

PROYECTO DE INNOVACIÓN DOCENTE "T.E.C.N.I.C.A.S."

Curso 2009-2010

Asignatura: "Técnicas de Caracterización de Materiales"

Titulación: Ingeniería de Materiales (Curso 1º)

Centro: Escuela Politécnica Superior de Zamora, Universidad de Salamanca

Participantes:

– Alumnos de la asignatura:

- ALLENDE GALLEGO, Rebeca
- CABALLERO VALDIZÁN, Julen
- COUSO FONTANILLO, Carlos
- MEZQUITA RODRÍGUEZ, Javier
- PÉREZ GONZÁLEZ, Gema M^a
- VIÉITEZ CALO, Sara

– Investigadores del Instituto de Cerámica y Vidrio:

- *DE AZA, Antonio H., SÁNCHEZ HERENCIA, Antonio J., RUBIO ALONSO, Fausto, RUBIO ALONSO, Juan, MOURE JIMÉNEZ, Carlos y DURÁN CARRERA, Alicia*

– Responsable Técnico del Servicio General de Difracción de Rayos X de la USAL:

- SANZ GONZÁLEZ, Francisca

– Profesora de la asignatura: MURCIEGO MURCIEGO, Ascensión



PUNTO DE PARTIDA

- El punto de partida de este proyecto lo constituyen las experiencias positivas de los alumnos y la profesora en una de las actividades prácticas que se ha llevado a cabo desde el curso 2005-2006 hasta el presente en la asignatura "Técnicas de Caracterización de Materiales" de 1º de Ingeniería de Materiales. Dicha actividad consiste en la realización de visitas a diferentes organismos/centros de investigación para conocer "de cerca" las técnicas de caracterización utilizadas en trabajos/proyectos de investigación de materiales, la información que éstas suministran y el procedimiento para obtenerla e interpretarla.
- Hemos comprobado que este tipo de actividad se hace necesaria, por no decir imprescindible, en una asignatura en la que más de la mitad de los créditos son de carácter práctico, y, máxime, cuando el centro en el que se imparte no cuenta con gran parte de las técnicas que se estudian.
- Uno de los centros visitados ha sido el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), perteneciente al Área de Ciencia y Tecnología de Materiales del CSIC. En él se llevan a cabo investigaciones en el campo de la Ciencia y la Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vidrios a través de proyectos financiados con fondos autonómicos, nacionales y europeos, y por la industria. Mantiene una fuerte interacción con el sector industrial, organizando regularmente cursos y seminarios y ofreciendo servicios de asistencia técnica, documentación y biblioteca a otros centros e industrias del sector. En las dependencias del Centro se encuentra la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (SECV), cuyo objetivo es la divulgación científica y técnica de la cerámica y del vidrio entre sus asociados (investigadores, técnicos, artesanos y empresas del sector). Este ha sido el centro elegido para llevar a cabo el proyecto de innovación docente propuesto, tanto por los recursos con los que cuenta como por las facilidades ofrecidas por parte del personal del mismo.

OBJETIVOS DEL PROYECTO "T.E.C.N.I.C.A.S"

- Acercar al alumnado a la realidad física, funcionamiento y manejo de las diferentes técnicas de caracterización (difractométricas, microscópicas, espectroscópicas y otras) cuyos fundamentos, instrumentación y aplicaciones han sido presentados en la parte teórica de la asignatura.
- Iniciar al alumnado en la planificación y realización de procesos de caracterización de materiales a través de la experiencia de investigadores/profesionales directamente conectados con la realidad empresarial. Destacar la importancia de saber qué técnicas hay que utilizar en función de la información que se pretende obtener.

ACTIVIDADES LLEVADAS A CABO

ETAPA I (SEMANA DEL 5 AL 11 DE ABRIL DE 2010)

Antes de la visita al Instituto de Cerámica y Vidrio

-Los alumnos han visitado la página web (<http://www.icv.csic.es>) del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Madrid) para conocer las técnicas con las que cuenta, las líneas de investigación en las que trabaja y las empresas que colaboran en la realización de proyectos de investigación.

-Cada uno de los alumnos ha confeccionado una ficha/resumen de una de las técnicas con el material facilitado por el profesor en las clases teóricas y con otro que ha considerado complementario y oportuno.

-Todos, conjuntamente, han elaborado un cuestionario de cuatro preguntas que ha sido enviado por correo electrónico al jefe de cada uno de los Departamentos del ICV.

- Se procedió al reparto de las tareas que se han llevado a cabo en el Instituto de Cerámica y Vidrio.

ACTIVIDADES LLEVADAS A CABO

ETAPA II (SEMANA DEL 12 AL 18 DE ABRIL DE 2010)

Durante la visita al Instituto de Cerámica y Vidrio

- Se realizó una visita guiada por el Instituto gracias a la colaboración de los Drs. Fausto Rubio, Juan Rubio, Antonio H. de Aza, Carlos Moure y la Dra. Alicia Durán, brindándonos la oportunidad de conocer de cerca el centro en el que trabajan. No fue posible llevar a cabo la grabación de la visita. No se realizaron entrevistas en vivo; no estaban disponibles los investigadores, unos se encontraban fuera y otros, reunidos. Se contaba ya con las respuestas de dos investigadores a las preguntas enviadas por correo electrónico y otros dos investigadores nos hicieron una breve exposición en la que se incluía de forma indirecta la respuesta a las preguntas formuladas.
- Entre todos los alumnos realizaron un reportaje fotográfico de las diferentes técnicas y otro de los paneles/pósters que aparecen en las paredes del centro y en los que se han utilizado las técnicas estudiadas en la asignatura.

ACTIVIDADES LLEVADAS A CABO

ETAPA III (SEMANA DEL 19 AL 25 DE ABRIL Y SIGUIENTES)

Después de la visita

- Se han elaborado los siguientes documentos:

- Reportaje fotográfico de las diferentes técnicas (FOTOS TÉCNICAS.pdf) en el que cada fotografía se acompaña de texto explicativo.

- Reportaje fotográfico de los diferentes paneles/pósters (PÓSTERS.pdf) en el que al lado de cada panel/póster se indican las técnicas empleadas para lograr los objetivos propuestos.

- Respuesta de dos investigadores a las preguntas enviadas por correo electrónico y respuestas de otros dos investigadores elaboradas a partir de su exposición y de información complementaria obtenida de la página web del Instituto.

- Se ha organizado un seminario para evaluar globalmente la experiencia. La valoración que cada alumno ha hecho de la misma se recoge en el documento "Valoración de los alumnos. pdf".

ACTIVIDADES LLEVADAS A CABO

- De forma complementaria a este proyecto, se ha procedido a la caracterización de un material compuesto, un silestone de una encimera.
- Para ello se han utilizado las siguientes técnicas:
 - **Difracción de Rayos X** (método de polvo). Se ha utilizado un difractómetro de polvo del Servicio General de Rayos X de la Universidad de Salamanca. Se ha aprovechado la ocasión para realizar un video de esta técnica, en el que se enmarca la caracterización de la muestra de silestone por DRX.
 - **Microscopía polarizante**. Se obtuvo una lámina delgada del silestone en el Servicio de Preparaciones de Rocas de la Universidad de Salamanca. Se observó al microscopio petrográfico del Area de Cristalografía y Mineralogía de la USAL para conocer su composición mineralógica, y se realizaron varias fotografías.
 - **Espectroscopía Infrarroja**. Se obtuvo un espectro infrarrojo de este material por reflectancia total atenuada (IR-ATR) en el Instituto de Cerámica y Vidrio.

La información obtenida se recoge en el documento pdf "Caracterización de un silestone" y en el video "Difracción de Rayos X".

RESULTADOS DEL PROYECTO

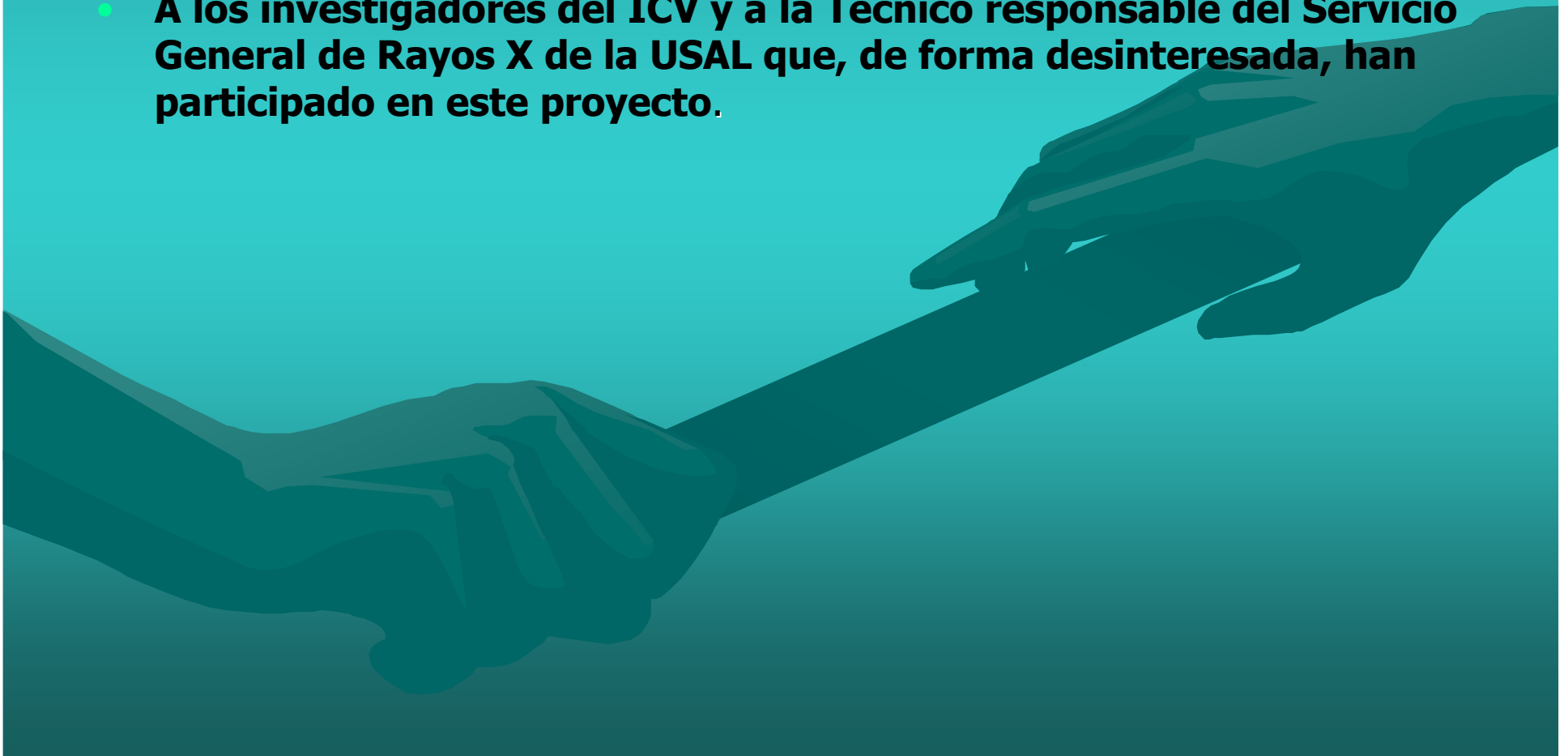
- **Ha potenciado** el aprendizaje activo que complementa al adquirido en las aulas siguiendo métodos tradicionales.
- **Ha favorecido** el contacto del alumnado con el mundo de la investigación e, indirectamente, con el tejido empresarial.
- **Ha complementado** los conocimientos disciplinares (saber) del alumnado y lo **ha iniciado** en los profesionales (saber hacer), relativos a la realización de estudios de caracterización de materiales.
- **Ha puesto a prueba** competencias transversales de diferentes tipos:
 - instrumentales (capacidad de análisis y síntesis, de organización y planificación, de comunicación oral y escrita, conocimiento del inglés, lengua en la que se publican los resultados de los trabajos, conocimientos de informática para gestionar/presentar la información)
 - personales (trabajo en equipo, habilidad en las relaciones interpersonales, razonamiento crítico)
 - sistémicas (adaptación a nuevas situaciones, creatividad, iniciativa)
- **Ha fomentado** el desarrollo del aula cooperativa.
- **Ha generado** nuevo material docente, nuevos recursos para apoyar el aprendizaje, contribuyendo así al bien común. El alumnado como elemento creativo y parte muy activa de su formación y la de otros.

RESULTADOS DEL PROYECTO

- **Documentos generados en este proyecto:**
 - FICHAS-RESUMEN TÉCNICAS.pdf
 - FOTOS TÉCNICAS.pdf
 - PÓSTERS.pdf
 - RESPUESTAS DE LOS INVESTIGADORES.pdf
 - VALORACIÓN DE LOS ALUMNOS.pdf
 - CARACTERIZACIÓN DE UN SILESTONE.pdf
 - VIDEO DIFRACCIÓN DE RAYOS X (USAL)
- Estos documentos podrían servir de material divulgativo sobre técnicas de caracterización de materiales para los alumnos de esta titulación y de otras.
- Este proyecto podría constituir la antesala de una serie de ellos relativos al empleo de técnicas de caracterización de materiales no sólo en los organismos públicos de investigación sino también en los privados y en las empresas de los distintos sectores que trabajan con materiales. Sería de gran interés elaborar prácticas sobre la caracterización de diferentes tipos de materiales en las que participaran directa y activamente los alumnos. Se conseguiría, así, incrementar los recursos de apoyo a la docencia activa y en contacto directo con la sociedad.
- Los investigadores del ICV conocidos estarían dispuestos a participar en conferencias, charlas-coloquio, seminarios, etc.

Agradecimientos

- **Al Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) por “abrirnos sus puertas”.**
- **A los investigadores del ICV y a la Técnico responsable del Servicio General de Rayos X de la USAL que, de forma desinteresada, han participado en este proyecto.**



ANÁLISIS TÉRMICO (AT)

PROYECTO DE INNOVACIÓN DOCENTE “T.E.C.N.I.C.A.S.”

CURSO 2009-2010

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

ANÁLISIS TÉRMICO

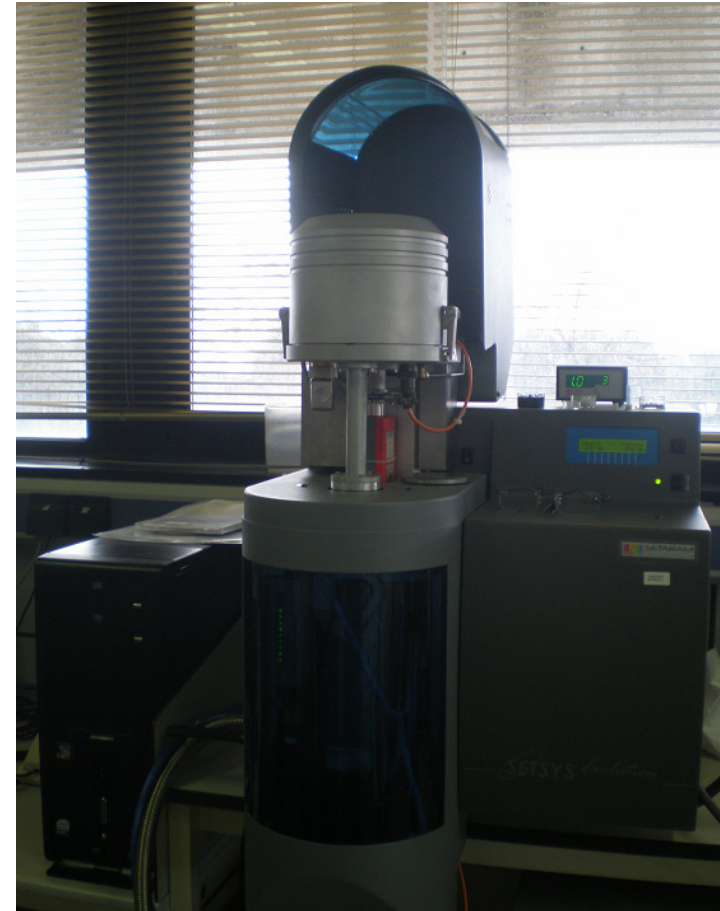
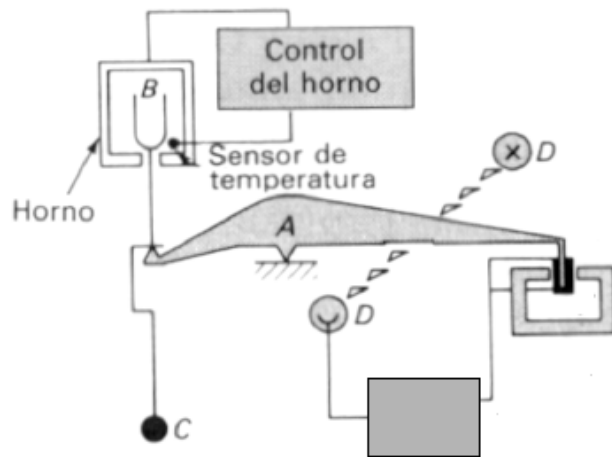
- FUNDAMENTOS

- ❖ Engloba al conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Cuando un material es calentado o enfriado, su estructura y su composición química sufren cambios: fusión, solidificación, cristalización, oxidación, descomposición, transición, expansión, sinterización, etc... Estas transformaciones se pueden medir estudiar y analizar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura.
- ❖ Entre las técnicas de Análisis Térmico destacan: la Termogravimetría (TG), el Análisis Térmico Diferencial (DTA).
- ❖ La Termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando dicha muestra se somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa.
- ❖ El Análisis Térmico Diferencial (DTA) es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte) en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada.

INSTRUMENTACIÓN

Consta de:

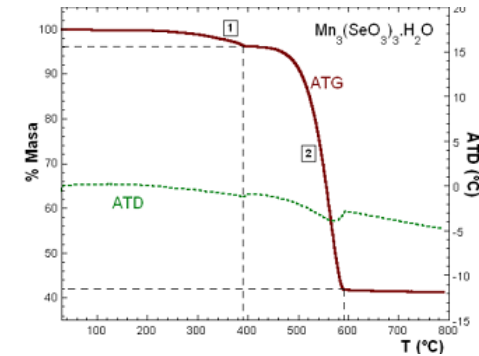
- una balanza analítica sensible
- Un horno
- Un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte
- Un procesador o microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos.



RESULTADOS

En la curva TG: se observa la variación de la masa en función del tiempo o de la temperatura

En la curva DTG: se observa la derivada temporal de dicha perdida en función del tiempo de la temperatura



APLICACIONES

Son técnicas aplicables a un gran número de campos tales como, por ejemplo, ciencia y tecnología de polímeros, ciencia y tecnología de los materiales carbonosos, ciencia de materiales, catálisis, industria farmacéutica, industria metalúrgica, Petrología, etc...

Una relación de las aplicaciones más importantes de las técnicas de Análisis Térmico:

Aplicaciones de la Termogravimetría:

- Estudios de descomposición y estabilidad térmica.
- Estudios composicionales.
- Determinación de purezas.
- Determinación de contenido en humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo.
- Estudios de gasificación de muestras carbonosas.
- Estudios cinéticos.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

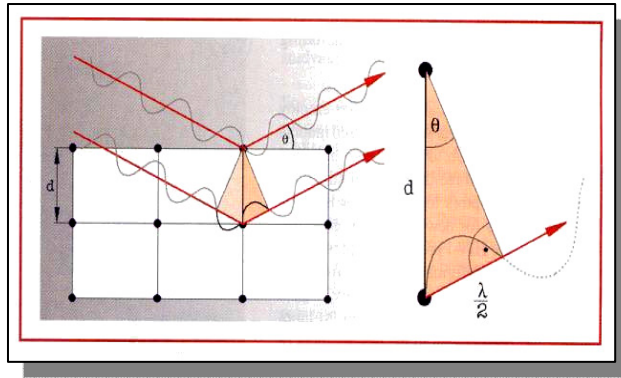
PROYECTO DE INNOVACIÓN DOCENTE
“T.E.C.N.I.C.A.S.”
CURSO 2009-2010
UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

DIFRACCION DE RAYOS X

FUNDAMENTO:

❖ La Difracción de rayos X es un fenómeno que se produce al interaccionar un haz de rayos X con una sustancia cristalina.

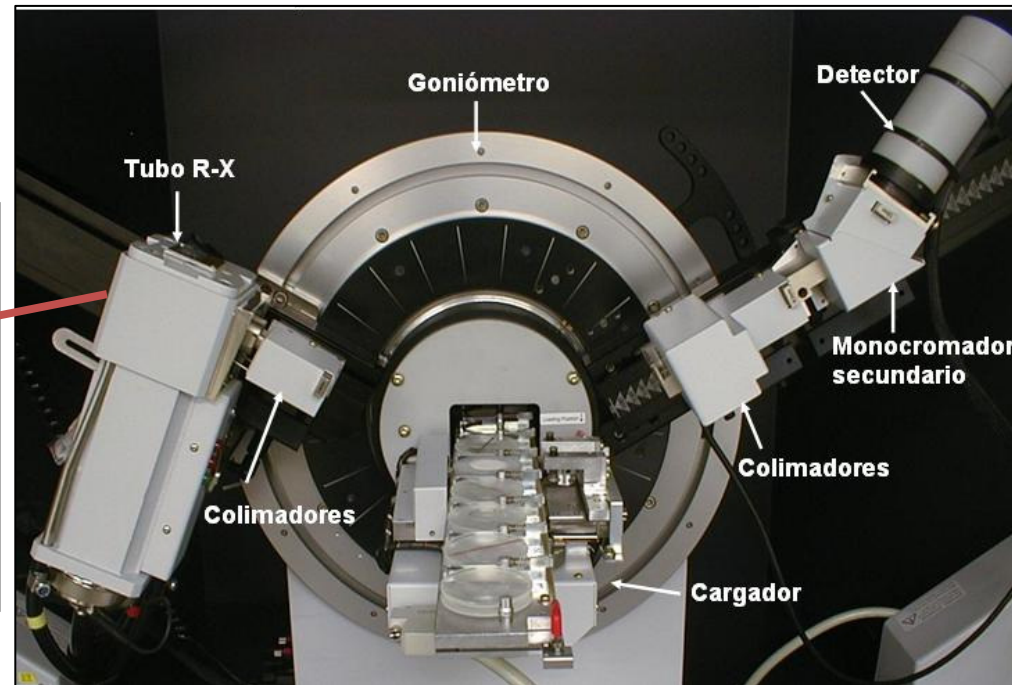
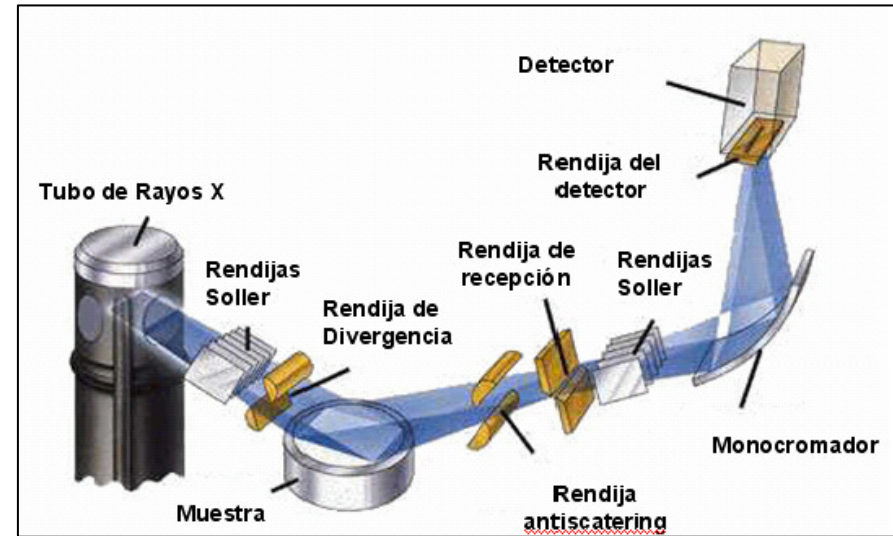
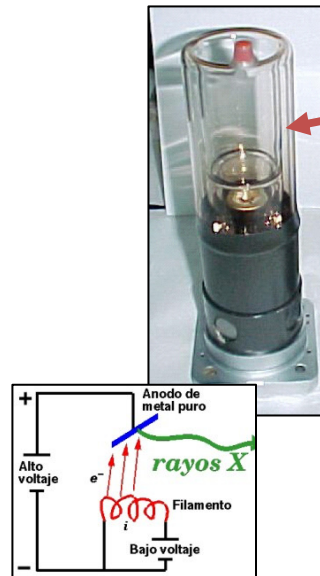
❖ La describe la Ley de Bragg: $n\lambda = 2d \sin\theta$



INSTRUMENTACIÓN:

El difractómetro de polvo consta de:

- ❖ Generador de Rayos X
- ❖ Monocromador
- ❖ Colimador de entrada
- ❖ Portamuestras
- ❖ Colimador de salida
- ❖ Detector

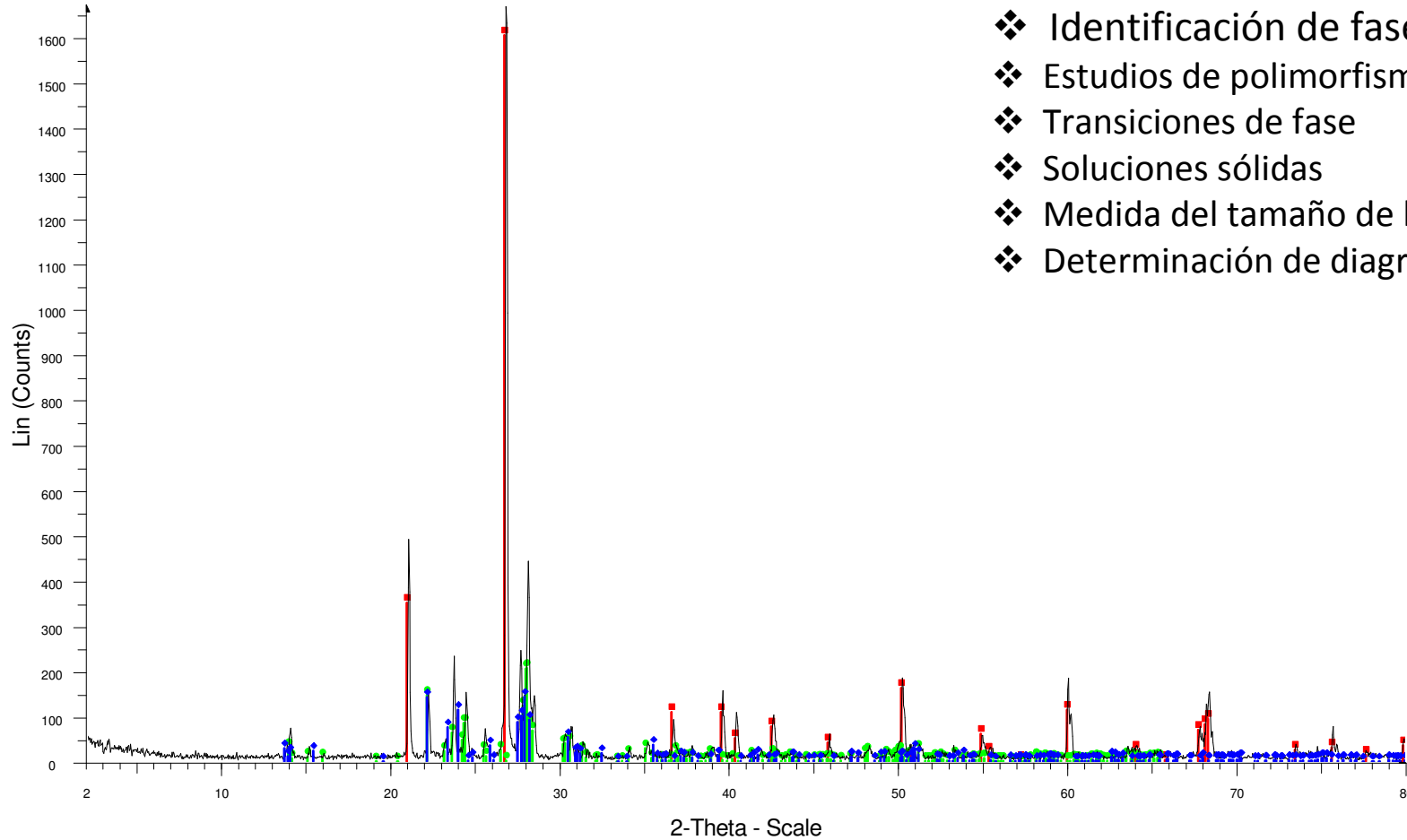


Difractómetro Bruker D8 Advance del Servicio de Rayos X de la Universidad de Salamanca.

RESULTADOS:

Difractograma de polvo de una muestra de silestone obtenido con el equipo indicado en el Proyecto de Innovación Docente “T.E.C.N.I.C.A.S.”

SILTSTONE



SILTSTONE - File: SILTSTONE.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 12 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: Operations: Import

- 01-075-0443 (A) - Quartz - α -SiO₂ - Y: 96.26 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91300 - b 4.91300 - c 5.40500 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3121 (152) - 3 - 112.985 - I/c PD
- 01-089-8574 (C) - Feldspar (Na-component) - Na(AlSi₃O₈) - Y: 8.59 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 8.12600 - b 12.99600 - c 7.16400 - alpha 90.000 - beta 116.650 - gamma 90.000 - Base-centered - C2/m (1
- 01-072-1245 (A) - Albite low - Na(AlSi₃O₈) - Y: 12.37 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.13800 - b 12.78900 - c 7.15600 - alpha 94.330 - beta 116.570 - gamma 87.650 - Base-centered - C-1 (0) - 4 - 664.194 - I/c

APLICACIONES DE LA DRX:

- ❖ Identificación de fases cristalinas
- ❖ Estudios de polimorfismo
- ❖ Transiciones de fase
- ❖ Soluciones sólidas
- ❖ Medida del tamaño de las partículas
- ❖ Determinación de diagramas de fases

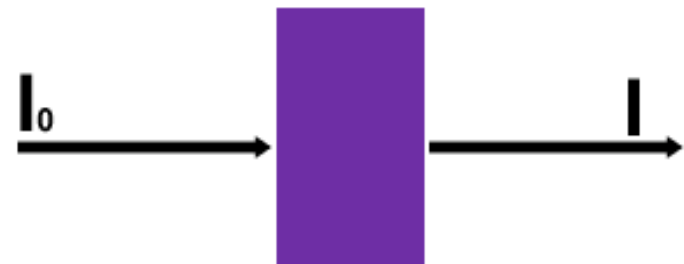
ESPECTROSCOPIAS VIBRACIONALES

PROYECTO DE INNOVACIÓN DOCENTE
“T.E.C.N.I.C.A.S.”
CURSO 2009-2010
UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

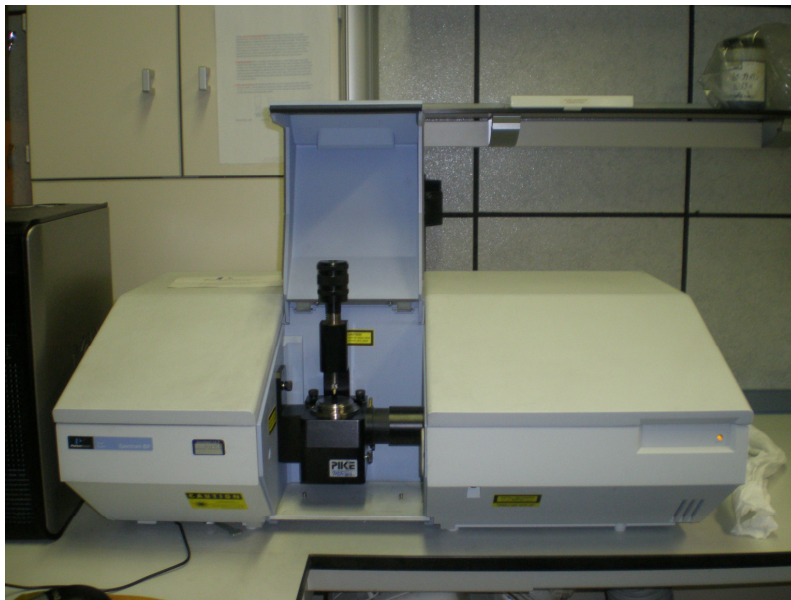
ESPECTROSCOPIA IR

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

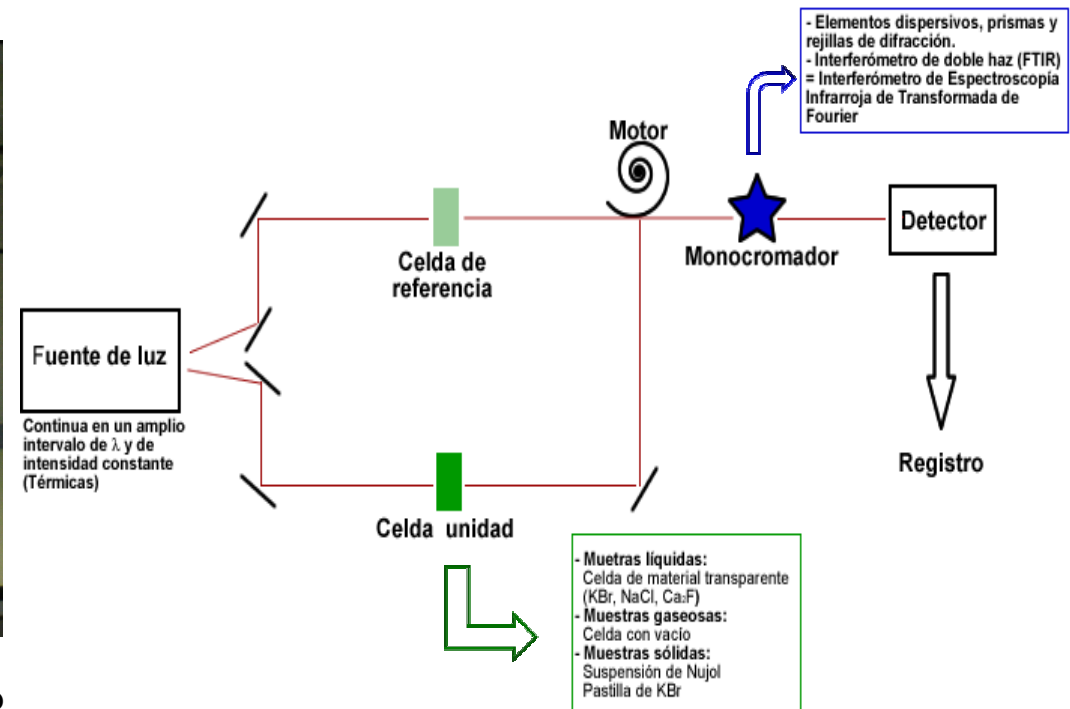
- Espectroscopia vibracional
- El espectro infrarrojo se origina por absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, que da lugar a una transición entre niveles vibracionales de una molécula, dentro del estado electrónico en el que se encuentra la especie
- Moléculas con momento dipolar no nulo
- Tipos de vibraciones
 - Tensión: cambios en la distancia interatómica
 - Flexión: cambios en el ángulo de enlace
- Transmitancia $T=I/I_0$
- Absorbancia $A=-\log(T)$
 - Ley de Lambert-Beer
 $A=\epsilon l C$



INSTRUMENTACIÓN

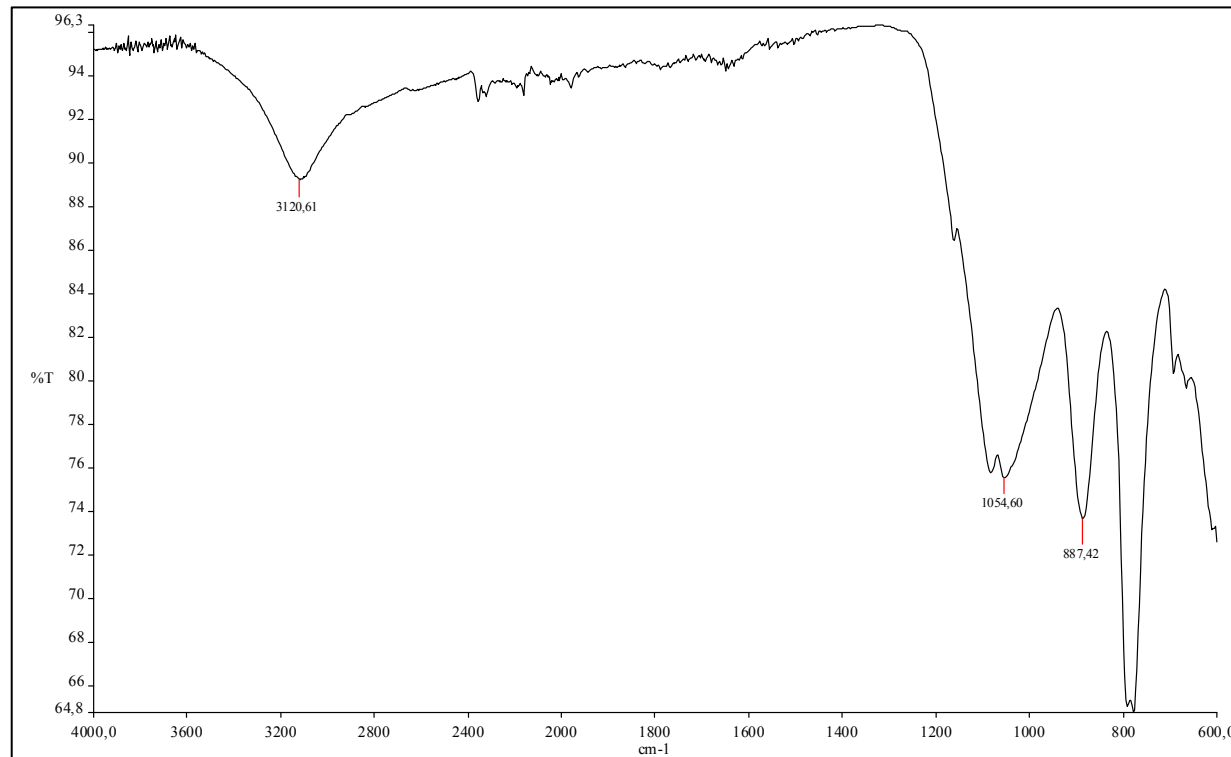


**Equipo de Espectroscopia IR ATR
(Reflectancia Total Atenuada) del
Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV),
Madrid**



ESPECTRO IR

- Representación gráfica de la transmitancia (%) en función del número de ondas (ν)



Espectro infrarrojo (IR-ATR) de Goethita (FeO.OH) (A. Murciego)

APLICACIONES

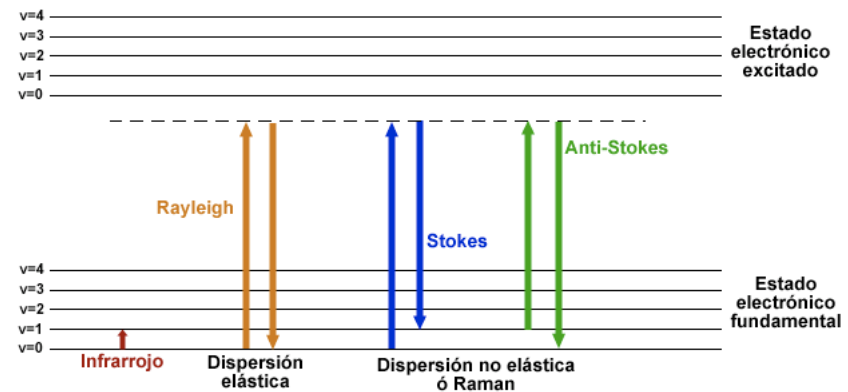
- Aplicación en análisis químico
 - Permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR
 - Espectro IR identifica a cada molécula
 - Análisis cualitativo de compuestos orgánicos
 - Análisis cualitativo de compuestos inorgánicos
 - Análisis cuantitativo
-

ESPECTROSCOPIA RAMAN

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

- Espectroscopia vibracional
- Interacción de la radiación electromagnética (fotones de la región infrarroja o ultravioleta y visible) con la materia

- Dispersión no elástica de la luz

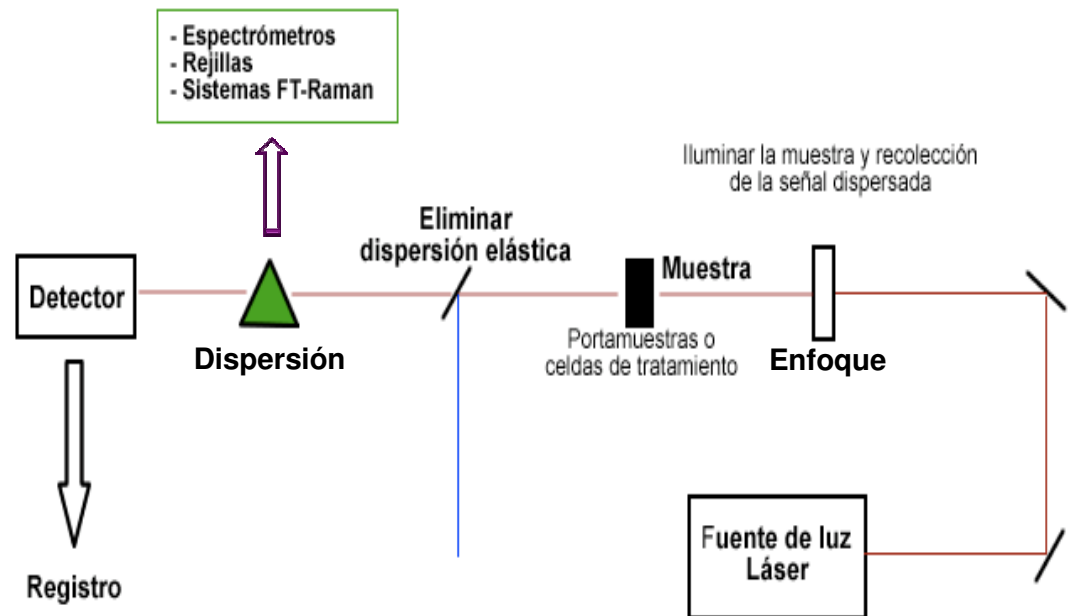


- En el espectro Raman se miden frecuencias vibracionales como desplazamiento entre la energía del haz incidente y el dispersado.

INSTRUMENTACIÓN

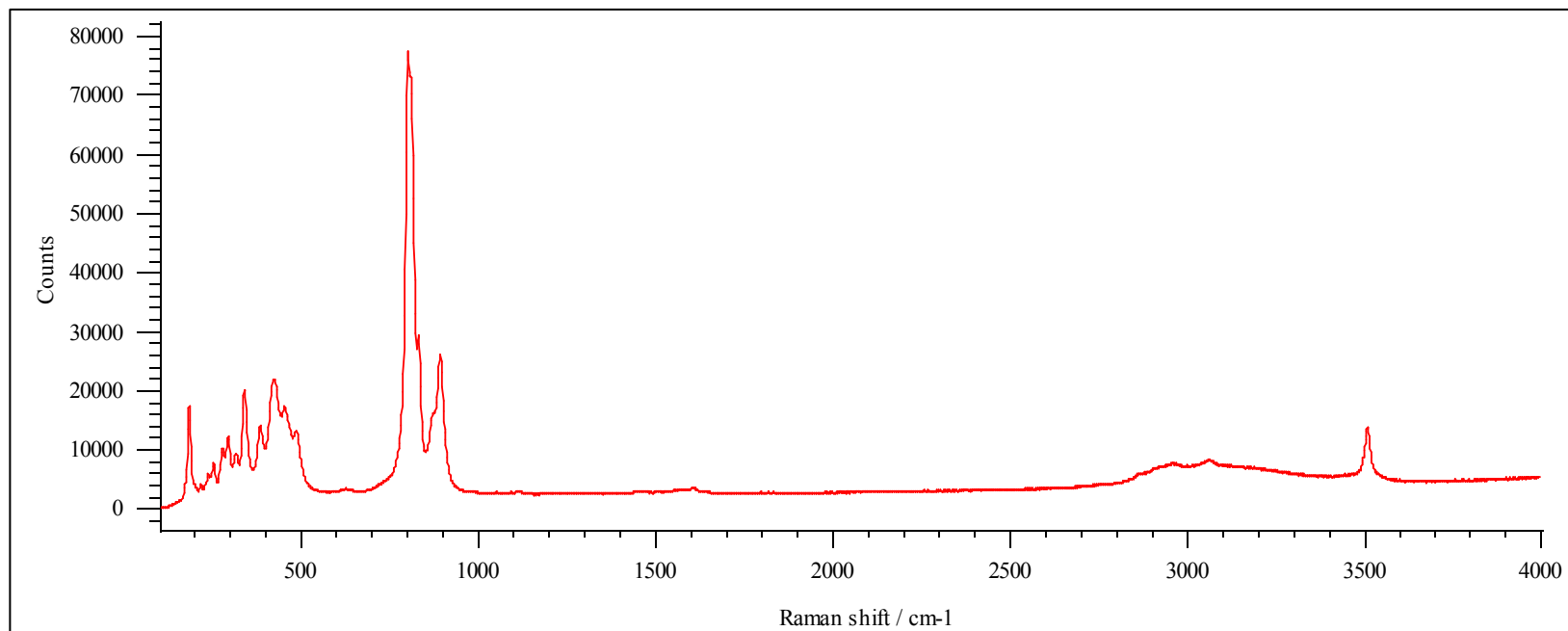


Equipo de Espectroscopía Raman (Microraman) del ICV, Madrid



ESPECTRO RAMAN

- Representación gráfica de la intensidad de radiación en función del número de ondas (ν) (desplazamiento Raman)



Espectro de una escorodita (FeAsO₄·2H₂O) (A. Murciego)

APLICACIONES

- El carácter de la radiación dispersada permite obtener una visión de la estructura de la sustancia
- Manuales de Raman asociados a manuales de referencia de Infrarrojo
- Comparación automática del espectro registrado con la base de datos
 - Química estructural
 - Catalizadores
 - Química combinatoria



MICROSCOPIO DE EFECTO TÚNEL

PROYECTO DE INNOVACIÓN DOCENTE
"T.E.C.N.I.C.A.S."
CURSO 2009-2010
UNIVERSIDAD DE SALAMANCA



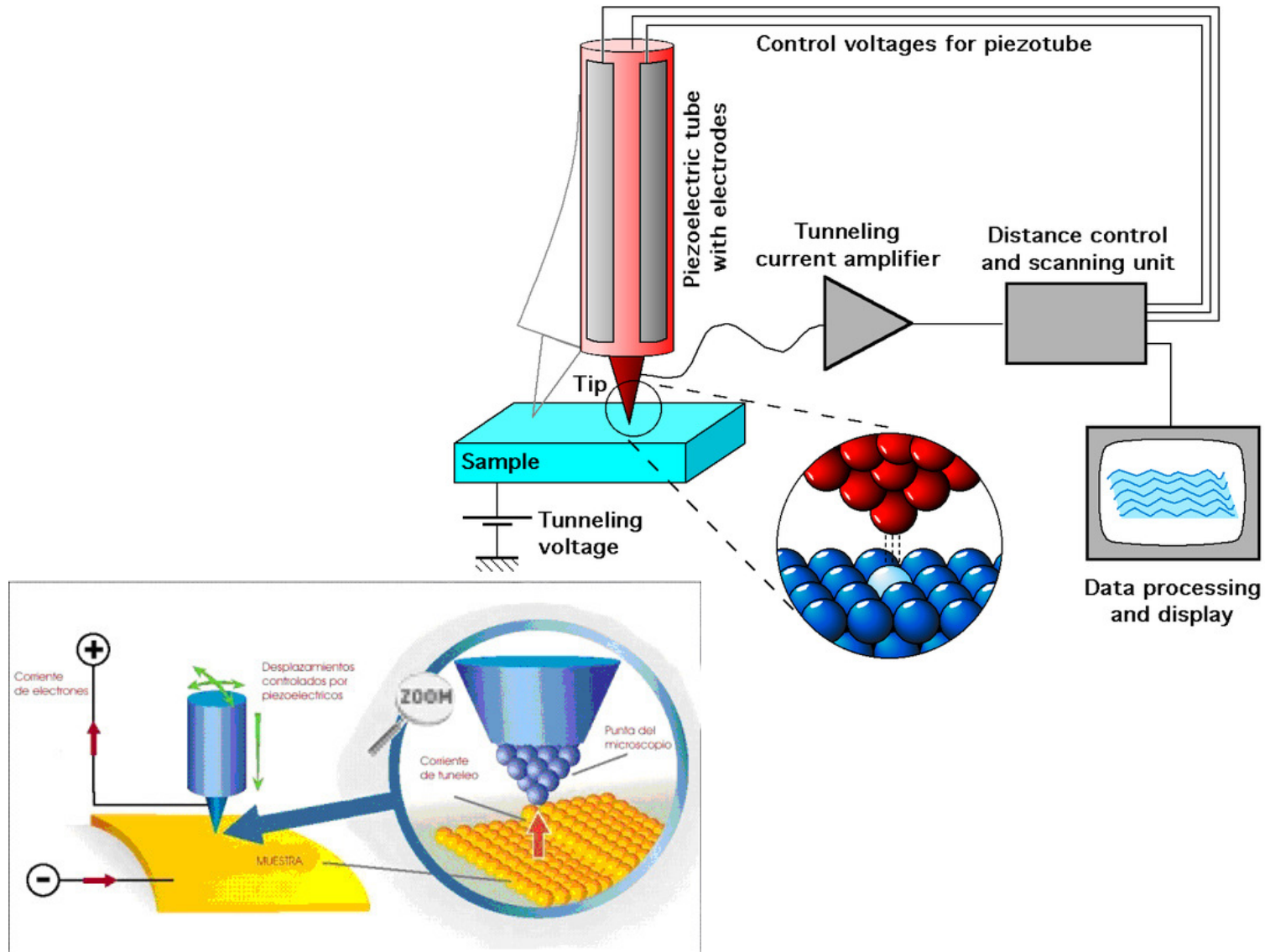
Fundamento

- Permite la visualización de superficies a escala del átomo.
- Basa su funcionamiento en un efecto cuántico, *el efecto túnel*. Una sonda se acerca a una distancia muy corta (10 millonésimas de mm) de la superficie a observar. Entre la punta y la superficie existe el más estricto vacío y una pequeña diferencia de potencial eléctrico. Los electrones de la superficie de la muestra pueden abandonar los átomos de origen para “rendirse” a la sonda intrusa, estableciendo una “corriente túnel” que la sonda se encarga de registrar.
- Como la intensidad de dicha corriente depende de la distancia entre la sonda y la superficie, conociendo una, se conoce la otra, y, a medida que la sonda barre la superficie, la intensidad de la corriente túnel va informando sobre la topografía, proporcionando una imagen muy clara de depresiones y elevaciones producidas por la estructura atómica ultrafina del material.

Aplicaciones:

- Microscopía con resolución atómica
- Caracterización de materiales a nivel atómico.
- Nanolitografía

Esquema de Funcionamiento





MICROSCOPIO DE FUERZAS ATÓMICAS

PROYECTO DE INNOVACIÓN DOCENTE
"T.E.C.N.I.C.A.S."
CURSO 2009-2010
UNIVERSIDAD DE SALAMANCA



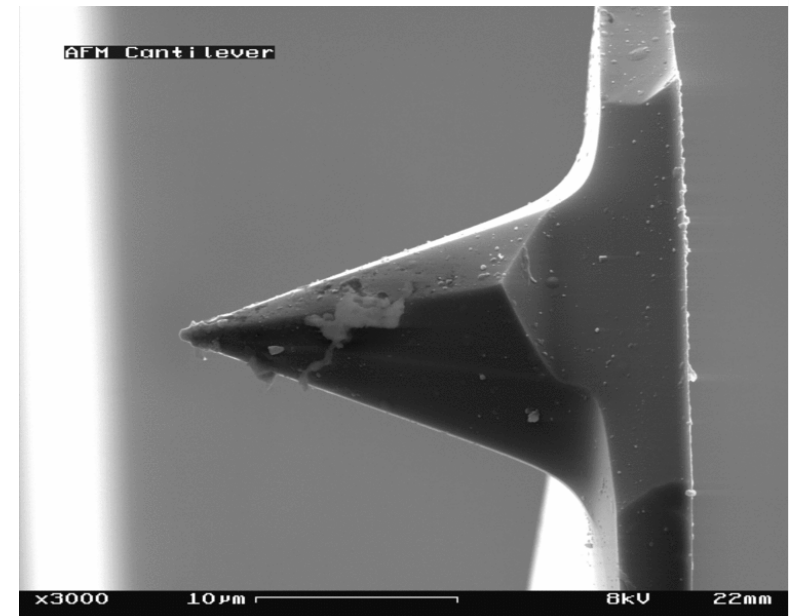
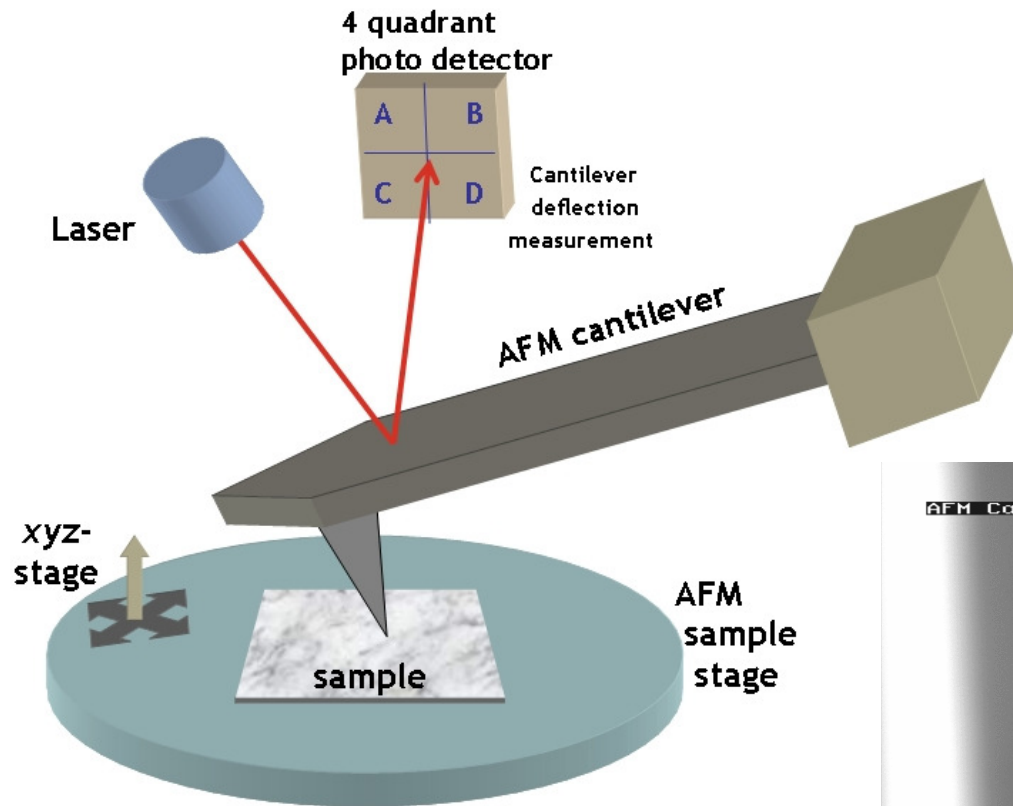
Fundamento

- El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los piconewtons. Al rastrear una muestra, es consigue registrar continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica.
- El AFM no usa la corriente eléctrica sino la fuerza de interacción química que surge al acercar el último átomo del extremo de la punta al átomo que se quiere desplazar. Ventaja clave para su futura utilización en la industria, al poder operar tanto con muestras conductoras como aislantes.

Aplicaciones

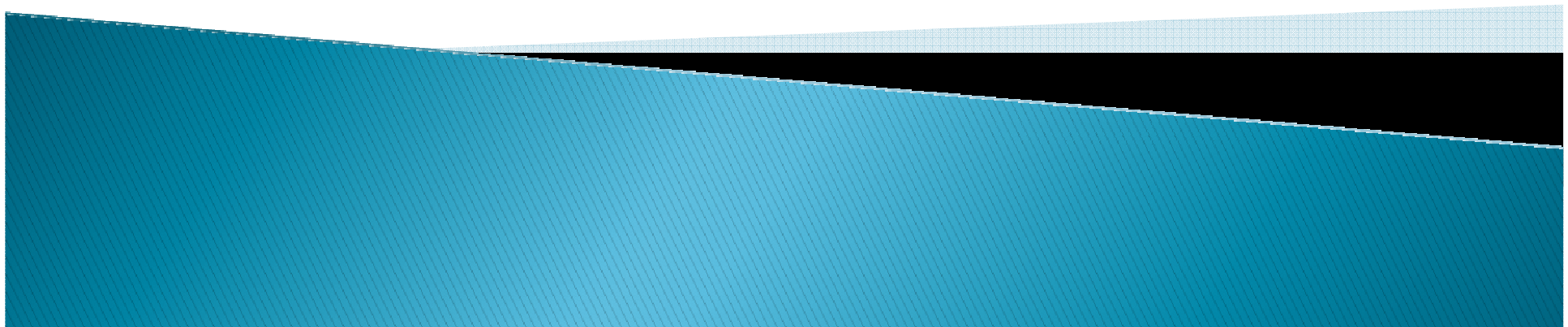
- Microelectrónica
- Caracterización de materiales orgánicos e inorgánicos.
- Aplicaciones relacionadas con polímeros y composites
- Biología

Esquema de Funcionamiento



MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

PROYECTO DE INNOVACIÓN DOCENTE
“T.E.C.N.I.C.A.S.”
CURSO 2009-2010
UNIVERSIDAD DE SALAMANCA



¿QUÉ ES UN MEB?

- ▶ DISPOSITIVO QUE MEDIANTE EL BARRIDO DE UNA MUESTRA CON ELECTRONES CONSIGUE INFORMACIÓN DE DIVERSA ÍNDOLE.
 - Imágenes de alta resolución
 - Información composicional

❖ SEÑAL ESTIMULO → ELECTRONES

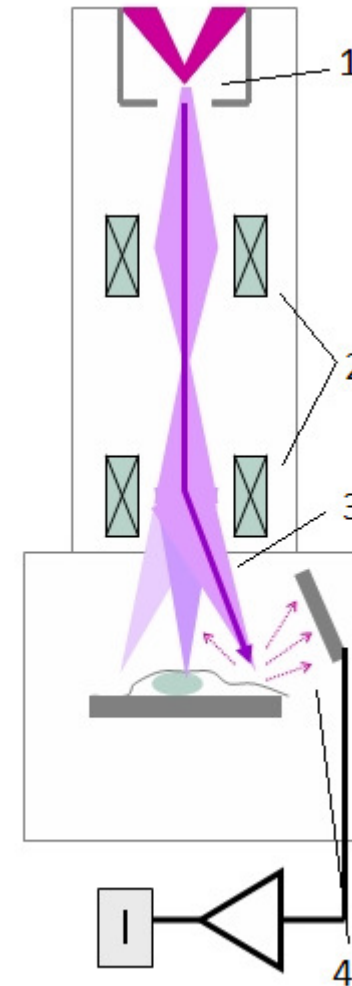
❖ SEÑAL ANALÍTICA

- ELECTRONES: Secundarios y retrodispersados (IMÁGENES)
- RAYOS X (ANÁLISIS QUÍMICO)



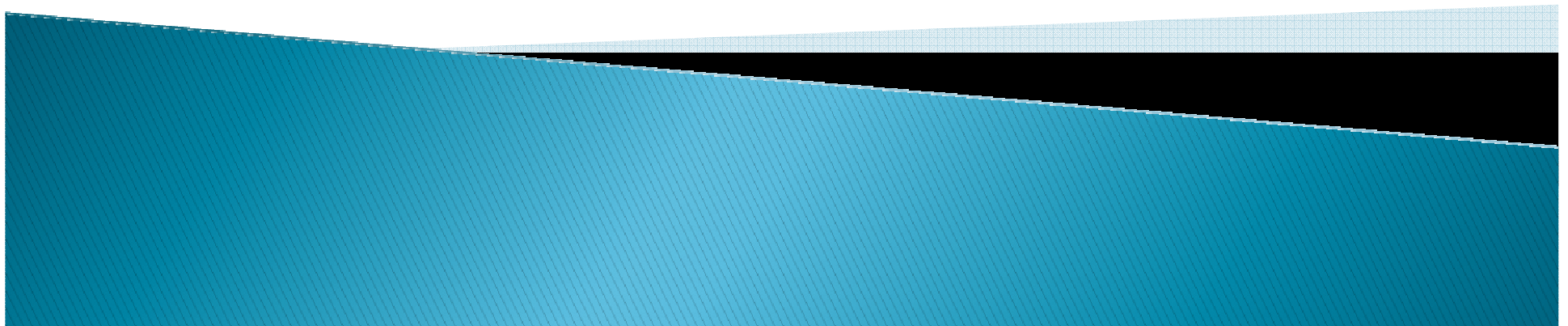
PARTES DE UN MEB

- ▶ 1 EMISOR ELECTRONES (FILAMENTO DE WOLFRAMIO)
- ▶ 2 BOBINAS ACELERADORAS Y FOCALIZADORAS DE ELECTRONES-BOBINAS DE BARRIDO
- ▶ 3 APERTURA POR LA CUAL SALE EL HAZ FOCALIZADO
- ▶ 4 DIVERSOS DETECTORES
 - ELECTRONES SECUNDARIOS
 - RETRODISPERSADOS
 - RAYOS X: Análisis por dispersión de energías (EDS)



MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN

PROYECTO DE INNOVACIÓN DOCENTE
“T.E.C.N.I.C.A.S.”
CURSO 2009-2010
UNIVERSIDAD DE SALAMANCA



¿QUÉ ES UN MET?

- ▶ ES UN DISPOSITIVO QUE MEDIANTE LA PENETRACIÓN DE UNA MUESTRA POR UN HAZ DE ELECTRONES NOS PERMITE OBTENER IMÁGENES CON UNA GRANDISIMA RESOLUCIÓN

❖ SEÑAL ESTIMULO → ELECTRONES

❖ SEÑAL ANALÍTICA → ELECTRONES



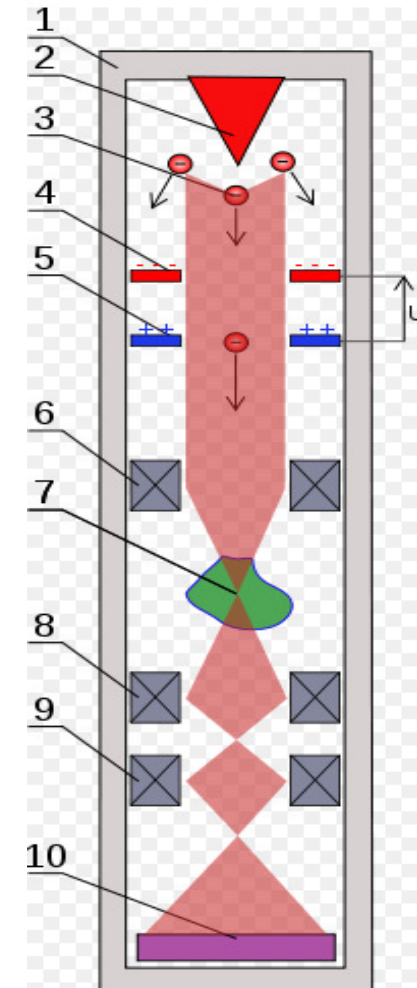
** A partir del haz transmitido (sin dispersión), la imagen es oscura sobre fondo brillante (imagen en campo claro)*

** A partir de electrones dispersados, imagen brillante sobre fondo oscuro (imagen en campo oscuro) - Difracción de electrones*

PARTES DE UN MET

- 1 CARCASA
- 2 EMISOR DE ELECTRONES
- 3 ELECTRONES
- 4 Y 5 BOBINAS ACELERADORAS
- 6 BOBINAS PARA ENFOCAR LOS ELECTRONES
- 7 MUESTRA
- 8 Y 9 BOBINAS PARA FORMAR LA IMAGEN
- 10 PANTALLA CON LA IMAGEN

* La combinación “*difracción de electrones+distintos modos de formación de la imagen*” hace del MET una de las mejores técnicas para el estudio de la estructura cristalina y sus defectos.



PROYECTO DE INNOVACIÓN DOCENTE

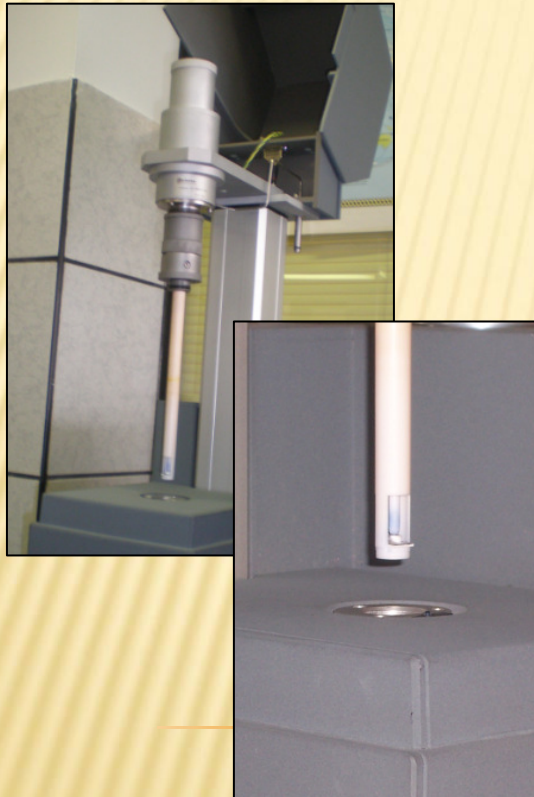
“T.E.C.N.I.C.A.S”

CURSO 2009-2010

- × **TITULACIÓN: INGENIERÍA DE MATERIALES**
 - × **ASIGNATURA: “TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN” (1er. CURSO)**
 - × **CENTRO: ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ZAMORA, UNIVERSIDAD DE SALAMANCA**
-

DILATÓMETROS

Instrumento científico para medir la variación del volumen frente a un cambio de temperatura.



Este dilatómetro está provisto de un regulador de temperatura Netzsch Gerätebau modelo 410 y un soporte de sílice. Permite realizar curvas de dilatación, $dL/L_0 = f(T)$, medidas del coeficiente de dilatación ($\alpha(T_1-T_2)$) y de temperaturas de transformación. Las muestras deben ser sólidas o polvos compactados de forma cilíndrica o prismática, con una longitud máxima de 15 mm y dos caras planoparalelas.

DILATÓMETRO HORIZONTAL

Técnica que mide la expansión o contracción de un material cuando es sometido a un programa de temperatura controlado y en una atmósfera de gas definida.

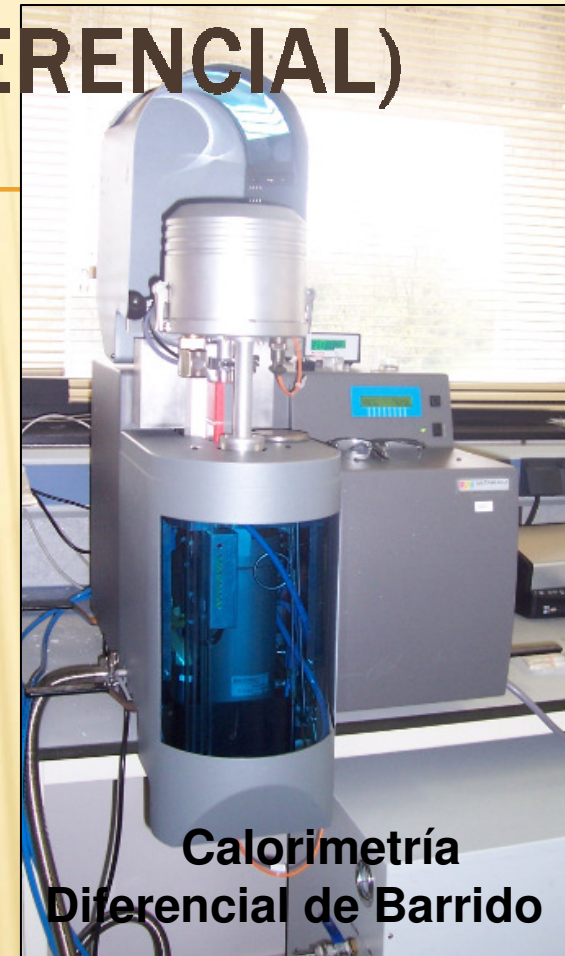


Realiza medidas de variación dimensional con la temperatura entre 25 y 1550 °C. Todos los tratamientos térmicos se realizan en aire con elementos calefactores de SiC. La medida se realiza mediante palpador de alúmina y con ficheros de corrección de muestras de platino. El tamaño de las muestras está comprendido entre 4 y 20mm.

A.T.D (ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL)



Esta técnica permite el estudio de la evolución en función de la temperatura de muestras sólidas (excepcionalmente, líquidas), analizándose simultáneamente las pérdidas o ganancias de peso de la muestra y los efectos térmicos, endotérmicos o exotérmicos, que sufre la misma debido a los distintos procesos que pueden ocurrir (evaporaciones, descomposiciones, reacciones químicas en general, transiciones de fase, etc.). Rango de operación: 25-1500 °C en atmósfera de aire.



Calorimetría Diferencial de Barrido

Esta técnica es similar en el tipo de análisis y aplicaciones al Análisis Térmico Diferencial, ATD, pero la sensibilidad es mayor, lo que permite realizar cálculos cuantitativos. Rango de operación: 25-1600° C en modo DSC-TG y, en casos excepcionales, 25-1700 ° C en modo ATD-TG. Atmósferas oxidantes, reductoras o neutras.

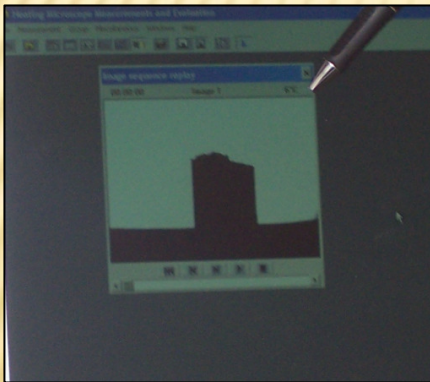
ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO



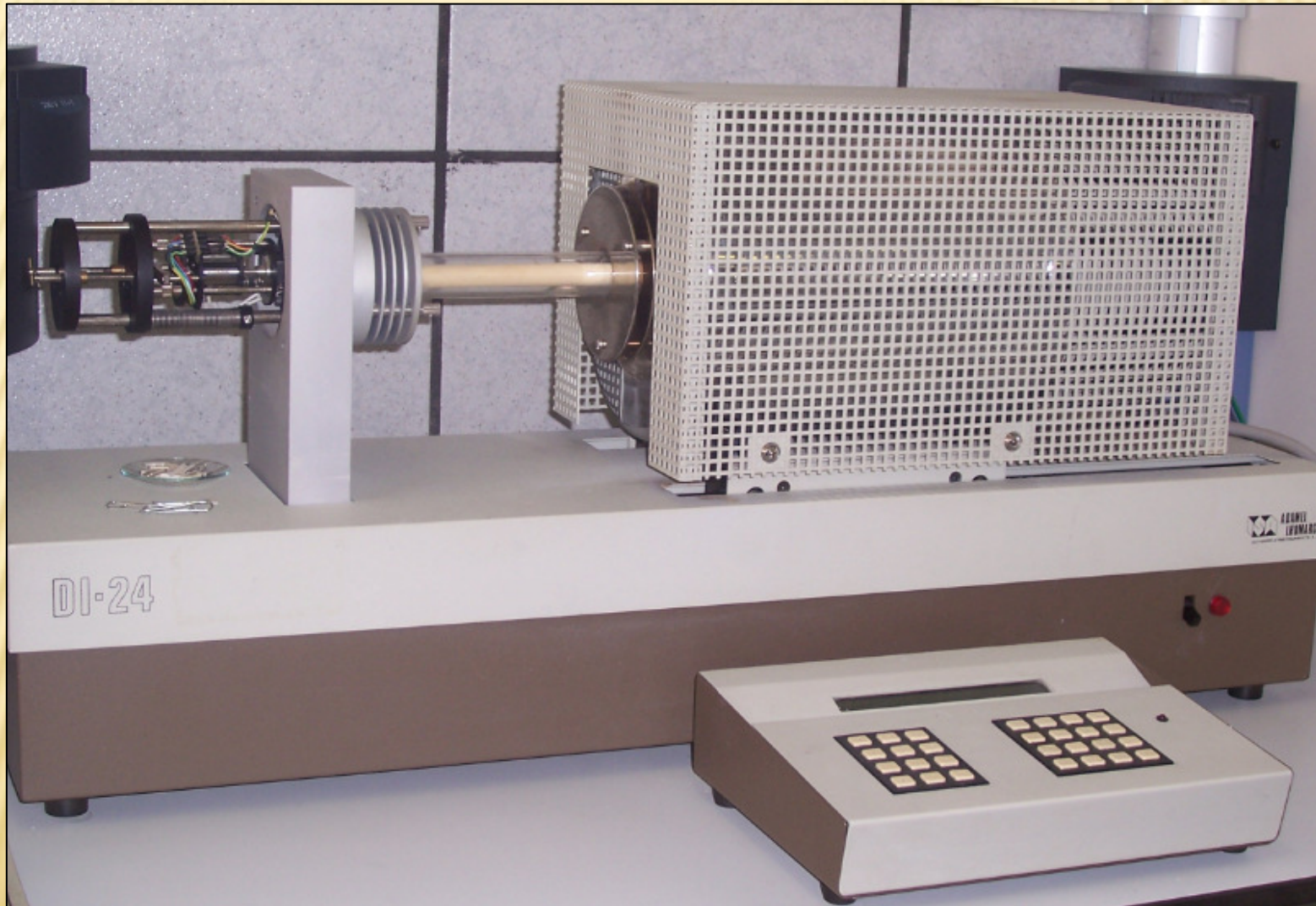
La Termogravimetría se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra al someterla a un programa de T^a en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida o una ganancia de la misma.

MICROSCOPIO DE CALEFACCIÓN

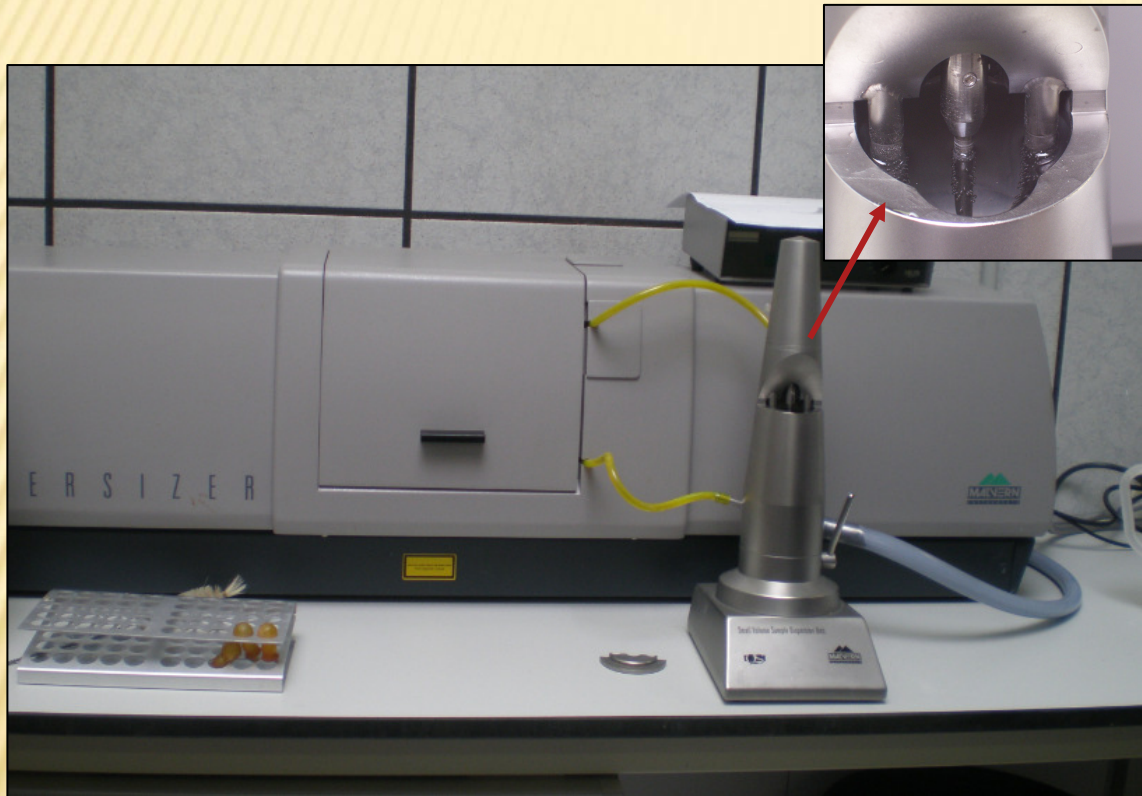
La microscopía de calefacción o de alta temperatura permite, mediante una cámara acoplada a un horno tubular y un programa de análisis de imagen, seguir la evolución en función de la temperatura de muestras sólidas. Durante la medida se registra la variación del área de la muestra, de los ángulos de contacto de ésta con el sustrato, de los ángulos formados por las esquinas superiores de la muestra y de la anchura y de la altura de esta, así como la variación de un factor de forma calculado en base a algunos de estos parámetros. Rango de operación: 25-1625 °C en diferentes atmósferas.



PARA MEDIR LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA



PARA CARACTERIZAR MATERIALES EN POLVO



Determinación de tamaños de partícula por difracción láser

La determinación de las distribuciones de tamaño de partícula se realizan por el método de difracción con un láser de He-Ne con una $\lambda=632,8$ nm sobre muestra húmeda (en agua o en disolventes orgánicos), normalmente añadiendo un defloculante y facilitando la dispersión en baño de ultrasonidos.

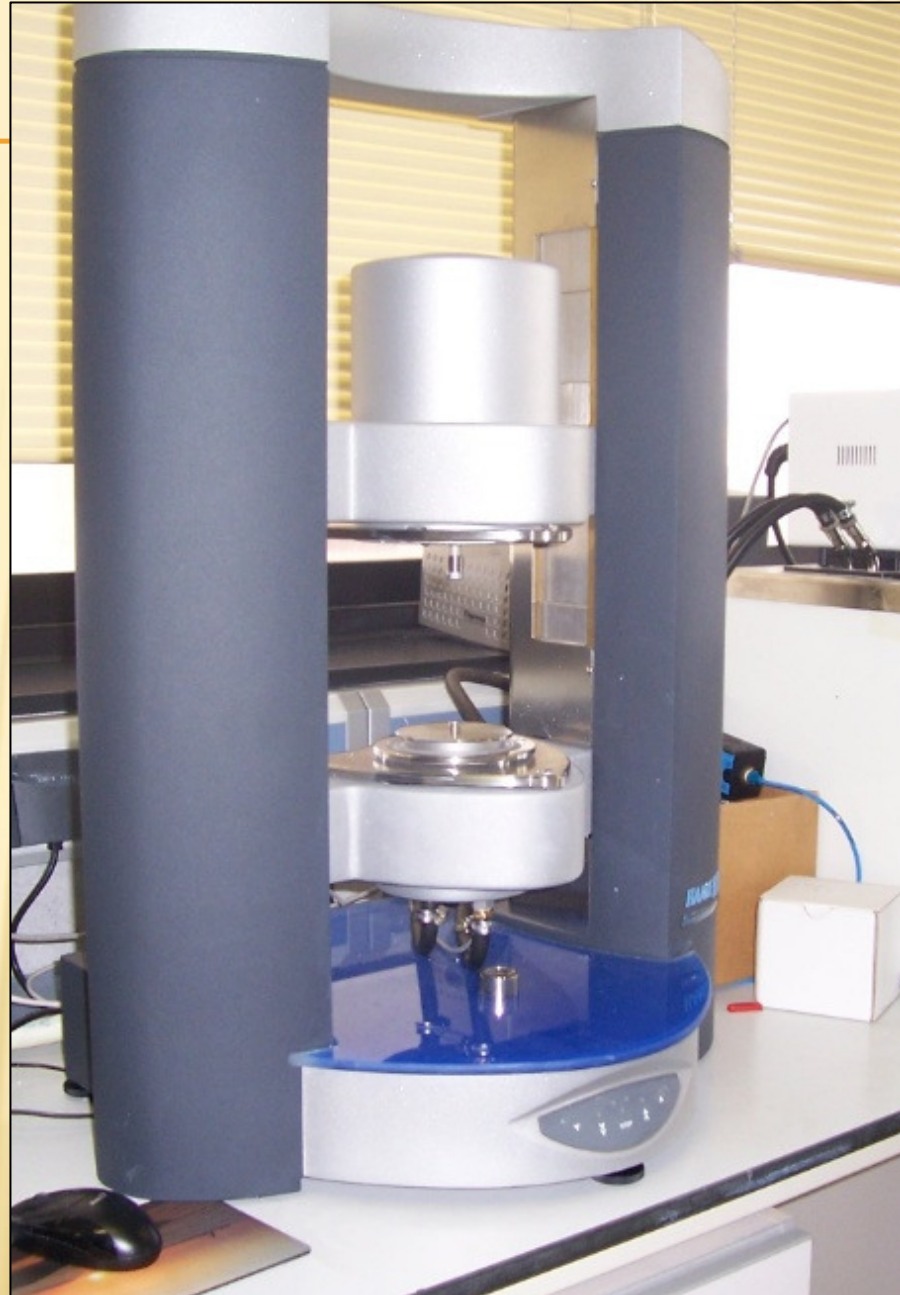
Determinación de superficie específica BET

La medida de superficie específica de las muestras se lleva a cabo, de manera estándar, por adsorción de nitrógeno a 77K por el método BET de un punto. La desgasificación de las muestras se realiza en el mismo equipo, en corriente de gas y a la T^a solicitada.



REOMETRO

Se usa para medir la forma en que fluyen un líquido, mezcla o suspensión bajo la acción de fuerzas externas.



PARA CARACTERIZAR EL TAMAÑO NANOMÉTRICO Y SUSPENSIONES



SUSPENSIÓN POR ULTRASONIDOS



REOLOGÍA



Estudia la deformación y el flujo de la materia



MOLINOS

112

MOLINOS DE ATRICIÓN



113

AL₂O₃

Mg₃P₂

(a)

(b)

(c)

MOLINOS DE ATRICIÓN

Para conseguir una molienda óptima necesariamente se ha de utilizar las siguientes proporciones:

- 1:1 del volumen del molino de la capacidad del material a moler en un molino. Espesor capa o altura molienda regular.
- 1:1 del volumen del molino de fondo.
- 1:5 del volumen del molino vacío.

Nunca que se pueda usar todo el mismo material que del que se va a moler para ser conductivo al material. El diámetro de los bolas molientes también influye en la molienda. También se pueden usar mezclas de molinos.

NOTA: esta regla en general, según las necesidades de cada caso se pueden variar las proporciones mencionadas.

114

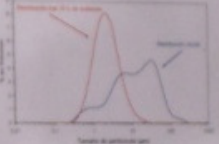
MOLINOS DE ATRICIÓN

GRÁFICO DE MOLIENDA

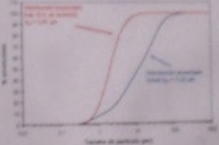
1:1 del volumen del molino de 100 mm de diámetro. 1:2000.

1:1 del volumen del molino de fondo de 100 mm de diámetro. 1:1000.

1:1 del volumen del molino de 100 mm.



Tamaño de partícula μ m



Tamaño de partícula μ m



LIOFILIZADOR



Se utiliza para la eliminación del agua mediante desecación al vacío y a muy baja T^a

FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Wavelength-dispersive x-ray fluorescence spectrometry — XRF — is a non-destructive analytical technique used to identify and determine the concentrations of elements present in solid, powdered and liquid samples. XRF is capable of measuring all elements from beryllium to uranium and beyond — at trace levels often below one part per million, and up to 100%. Wide application in industry and research derives from the ability to carry out accurate, reproducible analysis at very high speed. With modern, computer-controlled systems, operation is fully automatic — and results are typically delivered within minutes, or even seconds.

Sample preparation

Modern analytical laboratories use a wide range of sample preparation techniques to ensure that the samples are suitable for XRF analysis. This involves grinding and sieving the sample to a uniform particle size, followed by pressing into a tablet or by fusing with a flux to form a glass bead. The choice of method depends on the nature of the sample and the required accuracy.

Which elements are present? What are their concentrations?

How it works

X-ray fluorescence

When a sample is irradiated with X-rays, some of the atoms in the sample become excited. As they return to their ground state, they emit secondary X-rays. The energy of these secondary X-rays is characteristic of the elements present in the sample.

X-rays and the electromagnetic spectrum

Sample preparation

Modern analytical laboratories use a wide range of sample preparation techniques to ensure that the samples are suitable for XRF analysis. This involves grinding and sieving the sample to a uniform particle size, followed by pressing into a tablet or by fusing with a flux to form a glass bead. The choice of method depends on the nature of the sample and the required accuracy.

Sequential measurement

A single X-ray source can generate either an X-ray beam or a secondary X-ray beam. The choice of beam type depends on the nature of the sample and the required accuracy.

Advantages:

- Fast operation, automatic.
- Limited preparation conditions programmed for each element.
- Very high reliability for detection limits.

Results calculation

Computer software automatically calculates the results of analysis, making XRF spectrometry a very accurate method.

Quantitative analysis

The software automatically calculates the results of analysis, making XRF spectrometry a very accurate method.

Calibration

The software automatically calculates the results of analysis, making XRF spectrometry a very accurate method.

Simultaneous measurement

Modern XRF spectrometers are capable of measuring a large number of elements simultaneously. This is achieved by using a curved crystal monochromator and a detector array.

Advantages:

- Almost instant analysis for primary elements in industrial plants with high throughput requirements.
- Very accurate results, especially for elements in trace concentrations.

PHILIPS

ESPECTROMETRÍA DE PLASMA

Espectrómetro de Emisión con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES)



Las principales ventajas de esta técnica son: alta sensibilidad, buena precisión, amplio intervalo lineal de calibración, ausencia relativa de interferencias importantes, gran versatilidad y posibilidad de determinar la inmensa mayoría de los elementos del sistema periódico. Las muestras tienen que ser medidas en disolución, por lo que hay que realizar previamente un ataque de las mismas. Trazas (ppm) hasta 100% del elemento.

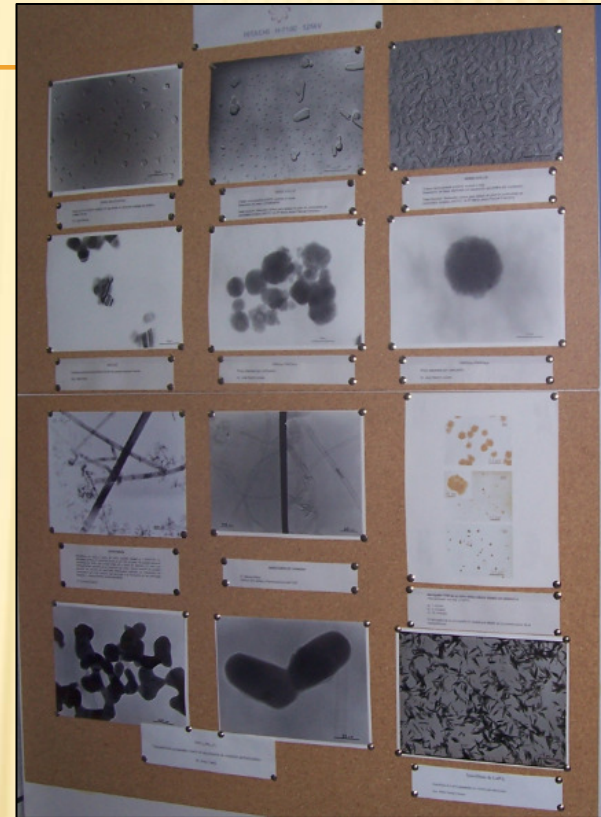
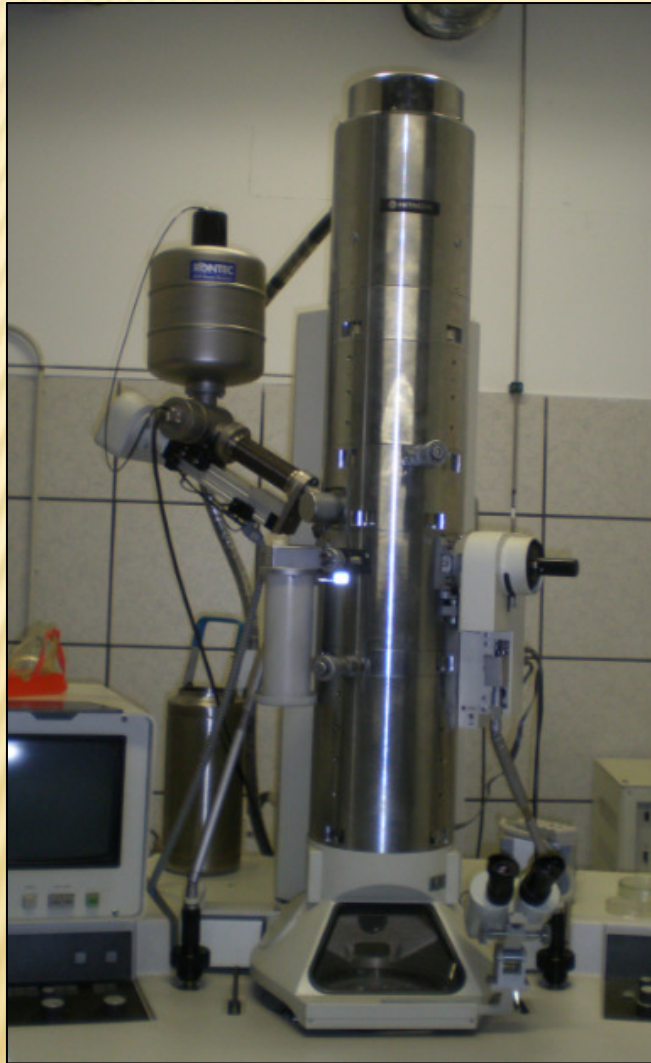
SPUTTERING

Para metalización y/o recubrimientos de muestras



Proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado "blanco" mediante el bombardeo de éste por iones energéticos. Se utiliza para metalizar las muestras (con Au, Ag, C..) que vayan a ser observadas al MEB.

MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN



Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultrafina y que la imagen se obtiene de los electrones que atraviesan la muestra. Pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

Microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Equipado con un sistema de microanálisis EDS Rontec.

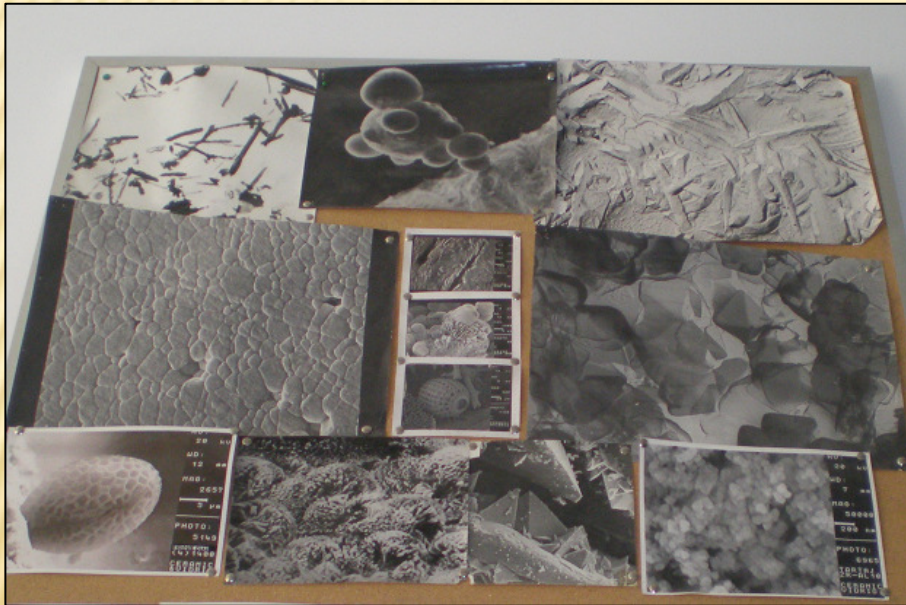
S.E.M.

Microscopio electrónico de barrido (MEB)/Scanning Electron Microscopy (SEM)
Microscopio de emisión de campo de cátodo frío equipado con una precámara para facilitar la introducción de la muestra. Está equipado con dos sistemas de microanálisis EDS (Espectroscopía de Energías Dispersivas) y WDS (Espectroscopía de Dispersión de Longitudes de Onda).

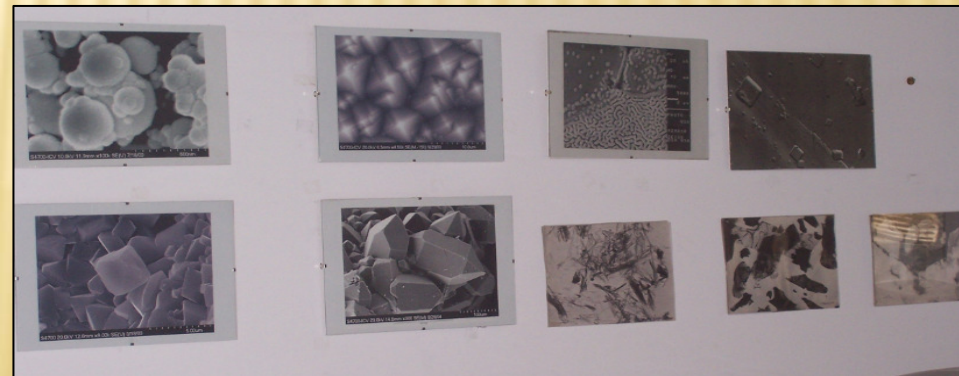


S.E.M.

Genera imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que éstas sean conductoras.



Imágenes de electrones secundarios



A.F.M. MICROSCOPIO DE FUERZAS ATÓMICAS



Instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los piconewtons. Al rastrear una muestra, es capaz de registrar continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica.

Este microscopio permite trabajar en modos básicos y avanzados, incluyendo: en modo contacto, en modo fricción, en modos dinámicos (resonantes) de no contacto, de contacto y de contacto intermitente, además de medidas de contraste en fase y medidas en modo dinámico.

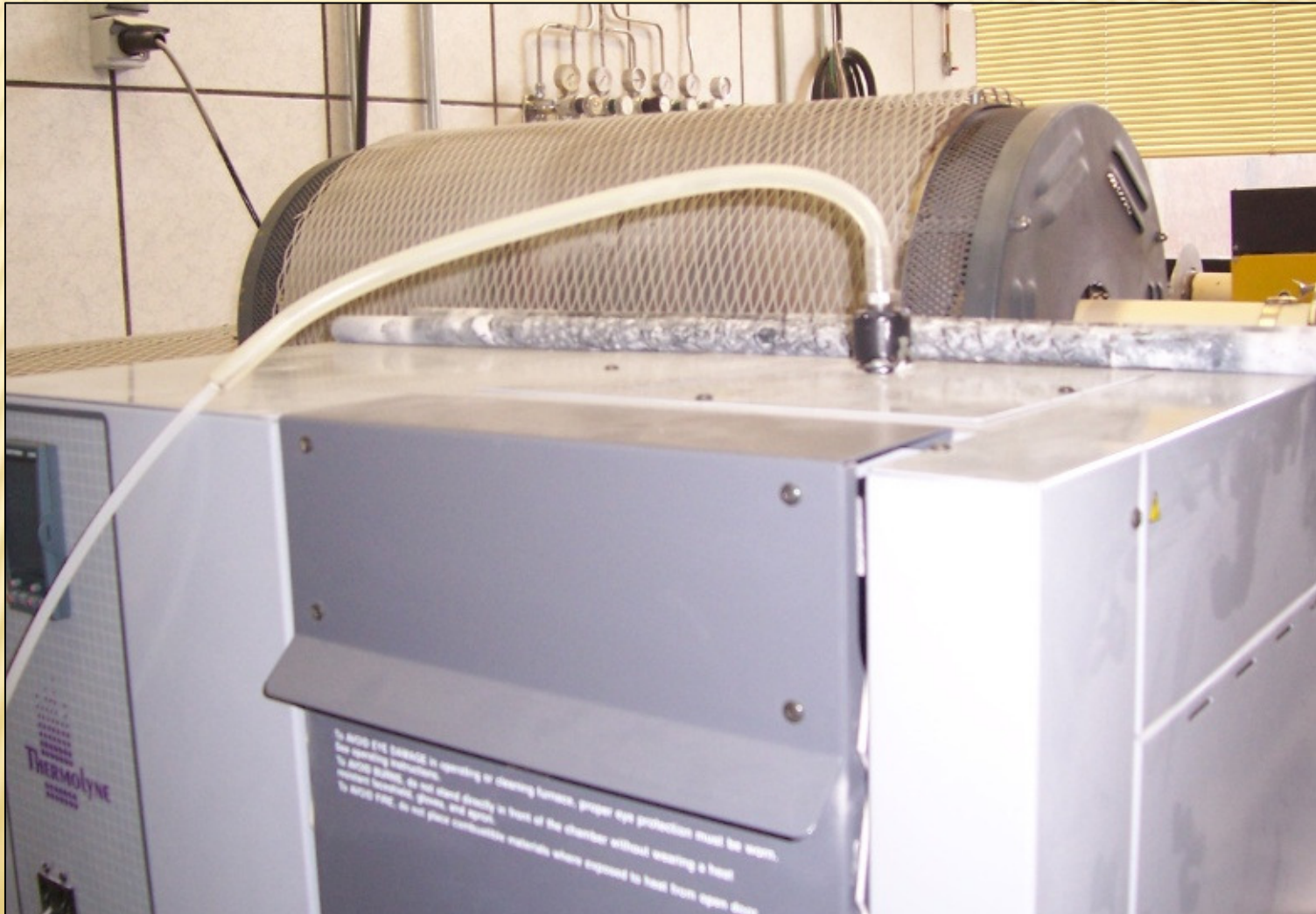
MICROSCOPIO PETROGRÁFICO



También llamado de polarización se utiliza para identificar y estimar cuantitativamente los componentes minerales de las rocas. Cuenta con dos polarizadores.

En él se pueden realizar observaciones en luz transmitida y/o en luz reflejada.

HORNOS



PRENSA CALIENTE



HORNO DE ALTO VACIO



HORNO PARA HACER FIBRA DE VIDRIO



HORNO DE FUSIÓN



PRENSA ISOSTÁTICA



ATOMIZADOR



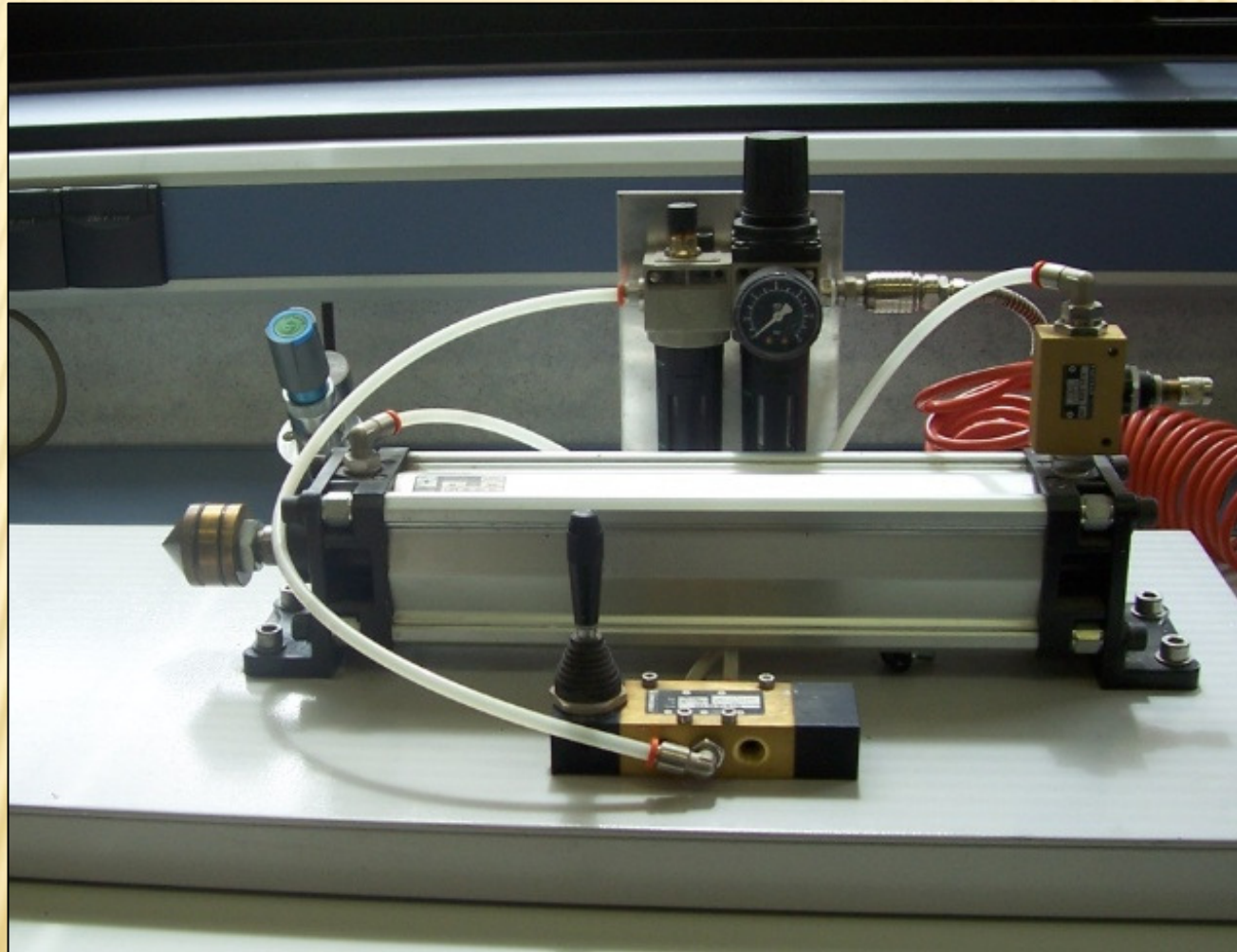
PARA EL DESBASTE

DESBASTE Y PULIDO DE LAS MUESTRAS



Desbaste: Se utiliza papel abrasivo o discos abrasivos fijos o magnéticos de diferentes tamaños de grano. Pulido con diamante (9, 6, 3, 1, 0,25 μm). Pulido final (suspensiones de alúmina o cerio, gel de sílice, etc).

EXTRUSIÓN



Proceso para crear objetos con sección transversal definida y fija. El material se empuja/extrae a través de un troquel de una sección transversal deseada.

CÁMARAS CLIMÁTICAS



Para simular el ambiente

DISPERSÍMETRO Y VISCOSÍMETRO



Instrumento para medir la viscosidad y otros parámetros de flujo de un fluido.

CROMATOGRAFÍA INVERSA



Es un conjunto de técnicas basadas en el principio de retención selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes.

MICROCLIMA



Es un clima local de características distintas a las de la zona en que se encuentra.

El microclima es un conjunto de afecciones atmosféricas que caracterizan un contorno o ámbito reducido.

IMPRESORA 3D



Máquina capaz de realizar "impresiones" de diseños en 3D, creando piezas o maquetas volumétricas mediante la compactación de un polvo que se va depositando en un contenedor.

POROSIMETRÍA DEL MERCURIO



Técnica indirecta para la caracterización del sistema poroso de los materiales. A partir de ella se obtiene la distribución de la porosidad en función del tamaño aparente de acceso a los poros.

ADSORCIÓN DE NITRÓGENO



Las técnicas de adsorción para la determinación de la superficie (área BET), distribución y tamaño de los poros de un material sólido se basan en los fenómenos de adsorción de gases y líquidos en la interfase entre el sólido objeto de estudio (adsorbente) y el fluido que se adsorbe (adsorbato).

El fluido se deposita sobre el sólido como una monocapa cuyo grosor se va incrementando con los sucesivos aumentos de presión de equilibrio hacia la presión de saturación del fluido.

La información obtenida a partir del fluido incorporado permite, mediante modelos matemáticos, determinar el área del sólido y el tamaño y distribución de los poros.

Esta técnica se aplica cuando las muestras presentan micro (< 2 nm) y meso poros (2-50 nm). Cuando las muestras son de naturaleza macroporosa (> 50 nm), la técnica adecuada es la Porosimetría de mercurio.

ESPECTROSCOPIA RAMAN

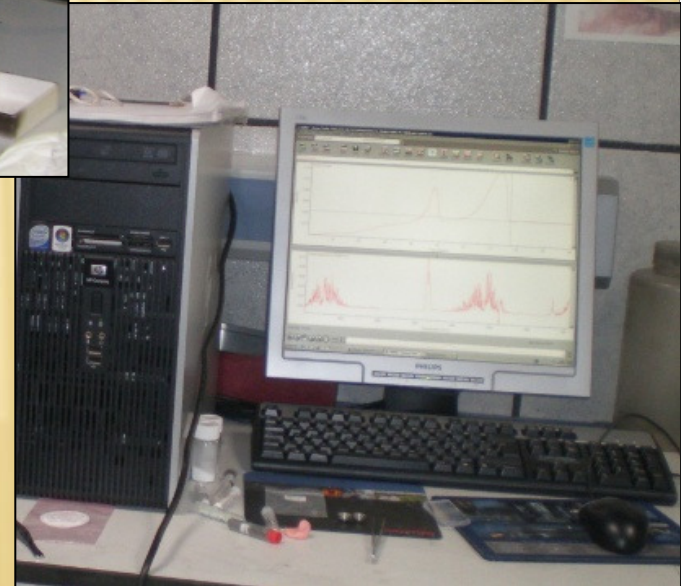


Es una técnica espectroscópica usada en química y física de la materia condensada para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios, rotatorios, y otros. Se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de luz monocromática, un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano, o el rango ultravioleta cercano.

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA



Tipo de espectroscopía vibracional. Cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopia de absorción. Así como otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra.



ANALIZADORES DE CARBONO

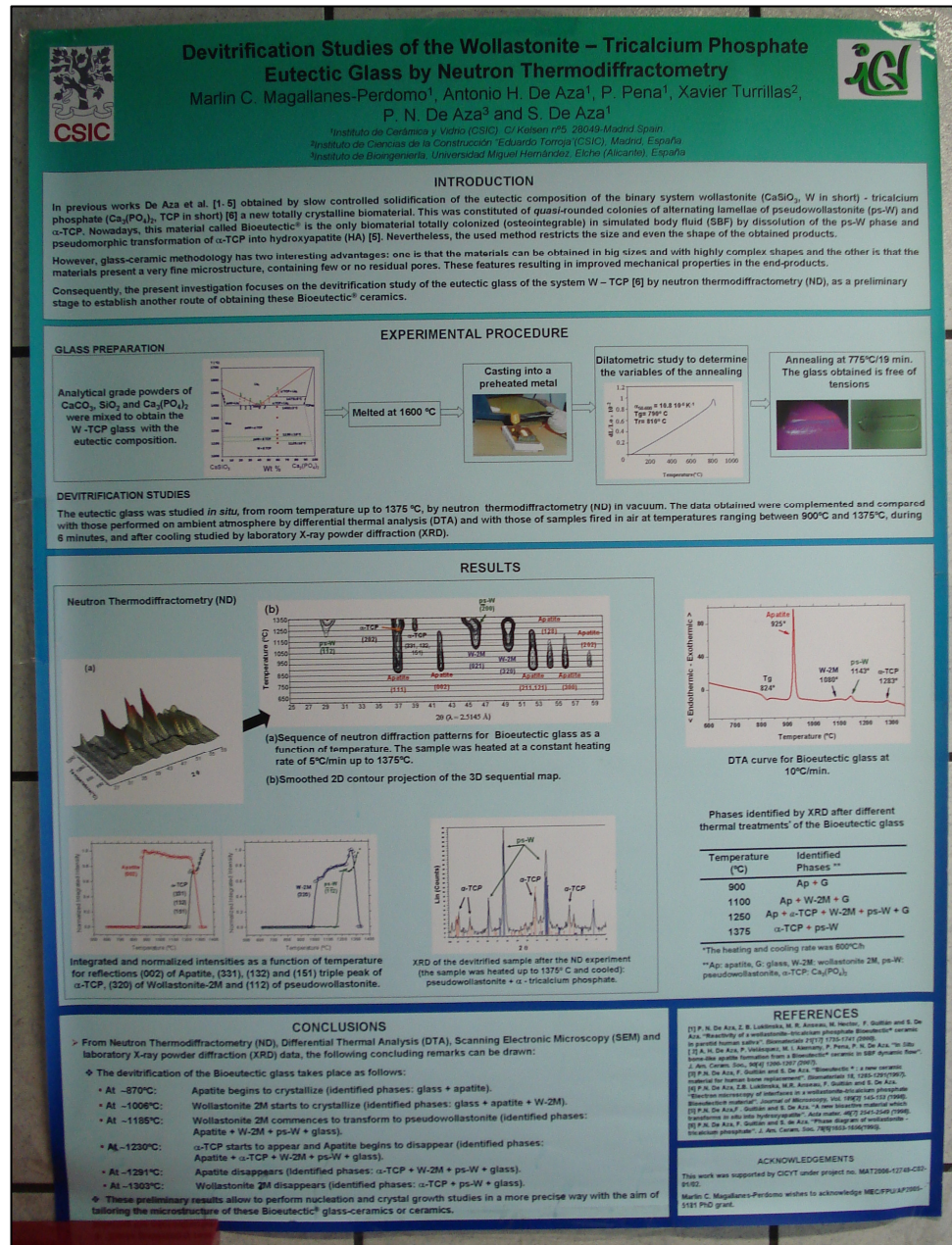


ANALIZADORES DE NITRÓGENO Y OXÍGENO



Pósters del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) de Madrid

PROYECTO DE INNOVACIÓN DOCENTE “T.E.C.N.I.C.A.S.”
CURSO 2009-2010
UNIVERSIDAD DE SALAMANCA



Estudios de desvitrificación de Wollastonita-Fosfato tricálcico. Cristal eutéctico por Termodiffractometría de Neutrones

Técnicas de caracterización:

- Termodiffractometría de Neutrones (DN)
- Difracción de Rayos X (DRX)
- Análisis Térmico Diferencial (ATD)
- Microscopía electrónica de barrido (MEB)

THE SUREDA PERIOD AT BUEN RETIRO PORCELAIN FACTORY IN MADRID.

De Aza, S., Valle, F.J., Criado, E., Pascual, C., De Aza, A.H., Martínez, R.
 Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC.
 c/ Kelsen s/n, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid

Acknowledgment. This work has been developed under grant nº 05/0104/99, from Dir. Gral. de Investigación de la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid. The authors also thank to the interdisciplinary team from Museo Arqueológico Nacional, Dir. Gral. Patrimonio Histórico Artístico Cultural de la CAM, Escuela Madrileña de Cerámica de la Mancha, Museo Municipal de Madrid, Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, Instituto Geológico Minero de España for their support.

The production of the Chinese porcelain (hard porcelain) in Europe along the XVIII Century, implied a scientific, technological and cultural revolution. The Kingdom of Spain was not exempt to this process and it became involved in the foundation by of the Royal Factory of the Buen Retiro in Madrid. Its establishment was carried out with the transfer to Madrid of the whole personnel with all the acquired experience, from Eppendorff (Nuremberg). This factory was previously founded by Carlos II who married a daughter of the elector of Saxony, the first European producer of Chinese porcelain in their Meissen factory. The production was extended from 1738 to 1808 and it was marked by a series of circumstances, that made very diverse its production, in an intent of obtaining the hard porcelain by using Spanish raw materials.

The precipitate end of the factory, destroyed as a consequence of the battle of Bailén during the War against Napoleon, caused, among other disasters, the loss of the factory's documentation that wrapped its history in a dense nebula.

Objectives
 Results of the physical-chemical (XRF, FPH, ICP-AES, EPMA), mineralogical and microstructural studies (XRD, Rietveld, RLM, SEM and EDX), carried out on diverse porcelain fragments are present. These fragments are attributed to Sureda due to the characteristic mark of this period (1803-1808) called "Sureda", last factory manager. Pieces were found during the archaeological excavation carried out in the place occupied by the Royal Factory of the Buen Retiro.

Results
 The analysis show, that the porcelain, developed by Sureda, is constituted by protoenstatite (14 to 20 wt%), quartz (8 to 15 wt%), α -cristobalite (8 to 21 wt%) and a glassy phase (55 to 58 wt%) being the firing temperature between 1300 and 1350°C. In their manufacture was used the so-called Valdecañas Sepiolite (Madrid), a third of which enters in the composition as a glaze.

Quantitative Rietveld phase analysis

CHEMICAL COMPOSITION OF PORCELAIN AND GLAZES

	Body pastes			Glazes		
	P8	P9	P11	P8	P9	P11
SiO ₂	67.20	67.20	67.20	67.20	67.20	67.20
Al ₂ O ₃	21.70	21.70	21.70	21.70	21.70	21.70
Fe ₂ O ₃	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
CaO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
TiO ₂	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
MgO	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80
K ₂ O	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Na ₂ O	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
F ₂ O ₃	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
B ₂ O ₃	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
PbO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
CaF ₂	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
ZnO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Conclusions
 The porcelain manufactured by Sureda, was really novel not only for its chemical composition, a high MgO content, but for its mineralogical composition, the presence of protoenstatite. This novel composition allowed a wide range (1250°C–1325°C) of firing temperature without PbO additions. Equally novel it was its glaze of feldspatic nature, similar to the one used in the hard porcelains. Therefore, we can affirm that Sureda obtained a composition of hard porcelain, unique in its gender, which can really be called: "Madrid" Porcelain.

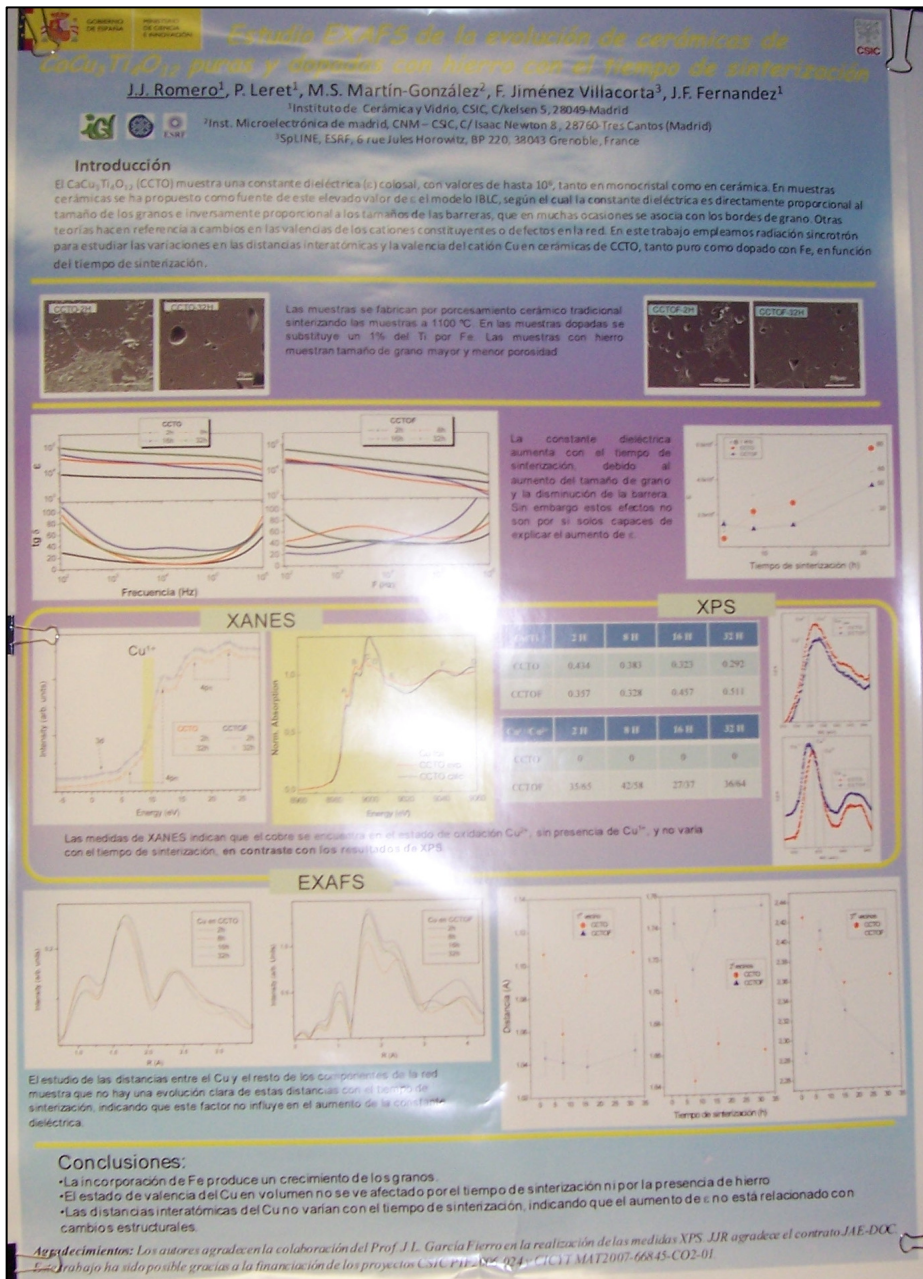
References

- 1- Pérez Villanil, M., "Artes e Industrias del Buen Retiro. La Fábrica de la China. El laboratorio de Pedro Durán y Minusculo Obradores de Benavente y Marfies" pág. 50. Ed. Tip. Suces. de Rivadeneira, Impresores de la Real Casa, Paseo de San Vicente nº 10, Madrid (1904).
- 2- Marfies Sanjurjo, C., "Aportaciones sobre la composición de los barnices, esmaltes y pastas de porcelana del Buen Retiro. Nuevos datos documentales" Bol. Soc. Esp. Ceram. y Vid. 39(3): 191-198 (2000).
- 3- Marfies Sanjurjo, C. et al., "Las porcelanas del Buen Retiro" Bol. Soc. Esp. Ceram. y Vid. 39(2): 223-239 (2000).
- 4- Martín, F., Sáenz, P., Yngües-Saiz, A. y Yngües-Saiz, G., Karamov, A. y Lorenzo, J.L., "La obtención arqueológica en el Parque del Retiro (El Huerto del Francés)" en La Manufactura del Buen Retiro 1763-1808. Exposición Primitivas del Buen Retiro. Catálogo, Museo Arqueológico Nacional, pág. 129-144. Madrid (1999).
- 5- The M.S. and Brown, M., "A technological study of the English porcelain" Archaeology, 33(1): 3-27 (1981).
- 6- Kingery, W.D. and Smith, D., "The development of European soft-paste (SP) porcelain" Ceramics and Civilization. Ed. American Ceramic Society Inc. Columbus, Ohio: 273-292, (1985).

El periodo Sureda en el Buen Retiro, fábrica de porcelana en Madrid

Técnicas de caracterización:

- Difracción de Rayos X (DRX)
- Microscopía electrónica de barrido (MEB)
- Espectroscopía de Rayos X por Dispersión de Energías (EDX)

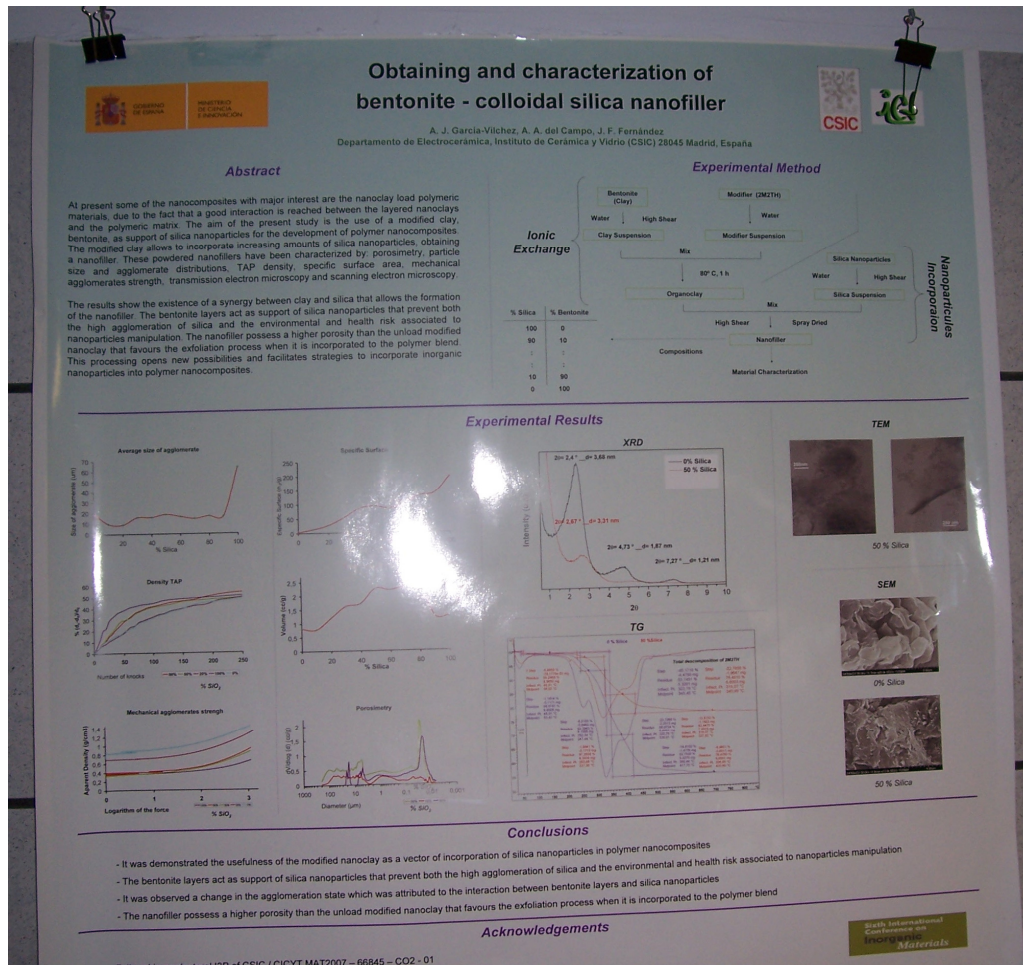


Estudios EXAF de la evolución de cerámicos $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ puros y dopados con hierro en el tiempo de sinterización

Técnicas de caracterización:

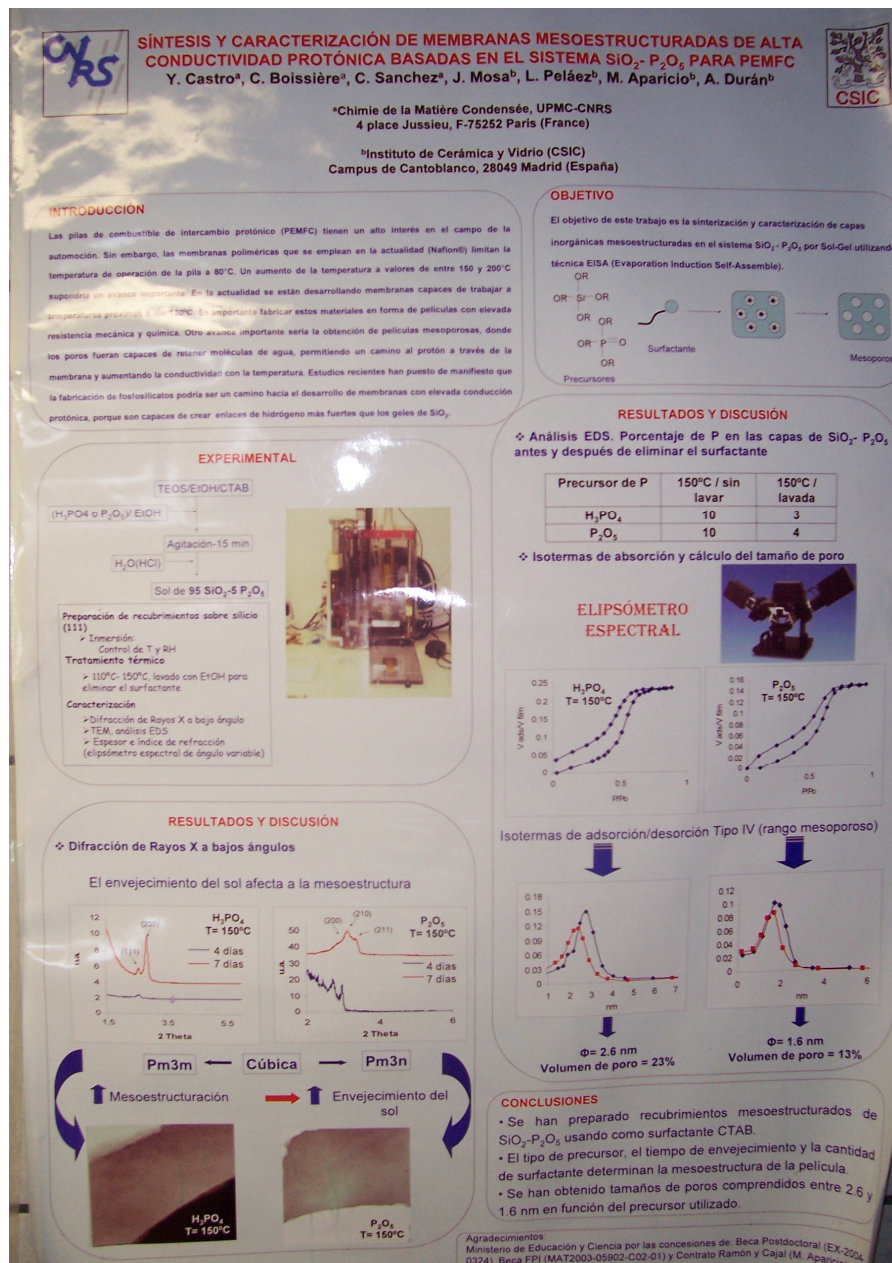
- Absorción de Rayos X del borde de la estructura (XANES)
- Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)
- Absorción extendida de estructura fina de Rayos X (EXAFS)

Obtención y caracterización de bentonita- silica coloidal “nanofiller”



Técnicas de caracterización:

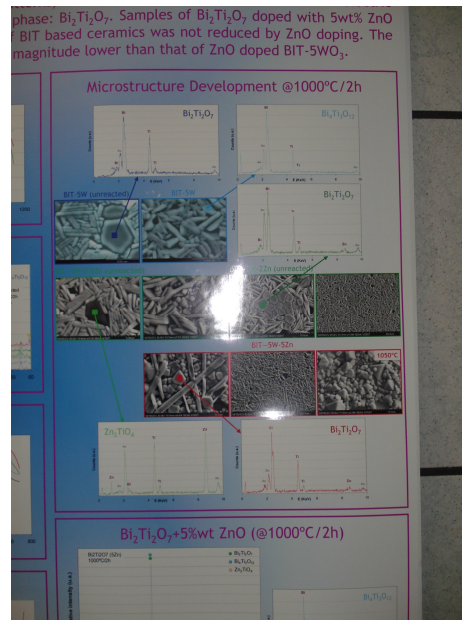
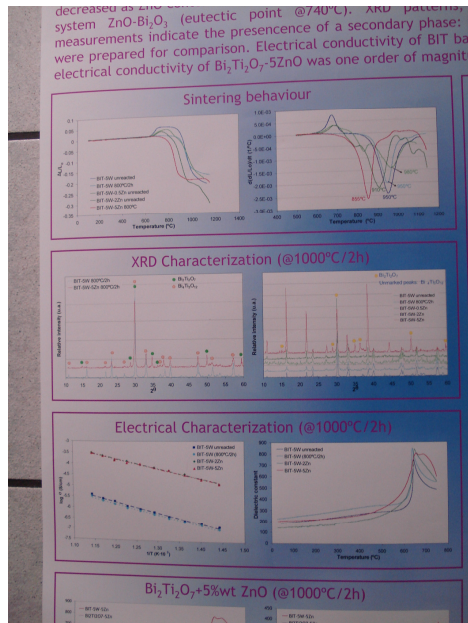
- Difracción de Rayos X (DRX)
- Análisis Termogravimétrico (TG)
- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)



Síntesis y caracterización de membranas mesoestructuradas de alta conductividad protónica basadas en el sistema SiO_2 - P_2O_5 para PEMFC

Técnicas de caracterización:

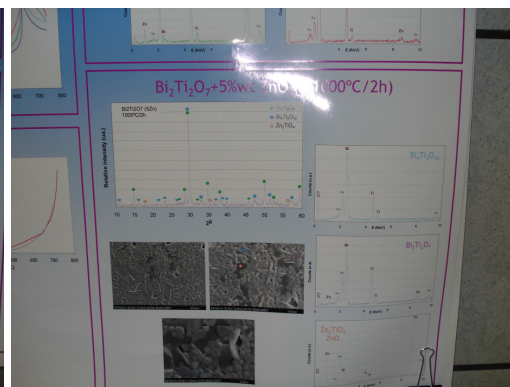
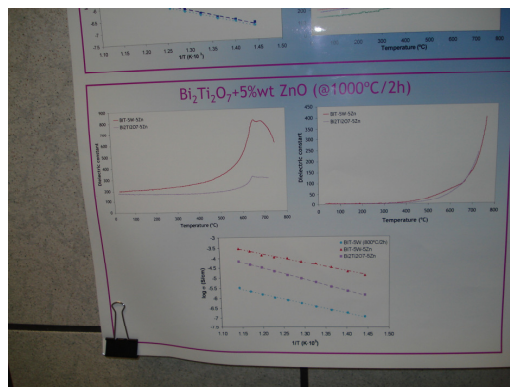
- Difracción de Rayos X (DRX)
- Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energías (EDS)
- Elipsómetro espectral
- Isotermas de adsorción-desorción

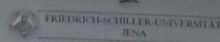


Microestructura y propiedades eléctricas del Bi₄Ti₃O₁₂ dopado con WO₃ y ZnO

Técnicas de caracterización:

- Difracción de Rayos X (DRX)
- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energías (EDS)
- Propiedades eléctricas





PROPIEDADES ELECTRICAS DE VIDRIOS DE FOSFATO Y VIDRIOS DE FOSFATO NITRURADOS DEL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$

F. Muñoz¹, L. Pascual¹, A. Durán¹, R. Keding², R. Marchand³

¹Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Madrid
²Otto-Schott Institut für Glaschemie, Jena (Alemania)
³Laboratoire des Verres et Céramiques, Université de Rennes I, Rennes (Francia)

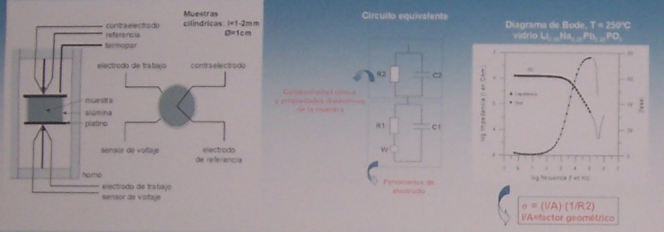
Introducción

La aplicación de los vidrios de fosfato como elementos de sellado en soldaduras de baja temperatura requiere:
 - Baja temperatura de transición vítrea y reblandecimiento dilatométrico
 - Altos coeficientes de expansión térmica
 - Buena durabilidad química
 - Elevada resistencia eléctrica
 Mediante la nitruración de los vidrios de fosfato se consigue:
 - Mejora de la durabilidad química
 - Aumento de la resistencia eléctrica

Objetivos:

- Conductividad de vidrios de fosfato del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$ en función del contenido de PbO
- Influencia del contenido de nitrógeno sobre la conductividad de vidrios nitrurados $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Pb}_{1-y}\text{PO}_{3-x-y}\text{N}_y$

Dispositivo experimental



Preparación de los vidrios base y vidrios nitrurados

Composiciones vidrios base
 $(25-x/2)\text{Li}_2\text{O}-(25-x/2)\text{Na}_2\text{O}-x\text{PbO}-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 40$)
 vidrios nitrurados
 $12.5\text{Li}_2\text{O}-12.5\text{Na}_2\text{O}-25\text{PbO}-50\text{P}_2\text{O}_5 + \text{NH}_3$
 $(\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Pb}_{1-y}\text{PO}_{3-x-y}\text{N}_y)$

Mixta vitrificable
 $\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{PbO}, \text{H}_3\text{PO}_4$ (85% d=1.7g cm³)

Tratamientos de sinterización
 - tubo cilíndrico de Al_2O_3
 - crisoles de grafito
 - 600°C < Temperatura < 750°C
 - 1 h < tiempo < 30 h
 - NH_3 0-500 ml min⁻¹ (CV, -0.1 min⁻¹)

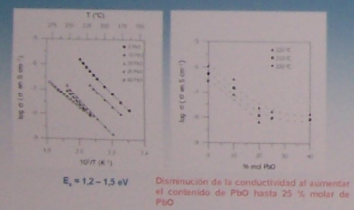
Calcinado $T = 450^\circ\text{C}$

Fusión en horno de gas 1000°C, 1h

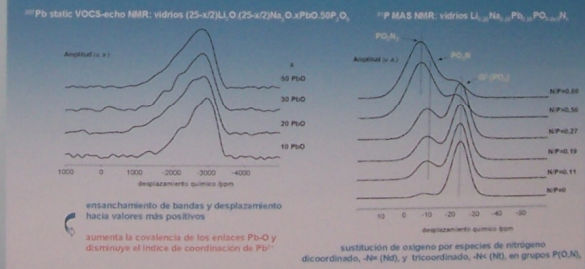
Vidrios base

Reacción de nitruración de un vidrio de composición estequiométrica
 $\text{MPO}_x + x\text{NH}_3 \rightarrow \text{MPO}_{3-x}\text{N}_x + 3x/2\text{H}_2\text{O}$

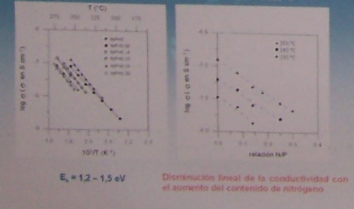
Conductividades de los vidrios $(25-x/2)\text{Li}_2\text{O}-(25-x/2)\text{Na}_2\text{O}-x\text{PbO}-50\text{P}_2\text{O}_5$ en función del contenido de PbO



Caracterización estructural de los vidrios base y nitrurados por Resonancia Magnética Nuclear



Influencia del contenido de nitrógeno sobre la conductividad de vidrios nitrurados $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Pb}_{1-y}\text{PO}_{3-x-y}\text{N}_y$



Conclusiones

A medida que aumenta el contenido de PbO en los vidrios $(25-x/2)\text{Li}_2\text{O}-(25-x/2)\text{Na}_2\text{O}-x\text{PbO}-50\text{P}_2\text{O}_5$ disminuye el índice de coordinación de los cationes Pb^{2+} , y aumenta la covalencia de los enlaces Pb-O. El aumento del contenido de PbO en los vidrios disminuye el volumen estructural disponible para la conducción iónica y provoca una disminución apreciable de conductividad hasta 25 % molar de PbO.

La sustitución parcial de oxígeno por nitrógeno da lugar a la aparición de las especies de nitrógeno bicordinado y tricordinado, $-\text{N}^{\text{II}}$ y $-\text{N}^{\text{III}}$, respectivamente, formando parte de los nuevos grupos estructurales PO_2N y PO_2N_2 . A medida que aumenta el contenido de nitrógeno en los vidrios nitrurados $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Pb}_{1-y}\text{PO}_{3-x-y}\text{N}_y$ se produce una disminución de la conductividad debido al aumento de la densidad de enlaces y covalencia de la red vítrea que impide la difusión iónica.

Propiedades eléctricas de vidrios de fosfato y vidrios de fosfato nitrurados del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$

Técnicas de caracterización: - Resonancia Magnética Nuclear (RMN)



Pósters del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) de Madrid

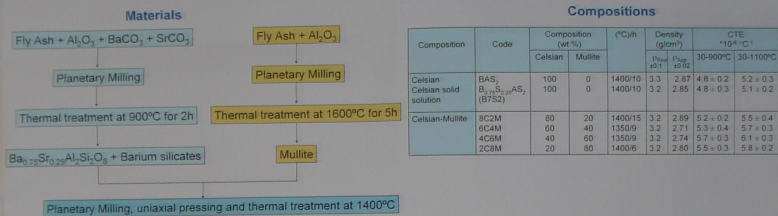
PROYECTO DE INNOVACIÓN DOCENTE “T.E.C.N.I.C.A.S.”
CURSO 2009-2010
UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

PROSPECTIVE OF CELSIAN MATERIALS SYNTHESIZED FROM COAL FLY ASH FOR STRUCTURAL APPLICATIONS

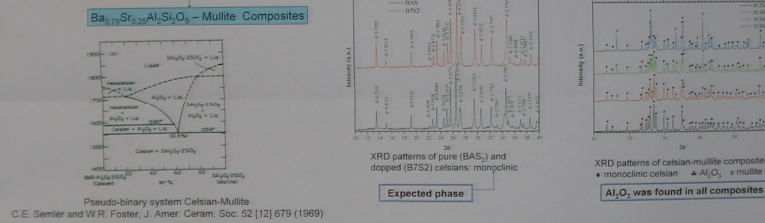
D. Long-González **, J. López-Cuevas *, C.A. Gutiérrez-Chavarría *, P. Pena * and C. Baudín *
 * Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Kelsen 5, E-28049 Madrid, Spain
 ** CINVESTAV-IPN, Unidad Satlillo, Carretera Satlillo-Monterrey, Km. 13.5, 25900, Ramos Arizpe, Coahuila, México

INTRODUCTION

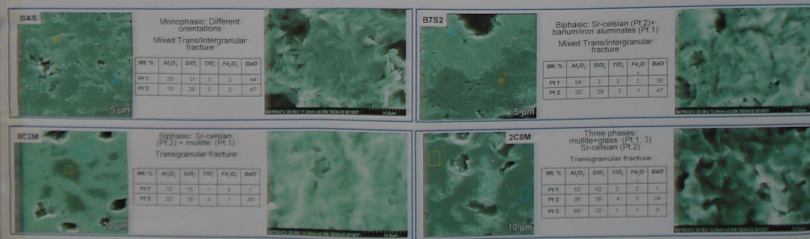
Monocelsian presents low thermal expansion, high melting point and corrosion resistance. Thus, composites based on this celsian polymorph will present high thermal shock resistance and, consequently, potential interest for structural applications. In this work, the mechanical and thermal properties of celsian solid solution ($Ba_{0.75}Sr_{0.25}Al_2Si_2O_9$)-based composites fabricated from fly ash are studied. Mullite-celsian materials have been fabricated by reaction sintering of synthetic mullite and celsian powders obtained from fly ash.



Composition	Code	Composition (wt %)		T _h (°C/h)	Density (g/cm ³)	CTE × 10 ⁻⁶ °C ⁻¹	
		Celsian	Mullite			30-900°C	30-1100°C
Celsian	BAS ₀	100	0	1400/10	3.3	2.87	4.8 ± 0.2
Celsian solid solution (B7S2)	BAS _{0.75} SR _{0.25}	100	0	1400/10	3.2	2.95	4.8 ± 0.3
Celsian-Mullite	8C2M	80	20	1400/15	3.2	2.89	5.2 ± 0.2
	8C4M	60	40	1350/9	3.2	2.71	5.3 ± 0.4
	4C8M	40	60	1350/9	3.2	2.74	5.7 ± 0.3
	2C8M	20	80	1400/6	3.2	2.80	5.5 ± 0.3



FE-SEM micrographs of polished and etched (HF 5vol.-%-30s) and fracture surfaces



	Properties			
	Young's Modulus (GPa)	Flexural Strength at 25°C (MPa)	Compressive Strength at 1100°C (MPa)	Flexural Strength at 1100°C (MPa)
BAS	117 ± 5	92 ± 4	57 ± 1	15 ± 2
B7S2	120 ± 9	98 ± 3	108 ± 2	39 ± 1
8C2M	131 ± 6	95 ± 3	109 ± 2	72 ± 4
8C4M	141 ± 5	109 ± 4		
4C8M	104 ± 4	128 ± 6		
2C8M	180 ± 6	123 ± 6	>189	88 ± 3

CONCLUDING REMARKS

- It is possible to synthesize monoclinic celsian and celsian-mullite composites from coal fly ash
- The obtained materials present CTE = 5-6 × 10⁻⁶ °C⁻¹
- Barium aluminate was observed in the Sr-celsian due to incomplete solid state reaction.
- The mechanical properties of the composites increase with increasing mullite content.

Aknowledgements MICINN MAT2006-13480 CG2-01 (Spain) and CONACYT (Mexico)

Futuro de materiales celsian sintetizados a partir de “coal fly ash” para aplicaciones estructurales

Técnicas de caracterización:

- Difracción de Rayos X (DRX)
- Microscopía electrónica de campo de emisión mediante barrido (FE-SEM)
- Propiedades mecánicas



Mullita Porosa: Fabricación y Conductividad Térmica

Rafael Barea¹, Jose M.F.Ferreira², María Isabel Osendi¹, Pilar Miranzo¹

¹ Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Campus de Cantoblanco-Camino de Valdeatas s/n, Madrid, Spain.

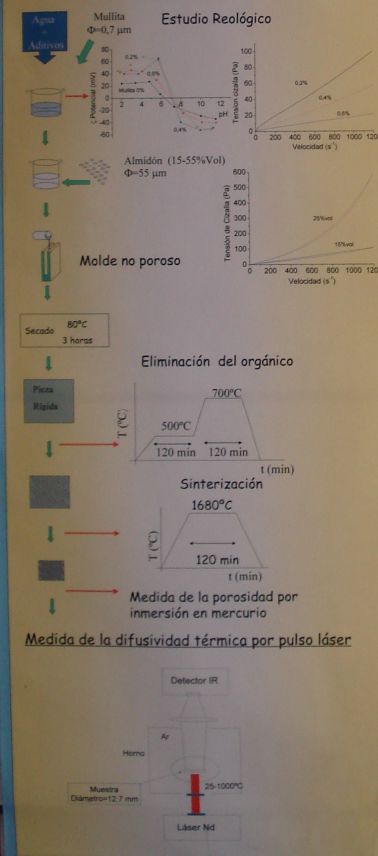
² Dpto de Engenharia Cerâmica e do Vidro, CICECO, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

OBJETIVOS

- Fabricación de materiales de mullita con porosidad controlada
- Estudio de las propiedades térmicas

Procedimiento Experimental

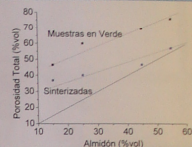
Fabricación de Materiales



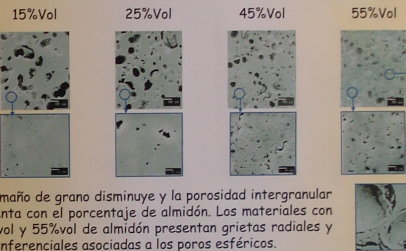
Resultados

Porosidad

La porosidad del material sinterizado es mayor que la cantidad de almidón añadido. La línea continua indica una relación porosidad/porcentaje de almidón igual a 1.

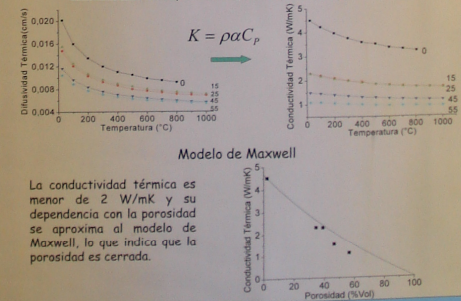


Microestructura de los materiales con diferentes porcentajes de almidón (%vol)



El tamaño de grano disminuye y la porosidad intergranular aumenta con el porcentaje de almidón. Los materiales con 45%vol y 55%vol de almidón presentan grietas radiales y circunferenciales asociadas a los poros esféricos.

Comportamiento térmico de los materiales con diferentes porcentajes de almidón (%vol)



Conclusiones

El método de procesamiento empleado permite fabricar materiales de mullita con porosidad controlada (15%vol - 55%vol) que presenta valores de conductividad menores a 2 W/mK, constantes con la temperatura.

- Para contenidos en almidón superiores al 40%vol la porosidad final está directamente determinada por el volumen de almidón.
- Los materiales con 45%vol y 55%vol de almidón presentan grietas radiales y circunferenciales asociadas a los poros esféricos lo que explica que su conductividad térmica se desvíe del modelo de Maxwell.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CAM(E-a) 07N/0030/2001

Mullita porosa: Fabricación y Conductividad Térmica

Técnicas de caracterización:

- Estudio reológico
- Porosimetría de mercurio
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
- Propiedades térmicas

Estudio in situ del proceso de sinterización reactiva en sistemas con dolomita mediante termodifractometría de neutrones

Técnicas de caracterización:

- Termidifractometría de Neutrones (ND)
- Difracción de Rayos X (DRX)
- Estudios cinéticos

ESTUDIO in situ DEL PROCESO DE SINTERIZACIÓN REACTIVA EN SISTEMAS CON DOLOMITA MEDIANTE TERMODIFRACTOMETRÍA DE NEUTRONES

CSIC
 H. De Aza¹, X. Turrillas², J. L. Rodríguez³ & P. Pena¹
¹Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), CSIC Campus de Cantoblanco, Camino de Veladas s/n. 28049 - Cantoblanco (Madrid) - Spain.
²Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (ICCTET), CSIC, c/ Serrano Galvache, s/n 28033, Madrid - Spain.
³CINVESTAV-IPN, 25000, Saltillo Coah - México.

PROPOSITO Y OBJETIVOS

- La utilización de dolomita ($MgCa(CO_3)_2$), materia prima natural de elevada pureza, es una alternativa económicamente rentable para la producción de materiales refractarios estructurales con elevado contenido en magnesia (MgO). Se ha demostrado que partiendo de mezclas de dolomita con alumina (Al_2O_3) se pueden obtener nuevos cementos aluminosos con espesina ($MgAl_2O_4$) para su uso en siderurgia [1] y de su mezcla con circon ($ZrSiO_4$) distintos materiales refractarios de magnesia conteniendo circonato cálcico ($CaZrO_3$) para su empleo, en hornos rotatorios de cemento [2-4].
- Con la finalidad de estudiar las reacciones que tienen lugar durante el proceso de producción de estos materiales, se han realizado series de experimentos en un horno de alta temperatura instalado en un equipo de difracción de neutrones.
- La utilización de la difracción de neutrones a alta temperatura, aplicada a la investigación de procesos de sinterización reactiva, permite el estudio de las reacciones que tienen lugar in situ y la identificación de posibles fases transitorias de corta vida, debido a su elevado poder de resolución temporal. Adicionalmente, la realización de las medidas en modo de transmisión permite analizar la muestra en volumen y obtener información representativa del interior de muestras relativamente grandes, lo que proporciona una mejor estadística.
- Este cartel presenta algunos de los resultados obtenidos durante la descomposición de la dolomita [5] y los primeros estadios (hasta 1300°C) de la sinterización reactiva de mezclas de dolomita con alumina o con circon [6]. Teniendo en cuenta estos datos y los obtenidos mediante análisis térmico diferencial, termogravimétrico y dilatométrico se han establecido las secuencias de reacción, así como la formación de distintas fases transitorias en cada uno de los sistemas. Adicionalmente, mediante análisis Rietveld se ha determinado la variación con la temperatura de los parámetros cristalográficos del $CaMg(CO_3)_2$ hasta temperaturas próximas a su descomposición. Así mismo se han determinado las energías de activación correspondientes a la descomposición del $CaMg(CO_3)_2$ y del $CaCO_3$ en compactos del $CaMg(CO_3)_2$ puro y en las mezclas estudiadas.

EXPERIMENTAL

Materiales primas:
 Dolomita: Prodromas, Coin (Málaga) España.
 Alumina: CT 3000 SG, Alcoa, Pittsburgh, PA, USA.
 Circon: Zircosil, Cookson Ltd, U.K.

Termidifractometría de neutrones:
 Institute Laue - Langevin (ILL), Grenoble, France
 Se emplearon dos difractómetros: D20 y D1B

D20
 $\lambda = 2.4225 \text{ \AA}$
 Difracción de polvo
 Adquisición de 160° (2 θ) simultánea
 Un difractograma cada 150 s
 $2^\circ/\text{min}$ $T_{\text{max}} = 1500^\circ\text{C}$

D1B
 $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$
 Difracción de polvo prensado
 Adquisición de 90° (2 θ) simultánea
 Un difractograma cada 150 s
 $2^\circ/\text{min}$ $T_{\text{max}} = 1300^\circ\text{C}$

Dolomita D20 RESULTADOS 2D

Representación en 3 dimensiones (3D) y en dos dimensiones (2D) de la secuencia de difractogramas registrados durante la **descomposición de la dolomita**, que tiene lugar en dos etapas:
 $CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaMg_{1-x}(CO_3)_{1-x} + xMgO + xCO_2(g)$ • 770°C
 $CaMg_{1-x}(CO_3)_{1-x} \rightarrow CaO + (1-x)MgO + (2-x)CO_2(g)$ • 900°C

Validación de los parámetros de la célula unidad

Temperatura (°C)

Refinamiento Rietveld a 790°C

Circon + Dolomita D1B RESULTADOS

3D

2D

$ZrSiO_4 + 3CaMg(CO_3)_2 \rightarrow 2MgO + CaZrO_3 + Ca_3Si_2O_7$

$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaMg_{1-x}(CO_3)_{1-x} + xMgO + xCO_2(g)$ • 770°C [1]
 $CaMg_{1-x}(CO_3)_{1-x} \rightarrow CaO + (1-x)MgO + (2-x)CO_2(g)$ • 900°C [2]
 $CaO + MgO + ZrSiO_4 \rightarrow$ Fase amorfa rica en $SiO_2 + ZrO_2$ (amorfoso) • $(775-1000^\circ\text{C})$ [3]
 Fase amorfa rica en $SiO_2 + 2CaO \rightarrow \alpha\text{-Ca}_2SiO_5$ • $T > 770^\circ\text{C}$ [4]
 $ZrO_2 + CaO \rightarrow CaZrO_3$ • $T > 900^\circ\text{C}$ [5]
 Fase amorfa rica en $SiO_2 + MgO + 3CaO \rightarrow Ca_3MgSi_2O_{14}$ • $(775-1000^\circ\text{C})$ [6]
 $Ca_3MgSi_2O_{14} + CaO \rightarrow MgO + 2\alpha\text{-Ca}_2SiO_5$ • $T > 900^\circ\text{C}$ [6]

Dolomita D20 RESULTADOS Estudios cinéticos

Fracción descompuesta
 T Temperatura absoluta
 A Factor preexponencial de Arrhenius
 E Energía de activación
 V Velocidad de calentamiento

$\ln \left[\frac{1}{1-x} \right] - \ln \left[\frac{1}{1-x} \right] - 2 \ln T = \ln \left[\frac{A}{R(T-E)^2} \right] - \frac{E}{T}$ (ARRHENIUS) [7]
 Costa and Redfern et al. Nature 204 (5) 1956
 Hwang-Goh et al. Int. J. Chem. Kin. 1978
 Soc. Exp. Ceram. Vidro 17 (3) 1978.

Energías de activación

Muestra	$E_{CaMg(CO_3)_2}$ (kJ/mol)	E_{CaCO_3} (kJ/mol)
Dolomita	72	72
CaMg(CO ₃) ₂ + Al ₂ O ₃	74	72
CaMg(CO ₃) ₂ + ZrSiO ₄	72	72

CONCLUSIONES

- Se ha puesto en evidencia que la termidifractometría de neutrones es una técnica idónea para el estudio in situ de cinéticas de descomposición y procesos de sinterización reactiva en condiciones no-isotermas.
- Como consecuencia de los estudios realizados se ha determinado que:
 • El proceso de descomposición del $CaMg(CO_3)_2$ tiene lugar en dos etapas sucesivas: a) descomposición del $CaMg(CO_3)_2$ generando $CaCO_3$ y MgO , b) descomposición del $CaCO_3$.
- Durante el proceso de reacción del CaO y el MgO con el Al_2O_3 no se ha detectado la formación de fases transitorias. La secuencia de formación de las distintas fases estables está en concordancia con sus energías libres de formación, como se ha comprobado mediante cálculos termodinámicos.
- El proceso de reacción de los productos de descomposición del $CaMg(CO_3)_2$ con el $ZrSiO_4$ tiene lugar con la formación de fases transitorias tales como ZrO_2 tetragonal, $\alpha\text{-Ca}_2SiO_5$ y $Ca_3MgSi_2O_{14}$ que conducen a la formación de las fases estables: MgO , $CaZrO_3$ silicatos cálcicos.
- Adicionalmente mediante análisis Rietveld se ha determinado la variación con la temperatura de los parámetros cristalográficos del $CaMg(CO_3)_2$ hasta temperaturas próximas a su descomposición. Así mismo se han determinado las energías de activación correspondientes a la descomposición del $CaMg(CO_3)_2$ y del $CaCO_3$ en compactos del $CaMg(CO_3)_2$ puro y en las dos mezclas estudiadas.

Referencias

- [1] A. H. De Aza, P. Pena, M. A. Rodríguez, R. Torrecillas & S. De Aza, J. European Ceram. Soc. In press: JECS (2002).
- [2] J.L. Rodríguez, M.A. Rodríguez, S. De Aza, P. Pena, J. European Ceram. Soc. 21, 3, 343-354, (2001).
- [3] A. H. De Aza, J. L. Rodríguez, P. Pena, Proceedings: International Workshop on Ceramic & Metal Interfaces, June 23-27, Oviedo, Spain, (2002).
- [4] J.L. Rodríguez, A. H. De Aza, P. Pena, A. Campo, P. Convert & X. Turrillas, J. Solid State Chemistry, 166, 426-433 (2002).
- [5] A. H. De Aza, M. A. Rodríguez, J. L. Rodríguez, S. De Aza, P. Pena, P. Convert, T. Hansen, & X. Turrillas, J. Am. Ceram. Soc. 85 (4) 681-68, (2002).
- [6] A. H. De Aza, J.L. Rodríguez, P. Pena, X. Turrillas, Key Engineering Materials, Vols. 206-212, p.p.437-440, (2002).

AGRADECIMIENTOS
 Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia del Gobierno de España.
 Los autores desearían agradecer a los doctores M. A. Rodríguez, J. Campo, Dr. P. Convert, Dr. T. Hansen y Dr. X. Turrillas.

Contactos: aza@icv.csic.es y turrillas@icv.csic.es

CORROSION OF CALCIUM ZIRCONATE-CONTAINING REFRACTORY MATERIALS BY CEMENT CLINKER

A. H. De Aza, J. L. Rodríguez & P. Peña
 Instituto de Cerámica y Vidrio, (CSIC), Campus de la Universidad Autónoma de Madrid,
 Camino de Valdeatas s/n. 28049 – Cantoblanco (Madrid) – Spain.
 CINVESTAV-IPN, 25000, Saltillo, Coah. (México).

ROTARY CEMENT KILN

AIM OF THE WORK

The burning zone of rotary cement kilns is exposed to severe operating conditions^[1]. Bearing in mind that calcium zirconate (CaZrO₃) and magnesia (MgO) are compatible phases^[2] with the main present phases in an average cement clinker, magnesia-calcium zirconate based materials may offer the option of improving the performance and lifetime of the burning zone of the rotary cement kilns. Consequently these materials are a good alternative to magnesia-spinel materials (MgO-MgAl₂O₄) until now used.

In the present work, the corrosion mechanism of two compositions of calcium zirconate bonded magnesia by cement clinker at 1550 °C were studied

MATERIALS

The use of naturally occurring minerals is an attractive alternative for the production of low cost, high temperature refractory materials. Dolomite is an occurring mineral with consistent chemical composition and it has been selected on economical grounds. The authors have shown, in previous works, the possibility for obtaining calcium zirconate bonding magnesia refractories by reaction sintering of zircon - dolomite (ZrSiO₄-MgCa(CO₃))^[3-5].

As described elsewhere^[3-5], two dense (98 %) magnesia-calcium zirconate-based materials were obtained by reaction sintering of zircon - dolomite according to the reactions:

$$\text{ZrSiO}_4 + 3 \text{MgCa(CO}_3\text{)}_2 \rightarrow 3 \text{MgO} + \text{CaZrO}_3 + \alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 + 6 \text{CO}_2 \text{ (g)}$$

(Composition 1 = S₃)

$$2 \text{ZrSiO}_4 + 5 \text{MgCa(CO}_3\text{)}_2 \rightarrow 4 \text{MgO} + 2 \text{CaZrO}_3 + \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 + 10 \text{CO}_2 \text{ (g)}$$

(Composition 2 = S₄)

The corrosion behaviour of these two materials was compared to that of dense (99 %) polycrystalline MgAl₂O₄ and MgO.

EXPERIMENTAL

The corrosion test were carried out by cement clinker on the different materials using a hot stage microscopy. Microstructural analysis by SEM-EDX and X-ray diffraction of the materials corroded were performed and the penetration under these conditions were studied.

HOT STAGE MICROSCOPY

Material: Clinker, Spinel, S₃, S₄

Room Temperature, 1000° C, 1400° C, 1450° C, 1500° C, 1600° C

SAMPLES SHOWING EXTENT OF PENETRATION AT 1500° C/ 30 min.

REACTION LAYER THICKNESS TIME AT 1500° C

MICROSTRUCTURAL ANALYSIS

Clinker, Spinel, Magnesia

CONCLUSIONS

- > The corrosion mechanism involves, in all the cases studied, a diffusion of the cement clinker components through the grain boundaries of the different refractory materials tested.
- > The main phases (MgO and CaZrO₃) of the composition prepared are compatibles with the main cement clinker components.
- > The attack of the calcium zirconate bonded magnesia compositions by cement clinker leads the formation of high viscous zirconia-rich liquid phase that gives a low penetration rate.
- > Under the experimental conditions carried out, magnesia and magnesia-calcium zirconate-based material undergoes less corrosion than magnesia-spinel materials.

REFERENCES

[1] Y. E. Guo and X. U. Yanqing, "Refractories for cement rotary kilns", China's refractories, 10 (1) 20-26 (2001).

[2] S. De Aza, C. Richmond and J. White, "Compatibility relationships of periclase in system CaO-MgO-ZrO₂-SiO₂", Trans. Am. Ceram. Soc. 73 (4) 109-116 (1974).

[3] J. L. Rodríguez, M. A. Rodríguez, S. de Aza and P. Peña, "Reaction sintering of zircon-dolomite mixtures", J. of the European Ceram. Soc. 21, 343-354 (2001).

[4] P. Peña, J. L. Rodríguez and C. Baudin, "Relationships between phase constitution and mechanical behaviour in MgO-CaZrO₃-calcium silicate materials", Acta Materialia, Submitted (2002).

[5] J. L. Rodríguez, A. H. De Aza, P. Peña, J. Campo, P. Convert and X. Turrillas, "Study of zircon-dolomite reactions monitored by neutron thermofractometry", J. of Solid State Chemistry. In press 166, (2002).

ACKNOWLEDGEMENTS

Supported by CICYT (Spain) under project number MAT2000-0941. Authors wish to thank Cementos Minsa Industrial, S.A. for kindly providing cement clinker.

Corrosión del Circonato de Calcio que contiene materiales refractarios por cemento clinker

Técnicas de caracterización:

- Difracción de Rayos X (DRX)
- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energías (EDS)

Diseño y obtención de un nuevo material bioactivo dentro del sistema binario $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Técnicas de caracterización:

- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energías (EDS)
- Mapas de Rayos X
- Propiedades mecánicas: Ensayos de dureza y tenacidad

ICV **CSIC**

DISEÑO Y OBTENCIÓN DE UN NUEVO MATERIAL BIOACTIVO DENTRO DEL SISTEMA BINARIO $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

E. CÓRDOBA¹, A. H. DE AZA¹, P. PENA¹, R. G. CARRODEGUAS² Y S. DE AZA¹

¹Departamento de Cerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio, C/ Kelsen nº 5, Cantoblanco, 28049 – Madrid, España
²Centro de Biomateriales, Universidad de la Habana, A.P. 6130, 10600, C. Habana, Cuba

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El mayor problema que presentan los implantes óseos de biomateriales es el de la osteointegración en el cuerpo humano, ocasionándose normalmente tensiones de cizalla debidas a las diferencias entre los módulos elásticos del material y el hueso. El desarrollo de materiales bioactivos, capaces de osteointegrarse en el organismo humano, requiere la obtención de materiales, al menos bifásicos, donde una de las fases sea reabsorbible o biodegradable y la otra bioactiva. En dicho contexto, el sistema eutéctico binario dióxido de silicio $[\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2]$ – fosfato tricálcico $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ presenta un gran interés potencial para el desarrollo de tales materiales, ya que el primero es bioactivo¹ y el segundo es reabsorbible².

Los objetivos de este trabajo fueron sintetizar un biomaterial de dióxido de silicio tricálcico con la composición eutéctica y estudiar su bioactividad *in vitro*.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (CMS) 60% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (TCP) 40%
 $\rho_{\text{CMS}} = 1,90 \text{ g/cm}^3$ $\rho_{\text{TCP}} = 2,30 \text{ g/cm}^3$

Atomización → Prensado uniaxial (200 MPa) → Sinterización (4 horas – 5°C/min) → Bioactividad

1225°C 1250°C 1275°C

Diagrama de fases para el sistema fosfato tricálcico-dióxido de silicio.

ESTUDIO DE SINTERIZACIÓN DEL BIO CERÁMICO

Curva dilatométrica CMS-TCP

1225°C 1250°C 1275°C

CARACTERIZACIÓN DEL BIOMATERIAL

Microestructura

Propiedades mecánicas

Módulo de Young (Método dinámico) $E = 77 \pm 3 \text{ GPa}$

Módulo de rotura (en 3 puntos) $\sigma_1 = 34 \pm 2 \text{ MPa}$

Dureza Vickers y tenacidad³

$H_v = 4,3 \pm 0,1 \text{ GPa}$
 $K_{Ic} = 1,30 \pm 0,05 \text{ MPa m}^{1/2}$

ENSAYOS DE BIOACTIVIDAD *IN VITRO*

Los ensayos de bioactividad consistieron en la puesta en contacto del biomaterial con el suero fisiológico artificial (SFA), durante un tiempo máximo de 21 días y renovando el SFA cada 2 días.

El dispositivo utilizado se aprecia en la figura de la izquierda, el cual consistió en un baño termostático, mantenido a $37^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, en el cual se sumergieron los frascos de polietileno conteniendo las probetas del material sumergidas en el SFA.

OBSERVACIÓN POR MEB DE LAS MUESTRAS

Al cabo de una semana es evidente la formación de gránulos de apatita. A mayores tiempos, los gránulos se unen formando capas sobre la superficie de la muestra (figuras de la izquierda).

2 semanas 3 semanas 1 semana

3 días 1 semana 2 semanas 3 semanas

Capa atardecida

Mapas de rayos X de magnesio y silicio (muestra de 2 semanas)

Las secciones transversales de las probetas evidencian, en la interfase material-SFA, un incremento en profundidad de la porosidad en función del tiempo. Tal hecho se atribuye a la disolución del TCP tal como se justifica por los mapas de RX de Mg y Si.

CONCLUSIONES

- La temperatura óptima de densificación del biomaterial fue 1250°C.
- El módulo de rotura del biocerámico es bajo (~34 MPa) comparable al de un vidrio tipo bioglass⁴ (~42 MPa) e inferior al del hueso humano⁵ (50-150 MPa). No obstante, el material presenta un módulo elástico (~77 GPa) superior al del hueso humano⁶ (7-25 GPa).
- El biomaterial bifásico TCP-CMS, es bioactivo y colonizable debido a la disolución de la fase TCP.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- De Aza, P. N., Guitián, F., De Aza, S. "A New Bioactive Material which Transforms *in situ* into Hydroxyapatite". *Acta mater.* 46 (7), 2541-2549 (1998).
- Toshiyuki, S. "Phase Relationship in the System 3CaO-P2O5-CaO-MgO-2SiO2-SiO2". *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 105 (1959).
- Nonami, T., Tetsuomi, S. "Study of Diopside Ceramics for Biomaterials". *J. Materials Science: Materials in Medicine*, 10, 475-479 (1999).
- Klein, C. P. A., Thiesen, A., De Groot, K., Van den Hoof, A. "Biodegradation Behaviour of Various Calcium Phosphate Materials in Bone Tissue". *J. Biomed. Mater. Res.* 17, 769-784 (1983).
- Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B.R., Marshall, D.B. "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I. Direct Crack Measurements". *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (9), 523-538 (1981).
- De Aza, P., De Aza S. "Biodiversos y Vitrocerámicas Bioactivas", en *Biomateriales*, editado por Sastre R., De Aza S. y San Román J., Faenza, Italia, 65-88 (2004).

AGRADECIMIENTOS: Este trabajo ha sido financiado dentro del marco del proyecto CICYT – MAT – 2003 – 08331 – CO2 – 01.

ICV **CSIC** **TRANSFORMACION POLIMORFICA $\beta \rightarrow \alpha$ DEL $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ SISTEMA BINARIO $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$**

A. H. De Aza, X. Turrillas¹, S. Serena, S. De Aza, P. Pena
 Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Kelsen, 5. Cantoblanco, 28049 - Madrid.
 Instituto de Ciencias de la Construcción, E. Torroja, CSIC; Serrano Galvache, 4, 28033 - Madrid

El sistema eutéctico binario fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) - diopsido ($\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$) tiene un gran interés en el desarrollo de biomateriales bioactivos capaces de osteointegrarse en el organismo humano. El fosfato tricálcico, por su alta solubilidad y bioactividad, tiene múltiples aplicaciones como biocerámica reabsorbible, siendo la más significativa la formulación de cementos óseos.

La fase α , estable a alta temperatura ($\geq 1450^\circ\text{C}$), revierte a la fase β a presión atmosférica, mientras que las formas polimórficas β y α son estables en el margen de temperatura habitual en la síntesis de biomateriales cerámicos. Las propiedades físicas y químicas de ambos polimorfos son muy diferentes, así la solubilidad en suero fisiológico artificial de la fase α es mayor que la de la fase β . Por lo tanto, un conocimiento preciso de las temperaturas de transición y de los dominios de estabilidad de ambos polimorfos es muy importante para controlar la síntesis y en definitiva su idónea aplicación. Los datos disponibles en la literatura no son concluyentes ni en la temperatura de transición ni en la posible coexistencia de ambas fases.

Recientes investigaciones han puesto de manifiesto que pequeñas adiciones de magnesio al TCP dan lugar a desplazamientos muy apreciables en la temperatura de transición $\beta \rightarrow \alpha$ (desde 1150 hasta $\sim 1600^\circ\text{C}$). Por otro lado, nuevos resultados han mostrado la existencia de pequeñas soluciones sólidas de silicio en el TCP. Debido a lo expuesto, se ha considerado interesante estudiar el sistema $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, con objeto de establecer, en función de la temperatura, los rangos de solución sólida del fosfato tricálcico en dicho sistema.

Transformaciones Polimórficas del Fosfato Tricálcico ultra puro

Los resultados de ATD y termomodificación de neutrones, utilizando un fosfato tricálcico ultrapuro, indican que las transiciones $\beta \rightarrow \alpha - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ tienen lugar a:

$\beta - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \xrightarrow{1150-1450^\circ\text{C}} \alpha - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

y que la transición $\alpha \rightarrow \beta$, durante el enfriamiento, es irreversible, al tratarse de una transición reconstructiva.

Microestructura y mineralogía del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dopado con $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$

Se ha comprobado la presencia de Si^{4+} y Mg^{2+} en la red del α y β fosfato tricálcico. La composición de las soluciones sólidas de fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{Mg}_x\text{P}_2\text{Si}_x\text{O}_{12})_2$) se ha determinado mediante microanálisis usando un espectrómetro de dispersión de energías de rayos X (EDS) acoplado a un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (EC-MEB).

Los valores aportados corresponden a la media de 5 análisis.

Composición (% peso)	T _{trans} (°C)	Fases identificadas mediante DRX y EDS-MEB/EDS	Fórmula determinada por EDS-MEB/EDS
80 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - 20 $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$	1170	$\beta - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\beta - \text{Ca}_3\text{Mg}_2(\text{SiO}_3)_2(\text{PO}_4)_4$
98 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - 2 $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$	1460	$\beta - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\beta - \text{Ca}_3\text{Mg}_{0.04}(\text{SiO}_3)_{0.04}(\text{PO}_4)_{1.96}$
97 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - 3 $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$	1580	$\beta - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\beta - \text{Ca}_3\text{Mg}_{0.09}(\text{SiO}_3)_{0.09}(\text{PO}_4)_{1.91}$

Transformaciones Polimórficas del Fosfato Tricálcico dopado con $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$

La presencia simultánea de magnesio y silicio en una razón molar 1:2, en la red cristalina del fosfato tricálcico, da lugar a un cambio en la temperatura de transición $\beta \rightarrow \alpha$ que tiene lugar, dependiendo de la solución sólida, en el rango entre $1125 \pm 5^\circ\text{C}$ y $1450 \pm 10^\circ\text{C}$. A esta temperatura la solución sólida β funde incongruentemente dando lugar a $\alpha - \text{Ca}_3(\text{Mg},\text{P},\text{Si})_2\text{O}_{12}$ y un líquido.

La existencia de soluciones sólidas de β y $\alpha - \text{Ca}_3(\text{Mg},\text{P},\text{Si})_2\text{O}_{12}$, genera una región bifásica estable donde coexisten ambas fases en un amplio rango de temperaturas.

Los resultados obtenidos explican, por primera vez, por qué en la síntesis de α -TCP se obtienen muy frecuentemente mezclas no controladas de los dos polimorfos, dependiendo del nivel de impurezas o aditivos presentes en los precursores de partida.

Finalmente, los resultados obtenidos abren la posibilidad de desarrollar biomateriales de β o α -TCP con buenas propiedades mecánicas o mezclas controladas de ambos polimorfos.

Bibliografía

1. Ito, Phase relationship in the system $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO} \cdot \text{MgO} - 2\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2$, Bull. Chem. Soc. Japan 1959 32 105-108
 2. W. Fried, A. Patlak, H. Sayer, D. Quirfeld, J.J.K. Smith, Phase formation and evolution in the silicon substituted tricalcium phosphate/glycolate system, Biomaterials, 2005, 26 2887-2897
 3. Gomez R, Cole Neurothorpe F, Gobels M, Miller F A, Cole P, Influence of magnesium doping on the phase transformation temperature of β -TCP ceramics examined by Rietveld refinement, Biomaterials, 2005, 26 3379-3384
 4. Schreiner L B, Calkins B, Brown W F, Crystallographic studies of the role of Mg as stabilizing impurity in $\beta - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, J. Solid State Chem. 1977, 22 263-62
 5. Langstaff SD, Sayer M, Smith J.N., Pugh SM, Hydroxylated bio-ceramics based on stabilized calcium phosphates. Part I: evaluation of biological response, Biomaterials, 2001, 22 135-150

Transformación polimórfica $\beta > \alpha$ del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Sistema binario $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$

Técnicas de caracterización:

- Termodifractometría de Neutrones (DN)
- Difracción de Rayos X (DRX)
- Análisis Térmico Diferencial (ATD)
- Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)
- Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energías (EDS)

Estudio de la reacción isoplethal $MgO-CaAl_2O_4$

ICV
CSIC

ESTUDIO DE LA SECCION ISOPLETHAL $MgO - CaAl_2O_4$

INTRODUCCIÓN

El sistema ternario $Al_2O_3-MgO-CaO$ es extraordinariamente importante en el campo de la geología, la metalurgia y de los materiales cerámicos en general, y más concretamente en el de los materiales refractarios. Haciendo uso de dicho sistema se diseñan materiales tales como escorias sintéticas para las coque secundarias de refinamiento del acero, cementos refractarios contenido espínela fundido in situ, materiales para uso en el almacenamiento de residuos nucleares así como con aplicaciones en catalisis, entre otros.¹⁻³

Estudios recientes han puesto de manifiesto discrepancias significativas acerca de las compatibilidades en estado sólido existentes en dicho sistema, debida principalmente a la presencia o no del compuesto binario $Ca_2Al_2O_5$ (C_2A), lo que condiciona dichas compatibilidades en las distintas versiones publicadas.^{1-3, 4}

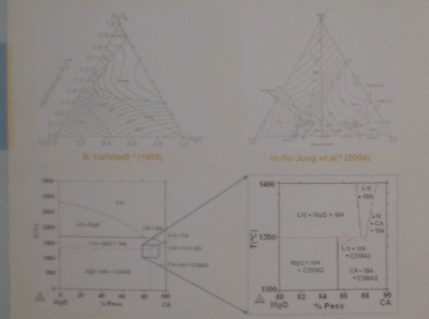
OBJETIVO

Los continuos avances en el mercado actual de los hornos refractarios, inducen a estudiar la posibilidad de diseñar nuevos hornos básicos de magnesia con formación in situ de espínela. Para ello es fundamental conocer, con exactitud, dichas compatibilidades en estado sólido. Con objeto de aclarar dichas divergencias, se ha considerado necesario proceder en primer lugar al estudio termodinámico teórico y posteriormente a la determinación experimental de la sección isoplethal $MgO - CaAl_2O_4$ (CA) del citado sistema ternario.

ESTUDIO TERMODINÁMICO

El cálculo termodinámico de la sección isoplethal $MgO - CaAl_2O_4$ del sistema ternario $Al_2O_3-MgO-CaO$ ha sido realizado siguiendo la metodología CALPHAD (Calculator of Phase Diagrams), dentro del entorno de programas Thermo-Calc (versión P, 2003).

De acuerdo a dicho método, el estado de equilibrio del sistema viene determinado por la combinación de bases que hace mínima su energía libre de Gibbs (G). Las funciones de G, de las fases del sistema, han sido tomadas de la base de datos Thermo-Calc ionic database v. 1 (2001), que incluye los datos termodinámicos del SGTE (Standardization Group Thermodata Europe) para los compuestos puros, así como los G calculados por B. Hallstedt^{5,6} para las fase ternarias del sistema.



Reacción isoplethal $MgO-CaAl_2O_4$, T. Durán et al. (2005)⁷

Como se puede observar, según estos cálculos el monoclínico de calcio, $CaAl_2O_4$ (componente responsable de los cementos aluminosos), no sería compatible en estado sólido con la periclasa (MgO).

BIBLIOGRAFIA

1. K. N. De Aza, P. Pons and S. De Aza. "The system $Al_2O_3-MgO-CaO$, Part I. Primary phase field of spinel in the intermediate $MgAl_2O_4-CaAl_2O_4-MgO$ " *Journal Am. Ceram. Soc.*, **82**(9) 2183-2191 (1999).
2. K. N. De Aza, P. Pons, P. J. Spínola and S. De Aza. "The system $Al_2O_3-MgO-CaO$, Part II. Relationship in the subsystem $MgO-MgAl_2O_4-CaAl_2O_4$ " *Journal Am. Ceram. Soc.*, **83**(6) 919-927 (2000).
3. K. N. De Aza, P. Pons, M. E. Rodríguez, B. Doménech and S. De Aza. "New spinel-containing refractory cements" *Journal European Ceram. Soc.*, **23**, 1327-1344 (2003).
4. A. A. Parfitt and H. S. Warren. "The Ternary System $CaO-Al_2O_3-MgO$ " *Journal European Ceram. Soc.*, **26**, 958-969 (2005).
5. B. Hallstedt. "Thermodynamic Assessment of the $CaO-MgO-Al_2O_3$ System" *Journal Am. Ceram. Soc.*, **79** (1) 163-99 (1996).
6. K. N. De Aza, S. A. Doménech and A. D. Peláez. "Critical Thermodynamic Evaluation and Optimization of the $MgO-Al_2O_3-CaO$ System" *Journal Am. Ceram. Soc.*, **83**(10) 2815-2824 (2000).
7. B. Doménech, C. P. Martínez, J. P. Martínez, "CALPHAD: Calculation of Phase Diagrams. A Comprehensive Guide", Pergamon Materials Science, Elsevier Science Ltd, 1998.
8. J. D. Van Wazer. "Chemistry of the Calcium-Aluminum System" *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1992) pp 19-25.
9. B. Hallstedt. "Thermodynamic Assessment of the System $MgO-Al_2O_3$ " *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992) 1647-1657.
10. T. Durán, S. Barrio, K. N. De Aza, P. Pons, A. Castellón and S. De Aza. "Experimental Study and Thermodynamic Assessment of the System $MgO-CaAl_2O_4$ " *MgO - 3 Am. Ceram. Soc. Technol.* (2005).

ESTUDIO EXPERIMENTAL

Materias primas:

- MgO - Merck (Ref. 5865.0500)
- $CaAl_2O_4$ de síntesis.
- $CaCO_3$ - Merck (Ref. 1.0276.1000)
- Al_2O_3 - Almatia (CT 3000 SG)

- Molinda en molino de atrición con alcohol isopropílico 6h.
- Calcina a $950^\circ C$ - Tamizado por 100 μm .
- Prensaado isostático a 200 MPa.
- Tratamiento térmico a $1300^\circ C$ 5h.
- Molinda en molino de anillos.
- Caracterización: DRX: $CaAl_2O_4$,
MEB-EDS: CaO : - 65,5 % y Al_2O_3 : - 35,5 % en peso.

La determinación experimental de la sección isoplethal $MgO - CaAl_2O_4$ se realizó empleando la técnica de congelación del equilibrio (quenching) en muestras y temperaturas seleccionadas adecuadamente.

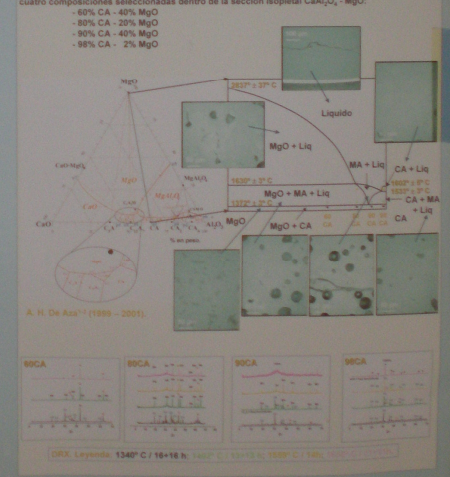
Las fases presentes se han determinado utilizando las técnicas:

- Microscopía óptica de luz reflejada (MOLR)
- Difracción de rayos X (DRX)
- Microscopía electrónica de barrido (MEB) con microanálisis por EDS.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se han realizado tratamientos térmicos a distintas temperaturas (1330° , 1402° , 1558° y $1658^\circ C$) con cuatro composiciones seleccionadas dentro de la sección isoplethal $CaAl_2O_4 - MgO$:

- 60% CA - 40% MgO
- 80% CA - 20% MgO
- 90% CA - 10% MgO
- 98% CA - 2% MgO



DRX: Leyenda: $1300^\circ C$ / $1648 h$, $1402^\circ C$ / $1615 h$, $1558^\circ C$ / $150 h$, $1658^\circ C$ / $150 h$.

CONCLUSIONES

- Se ha establecido experimentalmente la sección isoplethal $MgO - CaAl_2O_4$.
- El sistema $MgO - CaAl_2O_4$ es de tipo pseudobinario con un punto invariante perivariante a $1372^\circ C$.
- Se ha confirmado la compatibilidad en estado sólido del monoclínico de calcio ($CaAl_2O_4$) y la periclasa (MgO).

Técnicas de caracterización:

- Microscopía óptica de luz reflejada (MOLR)

- Difracción de Rayos X (DRX)

- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

- Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energías (EDS)



Pósters del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) de Madrid

PROYECTO DE INNOVACIÓN DOCENTE “T.E.C.N.I.C.A.S.”
CURSO 2009-2010
UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

OBTENCIÓN DE MONOALUMINATO CÁLCICO MEDIANTE SÍNTESIS POR COMBUSTIÓN. UTILIZACIÓN DE UREA COMO COMBUSTIBLE

L. CONTRERAS, P. PENA, M.A. RODRIGUEZ Y F. SANDOVAL
Dept. de Cerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC)
c/ Kelsen, 5. 28049, Cantoblanco, Madrid

INTRODUCCIÓN El objeto del presente trabajo es la obtención de aluminatos cálcicos, en particular el CaAl_2O_6 (CA), por un método de combustión a baja temperatura, mediante la utilización de precursores solubles en agua, que se hacen reaccionar con la ayuda de un combustible orgánico, urea en este caso, que proporciona la energía suficiente para que se inicie la reacción autopropagada de síntesis. Con este método se evita la utilización de altas temperaturas, necesarias en las rutas tradicionales, así como otros pasos como el prensado isostático o la molida, posible causa de impurificación. Se obtienen así polvos de tamaño submicrónico, muy reactivos y de alta pureza. Se ha comprobado la viabilidad del proceso mediante cálculos termodinámicos previos y análisis térmico diferencial y termogravimétrico, analizándose los parámetros de la reacción (cantidad de combustible, temperatura inicial de calentamiento, tiempo de estancia en el horno). Los polvos obtenidos se han caracterizado mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos X.

MATERIAS PRIMAS Y COMPOSICIONES

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PANREAC, P.A.U.C., 99,99% (pureza óptica)
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, PANREAC, 99,99% (pureza óptica)
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, PANREAC, 99,99% (pureza óptica)
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, PANREAC, 99,99% (pureza óptica)

Tabla 1

Componente	CA(100) (MOL)	CA(100) (MOL)	CA(100) (MOL)
A	100	100	100
B	100	100	100
C	100	100	100

COMPOSICIONES QUÍMICAS (MOL %)

Composición CA(100) (MOL %): $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 100, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 100, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 100, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 100
 A. Balanceada, según estequiometría y estado de oxidación.
 B. Balanceada, 10% de exceso de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.
 C. Balanceada, 10% de exceso de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

SÍNTESIS Los precursores se pesan en cantidades estequiométricas y se mezclan homogéneamente. Se introduce la mezcla en un horno con capacidad de regulación de temperatura de máxima 1000°C , $100^\circ\text{C}/\text{min}$. Este horno está equipado con un sistema de calefacción por inducción y control de temperatura. La reacción se inicia calentando la muestra a 100°C durante 10 minutos, con el combustible de CO_2 en el horno a 100°C .

RESULTADO Se obtienen polvos de CaAl_2O_6 de alta pureza y tamaño submicrónico. Los análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) de los precursores nos permiten prever que, en las condiciones de reacción, una vez producida la ignición, los productos resultantes están totalmente estacionarios, con liberación de los reactivos volátiles.

CONCLUSIONES El método de COMBUSTIÓN utilizando la urea como combustible ha demostrado ser viable para la síntesis de monoaluminato cálcico a partir de precursores solubles y reactivos térmicamente, con un ahorro sustancial de energía respecto de los métodos tradicionales, obteniéndose polvos submicrónicos de gran pureza y alta reactividad.

El presente trabajo forma parte de las actividades relacionadas con el Proyecto CRYT 2004-4923-CO2-01, "Síntesis por combustión de materiales cerámicos de interés tecnológico", cuya financiación agradecemos.

Instituto de Cerámica y Vidrio

Obtención de monoaluminato cálcico mediante síntesis por combustión. Utilización de urea como combustible

Técnicas de caracterización:

- Análisis Térmico Diferencial (ATD)
- Análisis Termogravimétrico (TG)
- Difracción de Rayos X (DRX)
- Microscopía electrónica de barrido (SEM)



Effect of Bi₂O₃ addition on the sintering, microstructure and electrical conductivity of solid electrolytes based on gadolinia-doped ceria

V. Gil, J. Tartaj, C. Moure, P. Durán

Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Dpto. Electrocerámica
Kelsen 5, Cantoblanco-28049, Madrid, Spain

ABSTRACT

The effect of small amounts (0.2 to 2.0 wt%) of Bi₂O₃ on the sintering behavior, microstructural development and electrical properties of commercial Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ (GDC) powders (Oxide Ceria, PGC-0.98, 0.5 and 10.4 μm) has been studied. Measurements showed that the addition of Bi₂O₃ would reduce the sintering temperature by about 250 to 300°C lower than that for undoped GDC samples. Dilatometric experiments (DTG) and SEM observations highly dense ceramic bodies (99% of theoretical density) after sintering at 1200°C for 4 h, which indicates that the addition of Bi₂O₃ to gadolinia-doped ceria promotes the sintering process by a coexisting volume of liquid-phase sintering mechanism. Grain size also increased with increasing Bi₂O₃ content up to 0.5 wt%, and then it decreased with further addition of Bi₂O₃. The addition of the smaller amounts of bismuth oxide, i.e., 0.2 wt% Bi₂O₃ containing 1.0 wt% Bi₂O₃ sintered at 1400°C for 2 h and has an ionic electrical conductivity of 4.5 mS at 700°C and an activation energy of 0.77 eV for the single-ion conduction process in air.

EXPERIMENTAL RESULTS

ISOTHERMAL SINTERING

In Fig. 1 doped-GDC samples reach a relative density as high as 97.9% after 2 h and 99.7% after 3 h for samples containing 0.5 and 1.0 wt% Bi₂O₃, respectively. In Fig. 2, relative density increases with increasing Bi₂O₃ up to 1.0 wt%. For higher additive concentration density is rapidly deteriorated. A densification phenomenon takes place in the doped-GDC samples for >1200°C and/or as the sintering time is too long (2-3 h). This can be attributed, to both the evaporation of Bi₂O₃ and the release of oxygen gas from some reduction of CeO₂ to Ce₂O₃.

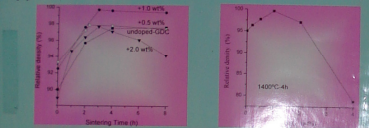


Fig. 1 Relative density as a function of the sintering time at 1400°C.

ELECTRICAL CONDUCTIVITY

GI impedance decreases up to 1.0 wt% Bi₂O₃ and then again increased. It can be strongly related with the dissolution of some Bi₂O₃ into the cubic lattice of the GDC structure. Although the influence of this additive is not very remarkable on the improvement of the GI conductivity, but the GI conductivity is significantly enhanced (see Table 1). Microstructural studies revealed that when the amount of liquid phase is sufficient, i.e., for Bi₂O₃ concentrations >1.0 wt%, the additive beneficially acts to remove mainly SiO₂ also other impurities, from the grains during sintering maintaining them as such in the three-grain junctions, i.e., the additive can be playing a role of scavenger in the doped-GDC ceramics.

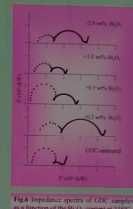


Fig. 2 Peak impedance spectra of GDC samples at a function of the Bi₂O₃ content at 25°C.

The total electrical conductivity for the doped-GDC samples sintered at 1200°C was much lower than that of the undoped-GDC samples. Such a behavior (see Table 1) is not surprising, for example, as we have already stated, no phase transformation is to be expected in the doped electrolytes; then, we must also expect that at this temperature Bi₂O₃ firstly reacts with an equivalent amount of CeO₂ and Ce₂O₃ to form the stabilized Bi₂O₃-Gd₂O₃ cubic δ -phase, which on increasing temperature, melts and forms a complex above 900°C to give a complex liquid phase located at grain boundaries. Although such a reaction would be associated to a scavenging effect of Bi₂O₃ for the interior of the grain with the corresponding increase of the σ_{gr} , but the specific criterion of such a liquid phase has to be sufficiently high as to dominate the conduction process. The much lower grain boundary conductivity σ_{gb} measured at this temperature on the 1.0 wt% Bi₂O₃-doped GDC samples, see Table 1, supported such a statement.

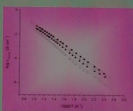


Fig. 3 Arrhenius plot of the σ_T for 1.0 wt% undoped and 1.0 wt% Bi₂O₃-doped GDC samples sintered at 20h and 30h.

NON-ISOTHERMAL SINTERING BEHAVIOR AND MICROSTRUCTURAL DEVELOPMENT

Depending on the amount of Bi₂O₃ added and, hence, on the amount of the formed liquid phase during the sintering from room temperature to 1600°C, different mechanisms relating to GDC ceramics densification and grain growth are rate controlling.

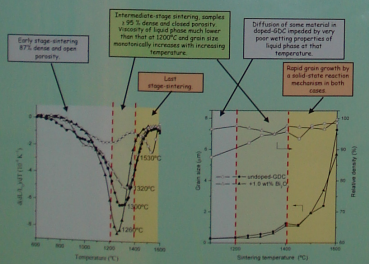


Fig. 3 Effect of sintering temperature on shrinkage rate for 1.0 wt% undoped GDC, (□) 0.2 wt% Bi₂O₃, (▲) 1.0 wt% and (●) 2.0 wt% Bi₂O₃.

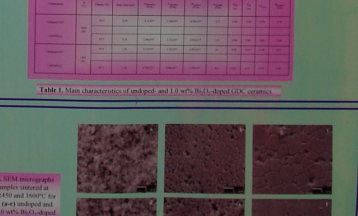


Fig. 4 Grain size and relative density as a function of sintering temperature for undoped-GDC and 1.0 wt% Bi₂O₃.

CONCLUSIONS

1. Addition of 0.2 to 2.0 wt% Bi₂O₃ into GDC commercial powders promotes densification of this ceramic electrolyte achieving almost theoretically dense bodies (99.8%), when GDC samples containing 1.0 wt% Bi₂O₃ are sintered at 1400°C for 4 h, i.e., about 200°C lower than for undoped-GDC samples. Further addition of Bi₂O₃ above 1.0 wt% deteriorated density.
2. The strongly enhanced densification rate in GDC samples containing 1.0 wt% Bi₂O₃ was attributed to a liquid phase sintering mechanism. The improving in densification in smaller Bi₂O₃ concentrations is due to a coexisting volume diffusion and liquid phase sintering mechanism.
3. Bi₂O₃ additions retard or at least do not promote grain growth in doped-GDC samples sintered up to or below 1350-1400°C, which was assumed to be due to a poor wetting properties of the formed liquid phase.
4. Sintering temperature strongly affected the electrical behavior of the Bi₂O₃-doped GDC ceramics. It is attributed to a scavenging effect of Bi₂O₃ at the higher sintering temperature giving rise to cleaner grain-to-grain contacts favoring the oxygen-vacancies mobility.

ACKNOWLEDGEMENTS: GRANT PPL CAR, PROYECTO CIVT MAT 2003-031163

Efecto de la adición de Bi₂O₃ en el sinterizado, microestructura y conductividad eléctrica de electrolitos sólidos basados en ceria dopada con gadolinia

Técnicas de caracterización:

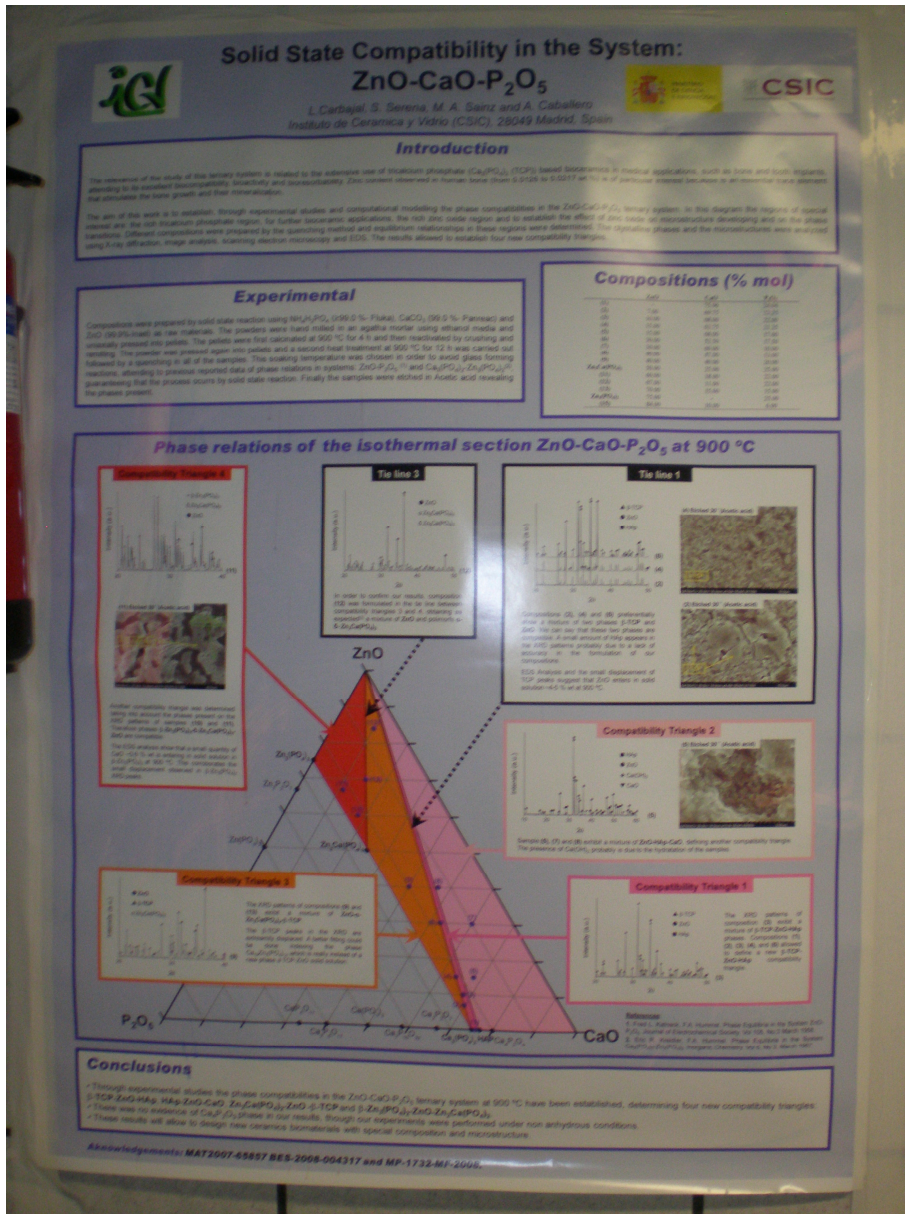
- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Experimentos dilatométricos
- Propiedades eléctricas



Formar cuerpos de Alúmina porosa por congelación

Técnicas de caracterización:

- Porosimetría de mercurio
- Microscopía electrónica de campo de emisión mediante barrido (FE-SEM)
- Densidades



Modificaciones en las reacciones de sinterización para controlar el tamaño de grano del ZnO basadas en varistores

Técnicas de caracterización:

- Difracción de Rayos X (DRX)
- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Propiedades eléctricas

MODIFICACIONES EN REACCIONES DE SINTERIZACIÓN PARA CONTROLAR EL CRECIMIENTO DE GRANOS EN ZNO BASADOS EN VARISTORES

M. Peneado, J.F. Fernández, A.C. Caballero
 Departmento de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC
 Camino de Valdeletras s/n, Campus de Cantoblanco, 28049, Madrid

ABSTRACT
 Development of functional microstructure during sintering in ZnO based varistors will determine its electrical properties. Particularly influenced is the nominal breakdown voltage of the ceramic device, since it is directly related to the ZnO grain size. Bi₂O₃-doped ZnO varistors sinter in the presence of a liquid phase which enhances grain growth. Addition of secondary oxide however leads to the formation of a spinel type phase Zn_{0.5}Sb_{0.5}O₄ (Zn_{0.5}Sb_{0.5}O₄), which inhibits grain growth. Both phases are formed through reactions that take place during the sintering process. In the present work different sintering strategies are performed in order to modify the temperature of these reactions, so affecting the kinetics of grain growth and hence the electrical properties from that derived.

Expected reactions during sintering of Bi₂O₃-Sb₂O₃ doped ZnO varistors:

$$\text{ZnO} + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{< 900\text{°C}} \text{Zn}_0.5\text{Bi}_0.5\text{Sb}_0.5\text{O}_4 \text{ (ps)}$$

$$\text{Zn}_0.5\text{Bi}_0.5\text{Sb}_0.5\text{O}_4 + \text{ZnO} \xrightarrow{900-1000\text{°C}} \text{Zn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_4 \text{ (sp)}$$

ELECTRICAL RESPONSE

Batch	T ₀ (100°C)	T ₁ (100°C)	n	Grain average diameter (nm)
1000000	300	300	1.0	1.1
1000000	300	300	1.0	1.1
1000000	300	300	1.0	1.1
1000000	300	300	1.0	1.1
1000000	300	300	1.0	1.1
1000000	300	300	1.0	1.1
1000000	300	300	1.0	1.1
1000000	300	300	1.0	1.1
1000000	300	300	1.0	1.1
1000000	300	300	1.0	1.1

ACTIVATION ANALYSIS

$Q \approx K \cdot \exp(-Q/RT)$ $\log(Q^n) = \log K_n - 0.4343Q/R(1/T)$

Zener Relationship:
 $G_{max} = 4r/3f$
 f = particle radius of the secondary dispersed phase
 F = volume fraction of the inclusions
 G_{max} = maximum diameter of particles of the matrix phase.

CONCLUSIONS
 Three different processing routes have been tested to produce ZnO based varistors. When adding the previously synthesized Zn_{0.5}Sb_{0.5}O₄ spinel phase in batch Sp, the reactions during sintering are avoided so that the Bi₂O₃ liquid phase is formed at lower temperatures (eutectic ZnO-Bi₂O₃ liquid at ~740°C) and dissolves the Co²⁺ and Mn²⁺ dopants. ZnO grain growth is then controlled by a particle pinning of the boundaries by the action of the spinel inclusions. On the other hand the calcination pre-treatment in batch SHC also avoids such reactions during the sintering step but this time the liquid appearance is delayed to the pyrochlore phase decomposition above 900°C. The size of ZnO grains will be controlled again by a better distributed spinel phase but also the non-dissolved Co²⁺ and Mn²⁺ dopants, which are now segregated to the boundaries, will contribute to the inhibition process by a solute drag mechanism. These differences in grain growth control involve different breakdown voltages so that it will be possible to produce varistors with different electrical properties when applying one of these processing routes.

ACKNOWLEDGEMENTS: This work has been conducted within the CICYT MAT 2001-1682-CO2-01 project.

Magnetic interactions in $GdCo_xMn_{1-x}O_3$ perovskites

O. Peña¹, A. Antunes^{1,2}, T. Guizouarn¹, V. Gil^{1,3}, C. Moure⁴
¹Laboratoire Avancé Chimique de Rennes, UMR 5076 6226, Université de Rennes 1, 35042 Rennes, France.
²Facultad de Ciencias, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brazil.
³Instituto de Ciencia de Materia, CSIC, Electromagnetismo Department, 28040 Madrid, Spain.
⁴peña@univ-rennes1.fr

Abstract

Large variations in the magnetic order, structure and temperature dependence are observed in the $GdCo_xMn_{1-x}O_3$ perovskites. The magnetic order is characterized by the presence of a spin canting in the GdO_6 octahedra and a spin ordering in the MnO_6 octahedra. The spin canting is observed in the GdO_6 octahedra and is characterized by the presence of a spin canting in the GdO_6 octahedra and a spin ordering in the MnO_6 octahedra. The spin ordering is observed in the MnO_6 octahedra and is characterized by the presence of a spin ordering in the MnO_6 octahedra and a spin canting in the GdO_6 octahedra.

Structural Properties

The solid solutions were prepared by solid state reaction of $MnCO_3$, Gd_2O_3 and Co_3O_4 in air atmosphere at 1300 °C for 24 h. The samples were annealed at 1300 °C for 24 h. The samples were annealed at 1300 °C for 24 h. The samples were annealed at 1300 °C for 24 h. The samples were annealed at 1300 °C for 24 h.

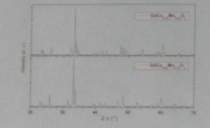


Figure 1 - XRD of $GdCo_xMn_{1-x}O_3$ ($x = 0.25$ and 0.75)

Table I - Lattice parameters of the solid solutions $GdCo_xMn_{1-x}O_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (a, b and c) (Å)

Sample	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$GdMnO_3$	3.8981	3.8981	3.8981
$GdCoMnO_3$	3.8981	3.8981	3.8981
$GdCo_2MnO_3$	3.8981	3.8981	3.8981
$GdCo_3MnO_3$	3.8981	3.8981	3.8981
$GdCo_4MnO_3$	3.8981	3.8981	3.8981
$GdCo_5MnO_3$	3.8981	3.8981	3.8981
$GdCo_6MnO_3$	3.8981	3.8981	3.8981
$GdCo_7MnO_3$	3.8981	3.8981	3.8981
$GdCo_8MnO_3$	3.8981	3.8981	3.8981
$GdCo_9MnO_3$	3.8981	3.8981	3.8981
$GdCo_{10}MnO_3$	3.8981	3.8981	3.8981

The lattice parameters were determined by Rietveld refinement of the XRD patterns. The lattice parameters were determined by Rietveld refinement of the XRD patterns. The lattice parameters were determined by Rietveld refinement of the XRD patterns.

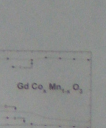


Figure 2 - Magnetic susceptibility of $GdCo_xMn_{1-x}O_3$

Magnetic Properties

Magnetic measurements were performed in a Quantum Design MPMS XL5000 susceptometer in air atmosphere on both ceramic disks.

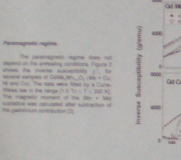


Figure 3 - Magnetization curves for green samples of the solid solutions $GdCo_xMn_{1-x}O_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (a, b and c) (Å)

Table II - Magnetic data for the solid solutions $GdCo_xMn_{1-x}O_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (a, b and c) (Å)

Sample	T_N (K)	T_M (K)	T_C (K)
$GdMnO_3$	5.15	27.4 ± 0.9	8.88
$GdCoMnO_3$	5.20	28.1 ± 0.9	8.90
$GdCo_2MnO_3$	5.25	28.8 ± 0.9	8.92
$GdCo_3MnO_3$	5.30	29.5 ± 0.9	8.94
$GdCo_4MnO_3$	5.35	30.2 ± 0.9	8.96
$GdCo_5MnO_3$	5.40	30.9 ± 0.9	8.98
$GdCo_6MnO_3$	5.45	31.6 ± 0.9	9.00
$GdCo_7MnO_3$	5.50	32.3 ± 0.9	9.02
$GdCo_8MnO_3$	5.55	33.0 ± 0.9	9.04
$GdCo_9MnO_3$	5.60	33.7 ± 0.9	9.06
$GdCo_{10}MnO_3$	5.65	34.4 ± 0.9	9.08

The magnetic data were determined by fitting the experimental data with a Curie-Weiss law. The magnetic data were determined by fitting the experimental data with a Curie-Weiss law. The magnetic data were determined by fitting the experimental data with a Curie-Weiss law.

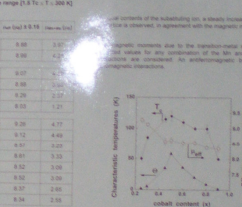


Figure 4 - Magnetization curves for green samples of the solid solutions $GdCo_xMn_{1-x}O_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (a, b and c) (Å)

Discussion

The T_N and T_M values increase with the Co content. The T_N and T_M values increase with the Co content. The T_N and T_M values increase with the Co content. The T_N and T_M values increase with the Co content.

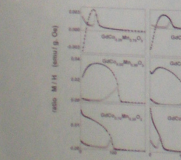


Figure 5 - Thermal dependence of the ZFC magnetization for green samples of the solid solutions $GdCo_xMn_{1-x}O_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (a, b and c) (Å)

The best characteristic temperatures (T_N and T_M) were determined by fitting the experimental data with a Curie-Weiss law. The best characteristic temperatures (T_N and T_M) were determined by fitting the experimental data with a Curie-Weiss law.

The T_N and T_M values increase with the Co content. The T_N and T_M values increase with the Co content. The T_N and T_M values increase with the Co content. The T_N and T_M values increase with the Co content.

Magnetization loops

The M(H) curves show the coexistence of a ferromagnetic component (ferromagnetic) and an antiferromagnetic component (antiferromagnetic). The M(H) curves show the coexistence of a ferromagnetic component (ferromagnetic) and an antiferromagnetic component (antiferromagnetic).

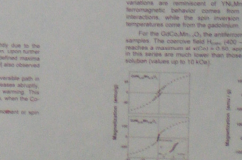


Figure 6 - Magnetization loops for green samples of the solid solutions $GdCo_xMn_{1-x}O_3$ ($0 \leq x \leq 1$) (a, b and c) (Å)

Conclusion

The T_N and T_M values increase with the Co content. The T_N and T_M values increase with the Co content. The T_N and T_M values increase with the Co content. The T_N and T_M values increase with the Co content.

The T_N and T_M values increase with the Co content. The T_N and T_M values increase with the Co content. The T_N and T_M values increase with the Co content. The T_N and T_M values increase with the Co content.

The T_N and T_M values increase with the Co content. The T_N and T_M values increase with the Co content. The T_N and T_M values increase with the Co content. The T_N and T_M values increase with the Co content.

Interacciones magnéticas en perovskitas $GdCo_xMn_{1-x}O_3$

Técnicas de caracterización:

- Difracción de Rayos X (DRX)
- Propiedades magnéticas

[1] O. Peña, A. Antunes, T. Guizouarn, V. Gil, C. Moure, *Journal of Solid State Chemistry*, **352**, 102021 (2021).
 [2] O. Peña, A. Antunes, T. Guizouarn, V. Gil, C. Moure, *Journal of Solid State Chemistry*, **352**, 102021 (2021).
 [3] O. Peña, A. Antunes, T. Guizouarn, V. Gil, C. Moure, *Journal of Solid State Chemistry*, **352**, 102021 (2021).
 [4] O. Peña, A. Antunes, T. Guizouarn, V. Gil, C. Moure, *Journal of Solid State Chemistry*, **352**, 102021 (2021).
 [5] O. Peña, A. Antunes, T. Guizouarn, V. Gil, C. Moure, *Journal of Solid State Chemistry*, **352**, 102021 (2021).
 [6] O. Peña, A. Antunes, T. Guizouarn, V. Gil, C. Moure, *Journal of Solid State Chemistry*, **352**, 102021 (2021).
 [7] O. Peña, A. Antunes, T. Guizouarn, V. Gil, C. Moure, *Journal of Solid State Chemistry*, **352**, 102021 (2021).
 [8] O. Peña, A. Antunes, T. Guizouarn, V. Gil, C. Moure, *Journal of Solid State Chemistry*, **352**, 102021 (2021).
 [9] O. Peña, A. Antunes, T. Guizouarn, V. Gil, C. Moure, *Journal of Solid State Chemistry*, **352**, 102021 (2021).
 [10] O. Peña, A. Antunes, T. Guizouarn, V. Gil, C. Moure, *Journal of Solid State Chemistry*, **352**, 102021 (2021).

Estructuras cerámicas laminadas en alúmina/sistema YTZP obtenido por unión a baja presión

Técnicas de caracterización:

- Microscopía de emisión de campo (FEM)

Laminated ceramic structures within alumina / YTZP system obtained by low pressure joining

ICV
CSIC

J. Guzmán, A. J. Sánchez-Hernández & C. Baudin
Instituto de Cerámica y Vidrio - CSIC
Madrid (Spain)

J. Pinnerud & T. Lahn
Institut für Struktur- und Funktionskeramik
der Montanuniversität, Leoben (Austria)

G. de Porto, L. Micola & G. Pettinari
Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali
ceramici - CNR, Faenza (Italy) & RIN (Spain)

L.COVERSCIO, E. JIMÉNEZ & M. ANGLADE
Departament de ciència dels Materials i Enginyeria
Metal·lúrgica - UPC, Barcelona (Spain)

New processing route (1-6)

Lamination of the green ceramic tapes (~480µm) obtained from water based suspensions by low pressure at room temperature
(Compositions selected $(\sigma_{A-1} = \sigma_{A-40} = \sigma_{A-2})$)

Type	Al ₂ O ₃	YTZP	Green density (g/cm ³)
A-1	90	10	3.67
A-2	80	20	3.72
A-40	60	40	3.77

Elimination of interface defects (bad union) → optimal pressure

Fracture behaviour of pieces during ball on three balls test, IFSK (7)

10 MPa 18 MPa

Defect free monolithic structures (with good interface union)

Processing route selected

Pressing 2.20 MPa (above atmosphere)

Sign after steel treatment

Glazing option

Sintering at 1300 °C (2 hours)

Co-sintering of laminated structures (8)

Transverse cracking (surfaces with rounded grains → crack formation took place before or during sintering)

Optimization of green density ($\rho_{A-2} > \rho_{A-40}$) → significant shrinkage differences during sintering)

Defect free laminate structures (with good interface union)

Characterization of residual stresses

Determination of the magnitude and distribution of residual stresses within laminate structures obtained

Evaluation of σ_y using piezo-spectroscopy, CNR and RIN (9)

Evaluation of σ_y using FEM calculation, UPC.

Laminate profile analysed

The determination of σ_y using piezo-spectroscopy technique and evaluation of them using FEM gave coincident results

(Dotted lines indicate the theoretical σ_y values calculated using the simplified model of a symmetric plate constituted by alternated layers with a biaxial distribution of stresses constant across the layers)

References:

- J. Guzmán, A. J. Sánchez-Hernández, C. Baudin, "Laminating green ceramic tapes made from water-based slurries by applying low pressure at ambient temperature", J. Eur. Ceram. Soc. 25 (11) 2403-2411 (2005).
- J. Guzmán, A. J. Sánchez-Hernández, C. Baudin, "Al₂O₃/Y-TZP and Y-TZP materials fabricated by stacking layers obtained by aqueous tape casting", J. Eur. Ceram. Soc. 28 (12) 2480-2486 (2008).
- V. V. Korshak, I. Pinnerud, T. Lahn, A. J. Sánchez-Hernández, C. Baudin, "Fracture of Monoliths Fabricated by Stacking Water Processed Green Ceramic Tapes", Key Eng. Mater. 286, 203-207 (2006).
- J. Guzmán, A. J. Sánchez-Hernández, C. Baudin, "Alumina-zirconia layered ceramics fabricated by stacking water processed green ceramic tapes", J. Eur. Ceram. Soc. (2006), in press, accepted proof.
- de Porto, G. Pettinari, L. Micola, A.J. Sánchez-Hernández, C. Baudin, G. Pettinari, "Piezo-spectroscopic characterization of alternating alumina layered component", J. Mater. Sci.: Mater. 19 (2008), in press, accepted proof. Available online 10th of April, 2008.

Acknowledgements:

SICMAC: EC RTN2-2001-00488
CICYT: MAT 2003-00836 (Spain)
CAM GR: MAT 0702004 (Spain)



DESARROLLO DE MICROESTRUCTURAS ORIENTADAS EN MATERIALES DE NITRURO DE SILICIO

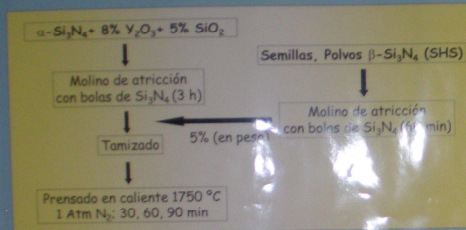
R. Polanco, A. De Pablos, P. Miranzo, J. I. Osendi

Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC-Campus de Cantoblanco Camino de Valdelatas s/n 28049 Madrid

OBJETIVOS

* Evolución de la microestructura y propiedades mecánicas de materiales de nitruro de silicio en función del semillado con partículas de β -Nitruro de Silicio.

PROCESAMIENTO DEL MATERIAL



SEMILLAS

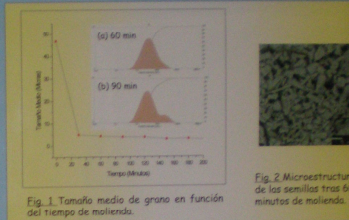


Fig. 2. Microestructura de las semillas tras 60 minutos de molienda.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

El módulo de elasticidad (E) se calcula mediante método dinámico

Dureza Vickers $H = P/c^2$
Tenacidad $K_{IC} = 8(EH)^{1/2}(P/c^3)^{1/2}$
 $P = \text{Carga } 50 \text{ Kg}$
 $S = 0.016 \pm 0.004$
 $\eta_c = 2$

Flexión en cuatro puntos
 $\sigma_f = 3P(L - l_1)/2bw^2$

RESULTADOS

Tabla 1. Características de los materiales

TIEMPO (min)	DENSIDAD (gr/cc)		M. DE ELASTICIDAD (GPa)		DUREZA (10^3 N/m^2)		PORCENTAJE α - Si_3N_4	
	Sin Semillas	Semillado	Sin Semillas	Semillado	Sin Semillas	Semillado	Sin Semillas	Semillado
30	3.21 ± 0.01	3.22 ± 0.01	318 ± 4	311 ± 6	16 ± 1	14 ± 1	17	11
60	—	3.22 ± 0.01	—	301 ± 2	—	13 ± 1	—	0
90	3.22 ± 0.01	3.22 ± 0.01	307 ± 3	295 ± 6	13 ± 1	13 ± 1	8	0

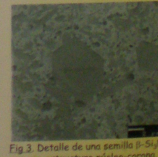


Fig. 3. Detalle de una semilla β - Si_3N_4 con una estructura núcleo-corona.



Fig. 4. Muestras sinterizadas a 90 min: (a) Sin semillas (b) Semilladas. En ambas se observa una distribución bimodal. Crecimiento exagerado de grano en las muestras semilladas.

Tabla 2. Propiedades Mecánicas

TIEMPO (min)	K_{IC} ($10^3 \text{ N/m}^{3/2}$)		σ_f (MPa)	
	Sin Semillas	Semillado	Sin Semillas	Semillado
30	5.0 ± 0.2	5.9 ± 0.5	637 ± 96	571 ± 43
60	—	6.7 ± 1.0	—	583 ± 20
90	5.8 ± 0.4	5.7 ± 0.5	701 ± 133	670 ± 41

Impurezas de silicio que provienen de la combustión incompleta al sintetizar las semillas mediante SHS

CONCLUSIONES

- * La molienda de atrición de las semillas de β - Si_3N_4 (SHS) es muy efectiva en los primeros 20 min, pero su tamaño es aun relativamente grande y presenta Si libre.
- * El crecimiento exagerado de grano en las muestras semilladas es una fuente de defectos que reduce los valores de resistencia a la flexión. Sin embargo, la tenacidad no se ve especialmente afectada.
- * En todos los casos se observa el efecto que ejercen las semillas favoreciendo la transformación $\alpha \rightarrow \beta$.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por el MICYT (S). Proyecto MAT2000-0767-CO3-01.

Desarrollo de microestructuras orientadas en materiales de nitruro de silicio

Técnicas de caracterización:

- Propiedades mecánicas

- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

PROYECTO DE INNOVACIÓN DOCENTE "T.E.C.N.I.C.A.S" CURSO 2009-2010

Correo electrónico enviado a los Jefes de los Departamentos del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Madrid.

-----Mensaje original-----

De: murciego@usal.es [<mailto:murciego@usal.es>]

Enviado el: viernes, 09 de abril de 2010 20:03

Para: Ajsanchez@icv.csic.es; jfernandez@icv.csic.es;
aduran@icv.csic.es;
frubio@icv.csic.es

Estimados investigadores:

Soy una profesora de la Universidad de Salamanca que desde hace unos años visita con los alumnos de Ingeniería de Materiales el Centro en el que trabajan gracias a los doctores Fausto y Juan Rubio, a los que aprecio mucho y estoy muy agradecida. Esta visita constituye una práctica externa dentro de la asignatura "Técnicas de caracterización de materiales". La visita que realizaremos este curso (el próximo viernes 16 de abril) se enmarca dentro de un Proyecto de Innovación Docente que pretende acercar el alumnado, por un lado, a la realidad física, funcionamiento y manejo de diferentes técnicas de caracterización, y, por otro, a la planificación y realización de procesos de caracterización de materiales a través de la experiencia de investigadores/profesionales directa o indirectamente conectados con la realidad empresarial.

Nos gustaría poder conocerles personalmente y hacerles unas preguntas (a ustedes y/o personas que trabajan con ustedes, incluidos becarios) pero tal vez sea difícil debido a sus ocupaciones y también al poco tiempo del que disponemos. Por ello, les solicito encarecidamente su participación en el mencionado proyecto, respondiendo a las preguntas que enumero a continuación y enviando sus respuestas a esta dirección de correo.

RELACIÓN DE PREGUNTAS

1. ¿Cuáles son las principales líneas de investigación en las que trabajan?
2. ¿Qué técnicas de caracterización de materiales utilizan?
3. ¿Qué importancia tienen estas técnicas en la consecución de sus objetivos?
4. ¿Los resultados obtenidos son transferidos al sector empresarial?.

Muchísimas gracias de antemano.

Esperamos poder verles el día que vayamos; si no fuera así, dejaremos un pequeño detalle de nuestra universidad para ustedes a Fausto Rubio, quien siempre nos ha abierto las puertas y nos ha prestado incondicionalmente su tiempo.

Un cordial saludo.
Ascensión

De los cuatro jefes de Departamento a los que se les envió el cuestionario anterior, dos respondieron al mismo y nos lo enviaron por correo electrónico (**Dr. Antonio Javier Sánchez Herencia , Jefe del Departamento de Cerámica y Dr. Fausto Rubio Alonso, Jefe del Departamento de Química-Física de Superficies y Procesos**). A continuación se muestran sus respuestas. Los otros dos, nos atendieron muy amablemente el día que visitamos el Instituto de Cerámica y Vidrio, contándonos de forma breve, las líneas de investigación en las que trabajan, técnicas que utilizan y sectores beneficiados. En la página web del centro está disponible dicha información por lo que hemos elaborado las respuestas a partir de ella y de la breve exposición de los investigadores.

RESPUESTAS DE LOS INVESTIGADORES

Dr. D. Antonio Javier Sánchez Herencia
Jefe del Departamento de Cerámica

1. ¿Cuáles son las principales líneas de investigación en las que trabajan?

Las líneas de investigación con mayor relevancia dentro del departamento son las que recoge el plan de actuación que entre en vigor este año. Partiendo de las líneas generales de investigación del Instituto se organizaron sublíneas que te indico y a su vez extendiendo en temas más concisos que supongo que te permitirán aclararte mejor.

Línea 1.- Cerámica y Vidrio para energía, medioambiente y transportes.

Sublínea 1.a.- Materiales y recubrimientos cerámicos bajo condiciones de trabajo extremas.

Materiales no oxidicos
Técnicas de sinterización asistida (Spark Plasma Sintering, Hot Press, etc)
Diseño de materiales mediante ciclos de sinterización
Obtencion de polvos y recubrimientos por técnicas de proyección térmica.
Sistemas porosos de transferencia de calor.
Dispersiones de nanotubos de carbono en sistemas cerámicos.
Resistencia al desgaste.

Línea 2.- Técnicas de avanzadas de procesamiento para materiales y sistemas estructurales y funcionales. Engloba dos sublíneas:

Sublínea 2.a.- Diagramas de equilibrios de fases en sistemas de interés cerámico. Aplicación al diseño y preparación de bio-materiales y materiales estructurales a alta temperatura. Más específicamente esta sublínea se puede concretar en los siguientes temas de trabajo:

Bio-compatibles:
Diseño de composiciones mediante el estudio de los diagramas de equilibrio

- Caracterización cristalográfica y morfológica de las fases obtenidas
- Estudios de bio-compatibilidad
- Materiales refractarios
- Diseño de composiciones mediante el estudio de los diagramas de equilibrio
- Estudio de Cementos refractarios
- Caracterización cristalográfica y microestructural de refractarios
- Caracterización termomecánica de materiales refractarios
- Estudios de materiales refractarios tras su uso (análisis post-mortem)

Sublínea 2.b.- Técnicas innovadoras de procesamiento coloidal. Esta sublínea se puede concretar en los siguientes temas:

- Síntesis de sistemas nanoparticulados a partir de sistemas líquidos
- Caracterización superficial de polvos cerámicos y metálicos suspendidos en agua y líquidos orgánicos
- Estudio de aditivos de dispersión (dispersantes)
- Caracterización reológica de suspensiones
- Procesamiento de materiales a partir de suspensiones (slip casting, tape casting, moldeado)
- Diseño microestructural de materiales compuestos cerámica-cerámica y metal-cerámica
- Diseño de estructuras complejas laminados, recubrimientos y materiales porosos.
- Caracterización morfológica de los compuestos obtenidos
- Caracterización termomecánica de los materiales obtenidos

Línea 3.- Cerámica y Vidrio con impacto social e industrial

Sublínea 3.a.- Arqueometría de materiales cerámicos y vidrios.

- Caracterización microestructural de cerámicas históricas
- Análisis de problemas asociados al patrimonio cultural.
- Formulación de composiciones empleadas en las cerámicas históricas
- Estudio histórico de los procesos empleados en la fabricación de cerámicas

2. ¿Qué técnicas de caracterización de materiales utilizan?

Puffffff.

Sigo con la idea de describir un poco lo que son las técnicas del departamento o las utilizadas por el departamento en sus líneas de investigación. Junto a las técnicas generales del Instituto, comunes a otros centros de investigación en materiales, hay una serie de técnicas específicamente desarrolladas dentro de estas líneas de investigación.

De entre las *técnicas de caracterización generales del ICV* destacan:

Microscopía electrónica. Se emplea de modo muy generalizado tanto para la

caracterización de los polvos empleados o sintetizados, como en la caracterización de los microestructural de los materiales fabricados.

Difracción de Rayos X. Que se emplea para identificar las fases en los polvos de partida sintetizados en el centro o comerciales y en los materiales obtenidos después tras la sinterización.

Análisis químico. Que se emplea para identificar las composiciones de materiales empleados.

Las *técnicas empleadas por las líneas del departamento* son:

Técnicas de caracterización de polvos. Los polvos sintetizados tienen que ser caracterizados. Igual ocurre con los polvos comerciales antes de su procesamiento ya que en gran parte las características iniciales de estos polvos determinarán las propiedades finales de los materiales. La caracterización de la que se dispone es:

Tamaño de partícula (tanto para sistemas micrométricos como nanométricos), Métodos de absorción para superficie específica y pycnometría de polvos.

Caracterización de suspensiones. Una de las líneas de investigación se centra en el procesamiento de materiales por métodos coloidales. Por lo tanto, se dispone de las técnicas de caracterización superficial de polvos en agua y del comportamiento reológico de suspensiones.

Medidas de Potencial Zeta en suspensiones de polvos nanométricos y submicrónicos mediante zetámetros.

Viscosímetro y reómetros rotacionales

Caracterización térmica. Para la caracterización de los polvos, sus reacciones asociadas, presencia de orgánicos y otro tipo de fenómenos asociados al cambio térmico se dispone de un ATD-TG y DSC

Dilatómetros de alta temperatura y atmósfera controlada. Que permiten estudiar y optimizar los ciclos de sinterización y los fenómenos que ocurren a alta temperatura, así como estudiar los coeficiente de expansión térmica.

Conductividad térmica. Dado que un gran número de las aplicaciones de los materiales cerámicos son a alta temperatura, se dispone de medidores de difusividad y conductividad térmica por conducción y por pulso láser.

Permeabilidad de gases y porosimetría de mercurio son las técnicas más empleadas para la caracterización de los materiales porosos con fines estructurales y de membranas.

Microscopía óptica de luz reflejada. Esta técnica tiene especial interés para la caracterización de los fenómenos que ocurren en materiales refractarios y las propiedades mecánicas a niveles microscópicos de bajos aumentos.

Caracterización termomecánica. Resistencia a la flexión y a la tracción a temperatura ambiente y a alta temperatura, tenacidad de los materiales por técnicas de indentación, resistencia al desgaste.

Existen otras, de las que se hace uso de índole óptica y/o eléctrica, pero creo que estas resumen bastante las empleadas.

3. ¿Qué importancia tienen estas técnicas en la consecución de sus objetivos?

El instituto es un claro ejemplo de cómo el avance en la ciencia y tecnología de los materiales se basa en las relaciones entre el procesamiento, la microestructura y las propiedades de los materiales. Por lo tanto las técnicas de caracterización descritas son básicas para llevar adelante nuestra investigación. Dado que la composición y ordenación de las fases es la que determina las características y propiedades de los materiales, las técnicas descritas inciden en la caracterización de los polvos de partida, en la optimización de los procesos de fabricación y en el diseño de microestructuras complejas. Por otra parte, la microestructura determina las propiedades de los materiales obtenidos. Así que, mediante una caracterización adecuada, se puede incidir en las técnicas de fabricación para obtener materiales con mejores propiedades o con propiedades nuevas.

4. ¿Los resultados obtenidos son transferidos al sector empresarial?

En la medida de las posibilidades estos estudios sí son transferidos al sector industrial. Entre los sistemas transferidos destacan los estudios con refractarios. También existe relación con el sector de pavimentos y revestimientos con el que se llevan adelante estrechas colaboraciones.

Espero con esto haber contestado a vuestras preguntas y que os hagáis una idea de lo que hacemos en el entorno de técnicas de caracterización. El 16 de Abril tengo una reunión del Instituto y no creo que pueda veros, como sería mi interés. De todos modos Juan o Fausto Rubio os podrá contestar casi con seguridad a todas las preguntas o buscar al investigador que os pueda responder.

Dr. D. Fausto Rubio Alonso

Jefe del Departamento de Química-Física de Superficies y Procesos

1. ¿Cuáles son las principales líneas de investigación en las que trabajan?

Las principales líneas de investigación son:

Materiales de Oxiduro de silicio para Uso Aeroespacial

En esta línea de investigación se desarrollan materiales híbridos orgánico-inorgánicos que por pirólisis en atmósfera neutra o reactiva dan lugar a vidrios de oxiduro de silicio, de oxinitruro de silicio y de oxicarbonitruro de silicio en los que se varían las concentraciones de carbono y nitrógeno en función del proceso de obtención. Los

vidrios de oxycarburo de silicio han presentado microdurezas de 11 GPa y resistencia a la temperatura de 1500 °C durante 100 horas. Estos vidrios se han preparado con elevada porosidad para ser utilizados como soportes de enzimas y moléculas biológicas en procesos catalíticos de química sostenible.

Materiales compuestos reforzados por fibras y por partículas. Recuperación de residuos.

En esta línea de trabajo las investigaciones realizadas se han centrado en la preparación de materiales compuestos de matrices tanto orgánicas de tipo termoestable (fenólicas, poliéster, epoxi y poliuretano) o termoplástico (nylon 6 y nylon 12) como inorgánicas tipo cemento reforzados por partículas de vidrio y/o por fibras y nanofibras de carbono. El objetivo es aumentar la resistencia mecánica y, sobre todo, el rayado y la resistencia térmica. Se han obtenido materiales compuestos con un refuerzo del 2% en los que la resistencia al fuego aumenta hasta un 50 % respecto a los materiales convencionales. Se ha trabajado también en el desarrollo de métodos o procesos de recuperación de residuos de materiales compuestos de matriz orgánica tipo poliéster y epoxi reforzados por fibras y o partículas. Se han conseguido separar las partes orgánicas de las inorgánicas por procesos de disolución en los que es posible recuperar todo el disolvente y reutilizarlo otra vez.

Materiales para aplicaciones tradicionales (fritas, esmaltes, vidrios). Fusión. Hornos.

En esta línea de investigación se han desarrollado nuevas fritas para ser utilizadas en aplicaciones tradicionales de pavimentos y revestimientos cerámicos (azulejos). Se desarrollan efectos especiales en los esmaltes obtenidos con dichas fritas, efectos producidos bien en masa o en superficie. Se han obtenido partículas de diferentes tamaños y morfologías adecuadas para pavimentos cuya matriz base sea de tipo orgánico. Estos nuevos materiales podrán competir con los tradicionales en muchos aspectos y, sobre todo, en cuanto a su menor peso.

Caracterización de Superficies Sólidas

En esta línea de investigación se desarrollan métodos de caracterización superficial de sólidos inorgánicos para alcanzar un mayor conocimiento de la energía o nanorugosidad de cualquier superficie sólida (orgánica, inorgánico o híbrida). Para ello se ha completado el desarrollo de los métodos basados en medidas tensiométricas y capilarimétricas (Wicking). Ambos se contrastan con las medidas ya completamente establecidas y basados en la Cromatografía Inversa a Dilución Infinita y a Recubrimientos Finitos. Se está trabajando sobre todo en la caracterización de nanofibras de carbono, vidrios de oxycarburo de silicio y materiales de construcción con y sin recubrir con agentes antigraffiti. En el caso de las nanofibras de carbono se han obtenido elevados valores de energía dispersiva (comprendidos entre 200 y 400 mJ.m⁻²). Se ha trabajado en la determinación de la concentración de grupos activos superficiales utilizando el procedimiento de bloqueo por adsorción de moléculas selectivas. Así mismo se ha comprobado como el método cromatográfico puede proponerse como un método de control de la calidad de los compuestos antigraffiti que actualmente se comercializan dado que permite determinar la proporción de superficie recubierta por dichos compuestos. Se continúan los trabajos de caracterización

superficial mediante espectroscopía Raman en esmaltes y en vidrios de oxcarburos, habiendo extendido este tipo de espectroscopía al método confocal para determinar perfiles de difusión de elementos cromóforos en la superficie de vidrios y esmaltes.

Materiales para la Restauración del Patrimonio Artístico. Grisallas para Vidrieras. Recubrimientos protectores

Esta línea de Investigación está centrada en dos aspectos:

1) el desarrollo de materiales especiales para recubrir la superficie tanto de monumentos del patrimonio arquitectónico español como de edificios actuales, y 2) el desarrollo de grisallas, esmaltes y vidrios para la restauración de vidrieras medievales. En el primer caso se están desarrollando materiales híbridos orgánico-inorgánicos que pueden ser usados en todo tipo de edificios para la protección frente a la corrosión medioambiental (humedad, CO₂, SO₂, etc.), así como para evitar el deterioro vandálico tipo graffiti, etc. Los materiales desarrollados son líquidos que se pueden depositar bien mediante aerógrafos o con rodillos, y se ha trabajado en la coloración por cementación (sobre todo el denominado amarillo de plata aunque también se han utilizado otros elementos cromóforos como Co, Ni, Fe, etc.) para la restauración de vidrieras medievales.

En el segundo caso se ha investigado fundamentalmente la obtención del color denominado Amarillo de Plata para la restauración de vidrieras medievales. Se ha estudiado la influencia de las distintas variables que tienen lugar en la obtención de dicho color con el fin de repetir los procedimientos utilizados en la época medieval. Dicho esmalte amarillo de plata se está probando también en vidrios convencionales actuales obteniéndose valores cromáticos (L, a, b) bien definidos y repetitivos.

2. ¿Qué técnicas de caracterización de materiales utilizan?

Las técnicas de caracterización que utilizamos son:

Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier. Esta técnica permite el seguimiento de las reacciones de hidrólisis y policondensación que se producen en el proceso de obtención de materiales híbridos, sol-gel, etc..

Espectroscopía Raman. Idem que la anterior.

Adsorción de nitrógeno. Permite caracterizar desde un punto de vista textural la distribución de poros de las muestras en el rango micro-mesoporoso.

Porosimetría de mercurio. Permite caracterizar las muestras en el rango meso-macroporoso.

Analizador elemental de nitrógeno y oxígeno. Permite determinar el contenido de nitrógeno y oxígeno.

Analizador elemental de carbono y azufre. Permite calcular el contenido principalmente de Carbono presente en las muestras de Oxcarburo de silicio que se obtienen por el método sol-gel

Analizador elemental de carbono, hidrógeno y oxígeno. Idem

Refractómetro Abbe. Determinación del índice de refracción de los vidrios.

Espectroscopía UV-Vis. Determinación del espectro UV-Visible en vidrios para determinación del color y grupos cromóforos (Ag, Au, Co, etc.)

Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG). Permite determinar la temperatura de estabilidad de las muestras de nanofibras de carbono, materiales compuestos, etc.

Calorimetría diferencial de barrido. Determinación de Calores Específicos así como temperaturas y tiempos de curado de resinas, etc.

Cromatografía de gases. Determinación de las características superficiales de cualquier tipo de material. Determinación de grupos activos y nanorugosidad superficial.

Resistencia mecánica de fibras y filamentos. Determinación de las propiedades mecánicas de composites y nanocomposites.

Hornos de tratamiento en distintas atmósferas (aire, oxígeno, argón, nitrógeno, etc.). Permite el tratamiento de las muestras bajo diferentes condiciones.

Simuladores de hornos de fusión de vidrios. Permite conocer a escala el funcionamiento de los hornos de fusión de tal forma que se pueden diseñar nuevos hornos para que sean más efectivos y con un menor consumo energético.

3. ¿Qué importancia tienen estas técnicas en la consecución de sus objetivos?

Son básicas si que quieren explicar los fenómenos que se producen en las reacciones químicas desde el punto de vista de la ciencia básica en la obtención de nuevos materiales. Permiten profundizar en el conocimiento. Por otra parte y cuando se trabaja con el sector empresarial en el cual se necesitan buenos productos, todas estas técnicas son imprescindibles desde el comienzo del proceso hasta la obtención del producto final y, sobre todo, en el control de calidad de dicho producto.

4. ¿Los resultados obtenidos son transferidos al sector empresarial?

Muchos de los resultados se transfieren al sector del pavimento y revestimiento cerámico. Uno de los resultados más espectaculares ha sido la simulación de los hornos de fusión de vidrio. Como consecuencia de los buenos resultados, la empresa consiguió el Premio Príncipe Felipe a la Excelencia Empresarial por los buenos desarrollos, permitiendo la obtención de vidrio de excelente calidad, prácticamente al 100%, así como minimización del consumo energético lo que permitía menor contaminación ambiental y menor consumo de materiales refractarios lo que implicaba un mayor tiempo de utilización de los hornos de fusión de vidrio.

Otros resultados se han transferido al sector de la restauración del patrimonio nacional. Dichos resultados estaban enfocados a la utilización de nuevos productos en

base a materiales híbridos orgánico-inorgánicos que preservaban de ataques atmosféricos y otros a monumentos, vidrieras, etc. También se desarrollaron nuevos vidrios y grisallas para el sector de la restauración de vidrieras.

Respuestas del Dr. Carlos Moure Jiménez (Epsilon de Oro a la trayectoria investigadora en Electrocerámica) del Departamento de Electrocerámica, investigador que nos recibió y mostró la labor de su Departamento, elaboradas a partir de su breve exposición y de los contenidos existentes en la página web del Centro.

1. ¿Cuáles son las principales líneas de investigación en las que trabajan?

Cerámicas para Sistemas Inteligentes.

El objetivo de este grupo de trabajo es el diseño y fabricación de materiales electrocerámicos específicos para su aplicación en sistemas inteligentes: sensores y actuadores para dispositivos avanzados y su integración en las tecnologías actuales.

Semiconductores basados en ZnO

Aplicación de materiales cerámicos semiconductores basados en óxido de cinc para su aplicación como varistores, sensores de gases, ferromagnéticos, etc.

Procesos de modificación superficial de materiales electrocerámicos.-

Procesos de modificación superficial encaminados a la formación de nanorecubrimientos, materiales cerámicos nanoestructurados y nanocomposites polímero.cerámica.

Nuevas familias de materiales piezocerámicos

Desarrollo de nuevas familias de materiales piezocerámicos con un amplio espectro de aplicación: materiales piezocerámicos compuestos de metal-cerámica, piezoeléctricos de alta T^a y piezoeléctricos libres de plomo.

Nuevas funcionalidades en materiales tradicionales tecnológicamente avanzados.

Diferentes aspectos de los materiales funcionales desde el punto de vista de proceso o de las propiedades son susceptibles de ser incorporados en materiales cerámicos denominados tradicionales pero que, en su producción, emplean las tecnologías más avanzadas posibles.

Electroquímica de sólidos e interfases

Materiales para pilas de combustible de óxido sólido.

En esta línea se han venido desarrollando en los últimos años materiales cerámicos utilizables como distintos componentes de una pila tipo SOFC: electrolitos, electrodos (ánodos y cátodos) y materiales de interconexión. En particular, durante el presente año, se ha desarrollado un electrolito basado en la estructura de la perovskita en lugar de la clásica fluorita, y se han utilizado las técnicas de mecano-síntesis y mecano-activación para su fabricación.

Materiales electromagnéticos con propiedades no usuales.

Dentro de esta línea se vienen estudiando óxidos dobles y triples con estructura tipo perovskita, basados en óxido de manganeso con otros óxidos, que han mostrado comportamientos magnéticos poco usuales a bajas temperaturas, inversión térmica de la imanación, constricción del ciclo de histéresis, además de fenómenos de conducción tipo semiconductor y/o metálico.

Cerámicas Transparentes Estructurales

El objetivo de este grupo incipiente de investigación es el diseño y fabricación de materiales estructurales cerámicos transparentes para su uso en una gran variedad de aplicaciones, especialmente a aquellas sometidas a impacto, desgaste, entornos agresivos y a altas velocidades de deformación. Para la obtención de estos materiales se emplean procesos coloidales para la sinterización en estado sólido y procesos de spray de llama (ruta vitrocerámica). Comprende las siguientes direcciones de investigación: Cerámicas transparentes para la defensa y la seguridad, para artes decorativas y nuevo diseño arquitectónico, para mejora de la eficiencia energética y para aplicaciones en ventanas ópticas.

Arqueometría Cerámica y Vidriera (Línea Transversal ICV)

Caracterización de objetos históricos del Patrimonio Cerámico, con especial hincapié en piezas de porcelana de las manufacturas españolas del s. XVIII. Recuperación de la tecnología de elaboración de los materiales cerámicos y vidrios. Estudio de su evolución histórica como una parte fundamental del Patrimonio Cultural. Evaluación y adecuación de ensayos de caracterización no destructivos en el estudio de los materiales históricos. Reproducción de pastas, vidriados y esmaltes cerámicos y caracterización de vidrios romanos, nazaríes y renacentistas.

Esta es una línea transversal de investigación de los departamentos de Vidrio, Cerámica y Electrocerámica, se profundiza en el conocimiento de los procesos científico-tecnológicos que representó la fabricación de porcelana en Europa en el s. XVIII, a través del estudio de fragmentos y piezas de porcelana de Buen Retiro procedentes de Sitios Reales (Casita del Labrador, Aranjuez) y de la excavación arqueológica en el Huerto del Francés (Madrid) llevada a cabo por la Comunidad de Madrid así como de piezas de porcelana tierna y porcelana de huesos de la Manufactura de Alcora. Paralelamente se ha iniciado el estudio de piezas de cerámica y vidrios de los mosaicos de la Villa romana de Carranque (Toledo) y de vidrios medievales de yacimientos arqueológicos de Almería.

2. ¿Qué técnicas de caracterización de materiales utilizan?

3. ¿Qué importancia tienen estas técnicas en la consecución de sus objetivos?

Las técnicas que utilizan y la importancia de éstas en la consecución de sus objetivos se ponen de manifiesto en los pósters presentados a congresos que hemos fotografiado y recogido en el archivo PÓSTERS

4. ¿Los resultados obtenidos son transferidos al sector empresarial?

Contratos con Empresas Privadas y/o Públicas

IP: Felipe Orgaz

- ID09-XX-026

Respuestas de la Dra. Alicia Durán Carrera, Jefa del Departamento de Vidrios, que nos recibió y mostró la labor de su Departamento, elaboradas a partir de su breve exposición y de los contenidos existentes en la página web del Centro.

1.¿Cuáles son las principales líneas de investigación en las que trabajan?

Vidrios y Recubrimientos vítreos

Nanovitroceraámicos transparentes para aplicaciones fotónicas. Sellos vitroceraámicos para pilas de combustible de óxido sólido (SOFC). Vidrios de fosfato con elevada conductividad eléctrica para su aplicación como electrolitos en baterías recargables. Estudio de la estructura de materiales vítreos mediante Resonancia Magnética Nuclear. Recubrimientos protectores y funcionales obtenidos por sol-gel. Protección anticorrosiva de metales con inhibidores de corrosión, capas protectoras y bioactivas sobre metales de uso ortopédico. Recubrimientos fotocatalíticos. Recubrimientos mesoporosos. Membranas híbridas para pilas de combustible PEMFC.

Materiales Cerámicos y vítreos para Aplicaciones Energéticas y Medioambientales

Materiales para electrodos y electrolitos para pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC). Conductores protónicos de alta temperatura. Pilas de combustible de intercambio protónico (PEMFC): Preparación y caracterización de electrolitos y electrocatalizadores. Fabricación de ensamblajes electrodo-membrana y su caracterización electroquímica. Materiales bioactivos para adherencia, supervivencia y crecimiento de neuronas y para terapia específica antitumoral.

2. ¿Qué técnicas de caracterización de materiales utilizan?

3. ¿Qué importancia tienen estas técnicas en la consecución de sus objetivos?

Las técnicas que utilizan y la importancia de éstas en la consecución de sus objetivos se ponen de manifiesto en los pósters presentados a congresos que hemos fotografiado y recogido en el archivo PÓSTERS

4. ¿Los resultados obtenidos son transferidos al sector empresarial?

Contratos con Empresas Privadas y/o Públicas

IP: Alicia Durán

- OTERIN-Zurich
- 2008-2009

IP: Eva Chinarro

- Knowledge Valley S.L. (KV)
- 2009-2010

IP: Berta Moreno

- Tecnologías Avanzadas Inspiralia S.L. (ITAV)
- 2009-2010

Patentes

• ***Recubrimientos vítreos realizados por sol gel para la protección de metales frente a la corrosión***

• ***Reactor para el tratamiento electroquímico de biomasa***
EP20070823038 de 19/08/2009

• ***Electrodo para registro de señales bioeléctricas y su procedimiento de fabricación***
PCT/ES2009/070501 de 13/11/2009

PROYECTO DE INNOVACIÓN DOCENTE “T.E.C.N.I.C.A.S” Curso 2009/2010

VALORACIÓN DEL PROYECTO POR PARTE DE LOS ALUMNOS

En mi opinión las prácticas fuera del aula son siempre positivas, ya que el simple hecho de estar fuera del aula, hace que tomes más interés aunque sólo sea por la curiosidad de lo nuevo o lo diferente. Particularizando a las prácticas realizadas, me han servido de gran ayuda porque he podido comprobar in situ cómo funcionan los instrumentos y aparatos que previamente hemos estudiado y otros que no dispone la universidad y nos han enseñado. Además, creo que la universidad debe hacer que los alumnos tomen contacto con la industria o los institutos más modernos, pongo de manifiesto esto, porque yo personalmente he tenido la experiencia de estudiar técnicas y desarrollos que actualmente no se utilizan o están en desuso, así se acercaría un poco más el mundo laboral al mundo universitario.

Desde mi punto de vista las salidas didácticas, tanto al Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid como a la Facultad de Ciencias de Salamanca, son una buena manera de aprender la asignatura de técnicas de caracterización de una forma amena, clara y concisa. Debido a que esta asignatura tiene muchos instrumentos y la mejor forma de conocerlos es viéndolos en funcionamiento.

Personalmente creo que ha sido una buena actividad puesto que hemos podido ver las técnicas estudiadas en la asignatura, y alguna más que emplean y no entra dentro de nuestro temario.

Me ha servido para comprender mejor la asignatura puesto que al comienzo de la misma no conocía ninguna técnica para caracterizar materiales.

Las personas que nos atendieron fueron muy amables y nos explicaron muy bien las técnicas de que disponían, dejándonos incluso manejar algunos aparatos para realizar nosotros mismos el estudio de nuestro material a caracterizar.

Las dos salidas me han resultado muy interesantes ya que al comienzo de la asignatura no tenía ningún tipo de conocimiento de las numerosas técnicas que hay para poder caracterizar los materiales.

La salida que realizamos a Salamanca fue muy interesante ya que en clase ya habíamos visto el tema pero al llegar allí y poder utilizar el aparato y verlo por dentro me resultó más fácil entender en qué consistía esa técnica y cómo se realizaba, además la encargada del difractómetro fue muy amable por su parte, dejándonos realizar la prueba nosotros.

La salida a Madrid fue muy intensa ya que en el poco rato que estuvimos allí lo aprovechamos al máximo viendo todos los aparatos y las técnicas que utilizaban, me ha servido bastante para poder comprender mejor la asignatura. También destacar que las personas que nos atendieron durante la visita fueron muy amables, mostrándonos el centro y dejándonos hacer espectros.

Creo que ambas prácticas deberían de realizarse siempre que se pudiese ya que resultan muy educativas y te ayudan a entender mejor ciertos aspectos de la asignatura.

En cuanto a la valoración personal del proyecto diré que las salidas tanto a Salamanca como a Madrid han resultado positivas, ya que el hecho de poder usar un difractómetro o ver técnicas en vivo son un buen complemento didáctico a la teoría impartida en clase.

Ha sido una experiencia muy interesante y de gran ayuda ya que hemos podido poner en práctica y entender mejor la teoría dada en clase, aplicándola a la caracterización de un material real. Para una asignatura de “Técnicas de Caracterización“ resulta muy positivo tener acceso a la técnica pues nos permite afianzar los conceptos teóricos y aprender a interpretar los resultados obtenidos. Además, hemos elaborado un documento que esperamos ayude a futuros alumnos. Por supuesto, agradecer que nos hayan permitido visitar el servicio de Difracción de Rayos X de la Universidad de Salamanca y el Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid, e incluso utilizar sus equipos.