



Escuela de  
Ingeniería y Arquitectura  
Universidad Zaragoza



Universidad  
Zaragoza

**ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA DE ZARAGOZA.**

# Proyecto Fin de Carrera

**ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE  
CERÁMICAS EUTÉCTICAS PROCESADAS POR HORNO LÁSER.**

**Autor**

Silvia Agudo Marín

**Director**

Isabel De Francisco García

**Codirector**

Juan Carlos Diez Moñux

Ingeniería Técnica Industrial de Mecánica

Junio 2013

## **ÍNDICE**

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. MEMORIA DESCRIPTIVA.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Objetivo del proyecto.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2. Justificación del proyecto. ....</b>	<b>4</b>
<b>2.3. Normativa. ....</b>	<b>5</b>
<b>2.4. Antecedentes. ....</b>	<b>5</b>
<b>2.5. Descripción detallada. ....</b>	<b>7</b>
<b>2.5.1. Materiales en estudio. ....</b>	<b>7</b>
<b>2.5.2. Procesado de las muestras. ....</b>	<b>13</b>
<b>2.5.2.1. Preparación del material. ....</b>	<b>13</b>
<b>2.5.2.2. Conformación. ....</b>	<b>16</b>
<b>2.5.2.3. Procesado por Fusión Zonal mediante horno láser. ....</b>	<b>18</b>
<b>2.5.3. Caracterización y análisis de las muestras. ....</b>	<b>25</b>
<b>2.5.3.1 Observación directa a simple vista.....</b>	<b>25</b>
<b>2.5.3.2. Caracterización a través del microscopio electrónico. ....</b>	<b>28</b>
<b>2.5.3.2.1. Recubrimiento Mn-Al-O.....</b>	<b>30</b>
<b>2.5.3.2.2. Recubrimiento Co-Al-O ....</b>	<b>35</b>
<b>2.5.3.2.3. Recubrimiento Ca-Al-O. ....</b>	<b>39</b>
<b>2.5.3.3. Caracterización composicional a través del microscopio electrónico (EDX).....</b>	<b>43</b>
<b>2.5.3.4. Análisis Rayos X (XRD). ....</b>	<b>56</b>
<b>2.5.3.4.1. Recubrimiento Mn-Al-O.....</b>	<b>58</b>
<b>2.5.3.4.2. Recubrimiento Co-Al-O ....</b>	<b>59</b>
<b>2.5.3.4.3. Recubrimiento Ca-Al-O. ....</b>	<b>60</b>
<b>2.5.3.5. Caracterización mecánica de los recubrimientos. ....</b>	<b>61</b>
<b>2.5.3.5.1. Ensayo de dureza en recubrimiento Mn-Al-O.....</b>	<b>63</b>
<b>2.5.3.5.2. Ensayo de dureza en recubrimiento Co-Al-O ....</b>	<b>65</b>
<b>2.5.3.5.3. Ensayo de dureza en recubrimiento Ca-Al-O.....</b>	<b>66</b>
<b>2.6. Resumen y conclusiones. ....</b>	<b>68</b>
<b>3. BIBLIOGRAFÍA, REFERENCIAS Y AGRADECIMIENTOS.....</b>	<b>70</b>

## **1. INTRODUCCIÓN.**

Los procesos de alta temperatura son fundamentales en muchos sectores, como en los de generación de energía, ingeniería química, transporte o la industria aeroespacial, debido a que la eficiencia de dichos procesos aumenta con la temperatura de trabajo.

Fue a partir de la revolución industrial cuando la necesidad de materiales para altas temperaturas forzó su desarrollo. La mayoría de las industrias basaban sus procesos en operaciones a altas temperaturas: turbinas de vapor, generación de energía eléctrica, turbinas de gas, motores de combustión interna, propulsión, industria petroquímica y de procesamiento de materiales, etc.

En un principio, las turbinas de vapor eran de hierro forjado o hierro de fundición. El uso de aceros aumentó la resistencia a la temperatura, lográndose mayores rendimientos. Estas altas temperaturas también requerían mayores resistencias a la corrosión, lo que se consiguió con la adición de cromo al acero.

Con la Segunda Guerra Mundial y el desarrollo de los aviones a propulsión, se desarrollaron así mismo las superaleaciones de níquel, como el Nimonic 80. Estas primeras superaleaciones de níquel, también fueron usadas en la industria, en turbinas de gas o como componentes de máquinas en la industria del metal.

El desarrollo de superaleaciones de níquel con una mayor resistencia a la tracción ha implicado una reducción en su resistencia a la corrosión. Por ese motivo se empezaron a desarrollar recubrimientos para los metales, con el fin de disminuir la temperatura a la que estaban expuestos durante los diferentes procesos.

Los compuestos de matriz cerámica se empezaron a usar como recubrimientos en turbinas de gas y cámaras de combustión en motores, por su resistencia a altas temperaturas y por su estabilidad en el entorno oxidativo en el que tienen que trabajar.

Por sus altos puntos de fusión y su inherente estabilidad térmica y microestructural en ambientes oxidantes a altas temperaturas, se puso especial atención hacia varios eutécticos cerámicos.



Esta generación de cerámicas avanzadas presenta unos niveles de prestaciones elevados como gran dureza, resistencia al desgaste y a la abrasión, densidades medias, alta resistencia a la oxidación y corrosión, así como a las altas temperaturas. Estas propiedades se deben fundamentalmente a la fuerza de sus enlaces, a la propia estructura cristalina y al control de la microestructura y de la composición durante el proceso de síntesis.

En el campo de los materiales estructurales, los óxidos cerámicos eutécticos solidificados direccionalmente aparecen como candidatos potenciales para aplicaciones termomecánicas futuras a muy altas temperaturas. Estos compuestos cerámicos eutécticos presentan una resistencia a la flexión constante a elevadas temperaturas y por su buena resistencia al desgaste se puede considerar su aplicación en turbinas de gas y en aletas de turbinas no refrigeradas de sistemas generadores de potencia.

Los requisitos futuros de energía imponen la necesidad de desarrollar materiales estructurales ultrarresistentes que dispongan de excelentes propiedades mecánicas (resistencia al desgaste, a la fractura y a la tensión) a temperaturas superiores a 1500 °C.

Por ello, para comprender la estructura y las propiedades mecánicas de estos materiales eutécticos es necesaria una investigación sistemática.

En este proyecto se ha intentado combinar las propiedades de las cerámicas eutécticas, con las propiedades de las espinelas que se detallan a continuación.

Las espinelas forman un amplio grupo de cristales inorgánicos cuya estructura está relacionada con la del propio material  $MgAl_2O_4$ . La fórmula general de las espinelas es  $AB_2X_4$ . La estructura cristalina de la espinela fue determinada por Bragg y Nishikawa en 1915. Los dos factores que determinan la posibilidad de combinación entre átomos para formar una estructura tipo espinela, son la carga catiónica y los tamaños relativos de los cationes.

Los productos que presentan una estructura cristalina perteneciente a la familia de la espinela ( $AB_2O_4$ ) han sido ampliamente estudiados gracias a la gran versatilidad que presentan para incorporar diferentes elementos en su estructura y



conseguir de esta forma materiales que poseen un amplio abanico de aplicaciones tecnológicas.

Las espinelas pueden presentar propiedades térmicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, mecánicas, etc. Dependiendo de la naturaleza de los cationes que las componen.

La estructura espinela  $MIIAl_2O_4$  presenta una serie de propiedades que hace idónea su utilización dentro del sector industrial cerámico, y en concreto como aditivos a los esmaltes vítreos, tradicionalmente empleados en este sector, proporcionándoles unas propiedades ópticas y mecánicas que por sí mismos no poseen, mediante la generación de materiales de naturaleza vitrocristalina y vitrocerámica.

A continuación se van a comentar cuales han sido las aplicaciones tradicionales de las espinelas.

Además de la utilización de la magnetita ( $Fe_3O_4$ ) por parte de los antiguos marineros, una de las primeras aplicaciones de los materiales tipo espinela fue con finalidades decorativas. Muchos de los óxidos tipo espinela, especialmente el  $MgAl_2O_4$  y  $ZnAl_2O_4$ , en su estado natural son transparentes con un elevado índice de refracción (entorno al 1,7, mientras que el índice de refracción de un vidrio de  $SiO_2$  es de 1,5) y con una dureza que es solo superada por el diamante o el corindón (dureza Mohs 8). De hecho son y se han empleado como gemas.

Otra de la aplicaciones de los óxidos tipo espinela ha sido la de materiales refractarios. Tres fueron los aspectos que permitieron la gran expansión de las espinelas en la revolución industrial, su bajo precio, su estructura cubica (expansión térmica uniforme) y altos puntos de fusión.



## **2. MEMORIA DESCRIPTIVA.**

El presente documento alberga toda la información necesaria para dejar constancia y poder reproducir al detalle todos los procesos y análisis que se han llevado a cabo en el estudio que forma parte del mismo.

### **2.1. Objetivo del proyecto.**

En este proyecto se va a realizar un estudio de recubrimientos cerámicos partiendo de su deposición en placas comerciales de alúmina policristalina a partir de dip-coating y su posterior tratamiento mediante el horno-láser con un equipo láser de CO<sub>2</sub> tipo SLAB Rofin-Sinar 350W, con una longitud de onda de emisión de  $\lambda=10.6 \mu\text{m}$ . para obtener materiales con excelentes propiedades mecánicas, intentando conseguir también las buenas propiedades de las espinelas.

Para comprobar dichas propiedades mecánicas se hará un estudio microestructural utilizando el microscopio electrónico y un análisis mediante Rayos X y se realizarán ensayos mecánicos sobre ellas para poder parametrizar esas propiedades mecánicas con el objetivo de poder mejorarlas.

### **2.2. Justificación del proyecto.**

Este trabajo pretende aportar una valiosa contribución al estudio sistemático de este tipo de materiales cerámicos eutécticos, y posibles espinelas, de destacado interés por sus excelentes propiedades mecánicas. Además de que sea de utilidad para estudios posteriores, todo ello orientado a la futura aplicación de estos recubrimientos para mejorar la resistencia mecánica y la resistencia a altas temperaturas, haciendo uso de un novedoso sistema horno láser para el procesamiento de este tipo de materiales debido a las ventajas que presenta este método en comparación con los métodos tradicionales.



### **2.3. Normativa.**

Para la realización del siguiente proyecto se ha seguido la normativa del Instituto de Ciencia de los Materiales (ICMA) y del área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica (Universidad de Zaragoza), también se han tenido en cuenta las normas y procedimientos vigentes para el uso de los equipos, realización de ensayos y demás procesos experimentales. Además de utilizar los equipos de protección individual que establece la Ley 31/1995, de 8 de noviembre, de Prevención en Riesgos Laborales.

### **2.4. Antecedentes.**

Los materiales cerámicos han estado presentes en nuestra vida humana desde hace milenios para diversos usos, desde aplicaciones decorativas, hasta para elementos de construcción. Al contrario con lo que ocurrió con los metales, los materiales cerámicos no fueron en un principio considerados materiales estructurales importantes.

Pero a partir de principios del siglo XX, con la necesidad de la industria eléctrica de mejorar ciertas propiedades mecánicas de las cerámicas, Kingery (1989), comenzó el interés.

Fue en los años 50, con la aparición de los óxidos  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $BeO$  o  $MgO$ , cuando los materiales cerámicos empezaron a atraer especial interés de la investigación y especulación en motores para aviones a elevada temperatura y ambientes corrosivos.

Este hecho coincidió con el descubrimiento de muchos materiales cerámicos que se podían obtener en forma de “whiskers”, pequeñas fibras libres de defectos que soportan cargas extremadamente altas. Con estas ideas se empezó en los setenta a desarrollar las bases necesarias para obtener materiales cerámicos de alta resistencia reforzados por fibras.



Los materiales compuestos eutécticos solidificados direccionalmente basados en óxidos cerámicos, son y han sido objeto de numerosos estudios por sus buenas propiedades mecánicas y gran estabilidad térmica y microestructural.

En este proyecto nos centraremos en el análisis de varios sistemas binarios  $Al_2O_3$  –óxidos cerámicos, prácticamente sin explorar y con la posibilidad de aplicaciones estructurales y funcionales, ampliaremos la caracterización mecánica de las fibras eutécticas  $Al_2O_3$ -óxidos cerámicos, analizando la dureza, observando la microestructura y composición mediante Rayos X de las muestras sometidas a distintas condiciones de procesamiento del horno laser utilizado.

En este proyecto, utilizaremos un horno laser, en vez de solamente un láser o un procesamiento cerámico tradicional con horno, para el procesado de las distintas cerámicas eutécticas. Este dispositivo ha sido recientemente patentado por German de la Fuente y Carlos Estepa, miembros del ICMA (Patented: L. C. Estepa and X. F. de la Fuente, ContinuousFurnacewithCoupled LASER fortheSurfaceTreatment of Materials, PatentApplication WO 2007/101900 A1). Se han realizado varios trabajos de investigación utilizando este dispositivo como método de procesamiento (de Francisco et al., 2011; Gutiérrez et al., 2010).

Asimismo, se están desarrollando dos proyectos europeos basados en la utilización de este sistema horno láser. Se trata de los proyectos LaserFiring y Ceramglass del programa Life de la Unión Europea. El objetivo de ambos proyectos consiste en la puesta en marcha de sendas plantas piloto con dispositivos horno láser. El proyecto LaserFiring se centra en una planta piloto para la fabricación de materiales cerámicos estructurales (ladrillo de construcción) mientras que en el proyecto Ceramglass el objetivo es la fabricación de baldosas cerámicas y vidrio plano ([http://www.laserfiring.eu/Proyecto\\_LASERFIRING/LASERFIRING.html](http://www.laserfiring.eu/Proyecto_LASERFIRING/LASERFIRING.html)).

Sin embargo, existe un menor número de estudios en el caso de cerámicas eutécticas basados en óxidos cerámicos-como el investigado en este trabajo, ya que aparte de conseguir las excelentes propiedades de los eutécticos, también se quiere conseguir las buenas propiedades de las espinelas en los eutécticos que hemos considerado con más posibilidad de que se forme ese tipo de estructura.



## **2.5. Descripción detallada.**

Los apartados sucesivos contienen información detallada de los materiales que forman parte de este estudio, del procesado de las muestras y de la posterior observación de las mismas analizando rigurosamente los resultados obtenidos. Además de evaluar el comportamiento mecánico de dichas muestras.

### **2.5.1. Materiales en estudio.**

Los materiales objetos del estudio van a ser compuestos cerámicos formados por óxido de Aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y óxidos cerámicos.

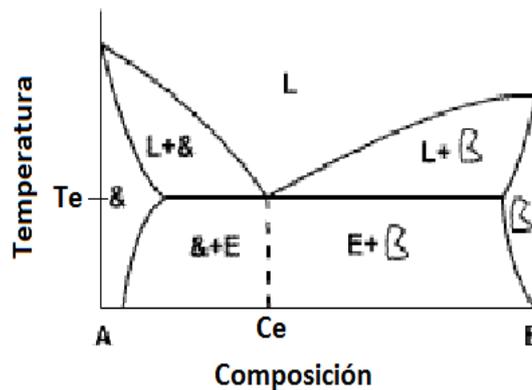
El óxido de aluminio se trata probablemente de la cerámica avanzada más utilizada. Existen comercializadas cerámicas basadas en la alúmina, que presentan buenas propiedades a altas temperaturas según su contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que normalmente está en el rango de entre 85% y 99%. La dureza de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hace difícil el mecanizado de este material sinterizado. El uso de la alúmina se centra en crisoles, sustratos, cubiertas de termopares, varillas para aplicaciones de alta temperatura, y aislantes de bujías. El uso de la alúmina en herramientas de corte también está aumentando.

Los óxidos cerámicos que hemos tenido en cuenta en este proyecto, los hemos elegido según sus diagramas de fase, observando si se formaba eutéctico con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y su correspondiente espinela, ya que como se ha comentado anteriormente, además de querer obtener las excelentes propiedades de las cerámicas eutécticas también queremos conseguir las buenas propiedades de las espinelas.

En un principio partimos del estudio de varios óxidos cerámicos:  $\text{CaO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ . Tras tratar estos óxidos cerámicos mediante horno láser con las condiciones de tratamiento posteriormente enunciadas, en el apartado 2.5.2.3 de este proyecto, no se obtuvieron buenos resultados con todos ellos, centrándonos en la explicación de los buenos resultados conseguidos con los siguientes óxidos cerámicos:  $\text{MnO}$ ,  $\text{CoO}$  y  $\text{CaO}$ .



La mayoría de la información microestructural de las fases de una aleación y las propiedades mecánicas la podemos sacar del diagrama de fases, el diagrama de equilibrio o el diagrama constitucional. Hay diferentes tipos de diagramas de fases, pero es la temperatura, la presión y la composición los parámetros que diferencian a una aleación binaria de otra. El diagrama de fases teórico de un sistema binario tiene el siguiente aspecto, como se observa en la *figura 1*.



*Figura 1. Diagrama de fases teórico de fases.*

Siendo el diagrama de fases la representación gráfica de las fases presentes en cualquier sistema a diversas temperaturas y composiciones. El desarrollo de la microestructura de un sistema está relacionado con las características de su diagrama de fases.

La fase líquida se transforma a la temperatura eutéctica en dos fases sólida  $\alpha$  y  $\beta$ , insolubles entre sí, y forman una masa muy fina (mezcla eutéctica). Ce y Te son la composición y la temperatura eutécticas, respectivamente. En cualquier punto eutéctico la solidificación se realiza a una sola temperatura y esa temperatura no disminuye hasta que el compuesto no está totalmente sólido.

A partir del crecimiento simultáneo de las fases cristalinas se produce el sólido eutéctico. Cuando además, la extracción del calor fundido para dar lugar al sólido se produce a lo largo de una dirección, la solidificación del eutéctico será direccional. Estos eutécticos como el que es estudiado en este proyecto presentan una tendencia de alineamiento y continuidad de las fases según el eje de crecimiento.

Las dos o más fases existentes en la microestructura de los eutécticos solidificados direccionalmente, pueden clasificarse según la periodicidad de las fases de la microestructura como regulares e irregulares.

Otra clasificación microestructural tiene en cuenta la geometría de distribución, y se distinguen entre eutécticos laminares y eutécticos fibrosos. Cuando la fracción volumétrica de las fases cristalinas presentes en la microestructura es similar, los eutécticos adoptan microestructura laminar, pero si una de las fases presenta microestructura de fracción volumétrica más pequeña, tenderá a formar fibras, y así se adoptará una estructura fibrilar.

Las ventajas del crecimiento eutéctico por solidificación direccional, es importante destacar, la homogeneidad de la microestructura eutéctica, con grano fino, el control del tamaño, la gran densidad de interfases, existiendo excelente unión entre fases. Estas ventajas ayudan a que los materiales eutécticos posean magnificas propiedades mecánicas, y a su gran estabilidad microestructural. Además poseen gran potencialidad y la posibilidad del control microestructural como explica la ley de Hunt-Jackson (Hunt y Jackson, 1966), estudio que permite relacionar, el espaciado interlaminar de la microestructura,  $\lambda$ , en función de la velocidad de crecimiento,  $v$ , produciendo una disminución de  $\lambda$  a medida que aumenta  $v$ . La dependencia entre la velocidad de crecimiento y el espaciado interlaminar, se puede expresar cuantitativamente en la ecuación [1], siendo C una constante que depende del material.

$$\lambda \cdot v = C [1]$$

Para conocer la composición en que tienen que entrar los óxidos para formar el eutéctico necesitamos conocer el diagrama de fases de los sistemas  $Al_2O_3$ -XO.



El diagrama de fases del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$  está representado en la figura 2, y fue determinado experimentalmente por K.T. Jacob, (1981).

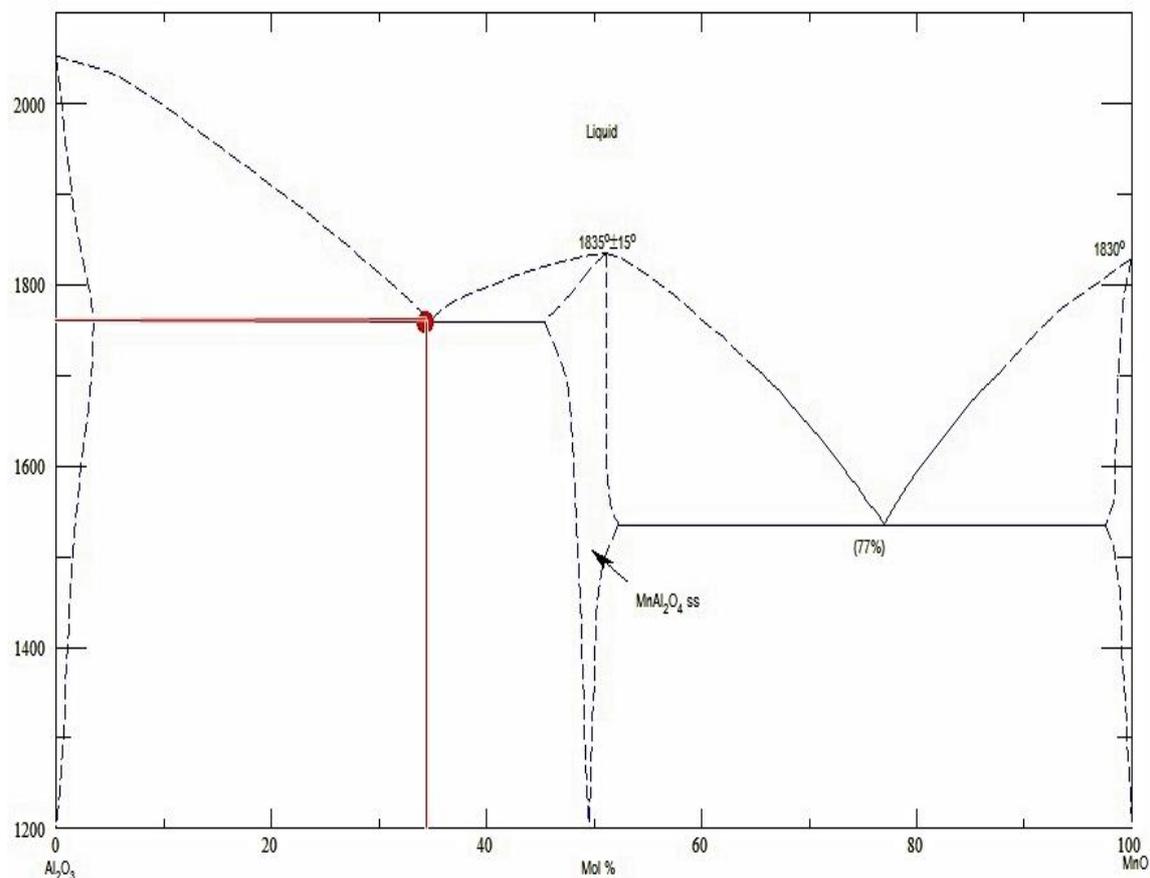


Figura 2. Diagrama de fase del sistema binario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ .

En el diagrama de la figura 2, observamos el siguiente punto eutéctico:

- T<sup>a</sup> eutéctica: 1760°C
- Composición Eutéctica: 35% mol MnO- 65% mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Fases sólidas eutécticas:  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ (espinela de Manganeso) -  $\text{Al}_2\text{O}_3$



El diagrama de fases del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO está representado en la figura 4, y fue determinado experimentalmente por G.Erickson, A.D.Pelton, (1993).

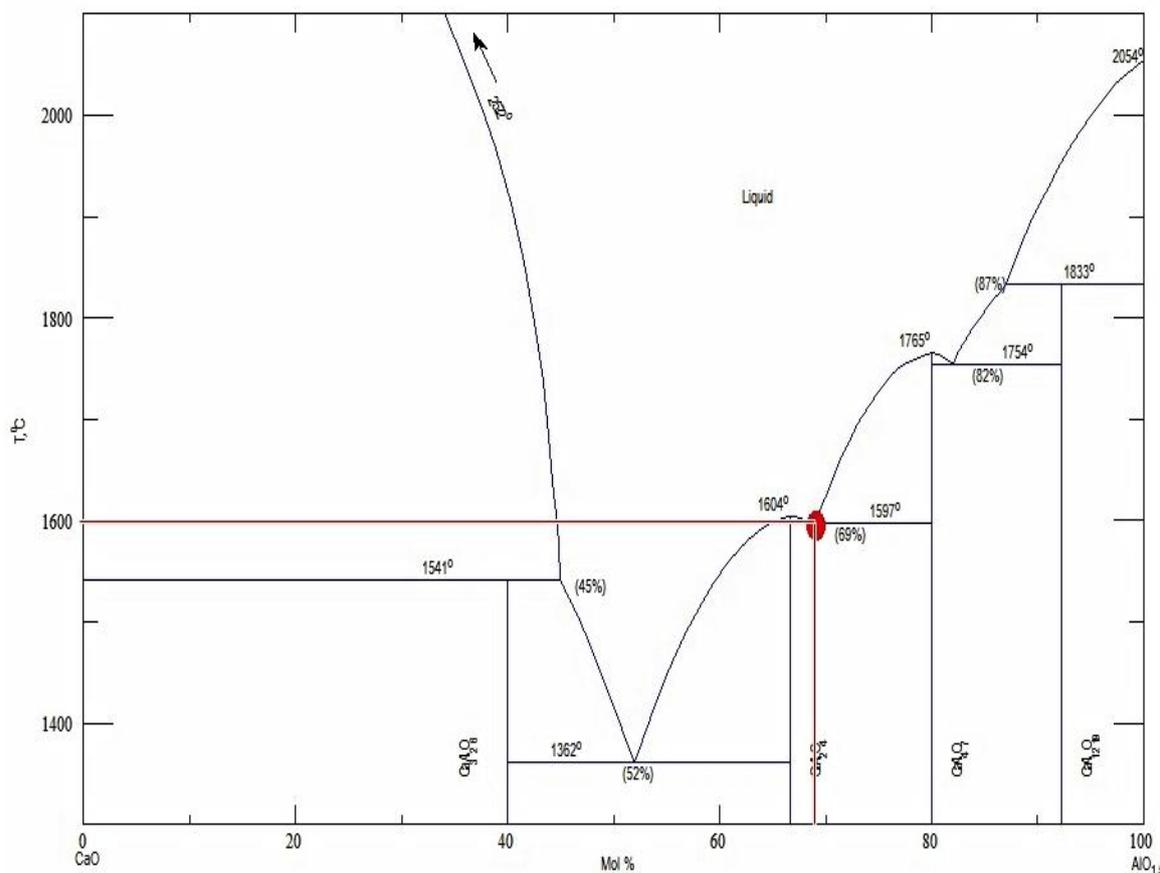


Figura 4. Diagrama de fase del sistema binario  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO.

En el diagrama de la figura 4, observamos el siguiente punto eutéctico:

- T<sup>a</sup> eutéctica: 1597°C
- Composición Eutéctica: 21% mol CaO- 69% mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Fases sólidas eutécticas:  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ - $\text{CaAl}_4\text{O}_7$

## **2.5.2. Procesado de las muestras.**

Antes de centrarse en la investigación de las propiedades de un material debe conocerse en detalle la técnica de preparación que se utiliza, ya que estas propiedades dependen directamente de las rutas de síntesis empleadas.

Por ello, a continuación se describe detalladamente el proceso seguido para la preparación de las muestras que ocupan este proyecto.

### **2.5.2.1. Preparación del material.**

Las materias primas que se utilizan son polvos comerciales de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y polvos comerciales de óxidos cerámicos de la casa Aldrich con las siguientes características:

-Óxido de Aluminio:  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Densidad:  $3,970 \text{ gr/cm}^3$

Pureza:  $\geq 98 \%$

Peso Molecular: 102

-Óxido de Manganeso:  $\text{MnO}$

Densidad:  $5,026 \text{ gr/cm}^3$

Pureza: 99%

Peso Molecular: 70,9

Y de la casa Alfa Aesar con las siguientes características:

-Óxido de Cobalto (II-III):  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Densidad:  $6,11 \text{ gr/cm}^3$

Pureza: 99%

Peso Molecular: 145



-Carbonato de Calcio:  $\text{CaCO}_3$

Densidad:  $2,930 \text{ gr/cm}^3$

Pureza: 98%

Peso Molecular: 74

Se llevan a cabo los cálculos oportunos para conocer el porcentaje en peso de cada uno de los óxidos cerámicos de partida para formar la espinela correspondiente. No se ha utilizado el porcentaje correspondiente a cada eutéctico, el que aparece en los diagramas de fase expuestos anteriormente, ya que durante el tratamiento laser el fundido se enriquece en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  debido a la fusión de sustrato (placas de alúmina policristalina comercial). Si se hubiera utilizado el porcentaje correspondiente al eutéctico, se hubiera alcanzado una concentración en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  demasiado elevada.

-Teniendo en cuenta la ecuación:  $\text{MnO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MnAl}_2\text{O}_4$

El porcentaje en peso que corresponde a cada uno para formar la espinela correspondiente será de 41% de MnO y 59% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Para conseguir una suspensión adecuada para realizar el conformado de los precursores por dip-coating habrá que añadir isopropanol, teniendo en cuenta que haya un 65% en sólido y un 35% de mezcla líquida.

-Teniendo en cuenta la ecuación:  $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CoAl}_2\text{O}_4$

El porcentaje en peso que corresponde a cada uno será de 45,6% de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y 54,4% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Con un 65% en sólido y un 35% en líquido.

-Teniendo en cuenta la ecuación:  $\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$

El porcentaje en peso que corresponde a cada uno será de 49,5 %  $\text{CaCO}_3$  y 50,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Igual que en el caso anterior tendremos un 65% en sólido y un 35% en líquido.

Se procede al pesaje de cada componente para conseguir dichas composiciones mediante una balanza analítica de laboratorio, *Figura 5*, cuya precisión es de 0,0001g.





*Figura 5. Balanza de precisión.*

Para conseguir la mezcla de los óxidos cerámicos se ha utilizado el molino de bolas marca Retsch modelo PM100, que se muestra en la *figura 6*, de la Universidad de Zaragoza.

Las condiciones con las que hemos conseguido las mezclas eutécticas han sido con una velocidad angular de 400 r.p.m. durante 30 minutos, con un ciclo de 15 minutos en un sentido y los otros 15 minutos en sentido inverso.



*Figura 6. Molino de bolas (PM100 Retsch).*

### **2.5.2.2. Conformación.**

El dip-coating fue el método elegido para conformar los precursores de los recubrimientos. Las suspensiones fueron depositadas sobre placas comerciales de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  policristalina.

El recubrimiento por inmersión (dip-coating) es una forma usual de crear películas delgadas en actividades de investigación. Las películas delgadas son aplicadas sobre un sustrato plano o cilíndrico.

El proceso de recubrimiento mediante inmersión se realiza en cinco pasos:

- Inmersión: El sustrato es metido dentro de la solución del material de recubrimiento a una velocidad constante (preferiblemente sin sacudidas).
- Comienzo: El sustrato ha permanecido en la solución por cierto lapso de tiempo y se comienza a elevar.
- Deposición: La capa delgada se deposita en el sustrato mientras se los extrae de la solución. La extracción se realiza a una velocidad constante para evitar sacudidas. La velocidad determina el espesor de la capa del recubrimiento (una velocidad de extracción mayor produce una capa de recubrimiento más gruesa).
- Drenado: El exceso de líquido drena de la superficie.
- Evaporación: El solvente se evapora del líquido, formando la capa delgada. En el caso de solventes volátiles tales como alcoholes, la evaporación comenzó durante las etapas de deposición y drenaje.

En un proceso continuo, estos pasos se ejecutan uno tras otro de forma directa.



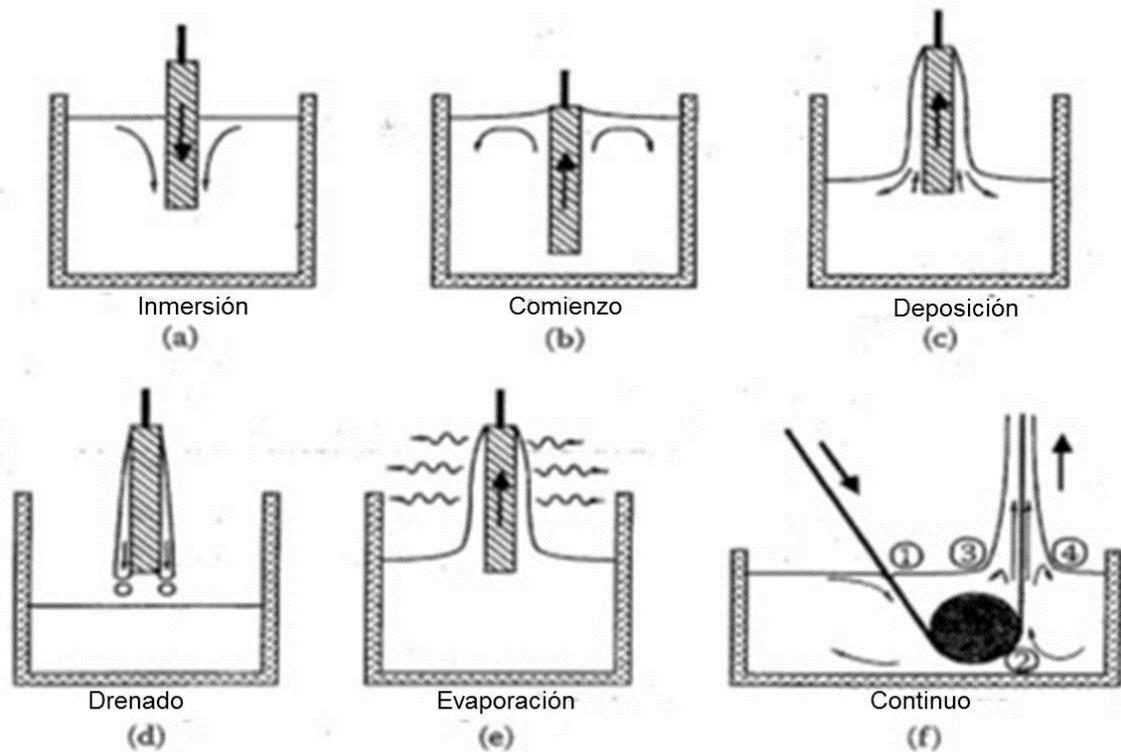


Figura 7. Esquema dip-coating.

Como hemos visto antes, la velocidad es determinante para el espesor de la capa depositada, por lo cual hemos utilizado un dispositivo diseñado en el propio laboratorio para facilitar la inmersión de las muestras a una velocidad controlada.

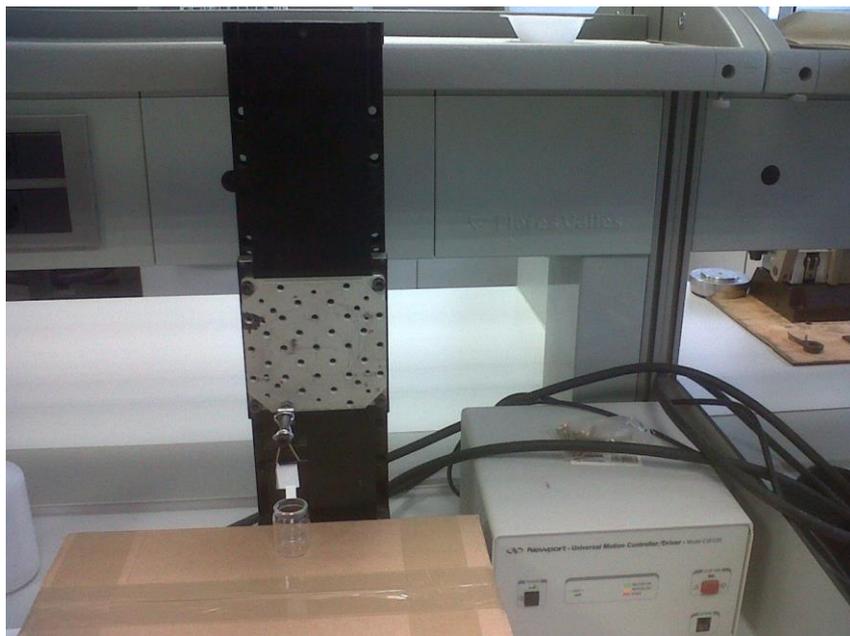


Figura 8. Dispositivo utilizado para realizar el dip-coating.

### 2.5.2.3. Procesado por Fusión Zonal mediante horno láser.

Una vez conformados los precursores de los recubrimientos, estos se procesaron por el método de fusión zonal asistida por láser con el Horno de laser continuo que está compuesto por el Láser Rofin-Sinar SLAB CO<sub>2</sub> de 350 W de potencia, con una longitud de onda de emisión de  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$  y el Horno continuo industrial Nannetti series ER.

Se ha elegido este sistema de horno laser continuo ya que permite alcanzar altas temperaturas en las superficies de las muestras mediante la irradiación laser mientras el resto de la muestra permanece a una temperatura que permite reducir los elevados gradientes térmicos generados en los sustratos de manera significativa, disminuyendo así su deterioro estructural.

El haz es dirigido por un sistema de espejos galvanométricos de manera que se forma un frente de tratamiento en la muestra que puede medir aproximadamente 1 mm de grosor y hasta 200 mm de longitud. La velocidad de desplazamiento de la muestra puede ir de 1 a 10 m/h.

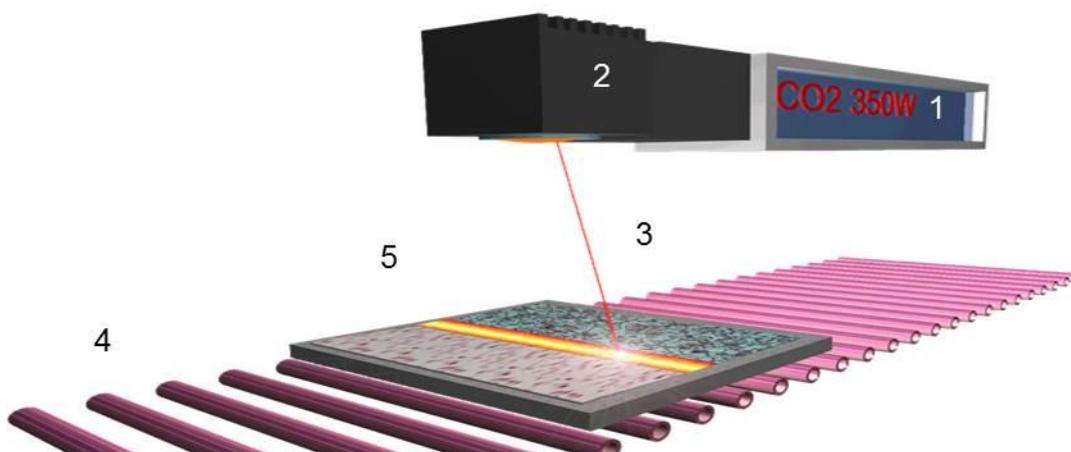


Figura 9. Aparato de fusión zonal asistida por láser utilizado para este proyecto. Consta de un láser Rofin-Sinar tipo SLAB de CO<sub>2</sub> de 350 W de potencia (1), un sistema de espejos galvanométricos (2), que escanea el haz láser (3) en el interior del horno de rodillos (4) que describe una línea en la superficie del recubrimiento del sustrato (5). El sustrato se mueve a una velocidad constante en una dirección ortogonal al haz láser.

Imagen cedida por Dr. V. V. Lennikov.

Tanto en los laboratorios como en la industria tenemos a nuestra disposición distintos tipos de láseres, y en nuestro caso, tenemos que elegir el más adecuado para el tratamiento de óxidos cerámicos. Desde el punto de vista de la longitud de onda, debido a la coloración de los óxidos cerámicos, la elección está en un láser de larga longitud de onda, cuya radiación podrá ser absorbida independientemente del color del óxido cerámico. Los láseres de CO<sub>2</sub> cumplirían este requisito, además de poseer una potencia suficiente para los tratamientos, así como un bajo coste por kW.

<b>Laser</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>Nd YAG</b>	<b>Diodo</b>
<b>Longitud de onda, μm</b>	10,6	1,06	0,8-1,0
<b>Energía,W</b>	1000	150	500
<b>Eficiencia</b>	10-30%	6%	30%
<b>Ancho de pulso mínimo</b>	10 μs	5ns	-

*Tabla 1. Tabla de parámetros de diferentes tipos de láser.*

Los factores en los que tenemos que prestar más atención para elegir el tipo de láser más conveniente para tratar nuestros materiales cerámicos son: la longitud de onda, energía, eficiencia, pulso mínimo. En la tabla 1, se muestran estos valores para cada tipo de láser.

Gracias a esta tabla, podemos observar que el láser más conveniente para tratar óxidos cerámicos es el láser CO<sub>2</sub> por que debido al color de las cerámicas, son de materiales blancos o transparentes, no absorben emisiones laser de bajas longitudes de onda (400-1000 nm), también tienen que ser tratadas con mayores potencias y el precio del KW es menos en este tipo de láseres. La conclusión a la que llegamos es que los láseres de CO<sub>2</sub> son la mejor decisión para la síntesis de materiales cerámicos.

El uso de un láser de CO<sub>2</sub> en el procesado de materiales cerámicos tiene las siguientes ventajas e inconvenientes:

Ventajas:

- Los láseres de CO<sub>2</sub> en modo continuo tienen un gran poder y son fácilmente accesibles.

- Temperaturas de procesamiento superiores a los 3000°C.



-Calentamiento muy localizado.

-Alta potencia por pulso y excelente forma del pulso.

-Cortan, sueldan y marcan mucho más eficientemente que los otros de potencia similar.

Inconvenientes:

- Los altos gradientes térmicos generados pueden provocar grietas e incluso ruptura del material.

A continuación se van a describir la composición del horno laser utilizado: Laser Robin-Sinar SLAB CO<sub>2</sub> y Horno continuo industrial Nannetti series ER, sus aplicaciones industriales y, por último, se expondrán las condiciones de tratamiento de nuestras muestras.

### Laser Rofin-Sinar SLAB CO<sub>2</sub>

Un láser (de la sigla inglesa *light amplification by stimulated emission of radiation*, amplificación de luz por emisión estimulada de radiación) es un dispositivo que utiliza un efecto de la mecánica cuántica, la emisión inducida o estimulada, para generar un haz de luz coherente de un medio adecuado y con el tamaño, la forma y la pureza controlados.



Figura 10. Zona habitual de síntesis de materiales.

La interacción del láser con la materia, en general se puede dividir en cuatro etapas (figura 10). En primer lugar, cuando el material absorbe la luz, el calentamiento se produce a continuación, el material comienza a fundir. En este momento la temperatura es prácticamente igual a la temperatura de fusión de la sustancia. El siguiente paso es la evaporación del material y a continuación, la formación de plasma de vapor de material. Para nosotros, las zonas más importantes son el calentamiento y la fusión. La fusión láser es el punto clave para la síntesis de material.

La síntesis de material por láser puede ser clasificado por: síntesis por fusión por láser, fusión por láser controlado, procesamiento de superficie mediante láser y la síntesis de recubrimientos. Excepto la fusión láser por zona flotante, un tipo de fusión por láser controlado, estos procesos son planos y su aplicación implica calentamiento asimétrico. En el caso de tratamiento de la superficie y la síntesis de recubrimientos esta asimetría puede ser muy útil.



*Figura 11 .Laser Rofin-Sinar SLAB CO<sub>2</sub>.*

### **Horno continuo industrial Nannetti series ER.**

El Horno continuo industrial Nannetti series ER proporciona las siguientes ventajas en el tratamiento:

- Un control preciso de la temperatura de la muestra.
- Disminuye el agrietamiento de las muestras para temperaturas por encima de 500°C.
- Procesamiento continuo

Inconvenientes:

- Alcanza solamente unas temperaturas de hasta 1500°C.



*Figura 12. Horno continuo industrial Nannetti series ER.*

Todo esto indica la conveniencia del uso conjunto de horno y láser, pues las desventajas de uno se compensan con las ventajas del otro. La etapa de procesamiento de los materiales requiere altas temperaturas que se van a obtener gracias al horno láser llevándose a cabo la fusión de los compuestos disminuyendo el agrietamiento de las muestras debido a gradientes térmicos en su tratamiento.

### **Aplicaciones industriales del horno laser.**

Como ejemplo de aplicación está el proyecto Laserfiring, que tiene objetivo fundamental la obtención de piezas cerámicas estructurales (ladrillos) con las propiedades tecnológicas requeridas para su aplicación (conforme a la norma) y con una disminución de las temperaturas de cocción con la consiguiente mejora a nivel medioambiental del proceso de fabricación. Mediante esta tecnología también se pueden obtener productos cerámicos con novedosos efectos estéticos.

Se pretende disminuir las temperaturas de cocción entre 100 y 500 °C de tal manera que se disminuyan las emisiones de anhídrido carbónico. Dependiendo de la fuente que se utilice para la estimación de consumos (*Hisपालyt (Asociación Española de Fabricantes de Ladrillos y Tejas de Arcilla Cocida)* u *Oxycomb Sistemas, especialista en combustión*) el ahorro en el consumo de gas natural por tonelada de producto obtenido que se produce en la disminución de la temperatura de cocción, por ejemplo de 1100 °C a 800 °C oscila entre el 23 y el 50 %, esto supondría en una fábrica de tamaño medio (capacidad de producción 300 t/día) una disminución de emisiones de CO<sub>2</sub> de un mínimo de 3563 t/año y un máximo de 7750 t/año.

### **Condiciones de tratamiento de las muestras.**

La energía del láser que incide en una muestra en movimiento se puede modular por los siguientes parámetros:

- **Velocidad del cabezal** (ms): velocidad de movimiento del haz laser para obtener una línea o frente de tratamiento. La frecuencia junto con la velocidad de cabezal define la cantidad de pulsos láser por unidad de tiempo que llegan a la muestra y su energía, modificando la densidad de energía por unidad de superficie.

- **Longitud de línea** (mm): es la longitud del frente formado por el haz láser en la muestra cuando éste se mueve a la velocidad que hemos definido como velocidad del cabezal. Se trata de un parámetro que influye directamente en la densidad de energía por unidad de superficie.

- **Distancia focal** (mm): distancia a la que enfoca una lente. Éste parámetro se modifica porque se logra aumentar el diámetro del spot láser disminuyendo la densidad de energía por unidad de superficie.



**-Velocidad de avance** (mm/h): se trata de la velocidad a la que avanza la muestra en el interior del horno impulsada por el giro de los rodillos. Se mantendrá constante durante los experimentos con el valor de 1500 mm/h.

**-Potencia** (W): potencia nominal correspondiente al láser. En este caso se ha utilizado el máximo de potencia del láser, 350 W, porque a potencias más bajas no se garantiza la estabilidad. Este valor se va a mantener constante durante los experimentos.

**-Frecuencia** (Hz): magnitud que define el número de repeticiones por unidad de tiempo. Se va a mantener constante durante los experimentos, 20000 Hz.

**-Temperatura** (°C): se trata de la temperatura del horno, se mantendrá constante durante los experimentos, 900-1200-1200-900 °C, tratándose de 900°C de la temperatura de precalentamiento, 1200°C es la temperatura de calentamiento superior e inferior y 900°C se trata de la temperatura de enfriamiento del horno láser.

La densidad de energía por unidad de superficie del láser se cuantifica como fluencia, energía suministrada a la muestra por unidad de superficie ( $J/cm^2$ ). Con estas condiciones se obtienen unos valores determinados de fluencia. En la tabla 2, se muestra el barrido de condiciones que se ha realizado en las diferentes muestras.

CONDICIÓN	VELOCIDAD DEL CABEZAL(ms)	LONGITUD DE LINEA(mm)	DISTANCIA FOCAL(mm)	FLUENCIA( $J/cm^2$ )
1	350	40	950	3,068
2	350	40	1050	1,120
3	400	50	1050	1,108
4	450	55	1050	1,096

*Tabla 2. Condiciones laser.*



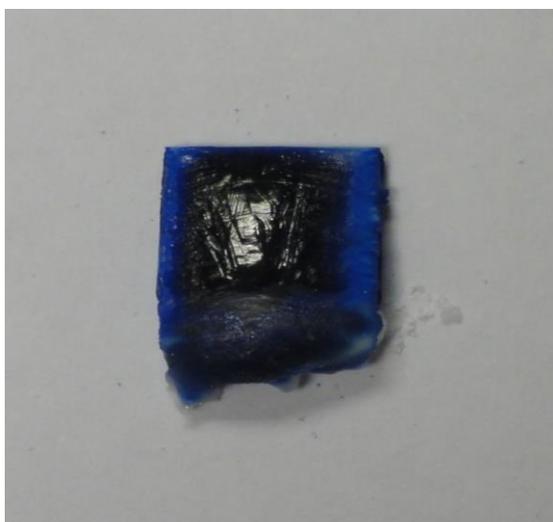
### **2.5.3. Caracterización y análisis de las muestras.**

A continuación se lleva a cabo la observación y caracterización de las muestras, dividida en cinco apartados: observación directa a simple vista, observación a través de microscopio electrónico, caracterización composicional a través de microscopio electrónico (EDX), análisis rayos X (XRD) y ensayo de nanodureza. Tras ello se realiza un análisis en profundidad de los resultados obtenidos.

#### **2.5.3.1 Observación directa a simple vista.**

En la observación directa de las muestras, se ha podido hacer una selección previa de las muestras que vamos a caracterizar posteriormente a través del microscopio electrónico y mediante Rayos X, ya que mediante esta primera inspección visual se puede observar si se produce cristalización en las muestras, se evaporan los compuestos tras el tratamiento o se produce un excesivo tratamiento.

#### **Condición 1:**



*Figura 13. Muestra Co-Al-O.*



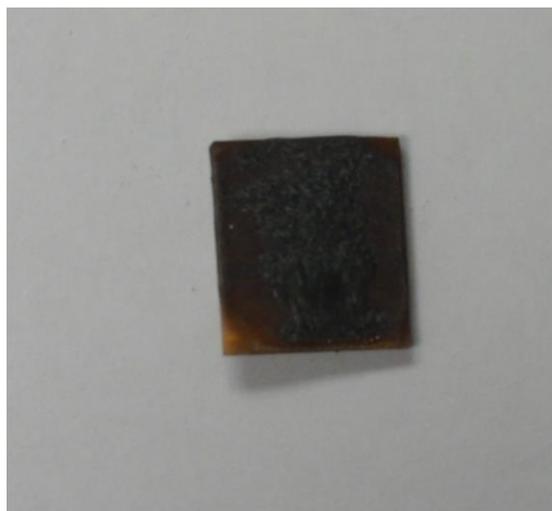
*Figura 14. Muestra Mn-Al-O.*

Podemos observar claramente que en la condición 1, al ser la más energética, se produce la fusión del recubrimiento en las muestras de:  $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (figura 13) y  $\text{MnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (figura 14). La muestra de  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , no se ha tratado con la condición 1 ya que dado el punto de fusión del eutéctico  $\text{CaAl}_2\text{O}_4/\text{CaAl}_4\text{O}_7$  (ver figura 4) esta condición hubiera sido demasiado energética para la formación de ese compuesto.

**Condición 4:**



*Figura 15. Muestra Ca-Al-O.*



*Figura 16. Muestra Mn-Al-O.*



*Figura 17. Muestra Co-Al-O.*

En este caso, observamos que esta condición será la adecuada para la fusión del recubrimiento en las muestras de: Ca-Al-O (figura 15) y Mn-Al-O (figura 16), mientras que en la muestra de Co-Al-O (figura 17) no se llega a formar porque la potencia de tratamiento no es suficiente para fundir todo el espesor del recubrimiento. Se funde una capa que no llega hasta el sustrato, levantándose por ello todo el recubrimiento.

En el caso de las condiciones 2 y 3, hemos obtenido unos resultados similares a los de la condición 4, no siendo necesario fotografiar esas muestras, ya que nos muestran resultados muy parecidos.

### **2.5.3.2. Caracterización a través del microscopio electrónico.**

La observación llevada a cabo mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL modelo JSM 6400(Tokio, Japón), que se muestra en la figura 18 del Servicio de Microscopia Electrónica de la Universidad de Zaragoza, permite observar y estudiar la microestructura de las muestras utilizando un haz de electrones en lugar de un haz de fotones para formar una imagen.

Este equipo puede dar una señal de electrones secundarios que es la que se emplea para obtener una imagen más real de la superficie de la muestra que estudiamos y estos electrones emergen de la superficie de la muestra con energía inferior a 50 eV, y también puede dar una señal de electrones retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material(a mayor numero atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. También permite observaciones hasta 3,5 mm de resolución. Además posee un sistema computerizado de análisis de la energía de rayos X dispersados INCA 300 X-Sight de Oxford Instruments con resolución de 133 eV a 5,9 Ev. Asimismo posee otro sistema para registrar y analizar diagramas de difracción de electrones retrodispersados EBSD (Electron Back ScatterDiffraction).

Este microscopio presenta la ventaja de conseguir un análisis químico elemental, cualitativo y semicuantitativo de áreas superficiales muy concretas.



*Figura 18. Microscopio electrónico de barrido (SEM).*

Antes de introducir el portamuestras en el microscopio se realiza un recubrimiento de carbono con evaporación de vacío para hacer las muestras conductoras y asegurar una buena observación.

### **Preparación de las muestras para su caracterización**

Esta etapa consiste en preparar la superficie de las muestras para la observación directa de la microestructura a través del microscopio electrónico. Se pretende llevar a cabo un estudio de la microestructura de los eutécticos en la dirección transversal. El proceso se realiza siguiendo las siguientes operaciones.

En primer lugar se eligen las zonas a estudiar de las fibras y se cortan con una sierra circular Struers Minitom con discos de diamante refrigerado por agua. El siguiente paso se trata del empastillado que consiste en introducir las muestras cortadas en una mezcla de resina epoxy y endurecedor para cubrir el portamuestras con el objetivo de fijarlas en la posición correcta, dejando secar el conjunto 24 horas.

Una vez seco se procede al desbaste, cuya finalidad es conseguir una superficie totalmente plana y preparar dicha superficie para el pulido. Este proceso se ha realizado con lijas de SiC en una mesa de desbaste refrigerada con agua, acabado el desbaste se somete al portamuestras a un baño de ultrasonidos para eliminar las partículas que puedan quedar del proceso anterior.

A continuación se realiza el pulido, cuya finalidad es eliminar las rayas que permanecen al final del desbaste para dejar la superficie lista para la observación posterior. Para ello se utilizan paños de algodón a los que se echa una suspensión comercial de polvo de diamante.

Esta preparación fue llevada a cabo por el Servicio de Microscopia Electrónica de la Universidad de Zaragoza.

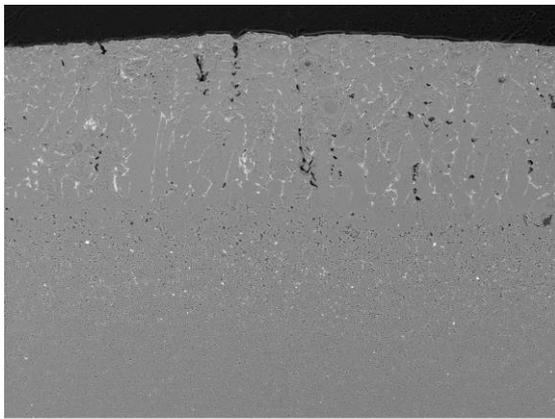
Seguidamente se muestran las imágenes tomadas con el microscopio electrónico y se van a analizar rigurosamente cada una de ellas, discutiendo en profundidad los resultados que se obtienen.



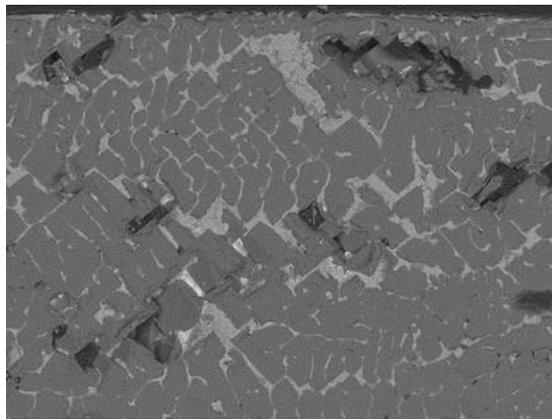
### 2.5.3.2.1. Recubrimiento Mn-Al-O

#### Condición 1

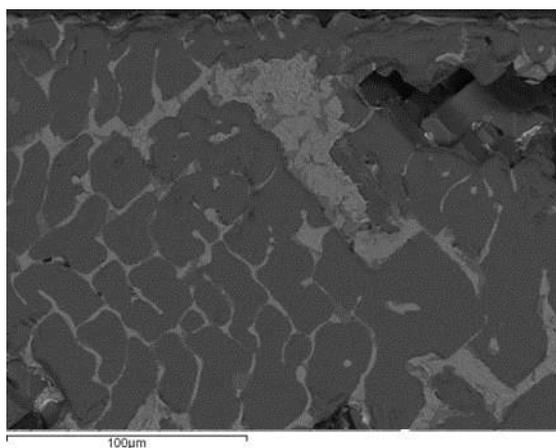
A)



B)



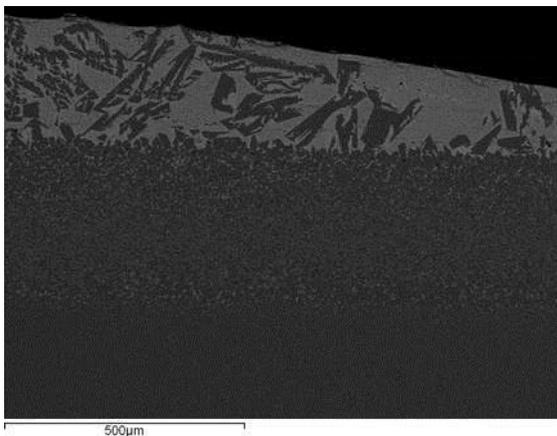
C)



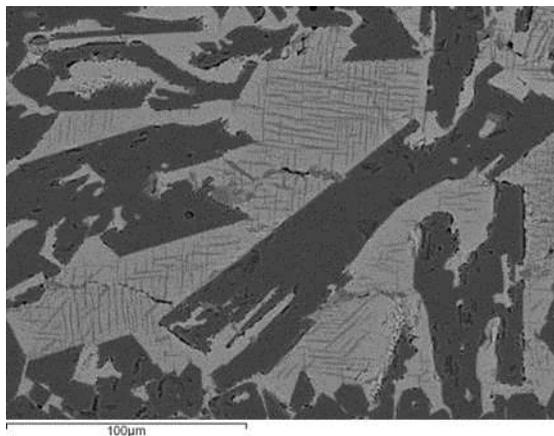
*Figura 19. Vista general de la muestra (figura A), vista del recubrimiento (figura B) y detalle recubrimiento (figura C).*

**Condición 2**

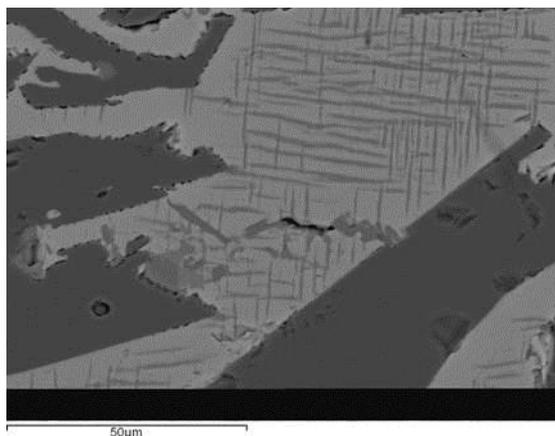
A)



B)



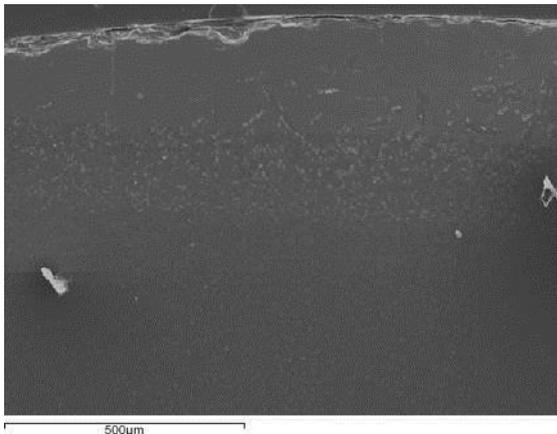
C)



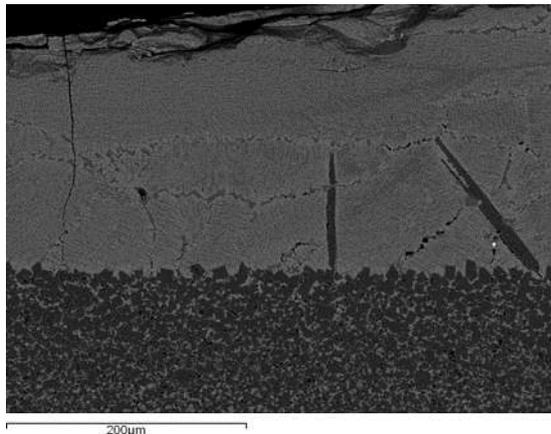
*Figura 20. Vista general de la muestra (figura A), vista del recubrimiento (figura B) y detalle recubrimiento (figura C).*

**Condición 3**

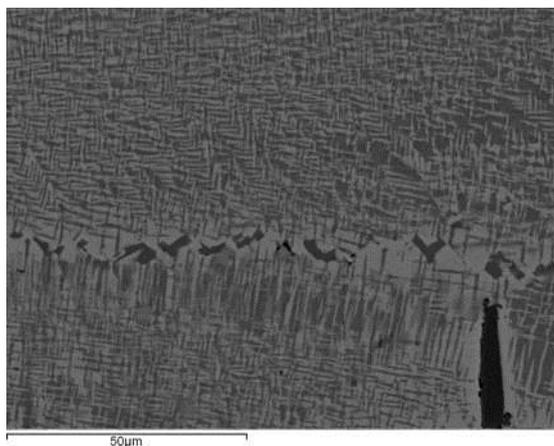
A)



B)



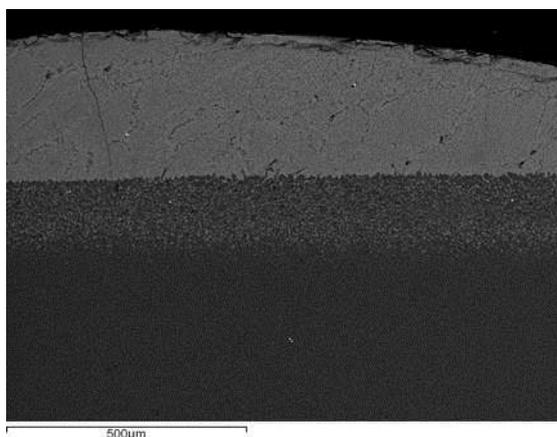
C)



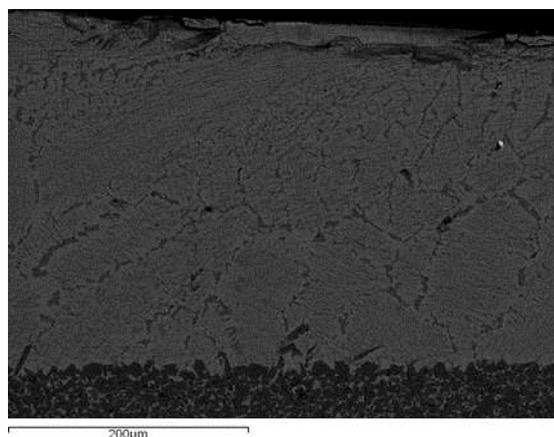
*Figura 21. Vista general de la muestra (figura A), vista del recubrimiento (figura B) y detalle recubrimiento (figura C).*

### Condición 4

A)



B)



C)

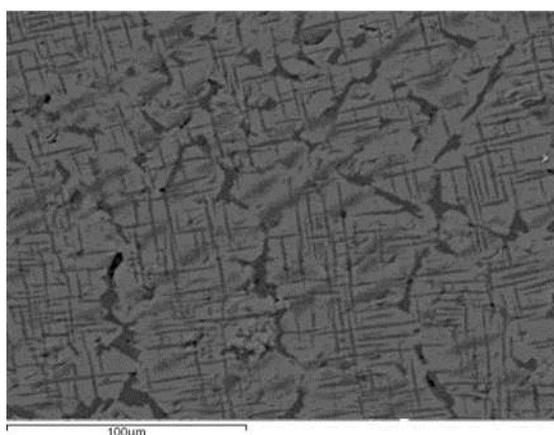


Figura 22. Vista general de la muestra (figura A), vista del recubrimiento (figura B) y detalle recubrimiento (figura C).

En la tabla 3, se muestran los espesores de recubrimiento que se han obtenido aproximadamente para cada condición.

	Esesor recubrimiento Mn-Al-O ( $\mu\text{m}$ )
Condición 1	330
Condición 2	300
Condición 3	330
Condición 4	400

Tabla 3. Espesores recubrimiento Mn-Al-O para cada condición.

En la condición 1 (figura 19) se puede observar como el recubrimiento consta de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  facetada (contraste gris oscuro) en cuyos bordes ha solidificado lo que parece compuesto eutéctico, ya que se observan dos fases distintas, una blanca, que correspondería al  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  (espinela) y otra gris claro. Según el diagrama de fases del sistema  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$  (figura 2), en el fundido nos encontramos en la zona rica en alúmina, por lo que al solidificar debería formarse alúmina facetada y eutéctico  $\text{MnAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ . En lugar de eso se forma  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  facetada y en sus bordes lo que parece un compuesto con dos fases,  $\text{MnAl}_2\text{O}_3$  y otra fase de composición Al-Mn-O pero con alrededor un 4 % de Mn, según los análisis realizados por EDX (ver tabla 6).

En esta condición se observa gran cantidad de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  facetada. Esta cantidad extra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se obtiene de la fusión parcial del sustrato de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durante el tratamiento del láser, que por movimientos de convección del fundido se mezclan con el recubrimiento pasando a formar parte de él.

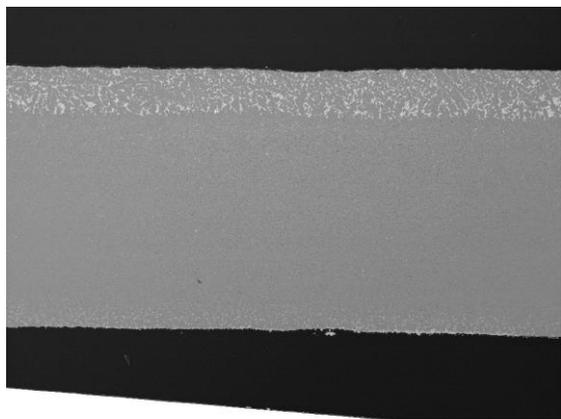
En las condiciones 2,3 y 4 (figuras 20,21 y 22) se observa  $\alpha$ - alúmina facetada y lo que parece un compuesto eutéctico. Según el diagrama de fases (figura 2) tendría que ser el eutéctico  $\text{MnAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  pero se observa lo que parece un eutéctico laminar irregular de matriz  $\text{MnAl}_2\text{O}_3$  (contraste gris claro) con láminas formando una cuadrícula de tamaño homogéneo de un compuesto de composición Mn-Al-O con alrededor de un 4% de Mn.

Conforme disminuye la energía (condición 1 más energética, condición 4 menos energética) se observa como la cantidad de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  facetada presente en el recubrimiento disminuye. En la muestra tratada con la condición 4 ya no se observan zonas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  facetada y el recubrimiento estaría formado por células compuestas por dos fases, una matriz de espinela  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  y láminas irregulares de compuesto Mn-Al-O con un 4 % de Mn. Las células se encuentran rodeadas de compuesto Mn-Al-O.

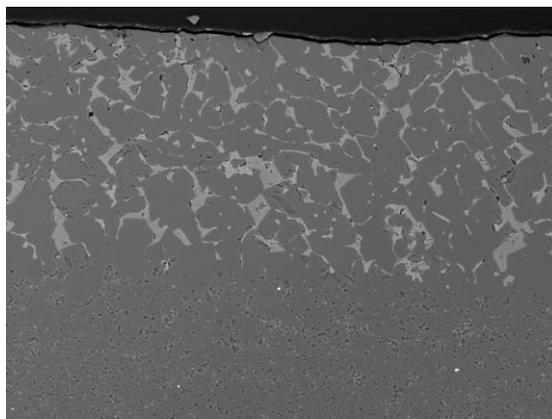
### 2.5.3.2.2. Recubrimiento Co-Al-O

#### Condición 1

A)



B)



C)

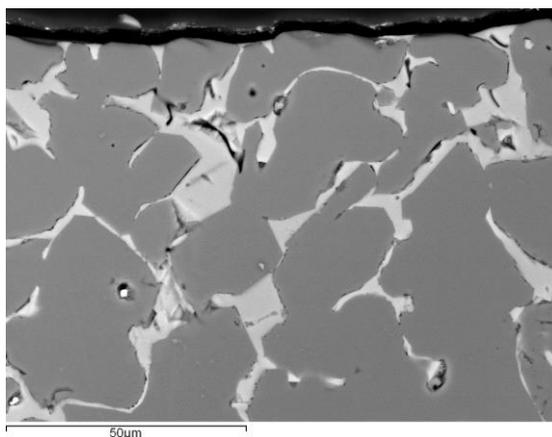
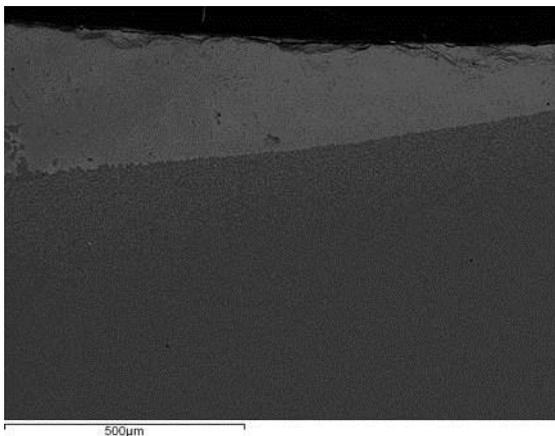


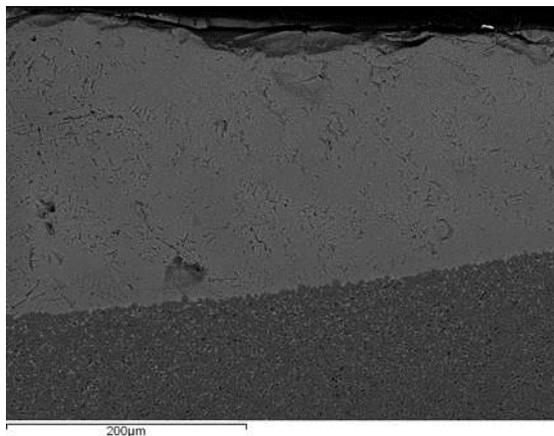
Figura 23. Vista general de la muestra (figura A), vista del recubrimiento (figura B) y detalle recubrimiento (figura C).

**Condición 2**

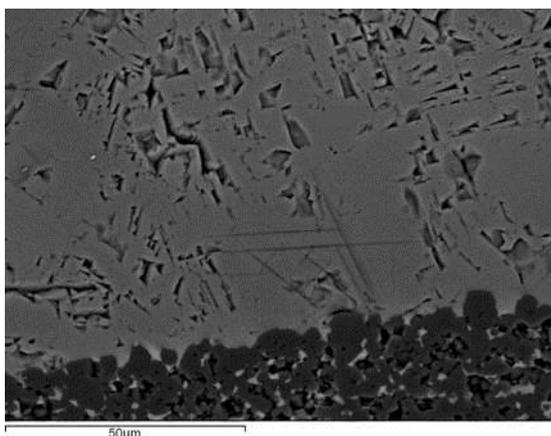
A)



B)



C)



*Figura 24. Vista general de la muestra (figura A), vista del recubrimiento (figura B) y detalle recubrimiento (figura C).*

### Condición 3

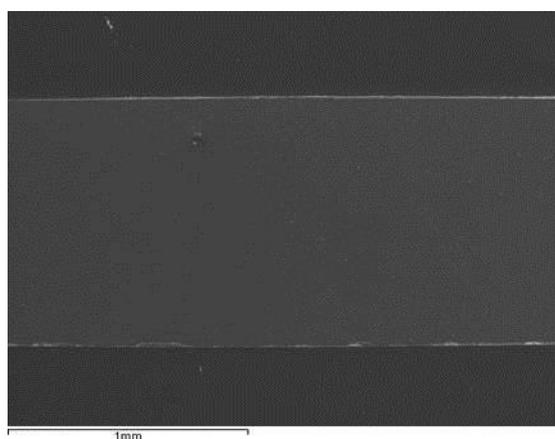


Figura 25. Vista general de la muestra.

### Condición 4

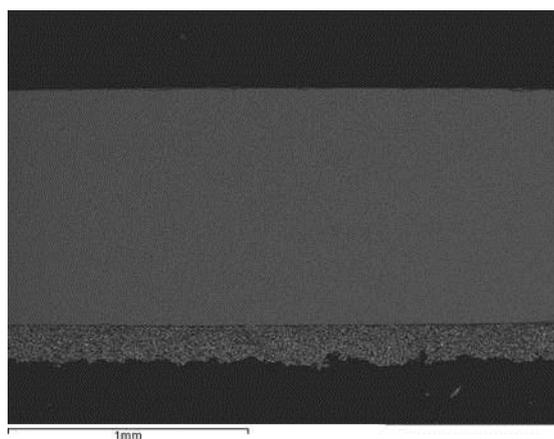


Figura 26. Vista general de la muestra.

En la tabla 4, se muestran los espesores de recubrimiento que se han obtenido aproximadamente para cada condición.

	Espesor recubrimiento Co-Al-O ( $\mu\text{m}$ )
Condición 1	200
Condición 2	250
Condición 3	0
Condición 4	0

Tabla 4. Espesores recubrimiento Co-Al-O para cada condición.



En este caso vemos que para la condición 1 el recubrimiento consta de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  facetada (contraste gris oscuro) en cuyos bordes ha solidificado un compuesto de contraste gris claro y de composición Co-Al-O con un 3,9% en Co y un 36,88% en Al (ver tabla 7), que coincide con la composición del eutéctico  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  en porcentaje atómico (36,4% Al, 4,54% Co, 59,09% O). Todo esto unido a que en los espectros de difracción de Rayos X aparecen únicamente las fases de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  nos hace sospechar que pudiera tratarse el eutéctico, aunque a través de SEM no se aprecie la microestructura.

En la condición 2 sí que aparece un recubrimiento, pero no se llega a formar el eutéctico. Probablemente la condición 2 no ha tenido energía suficiente como para fundir en profundidad el sustrato y aportar la cantidad de alúmina necesaria como para formar el eutéctico.

En las condiciones 3 y 4 el recubrimiento se desprende una vez tratado con láser debido a que la zona fundida no ha llegado hasta la zona del sustrato.

En el diagrama de fases correspondiente al sistema binario  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CoO (figura 3), vemos que el punto de fusión del eutéctico  $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  corresponde a  $1950^\circ\text{C}$ , más elevado que el de los compuestos  $\text{MnAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaAl}_2\text{O}_4/\text{CaAl}_4\text{O}_7$ , por lo que resulta lógico que sólo se forme con las condiciones de tratamiento más energéticas.



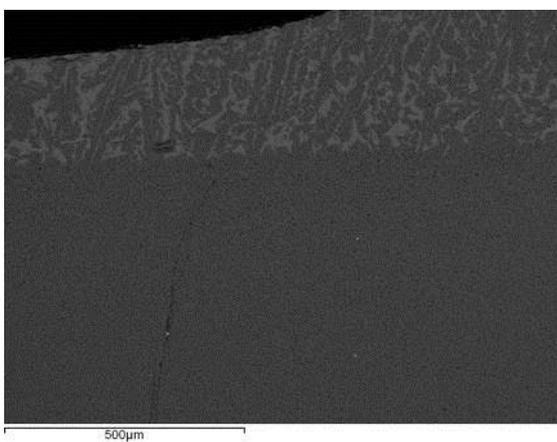
### 2.5.3.2.3. Recubrimiento Ca-Al-O

#### Condición 1

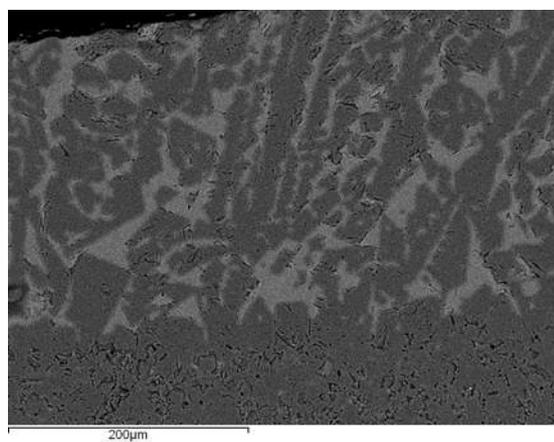
El recubrimiento de esta composición no se ha tratado con la condición 1 ya que al presentar el eutéctico  $\text{CaAl}_2\text{O}_4/\text{CaAl}_4\text{O}_7$  un punto de fusión inferior al del resto de los recubrimientos (ver figura 4) podría resultar una condición demasiado energética para su formación.

#### Condición 2

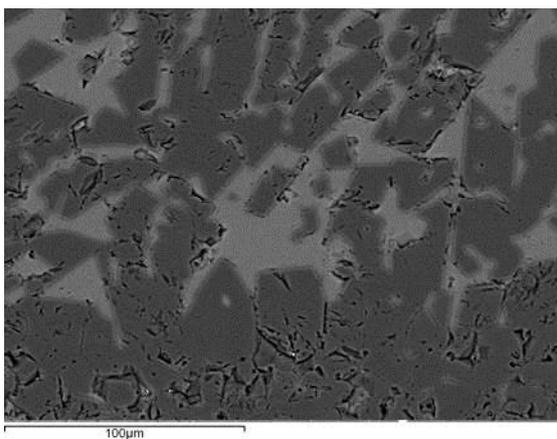
A)



B)



C)



D)

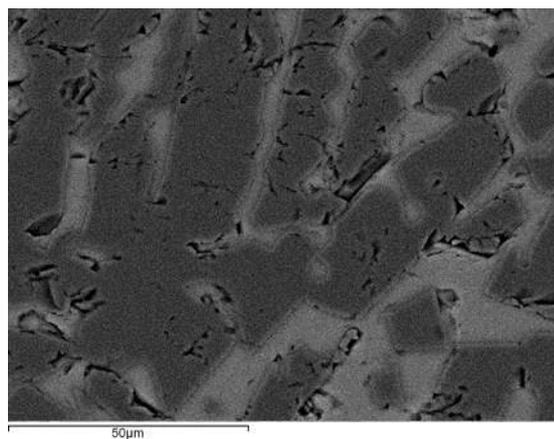
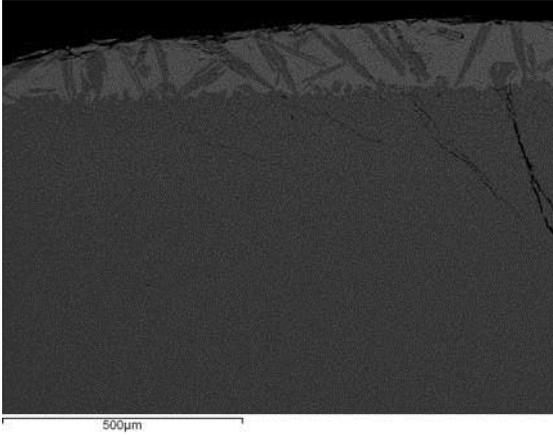


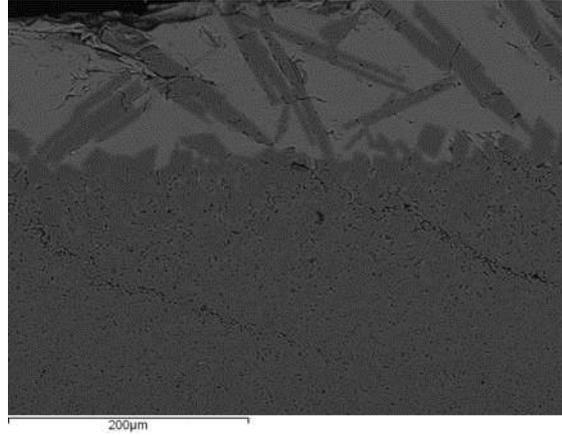
Figura 27. Vista general de la muestra (figura A), vista del recubrimiento (figura B) y detalle recubrimiento (figuras C y D).

**Condición 3**

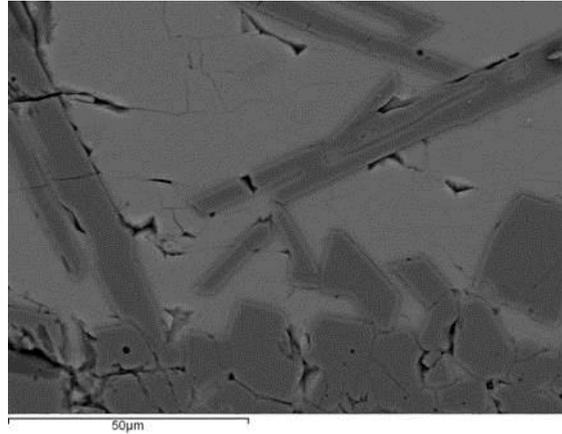
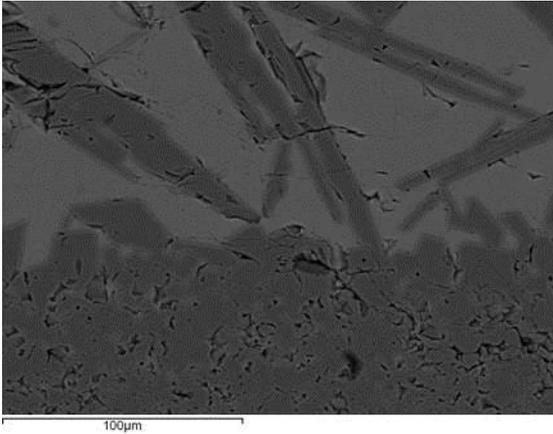
A)



B)



C)



*Figura 28. Vista general de la muestra (figura A), vista del recubrimiento (figura B) y detalle recubrimiento (figura C y D).*

**Condición 4**

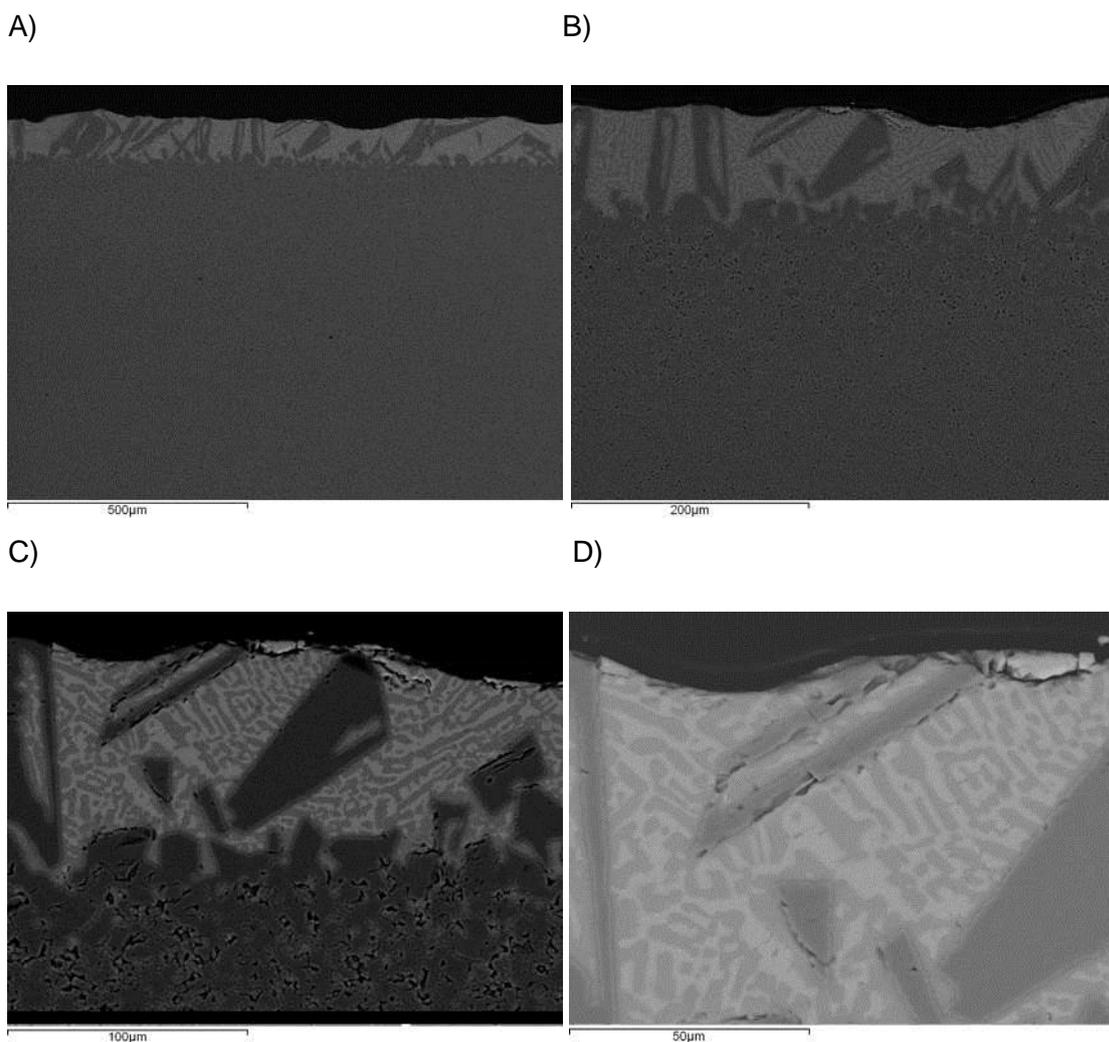


Figura 29. Vista general de la muestra (figura A), vista del recubrimiento (figura B) y detalle recubrimiento (figura C y D).

En la tabla 5, se muestran los espesores de recubrimiento que se han obtenido aproximadamente para cada condición.

	<b>Espesor recubrimiento Ca-Al-O (µm)</b>
<b>Condición 1</b>	-
<b>Condición 2</b>	250
<b>Condición 3</b>	160
<b>Condición 4</b>	80

Tabla 5. Espesores recubrimiento Ca-Al-O para cada condición.

En el caso de las condiciones de tratamiento 2 y 3 no se genera el eutéctico pero se pueden observar granos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  facetada y compuesto  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ . A menor fluencia (densidad de energía por unidad de superficie) se observa una menor formación de alfa-alúmina facetada, debido a un menor grado de fusión del sustrato.

Vemos que la condición de tratamiento 4, la que presenta menor fluencia, es la que ha generado el recubrimiento eutéctico. Se trata de un eutéctico laminar irregular que consta de una matriz de  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  y láminas de  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ . También aparecen granos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  facetada.

Lo observado mediante SEM se ve corroborado por los resultados obtenidos en EDX y difracción de rayos X.



### **2.5.3.3. Caracterización composicional a través del microscopio electrónico (EDX).**

Un instrumento que se ha desarrollado para el análisis de muestras a través del microscopio electrónico de barrido es el analizador EDX (espectrómetro de dispersión de energía) de rayos X el cual identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e imágenes relacionadas con esa distribución.

En el analizador EDX de rayos X del SEM se realizan diversos análisis representados con histogramas e imágenes de distribución de los elementos químicos presentes en la muestra. La formación de un espectro EDS de Rayos x se obtiene mediante un software (INCA) que recoge durante un determinado tiempo (minutos) los fotones emitidos por la muestra, clasificándolos según su energía. El espectro se presenta como un histograma en donde el eje de las X tiene unidades de energía (Kiloelectrovoltios) y el eje de las Y el Número de cuentas o intensidad. En el espectro se realiza de forma automática la identificación y el análisis cualitativo y cuantitativo de los diferentes elementos a través de picos en la campana de Gauss observados en el histograma. En una muestra se elige uno o varios sitios de interés para ver si toda la muestra contiene los mismos elementos o hay variación de estos en un  $\text{cm}^2$ .

Una vez obtenido el espectro, se identifican los elementos en los picos de un histograma espectral de un punto elegido de la muestra. Un ejemplo clásico son los resultados de una muestra de lodos biológicos en un histograma espectral, en el cual se clasificaron los elementos según su energía; los ejes de las X son unidades de energía (Kiloelectrovoltios) y el eje de las Y es el número de cuentas o intensidad. Cada elemento presentó una distribución definida en la que se determinó la composición de la superficie o secciones finas de las muestras de forma precisa.

El gran poder de resolución (3 nm) y la profundidad de campo (1000 nm) permiten la aplicación del microscopio electrónico de barrido en diversas disciplinas del ámbito científico (ciencias biológicas, médicas, geológicas, metalúrgicas, biotecnología y ciencia de los materiales).



A continuación se muestra en las siguientes tablas la concordancia con los datos observados mediante SEM para las diferentes condiciones:

**Condición 1:**

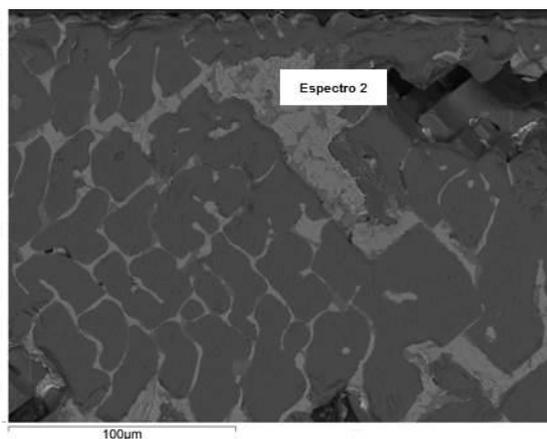
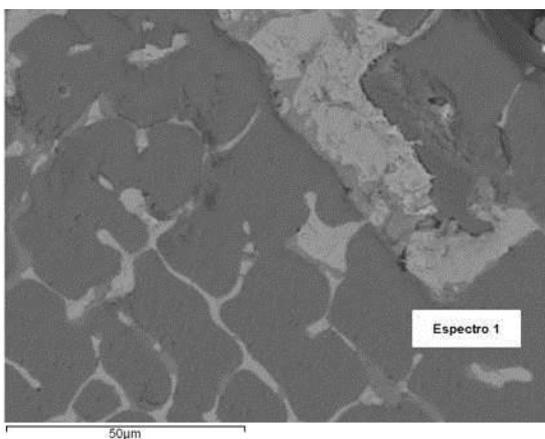
**-Recubrimiento Mn-Al-O**

	A)	B)	C)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Compuesto de Mn y Al
%ATOMICO Mn	-	12,56	4,18
%ATOMICO Al	39,92	29,95	37,44
%ATOMICO O	59,98	57,49	58,38

*Tabla 6. Porcentaje atómico de cada fase del recubrimiento de Mn-Al-O tratado con la primera condición de tratamiento.*

A)

B)



C)

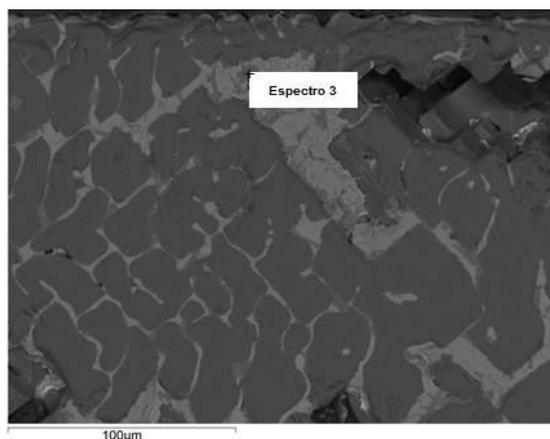


Figura 30. Espectro 1:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figura A), Espectro 2:  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  (figura B) y Espectro 3: Compuesto de Mn y Al (figura C) en muestra Mn-Al-O.

En el caso del tratamiento de las muestras de Mn en la condición 1, vemos por EDX como el recubrimiento obtenido estaría formado por  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  facetada y un compuesto formado por dos fases,  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  y una fase con el 4% en Mn. Según el diagrama de fases, éste compuesto debería estar formado por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ .

**-Recubrimiento Co-Al-O**

	A)	B)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fase blanca
%ATOMICO Co	-	3,90
%ATOMICO Al	39,95	36,88
%ATOMICO O	59,99	59,22

Tabla 7. Porcentaje atómico de cada fase del recubrimiento de Co-Al-O tratado con la primera condición de tratamiento.

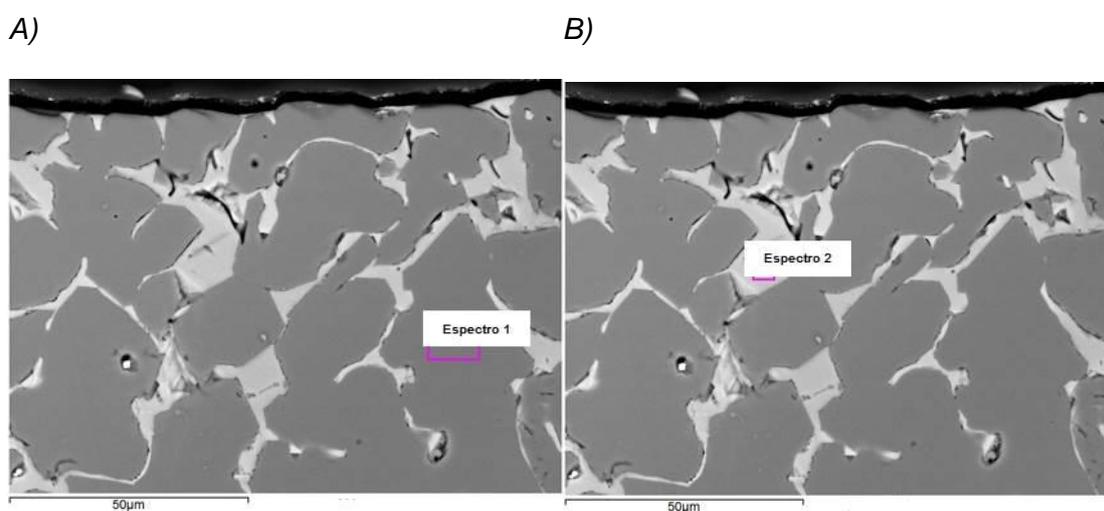


Figura 31: Espectro 1: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura A) y Espectro 2: Fase blanca (figura B) en muestra Co-Al-O.

Para las muestras de Co tratadas con la condición 1, se obtiene alfa-alúmina facetada con un compuesto rodeándola. Por SEM no se observan distintas fases en ese compuesto, pero por EDX vemos que la composición en porcentaje atómico de ese compuesto corresponde al eutéctico CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (36,4 % Al, 4,54 % Co, 59,09 % O). Por XRD (figura 41) también se verá más adelante como aparecen los picos de los compuestos CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (espinela) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Condición 2:**

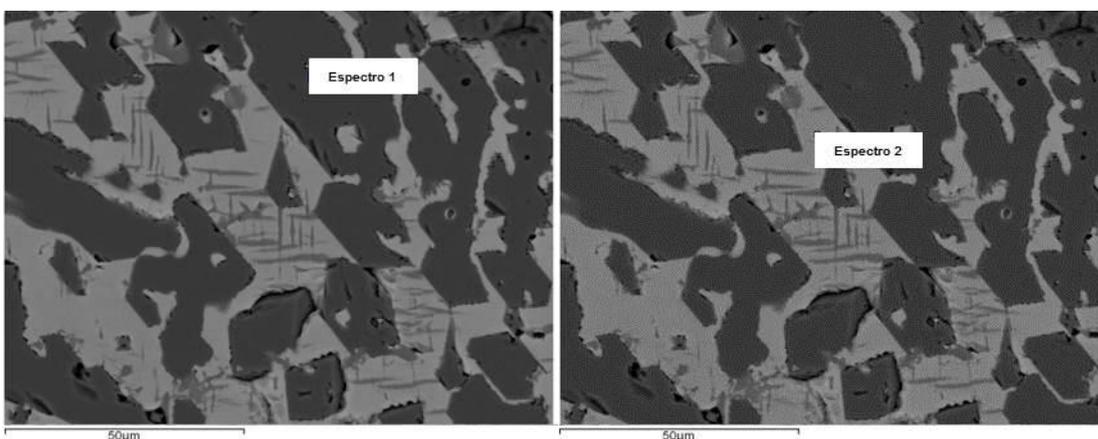
**-Recubrimiento Mn-Al-O**

	A)	B)	C)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Compuesto de Mn y Al
%ATOMICO Mn	-	13,57	3,64
%ATOMICO Al	39,86	29,14	38,69
%ATOMICO O	59,96	57,29	57,67

Tabla 8: Porcentaje atómico de cada fase del recubrimiento de Mn-Al-O tratado con la segunda condición de tratamiento.

A)

B)



C)

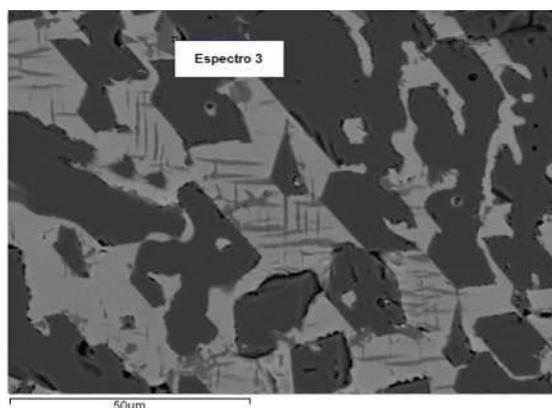


Figura 32: Espectro 1: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura A), Espectro 2: MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (figura B) y Espectro 3: Compuesto de Mn y Al (figura C) en muestra Mn-Al-O.

Para las muestras de Mn se observa en el caso de la condición 2 menos cantidad de alúmina facetada que en la condición 1, debido a que es una condición menos energética y la cantidad de sustrato de alúmina fundido es menor. Entre la alúmina, se observa un compuesto con una matriz de composición  $MnAl_2O_4$  (contraste gris claro) con láminas formando una cuadrícula de tamaño homogéneo de un compuesto de composición Mn-Al-O con alrededor de un 4 % de Mn.

**-Recubrimiento Co-Al-O**

	A)	B)
	$Al_2O_3$	Fase blanca
%ATOMICO Co	-	6,15
%ATOMICO Al	39,78	35,08
%ATOMICO O	59,94	58,77

Tabla 9. Porcentaje atómico de cada fase del recubrimiento de Co-Al-O tratado con la segunda condición de tratamiento.

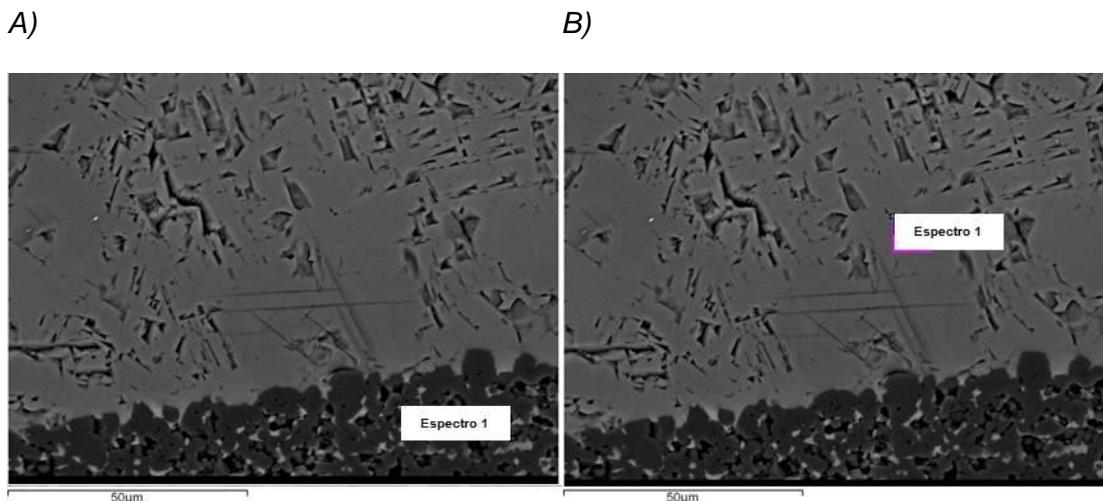


Figura 33: Espectro 1:  $Al_2O_3$  (figura A) y Espectro 2: Fase blanca (figura B) en muestra Co-Al-O.

En el recubrimiento correspondiente a la muestra de Co-Al-O tratada con la condición 2 de horno-láser, se observa únicamente una fase, de composición Co-Al-O, con un 6 % de Co. La condición 2 no ha sido lo suficientemente energética como para fundir parte de la  $Al_2O_3$  del sustrato y que ésta se incorporara al recubrimiento para poder formar el eutéctico. Como es de esperar, tampoco se observa la presencia de  $\alpha-Al_2O_3$  facetada.

**-Recubrimiento Ca-Al-O**

	A)	B)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
%ATOMICO Ca	-	9,82
%ATOMICO Al	40,02	32,15
%ATOMICO O	60,01	58,04

Tabla 10: Porcentaje atómico de cada fase del recubrimiento de Ca-Al-O tratado con la segunda condición de tratamiento.

A)

B)

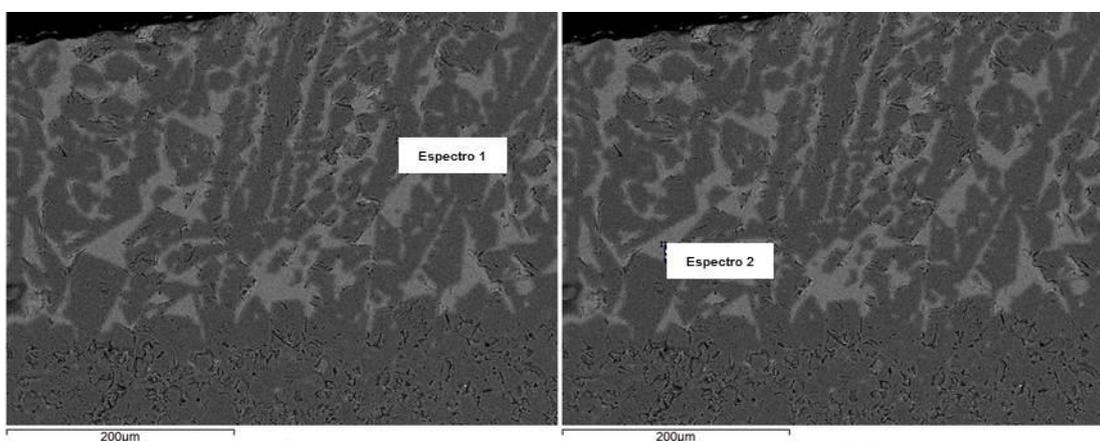


Figura 34: Espectro 1: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura A) y Espectro 2: CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (figura B) en muestra Ca-Al-O.

Para el compuesto de Ca tratado con la condición 2, se obtienen los siguientes resultados: se observa la formación de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> facetada (en contraste negro) y CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (ver tabla 10). Con la condición 2 de tratamiento no se logra la obtención del eutéctico.

### Condición 3

#### -Recubrimiento Mn-Al-O

	A)	B)
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MnAl}_2\text{O}_4$ + compuesto de Mn y Al
%ATOMICO Mn	-	13,29
%ATOMICO Al	38,41	29,37
%ATOMICO O	59,6	57,34

Tabla 11: Porcentaje atómico de cada fase del recubrimiento de Mn-Al-O tratado con la tercera condición de tratamiento.

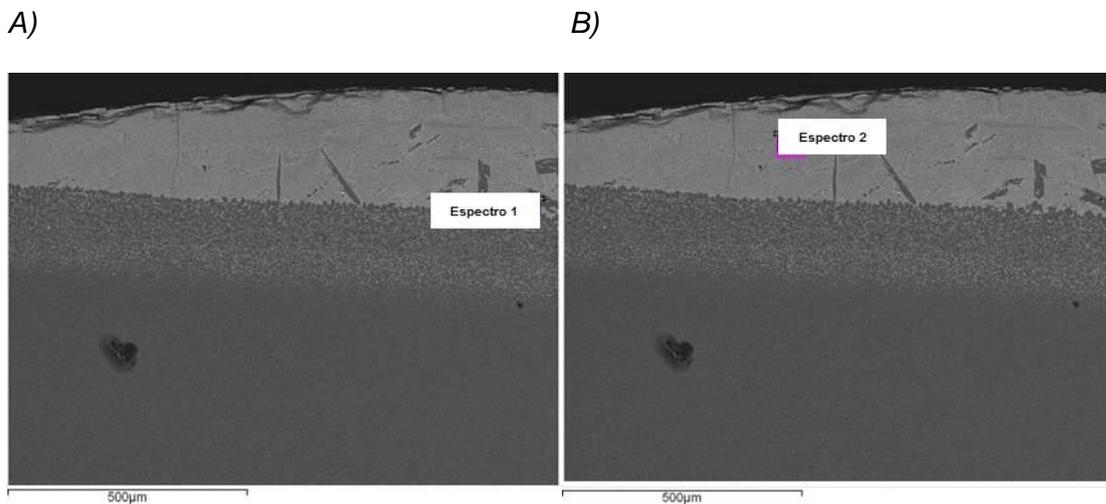


Figura 35: Espectro 1:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figura A), Espectro 2:  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  + compuesto de Mn y Al (figura B) en muestra Mn-Al-O.

En la muestra de Mn tratada bajo la condición 3, se ha realizado análisis EDX de la fase negra ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  facetada) y de la zona gris, que como se puede observar en la caracterización SEM (figura 21) está compuesta a su vez por dos fases, de un gris más claro y otro más oscuro, semejantes a las observadas para la muestra de Mn tratada con las condiciones 2 y 4. Esta zona gris tiene la composición atómica esperada para el eutéctico (Mn 8,8%, Al 32,9 % y O 58,2%) pero enriquecida en Mn.

Se observa una menor cantidad de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  facetada que en la condición 2 debido a que la condición de tratamiento es menos energética.

### -Recubrimiento Ca-Al-O

	A)	B)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
%ATOMICO Ca	-	10,03
%ATOMICO Al	40,02	31,97
%ATOMICO O	60,01	57,99

Tabla 12: Porcentaje atómico de cada fase del recubrimiento de Ca-Al-O tratado con la tercera condición de tratamiento.

A)

B)

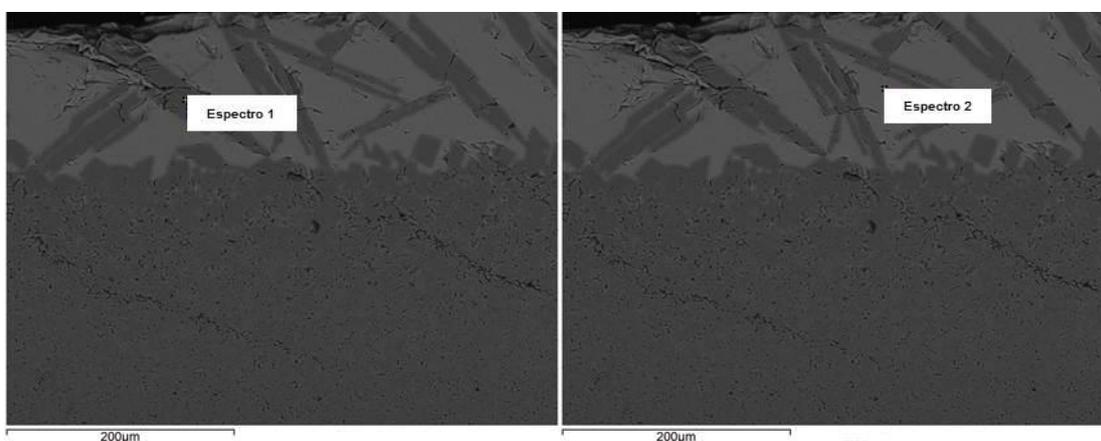


Figura 36: Espectro 1: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura A) y Espectro 2: CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (figura B) en muestra Ca-Al-O

El resultado para la muestra de Ca tratada con la condición 3 es similar al obtenido para la misma muestra tratada con la condición 2 pero con una menor cantidad de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> facetada, ya que se trata de una condición, la 3, menos energética, y por tanto se funde menor cantidad de sustrato de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

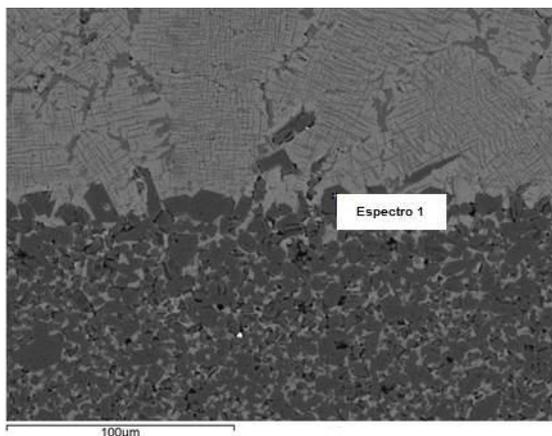
### Condición 4

#### -Recubrimiento Mn-Al-O

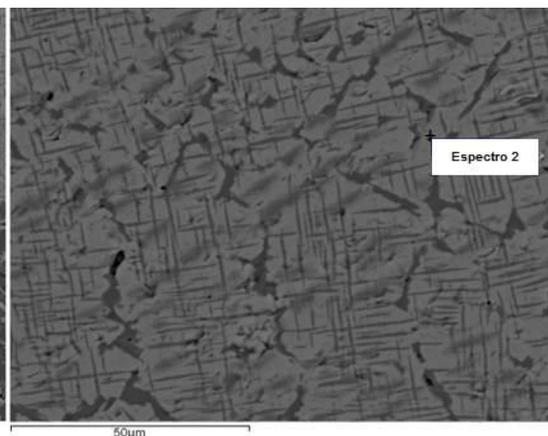
	A)	B)	C)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Compuesto de Mn y Al
%ATOMICO Mn	-	17,37	5,36
%ATOMICO Al	39,65	26,11	35,43
%ATOMICO O	59,91	56,53	59,21

Tabla 13. Porcentaje atómico de cada fase del recubrimiento de Mn-Al-O tratado con la cuarta condición de tratamiento.

A)



B)



C)

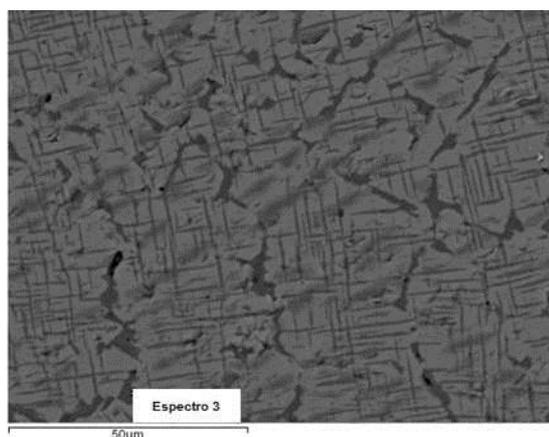


Figura 37. Espectro 1: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura A), Espectro 2: MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (figura B) y Espectro 3: Compuesto de Mn y Al en muestra Mn-Al-O.

Para la muestra de Mn tratada con la condición 4 apenas se observa  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  facetada, solo unos granos de alúmina formando la interfase entre sustrato y recubrimiento (figura 37 A). En el recubrimiento se observan las dos fases, la de contraste gris claro y composición de la espinela  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  y la de contraste gris oscuro de composición Mn-Al-O con un 5 % de Mn.

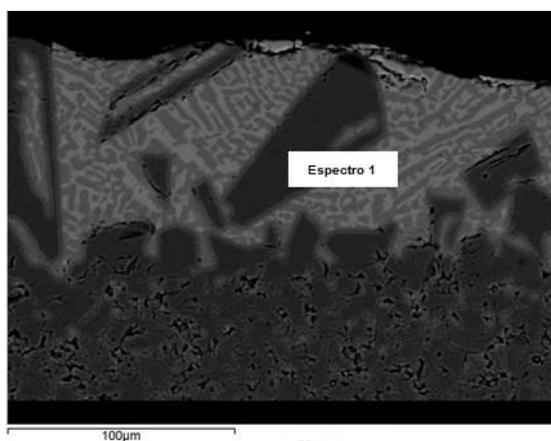


**-Recubrimiento Ca-Al-O**

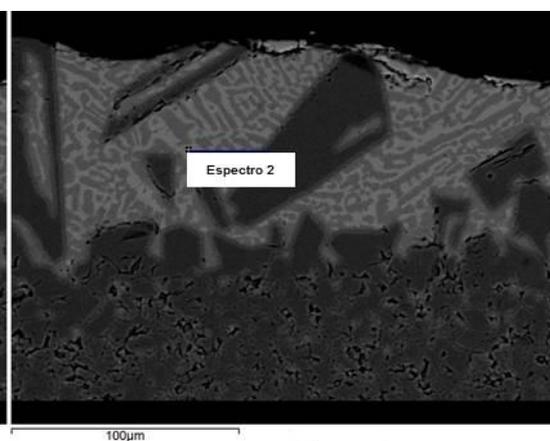
	A)	B)	C)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
%ATOMICO Ca	-	15,98	10,03
%ATOMICO Al	39,99	27,22	31,98
%ATOMICO O	60,01	56,8	57,99

Tabla 14. Porcentaje atómico de cada fase del recubrimiento de Ca-Al-O tratado con la cuarta condición de tratamiento.

A)



B)



C)

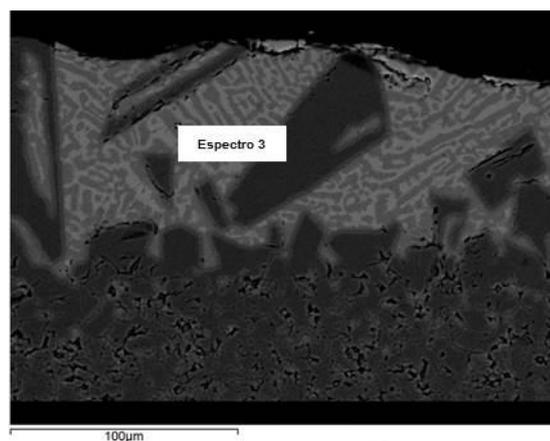


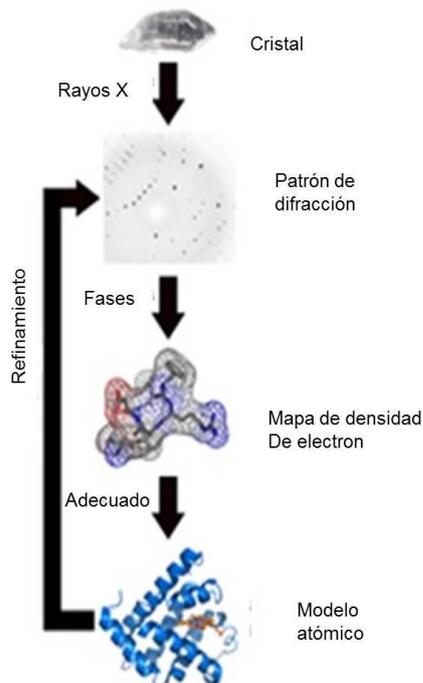
Figura 38: Espectro 1: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura A), Espectro 2: CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (figura B) y Espectro 3: CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (figura C) en muestra Ca-Al-O.

En la tabla 14, se puede observar la composición de las distintas fases obtenidas. En lo que se refiere al eutéctico, la matriz, en contraste gris claro, tendría la composición  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  y las láminas irregulares (contraste gris oscuro) con composición  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ .



### 2.5.3.4. Análisis Rayos X (XRD).

La cristalografía de rayos X es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino.



Los rayos X interactúan con los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción.

Es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable.

Figura 39. Determinación de una estructura por cristalografía de rayos X.

El fenómeno de difracción es debido esencialmente a la relación de fases entre dos o más ondas. Las diferencias de camino óptico conducen a *diferencias de fase* que a su vez producen un cambio en la amplitud. Cuando dos ondas están completamente desfasadas se anulan entre sí, ya sea porque sus vectores sean cero o porque estos sean igual en magnitud pero en sentido contrario. Por el contrario, cuando dos ondas están en fase, la diferencia de sus caminos ópticos es cero o un número entero de la longitud de onda.

Cuando consideramos la difracción de rayos x monocromáticos y paralelos en estructuras ordenadas, existen diferencias de camino óptico. Esto sucede por dispersión y no por alguna interacción entre los rayos x y los átomos de las estructuras. La difracción de rayos x es descrita completamente por la Ley de Bragg.

Existen varios tipos de detectores especiales para observar y medir la intensidad y posición de los rayos X difractados, y su análisis posterior por medios matemáticos permite obtener una representación a escala atómica de los átomos y moléculas del material estudiado.

Max von Laue realizó los primeros experimentos de cristalografía de rayos X en 1912. Von Laue, William Henry Bragg y William Lawrence Bragg desarrollaron inicialmente la teoría de difracción de cristales, tarea a la que pronto se sumaron otros científicos.

A lo largo del siglo XX tuvieron lugar varios avances teóricos y técnicos, como la aparición de los superordenadores y el uso de sincrotrones para la producción de rayos X, que resultaron en un creciente capacidad del método para determinar las propiedades estructurales de todo tipo de moléculas: sales, materiales inorgánicos complejos, proteínas y hasta componentes celulares como los ribosomas.

Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, consiguiéndose diferentes datos en ambos casos. Para las aplicaciones que requieren solo una caracterización precisa de los parámetros de la red cristalina, puede ser suficiente la difracción de rayos X por polvo, para una dilucidación precisa de las posiciones atómicas se prefiere trabajar con monocristales.

La cristalografía de rayos X desempeñó un papel esencial en la descripción de la doble hélice de la molécula de ADN. Esta técnica se utiliza ampliamente en la determinación de las estructuras de las proteínas.

Las medidas de difracción de rayos X se han realizado en el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia del Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Los datos se han recogido usando un difractómetro marca RIGAKU, modelo D/máx. 2500 provisto de un ánodo rotante. El difractómetro funciona a 40Kv y 80mA con un ánodo de Cu y se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación CuKalfa1,2. Condiciones de medida de 2Theta 10° a 80° step=0.03° t=1s/step.



### 2.5.3.4.1. Recubrimiento Mn-Al-O

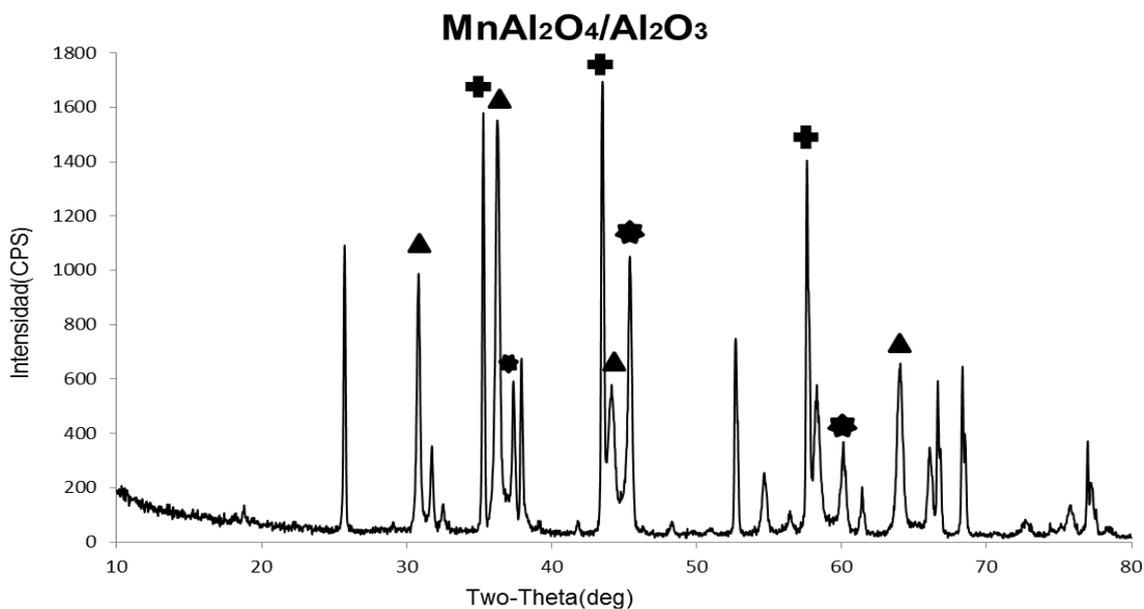


Figura 40. Diagrama XRD de picos representativos de las fases: + Fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ▲ Fase  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ , ✱ Fase no identificada Mn-Al-O.

En el espectro correspondiente a la muestra de Mn tratada con la condición 4, ya que es la condición que por SEM se ha identificado como la más adecuada (figura 40), podemos observar la aparición de picos representativos tanto de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como de  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ . También se observan picos que no se han podido identificar con las bases de datos del Servicio de Difracción de Rayos X y que podrían pertenecer al compuesto de Mn-Al-O con un 4% en peso de Mn.

### 2.5.3.4.2. Recubrimiento Co-Al-O

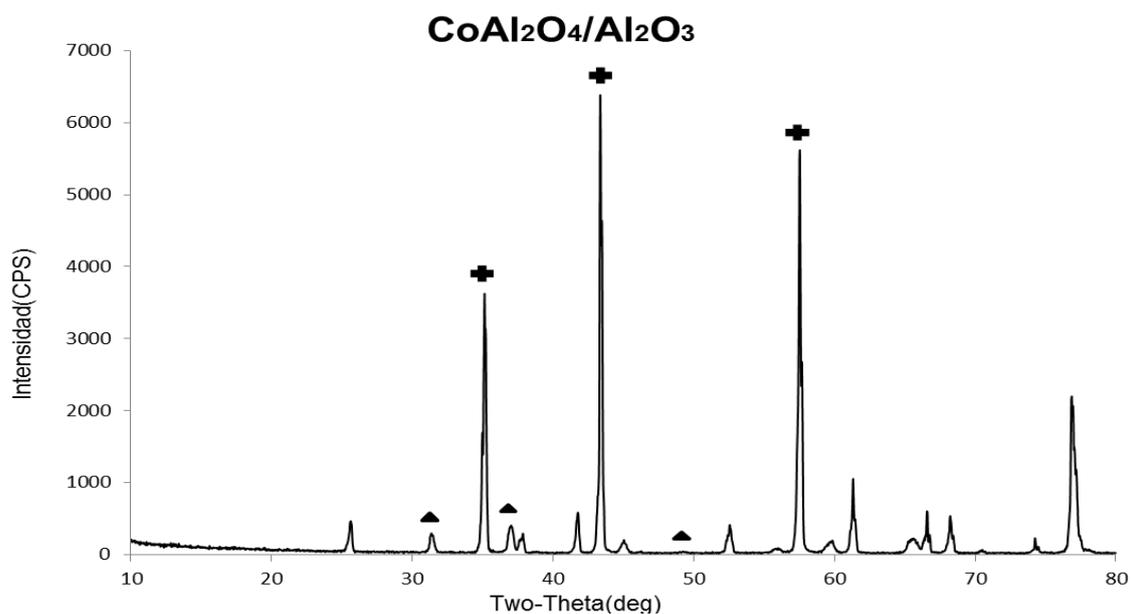


Figura 41. Diagrama XRD de picos representativos de las fases: **+** Fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , **▲** Fase  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

En la figura 41, se puede observar el espectro de la muestra de Co crecida con la condición 1. En ella se observan los picos característicos correspondientes a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y los del compuesto  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Estos picos son de poca intensidad debido a la poca cantidad del compuesto en la muestra.

### 2.5.3.4.3. Recubrimiento Ca-Al-O

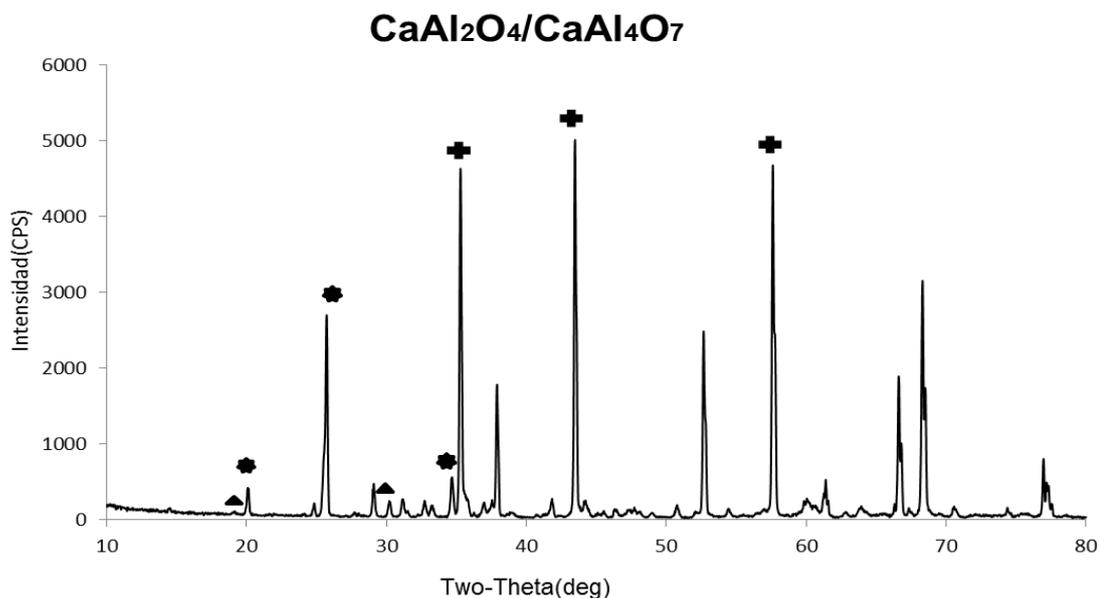


Figura 42. Diagrama XRD de picos representativos de las fases: **+** Fase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **▲** Fase CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, **✱** Fase CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

En la figura 42, se pueden observar los picos característicos de las distintas fases presentes en el recubrimiento. Se trata de la muestra de Ca tratada con la condición 4 de horno-láser.

Aparecen los picos correspondientes a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y a las dos fases del eutéctico, CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Los picos de estos dos últimos compuestos aparecen con poca intensidad debido a la baja concentración de estos en el recubrimiento.

### 2.5.3.5. Caracterización mecánica de los recubrimientos.

En este apartado se va a estudiar las propiedades mecánicas de las muestras obtenidas, concretamente una propiedad fundamental en la caracterización de materiales cerámicos, que es la dureza.

Se entiende por dureza la que presenta un cuerpo a la penetración por otro. En una interpretación más específica, puede entenderse por dureza la resistencia superficial de un cuerpo sometido a un esfuerzo fuertemente localizado. La resistencia se determina introduciendo un cuerpo de forma esférica, cónica o piramidal, por el efecto que produce una fuerza determinada durante cierto tiempo en el cuerpo a ensayar. Como indicador de dureza se emplea la deformación permanente (plástica).

Existen distintos métodos para determinar la dureza en materiales, para metales disponemos de los ensayos Brinell, Vickers y Rockwell. En el caso de las cerámicas, debido a su fragilidad se utilizan ensayos de microdureza o nanodureza como será nuestro caso.

#### Ensayo de nanodureza

La nanoindentación es la prueba de dureza llevada a cabo en la escala de longitudes nanométricas. Se utiliza una punta pequeña para indentar el material de interés. La carga impuesta y el desplazamiento se miden de manera continua con una resolución de microneutons y subnanómetros, respectivamente. La carga y el desplazamiento se miden a través del proceso de indentación. Las técnicas de nanoindentación son importantes para la medición de las propiedades mecánicas en aplicaciones microelectrónicas y para la deformación de estructuras a micro y nanoescala. Los nanoindentadores incorporan microscopios ópticos. La dureza y el módulo de elasticidad se miden utilizando la nanoindentación.

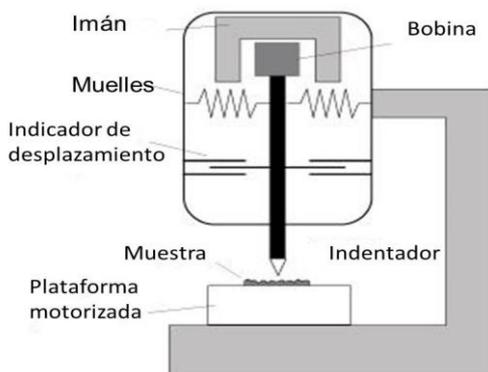


Figura 43. Esquema nanoindentador.

Las puntas de los nanopenetradores vienen en una variedad de formas: Berkovich, Vickers, Knoop, Cónica, en Cuña,...

La primera etapa de una prueba de nanoindentación involucra el desarrollo de indentaciones sobre un patrón de calibración. La sílice fundida es un patrón de calibración común, debido a que tiene propiedades mecánicas homogéneas y bien caracterizadas.

La dureza (determinada por la nanoindentación) por lo regular se reporta con unidades de GPa y los resultados de indentaciones múltiples por lo general se promedian para incrementar la precisión. Este análisis calcula el módulo elástico y la dureza a la carga máxima; sin embargo, actualmente se emplea de modo normal una técnica experimental conocida como nanoindentación dinámica. Durante ésta, se superpone una carga oscilante pequeña sobre la carga total en la muestra. De esta manera, la muestra se descarga de manera elástica continuamente a medida que se incrementa la carga total. Esto permite mediciones continuas del módulo elástico y de la rigidez como una función de la profundidad de la indentación.

Los ensayos de nanoindentación han sido realizados mediante un nanoindentador marca Agilent Technologies modelo G200 (USA), del Servicio de Caracterización de Superficies y Recubrimientos del Instituto de Ciencias de los Materiales de Aragón. Se han llevado a cabo un total de 100 indentaciones en cada muestra repartidas en unas matrices de 25 indentaciones (separadas 20 µm) por 4 filas paralelas con una punta de nanopenetrador tipo Vickers (punta piramidal cuadrada).

Las indentaciones van desde la superficie de la muestra y se van introduciendo por el sustrato, se han realizado en el corte transversal de las muestras. Estas medidas se han realizado para comparar la dureza del recubrimiento obtenido con la del sustrato de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial.

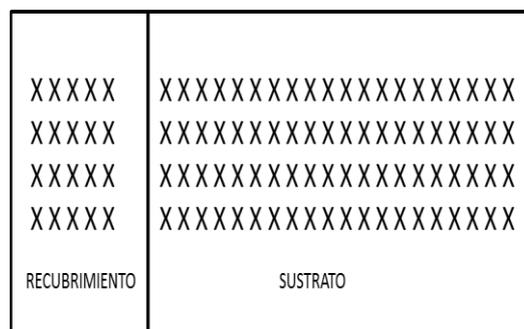


Figura 44. Esquema nanoindentaciones.

### 2.5.3.5.1. Ensayo de dureza en recubrimiento Mn-Al-O

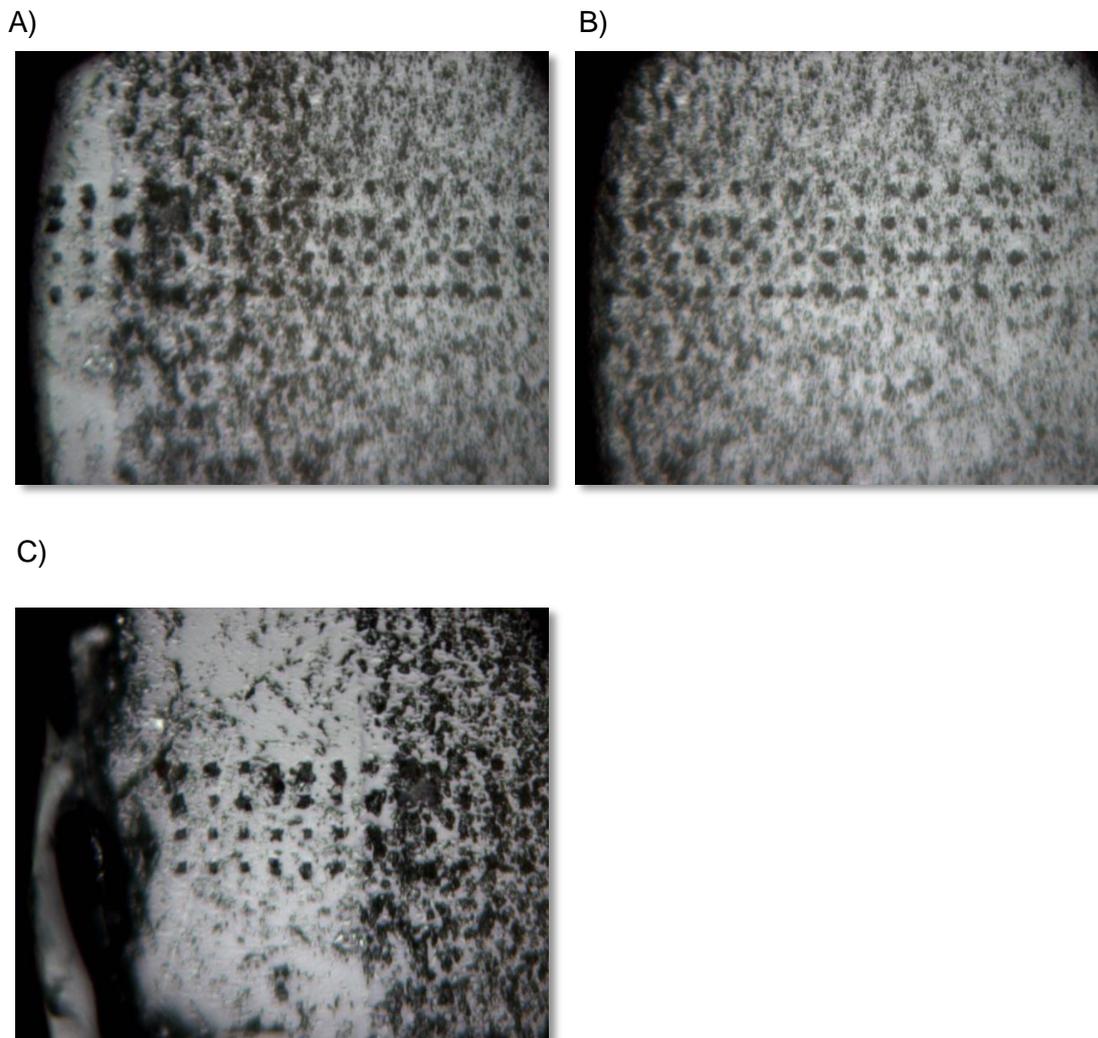


Figura 45. Detalle nanoindentaciones en la muestra Mn-Al-O (A, B, C).

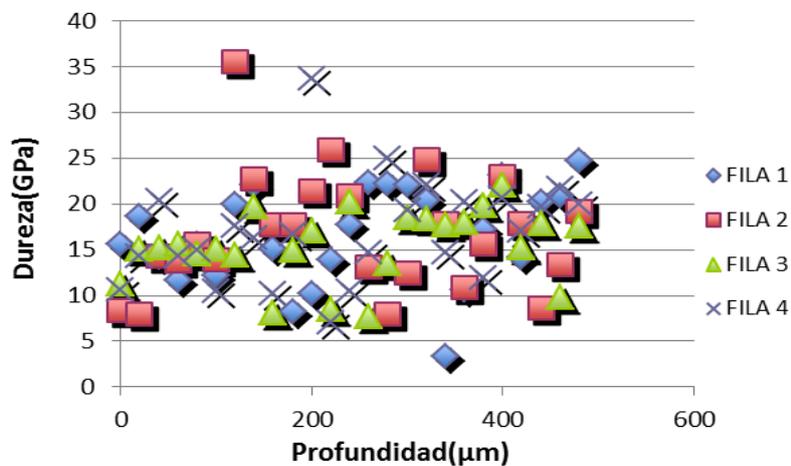


Figura 46. Valores de dureza en la muestra Mn-Al-O.

Se ha realizado un ensayo de nanoindentación en la muestra de Mn tratada con la condición 4.

Se observa en la gráfica (figura 46) que los valores están dispersos unos de otros, menos disperso en la zona del recubrimiento (7 primeros puntos de cada fila) y más dispersos para el resto de las indentaciones (las que corresponderían a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Para centrarnos en su estudio se ha realizado la media de las siete primeras columnas de nanoindentaciones, que corresponden a la zona del recubrimiento y la media de las restantes columnas de nanoindentaciones, correspondientes al sustrato de alúmina, obteniendo los siguientes valores: media de las siete primeras columnas, que corresponden a las nanoindentaciones en el recubrimiento (ver figura 45): 15,02 GPa y media de las restantes columnas: 17,01 GPa.

Estos resultados muestran un valor algo inferior de dureza (15,02 GPa) para el recubrimiento, comparado con el valor obtenido para la alúmina del sustrato (17,01 GPa), aunque los valores del recubrimiento presentan una menor dispersión. La mayor dispersión de resultados en la zona de la alúmina puede deberse a la presencia de poros en el sustrato.



### 2.5.3.5.2. Ensayo de dureza en recubrimiento Co-Al-O

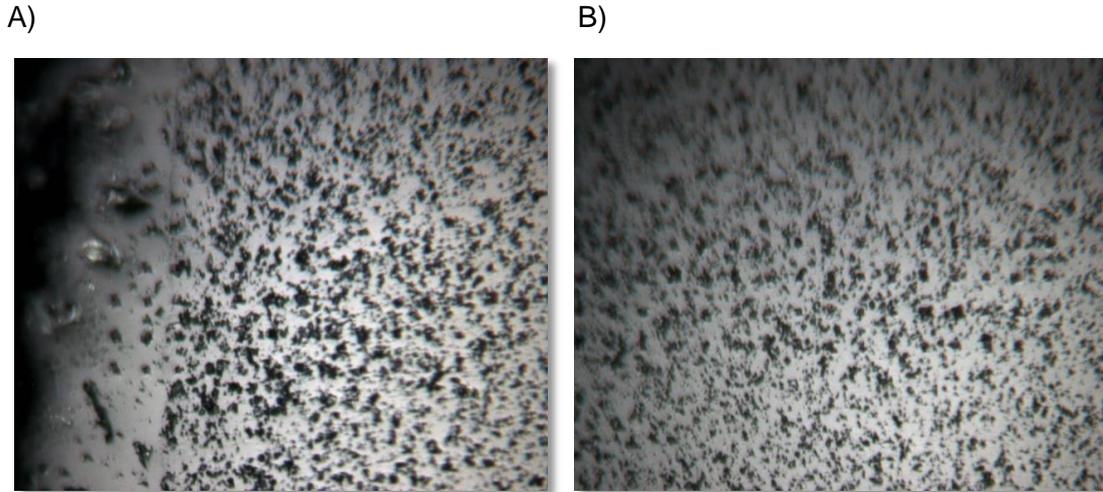


Figura 47. Detalle microindentaciones en la muestra Co-Al-O (A y B).

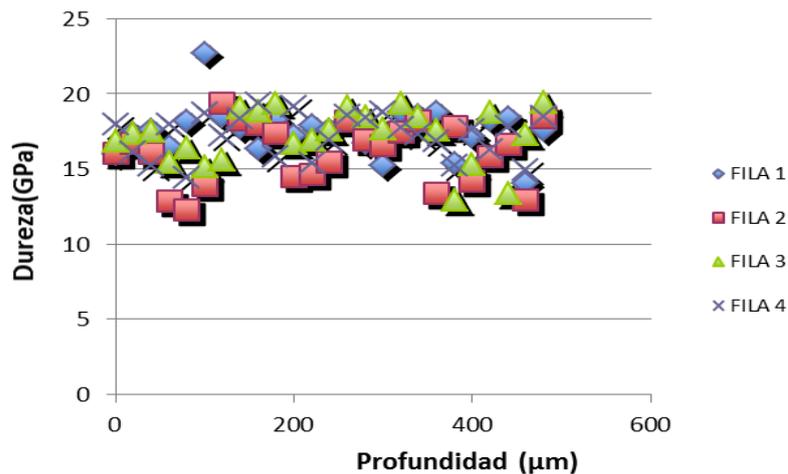


Figura 48. Valores de dureza del recubrimiento Co-Al-O.

Se ha realizado un ensayo de nanoindentación en la muestra correspondiente al Co tratado con la condición 1. En este caso, son las tres primeras indentaciones de cada fila la que corresponden al recubrimiento (figura 47). Por ello, se realiza la media de las tres primeras columnas de nanoindentaciones, obteniéndose un valor de 17,89 GPa y del resto de las columnas de indentaciones: 18,22 GPa. En este caso la dispersión de los resultados es semejante en sustrato y recubrimiento. El valor de la dureza del recubrimiento de Co-Al-O es elevado, del orden de la dureza medida para el sustrato de  $Al_2O_3$ .

### 2.5.3.5.3. Ensayo de dureza en recubrimiento Ca-Al-O

A)



B)

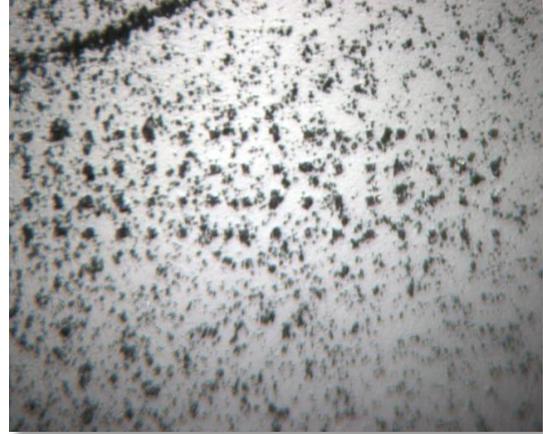


Figura 49. Detalle microindentaciones en la muestra Ca-Al-O (A y B).

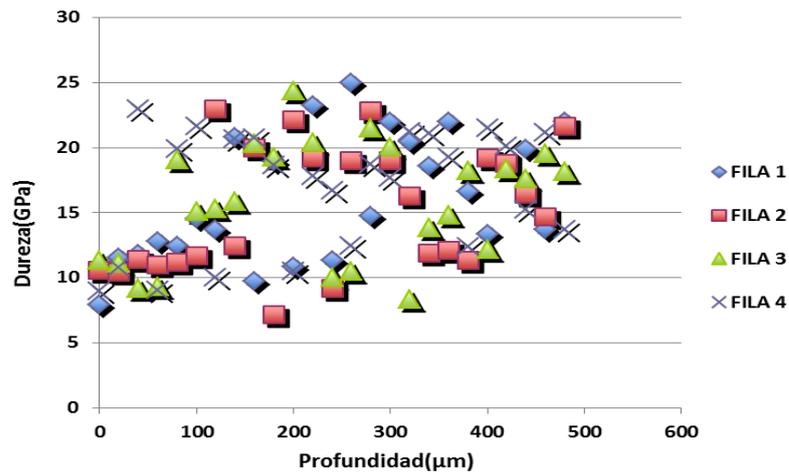


Figura 50. Valores de dureza en la muestra Ca-Al-O.

Se ha realizado en ensayo de nanoindentación en la muestra de Ca tratada con la condición 4 de horno-láser.

Igualmente se ha realizado una matriz de nanoindentaciones de 25 x 4 filas paralelas, siendo los primeros cuatro valores de cada fila los correspondientes a la zona del recubrimiento (figura 49).

Se puede observar que la media del recubrimiento es menor que la de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pero por el contrario salen valores más homogéneos no con tanta dispersión, eso puede ser debido a la porosidad del sustrato. En este caso, se calcula la media de las cuatro primeras columnas (correspondientes al recubrimiento): 11,26 GPa y del resto: 16,96 GPa.



## 2.6. Resumen y conclusiones.

En este proyecto se presentan los resultados y conclusiones obtenidas tras tratar por fusión zonal con horno láser muestras de las siguientes mezclas de óxidos cerámicos en proporciones estequiométricas: MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a distintas condiciones de tratamiento, para posteriormente realizar un estudio en profundidad de su microestructura mediante: microscopio electrónico de barrido (SEM), caracterización composicional mediante microscopio electrónico (EDX), Análisis Rayos X (XRD).Y por último, caracterizar mecánicamente dichas muestras mediante un ensayo de nanodureza.

Como conclusiones al trabajo realizado se puede decir que:

- Se han procesado satisfactoriamente recubrimientos cerámicos sobre sustrato de alúmina policristalina utilizando un novedoso sistema horno-láser , usando el método de Fusión Zonal asistida por Láser como proceso “in-situ”
- Estos recubrimientos han sido sintetizados a partir de diferentes composiciones estequiométricas de los correspondientes óxidos cerámicos. La formación de las microestructuras resultantes ha tenido lugar gracias a la participación activa del sustrato en la reacción de los óxidos cerámicos de partida.
- Para la muestra de composición Ca-Al-O tratada con la condición 4 del horno-láser se ha obtenido un recubrimiento con microestructura eutéctica. La obtención de dicho recubrimiento ha sido corroborada tanto por las técnicas de SEM como por EDX y DRX. Sólo una de las condiciones horno-láser utilizadas ha sido la adecuada para la formación del eutéctico.
- En el caso de la muestra de composición Mn-Al-O se ha obtenido un recubrimiento que consta de una matriz de MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y láminas irregulares de un compuesto de composición Mn-Al-O con un 4% de Mn.



Según el diagrama de fases, la composición del eutéctico sería  $MnAl_2O_4/Al_2O_3$  pero debido a la presencia de algún tipo de difusión del Mn en la estructura de la  $Al_2O_3$ , el compuesto obtenido presenta una composición atómica de aproximadamente un 4% Mn, 38% Al y 58% O. Esta microestructura se obtiene claramente en las muestras tratadas con las condiciones 2,3 y 4. La muestra tratada con la condición 1, la mayor parte de la muestra consta de  $\alpha-Al_2O_3$  facetada con esta microestructura rodeándola. Estos resultados han sido validados tanto por SEM para la caracterización microestructural como por EDX y DRX para la caracterización composicional.

- A partir de la muestra de composición Co-Al-O se ha obtenido un recubrimiento que consta de  $\alpha-Al_2O_3$  facetada con un compuesto de composición atómica 3,9% Co, 36,8% Al y 59,2% O. Aunque por SEM no se ve ninguna microestructura, este compuesto tiene la composición atómica del eutéctico (36,4% Al, 4,54% Co, 59,09% O) y por DRX aparecen las fases del eutéctico  $Al_2O_3$  y  $CoAl_2O_4$ .

El recubrimiento solo se forma en la muestra tratada con la condición 1 de horno-láser, la más energética, lo cual está de acuerdo con la elevada temperatura de fusión del eutéctico según el diagrama de fases, que es 1950°C.

- Se ha realizado la caracterización mecánica de los recubrimientos obtenidos.

En todos los casos, la dureza media del recubrimiento es algo inferior a la obtenida para el sustrato de alúmina comercial. En todo caso, las durezas obtenidas para los recubrimientos son elevadas (entre 11 y 18 GPa) y hace que estos recubrimientos sean útiles a la hora de conferir una mayor resistencia mecánica para materiales cerámicos como porcelánicos o gres.



### 3. BIBLIOGRAFÍA, REFERENCIAS Y AGRADECIMIENTOS.

-Isabel María de Francisco García.

“Compuestos cerámicos de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) obtenidos por solidificación direccional con láser”

Memoria de la Tesis Doctoral-Universidad de Zaragoza-CSIC (2005).

-Isaac Nebot Díaz.

“Estudio y caracterización de compuestos tipo espinela  $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$ , mediante rutas de síntesis no convencionales. Aplicación a la industria cerámica”

Memoria para optar al grado de Doctor en Químicas. Universitat Jaume I, Castellón (2001).

-Mario Alyagas Gadea.

“Fabricación, procesado y análisis de fibras cerámicas eutécticas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ ”

Proyecto fin de carrera, 2010. Ingeniería Técnica Industrial de Mecánica (Universidad de Zaragoza).

-Andrea Lacueva Laborda.

“Estudio de la dureza y tenacidad de fractura en fibras eutécticas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-EuAl}_2\text{O}_3$  procesadas por fusión zonal con láser”.

Proyecto fin de carrera, 2011. Ingeniería Técnica Industrial de Mecánica (Universidad de Zaragoza).



-Carlos Hernández Lidón.

“Preparación por fusión con láser y caracterización del compuesto  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$  en composiciones fuera del eutéctico”

Proyecto fin de carrera Centro Politécnico Superior Universidad de Zaragoza.

-I. de Francisco, V.Lennikov, L.C. Estepa, G.F. de la Fuente.

“The Laser Furnace: A Revolution in Ceramics and Glass Processing?”

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, CSIC-Univ de Zaragoza, Zaragoza, Spain.

-A. Larrea, G.F. de la Fuente, R.I. Merino, V.M. Orera.

“ $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  eutectic plates produced by laser zone melting”

Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 191-198.

-V.V. Lennikov, J.M. Pedra, J.J. Gómez, G.F. de la Fuente, J.B. Carda

“In situ synthesis of composite  $\text{MTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  coatings via laser zone melting”

Solid State Sciences 9 (2007) 404-409.

-I. de Francisco, V.V. Lennikov, J.A.Bea, A. Vegas, J.B. Carda, G.F. de la Fuente.

“In-situ laser synthesis of rare earth aluminate coatings in the system  $\text{Ln-Al-O}$  ( $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd}$ )

Solid State Sciences 13 (2011) 1813-1819.



-A. Bellegard, F.Beneduce.

“Thermodynamic modeling of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO system using the ionic model”

CALPHAD: Computer Coupling of Phase diagrams and Thermochemistry 33 (200) 711-718.

-F.Gutiérrez, A.Dominguez, V.V.Lennikov, G.F. de la Fuente.

“Influence of thermal effects produced by laser treatment on the tribological behavior of porcelain ceramic tiles”

Key Engineering Materials Vol. 423 (2010) pp 41-46.

-M.R. Rahaman.

“Ceramic processing”

Ed.Taylor & Francis, 2007.

-J.Martín Sanjosé, M. A. Madre Sediles y J.M.Franco Gimeno.

“Ingeniería de materiales para industria y construcción”

Mira Editores, 2004.

-Páginas web:

- [http://www.laserfiring.eu/Proyecto\\_LASERFIRING/Laserfiring\\_-\\_Objetivos.html](http://www.laserfiring.eu/Proyecto_LASERFIRING/Laserfiring_-_Objetivos.html)
- <http://www.ceramglass.eu/>
- Base de datos de artículos científicos: Science Direct.



## **AGRADECIMIENTOS.**

Desde aquí quiero expresar mi profundo agradecimiento a todas aquellas personas que han hecho posible este proyecto.

En primer lugar, al CSIC/Universidad de Zaragoza, Área de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, por permitir llevar a cabo este proyecto en sus instalaciones.

Agradecer también a Xermán de la Fuente Leis, líder del grupo LAL (Laboratorio de Aplicaciones Láser) del ICMA, donde he realizado el proyecto.

Agradecer la financiación por los proyectos de investigación:

Proyecto Europeo del programa LIFE: LASEFIRING LIFE09 ENV/ES/435 y Proyecto Europeo del programa LIFE: CERAMGLASS LIFE11 ENV/ES/560.

Y agradecer a Juan Carlos Diez Moñux por la importancia de su colaboración en este proyecto.

Gracias también al Servicio de Microscopía Electrónica, al Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia del Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza y al Servicio de Caracterización de Superficies y Recubrimientos del Instituto de Ciencias de los Materiales de Aragón.

Y en especial, a Isabel De Francisco García, directora del presente proyecto, por su atención, ayuda y colaboración, agradeciendo la oportunidad que me ha brindado para realizar y aprender de este proyecto, pero sobretodo agradecerle su gran apoyo incondicional.

Afortunadamente he contado con el apoyo de mi familia y con el gran apoyo de mis amigas: Noemi, Natalia, que tan importantes han sido durante esta última etapa, apoyándome día tras día para llegar a escribir estas líneas finales en este proyecto.

Y quisiera dedicar especialmente este proyecto, por su gran apoyo incondicional, su gran paciencia y su manera de creer en mí a Adam, dispuesto siempre a ayudarme, tanto en los malos como en los buenos momentos, siendo también años duros para él.

A todos ellos gracias.



