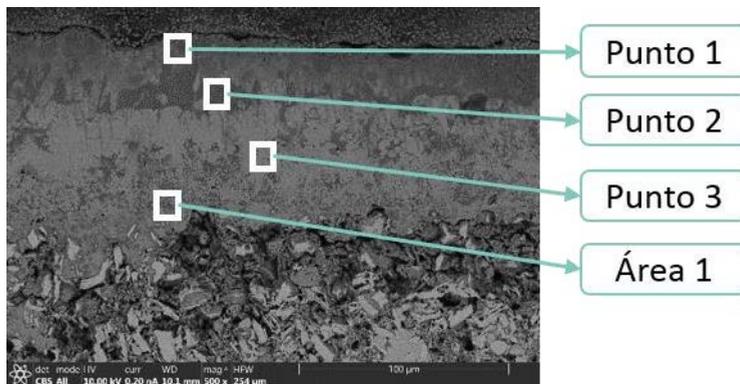


Figura 6. 9 Imagen de muestra oxidada a 900°C de  $Ti_3SiC_2$  durante 10 ciclos de 24h. En la imagen se observa la capa exterior de óxido La muestra ha sido elaborada sin espaciador y tiene 31% vol. de microporosidad y tamaño medio de poro de 1,38  $\mu m$

Tabla 6. 7 Relación de porcentajes atómicos de los elementos que componen los puntos indicados en la Figura 6. 9 junto con la posible fase que se forma. Análisis realizado por EDAX.

Punto	% Atómico				Posible fase
	Ti	Si	C	O	
1	30,0±4,7	3,2±7,7	1,5 ±26,6	59,5±10,5	TiO <sub>2</sub>
2	6,8±7,2	23,5±3,9	4,3±18,1	65,2±7,5	SiO <sub>2</sub>
3	66,1±4,5	-	-	33,8±10,5	TiO <sub>2</sub>
Área 1	39,8±4,8	14,6±4,2	-	45,4±9,3	TiO <sub>2</sub> y SiO <sub>2</sub>

#### 6.4.2.2 Ti<sub>2</sub>AlC

En la Figura 6. 10 se muestra una imagen representativa de la oxidación de una muestra representativa de Ti<sub>2</sub>AlC, con 10% vol. de microporosidad y tamaño medio de poro de 1,42 μm. Aparece algo de porosidad entre la capa de óxido interior y la exterior. Se observa que se han formado dos capas de óxido encima del sustrato, una exterior muy fina de ≈2 μm (punto 1) y otra interior más gruesa de ≈ 10 μm (punto 2). En otro estudio de Ti<sub>2</sub>AlC completamente denso, después de 20 h de oxidación a 1300°C, se ha detectado que se forma una capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de ≈25 μm [26].

En el Ti<sub>2</sub>AlC se forma una capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> densa, fina y bien adherida a la superficie del material [10]. Esta capa hace que el Ti<sub>2</sub>AlC sea la fase MAX que presenta mayor resistencia a oxidación y, por otro lado, la formación de éste óxido también es otro ejemplo de la reactividad del elemento A [2].

Una razón por la que el Ti<sub>2</sub>AlC es tan resistente frente a oxidación y a ciclos térmicos es porque la expansión térmica del Ti<sub>2</sub>AlC y la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son similares. En estudios de tensiones residuales de la capa de óxido se muestra que éstas son bajas, del orden de 500 MPa y que son función del tiempo y de la temperatura [27]. El hecho de que las tensiones residuales sean bajas explica parcialmente la resistencia a espalación de la capa de óxido.

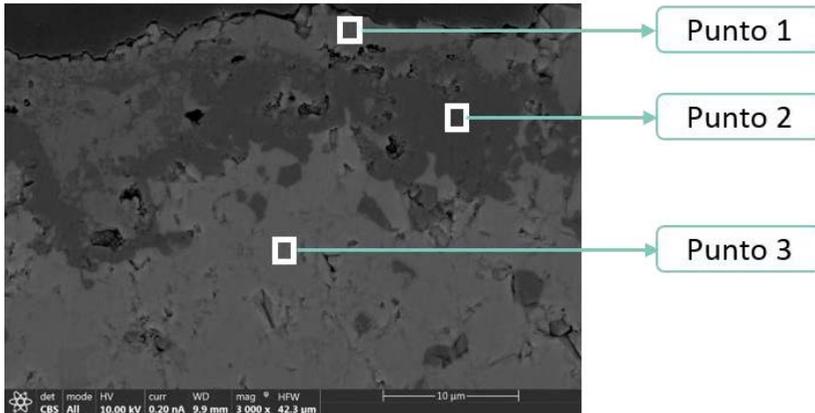


Figura 6. 10 Imagen de muestra oxidada a 1000°C de  $Ti_2AlC$  durante 10 ciclos de 24h. En la imagen se observa la capa exterior de óxido. La muestra ha sido elaborada sin espaciador, con 10% vol. de microporosidad y tamaño medio de poro de 1,42  $\mu m$

La composición de cada capa se ha estudiado por análisis puntual con EDAX de los tres puntos indicados en la Figura 6. 10 y que se recogen en la Tabla 6. 8, y también por “mapeado” del área según se muestra en la Figura 6. 11.

Tabla 6. 8 Relación de porcentajes atómicos de los elementos que componen los puntos indicados en la Figura 6. 10 junto con la posible fase que se forma. Análisis realizado por EDAX.

Punto	% Atómico				Posible fase
	Ti	Al	C	O	
1	36,7±4,2	-	10,5 ±7,9	52,8±10,4	$TiO_2$
2	0,8±23,5	38,8±3,1	14,1±11,9	46,2±6,6	$Al_2O_3$
3	40,3±4,1	18,6±4,4	32,8±8,9	8,1±13,3	$Ti_2AlC$

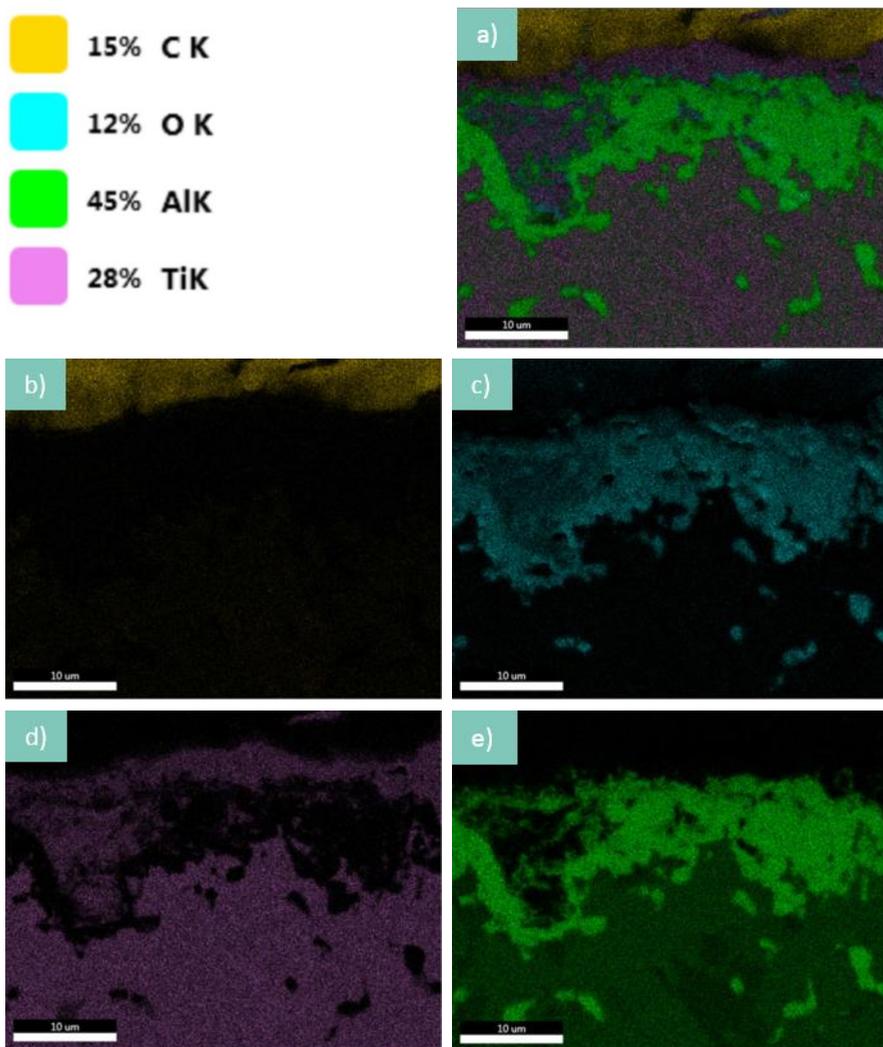


Figura 6. 11 Análisis de composición de área. Arriba a la izquierda se muestra la relación de colores que identifica a cada elemento junto con el porcentaje del mismo presente en el área. Las imágenes muestran la detección de: a) todos los elementos, b) carbono, c) oxígeno, d) titanio y e) aluminio.

El análisis puntual demuestra que la formación de la capa exterior está compuesta de Ti, C y O, y no muestra nada de Al. El C tiene un error muy alto y en la imagen del área, Figura 6. 11 b, no se ve con claridad el C presente en la muestra lo que se atribuye a la limitación del equipo para detectar elementos ligeros. Se estima que la posible fase de la capa exterior es de  $TiO_2$ . En la capa interior se detectan Al, C y O; apenas se detecta algo Ti y la detección muestra un error muy elevado. El análisis de área, muestra que se detectan con claridad Al y O, Figura 6. 11 c y e. y se estima que en la capa interior de óxido se forma

$\text{Al}_2\text{O}_3$ . En el tercer punto analizado, que corresponde al sustrato, se detectan Ti, Al, C y O. Se estima que la fase presente es la fase MAX  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ; la detección de O en ese punto muestra un error elevado que se debe a la cercanía a la zona rica en O. En el análisis de área se observa que en el sustrato aparecen pequeñas fases en las que contiene O y Al, Figura 6. 11 c, donde también se forma  $\text{Al}_2\text{O}_3$  debido a la difusión del O hacia el interior de la muestra. El óxido de alúmina es coherente con lo que estudios previos han determinado con el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y que se atribuye a la reactividad del elemento A de las fases MAX. La capa fina de  $\text{TiO}_2$  externa, también ha sido detectada previamente para este material en oxidación en aire [26,29].

La alúmina tiene una constante de expansión térmica lineal (CET) de  $6,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  a temperatura ambiente. Un sustrato con CET menor o similar permite una mayor estabilidad frente a los ciclos térmicos. El  $\text{TiO}_x$  tiene un CTE de  $9-9,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  a temperatura ambiente. El CET lineal a temperatura ambiente del  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  es de  $8,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  [10] y del  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  es de  $9,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  [10]. Ambos óxidos tienen CET muy similares a los sustratos, favoreciendo que no se genere concentración de tensiones que lleven al fallo del material.

Para estudiar la resistencia de la capa de óxido, se ha medido la variación del coeficiente de expansión térmica lineal con la temperatura. En ambos materiales se observa que el CET lineal aumenta ligeramente con la temperatura, Figura 6. 12. Los resultados no muestran una tendencia clara ni con el tamaño ni con la variación de la porosidad.

El CET lineal a la temperatura de oxidación ( $1000^\circ\text{C}$  para el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y  $900^\circ\text{C}$  para  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ) se muestra en la Figura 6. 13 representado frente a la porosidad y para los distintos tamaños medio de poro. Se observa que en el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ , para un mismo tamaño medio de poro el aumento de la porosidad disminuye ligeramente el CET lineal, y para una porosidad similar la variación de tamaño de poro apenas varía el CET lineal. En el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  se observa que al aumentar la porosidad de 31% vol. a 42% vol. el CET aumenta ligeramente. En porosidades similares el CET lineal aumenta ligeramente con el tamaño medio de poro, y el aumento de la porosidad disminuye el CET lineal.

En este estudio se observa que la introducción de porosidad a la estructura afecta al coeficiente de CET lineal del material. Gibson-Ashby publicaron que el CET de los materiales porosos no varía con respecto al del material del que está hecho [7]. Por otro lado añaden que en el caso de las estructuras de celda cerrada, durante el enfriamiento y el calentamiento, hay diferencias en el CET que dependen del gas que la estructura contiene en su interior y que pueden generar tensiones en el material [7].

Existen pocas publicaciones acerca de éste tema. Ghabezloo ha mostrado que los coeficientes de expansión térmica tanto en condiciones de drenado y no

drenado normalmente aumentan con la porosidad [36]. En la condición drenada la presión de la fase fluida que ocupa las cavidades de la porosidad es constante. Esta condición corresponde al comportamiento de los materiales porosos secos o al caso de calentamiento lento de un material poroso de manera que el exceso de presión de poros puede disiparse por completo [36]. En la condición no drenada la masa de la fase fluida que ocupa las cavidades de la porosidad es constante. La condición no drenada corresponde al calentamiento rápido de materiales porosos de baja permeabilidad cuando el exceso de presión de poros no puede ser disipada [36]. En esta condición, la discrepancia entre el coeficiente de expansión térmica del fluido que ocupa la porosidad y el del volumen de la porosidad genera un exceso de presión en la porosidad que provoca el aumento de la expansión térmica. Por otro lado, Shui ha medido menor CET en el material poroso que en el denso y atribuye el menor CET en los porosos a que las cavidades porosas pueden contener la expansión térmica del material [37]. Ambos comportamientos se han observado para las dos fases MAX estudiadas.

Las variaciones microestructurales y los constituyentes de los materiales porosos ensayados resultan en diferencias del coeficiente de expansión térmica con la porosidad. Por otro lado, las condiciones de ensayo en las que se midió el CET para los materiales porosos tendrían que ser las mismas que las del material completamente denso para poder obtener conclusiones válidas del efecto de la porosidad sobre el CET. En consecuencia, tanto la tendencia decreciente como la tendencia creciente del CET con porosidad observados en los dos materiales aún son objeto de estudio. Es un tema que requiere una investigación más a fondo para registrar los cambios microestructurales en cada material con el fin de relacionar la porosidad con los cambios en los valores CET.

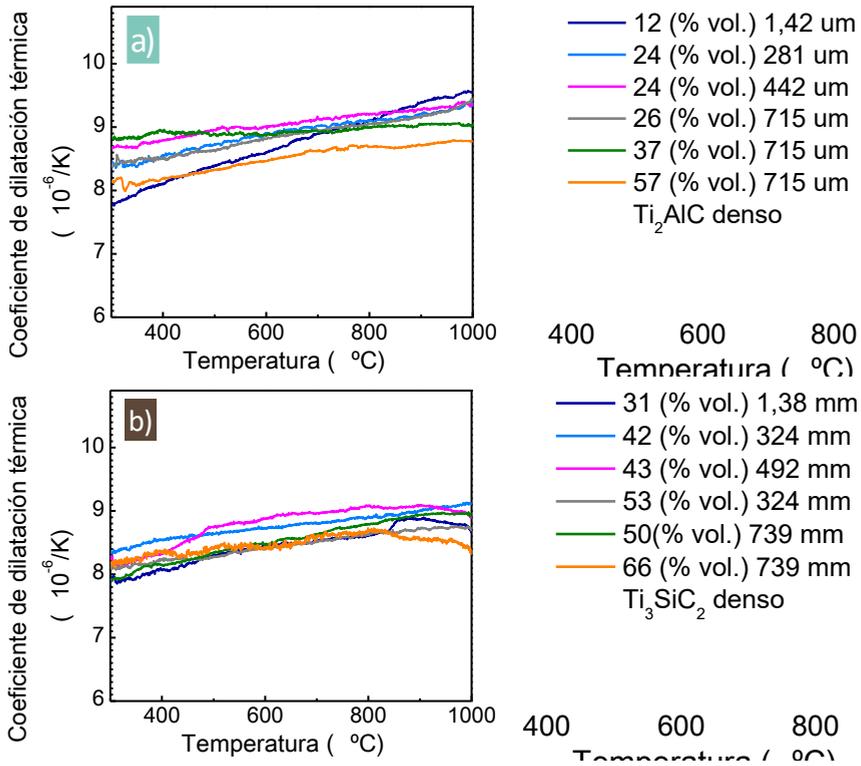


Figura 6. 12 Variación del coeficiente lineal con la temperatura para distintas condiciones de porosidad y de tamaño medio de poro, para los materiales: a)  $Ti_2AlC$  y b)  $Ti_3SiC_2$ .

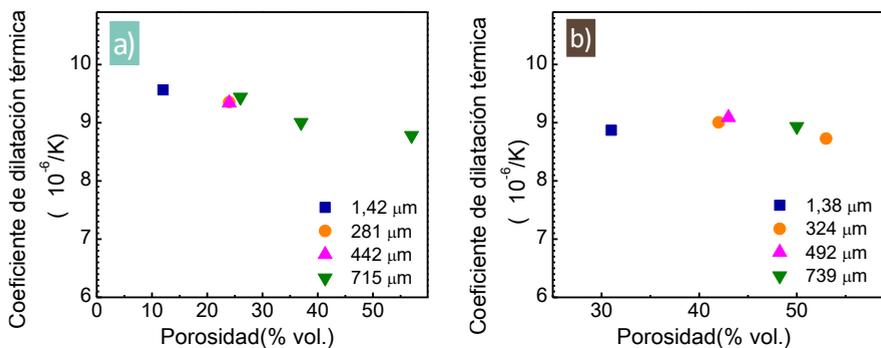


Figura 6. 13 Variación del coeficiente lineal con la porosidad para distintos tamaños de poro. Resultados para el a)  $Ti_2AlC$  a 1000 $^{\circ}C$  y b)  $Ti_3SiC_2$  a 900 $^{\circ}C$ .

### **Conductividad térmica a temperatura ambiente**

Por primera vez se ha medido la conductividad térmica a temperatura ambiente del  $Ti_3SiC_2$  poroso, y en el  $Ti_2AlC$  se ha conseguido medir para tamaños medios de poro superiores a  $376 \mu m$  y se ha alcanzado hasta  $715 \mu m$  de tamaño medio de poro. Los resultados obtenidos para el  $Ti_2AlC$  son similares a los de estudios previos.

La adición de porosidad hace disminuir la conductividad térmica de manera lineal. La pendiente disminuye al aumentar el tamaño de poro que tiene asociado un aumento del espesor de pared. La mayor pendiente del  $Ti_2AlC$  comparada con el  $Ti_3SiC_2$  se relaciona con el cambio de porosidad abierta a cerrada con el aumento de la porosidad del  $Ti_2AlC$  y con el menor espesor de pared en el  $Ti_2AlC$ , comparado con el  $Ti_3SiC_2$  al aumentar el tamaño medio de la porosidad.

La cantidad de porosidad tiene mayor efecto en la conductividad térmica a temperatura ambiente. El aumento de la porosidad disminuye la conductividad térmica debido a que aumenta la fracción de poros y disminuye la cantidad de material y el espesor de las paredes, por tanto la contribución en la transferencia de calor por conducción a través del sólido disminuye.

### **Conductividad térmica con temperatura**

Por primera vez se ha medido la conductividad térmica frente la temperatura para materiales porosos de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ .

Se ha demostrado que el aumento de la temperatura disminuye la conductividad térmica linealmente con un ajuste muy preciso ( $R^2 > 0,99$ ) en el rango de temperaturas de  $25^\circ C$  a  $300^\circ C$ . Esto es consecuente con la respuesta de las fases MAX completamente densas, frente a la temperatura, para las cuales se ha demostrado que la resistividad térmica aumenta con la temperatura de manera lineal.

El incremento de la porosidad disminuye la conductividad térmica, en todo el rango de temperaturas estudiado. Para bajas porosidades, el aumento de la temperatura tiene un efecto mayor en la conductividad térmica que para porosidades más altas. Esto se observa en que la pendiente es mayor y se relaciona con que la conductividad por radiación disminuye con el grado de porosidad. El incremento de tamaño de poro tiende a aumentar la conductividad térmica

### **Conductividad eléctrica a temperatura ambiente**

Por primera vez se ha medido la variación de la conductividad eléctrica a temperatura ambiente del  $Ti_2AlC$  y del  $Ti_3SiC_2$  en forma porosa.

La conductividad eléctrica disminuye con la porosidad debido a que el espesor de pared disminuye, y así también el camino de la corriente aumenta.

El aumento de tamaño medio de poro, para una misma porosidad, aumenta el espesor medio de las paredes. Se ha comprobado que esto hace que incremente la conductividad eléctrica. Comparativamente tiene más efecto en el espesor de las paredes la variación de porosidad que el tamaño de porosidad. De aquí se deduce que el efecto de la porosidad en la conductividad eléctrica es mayor que el del tamaño de poro.

La disminución de conductividad eléctrica es más abrupta en el  $Ti_2AlC$  que en el  $Ti_3SiC_2$  y se relaciona con que el tamaño medio de poro del  $Ti_3SiC_2$  es mayor que para el  $Ti_2AlC$ , afectando así a la conductividad eléctrica. El material  $Ti_2AlC$  tiene mayor grado de contracción durante el ciclo térmico de la sinterización y la reducción del espesor de pared también disminuye la cantidad de material por la que se puede conducir la electricidad.

Los resultados del  $Ti_2AlC$  con 12% vol. de porosidad tiene una conductividad eléctrica de 2,7 MS/m igual a la del material denso. Aunque el material de partida contiene otras fases minoritarias, éstas apenas tienen efecto en su conductividad eléctrica.

El resultado del  $Ti_3SiC_2$  con 31% vol. de porosidad, 1,32 MS/m, tiene el mismo orden de magnitud que el material completamente denso aunque es algo inferior. Las diferencias se atribuyen a la presencia de porosidad, defectos en la red cristalina y la presencia de una segunda fase con conductividad eléctrica inferior.

### **Resistividad eléctrica con temperatura**

Se ha estudiado por primera vez la variación de la resistividad eléctrica con la temperatura del  $Ti_2AlC$  y del  $Ti_3SiC_2$  en forma porosa, y el estudio se ha realizado desde temperatura ambiente hasta 500°C.

En ambos materiales, la resistividad aumenta con la temperatura linealmente con un ajuste,  $R^2$ , muy preciso: entre 0,99 y 0,99. Estos resultados son acordes con el comportamiento de las fases MAX completamente densas.

El  $Ti_2AlC$  con porosidad 12% vol. tiene una pendiente ( $dp/dT$ ) de 0,0012  $\mu\Omega \cdot mK^{-1}$ , muy similar a la encontrada en la literatura. A medida que aumenta la porosidad aumenta también la pendiente, llegando a 0,0047 para porosidades entre 57% vol. y 64% vol.

El  $Ti_3SiC_2$  con porosidad del 31% vol. tiene una pendiente, 0,00212  $\mu\Omega \cdot mK^{-1}$ , similar a la del Ti y un orden de magnitud mayor que la del  $Ti_3SiC_2$  denso. Al aumentar la porosidad disminuye el espesor de pared y disminuye la conductividad eléctrica, hasta alcanzar 66% vol. de porosidad donde se alcanza

una pendiente de  $0,00857 \mu\Omega \cdot mK^{-1}$ . Se ha comprobado que el tamaño de poro no tiene un efecto claro.

La variación de la pendiente ( $dp/dT$ ) aumenta ligeramente con el aumento de la tortuosidad del camino que incrementa con el tamaño medio de poro y el efecto es mayor con el aumento de la porosidad. Al igual que ocurre con la conductividad térmica, la porosidad es el parámetro que más influye en la conductividad eléctrica, por encima del tamaño de poro.

### **Permeabilidad**

El aumento de la permeabilidad se ha relacionado con el aumento de la porosidad y del tamaño de poro: ambos favorecen el flujo de gas a través de la muestra. Las diferencias entre permeabilidades de las estructuras porosas del  $Ti_2AlC$  y del  $Ti_3SiC_2$  con porosidad similar, se han asociado con la macroporosidad: a mayor macroporosidad mayor permeabilidad.

### **Oxidación**

La cinética de oxidación de las muestras porosas de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  en todos los casos es considerablemente más rápida al inicio, hasta el primer ciclo (24h), que en el resto del tiempo de ensayo. Esto indica que la capa protectora de óxido se ha formado durante las primeras 24 h. Después, la cinética de oxidación del  $Ti_2AlC$  es cúbica para las porosidades más bajas, 10% y 24% y constante para las más altas, 59% y 69%. En el caso del  $Ti_3SiC_2$ , la cinética es parabólica en todas las porosidades y tamaño de poro estudiado.

Todas las muestras ensayadas de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  han mostrado resistencia a oxidación y al choque térmico frente a cargas cíclicas de 24 h durante un total de 240 h a  $1000^\circ C$  ( $Ti_2AlC$ ) y  $900^\circ C$  ( $Ti_3SiC_2$ ), gracias a la capa protectora que se forma en la superficie del material. En ambos materiales se forma una doble capa que ya ha sido reportada previamente. En el  $Ti_2AlC$  se forma una capa exterior fina de  $TiO_2$  y otra interior de  $Al_2O_3$ . En el  $Ti_3SiC_2$  se forma una capa exterior de  $TiO_2$  y otra capa interior de  $TiO_2$  y  $SiO_2$ . Las capas protectoras que se forman en ambos materiales son densas, bien adheridas, libres de grietas y resistentes al ciclo térmico.

La porosidad y el tamaño inciden en la ganancia de masa: a mayor porosidad y tamaño de poro mayor ganancia de masa. Se estima que la mayor porosidad y tamaño de poro favorecen la difusión del oxígeno hacia el interior de la muestra. La ganancia aumenta con el aumento de la cantidad de porosidad y del tamaño de poro. También se ha comprobado el cambio de porosidad cerrada a abierta aumenta drásticamente la ganancia de masa. Durante la formación de la capa de óxido no hay pérdida de masa indicando que no hay espalación y mostrando la buena resistencia y calidad de los porosos elaborados en este estudio.

6.6 REFERENCIAS

- [1] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, W.D. Porter, H. Wang, J.C. Ho, S. Chakraborty, Thermal properties of Nb<sub>2</sub>SnC, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 6313–6316.
- [2] M.W. Barsoum, MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides, John Wiley & Sons, 2013.
- [3] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, C.J. Rawn, W.D. Porter, H. Wang, E.A. Payzant, C.R. Hubbard, Thermal properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. Solids.* 60 (1999) 429–439.
- [4] P.S. Liu, G.F. Chen, eds., Porous Materials Processing and Applications, Butterworth-Heinemann, Boston, 2014. doi:10.1016/B978-0-12-407788-1.09991-3.
- [5] P. Quadbeck, K. Kümmel, R. Hauser, G. Standke, J. Adler, G. Stephani, Open cell metal foams-application-oriented structure and material selection, *Fraunhofer Inst. Manuf. Technol. Adv. Mater. IFAM.* (2010).
- [6] L. Hu, R. Benitez, S. Basu, I. Karaman, M. Radovic, Processing and characterization of porous Ti<sub>2</sub>AlC with controlled porosity and pore size, *Acta Mater.* 60 (2012) 6266–6277. doi:10.1016/j.actamat.2012.07.052.
- [7] L.J. Gibson, M.F. Ashby, Cellular solids: structure and properties, Cambridge university press, 1999.
- [8] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, Ciencia e ingeniería de materiales, Reverté, 2016.
- [9] Y. Bai, X. He, C. Zhu, G. Chen, Microstructures, Electrical, Thermal, and Mechanical Properties of Bulk Ti<sub>2</sub>AlC Synthesized by Self-Propagating High-Temperature Combustion Synthesis with Pseudo Hot Isostatic Pressing, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 358–364.
- [10] M.W. Barsoum, The MN+1AXN phases: A new class of solids, *Prog. Solid State Chem.* 28 (2000) 201–281. doi:10.1016/S0079-6786(00)00006-6.
- [11] M. Radovic, M.W. Barsoum, MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 92 (2013) 20–27.
- [12] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1953–1956. doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x.
- [13] P. Colombo, H.P. Degischer, Highly porous metals and ceramics, *Mater. Sci. Technol.* 26 (2010) 1145–1158. doi:10.1179/026708310X12756557336157.

- [14] N. Henderson, J.C. Brêttas, W.F. Sacco, A three-parameter Kozeny–Carman generalized equation for fractal porous media, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 4432–4442. doi:10.1016/j.ces.2010.04.006.
- [15] A. Koponen, M. Kataja, J. Timonen, Permeability and effective porosity of porous media, *Phys. Rev. E.* 56 (1997) 3319–3325. doi:10.1103/PhysRevE.56.3319.
- [16] J.-P. Bonnet, F. Topin, L. Tadrist, Flow Laws in Metal Foams: Compressibility and Pore Size Effects, *Transp. Porous Media.* 73 (2008) 233–254. doi:10.1007/s11242-007-9169-5.
- [17] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, M. Ali, Processing and characterization of Ti<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>2</sub>AlN, and Ti<sub>2</sub>AlCo<sub>0.5</sub>No<sub>0.5</sub>, *Metall. Mater. Trans. A.* 31 (2000) 1857–1865. doi:10.1007/s11661-006-0243-3.
- [18] X.H. Wang, Y.C. Zhou, Microstructure and properties of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> prepared by the solid–liquid reaction synthesis and simultaneous in-situ hot pressing process, *Acta Mater.* 50 (2002) 3143–3151.
- [19] T.H. Scabarozzi, S. Amini, P. Finkel, O.D. Leaffer, J.E. Spanier, M.W. Barsoum, M. Drulis, H. Drulis, W.M. Tambussi, J.D. Hettinger, others, Electrical, thermal, and elastic properties of the MAX-phase Ti<sub>2</sub>SC, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 033502.
- [20] J.D. Hettinger, S.E. Lofland, P. Finkel, T. Meehan, J. Palma, K. Harrell, S. Gupta, A. Ganguly, T. El-Raghy, M.W. Barsoum, Electrical transport, thermal transport, and elastic properties of M<sub>2</sub>AlC (M= Ti, Cr, Nb, and V), *Phys. Rev. B.* 72 (2005) 115120.
- [21] S. Stanely, J.K. J.K., Electrical and magnetic properties of metals, *American Society of Metalallurgy*, 1963.
- [22] D. Tiab, E.C. Donaldson, Chapter 3 - Porosity and Permeability, in: *Petrophysics Fourth Ed.*, Gulf Professional Publishing, Boston, 2016: pp. 67–186. doi:10.1016/B978-0-12-803188-9.00003-6.
- [23] H.J. Vogel, Morphological determination of pore connectivity as a function of pore size using serial sections, *Eur. J. Soil Sci.* 48 (1997) 365–377.
- [24] M. Sundberg, G. Malmqvist, A. Magnusson, T. El-Raghy, Alumina forming high temperature silicides and carbides, *Ceram. Int.* 30 (2004) 1899–1904. doi:10.1016/j.ceramint.2003.12.046.
- [25] Z. Sun, Y. Zhou, M. Li, High temperature oxidation behavior of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-based material in air, *Acta Mater.* 49 (2001) 4347–4353.
- [26] X.H. Wang, Y.C. Zhou, High-Temperature Oxidation Behavior of Ti<sub>2</sub>AlC in Air, *Oxid. Met.* 59 (2003) 303–320. doi:10.1023/A:1023092027697.

- [27] J.W. Byeon, J. Liu, M. Hopkins, W. Fischer, N. Garimella, K.B. Park, M.P. Brady, M. Radovic, T. El-Raghy, Y.H. Sohn, Microstructure and residual stress of alumina scale formed on Ti<sub>2</sub>AlC at high temperature in air, *Oxid. Met.* 68 (2007) 97–111.
- [28] X.K. Qian, X.D. He, Y.B. Li, Y. Sun, H. Li, D.L. Xu, Cyclic oxidation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> at 1000–1300 C in air, *Corros. Sci.* 53 (2011) 290–295.
- [29] S. Basu, N. Obando, A. Gowdy, I. Karaman, M. Radovic, Long-Term Oxidation of Ti<sub>2</sub>AlC in Air and Water Vapor at 1000–1300° C Temperature Range [J. Electrochem. Soc., 159, C90 (2012)], *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) S9–S9.
- [30] High-temperature oxidation behavior of Ti<sub>3</sub>Si(1-x)AlxC<sub>2</sub> in air - ScienceDirect, (n.d.).  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003632606602380> (accessed September 15, 2017).
- [31] R. Radhakrishnan, J.J. Williams, M. Akinc, Synthesis and high-temperature stability of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, *J. Alloys Compd.* 285 (1999) 85–88. doi:10.1016/S0925-8388(99)00003-1.
- [32] T. El-Raghy, M.W. Barsoum, Diffusion kinetics of the carburization and silicidation of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 112–119.
- [33] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, L.U. Ogbuji, Oxidation of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> in air, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2508–2516.
- [34] A. Bellucci, D. Gozzi, M. Nardone, A. Sodo, Rutile growth mechanism on TiC monocrystals by oxidation, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1217–1224.
- [35] A. Bellucci, F. Di Pascasio, D. Gozzi, S. Loreti, C. Minarini, Structural characterization of TiO<sub>2</sub> films obtained by high temperature oxidation of TiC single crystals, *Thin Solid Films.* 405 (2002) 1–10.
- [36] S. Ghabezlo. Effect of porosity on the thermal expansion coefficient: A discussion of the paper ‘Effects of mineral admixtures on the thermal expansion properties of hardened cement paste’ by ZH Shui, R. Zhang, W. Chen, D. Xuan, *Constr. Build. Mater.* 24 (9)(2010) 1761–1767. *Construction and Building Materials*, 2010, vol. 24, no 9, p. 1796-1798.
- [37] Z.H. Shui, R. Zhang, W. Chen, D. Xuan, Effects of mineral admixtures on the thermal expansion properties of hardened cement paste. *Constr. Build. Mater.* 2010, doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.02.012



# *Capítulo 7 -*

## *Propiedades estructurales*



---

<i>7.1 PROPIEDADES ELÁSTICAS.....</i>	<i>259</i>
7.1.1 Módulo de Young y módulo de cizalla. Efecto de la porosidad .....	259
7.1.2 Módulo de Young y módulo de cizalla. Efecto del tamaño de poro.....	263
7.1.3 Ratio de Poisson. Efecto de la porosidad y del tamaño de poro .....	264
<i>7.2 ENSAYO DE COMPRESIÓN .....</i>	<i>266</i>
7.2.1. Respuesta de tensión frente a deformación. Efecto de la porosidad y del tamaño de poro .....	266
7.2.2 Campo de desplazamientos .....	270
7.2.3. Resistencia a compresión .....	278
<i>7.3 CONCLUSIONES PARCIALES .....</i>	<i>287</i>
<i>7.4 REFERENCIAS .....</i>	<i>288</i>

En este capítulo se estudian las propiedades elásticas del  $Ti_2AlC$  y el  $Ti_3SiC_2$  porosos en términos de  $E$ ,  $G$  y  $\nu$  por un método no destructivo: ultrasonidos. El estudio se ha realizado en muestras con porosidades de 11% vol. hasta 71% vol. y tamaño medio de poro desde 1,38  $\mu m$  hasta 739  $\mu m$ . Se ha analizado el efecto de la porosidad y el tamaño de poro en ambos materiales. Para conocer el efecto de la morfología, se han comparado con los resultados de estudios previos.

Los resultados de  $E$  y  $G$  frente a la porosidad se han ajustado a cuatro modelos matemáticos. Este estudio busca predecir el comportamiento de  $E$  y  $G$  frente a la porosidad para poder relacionar las constantes elásticas con la microestructura.

Las propiedades mecánicas se han estudiado a compresión sobre las mismas muestras que las constantes elásticas, en ambos materiales. Se ha estudiado la curva tensión-deformación para distintas cantidades de porosidad y tamaño de poro. Los ensayos se han realizado con descargas para estudiar el comportamiento de histéresis típico de las fases MAX. Se ha empleado un extensómetro óptico para poder estudiar los campos de desplazamientos del  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  porosos por primera vez y comprender sus mecanismos de deformación y rotura.

La resistencia a compresión se ha estudiado frente a la porosidad y para los distintos tamaños de poro. Estos resultados permitirán determinar los parámetros que ajustan la tensión última del  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  porosos y también conocer la calidad y/o grado de defectos de dichos materiales.

7.1 PROPIEDADES ELÁSTICAS

**7.1.1 Módulo de Young y módulo de cizalla. Efecto de la porosidad**

Las propiedades elásticas se han medido para todas las condiciones de porosidad. Hasta la fecha se han medido propiedades elásticas para porosos de hasta 40,5% vol. de porosidad para el Ti<sub>2</sub>AlC y de 55% vol. para el Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>; en esta tesis se han estudiado estas propiedades para porosidades de hasta 71% vol. y 69% vol. en el Ti<sub>2</sub>AlC y el Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> respectivamente.

Es importante destacar que todas las muestras han sido lo suficientemente resistentes como para ser manipuladas y mecanizadas en forma cilíndrica con métodos sencillos y convencionales. Se ha alcanzado una alta precisión dimensional, tal y como se requiere para ser ensayadas por la técnica de ultrasonidos (resonant ultrasound spectroscopy, RUS). En la Figura 7.1 y Figura 7.2 se muestra el módulo de Young (E) y de cizalla (G) frente a la porosidad total de los porosos de Ti<sub>2</sub>AlC y Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> respectivamente, obtenidos por ensayo de RUS. En ambas gráficas se comparan los resultados experimentales con los valores del Ti<sub>2</sub>AlC y Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> completamente densos publicados en la literatura [1,2], así como los publicados para muestras porosas fabricadas por las técnicas de SPS [2,3], HIP [4] y por el método del espaciador con NaCl [3].

Los datos experimentales obtenidos en este estudio, Figura 7.1 y Figura 7.2, se han ajustado utilizando cuatro modelos diferentes: modelo exponencial [5,6], modelo de Hasselman [7], modelo de “esfera compuesta” (composite sphere model, CSM) [8–10] y modelo de percolación [11–13]. Para el ajuste se han tomado los valores del material totalmente denso previamente publicados [1,2]. Las expresiones utilizadas en cada caso vienen dadas por:

Modelo exponencial [5,6]:

$$\frac{E}{E_o} = \frac{G}{G_o} = e^{-a \cdot P} \quad \text{Ecuación 7.1}$$

Modelo de Hasselman [7]:

$$\frac{E}{E_o} = \frac{G}{G_o} = 1 - \frac{aP}{1 + (a - 1)P} \quad \text{Ecuación 7.2}$$

Modelo de “esfera compuesta” (composite sphere model, CSM) [8–10]:

$$\frac{E}{E_o} = \frac{G}{G_o} = \frac{(1 - P)^2}{1 - aP} \quad \text{Ecuación 7.3}$$

Modelo de percolación [11–13]

$$\frac{E}{E_o} = \frac{G}{G_o} = (1 - aP)^n \quad \text{Ecuación 7.4}$$

donde:

$E_0$  es el módulo de Young del material completamente denso

$G_0$  es el módulo de cizalla del material completamente denso

$P$  es la porosidad total

“ $a$ ” y “ $n$ ” son constantes

En el modelo CSM, la constante “ $a$ ” depende del módulo en cuestión y es función del ratio de Poisson del sólido denso correspondiente [9]. Para el modelo de percolación, “ $a$ ” se puede definir como  $a=1/P_c$ , donde  $P_c$  es la porosidad a la cual el módulo efectivo se convierte en cero. La constante “ $n$ ” depende de las propiedades de los materiales y la microestructura de la porosidad. El valor mínimo de “ $a$ ” para el modelo de percolación es 1, y corresponde a  $P_c=1$ .

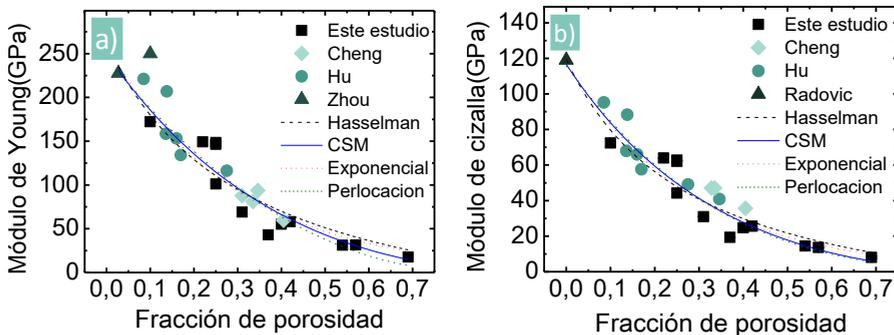


Figura 7.1 Variación con la porosidad de las propiedades elásticas: a) módulo de Young y b) módulo de cizalla, de  $Ti_2AlC$ . Resultados comparados con los publicados por Cheng [14], Hu [3], Zhou [1] y Radovic [2], y ajustados a los modelos: exponencial [5,6], Hasselman [7], CSM [8–10] y percolación [11–13].

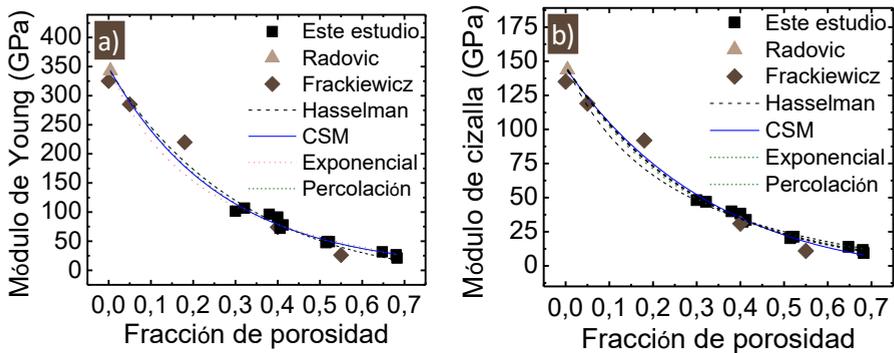


Figura 7.2 Variación con la porosidad de las propiedades elásticas: a) módulo de Young y b) módulo de cizalla, de  $Ti_3SiC_2$ . Resultados comparados con los publicados por Frackiewicz [4] y Radovic [2], y ajustados a los modelos: exponencial [5,6], Hasselman [7], CSM [8–10] y percolación [11–13].

Los resultados del ajuste usando los cuatro modelos, Ecuación 7.1-Ecuación 7.4, se resumen en la Tabla 7.1 y la Tabla 7.2, junto con el coeficiente de regresión  $R^2$ . En las gráficas de la Figura 7.1 y la Figura 7.2 se comparan los datos experimentales de este estudio con otros publicados en la literatura de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  porosos elaborados por otras vías: de SPS [2,3], HIP [4] y el método del espaciador con NaCl [3]. De éste modo también se pueden comparar con diferentes morfologías y tamaño de poro. Los datos para el material completamente denso tomados de la literatura para el módulo de Young son: 277,6 GPa para  $Ti_2AlC$  [1] y 343 GPa para  $Ti_3SiC_2$  [2] y para el módulo de cizalla: 118,8 GPa para  $Ti_2AlC$  [2] y 143,8 GPa para  $Ti_3SiC_2$  [2].

Tabla 7.1 Resultados del ajuste de datos de la Figura 7.1 para el  $Ti_2AlC$ , para los modelos: exponencial [5,6], Hasselman [7], CSM [8–10] y percolación [11–13].

Modelo	E				G			
	a	$E_0$	n	$R^2$	a	$G_0$	n	$R^2$
Exponencial	3,4±0,4	260±22	-	0,89	3,6±0,3	119±8	-	0,92
CSM	0,9±0,5	249±22	-	0,90	1,3±0,5	117±8	-	0,93
Hasselman	4,1±1,0	262±29	-	0,88	4,5±0,8	119±9	-	0,91
Percolación	1,1±0,5	245±22	2,2±1,4	0,90	1±0,7	116±8	3,2±2,9	0,92

Tabla 7.2 Resultados del ajuste de datos de la Figura 7.2 para el  $Ti_3SiC_2$ , para los modelos: exponencial [5,6], Hasselman [7], CSM [8–10] y percolación [11–13].

Modelo	E				G			
	a	$E_0$	n	$R^2$	a	$G_0$	n	$R^2$
Exponencial	3,7±0,1	348±7	-	0,99	3,6±0,1	147±2	-	0,99
CSM	1,4±0,2	346±9	-	0,99	1,2±0,1	145±3	-	0,99
Hasselman	5,1±0,3	351±8	-	0,99	4,9±0,2	147±3	-	0,99
Percolación	1,0±0,3	342±15	3,1±1,4	0,97	1,0±0,3	144±5	3 ±1	0,98

Los ajustes de los modelos se han realizado para un amplio rango de porosidades que puede estar acompañado de un cambio de microestructura y tipo de porosidad, como por ejemplo un cambio de porosidad cerrada a porosidad abierta a medida que aumenta la porosidad. Los distintos modelos a los que se ajustan los datos, normalmente asumen características microestructurales específicas y por tanto no pueden describir un amplio rango de porosidades con precisión si éste está acompañado de cambios en la microestructura.

El modelo más citado para predecir las propiedades elásticas de materiales porosos ha sido el exponencial; aunque es un modelo empírico que no satisface la condición de contorno de que el módulo de Young debe ser igual a cero

cuando la porosidad es de 100% vol. Además, este modelo solo es preciso para un rango reducido de porosidades, en concreto de menos de 20% vol.

El modelo de Hasselman está basado en la suposición de que una fase continua contiene una fase dispersa de partículas esféricas. La fase dispersa es la porosidad y por tanto las propiedades elásticas de los poros son consideradas igual a cero. Este modelo satisface las condiciones de contorno y puede ser utilizado para un rango de porosidades amplio.

El modelo CSM considera un ensamblado de esferas huecas de diferentes diámetros pero con la misma fracción de porosidad en cada esfera, usando el principio de mecánica estadística continua.

El modelo de percolación está basado en la teoría de la percolación y la constante del material "a" es el umbral percolación. Por tanto, el mínimo valor de "a" es  $a \geq 1$  para un máximo de porosidad de 100% vol. El umbral percolación es una función del tamaño del polvo, forma y distribución [11–13].

Para el  $Ti_2AlC$  el modelo que mejor se ajusta con los datos experimentales es el CSM, que presenta la mayor precisión,  $R^2$ , tanto para el módulo de Young como para el de cizalla, Tabla 7.1. Este modelo parte del supuesto de que el material es isotrópico con distribución homogénea de la porosidad. Esto está de acuerdo con las características de estos porosos, como se ha demostrado tanto por imágenes de SEM como por el estudio de tomografía de RX. Los valores de  $E_0$  obtenidos por los modelos, en todos los casos, son ligeramente menores que el valor experimental del material en denso de la literatura, 277,6 GPa [1]. En cambio, los valores de  $G_0$  son muy cercanos al valor experimentales de la literatura, 118,8 GPa [2]. El modelo de percolación para el módulo de Young da un valor para la constante "a" de 1,1, mientras que el valor límite de porosidad es de  $P_c = 0,91$  Por tanto para una porosidad de 91% vol., el módulo de Young es cero. Las propiedades elásticas de la literatura [1,3,14] y las de este estudio siguen una tendencia similar (Figura 7.1).

En el caso del  $Ti_3SiC_2$ , los datos experimentales se ajustan bien a los modelos con una precisión  $R^2 \geq 0,99$  a excepción del modelo de percolación, Tabla 7.2. Todos los porosos presentan una estructura de porosidad abierta y por tanto es más razonable describir la variación de las propiedades elásticas en todo el rango de porosidad con una única ecuación puesto que no se da un cambio del tipo de porosidad (abierta/cerrada). Los valores para  $E_0$  y  $G_0$  obtenidos por los modelos son cercanos en todos los casos a los valores experimentales para el material denso que se encuentran en la literatura: 343 GPa [2] y 143,8 GPa [2] respectivamente. Los valores de la constante "a" para el modelo de percolación son siempre 1, que es el valor mínimo para ésta constante. Esto implica que las propiedades elásticas llegan a ser cero para una porosidad del 100% vol. Los

datos del estudio de Fraczkiewicz [4] siguen una tendencia similar a la de los datos experimentales obtenidos en este estudio (Figura 7.2).

### 7.1.2 Módulo de Young y módulo de cizalla. Efecto del tamaño de poro

En la Figura 7.3 y Figura 7.4 se muestra la variación de E y G con la porosidad para los porosos elaborados con  $Ti_2AlC$  y el  $Ti_3SiC_2$  respectivamente, empleando diferentes tamaños de espaciador que resulta en porosidades con tamaños diferentes. Cada gráfica se ha ajustado al modelo CSM.

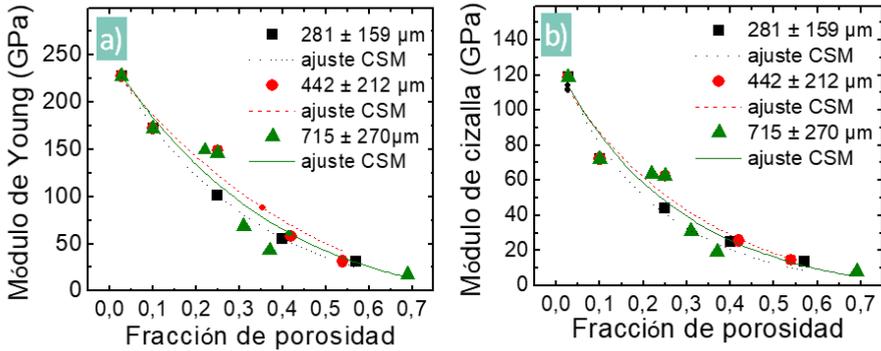


Figura 7.3 Variación de a) módulo de Young y b) módulo de cizalla, con la porosidad para muestras de  $Ti_2AlC$  elaboradas con tres rangos de espaciador: 250-400  $\mu m$ , 400-800  $\mu m$  y 800-1000  $\mu m$ . Ajuste del modelo CSM [8–10]. Para el material completamente denso se han tomado los datos de la literatura: módulo de Young 277,6 GPa [1] y módulo de cizalla: 118,8 GPa [2].

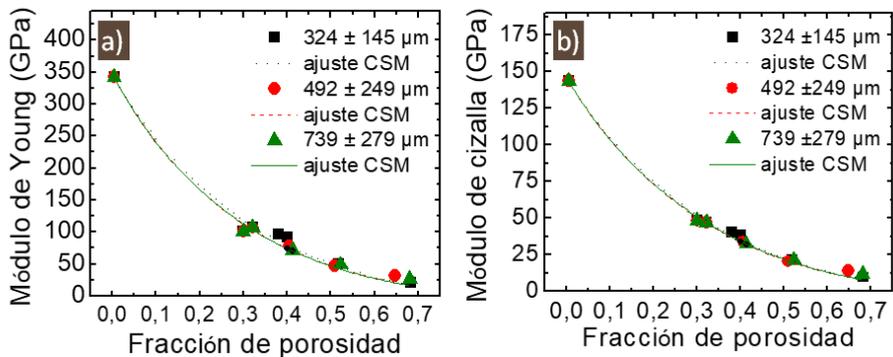


Figura 7.4 Variación de a) módulo de Young y b) módulo de cizalla con la porosidad para muestras de  $Ti_3SiC_2$  elaboradas con tres rangos de espaciador: 250-400  $\mu m$ , 400-800  $\mu m$  y 800-1000  $\mu m$ . Ajuste del modelo CSM [8–10]. Para el material completamente denso se han tomado los datos de la literatura: módulo de Young 343 GPa [2] y módulo de cizalla: 143,8 GPa [2].

Para el  $Ti_2AlC$ , Figura 7.3, los valores más altos de E y G se alcanzan para los menores tamaños de porosidad en el rango de 0-25% vol. Examinando el tipo

de estructura de celda para este rango de porosidad se observa que hasta 25% vol. la estructura es de celda cerrada, como se ha estudiado en el capítulo 5 de ésta tesis. La elasticidad de los materiales porosos depende de su densidad y de si la porosidad es abierta o cerrada [16]. Si las paredes de las celdas son relativamente finas, con frecuencia su módulo es idéntico al de las estructuras de celda abierta. Si las paredes de las celdas son gruesas, la estructura se fortalece en comparación con la estructura abierta debido a que se limitan los mecanismos de deformación; esto resulta en estructuras más rígidas con valores de E y G superiores.

A medida que la porosidad aumenta en el  $Ti_2AlC$  (Figura 7.3), la diferencia entre las propiedades elásticas de los porosos con diferentes tamaños de poro llega a ser menos significativa. Para las porosidades más altas, la estructura de celda es principalmente abierta en todos los tamaños de poro, de ahí que el mecanismo de deformación sea similar para todos los porosos independientemente del tamaño de poro.

En el caso del  $Ti_3SiC_2$ , todos los porosos presentan una estructura de porosidad abierta, y, por tanto, la rigidez/elasticidad de la estructura no se modifica con el aumento de la porosidad. La Figura 7.4 no muestra diferencias significativas en las propiedades elásticas para diferentes tamaños de porosidad.

### 7.1.3 Ratio de Poisson. Efecto de la porosidad y del tamaño de poro

La Figura 7.5 a y b muestra los resultados del ratio de Poisson frente a la fracción de porosidad en las estructuras porosas de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  respectivamente. En ella, los resultados experimentales de este estudio se comparan con los valores encontrados en la literatura de porosos de éstos materiales elaborados por distintas técnicas [2,3,17,18].

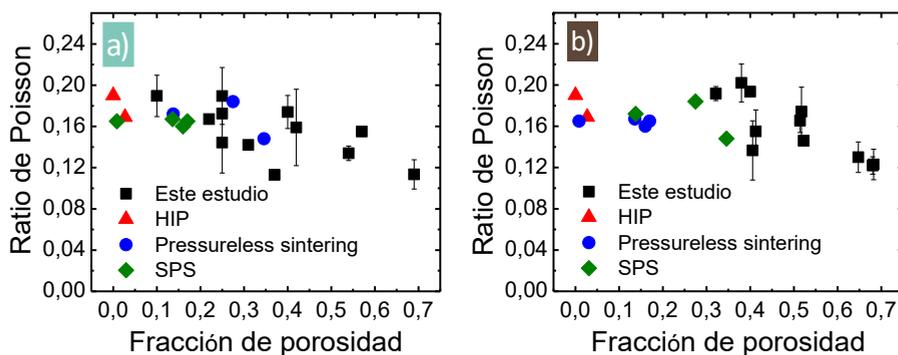


Figura 7.5 Resultado experimental del ratio de Poisson frente a la porosidad para: a)  $Ti_2AlC$  y b)  $Ti_3SiC_2$ , y comparación con muestras elaboradas por HIP [17,18], Pressureless sintering [3] y SPS [2].

En la Figura 7.5 se observa que ambos materiales disminuyen el ratio de Poisson ligeramente con la porosidad. Existen diferencias entre los valores obtenidos para cada porosidad y es difícil establecer una tendencia del ratio de Poisson con la porosidad. La forma de poro está fuertemente vinculada a la técnica de procesamiento y algunos autores han relacionado los cambios en el ratio de Poisson con cambios en la microestructura [15,19–21]. Sin embargo, los resultados de este estudio sugieren que el incremento de la porosidad puede causar la reducción del ratio de Poisson.

### **7.2.1. Respuesta de tensión frente a deformación. Efecto de la porosidad y del tamaño de poro**

La curva de tensión-deformación se ha obtenido por ensayo a compresión. En la Figura 7.6 se muestran los resultados del  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  respectivamente. Durante el ensayo, las muestras se sometieron a cinco descargas sucesivas crecientes, como se describe en el apartado 3.3.10 del capítulo 3. Después se continuó cargando hasta rotura. Con el fin de conocer el efecto de la porosidad y del tamaño de poro se han ensayado muestras con distintas combinaciones de ambos: 11% vol.-69% vol. y  $(1,38 \pm 2,06) \mu m$ - $(739 \pm 279) \mu m$ .

En ambos materiales y para todos los rangos de tamaño de poro y de porosidad se observa un comportamiento elástico no lineal característico de las fases MAX. Dicho comportamiento se denomina como KNE, “kinking nonlinear elastic”; se denominan “kinking” por el retorcimiento debido a que la energía disipada se debe a la formación de dislocaciones IKB (incipient kinking bands); no lineal porque las curvas de tensión-deformación son no lineales y elásticas puesto que tienen comportamiento elástico por la ausencia de deformación plástica [22]. Este comportamiento es propio de los materiales hexagonales con una relación  $c/a > 1,4$ , y cuyo valor en las fases MAX es  $c/a > 3$  [23]. La curva se ajusta bien a una relación exponencial entre la tensión-deformación utilizada típicamente para describir los efectos de la plasticidad y el daño en sistemas cuasi frágiles antes de la rotura abrupta, como se ha apuntado en publicaciones sobre fases MAX completamente densas [24–27]. En las estructuras porosas tanto de  $Ti_2AlC$  como de  $Ti_3SiC_2$  porosos también se ha reportado la misma tendencia de comportamiento [4,28–30].

En la Figura 7.6 se observa que el incremento de la porosidad disminuye la rigidez; para un mismo valor de tensión, el material se deforma más cuanto mayor es la porosidad. La respuesta a compresión se ajusta con más precisión a través de la porosidad que con el tamaño de poro. En la Figura 7.6-a se observa que para 69% vol. la rigidez es ligeramente mayor que para 60% vol. El incremento del tamaño de poro aumenta el espesor de las paredes de la estructura que soportan la carga aplicada, por tanto se estima que tanto la rigidez como la resistencia sean superiores para los mayores tamaños de poro. En la Figura 7.6-a se observa que para un tamaño de poro de  $715 \mu m$  y 69% vol. de porosidad la curva queda por encima que para un tamaño de poro de  $281 \mu m$  60% vol. En cambio en el  $Ti_3SiC_2$ , como se observa en la Figura 7.6-b, para porosidades similares de 65% y 68%, para un tamaño de poro de  $324 \mu m$  la curva queda por encima de la de la muestra con un tamaño medio de poro de  $734 \mu m$ , por lo que el efecto del tamaño mencionado anteriormente no se observa aquí.

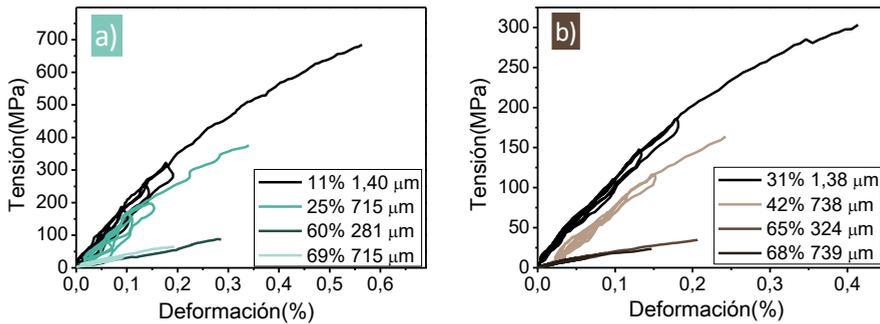


Figura 7.6 Curvas de tensión-deformación a compresión con descargas para distintas condiciones de porosidad y tamaño de poro: a)  $Ti_2AlC$  con 11% vol. y tamaño de poro de  $1,40 \pm 1,69 \mu m$ , 25% vol. y  $715 \pm 270 \mu m$ , 69% vol. y  $715 \pm 270 \mu m$ , y 60% vol.  $281 \pm 159 \mu m$ ; b)  $Ti_3SiC_2$  con 31% vol. y tamaño de poro de  $1,38 \pm 2,06 \mu m$ , 42% vol. y  $738 \pm 279 \mu m$ , 65% vol. y  $324 \pm 145 \mu m$ , y 68% vol.  $739 \pm 279 \mu m$ .

Para un estudio en mayor detalle, en la Figura 7.7 a y b se muestra el efecto del tamaño de poro de dos muestras representativas con porosidad similar en el  $Ti_2AlC$  y en el  $Ti_3SiC_2$  respectivamente. Tanto para el  $Ti_2AlC$  (Figura 7.7-a) como para el  $Ti_3SiC_2$  (Figura 7.7-b) se observa que para porosidades similares, y distinto tamaño de poro, la respuesta a tensión deformación es muy similar en ambos casos, la pendiente es aproximadamente la misma así como la histéresis que se describe en las descargas. En el  $Ti_2AlC$  se observan más diferencias entre las pendientes de ambas muestras que en el  $Ti_3SiC_2$ , lo que se relaciona con que hay mayor diferencia de porosidad entre las muestras ensayadas. En el  $Ti_2AlC$ , el aumento del tamaño medio de poro muestra una respuesta más rígida mientras que esto no se observa en el  $Ti_3SiC_2$ . Como se ha explicado anteriormente para una misma porosidad, el aumento de tamaño de poro incrementa el espesor de pared. Puesto que son las paredes las que soportan la carga, para una misma porosidad la rigidez aumenta con el tamaño de poro.

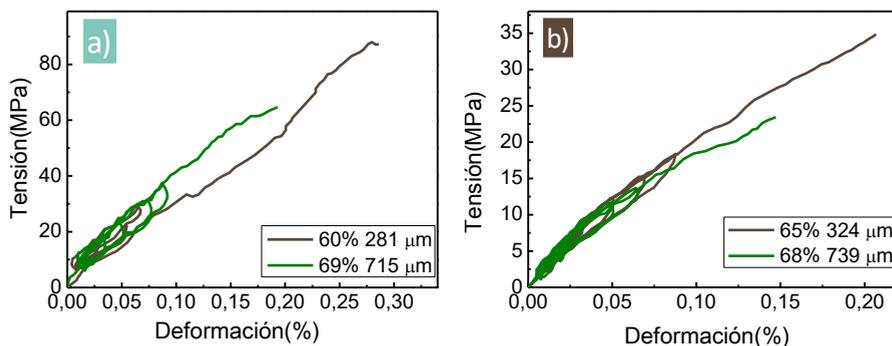


Figura 7.7 Efecto del tamaño medio de poro en la curva tensión-deformación para porosidades similares en: a)  $Ti_2AlC$  comparando  $60\pm 1\%$  vol. y  $281 \pm 159 \mu m$  con  $69\pm 1\%$  vol. y  $715 \pm 270 \mu m$ ; b)  $Ti_3SiC_2$  comparando  $65\pm 1\%$  vol.  $324 \pm 145 \mu m$  y  $68\pm 2\%$  vol. con  $739 \pm 279 \mu m$ . Estudio de la histéresis

Las descargas muestran que el material presenta ciclos de histéresis, como se ha observado en la Figura 7.6 y Figura 7.7. La histéresis de ambos materiales se estudia con más detalle en la Figura 7.8 donde se muestra un caso representativo de cada material. En ambos casos se muestran tres descargas del material. En el ensayo, cuando se descarga el material, la curva que describe queda por debajo de la curva de carga y cuando se vuelve a cargar describe la misma respuesta que con la primera carga. En las cargas se mantiene la misma pendiente y en las descargas, cada bucle de histéresis va por debajo del anterior. Estos resultados son similares a los que se describen en estudios previos de estos materiales, tanto porosos como densos, tanto para cargas cíclicas [4,24–26,28–30] y como para descargas [31]; además, en dichos estudios se muestra que los resultados son reproducibles independientemente de la velocidad de deformación del ensayo.

En el material  $Ti_2AlC$ , Figura 7.8 a, se observa que al cargar después de una descarga, la respuesta se aleja ligeramente de la del ciclo anterior y que las líneas que traza el ensayo son desiguales; esto se atribuye al método de análisis empleado: correlación de imágenes digitales (DIC). Hay que tener en cuenta que éste método arrastra errores que tiene que ver con la distorsión de la lente, interpolaciones y correlaciones del programa MATLAB [27]. Las fases MAX en denso han demostrado que tienen un comportamiento mecánico reproducible tras una descarga ya que se mantiene la misma respuesta con una nueva carga [32]; los estudios de materiales de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  porosos corroboran dicho comportamiento que es inherente a las fases MAX [4,28–30]. Teniendo en cuenta los errores inherentes al método empleado en la medición y el procesamiento de los resultados, se puede afirmar que los materiales estudiados presentan un comportamiento mecánico reproducible tras la carga-descarga, tal y como se espera de estos materiales.

Barsoum estima que la histéresis es debida al movimiento reversible de dislocaciones y postula que si la fricción intergranular y las microgrietas desempeñan un papel, no es el principal [23]. Zhen estudió la respuesta mecánica del  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  denso en 100 ciclos de carga hasta 700 MPa, y observó que el último ciclo es ligeramente más rígido que el primero, lo que descarta el “microcracking” como origen de la histéresis [26]. La respuesta reversible de histéresis ha sido demostrada también bajo cargas de 1 GPa en el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  completamente denso [33]. Al cargar progresivamente con cargas mayores, la histéresis formaba “anidamientos” con una única trayectoria. Al cargar hasta un valor máximo y después hacer cargas inferiores progresivamente, con una única trayectoria de descarga, la histéresis pasaba por un único camino. Este estudio además postula que la respuesta mecánica es independiente de la velocidad de deformación [33].

Fraczkiewicz estudió el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  poroso y lo comparó con el material completamente denso [4]. Las estructuras porosas presentaban porosidades de 5% vol., 18% vol., 40% vol. y 55% vol. con tamaños de poro de  $5\pm 3\ \mu\text{m}$ ,  $10\pm 5\ \mu\text{m}$ ,  $40\pm 10\ \mu\text{m}$ ,  $15\pm 5\ \mu\text{m}$ . Se comprobó que el aumento de la porosidad reduce la rigidez, la resistencia del material y el umbral de tensión necesario para que se formen IKB. En cambio, la histéresis que describían bajo compresión tanto de los porosos como del material completamente denso era igual y completamente reversible [4].

Zhou estudió la respuesta de tensión deformación del  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  en denso y con 10% vol. de porosidad bajo compresión cargando con ciclos entre 200 MPa 340 MPa [1]. El  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  completamente denso mostró cualitativamente la misma respuesta que el poroso. Los resultados mostraron la misma tendencia que el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  de histéresis no lineal de los sólidos KNE [34]. Los bucles de histéresis que se observaron eran completamente reversibles como es característico de los materiales IKB [35,36].

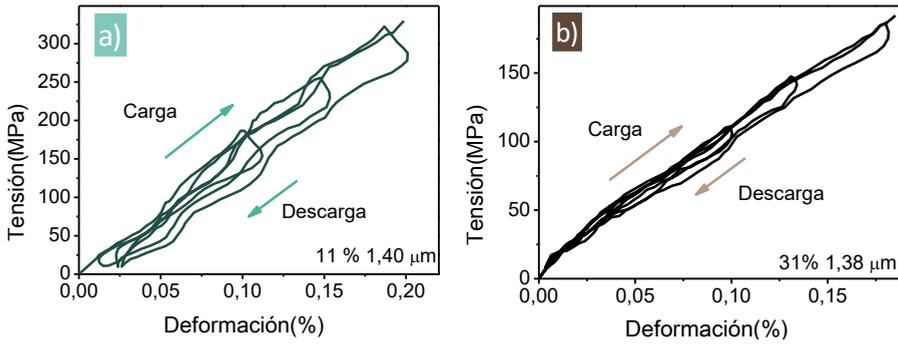


Figura 7.8 Detalle de ciclos de carga y descarga muestras representativas: a)  $Ti_2AlC$  con 11% de porosidad y  $1,40 \mu m$  de tamaño de poro; b)  $Ti_3SiC_2$  con 31% de porosidad y  $1,38 \mu m$  de tamaño de poro.

En las fases MAX, las dislocaciones están confinadas en 2-D y tienen un micromecanismo denominado IKB (“incipient kinking bands”) capaces de absorber gran cantidad de energía a bajas deformaciones [22]. Las IKB son dislocaciones múltiples, coaxiales y paralelas separadas por una distancia “D” (Figura 7.9 a). Una IKB es un KB cuyas paredes no se disocian en movimientos de paredes de dislocación MDW (“mobile dislocation walls”) (Figura 7.9 b). Las KB permanecen abiertas cuando se aplica una carga por encima de un cierto umbral (Figura 7.9 c). Para valores de carga por debajo de cierto umbral, cuando se retira la carga, las IKB se contraen, es decir, son completamente reversibles.

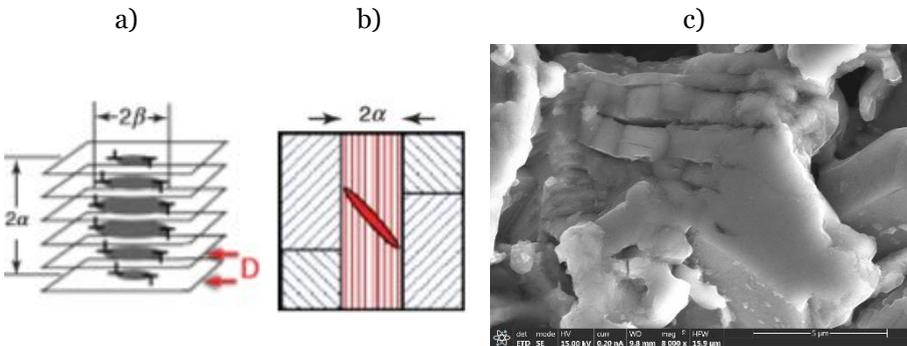


Figura 7.9 a) esquema de una IKB con longitud  $2\alpha$  y espesor  $2\beta$ ; D es la distancia entre los planos de deslizamiento horizontales [23]; b) formación de una IKB dentro de un grano. La IKB se extiende a los bordes de grano donde está confinada [23]; c) ejemplo de “kink bands” y delaminación vistas por SEM de una muestra elaborada con  $Ti_3SiC_2$  en este estudio.

### 7.2.2 Campo de desplazamientos

El uso de un extensómetro óptico permite el análisis de los campos de desplazamientos y deformación del material, y facilita el estudio de los

mecanismos de deformación del material. Hasta la fecha, se han estudiado la deformación de fases MAX midiendo la velocidad del travesaño [29,38], utilizando bandas extensométricas [33] o extensómetros [31]. Estos métodos de medida de los desplazamientos no proporcionan información acerca de su distribución a lo largo de la muestra. Sólo existe un estudio con extensómetro óptico en el que se analizan los campos de deformación de los materiales  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  completamente densos [27]; no existen estudios de los campos de deformación del  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  porosos sobre la superficie de la muestra. Ese tipo de estudio permite visualizar y cuantificar las posibles deformaciones localizadas y determinar si existen heterogeneidades en la deformación [39]. En este estudio se recoge y analiza dicha información para una comprensión más profunda de los mecanismos de deformación del  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  poroso.

Los campos de desplazamientos se han estudiado en la dirección de la carga (eje "y"). Para observar en detalle el comportamiento de los campos de desplazamientos, por cada material se ha seleccionado una muestra elaborada sin espaciador (es decir, donde sólo figura la microporosidad) y otra elaborada con la máxima cantidad y tamaño de espaciador (lo que introduce la macroporosidad), para estudiar su efecto en las condiciones más extremas ya que se estima que si existe algún efecto de estos parámetros, será más pronunciado bajo estas condiciones. Por lo tanto, en la Figura 7.10 se muestra el  $Ti_2AlC$  sin espaciador, con 11% vol. de porosidad y  $1,40 \pm 1,69 \mu m$  de tamaño de poro; en la Figura 7.11 el  $Ti_2AlC$  con espaciador, con 69% vol. de porosidad y  $715 \pm 270 \mu m$  de tamaño de poro; en la Figura 7.12 el  $Ti_3SiC_2$  sin espaciador, con 31% vol. de porosidad y  $1,38 \pm 2,06 \mu m$  de tamaño de poro y en la Figura 7.13 el  $Ti_3SiC_2$  con espaciador, con 68% vol. de porosidad y  $739 \pm 279 \mu m$  de tamaño de poro. En la parte superior de la Figura 7.10, Figura 7.11, Figura 7.12 y Figura 7.13 se muestra la curva de tensión-deformación con los seis puntos donde se han estudiado los campos de desplazamientos; los cinco primeros puntos corresponden al punto máximo de carga de cada ciclo de descarga aplicado y el último punto está cercano al punto de rotura. Debajo de cada gráfica se muestran las imágenes de los campos de deformación para cada uno de los puntos y a la derecha de cada imagen la escala de colores correspondiente.

En ambos materiales, los campos de desplazamientos muestran el aumento de la deformación a medida que aumenta la carga. Se aprecia, también, que las deformaciones son heterogéneas. En el punto uno, se observan varios puntos de concentración de desplazamientos que corresponden con concentraciones de tensiones. En los siguientes puntos analizados, es decir, a medida que aumenta la carga, desaparecen dichos puntos de concentración de deformaciones, se observan zonas amplias, bien diferenciadas en las que la

deformación aumenta a lo largo del eje y (dirección de la carga) con una inclinación de unos  $45^{\circ}$ . Las tensiones se concentran en la zona superior y en la zona inferior no hay concentración de tensiones. No se aprecian grandes diferencias en la concentración de tensiones según la cantidad o tamaño de la porosidad.

Para facilitar el alineamiento de las probetas, se colocó una rótula en la parte inferior de las mismas. La rótula se lubricó con una solución de silicona específica para esta aplicación con el fin de facilitar el movimiento y conseguir el alineamiento de la probeta. Los resultados de los campos de desplazamientos revelan que la tensión se ha concentrado en la zona de contacto con el punzón superior mientras que la cara inferior de la probeta está perfectamente apoyada en el plano. A la vista de estos resultados se deduce que la rótula inferior ha resultado efectiva y bien diseñada. Los ensayos se realizaron según indicaban las normas y se aprecia que las tensiones se concentraban en la parte superior de las muestras, donde se ha producido la rotura.

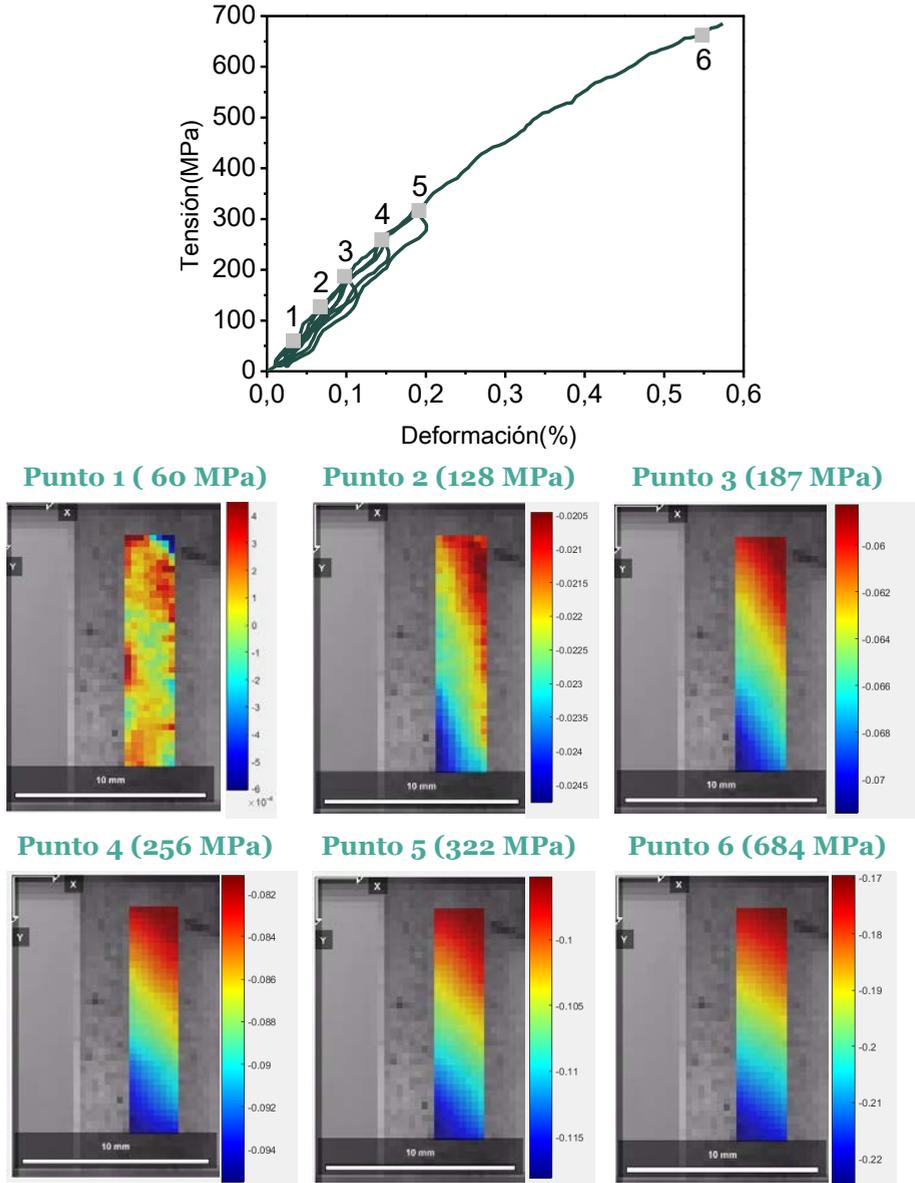


Figura 7.10 Arriba gráfica tensión deformación material  $Ti_2AlC$  de una muestra representativa con 11% vol. de porosidad y  $1,40 \pm 1,69 \mu m$  de tamaño de poro, donde se indican 6 puntos sobre los que se ha estudiado los campos de deformación en la dirección de la carga. Debajo, imágenes de los campos de deformación del análisis DIC para cada punto de carga con su respectiva leyenda a la derecha.

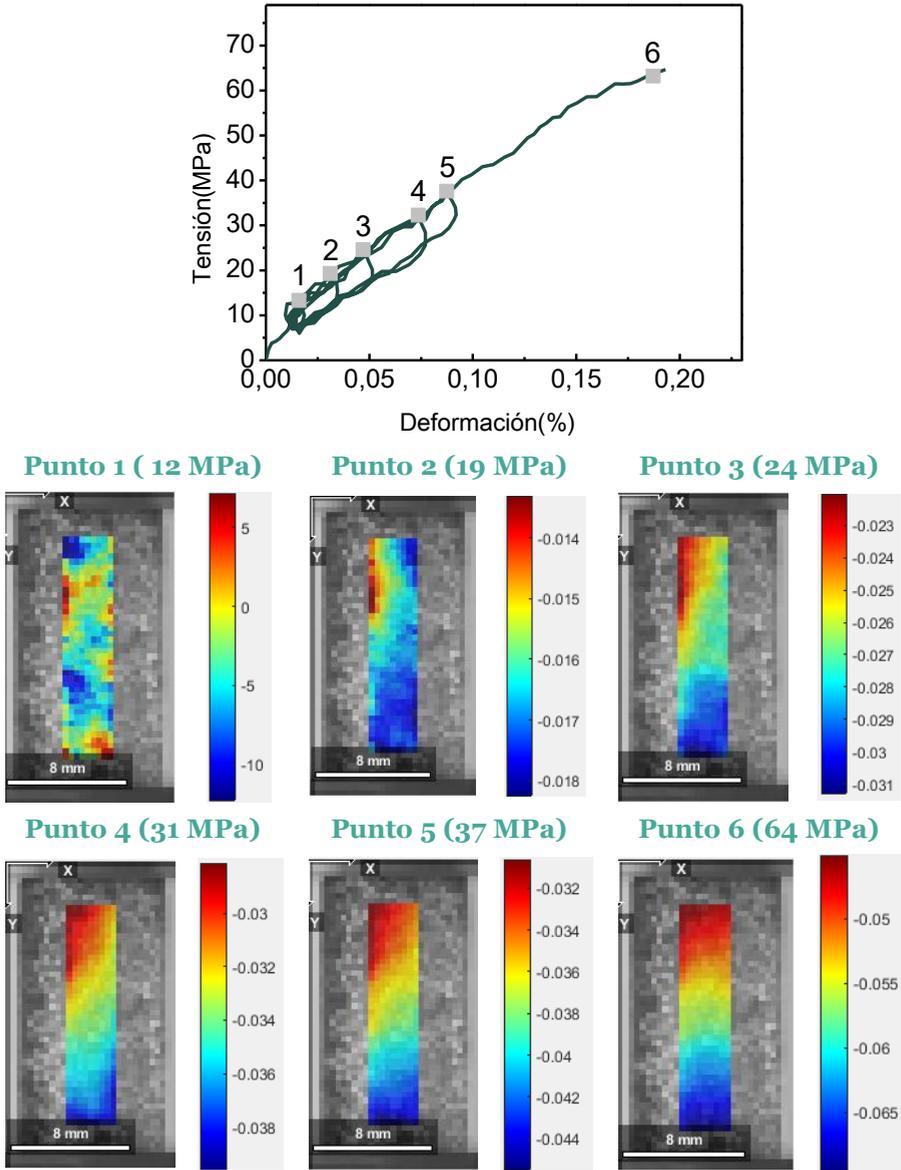


Figura 7.11 Arriba gráfica tensión deformación material  $Ti_2AlC$  de una muestra representativa con 69% vol. de porosidad y  $715 \pm 270 \mu m$  de tamaño de poro, donde se indican 6 puntos sobre los que se ha estudiado los campos de deformación en la dirección de la carga. Debajo, imágenes de los campos de deformación del análisis DIC para cada punto de carga con su respectiva leyenda a la derecha.

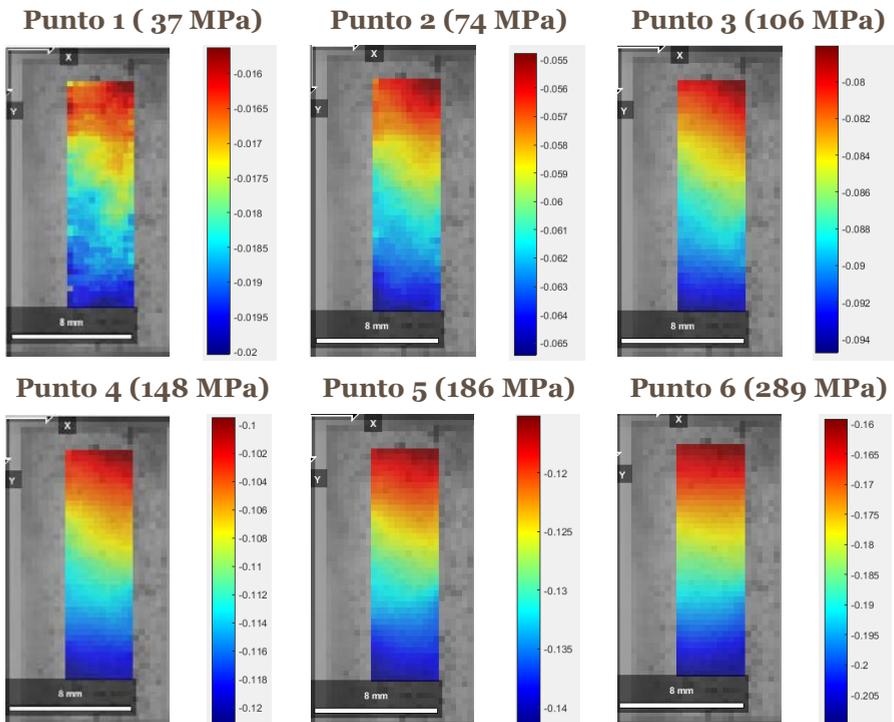
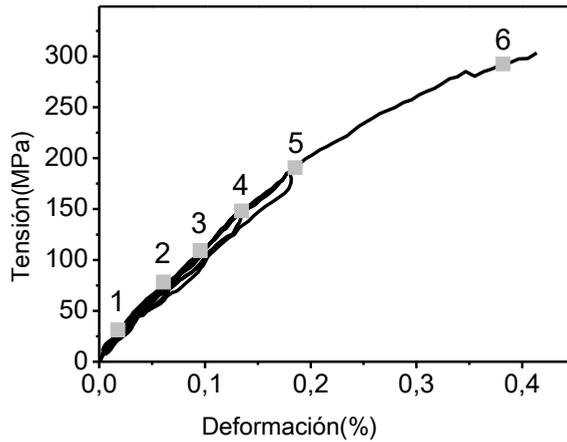


Figura 7.12 Arriba gráfica tensión deformación material  $Ti_3SiC_2$  de una muestra representativa con 31% vol. de porosidad y  $1,38 \pm 2,06 \mu m$  de tamaño de poro, donde se indican 6 puntos sobre los que se ha estudiado los campos de deformación en la dirección de la carga. Debajo, imágenes de los campos de deformación del análisis DIC para cada punto de carga con su respectiva leyenda a la derecha.

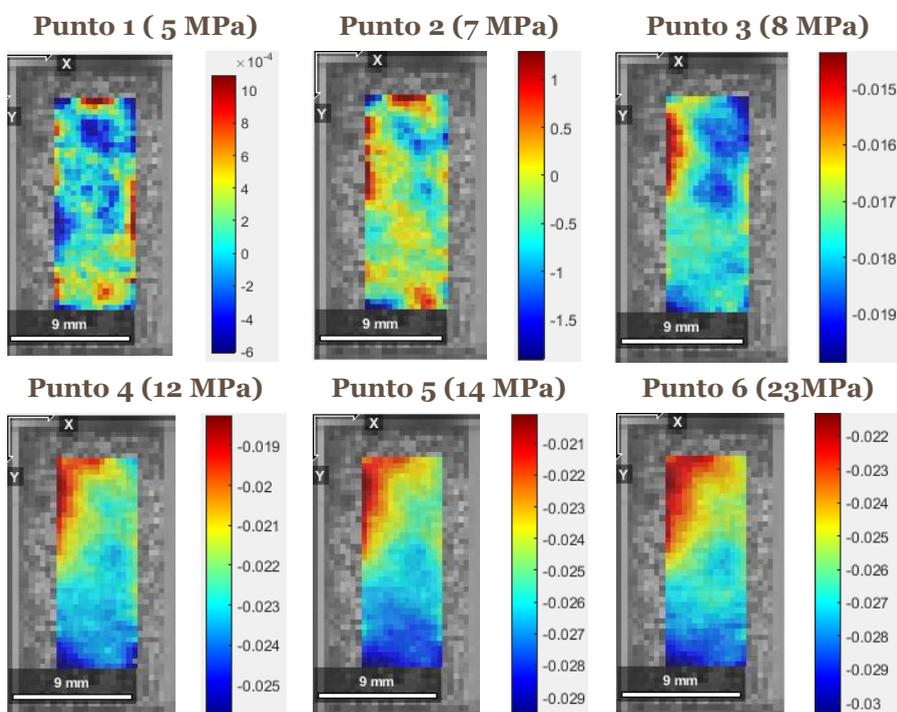
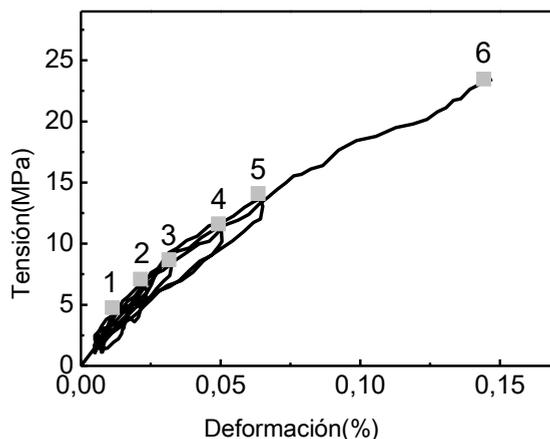


Figura 7.13 Arriba gráfica tensión deformación material  $Ti_3SiC_2$  de una muestra representativa con 68% vol. de porosidad y  $739\pm 279 \mu m$  de tamaño de poro, donde se indican 6 puntos sobre los que se ha estudiado los campos de deformación en la dirección de la carga. Debajo, imágenes de los campos de deformación del análisis DIC para cada punto de carga con su respectiva leyenda a la derecha.

Bhattacharya estudió los campos de deformaciones del  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  completamente densos, y detectó que ambos materiales mostraban campos de deformación homogéneos en régimen elástico que pasaban a ser heterogéneos al cambiar a régimen plástico [27]. En dicho estudio, las heterogeneidades se

atribuyen a la coexistencia de grupos de granos blandos y duros. Los granos relativamente blandos deforman por pandeo nanolaminar, “kinking” y delaminación (debido a que los mecanismos de deslizamiento son muy limitados); y los granos relativamente duros deforman de modo elástico y después cuasi-frágil [27].

En las estructuras porosas, el mecanismo básico de deformación, a escala de tamaño de poro, es la flexión y el pandeo de las paredes de celda, así como la torsión y el estiramiento de la cara de la celda debido a paredes de celda cerradas [16]. Dentro de los materiales porosos, se ha estudiado ampliamente el comportamiento mecánico de materiales porosos de aluminio de celda abierta para los que se ha comprobado que, bajo compresión, las paredes de la porosidad se doblan y pandean [40–42]. Como en las estructuras porosas de celda abierta la mayoría de las paredes están inclinadas con respecto a la dirección de carga, el colapso de las celdas está dominado por la torsión de las paredes inclinadas, provocando el giro (hinge) y la formación de la forma de “S” [42].

La flexión y el pandeo de las paredes de la celda se ven afectados por los defectos iniciales que presentan, la orientación de la pared con respecto a la dirección de la carga y el área de la sección transversal de las paredes de celda [42–44]. Además, el colapso de los poros vecinos también afecta al mecanismo de deformación de las paredes porque el escenario de carga cambia constantemente. Se ha postulado que la deformación localizada de los materiales porosos con porosidad cerrada se debe a las heterogeneidades locales en la microestructura [45].

En los materiales porosos con porosidad principalmente abierta se ha reportado que el comportamiento de deformación es heterogéneo en la vecindad de los poros cerrados [43]. Si no hay poros cerrados, la carga se distribuye en muchas paredes de celda que se deforman conjuntamente. Los poros cerrados actúan como estabilizadores, debido a que de manera local la mayor densidad conduce a una distribución de tensiones menos uniforme y las paredes de celda sin poros cerrados se deforma primero [43].

Los tamaños de poro más pequeños mejoran la estabilidad de deformación y la resistencia según se ha comprobado en porosos de magnesio de celda cerrada [44]. Los poros más grandes se interpretan como una razón de heterogeneidad en dichos materiales porosos con porosidad cerrada [44]. En otro estudio acerca de materiales porosos de acero con porosidad principalmente abierta, la falta de homogeneidad también tiene un efecto en la deformación y las propiedades mecánicas [43]. En este caso, el efecto no se debió al tamaño de la celda sino a los poros cerrados [43].

En los porosos de  $Ti_2AlC$  y de  $Ti_3SiC_2$ , se ha asociado la respuesta mecánica al modelo KNE [1,4], en las que la kinking bands son una forma de pandeo en el material [1]. El aumento de la porosidad disminuye la tensión umbral a partir de la cual se forman las IKB [1,4], lo cual es acorde con el hecho de que la porosidad promueve las kink bands [28]. Hasta la fecha, no se han encontrado publicaciones en las que se relacione el efecto del tamaño de poro con el modelo KNE ni con las IKB.

### **7.2.3. Resistencia a compresión**

La resistencia a rotura por compresión dependiendo del tamaño de poro, se recoge en la Figura 7.14. La deformación última se muestra en la Tabla 7.5.

En las muestras procesadas con  $Ti_2AlC$ , Figura 7.14 a, la resistencia a compresión disminuye con la porosidad desde 615 MPa hasta 64 MPa según aumenta la porosidad desde 11% vol. hasta 66% vol. En las muestras procesadas con  $Ti_3SiC_2$ , Figura 7.14 b, la resistencia a compresión disminuye con la porosidad desde 296 MPa hasta 27 MPa según aumenta la porosidad desde 31% vol. hasta 67% vol. En ambos materiales se observa que el tamaño de poro aumenta ligeramente la resistencia a compresión de manera similar. Estos resultados son similares a los de Hu que apunta que el  $Ti_2AlC$  poroso tiene un ligero aumento de la resistencia a compresión con el aumento del tamaño de espaciador y que el parámetro que mejor ajusta la resistencia a compresión es la porosidad [3].

Otros materiales porosos como la alúmina, el  $Si_3N_4$  o la itria estabilizada, disminuyen su resistencia a compresión drásticamente con el aumento de la porosidad [46–48]. A diferencia de los cerámicos, las fases MAX forman “kink bands” y delaminación por lo que se disipa una gran cantidad de energía mecánica durante la propagación de la grieta. La desviación estándar de la tensión de rotura de este estudio es relativamente baja independientemente del grado de porosidad y del tamaño de poro, al igual que se ha demostrado previamente en las fases MAX, lo que habla de la reproducibilidad de estos resultados [3,49].

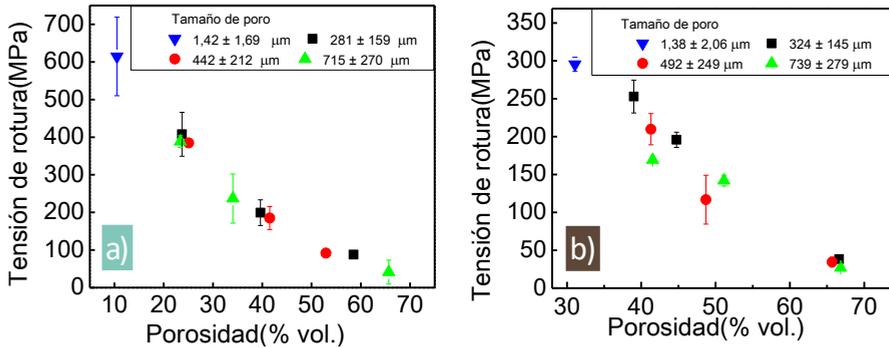


Figura 7.14 Tensión de rotura a compresión frente a la porosidad para distintos tamaños de espaciador de muestras elaboradas con: a) Ti<sub>2</sub>AlC y b) Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>.

Los resultados de este estudio se han comparado con los de estudios previos, Figura 7.15, para los mismos materiales porosos y también para el material completamente denso. Con este estudio se han conseguido resultados para porosidades más altas que las publicadas hasta la fecha: en el caso del Ti<sub>2</sub>AlC (Figura 7.15 a) se ha conseguido hasta 65,7% vol., superando el 40,8% vol. conseguido hasta ahora, y en el caso Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, (Figura 7.15 b) se ha alcanzado el 67% vol., superando el 55% vol. conseguido hasta ahora.

Los datos experimentales obtenidos en este estudio se han ajustado con tres modelos matemáticos: modelo exponencial de Ryshkewitch [50] (Ecuación 7.5), modelo logarítmico de Schiller [51] (Ecuación 7.6) y modelo lineal de Hasselman [52] (Ecuación 7.7). Estos modelos se emplean de manera extendida para describir el efecto de la porosidad en la resistencia de materiales cerámicos, metales y rocas [53]. Para el ajuste se ha tomado el valor de la resistencia a compresión del material totalmente denso calculado por Amini para el Ti<sub>2</sub>AlC [54] y por Fraczkiewicz para el Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> [4]. La relación entre la resistencia a compresión y la porosidad en cada modelo viene dada por las siguientes ecuaciones:

Modelo exponencial de Ryshkewitch [50]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-cp) \quad \text{Ecuación 7.5}$$

Modelo logarítmico de Schiller [51]:

$$\sigma = k \ln\left(\frac{p_0}{p}\right) \quad \text{Ecuación 7.6}$$

Modelo lineal de Hasselman [52]:

$$\sigma = \sigma_0(1 - bp) \quad \text{Ecuación 7.7}$$

donde

$\sigma_0$  es la resistencia del material completamente denso

$p$  es la porosidad

$p_0$  es la porosidad del material cuando la resistencia es cero

“ $k$ ” y “ $b$ ” son constantes empíricas

En el modelo exponencial de Ryshkewitch [50] (Ecuación 7.5) “ $c$ ” es una constante empírica que varía de 3 a 7 con el grado de porosidad [55]. Este modelo tiene una aplicabilidad limitada para porosidades elevadas puesto que para el 100% vol. de porosidad la resistencia a compresión no es cero [55]. En el modelo logarítmico de Schiller [51] (Ecuación 7.6), para el valor de porosidad cero, la resistencia a compresión muestra una asíntota vertical que predice una resistencia infinita en el material. Tanto el modelo exponencial como el logarítmico, muestran una disminución de la tensión con un aumento en la porosidad según los resultados experimentales. Por otro lado, la relación lineal del modelo de Hasselman, sobreestima la caída de la tensión de rotura para porosidades elevadas prediciendo una tensión a compresión negativa.

Para el modelo de Hasselman la superficie de carga y la concentración de tensión alrededor de los poros están estrechamente relacionados entre sí, puesto que la superficie que soporta la carga se reduce con el aumento de la porosidad causando concentración de tensión alrededor los poros [56,57].

El modelo de Ryshkewitch supone que una presión hidrostática aplicada a un conjunto de esferas compuestas representa adecuadamente la respuesta de tensión y deformación y que la presión es uniforme en todas las esferas huecas que componen este modelo.

Aunque la porosidad inicial del material entra en el modelo de Schiller, el incremento de la tensión predicha con la disminución de la porosidad es demasiado alto. En general, la sobreestimación de la resistencia a la porosidad cero es una consecuencia del ajuste de los datos de resistencia usando los modelos de Ryshkewitch y Schiller. Además, es necesario tener en cuenta que los modelos están basados en estructuras específicas.

Los resultados de los ajustes se muestran en la Tabla 7.3 y la Tabla 7.4, para el  $Ti_2AlC$  y el  $Ti_3SiC_2$  respectivamente. El  $Ti_2AlC$  se ajusta con más precisión a la ecuación lineal y la exponencial,  $R^2=0,99$ , y con una precisión ligeramente menor a la ecuación logarítmica,  $R^2=0,98$ . El  $Ti_3SiC_2$  se ajusta bien a la ecuación exponencial,  $R^2=0,99$ , y el ajuste es menos preciso para la ecuación logarítmica,  $R^2=0,94$ , y lineal,  $R^2=0,80$ .

La resistencia a compresión en este estudio, disminuye frente a la porosidad y lo hace con la misma tendencia que se observa en estudios previos. Dichos estudios se han realizado sobre muestras con morfologías diferentes a las este estudio y con tamaños medios de poro entre 59  $\mu\text{m}$  y 346  $\mu\text{m}$  para el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  [3,49,54] y entre 5 y 40  $\mu\text{m}$  para el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  [4]. El hecho de que se mantenga el mismo comportamiento independientemente de la morfología y el tamaño de poro, ratifica lo comentado anteriormente: la porosidad es el parámetro que mejor modula la respuesta mecánica.

La resistencia a compresión en este estudio es superior a la reportada por Amini y Hu para el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  [3,40] y por Fraczkiewicz para el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  [4]. La resistencia a compresión del  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  denso reportada por Amini [54] es similar a la del  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  con 11% vol. de porosidad de este estudio teniendo en cuenta la desviación standard del mismo. Las diferencias entre este estudio y estudios previos puede radicar en la presencia de fase de  $\text{TiC}$ , que como se ha demostrado en otras publicaciones aumenta la resistencia a rotura [58,59]. Por otro lado, los valores más elevados de resistencia a compresión de este estudio junto con el bajo margen de error de los resultados pueden estar relacionados con el bajo número de defectos del material y con la buena calidad de los materiales porosos producidos en esta tesis.

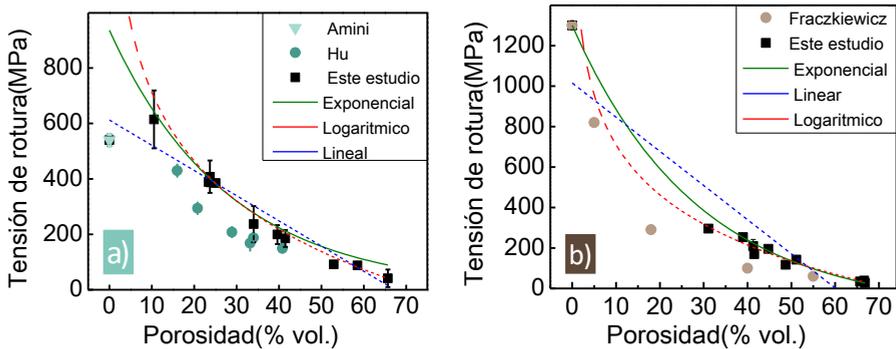


Figura 7.15 Comparación de la resistencia a compresión frente a la porosidad obtenida en este estudio con los de estudios previos de porosos elaborados con: a)  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y comparados con los de Amini [54] y Hu [3] y b)  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  y comparados con los de Fraczkiewicz [4].

## Capítulo 7 - Propiedades estructurales

Tabla 7.3 Resultados de los ajustes de los datos experimentales obtenidos en este estudio para el material  $Ti_2AlC$ , mostrados en la Figura 7.15-a. Modelos ajustados: exponencial [50], logarítmico [51] y lineal [52].

Modelo	$Ti_2AlC$					
	c	k	$p_0$	b	$\sigma_0$	$R^2$
Exponencial (Ryshkewitch)	3,5±0,4	-	-	-	936±96	0,95
Logarítmico (Schiller)	-	357±158	72±45	-	-	0,99
Lineal (Hasselmann)	-	-	-	9,1±0,2	612±7	0,99

Tabla 7.4 Resultados de los ajustes de los datos experimentales obtenidos en este estudio para el material  $Ti_3SiC_2$ , mostrados en la Figura 7.15-b. Modelos ajustados: exponencial [50], logarítmico [51] y lineal [52].

Modelo	$Ti_3SiC_2$					
	c	k	$p_0$	b	$\sigma_0$	$R^2$
Exponencial (Ryshkewitch)	4,6±0,1	-	-	-	1301±26	0,99
Logarítmico (Schiller)	-	357±226	73±43	-	-	0,94
Lineal (Hasselmann)	-	-	-	0,02±2,62	1015±128	0,80

Los resultados de estudios previos de resistencia a compresión con los que se han comparado los resultados de este estudio mantienen la misma tendencia de deformación frente a tensión. La tensión de rotura última es superior en los ensayos a compresión que en los ensayos a flexión o a tracción. En compresión, en las fases MAX, por su estructura laminada, se restringe la deformación y tanto el límite elástico como la deformación a rotura aumentan. La tensión última en el  $Ti_2AlC$  denso varía de 275 MPa [60] en flexión con tres puntos a 540 MPa en compresión [38], y en el  $Ti_3SiC_2$  denso pasa de 600 MPa en flexión a cuatro puntos [61] a 1050 MPa en compresión [61]. Al confinar la presión se reduce la tendencia a formarse bandas de cizallamiento y se consigue una distribución uniforme de la deformación y del daño. La presión de compresión cierra las grietas que tienden a formarse al cargarlas y la deformación puede aumentar hasta un 6% [23].

La deformación bajo compresión del  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  completamente denso puede alcanzar aproximadamente el 1% [27]. En las muestras porosas de este estudio, la deformación última para el  $Ti_2AlC$  con la menor porosidad, 11% vol., se ha medido en 0,600% y disminuye hasta 0,193% al aumentar la porosidad a

66% vol. En el  $Ti_3SiC_2$ , en el caso de la menor porosidad ensayada, 31% vol., la deformación última se ha medido en 0,414% y disminuye a 0,243% al aumentar la porosidad hasta 66% vol. A medida que aumenta la carga de compresión, las paredes de los poros se rompen y la pared del material se comprime. Dado un mismo tamaño de poro, a medida que aumenta la cantidad de porosidad disminuye la cantidad de material que soporta la carga, y esto es consecuente con los resultados obtenidos. Al igual que ocurre en la tensión última, el tamaño de poro, no muestra una tendencia clara en la deformación última. Estos resultados son distintos a lo esperado, puesto el espesor de pared aumenta con el aumento del tamaño de poro y por lo tanto aumenta la sección de material que soporta la carga. La variación del espesor de pared, según se cuantificó en el capítulo 5, aumenta con el tamaño de poro desde 70  $\mu m$  hasta 134  $\mu m$  para el  $Ti_2AlC$  y desde 76  $\mu m$  hasta 185  $\mu m$  para el  $Ti_3SiC_2$ .

Tabla 7.5 Resumen de la deformación última para muestras de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  con distintas porosidades y tamaño de poro.

Material	Porosidad (%vol.)	Tamaño de poro ( $\mu m$ )	$\epsilon_u$ (%)
$Ti_2AlC$	11 ± 1	1,40	0,600
	24 ± 2	281	0,256
	25 ± 1	442	0,388
	23 ± 2	715	0,286
	42 ± 1	442	0,190
	59 ± 2	281	0,340
	66 ± 4	715	0,193
$Ti_3SiC_2$	31 ± 2	1,38	0,414
	39 ± 1	324	0,311
	41 ± 2	492	0,299
	42 ± 1	739	0,192
	45 ± 10	324	0,382
	49 ± 4	492	0,256
	51 ± 2	739	0,250
	67 ± 2	324	0,243
	66 ± 1	492	0,226
	67 ± 2	739	0,290

Las imágenes de rotura de las muestras sin espaciador se exponen en la Figura 7.16 para  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  respectivamente. En la Figura 7.17 y Figura 7.18 se exponen las elaboradas con espaciador para  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  respectivamente.

## Capítulo 7 - Propiedades estructurales

La rotura de las probetas sin espaciador muestra que ha habido desfragmentación. Las muestras con espaciador no muestran este efecto y se comprueba que la rotura es más abrupta cuanto menor es la cantidad de espaciador añadido y mayor es el tamaño del espaciador. Como se ha explicado anteriormente, hubo concentración de tensiones en la parte superior; la rotura empezó en la parte superior y se mantuvo el ensayo hasta el colapso de las muestras, momento que se recoge en las imágenes. Esta rotura en la parte superior de la probeta se observa en todas las imágenes. Por los motivos mencionados, en estos ensayos no se ha podido detectar la rotura a compresión propia de las fases MAX que es grácil, sin desfragmentación a diferencia de los cerámicos muy porosos. Pero si se puede apreciar la tendencia de las fases MAX a romper formando un ángulo de aproximadamente  $45^\circ$  con el eje de compresión.



Figura 7.16 Muestras después de romper por carga a compresión de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  elaboradas sin espaciador.

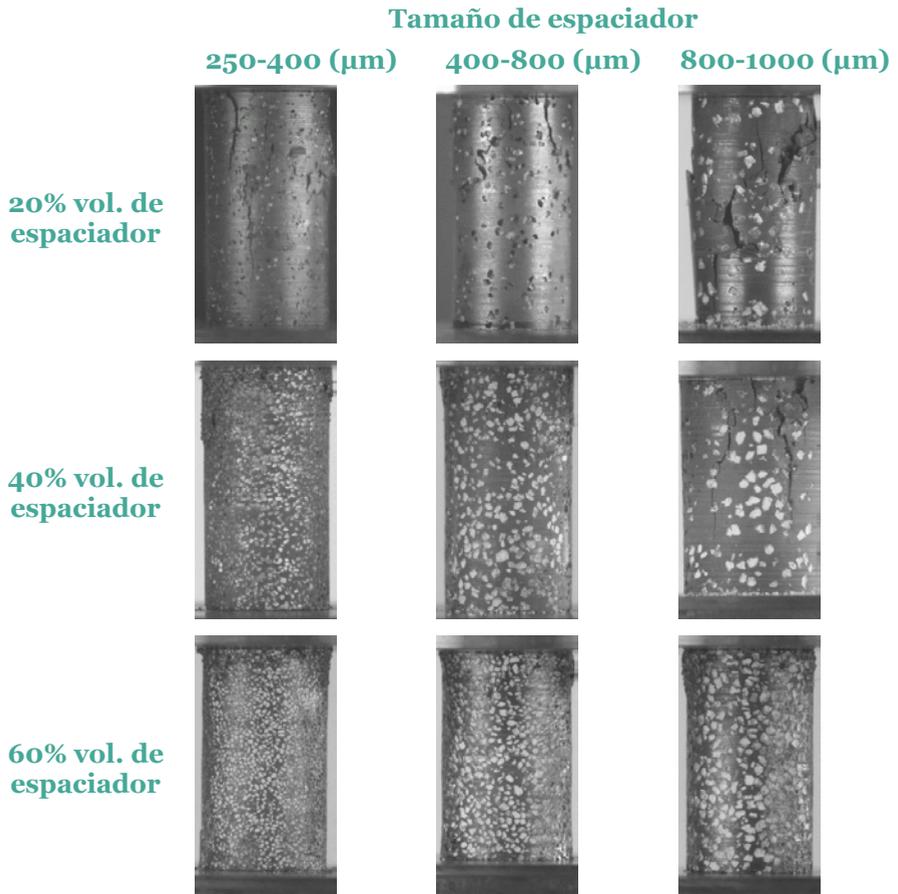


Figura 7.17 Muestras de  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  elaboradas con distintas condiciones de espaciador, después de romper por carga a compresión.

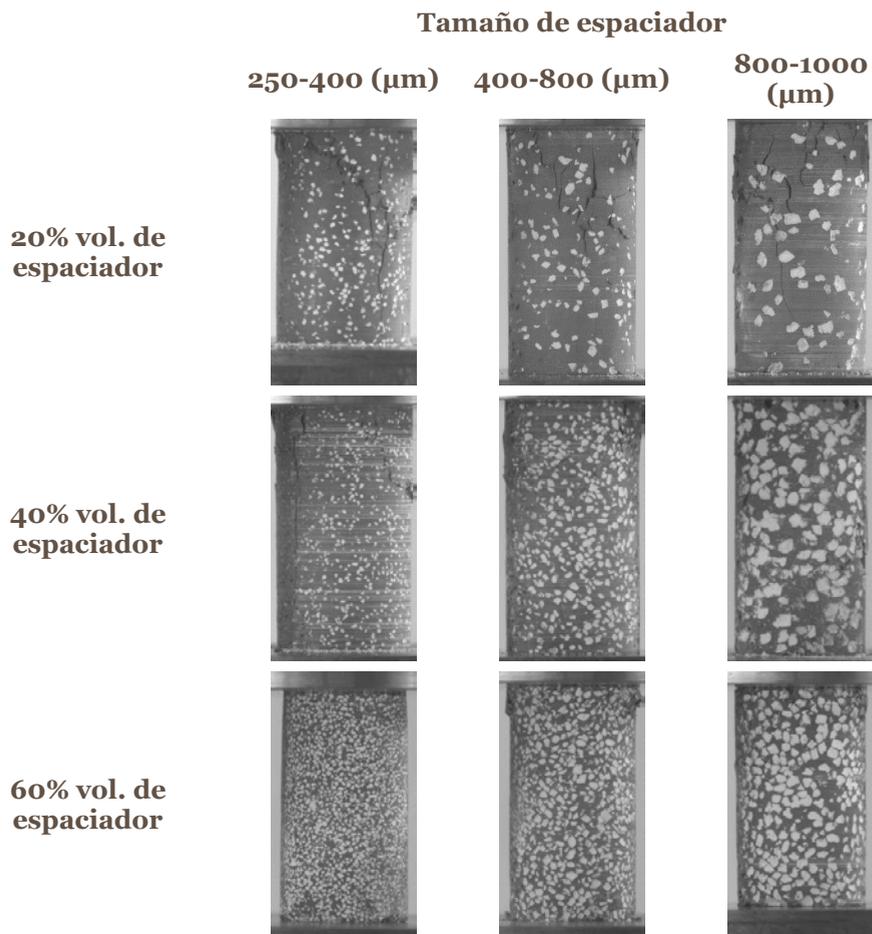


Figura 7.18 Muestras de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  elaboradas con distintas condiciones de espaciador, después de romper por carga a compresión.

### 7.3 CONCLUSIONES PARCIALES

Las propiedades elásticas, E, G y  $\nu$ , se han determinado para valores de porosidad de hasta 71% vol. para el  $Ti_2AlC$  y 69% vol. para el  $Ti_3SiC_2$  y para diferentes rangos de tamaños de poro en ambos materiales,  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ .

Las propiedades elásticas se han ajustado frente a la porosidad en ambos materiales con cuatro modelos matemáticos: exponencial, Hasselman, CSM y percolación. El modelo que mejor se ajusta para el  $Ti_2AlC$  es el modelo CSM que considera un ensamblado de esferas huecas de diferentes diámetros con la misma fracción de porosidad en cada esfera, usando el principio de mecánica estadística continua. Para los porosos de  $Ti_3SiC_2$  se obtiene un buen ajuste con el modelo exponencial, el modelo de Hasselman y el modelo CSM.

El ratio de Poisson decrece con el incremento de la porosidad en ambos materiales. En los porosos de  $Ti_2AlC$ , las variaciones de las propiedades elásticas, E, G y B, con la porosidad dependen principalmente de si la porosidad es abierta o cerrada. En ambos materiales, el tipo de porosidad en términos de porosidad abierta o cerrada tiene una mayor influencia en las propiedades elásticas que el tamaño de poro

Las propiedades mecánicas se han determinado bajo compresión para porosidades hasta 71% vol. en el  $Ti_2AlC$  y 69% vol. en el  $Ti_3SiC_2$  con tamaño medio de poro desde  $1,38 \pm 2,06 \mu m$  hasta  $739 \pm 279 \mu m$ .

En ambos materiales se observa un comportamiento elástico no lineal, (KNE) característico de las fases MAX. El incremento de la porosidad disminuye la rigidez, mientras que el tamaño de poro no muestra un cambio significativo. Las descargas muestran que el material presenta ciclos de histéresis reversibles que se atribuyen al movimiento reversible de dislocaciones.

Los campos de desplazamientos muestran que la deformación aumenta a medida que aumenta la carga. Los campos de desplazamientos son heterogéneos: se concentran en la zona de contacto con el punzón superior donde no hay rótula.

La resistencia a compresión, con solo dos sistemas de deslizamiento, se sitúa entre la de metales y cerámicos. La resistencia a compresión disminuye con la porosidad y el tamaño de poro no muestra una tendencia clara. Los resultados de este estudio tienen una desviación estándar relativamente baja que puede estar relacionada con el bajo número de defectos del material y con la buena calidad de las espumas producidas.

7.4 REFERENCIAS

- [1] A.G. Zhou, M.W. Barsoum, S. Basu, S.R. Kalidindi, T. El-Raghy, Incipient and regular kink bands in fully dense and 10 vol.% porous Ti<sub>2</sub>AlC, *Acta Mater.* 54 (2006) 1631–1639. doi:10.1016/j.actamat.2005.11.035.
- [2] M. Radovic, M.W. Barsoum, A. Ganguly, T. Zhen, P. Finkel, S.R. Kalidindi, E. Lara-Curzio, On the elastic properties and mechanical damping of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>Si<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>C<sub>2</sub> and Ti<sub>2</sub>AlC in the 300–1573K temperature range, *Acta Mater.* 54 (2006) 2757–2767.
- [3] L. Hu, R. Benitez, S. Basu, I. Karaman, M. Radovic, Processing and characterization of porous Ti<sub>2</sub>AlC with controlled porosity and pore size, *Acta Mater.* 60 (2012) 6266–6277. doi:10.1016/j.actamat.2012.07.052.
- [4] M. Fraczkiewicz, A.G. Zhou, M.W. Barsoum, Mechanical damping in porous Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, *Acta Mater.* 54 (2006) 5261–5270. doi:10.1016/j.actamat.2006.06.052.
- [5] R.M. Spriggs, Expression for effect of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractory materials, particularly aluminum oxide, *J. Am. Ceram. Soc.* 44 (1961) 628–629.
- [6] F.P. Knudsen, Effect of porosity on Young's Modulus of Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 94–95.
- [7] D.P.H. Hasselman, On the porosity dependence of the elastic moduli of polycrystalline refractory materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 452–453.
- [8] Z. Hashin, Elasticity of Ceramic Systems. Ceramic Microstructures '76: With Emphasis on Energy Related Applications, Westview Press, Boulder, CO, 1977. <https://www.osti.gov/scitech/biblio/6120076> (accessed September 20, 2017).
- [9] N. Ramakrishnan, V.S. Arunachalam, Effective elastic moduli of porous solids, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 3930–3937.
- [10] N. Ramakrishnan, V.S. Arunachalam, Effective elastic moduli of porous ceramic materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2745–2752.
- [11] K.K. Phani, S.K. Niyogi, Young's modulus of porous brittle solids, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 257–263.
- [12] J. Kováčik, Correlation between Young's modulus and porosity in porous materials, *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) 1007–1010.
- [13] J. Kováčik, Correlation between shear modulus and porosity in porous materials, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 1953–1955.

- [14] F. Cheng, S.-M. Kim, J.N. Reddy, Computational modeling of the plastic-damage behavior of porous MAX phase with aligned ellipsoid-like pores under uniaxial compression, *Int. J. Solids Struct.* 63 (2015) 121–138. doi:10.1016/j.ijsolstr.2015.02.046.
- [15] J.C. Wang, Young's modulus of porous materials, *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 801–808.
- [16] L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular solids: structure and properties*, Cambridge university press, 1999.
- [17] M.W. Barsoum, M. Radovic, Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases, in: D.R. Clarke, P. Fratzl (Eds.), *Annu. Rev. Mater. Res.* Vol 41, Annual Reviews, Palo Alto, 2011: pp. 195–227.
- [18] S. Amini, C. Ni, M.W. Barsoum, Processing, microstructural characterization and mechanical properties of a Ti<sub>2</sub>AlC/nanocrystalline Mg-matrix composite, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 414–420. doi:10.1016/j.compscitech.2008.11.007.
- [19] H. Högborg, J. Emmerlich, P. Eklund, O. Wilhelmsson, J.P. Palmquist, U. Jansson, L. Hultman, Growth and property characterization of epitaxial MAX-phase thin films from the Tin+ 1 (Si, Ge, Sn) Cn systems, in: *Adv. Sci. Technol., Trans Tech Publ*, 2006: pp. 2648–2655. <https://www.scientific.net/AST.45.2648> (accessed September 21, 2017).
- [20] S. Dubois, T. Cabioc'h, P. Chartier, V. Gauthier, M. Jaouen, A new ternary nanolaminate carbide: Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub>, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 2642–2644.
- [21] M.B. Kanoun, M. Jaouen, Structure of the ternary carbide Ti<sub>3</sub>SnC<sub>2</sub> from ab initio calculations, *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2008) 085211.
- [22] M.W. Barsoum, The MN+1AXN phases: A new class of solids, *Prog. Solid State Chem.* 28 (2000) 201–281. doi:10.1016/S0079-6786(00)00006-6.
- [23] M.W. Barsoum, *MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides*, John Wiley & Sons, 2013.
- [24] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, The MAX phases: Unique new carbide and nitride materials-Ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable, yet also heat-tolerant, strong and lightweight, *Am Sci.* 89 (2001) 334–343.
- [25] T. Zhen, M.W. Barsoum, S.R. Kalidindi, M. Radovic, Z.M. Sun, T. El-Raghy, Compressive creep of fine and coarse-grained T<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> in air in the 1100–1300° C temperature range, *Acta Mater.* 53 (2005) 4963–4973.

- [26] T. Zhen, M.W. Barsoum, S.R. Kalidindi, Effects of temperature, strain rate and grain size on the compressive properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, *Acta Mater.* 53 (2005) 4163–4171.
- [27] R. Bhattacharya, N.C. Goulbourne, Heterogeneous strain evolution in representative polycrystalline MAX phases, *Int. J. Solids Struct.* 81 (2016) 13–22.
- [28] Z.M. Sun, A. Murugaiah, T. Zhen, A. Zhou, M.W. Barsoum, Microstructure and mechanical properties of porous Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, *Acta Mater.* 53 (2005) 4359–4366. doi:10.1016/j.actamat.2005.05.034.
- [29] Y.C. Zhou, X.H. Wang, Deformation of polycrystalline Ti<sub>2</sub>AlC under compression, *Mater. Res. Innov.* 5 (2001) 87–93.
- [30] R. Benitez, W.H. Kan, H. Gao, M. O’Neal, G. Proust, M. Radovic, Room temperature stress-strain hysteresis in Ti<sub>2</sub>AlC revisited, *Acta Mater.* 105 (2016) 294–305. doi:10.1016/j.actamat.2015.12.004.
- [31] B. Poon, L. Ponson, J. Zhao, G. Ravichandran, Damage accumulation and hysteretic behavior of MAX phase materials, *J. Mech. Phys. Solids.* 59 (2011) 2238–2257.
- [32] A.G. Zhou, S. Basu, G. Friedman, P. Finkel, O. Yeheskel, M.W. Barsoum, others, Hysteresis in kinking nonlinear elastic solids and the Preisach-Mayergoyz model, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 094105.
- [33] M.W. Barsoum, T. Zhen, S.R. Kalidindi, M. Radovic, A. Murugaiah, Fully reversible, dislocation-based compressive deformation of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> to 1GPa, *Nat. Mater.* 2 (2003) 107–111. doi:10.1038/nmat814.
- [34] M.W. Barsoum, T. Zhen, A. Zhou, S. Basu, S.R. Kalidindi, Microscale modeling of kinking nonlinear elastic solids, *Phys. Rev. B.* 71 (2005) 134101.
- [35] M.W. Barsoum, A. Murugaiah, S.R. Kalidindi, T. Zhen, Y. Gogotsi, Kink bands, nonlinear elasticity and nanoindentations in graphite, *Carbon.* 42 (2004) 1435–1445.
- [36] M.W. Barsoum, A. Murugaiah, S.R. Kalidindi, T. Zhen, Kinking nonlinear elastic solids, nanoindentations, and geology, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 255508.
- [37] M.W. Barsoum, D. Brodtkin, T. El-Raghy, Layered machinable ceramics for high temperature applications, *Scr. Mater.* 36 (1997) 535–541.
- [38] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, M. Ali, Processing and characterization of Ti<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>2</sub>AlN, and Ti<sub>2</sub>AlCo<sub>0.5</sub>No<sub>0.5</sub>, *Metall. Mater. Trans. A.* 31 (2000) 1857–1865. doi:10.1007/s11661-006-0243-3.

- [39] F. Hild, S. Roux, Digital image correlation: from displacement measurement to identification of elastic properties—a review, *Strain*. 42 (2006) 69–80.
- [40] W.-Y. Jang, S. Kyriakides, On the crushing of aluminum open-cell foams: Part I. Experiments, *Int. J. Solids Struct.* 46 (2009) 617–634.
- [41] W.-Y. Jang, S. Kyriakides, A.M. Kraynik, On the compressive strength of open-cell metal foams with Kelvin and random cell structures, *Int. J. Solids Struct.* 47 (2010) 2872–2883.
- [42] J. Zhou, P. Shrotriya, W.O. Soboyejo, Mechanisms and mechanics of compressive deformation in open-cell Al foams, *Mech. Mater.* 36 (2004) 781–797.
- [43] A.C. Kaya, C. Fleck, Deformation behavior of open-cell stainless steel foams, *Mater. Sci. Eng. A*. 615 (2014) 447–456. doi:10.1016/j.msea.2014.07.098.
- [44] Z.G. Xu, J.W. Fu, T.J. Luo, Y.S. Yang, Effects of cell size on quasi-static compressive properties of Mg alloy foams, *Mater. Des.* 34 (2012) 40–44.
- [45] E. Andrews, W. Sanders, L.J. Gibson, Compressive and tensile behaviour of aluminum foams, *Mater. Sci. Eng. A*. 270 (1999) 113–124.
- [46] R.W. Rice, *Porosity of ceramics: Properties and applications*, CRC Press, 1998.
- [47] L. Hu, C.-A. Wang, Effect of sintering temperature on compressive strength of porous yttria-stabilized zirconia ceramics, *Ceram. Int.* 36 (2010) 1697–1701. doi:10.1016/j.ceramint.2010.03.009.
- [48] S. Saito, *Fine ceramics*, Elsevier Sci. Publ. Co Inc 52 Vanderbilt Ave. N. Y. N. Y. 10017 USA 1988. (1988).
- [49] L. Hu, R. Benitez, S. Basu, I. Karaman, M. Radovic, Processing and characterization of porous Ti<sub>2</sub>AlC with controlled porosity and pore size, *Acta Mater.* 60 (2012) 6266–6277. doi:10.1016/j.actamat.2012.07.052.
- [50] E. Ryshkewitch, Compression strength of porous sintered alumina and zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 36 (1953) 65–68.
- [51] K.K. Schiller, Strength of porous materials, *Cem. Concr. Res.* 1 (1971) 419–422.
- [52] D.P.H. Hasselman, R.M. Fulrath, Effect of small fraction of spherical porosity on elastic moduli of glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964) 52–53.
- [53] L. Li, M. Aubertin, A general relationship between porosity and uniaxial strength of engineering materials, *Can. J. Civ. Eng.* 30 (2003) 644–658.

- [54] S. Amini, M.W. Barsoum, On the effect of texture on the mechanical and damping properties of nanocrystalline Mg-matrix composites reinforced with MAX phases, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 3707–3718. doi:10.1016/j.msea.2010.01.073.
- [55] A.S. Wagh, J.P. Singh, R.B. Poeppel, Dependence of ceramic fracture properties on porosity, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 3589–3593.
- [56] R.W. Rice, Comparison of stress concentration versus minimum solid area based mechanical property-porosity relations, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 2187–2190.
- [57] R.W. Rice, Comparison of physical property-porosity behaviour with minimum solid area models, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 1509–1528.
- [58] G.C. Wei, P.F. Becher, Improvements in mechanical properties in SiC by the addition of TiC particles, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) 571–574.
- [59] F. Wang, J. Mei, H. Jiang, X. Wu, Laser fabrication of Ti6Al4V/TiC composites using simultaneous powder and wire feed, *Mater. Sci. Eng. A.* 445 (2007) 461–466. doi:10.1016/j.msea.2006.09.093.
- [60] X. Wang, Y. Zhou, Solid-liquid reaction synthesis and simultaneous densification of polycrystalline Ti<sub>2</sub>AlC, *Z. Für Met.* 93 (2002) 66–71.
- [61] T. El-Raghy, M.W. Barsoum, A. Zavaliangos, S.R. Kalidindi, Processing and mechanical properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>: II, effect of grain size and deformation temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2855–2860.

# *Capítulo 8 –*

## *Conclusiones*



## 8.1 CONCLUSIONES

El trabajo realizado en la presente tesis doctoral sobre el procesamiento y caracterización de materiales porosos de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  ha permitido desarrollar con éxito materiales porosos a través de vías de elaboración sencillas y económicas con las que se han obtenido estructuras porosas bien consolidadas y robustas. Esta investigación, además, aumenta el conocimiento y aporta nuevos datos acerca del alcance de las propiedades de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$  con estructura porosa.

Las conclusiones finales obtenidas en este estudio se resumen en los siguientes apartados:

### **Procesamiento por vía seca:**

Por primera vez se ha utilizado sacarosa como espaciador para elaborar estructuras porosas de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3SiC_2$ . Mediante compactación isostática en frío, se han logrado compactos consolidados y robustos, libres de grietas, a diferencia de lo observado por compactación uniaxial.

La etapa de eliminación del espaciador se ha optimizado hasta valores del 100% y el 93% en el  $Ti_2AlC$  y el  $Ti_3SiC_2$  respectivamente, manteniendo la integridad estructural de las muestras.

Las muestras obtenidas han mostrado la tendencia a la descomposición típica de las fases MAX debida a la vaporización del elemento “A”, y se ha demostrado que está favorecida por la porosidad. No obstante, se ha comprobado que se mantiene como fase mayoritaria la fase cristalina MAX.

### **Procesamiento por vía húmeda:**

Se han ajustado y optimizado los parámetros determinantes para procesar por técnicas coloidales suspensiones acuosas del polvo comercial Maxthal 312® ( $Ti_3SiC_2$ ). Las condiciones de máxima dispersión se obtienen para pH de 9,6 y añadiendo 0,3% en peso de polielectrolito PEI.

La adición de espesante MC permite ajustar la fracción máxima de sólidos a 0,42 y modificar el comportamiento dilatante de las suspensiones a plástico que es el óptimo para infiltrar la suspensión en la plantilla de PU.

### **Estructura de los porosos de $Ti_2AlC$ y $Ti_3SiC_2$ procesados por vía seca:**

Se han logrado estructuras porosas con porosidad bimodal: macroporosidad y microporosidad. La macroporosidad se genera por la adición del espaciador y su tamaño medio varía entre 281  $\mu m$  y 739  $\mu m$ . La microporosidad es generada por los parámetros del procesamiento y su tamaño medio de poro es de 1,42

$\mu\text{m}$  y  $1,38 \mu\text{m}$  para  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  respectivamente. La porosidad está distribuida de manera homogénea y al azar.

La cantidad de porosidad total e interconectada se ha controlado mediante la adición de espaciador a la mezcla. La porosidad total se ajusta con precisión  $R^2 > 0,9$  a una ecuación lineal que relaciona la cantidad de espaciador añadido a la mezcla con la porosidad total en la estructura.

La morfología y el tamaño de la macroporosidad se ajustan con las características del espaciador.

El espesor de las paredes de celda se modula con el espaciador: aumenta con el tamaño de espaciador y disminuye con la cantidad de espaciador.

### **Conductividad térmica:**

La conductividad térmica se ha medido por primera vez para el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  poroso, y en el  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  poroso se ha ampliado el rango de porosidades y de tamaño de poro y de temperatura hasta  $300^\circ\text{C}$ .

El aumento de la porosidad y del tamaño de poro disminuyen la conductividad térmica en todo el rango de temperatura estudiado. La porosidad tiene más impacto en la conductividad que el tamaño de poro. Esto está relacionado con que ambos parámetros modulan el espesor de pared por el que se transmite la conductividad térmica.

La conductividad térmica de los porosos de  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  disminuye linealmente con la temperatura al igual que los respectivos materiales completamente densos.

### **Conductividad eléctrica**

Por primera vez se ha determinado la variación de la conductividad eléctrica a temperatura ambiente y con la temperatura (de  $25^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$ ) del  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .

La conductividad eléctrica disminuye con la porosidad y el tamaño de poro no muestra una tendencia clara. El efecto de cada uno de estos parámetros está relacionado con su incidencia en la tortuosidad de la estructura porosa.

La resistividad eléctrica de los porosos de  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  aumenta linealmente con la temperatura, al igual que los respectivos materiales completamente densos.

### **Permeabilidad gaseosa**

El aumento de porosidad interconectada y de tamaño de poro favorece el flujo de gas a través de la muestra. Para una porosidad similar, la permeabilidad del  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  es mayor que la del  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  debido a que tiene mayor tamaño de poro.

### **Oxidación**

Por primera vez se ha estudiado el comportamiento a oxidación del  $Ti_2AlC$  y del  $Ti_3SiC_2$  con estructura porosa. Las capas de óxido generadas en la superficie de los porosos son protectoras y resistentes a los ciclos de oxidación. La cinética de las estructuras con porosidad interconectada es igual a la de los respectivos materiales densos. En el caso del  $Ti_2AlC$  las estructuras con porosidad cerrada, después del primer ciclo la ganancia de masa es constante.

El incremento de la cantidad y del tamaño de poro aumenta la ganancia de masa ya que ambos incrementan la superficie expuesta que favorece la difusión del oxígeno hacia el interior de la muestra.

### **Propiedades mecánicas**

Se han determinado las propiedades elásticas (E, G y  $\nu$ ) y mecánicas de las estructuras porosas hasta valores de porosidad de 71% vol. para el  $Ti_2AlC$  y 69% vol. para el  $Ti_3SiC_2$  y con rangos de tamaño medio de poro desde 281  $\mu m$  hasta 739  $\mu m$ .

La variación de las propiedades elásticas frente a la porosidad se han ajustado con precisión a los modelos matemáticos: CSM para el  $Ti_2AlC$  ( $R^2=0,93$ ) y CSM, exponencial y Hasselman para el  $Ti_3SiC_2$  ( $R^2=0,99$ ).

Las variaciones de las propiedades elásticas, E, G y  $\nu$ , con la porosidad dependen principalmente de si la porosidad es abierta o cerrada y su influencia es mayor que la del tamaño de poro.

El incremento de la porosidad disminuye la rigidez, mientras que el tamaño de poro tiene menor efecto. La resistencia a compresión disminuye con la disminución del espesor de pared. La baja desviación estándar de la resistencia a compresión se relaciona con el bajo número de defectos del material y con la buena calidad y robustez de las espumas elaboradas en esta tesis.

## 8.2 CONCLUSIONS

The work carried out during this doctoral thesis on  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3SiC_2$  porous material processing and characterization has managed to successfully develop porous materials through simple and economical processes that have produced robust and consolidated porous structures. This research further increases knowledge in this area and contributes new data regarding the properties of  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3SiC_2$  in a porous structure.

The following sections summarize the final conclusions of this research:

### **Dry processing:**

Sucrose has been used for the first time as spacer in the processing of  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3SiC_2$  porous structures. Through cold isostatic compaction, robust and consolidated, crack-free, compacts have been produced, unlike results obtained through uniaxial compaction.

Spacer elimination has been optimized to 100% and 93% for  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3SiC_2$  respectively, while preserving the structural integrity of the samples.

Samples obtained show the tendency to decompose characteristic of MAX phases, due to the vaporization of the “A” element and we have shown that this tends to increase with porosity. However, it has been verified that the crystalline MAX phase remains as the main phase.

### **Wet processing:**

The decisive parameters for processing through colloidal techniques aqueous suspensions of Maxthal 312<sup>®</sup> ( $Ti_3SiC_2$ ) were adjusted and optimized. Maximum dispersion conditions were obtained at a pH of 9.6 and when adding 0.3% in weight of PEI polyelectrolyte.

Adding MC thickener allows adjusting the maximum solid fraction to 0.42 and modify the behavior of suspensions from dilating to plastic which is ideal for infiltrating the suspension in the poliurethane template.

### **Structure of dry-processed porous $Ti_2AlC$ and $Ti_3SiC_2$ :**

We have achieved porous structures having bi-modal porosity: macroporosity and microporosity. Macroporosity is generated by the addition of the spacer, and its average size varies between 281  $\mu m$  and 739  $\mu m$ . Microporosity is generated by the processing parameters and its average pore size is 1.42  $\mu m$  and 1.38  $\mu m$  for  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3SiC_2$  respectively. Porosity distribution is homogenous and random.

Total and interconnected porosity was regulated by adding spacer to the mixture. Total porosity can be adjusted with a precision of  $R^2 > 0.9$  to a linear

equation linking the amount of spacer added to the mixture with the resulting structure's total porosity.

The morphology and size of macroporosity were regulated through the spacer's properties.

Cell wall thickness modulates with the spacer: increases with spacer size and decreases with spacer quantity.

### **Thermal conductivity:**

Thermal conductivity has been measured for the first time in the case of porous  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . In the case of porous  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  there has been an increase in the range of porosities, pore size and temperature, the latter up to  $300^\circ\text{C}$ .

Increasing porosity and pore size reduces thermal conductivity across the whole range of temperatures examined. Porosity has a higher impact on conductivity than does pore size. This is related to the fact that both parameters modulate the size of the cell wall through which thermal conductivity is transmitted.

Thermal conductivity of porous  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  and  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  decreases linearly with the temperature, similarly to the respective dense materials.

### **Electrical conductivity**

Variations in electrical conductivity have been determined for the first time at room temperature and at temperatures from  $25^\circ\text{C}$  to  $500^\circ\text{C}$  for  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  and  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .

Electrical conductivity decreases with porosity, whereas pore size doesn't show a clear tendency. The effect of each of these parameters is linked to its impact on tortuosity in the resulting porous structure.

Electrical resistivity of porous  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  and  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  increases linearly with temperature, similarly to the respective dense materials.

### **Gaseous permeability**

Increasing interconnected porosity and pore size aids the flow of gas through the sample. With similar porosity,  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 's permeability is greater than  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 's since it has a larger pore size.

### **Oxidation**

This is the first time that the oxidation behaviors of  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  and  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  with a porous structure have been analyzed. The oxide layers generated on the surface of the porous materials are protective and resistant to oxidation cycles. The kinetics of the structures that have interconnected porosity match that of the respective dense materials. In the case of  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  closed porosity structures, after the first cycle mass gain is constant.

Increasing pore size and quantity increases weight gain, since both augment the exposed surface which favors the diffusion of oxygen towards the inside of the sample.

### **Mechanical properties**

Elastic (E, G y  $\nu$ ) and mechanical properties of the porous structures were established for porosities up to 71% vol. for  $Ti_2AlC$  and 69% vol. for  $Ti_3SiC_2$  with average pore size ranging from 281  $\mu m$  to 739  $\mu m$ .

Elastic property variation linked to porosity was precisely adjusted to mathematical models: CSM in the case of  $Ti_2AlC$  ( $R^2=0.93$ ) and CSM, exponential and Hasselman in the case of  $Ti_3SiC_2$  ( $R^2=0.99$ ).

Elastic property variation, E, G y  $\nu$ , linked to porosity depends principally on whether porosity is open or closed. This has a bigger impact than pore size.

Increasing porosity reduces rigidity, whereas pore size has less of an impact. Resistance to compression is reduced as wall size diminishes. The low standard deviation of resistance to compression can be attributed to the low number of material defects, and the good quality and robustness of the foams produced in this doctoral thesis.

*Publicaciones en revistas  
y contribuciones a congresos*

### ***Publicaciones en revistas***

Autores: B. Velasco, E. Gordo, S.A Tsipas

Título: MAX phase  $Ti_2AlC$  foams using a leachable space-holder material

Revista: Journal of Alloys and Compounds

Año: 2015

DOI:10.1016/j.jallcom.2015.05.235

Volumen: 646

Páginas: 1036-1042

Publisher: ELSEVIER SCIENCE SA ISSN: 0925-8388

Categoría: MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY

Posición: 48 de 260 (Q1)

Factor de impacto: 2,999

Autores: B. Velasco, S.A Tsipas, B. Ferrari, E. Gordo

Título: MAX phase foams produced via powder metallurgy process using water soluble space holder

Revista: Powder Metallurgy

Año: 2015

DOI: 10.1179/0032589915Z.000000000226

Volumen: 58 (2)

Páginas: 95-99

Publisher: MANEY PUBLISHING ISSN: 0032-5899

Categoría: METALLURGY & METALLURGICAL ENGINEERING

Posición: 38 de 74 (Q3)

Factor de impacto: 0,772

### ***Publicaciones en libros de congresos***

Autores: B. Velasco, E. Molero, B. Ferrari, S.A. Tsipas, E. Gordo

Título: Study and optimization of  $Ti_3SiC_2$  MAX phase foams processed by colloidal methods.

Tipo de presentación: Oral

Congreso: Euro PM2017 Congress and Exhibition

Publicación: ISBN: 978-1-899072-47-7

Lugar de celebración: Milán, Italia

Fecha: 1-5 Octubre 2017

Autores: B. Velasco, T. Hutsch, T. Weißgärber, E. Gordo, S.A. Tsipas  
Título: Processing of porous MAX phases,  $Ti_3SiC_2$  and  $Ti_2AlC$ . Study of porosity and its effect on the permeability  
Tipo de presentación: Oral  
Congreso: VI Congreso nacional de pulvimetalurgia  
Publicación: ISBN: 978-84-697-3650-0  
Lugar de celebración: Ciudad Real  
Fecha: 7-9 Junio 2017

Autores: B. Velasco, T. Hutsch, E. Gordo, T. Weißgärber, S. Tsipas  
Título:  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3SiC_2$  MAX phase foams: processing, porosity characterization and connection between processing parameters and porosity.  
Tipo de presentación: Oral  
Congreso: World PM2016 Congress and Exhibition  
Publicación: ISBN: 978-1-899072-47-7  
Lugar de celebración: Hamburgo, Alemania  
Fecha: 9-13 Octubre 2016

Autores: B. Velasco, S.A. Tsipas, E. Gordo  
Título: Espumas de fases MAX producidas por pulvimetalurgia utilizando un formador de poro soluble en agua  
Tipo de presentación: Oral  
Congreso: V Congreso Nacional de Materiales  
Publicación: ISBN: 978-84-606-9427-4  
Lugar de celebración: Gerona  
Fecha: 1-3 Julio 2015

Autores: B. Velasco, S. A. Tsipas, B. Ferrari, E. Gordo  
Título: MAX phases foams produced via a powder metallurgy process using a water soluble space-holder  
Tipo de presentación: Oral  
Congreso: Euro PM2014 Congress and Exhibition  
Publicación: ISBN: 978-1-118-88972-5  
Lugar de celebración: Salzburgo, Austria  
Fecha: 21-24 Septiembre 2014

### ***Contribuciones a congresos***

Autores: B. Velasco, E. Gordo, L. Hu, M. Radovic, S.A. Tsipas

Título: Elastic properties of  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3SiC_2$  MAX phase foams with controlled porosity and pore size produced by powder metallurgy

Tipo de presentación: Oral

Congreso: EuroMAT 2017 Congress

Lugar de celebración: Tesalonica, Grecia

Fecha: 17-22 Septiembre 2017

Autores: B. Velasco, E. Molero, B. Ferrari, S. Tsipas, E. Gordo

Título: MAX phases foams processed by colloidal processing: Study and optimization of  $Ti_3SiC_2$  suspension

Tipo de presentación: Oral

Congreso: AMPT2015 Advances in Materials & Processing Technologies

Lugar de celebración: Madrid

Fecha: 14-17 Diciembre 2015

Autores: B. Velasco, S. Tsipas, E. Gordo, L. Hu, R. Benítez

Título:  $Ti_2AlC$  foams produced by powder metallurgy technique with controlled porosity and pore size: Study of elastic properties and electrical conductivity

Tipo de presentación: Oral

Congreso: AMPT2015 Advances in Materials & Processing Technologies

Lugar de celebración: Madrid

Fecha: 14-17 Diciembre 2015