



UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE  
COMPOSTELA  
INSTITUTO DE CERÁMICA DE GALICIA

**ESTUDIO DE ATMÓSFERAS  
ESPECIALES PARA EL CONTROL DE  
LA PRODUCCIÓN DE WHISKERS DE  
 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> POR VLS**

Memoria presentada por:  
Carmen Cerecedo Fernández  
para optar al grado de Doctor por la  
Universidad de Santiago de Compostela  
Santiago de Compostela, 2005



D. Francisco Guitián Rivera, Director del Instituto de Cerámica de Galicia, y profesor titular del departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Santiago de Compostela.

CERTIFICA:

Que la presente memoria titulada “ESTUDIO DE ATMÓSFERAS ESPECIALES PARA EL CONTROL DE LA PRODUCCIÓN DE WHISKERS DE  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> POR VLS”, que para aspirar al título de Doctora por la Universidad de Santiago de Compostela presenta Dña Carmen Cerecedo Fernández, ha sido realizada en el Instituto de Cerámica de Galicia bajo mi dirección.

Y considerando que representa trabajo de Tesis, autorizo su lectura y defensa pública en la Universidad de Santiago de Compostela.

Y para que así conste, expido el presente certificado en Santiago de Compostela, a 26 de Septiembre de 2005.

Francisco Guitián Rivera  
Director del Instituto de Cerámica de Galicia



*A mis padres,  
a Víctor  
y, especialmente, a  
mis burbujas  
Alba, Laura y Silvia*



## AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que me han apoyado durante la realización de esta Tesis Doctoral.

En primer lugar quiero agradecer al profesor Francisco Guitián, (Kiko), por ofrecerme la oportunidad de trabajar en el Instituto de Cerámica de Galicia, por su dirección, apoyo y enseñanza recibidos durante el desarrollo de esta Tesis.

Agradezco la ayuda económica recibida durante todos estos años, a través de becas concedidas con cargo a diferentes proyectos de investigación realizados en el ICG y de los que en algunos tuve la oportunidad de trabajar.

También deseo expresar mi gratitud a la Universidad de Santiago de Compostela por haberme contratado durante el periodo del 3-04-2004 al 3-04-2005 a través del programa denominado "Empresa-Concepto".

De la misma manera, agradezco a la gente de Uninova: Gustavo, Elena, Rosa, Ana... y al personal de Unirisco Galicia por la buena disposición que han tenido siempre y el gran apoyo recibido profesional y personalmente.

Agradezco al Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) en especial, a la Dra. Marcela Lieblich y a Javier Corrochano por su ayuda y colaboración.

Agradezco al profesor Arturo Domínguez, del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Sevilla, por facilitarme información útil para esta Tesis.

A Álvaro (Ferroatlántica) por la ayuda y sugerencias en las bandejas y a Roberto Almuíña (RAMSA) por facilitarme materias primas industriales para las pruebas de escalado del procedimiento.

Durante todo este tiempo en el Instituto de Cerámica de Galicia he tenido la oportunidad de conocer gente maravillosa y compartir con ellos multitud de experiencias. En primer lugar quería agradecer a Víctor Valcárcel (Vic) por su co-dirección en esta Tesis, por trabajar conmigo en muchos otros proyectos y por ser mi gran amigo. A Mónica, por su amistad y por haber sido mi compañera inseparable todos estos años. A Maribel, por las largas conversaciones y su "ánimo Carmela". A Jaime, porque me hace reír, por sus espectaculares dibujos y por "eso es igual que si ...". A Alfredo, por su ayuda en los aparatos, por las sobremesas en el Cadarso y por sus varoniles gritos de "cafeeeeé". A

Xocas, por sus charlas y los chicles de clorofila que tanto me gustan. A Alo, por sus explicaciones vaporosas. A Miguel, por sus cursos de medio ambiente. A Pablo Sierra por su cariño. A Jorge, por su saludo "mmm...Carmen!", y su "¿cómo se di...?". A María Pais, por las músicas compartidas y por su humor. A Belén, Elena, Pili, Celia, Carme, Gabriel, Pablo, Eva, Inés, Jose, Mar (gracias por los pulidos). A Álvaro por sus explicaciones etimológicas. Y también a las nuevas técnicas, Silvia y Elena.

Quiero agradecer también a Antonio y a Jose Miguel, su cariño, sus canciones y su amistad.

A Andrés, que aunque esté lejos ha dejado una huella.

A Jon por su ayuda en la traducción de los artículos.

A mis mejores amigas Bea, Milu, Mónica, Montse y Reyes; gracias por compartir vuestras vidas conmigo.

A Juan e Isa, Jorge y Paula, Goas y Yaiza, Mittxi, Jake, por esas cenas, copas y partidas de tute en la costa.

A Filo, Manolo y Bea por esas charlas agradables y comidas ricas de fin de semana.

A mis hermanos y a mis padres, especialmente a estos últimos por haberme dado la libertad de escoger este camino, por apoyarme en todo momento y por la confianza plena que han depositado en mí durante este largo trayecto. GRACIAS.

A ti Víctor por ser tú quien eres, por quererme tanto, por apoyarme siempre, por estar siempre ahí, por las conversaciones día a día, ...por TODO.

GRACIAS A TODOS POR HABER ESTADO CONMIGO EN ESTE VIAJE INOLVIDABLE.

# ÍNDICE



JUSTIFICACIÓN-----	5
Nota sobre la bibliografía-----	7
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS -----	9
1.1.- LA ALÚMINA. ESTRUCTURA. PROPIEDADES. -----	11
1.2.- FIBRAS INORGÁNICAS. -----	13
1.3.- FIBRAS DE ALÚMINA. -----	15
1.3.1.- Fibras policristalinas. -----	16
1.3.2.- Fibras monocristalinas. Whiskers. -----	17
1.4.- ESTADO DEL ARTE DE LA FABRICACIÓN DE FIBRAS DE ALÚMINA. -----	18
1.4.1.- Importancia mundial de las fibras y whiskers de alúmina.- -----	19
1.4.2.- Procedimientos de obtención de fibras y whiskers de alúmina.- -----	23
1.5.- PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE FIBRAS MONOCRISTALINAS DE ALÚMINA POR VLS MEDIANTE REACCIÓN DE SiO <sub>2</sub> Y Al METÁLICO EN ATMÓSFERAS INERTES: MÉTODO ICG. -----	29
1.6.- COMPOSITES. MECANISMOS DE REFUERZO DE FIBRAS.-----	33
1.6.1.- Nivel de Reforzamiento. -----	39
1.6.2.- Importancia de la matriz. -----	43
1.6.2.1.- Matriz Metálica.-----	44
1.6.2.2.- Matriz Cerámica.-----	45
1.7.- APLICACIONES DE LAS FIBRAS DE ALÚMINA. -----	46
1.8.- FIBRAS DOPADAS. -----	48
1.9.- RESUMEN DE LO EXPUESTO.-----	50
1.10.- OBJETIVOS. -----	51
MATERIALES Y MÉTODOS -----	53
2.1.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN. -----	55
2.1.1.- Análisis Morfológico. SEM.-----	55
2.1.2.- Análisis Químico. -----	56
2.1.2.1.- I.C.P. -----	56
2.1.2.2.- E.D.S. -----	58
2.1.3.- Análisis Mineralógico. DRX. -----	58
2.2.- PROPIEDADES MECÁNICAS. -----	59
2.2.1.- Ensayo de Tensión.-----	59
2.2.2.- Materiales Monocristalinos.-----	60
2.2.3.- Materiales Policristalinos. -----	63
2.2.4.- Ensayo de tracción. -----	64
2.3.- DETERMINACIÓN DEL MÓDULO DE YOUNG, MÓDULO DE CIZALLA Y DEL COEFICIENTE DE POISSON. TÉCNICA DE EXCITACIÓN POR IMPULSOS BUZZ-O-SONIC®.-----	66
2.4.- TÉCNICAS ADICIONALES.-----	70
2.4.1.- Eliminación de impurezas. -----	70
2.4.2.- Elaboración de crisoles para el horno de tubo. -----	70
2.4.3.- Elaboración de las bandejas para el horno de cámara de atmósfera controlada. --	72
2.5.- MATERIALES.-----	73

2.5.1. -Materias Primas. -----	73
RESULTADOS -----	75
3.1.- ADICIÓN DE METALES. -----	77
3.1.1.- Utilización de Ni y sus óxidos. -----	78
3.1.2.- Utilización de Co y sus óxidos. -----	85
3.1.3.- Caracterización de las fibras obtenidas en atmósferas conteniendo gases de metales. -----	86
3.1.3.1.- Resultado del análisis morfológico. -----	87
3.1.3.2.- Resultados del análisis químico. -----	90
3.1.3.3.- Resultado del análisis mineralógico de las fibras. DRX. -----	93
3.1.3.4.- Otros resultados. -----	93
3.2.- ADICIÓN DE MATERIALES REFRACTARIOS. -----	95
3.2.1.- Resultado del análisis de las fibras. -----	98
3.2.1.1.- Resultados del análisis mineralógico de las fibras. DRX. -----	101
3.3.- ESCALADO DEL PROCEDIMIENTO A UN HORNO DE CÁMARA DE ATMÓSFERA CONTROLADA. -----	102
3.3.1.- Influencia del revestimiento aislante de la cámara: Humedad. Aparición de "arbustos" de alúmina. -----	103
3.3.1.1.- Resultados de los análisis de los arbustos. -----	108
3.3.1.1.1.- Análisis mineralógico. DRX. -----	109
3.3.1.1.2.- Análisis químico. SEM. -----	110
3.3.2.- Elección del material de enhornamiento. -----	112
3.3.2.1.- Bandejas de Carburo de Silicio. -----	113
3.3.2.1.1.- Resultado del análisis morfológico. SEM. -----	114
3.3.2.1.2.- Resultado del análisis químico. EDS. -----	115
3.3.2.2.- Bandejas de mullita. -----	116
3.3.2.2.1.- Resultado del análisis morfológico. SEM. -----	117
3.3.2.3.- Bandejas de aluminato cálcico. -----	121
3.3.3.- Resultados en la optimización del rendimiento del proceso en las nuevas condiciones. -----	122
3.4.- PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS FIBRAS. -----	126
3.5.- CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPOSITES METÁLICOS Al (6061-T6)+Al <sub>2</sub> O <sub>3,w</sub> -----	128
DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS -----	139
4.1.- EFECTO DE LA ADICIÓN DE METALES. -----	142
4.1.1.- Ni Y NiO. -----	143
4.1.2.- Co y Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . -----	146
4.2.- EFECTO DE LA ADICIÓN DE MATERIALES REFRACTARIOS. -----	148
4.3.- EFECTO DEL ESCALADO DEL PROCEDIMIENTO A UN HORNO DE ATMÓSFERA CONTROLADA. ANOMALÍAS EN EL PROCEDIMIENTO: HUMEDAD. -----	153
4.4.-RENDIMIENTO EN LAS NUEVAS CONDICIONES. -----	163
4.4.1.- Disposición de las bandejas. -----	163
4.4.2.- Disposición del aluminio. -----	164
4.4.3.- Rendimiento final. -----	165
4.5.- PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS FIBRAS DE α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . -----	167
4.6.- PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS COMPOSITES DE MATRIZ DE ALUMINIO Y WHISKERS DE ALÚMINA. -----	167
FIBRAS DOPADAS -----	173

5.1.- FIBRAS DOPADAS. OBJETIVOS. -----	175
5.2.- RESULTADOS. -----	176
5.2.1.- Adición de CrO <sub>3</sub> -----	178
5.2.2.- Adición de Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -----	178
5.3.- ANÁLISIS QUÍMICO Y MORFOLÓGICO DE LAS FIBRAS OBTENIDAS. SEM. -----	183
5.4.- DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS. -----	185
CONCLUSIONES -----	189
BIBLIOGRAFÍA -----	193
APÉNDICE I -----	201
APÉNDICE II -----	207
APÉNDICE III-----	215
Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de α-alúmina (corindón) a partir de aluminio y sílice (cuarzo), en atmósferas controladas conteniendo gases de metales de transición. -----	217
Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de α-alúmina dopadas con metales de transición, como fibras de rubí, zafiro y otras de características semipreciosas. -----	229
Method for Production of alpha-Alumina Whiskers via Vapor-Liquid-Solid Deposition -----	243
Production of Chromium Doped α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Whiskers via VLS Deposition -----	253



# **JUSTIFICACIÓN**



## JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS

En el ICG, en el año 1999, fue desarrollado y patentado un procedimiento viable para la obtención de monocristales de alúmina. Este método se encuentra descrito en la Tesis Doctoral "Obtención de fibras de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  por VLS para su utilización en composites". El crecimiento de los cristales se desarrolla en una sola etapa y está basado en la denominada deposición Vapor-Líquido-Sólido (VLS). Por este proceso se obtienen fibras monocristalinas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizando únicamente la reacción entre el aluminio y la sílice en atmósferas inertes, siendo las materias primas baratas y fáciles de conseguir.

Sin embargo, la cantidad de fibras obtenidas en dicho procedimiento era escasa. Dos razones principales eran la causa de esto: por un lado, el horno empleado tenía dimensiones muy reducidas y, más importante aún, los parámetros que optimizan el rendimiento estaban en aquél momento sin establecer. Claramente era necesario emprender un esfuerzo investigador para lograr aumentar la producción de whiskers tras cada ciclo térmico.

Para aumentar la producción, es necesario aumentar la escala del procedimiento, y optimizar su rendimiento. Para esto último, parecía lógico trabajar en los siguientes aspectos:

- Aumentar la temperatura de trabajo.
- Controlar todos los posibles aspectos que afectan a la atmósfera: uso de metales catalizadores, uso de atmósferas ligeramente oxidantes.
- Optimizar todos los parámetros:
  - o Ciclos térmicos.
  - o Ciclos de purga, flujo de Ar, ...
  - o Materias primas (calidad, porcentajes, distribución en el horno, ...)
  - o Estudio de la idoneidad de los diferentes materiales de enhornamiento.

Para afrontar todas estas mejoras, se tomó como base el procedimiento descrito en el primer párrafo. Uno de sus principales inconvenientes es que no puede ser empleado a temperaturas por encima de  $1500^\circ\text{C}$ . A esas temperaturas alguna de las especies necesarias del mecanismo se hace inestable y el crecimiento de las fibras no tiene lugar. Esto nos hizo pensar la posibilidad de añadir otros metales al sistema, que fueran capaces de mantenerse líquidos en el rango de temperaturas adecuadas. La adición de estos metales permite, al aumentar la temperatura, obtener mayores presiones parciales de los

gases y formar las especies gaseosas que son imprescindibles para el crecimiento VLS de las fibras de alúmina.

Para el escalado del procedimiento se estimó adecuada la utilización de un horno de atmósfera controlada de pared fría, cuya cámara era de dimensiones mayores que en todas las investigaciones realizadas anteriormente.

Durante este escalado hubo que estudiar nuevos parámetros y adaptar el procedimiento a las nuevas condiciones. Surgieron nuevos problemas relacionados con la cámara interior del horno, con la humedad, con el material de enhornamiento, etc.; que impedían el crecimiento correcto de las fibras y daban lugar a la aparición de nuevos cristales cuyo aspecto, morfología y composición eran distintos a los monocristales de alúmina que se pretendían obtener. A este tipo de fibras les hemos denominado "arbustos". Dedicamos entonces nuestra atención a estos cristales tratando de justificar su obtención y producirlos de manera reproducible.

Una vez solucionados todos los problemas conseguimos desarrollar un procedimiento, que a nuestro parecer es adecuado para crecer fibras monocristalinas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  por VLS a nivel industrial. Se analizaron las fibras química y morfológicamente y se midieron sus propiedades mecánicas. Posteriormente, se hicieron ensayos en ciclos de producción continuada hasta conseguir la cantidad necesaria de fibras y así estudiar la idoneidad de las mismas, obteniendo composites con matrices de aluminio (6061-T6), que fueron caracterizados mecánicamente. Toda esta parte fue desarrollada en colaboración con el CENIM.

Por último, se ha hecho un pequeño estudio de cómo dopar las fibras de alfa-alúmina incorporando  $\text{Cr}^{+3}$  mediante pequeñas modificaciones en el mecanismo de crecimiento VLS con la intención de en un futuro elaborar nuevos composites con propiedades especiales.

En resumen, se han desarrollado en este trabajo y patentado modificaciones de este procedimiento VLS básico, que multiplican los rendimientos por más de un orden de magnitud y se han superado todas las dificultades que supone el paso de un proceso de escala de laboratorio a escala industrial. Para ello ha sido necesario comprender los nuevos procesos físico-químicos involucrados por las modificaciones introducidas por el cambio de escala, y establecer procedimientos que permitieran controlar las dificultades encontradas.

Así mismo se ha podido demostrar el excelente potencial de aplicación como refuerzo que poseen dichas fibras.

Por último, se ha tratado de publicar y/o patentar todos los resultados y nuevos procedimientos obtenidos en esta Tesis Doctoral, habiéndose concretado hasta ahora los siguientes trabajos.

Patentes aceptadas:

-*“Procedimiento de obtención de fibras cristalinas de  $\alpha$ -alúmina (corindón) a partir de aluminio y sílice en atmósferas controladas conteniendo gases de metales”* (C. Cerecedo, V. Valcárcel y F. Guitián). ES2182684 (26/3/01), registrada a nombre de la Universidad de Santiago de Compostela. En esta patente se describe el mecanismo VLS para obtener fibras monocristalinas de alúmina a altas temperaturas utilizando una atmósfera que contiene Ni o Co en estado gaseoso.

-*“Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas con metales de transición, como fibras de rubí, zafiro y otras de características semipreciosas”*. (C. Cerecedo, V. Valcárcel, y F. Guitián), ES2204291 de la Oficina Española de Patentes y Marcas, registrada a nombre de la Universidad de Santiago de Compostela. En esta patente se describe un procedimiento mediante el cual a través de pequeñas variaciones en el mecanismo VLS se obtienen fibras monocristalinas de alúmina dopadas con  $\text{Cr}^{+3}$ .

Publicaciones aceptadas en la revista J. Am.ceram.Soc .

-*“Method for Production of Alpha-Alumina Whiskers via Vapor-Liquid-Solid Deposition”*, V. Valcárcel, C.Cerecedo and F. Guitián. *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [10] 1683-90, 2003.

-*“Production Of Chromium Doped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Whiskers Via VLS Deposition”* C. Cerecedo, V. Valcárcel, M. Gómez, and F. Guitián, en prensa en *J. Am. Ceram. Soc.*

Hay aspectos que se han trabajado y demostrado durante esta Tesis pero aún no han sido publicados; es el caso, por ejemplo, del control de las atmósferas ligeramente oxidantes (a consecuencia de las investigaciones sobre los que hemos denominado “arbustos” de alúmina), que en este momento está en trámite una solicitud de patente. Por otro lado está el tema de los composites con matriz de aluminio reforzados con nuestros whiskers de alúmina, parte final que compone este trabajo, y del que también hay una publicación en trámite.

Asimismo, se han presentado dos comunicaciones a congresos:

*Euresco Conferences. High Performance Fibers:*

Congreso Internacional organizado por la Euresco celebrado en Mallorca en Octubre de 2000. En él se ha presentado una comunicación oral de las propiedades mecánicas de las fibras: “Fracture of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers obtained through VLS deposition” V. Valcárcel, C. Cerecedo, F. Guitián.

*VII Congreso Nacional de Materiales:*

Congreso Nacional organizado por la Sociedad Española de Materiales. Celebrado en Madrid en Octubre de 2002. Se ha presentado una comunicación oral titulada: “Procesos

de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en atmósferas especiales” V. Valcárcel, C. Cerecedo, F. Guitián.

Paralelamente a esto se ha creado un Spin-Off llamado Neoker S.L. dedicada a la “Fabricación y Venta de Fibras Monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina”. Los promotores de la empresa somos:

- Francisco Guitián Rivera, director del Instituto de Cerámica de Galicia.
- Víctor Valcárcel Juárez
- Carmen Cerecedo Fernández
- Jesús Piñeiro López

Cabe mencionar que, hasta la fecha, este proyecto ha recibido las siguientes menciones:

**Primer Premio** del III Concurso de Iniciativas Empresariales (fase “IDEAS”), Categoría Base Tecnológica, organizado por la Universidad de Santiago de Compostela y UNIEMPRENDE. (13-12-2002).

**Segundo Premio** del III Concurso de Iniciativas Empresariales (fase “PROYECTOS”), Categoría Base Tecnológica, organizado por la Universidad de Santiago de Compostela y UNIEMPRENDE. (1-4-2003). Dotación 4500€.

Basándose en la experiencia de la USC, las tres Universidades gallegas y el CSIC, conjuntamente con la Dirección Xeral de Investigación y Desenvolvemento de la Xunta de Galicia y la Dirección Xeral de Promoción e Emprego, han desarrollado un modelo integral denominado “Empresa-Concepto” con el fin de apoyar la creación de empresas de base tecnológica.

Empresa-Concepto ha puesto a disposición de los promotores los medios posibles que han facilitado la creación de Neoker. S.L. Para ello hubo que establecer una serie de hitos y actividades con el fin de obtener un plan de negocio viable. Dichas actividades se han desarrollado a lo largo del último año del desarrollo de esta Tesis Doctoral. Por lo tanto durante el periodo 3-04-2004 al 3-04-2005 he tenido que centrar mi atención y trabajo para poder llevar a cabo dichas actividades.

Actualmente, Neoker S.L, tiene en su propiedad los planos de un horno que ha sido estudiado y diseñado exclusivamente para la fabricación de las fibras de alúmina y un plan de negocio que a día de hoy es viable tanto económica como financieramente.

También cabe destacar que tanto Unirisco Galicia, que es la primera sociedad de capital riesgo Universitaria autorizada por la Comisión Nacional de Mercado de Valores y Uninova, sociedad participada por la Universidad de Santiago de Compostela y el Ayuntamiento compostelano con el objetivo de promover empresas innovadoras de base tecnológica, nos han prestado su ayuda profesional en el asesoramiento para la creación de la empresa.

En el capítulo de los apéndices, al final de la Tesis, se encuentra un breve resumen de las actividades realizadas para la puesta a punto de la empresa Neoker, S.L. Ya se ha llegado a un acuerdo de cesión de la Tecnología con la USC, mediante el cual esta empresa tiene concedidos los derechos de todas las patentes referentes a la producción de fibras.



## **Nota sobre la bibliografía**

A lo largo de este documento se ha adoptado el siguiente criterio acerca de las citas bibliográficas: dado que éstas ya se encuentran colocadas del modo convencional en los artículos y las patentes que han sido publicados (incluidos como Apéndices), se ha obviado su repetición en el texto de la Tesis.

Hay que tener en cuenta que esta es, hasta donde hemos podido averiguar, la primera vez que se desarrolla un método que permite fabricar whiskers VLS de alúmina y que se éstos se ensayan como refuerzo en composites, por lo que, al menos en este sentido, no hay trabajos con los que comparar directamente nuestros resultados.

Se ha optado por agrupar todas las referencias a modo de Glosario al final de este documento, ordenadas alfabéticamente por autores. Además de las citas a artículos científicos, en dicho Glosario se puede encontrar una selección de la Bibliografía de consulta más adecuada que hace referencia a lo que podríamos denominar aspectos generales de la Introducción.

Aunque se han evaluado multitud de otros documentos para contextualizar este trabajo dentro del Estado del Arte de la producción y uso de fibras cerámicas, hemos considerado que no tiene sentido recogerlos en su totalidad dentro de la Bibliografía, ya que a menudo no tienen una relación directa con el tema de esta Tesis, aunque sí lo tengan con la búsqueda genérica de mecanismos de refuerzo para materiales.



# **CAPÍTULO I:**

## **INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**



## 1.1.- LA ALÚMINA. ESTRUCTURA. PROPIEDADES.

Se denomina alúmina al óxido de aluminio cuya fórmula es  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Es uno de los óxidos más importantes en términos comerciales; por ejemplo, en el año 2004 su producción anual fue de 56 millones de toneladas y se prevé para diciembre de 2007 una producción de 63 Mton. El 90% de este óxido se destina a la producción de aluminio metal mediante el proceso electrolítico Hall-Héroult. El resto se utiliza en una amplia variedad de mercados diferentes.

Existen varias estructuras para este óxido, pero todas ellas pasan a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  al calentar por encima de  $1200^\circ\text{C}$ . El óxido de aluminio es blanco o incoloro, y sus dos formas principales son: la forma estable  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que presenta cristales incoloros hexagonales o rómbicos; y la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  que se transforma en la forma  $\alpha$  por calentamiento y es un sólido microcristalino blanco.

La alúmina pertenece al grupo de los sesquióxidos ( $\text{M}_2\text{O}_3$ ) conocido por el nombre del "grupo del corindón". Tiene estructura romboédrica hcp de iones oxígeno con átomos de aluminio. La red hexagonal de base rómbica con ángulos de  $120^\circ\text{C}$ . (Fig1.1).

En la estructura del corindón ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), los iones oxígeno están situados en las posiciones reticulares de la celda unidad de tipo hexagonal compacta y hay tantas posiciones intersticiales octaédricas como átomos en la celda unidad. No obstante, dado que el Al tiene una valencia +3 y el oxígeno -2, sólo puede haber dos iones  $\text{Al}^{+3}$  por cada tres iones  $\text{O}^{-2}$  para mantener la neutralidad eléctrica. Así los iones aluminio pueden ocupar sólo 2/3 de las posiciones octaédricas de la red HCP del corindón, lo que conduce a una cierta distorsión de esta estructura.

En la Naturaleza se encuentra puro como mineral llamado corindón,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El corindón es un mineral relativamente escaso que aparece en rocas aluminosas, generalmente de tipo metamórfico, tales como mármoles, esquistos micáceos y gneises. En ocasiones también puede estar relacionado con rocas ígneas ácidas o intermedias, como granitos o sienitas. Cuando está puro es incoloro, pero adquiere colores diferentes por la presencia de impurezas de cromo, hierro, y titanio. El rubí es una variedad cristalina del corindón formado por trazas de cromo cuyo color varía desde el rojo intenso hasta el rosa pálido, aunque la variedad más valorada es la de color rojo "sangre". El color se debe a la sustitución de átomos de aluminio en la estructura de la alúmina por átomos de cromo (aproximadamente 1 de cada 5000). Aunque los rubíes sintéticos poseen las mismas propiedades ópticas que los naturales, pueden distinguirse por poseer burbujas

microscópicas y estrías. Al calentar los rubíes a alta temperatura su color cambia a verde, recuperando su coloración roja al enfriarse.

Los zafiros son variedades del corindón transparentes o traslúcidas. Su color debido a trazas de hierro y titanio es muy variable, yendo desde el azul pálido hasta el añil, aunque también existen variedades incoloras, grises, amarillas, etc.

El zafiro es producido comercialmente en todo el mundo y se usa en todas las industrias principales. Debido a sus propiedades ópticas, eléctricas, químicas, y mecánicas es un material ideal para cientos de aplicaciones, y la combinación de dos o más de sus propiedades hacen que sea un material idóneo para salvar problemas de diseño ingenieril. Debido a la elevada energía de enlace entre los iones aluminio y oxígeno, aproximadamente 400Kcal/mol, la alúmina posee una gran estabilidad química, un alto punto de fusión 2050°C y gran resistencia mecánica.

La alúmina es insoluble en agua y muy poco soluble en soluciones tanto ácidas como alcalinas. Su resistencia mecánica es alta a temperatura ambiente comparada con otros productos cerámicos de alto rendimiento como la mullita, pero es inferior que los cerámicos no oxídicos como por ejemplo el CSi. Su módulo de young es elevado, siendo superior al de CSi o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Su conductividad térmica también es elevada dentro de los óxidos, sin embargo, debido a su alto coeficiente de expansión, su resistencia al choque térmico es inferior a otros materiales. Esta resistencia disminuye en función de la pureza, al contrario de la elasticidad, conductividad térmica y eléctrica. La alúmina se considera material aislante y tiene una presión de vapor muy baja incluso a elevadas temperaturas. Su naturaleza refractaria hace que la alúmina sea un excelente material para la fabricación de recubrimientos de hornos y se use en cementos que han de soportar temperaturas muy elevadas.

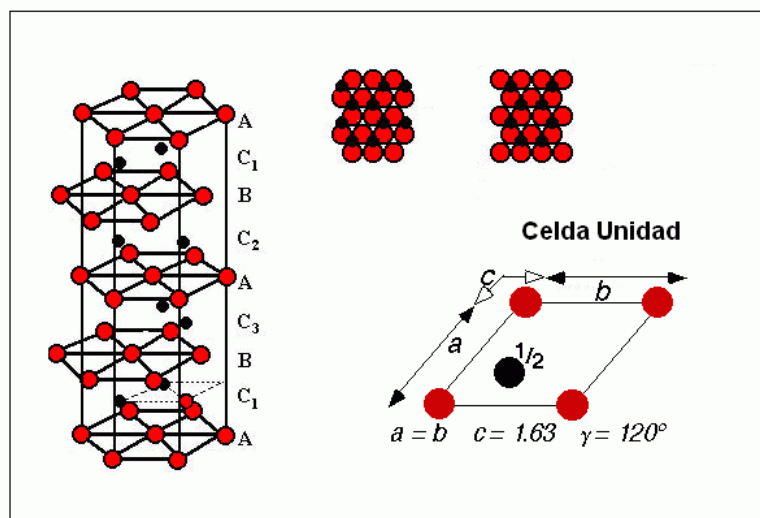


Figura 1.1: Estructura cristalina de la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  o corindón

## 1.2.- FIBRAS INORGÁNICAS.

El término “fibras” se aplica de modo colectivo a una gran diversidad de materiales de forma fina y alargada, entendidos estos dos términos del modo siguiente:

“*Fina*”: las fibras deben tener un área transversal de menos de  $0.005 \text{ mm}^2$ , y un espesor no mayor de  $0.25 \text{ mm}$ .

“*Alargada*”: para que un material pueda ser considerado como una fibra debe contar con una dimensión a menos diez veces mayor que las otras dos.

Históricamente, las fibras naturales han sido utilizadas por el hombre desde hace milenios, permitiendo la manufactura de ropa, cuerdas y otros útiles. La fabricación de estos enseres se realiza tejiendo hilos, cada uno de los cuales está constituido por agrupaciones de filamentos, obtenidos a partir del pelo de los animales y de las fibras de origen vegetal. Todavía hoy por hoy la tecnología textil continúa empleando las mismas técnicas que se han utilizado desde la antigüedad.

La idea de obtener fibras artificiales es de hace aproximadamente 300 años, aunque no se comenzaron a producir hasta 1884, utilizando un proceso inventado por E. Schweizer en 1857 para producir fibras a partir del procesado de celulosa extraída de las plantas.

Una clasificación posible de las fibras según su origen se resume en el siguiente esquema: (figura 1.2)

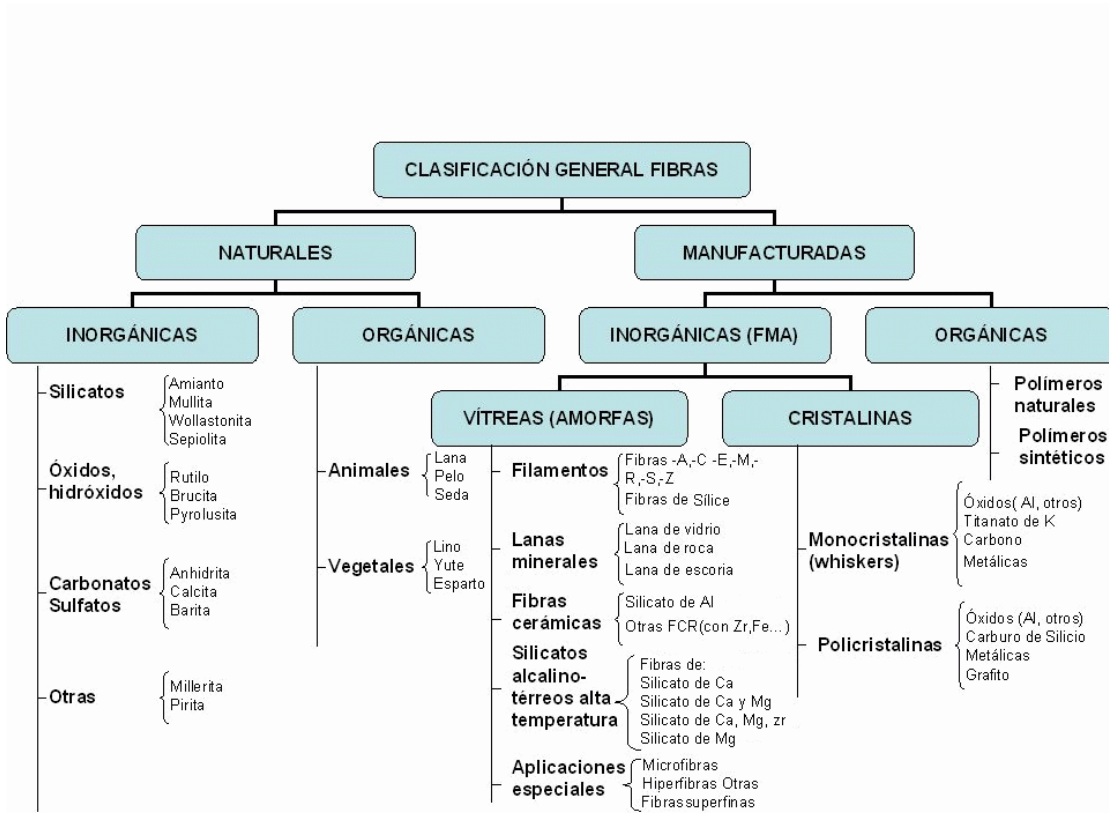


Figura 1.2: Clasificación general de las fibras

Las primeras fibras inorgánicas importantes fueron el asbesto y las fibras de vidrio. El reconocimiento de la carcinogénesis de las fibras de asbesto, junto con la necesidad de buscar fibras resistentes a altas temperaturas para usos refractarios, llevó al desarrollo de fibras que incluían alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y mezclas de alúmina y sílice ( $\text{SiO}_2$ ).

La incorporación de estas fibras en cerámicas avanzadas, polímeros y metales ha permitido obtener materiales compuestos (“composites”) ligeros, con propiedades superiores a los materiales monofásicos convencionales. Estos materiales avanzados han generado sin duda nuevas posibilidades ingenieriles. Para hacerse una idea del impacto provocado por este desarrollo, basta darse cuenta que los composites que contienen estas fibras han hecho posible el desarrollo de conceptos tan dispares como la construcción de vehículos espaciales o la elaboración de equipamiento deportivo innovador.

En concreto, las fibras inorgánicas que contienen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ , debido a su alto punto de fusión, se usan principalmente para aplicaciones aislantes y para la producción de composites. Sin embargo, con la demanda de la industria espacial se requieren fibras que resistan temperaturas más elevadas que las fibras constituidas por aluminosilicatos y las

fibras de vidrio, y que permitan las altas temperaturas necesarias para el procesamiento de los composites cerámicos y metálicos.

Hoy en día, están disponibles comercialmente numerosos tipos de fibras de alto rendimiento, fibras de aramida, carbón, boro, carburo de silicio y alúmina.

La resistencia de la fibra y el valor de su módulo aumentan ambos con la disminución de su diámetro. Esto es debido a que cuanto menor es el diámetro menores son las imperfecciones que tiene la fibra. Entre todas las fibras, los whiskers son los monocristales que tienen ausencia de defectos.

Cuando se le aplica una carga paralela a su eje, cualquiera de estas fibras avanzadas son mucho más fuertes y más rígidas que los metales tradicionales como el acero o el aluminio. Sin embargo, cada una de estas fibras tiene ciertas ventajas adicionales. Por ejemplo, en ambientes libres de oxígeno, las fibras de carbón pueden mantener su resistencia a temperaturas extremadamente altas.

### **1.3.- FIBRAS DE ALÚMINA.**

Las fibras cerámicas basadas en alúmina amorfa fueron desarrolladas en el año 1940. La preocupación por el uso de las fibras de asbesto condujo a la fabricación de nuevas fibras que tuviesen más estabilidad térmica para ser utilizadas a altas temperaturas. Hoy en día existen una amplia variedad de fibras de alúmina y aluminosilicatos que se usan en aplicaciones aislantes dependiendo de su mayor o menor contenido en alúmina. Las fibras con un porcentaje alto de alúmina y ausencia de fases vítreas son muy estables químicamente y se fabrican para su uso en composites con matriz metálica y en refractarios donde se requieren altas temperaturas.

Las peculiares características de la alúmina han convertido a este material en uno de los principales aditivos utilizado en forma de fibras, en muy diversas aplicaciones de tipo industrial. Existe mucho interés en hacer fibras de aluminosilicatos con elevado contenido en alúmina debido a la alta resistencia mecánica y a su alto módulo que hace que sean atractivas para su uso en composites. Esta característica tiene dos ventajas: por un lado, una buena estabilidad ambiental en atmósferas que son muy corrosivas y, por otro, una menor interacción con las matrices cerámicas. La primera aplicación que condujo a la búsqueda de procedimientos de producción de fibras de zafiro monocristalinas fue su potencial como reforzamiento en composites con matriz metálica. Ello es debido a que poseen alto punto de fusión 2050°C, nula solubilidad en agua, resistente a ambientes químicos comprometidos y tienen buenas propiedades mecánicas. Aguantan temperaturas

muy elevadas y tienen poca densidad aparente, lo que permite que sean muy adecuadas para entornos extremos en los que se requiera gran capacidad de aislamiento.

Aunque existen multitud de posibilidades a la hora de establecer clasificaciones para las fibras inorgánicas, a continuación se explicará con detalle las características distintivas de las fibras policristalinas y monocristalinas.

### **1.3.1.- Fibras policristalinas.**

Las fibras policristalinas están formadas por varios cristales unidos entre sí formando granos. Los extremos adyacentes interactúan entre sí uniéndose y formando el llamado "límite de grano". La existencia de estos límites de grano contribuye a la deformación y promueve la fractura local hasta conseguir finalmente la rotura. La orientación cristalográfica varía de un grano a otro pero a elevadas temperaturas estas distintas orientaciones tienden a desaparecer, constituyendo unidades mayores. Este fenómeno es conocido como crecimiento de grano. Como consecuencia, las fibras policristalinas que han sido sometidas a sucesivos tratamientos térmicos tienen mayor fragilidad y disminuyen la resistencia al choque térmico.

Las fibras policristalinas se pueden clasificar en oxídicas, por ejemplo alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), alúmina y zircona, (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>), mullita (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>), etc; y no oxídicas como carburo de silicio (SiC), nitruro de boro (BN), etc.

Las fibras oxídicas son principalmente muy resistentes a la oxidación pero tienen limitada su resistencia debido al "creep" a altas temperaturas, que es producida por la alta difusividad del material. Los valores del creep de las fibras policristalinas disminuyen con el incremento del tamaño de grano, pero esta ventaja trae consigo la disminución de la resistencia. Por otro lado, las fibras no oxídicas tienen mayor resistencia al creep y también alta resistencia tensil.

Tradicionalmente las fibras oxídicas se utilizaban como refuerzos en composites y su reforzamiento a altas temperaturas era inferior al de las fibras no oxídicas. Sin embargo, a mediados de los 90 surgieron nuevos tipos de fibras de alúmina con mejores propiedades mecánicas. Esta mejora permitió la fabricación de nuevos composites más resistentes a altas temperaturas.

### **1.3.2.- Fibras monocristalinas. Whiskers.**

Se define monocristal como aquel sólido cristalino cuya disposición atómica es perfecta y todas las celdillas unidad están unidas del mismo modo en la misma dirección. Los monocristales existen en la naturaleza, pero también se pueden generar artificialmente. Su crecimiento es difícil porque requiere condiciones extremas, pero si no tienen impedimentos los cristales crecen con una forma regular geométrica.

Cuando el crecimiento es en forma de fibra es de especial interés debido a sus excelentes propiedades mecánicas, químicas y ópticas. Por el contrario, las fibras policristalinas, como ya se ha dicho, al tener bordes de grano, soportan menos carga y a temperaturas altas pierden algunas de sus propiedades.

Los whiskers son fibras monocristalinas con una dirección de crecimiento preferente y con una relación de aspecto mayor de 10 y una longitud normalmente entre 0.01-10 $\mu$ m, siendo ésta la relación que existe entre la longitud y el diámetro. El alto grado de pureza química y perfección estructural, debido a su morfología monocristalina y a su pequeño tamaño, hace que sean los materiales más resistentes que se conocen. Algunos incluso se aproximan a la resistencia teórica de los materiales libres de defectos.

La ausencia de bordes de grano y defectos en los whiskers, asegura una mayor resistencia al movimiento de las dislocaciones a altas temperaturas, en comparación con las fibras policristalinas o el material compacto. Este fenómeno, aunque técnicamente es complicado de explicar, es conocido como "fluencia", y es el responsable de la pérdida de las propiedades mecánicas de muchos materiales a altas temperaturas.

Aunque los whiskers son normalmente diminutos poseen una relación de aspecto grande, lo cual hace que sean buenos materiales reforzadores. Son incorporados en metales para incrementar la rigidez, la resistencia a la fluencia de las dislocaciones y al desgaste; y en cerámicas sobre todo para aumentar la tenacidad.

Por definición, la forma de la sección transversal del whisker depende de la estructura cristalina y de la orientación de crecimiento. De este modo, se han conseguido whiskers con formas triangulares, hexagonales, romboédricas, etc.

Los whiskers tienen una dirección de crecimiento preferente. En particular, esta dirección de crecimiento tiene gran importancia, porque dependiendo de cuál sea, sus propiedades serán unas u otras. En el caso particular de las fibras de alúmina son mejores aquellas cuya dirección de crecimiento preferente es el eje c, porque conservan mejor sus propiedades mecánicas a altas temperaturas ya que los planos de deslizamiento que podrían activarse para la deformación plástica a altas temperaturas son todos perpendiculares a ese eje.

Los whiskers también pueden ser no oxidicos. En este caso, el inconveniente es que pueden oxidarse y perder su eficiencia a altas temperaturas en atmósferas oxidantes. Por tanto, disponer de whiskers oxidicos podría ofrecer alta tenacidad, además de gran resistencia a la oxidación en materiales composites.

#### **1.4.- ESTADO DEL ARTE DE LA FABRICACIÓN DE FIBRAS DE ALÚMINA.**

Durante el último cuarto de siglo se ha progresado mucho en el desarrollo de materiales de alto rendimiento. Una de las razones importantes ha sido la producción de fibras cerámicas o inorgánicas con alta resistencia tensil y gran refractariedad. La incorporación de estas fibras en cerámicas avanzadas, polímeros y metales ha producido materiales composites con propiedades superiores que han creado nuevas posibilidades ingenieriles. Los composites que contienen estas fibras han hecho posible tanto la construcción de vehículos espaciales como equipamiento deportivo, innovador, etc. Las fibras inorgánicas que contienen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> debido a su alto punto de fusión se usan principalmente para aplicaciones de aislantes y para la producción de composites. Sin embargo, con la demanda de la industria espacial se requieren fibras que resistan temperaturas más elevadas que las fibras de aluminosilicatos y las fibras de vidrio, y que aguanten sin deteriorarse las altas temperaturas empleadas en el procesamiento de los composites cerámicos y metálicos. Las fibras de alúmina o de alto contenido en alúmina reúnen gran parte de las propiedades para ser utilizadas en aislantes y como materiales composites.

Los materiales monofásicos tradicionales difícilmente soportan toda la gama de posibles condiciones ambientales, que en determinadas aplicaciones pueden llegar a ser extremas. A menudo un único material no es capaz de satisfacer todas las necesidades que puedan llegar a presentarse. Por ejemplo, los metales que en general tienen puntos de fusión altos tienen la característica de que su densidad es alta. Al contrario, los polímeros suelen ser menos densos que los metales y tienen puntos de fusión bastante más bajos. La solución en muchos casos parece estar en los materiales cerámicos, y ésta es la razón por la cual han cobrado tanta importancia en los últimos años.

Para hacer un estudio lo más exhaustivo posible, hemos utilizado el software "Scifinder Scholar", una inmensa base de datos que permite hacer búsquedas temáticas. Estudiando el abstract de cada uno de los miles de documentos encontrados, los clasificamos según el tipo de documento (patentes, o papers), según la organización que lo respalda (universidad, empresa), según el año de publicación, etc. Esto nos ha permitido hacer lo

que se denomina “Vigilancia Tecnológica” o lo que actualmente se denomina “Minería de Datos” y el resultado de este estudio aparece a continuación.

**1.4.1.- Importancia mundial de las fibras y whiskers de alúmina.-**

Aunque el potencial de las fibras monocristalinas fue reconocido hace 40 años, las investigaciones para la producción de las mismas se retrasaron hasta 1970. Hasta entonces el control sobre el crecimiento de las fibras era pobre y no se habían podido establecer áreas concretas de utilización. Paulatinamente, a lo largo de los años se han ido mejorando las propiedades de dichas fibras y son cada vez más los estudios dedicados a las mismas.

Después de analizar la ingente cantidad de documentos encontrados, resulta evidente que este tema tiene un alto interés tanto industrial como académico, como se deduce de la siguiente figura 1.3. En él se puede apreciar que más del 55% de todos los documentos son producidos por empresas, mientras que el 45% restante se debe a investigaciones académicas.

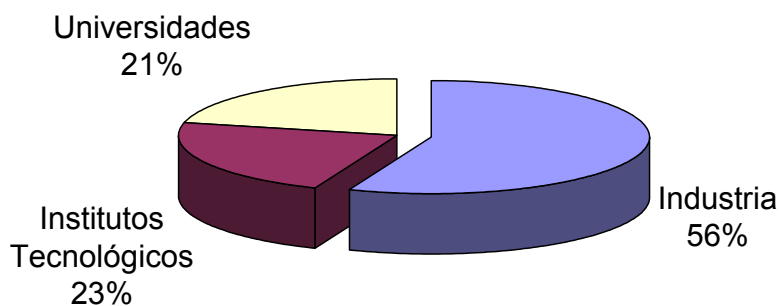


Figura 1.3: Interés de las fibras y whiskers de alúmina.

La utilización de las fibras como refuerzo en plásticos, cerámicas y en materiales metálicos es clave para la tecnología de la industria del automóvil y de aviación. En general, el desarrollo de las llamadas fibras sintéticas de alto rendimiento ha creado una nueva generación de materiales avanzados.

En las figuras 1.4 y 1.5 se puede ver reflejada la evolución anual en el estudio de las fibras y whiskers de alúmina, respectivamente.

En la figura 1.4 se puede apreciar el gran interés científico que despiertan las fibras de alúmina en la década de los 80 y 90, obteniendo su máximo apogeo en el año 1994. A partir de entonces el interés sobre las fibras de alúmina se mantiene constante, con más de 100 publicaciones al año en este tema.

En la figura 1.5 se observa un notable incremento en el estudio de whiskers de alúmina que se produce también hacia los años 90. A partir de esa fecha se detecta un cierto estancamiento, y la sensación es que la industria espera que se produzcan avances significativamente importantes.

La mayoría de las fibras policristalinas de alúmina contienen sílice y/o tienen fases no cristalinas. Las fases amorfas se vuelven viscosas a altas temperaturas y son perjudiciales por la aparición del creep. Como ya se ha comentado previamente las fibras cristalinas con altos contenidos en  $\alpha$ -alúmina que están libres de fases vítreas son muy estables química y térmicamente.

A partir del año 1974 aparecieron las denominadas fibras "Saffil". Son fibras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o de ZrO<sub>2</sub>, policristalinas, con un diámetro de 3 micras, y 2-5 cm de longitud con alta resistencia tensil. Son suaves, sedosas y se pueden fabricar conformadas en hilos, cuerdas, telas, mantas, papeles, y tableros. La superficie específica de la alúmina Saffil es de 100-150m<sup>2</sup>/gr, debido a la presencia de microporos, lo que la convierte en un material adecuado para su uso en aislantes de alta temperatura, filtros o soportes para catalizadores.

La primera fibra de alúmina continua surge en 1979 de la mano de Dupont. Dicha fibra, denominada FP, es de pequeño tamaño y está compuesta por  $\alpha$ -alúmina. Las fibras FP mantienen sus propiedades mecánicas hasta los 1000°C. A partir de esta temperatura aparecen fenómenos de creep y de crecimiento de grano produciendo un gran deterioro en las propiedades de la fibra. Otra fibra creada por Dupont para el refuerzo de aleaciones ligeras fue la PRD 166 que además de contener  $\alpha$ -alúmina contiene un 20% de circonita. Esta fibra tiene una tensión de rotura mayor que la FP y el creep aparece en cuanto la temperatura sube de 1100°C.

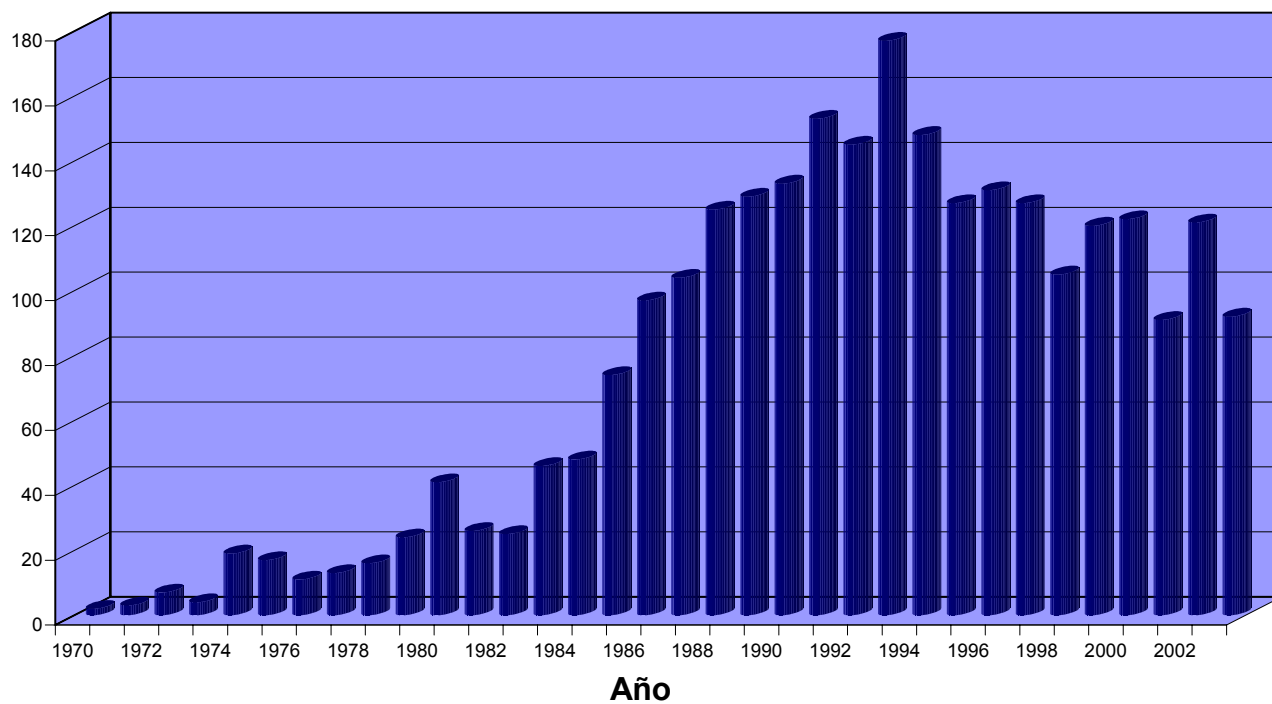


Figura 1.4: Publicaciones acerca de fibras de alúmina

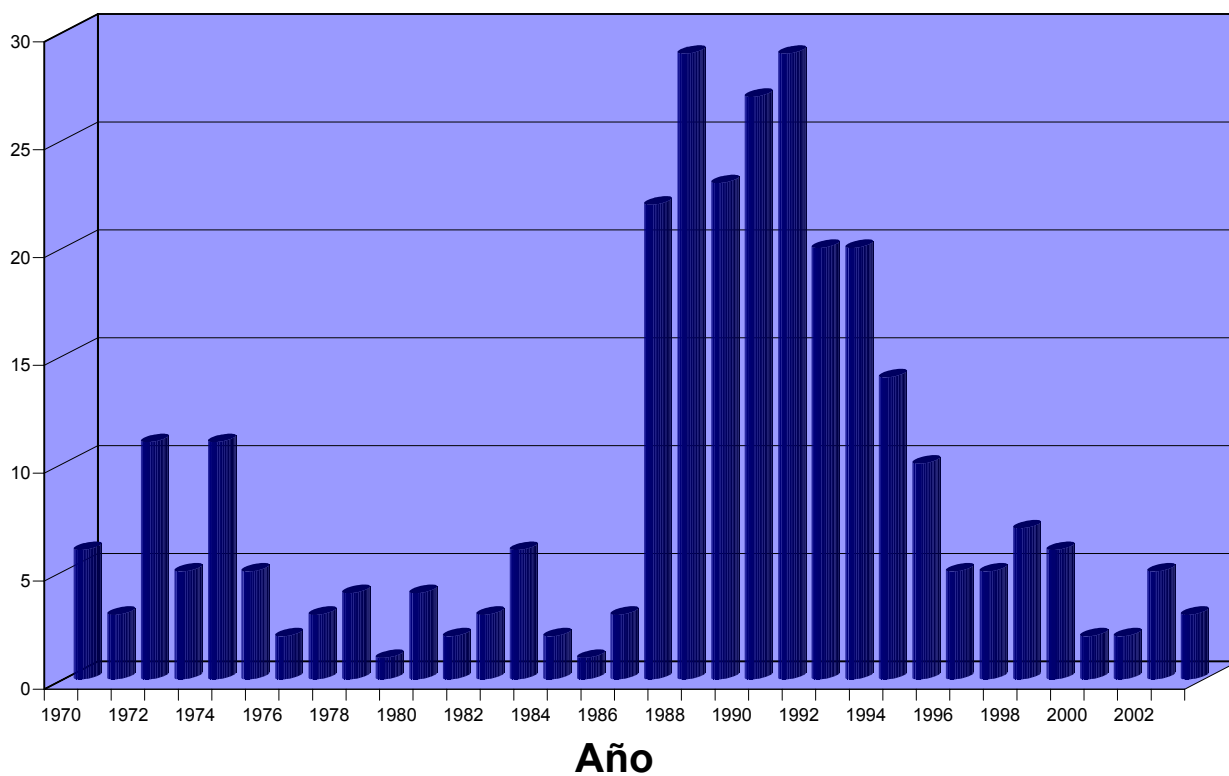


Figura 1.5: Publicaciones acerca de whiskers de alúmina

A mediados de los 90 surgen nuevas fibras con alta resistencia tensil y resistencia al creep, son fibras policristalinas denominadas Nextel 650 y Nextel 720. Estas fibras permiten el desarrollo de materiales composites con mejores propiedades a altas temperaturas debido a que son plenamente cristalinas. Las fibras cristalinas con altos contenidos en  $\alpha$ -alúmina son muy estables químicamente.

Las fibras monocristalinas de zafiro han sido muy estudiadas por diferentes autores: H.E.Labelle, MlavskyJr; Edwards, Levitt, M.Schreiner; y W. Wruss, entre otros. Son fibras cuyos diámetros pueden ser de varias  $\mu\text{m}$  y hasta 2 metros de longitud, con una resistencia de 2.8Gpa.

De todo el esfuerzo realizado para clasificar la documentación existente sobre fibras y whiskers de alúmina podemos concluir que existe aún un gran interés industrial por este tema y que las organizaciones más interesadas son las empresas de la automoción, aunque también hay interés en otros sectores. Por ejemplo, se pueden destacar:

Toyota Motor Co Ltd, Japan 18

Toyota Motor Corp, Japan 14

Sumitomo Chemical Co Ltd, Japan 27

Honda Motor Co Ltd, Japan 12

Matsushita Electric Industrial Co Ltd, Japan 9

Mitsubishi Electric Corp, Japan 8

Mitsubishi Heavy Industries Ltd, Japan 8

Al no existir whiskers de alúmina comercialmente disponibles, es muy difícil que existan documentos en los cuales se refleje su uso por las diferentes compañías. Básicamente lo que se ha encontrado son trabajos en los cuales se utilizan los monocristales que se generan en la superficie de los metales que contienen aluminio (bien en aleación, bien como recubrimiento) cuando se les somete a una atmósfera oxidante. Estos monocristales también nos han aparecido en ocasiones a nosotros sobre la superficie del aluminio, y conocemos bien su microestructura, totalmente diferente a la de nuestras fibras. En realidad, propiamente casi no deberían considerarse whiskers en algunos contextos, ya que estos monocristales tienen varias direcciones preferentes de cristalización (no en el eje c), por lo cual tienen un interés completamente distinto.

Nippon Yakin Kogyo Co Ltd, Japan 5

Osaka Gas Co Ltd 6

Kawasaki Steel Corp, Japan 3

Kawasaki Steel Corp 2  
General Motors Corp, USA 3  
Mitsubishi Materials Corp, Japan 1  
Mitsubishi Heavy Industries Ltd, Japan 2  
Mitsubishi Materials Corp, Japan 1  
Mitsubishi Heavy Industries Ltd, Japan 2

#### **1.4.2.- Procedimientos de obtención de fibras y whiskers de alúmina.-**

El potencial de las fibras monocristalinas fue reconocido hace varios años, cuando se determinó la resistencia y la perfección de la matriz cristalina de las fibras. Se ha dedicado un gran esfuerzo al desarrollo de fibras aluminosas y silico-aluminosas de alto contenido en  $Al_2O_3$ . Los resultados de este empeño han traído consigo la producción de fibras policristalinas y whiskers de  $Al_2O_3$ , a través de caros y complicados procedimientos. Existen muchos métodos para el crecimiento cristalino de materiales cerámicos pero hay muy pocos disponibles para obtener fibras monocristalinas o whiskers de alúmina.

De las técnicas que se emplean en el crecimiento cristalino podemos destacar:

- Crecimiento cristalino a partir de un fundido.
- Crecimiento cristalino en fase vapor.
- Crecimiento cristalino en fase sólida.
- Crecimiento cristalino en solución.

Aunque estos métodos no tienen que ver directamente con el mecanismo empleado en esta Tesis para el crecimiento de los cristales, creemos interesante explicar brevemente su fundamento. Esto permitirá al lector comprender más fácilmente las diferencias entre nuestras fibras y otras que están disponibles en el mercado actualmente.

En la industria, la técnica más usada para el crecimiento cristalino es a partir de un fundido. Esta técnica utiliza como parámetro principal el calor, siendo más fácil de controlar y de aplicar a grandes escalas. Es el mejor método para conseguir un alto rendimiento de monocristales en un tiempo definido. Dentro de esta técnica, podemos destacar el método de *Czochralski*, (Fig 1.6, dibujo de la izquierda) basado en el crecimiento de largos cristales y libres de defectos en un espacio relativamente corto de tiempo. Es una técnica de "pulling" en el cual se coloca una semilla cristalina dentro de un fundido de un material que va a crecer en forma de cristal. La semilla gira a la vez que se produce el control de la temperatura y la agitación del fundido. El principal requisito para el crecimiento de buenos

crisales es que el arrastre y la velocidad de rotación deben de estar nivelados y la temperatura del fundido debe de estar cuidadosamente controlada.

La principal ventaja de esta técnica es que se puede controlar el tamaño y el diámetro del cristal mientras está creciendo y así obtener largos cristales y libres de defectos.

Una técnica similar al método de Czochralski es la técnica de *Kyropoulos* (Fig 1.6, dibujo de la derecha) utilizada para crecer cristales de haluro, pero aquí los cristales crecen por el enfriamiento suave del fundido y la velocidad de crecimiento es razonable, pero significativamente inferior a los cristales obtenidos por el método Czochralski.

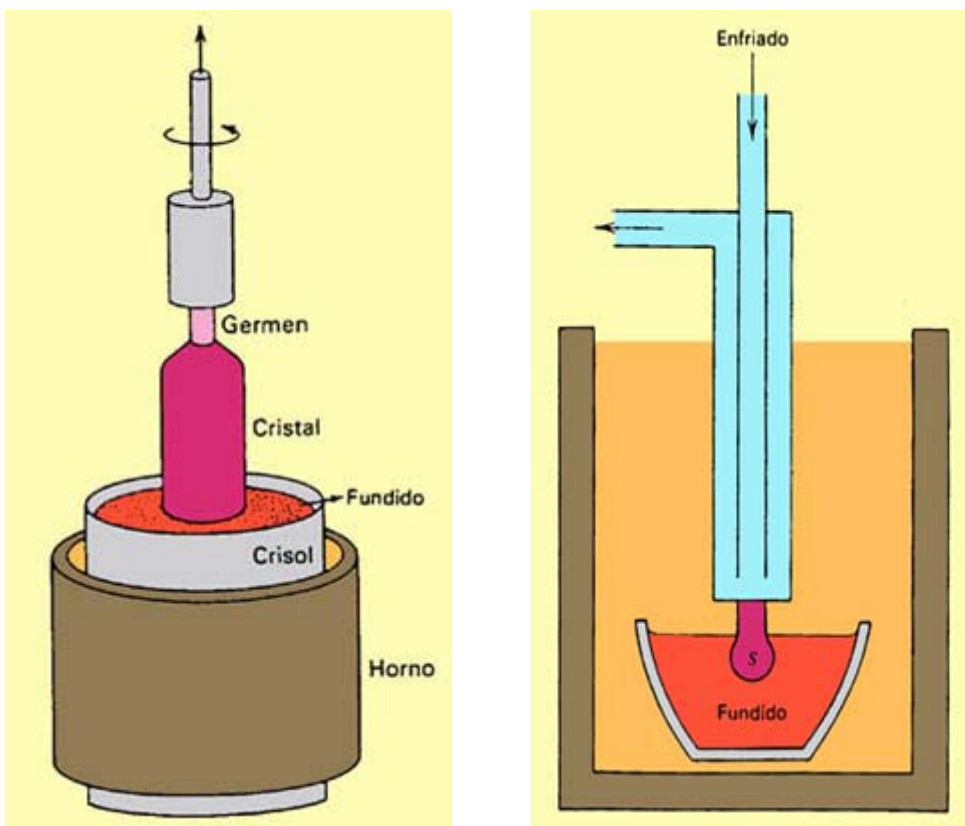


Figura 1.6. Esquemas de los métodos Czochralski y Kyropoulos

La técnica de *Bridgman* (Fig 1.7) es también una técnica de "pulling" en donde el crecimiento cristalino se produce por enfriamiento y solidificación de un fundido. Se utiliza un crisol de forma cilindro-cónica que contiene el material en polvo que se quiere fundir y se hace deslizar dentro de un horno donde hay un gradiente de temperatura. El cristal crece bien sea por variaciones en el gradiente o por movimientos del crisol, pero siempre

es una cristalización uni-direccional. Cuando el crecimiento es horizontal se utiliza para crecer monocristales de zafiro.

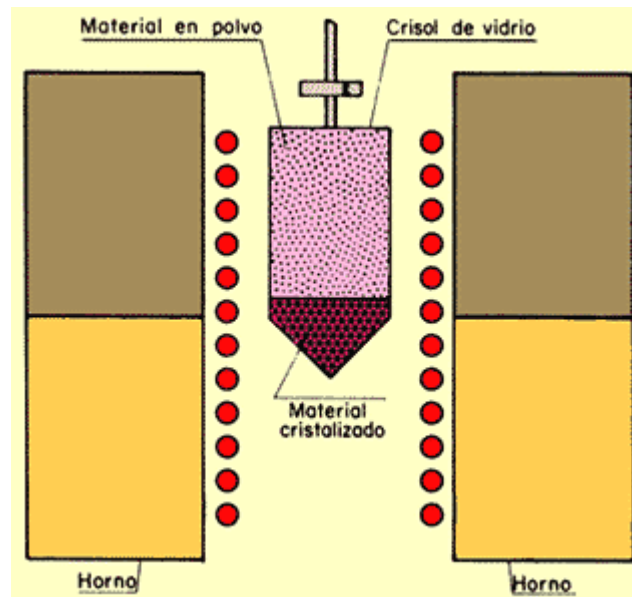


Figura 1.7: Método de Bridgman- Stockbarger

El proceso consiste en provocar la fusión del polvo del crisol, y posteriormente una cristalización muy lenta. Las impurezas pasan al fundido, consiguiéndose cristales grandes y muy puros.

La técnica de *crecimiento hidrotermal* es muy importante por su eficiencia tecnológica en el desarrollo de monocristales grandes, más puros, y libres de dislocaciones. Se usa en materiales con baja solubilidad incrementándola a altas temperaturas y altas presiones. Existen dos zonas: una llamada nutriente, en la cual la disolución se lleva a la parte de abajo más caliente; y la zona de crecimiento, que es la zona más fría, donde se produce la cristalización. Las corrientes de convección creadas mediante el gradiente de temperaturas trasladan al material de la zona nutriente a la zona donde va a crecer el cristal. Este procedimiento requiere el uso de autoclaves, controladores de temperaturas, termopares y hornos. El material nutriente es disuelto en una parte de un autoclave vertical y transportado por convección a otra parte donde la disolución está sobresaturada y se deposita en una semilla. El transporte continuo del material mediante convección permite el crecimiento de grandes cristales.

Uno de los métodos más populares que se usan para el crecimiento de monocristales a partir de un fundido es la técnica *Edge-Defined, Film- Fed Growth (EFG)* (Fig 1.8). Se

utiliza para el crecimiento continuo y controlado de fibras monocristalinas de zafiro. Es un crecimiento simultáneo de fibras, a diferencia de otros procedimientos, lo que hace un poco más viable económicamente la producción de fibras de zafiro. Este método se basa en el crecimiento de monocristales por autollenado de tubos capilares. Es un método patentado por Saphikon y se basa en un fundido que está contenido en un crisol, y un recipiente que, aparte de determinar la forma del cristal, suministra fundido en la interfase de crecimiento. El fundido asciende a través de una ranura y mediante efecto capilar. En el extremo de arriba el fundido cristaliza y da lugar al cristal con la misma forma que el recipiente. Este método de crecimiento de fibras de zafiro se desarrolló por la demanda producida de composites con matriz metálica para reforzamientos estructurales, pero se observó que a altas temperaturas disminuían sus propiedades mecánicas. Puede ser usado para hacer monocristales de zafiro, pero sobre todo es empleado a gran escala para hacer cintas de silicio para células solares.

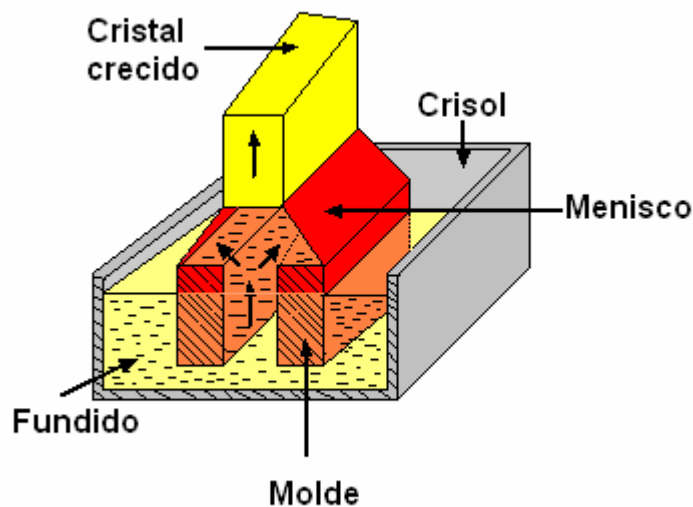


Figura 1.8: Crecimiento de un monocristal mediante la técnica EFG

El método *Stepanov* es muy parecido al método EFG, pero los cristales son más perfectos y tienden a tener grandes densidades de dislocaciones debido a los grandes gradientes de temperatura cerca de la interfase del crecimiento.

Otra técnica muy popular por su crecimiento monocristalino es el método de *zona flotante*, mediante la técnica "*Laser Heated Pedestal Growth*" (*LHPG*). Este método es aplicado a varios tipos de materiales. Los materiales normalmente se colocan en una atmósfera

completamente estanca, y para conseguir la zona flotante se necesita una corriente de alta frecuencia, un haz de electrones y una luz infrarroja. Esta zona recibe este nombre porque está situada entre dos fases sólidas, y se forma una fase sólida-líquida-sólida en la dirección vertical al flotar la fase líquida en la fase sólida. La fibra crece a partir del extremo fundido de un cristal semilla cuando la varilla de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizada de fuente es licuada por un láser. Introduciendo el cristal semilla dentro del lecho licuado se crea una zona fundida desde la varilla hasta el cristal semilla. La forma de la zona fundida viene determinada por la tensión superficial. La fibra crece controlando la velocidad a la cual se mueve la varilla dentro de la zona fundida.

Este procedimiento no se llegó a comercializar debido a consideraciones de coste y porque no permite el crecimiento de fibras simultáneas, aunque cabe destacar que son de muy buena calidad óptica.

#### DEPOSICIONES VAPOR-SÓLIDO (VS) Y VAPOR-LÍQUIDO-SÓLIDO (VLS).-

A veces se logra el crecimiento de whiskers por *evaporación* y posterior *condensación* del material. La condensación se produce en zonas donde tenga lugar una ligera sobresaturación de la especie en cuestión. Otras veces la composición del whisker tiene una energía libre menor que la de las especies gaseosas presentes en la atmósfera; éstas reaccionarán para dar lugar a moléculas del cristal que irá creciendo lentamente. Es decir, en este caso tenemos una reacción química en la fase gaseosa. Si el cristal posee anisotropía, entonces obtendremos un whisker, un monocristal alargado en la dirección de crecimiento privilegiada. Este mecanismo es conocido como deposición *Vapor-Sólido (VS)* y básicamente precisa dos condiciones para producirse:

1. Un gas, un origen donde se inicie la nucleación.
2. Una tasa de crecimiento del cristal adecuada, regulada bien por las características de la interfase, bien por el transporte de las especies en estado gaseoso.

Así, por ejemplo, se han obtenido whiskers de alúmina por reacción de aluminio gaseoso, vapor de agua e hidrógeno a altas temperaturas.

A veces el crecimiento de monocristales precisa la existencia de un líquido; en este caso estamos ante un método ligeramente distinto, denominado Vapor-Líquido-Sólido (VLS)(Fig 1.9). Unas gotas se depositan sobre un sustrato adecuado. Cuando la presión de vapor de las especies es menor que el valor requerido para la deposición directa sobre el sustrato (deposición VS), entonces los gases se depositan preferentemente sobre las gotas. Poco a poco el líquido se sobresatura, y empiezan a depositarse cristales en la base de la gota,

justo sobre el sustrato. A medida que el cristal crece, la gota pierde contacto con este sustrato inicial, pero el whisker que se va formando sigue ejerciendo esta función: por un lado sobresaturar la gota en la interfase líquido-sólido, y por otro servir de base para la deposición de más cristales. Mientras la gota se mantenga, el crecimiento puede prolongarse indefinidamente. El líquido que forma la gota no debe reaccionar con las especies gaseosas que se disuelven en él. Además la gota debe ser lo suficientemente pequeña como para que no se produzcan más núcleos de cristalización, que podrían dar lugar al crecimiento no monocristalino de la fibra. Un ejemplo de este tipo de crecimiento lo tenemos en el método de obtención de fibras de corindón, desarrollado en el Lawrence Berkeley Laboratory en el año 1997. Este proceso está basado en la volatilización de alúmina a altísimas temperaturas. Sobre un sustrato monocristalino de zafiro se depositan gotas de platino. La alúmina se evapora y se va disolviendo sobre el platino produciendo el crecimiento de whiskers de corindón perpendiculares al sustrato. Pero el proceso es muy costoso tanto por los materiales, tecnología y temperaturas requeridas, como por el rendimiento obtenido de fibras.

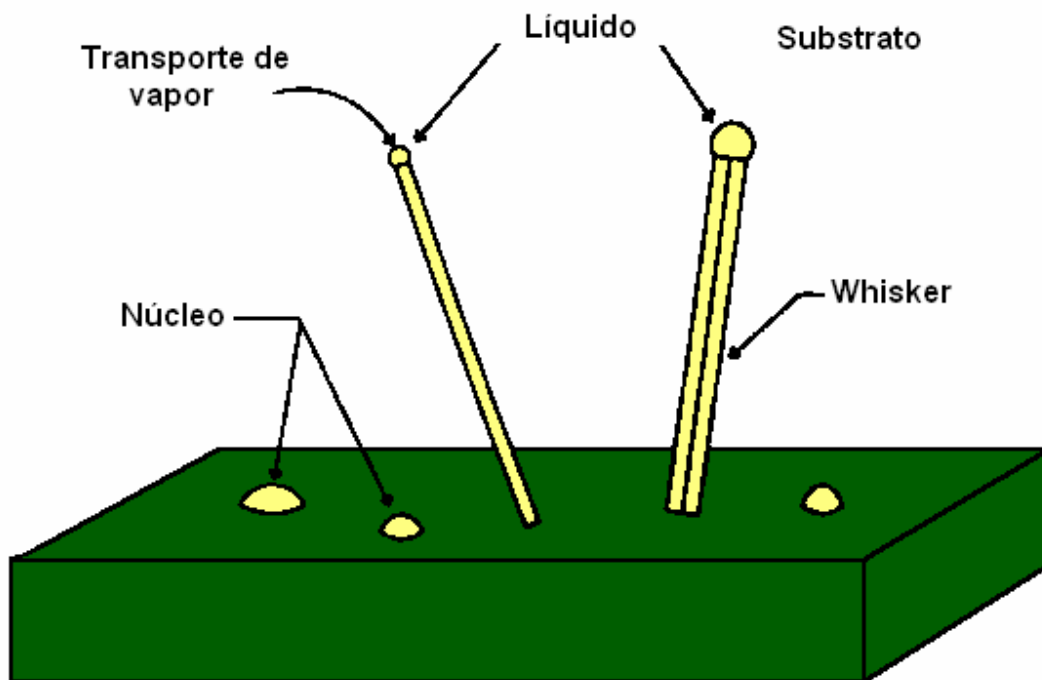


Figura 1.9: Monocristales crecidos sobre un sustrato de zafiro mediante el mecanismo VLS

### **1.5.- PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE FIBRAS MONOCRISTALINAS DE ALÚMINA POR VLS MEDIANTE REACCIÓN DE $\text{SiO}_2$ Y Al METÁLICO EN ATMÓSFERAS INERTES: MÉTODO ICG.**

Como ya se explicó en la introducción de esta tesis, en el año 1997 el Instituto de Cerámica de Galicia (ICG) desarrolló un procedimiento basado en el mecanismo VLS para la obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina, mediante la reacción de  $\text{SiO}_2$  y Al metálico en atmósferas inertes.

El estudio de este procedimiento dio lugar a una Tesis Doctoral titulada "*Obtención de Fibras de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  por VLS para su utilización en Composites*" y varias publicaciones, en las que se sentaban las bases de los mecanismos físico-químicos involucrados. Como ya se ha mencionado, este trabajo dejaba abierto un gran campo de investigación que es el origen de la presente Tesis Doctoral. Por tanto, para comprender todos los avances que se han producido durante el desarrollo de esta Tesis, es necesario entender las bases sobre las que se asienta el procedimiento de obtención de fibras por VLS en atmósferas inertes, a partir de Al y  $\text{SiO}_2$ . A continuación se describen las bases de dicho procedimiento.

El procedimiento mencionado tiene lugar en una sola etapa y consiste en colocar una cama de arena de sílice de aproximadamente 1 cm. de profundidad sobre un crisol de alúmina. En contacto directo con el lecho de sílice, se sitúa una pieza de aluminio de forma aproximadamente esférica y de 8-10 mm de diámetro, de manera que más o menos la mitad del aluminio esté enterrada. Tanto la sílice como el aluminio utilizados son de pureza comercial (~99%).

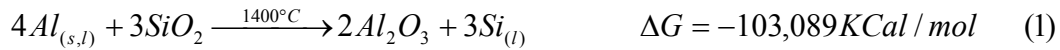
El horno utilizado tiene un tubo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 45mm de diámetro interno y 1200 mm de largo, con uno de sus extremos conectado a la fuente del gas y en el otro extremo un borboteador que evita la entrada de gases indeseados manteniendo una ligera sobrepresión interna. El gas utilizado es Ar, del tipo N-50 ( $\text{H}_2\text{O}$ : 3 ppm,  $\text{O}_2$ : 2 ppm,  $\text{N}_2$ : 5 ppm,  $\text{CH}_4$ : 0,5 ppm).(Fig 1.10).

Los ciclos de temperatura constan de una rampa de subida de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , temperatura de meseta comprendida entre  $1300^\circ\text{C}$  y  $1500^\circ\text{C}$ , un tiempo de permanencia a esa temperatura de dos horas o mayor, y una rampa de bajada también de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

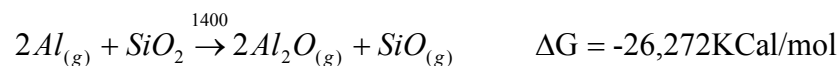
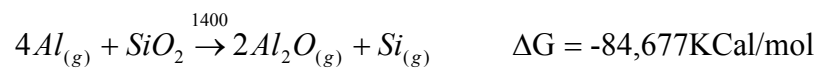
Durante las rampas de subida y bajada se mantiene un flujo de Argón de unos 0,2 l/min, y a la temperatura máxima se cierra el flujo de gas, manteniendo la estanqueidad del tubo y la atmósfera inerte de Argón durante todo el ensayo.

Básicamente, este mecanismo de crecimiento consiste en:

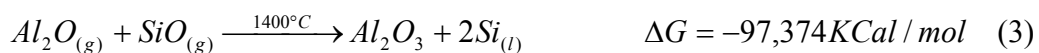
- **Formación de una fase líquida:** El Silicio procedente de la reacción (1) condensa en forma de diminutas gotas. Estas gotas pueden colocarse sobre un monocristal de corindón, en este caso cintas de alúmina, (explicadas en detallamos adelante) o sobre cualquier otra superficie que sirva como sustrato para el crecimiento posterior de las fibras.



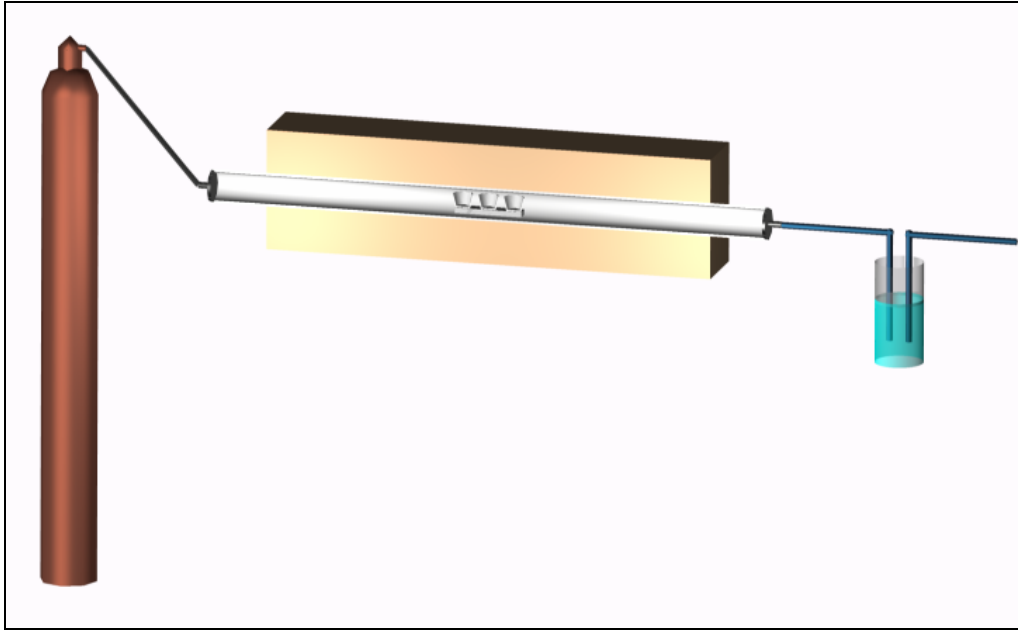
- **Generación de especies gaseosas:** Lo más sencillo parecería generar directamente (por evaporación) un gas de la sustancia que estamos intentando crecer en forma de fibra. Sin embargo, para la producción de fibras de alúmina es posible producir especies intermedias (en nuestro caso  $Al_2O$  y  $SiO$ ) que por reacción darán lugar a la sustancia de interés.



- **Disolución y Reacción de las especies gaseosas dentro de las gotas:** Las especies intermedias reaccionan y dan lugar a las moléculas de alúmina. Por ejemplo:



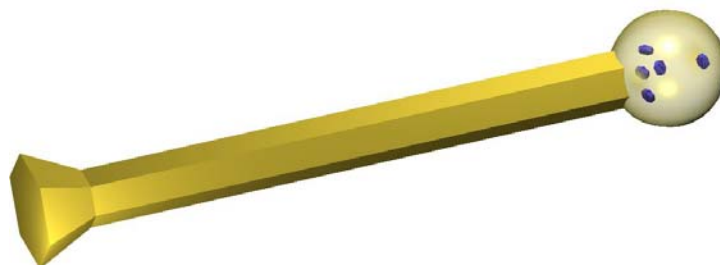
- **Saturación de las gotas:** A medida que las gotas se saturan de la especie en cuestión, ésta precipita en la base del líquido, produciéndose así el crecimiento epitaxial.



**Figura 1.10: Horno de tubo de alúmina empleado para la realización de algunos ensayos.**

Este estudio demostró que el algodón se componía básicamente de monocristales de corindón ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Se definieron en la Tesis mencionada dos tipos básicos de monocristales: fibras y cintas. Las características de cada una de ellas se describen a continuación:

Fibras:



**Figura 1.11: Fibra monocristalina de alúmina**

- Sección hexagonal
- Presentan una gota en su extremo
- En la base de estas fibras aparece una pequeña pirámide también de sección hexagonal.

La mayoría de las fibras observadas poseen una sección uniforme a lo largo de toda su longitud. Esta longitud puede ser estimada en varios milímetros y el diámetro de la sección va desde las décimas de micra a las micras.

Cintas:

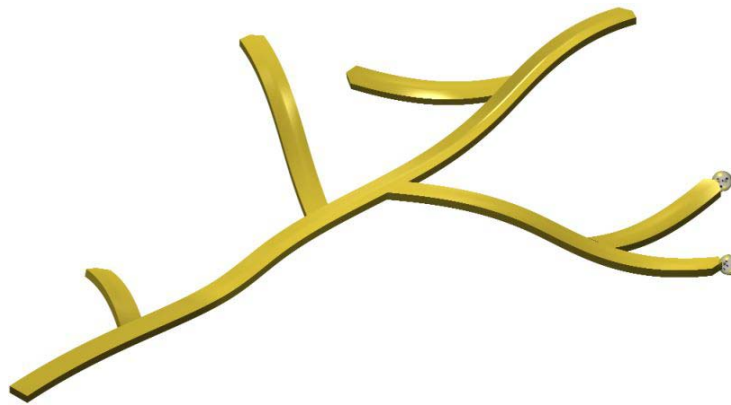


Figura 1.12: Cinta monocristalina de alúmina

- Son planas,
- Tienen ramificaciones en ángulos de  $60^\circ$ .
- Presentan terminaciones triangulares
- A veces presentan gotas en el extremo, aunque no se repite sistemáticamente.

La longitud de las cintas, considerando sólo la rama central, es similar a la de las fibras. La anchura de las superficies planas va desde  $1\mu\text{m}$  a  $20\mu\text{m}$  y su espesor se estima en  $0.05\mu\text{m}$ .

Las cintas sirven de base de cristalización para las fibras. Esto es indicativo de la especial disposición de los cristales en su interior. A través de T.E.M se ha demostrado que las cintas se componen de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , cuyo sistema de cristalización es hexagonal. Son por tanto cristales crecidos en el mismo sistema que las fibras; sólo el hábito es diferente. De hecho la disposición de los cristales hexagonales en las cintas debe situarse en planos

perpendiculares al eje de crecimiento de las fibras. Las moléculas de alúmina se agrupan colateralmente, en vez de apilarse, como se puede observar en la siguiente figura 1.13. De esta manera se justifican los ángulos de las bifurcaciones, las puntas triangulares y el que sean una buena base para la cristalización de las fibras. El diferente mecanismo que origina a unas y otras hace que cintas y fibras crezcan en direcciones distintas.

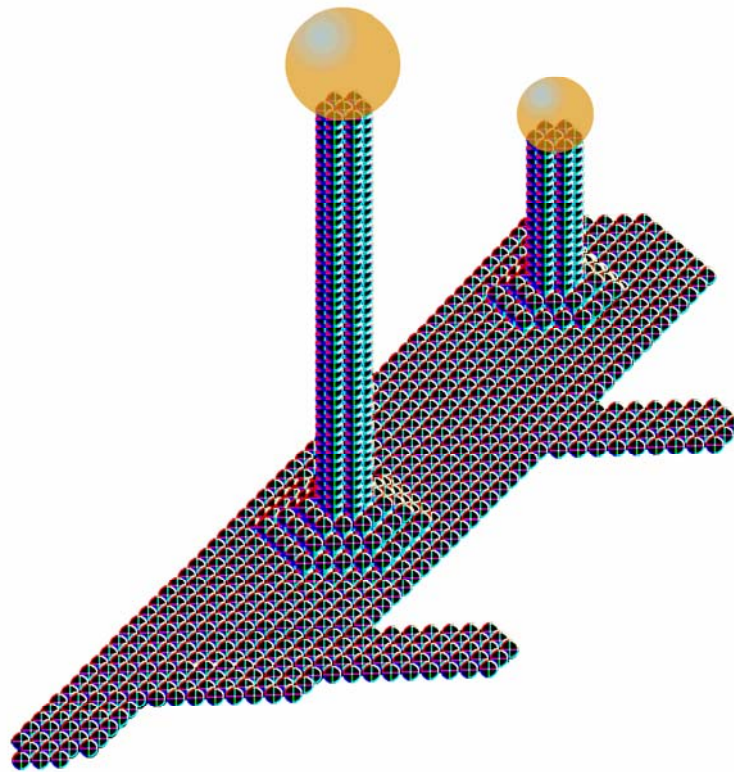


Figura 1.13: Disposición de los cristales hexagonales de fibras y cintas

## 1.6.- COMPOSITES. MECANISMOS DE REFUERZO DE FIBRAS.

La mayoría de las tecnologías modernas requieren materiales con una combinación de propiedades imposible de conseguir con los materiales monofásicos convencionales. Esta

necesidad es muy evidente en aplicaciones espaciales, aeronáutica y en transporte. Con el tiempo se solicitan cada vez más materiales que tengan baja densidad, con elevada rigidez, alta resistencia y que también sean resistentes a la abrasión, al impacto y a la corrosión. Las combinaciones de propiedades de los materiales y sus valores se van ampliando cada vez más mediante el desarrollo de materiales compuestos.

Los *composites* son materiales multifásicos que muestran en sus propiedades una combinación significativa de las propiedades de sus fases constituyentes. Generalmente el composite tiene características mejores o diferentes que cada componente por separado.

Un ejemplo claro de un material composite es la madera: es un composite natural que está formado por fibras de celulosa ligada en una matriz plástica natural llamada lignina. Otros ejemplos son: plásticos reforzados con partículas o fibras de vidrio, neumáticos de vehículos (goma reforzada con fibras metálicas) y materiales formados por partículas cerámicas en matrices de metal usados para herramientas de corte.

Los materiales compuestos que proporcionan un servicio en aplicaciones como en el caso de la industria aeroespacial, se denominan "*composites avanzados*". Debido a su baja densidad y alta resistencia y módulo elástico, se han convertido en componentes críticos para aviones y vehículos aeroespaciales, y han contribuido a mejorar componentes para automóvil y productos de recreación y electrónicos. Los composites pueden ser metal-metal, metal-cerámica, metal-polímero, cerámica-polímero, cerámica-cerámica o polímero-polímero. Gran parte de los composites en la actualidad se componen de una fase continua denominada *matriz*, que rodea a la otra fase llamada *dispersa* o de *reforzamiento*, esta última puede estar constituida por partículas, whiskers o fibras cortas y fibras continuas.

También existen los denominados composites laminares. Tomemos una lámina de un material que posea una dirección determinada en la que sea más resistente que en las otras. Si se alternan varias láminas de forma que en capas sucesivas la dirección de mayor resistencia vaya colocándose perpendicularmente a las capas inmediatamente anterior y posterior, se habrá conseguido un material resistente. Estas capas se unen entre sí a través de un cemento o pegamento adecuado. De esta forma se consiguen composites laminares de algodón, papel o fibras de vidrio embebidas en una matriz plástica. Ejemplos de este tipo de composites son algunos chalecos antibala.

Las propiedades del material están determinadas por las propiedades de las fases constituyentes, de sus proporciones relativas y por la geometría de las fases dispersas (tamaño, forma, distribución y orientación de las partículas). Por ejemplo, si el composite está reforzado por partículas uniformemente distribuidas, los composites tienen

propiedades isotrópicas (propiedades independientes de la dirección), cuando están reforzados con fibras pueden ser tanto anisotrópicas como isotrópicas. Obviamente, si los composites son laminares siempre tienen comportamiento anisotrópico.

En los materiales compuestos reforzados con fibras, generalmente es operativo más de un mecanismo de reforzamiento, de forma que la contribución de cada mecanismo depende de la microestructura, de las constantes elásticas de la fibra y matriz, y de las propiedades de su interfase. Por ejemplo, si las fibras son cortas y están distribuidas aleatoriamente, el nivel de refuerzo depende de la relación de aspecto de los whiskers, ya que cuando disminuye excesivamente no se consigue todo el potencial incremento de tenacidad.

El efecto neto de las fibras es aumentar la fiabilidad de un material, incrementando el grado de deformación que es capaz de soportar sin que el fallo de la pieza sea catastrófico.

El efecto reforzador de las fibras se debe a que son capaces de liberar energía, de modo que ésta deja de estar disponible para propagar una grieta. Esta energía liberada puede serlo en forma de nuevas superficies generadas, energía de rozamiento y dispersada en forma de calor u ondas acústicas.

En general en la interfase fibra-matriz pueden intervenir cinco mecanismos básicos:

- *Adsorción y mojado*: Cuando dos superficies eléctricamente neutras se unen, existe una atracción física débil parecida al modo en que un líquido "moja" a una superficie sólida. Esto es importante sobre todo durante el conformado del composite.
- *Interdifusión*: Este proceso depende de la movilidad de las moléculas, aunque puede ser favorecido a través de agentes plastificantes y disolventes.
- *Atracción electrostática*: La fuerza de la unión en este caso depende de la densidad de carga en las caras en contacto.
- *Enlace químico*: Es de particular interés para compuestos reforzados con fibras. El enlace se forma entre un grupo químico libre de la superficie de las fibras y un grupo químico adecuado de la superficie de la matriz. A menudo, tanto la rotura de estos enlaces como la formación de otros nuevos es un proceso en equilibrio dinámico activado térmicamente.
- *Adhesión mecánica*: A veces la unión puede deberse únicamente a la interpenetración de dos superficies irregulares, impidiendo su separación.

A veces, las fibras precisan de un recubrimiento superficial cuando carecen de una adecuada resistencia a la oxidación y no tienen buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas. Estas limitaciones provocan la degradación de la resistencia de los composites, siendo importante establecer un buen recubrimiento de la fibra, el cual afecta a la interfase fibra-matriz.

Cuando la unión entre la matriz y las fibras es fuerte, la rotura de la matriz lleva implícita la rotura de las fibras en la zona de propagación de la grieta. Sin embargo, cuando esta unión es débil, las fibras no necesariamente se quiebran, sino que la interfase matriz-fibra es móvil. En este caso, las fibras no se alteran durante la rotura de la pieza, y se produce una zona conocida como "bridging zone" o "zona de puenteo".

Si una fibra aparece en el camino de propagación de una grieta, hay siete modos normalmente aceptados en los que pueden liberar energía, alterando el comportamiento elástico del composite y permitiendo de esta forma que la grieta se propague con mayor dificultad.

- 1: "*Pullout*": "arrancamiento" de las fibras. Aquí la energía es liberada por rozamiento.
- 2: "*Debonding*": El frente de grieta debe "rodear" a la fibra, rompiendo la unión en la interfaz.
- 3: "*Debonding*" + "*Pullout*": Consiste en la acción combinada de los dos mecanismos citados anteriormente.
- 4: "*Crack Bridging*" (o "*Wake toughening*"): Las caras de la grieta tienden a separarse al progresar la rotura. Pero al estar unidas a la fibra, ésta debe deformarse elásticamente, absorbiendo energía.

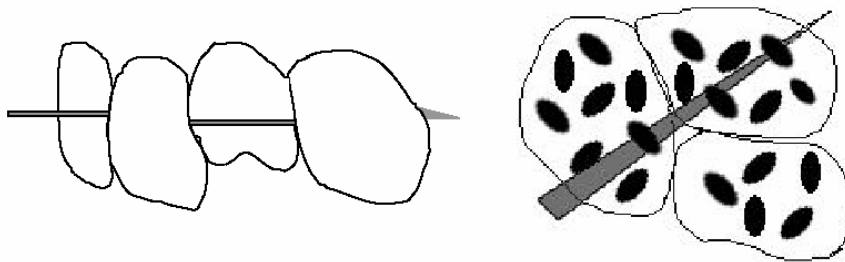


Figura 1.14: Existen dos tipos de formación de puentes entre las caras de las fisuras: a) por puentes de grano. b) por partículas o fibras.

- 5: "*Microcraks*": La aparición de microgrietas hace que la energía disponible se reparta y, de este modo, cada una de ellas soporta menos tensión.

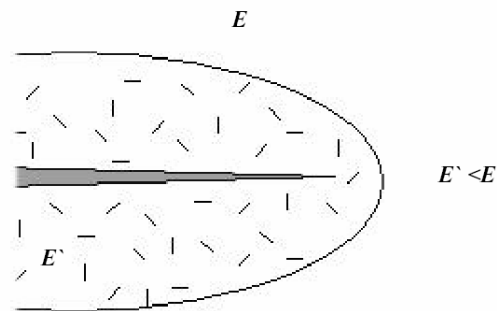


Figura 1.15: Formación de zona de microfisuración alrededor de la fisura.

- 6: "Crack deflection": El sentido de propagación de una grieta es perpendicular al esfuerzo necesario para que se propague. Cuando la grieta se desvía y la tensión que la originó se mantiene, el efecto neto es que el componente de la fuerza en la dirección perpendicular a la grieta se reduce.

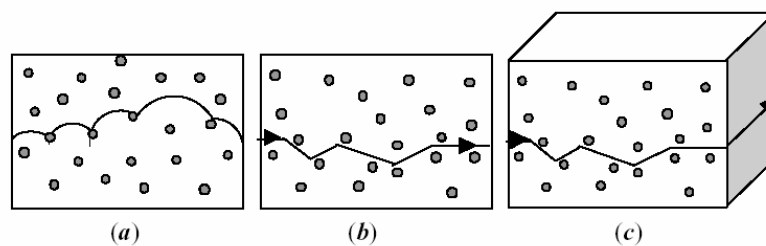


Figura 1.16: Cambios en el camino de la propagación de una fisura debido a la interacción de la fisura con la partícula. a) la fisura se mantiene en el mismo plano. b) La fisura rodea al objeto por inflexión. c) La fisura evita al objeto con un giro en el frente de propagación.

- 7: "Crack bowing": La resistencia de la fase reforzadora a romperse evita que la grieta progrese, y la hace curvarse en un frente de grieta no lineal. Este arqueado disminuye la tensión en la matriz, mientras que ésta aumenta en las fibras, hasta que rompen, y la grieta progresa.

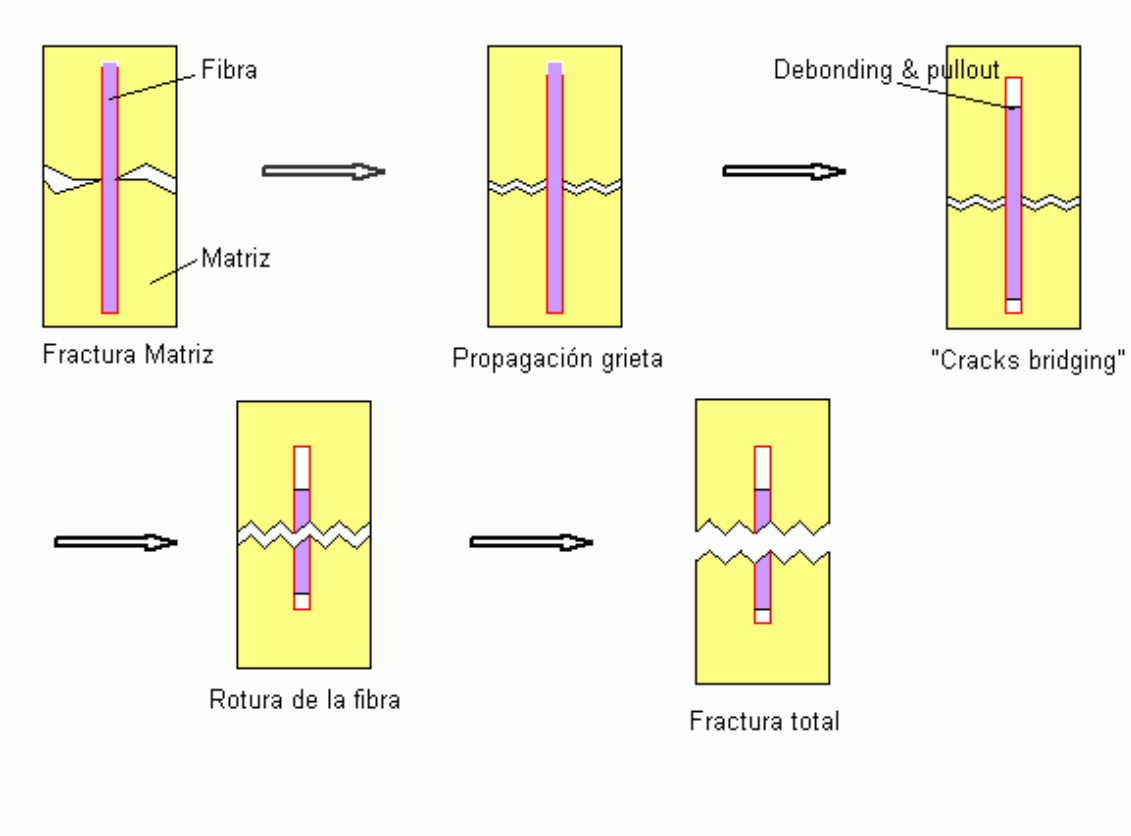


Figura 1.17: Mecanismo de refuerzo por fibras de un composite.

En la figura 1.17 se representa, como ejemplo, un mecanismo de refuerzo por fibras de un composite cerámico.

La figura 1.18 muestra el comportamiento de un composite de matriz cerámica con fibras también cerámicas, mediante la representación de curvas tensión–deformación. En ella se pueden observar tres regiones bien diferenciadas:

- Una región cuyo comportamiento es lineal antes de producirse la grieta de la matriz.
- Una región no lineal donde se producen múltiples grietas de la matriz sin llegar a romper la fibra.
- Finalmente, una región de disminución de la tensión, donde se produce la rotura de la fibra y el mecanismo "pullout".

La resistencia de la matriz a la propagación de la grieta se puede ver aumentada por la fracción volumétrica de fibras en el composite y por el tipo de fibras seleccionadas, bien sea por su pequeño diámetro, altos módulos o mayor resistencia al creep a las temperaturas de trabajo.

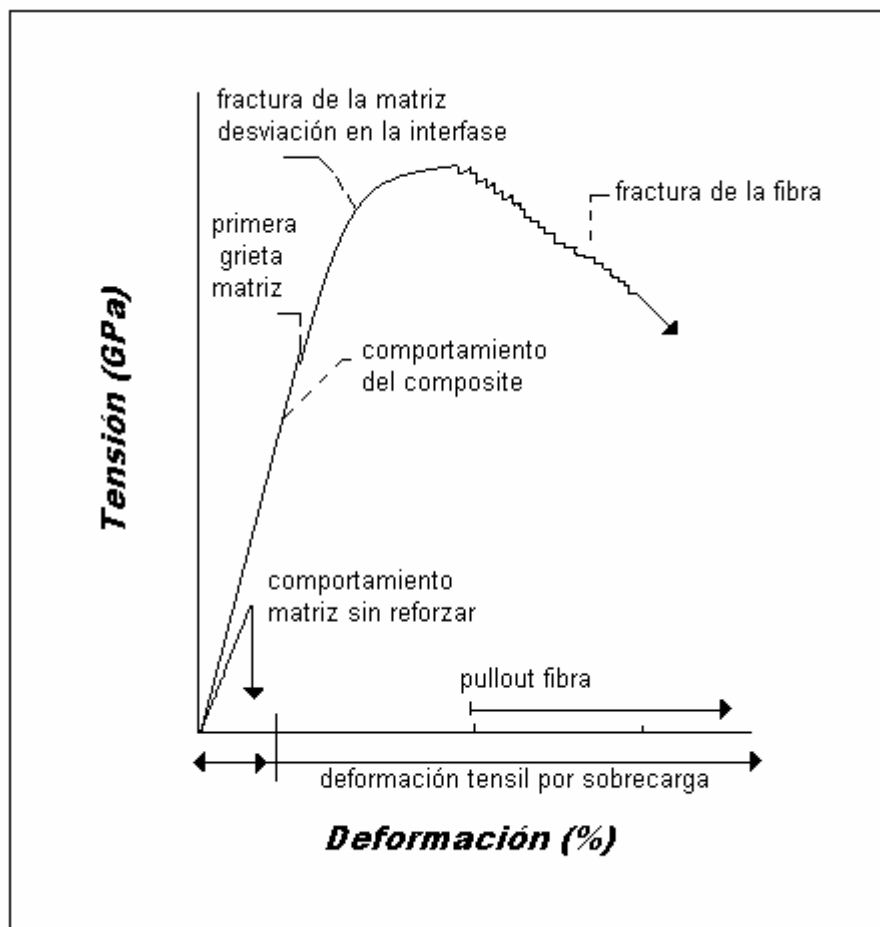


Figura 1.18: Curvas tensión-deformación para un CFCC

### 1.6.1.- Nivel de Reforzamiento.

Tecnológicamente, los composites más importantes son aquéllos en los cuales la fase dispersa está en forma de fibra. La principal función de las fibras en un composite es soportar la mayoría de la carga aplicada al composite y proporcionarle rigidez. Por esta razón los materiales fibrosos deben poseer alta resistencia tensil y alto módulo.

Las fibras se caracterizan a menudo por su *relación de aspecto*. En general las propiedades del composite mejoran cuando la relación de aspecto es grande, ya que la fragilidad de las fibras normalmente se debe a las imperfecciones de la superficie. Si el diámetro es pequeño las fibras tienen menos superficie específica y consecuentemente menos defectos que puedan iniciar una fractura. Por otro lado, si tienen poca longitud soportan con más dificultad la carga porque los extremos de la fibra tienen menor resistencia que la zona central.

Bajo un esfuerzo de tracción la unión fibra-matriz desaparece en los extremos de la fibra y en la matriz se genera una deformación de manera que no existe transmisión de carga desde la matriz a la fibra.

Existe una *longitud crítica* de la fibra por encima de la cual el material compuesto aumenta su resistencia y rigidez. Esta longitud  $l_c$  depende del diámetro de la fibra  $d$ , de su resistencia a la tracción  $\sigma_f$  y de la fuerza de enlace entre la matriz-fibra según la siguiente ecuación:

$$L_c = \frac{\sigma_f d}{\tau_c} \quad (\text{ec 1.1})$$

Siendo  $\sigma_f$  la resistencia máxima,  $d$  el diámetro y  $\tau_c$  la fuerza de enlace matriz-fibra.

Cuando se aplica un esfuerzo  $\sigma_f$  a una fibra de longitud igual a la crítica, la máxima carga aplicada se consigue sólo en el centro axial de la fibra. Si la longitud  $l$  de la fibra se incrementa, el reforzamiento de la fibra se hace más efectivo. Las fibras con  $l \gg l_c$  se denominan continuas, y las fibras de menor longitud discontinuas o fibras cortas. En las fibras discontinuas de longitud significativamente menor que  $l_c$ , la matriz se deforma alrededor de la fibra de modo que apenas existe transferencia del esfuerzo y el efecto del reforzamiento de la fibra es insignificante.

La *orientación*, la *concentración* y la *distribución* de las fibras son otros de los factores que influyen en la resistencia y demás propiedades de los composites reforzados con fibras.

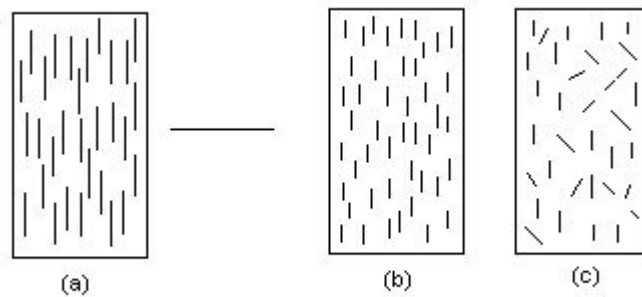
Las fibras se pueden *orientar* de dos formas distintas:

- Alineación paralela de los ejes longitudinales de las fibras.
- Alineación al azar.

Las fibras continuas normalmente se alinean, mientras que las discontinuas pueden emplearse alineadas u orientadas al azar. (Figura 1.19).

Los composites que tienen sus fibras totalmente alineadas tienen propiedades altamente anisotrópicas; es decir, dependen de la dirección en la cual sean medidas. Se puede considerar la deformación de este tipo de compuestos originada por un esfuerzo en la dirección longitudinal, y suponer que la unión fibra-matriz es muy fuerte, de modo que la deformación de la matriz y de la fibra es la misma. En estas condiciones, la carga total soportada por el compuesto  $F_c$  es igual a las cargas soportadas por la fase matriz  $F_m$  y por la fase fibra  $F_f$  (ec 1.2).

$$F_c = F_m + F_f \quad (\text{ec 1.2})$$



**Figura 1.19: Materiales compuestos reforzados con fibras (a) continuas y alineadas, (b) discontinuas y alineadas y (c) discontinuas y orientadas al azar.**

Un material compuesto con fibras continuas y orientadas se puede cargar en la dirección transversal, la carga se aplica perpendicularmente a la dirección de la fibra alineada, de tal modo que el compuesto y ambas fases están expuestos al mismo esfuerzo  $\sigma$ . (ec 1.3).

$$\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f = \sigma \quad (\text{ec 1.3})$$

Para el caso de un composite con *fibras continuas alineadas*, soportando una carga *longitudinal* en la dirección de alineación de las fibras, el módulo elástico resulta ser:

$$E_c = E_m(1 - V_f) + E_f V_f \quad (\text{ec 1.4})$$

Donde los subíndices c, m y f denotan las constantes correspondientes al composite, la matriz y las fibras respectivamente. Por definición  $V_m = 1 - V_f$ , y suponiendo comportamientos elásticos tanto para la matriz como para las fibras, se puede demostrar también que, para la misma carga longitudinal, el cociente entre la fuerza soportada por las fibras y la soportada por la matriz es:

$$\frac{F_f}{F_m} = \frac{E_f V_f}{E_m V_m} \quad (\text{ec 1.5})$$

Para una carga transversal, se cumple que:

$$E_c = \frac{E_m E_f}{V_m E_f + V_f E_m} = \frac{E_m E_f}{(1 - V_f) E_f + V_f E_m} \quad (\text{ec 1.6})$$

Aunque la eficacia del reforzamiento con fibras discontinuas es inferior a la originada por fibras continuas, los compuestos con fibras cortas tienen una importancia cada vez mayor y alcanzan módulos de elasticidad y resistencia a la tracción cada vez mejores.

La máxima resistencia en los compuestos con fibras alineadas se consigue a lo largo de la dirección de alineación. En la dirección transversal, el reforzamiento mediante fibras prácticamente no existe, la rotura suele ocurrir a esfuerzos de tracción relativamente bajos. Los esfuerzos aplicados en otras direcciones encuentran resistencias comprendidas entre estos extremos.

Las consideraciones sobre la orientación y la longitud de las fibras de un compuesto particular dependen del nivel y de la naturaleza del esfuerzo aplicado y del coste de fabricación. Las velocidades de producción de compuestos con fibras cortas (alineadas y orientadas al azar) son rápidas y se pueden conformar piezas de formas intrincadas que no son posibles con refuerzos de fibras continuas. Las técnicas más utilizadas son el moldeo por compresión, por inyección y por extrusión. Además, los costes de fabricación son mucho más bajos que en el caso de compuestos reforzados con fibras continuas y alineadas.

Cuanto mayor sea la fracción de volumen de las fibras más se incrementan el módulo elástico, la resistencia y la rigidez del composite. Sin embargo, hay un límite por encima del cual las fibras ya no pueden estar rodeadas de matriz.

Para el caso de fibras discontinuas alineadas, la eficiencia reforzadora es menor que en el caso anterior. La ecuación aplicable depende de si  $l > l_c$  o  $l < l_c$ .

$$l > l_c \Rightarrow (TS)_c = (TS)_f V_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) + (TS)'_m (1 - V_f)$$

$$l < l_c \Rightarrow (TS)_c = \frac{l \tau_c}{d} V_f + (TS)'_m (1 - V_f)$$

TS aquí representa la resistencia a la tensión y  $TS'_m$  la carga soportada por la matriz cuando el composite falla.

Si las fibras discontinuas están orientadas al azar, entonces se cumple que:

$$E_c = KE_fV_f + E_mV_m$$

Aquí K representa un factor de eficiencia de las fibras, y depende a su vez de  $V_f$  y del cociente  $E_f/E_m$  que, como tal factor de eficiencia, siempre es menor que la unidad, y generalmente su valor va desde 0.1 a 0.6.

Por último, conviene volver a insistir en decir que otra de las propiedades importantes de las fibras es el carácter cristalino. Además una fibra de tamaño reducido siempre es más resistente que una grande. Esto se debe a que la presencia de imperfecciones o grietas disminuye proporcionalmente con el volumen de la pieza.

### **1.6.2.- Importancia de la matriz.**

La mayoría de los materiales que se usan para aplicaciones estructurales son polímeros, metales o cerámicos. Los materiales poliméricos como por ejemplo, acrilatos, epoxis y policarbonatos se adaptan aceptablemente cuando la estabilidad térmica y la resistencia del material no son críticas. Sin embargo, tanto los materiales metálicos como los cerámicos pueden ser adecuados para componentes estructurales ligeros, componentes de alta temperatura, conductores eléctricos, etc.

Aunque las fibras parecen determinar las características finales de los materiales compuestos, son las matrices y su amplio rango de composiciones y propiedades físicas las que proporcionan el control necesario en la fabricación del material. La composición de la matriz no sólo influye en propiedades como el módulo elástico, el coeficiente de expansión térmica y la resistencia al deslizamiento bajo cargas a elevadas temperaturas, sino que permite el control de la reacción entre la fibra y matriz durante la etapa de densificación del material compuesto. La reactividad entre fibra y matriz determina la naturaleza de la interfase que a su vez condiciona el modo de fractura.

Para que el refuerzo provocado sea efectivo, debe producirse una transferencia de la carga soportada por el composite hacia el material de refuerzo. Es decir, la matriz tiene que reducir la carga que soporta, transmitiendo parte de ésta a las fibras que la refuerzan. Para que este fenómeno se produzca se deben tener en cuenta dos propiedades: por un lado importa el comportamiento de la matriz (si es dúctil, si es elástico,...), y por otro lado importa el tipo de unión existente entre la matriz y la fibra.

En el caso de los MMC's la situación óptima se produce cuando la unión entre la matriz y las fibras es muy fuerte. Otro factor a tener en cuenta es que ambos materiales no deben

reaccionar durante la extrusión o el colado, que normalmente se producen a altas temperaturas.

Sin embargo, en el caso de los CMC's, para que se produzca un refuerzo efectivo la interfase refuerzo-matriz debe ser débil. Por ejemplo, cuando se emplean whiskers de carburo de silicio con matriz de alúmina se producen reacciones químicas que provocan una unión demasiado intensa haciendo ineficaz el refuerzo. Para evitarlo, a menudo se recubren los whiskers con nitruro de boro o carbono, lo que disminuye la fuerza de la unión y permite el "debonding", haciendo un composite mucho más resistente. Hay que tener en cuenta que los aditivos de sinterización pueden afectar a la fase reforzante durante el procesamiento del composite.

#### *1.6.2.1.- Matriz Metálica.*

Los metales son extremadamente versátiles para materiales de ingeniería. Los composites de matriz metálica han sido fuertemente investigados en los últimos años, lo que ha hecho posible la producción de nuevos materiales de gran resistencia y bajo peso. La mayor parte se han desarrollado para la industria aeroespacial, pero también se han utilizado en motores de automóviles.

Uno de los primeros desarrollos de composites de matriz metálica con fibras continuas fue una aleación de aluminio reforzada con fibras de boro, fabricado mediante la acción de presión y temperatura sobre capas de fibras de boro entre láminas de aluminio. Este material se utiliza en las partes estructurales del fuselaje medio de las lanzaderas espaciales. También son utilizados otros materiales de refuerzo como el carburo de silicio, alúmina y grafito. Por ejemplo, el aluminio 6061 reforzado con fibras continuas de carburo de silicio se ha estudiado para su uso en la sección vertical de la cola de un avión de combate, y con matriz de aluminio de titanio en aviones hipersónicos.

Los materiales reforzados con fibras discontinuas tienen la ventaja en ingeniería de que poseen elevada resistencia, gran rigidez y mejor estabilidad dimensional que las aleaciones metálicas sin refuerzo. Se aplican en misiles dirigidos y pistones de alto rendimiento para automóviles. Normalmente, estos materiales se preparan principalmente por metalurgia de polvos y procesos de infiltración por fusión. Las propiedades de los MMC's dependen obviamente del metal empleado y de la proporción y naturaleza del refuerzo. Por ejemplo, mezclas de un 20% de whiskers de carburo de silicio de 1 a 3  $\mu$ m de diámetro y de 50 a 200  $\mu$ m de longitud con una matriz de aluminio 6061, compactados en presión en caliente y

posterior extrusión o forjados en la forma deseada, muestran un aumento en la resistencia a la tracción de 310 a 480 MPa y un aumento en el módulo de 69 a 115 GPa, comparado con el material sin refuerzo.

Otro ejemplo es el aluminio A356 reforzado con whiskers de SiC, que presenta propiedades muy mejoradas y sirve para aleaciones empleadas en aplicaciones aeroespaciales, compitiendo ventajosamente en diversas propiedades con el acero forjado. En la tabla 1.1 se presentan algunas propiedades mecánicas de materiales reforzados con distintos tipos de fibras.

#### *1.6.2.2.- Matriz Cerámica.*

Las cerámicas se usan con bastante frecuencia en composites reforzados con fibras. En general, tienen alta resistencia tensil, altos módulos y baja densidad. Sin embargo, las cerámicas son frágiles y la presencia de pequeños defectos puede reducir notablemente la resistencia. Cuando se le incorporan fibras a una matriz dúctil es posible formar un composite que aproveche las propiedades de la fibra y proteja la matriz para conseguir un material que tenga propiedades considerablemente mejores que el material sin reforzar. El compromiso de la matriz es el de adherirse a la superficie de la fibra de tal manera que la fuerza aplicada al composite se transmita a las fibras para conseguir un material con mayor resistencia, protegiendo la superficie de la fibra.

Hoy en día se refuerzan matrices de tipo cerámico mediante la incorporación de fibras cortas monocristalinas, pues tienen la ventaja de que los composites pueden fabricarse mediante métodos de compactación isostática en caliente. Durante el prensado en caliente las fibras se orientan aleatoriamente con su longitud en el plano perpendicular al eje de prensado, como consecuencia, se observa un mayor aumento en la tenacidad y en la resistencia de los materiales reforzados. Este aumento de tenacidad tiene lugar por varios mecanismos (comentados anteriormente), que contemplan el hecho de que las fibras interfieren en la propagación de la fisura en la cerámica.

Las primeras matrices que se estudiaron fueron  $Al_2O_3$  y mullita, ya que tienen propiedades muy interesantes que hacen prever un buen comportamiento.

Las matrices cerámicas también se pueden reforzar con fibras continuas, fibras de carburo de silicio y óxido de aluminio. Por ejemplo, las fibras de SiC se pueden tejer y luego se impregnan mediante deposición química en fase vapor o también se encapsulan mediante un material vitrocerámico.

Material	Peso específico	Resistencia a la tracción (MPa*10 <sup>3</sup> )	Resistencia específica (Psi*10 <sup>6</sup> )	Módulo elástico (MPa*10 <sup>3</sup> )	Módulo específico (Psi*10 <sup>6</sup> )
<b>WHISKERS</b>					
<b>Grafito</b>	2,2	20	1,36	690	45,5
<b>Carburo de Silicio</b>	3,2	20	0,94	480	22
<b>Nitruro de Silicio</b>	3,2	14	0,63	380	17,2
<b>Óxido de Aluminio</b>	3,9	14-28	0,5-1,0	415-550	15,4-20,5
<b>FIBRAS</b>					
<b>Aramida (Kevlar 49)</b>	1,4	3,5	0,36	124	13,5
<b>Vidrio E</b>	2,5	3,5	0,20	72	4,2
<b>Grafito</b>	1,8	1,5-5,5	0,18-0,57	150-500	15,7-52,1
<b>Óxido de Aluminio</b>	3,2	2,1	0,09	170	7,8
<b>Carburo de Silicio</b>	3,0	3,9	0,17	425	20,7
<b>ALAMBRES METÁLICOS</b>					
<b>Acero alto en Carbono</b>	7,8	4,1	0,08	210	3,9
<b>Molibdeno</b>	10,2	1,4	0,02	360	5,1
<b>Tungsteno</b>	19,3	4,3	0,03	400	3,0

Tabla 1.1: características de materiales reforzados con fibras

### 1.7.- APLICACIONES DE LAS FIBRAS DE ALÚMINA.

Las fibras con alto porcentaje en alúmina se usan en muy diversas aplicaciones de tipo industrial. Se mezclan fibras policristalinas de alúmina y se aplican como aislantes de alta temperatura, barreras térmicas, juntas de expansión, producción de mantas, papeles, tableros resistentes e ignífugos, protectores de termopares, cubiertas para cables eléctricos, soportes para calentamientos, filtros para líquidos corrosivos a altas temperaturas y como materiales de refuerzo.

En concreto, las fibras Nextel 312 se han utilizado junto con fibras de sílice en baldosas aislantes para la lanzadera espacial.

Una de las aplicaciones de gran interés es la utilización de fibras refractarias, en particular fibras continuas sintéticas y whiskers para su uso en composites.

Los materiales composites que contienen fibras cortas, whiskers o filamentos continuos proporcionan una flexibilidad considerable en el diseño de estructuras. Debido a esto los composites de fibras de vidrio empaquetadas en una matriz plástica han sido usados en muchas aplicaciones para la industria del transporte, construcción y recreación. Sin embargo, las fibras de alto rendimiento amplían enormemente las oportunidades para materiales composites.

Quizá el interés más reciente es el uso de fibras cristalinas para reforzar matrices de aluminio. Los composites de matriz de aluminio permiten una reducción significativa en el peso de los componentes militares y de automoción y por esa razón se están utilizando en estructuras aeroespaciales, substratos electrónicos, pistones, rotores de discos de freno, y en el sistema de dirección. Por ejemplo, en la fabricación de pistones reforzados con fibras, se inserta una preforma de fibras policristalinas en un molde de una máquina de squeeze-casting, se infiltra el aluminio bajo presión sobre la preforma y se obtiene el composite.

También se aplican en composites de matriz de alúmina, y sirven principalmente como herramientas de corte para superaleaciones de níquel, moldes de precisión para latas de aluminio, y armaduras avanzadas. Alguna de las aplicaciones más novedosas incluyen también componentes de automoción y aeroespaciales.

En la figura 1.20 se puede observar que más del 50% de las fibras se destina a aplicaciones para composites de automoción, aviación y aeroespacial.

Estos porcentajes se han obtenido de la base de datos SciFinder Scholar, después de clasificar temáticamente los cientos de documentos que allí se presentan relacionados con las fibras de alúmina y los sectores en los que se aplican las mismas.

Todas estas aplicaciones de composites dependerán de la viabilidad económica de la tecnología.

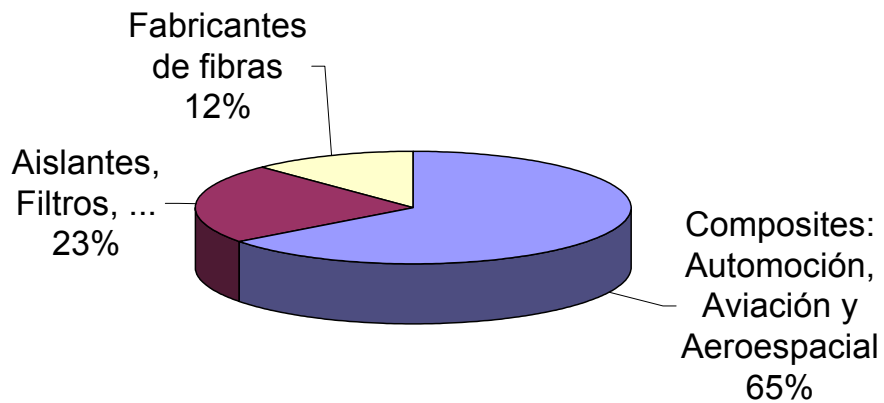


Figura 1.20: Porcentaje de los diferentes sectores en los que se aplican las fibras de alúmina

### 1.8.- FIBRAS DOPADAS.

Introducir pequeñas cantidades de un elemento dopante produce variaciones en la estructura cristalina de la alúmina. De este modo las fibras de  $\alpha$ -alúmina dopadas resultantes adquieren nuevas propiedades, que pueden resultar muy beneficiosas para algunas aplicaciones de las fibras. Esto ha dado lugar a la existencia de un gran interés científico por estos materiales dopados, que han adquirido una importancia económica significativa.

Por ejemplo, la alúmina dopada con metales de transición se usa en composites dando lugar a características especiales en la interfase metal-cerámica. Cada elemento dopante transmitirá nuevas propiedades a la fibra o whisker y consecuentemente al composite. Esto significa que los whiskers dopados podrían ofrecer propiedades muy atractivas, por ejemplo para los composites matriz metálica MMC's.

La producción de fibras de alúmina para su utilización en materiales composites ha sido objeto de numerosos estudios en el área de los materiales avanzados.

La demanda y el alto valor del zafiro surgen de su dureza intrínseca, alto índice refractario e intenso color azul. Conseguir estos materiales con propiedades especiales presenta diversas dificultades. Mientras en los sistemas orgánicos los colorantes son muy abundantes, en los sistemas cerámicos estos elementos son sólo unos 30, incluidos dentro

de los metales de transición y las tierras raras. En particular, en los sistemas cerámicos el rojo siempre resulta insuficiente o es inestable a altas temperaturas.

Los iones de los metales de transición (Cr, Fe, Ti, V) producen varios colores, dependiendo sobre todo de las fuerzas de enlace presentes en la red cristalina donde se reparten estos iones cromóforos.

El contenido en cromo causa un aumento de las constantes de red de la alúmina, provocando cambios de color desde el púrpura al rojo, llegando incluso al verde. La introducción de iones tetravalentes consigue intensificar el campo que actúa sobre el ión cromóforo, observándose la transición de la tonalidad verde, típica del  $\text{Cr}^{3+}$  en un campo débil, a la tonalidad roja típica para el mismo ión en un campo fuerte. El dopaje con  $\text{Cr}^{3+}$  da lugar a rubís que pueden ser empleados en la fabricación de láseres en la longitud de onda de 694 nm. Los rubís tienen además aplicaciones en sensores de daño por bombardeo de iones, en sensores de presión, en aparatos para detectar fonones, etc. Además, produce mejoras en la interfaz metal-cerámica debido a fenómenos de transferencia de carga. En el color, además de la cantidad de  $\text{Cr}^{3+}$ , influye la presencia de otros elementos colorantes, tales como el hierro, que oscurece el tono agranatándolo.

El zafiro, que contiene  $\text{Fe}^{2+,3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ , precisa también de unas condiciones adecuadas de cristalización. Además de los característicos colores azules existen también zafiros tales como los verdes y amarillos (debidos a la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$ ), púrpuras y violetas (con  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ ), y rosas (con pequeñas cantidades de  $\text{Cr}^{3+}$ ). En los zafiros, la presencia de Fe y Ti otorgan una apariencia azul y azul-verdosa a la alúmina.

La alúmina se puede dopar utilizando diferentes métodos. Por ejemplo, mediante el proceso de fusión en llama de Verneuil se pueden preparar cristales de zafiros artificiales, o mediante la técnica "Inviscid Melt" por la cual se obtienen fibras dopadas extrudiendo un fundido de baja viscosidad. Pero para la obtención de fibras monocristalinas de zafiro, se utilizan procedimientos muy laboriosos y costosos. Entre ellos, destacan la llamada técnica "Laser-Heated Floating Zone Method" (LHFZ) que requiere el uso de un láser para calentar la zona flotante, y la técnica "Edge- Defined Film Fed Growth" (EFG), en la cual el crecimiento de la fibra se produce por autollenado de tubos capilares. (Apartado 1.4.2).

El interés suscitado en la literatura sobre las propiedades potenciales que adquieren las fibras de alúmina dopada para su uso en composites, así como el procedimiento desarrollado en el ICG (descrito en el apartado 1.5) para la obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina mediante VLS, nos ha llevado a investigar más en detalle el dopaje con cromo de whiskers de alúmina. En el presente trabajo de Tesis se ha conseguido demostrar que a través de pequeñas variaciones en el mecanismo VLS se pueden obtener fibras de alúmina dopadas.

En el nuevo método desarrollado la reacción entre SiO<sub>2</sub> y Al en atmósferas inertes de Argón tiene lugar en presencia de cromo gaseoso y en estado de oxidación +3. La introducción adecuada del Cr<sup>+3</sup> vapor en la atmósfera inerte del horno conduce a la obtención de whiskers de alúmina dopada.

En futuros trabajos, se tratará de probar las especiales propiedades que estas fibras confieren a los composites.

## **1.9.- RESUMEN DE LO EXPUESTO.**

Los materiales compiten unos con otros por su existencia y los nuevos mercados y, en consecuencia, es lógico que se produzca la sustitución de un material por otro para ciertas aplicaciones. La disponibilidad de materiales en bruto, el coste de fabricación y el desarrollo de nuevos materiales y procesos para obtener nuevos productos son los factores prioritarios que dan lugar a los cambios en el uso de los materiales.

Se ha visto que el estudio de las fibras monocristalinas o whiskers de alúmina es muy atractivo debido a sus propiedades especiales. Su resistencia a altas temperaturas y el comportamiento en ambientes corrosivos las convierten en materiales útiles para composites.

Los composites con matriz metálica de aluminio MMC son de gran interés en la industria. Se han desarrollado muchas aplicaciones para los MMC reforzados con fibras. La fibra ofrece la resistencia y el metal su elasticidad entre otras propiedades.

Se puede concluir que hay un interés muy grande en producir fibras monocristalinas a escala industrial. Por otro lado, todos los indicios apuntan hacia la viabilidad del escalado del proceso VLS a partir de Al y SiO<sub>2</sub> en atmósferas inertes, patentado en el ICG.

Por tanto, en ese momento, se hizo necesario afrontar este reto, y se trató de lograr, por un lado, aumentar el rendimiento del proceso al máximo y, por otro lado, hacer todos los cambios que permitan el empleo de hornos cada vez más grandes. Todo ello debía hacerse manteniendo siempre la idea de simplicidad y viabilidad necesaria para el escalado de cualquier procedimiento.

La posibilidad de obtener una nueva gama de fibras de alúmina dopadas con distintos metales, abre una gran cantidad de expectativas, lo cual hace muy interesante el estudio de procedimientos que permiten obtener estas fibras dopadas.

## **1.10.- OBJETIVOS.**

Los objetivos que se han planteado para el desarrollo de esta tesis doctoral son los siguientes:

1.- Desarrollar las modificaciones necesarias en el procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  para permitir el escalado a planta piloto utilizando atmósferas controladas conteniendo gases de metales.

2.- Estudiar los parámetros que permitan obtener un mayor control sobre el procedimiento de obtención de las fibras de alúmina mediante la adición de materiales refractarios.

3.- Estudiar la optimización del rendimiento del proceso en las nuevas condiciones, teniendo en cuenta el revestimiento de la cámara del horno, el material de enhornamiento y su influencia en el sistema.

4.- Estudiar las propiedades mecánicas de las fibras obtenidas.

5.- Estudiar la idoneidad de las fibras obteniendo composites de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina con matrices de aluminio (6061-T6) y caracterizarlos mecánicamente.

6.- Desarrollar los procedimientos que permitan la obtención de fibras de alúmina dopadas con cromo.

7.- Publicar y/o patentar todos los resultados y nuevos procedimientos obtenidos en esta Tesis Doctoral.



## **CAPÍTULO II:**

# **MATERIALES Y MÉTODOS**



## **2.1.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.**

En este capítulo se tratarán de explicar las técnicas experimentales, desde el análisis morfológico, pasando por el análisis químico hasta el mineralógico. También se hablará de cómo se midieron las propiedades mecánicas de las fibras monocristalinas y policristalinas y la técnica utilizada para la eliminación de las impurezas. Por último, se expondrán las materias primas utilizadas y, muy brevemente, se describirá el tipo de crisoles y bandejas empleadas tanto para el horno de tubo como para el horno de atmósfera controlada, así como su proceso de obtención.

### **2.1.1.- Análisis Morfológico. SEM.**

El microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electrón Microscopy), así como el de transmisión, emplean un haz de electrones para iluminar las muestras. Sin embargo, la irradiación de la muestra por los electrones y el proceso de detección de los electrones producidos son completamente diferentes. Mientras que el microscopio de transmisión puede proporcionar información acerca de la estructura interna de las muestras, el microscopio de barrido es idóneo para estudiar sus superficies, siendo la preparación de las muestras en SEM mucho más sencilla.

Las características del SEM son las siguientes:

- Es una microscopía de luz reflejada, es decir, estudia la superficie de la muestra.
- Las lentes son electroimanes.
- Es un método de tipo dinámico
- Tienen una gama de aumentos que van desde 10X hasta 300000X a diferencia de los de transmisión que van desde (100-200)X a  $10^6$ X.

El haz de electrones pasa a través de las lentes condensadoras y del objetivo y es dirigido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. Al mismo tiempo se utiliza el foco de un tubo de rayos catódicos para proporcionar contraste a la imagen.

La resolución del microscopio de barrido está entre 20-50Å.

Cuando se irradia una muestra se producen distintos tipos de radiaciones emergentes:

- Electrones secundarios, con los que se estudia la superficie de la muestra.

- Electrones retrodifundidos cuya intensidad es proporcional al número atómico medio de la muestra. Lo que permite obtener imágenes de contraste elemental en las que las distintas fases se diferencian por sus tonalidades de grises.
- Fluorescencia de rayos X, constituida básicamente por fotones característicos de los elementos presentes en la muestra. El análisis de este espectro de rayos X permite estudiar cualitativa y cuantitativamente los elementos constituyentes de la muestra. En función de la característica de la radiación que se mide, se dispone de dos técnicas analíticas, espectroscopia por dispersión de energías (EDS), y espectroscopia por dispersión de ondas (WDS). La primera de ellas mide la energía de los fotones emitidos y es una técnica adecuada para análisis cualitativo y semicuantitativo. La segunda determina sus longitudes de onda y permite obtener microanálisis cuantitativos sin interferencias espectrales.

El microscopio electrónico de barrido que se ha empleado en esta tesis es un Jeol JSM-6400.

### **2.1.2.- Análisis Químico.**

Se han utilizado dos técnicas para determinar los elementos existentes en las fibras. Una técnica para el análisis cuantitativo mediante plasma de acoplamiento inductivo (ICP) y otra de análisis semicuantitativo y cualitativo a través del espectrómetro de dispersión de energías (EDS).

#### **2.1.2.1.- I.C.P.**

La espectrometría atómica de emisión mediante plasma ICP permite la determinación multielemental de más de 70 elementos en compuestos orgánicos e inorgánicos.

La técnica del plasma se basa en conseguir la ionización de un gas, generalmente argón, por la acción de una corriente inducida de alta frecuencia. El plasma de argón está constituido por un conjunto de electrones e iones argón a alta temperatura. El plasma es mantenido mediante la energía que suministra un campo magnético oscilante. El campo fuerza a los iones y electrones a girar a alta velocidad, cambiando sus direcciones en cada ciclo 54 millones de veces por segundo; de esta forma, la temperatura de un plasma alcanza los 11.000K.

La muestra en disolución es aspirada mediante un nebulizador a través de un capilar, pasando a una cámara de pulverización, donde es convertida en un fino aerosol.

Una corriente de argón transporta este aerosol a la antorcha del plasma donde, sometido a una temperatura en torno a los 6000K, es disociado en átomos libres e iones, que emiten luz de longitudes de onda características de los elementos presentes. La luz emitida es difractada por medio de un monocromador, quedando separada en diferentes haces de una sola longitud de onda. Estos haces llegan secuencialmente a un tubo fotomultiplicador, encargado de convertir los fotones en una señal eléctrica que es medida y registrada.

El equipo utilizado es un Varian modelo Liberty 200.

Las condiciones de trabajo se reflejan en la tabla 2.1:

<b>Nebulizador</b>	
-Tipo	V-Groove
-Presión	150 KPa
-Potencia plasma	1 kW
<b>Argón</b>	
-Velocidad de flujo del plasma	15.0 l/min
-Auxiliar	1.5 l/in
-Velocidad de la bomba peristáltica	25 rpm
-Tiempo de integración	3 seg
Número de repeticiones	3
-Altura de viewing	Optimizada por SBR
-Voltaje PMT	750 V
-Corrección de fondo	Dinámico
-Purga de nariz	Alta

Tabla 2.1

### 2.1.2.2.- E.D.S.

EDS es una técnica rápida de resolución media adecuada para el análisis cualitativo y semicuantitativo. Esta técnica es una de las más utilizadas en el estudio de materiales y consiste en medir la energía de los fotones emitidos. Se ha utilizado para identificar los elementos químicos presentes en cada parte del sistema; es decir, para distinguir la composición química de las fibras y las gotas.

### 2.1.3.- Análisis Mineralógico. DRX.

La identificación de las distintas fases cristalinas en los materiales se realizó por difracción de rayos X (DRX) siguiendo el método de polvo cristalino de Debye-Scherrer.

El análisis DRX, por el método de polvo es la técnica más idónea, tanto para el análisis cualitativo como semicuantitativo de mezclas cristalinas; dado que cada fase cristalina produce un difractograma único e independiente hasta cierto grado de las demás especies presentes en la muestra.

<i>Radiación</i>	<i>Colimador de divergencia</i>	<i>Colimador de dispersión</i>	<i>Colimador de detección</i>	<i>Intensidad</i>	<i>Voltaje</i>
$K\alpha$ del Cu (1.54050Å)	2 mm	1 mm	0.6 mm	25 mA	35 kV

Tabla 2.2: Condiciones generales de trabajo del equipo utilizado Siemens D5000.

Esta técnica permite realizar determinaciones semicuantitativas y cuantitativas siempre que se utilicen las líneas de calibrado adecuadas con mezclas patrones o los poderes reflectantes de cada componente.

El método proporciona una elevada velocidad de respuesta al mismo tiempo que presenta la ventaja de una preparación de muestra sencilla y además un buen nivel de fiabilidad de los resultados.

El equipo utilizado es un Siemens D5000, provisto de un contador de centelleo y un monocromador secundario de grafito. Las condiciones generales de trabajo se reflejan en la tabla 2.2.

## 2.2.- PROPIEDADES MECÁNICAS.

### 2.2.1.- Ensayo de Tensión.

En este apartado se intentarán presentar los mecanismos que explican las mejoras producidas por el refuerzo con fibras en un ensayo de tensión. Y, se explicará la importancia desde el punto de vista de que las fibras sean monocristales y además crezcan en una dirección preferente concreta.

La capacidad de un material para soportar una carga estática puede determinarse mediante una prueba de tensión o compresión. La prueba de tensión consiste en estirar un material hasta la rotura durante un período relativamente corto.

De entre todos los ensayos mecánicos a los que se puede someter una pieza, uno de los más sencillos e ilustrativos es el conocido como “*ensayo de tracción simple*”. En él, una probeta cilíndrica se instala entre dos gruesas mordazas y es sometida a una tensión uniaxial, registrándose la deformación producida y representándose ambas en una gráfica tensión-deformación.

Se define *Tensión Nominal*  $\sigma$ , como la razón de la carga aplicada a la muestra P, a la sección transversal original  $A_0$ :

$$\sigma_T = \frac{P}{A_0}$$

La *Deformación Nominal*  $\varepsilon$ , se define como la razón del cambio en longitud de la muestra,  $\Delta l$ , a su longitud original,  $l_0$ :

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Al iniciarse la prueba de tensión, el material se deforma elásticamente. Es decir, si la carga se elimina la muestra recupera su longitud original. El material sobrepasa su límite elástico cuando la carga es de magnitud suficiente para iniciar una deformación plástica, o sea, no es recuperable. A medida que la muestra continúa alargándose, el esfuerzo aumenta y se dice que el material ha sufrido un endurecimiento por trabajo o deformación.

El esfuerzo alcanza su máximo en el valor de resistencia máxima a la tensión. En este valor de esfuerzo se forma en la probeta una constricción o “cuello” (reducción localizada en el área de la sección transversal, en la que se concentra todo el alargamiento posterior).

Una vez formada esta constricción, el esfuerzo disminuye al aumentar la deformación y continúa disminuyendo hasta que la muestra se rompe.

Para metales y materiales cerámicos la relación entre el esfuerzo y deformación en la región elástica es lineal y la ecuación que la describe es la ley de Hooke:

$$\sigma = E\varepsilon$$

donde E es una constante llamada módulo de Young.

En los materiales cerámicos la máxima deformación elástica que se puede obtener es generalmente, menor a 0.5%. Son materiales elásticos y frágiles, es decir, se deforman muy poco antes de su rotura, pero lo hacen siguiendo la relación lineal entre el esfuerzo aplicado y la deformación producida. El valor de esfuerzo en el cual la deformación ya no es elástica sino plástica es aquél en el cual la pendiente de la curva de esfuerzo contra deformación se desvía del módulo elástico.

Cuando un material se alarga, su sección transversal disminuye. Durante la deformación elástica, este cambio es despreciable, mientras que en el transcurso de la deformación plástica la reducción en el área transversal puede ser considerable.

### **2.2.2.- Materiales Monocristalinos.**

La deformación en monocristales se produce por desplazamiento de una familia de planos en una dirección determinada, al aplicarle una fuerza dada.

Por ejemplo, estudiaremos el caso de un monocristal cilíndrico de área transversal A, bajo la acción de una fuerza de tensión F, siendo  $\varphi$  el ángulo entre la normal al plano de deslizamiento y la dirección en que se aplica la tensión y  $\lambda$  el ángulo entre el plano de deslizamiento y la dirección en que se aplica la tensión (Fig 2.1).

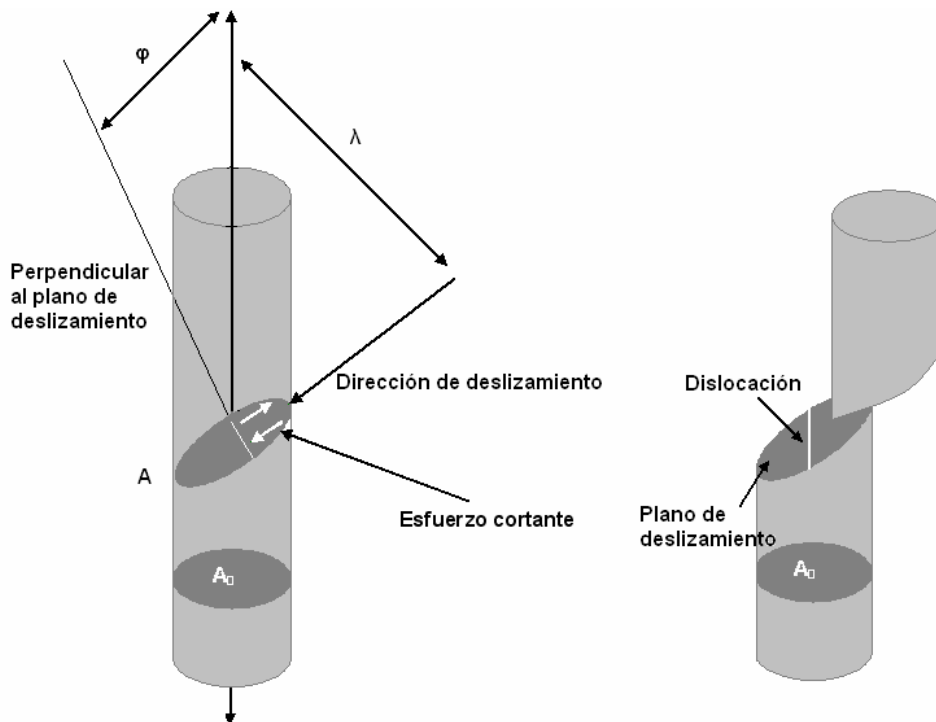


Figura: 2.1: Monocristal sometido a una tensión

Para que la dislocación se mueva en este sistema de deslizamiento la fuerza aplicada debe producir una fuerza cortante actuando en la dirección de deslizamiento:

$$F_r = F \cdot \cos \lambda$$

Se denomina esfuerzo cortante al cociente que existe entre  $F_r$  y  $A$ :

$$\tau = \frac{F_r}{A} = \frac{F \cos \lambda}{\frac{A}{\cos \phi}} = \sigma \cos \lambda \cos \phi$$

El esfuerzo requerido para iniciar el desplazamiento de un monocristal se llama *tensión tangencial crítica*, y es constante para cada material a una temperatura dada. Esta regla es conocida como la ley de Schmid. El valor exacto de la tensión tangencial crítica depende de la pureza del material y de la perfección de la red cristalina.

Se producirá el desplazamiento del monocristal cuando el esfuerzo cortante resuelto para esa familia de planos en esa dirección particular alcance la tensión tangencial crítica. La familia de planos para la cual (bajo esa fuerza concreta) se alcanza primero dicha tensión tangencial crítica será la responsable de toda la deformación del monocristal.

Por tanto, cuando se somete un monocristal a un esfuerzo, la curva teórica esperada es como las que aparecen en la Fig 2.2:

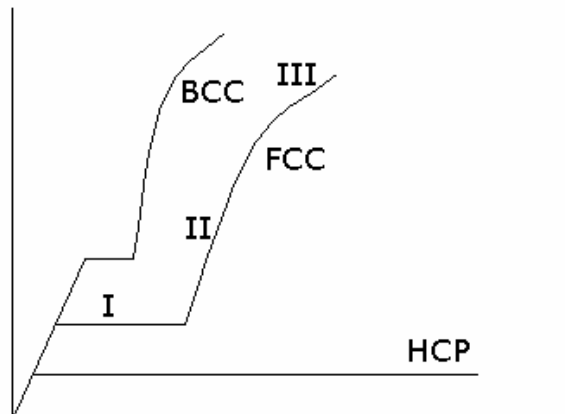


Figura 2.2: Comportamiento ideal de monocristales.

Vemos que para una HCP (Hexagonal Close-Packed o Hexagonal Compacta), hay una región elástica acompañada de una zona en la que el esfuerzo crece de modo constante, aún cuando la tensión se mantenga constante. Este comportamiento tiene lugar en el caso de la alúmina, excepto cuando el cristal está crecido en forma de fibras y en la dirección del eje-c. En este caso, los sistemas de deslizamiento no se activan durante la deformación tensil; incluso a altas temperaturas es difícil que ocurra pues la fuerza se ejerce siempre en la dirección del crecimiento de la propia fibra; es decir: la deformación del zafiro en tensión con el plano basal paralelo o perpendicular al eje axial no es medible hasta una temperatura de 1600°C.

Sin embargo, para las redes FCC (Face Centered Cubic o Cúbica centrada en las caras) o la BCC (Body Centered Cubic o Cúbica Centrada en el Cuerpo), existen dos regiones. La región I, al alcanzarse un nivel de esfuerzo, se produce un deslizamiento de la red sin necesidad de incrementar la tensión, y una región II, en la que cada vez se requiere mayor esfuerzo para producir deformaciones adicionales. Esto es debido a que al producirse la distorsión de la red, alguna otra familia de planos puede alcanzar su tensión tangencial crítica, comenzando a su vez a desplazarse. Dichos desplazamientos provocan que ambos movimientos interactúen y que las familias de planos se “desvíen” de sus direcciones iniciales, pasando a ocupar planos distintos. Al cambiar los ángulos, el esfuerzo cortante

resuelto es menor (los planos se movían porque las condiciones eran óptimas). Así aumentan las tensiones tangenciales críticas respectivas, produciéndose lo que se conoce como “endurecimiento por deformación”.

Las cerámicas son materiales elásticos y frágiles, es decir, se deforman muy poco antes de su rotura siguiendo una relación lineal entre el esfuerzo aplicado y la deformación producida.

### 2.2.3.- Materiales Policristalinos.

En cuanto a los materiales policristalinos, la gráfica tensión-deformación se representa en la fig 2.3:

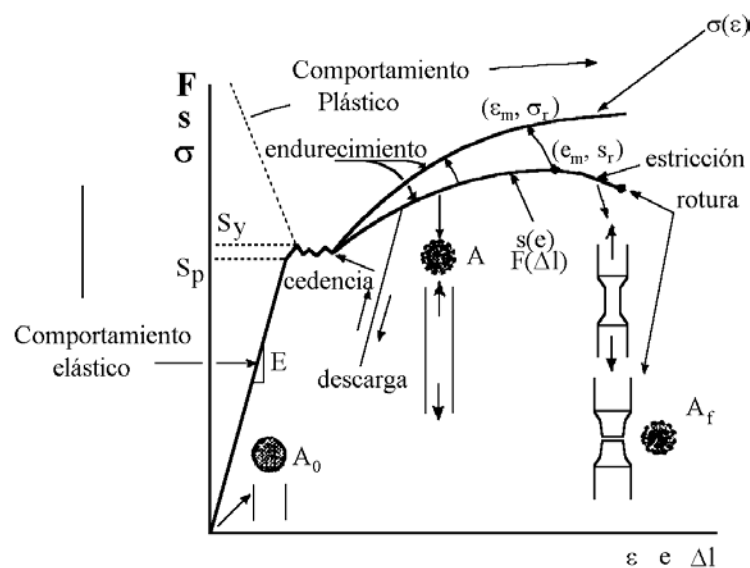


Figura 2.3: Curva tensión-deformación para un material metálico.

En este gráfico se representa la curva tensión-deformación para un material metálico. Se distingue esencialmente de la curva de una cerámica porque en ella aparecería únicamente una región elástica antes de la rotura. Las cerámicas son materiales elásticos y frágiles, es decir, se deforman muy poco antes de su rotura, pero lo hacen siguiendo una relación lineal entre el esfuerzo aplicado y la deformación producida.

Al principio la curva presenta una zona elástica, lineal hasta  $S_p$ , o tensión límite de proporcionalidad, y no lineal posteriormente. Mientras se permanezca dentro de la región

elástica, si se libera la carga aplicada el material recupera su forma inicial. Los módulos de elasticidad, sólo uno para la zona lineal y los tangentes y secantes en cada punto de la zona no lineal, definen el comportamiento del material en esa zona. La aparición de la zona plástica, asociada a deformaciones permanentes, queda a veces delimitada por una zona en la que la deformación crece aunque se mantenga constante la tensión, que se denomina tensión de fluencia o límite elástico del material  $S_y$ . A esta zona se la denomina zona o escalón de cedencia. Si esta zona no existe, el límite elástico se define en base a la deformación permanente que subsiste tras la descarga de la tensión correspondiente.

Posteriormente se observa una zona en la que la tensión crece suavemente con la deformación, llamada zona de endurecimiento por deformación. La pendiente de la curva en esta zona marca la sensibilidad al endurecimiento por deformación del material.

#### **2.2.4.- Ensayo de tracción.**

Dada la gran sensibilidad necesaria y el bajo rango de medida, no se han podido utilizar máquinas de ensayo para la medida de la resistencia tensil de las fibras obtenidas.

Utilizando el "ensayo de tracción simple" se han analizado las resistencias tensiles de las fibras monocristalinas y policristalinas de alúmina. El dispositivo utilizado puede ser fácilmente implementado en el laboratorio y se basa en una balanza analítica, en la que uno de los platos es sustituido por un peso equivalente (Fig 2.4). Se recorta una pieza rectangular de un papel autoadhesivo con un agujero pequeño en el medio, y aunque no es fácil manejar fibras tan pequeñas, una vez seleccionada una fibra individual se coloca en la balanza. Con la ayuda de unas pinzas y una lupa, colocamos la fibra o cinta en el agujero paralela al eje longitudinal de la banda de plástico. Se pega la fibra por los dos extremos al plástico con un pegamento de resina epoxi. Posteriormente se coloca con cuidado el plástico con la fibra ya pegada en la balanza y con la ayuda de los tornillos situados en la parte superior de los brazos se equilibra la balanza (Fig 2.5). Finalmente con una cuchilla caliente se cortan los extremos del plástico, quedando la fibra sujeta únicamente por las zonas donde está el pegamento. Por último, se añade arena en el otro platillo de la balanza y cuando la fibra rompa se pesa la arena. Se metaliza la fibra y se examina la rotura vía SEM.

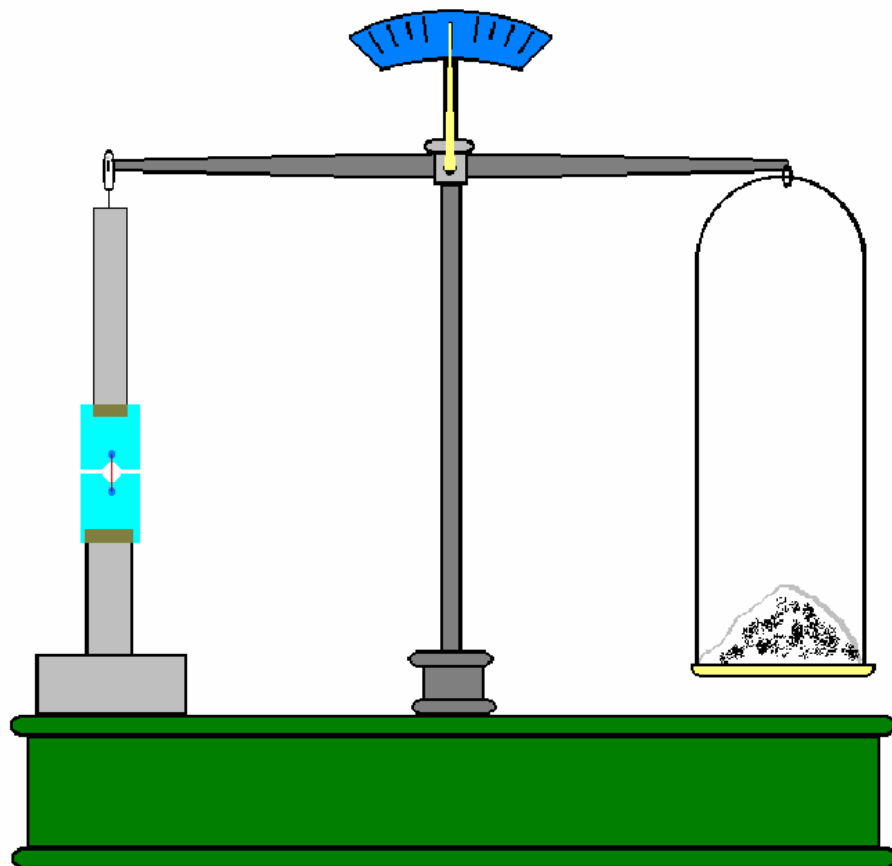


Figura 2.4 Balanza empleada en el ensayo de resistencia tensil

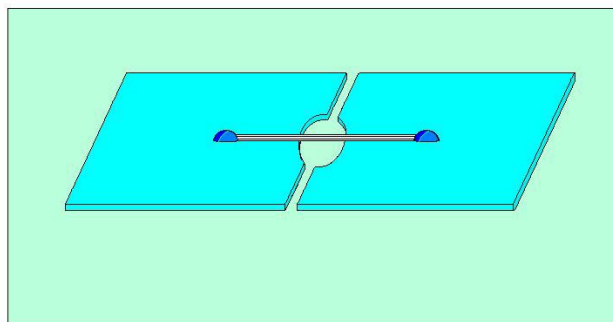


Figura 2.5 Detalle de la colocación de la fibra.

### 2.3.- DETERMINACIÓN DEL MÓDULO DE YOUNG, MÓDULO DE CIZALLA Y DEL COEFICIENTE DE POISSON. TÉCNICA DE EXCITACIÓN POR IMPULSOS BUZZ-O-SONIC®.

Para determinar los principales módulos elásticos de los composites de aluminio 6061 T6 que se han obtenido, y cuyos resultados se discuten al final de esta Tesis, se ha utilizado el software Buzz-o-sonic®. Esta es una técnica bien establecida, con un procedimiento experimental recogido en las normas ASTM E1876 y C1259. Aunque estas normas se aplican específicamente a barras, cilindros y discos, el software Buzz-o-sonic® es capaz de determinar los módulos elásticos en probetas con multitud de formas más complejas.

Como se describirá en el apartado de resultados, los datos obtenidos nos han permitido concluir que los composites reforzados con las fibras monocristalinas de alúmina, producidas con el procedimiento descrito en esta Tesis, presentan un notable aumento en el valor de todas sus constantes elásticas.

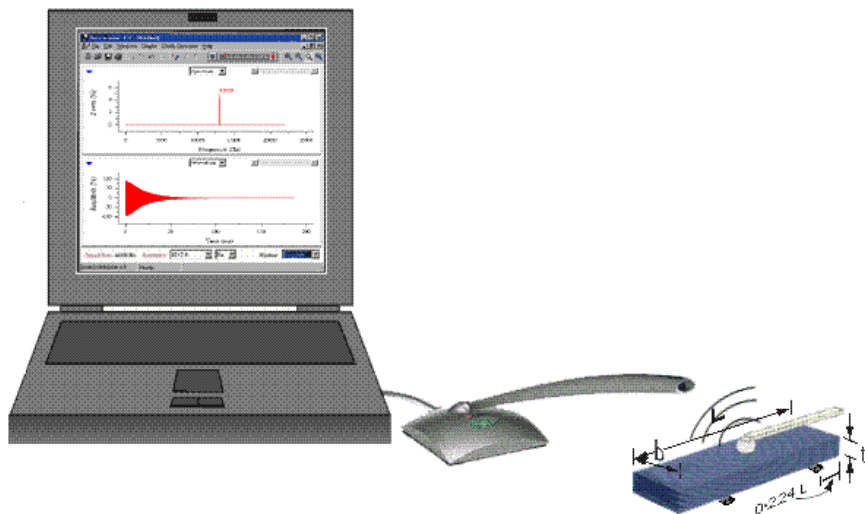


Figura 2.6: Técnica Buzz-o-sonic

Se ha demostrado en el Laboratorio de Materiales de Alta Temperatura de Oak Ridge que el método Buzz-o-sonic® posee mayor índice de reproducibilidad que otros procedimientos de medida más convencionales, como son la nano-indentación o la flexión en cuatro puntos [Materials Science and Engineering, A368 56-70 (2004)].

El sistema Buzz-o-sonic® puede ser empleado también para detectar grietas, defectos o zonas débiles. Su principal ventaja es que el equipamiento requerido. Consta simplemente de un micrófono estándar y un ordenador personal. Por tanto, el único coste relevante de esta técnica es el software especializado.

Buzz-o-sonic es un analizador del espectro sonoro. Está diseñado para medir las frecuencias de resonancia de cerámicas y metales, excitados por diferentes impulsos. El rango de frecuencias que es capaz de detectar abarca desde los 10 a los 20.000 Hz.

Este método puede describirse en pocas palabras del modo siguiente. (Fig 2.6). Un sólido elástico es golpeado suavemente con un percutor (Fig 2.7). Este pequeño impacto provoca la propagación de diversas vibraciones a lo largo de la probeta. Cualquier sólido posee diversos modos naturales de vibración (conocidos como modos de flexión, de torsión y longitudinal). En el método aquí descrito las probetas son colocadas de tal modo que, percutiendo en el lugar indicado en cada caso, sólo un modo resonante de propagación es activado en cada ensayo.



**Figura 2.7:** Ejemplo de percutor: una cinta elástica con un pequeño rodamiento pegado en su extremo.

*Modo de flexión:*

Tomemos como ejemplo la medida de una barra de sección cuadrada o de un cilindro. La muestra se coloca sobre dos bases de goma de unos 2-3 mm de espesor, cuya función es adsorber las vibraciones e impedir que se transmitan a la mesa de ensayo. Los apoyos de goma se deben colocar a una distancia de los extremos de la barra igual a  $0.224L$ , siendo  $L$  la longitud de la probeta (Fig2.8).

La probeta se golpea en el centro, y el micrófono se sitúa próximo a uno de los extremos, y éste recoge las vibraciones que se propagan sobre la muestra.

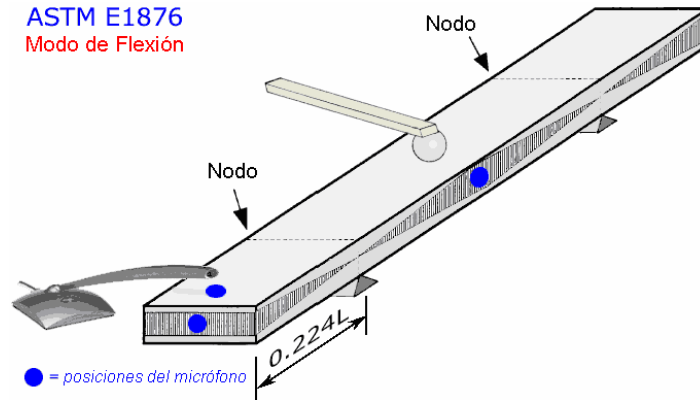


Figura 2.8: Análisis de una barra de sección cuadrada activando el modo de flexión.

El módulo de Young es determinado automáticamente por el programa a través un algoritmo matemático de la onda recogida por el micrófono (Fig 2.9), conocido como FFT (Fast Fourier Transform). Para estos cálculos, es necesario conocer la masa de la probeta y sus dimensiones precisas. Además, el módulo de Poisson debe ser conocido, o bien recogido de una base de datos. Para una determinación completa de los tres módulos elásticos (Young, cizalla, y Poisson), deben realizarse medidas en dos modos de activación diferentes.

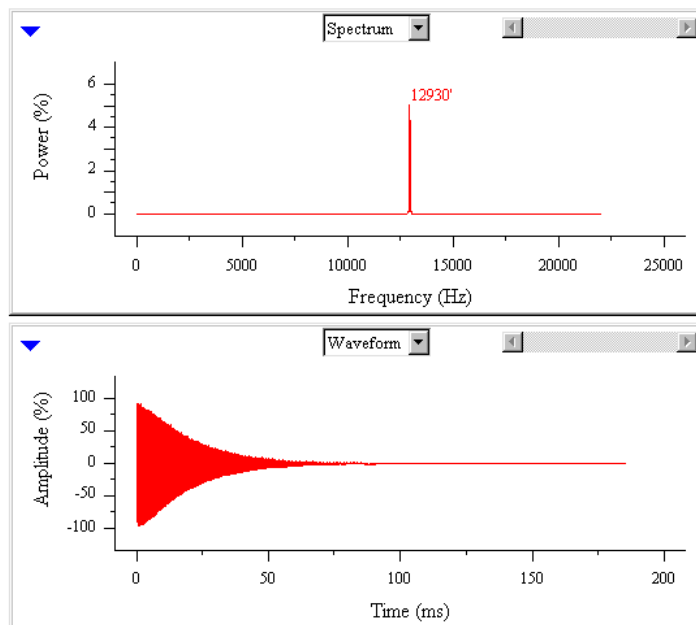
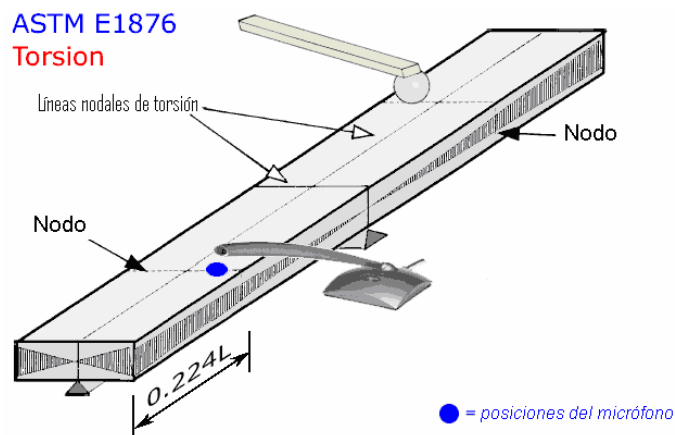


Figura 2.9: La onda recogida (parte inferior) es transformada matemáticamente para detectar el modo de resonancia (parte superior).

*Modo de torsión:*

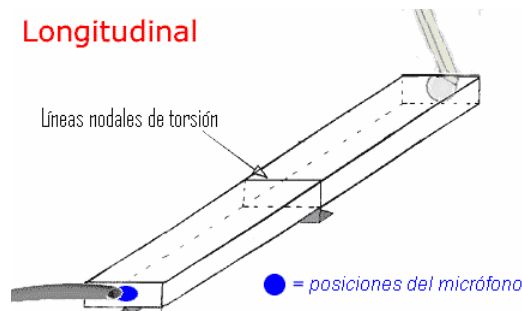
Colocando la probeta y el micrófono como se describe en la Fig 2.10, se recogen las vibraciones que se propagan en el modo conocido como de torsión. Una vez realizada la medida, el programa calcula automáticamente el módulo de cizalla. Cuando se han recogido las frecuencias resonantes en el modo de flexión y en el de torsión, entonces se puede calcular el coeficiente de Poisson.



**Figura 2.10:** Colocación de los elementos de un ensayo para la determinación de la frecuencia resonante en el modo de torsión.

*Modo longitudinal:*

Existe un tercer modo de activación de modos resonantes. Este modo permite la medida del módulo de Young, y es una alternativa al modo de flexión. Para ello, debe colocarse la muestra y realizar la percusión tal como se detalla en la Fig 2.11.



**Figura 2.11:** Colocación de los elementos de un ensayo para la determinación de la frecuencia resonante en el modo de torsión.

## **2.4.- TÉCNICAS ADICIONALES.**

En este apartado se hará un breve resumen de todas aquellas técnicas adicionales que se llevaron a cabo en la presente Tesis Doctoral. Por un lado se explicará un proceso de limpieza de las fibras obtenidas para evitar posibles impurezas superficiales y por otro lado, la elaboración de los crisoles y bandejas que fueron necesarios para la realización de los diversos ensayos, tanto para el horno de tubo como para el horno de atmósfera controlada.

### **2.4.1.- Eliminación de impurezas.**

Una vez obtenidas las fibras, éstas pueden contener restos de silicio y aluminio, o algún óxido en su superficie. Para su eliminación se sometieron a un proceso de limpieza basado en mezclas de ácidos.

Para eliminar el silicio se preparó una mezcla de 10ml de HF 40% de pureza y 15ml de  $\text{HNO}_3$  63%. El silicio en contacto con el ácido nítrico, se oxida, pues tiene afinidad por el oxígeno, y este óxido es eliminado inmediatamente mediante ácido fluorhídrico. A continuación se le añade un pequeño volumen de HCl, atacando completamente al aluminio hasta su total eliminación.

Para llegar a este proceso se han realizado previamente diferentes pruebas en piezas metálicas de aluminio y silicio comprobando que los mejores resultados se obtienen con los reactivos y proporciones mencionados anteriormente.

### **2.4.2.- Elaboración de crisoles para el horno de tubo.**

Dependiendo del tipo de horno a utilizar ha sido necesaria la elaboración de crisoles de diferentes formas y distintos materiales.

Los crisoles que se usaron para el horno de tubo son de alúmina densa de pureza (99.9%) tipo navecilla de diversos tamaños. El tamaño idóneo varía, lógicamente, dependiendo de las dimensiones del tubo.

La técnica escogida para conformar los crisoles es la de colado de suspensiones en moldes de escayola. Los moldes constituyen la base para la producción de piezas libres de defectos. El material que más se utiliza para la realización de moldes es la escayola y se obtiene a partir del yeso por calcinación. El material principal del yeso es el sulfato de calcio hidratado  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

La escayola empleada en este caso es la de la casa Hebör española, en concreto la serie ALAMO-70. Las especificaciones técnicas de dicha serie se recogen en la tabla 2.3.

<i>Relación g de yeso/g g. de agua</i>	<i>Factor de agua (<math>W_f</math>)</i>
<b>1,67</b>	<b>0,60</b>

Tabla 2.3:- Especificaciones técnicas de la escayola ALAMO-70

Mediante cálculos que se hacen a través del “factor de agua” ( $W_f$ ) se sabe que por cada 60 gramos de agua que se añaden para la elaboración de un molde, 41.4g se evaporan durante el proceso de secado del molde. La porosidad que deja esta pérdida de agua es la que hace que un molde sea apto para fabricar piezas por colado.

#### Elaboración de un molde:

- Disponer el modelo del que se quiere obtener un molde en el interior de un encofrado.
- Preparar una suspensión agua/yeso con las proporciones anteriormente indicadas.
- Mezclar y someter la suspensión a un ligero vacío.
- Volcar la suspensión sobre el encofrado.
- Secar durante un día a una temperatura de 50°C.
- Desmoldear.

#### Preparación de barbotina:

La barbotina consiste en una suspensión del material en agua. Para conseguir una buena barbotina, ésta ha de cumplir los siguientes requisitos:

- Debe estar libre de burbujas de aire.
- Tiene que estar lo suficientemente fluida para rellenar todo el molde.
- Es necesario que esté libre por completo de la presencia de agregados, para ello el material debe estar lo suficientemente seco y tamizado.

- La velocidad de colado ha de ser alta, pero no tanto como para que resulte difícil controlar el crecimiento de pared.
- Debe producirse una pequeña contracción en el secado, suficiente como para desmoldar la pieza, pero no tanto como para que se produzcan grietas y roturas.
- La pieza formada debe tener suficiente rigidez como para que pueda ser manejada sin dificultad.

La barbotina se preparó mezclando 90 cm<sup>3</sup> de agua con 500g de alúmina tamizada por debajo 63 $\mu\text{m}$ . Con ayuda de un agitador se consigue homogeneizar la muestra. Como aditivo dispersante se usó calgón (hexametáfosfato sódico) que se va añadiendo gota a gota hasta conseguir la viscosidad adecuada (alrededor de 1000Cps). Medimos la viscosidad de la mezcla con un viscosímetro modelo DRV-400.

#### Condiciones de colado.-

El proceso de colado consiste en el vertido de una barbotina en un molde poroso. Esta barbotina se deja durante un tiempo adecuado dentro del molde para permitir que éste absorba agua, de tal forma que empiezan a acumularse partículas del material suspendido y se reproduce la forma de la pared del molde. Una vez alcanzado el espesor deseado se elimina el resto de la barbotina. Posteriormente, se deja secar a temperatura ambiente para finalmente poder desmoldar.

#### Ciclo de cocción.-

Todas las piezas se cuecen en un horno de atmósfera oxidante a 1600°C durante dos horas con rampas de subida y de bajada de 3°C/min.

#### **2.4.3.- Elaboración de las bandejas para el horno de cámara de atmósfera controlada.**

Para la realización de los ensayos en el horno de atmósfera controlada se han utilizado bandejas de diferentes materiales cerámicos:

- Bandejas de Carburo de Silicio recristalizado (20\*30\*1) cm suministrado por Sargadelos.

- Bandejas SuperSiC 1900°C (17,8\*17,8\*0,4) cm suministradas por Ceremex.
- Bandejas de mullita sinterizada a 1750°C de (25\*25\*1.5) cm suministradas por Ceremex.

Para evitar problemas de naturaleza química surgidos de los diferentes ensayos en el horno de atmósfera controlada (ver apartado 3.3.2) se han tenido que elaborar bandejas de otro material cerámico. Son bandejas formadas por cementos de aluminato cálcico de (25\*25 \*1.5) cm. Para su elaboración se prepararon mezclas del 85% de alúmina tabular con el 15% de cemento, hasta que la mezcla fuera completamente homogénea, añadiendo entonces la cantidad de agua suficiente para que la mezcla fragüe (aproximadamente 10%) y extendiendo la barbotina sobre el modelo que queremos reproducir. A continuación se deja secar durante unas horas a temperatura ambiente y se introduce en una estufa de 35°C durante un día.

El ciclo de cocción es:

2°C/min	110°C	1h/cm de espesor
2°C/min	500°C	1h/cm de espesor
5°C/min	1550°C	2h
2°C/min	Tª ambiente	

## **2.5.- MATERIALES.**

### **2.5.1. -Materias Primas.**

Las materias primas que se han utilizado para la realización de esta Tesis Doctoral son:

- Aluminio de pureza comercial ( $\cong 99\%$ ), en forma de hilos de 4mm de diámetro suministrado por Manufacturas Irular, Pamplona.
- Como fuente de sílice se ha usado arena de cuarzo de pureza comercial, tamizada por debajo de 100 $\mu$ m.
- Níquel en polvo y en forma de bolas de pureza comercial ( $> 99.5\%$ ), suministrado por Merck, tamaño medio de partícula 10  $\mu$ m.
- Cobalto en polvo de pureza (99%) suministrado por Merck.
- Óxido de Cobalto (II, III) en polvo, suministrado por Panreac.

- Silicio en polvo de pureza comercial ( $\cong 97.5\%$ ) con impurezas de hierro y aluminio suministrado por Goodfellow, tamaño medio de partícula 5  $\mu\text{m}$ .
- Óxido de hierro en polvo, de pureza comercial ( $>95\%$ ), suministrado por Panreac.
- Mullita en polvo, de pureza 98%, suministrado por VWR.
- Alúmina en polvo de pureza (97%) suministrada por Ceremex.
- Óxido de Ytria en polvo, de pureza (99,999%) suministrado por Aldrich.
- Óxido de cromo (III) de pureza comercial.
- Nitrato de Cromo (III) nonahidratado (65%), suministrado por Riedel-de Haën.
- Óxido de Cromo (VI) en polvo de pureza (99%), suministrado por Fluka.

Consumibles:

- Gas Argón, Alphagaz™ Argón-1 ( $\text{H}_2\text{O} < 3\text{ppm}$ ,  $\text{O}_2 < 2\text{ppm}$ ,  $\text{CnHm} < 0.5\text{ppm}$ ) suministrado por Jaime Rey, S.L.

Ácidos:

- Ácido fluorhídrico, HF, (40%) suministrado por Merck.
- Ácido Nítrico, HNO<sub>3</sub>, (65%) suministrado por Panreac.

## **CAPÍTULO III:**

## **RESULTADOS**



En este capítulo se mostrarán los resultados de los ensayos realizados a lo largo de esta Tesis Doctoral. Se comenzará exponiendo un resumen de los resultados obtenidos con la adición de metales y sus correspondientes óxidos, que han permitido conseguir un aumento en rendimiento del proceso de producción de fibras de alúmina por VLS descrito anteriormente. Así mismo se expondrán los efectos de la mezcla de materiales (alúmina, mullita, itria,...) con la sílice del lecho.

De la misma manera, se mostrarán todos los resultados relativos a las nuevas condiciones que conlleva el escalado del horno de tubo a un horno de cámara de atmósfera controlada: revestimiento de la cámara del horno, aparición de la humedad absorbida, elección del material de enhornamiento, etc.

A continuación, se hará un breve resumen del estudio sobre la optimización del rendimiento de este procedimiento en las nuevas condiciones. Se han determinado las proporciones de materia prima que optimizan la producción, la disposición y el tipo de material de enhornamiento, los ciclos de purga necesarios, etc. Todo ello con el fin de encontrar las condiciones que permiten el escalado del procedimiento a escala de planta piloto.

También se expondrán los resultados de las propiedades mecánicas de las fibras de alúmina.

Asimismo, la incorporación en matrices de aluminio de las fibras obtenidas según el procedimiento optimizado a escala de planta piloto, ha permitido demostrar la idoneidad de este material como refuerzo en composites.

### **3.1.- ADICIÓN DE METALES.**

El procedimiento para la obtención de fibras de alfa-alúmina por VLS descrito en el capítulo I, basado en el empleo de hilos de aluminio sobre lechos de sílice, en atmósferas de argón, tiene el inconveniente de no poder ser utilizado a temperaturas por encima de 1500°C ya que alguna de las especies líquidas necesarias se hace inestable a esas temperaturas. La incorporación al sistema de determinados metales resuelve ese problema, permitiendo utilizar temperaturas superiores.

Los ensayos se han realizado en un horno cilíndrico de alúmina de  $\phi=7$  cm,  $L=120$  cm a Temperaturas  $>1500^{\circ}\text{C}$  aprovechando la zona caliente del horno, que es de unos 10-15 cm. Los crisoles utilizados son tipo navicilla de (11x3x1.5)cm y (11x5x2)cm elaborados "ex profeso" para este tipo de ensayos (capítulo II, apartado 2.4.2) y se ha utilizado una atmósfera controlada de argón con  $(\text{PO}_2) < 10^{-6}\text{atm}$ .

El objetivo principal es, como se ha dicho, mejorar el rendimiento de la producción de fibras de alúmina mediante el procedimiento VLS descrito en el capítulo I. Para ello, se han realizado varios ensayos. El primer intento consistió en aumentar la temperatura con el fin de obtener más especies gaseosas y, consecuentemente, depositar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, a altas temperaturas las gotas del mecanismo VLS se vuelven inestables y el crecimiento VLS se detiene. Introduciendo nuevos metales en la atmósfera del horno se consigue estabilizar la gota en el rango de temperatura de trabajo, y así el crecimiento de la fibra tiene lugar aumentando el rendimiento neto del proceso. Los metales adicionados se han escogido principalmente en función de su punto de fusión (tabla 3.1), (no superior a 2050°C, que es el punto de fusión del corindón). Algunos metales fueron descartados por su alto coste, como el platino u otros metales preciosos, mientras que otros metales tienen alta toxicidad o son elementos muy raros. Entre los elementos escogidos, los que han ofrecido los resultados más notables son el Ni y Co, así como sus óxidos correspondientes. Son estos resultados los que se describen en este capítulo. Los metales han sido añadidos de dos formas distintas: en forma de esferas 5mm de diámetro y en polvo mezclados con la sílice del lecho.

### **3.1.1.- Utilización de Ni y sus óxidos.**

En un crisol de alúmina tipo navacilla se coloca un lecho de sílice. Sobre éste se depositan 4 hilos de aluminio de 4mm de diámetro y 1cm de longitud enterrados hasta la mitad de su espesor. En uno de los extremos del crisol, y también semienterrado, se sitúa una bola esférica de níquel de 0.5 cm de diámetro. La muestra es introducida en el centro del horno de tubo. Los crisoles van cubiertos con una tapa de alúmina hecha con el mismo material y forma. En la figura 3.1 se puede ver una sección del tubo de alúmina del horno. En la parte inferior se observa la disposición de los hilos de aluminio, la bola de níquel y la sílice dentro de cada crisol. El tubo está conectado con cierres herméticos por uno de sus extremos a una fuente de gas argón, cuyo flujo se mantiene constante a 0.4 L/min durante la rampa de temperaturas creciente, y por el otro extremo a un borboteador lleno de agua. Dicho borboteador permite la salida del gas cuando la presión del horno es superior a 1 atm. (Ver Capítulo I). Por ejemplo, cuando se alcanza la temperatura de meseta de 1550°C se corta el flujo de gas permaneciendo estanca la atmósfera, y el sistema se mantiene en estas condiciones durante 3h. Las rampas de calentamiento y enfriamiento son de 10°C/min.

<b>Metales</b>	<b>Punto de fusión (°c)</b>	<b>Punto de ebullición (°c)</b>
<b>Ag</b>	961,9	2212
<b>Au</b>	1064,4	3080
<b>Be</b>	1278	2470
<b>Ce</b>	799	3426
<b>Co</b>	1495	2870
<b>Cr</b>	1857	2672
<b>Cu</b>	1083	2567
<b>Fe</b>	1535	2750
<b>Ge</b>	937,4	2830
<b>Ho</b>	1474	2695
<b>Mn</b>	1244	1962
<b>Nd</b>	1021	3068
<b>Ni</b>	1453	2732
<b>Pd</b>	1554	3140
<b>Pt</b>	1772	3827
<b>Sc</b>	1541	2831
<b>Ti</b>	1660	3287
<b>Tb</b>	1356	3123
<b>Th</b>	1750	4790
<b>V</b>	1890	3380
<b>Y</b>	1522	3338
<b>Zr</b>	1852	4377

Tabla 3.1: Punto de fusión y ebullición de algunos metales.

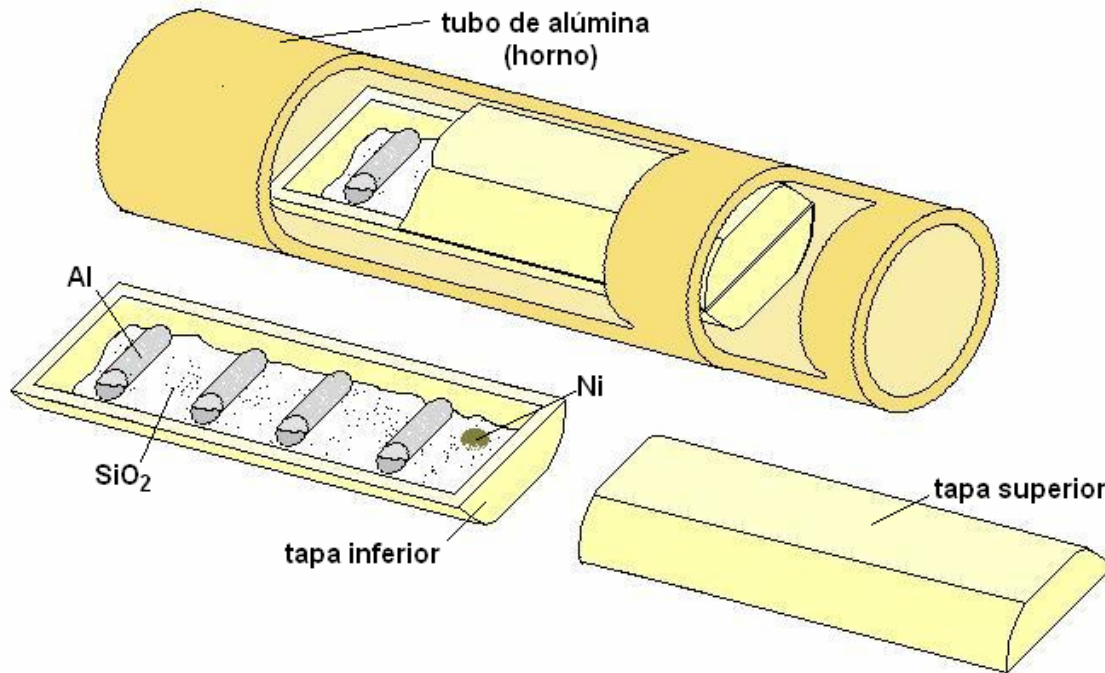


Figura 3.1.- Esquema de un crisol con muestra antes de producirse el ensayo

Al finalizar cada ensayo se podría apreciar que el aluminio se había oxidado completamente, excepto la pieza más próxima a la bola de níquel.

Tras el ciclo térmico se observó un resultado muy llamativo. Tal como se había descrito para el proceso VLS a partir de Al y  $\text{SiO}_2$ , a la temperatura de  $1550^\circ\text{C}$  no aparecían fibras. Sin embargo, en este caso, aunque la mayor parte del crisol estaba libre de fibras, existía una zona entre la bola de Ni y el hilo de Al más próximo que estaba completamente cubierta de fibras. Estas fibras parecían estar “atraídas”, (como se puede ver en la figura 3.2), hacia la bola de Ni, indicando claramente su efecto benéfico para el crecimiento de las fibras a esta temperatura.

La superficie del Ni parecía no verse alterada mucho, aunque presentaba muestras de fusión y cambios de brillo. En la figura 3.3 se muestra una micrografía donde se puede observar un cierto grado de crecimiento de grano, con claros signos de haber iniciado la sinterización.

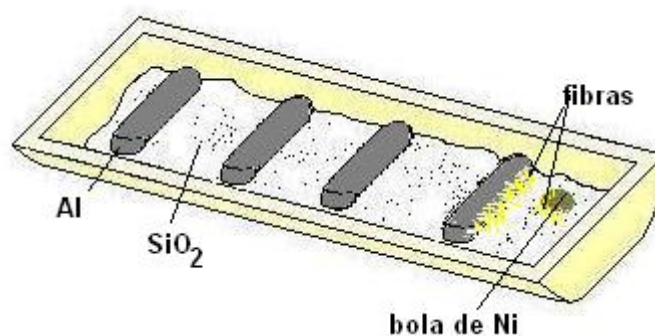


Figura 3.2: Fibras creciendo en la cercanía del Níquel.

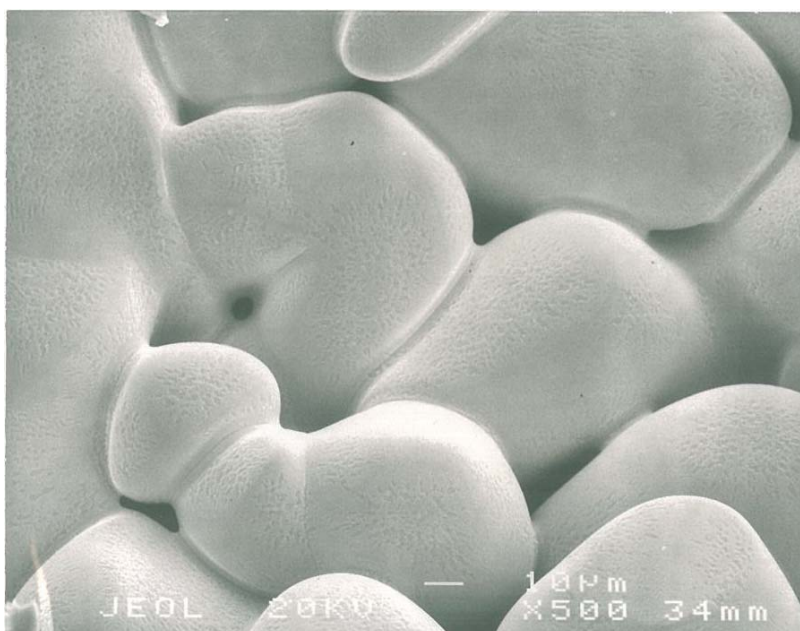


Figura 3.3: Superficie del Níquel después de un ensayo a 1550°C durante 3h en atmósfera de argón.

Una vez demostrado el efecto del Ni se procedió a incorporar el metal en forma de polvo, de modo que el aumento de producción de fibras fuera homogéneo a lo largo del crisol. Para ello, se mezclaron el níquel y la sílice hasta conseguir un polvo homogéneo que se colocó dentro de un crisol tipo navicilla y sobre ella los hilos de aluminio. Las condiciones fueron las mismas que en el ensayo anterior.

Al finalizar el experimento se observó un crisol formado por una masa fibrosa blanca que rodeaba y cubría completamente las piezas de aluminio (Fig 3.4). Esto demuestra

nuevamente que a altas temperaturas el níquel juega un papel importante en el crecimiento de las fibras de alúmina mediante el mecanismo VLS (como se explicará en el siguiente capítulo).



Figura 3.4: Piezas de Al recubiertas por fibras de alúmina.

La siguiente figura muestra un gráfico comparativo donde se puede ver claramente el efecto de la adición de níquel a la sílice, a varias temperaturas.

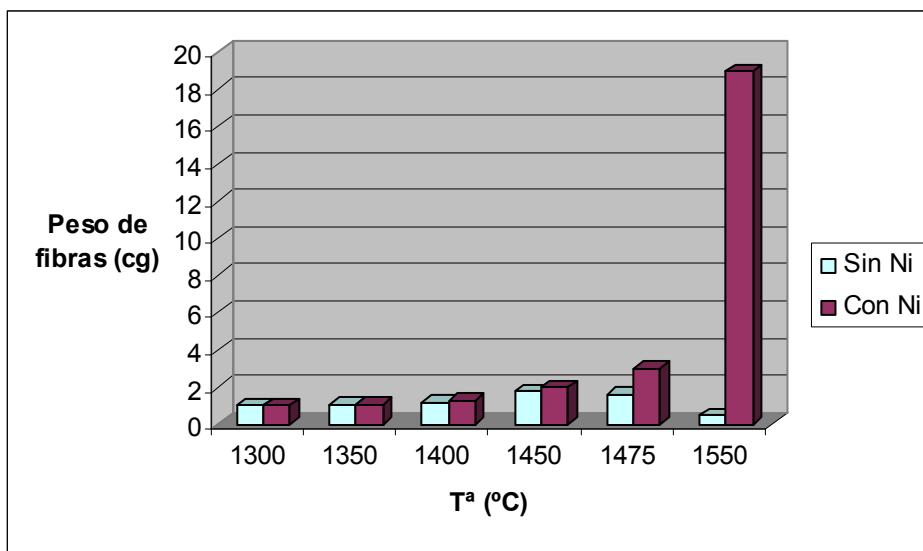


Figura 3.5: Comparación entre la cantidad de fibras obtenidas con el 20% de Ni y sin Ni.

Como se puede observar, el níquel produce un aumento notable en la cantidad de fibras obtenidas, sobre todo a 1550°C.

Después de comprobar que el níquel mejoraba el rendimiento de las fibras realizamos ensayos con diferentes porcentajes del mismo, con el fin de establecer las condiciones para un rendimiento óptimo del procedimiento.

Los resultados demuestran que cuando se añade un 20% de níquel al sistema a una temperatura de 1550°C durante 3h se obtiene el máximo rendimiento de producción de fibras. (Fig 3.6)

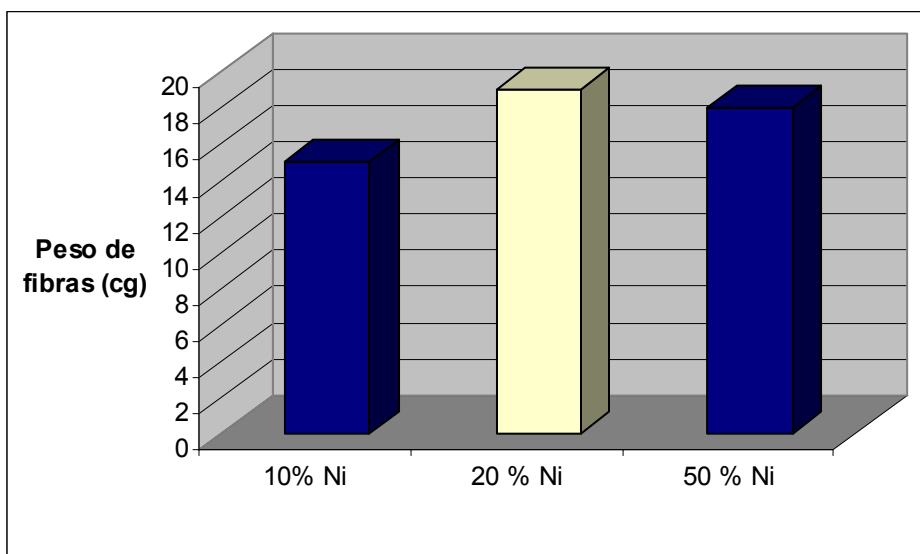


Figura 3.6: Producción de fibras en función del % en peso de Ni añadido.

Otra manera de añadir el metal es a través de su óxido correspondiente. Por reacción con el Al en fase gas se reducen, al menos en cierta medida, a su estado metálico, originando una situación totalmente equivalente a cuando se utiliza desde el principio el metal.

Los ensayos realizados son similares a los anteriores, una vez que se demuestra que funciona el óxido, se buscan las condiciones óptimas para obtener el máximo rendimiento de fibras. (Fig 3.7).

En la tabla 3.2 se expone un resumen de los ensayos realizados a varias temperaturas, tiempos de meseta y porcentajes de aditivo. Las piezas de aluminio son de dimensiones  $\phi=0.4$  y  $L=1$ .

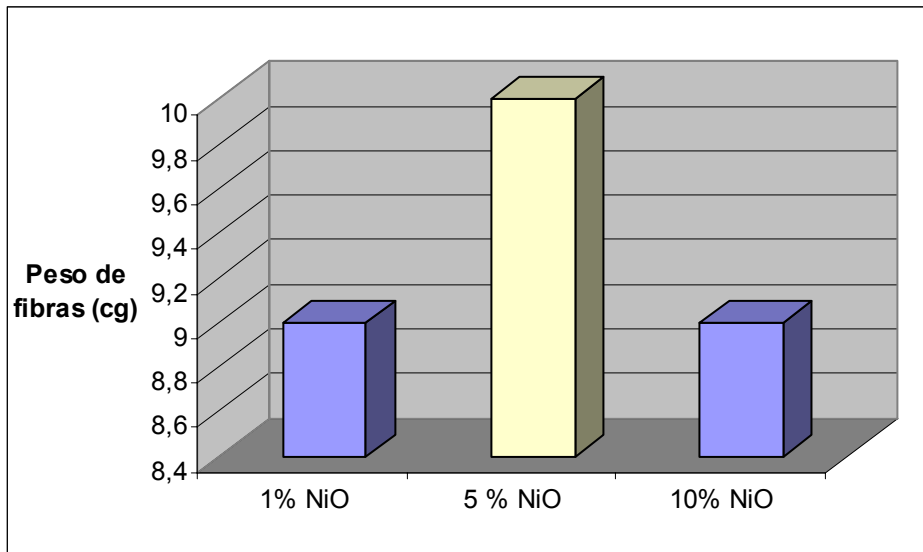


Figura 3.7: Producción de fibras en función del % en peso de NiO añadido.

Mezcla de polvo	$T^a$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$t$ (h)	Peso de fibras (cg)
$\text{SiO}_2$	1300	3	1
$\text{SiO}_2$	1350	3	1,1
$\text{SiO}_2$	1400	3	1,2
$\text{SiO}_2$	1450	3	1,8
$\text{SiO}_2$	1500	3	1,6
$\text{SiO}_2$	1550	3	0,4
$\text{SiO}_2$ +1 bola Ni $\phi$ 5mm	1500	3	4
$\text{SiO}_2$ +2 bolas Ni $\phi$ 5mm	1550	3	7
4 bolas de Ni $\phi$ 5mm	1550	3	7
$\text{SiO}_2$ +10% Ni	1550	3	15
$\text{SiO}_2$ +20% Ni	1550	3	19
$\text{SiO}_2$ +50% Ni	1550	3	18
$\text{SiO}_2$ +1% NiO	1550	3	9
$\text{SiO}_2$ +5% NiO	1550	3	10
$\text{SiO}_2$ +10% NiO	1550	3	9

Tabla 3.2: Ensayos realizados a varias temperaturas, tiempos de meseta y porcentajes de aditivo.

### 3.1.2.- Utilización de Co y sus óxidos.

El cobalto era otro de los elementos candidatos que cumplía las condiciones requeridas para poder ser utilizado a altas temperaturas en el sistema.

Todos los ensayos de esta sección se han hecho utilizando el cobalto o su óxido en polvo, mezclado con la sílice en las mismas condiciones que para el níquel (Tabla 3.3). De la misma manera, se han hecho ensayos a distintas temperaturas y distintos porcentajes de aditivo.

Los resultados obtenidos se reflejan en las siguientes figuras (3.8 y 3.9) donde se representa la cantidad de fibras de alúmina obtenidas en función del cobalto u óxido añadido.

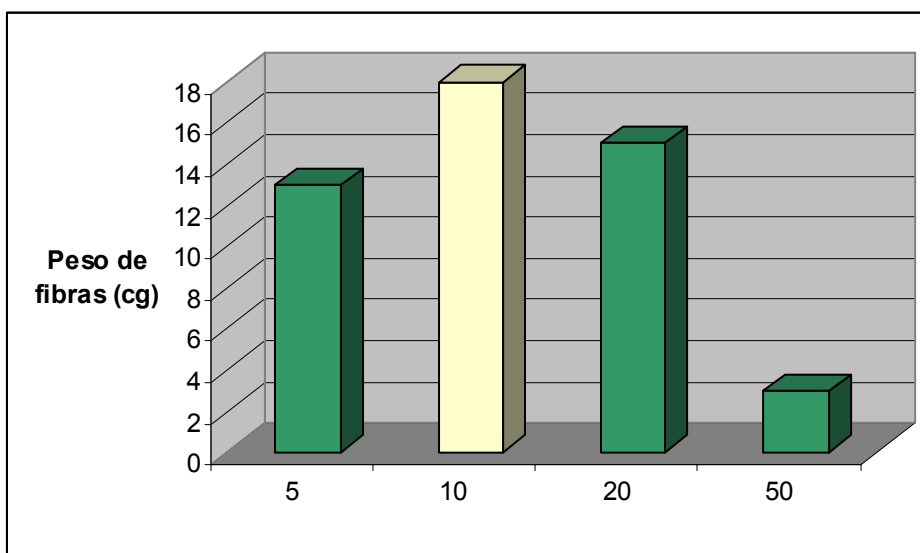


Figura 3.8: Producción de fibras en función del % en peso de Co añadido.

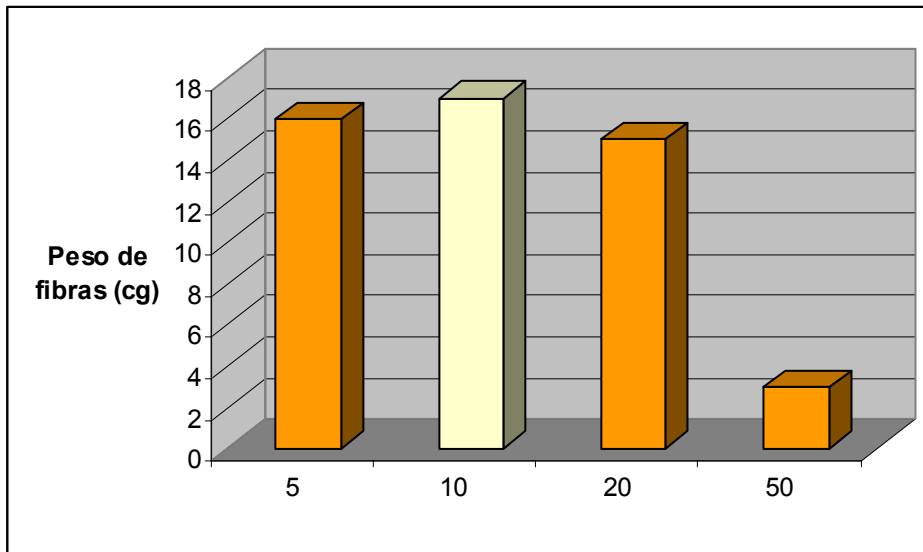


Figura 3.9: Producción de fibras en función del % en peso de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  añadido.

Se puede observar que para cualquiera de los dos aditivos el valor máximo obtenido se encuentra al añadir un 10% de compuesto.

Aditivo	% en peso	Peso de fibras (cg)
COBALTO	5	13
	10	18
	20	15
	50	3
ÓX. COBALTO	5	16
	10	17
	20	15
	50	3

Tabla 3.3: Ensayos realizados con Co y  $\text{Co}_3\text{O}_4$

### 3.1.3.- Caracterización de las fibras obtenidas en atmósferas conteniendo gases de metales.

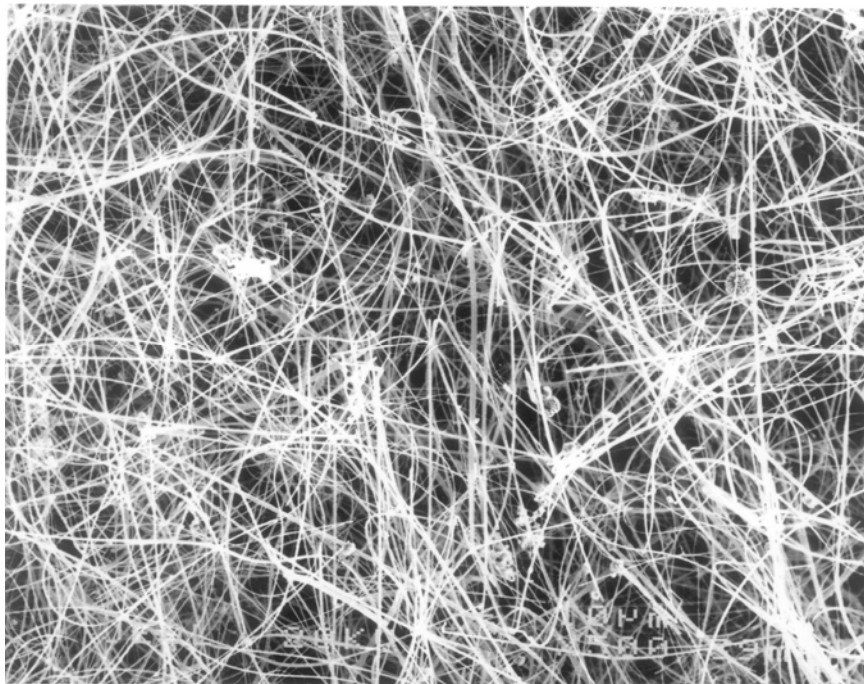
En este apartado se expondrán los resultados del análisis morfológico, químico y mineralógico de las fibras obtenidas en atmósferas conteniendo gases de metales.

### 3.1.3.1.- Resultado del análisis morfológico.

El análisis morfológico a través de SEM muestra que las fibras son de sección hexagonal, (como se ha descrito en el Capítulo I). Las fibras son bastante largas, están entrelazadas entre sí, con una longitud de hasta pocos milímetros y un diámetro más o menos uniforme del orden de 1-20 micras.

En el extremo de cada fibra de sección hexagonal, monocristalina, se puede ver claramente la presencia de una gota, la cual confirma nuevamente que el mecanismo de crecimiento es el VLS. Esta es la situación general, aunque también hemos podido observar la presencia de un porcentaje indeterminado de fibras policristalinas.

Las siguientes figuras muestran algunas micrografías SEM de las fibras obtenidas. En la Fig 3.12 se puede ver claramente un monocristal de alúmina de sección perfectamente hexagonal.



**Figura 3.10: Fibras monocristalinas de alúmina**

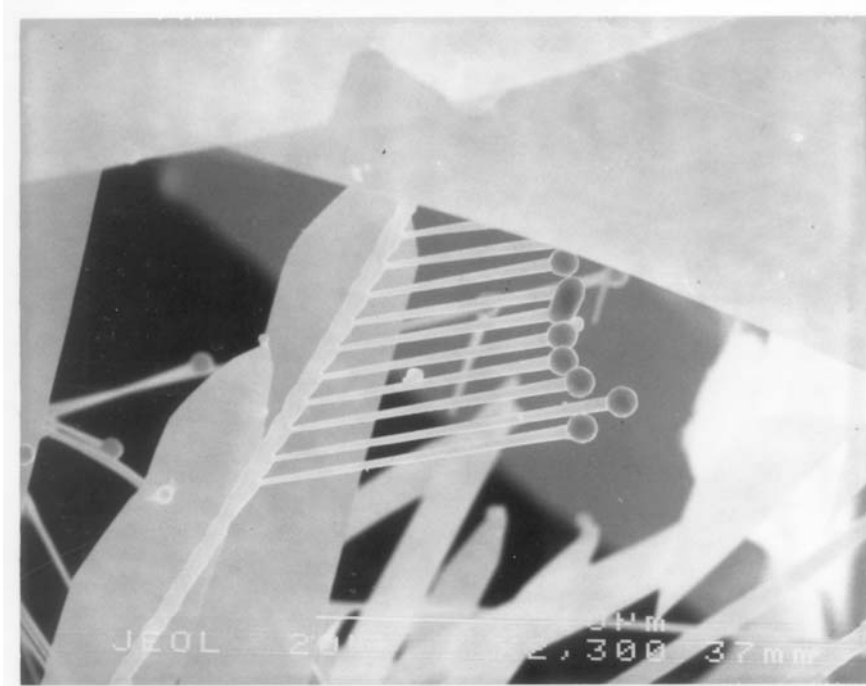


Figura 3.11: Fibras crecidas sobre un sustrato de alúmina con bolas en los extremos

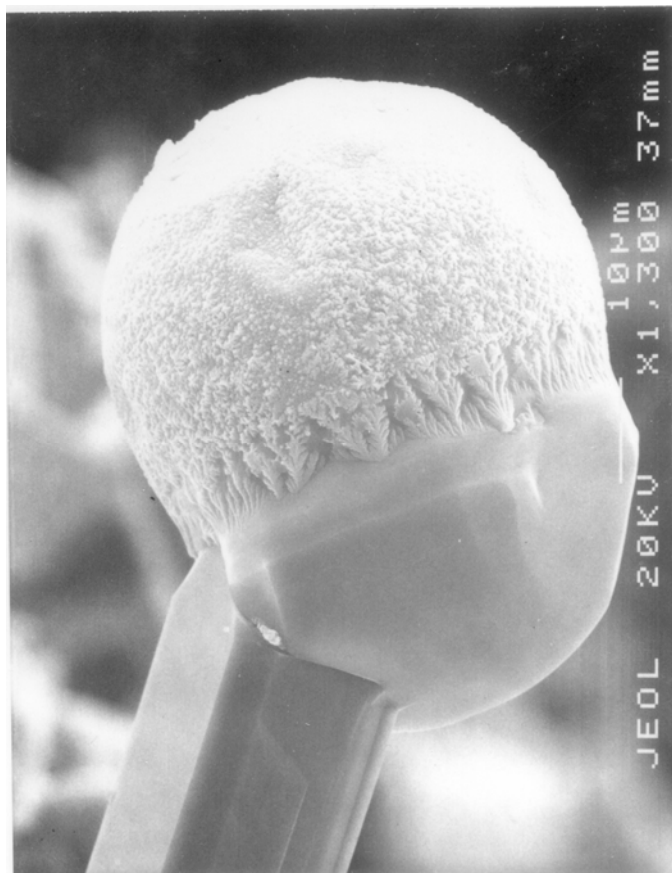


Figura 3.12: Detalle de una bola. Se observa la cristalización superficial de alúmina sobre la gota producida durante el enfriamiento del horno.

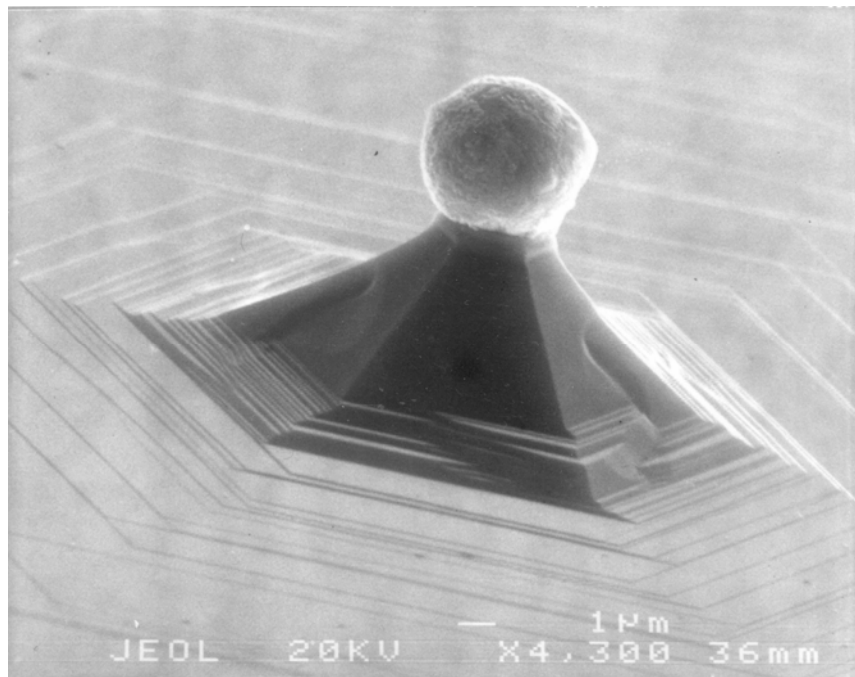


Figura 3.13: Inicio del crecimiento VLS de una fibra

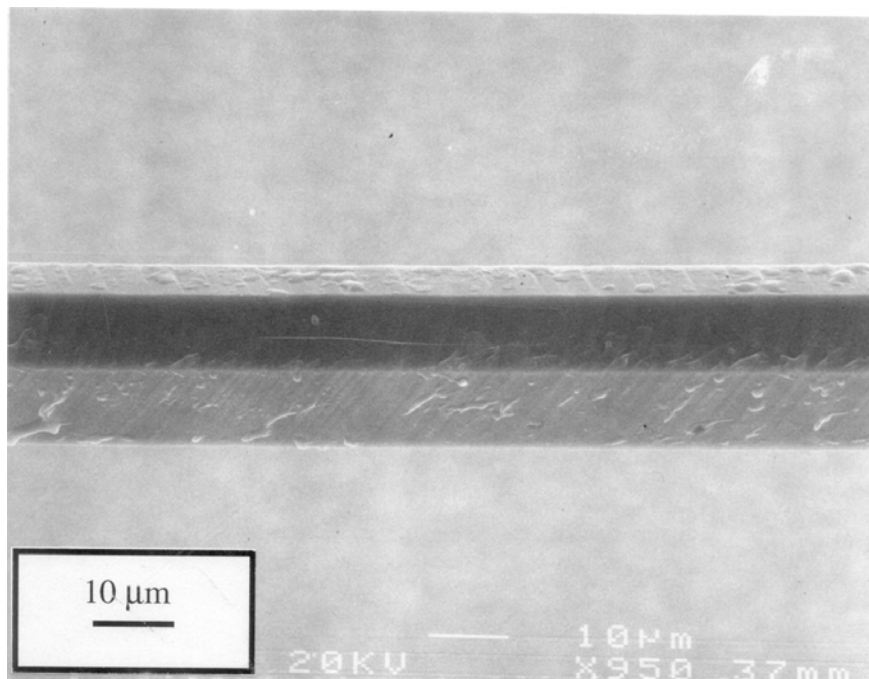


Figura 3.14: Detalle de la sección hexagonal de una fibra monocristalina de alúmina

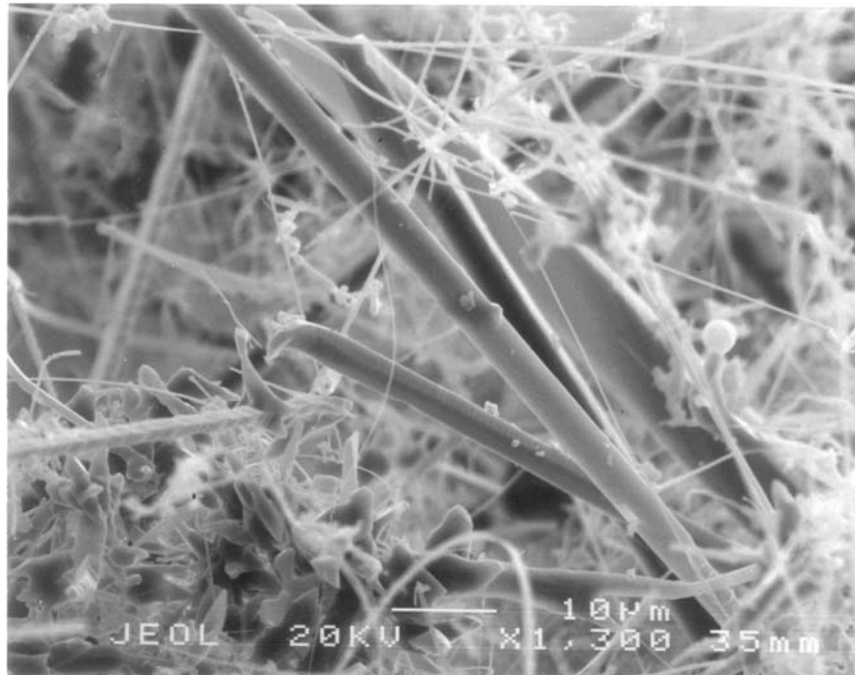
3.1.3.2.- Resultados del análisis químico.

Las fibras obtenidas han sido analizadas por ICP después de aplicarles el protocolo de limpieza descrito en el apartado de Técnicas Experimentales en el Capítulo II, es decir, un ataque ácido que elimina por completo la gota presente en su extremo y las impurezas que pueda haber en su superficie. A través del SEM se ha comprobado que las fibras de alúmina no se ven alteradas por este ataque. (Fig 3.15).

En la siguiente tabla se representa el porcentaje en peso de cada una de las impurezas analizadas. Las columnas representan los diferentes ensayos de adición de Ni o de Co, y las filas el porcentaje en peso de cada impureza. Lógicamente los ensayos en los que se adiciona, por ejemplo, gran cantidad de Ni, presentan mayor contenido de ese metal en las fibras, manteniéndose en cualquier caso en niveles bajos, en el orden de las 100ppm (0.01%).

	<i>Adición de Ni</i>	<i>Adición de Co</i>
% Fe	<0.01	<0.01
% Ni	0.04	<0.01
% Co	<0.01	0.05
% Ca	<0.01	<0.01
% Ti	<<0.01	<<0.01
% Mg	<<0.01	<<0.01
% Cu	<<0.01	<<0.01
% Si	0.01	0.01

**Tabla 3.4: Nivel de Impurezas obtenidas de los ensayos realizados con la adición de Ni ó Co.**



**Figura 3.15: Fibras de alúmina después de aplicar el ataque ácido**

El microanálisis EDS demuestra que la composición de las fibras es únicamente Al y O, mientras que en las gotas se concentran el Ni y el Co.

En las siguientes figuras 3.16 y 3.17 se muestran los resultados del análisis de las fibras de alúmina y de las bolas situadas en el extremo de éstas.

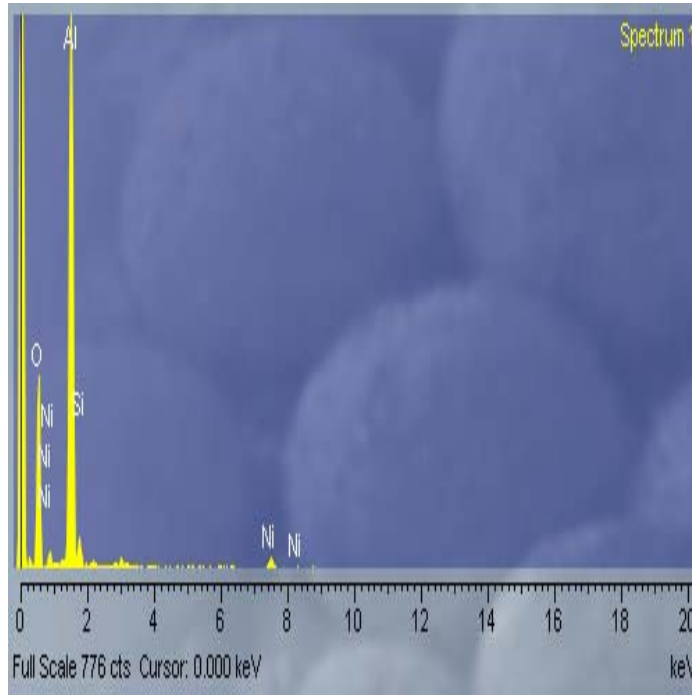


Figura 3.16: Análisis EDS de una fibra

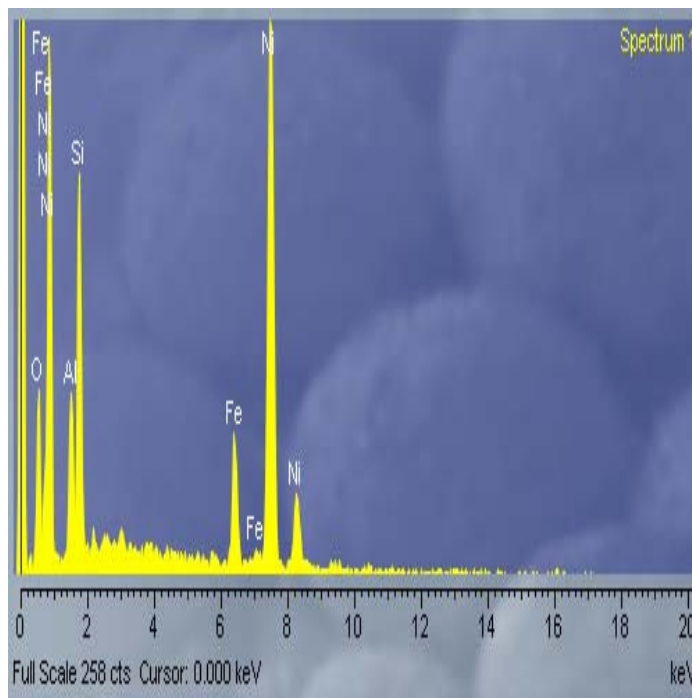


Figura 3.17: Análisis EDS de una bola en un ensayo con Ni

### 3.1.3.3.- Resultado del análisis mineralógico de las fibras. DRX.

El análisis mineralógico de las fibras mediante DRX se ha hecho escogiendo una muestra representativa del material obtenido, y en él se demuestra que las fibras están compuestas por  $\alpha$ -alúmina. Como se puede observar en la figura 3.18 aparecen únicamente los picos que corresponden al corindón, lo que demuestra que las fibras están compuestas sólo por  $\alpha$ -alúmina.

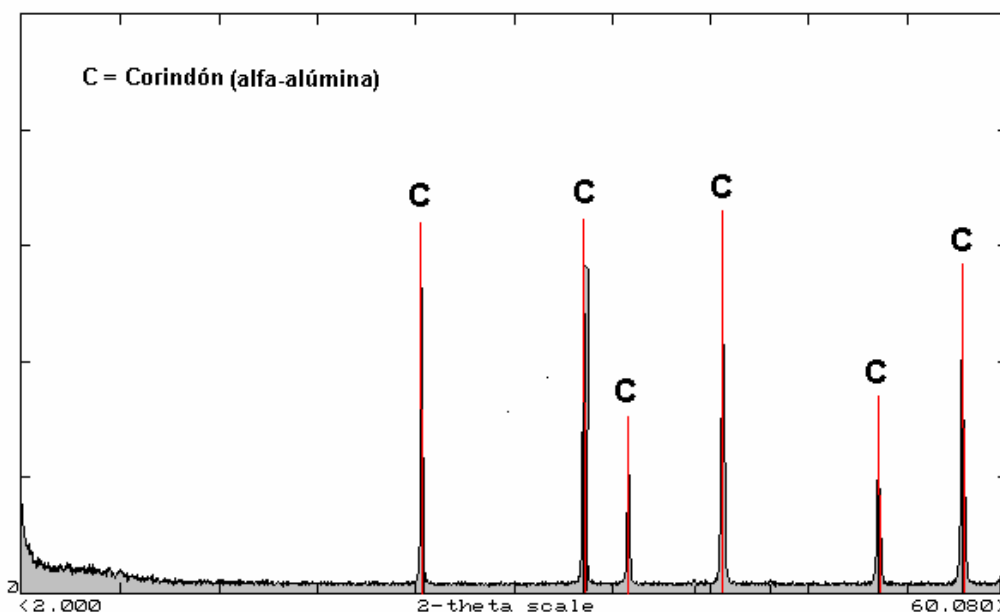


Figura 3.18: DRX de las fibras de alúmina obtenidas

### 3.1.3.4.- Otros resultados.

Aunque los resultados que se muestran en la siguiente tabla no han aportado ningún significativo avance, se recogen aquí porque son interesantes y sirven de ejemplo para descartar el uso del Cu como posible metal catalizador del proceso VLS.

Estas pruebas se han llevado a cabo en el horno de tubo. Los elementos que se han utilizado son Cu, CuO, Si, y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la tabla 3.5 se recogen los ensayos realizados. Todos se hicieron en atmósfera de argón, tiempo de permanencia de 3h a la temperatura de ensayo y una rampa de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min. El aluminio se utilizó en forma de hilo de 4mm de diámetro y 1cm de longitud.

Mezcla (g)	Piezas Aluminio	Temperatura (°c)	Resultados (cg)
$SiO_2+20\%Ni+1\%Fe_2O_3$	16	1550	19
$SiO_2+20\%Ni+1\%Fe_2O_3+1\%Si$	16	1550	55
$SiO_2+20\%Ni+0.5\%Fe_2O_3+1\%Si$	16	1550	53
$SiO_2+20\%Ni+0.5\%Fe_2O_3+0.5\%Si$	16	1550	30
$SiO_2+20\%Ni+0.5\%Fe_2O_3+0.5\%Si+5\%CuO$	8	1550	
$Al_2O_3+20\%SiO_2+alambre\ Cu$	5	1450	8
$Al_2O_3+20\%SiO_2+alambre\ Cu$	5	1550	
$Al_2O_3+15\%SiO_2+alambre\ Cu+1\%Fe_2O_3$	5	1450	10
$Al_2O_3+15\%SiO_2+30\%Cu$	5	1450	
$Al_2O_3+15\%SiO_2+15\%Cu$	5	1450	
$Al_2O_3+15\%SiO_2+10\%Cu$	5	1450	
$Al_2O_3+15\%SiO_2+5\%Cu$	5	1450	
$Al_2O_3+15\%SiO_2+15\%CuO$	5	1450	
$Al_2O_3+15\%SiO_2+10\%CuO$	5	1450	
$Al_2O_3+15\%SiO_2+5\%CuO$	5	1450	9
$Al_2O_3+15\%SiO_2+2.5\%CuO$	5	1450	
$SiO_2+25\%CuO$	5	1450	
$SiO_2+5\%CuO$	5	1450	

Tabla 3.5: Ensayos varios realizados en el horno de tubo

En los ensayos marcados en rojo no se ha recogido el peso de las fibras obtenidas por varios motivos: pasivación o evaporación completa del aluminio y sin reacción, o crecimiento de fibras de tamaños muy pequeños y pegadas a la superficie del aluminio difíciles de cuantificar.

### 3.2.- ADICIÓN DE MATERIALES REFRACTARIOS.

Es importante decir que todos los ensayos realizados anteriormente se han hecho con la idea de añadir al sistema los metales para alterar la atmósfera en la que las fibras crecen. Pero, nos sugirieron dudas como: ¿cuánta sílice es necesaria en realidad para el crecimiento de las fibras?, ¿se consigue la misma producción disminuyendo la cantidad de esta materia prima?. Hemos de considerar que la cantidad de polvo utilizada como lecho está limitada porque debe servir de “cama” a los hilos de aluminio, y por tanto la cantidad total de polvo empleada no puede disminuir sin alterar la naturaleza de los ensayos.

Para aclarar estas dudas, se pensó en la utilización de materiales que, mezclados íntimamente con la sílice, no alterasen la atmósfera del horno, lo cual podría impedir o limitar el crecimiento de las fibras por VLS. Los candidatos ensayados fueron materiales refractarios como por ejemplo la alúmina y el óxido de itrio. El empleo de dichos materiales permitiría en principio reducir la cantidad de  $\text{SiO}_2$ , sin alterar la profundidad del lecho sobre el que se apoya el Al.

El segundo objetivo de estos ensayos, y quizá más importante, consistía en determinar la influencia de esta variable sobre la producción de fibras y sobre su morfología.

Los ensayos consistieron, por un lado, en mezclar diferentes porcentajes de sílice (5, 10, 15, 20, 25, 30, y 50%) con la alúmina y, por otro lado, preparar estas mezclas añadiéndoles la cantidad óptima de níquel (20%). Se ha escogido el níquel en vez de utilizar cobalto porque los resultados, en cuanto a la producción de fibras, son ligeramente mejores en el primer caso.

Sobre estas mezclas se colocaron las piezas de aluminio y se introdujeron en el horno de tubo. Se han escogido dos temperaturas de trabajo para cada ensayo (1450°C y 1550°C) y el tiempo de permanencia de 3h. Las condiciones de tiempo y temperatura de los ensayos fueron las mismas que en el caso anterior. (Tabla 3.6).

En la figura 3.19 se representa la cantidad en cg de fibras que se obtienen en función de la concentración de sílice y de la adición de níquel.

A la temperatura de trabajo de 1450°C se puede observar que la cantidad de fibras obtenida aumenta en función de la cantidad de sílice empleada hasta alcanzar un máximo. Este valor se obtiene alrededor del 25% de sílice y es a partir de entonces cuando comienza a decrecer la curva de obtención de fibras. Cuando le añadimos níquel al sistema se obtiene una curva muy parecida, aunque con mayor producción relativa. El valor máximo de la curva en este caso, también lo encontramos en un 25% de sílice, excepto a 1550°C cuyo punto máximo se obtiene al 100%.

Mezcla de polvo (g)	<sup>a</sup> (°C)	t (h)	Peso de fibras (cg)
$\text{Al}_2\text{O}_3$ +5% $\text{SiO}_2$	1450	3	4,7
	1550		1,4
$\text{Al}_2\text{O}_3$ +10% $\text{SiO}_2$	1450	3	0,5
	1550		9
$\text{Al}_2\text{O}_3$ +15% $\text{SiO}_2$	1450	3	1
	1550		11
$\text{Al}_2\text{O}_3$ +20% $\text{SiO}_2$	1450	3	1,9
	1550		11
$\text{Al}_2\text{O}_3$ +25% $\text{SiO}_2$	1450	3	7
	1550		12
$\text{Al}_2\text{O}_3$ +30% $\text{SiO}_2$	1450	3	4
	1550		10
$\text{Al}_2\text{O}_3$ +50% $\text{SiO}_2$	1450	3	4
	1550		6
$\text{Al}_2\text{O}_3$ +100% $\text{SiO}_2$	1450	3	1,8
	1550		0,4
$\text{Al}_2\text{O}_3$ +5% $\text{SiO}_2$ +20%Ni	1450	3	5
	1550		6
$\text{Al}_2\text{O}_3$ +10% $\text{SiO}_2$ +20%Ni	1450	3	8
	1550		15
$\text{Al}_2\text{O}_3$ +15% $\text{SiO}_2$ +20%Ni	1450	3	6
	1550		16
$\text{Al}_2\text{O}_3$ +20% $\text{SiO}_2$ +20%Ni	1450	3	6
	1550		11
$\text{Al}_2\text{O}_3$ +25% $\text{SiO}_2$ +20%Ni	1450	3	8,7
	1550		12
$\text{Al}_2\text{O}_3$ +30% $\text{SiO}_2$ +20%Ni	1450	3	7,4
	1550		15
$\text{Al}_2\text{O}_3$ +50% $\text{SiO}_2$ +20%Ni	1450	3	6,5
	1550		5
$\text{Al}_2\text{O}_3$ +100% $\text{SiO}_2$ +20%Ni	1450	3	1,8
	1550		19

Tabla 3.6: Ensayos realizados disminuyendo la concentración de sílice en la base del crisol.

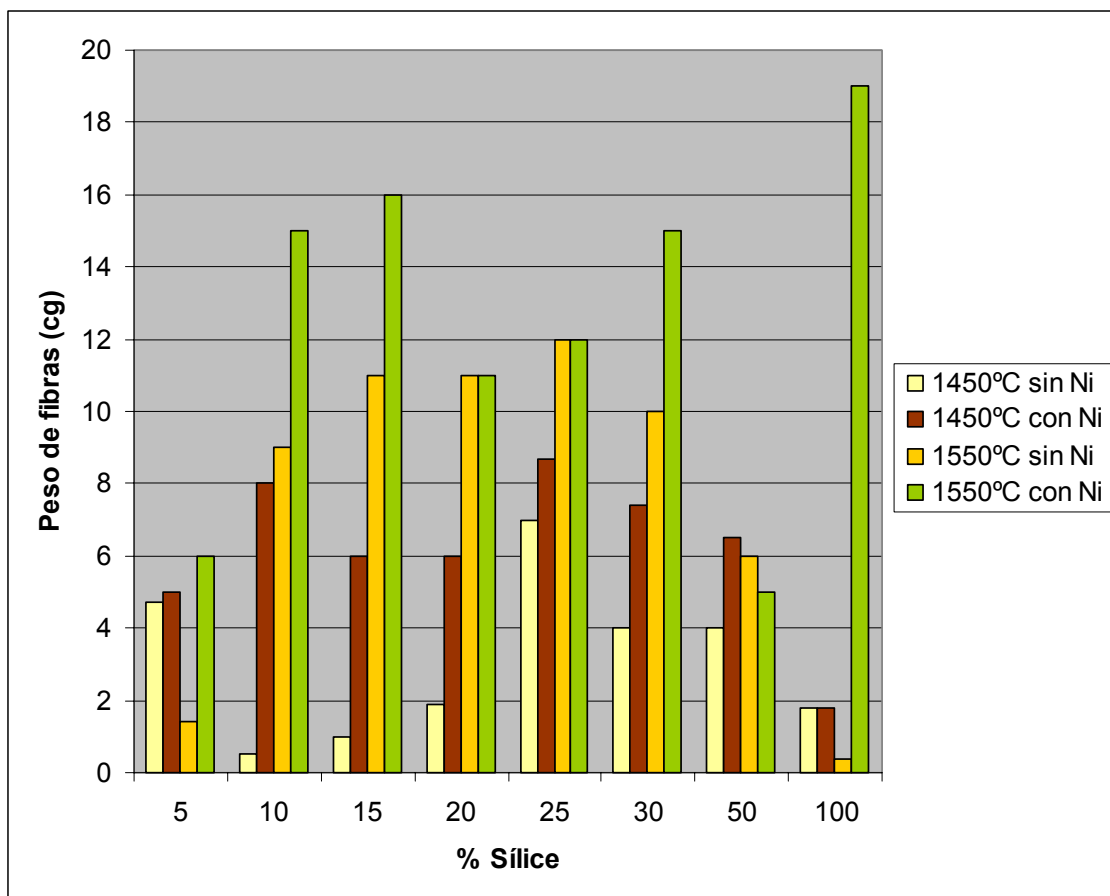


Figura 3.19: Peso de fibras obtenidas en función de la concentración de  $\text{SiO}_2$  y del Ni añadido.

Hay que destacar que los resultados obtenidos con un 5% de sílice a esta temperatura, son extraños y no guardan mucha relación con los demás de la curva. Aunque estos ensayos han sido repetidos varias veces, curiosamente obtenemos siempre el mismo dato, lo que descarta que sean resultados debidos a posibles errores de operación. No hemos encontrado una explicación clara a este fenómeno, aunque una serie de diversos factores podrían justificar este comportamiento.

Otro resultado llamativo de esta gráfica se observa al comparar la producción de fibras a 1550°C y 1450°C en determinadas condiciones. Cuando empleamos diluciones de sílice, y sin añadir Ni, por norma general se obtienen más fibras a 1550°C que a 1450°C. Este hecho parece contradecir nuestros conocimientos previos sobre el mecanismo VLS, que por lo que se había demostrado anteriormente, a 1550°C se debería detener completamente la producción de fibras y se haría necesaria la incorporación al sistema de un metal como el Ni.

Esto es un hecho relevante, que justifica que la mezcla de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en polvo permite mejorar la producción de fibras de alúmina en muchas circunstancias.

En todo caso, el resultado óptimo se ha obtenido para 1550°C, 20% de Ni y 100% de SiO<sub>2</sub>. Dicho de otra manera, a 1550°C y 20% de Ni las mezclas de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no mejoran la producción aunque en otras condiciones sí lo hagan.

A continuación, y teniendo en cuenta que al mezclar la sílice con la alúmina se obtiene siempre un porcentaje de mullita (de acuerdo con el correspondiente diagrama de fases), se decidió realizar otra serie de ensayos. En ellos se sustituían las mezclas SiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por mullita, tratando de encontrar una explicación a los resultados.

Se pudo observar que el aluminio se consumía completamente, y sobre el crisol aparecían zonas bastante oscuras debidas probablemente a la evaporación del aluminio. Siempre se observó la aparición de fibras crecidas por todo el crisol, aproximadamente una media de 10cg.

Otro material utilizado fue el Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los ensayos se realizaron de la misma manera que con alúmina, mezclando varios porcentajes de itria, (5%, 10%, 20%) con la sílice, para verificar si se obtienen los mismos resultados independientemente del material refractario empleado para la mezcla con la sílice. El peso de fibras obtenido ronda los 5-7cg. Las condiciones de trabajo fueron:

Temperatura de trabajo de 1550°C

Tiempo de permanencia de 3 horas

Rampa de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min

### **3.2.1.- Resultado del análisis de las fibras.**

Las siguientes micrografías del SEM muestran el análisis morfológico de las fibras obtenidas en cualquiera de las condiciones anteriormente descritas. En la práctica, existe en cada experimento una gran variedad de fibras, de morfologías diversas. Por lo tanto, establecer diferencias entre un ensayo y otro depende en gran medida del observador, aunque éste sea un método bastante subjetivo. Con todo, podríamos decir que en las muestras donde se utilizó de base Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aparecen fibras cristalinas con una estructura hexagonal y de gran longitud. (Fig 3.20). Y en las muestras donde se utilizó de base mullita se observan muchos puntos de nucleación. (Fig 3.21). Sin embargo, cuando se utiliza Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la morfología de las fibras varía, tienen mayor diámetro y la mayoría son policristalinas. (Fig 3.22). En la figura 3.23 se muestra una micrografía de SEM de fibras obtenidas utilizando

$Y_2O_3$  como aditivo. En ella se pueden apreciar fibras de alúmina unidas probablemente por un vidrio de sílice.

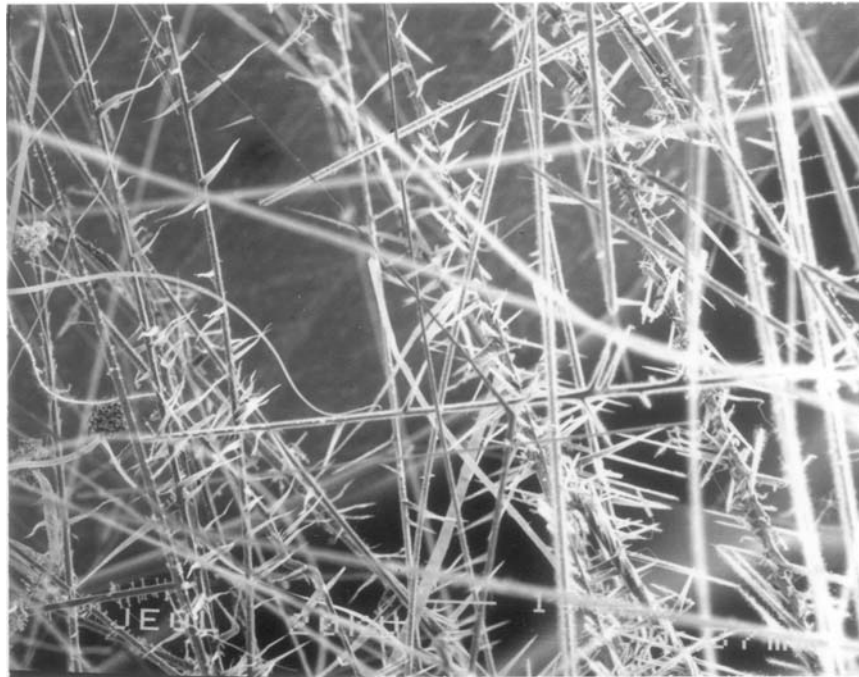


Figura 3.20: Fibras de alúmina utilizando alúmina como material refractario

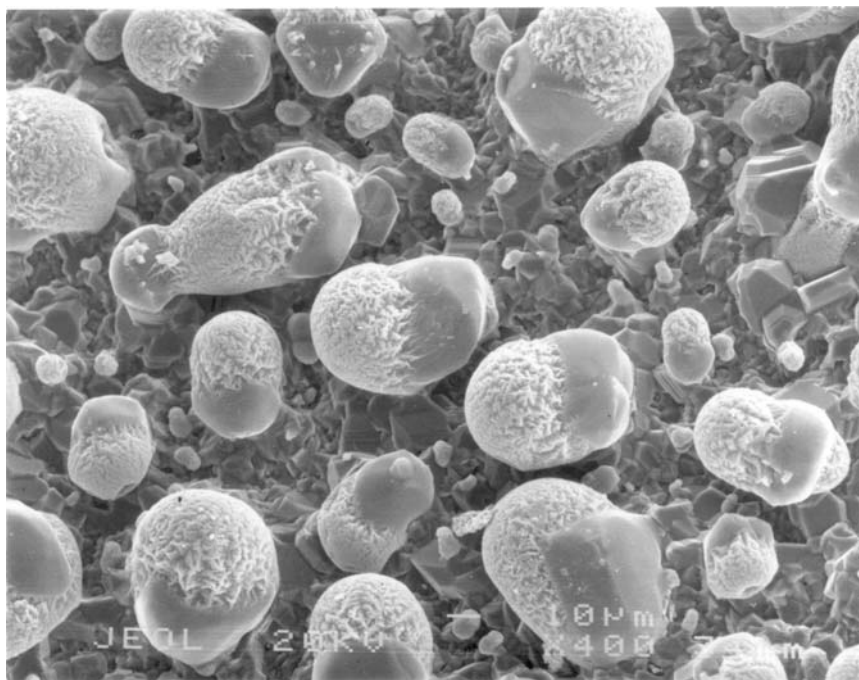


Figura 3.21 Fibras de alúmina iniciando su crecimiento VLS. En este ensayo la sílice fue mezclada con la mullita.



Figura 3.22: Fibras de alúmina obtenidas mezclando la sílice con un 10% de itria.

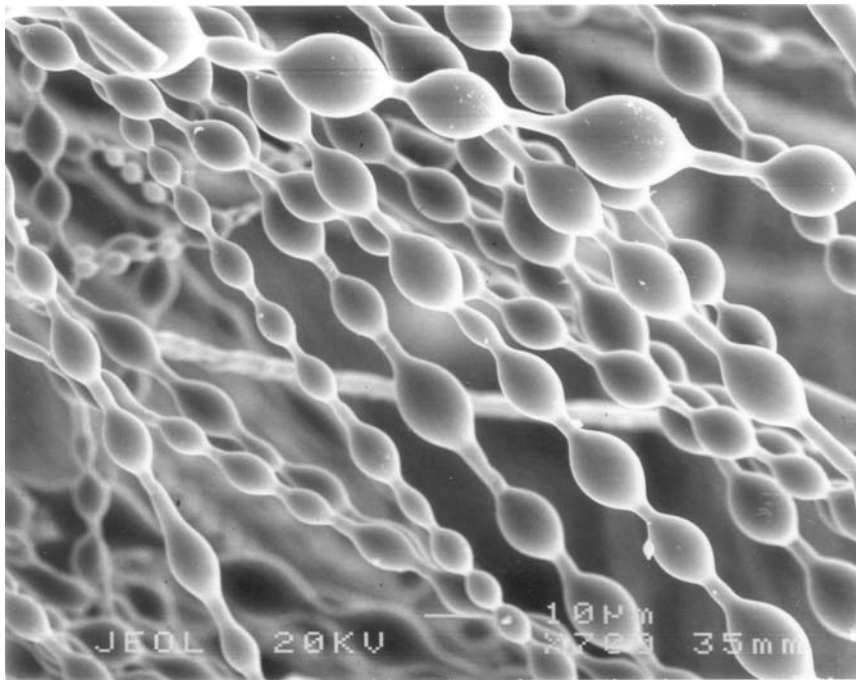


Figura 3.23: Cuando se adiciona  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a menudo se observan fibras de alúmina unidas por un vidrio de sílice.

### 3.2.1.1.- Resultados del análisis mineralógico de las fibras. DRX.

El resultado del análisis DRX de las fibras es el mismo si utilizamos como material refractario alúmina, mullita o itria. El difractograma muestra que la fase cristalina de las fibras es siempre corindón.

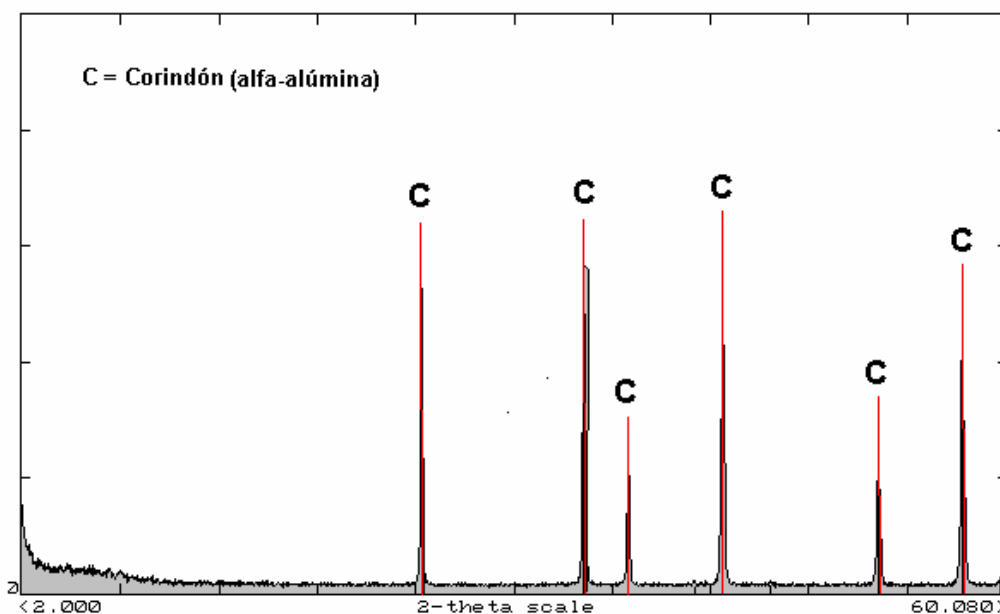


Figura 3.24: DRX fibras monocristalinas de alúmina

Se ha decidido que, aunque estos aditivos tienen algún efecto en el sistema, no producen mejora en el rendimiento neto a 1550°C con el 20%Ni. Por lo tanto, no se han tenido en cuenta para el escalado del procedimiento al horno de atmósfera controlada. Esto no resta importancia a estos ensayos, ya que consideraciones económicas podrían indicar que este procedimiento fuera más viable empleando mezclas de materiales en la sílice. También indican que la presencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la sílice después de un ensayo normal no representa ningún inconveniente para reutilizar (reciclar) este material para sucesivos ensayos. Por tanto estos resultados son una herramienta más, una variable que permite controlar el sistema.

### 3.3.- ESCALADO DEL PROCEDIMIENTO A UN HORNO DE CÁMARA DE ATMÓSFERA CONTROLADA.

Hasta ahora todos los ensayos descritos fueron realizados en un horno de tubo de alúmina, cilíndrico y de dimensiones reducidas. Pero para llevar a cabo este procedimiento a escala de planta piloto se hacía indispensable emplear otro horno de mayor capacidad. En nuestro caso el ICG adquirió a tal efecto un horno de atmósfera controlada con una cámara de dimensiones (30\*35\*40) cm refrigerada por agua. (Fig 3.25 A y B). Como se puede ver en la fotografía, el interior de la cámara está completamente recubierto por un aislante de fibras cerámicas de alúmina.



Figura 3.25: A) Horno de cámara de atmósfera controlada. B) Detalle de la cámara.

Para colocar el necesario lecho de sílice, se han utilizado bandejas de diferentes materiales cerámicos, alúmina, SiC recristalizado, SuperSiC de 1900°C, mullita y aluminato cálcico. Su elección se explicará con detalle más adelante. Los ensayos se han realizado todos a una temperatura de trabajo de 1550°C con 3h de permanencia y una rampa de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min. Los reactivos empleados fueron SiO<sub>2</sub>, Ni en polvo y Al en forma de hilo (descritos en el Capítulo de Materiales y Métodos).

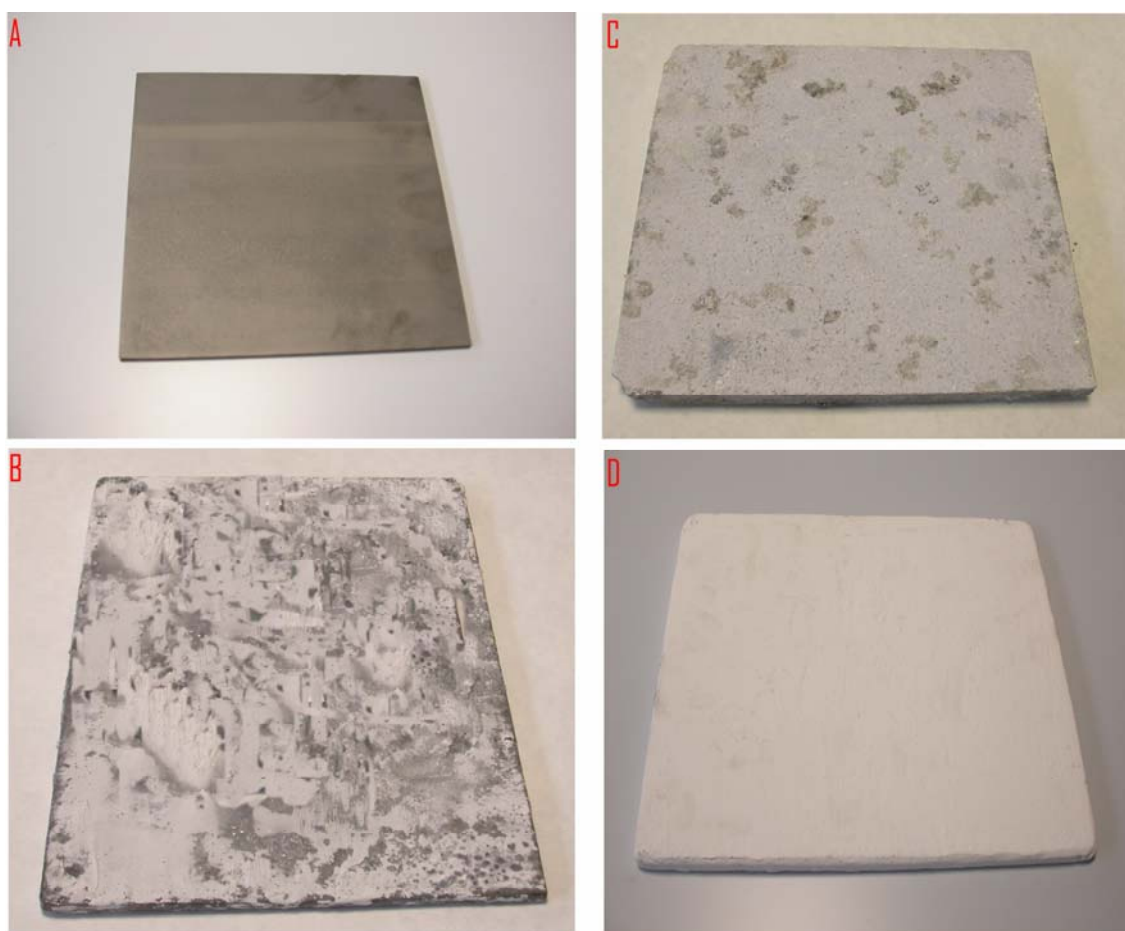


Figura 3.26: Tipos de bandejas A) Super SiC de 1900°C. B) Carburo de Silicio recristalizado. C) Mullita. D) Aluminato Cálcico

### **3.3.1.- Influencia del revestimiento aislante de la cámara: Humedad. Aparición de “arbustos” de alúmina.**

Como ya se ha explicado anteriormente, el interior de la cámara del horno está formado por un aislante de fibra de alúmina. En principio este aislante no tendría que interferir en el mecanismo porque debería de ser capaz de soportar sin alterarse las temperaturas de

trabajo, sin interaccionar con los gases que dan lugar a la formación de las fibras. Sin embargo, como veremos, esto puede no ser así siempre.

Las primeras pruebas realizadas consistieron en tratar de reproducir las mismas condiciones que en el horno de tubo.

En un crisol de alúmina se coloca una mezcla íntima entre la sílice y un 20% de níquel y sobre ella 4 piezas de aluminio de 1cm de longitud. Todo ello se introduce en el interior de la cámara del horno y se somete a un ciclo de 3 horas en atmósfera de argón a una temperatura de 1550°C, con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min.

Al finalizar los primeros ensayos aparecía el aluminio completamente oxidado, a veces en forma de pequeñas bolas indicando que durante el ciclo térmico se había alcanzado la fusión del aluminio, pero en ningún caso había evidencia de fibras. (Fig 3.27).

Se comenzaron a barajar multitud de hipótesis, que fueron descartándose una a una. Se pensó, por ejemplo en que en las nuevas condiciones, por alguna razón, el Si no alcanzaba formarse, y por tanto se procedió a añadir distintos porcentajes de Si (1% y 5%) a la mezcla del lecho. Estos ensayos no condujeron a ningún resultado concluyente. Se razonó entonces que la relación de cantidad de muestra a volumen del horno era diferente ahora, y por lo tanto tratamos de resolver este problema tapando los crisoles. Nuevamente obtuvimos resultados dispares, sin conseguir obtener sistemáticamente fibras.

La siguiente hipótesis considerada fue que dado que la geometría de ambos hornos era diferente, no se alcanzaban los mismos niveles de purga. Para descartarlo, se realizaron medidas comparativas entre ambos hornos mediante la combinación de medidores "piranni" de vacío con sensores de oxígeno de circonita. La conclusión fue que transcurridos 20 minutos de purga con 0.6L/min de Argón en el horno de tubo se alcanzaban atmósferas que eran equivalentes a cuando se realizaban dos ciclos consecutivos de vacío/purga con Ar en el horno de cámara. Por tanto, no pudimos encontrar ninguna razón "medible" que justificara la dificultad de producir fibras, y por lo tanto, esta hipótesis fue de nuevo eliminada.

Se repitieron una y otra vez los ensayos para comprobar realmente cual era el problema pero, sin embargo, unas veces salían unas pocas fibras y otras veces el aluminio volvía a aparecer completamente oxidado, sin aparente explicación.

Se pensó entonces que si, como parecía evidente, los hilos de aluminio sufrían una oxidación excesiva, esto era porque aparecía oxígeno dentro del horno, y había que buscar cómo era posible. Para comprobarlo, se repitieron los ensayos varias veces controlando una por una las posibles vías de entrada. Se vigilaron las juntas del horno, que fueron repasadas con silicona de alta temperatura, la puerta de entrada a la cámara para que estuviese bien sellada, encargando un nuevo cierre a AGNI, o la válvula de sobrepresión

de gas cuyo funcionamiento hubo que corregir. Los resultados obtenidos eran casi siempre los mismos: el aluminio aparecía oxidado, y no se obtenían fibras. (Fig 3.27).

Comenzamos entonces a emplear el horno siempre en las condiciones que considerábamos idóneas; vigilando que el proceso se llevara a cabo siempre en las condiciones más inertes posibles.



Figura 3.27: crisol con aluminios oxidados

Así pues, las siguientes pruebas se hicieron purgando el horno varias veces con ciclos de vacío hasta conseguir una presión total de  $10^{-1}$  mbar y luego rellenando con argón. Sorprendentemente, los hilos de aluminio aparecían cubiertos por una capa blanca cuyo aspecto era como fibras pequeñas de alúmina sinterizadas. Sobre ella aparecían grandes bolas unidas y formadas por fibras de alúmina y silicio. Debido a su apariencia los hemos denominado “arbustos”. (Figura 3.28).

Estos arbustos se caracterizaron por DRX, resultando que eran, como se explicará más adelante, de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Lo más sorprendente era que estas formaciones pesaban varios gramos, indicando una deposición masiva de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aunque su morfología distaba mucho de la deseada.



**Figura 3.28: Aparición de arbustos**

Poco a poco comenzamos a darnos cuenta de que, curiosamente, al avanzar la semana los ensayos iban saliendo mejor: a medida que transcurrían los días los hilos de aluminio dejaban de oxidarse, los arbustos iban desapareciendo y se iban formando las primeras fibras de alúmina. Este efecto estaba disimulado por las continuas operaciones de mantenimiento del horno, (que ya hemos explicado) además de que cada 4 ó 5 días hacíamos un ciclo en aire para proteger las resistencias (siguiendo las recomendaciones del fabricante del horno). Cuando nos dimos cuenta de este fenómeno, se empezó a sospechar que el revestimiento del horno realmente afectaba al sistema, pues al ser poroso y de bastante grosor, podría retener alguna molécula absorbida que impidiese la formación de las fibras. Como primera hipótesis, se pensó en la humedad del ambiente, que podría estar afectando a la atmósfera durante los ensayos del horno. Esto nos animó a intentar reproducir este problema en el horno de tubo y ver si, incorporando vapor de agua, se producía el mismo efecto, generándose arbustos.

Se realizó entonces, una prueba en el horno de tubo colocando en uno de los extremos una pieza pequeña de aislante. Este aislante, formado por el mismo tipo de material que el revestimiento del horno, se humedeció por inmersión en agua. El objetivo de este ensayo era averiguar si el agua que contenía la pieza intervendría realmente en el sistema. Los resultados obtenidos fueron los esperados, apareciendo grandes cantidades de los conocidos "arbustos".

Para terminar de demostrar las teorías que se fueron formulando, se llevó a cabo un nuevo experimento en el horno de tubo. Se obligó a pasar la corriente de argón a través de un

recipiente lleno de hielo, con el fin de comprobar si también salían arbustos. Efectivamente, en la Fig 3.29 se puede ver el resultado, sobre algunos hilos de aluminio se puede ver el crecimiento de fibras en forma de arbustos.



**Figura 3.29: Ensayo realizado a 1550°C haciendo pasar el argón a través de un recipiente con hielo antes de entrar en la atmósfera del horno.**

Como consecuencia, finalmente se consiguió detectar el origen del problema, y así podemos resolverlo. Para ello había que cuidar varios puntos, y conseguir que el horno trabaje en las condiciones necesarias para el crecimiento de las fibras:

Hay que eliminar completamente la posible humedad acumulada en las paredes y evitar que se deposite durante el tiempo que la cámara está abierta. Los ensayos tienen que hacerse de forma continua, purgar previamente dos veces el horno y evitar en lo posible que entre humedad dentro de la cámara. Trabajando de esta manera finalmente conseguimos eliminar toda la humedad residual de las paredes del aislante, y se pudo producir fibras de alúmina de forma sistemática. (Fig 3.30).



Figura 3.30: Crisol con fibras de alúmina

#### 3.3.1.1.- Resultados de los análisis de los arbustos.

Como ya se ha explicado anteriormente los “arbustos” tienen el aspecto de pequeñas fibras de alúmina sinterizadas. Normalmente son de color blanco y terminan en una capa de forma redondeada y de color negro. En la figura 3.31 se muestran dos fotografías donde se puede ver su aspecto general.

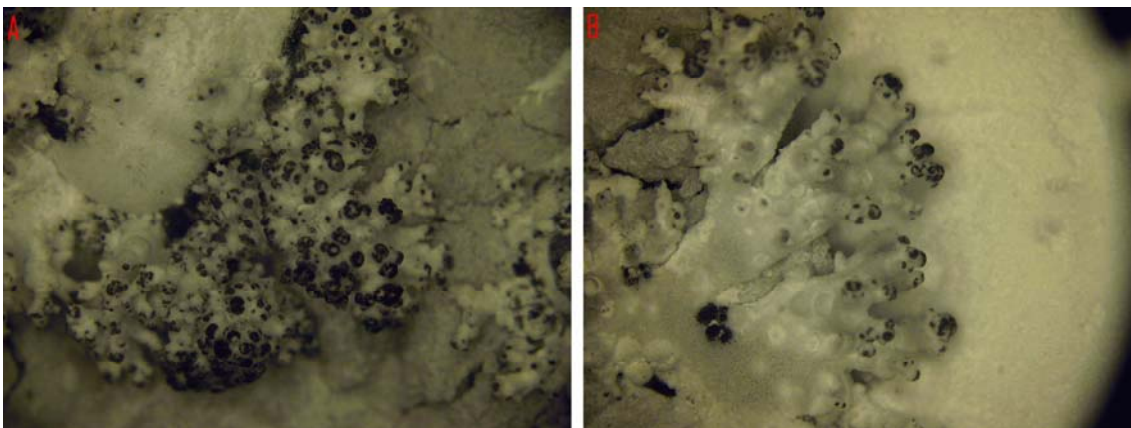


Figura 3.31: Detalle del aspecto de los arbustos.

En la siguiente figura se muestra el aspecto microscópico de los arbustos mediante una micrografía del SEM.

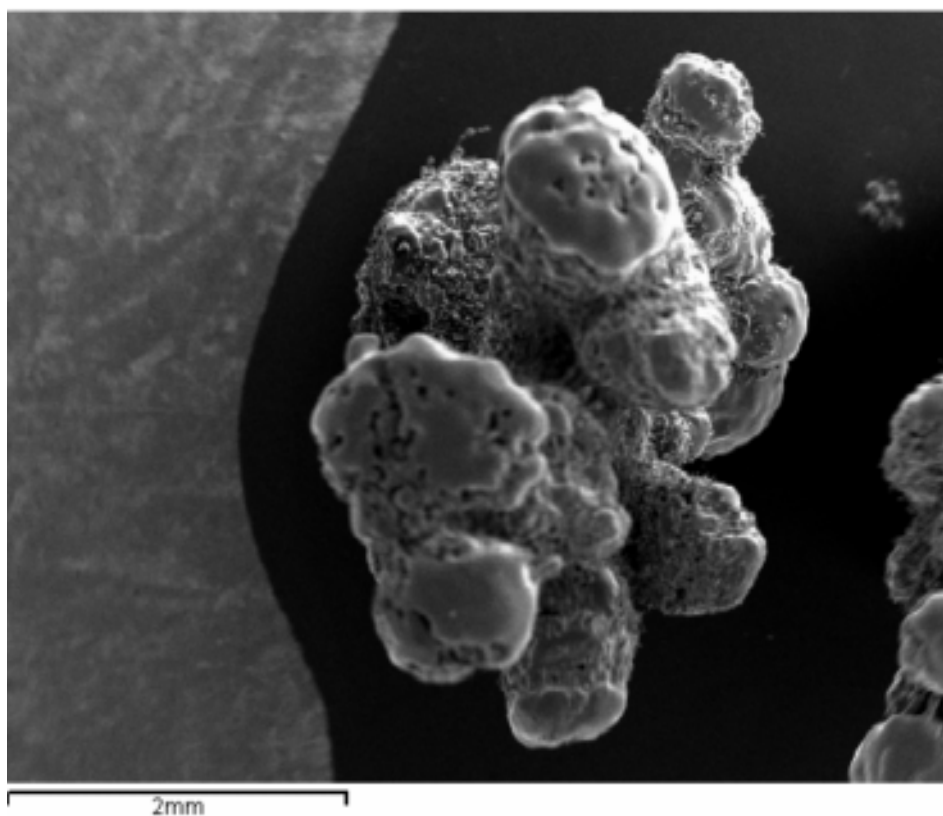


Figura 3.32 Micrografía de los “arbustos”

#### 3.3.1.1.1.- Análisis mineralógico. DRX.

El análisis mineralógico de los “arbustos” se ha hecho moliendo la muestra por debajo de  $63\mu\text{m}$ . En la figura 3.33 se representa un difractograma con las distintas fases cristalinas observadas. El componente mayoritario corresponde al corindón y en menor proporción aparecen también mullita, cristobalita y níquel. Este hecho será justificado en el Capítulo de Discusión.

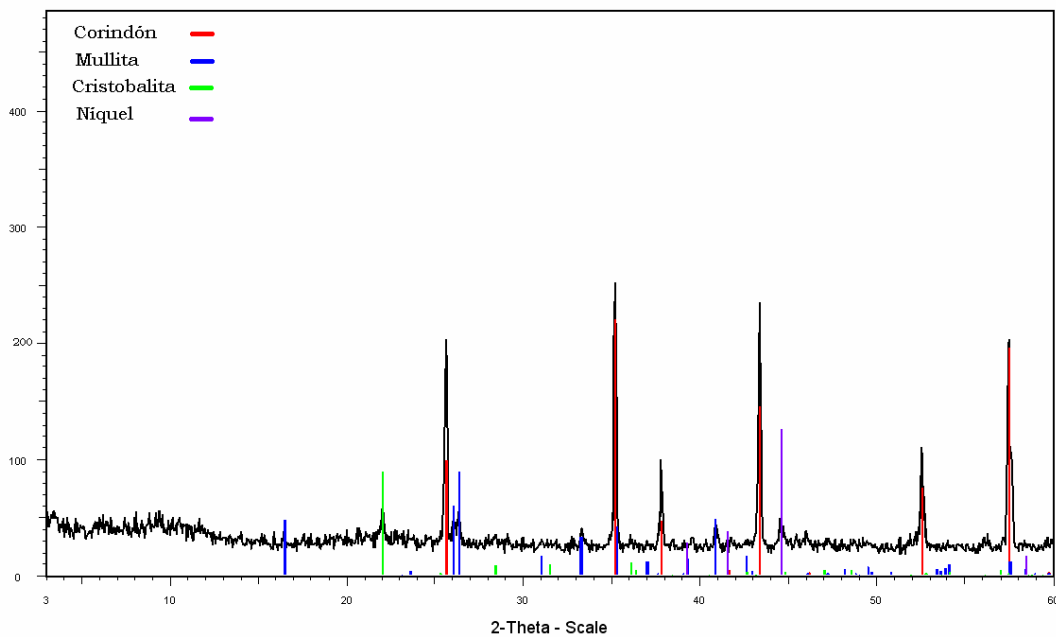


Figura 3.33: DRX de los “arbustos”

### 3.3.1.1.2.- Análisis químico. SEM.

En la figura 3.34 se muestra una micrografía SEM de los denominados “arbustos”. En ella se pueden diferenciar dos zonas en cuanto a su morfología: una de aspecto fibroso y otra en forma de masa continua que cubre a estas fibras. En la Fig 3.35 se representa el análisis EDS que corresponde a la zona más uniforme. En ella se puede ver que los elementos que la forman son Al, Si y O. hay que destacar que el porcentaje de Si y O es muy variable, siendo en algunos puntos muy alto el contenido en Si, mientras que en otras zonas de esta capa está más igualado el silicio y el oxígeno.

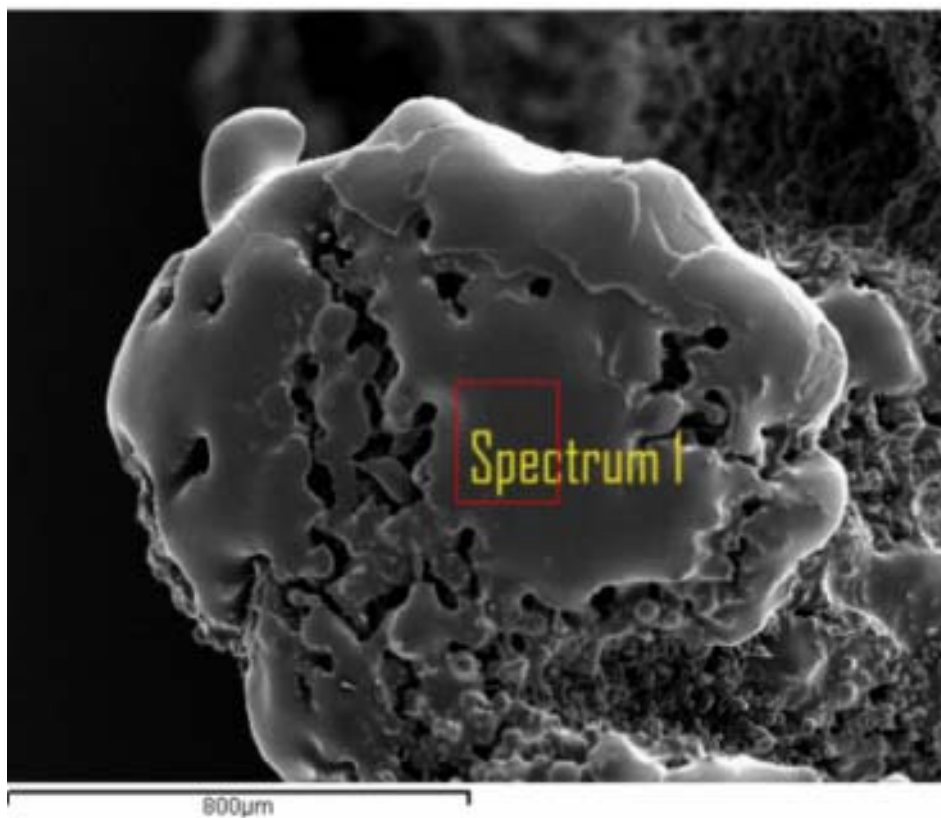


Figura 3.34: Micrografía de la parte superior de los “arbustos”

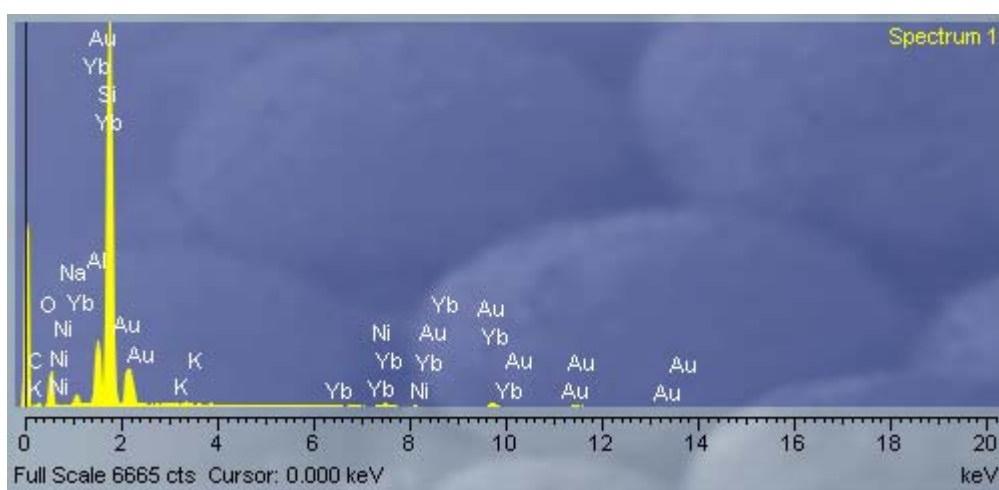


Figura 3.35: EDS de los elementos que constituyen la zona continua de los “arbustos”.

Por el contrario, el análisis EDS que corresponde a las fibras, figura 3.36, el elemento mayoritario es el Al y O, aunque se aprecia también algo de Si.

Si comparamos estos resultados con el análisis DRX podemos justificar que las fibras están compuestas fundamentalmente por alúmina, y la zona que las cubre estaría formada por un vidrio de sílice, probablemente algo de silicio y mullita.

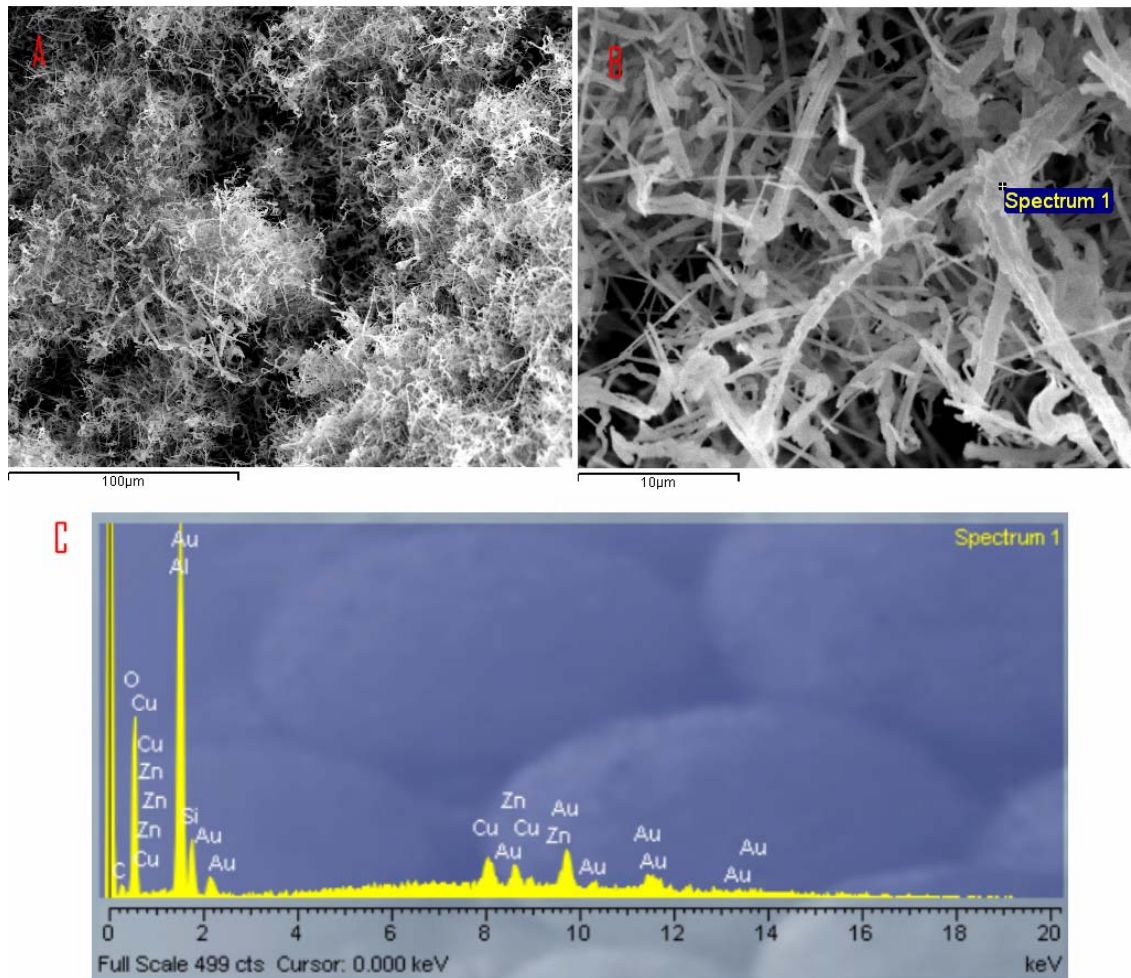


Figura 3.36: A) Micrografía conjunto de fibras. B) Detalle de las fibras obtenidas. C) análisis EDS de las fibras.

### 3.3.2.- Elección del material de enhornamiento.

Los crisoles utilizados al principio en el horno de atmósfera controlada fueron los mismos que los usados en el horno de tubo, navecillas de alúmina de pequeño tamaño. Es evidente que para conseguir una producción a gran escala se requieren bandejas de mayor tamaño y adaptados al tipo de horno a utilizar.

Escoger el material adecuado parecía sencillo, pero aparecieron muchos problemas. La idea era apilar las bandejas dejando una determinada altura con la ayuda de espaciadores hasta cubrir la cámara del horno. Para ello se requiere un material refractario que cumpla una serie de condiciones: resistir altas temperaturas, no interferir en el mecanismo del crecimiento de las fibras, ser lo más ligero posible y ajustarse al tamaño de la cámara del horno.

### 3.3.2.1.- *Bandejas de Carburo de Silicio.*

Las primeras bandejas que se utilizaron eran de SiC. El carburo de silicio es un material cerámico muy duro y resistente a altas temperaturas tanto por su refractariedad como por su resistencia al choque térmico. En primer lugar, se ensayaron bandejas de SiC recristalizado de (20\*30\*1) cm. Los ensayos se realizaron mezclando la sílice con un 20%Ni. Sobre la mezcla se colocó el hilo de aluminio de varias formas diferentes: en forma de tiras, en piezas de 1cm, trozos de 6-7cm de longitud y en forma de espiral. La temperatura de trabajo fue de 1550°C durante 3h.

Al finalizar los ensayos se observan sobre las bandejas bolas de Al fundido y cubiertas por grandes bolsas de vidrio, que limitan la formación de las fibras de alúmina.

Pese a diversos esfuerzos realizados para poder llegar a emplear el SiC recristalizado (como recubrimientos con capas de  $Al_2O_3$ ), no fue posible mejorar estos resultados, y se desechó este material como candidato. Se probaron entonces placas de SuperSiC de 1900°C. Los ensayos se realizaron utilizando las mismas proporciones de reactivos y en las mismas condiciones de tiempo y temperatura que los anteriores. La figura 3.37 muestra un resultado típico de un ensayo. En ella podemos ver que los hilos de aluminio están cubiertos por una capa oscura formada por pequeñas fibras de color entre verde-negro y en alguna zona blancas.

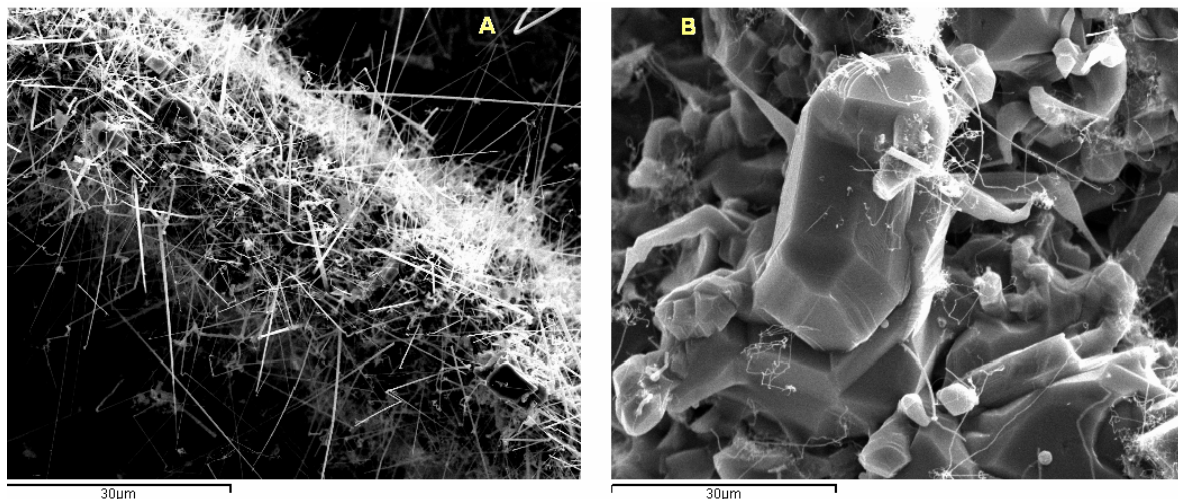
En el siguiente capítulo se discutirán en detalle estos resultados y, aunque sea adelantar algo a la discusión parece evidente que la explicación debe buscarse en que el carburo ha interactuado de alguna manera con el sistema.



**Figura 3.37: Las fibras obtenidas en una bandeja de SuperSiC de 1900°C son escasas y con una coloración anómala**

#### 3.3.2.1.1.- Resultado del análisis morfológico. SEM.

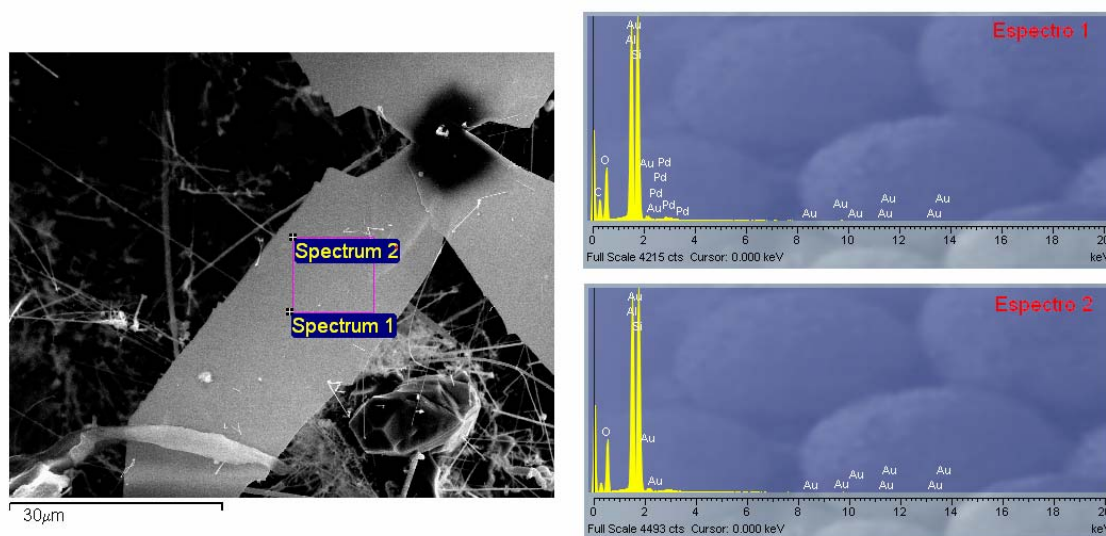
El resultado del análisis morfológico muestra una micrografía formada por fibras de pequeño tamaño, de unas pocas micras y entrelazadas entre sí, como se refleja en la figura 3.38 A. La figura 3.38 B es una micrografía a mayores aumentos, y en ella se puede ver que entre las fibras hay formaciones de grandes cristales de alúmina y silicio.



**Figura 3.38: A) Conjunto de fibras. B) Cristales de  $Al_2O_3$  y de Si de geometrías muy diversas y tamaños variados.**

3.3.2.1.2.- Resultado del análisis químico. EDS.

Se ha hecho el análisis EDS de una de las fibras que componen la muestra (figura 3.39). Los picos que aparecen representados en los espectros 1 y 2, corresponden a los elementos que forman parte de la fibra: Al, Si y O, aunque también se puede apreciar un pequeño pico que revela la aparición del carbono, tal vez en forma de carburo de silicio procedente de la bandeja a través de reacciones químicas que serán explicadas más adelante.



**Figura 3.39: Análisis EDS de las fibras obtenidas en la bandeja SuperSiC de 1900°C.**

### **3.3.2.2.- Bandejas de mullita.**

La mullita fue otro de los materiales de enhornamiento candidatos a emplear. En principio no debería presentar ningún tipo de problema para ser utilizada como bandeja en las condiciones requeridas, dada su composición química.

Se utilizaron bandejas de mullita sinterizada a 1750°C. La calidad de estas bandejas es, en principio, suficiente para resistir ensayos continuos a 1550°C, (temperatura a la cual se realizaron todos los ensayos). Sin embargo, no tienen la resistencia adecuada para mantenerse intactas sin agrietarse cuando se hacen más de 5 ó 6 ciclos. Esto puede ser debido a que las fases gaseosas que se forman durante el crecimiento de las fibras junto con el aluminio fundido a esa temperatura interaccionan con la mullita de las bandejas atacándola y produciendo grietas. En concreto, las dimensiones eran (25\*25\*1.5) cm y los tratamientos se llevaron a cabo en las mismas condiciones que los anteriores: (1550°C, 3h). Debido a su gran tamaño y elevado peso este tipo de bandejas presentan el inconveniente de que dificultaban el manejo durante su introducción y extracción de la cámara del horno.

Los primeros resultados que se obtuvieron fueron satisfactorios. Los hilos de aluminio aparecían recubiertos completamente de fibras blancas, tal como se puede apreciar en la figura 3.40.



**Figura 3.40: Fibras de alúmina obtenidas utilizando una bandeja de mullita**

## 3.3.2.2.1.- Resultado del análisis morfológico. SEM.

El análisis mediante SEM se muestra en la siguiente figura 3.41. La imagen de la izquierda es una micrografía que presenta fibras crecidas sobre un sustrato de alúmina. Al final de cada fibra se puede ver la aparición de una bola, la cual determina que el crecimiento de las fibras ha tenido lugar mediante el mecanismo Vapor-Líquido-Sólido, tal como era de esperar. La estructura es perfectamente hexagonal como se observa en la micrografía de la derecha.

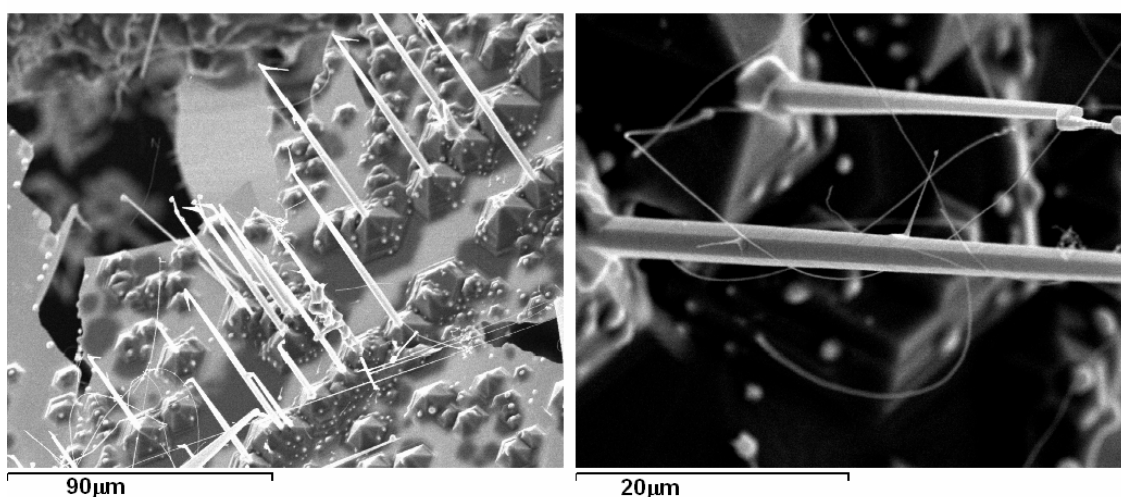


Figura 3.41: Fibras crecidas sobre un sustrato de alúmina.

La siguiente figura 3.42, es una micrografía de un análisis SEM junto con un mapa EDS. En la imagen de la izquierda se pueden ver las gotas que se han formado sobre bases piramidales y que son el origen del crecimiento de las fibras. Todas estas pirámides se apoyan sobre un sustrato de alúmina que sirve de nucleación y que se ha formado previamente. En el mapa EDS se representa la distribución espacial de los distintos elementos químicos que constituyen las fibras. Se ha usado el color rojo para identificar el aluminio, el verde para el hierro y el malva para el silicio. Según este mapa la mayoría del aluminio forma parte de las cintas y de las bases piramidales de las fibras, encontrándose todo el hierro y el silicio en las gotas.

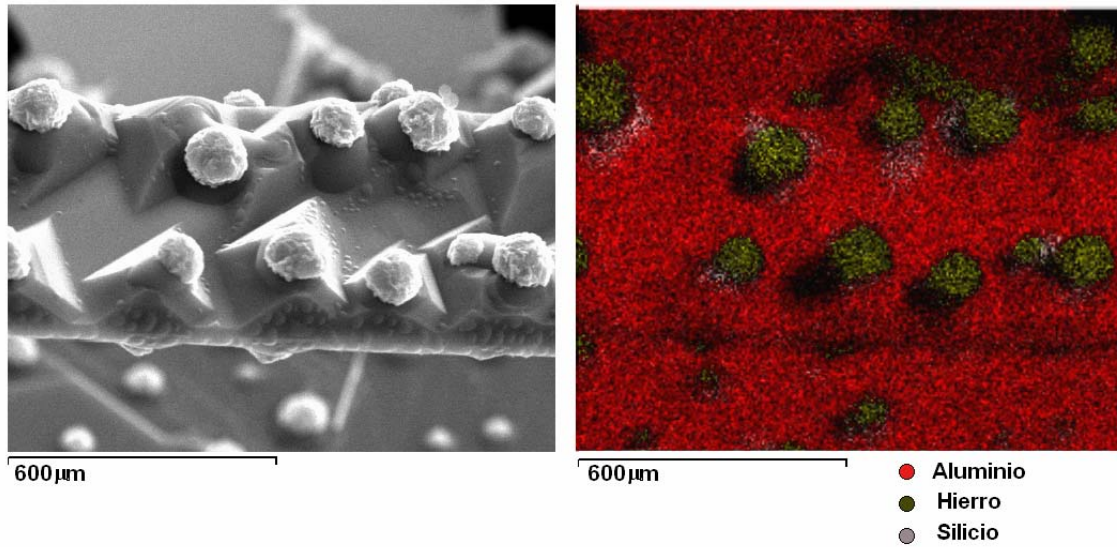


Figura 3.42: Micrografía de un análisis SEM junto con un mapa EDS

El resultado del análisis de las fibras se muestra en la siguiente figura 3.43. Los mapas EDS, igual que en el caso anterior, representan la distribución de elementos químicos que constituyen las fibras y las gotas. El mapa A indica la localización del aluminio presente tanto en las fibras como en las gotas. En B aparece indicada la posición del oxígeno, que al igual que el aluminio está distribuido en las fibras y gotas. Tanto el mapa C como el D demuestran, respectivamente que las gotas están formadas principalmente por hierro y silicio.

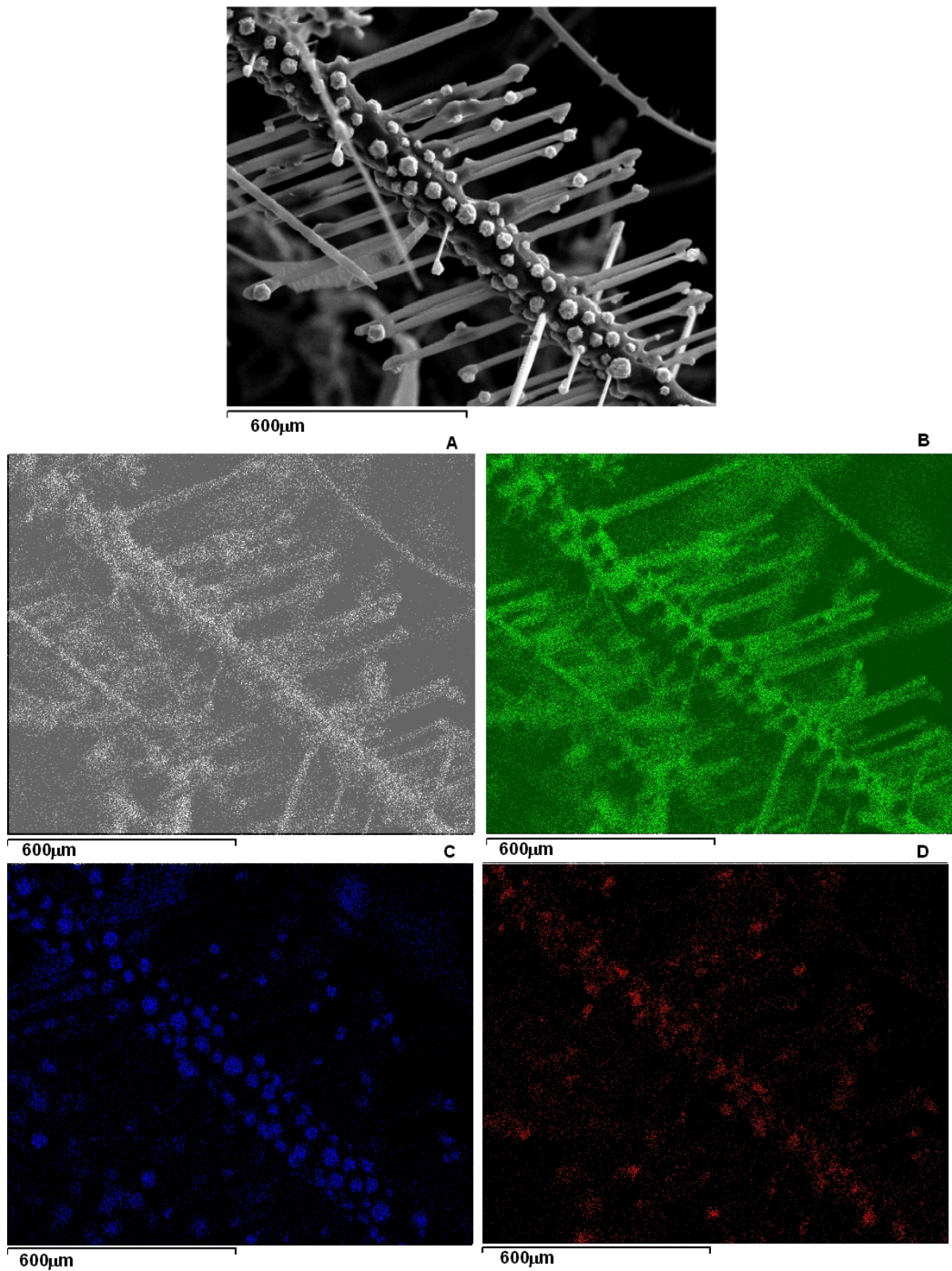


Figura 3.43: Mapas correspondientes a las fibras y gotas: A) Mapa del Al. B) Mapa del O C) Mapa del Fe. D) Mapa del Si

En la siguiente figura 3.44 se expondrán los resultados de análisis que complementan y confirman los elementos que constituyen las fibras y su distribución. En ella se muestra la micrografía en detalle de una gota depositada sobre un substrato (cinta) y sus respectivos espectros. En el espectro 1 aparecen los picos que corresponden exclusivamente al aluminio y oxígeno que constituyen la fibra. Así mismo, se observa que la gota, espectro 2, está formada en su gran mayoría por hierro, silicio y níquel.

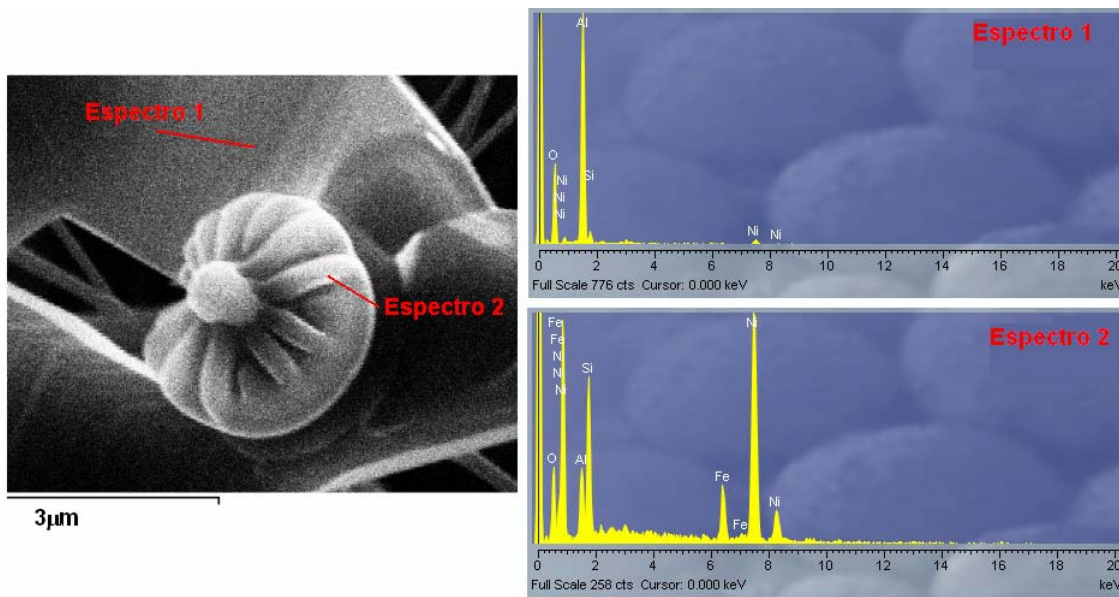


Figura 3.44: Análisis EDS de una gota sobre una cinta

Se ha hecho un análisis de un conjunto de fibras que según los mapas EDS representados en la figura 3.45 estarían formadas por oxígeno y aluminio. Lógicamente, al realizar un análisis conjunto los elementos mayoritarios que aparecen con mayor claridad son los que corresponden a los de las fibras; es decir, aluminio y oxígeno. Mientras que el Ni sólo aparece en puntos aislados que, tal como hemos comprobado repetidamente, corresponden siempre a puntos donde se localizan las gotas del mecanismo VLS.

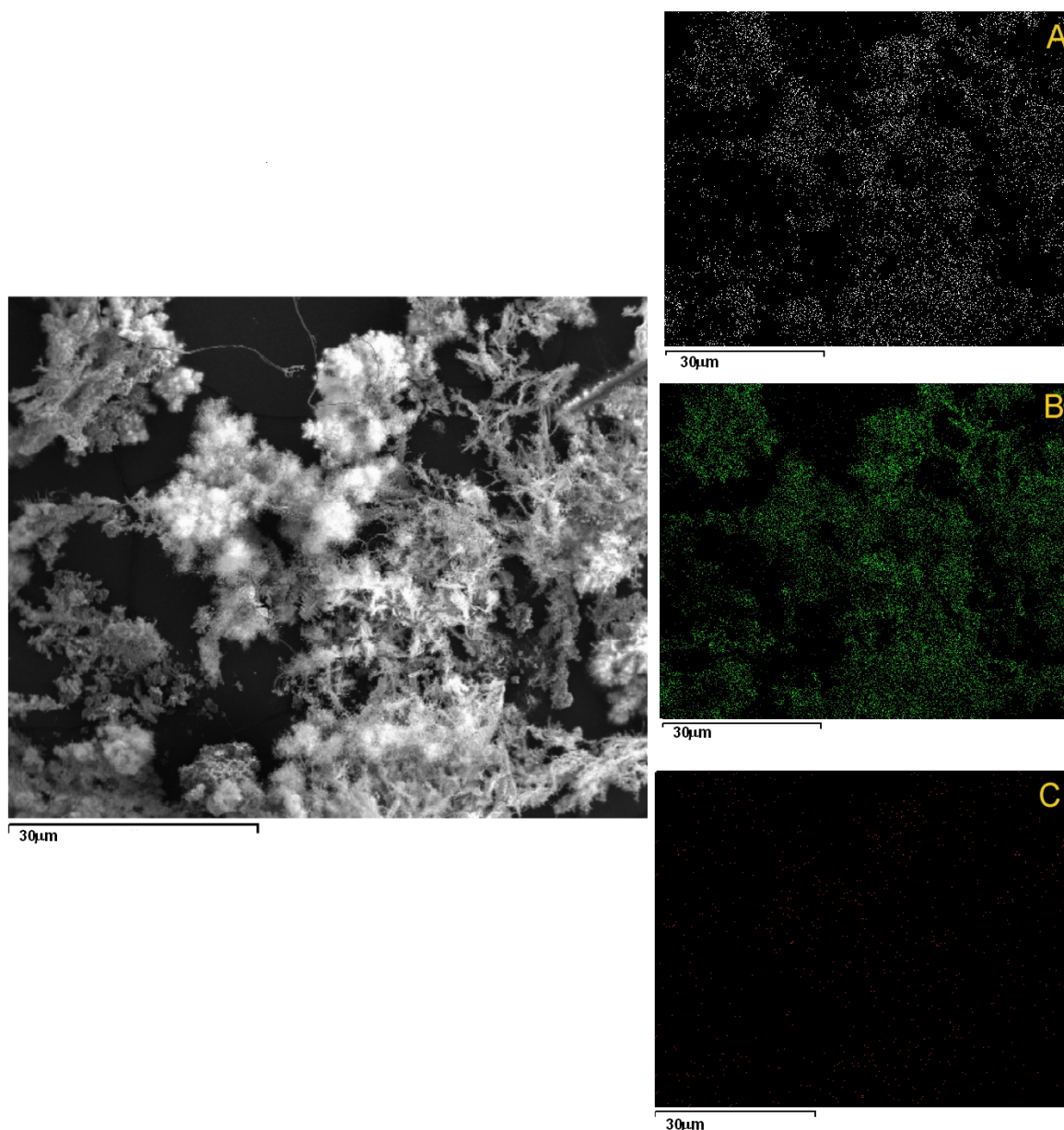


Figura 3.45: Micrografía y mapa de un conjunto de fibras. A) Mapa de O, B) Mapa de Al, C) Mapa de Ni

### 3.3.2.3.- Bandejas de aluminato cálcico.

Como ya se ha demostrado anteriormente las bandejas de mullita eran aptas para la fabricación de las fibras pero, sin embargo, uno de los inconvenientes que tenían era su gran peso. Para perfeccionar el método de producción de fibras y tras haber probado diferentes materiales de enhornamiento, optamos por la búsqueda de otro material que reuniese las condiciones que el procedimiento exige. Decidimos ensayar bandejas

realizadas con un cemento de alúmina formado por el 15% de cemento y el 85% de alúmina tabular.

Una vez hecha la bandeja de fácil manejo y relativamente poco peso, se hicieron los ensayos pertinentes:

Se realizaron mezclas de 100g de sílice con el 10% de níquel hasta que éstas fuesen homogéneas. Sobre ella se colocaron semienterrados y a una distancia de aproximadamente 1cm varios hilos de aluminio. Las condiciones del ensayo fueron: una rampa de calentamiento a 10°C/min hasta 1550°C durante un tiempo de permanencia de 3 horas y una rampa de enfriamiento de 10°C/min, todo el tiempo en flujo de argón.

Tras sucesivos ensayos las bandejas se mantuvieron intactas, y las fibras crecieron con normalidad, lo cual hace que este material sea un buen candidato para ser utilizado como material de enhornamiento definitivo.

Estas bandejas no han sido utilizadas en el proceso de obtención sistemática de las fibras debido a que este nuevo material se ha desarrollado al finalizar los ensayos pertinentes. Sin embargo se han hecho las pruebas suficientes que demuestran que estas bandejas elaboradas con el cemento de alúmina se mantienen intactas al cabo de varios ciclos de producción de fibras.

### **3.3.3.- Resultados en la optimización del rendimiento del proceso en las nuevas condiciones.**

Una vez superados todos los obstáculos encontrados durante el escalado del procedimiento, y dado que se había alcanzado el punto de obtener de manera sistemática fibras de alúmina en las nuevas condiciones, el objetivo a perseguir era llegar a obtener un buen rendimiento. Los siguientes ensayos que se van a describir se basan en buscar las condiciones óptimas del procedimiento. Todos han sido realizados en bandejas de mullita y utilizando como materias primas las siguientes: sílice, níquel y aluminio. Se decidió prescindir de la adición de óxidos catalizadores como el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para reducir el número de variables. Su efecto ya fue descrito en la Tesis Doctoral "Obtención de fibras de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por VLS para su utilización en composites".

Lo primero que se hizo fue probar si el 20% de níquel era la cantidad óptima a esta escala de producción de las fibras. Se hicieron varios ensayos donde se variaba sólo la cantidad de aditivo: 5%, 10% y 20%.

Como ejemplo de procedimiento se describirá en detalle un ensayo con Ni al 10%. Se mezclaron 100g de sílice con 10g de níquel hasta conseguir una mezcla totalmente

homogénea. Se extiende en una bandeja de mullita y sobre ella se colocan semienterrados varios hilos de aluminio de 6 cm. de largo. Las condiciones de trabajo son las siguientes:

Una rampa de calentamiento a 10°C/min

3h de permanencia a 1550°C

Una rampa de enfriamiento de 10°C/min

Los resultados demostraron que se obtenía aproximadamente el mismo rendimiento añadiendo un 10% que un 20% de níquel, por lo tanto para abaratar el procedimiento se optó por la adición de la mínima cantidad necesaria.

El aluminio fue añadido de varias formas distintas: en espiral y en forma de hilos de varias longitudes, 1cm, 5-6cm y 20cm.

En la tabla 3.7 aparecen todos los ensayos realizados.

Todos estos resultados, que serán discutidos en profundidad en el siguiente capítulo, nos han permitido establecer las variables que determinan la producción de fibras, así como las condiciones óptimas.

Se puede ver que en ciertos experimentos, aunque se mantengan las mismas condiciones y añadiendo las mismas cantidades de materias primas no se obtiene el mismo rendimiento. Esto depende de varios factores que serán discutidos en el siguiente capítulo. Entre ellos destacamos la humedad del aislante del horno, el vacío que se consiga, la disposición del aluminio bien sea en espiral o en tiras, la colocación de las bandejas tapadas o sin tapar, etc. Por ejemplo, si comparamos el resultado obtenido al añadir 30g de aluminio en una bandeja sin tapar y la misma cantidad de aluminio de una bandeja tapada observamos que en el crisol tapado la producción de fibras de alúmina llega a ser el doble.

<i>Mezcla de polvo</i>	<i>Aluminio (g)(forma)</i>	<i>T<sup>a</sup> (°C)</i>	<i>t (h)</i>	<i>Peso de fibras (g)</i>
SiO <sub>2</sub> +20%Ni				
SiO <sub>2</sub> +20%Ni				
SiO <sub>2</sub> +5%Ni	40(tiras)	1550	3	0,64
SiO <sub>2</sub> +5%Ni	50	1550	3	0,5
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	24(tiras)	1550	3	0,75

<i>Mezcla de polvo</i>	<i>Aluminio (g)(forma)</i>	<i>T<sup>a</sup> (°C)</i>	<i>t (h)</i>	<i>Peso de fibras (g)</i>
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	17(tiras)	1550	3	0,61
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	20(tiras)	1550	3	0,42
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	15(tiras)	1550	3	0,64
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	38(espiral)	1550	3	0,66
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	38(tiras)	1550	3	0,86
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	73(espiral)	1550	3	1,35
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	38(tiras)	1550	3	0,86
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	70	1550	3	1,30
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	51	1550	3	1,33
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	40	1550	3	1,24
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	40	1550	3	1,47
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	64	1550	3	1,30
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	64(sin tapar)	1550	3	1
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	78(tiras)	1550	3	1,75
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	36	1550	3	1
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	50	1550	3	1,19
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	35	1550	3	1,5
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	30(sin tapar)	1550	3	0,5
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	32	1550	3	0,74
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	32	1550	3	0,76
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	33	1550	3	0,82
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	28	1550	3	0,54
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	55	1550	3	1,57
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	45	1550	3	1,6
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	55	1550	3	1,6
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	62	1550	3	1,65
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	30	1550	3	1,8
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	52	1550	3	1,2

<i>Mezcla de polvo</i>	<i>Aluminio (g)(forma)</i>	<i>T<sup>a</sup> (°C)</i>	<i>t (h)</i>	<i>Peso de fibras (g)</i>
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	30(piezas de 5cm)	1550	3	1
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	32(sin tapar)	1550	3	0,85
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	50(piezas de 1cm)	1550	3	1,5
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	50(piezas 1cm)	1550	3	1,4
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	50(sin tapar)	1550	3	0,54
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	45	1550	3	0,78
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	45	1550	3	0,74
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	30 (sin tapar)	1550	3	0,51
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	50	1550	3	1,4
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	30	1550	3	1,3
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	50	1550	3	1
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	50	1550	3	0,9
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	50(tiras)	1550	3	0,5
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	36(tiras)	1550	3	0,90
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	30(tiras)	1550	3	0,77
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	80(tiras)	1550	3	1,22
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	40(tiras)	1550	3	0,77
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	60(tiras)	1550	3	1
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	36(tiras)	1550	3	0,75
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	40(tiras)	1550	3	1,5
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	25(tiras)	1550	3	1
SiO <sub>2</sub> +10%Ni	40(tiras)	1550	3	1,9

**Tabla 3.7: Resumen de ensayos realizados para obtener producción de las fibras.**

### 3.4.- PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS FIBRAS.

Se han medido las fibras cristalinas de  $\alpha$ -alúmina obtenidas mediante el ensayo de tracción descrito en el capítulo II de Materiales y Métodos. El proceso de selección de muestras junto con la elección del pegamento y la colocación de las fibras ha resultado un trabajo muy laborioso. Debido al pequeñísimo tamaño de las fibras y a que están entrelazadas unas con otras formando una masa, como si fuera algodón, es muy difícil manejarlas y separarlas individualmente, por lo tanto se ha requerido un trabajo muy minucioso y muy paciente.

Una vez que se conseguía seleccionar una fibra, ésta se colocaba, con mucho cuidado, sobre un adhesivo preparado previamente, (Capítulo II, Apartado 2.2.4). Seleccionar el pegamento para adherir la fibra al plástico también tuvo su dificultad; se probaron varios hasta conseguir el efecto deseado sin dañar a la fibra.

De esta manera se han obtenido las siguientes medidas:

- Fibras Monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina crecidas en el eje-C ó Whiskers.
- Fibras Policristalinas de  $\alpha$ -alúmina.
- Fibras Monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina crecidas en el plano (a, b) llamadas Cintas.

La siguiente tabla muestra los resultados de los cristales medidos:

<i>Cristal</i>	$\sigma_t$
<b>Fibra Monocristalina</b>	> 6 GPa
<b>Fibra Policristalina</b>	100 MPa
<b>Cinta</b>	260 MPa

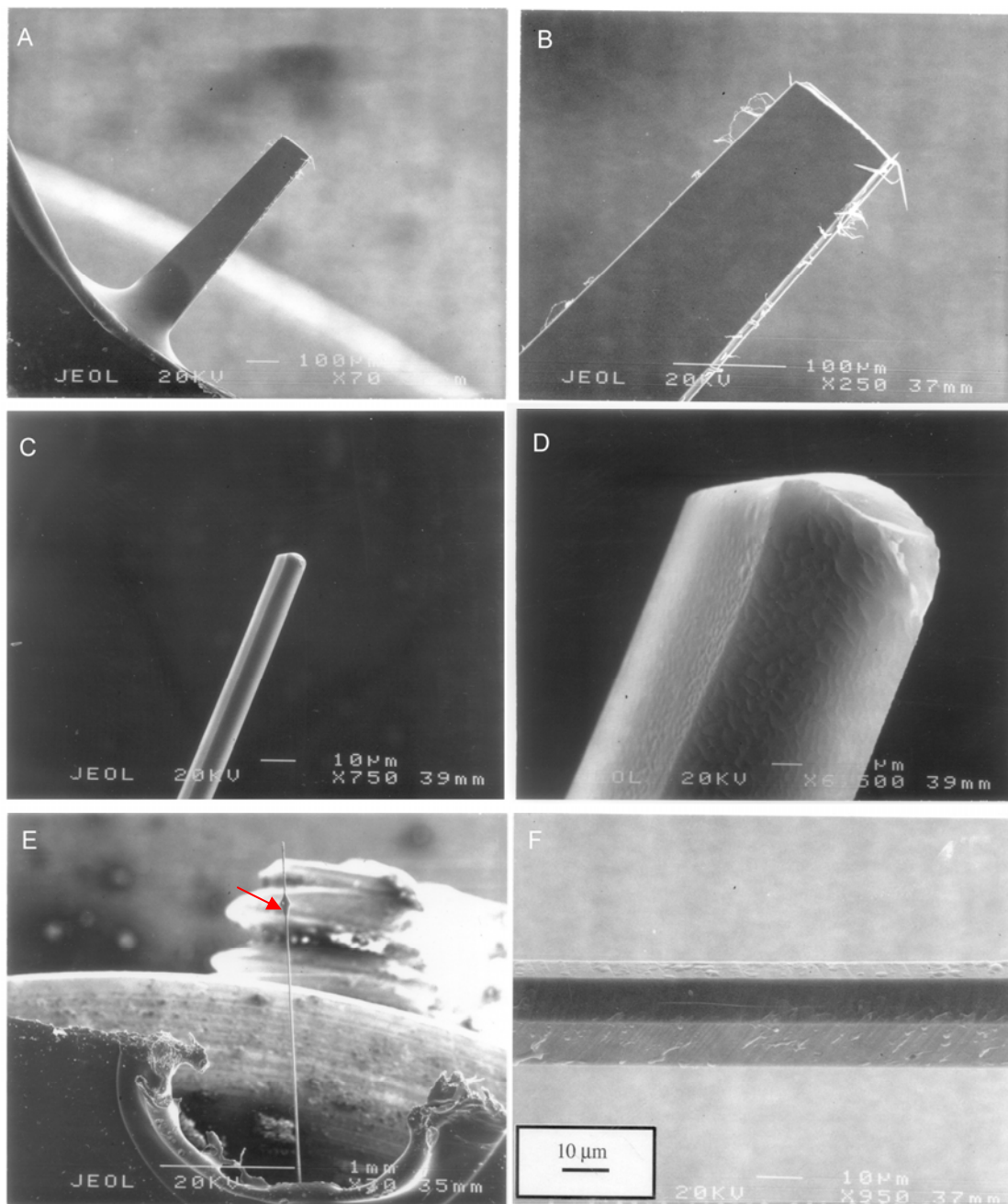
Tabla 3.8

Estos resultados fueron presentados en el Congreso Internacional “High Performance Fibers” organizado por Euresco Conferences, celebrado en Mallorca en Octubre de 2000.

Tal como era de esperar, las fibras monocristalinas o whiskers son las que más resistencia tienen en tracción, alcanzando valores de 6GPa.

Debido a la dificultad que supone manejar individualmente una fibra aislada por su tamaño y fragilidad, fueron pocas las medidas que se han podido obtener con cierta fiabilidad.

Las siguientes micrografías detallan la zona de fractura de cada fibra tras ser sometida a un ensayo de tracción.



**Figura 3.46:** A) Cinta de alúmina colocada adherida al papel de plástico. B) Detalle de fractura de la cinta. C) Fibra policristalina. D) Detalle de fractura de la fibra. E) Fibra monocristalina. En esta imagen se puede apreciar el papel de plástico donde se ha hecho un agujero circular, y donde se ha adherido la fibra. F) Detalle de la estructura hexagonal del monocristal.

La micrografía 3.46 A representa la fractura de una cinta de alúmina. La cinta se mantiene pegada al plástico por uno de sus extremos después de haber roto. En la 3.46 B se

muestra la estructura detallada de la superficie de fractura de la cinta. C es una micrografía de una fibra policristalina de alúmina, y en D puede apreciarse un detalle de esa fibra. Y, por último, en la E se muestra una fibra monocristalina o whisker, donde también se puede ver cómo permanece sujeta por uno de sus extremos al plástico. Esta fibra no llegó a romper, y sólo se despegó por uno de sus extremos. La flecha roja indica la zona por donde estaba pegada la fibra de alúmina. Por último, la micrografía F muestra la estructura perfectamente hexagonal de la fibra monocristalina.

### **3.5.- CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPOSITOS METÁLICOS AI (6061-T6)+Al<sub>2</sub>O<sub>3w</sub>**

Una vez establecidas las condiciones óptimas de procesamiento, se procedió a realizar una serie de 20 ciclos consecutivos e idénticos obteniéndose alrededor de 90g de fibras de alúmina. El objetivo de estos ensayos era conseguir la cantidad suficiente de fibras para poder procesar un composite de aluminio.

Para ello se prepararon bandejas con las siguientes materias primas:

Se mezclaron íntimamente 150g de sílice con el 10% de níquel y sobre ella se colocaron (40-50) % de aluminio en forma de hilos de 6-8cm de longitud cada uno.

La rampa de calentamiento se hizo a 10°C/min hasta 1550°C, permaneciendo durante 3h a esa temperatura y con una rampa de enfriamiento también de 10°C/min. Durante todo el ciclo se mantuvo un flujo de argón de 1,3L/min. Para cada ciclo se prepararon tres bandejas apiladas mediante espaciadores, de 4cm de altura, con el fin de conseguir el máximo rendimiento posible.

Fue de gran importancia poder obtener esta cantidad de fibras para poder hacer pruebas con composites se requerían como mínimo el 10% en volumen para cada probeta. A partir de estos ensayos ha sido posible finalmente obtener la cantidad suficiente de fibras para elaborar los composites de aluminio 6061-T6 reforzados con los whiskers de alúmina obtenidos por el mecanismo presentado en esta Tesis Doctoral. Estos composites han sido caracterizados mecánicamente a través de los ensayos de dureza Vickers, ensayos de tracción, resistencia, límite elástico, alargamiento, fractografía y calorimetría. Toda esta caracterización ha permitido dilucidar el auténtico potencial de este material como refuerzo. El análisis microestructural se ha realizado con los microscopios electrónicos de barrido JEOL JXA-840 y FEG JEOL 6500.

Tanto la preparación del material compuesto como la mayor parte de las medidas de las propiedades mecánicas se han realizado en el Centro Nacional de Investigaciones

Metalúrgicas (CENIM). Para el composite se utilizó como matriz polvo de aleación 6061 atomizado por gas inerte de tamaño de partícula menor de  $50\mu\text{m}$  y composición química: 0.45Si, 0.96Mg, 0.27Cu, 0.0023Mn, 0.16Cr, 0.15Fe y 98% de Al.

El polvo de aleación 6061 se mezcló con el 10% en volumen de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{w}$  (fibras monocristalinas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) mediante un molino planetario de bolas de la marca Retsch. El tiempo utilizado en la mezcla fue de 2,5 horas a una velocidad de 100 r.p.m y con una relación en peso de bolas/material de 7:1. La mezcla se encapsuló en un contenedor de aluminio y se consolidó en una prensa de extrusión en caliente a  $450^\circ\text{C}$ . La relación de extrusión fue de 27:1 y velocidad de vástago de 0.3mm/s.

Se obtuvo una barra extrudida de 8mm de diámetro y aproximadamente 1.6 metros de longitud.

El material consolidado se sometió a un tratamiento de solubilización a  $520^\circ\text{C}$  durante 30min seguido de temple en agua.

Se ha estudiado la evolución de la dureza del material solubilizado y la determinación del estado T6 de máxima dureza a  $170^\circ\text{C}$  y tiempos entre 1 y 50 horas. Los valores de dureza Vickers para cada tiempo corresponden a la media aritmética del resultado de 5 indentaciones realizadas aplicando una carga de 1Kg durante 15 segundos.

En la figura 3.47 se representa la *curva de endurecimiento* a  $170^\circ\text{C}$  del material compuesto y de la aleación 6061 sin reforzar.

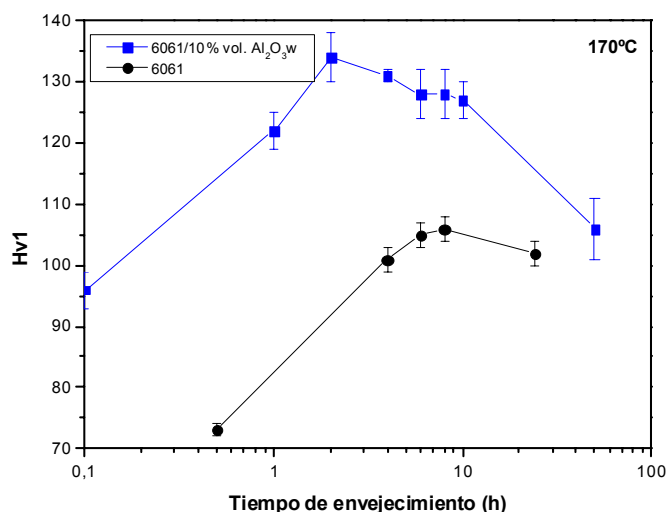
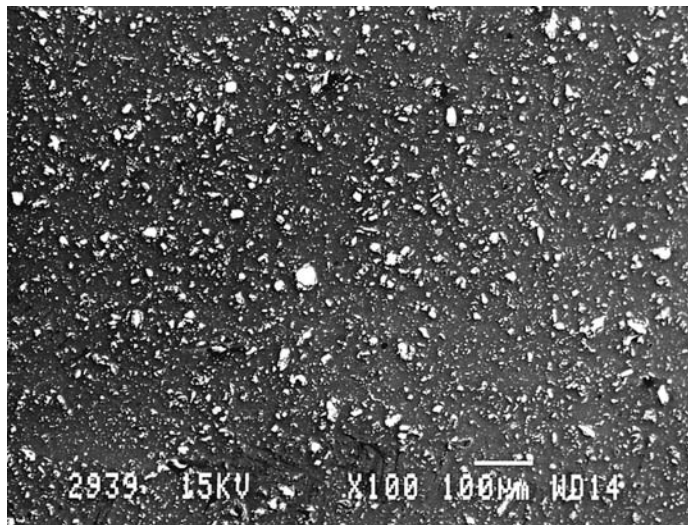


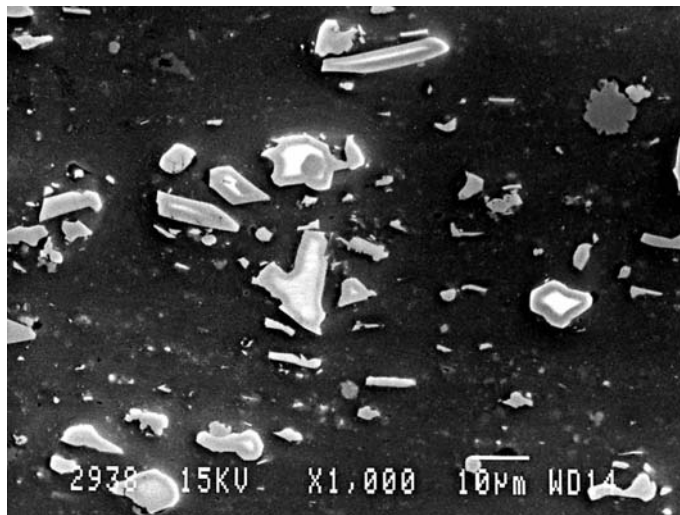
Figura3.47: Hv/T envejecimiento a  $170^\circ\text{C}$  entre 1 y 50 horas

En el gráfico vemos que la aleación reforzada presenta un 20% más de dureza en el estado T6 que la aleación monolítica. También cabe destacar que, mientras el máximo para la aleación sin reforzar se alcanza a las 8 horas de envejecimiento, con el refuerzo este máximo de dureza se produce en las 2 horas de tratamiento.

En las figuras 3.48 y 3.49 podemos ver la microestructura vía SEM de un corte transversal y uno longitudinal del material compuesto 6061/10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 3.48:** Corte transversal del composite 6061/10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>w



**Figura 3.49:** Corte longitudinal del composite 6061/10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>w

La distribución de las partículas de refuerzo es homogénea, no hay aglomerados, y la unión entre la matriz y los whiskers de alúmina no tienen defectos apreciables. En el corte

longitudinal se puede ver un cierto alineamiento del refuerzo en la dirección de extrusión. Se observa una diferencia de tamaño entre los whiskers probablemente consecuencia de un excesivo efecto de molienda durante la mezcla.

En el material compuesto se han encontrado, además de la fase reforzante, tres tipos de impurezas: ricas en Ni, ricas en Si y otras ricas en Si y O (Figura 3.50).

La Fig 3.51 a-c corresponde a una zona cercana a la superficie de fractura de una probeta de tracción ensayada a temperatura ambiente, y las Fig 3.51 d-f corresponde a una probeta ensayada a 300°C. Además del refuerzo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se observan tres tipos de partículas. Las más brillantes contienen mayoritariamente Ni, junto con un poco de Fe en algunas ocasiones y son más o menos esféricas, de diámetro menor de unas 5  $\mu\text{m}$ . El segundo tipo de partículas, de color gris claro, Figura 3.51b, contiene sólo Si y puede alcanzar tamaños de 20-30  $\mu\text{m}$ . Finalmente, el tercer tipo de partículas es de  $\text{SiO}_2$ , de acuerdo con los análisis de EDS. Éstas son muy grandes, Figura 3.51c y 3.51e, y están rodeadas de una fase rica en Mg y O. Además, en el caso de la partícula de la Figura 3.51c, embebido en ella hay dos filamentos, ricos en Al y O, que corresponden a whiskers de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En las probetas ensayadas a temperatura ambiente se observan bastantes whiskers fracturados y en algunos de ellos se aprecia decohesión entre la matriz y sus extremos, (Fig 3.51a y 3.51b). Respecto a las partículas de impurezas, las ricas en Ni no se ven apenas afectadas, pudiéndose encontrar ocasionalmente alguna fracturada y algunas un poco decohesionadas. Por el contrario, las partículas de Si se encuentran mayoritariamente separadas de la matriz, mientras que las de  $\text{SiO}_2$  aparecen completamente fracturadas, Figura 3.51c. A diferencia de lo que ocurre a temperatura ambiente, en las probetas ensayadas a 300°C se ven mayoritariamente whiskers y partículas descohesionadas (Fig 3.51 d, e y f), tanto de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como de las impurezas.

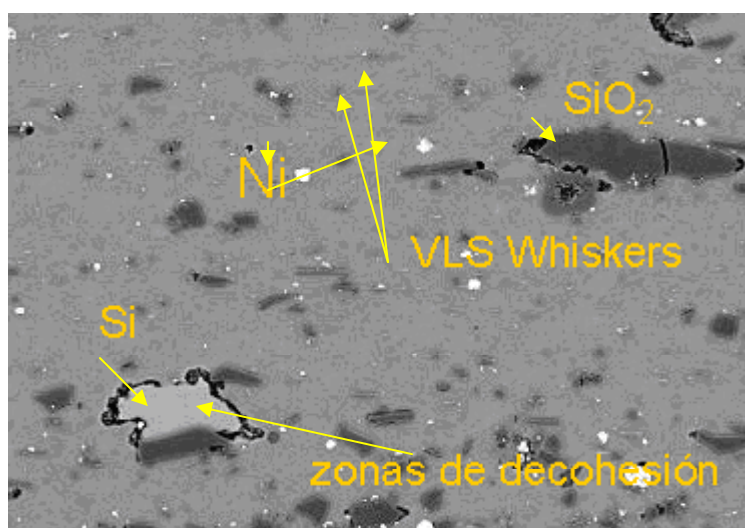


Figura 3.50. Principales .

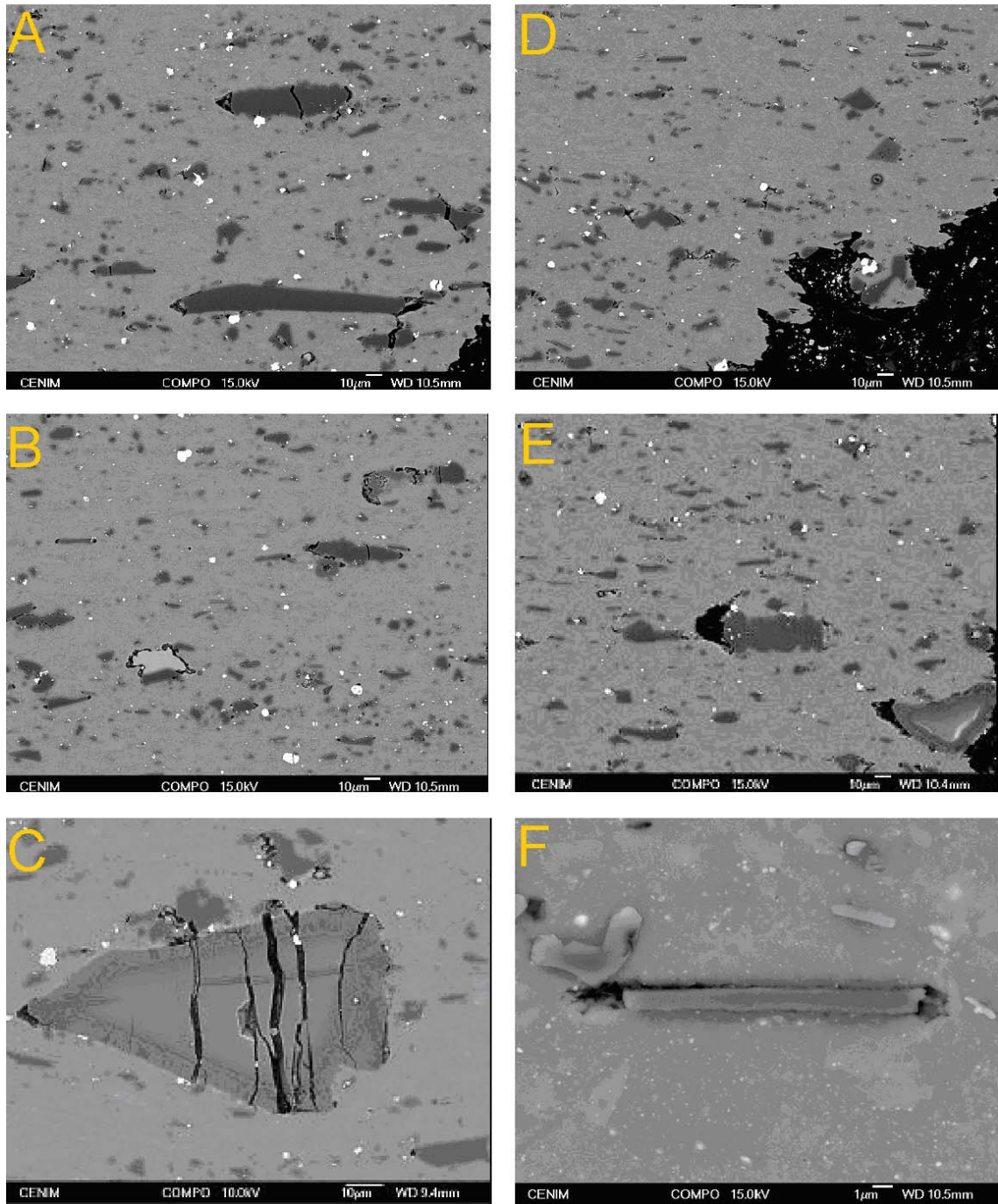


Figura 3.51. Corte longitudinal cercano a la superficie de fractura de probetas de tracción ensayadas a a,b,c) temperatura ambiente y d,e,f) 300°C. Micrografías de electrones retrodispersados.

En la figura 3.52 se presenta un ejemplo de las curvas de *tracción* del material compuesto, realizadas a diferentes temperaturas.

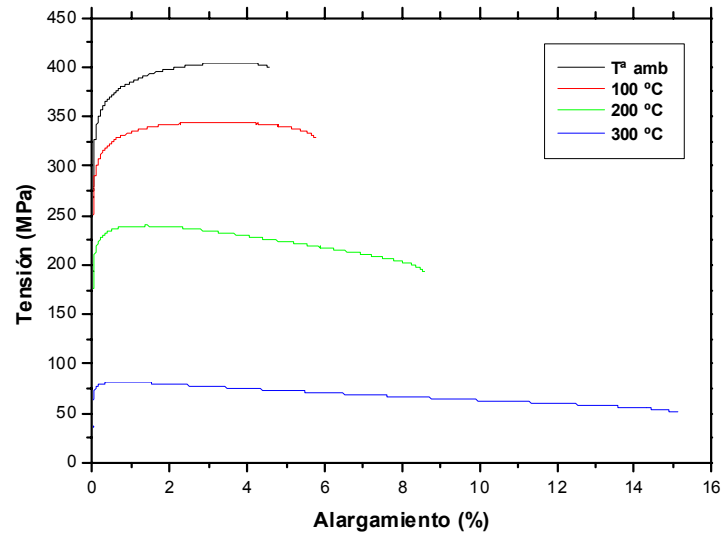


Figura 3.52: Curvas de tracción del material 6061/10%vol. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Como era de esperar, al aumentar la temperatura de ensayo disminuyen los valores de resistencia máxima y límite elástico mientras que el alargamiento es cada vez mayor.

En las siguientes figuras (3.53 y 3.54) se recogen los valores de *límite elástico* y *alargamiento* medidos a diferentes temperaturas del material 6061/10%vol.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, comparándolo con el material sin reforzar y con otros materiales compuestos similares.

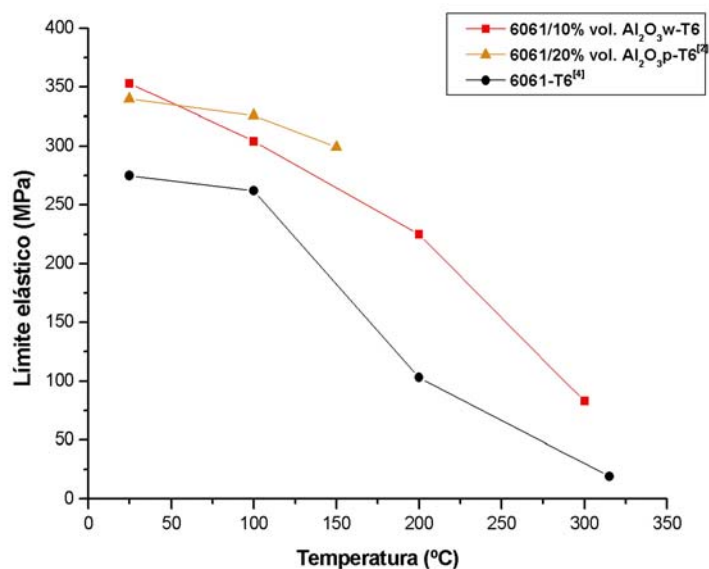


Figura 3.53: Límite elástico a diferentes temperaturas

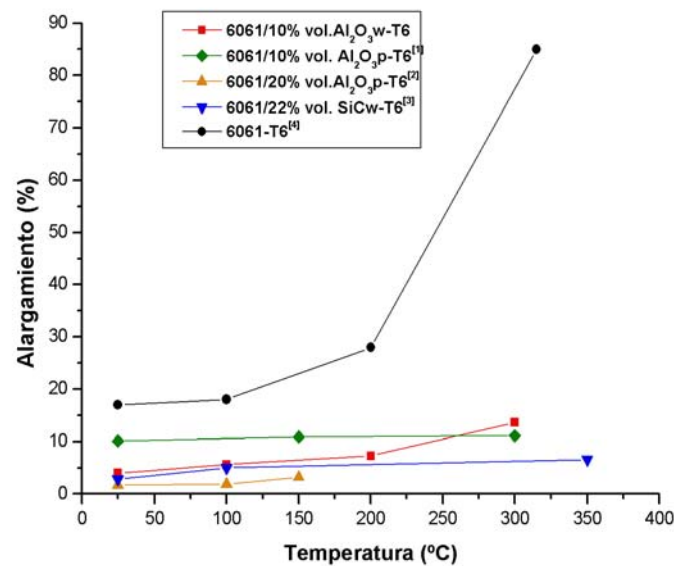


Figura 3.54: Elongación a diferentes temperaturas

Según se puede observar en los gráficos, en cuanto al material 6061/22%SiCw tiene mejores propiedades, pero el porcentaje de fase reforzante es más del doble. Se puede afirmar que si se aumenta la fracción de volumen de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{w}$  hasta el 20%, es de esperar obtener propiedades significativamente mejores que las que se han obtenido hasta ahora con el 10%.

En cuanto al análisis *fractográfico*, los resultados son los siguientes:

En la figura 3.55 se puede ver la superficie de fractura del material ensayado a temperatura ambiente y 300°C. En ambos se observa microdeformación plástica en forma de cúpulas. Existen dos tipos de cúpulas, las formadas a partir de los whiskers y las formadas en la matriz de Al.

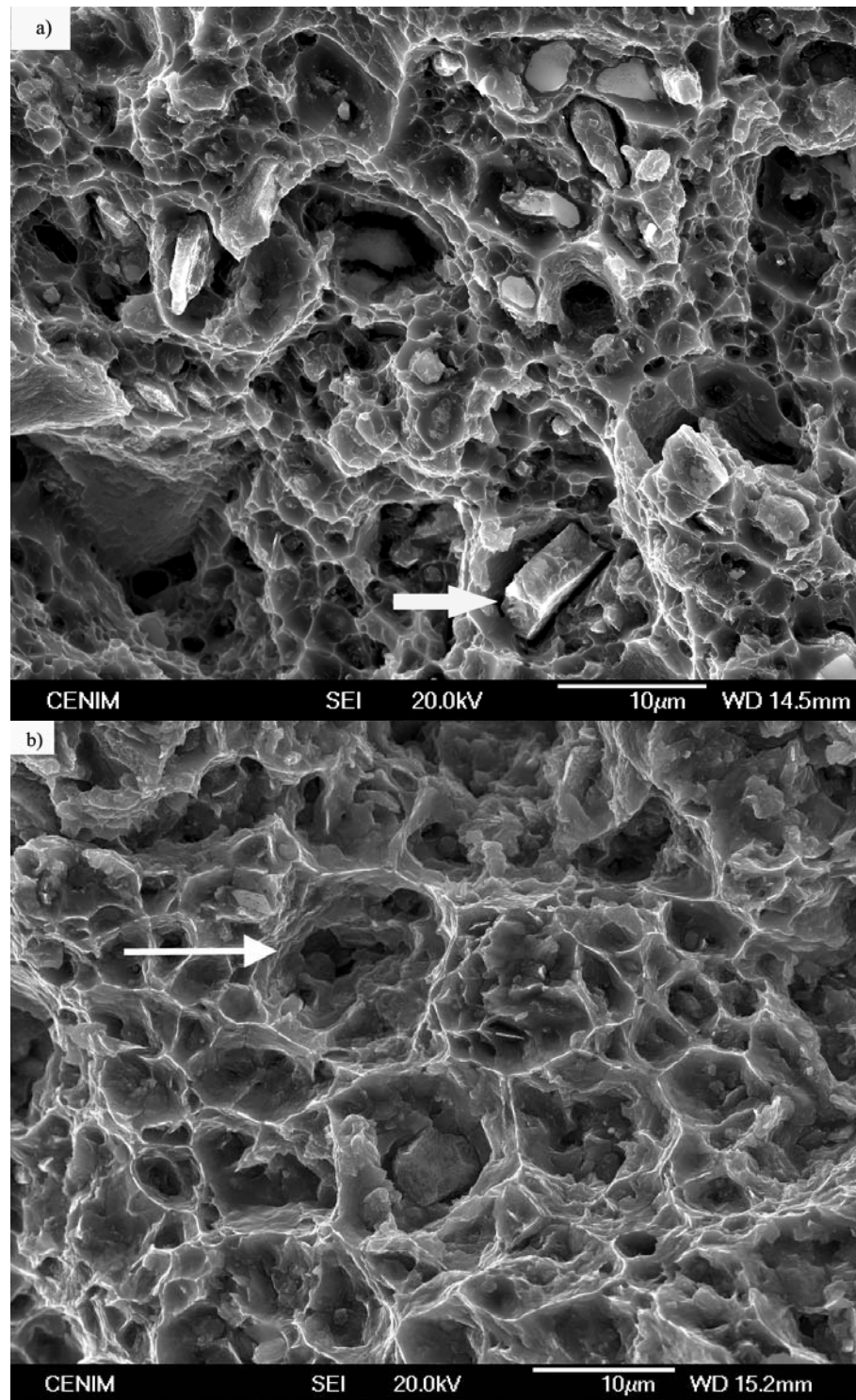


Figura 3.55. Superficie de fractura del composite 6061/10%vol.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ w a a) temperatura ambiente (con una flecha indicando un whisker fracturado) y b) a 300°C (con la flecha indicando un microporo de gran tamaño).

La siguiente figura 3.56 muestra el análisis DSC del material 6061/10%vol.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{w}$  y de la aleación 6061 sin reforzar.

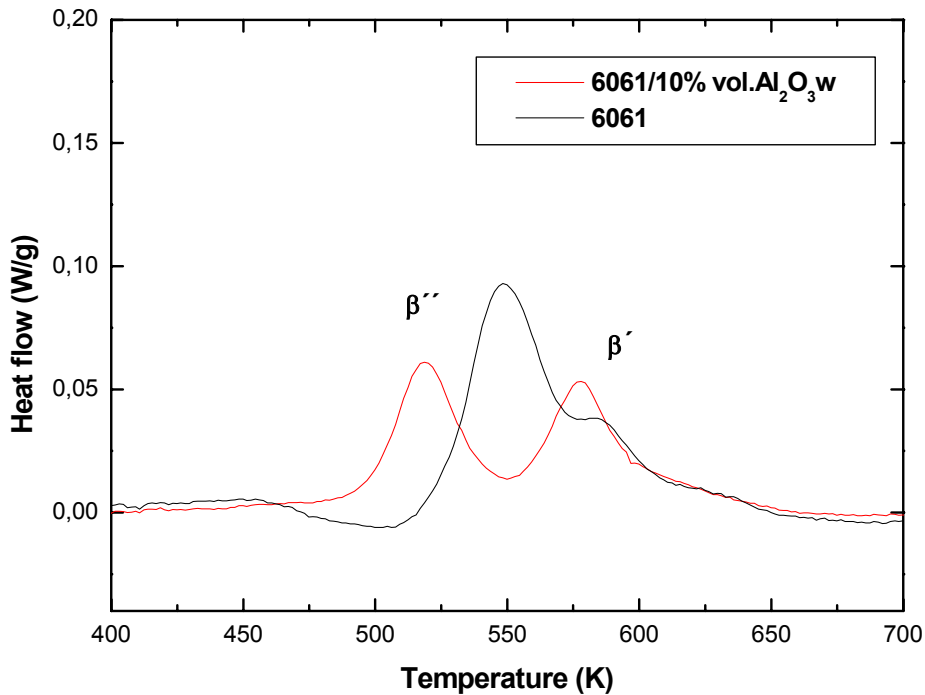


Figura 3.56: DSC del material 6061/10%vol. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{w}$  y de la aleación 6061 sin reforzar

Ambos materiales presentan igual secuencia de precipitación: dos reacciones exotérmicas entre  $\approx 500$  y  $\approx 600$  K. El primer pico corresponde con la formación de la fase coherente  $\beta$  y el segundo pico con la semicoherente  $\beta'$  del precipitado  $\text{Mg}_2\text{Si}$ .

Otro resultado a destacar del material compuesto preparado es el módulo elástico. Se han obtenido valores de 90GPa frente a 75GPa del Al sin reforzar, obteniendo un módulo elástico específico del material de un 31,8.

También se han obtenido medidas de módulos elásticos Cizalla-G y Young-E y del módulo de Poisson- $\mu$  utilizando el Buzzo-Sonic, descrito en el capítulo de Materiales y Métodos, sobre dos probetas de Aluminio (6061-T6)/10% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{w}$  de 6mm de diámetro y de longitudes 60 y 40 mm, probetas A y B respectivamente. Los datos se representan en la Tabla 3.9.

Asimismo, las propiedades elásticas más destacadas del composite se muestran en la Tabla 3.10, siendo:  $\sigma_{0,2}$  el límite elástico, UTS la resistencia máxima,  $\varepsilon_u$  la deformación uniforme,  $\varepsilon_{pu}$  la deformación máxima y  $\varepsilon$  la deformación total.

Modos	Flexural		Torsional
Módulos	G (MPa)	E (MPa)	$\mu$
Probeta A	33,74	89,74	0,327
Refuerzo%	21-30		
Probeta B	33,23	88,39	-
Refuerzo%	16-23		

Tabla 3.9

Temperatura (°C)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	UTS (MPa)	$\varepsilon_u$ (%)	$\varepsilon_{pu}$ (%)	$\varepsilon$ (%)
T. ambiente	353	392	3,2	0,8	4,0
100	304	338	3,2	2,4	5,6
200	225	235	1,1	6,2	7,3
300	83	86	0,7	12,9	13,6

Tabla 3.10: principales propiedades tensiles del 6061/10%vol.  $Al_2O_3$ w en función de la temperatura.



## **CAPÍTULO IV:**

# **DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS**



A continuación, se resumen los hechos más sobresalientes que han sido observados durante los experimentos realizados, y que han sido descritos hasta ahora.

En este capítulo se tratará de encontrar una explicación fundada en hipótesis razonables, que justifiquen los resultados experimentales obtenidos. Para todos ellos se han postulado los mecanismos físico-químicos que tienen lugar, razonándolos desde el punto de vista termodinámico.

#### ADICIÓN DE METALES.

- Se ha demostrado que la adición de metales de punto de fusión adecuado, Ni y Co, permiten emplear temperaturas de procesamiento superiores a 1500°C produciendo mejoras en el rendimiento de la producción de fibras monocristalinas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- A temperaturas por encima de 1500°C el Ni aumenta la producción en un orden de magnitud comparado al mejor resultado obtenido sin adicionar metales al sistema, y además sin impurificar las fibras.
- Se han conseguido establecer unas condiciones óptimas de  $T^a$  y aditivos para la producción de fibras en el horno de tubo.
- Mezclas de sílice con materiales refractarios pueden llegar a producir un efecto beneficioso en el sistema de crecimiento de las fibras.

#### ESCALADO.

- Se ha llevado a cabo con éxito el escalado del procedimiento del horno de tubo a un horno de cámara de atmósfera controlada solucionando todos los problemas que ello conlleva:

- Revestimiento de la cámara del horno. Humedad
- Material de enhornamiento
- Aditivos

- Se ha demostrado que en los ensayos llevados a cabo en el horno de cámara de pared fría, cuando existe humedad adsorbida, se obtienen fibras de características especiales, que hemos denominado “arbustos”. Se ha contrastado que el agente que promueve la aparición de arbustos es la humedad, para ello, se han reproducido las mismas condiciones en el horno de tubo, incorporando  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  a la

atmósfera. La composición mineralógica de estos “arbustos” es corindón, cristobalita y mullita.

- Se han estudiado diferentes materiales para utilizarlos como material de enhornamiento. Se han ensayado materiales como la alúmina, SiC recristalizado, SuperSiC, mullita y aluminato cálcico. Todos han presentado diversos problemas y han sido descartados, excepto el cemento de aluminato cálcico. Las bandejas de mullita fueron las que más se han utilizado en los ensayos, sin embargo tenían el inconveniente de ser muy pesadas, y fue entonces cuando nos dispusimos a probar las bandejas de cemento de alúmina. Concluimos entonces que este material es el único que cumple con todas las condiciones requeridas para producir fibras de alúmina monocristalinas: es un material refractario que no interfiere con la atmósfera del horno, tiene gran resistencia al choque térmico y por lo tanto resiste varios ciclos seguidos, y además es relativamente poco denso.
- Se ha conseguido la optimización del rendimiento del proceso en las nuevas condiciones.
- Las fibras obtenidas son monocristalinas con pureza en alúmina del 100% y con resistencias > 6 GPa.
- Con los composites metálicos reforzados con fibras de alúmina obtenidas con este procedimiento se consiguen mejoras en las propiedades mecánicas del material compuesto hasta un 30%.

#### **4.1.- EFECTO DE LA ADICIÓN DE METALES.**

Como ya se explicó en el Capítulo I, el procedimiento para la obtención de fibras de alfa-alúmina desarrollado en el ICG y que sirve de base para esta tesis, es muy ventajoso desde el punto de vista de la simplicidad y del coste en las materias primas empleadas. El método consiste, tal como se indicó en ese Capítulo, en colocar piezas de Al sobre un lecho de SiO<sub>2</sub>, en atmósferas inertes y a temperaturas en el rango de 1300 a 1500°C.

En dicho procedimiento, cuando se intenta elevar la temperatura por encima de 1500°C, se observa una gran disminución en la producción de fibras, hasta el punto de que el mecanismo VLS se llega a detener completamente. Como hipótesis de partida planteamos dos mecanismos diferentes que debían tener lugar a esas temperaturas:

- Por un lado, al aumentar la temperatura debería aumentar la cantidad de especies gaseosas, lo cual debería producir un aumento de las fibras de alúmina que se obtienen.
- Por otro lado, las gotas de Si, que aparecen en el extremo de las fibras, y que son necesarias para el crecimiento VLS (ver Capítulo I), se hacen inestables por el aumento de la temperatura. Esto detendría el crecimiento VLS y, por tanto, la formación de fibras.

Para tratar de sacar partido del primer efecto, parecía una buena alternativa introducir en el sistema algún metal que formase líquidos por encima de 1500°C, estabilizando así las gotas, aunque estos gases de metales tienen el inconveniente potencial de alterar la  $PO_2$  en el sistema. El rango de temperaturas de interés abarca hasta 2050°C, dado que a temperaturas mayores el corindón se funde, y es obviamente imposible crecer monocristales de ese material por encima de esa temperatura.

Aunque se han estudiado otros candidatos, hemos demostrado que el níquel, el cobalto y sus óxidos, a 1550°C, dan resultados satisfactorios. Es conveniente resaltar también que la presencia de estos compuestos mezclados con la sílice no impurifican las fibras de  $\alpha-Al_2O_3$  obtenidas, tal como los análisis químicos realizados demuestran.

#### **4.1.1.- Ni Y NiO.**

La primera alternativa considerada fue el empleo del Ni, dado que tiene un punto de fusión de 1453°C, y un punto de ebullición de 2732°C. Por tanto, debe permanecer fundido en todo el rango de interés. Además es barato y tiene un bajo límite de solubilidad en alúmina, lo cual evita que las fibras se impurifiquen excesivamente en Ni durante su crecimiento.

El Ni ejerció un claro efecto beneficioso en el sistema. Como se ha descrito en el Capítulo de Resultados, en un primer momento los ensayos se hicieron a 1550°C con bolas de Ni de 0.5cm de diámetro, observándose la formación de fibras de alúmina únicamente en el entorno de dichas bolas. Para evitar que éste fuera un efecto local se empezó a mezclar polvo de níquel con la sílice lo más homogéneamente posible. En la figura 3.5 se puede observar la importancia del Ni. Por un lado, a temperaturas entre 1300°C y 1500°C, en principio no es necesaria la adición de ningún metal al sistema para la mejora en el rendimiento de la obtención de fibras de  $\alpha-Al_2O_3$ . Sin embargo, cuando se empleó níquel a estas temperaturas la cantidad de fibras obtenidas fue ligeramente superior a los ensayos sin adición de este metal. Por otro lado, por encima de 1500°C, cuando se añadió un 20%

de níquel al sistema, éste ejerció un efecto claro, siendo la cantidad de fibras obtenidas un orden de magnitud de superior al mejor resultado obtenido sin adicionar metales.

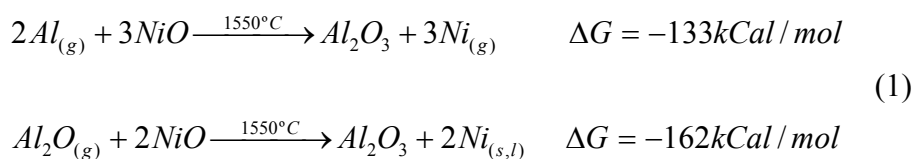
En la figura 3.6 se ha mostrado el efecto de añadir diferentes porcentajes de Ni manteniendo constante la temperatura. Los resultados han demostrado que existe una cantidad de Ni a partir de la cual no se produce un incremento en la mejora de la producción de fibras. Podría pensarse que cuando se utilizan mayores cantidades de Ni, en principio su efecto debería ser mayor. Esto tiene, sin embargo, un límite. Cuando se supera este valor, aunque se añada más níquel, no se forman más fibras. Si la cantidad de Ni es suficiente para alcanzar la presión de vapor necesaria, aunque se aumente la proporción de este metal, su presencia como gas no se verá incrementada.

No es sencillo hacer estimaciones teóricas a partir de las tablas de volatilidad de cuánto níquel se evapora y posteriormente condensa en las gotas. Existen probablemente multitud de equilibrios locales conviviendo simultáneamente, siendo en cada uno de ellos diferentes las  $\text{PO}_2$  de equilibrio. Además es posible, por criterios cinéticos, que estos equilibrios se alcancen o no y, por tanto, no se pueden hacer estimaciones precisas a priori de lo que ocurre en el sistema.

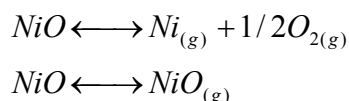
La disponibilidad de  $\text{Ni(g)}$  depende de la presión de vapor en el equilibrio de  $\text{Ni(l)}$ , el cual depende a su vez de la temperatura. Como ya hemos explicado, una vez alcanzada la presión de vapor del Ni en el equilibrio, aunque se incorpore más níquel, éste no da lugar a la formación de más  $\text{Ni(g)}$ . Cuando la cantidad de  $\text{Ni(g)}$  alcanza el valor máximo, esto permite un crecimiento óptimo, que estará limitado por el propio ritmo de crecimiento de la fibra de alúmina por VLS.

Los resultados de EDS, según las figuras (3.16 y 3.17) señalan la presencia de Ni en las gotas y no en las fibras. Esto implica la existencia de fases gaseosas que lo han transportado hasta ese lugar. El análisis de las fibras sólo ha detectado Al y O y la ausencia de Ni, lo cual demuestra que no hay efecto de impurificación.

Después de comprobar que el Ni funcionaba, otra alternativa que estudiamos fue el NiO. El óxido en contacto con el  $\text{Al(g)}$  y  $\text{Al}_2\text{O(g)}$  se reduce produciendo Ni. Se han considerado las siguientes reacciones para apoyar esta argumentación.



Usando los diagramas de volatilidad y la  $K_p$  (constante de equilibrio entre las presiones parciales de reactivos y productos) se ha determinado que las siguientes reacciones podrían también tener lugar en el sistema:



La atmósfera de argón ( $PO_2 = 10^{-6}$  atm) combinada con la existencia de Al(g) en el sistema, que es fuertemente reductor, justifica que puede considerarse  $PO_2 \ll 10^{-6}$  atm.

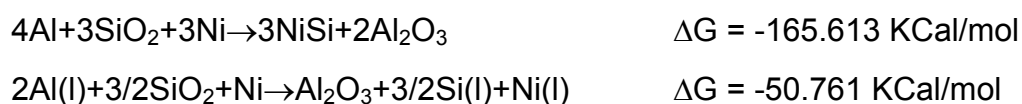
El valor de  $K_p$  a 1550°C para la primera reacción de descomposición utilizando la expresión siguiente, es  $K_p = 9.48 \times 10^{-8}$ .

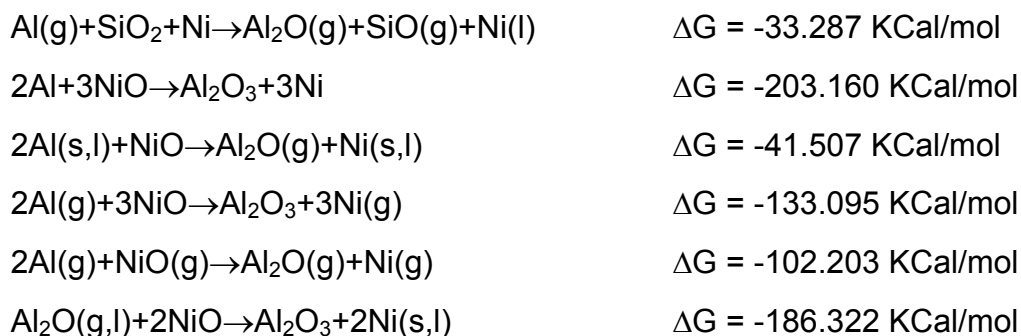
$$P_{Ni(g)} = \frac{K_p}{(P_{O_2(g)})^{1/2}}$$

De acuerdo con esta ecuación, a valores muy bajos de  $PO_2$  ( $\ll 10^{-6}$  atm), se produce la descomposición de NiO en Ni(g) y  $O_2$ (g). En principio, la producción de  $O_2$ (g) puede alterar algo las condiciones de equilibrio en el sistema para las demás reacciones a través de sus respectivas  $K_p$ . Por ejemplo, este oxígeno en exceso es probablemente el responsable de la pasivación de la superficie del aluminio observada en algunos casos. Hemos comprobado que, cuando ocurre esto, se puede observar una capa fina de  $Al_2O_3$  en los hilos de aluminio que impide o retarda su evaporación.

La reacción de descomposición también puede ser interpretada en el otro sentido. Al aumentar la temperatura, de acuerdo con la reacción de descomposición del NiO, la  $PO_2$  se incrementa gradualmente, provocando que el mecanismo VLS se detenga. La presencia de metales puede prevenir este efecto no deseado porque reaccionan con el oxígeno de la atmósfera bajando la  $PO_2$ , favoreciendo así la aparición de especies gaseosas necesarias para el VLS, tales como  $Al_2O$ (g) y SiO(g).

Desde el punto de vista termodinámico, las reacciones que pueden tener lugar a  $T^a$  1550°C para la formación de las fibras de alúmina son todas aquéllas que forman parte del mecanismo básico VLS detallado anteriormente en el Capítulo I, así como las siguientes:





En el caso de la segunda y tercera reacción el Ni no reacciona con los reactivos, simplemente actúa como metal catalizador de la reacción.

Como se puede observar en la figura 3.7, si añadimos cantidades crecientes de óxido llega un momento en que no mejora el rendimiento, igual que para el caso del níquel cuando se alcanza la presión de vapor de equilibrio.

Sin embargo, los resultados de la utilización del NiO no son tan buenos como en el caso de Ni, probablemente por la reacción de descomposición o de reducción del NiO, que puede afectar negativamente al proceso.

#### 4.1.2.- Co y $Co_3O_4$ .

El cobalto, al tener un punto de fusión de  $1495^\circ C$  y un punto de ebullición de  $2870^\circ C$ , ha sido también estudiado, pues se mantiene fundido precisamente en el rango de temperaturas de interés.

En los ensayos realizados con Co se ha seguido el mismo criterio que con el Ni; es decir, se ha tratado simplemente de averiguar un porcentaje aproximado de adición que funcione de modo "óptimo". En todos los casos se ha comprobado que pequeñas variaciones en estos porcentajes no tienen relevancia.

Los efectos de adición de Co ó  $Co_3O_4$  fueron similares a los del Ni y NiO. Los ensayos se han llevado a cabo mezclando diferentes cantidades de metal a la sílice. Al igual que en el caso del níquel llegamos a una cantidad y a partir de ella no se advierten variaciones en los resultados, lo cual se produce cuando se alcanza la presión de vapor en el equilibrio. En este caso la cantidad óptima está alrededor de un 10% (ver figura 3.8). Si sobrepasamos este límite, un aumento en la proporción de metal empleado no mejora el rendimiento, porque las especies gaseosas necesarias no se verán incrementadas, igual que para el caso del Ni.

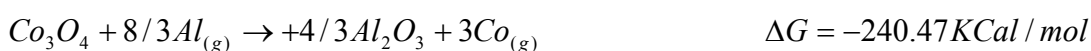
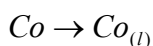
Se ha utilizado el  $Co_3O_4$ , un compuesto formado por una mezcla de óxidos en estados de oxidación +2 y +3. Esto es debido a que el óxido de cobalto +2 se oxida fácilmente en aire y el óxido de cobalto +3 no se obtiene nunca en composición de un modo completo, ya que por calentamiento posterior da lugar al  $Co_3O_4$ . Este óxido en contacto con el aluminio se reduce a su estado metálico según la ecuación:



Para este óxido también se han conseguido las condiciones óptimas de trabajo de la misma manera que en los casos anteriores. (Fig 3.9)

La formación del Co(l) en las gotas y la ausencia de contaminación en las fibras se puede justificar siguiendo los razonamientos iguales a los empleados para el caso del Ni.

La intervención de Co(l) a 1550°C se debe a las siguientes reacciones:



El mecanismo de crecimiento de las fibras obtenidas es nuevamente el de deposición Vapor-Líquido-Sólido (VLS), tal como se ha descrito anteriormente con la diferencia de que en las gotas se detecta ahora la presencia de Co. El análisis del SEM reveló que la mayoría de las fibras son monocristales de  $\alpha-Al_2O_3$  de sección hexagonal con una gota en el extremo y de base una pirámide hexagonal, como se ilustra en las figuras 3.10, 3.11, 3.12, 3.13 y 3.14. Su "relación de aspecto" es de más de 1000 e incluso a veces llega hasta 10000 (longitud > 1mm y diámetro  $\approx 1 \mu m$ ).

La adición de Ni y Co no impurifica apreciablemente las fibras según los análisis químicos reflejados en la tabla 3.4, y los análisis EDS que se muestran en las figuras 3.16 y 3.17, respectivamente. Hay que insistir en el hecho de que estos elementos se han localizado en las gotas y no en las fibras. Al aplicarles el protocolo de limpieza (Capítulo II apartado 2.3.1) mediante ácidos, estas gotas se eliminan casi en su totalidad quedando en algún caso residuos por debajo de las 100ppm de cada impureza. La fibra por lo tanto está

compuesta en un 100% de alfa-alúmina, tal como prueban los análisis químicos y mineralógicos realizados.

#### 4.2.- EFECTO DE LA ADICIÓN DE MATERIALES REFRACTARIOS.

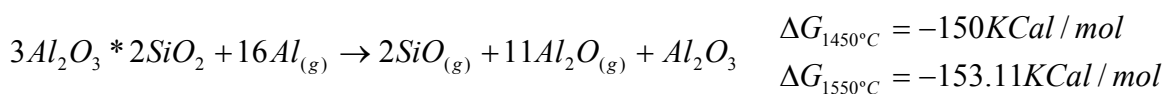
Como ya se ha dicho en el capítulo de resultados, los ensayos con materiales refractarios se han llevado a cabo con la idea de, por un lado, averiguar cuánta sílice hace falta para el crecimiento de las fibras y, por otro lado, comprobar si se consigue la misma producción disminuyendo la cantidad de esta materia prima.

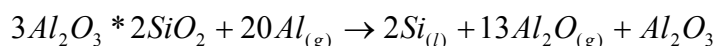
Recordando los resultados expuestos en el Capítulo III de esta Tesis, cuando se utilizó alúmina como material refractario mezclado con la sílice tanto a 1450°C como a 1550°C, las fibras obtenidas (ver análisis SEM de las fibras Fig 3.20) eran monocristalinas con una estructura perfectamente hexagonal. Por lo tanto, como se explicará a continuación, las especies que resultan de la mezcla de alúmina y sílice con el aluminio no alteran la atmósfera del horno, lo que podría impedir el crecimiento de las fibras. Sin embargo, cuando se utilizó el óxido de itrio la morfología de las fibras resultó distinta (Fig 3.22), aparecen crecimientos de cristales más desordenados y se produce la formación de fibras policristalinas.

En el gráfico representado en la Fig 3.19 se puede ver que cuando se mezcla  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con la  $\text{SiO}_2$  del crisol, independientemente de la temperatura de trabajo, la cantidad de fibras obtenidas se incrementa al aumentar la cantidad de  $\text{SiO}_2$  al sistema, hasta llegar a una cantidad máxima de  $\text{SiO}_2$ , que es aproximadamente el 25%.

Se puede ver en el DRX de la Fig 4.1 que, en la base del crisol, después de un ensayo, aparte del corindón y cuarzo, también se forma mullita. Aunque esta última aparezca en cantidades muy pequeñas, puede reaccionar con el  $\text{Al(g)}$  y da lugar a especies gaseosas como  $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ , y  $\text{SiO}_{(g)}$ , importantes para el crecimiento de las fibras de alúmina.

Aparte de considerar las reacciones principales del mecanismo VLS, teniendo en cuenta el Ni, (ver anteriores apartados), hay que considerar ahora las reacciones que se puedan producir con la mullita. Las reacciones son más favorables termodinámicamente, tanto a 1450°C como a 1550°C, son las siguientes:



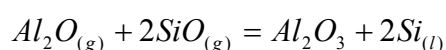


$$\Delta G_{1450^\circ C} = -270.02 KCal / mol$$

$$\Delta G_{1550^\circ C} = -262.29 KCal / mol$$

Estas especies líquidas y gaseosas formadas y necesarias para el proceso VLS son las mismas que se generan cuando en el sistema no hay la presencia de mullita. Ellas se disuelven en la gota, donde reaccionan y la sobresaturan en alúmina, provocando su precipitación y el crecimiento de la fibra.

Recordando, la reacción entre estas dos especies es la siguiente:



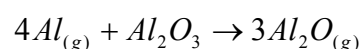
$$\Delta G_{1450^\circ C} = -88.95 KCal / mol$$

$$\Delta G_{1550^\circ C} = -77.95 KCal / mol$$

Aunque estas especies son las mismas que siempre se producen en el crecimiento VLS para este sistema, la presencia de mullita altera sus respectivas presiones parciales de equilibrio, alterando de este modo el ritmo de crecimiento de las fibras, e incluso su diámetro, morfología, etc.

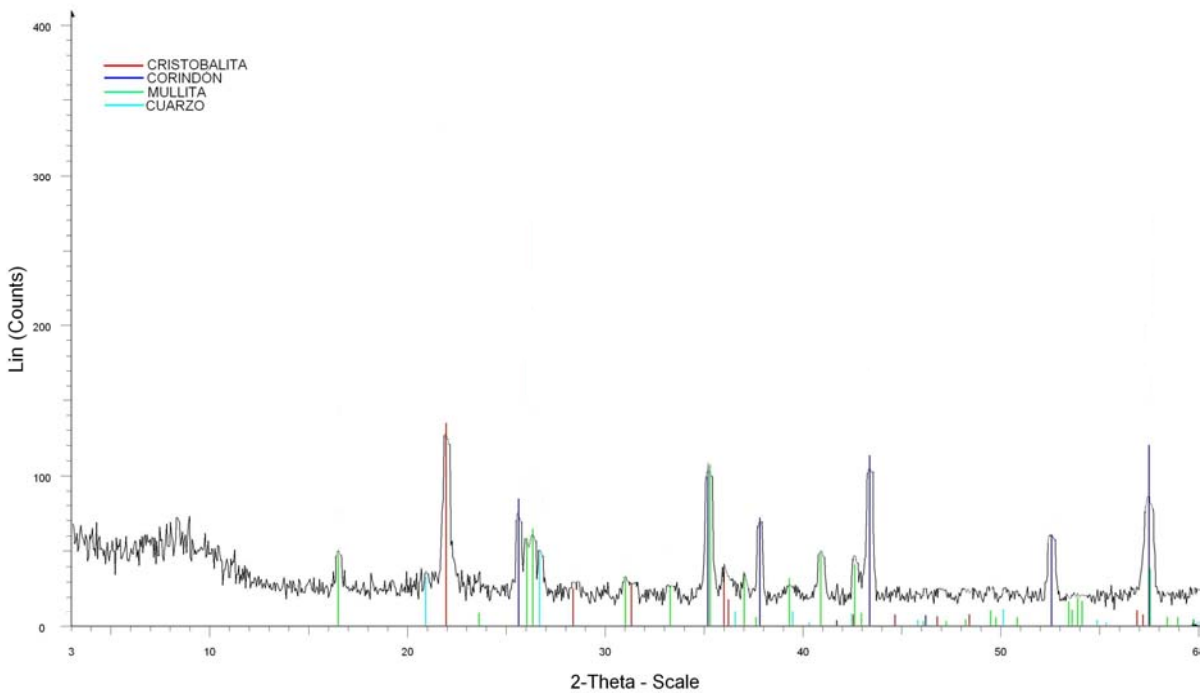
Por otro lado, la presencia de  $Al_2O_3$  en polvo en la base del crisol, hace que haya que considerar la reacción que se puede producir entre la  $Al_2O_3$  y el  $Al(g)$ . Cuanta más cantidad de  $Al_2O_3$  haya en contacto con el  $Al(g)$ , la producción de  $Al_2O(g)$  aumenta. Esto beneficia al sistema porque incrementa la producción de esta especie gaseosa, que se considera primordial para el crecimiento de las fibras.

La reacción a  $1550^\circ C$  es la siguiente:



$$\Delta G = -31.22 kCal / mol$$

En el gráfico de la Fig 3.19 se puede observar que siempre que se modifica la cantidad de  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$  se produce una diferencia en la obtención de fibras. En la siguiente figura 4.1 se muestra el DRX de los productos que se han generado en la base del crisol después de un ensayo realizado a  $1550^\circ C$  mezclando  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$ .



**Figura 4.1: DRX de una muestra utilizada como base en un ensayo, mezclando 72% $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 28% $\text{SiO}_2$  a 1550°C 3h**

En este gráfico se puede observar claramente que a partir de la mezcla inicial y en las condiciones en las que se produce el ensayo, también se forma mullita, como era posible, sobre todo en presencia de Ni. Aunque la mullita se forma en cantidades mínimas, interfiere en el mecanismo VLS favoreciendo la formación de especies gaseosas imprescindibles para el crecimiento de las fibras de alúmina. Sin embargo, las fibras obtenidas, siguen siendo de alfa-alúmina, (Fig. 3.24), ya que las especies gaseosas que intervienen son las mismas y no aportan elementos extraños.

Destacaremos aquí que ninguno de estos resultados mejora los resultados obtenidos con el 20% de Ni a 1550°C en cuanto al rendimiento de producción de fibras de alúmina. La intención de realizar estas pruebas, como ya se ha dicho, no era aumentar la producción sino de ver si era necesario utilizar el 100% de la sílice para el crecimiento de las fibras y a su vez, comprobar si crecen con normalidad manteniendo su monocristalinidad. En este sentido, estos resultados pueden interpretarse como una ventaja, ya que se ha detectado una variable que permite controlar la calidad de las fibras. Además, existen otras implicaciones, ya que estos experimentos demuestran que el material utilizado como base

se podría volver a utilizar (reciclar) en posteriores ensayos, pues la formación de la mullita favorece el crecimiento VLS. Por tanto, en este caso, la utilización en la práctica a escala industrial de esta técnica de mezclado de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se regirá por criterios de rentabilidad económica más que por criterios puramente de producción de fibras.

Una vez comprendidos los mecanismos por los que el uso de alúmina interviene en el proceso VLS de formación de las fibras, se propusieron otra serie de ensayos sustituyendo las mezclas de sílice y alúmina por mullita en polvo. En este caso, el Al se evaporó completamente y la producción de fibras fue muy alta, aunque sin llegar a los máximos que se han obtenido por otras vías. La utilización de mullita implica la aparición de multitud de núcleos de cristalización, como se puede ver en la Fig 3.21. Esto es debido a la alta reactividad que existe entre la mullita y el  $\text{Al(g)}$ , siendo esta reacción, ya explicada anteriormente, termodinámicamente muy favorable.

Hay que destacar que las fibras son de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (ver Fig 3.24), pero la superficie de las mismas tienen muchas impurezas de Al y Si, debido a la evaporación completa del aluminio y a la alta reactividad del sistema.

Para el caso de la itria los resultados fueron ligeramente distintos, ya que como se puede observar en la Fig 3.22 el aspecto de las fibras es más desordenado y hay abundancia de fibras policristalinas. En este caso, la itria en contacto con la sílice reacciona y produce un nuevo compuesto disminuyendo así la cantidad de sílice disponible para reaccionar con el aluminio. En la siguiente figura 4.2 se muestra el análisis realizado de la materia prima utilizada como base en estos ensayos a  $1550^\circ\text{C}$ . En este difractograma se puede apreciar la formación de un silicato de itria. Según el diagrama de fases de la Fig. 4.3  $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , la formación de este silicato tiene lugar a partir de  $1500^\circ\text{C}$ .

Debido a que no queríamos desviarnos mucho del tema central de la Tesis, y a que los primeros resultados no fueron muy favorables no se consideró oportuno continuar realizando más ensayos con este material. Por este motivo, no se puede explicar con suficiente claridad su efecto, pero sí decir que las fibras obtenidas son de alúmina y que la mayoría son policristalinas. Se ha encontrado que en alguna zona del crisol las fibras obtenidas están formadas por bolas de vidrio imitando a un “collar de perlas”. (Fig 3.23).

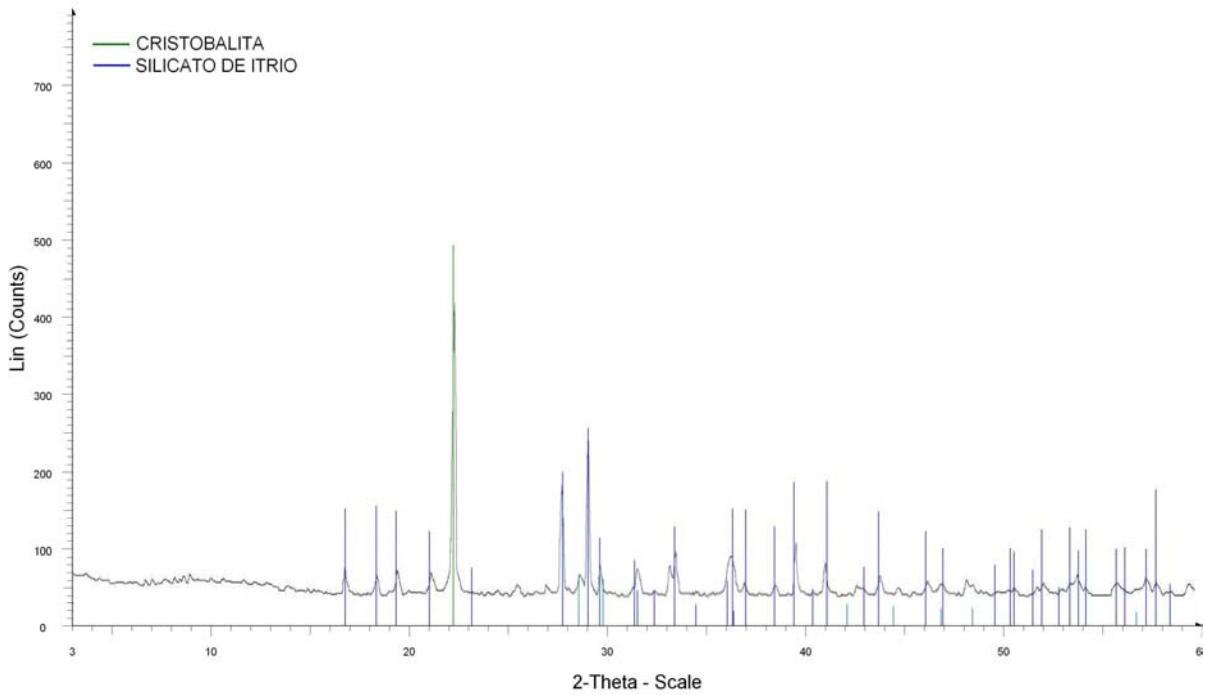


Figura 4.2: DRX de fases  $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

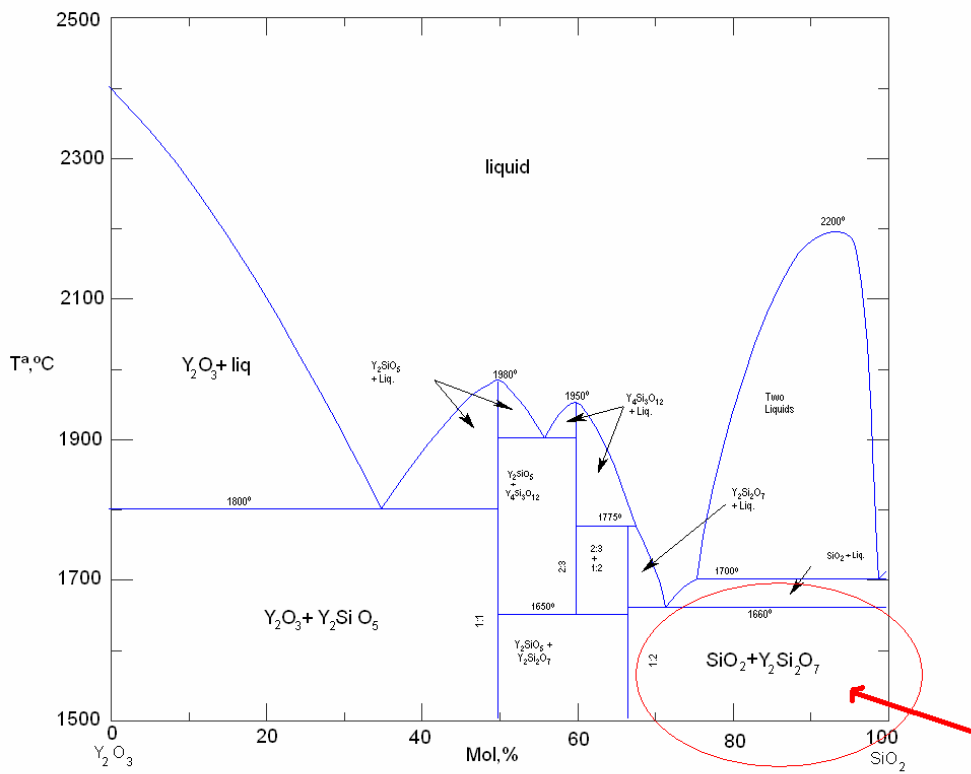


Figura 4.3: Diagrama de fases  $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

#### **4.3.- EFECTO DEL ESCALADO DEL PROCEDIMIENTO A UN HORNO DE ATMÓSFERA CONTROLADA. ANOMALÍAS EN EL PROCEDIMIENTO: HUMEDAD.**

Una vez mejorado el rendimiento del proceso VLS mediante la incorporación de gases de metales a la atmósfera del horno, nos planteamos la extensión del procedimiento a escala industrial y para ello se adquirió un nuevo horno en el ICG. Para su utilización, se han tenido que resolver muchos problemas relacionados tanto con el propio diseño del horno como con el material de las bandejas a utilizar.

Como ya se ha dicho en el capítulo de resultados, el horno que se ha utilizado para el escalado de la producción de fibras tiene en su interior una cámara cuyas paredes refractarias están constituidas por un aislante. Este material tiene como componentes fibras policristalinas de alúmina y sílice, ligadas entre sí por un polímero. Después de proceder a la eliminación de este compuesto orgánico mediante calcinación a alta temperatura, (durante el primer ciclo de uso del horno), las paredes del aislante de la cámara adquieren una gran superficie específica y como consecuencia adsorben y retienen con facilidad partículas en su interior. El razonamiento que se hizo fue que alguna partícula o molécula que se quedara atrapada en el aislante podría estar interfiriendo en el mecanismo de crecimiento de las fibras monocristalinas de alúmina.

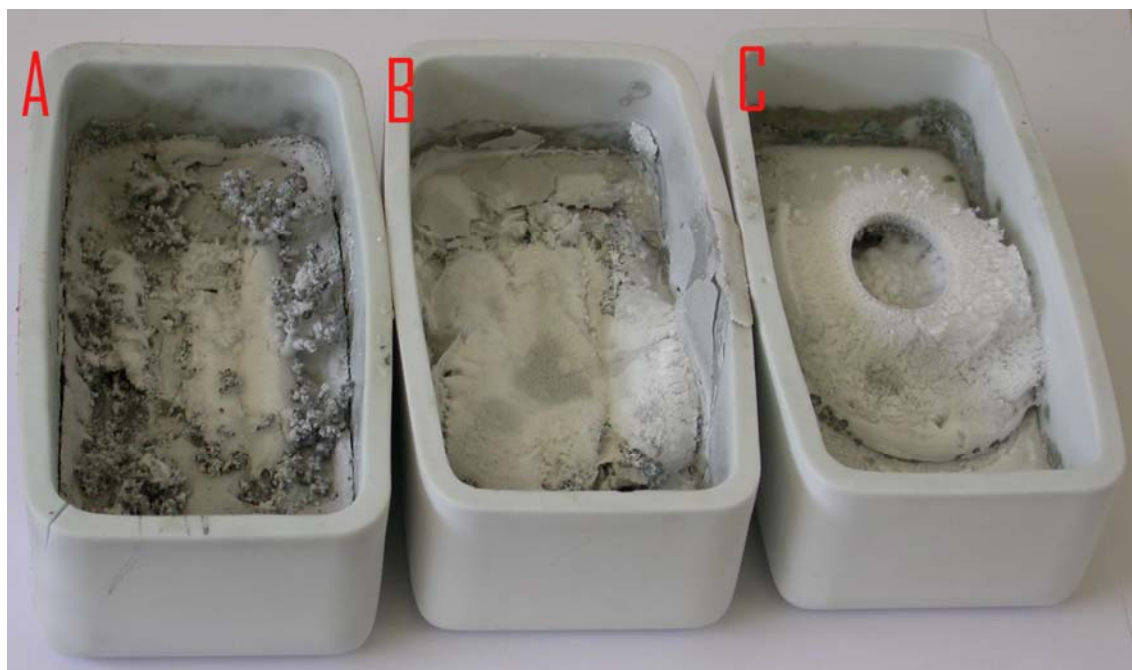
En los primeros ensayos realizados en el horno de pared fría (AGNI), las piezas de aluminio aparecían completamente oxidadas y como consecuencia el mecanismo VLS no tenía lugar. Esto era debido sin duda a que átomos de oxígeno quedaban atrapados en las paredes del aislante, aumentando así la concentración de oxígeno en la atmósfera del horno y, por lo tanto, produciendo la pasivación del aluminio. Aunque los ciclos se realizaban en Ar, cuando se introducían las bandejas dentro del horno, la puerta de la cámara se mantenía abierta durante un periodo de tiempo suficientemente largo como para que una cierta cantidad de aire y de humedad se introdujese en el aislante, y permaneciese allí adsorbida sistemáticamente. Aunque los ensayos se llevan a cabo a temperaturas muy altas y se hacían varias purgas de gas argón con previo vacío, se seguían obteniendo unas veces hilos de aluminio pasivados y otras veces unas estructuras que hemos denominado "arbustos". En la Fig 4.4 se observan claramente estos arbustos, donde se aprecian claramente las puntas de color negro y un entramado de fibras blancas.



**Figura 4.4: Detalle de los “arbustos”**

Los ensayos realizados han demostrado que la aparición de los arbustos a 1550°C es debida a la intervención del  $\text{H}_2\text{O}$  sobre las especies gaseosas que se generan al producirse las fibras. A medida que el horno se va empleando en días consecutivos, la humedad adsorbida disminuye, hasta no afectar al proceso.

Esto justifica el hecho de que cuando se realizaron los ensayos, con los ciclos completos de purga, las fibras comenzaban a salir hacia el fin de semana y nunca al principio. La siguiente figura 4.5 es una imagen en la que se puede ver claramente la evolución que ha seguido el procedimiento en cuanto a la obtención de fibras en función de la humedad. En la Fig 4.5 A se muestra el resultado típico de un ciclo de producción cuando el horno había permanecido sin usar unos días. B es un ensayo realizado en las mismas condiciones de operación pero con unos cuantos ciclos de purga y C muestra un crisol con fibras de alúmina obtenidas con aún mayor número de estos ciclos de purga. Todo esto coincide con la hipótesis anteriormente explicada donde se postulaba que la humedad del aislante de la cámara del horno intervenía en el mecanismo de crecimiento de las fibras de alúmina por VLS.



**Figura 4.5: A) Obtención de arbustos B) Capa formada por fibras pequeñas de alúmina C) Obtención de fibras de alúmina.**

El análisis mineralógico de los “arbustos” (fig 3.33) muestra que están formados en su gran mayoría por corindón. El aspecto es el de fibras blancas de tamaño microscópico, dando la apariencia de polvo sinterizado. El análisis EDS en el que se analizaba la parte superior de los arbustos (Fig 3.35), muestra que los elementos presentes son, como ya habíamos dicho, Si, O y Al; y en el análisis de la Fig 3.36, los elementos que constituyen las fibras son Al y O, principalmente. Con estos dos análisis podemos decir que los arbustos están formados por fibras de alúmina y por una capa que las cubre cuya composición es Si, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, variando la cantidad de uno y otro entre las diversas medidas realizadas.

Estos resultados coinciden con el DRX (Fig 3.36) en donde la fase cristalina predominante corresponde a la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aunque también se forma cristobalita y mullita.

Se tratará de justificar ahora el papel que juega la presencia de vapor de agua en el mecanismo. En base a todos los ensayos realizados para demostrar este efecto, y apoyándonos en los diagramas de volatilidad pertinentes. En este caso, las especies que forman la atmósfera del horno son distintas con respecto al horno de tubo, cuyas paredes son de alúmina sinterizadas, no porosa, y que podríamos considerar libre de humedad.

La hipótesis manejada es la siguiente:

Hay que considerar de partida el mecanismo VLS sin la intervención del H<sub>2</sub>O. En este caso el aluminio reacciona con la sílice y empieza el mecanismo VLS, produciendo silicio en fase líquida y gaseosa, SiO(g) y Al<sub>2</sub>O(g) según las siguientes reacciones:



Según este mecanismo, se generan las gotas, y las especies gaseosas se disuelven en ellas y reaccionan dando alúmina precipitada por sobresaturación. En la Figura 4.6 se pueden observar los puntos de crecimiento de las fibras junto con las gotas características del proceso VLS.

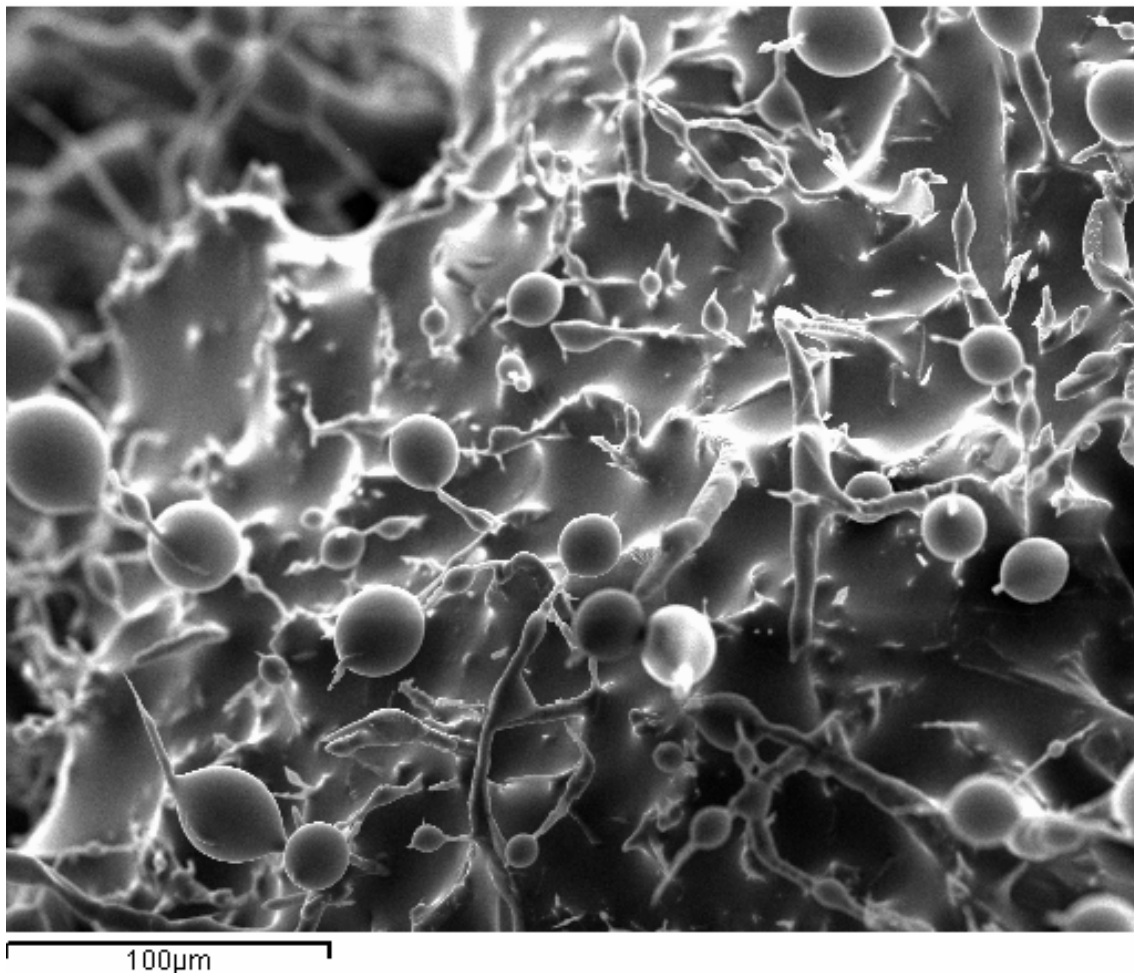


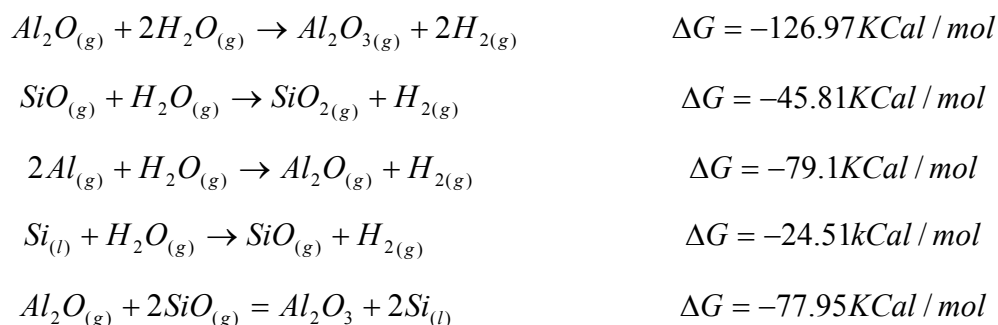
Figura 4.6: Aspecto de fibras que inician su crecimiento mediante el mecanismo VLS en una corriente de vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  y que posteriormente darán lugar a la formación de los arbustos.

El vapor de agua es un agente fuertemente oxidante y, por tanto, puede reaccionar con el Al(g) y Si(l) produciendo más especies gaseosas: SiO<sub>(g)</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>. Estas especies se generan en grandes cantidades, si hay suficiente H<sub>2</sub>O(g) disponible. Como consecuencia de esto, por un lado, estas especies pueden reaccionar en fase gas formando humo de corindón que se deposita sobre las fibras; y, por otro lado, pueden disolverse en las gotas reaccionando en el líquido y precipitando alúmina en forma de fibra. En las condiciones de trabajo éste parece ser el mecanismo dominante. En la Fig 3.31 se podía observar el aspecto ramificado de las fibras y las zonas negras, debidas en parte al silicio, que forman las gotas en los extremos de las fibras.

Cualquier mecanismo de formación de arbustos que se proponga debe ser capaz de justificar los siguientes hechos:

- Mecanismo VLS
- Presencia de Sílice y Mullita en los arbustos.
- Presencia de Silicio en los mapas EDS

Para justificar todos estos hechos, se ha propuesto que, el H<sub>2</sub>O(g) interviene de la siguiente manera:



Según los diagramas de volatilidad, (Fig 4.7), a 1550°C y en atmósferas oxidantes el Si(l) sufre una oxidación activa con formación de humo de sílice a presiones parciales de H<sub>2</sub>O(g) de hasta 10<sup>-2</sup> atm. En estas condiciones, el SiO(g) alcanza el equilibrio con SiO<sub>2</sub> y el mecanismo de reacción se denomina oxidación activa con formación de humo de sílice.

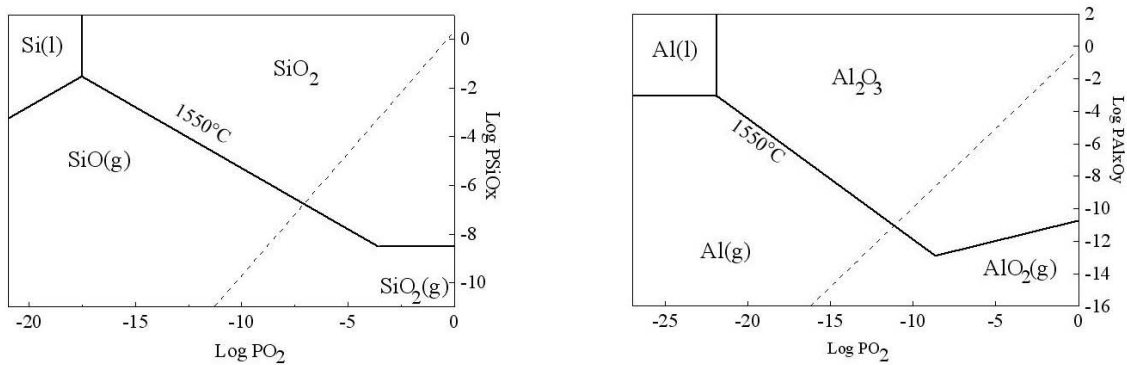


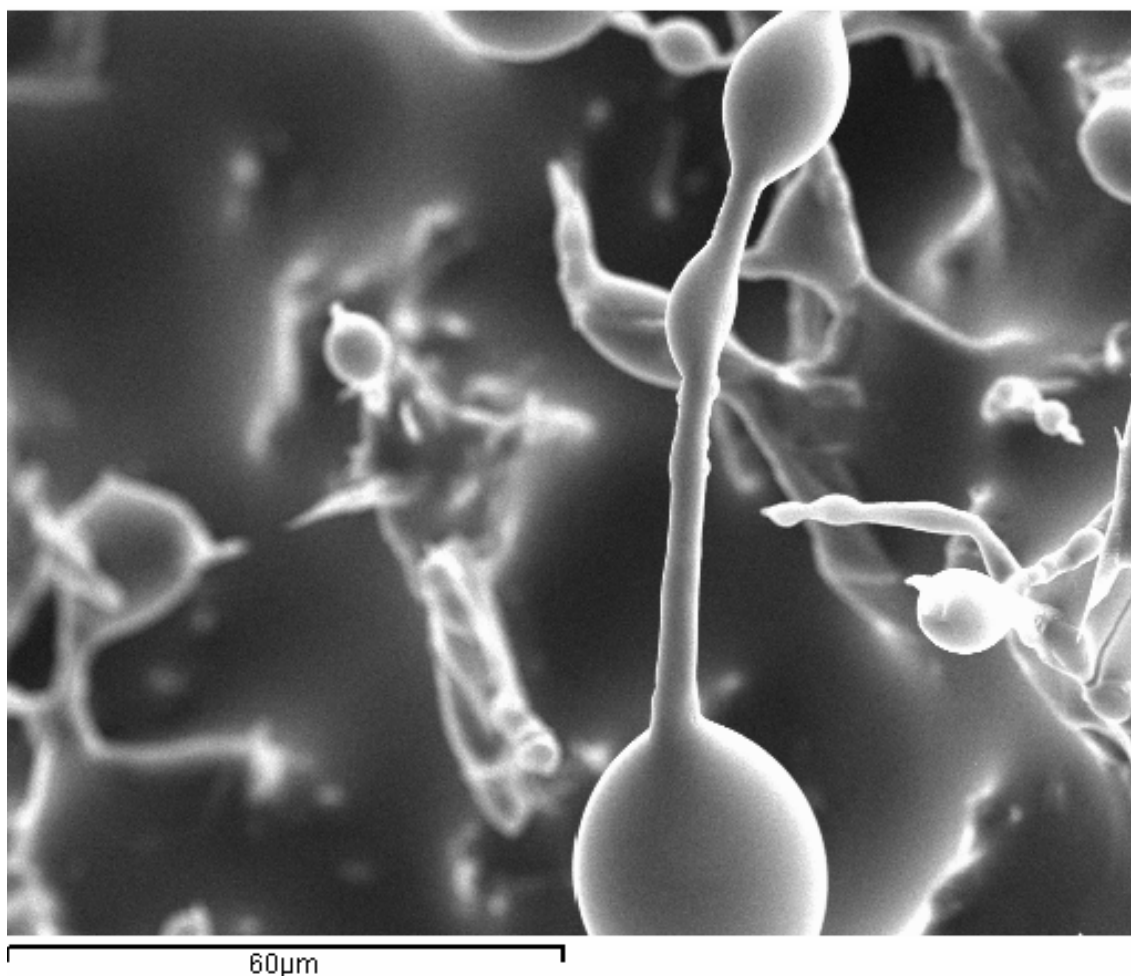
Figura 4.7: Diagramas de volatilidad Si-SiO<sub>2</sub> y Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1550°C

Para el caso del Al, la justificación es la misma que para el Si. Según los diagramas de volatilidad, a 1550°C la presión parcial máxima para que se produzca la oxidación activa del Al con formación de humo de corindón, corresponde a una presión parcial de H<sub>2</sub>O por debajo de 10<sup>-3</sup> atm. De lo contrario, el aluminio sufriría una oxidación pasiva.

Partiendo de esta hipótesis, decidimos realizar experimentos en los cuales el Ar contuviera la máxima cantidad de vapor de agua que permitiera la aparición de arbustos. Para ello se hizo pasar el gas, como se ha descrito en el Capítulo de Resultados, a través de hielo, cuya presión de vapor de equilibrio a 0°C es aproximadamente de 6\*10<sup>-3</sup> atm. Por lo tanto, siguiendo los diagramas de volatilidad esta es la máxima presión permitida para que tenga lugar la oxidación activa con formación de humo de sílice y humo de corindón y no la pasiva.

Los resultados obtenidos del experimento realizado con el hielo corroboran dicha teoría. (Fig 3.29).

La siguiente imagen SEM (Fig 4.8) muestra el detalle microscópico de una fibra crecida por el mecanismo VLS en una corriente de vapor de H<sub>2</sub>O.



**Figura 4.8: micrografía SEM de una fibra de alúmina que forma parte de los arbustos. En ella se puede ver claramente la formación de varias gotas.**

En el análisis DRX expuesto en la Fig 3.33 se muestran los picos correspondientes a la aparición de la mullita en los arbustos. Esto se debe probablemente a la reacción entre el humo de corindón y de sílice formados durante el crecimiento de las fibras y en presencia de un líquido. En este caso, la presencia de Ni en el sistema, favorece la formación de la mullita.

El exceso de sílice que no ha reaccionado cristaliza formando cristobalita.

Hay que destacar que el peso de los arbustos supera con creces al peso de las fibras de alúmina obtenidas cuando el mecanismo VLS funciona sin intervención del H<sub>2</sub>O.

La siguiente figura 4.9 se muestran dos imágenes del SEM: A es un micrografía de los arbustos en donde se puede ver que están formados por fibras microscópicas con gotas en los extremos formadas precisamente por Si. En B se puede ver en detalle el agrupamiento de varias gotas de silicio uniéndose y formando grandes bolas de silicio.

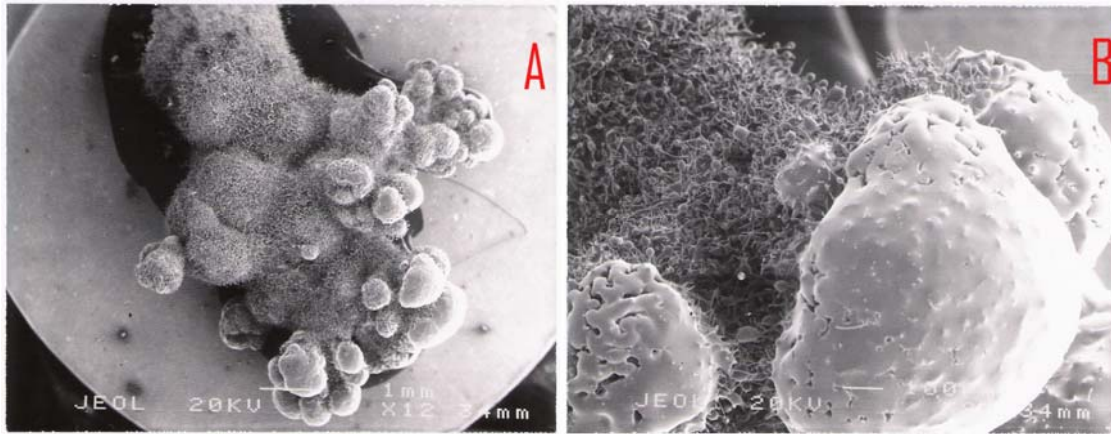


Figura 4.9: Morfología de los arbustos de alúmina

En la siguiente tabla aparece un resumen de lo que ocurriría si modificamos la cantidad de vapor de agua presente durante cada ciclo.

$\text{PH}_2\text{O(g)}/(\text{atm})$	0	$<10^{-3}$	$>10^{-3}$
<b>Mecanismo</b>	VLS	-VLS -Oxidación Activa del Si y Al con formación de humo de sílice y corindón. -Reacción de las especies gaseosas principales: $\text{Al}_2\text{O}_{(\text{g})}$ y $\text{SiO}_{(\text{g})}$ con moléculas de $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	-Oxidación pasiva -No VLS
<b>Resultado</b>	Fibras monocristalinas de alfa-alúmina	Arbustos	-No fibras -No arbustos -Pasivación del aluminio

Tabla 4.1: Influencia del vapor de agua en el mecanismo VLS.

## MATERIAL DE ENHORNAMIENTO.-

De cara a la utilización industrial del proceso descrito en esta Tesis, surgió un problema adicional: la selección del material de enhornamiento adecuado. La idoneidad de un material u otro implica reacciones químicas y, otras consideraciones, y por ello creemos que merece la pena explicarlos con detalle.

Las altas temperaturas a las cuales tiene lugar el procedimiento para el crecimiento de las fibras de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  dificultan la elección de las bandejas. Por un lado, debemos utilizar materiales que no alteren la atmósfera del horno, impidiendo así la formación de las fibras. Por otro lado, para ser económicamente viable el proceso, estos materiales deben de ser lo más baratos posibles y, en todo caso, aguantar muchos ciclos de tratamiento sin deteriorarse. Por ejemplo, las bandejas de alúmina que se hicieron en el ICG específicamente para estos ensayos, no se veían afectadas por la atmósfera del horno pero, sin embargo, fracturaban fácilmente debido a su baja resistencia al choque térmico. Así pues, se presentaron diversas dificultades para la elección del material adecuado. Se presentan aquí los principales inconvenientes surgidos al utilizar diferentes candidatos, razonando las causas desde el punto de vista de la composición química de cada bandeja.

### ***Bandejas de SiC:***

Cuando se utilizaron las bandejas de SiC ya sabíamos que este material podía interaccionar con el Aluminio e intervenir en el crecimiento de las fibras. En primer lugar probamos con bandejas de SiC recristalizado al que hubo que aplicarles un tratamiento y en segundo lugar con SuperSiC.

### ***SiC recristalizado:***

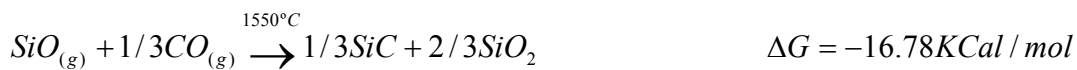
Estas bandejas fueron las primeras que se probaron y debido a los problemas surgidos con el vidrio que formaba parte del material, hubo que aplicarles un tratamiento. Se preparó, entonces, una barbotina de alúmina con la que se recubrieron lo más homogéneamente posible. Sin embargo, este recubrimiento no se adhería adecuadamente. Además, el intento resultó fallido pues el carburo al estar ligado mediante un vidrio, producía a 1550°C grandes burbujas que cubrían las piezas de aluminio impidiendo así el correcto funcionamiento del mecanismo VLS, y despegando la capa de alúmina, haciéndola irreversible.

*Bandejas de SuperSiC:*

Las bandejas SuperSiC de 1900°C que probamos a continuación resultaron ser extremadamente resistentes a las altas temperaturas, debido a que tienen un reducido coeficiente de expansión térmica y por lo tanto una resistencia al choque térmico muy alta. Sin embargo el SiC afectó al proceso VLS, alterando la atmósfera del horno y se obtuvieron fibras de alúmina con impurezas de silicio y carbono, como se muestra en el análisis EDS de la Fig 3.39, donde se observaban picos que correspondían a los elementos que forman parte de las fibras Al, Si, O y un alto porcentaje de C, del orden del 15%.

Estos resultados se pueden justificar de la siguiente forma:

Como ya se ha dicho en el capítulo de resultados, la bandeja de carburo de silicio se cubre totalmente con un lecho de sílice y encima de ésta se colocan las piezas de aluminio semienterradas. Dado que los ciclos se realizan con flujo de argón, la  $\text{PO}_2$  es muy baja y, considerando que la formación de  $\text{CO}_{(g)}$  tiene lugar a muy bajas presiones parciales, las reacciones que se pueden producir son las siguientes:



No hay que olvidar que la evaporación del aluminio se está produciendo durante todo el ciclo y parte de él también se está carburando según la reacción:



Por un lado, parte del Si formado junto al Ni que se ha añadido como materia prima, da lugar a la formación de fibras de alúmina siguiendo el mecanismo VLS planteado en esta tesis, pero hay que tener en cuenta la formación del  $\text{CO}_{(g)}$  que reacciona con el  $\text{SiO}_{(g)}$  produciendo fibras de CSi y no de alúmina. (Fig 3.37)

Todos estos fenómenos hicieron que se descartase el uso de estas bandejas.

***Bandejas de Mullita:***

Utilizando estas bandejas se ha conseguido optimizar el rendimiento y obtener una producción masiva de fibras monocristalinas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  como veíamos en la figura 3.40. Los diferentes análisis efectuados han demostrado nuevamente que las fibras obtenidas eran de alúmina, con su hábito cristalino perfectamente hexagonal, (Fig 3.41). En la Fig 3.13 se observaba la gota depositada sobre una base piramidal, y ésta a su vez apoyada sobre un sustrato también de alúmina (cinta). Esta gota determina el mecanismo VLS y es la que va a iniciar el crecimiento de la fibra. Los elementos que la constituyen son sobre todo Fe, Si y Ni como muestra el EDS de la figura 3.42 B y también los mapas de las Figs 3.43 y 3.45.

La Fig 3.44 es otro de los análisis donde se pueden ver imágenes SEM y mapas EDS, y en donde se demuestran que las fibras estaban formadas exclusivamente por alúmina y que los demás elementos aparecen sólo en las gotas.

**4.4.-RENDIMIENTO EN LAS NUEVAS CONDICIONES.*****4.4.1.- Disposición de las bandejas.***

Una vez solucionados los nuevos problemas surgidos durante el empleo del horno de pared fría, el objetivo consistía en obtener el máximo rendimiento posible. Para ello se realizaron una serie de ensayos en los que había que ajustar las concentraciones de materias primas, aluminio y níquel y pequeños detalles en cuanto a forma de disponer el aluminio y las bandejas. Todos estos ensayos están resumidos en la tabla 3.5.

Las primeras pruebas consistieron en comprobar si el porcentaje de Ni utilizado en el horno de tubo era también el adecuado para conseguir unas condiciones óptimas en el horno de cámara de pared fría. La cámara de este último era diferente al horno de tubo, en tamaño, geometría y porosidad, como se puede ver en la figura 3.28.

En este caso, el punto óptimo se encontró cuando añadimos un 10% de Ni, mientras que cuando se empleó más aditivo la producción de fibras no se vio incrementada.

Esto es debido a que en las nuevas condiciones se alcanza la P vapor de Ni adecuada para una concentración menor. La cantidad de Ni necesario es obviamente función de la geometría del horno, del volumen, de la disposición de las bandejas, etc, y por eso varía de un horno a otro.

Si las bandejas se cubren totalmente, se logra una atmósfera local rica en las especies gaseosas necesarias para que tenga lugar el crecimiento de las fibras. De hecho, se consigue más del doble de producción de fibras con un crisol tapado que en uno sin tapar.

#### 4.4.2.- Disposición del aluminio.

Otra de las materias primas esenciales en el procedimiento y al que hubo que prestar atención especial fue el aluminio. Se dispuso de varias formas distintas, en espiral y en hilos de diferentes tamaños. La intención era comprobar si había alguna diferencia y en ese caso, cuál era la forma con la que se obtenía mejor rendimiento.

Cuando se utiliza Al en espiral, se generan vapores que se concentran en sus proximidades. Con ello se consiguen altas  $\text{PAI(g)}$  que al reaccionar con el  $\text{O}_2\text{(g)}$  forman grandes cantidades de especies gaseosas que son necesarias para la obtención de las fibras de alúmina. Sin embargo, la utilización de los hilos de Al curvados en forma de espiral presenta el inconveniente de que a menudo se forman grandes bolas de Al fundido, perdiéndose sus efectos beneficiosos. Por el contrario, si el Al se usa en forma de hilos, este problema se controla fácilmente.

En la siguiente figura se puede ver claramente la diferencia. En la Fig 4.10A se ha empleado aluminio en forma de espiral y en la Fig 4.10B se ha colocado en forma de tiras largas que ocupan todo el crisol, de modo que el aluminio está más repartido. En el ensayo realizado con aluminios en forma de espiral, el Al se funde y se concentra hacia el medio reduciendo su superficie específica, y de este modo se disminuye la generación de  $\text{Al(g)}$ , principal especie del mecanismo VLS.

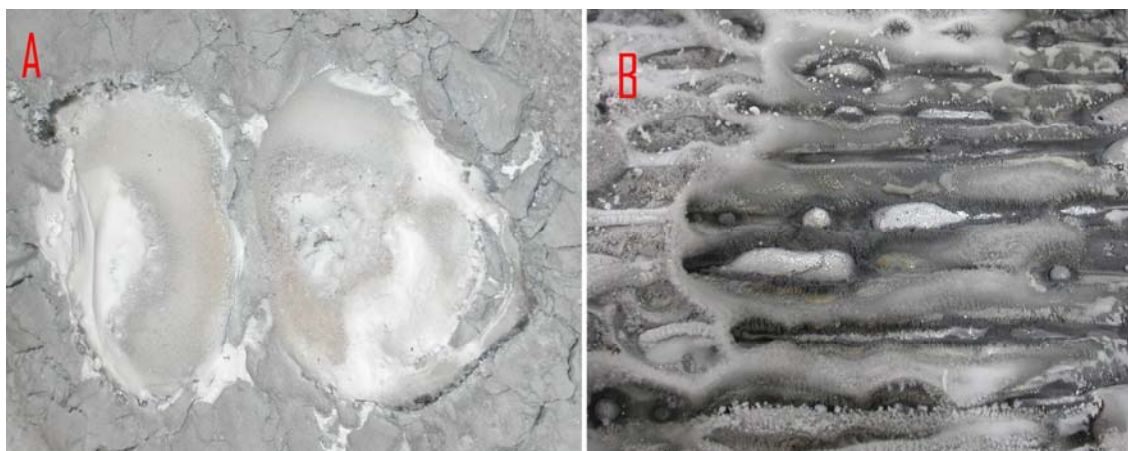


Figura 4.10: Comparativa de ensayos a 1550°C: A) Empleando aluminio en espiral. B) Aluminio en forma de hilos

Una vez comprobado que la mejor forma de colocar el hilo de aluminio era en tiras o piezas, se hicieron una serie de ensayos variando sólo la cantidad de hilo. Estos ensayos consistieron en mezclar la  $\text{SiO}_2$  con el 10% de Ni, y extenderla sobre una bandeja de mullita, para posteriormente colocar diferentes cantidades en peso de Al semienterrados y separados entre sí una distancia de 1cm. Los ensayos se llevaron a cabo a una temperatura de  $1550^\circ\text{C}$  y con un tiempo de permanencia de 3h.

Como se puede ver en la tabla 3.5 se obtuvieron los mejores resultados en producción de fibras entre un 40 y 50g de Al.

#### **4.4.3.- Rendimiento final.**

Una vez ajustadas las condiciones requeridas para obtener un buen rendimiento se realizaron 30 ensayos en 30 días consecutivos, aprovechando en la medida de lo posible la capacidad del horno. Estos ensayos se realizaron apilando las bandejas con la ayuda de espaciadores, pero surgieron nuevos problemas. Debido al exceso de peso que tenían las bandejas, al ataque con el Al y a las elevadas temperaturas se producían grietas enormes como la que aparece en la Fig 4.11 que, por los continuos ensayos, acababan produciendo la ruptura completa de las bandejas. Es posible que todos los fenómenos descritos en el apartado 4.2 en el cual se describía la utilización de la mullita, también estén ocurriendo con estas bandejas y que desde este punto de vista no serían completamente “inertes”.

Esto fue lo que nos llevó a la búsqueda de otro material que cumpliera todas las condiciones expuestas anteriormente y que además fuese lo más ligera posible. El material escogido fue un cemento cálcico, concretamente aluminato cálcico y alúmina. Se hicieron varias bandejas de este material (ver capítulo de Materiales y Métodos) y se repitieron entonces algunos ensayos, comprobando realmente que éstas eran las más adecuadas para nuestro sistema, de cara a un potencial uso industrial del procedimiento, no presentando su empleo hasta la fecha ningún efecto perjudicial para el crecimiento de las fibras.

A continuación se describirá con un ejemplo el procedimiento “ideal” que se llevó a cabo para la obtención de fibras de alúmina monocristalinas con el rendimiento óptimo:

Se prepararon tres bandejas con mezclas homogéneas de 150g en peso de  $\text{SiO}_2$  y 10% de Ni y sobre ella se colocaron los hilos de Al en forma de tiras de 5-6cm de longitud, semienterrados y distanciados 1cm entre sí. Las bandejas se colocaban apiladas dentro de la cámara del horno separadas entre sí por espaciadores de 3cm de altura. A continuación

se purgaba el horno con dos ciclos de vacío y Ar y se llevaba a cabo el ciclo en las condiciones siguientes:

Rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $1550^\circ\text{C}$ , tiempo de permanencia de 3h a esa temperatura y rampa de enfriamiento también de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta temperatura ambiente.

Debido a que la producción de fibras depende de muchos factores que ya fueron explicados en esta Tesis (tipo de horno, revestimiento de la cámara, tamaño de la cámara, humedad, material de las bandejas, adición de metales, ciclos térmicos, etc) es muy difícil obtener la misma producción de fibras en todos los ensayos aunque éstos se lleven a cabo en las mismas condiciones. Sin embargo, se ha conseguido obtener un rendimiento óptimo aproximadamente de 2g en peso de fibras de alúmina monocristalinas por bandeja y por ciclo. Por lo tanto, se puede decir que en este trabajo de Tesis se ha conseguido escalar el procedimiento descrito en la Tesis Doctoral “obtención de fibras de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  por VLS para su utilización en composites” mediante el cual se obtenía una producción de tan sólo 1cg por ensayo.

Si se tiene en cuenta la diferencia de superficie útil entre ambos hornos, (tubo de alúmina y horno de pared fría), se puede concluir que el control de todos los factores ha permitido un incremento en la producción de 7 veces más que la obtenida en un principio.



**Figura 4.11: Fractura de las bandejas de mullita en un ensayo a  $1550^\circ\text{C}$**

#### **4.5.- PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS FIBRAS DE $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Como ya se ha dicho, la estabilidad química y térmica, las propiedades cristalinas y mecánicas hacen que los whiskers de corindón sean buenos candidatos para ser usados como elementos de reforzamiento en composites. La resistencia de un whisker de alúmina según la base de datos del Cambridge Engineering Selector "CES Selector" está comprendida entre 20 y 28 GPa.

La resistencia tensil de las fibras obtenidas se muestra en la figura 3.46. En ella aparecen reflejadas las resistencias correspondientes a las fibras monocristalinas (whiskers y cintas) y a fibras policristalinas. La diferencia fundamental en las propiedades mecánicas entre las fibras y las cintas es debida a la anisotropía de la alúmina. Como ya se ha explicado en la introducción, capítulo I, las cintas crecen preferentemente en la dirección del plano basal del sistema de cristalización hexagonal. En este plano los enlaces entre los átomos son más débiles que en la dirección de crecimiento (001) de los whiskers de alúmina, y consecuentemente las fibras tienen mayor resistencia tensil.

En todo caso, los valores obtenidos en las medidas de las fibras fueron inferiores a los valores teóricos de la alúmina, aunque un monocristal sin defectos es difícil que fracture a temperatura ambiente. Esta fractura se produjo por los pequeños defectos debido a la manipulación de los monocristales, o bien a la falta de alineación perfecta (esfuerzos de flexión, etc).

En el caso de las fibras policristalinas la principal fuente de defectos se atribuye a los límites de grano.

El principal inconveniente para poder obtener medidas adecuadas, aparte de la dificultad de separar los whiskers, fue escoger el pegamento adecuado para que las fibras se mantuviesen pegadas todo el tiempo. Por ejemplo, para el caso del whisker, mostrado en la Fig 3.46 E, éste se despegó por uno de los extremos del plástico al que estaba adherido. Por tanto el resultado de 6GPa es solamente el límite inferior de la resistencia de la fibra, que no llegó a fracturar. Pese a la diversidad de pegamentos empleados para adherir la fibra al plástico, no fue posible obtener una medida más alta.

#### **4.6.- PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS COMPOSITES DE MATRIZ DE ALUMINIO Y WHISKERS DE ALÚMINA.**

En este apartado se tratará de explicar los resultados de las propiedades mecánicas de los composites de Al(6061) reforzados con whiskers VLS de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos durante esta

Tesis Doctoral. Esta última parte del trabajo se ha hecho en colaboración con el CENIM (Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas).

Como ya se ha dicho en el capítulo de resultados, para la obtención de estos composites se han tenido que fabricar cien gramos de fibras siguiendo el procedimiento descrito en esta Tesis, y se ha utilizado un método de pulvimetalurgia para la fabricación del composite, que consistía en mezclar el polvo de aleación 6061 con un 10% en volumen de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>w (fibras monocristalinas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con la ayuda de un molino planetario de bolas. Después de realizar la extrusión de la mezcla, el composite resultante presenta los whiskers homogéneamente distribuidos por toda la matriz de aluminio (Fig 3.48); sin embargo, se puede observar en la Fig 3.49 la diferencia de tamaño que hay en los whiskers debido probablemente a un tiempo de molienda excesivo.

Esto se pone de manifiesto en el análisis de imagen que se ha realizado sobre diversas zonas del composite. En la Figura 4.12 se presenta el histograma del volumen de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en función de la relación de aspecto. Se aprecia que el 45% de las fibras VLS de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene relación de aspecto mayor de 10 y que el 84% de volumen de refuerzo tiene relación de aspecto mayor de 5. Esto equivaldría a considerar que el material compuesto resultante está reforzado por una combinación de whiskers y partículas, de modo que el 84% de volumen son whiskers y el 16% son partículas. En futuros trabajos, se intentará corregir este porcentaje controlando el tiempo y la intensidad de la molienda. Dentro de este 16% de fibras que han sido reducidas a un tamaño tal que funcionan como partículas, el 95% tiene superficie menor de 2.5 $\mu$ m<sup>2</sup> (Fig 4.13), mientras que la proporción de alúmina que refuerza como fibra corresponde mayoritariamente a whiskers que miden entre 10 y 30  $\mu$ m de longitud y 1-3  $\mu$ m de diámetro (Fig 4.14).

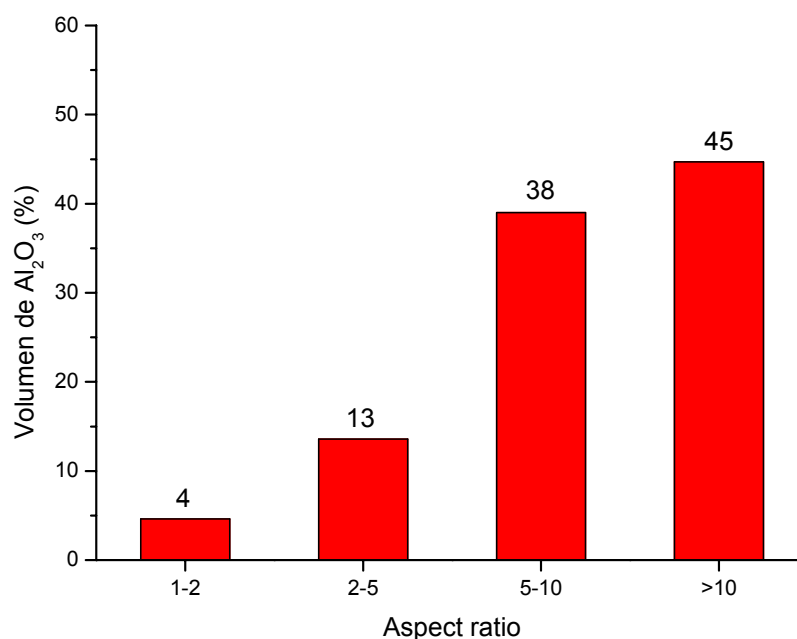


Figura 4.12: Volumen de fibras con una relación de aspecto dada presentes en el composite

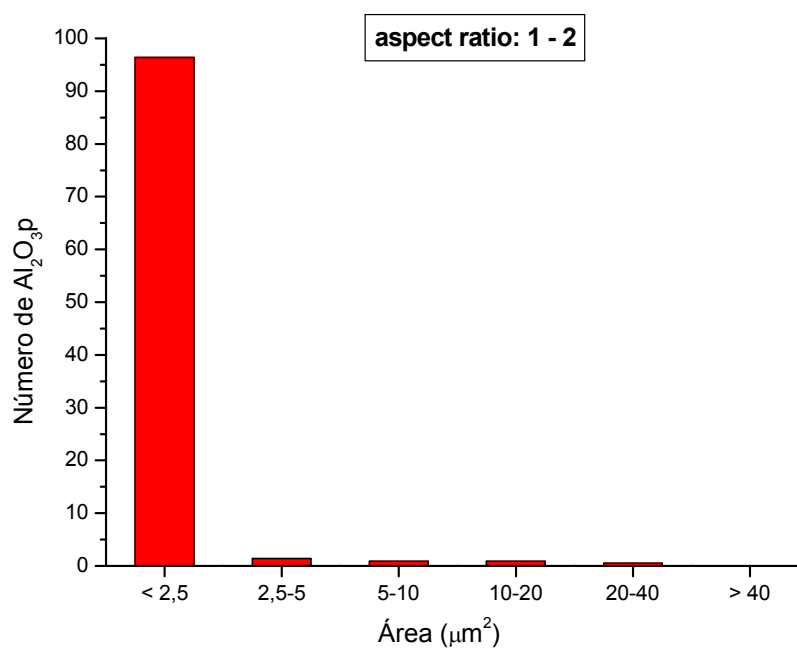


Figura 4.13: Porcentaje de fibras que por molinda han sido reducidas a partículas, en función de su superficie.

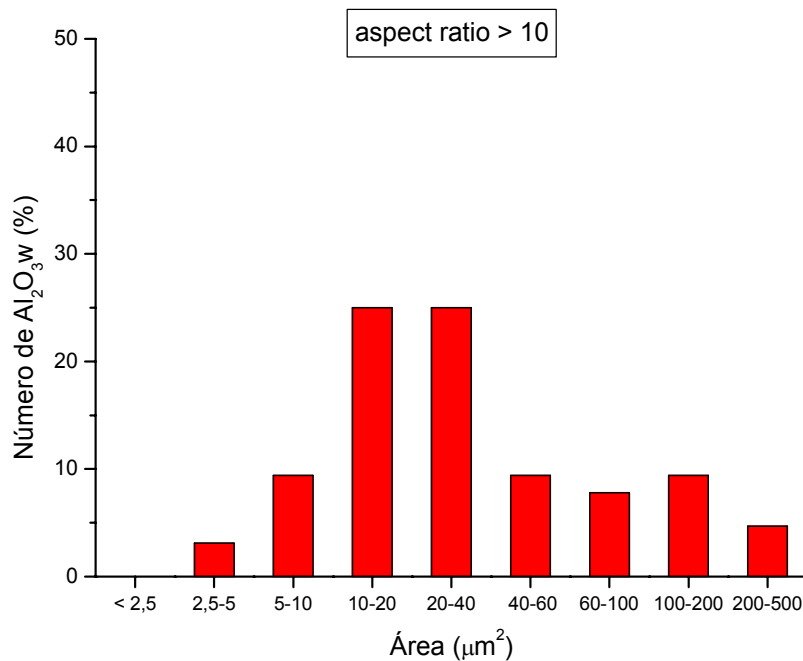


Figura 4.14: Porcentaje de fibras en función de su superficie.

La formación y disolución de las fases ocurren a más bajas temperaturas en el material compuesto que en la aleación sin reforzar (Fig 3.55). Esto se debe a la diferencia de coeficientes térmicos de la matriz y el refuerzo ( $22 \times 10^{-6}/\text{K}$  y  $5 \times 10^{-6}/\text{K}$  para el Al 6061 T6 y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente). Lo cual promueve un incremento en la densidad de dislocaciones del material compuesto. Esta mayor densidad de dislocaciones favorece la difusión del Si y del Mg, lo que acelera la formación de los precipitados de endurecimiento. Esto concuerda con que el material reforzado con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ w se endurece un 20% más que la aleación monolítica y muestra un comportamiento de “envejecimiento acelerado” respecto a la aleación sin reforzar.

Si comparamos el material compuesto con la aleación sin reforzar se ve que hay una notable mejoría en la resistencia máxima y límite elástico y un aceptable elongamiento antes de fractura (Figs 4.15, 3.53 y 3.54 respectivamente). Comparando con materiales similares reforzados con partículas y con whiskers, se ve claramente la ventaja que supone reforzar con nuestros whiskers de alúmina incluso cuando su fracción de volumen es inferior.

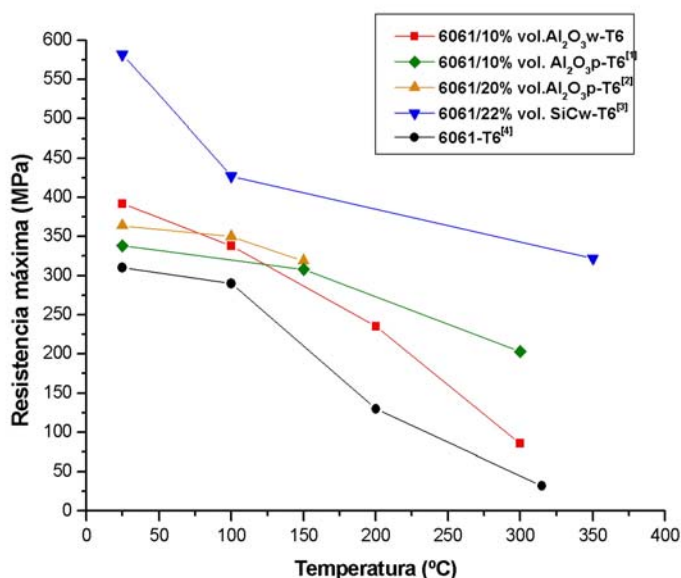


Figura 4.15: Valores de resistencia máxima a diferentes temperaturas

En la Fig 3.55 se mostraba la superficie de fractura del material tanto a temperatura ambiente como a 300°C. En ellas se observan dos tipos de microcavidades en forma de cúpulas, siendo las más grandes las que aparecen alrededor de los whiskers, mientras que la morfología de las más pequeñas (que aparecen en la matriz no reforzada) parece indicar que son las responsables de la mayor parte de la deformación del composite. Las cúpulas originadas alrededor de los whiskers exhiben mayor tamaño y menor desarrollo, lo que hace reducir la ductilidad del material compuesto. Todos estos resultados son coherentes con un comportamiento de rotura más frágil a temperatura ambiente y con una mayor ductilidad a 300 °C.

En la probeta ensayada a temperatura ambiente se observa la presencia de whiskers fracturados, como por ejemplo el señalado con una flecha en la 3.54a. En cambio, en la probeta ensayada a 300°C hay más cantidad de microcavidades de gran desarrollo, lo cual es debido a que, lógicamente, a esta temperatura la matriz es mucho más blanda y predomina la decohesión del refuerzo, como se ve en los cortes longitudinales (Fig 3.51). Esto se corresponde también con la mayor elongación del composite en los ensayos a tracción.

En cuanto al módulo elástico obtenido para el 6061/10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>w, que era de 90 GPa se pueden hacer los siguientes comentarios. Por un lado, si se compara con el valor del módulo de Young de la aleación sin reforzar, 70-75 GPa, resulta en un módulo elástico específico de 31,8 frente a 25,9-27,8 (teniendo en cuenta que densidad de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es 3,97g/cm<sup>3</sup> y la del Al es 2,70g/cm<sup>3</sup>).

Por otro lado, es posible ver estos resultados desde una perspectiva diferente, En el capítulo de Introducción se detallaba la relación teórica existente entre el módulo elástico de un composite y el porcentaje de refuerzo (según sus distintas posibles morfologías: partículas, fibras, etc). Si consideramos las fibras de alúmina monocristalinas obtenidas en esta Tesis, y suponiendo que fueran completamente monocristalinas, continuas y perfectamente alineadas, y aplicamos entonces la ecuación 1.4, podemos calcular el módulo elástico para el composite de aluminio obtenido con un 10% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>w como fase reforzante. Según esta ecuación el valor del módulo de Young teórico sería de 98GPa, habiéndose obtenido medidas experimentales de 90GPa. Esto quiere decir que los whiskers así procesados han alcanzado el 75% de la capacidad teórica de refuerzo de un material perfecto totalmente monocristalino en forma de fibra.

Aunque este ya es un resultado notable, es también muy esperanzador. Parece evidente que el control del proceso de molienda y extrusión permitirá en un futuro próximo obtener valores aún mejores de refuerzo para este tipo de composites con whiskers VLS de alúmina.

## **CAPÍTULO V:**

# **FIBRAS DOPADAS**



## 5.1.- FIBRAS DOPADAS. OBJETIVOS.

La composición química de las fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina se modifica con la adición de elementos dopantes como el Cr, Ti, V, etc, al sistema. De este modo las fibras de  $\alpha$ -alúmina dopadas resultantes adquieren nuevas propiedades: sobre todo forma, color, dureza, resistencia mecánica, etc.

Las aplicaciones de estas nuevas fibras de corindón dopadas podrían ser útiles en materiales composites. Por ejemplo, el dopaje con  $\text{Cr}^{3+}$  da lugar a rubís que pueden ser empleados en la fabricación de láseres en la longitud de onda de 694 nm. Los rubís tienen además aplicaciones en sensores de daño por bombardeo de iones, en sensores de presión, en aparatos para detectar fonones. Además, produce mejoras en la interfaz metal-cerámica debido a fenómenos de transferencia de carga, lo cual mejora la resistencia mecánica del composite. Siendo ésta la propiedad que más nos interesa.

El incremento en el contenido en cromo causa un aumento de las constantes de red de la alúmina, provocando cambios de color desde el púrpura al rojo, llegando incluso al verde. La introducción de iones tetravalentes consigue intensificar el campo que actúa sobre el ión cromóforo, observándose la transición de la tonalidad verde, típica del  $\text{Cr}^{3+}$  en un campo débil, a la tonalidad roja típica para el mismo ión en un campo fuerte. El rubí requiere para su formación la presencia de cromo. En el color, además de la cantidad de  $\text{Cr}^{3+}$ , influye la presencia de otros elementos colorantes, tales como el hierro, que oscurece el tono agranatándolo.

Conseguir estos materiales con propiedades especiales presenta diversas dificultades. Mientras en los sistemas orgánicos los colorantes son muy abundantes (están descritos más de 5000), en los sistemas cerámicos estos elementos son sólo unos 30, incluidos dentro de los metales de transición y las tierras raras. En particular, en los sistemas cerámicos el rojo siempre resulta insuficiente o es inestable a altas temperaturas. Los iones de los metales de transición producen varios colores, dependiendo sobre todo de las fuerzas de enlace presentes en la red cristalina donde se reparten estos iones cromóforos.

El objetivo de este trabajo es conseguir whiskers de alúmina dopados con cromo obtenidos mediante una variación en el procedimiento VLS desarrollado en el ICG.

El principio básico de ese mecanismo, descrito en capítulos anteriores, se basa en la reacción entre la  $\text{SiO}_2$  y el Al en atmósferas de Ar, la diferencia estriba en que se pretende incorporar ahora fases gaseosas que contengan cromo en estado de oxidación +3.

El principal obstáculo es la incorporación del  $\text{Cr}^{+3}$  en forma gaseosa a la temperatura de crecimiento de las fibras (1300-1600)°C. Muchos de los compuestos que contienen cromo

en el estado de ionización apropiado tienen puntos de fusión y ebullición demasiado elevados. Es el caso, por ejemplo, del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que funde a temperaturas por encima de los 2000°C, estando su punto de ebullición próximo a los 4000°C.

## **5.2.- RESULTADOS.**

En este capítulo se describirán y discutirán dos métodos que se han desarrollado durante esta Tesis y que permiten producir fibras de alúmina monocristalinas dopadas con cromo. Todos los ensayos que se van a describir se han llevado a cabo en el horno de tubo de alúmina ya descrito anteriormente.

Los primeros ensayos para conseguir fibras dopadas se han hecho mezclando pequeños porcentajes de óxido de cromo (0,5% y 1%) con polvo de sílice y el 20% de níquel en un crisol de alúmina. La temperatura de trabajo fue de 1550°C con un tiempo de permanencia de 3h.

Los resultados no fueron satisfactorios, y los análisis realizados no detectaron la presencia de Cr<sup>+3</sup> y por lo tanto, no se conseguían obtener fibras de alúmina que estuviesen dopadas con cromo en el estado de oxidación requerido. Debido a que el Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene un punto de fusión alto, del orden de los 2000°C, se pensó en realizar estos ensayos a más alta temperatura, pero para ello era preciso utilizar un horno de características especiales. Se trata de un horno Pyrox de 1800°C, cuyas paredes y resistencias son de grafito.

Se mezcló la sílice con un 1% de óxido de cromo y un 20% de níquel y se colocó dentro de un crisol de alúmina. Sobre ella se dispusieron las piezas de aluminio y se sometió a una temperatura de 1600°C durante 3h.

El resultado obtenido fueron piezas de aluminio pasivadas por el efecto de la cámara de grafito del interior del horno, aunque en alguna zona del crisol se podían observar pequeñas fibras de aspecto negruzco. Se reprodujo el mismo ensayo pero a 1700°C. El fondo del crisol apareció formado por lo que parecía un vidrio de sílice, níquel y trazas de cromo. (Fig 5.1). Sobre las piezas de aluminio y en zonas determinadas se podían observar fibras blancas pero en poca cantidad.

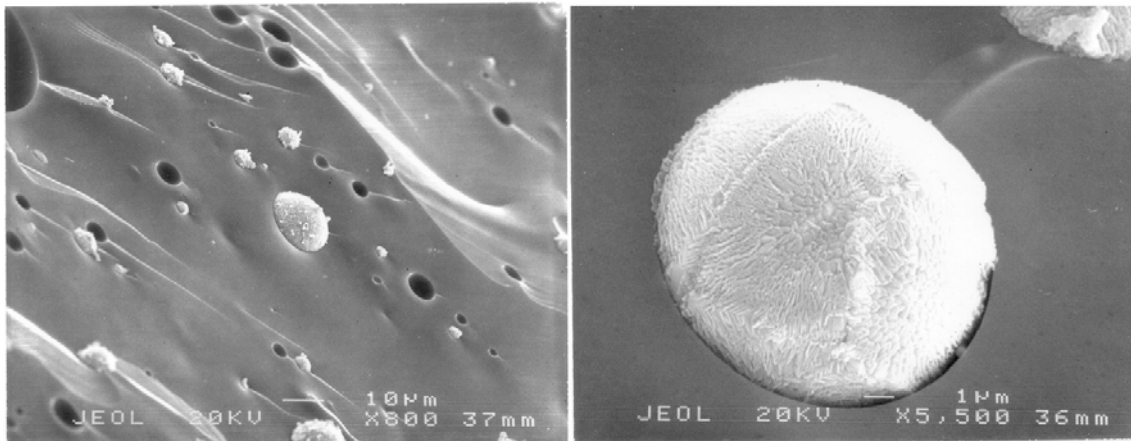


Figura 5.1: Micrografía de un fundido de un ensayo utilizando cromo a 1700°C. A) X 800 B) X 5,500

En las siguientes micrografías de la figura 5.2 se muestran las fibras obtenidas, donde se puede apreciar que las fibras son policristalinas, formadas esencialmente por cristales de gran tamaño, del orden de las 40 µm, la mayoría de forma geométrica definida y crecidos en varias direcciones.

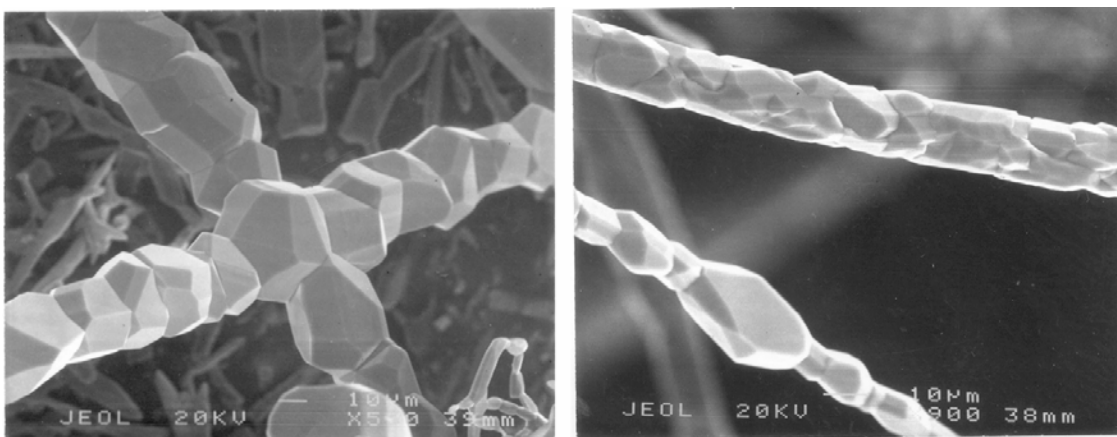


Figura 5.2: Fibras de alúmina crecidas a 1700°C

Se estimó entonces que este camino no era el más adecuado para la formación de las fibras dopadas y se optó por el estudio de compuestos que tuviesen o que formasen cromo en estado de oxidación +3 y que pudiera ser incorporado a la corriente de Ar. A continuación se explicarán con detalle los dos procedimientos que se han llevado a cabo y sus respectivos resultados.

Los compuestos que se han utilizado fueron CrO<sub>3</sub> en polvo y Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O diluido al 65%.

### **5.2.1.- Adición de CrO<sub>3</sub>**

Antes de nada conviene aclarar que los ensayos realizados con este óxido se hicieron tomando extremas precauciones por ser un compuesto venenoso.

En un crisol de alúmina se colocó una mezcla de SiO<sub>2</sub> con el 10% de níquel y sobre ella se depositaron 4 hilos de aluminio. El crisol fue introducido dentro de la cámara del horno y se tapó con cierres herméticos.

En un tubo de vidrio se colocaron 2g de CrO<sub>3</sub> inmersos en un baño de aceite a 250°C y se conectó al horno por el extremo donde entraba el gas. (Fig 5.3 A).

Con este montaje se conseguía que, por efecto Venturi, el CrO<sub>3</sub> fundido se introdujera en el horno ayudado por el flujo de Ar entrante.

Las condiciones del ensayo fueron:

Rampa de calentamiento a 10°C/min hasta alcanzar la temperatura de 1550°C durante 3h, y rampa de enfriamiento también de 10°C/min hasta temperatura ambiente.

El flujo de Ar se mantuvo constante a 6 L/min durante todo el ciclo.

En este caso, los ensayos fueron repetidos numerosas veces, ensayando diversas disposiciones experimentales, hasta conseguir perfeccionar el procedimiento y conseguir así dopar las fibras de alúmina.

### **5.2.2.- Adición de Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

En un crisol de alúmina se colocó una mezcla de SiO<sub>2</sub> con el 10% de níquel y sobre ella se depositaron 4 piezas de aluminio. Todo ello se introdujo en el interior del horno de tubo y se cerró herméticamente.

Por otro lado, se preparó el reactivo. En un recipiente con 100ml de Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O se calentó a 130°C (temperatura de fusión de la sal pura) durante 4 horas para la eliminación total del agua que contiene el compuesto. A continuación se conectó a una boquilla nebulizadora (Spraying Systems 1/4J, PF1050 con PA64) con una válvula y se unió a la entrada del gas Argón.

Los ensayos se han realizado con un flujo de argón de 0.6 l/min. La temperatura de trabajo fue de 1550°C durante 3 horas de permanencia con una rampa de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min.

En la figura 5.3 B. se presenta un esquema de cómo se han llevado a cabo estos ensayos. Las primeras pruebas se realizaron abriendo el regulador del manómetro al máximo a partir de 1300°C hasta 1550°C, manteniendo la válvula cerrada durante todo el tiempo de temperatura de meseta. El flujo de gas se abrió a 1l/min para que pudiese aspirar por efecto Venturi el  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  concentrado e introducirlo dentro del horno. En estos primeros ensayos, los hilos de aluminio se pasivaron impidiendo la formación de las fibras. Por tanto, fue preciso variar el flujo de entrada del gas, controlando así la cantidad de reactivo añadido: abriendo el paso a través de la boquilla a intervalos de 1min cada 5min de ensayo, o bien cada 10min, etc.

Se han hecho los mismos ensayos, con las mismas materias primas pero modificando la forma de entrada del gas. Cuando se alcanzó la temperatura de trabajo de 1550°C, y durante las 3h que se mantiene el ciclo a esa temperatura, la válvula se abrió permitiendo que pasara el cromo vapor a través del flujo de argón.

Resumiendo, la principal diferencia entre los dos experimentos, es la forma de entrada del gas. En el primer caso la válvula se abre entre las temperaturas de 1300°C y 1500°C y se cierra durante la temperatura de meseta, y en el segundo caso, se mantiene precisamente sólo abierta en la temperatura de meseta.

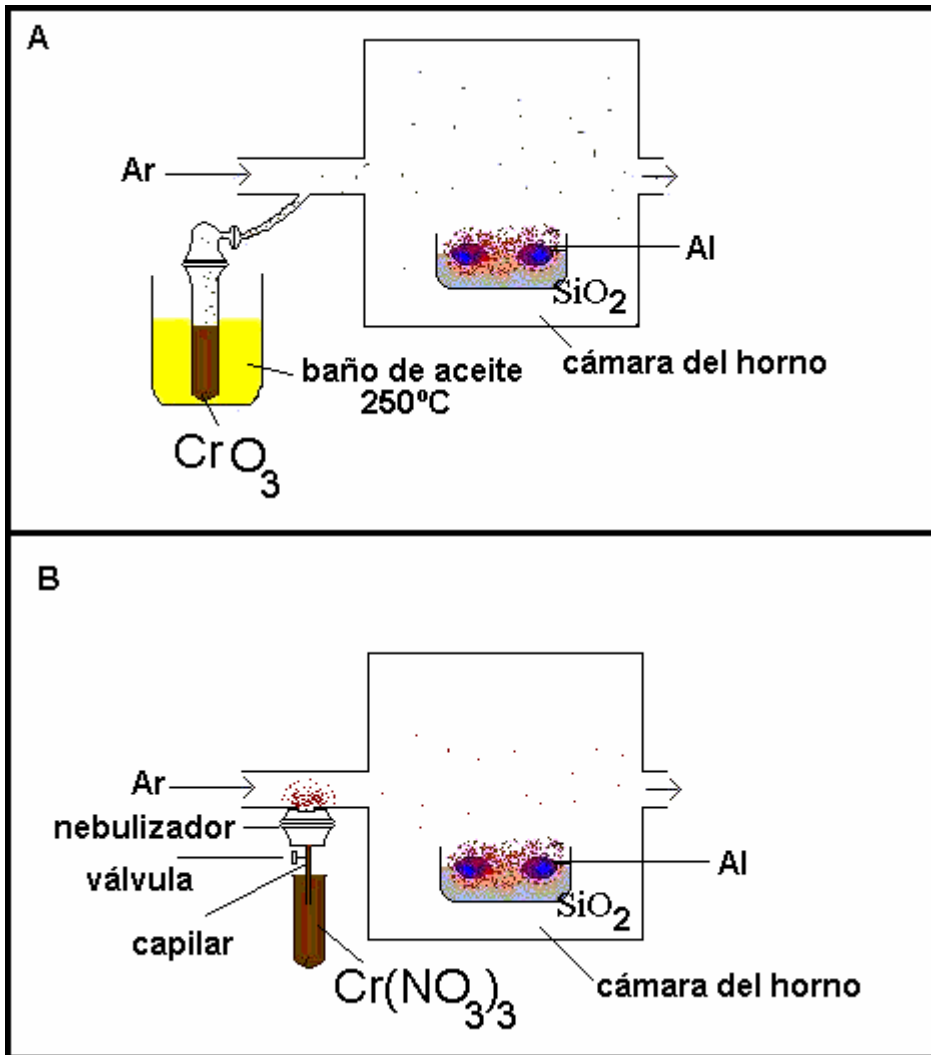
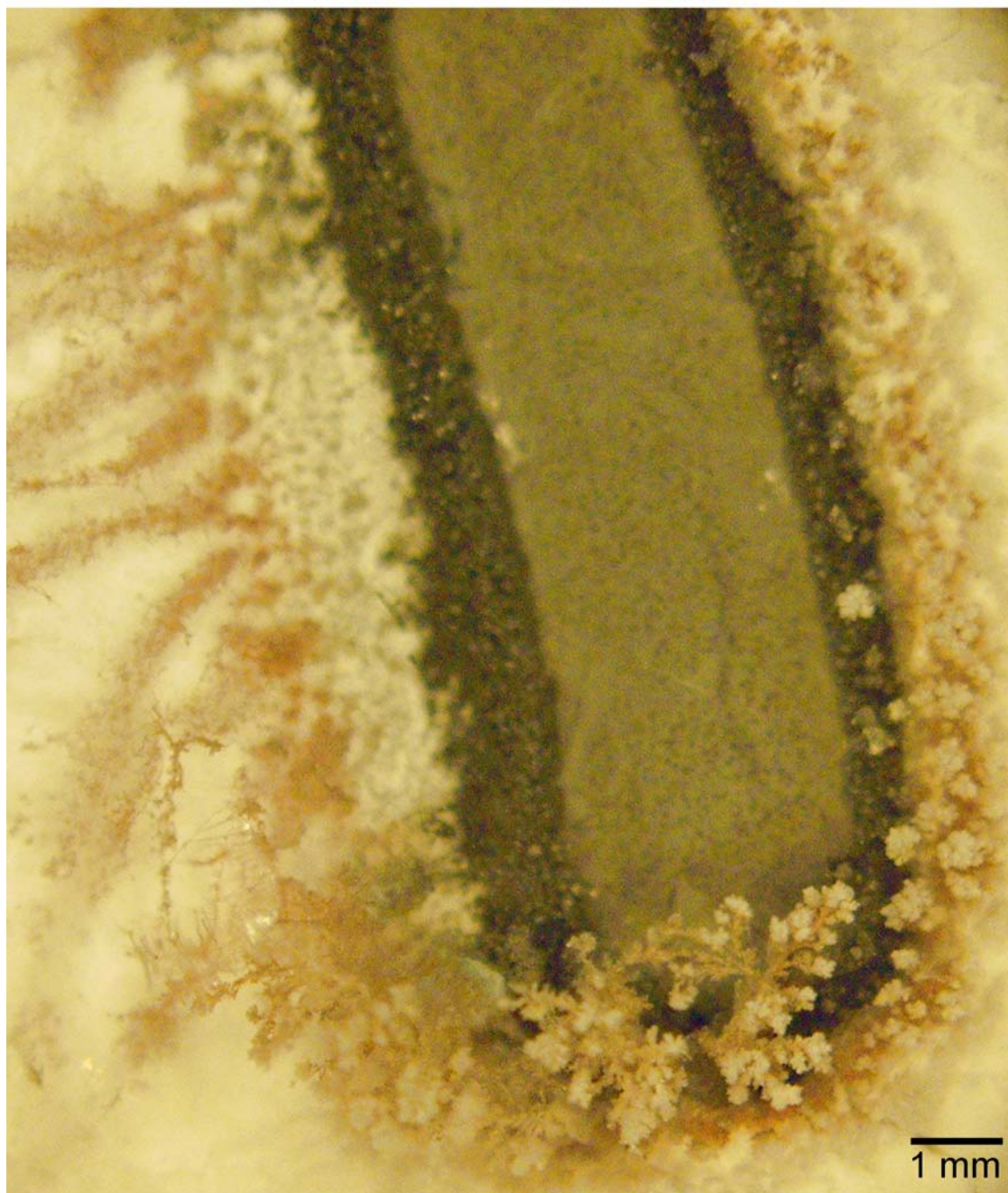


Figura 5.3: Montaje de los ensayos realizados con cromo a 1550°C. A) Utilizando CrO<sub>3</sub>. B) Utilizando Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Las fibras monocristalinas de alúmina dopadas con Cr<sup>+3</sup> que se obtuvieron con los procedimientos anteriormente descritos se muestran en las siguientes figuras (5.4, 5.5, 5.6)



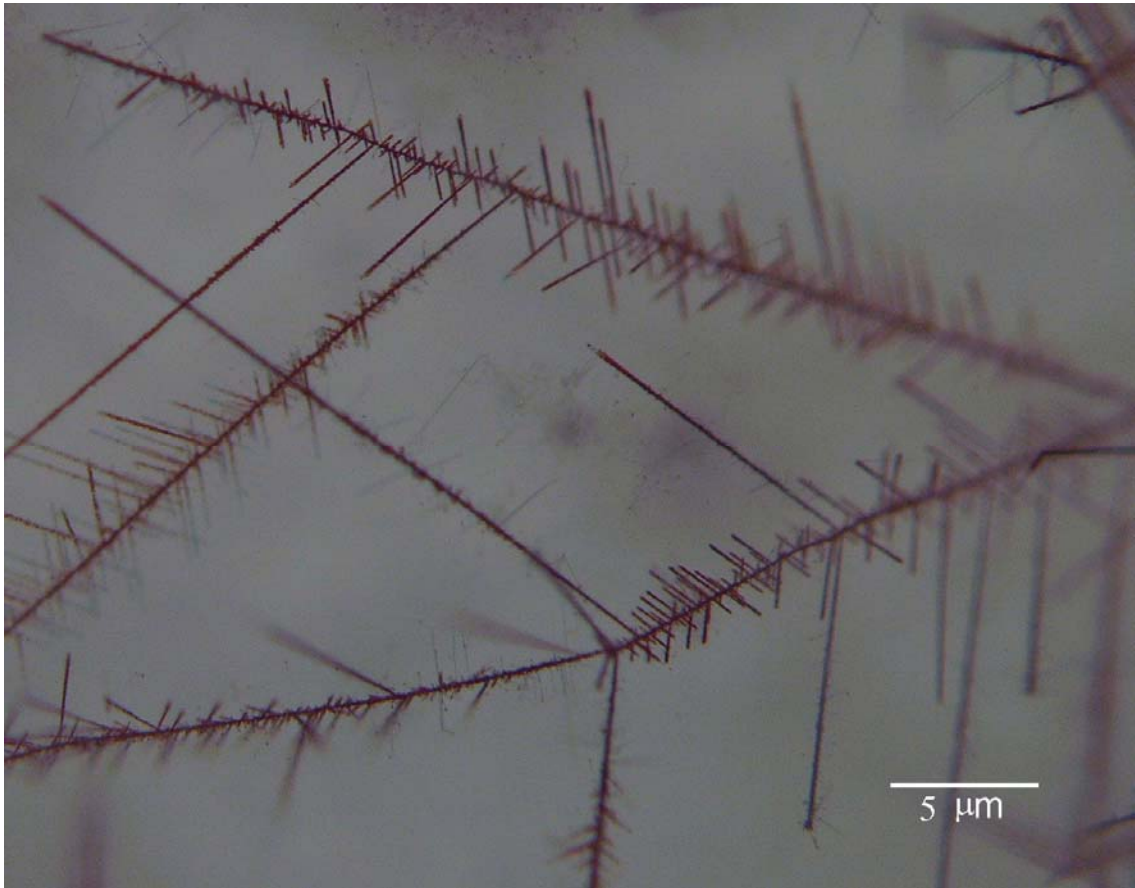
Figura 5.4: Fibras monocristalinas de alúmina dopadas con  $\text{Cr}^{+3}$  según el procedimiento de la Fig 5.3 A.



**Figura 5.5: Fibras monocristalinas de alúmina dopadas con  $\text{Cr}^{+3}$  obtenidas mediante el procedimiento de la Fig 5.3 B.**

En la figura 5.5 se puede observar que la terminación de las fibras es blanca. Esto es debido a que la atmósfera del horno se hace pobre en  $\text{Cr}^{+3}$ , a medida que se va consumiendo durante la parte final. Téngase en cuenta que esta situación tiene lugar cuando los experimentos son en los que la incorporación de esta especie se lleva a cabo únicamente durante la rampa de calentamiento.

A veces la presencia del cromo es mayor y se incorpora dando un color rojo intenso y uniforme durante todo el crecimiento VLS de la fibra. Fig 5.6.



**Figura 5.6: Fibras de rubí obtenidas a 1550°C.**

### **5.3.- ANÁLISIS QUÍMICO Y MORFOLÓGICO DE LAS FIBRAS OBTENIDAS.**

#### **SEM.**

El análisis del SEM reveló que las fibras eran cristalinas, de sección hexagonal y con la formación de una gota en uno de los extremos, lo que confirma que el mecanismo de crecimiento de las fibras es el VLS.

En la siguiente figura 5.7 se muestra una micrografía de las fibras obtenidas.

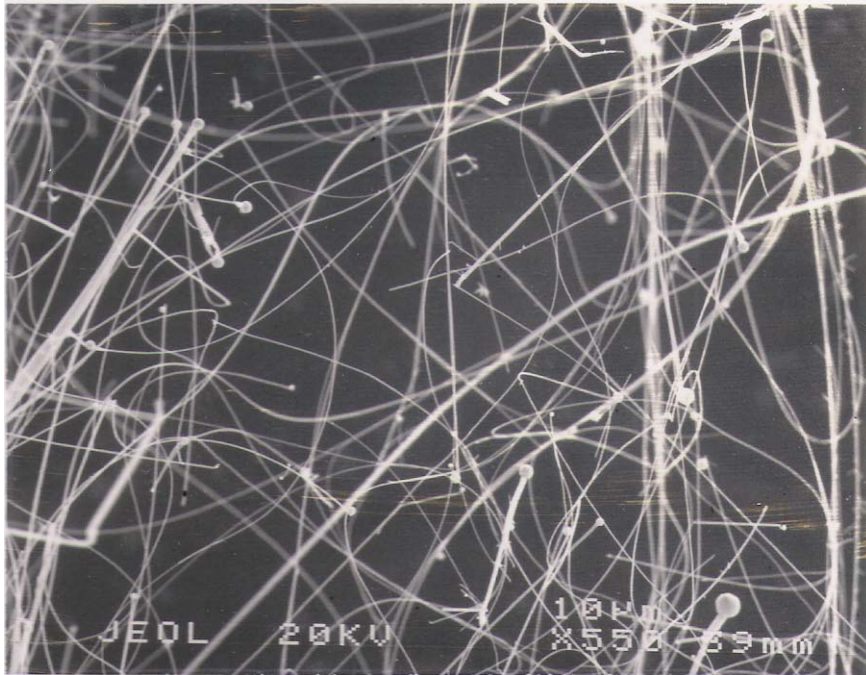


Figura 5.7: Fibras de alúmina obtenidas por VLS y dopadas con cromo a 1550°C

En la figura 5.8 se muestra el análisis de una gota del mecanismo VLS y su correspondiente análisis EDS que revela que el cromo está disponible durante el mecanismo VLS para el dopaje de la fibra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El resto de los elementos detectados son básicamente Al, Si y Ni, siendo estos dos últimos elementos los que mantienen la gota estable a 1550°C.

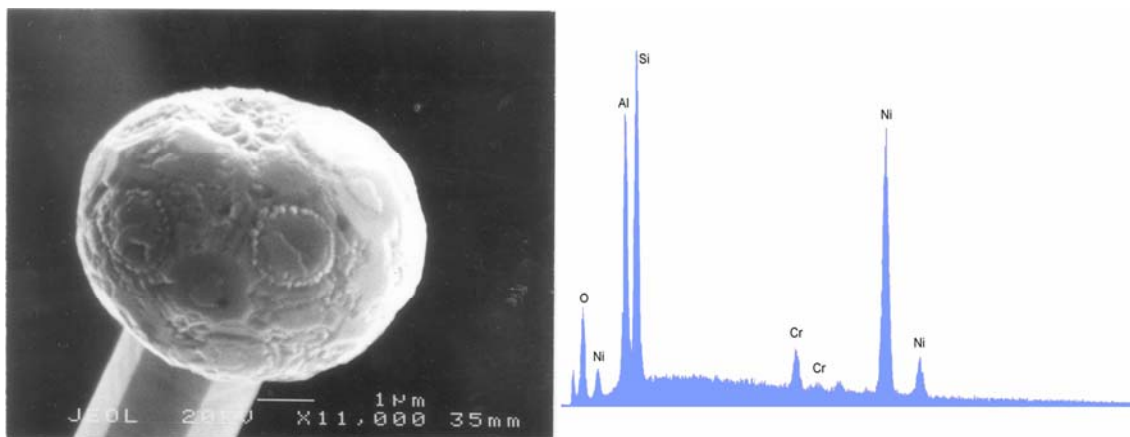


Figura 5.8: EDS de la gota de una fibra dopada con cromo

#### 5.4.- DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

Como ya se ha explicado en la introducción de esta tesis, se le llama rubí a las variedades rojas de la alúmina que contienen  $\leq 2.5$  % de  $\text{Cr}^{3+}$ . Este ión produce variaciones en el color yendo del verde cuando el campo cristalino es débil y rojo si es fuerte. La magnitud del campo cristalino está directamente relacionada con la distancia Metal- $\text{O}_{(g)}$  en el complejo octaédrico y está determinada por la siguiente ecuación:

$$A_0 = \frac{C}{d(\text{Me}-\text{O})^5}$$

Donde C es una constante y  $A_0$  es un parámetro del campo cristalino. Debido al radio atómico el Cr puede sustituir sólo a átomos de Al en la alúmina en posiciones octaédricas. La  $d(\text{Me}-\text{O})$  representa el valor de la distancia Metal-Oxígeno en coordinación octaédrica. La disminución de esa distancia proporcionará un aumento de la energía del campo cristalino que actúa sobre el cromo y, por consiguiente, una transición de verde a rojo.

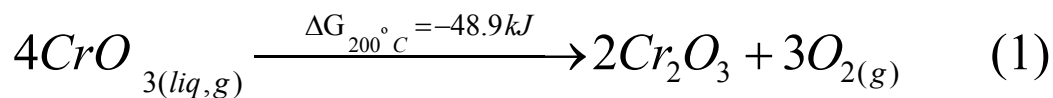
La obtención de fibras de alúmina monocristalinas dopadas con cromo se basa como ya se ha explicado antes, en el mecanismo VLS con la incorporación de pequeñas cantidades de  $\text{Cr}^{+3}$  a la atmósfera del horno. Este proceso se inicia con la deposición de una gota en el sustrato adecuado. Los gases formados se disuelven en el interior de esa gota y reaccionan para producir  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que precipita en la base de las gotas. El mecanismo VLS continúa tanto tiempo como la gota permanece estable en el extremo de las fibras. En un principio se consideró la posibilidad de usar Cr metálico, pero debido a su alto punto de fusión  $1857^\circ\text{C}$ , a la temperatura de crecimiento de las fibras,  $1550^\circ\text{C}$ , no se produce evaporación de este metal y, además, en el caso de que no fuese así, el estado de oxidación no sería el adecuado.

La otra posibilidad considerada fue utilizar  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , pero además de ser un metal muy estable todas las reacciones entre los gases de Al y el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  tienen  $\Delta G > 0$ . Como ya se ha explicado, se realizaron ensayos a temperaturas comprendidas entre  $1600^\circ\text{C}$  y  $1750^\circ\text{C}$  en un horno Pyrox de paredes y resistencias de grafito. Estas paredes interaccionaban con las especies gaseosas desencadenando una serie de procesos que conducían a la pasivación del Aluminio, carburándolo. Sin embargo, algunos ensayos fueron esperanzadores. A veces aparecían fibras por encima de los hilos de aluminio y zonas del crisol de color rojo intenso. El análisis SEM de estas fibras mostró una abundancia de fibras policristalinas producidas por un crecimiento muy rápido de cristales de alúmina provocado por las altas temperaturas.

Se descartó entonces la posibilidad de usar este tipo de hornos y nos centramos en la búsqueda de otros compuestos que tuviesen cromo.

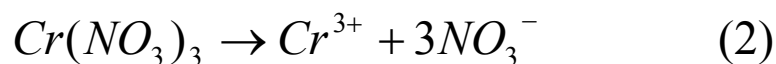
Como ya se ha descrito en los resultados, se llevaron a cabo dos procedimientos para poder obtener las fibras dopadas, utilizando compuestos que contenían el ión  $\text{Cr}^{+3}$  e introducirlos en el horno mediante vías diferentes.

En el procedimiento 1 de la Fig 5.3 A, el  $\text{CrO}_3$  se sumergió en un baño de aceite a  $250^\circ\text{C}$ . Debido a que el óxido funde a  $196^\circ\text{C}$  algunas moléculas se evaporan y se incorporan con la corriente del Ar dentro del horno. Según la siguiente reacción (1), el  $\text{CrO}_3$  se descompone completamente a  $400^\circ\text{C}$  produciendo  $\text{Cr}^{+3}$ , que se introduce en la atmósfera del horno con la ayuda del flujo de Ar.



De esta manera se consiguen fibras de alúmina que muestran una coloración roja-anaranjada. El análisis vía EDS (Fig 5.8) demuestra que el Cr está en las gotas de las fibras y por lo tanto es el que causa la formación de los rubís. En este procedimiento la cantidad de  $\text{CrO}_{3(g)}$  que entra en el horno se puede controlar cambiando la temperatura del baño de aceite, pero este procedimiento tiene el inconveniente de que precisa el uso de un compuesto muy tóxico.

En el procedimiento 2 de la Fig 5.3 B se utilizó otro compuesto:  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ . La presencia del ión  $\text{Cr}^{+3}$  se debe a la siguiente reacción:



El compuesto es adicionado al sistema durante la etapa de permanencia del ciclo a  $1550^\circ\text{C}$ . En la Fig 5.5 se puede ver que la mayoría de las fibras no presentan coloración en las puntas, lo cual se ha justificado mediante el argumento de que durante la parte final del ciclo de formación de las fibras no había más  $\text{Cr}^{+3}$  disponible en la atmósfera del horno.

Como inconveniente, se debe prestar especial atención al proceso de evaporación del compuesto porque si quedan restos de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  se impide el proceso VLS normal debido a la formación de arbustos.

También hay que tener en cuenta que la cantidad necesaria de compuesto pulverizado depende de las dimensiones del horno, de la velocidad del flujo de Ar, etc. Si se pulveriza un exceso  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  dentro del horno, el  $\text{NO}_3^-$  que entre en el sistema pasará al

provocando que el mecanismo se pare. Si por el contrario, la cantidad de compuesto pulverizado es demasiado escaso, la cantidad de Cr disponible será demasiado baja para que se produzca el efecto dopante en las fibras de alúmina.



# **CONCLUSIONES**



Partiendo del proceso de obtención de fibras de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de Al y SiO<sub>2</sub> desarrollado en el ICG:

1. Se ha desarrollado un nuevo procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina por VLS a altas temperaturas mediante la utilización de atmósferas conteniendo gases de metales.
2. Se ha determinado que el empleo de Ni y Co (y sus óxidos) permiten llevar a cabo el crecimiento de las fibras de alúmina por VLS a temperaturas por encima de 1500°C.
3. La cantidad de metales (u óxidos) incorporados al sistema determina el incremento de producción de fibras, existiendo un porcentaje óptimo para cada uno de ellos que depende de las condiciones experimentales: volumen del horno, disposición de las materias primas, material de enhornamiento, etc.
4. El mejor resultado se ha conseguido con 80% SiO<sub>2</sub> y 20% de Ni a 1550°C permitiendo un incremento en la producción de fibras de más de un orden de magnitud con respecto al mejor de los resultados obtenidos sin incorporar metales al sistema.
5. Se ha demostrado que mezclar la sílice con alúmina o mullita permite aumentar la producción de fibras a temperaturas por debajo de 1550°C, independientemente de la presencia de un metal catalizador.
6. Se ha demostrado que a 1550°C y con el 20% de Ni la utilización de estas mezclas no supone un incremento en la producción de fibras.
7. Se ha adaptado el procedimiento de obtención de fibras por VLS a las condiciones impuestas por la utilización de hornos cuyas dimensiones están en el entorno de un metro cúbico, solventando todas las dificultades que supone este escalado, principalmente relacionadas con las paredes aislantes y el material de enhornamiento.
8. Se han establecido las condiciones (cantidad de materias primas y disposición, flujo de gas, material de enhornamiento y ciclos de purga necesarios) que permiten que tras un ciclo de 3 horas a 1550°C en un horno estanco con cámara de paredes refractarias de alúmina porosa, se obtienen 2g de fibras por cada 600 cm<sup>2</sup> de superficie útil.
9. Se ha descrito un nuevo tipo de fibras que se han denominado “arbustos” de alúmina. Asimismo, se ha propuesto un mecanismo de formación de dichos “arbustos” basado en el crecimiento VLS en atmósferas ligeramente oxidantes, de tal modo que tenga lugar simultáneamente la oxidación activa del Al con formación de humo de corindón y la oxidación activa del Si con formación de humo de sílice.

10. Se ha demostrado que, en particular, presiones parciales de vapor de agua por debajo de  $10^{-3}$  atm dan lugar a la aparición sistemática de los arbustos de alúmina.
11. Se ha demostrado mediante análisis morfológico y químico que las fibras obtenidas por los diferentes procedimientos mencionados son de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y no aparecen en ningún caso significativamente impurificadas.
12. Se ha medido la resistencia tensil de los whiskers VLS de alúmina resultando valores superiores a 6 GPa.
13. Se han obtenido y caracterizado composites con un 10% de whiskers VLS de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en matrices de aluminio 6061-T6 obteniéndose incrementos de al menos un 25% en todas las constantes elásticas con respecto al material monolítico.
14. El comportamiento mecánico de estos composites 10%w-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/6061T6 ha sido completamente caracterizado a distintas temperaturas y comparado con los siguientes materiales compuestos: 10%p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/6061T6, 20%p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/6061T6 y 22%w-SiC<sub>3</sub>/6061T6. De esta comparación se concluye que los whiskers VLS de alúmina son idóneos para el refuerzo en composites.
15. Se han desarrollado modificaciones del procedimiento básico VLS que permiten la obtención de fibras de alúmina dopadas con cromo. La incorporación al sistema de Cr<sup>+3</sup> en fase gas, a través de los compuestos CrO<sub>3</sub> polvo y Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en disolución, produce fibras con un ligera tonalidad roja.
16. Se ha puesto en marcha un spin-off llamado NEOKER, S.L. cuyo objetivo es la fabricación y venta de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

# **BIBLIOGRAFÍA**



- A CONCISE INTRODUCTION TO CERAMICS, George C. Phillips, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991, (Referencia ICG-E20).
- ALUMINA CHEMICALS, SCIENCE and TECHNOLOGY, HANDBOOK. L. D. Hart. (1990)
- AN INTRODUCTION TO COMPOSITE MATERIALS, Derek Hull, Cambridge Solid State Science Series, (1991)
- CERAMIC MATRIX COMPOSITES, K.K. Chawla, Capman & Hall.
- CERAMICS AND GLASSES, ENGINEERED MATERIALS HANDBOOK (Volumen 4), ASM International, 1991, (Referencia ICG-E28).
- CRYSTAL GROWTH TECHNOLOGY, Hans J. Scheel; Tsuguo Fukuda (2003)
- ELECTRON DIFFRACTION AND OPTICAL DIFFRACTION TECHNIQUES, B.E.P. Beeston, Robert W. Horne and Roy Markham.
- ENGINEERING MATERIALS TECHNOLOGY, W. Bolton, Newnes Ed. (Second Edition, 1993)
- HANDBOOK OF CRYSTAL GROWTH; D. T. J. Hurle (1994)
- INDUSTRIAL ALUMINA CHEMICALS, *Chanakya Misra*, Alcoa Technical Center (ACS) Monograph 184, American Chemical Society, 1986 (Referencia ICG-H1).
- INICIACION PRÁCTICA A LA MINERALOGIA.- C. Díaz Mauriño. Ed. Alhambra.
- INTRODUCCION A LA CIENCIA DE MATERIALES. TECNICAS DE PREPARACION Y CARACTERIZACION. J.M. Albella, A.M. Cintas, T. Miranda, J.M. Serratos. Textos Universitarios, C.S.I.C.
- INTRODUCTION TO MECHANICAL BEHAVIOUR OF CERAMICS, Ed. by Goffredu de Portu, Istituto di Ricerche Tecnologiche per la Ceramica, (1992)
- MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING (AN INTRODUCTION), William D. Callister Jr., John Wiley & Sons, Inc. (Third edition, 1994)
- MATERIALS SCIENCE, J. C. Anderson, K. D. Leaver, R. D Rawlings and J.M. Alexander, Chapman and Hall (Fourth Edition, 1991)
- MECHANICAL PROPERTIES OF CERAMICS; Wachtman, John. (1996)
- PHASE EQUILIBRIA DIAGRAMS, Levin, Robbin and McMurdie; American Ceramic Society
- THE CHEMISTRY AND PHYSICS OF CLAYS, R.W. Grimshaw, 4<sup>th</sup> Edition, 1971 (Referencia ICG-A1).
- B. D. Fahlman and A. R. Barron, "CVD of chromium-doped alumina "ruby" thin films", Chem. Vap. Deposition., 7 [2], 62-6, (2001).

- B. Kubota, "Decomposition of higher oxides of chromium under various pressures of oxygen". J. Am. Ceram. Soc., 44[5], 239-48, (1961).
- B. K. Padhi, M. Patel, "Improved Alumina Fibers using Sisal Fibres Substrates" Interceram. [45], 96-98, 1996.
- Ceramic Fibers (Respirable Size). Tenth Report on Carcinogens
- C. Cerecedo, V. Valcárcel and F. Guitián, "Procedimiento de obtención de fibras cristalinas de  $\alpha$ -alúmina (corindón) a partir de aluminio y sílice (cuarzo), en atmósferas controladas conteniendo gases de metales de transición", ES2182684 (2004).
- C. Cerecedo, V. Valcárcel and F. Guitián, "Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas con metales de transición, como fibras de rubí, zafiro y otras de características semipreciosas" ES2204291 (2004).
- C. Cerecedo, V. Valcárcel and F. Guitián "Production of Chromium Doped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Whiskers via VLS Deposition", en prensa.
- Das, Gopal, Thermal Stability of Single Crystal and Polycrystalline Fibers and 85%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 15%SiO<sub>2</sub> Fibers, Ceramic Engineering & Science Proceedings, Sep. 01, Vol. 16, nº 5, pp. 977-991 (1995).
- Deng. CJ, Yu, P. Yau, MY. Ku, CS. Ng, DHL "Fabrication of single-crystal alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods by displacement reactions" J Am. Ceram. Soc. 86, 8, 1385-1388 (2003)
- E. Saiz, A. P. Tomsia, "Kinetics of Metal-Ceramic Composite Formation by Reactive Penetration of Silicates with Molten Aluminum", J. Am. Ceram. Soc., 81 [9] 2381-93, (1998)
- F. D. Birchall, "Inorganic Fibers" in Encyclopedia of Material Science and Engineering, Edited by M. B. Bever, Pergamon Press, Oxford, U.K. , 2333-35, (1986).
- F. Ren, S. Ishida, N. Takeuchi, and K. Fujiyoshi, "Chromium-based ceramic colors", Ceramic Bulletin, 71 [5], 759-64, (1992).
- G. Das, "Thermal Stability of Single Crystal and Polycrystalline Alumina Fibers and 85% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15% SiO<sub>2</sub> Fibers, Ceram. Eng. Sci. Proc., [5], 977-981, (1995).
- H. E. Labelle Jr, "EFG, the Invention and Application to Crystal Growth", J. Cryst. Growth, [50], 8, (1980)
- H. Sayir, A. Sayir, K. Lagerlof, D. Peter, "Temperature Dependent Brittle Fracture of Undoped and Impurity Doped Sapphire Fibers" Ceram. Eng. Sci. Proc., Vol 14, [7-8], 581-89, (1993)

- Huang, ZJ Yang, B Cui, H Zhang, JS “Study on the fabrication of Al matrix composites strengthened by combined in-situ alumina particle and in-situ alloying elements” *Materials Science and Engineering Structural materials Properties Microstructure and Processing* 351, 1-2 15, 22 (2003)
- J. A. Isaacs, F. Taricco, V. J. Michaud, A. Mortensen, “Chemical Stability of Zirconia Stabilized Alumina Fibers during Pressure Infiltration by Aluminum”, *Metall. Trans. A*, [22A] 2855-2862, (1991)
- J. D. Birchall, J. A. A. Bradbury, J. Dinwoodie, “Alumina Fibers” in *HandBook of Composites*, Edited by W. Watt, B. V. Perov. North-Holland, Amsterdam, Netherlands, 115-55, (1985)
- J.S. Haggerty, K.C. Wills, J.E. Sheenan. “Growth and properties of single crystal oxide fibers”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 12(9-10, Proc. Annu. Conf. Compos. Adv. Ceram. Mater., 15th, 1991, Pt. 2), 1802-15, (1991).
- K. A. Wilhelmi, “Formation of chromium oxides in the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{CrO}_3$  region at elevated pressures up to 4 kilobar”. *Acta Chemica Scandinavica*, 22(8), 2565-73, (1968).
- Kenneth L. Berry, Hockessin, Del., “Fibrous Corundum and its Preparation” US3514256 (1970)
- Li, YF Qin, CD Ng, DHL “Morphology and growth mechanism of alumina whiskers in aluminum-based metal matrix composites” *J. Materials Research* 14, 7, 2997-3000, (1999)
- M. Backhaus-Ricoult, S. Hagege, A. Peyrot, P. Moreau, “Internal reduction of chromium-doped  $\alpha$ -alumina” *J. Am. Ceram. Soc* 77 [2], 423-30. (1994).
- Miller, Margaret May and Elizabeth Kent. J. Natl. Joan Merino, Andrew Tegeris, Eliza “Estudio sobre las Fibras Alternativas al Amianto”, *.Cancer Inst*, Vol 58, N3, pp 587-603, 1977.
- M Touratier, A. Béakou, J. Y. Chatellier, “On the Mechanical Behavior of Aluminum Alloys Reinforced by Long or Short Alumina Fibers or SiC Whiskers”, *Compos. Sci. Technol*, [44], 369-383, (1992).
- “Method of Growing Alpha-Alumina Single crystal Ribbons”, US1104715, (1965)
- N.-W. Chen, D. W. Readey, J. J. Moore, “Mechanisms of Oxide Whisker Growth”, *Cer. Eng. Sci. Proc.*, [77], 170-179, (1994).
- Ö. Ünal. K. P. Lagerlöf, “Tensile properties of Alumina Fibers using Hot-Grips”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [10] 2609-14, (1994)

- Philip E. Enterline, Gary M. Marsh, Vivian Henderson and Catherine Callahan, "Mortality Update of a Cohort of U.S. Man-Made Mineral Fibre Workers", Am. Occup. Hyg. Vol 31, N4B, pp 625-656, 1987.
- R. Moon, M. R. Phillips, "Defect clustering and color in Fe,Ti:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J. Am. Ceram. Soc. 77[2], 356-67 (1994).
- R. Pavlov, V. Blasco, E. Cordoncillo, P. Escribano y J.B. Carda, ("Síntesis de nuevos pigmentos cerámicos de color rojo mediante el método de Pechini, Bol. Soc. Ceram. Vidrio, 39, [5], 609-616, (2000).
- R.W. Grimes; "Solution of MgO, CaO, and TiO<sub>2</sub> in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J. Am. Ceram. Soc, 77 [2], 378-84, (1994).
- S. Somiya; S. Yamaoka, S. Saito, "Phase relation between CrO<sub>2</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the decomposition of CrO<sub>3</sub> under high oxygen pressure-preliminary report". Bull. Tokyo Inst. Technol., 66, 81-4 (1965).
- T. F. Cooke, "Inorganic Fibers, A Literature Review", J. Am. Ceram. Soc., 74 [12] 2959-78, (1991)
- Tjong, SC Ma, ZY "Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites" Materials Science & Engineering R-Reports 29, 3-4 49-113, (2000)
- Tjong, SC. Wang, GS. Mal, YW; "High cycle fatigue response of in-situ Al-based composites containing TiB<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> submicron particles", Composites Science and Technology. 65, 10, 1537-1546 (2005)
- T.L. Dragone, W.D. Nix, "Steady State and Transient Creep Properties of an Aluminum Alloy Reinforced with Alumina Fibers", Acta Metall. Mater., [40], 2781-91, (1992)
- V. Lavaste, J. Besson, M: Berger, A. R. Bunsel "Elastic and Creep Properties of Alumina-based Single Fibers", J. Am. Ceram. Soc., 78 [11] 3081-87, (1995)
- V. Valcárcel Juárez, "Obtención de fibras de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por VLS para su utilización en composites" Tesis Doctoral, Diciembre 1998.
- V. Valcárcel, A. Pérez "Novel ribbon shaped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers", M. Cyrklaff, and F. Guitián. Advanced Materials 10, N° 16, (1370-1373), 1998. (Cover Item).
- V. Valcárcel, A. Souto, and F. Guitián, "Development of single crystal  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers by vapor-liquid-solid deposition (VLS) from Aluminum and powdered silica" Advanced Materials, 10, N° 2, pp. 138-140, (1998)).
- V. Valcárcel, F. Guitián, "Procedimiento de obtención de fibras cristalinas de alúmina", ES2146506 (2000).

- V. Valcárcel, C. Cerecedo and F. Guitián, "Method for Production of Alpha-Alumina Whiskers via Vapor-Liquid-Solid Deposition", *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 [10], 1683-90, (2003).
- W. W. Webb, W. D. Forgeng, "Growth and Defect Structure of Sapphire Microcrystals" *J. Appl. Phys.*, [28], 1449-54, (1957)
- Wen, ZY Wu, MM Itoh, T Kubo, M Lin, ZX Yamamoto, O "Effects of alumina whisker in (PEO)(8)-LiClO<sub>4</sub>-based composite polymer electrolytes" *Solid State Ionics* 148 1-2, 185-191, (2002)
- Y. Shibasaki,; F. Kanamaru; M. Koizumi; S.Kume. "Chromium dioxide-chromium(III) oxide phase boundary under high oxygen pressures". *J. Am. Ceram. Soc.* 56[5], 248-9. (1973).
- Yu, P. Deng, CH. Ma, NG. Yau, MY. Ng, DHL; "Formation of nanostructured eutectic network in alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced Al-Cu alloy matrix composite" *Acta Materialia* 51, 12, 3445-3454 (2003)

## **INFORMES DE ORGANISMOS INTERNACIONALES**

- *Ceramic and Glasses, Engineered Materials Handbook, Volume 4, Edited by ASM International. (1987)*
- "Guía del uso de los productos compuestos de fibra cerámica refractaria (FCR)", The European Ceramic Fibres Industry Association, Julio de 1998.
- "Health Assessment Of Alternative Materials In The Event Of A Phase-Out Of Uses Of Chrysotile Asbestos In Australia", March 2001, A report prepared for the National Occupational Health and Safety Commission by Dr David Douglas Consultant in Occupational and Environmental Health National Occupational Health and Safety Commission, Sydney.
- "Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 81, Man-Made Vitreous Fibres, October 2002, IARC.
- Zhang, Y Pickles, Ca Cameron, J "The Production and Mechanical-Properties of Silicon-Carbide and Alumina Whisker-Reinforced Epoxy Composites" *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 11, 10, 1176-1186 (1992).



# **APÉNDICE I**

**NEOKER, S.L.**



## **Historia de Neoker, S.L.**

Desde hace años, existe en el Instituto de Cerámica de Galicia un grupo de investigación especializado en las fibras monocristalinas de alúmina. Dicho grupo ha desarrollado la invención de un nuevo procedimiento de fabricación de fibras, que ha sido registrado en tres patentes a nombre de la Universidad de Santiago de Compostela y que ha sido publicado en las mejores revistas internacionales y que es objeto de la presente Tesis.

Desde un primer momento, en el origen de estas investigaciones, quedaba claro que el procedimiento descubierto por los investigadores tenía un evidente potencial de explotación comercial. Transcurridos más de 10 años desde los primeros pasos, la idea de utilizar comercialmente el procedimiento poco a poco ha ido madurando, y para ello en el año 2003 los investigadores se unieron con otro promotor, un economista experto con amplia experiencia empresarial en puestos de responsabilidad.

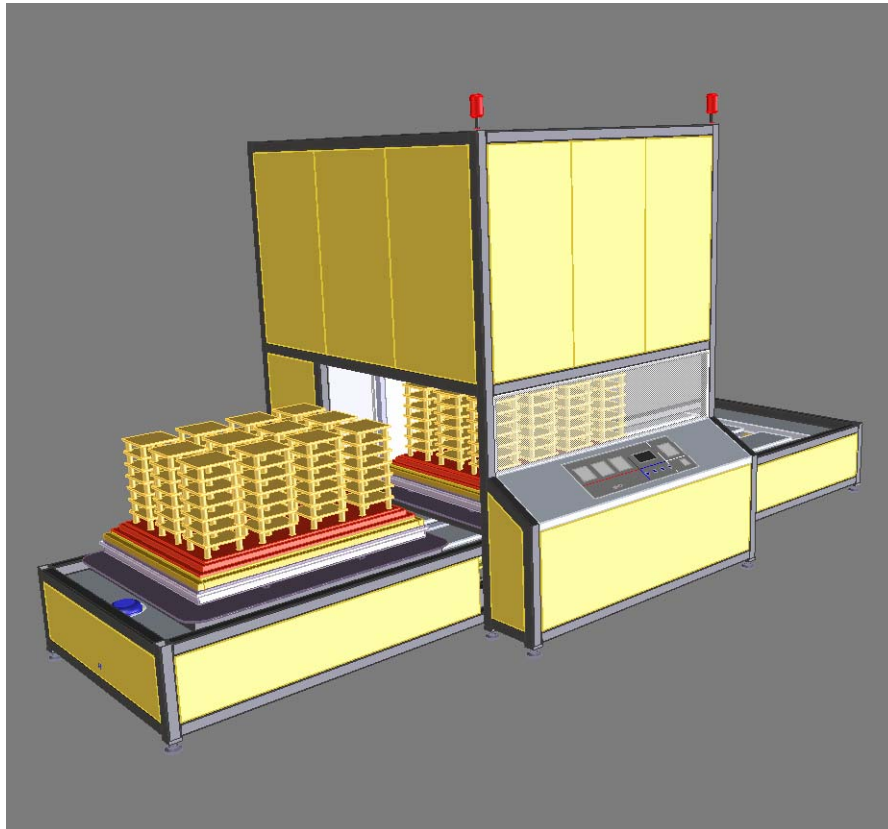
Desde el principio, el Instituto de Cerámica de Galicia (ICG) nos ha apoyado económica y tecnológicamente y nos ha respaldado, ya que este es un Spin-Off: una empresa de base tecnológica que tiene sus raíces en este Instituto. Su Director, el Prof. Dr Francisco Guitián, tiene ya amplia experiencia en el desarrollo de empresas basadas en tecnología desarrollada en el ICG; bien siguiendo el modelo de transferencia de tecnología mediante explotación por otra empresa (p.ej. procedimiento de obtención de ladrillos de lodos rojos explotado por Indebar, S.L., procedimiento de obtención de recubrimientos de crisoles explotado por Ferroatlántica I+D, S.L., etc), o bien mediante la creación de empresas (biomateriales: Keramat, S.L.). El Prof. Dr. F. Guitián es un socio más de Neoker, S.L., con una participación en el capital social del 10%, el máximo estipulado por ley.

Así pues, en el año 2003, estos promotores se presentaron a un concurso de ideas organizado por Uniemprende, y recibieron el Primer Premio en la categoría de IDEAS. Como parte de este premio, dos de los investigadores (que a la vez son promotores), V. Valcárcel y C. Cerecedo asistieron a un curso donde recibieron unas nociones básicas sobre cómo realizar un Plan Financiero. Dicho Plan fue presentado a la fase de PROYECTOS, y fue nuevamente premiado, con una dotación de 4500€. En este caso, la aceptación del premio llevaba asociada la obligatoriedad de la constitución de la empresa. Por tanto, nos vimos en la coyuntura de tener que constituir la sociedad en Octubre de 2003, aunque en aquellos momentos el proyecto empresarial necesitaba muchos ajustes. Para completar el capital social de la empresa se añadió una aportación a partes iguales por parte de cada uno de los socios promotores. Esta disponibilidad de fondos nos ha permitido ir afrontando los gastos necesarios, como ya explicaremos.

-En el año 2004 el proyecto “FABRICACIÓN DE FIBRAS MONOCRISTALINAS DE ALFA-ALÚMINA” fue seleccionado por tres universidades gallegas y el CSIC, conjuntamente con la Dirección Xeral de Promoción do Emprego y la Dirección Xeral de Investigación e Desenvolvemento de la Xunta de Galicia para la creación de una empresa de base tecnológica, un spin-off. Existe para ello un modelo de transferencia de tecnología llamado Empresa-Concepto, mediante el cual se estudia la viabilidad del proyecto empresarial y se impulsa la elaboración de un plan de negocio con la finalidad de convertir este proyecto en una empresa. Se contrató a Carmen Cerecedo Fernández, investigadora del Instituto de Cerámica de Galicia y socia promotora de Neoker, S.L. durante 12 meses (periodo en el que estuvo contratada). El objetivo era la realización de un plan de negocio realista, mediante asesoramiento por parte de tutores de Caixa Nova y del personal de Empresa Concepto, además de dar la oportunidad a los promotores científicos de la empresa de recibir continuamente formación en el área comercial y empresarial..

-Gracias a la apuesta decidida que Empresa-Concepto hizo por Neoker, se llegó al acuerdo de cofinanciar el diseño de un horno cuyas características tecnológicas fueran las idóneas para la fabricación de fibras de alúmina. El coste de este diseño fue de 12000€, de los cuales el 25% fue aportado por Neoker, S.L., otro 25% por el Instituto de Cerámica de Galicia y el 50% restante por Empresa-Concepto. El encargo se realizó a la empresa alemana AGNI, líder en el sector, y tras varias reuniones se llegó al diseño definitivo. (Fig 1).

El mercado objetivo a priori que hemos estimado para las fibras monocristalinas de alúmina se centrará en centros de investigación en la industria del automóvil (tanto en la carrocería como en los motores o incluso en diferentes equipamientos como los airbag, cumpliendo diferentes funciones). Sin embargo, las aplicaciones de mayor valor añadido estarán tanto en la industria aeronáutica como en la espacial y la militar (chalecos antibala, cubiertas antibala, piezas de armas...)



**Figura 1: Diseño del horno de Neoker, S.L. para la fabricación de fibras monocristalinas de alfa-alúmina**

Es fundamental resaltar la importancia clave de este diseño. Todo el Plan Financiero se basa en el horno que AGNI GmbH ha diseñado para Neoker, S.L. Ahora sabemos el coste de la planta industrial y su capacidad de producción, y por tanto estamos en disposición de saber a qué precio podremos vender nuestro producto y en qué escala.

Por tanto, Neoker, S.L. es una empresa sin actividad, pero que ya tiene tras de sí una historia. Probablemente el momento de crear la sociedad fuera ahora, pero nos vimos “obligados” a hacerlo antes por el premio que Uniemprende nos concedió hace casi dos años.

Pese a no tener actividad comercial, hemos realizado ya un gran esfuerzo para hacer de nuestro proyecto una realidad. Nuestros logros pueden resumirse hasta la fecha como sigue:

- Neoker, S.L. ha firmado un preacuerdo con la Universidad de Santiago de Compostela para la cesión de las patentes, cuyos inventores son a la vez promotores de la sociedad. Es muy importante el apoyo del Prof. Dr. F. Guitián, socio y tutor científico de Neoker, S.L., así como del ICG.

-Somos propietarios de un diseño tecnológicamente avanzado valorado en 12000€, realizado por AGNI, bajo contrato de confidencialidad, una empresa alemana líder en el sector de los hornos de características especiales para procesos cerámicos innovadores.

--Tenemos un acuerdo con Uninova, una incubadora de empresas de la Universidad de Santiago de Compostela, que además de asesorarnos en todo lo concerniente a la contabilidad, nos ha asegurado un lugar donde iniciar nuestra actividad, en el edificio NEXUS que está en construcción, con lo que esto supondrá en cuanto a ahorro de costes cuando Neoker, S.L. inicie su actividad industrial.

-Estamos trabajando en la actualidad con Unirisco, entidad de capital riesgo, que forma parte también del comité de Empresa-Concepto, y que ha mostrado un gran interés en participar en la financiación de Neoker, S.L.

-El Plan económico financiero que adjuntamos es el fruto del esfuerzo de muchos meses, y ha sido supervisado por personal experto.

-El proyecto está apoyado en una laboriosa tarea de vigilancia tecnológica, que ha supuesto la revisión de miles de documentos, sobre todo patentes de invención, y que demuestra la originalidad de la idea y el interés industrial por el procedimiento.

-El proceso de fabricación de fibras descubierto en el ICG ha sido publicado en las mejores revistas científicas del campo de los materiales avanzados.

-Hemos iniciado ya contactos a nivel internacional que nos han permitido constatar el fuerte interés que determinados sectores de la industria demuestran por nuestro material.

## **APÉNDICE II**

### **FIBRAS Y SALUD**



## **Comentario acerca de la peligrosidad de los whiskers de alúmina con relación a la salud.**

Después de que se tuviera una evidencia clara del carácter carcinogénico de fibras como el asbesto, a las que puede atribuirse una clara correlación con la aparición de carcinomas pulmonares y mesoteliomas en humanos, es lógico que nos hayamos planteado la preocupación de evaluar el riesgo potencial que se asume al manejar los whiskers de alúmina obtenidos en esta tesis.

En cuanto a la evaluación de la exposición laboral a fibras respirables (norma UNE EN 481), no existe legislación española al respecto ni normativa específica; pero la ley dice que en su defecto se hará uso de los valores recomendados por organismos de reconocido prestigio como la ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists). Para cumplir la ley, la producción de whiskers de alúmina debería regirse por la Ley de Prevención de Riesgos Laborales, que sólo puede hacer recomendaciones de tipo genérico en este caso.

Alternativamente, la NIOSH (National Occupational Safety and Health Administration), la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de Estados Unidos, tiene su propia normativa al respecto de este tipo de fibras.

Es difícil afirmar con certeza el riesgo que se asume al trabajar con un determinado tipo de fibras. Por un lado están las de asbesto, de las que se conoce con certeza su peligrosidad (aunque siempre referido a niveles de exposición muy elevados). Por otro lado, para las fibras silicoaluminosas existentes en el mercado, actualmente se ha establecido que **no** son potencialmente dañinas para la salud.

Existen dos aspectos bajo los cuales las fibras diminutas pueden incidir de manera negativa sobre la salud. En general, todos estamos familiarizados con el concepto de la silicosis, enfermedad crónica del aparato respiratorio. Los factores de riesgo comprenden cualquier trabajo que implique la exposición al polvo de sílice, como el trabajo en las minas, el corte de piedra, el trabajo en canteras, el trabajo en la construcción de carreteras y de edificaciones, el trabajo en la fabricación de abrasivos, el trabajo con arena y muchas otras ocupaciones y pasatiempos que involucren exposición a la sílice.

La exposición intensa a la sílice puede causar esta enfermedad en un año o menos, pero, por lo general, toma al menos 10 ó 15 años de exposición antes de que se presenten los síntomas. La silicosis se ha hecho menos común desde que la OSHA instituyó regulaciones que exigen el uso de equipo protector que limita la cantidad de polvo de sílice inhalado.

El efecto de la exposición al polvo fino de cualquier material depende del tamaño en sí de las partículas, lo que define diferentes fracciones:

- Fracción inhalable: fracción del aerosol que penetra o se inhala a través de la nariz o boca.
- Fracción extratorácica: la que no penetra más allá de la laringe.
- Fracción torácica: La que penetra más allá de la laringe.
- Fracción traqueo-bronquial: la que penetra más allá de la laringe pero sin llegar a las vías respiratorias no ciliadas (entre tráquea y bronquios).
- Fracción respirable: La que penetra en las vías respiratorias no ciliadas (últimas ramificaciones de los bronquiolos, saco alveolar y alvéolos).

En principio las que presentan mayor peligrosidad son las que entran en la fracción respirable. Dentro de éstas, las de mayor potencial carcinogénico son las “fibras de Stanton”, con diámetros de  $1.5\mu\text{m}$  y longitudes de  $8\mu\text{m}$ . Esta peligrosidad parece estar asociada a que pertenecen a la fracción respirable y a que, debido a su longitud, son mayores de lo que puede ser procesado por el organismo para su eliminación.

De las partículas de  $10\mu\text{m}$ , a los alvéolos llegan un 1.7% (norma UNE EN 481), de las de  $5\mu\text{m}$  el 34.4% y de las de  $2\mu\text{m}$  el 100%. Las partículas de  $0.1\text{-}0.2\mu\text{m}$  se comportan como gases, y llegan a los alvéolos por difusión. Por tanto, existe una gradación de peligrosidad según el tamaño, y el efecto perjudicial en este caso vendría asociado con el alojamiento de estas partículas en los pulmones. La exposición continuada (más de 20 años) a agentes dentro de la fracción respirable va disminuyendo la capacidad pulmonar.

Aunque evidentemente no podemos entrar en este momento en el desarrollo de experimentos con animales de laboratorio que determinen si efectivamente los whiskers de alúmina por VLS son peligrosos o no, hemos tratado de formarnos un criterio al respecto, basándonos en comparaciones con otros materiales similares para los cuales sí que se han realizado multitud de estudios. Para señalar la disparidad de criterios existentes en la actualidad, indicaremos algunos ejemplos:

- Las fibras SAFFIL son policristalinas, no vítreas, y por tanto quedan fuera de la directiva 97/69/EC. Esto significa que desde un punto de vista de la legislación europea, estas fibras no son carcinogénicas, y no precisan de clasificación o etiquetado según los riesgos R49 o R40. Esto significa también que no es preciso legalmente ningún tipo de cuidado especial durante su manipulación, su uso o su eliminación. Sin embargo, estas fibras están etiquetadas como peligrosas, por decisión del propio fabricante.
- Sobre las fibras vítreas con contenidos variables en sílice/alúmina, todavía continúa debatiéndose en la actualidad. En algunos estudios se advertía sobre iguales

niveles de peligrosidad entre las fibras vítreas y las de amianto, dependiendo únicamente de las dimensiones de las fibras. Recientemente, sin embargo, en el informe "*Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 81, Man-Made Vitreous Fibres, October 2002, IARC*" se decía que los estudios epidemiológicos a lo largo de 15 años habían demostrado que dichas fibras no suponían ningún aumento de riesgo de padecer cáncer.

- Las fibras de alúmina pertenecen al grupo de materiales conocidos como RCF (Refractory Ceramic Fibers). Según la asociación Europea de Industrias de Fibras Cerámicas, estas fibras tienen la categoría de carcinogénicas e irritantes, basándose en los experimentos con animales. Sin embargo, a lo largo de 40 años no ha sido posible ningún efecto nocivo para la salud humana.

Los whiskers VLS de alúmina pertenecen, bajo nuestro criterio, al grupo de materiales potencialmente peligrosos, ya que muchas de las fibras producidas tienen diámetros pequeños (son por tanto "respirables"), tienen longitudes considerables (no pueden ser "atrapadas" por las células encargadas de eliminar elementos no deseados en el organismo) y su composición química es muy estable (no pueden "disueltas" y su durabilidad en el organismo es extrema).

La NIOSH recomienda un límite de exposición de unos 3 millones de fibras por metro cúbico, en promedios tomados durante 10 horas, para fibras con menos de 3.5 micras de diámetro y mayores de 10 micras de longitud, y de 5 millones de fibras por metro cúbico para fibras de vidrio. Estos límites no son fácilmente alcanzables. En las fábricas de producción de amianto, se llegaban a alcanzar niveles muy altos en el pasado. Sin embargo, en la actualidad, en las fábricas de producción de fibras silicoaluminosas, los niveles típicos están en el orden de 100000 fibras por metro cúbico ( $0.1 \text{ fibras/cm}^3$ ), 30 y 50 veces más bajos que los niveles recomendados anteriormente. Por supuesto, en niveles de producción reducidos, o en ambientes aireados, esta concentración de fibras será varios órdenes de magnitud inferior.

Para determinar la peligrosidad de un material, los niveles de exposición a los que se somete a los animales de laboratorio (ratas, cerdos, conejos y monos) son elevadísimos, del orden de mil millones de fibras por metro cúbico, para evaluar enfermedades asociadas con desórdenes respiratorios producidos por la inhalación de fibras. Otra ruta empleada es la implantación de fibras en la pleura de los animales, para evaluar la aparición de tumores malignos. Por tanto, es difícil extrapolar los resultados obtenidos con estos ensayos a la aparición de enfermedades en humanos, pues las condiciones de ensayos son muy extremas.

Además de estas consideraciones, las fibras normalmente están encapsuladas, bien dentro de materiales compuestos o bien protegidos por otras capas de materiales que actúan de barrera. Por tanto, el riesgo de contacto del público en general con estos materiales puede considerarse mínimo, y la atención se debe centrar en los procesos de fabricación, manipulación y eliminación.

Por último, es importante señalar que los whiskers VLS de alúmina se van entrelazando durante su crecimiento, por la propia naturaleza de la deposición, y por tanto no “vuelan” al ambiente a no ser que sean sometidos a una intensa manipulación.

Concluyendo, aunque no existe una respuesta científica irrefutable sobre la toxicidad de los whiskers de alúmina, en nuestra opinión cabe esperar que sean peligrosas, siempre teniendo en cuenta que haría falta un nivel de exposición muy alto. En cualquier caso, este es el posicionamiento más conservador y el que debe ser asumido para enfrentarse a este problema. Por tanto, para seguir con esta filosofía, se deberá cumplir lo estipulado de la Orden de 7 de Enero de 1987 del Ministerio de Trabajo y Seguridad Social, sobre las Normas Complementarias del Reglamento sobre trabajos con riesgo de amianto (BOE, 13-15.1.1.987), que es la normativa más restrictiva que se puede adoptar.

La primera medida que se debe emplear es el uso de guantes y máscaras con el filtro apropiado, durante la manipulación de las fibras, para evitar las enfermedades asociadas al tracto respiratorio (tipo silicosis). Asimismo, se tendrá un cuidado especial en que las salas donde se manipulen las fibras dispongan de sistemas de filtrado que retengan las partículas presentes en el ambiente.

Otra ruta que se podría utilizar consistiría en reducir la longitud de los whiskers mediante molienda, hasta que su longitud baje de las 10  $\mu\text{m}$ . Esto evitaría los riesgos asociados al potencial carcinogénico.

Estas medidas reducirían al máximo, según todos los informes analizados, el riesgo asociado a la manipulación intensiva y continuada de grandes volúmenes de los whiskers VLS de alúmina.

#### Referencias:

-*Health Assessment Of Alternative Materials In The Event Of A Phase-Out Of Uses Of Chrysotile Asbestos In Australia*”, March 2001, A report prepared for the National Occupational Health and Safety Commission by Dr David Douglas Consultant in ---

Occupational and Environmental Health National Occupational Health and Safety Commission, Sydney.

-*“Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 81, Man-Made Vitreous Fibres*, October 2002, IARC

-Ceramic Fibers (Respirable Size). Tenth Report on Carcinogens

-*“Mortality Update of a Cohort of U.S. Man-Made Mineral Fibre Workers”*, Philip E. Enterline, Gary M. Marsh, Vivian Henderson and Catherine Callahan, *Am. Occup. Hyg.* Vol 31, N4B, pp 625-656, 1987.

-*“Estudio sobre las Fibras Alternativas al Amianto”*, Joan Merino, Andrew Tegeris, Eliza Miller, Margaret May and Elizabeth Kent. *J. Natl. Cancer Inst*, Vol 58, N3, pp 587-603, 1977.

-*“Guía del uso de los productos compuestos de fibra cerámica refractaria (FCR)”*, The European Ceramic Fibres Industry Association, Julio de 1998.



## **APÉNDICE III**

### **PATENTES Y PUBLICACIONES**



**Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina (corindón) a partir de aluminio y sílice (cuarzo), en atmósferas controladas conteniendo gases de metales de transición.**



19

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11) Número de publicación: **2 182 684**

21) Número de solicitud: 200100703

51) Int. Cl.?: **C01F 7/42**  
C01F 7/02

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22) Fecha de presentación: **26.03.2001**43) Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2003**Fecha de la concesión: **02.07.2004**Fecha de modificación de las reivindicaciones:  
**24.05.2004**45) Fecha de anuncio de la concesión: **01.08.2004**45) Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**01.08.2004**73) Titular/es: **Universidad de Santiago de Compostela**  
**Edif. Cactus-CITT-Campus Sur**  
**15782 Santiago de Compostela, A Coruña, ES**72) Inventor/es: **Valcárcel Juárez, Víctor Andrés;**  
**Gutián Rivera, Francisco y**  
**Cerecedo Fernández, Carmen**74) Agente: **No consta**54) Título: **Procedimiento de obtención de fibras cristalinas de  $\alpha$ -alúmina (corindón) a partir de aluminio y sílice (cuarzo), en atmósferas controladas conteniendo gases de metales de transición.**

57) Resumen:

Procedimiento de obtención de fibras cristalinas de  $\alpha$ -alúmina (corindón) a partir de aluminio y sílice (cuarzo), en atmósferas controladas conteniendo gases de metales de transición.

Procedimiento de obtención de fibras cristalinas de  $\alpha$ -alúmina (corindón) a partir de aluminio y sílice (cuarzo), en atmósferas controladas conteniendo gases de metales de transición. Se introducen en un horno aluminio metal, arena de sílice y otros metales, principalmente Ni y Co (o sus óxidos). Las atmósferas controladas se obtienen con argón, gases nobles puros o sus mezclas, atmósferas reductoras ( $N_2$ ,  $N_2/H_2$ ), atmósferas de vacío, consiguiendo presiones parciales de oxígeno inferiores a 10<sup>-2</sup> atm. La presencia de metales de transición no impurifica esencialmente las fibras de alúmina obtenidas.

ES 2 182 684 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de fibras cristalinas de  $\alpha$ -alúmina (corindón) a partir de aluminio y sílice (cuarzo), en atmósferas controladas conteniendo gases de metales de transición.

La producción de fibras de alúmina para su uso en materiales compuestos resistentes a altas temperaturas ha sido objeto de numerosos esfuerzos en el área de los materiales avanzados, particularmente los relacionados con el elevado módulo elástico y con la estabilidad térmica y química (Das, Gopal, Thermal Stability of Single Crystal and Polycrystalline Fibers and 85%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 15%  $\text{SiO}_2$  Fibers, Ceramic Engineering & Science Proceedings, Sep. 01, Vol. 16, n° 5, pp. 977-991 (1995)).

Los compuestos basados en matrices de aluminio reforzados con fibras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tienen propiedades mecánicas similares a las del acero, pero sólo un tercio de su densidad. Esta ligereza hace que en la actualidad se esté tratando de sustituir el acero de la carrocería de los coches por dichos compuestos. Estos materiales avanzados tienen también un gran campo potencial de aplicación en la industria aeroespacial. (M. Touratier and A. Béakou, on the Mechanical Behavior of Aluminum Alloys reinforced by Long or Short Alumina fibers or SiC Whiskers. Laboratoire Génie de Production-ENIT, Composites Science and Technology vol. 44, pp. 369-383 (1992)) y (T. L. Dragone and W. D. Nix, Steady State and Transient Creep Properties of an Aluminum Alloy Reinforced with Alumina Fibers. Department of materials Science and Engineering, Stanford University, Stanford, Acta Metall. Mater. Vol. 40, n° 10, pp. 2781-2791 (1992)).

En la patente española N° Solicitud P9700324 (N° de Publicación 2146506, de título "Procedimiento de obtención de fibras cristalinas de alúmina", F. Guitián, *et al.*), se describe un procedimiento de obtención de fibras cristalinas de alúmina por deposición Vapor Líquido Sólido a partir de sílice y aluminio metal, en atmósferas inertes ("Obtención de fibras de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  por VLS para su utilización en compuestos". V. Valcárcel. Publicación de tesis en CD-ROM. ISBN: 84-8121-750-6; "Novel ribbon shaped  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fibers", V. Valcárcel, A. Pérez, M. Cyrklaff, and F. Guitián. Advanced Materials 10, N° 16, (1370-1373), 1998. (Cover Itero); "Development of single crystal  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  fibers by vapor-liquid-solid deposition (VLS) from Aluminum and powdered silica" V. Valcárcel, A. Souto, and F. Guitián. Advanced Materials, 10, N° 2, pp. 138-140, (1998)).

Dicho procedimiento tiene el inconveniente de no poder ser utilizado a temperaturas por encima de 1550°C, ya que alguna de las especies líquidas necesarias se hace inestable a esas temperaturas. La incorporación al sistema de determinados metales de transición (Ni, Co u otros, tal como se describirá) resuelve este problema, permitiendo utilizar temperaturas superiores. Dicho aumento de temperatura genera más cantidad de diversas especies gaseosas (fundamentalmente vapores de  $\text{Al}_2\text{O}$ , Al, SiO y Si), responsables de la ulterior aparición de las fibras de alúmina. A su vez, esta abundancia de especies gaseosas redonda en una mejora de la cantidad, longitud y perfección cristalina de las fibras obtenidas.

La única condición que deben cumplir los metales mencionados anteriormente es que deben mantenerse líquidos en el rango de temperaturas adecuado. La presión de vapor de los fundidos hace que en el interior del horno se obtengan atmósferas que contienen gases de los metales introducidos.

Más en concreto, estos metales de transición deben coexistir como líquidos con el resto de especies presentes en el horno a alguna temperatura comprendida en el rango entre 1550°C y 2050°C (precisamente, 2050°C es el punto de fusión de la  $\alpha$ -alúmina o corindón).

Entre los metales de transición que cumplen las condiciones descritas en el párrafo anterior, han demostrado ser especialmente eficaces el níquel y el cobalto, bien en forma de partículas metálicas, láminas, esferas o polvo.

También pueden ser utilizados los óxidos de dichos metales, ya que por reacción con el  $\text{Al(g)}$  se reducen a su estado metálico, originando una situación totalmente equivalente a cuando se utilizan desde el principio los metales.

Como se ha dicho ya, el uso de estos metales y óxidos nos permite elevar la temperatura hasta 2050°C como máximo. Este aumento de la temperatura requiere lógicamente un mayor gasto energético, pero se ve compensado por el mayor rendimiento en fibras conseguido.

**Procedimiento**

Pequeñas piezas de aluminio son depositadas sobre una capa de sílice en polvo, dentro de crisoles de alúmina, resistentes a las temperaturas necesarias. En el interior de estos crisoles se coloca un elemento metálico, con tamaños y formas variables, normalmente como polvo fino.

Se han ensayado varios metales, todos ellos partiendo de la base de que deben fundirse en algún rango de temperaturas comprendido entre 1550 y 2050°C.

## ES 2 182 684 B2

TABLA 1

Metales	Punto de fusión °C	Punto de ebullición °C
Ag	961,9	2212
Au	1064,4	3080
Co	1495	2870
Cr	1857	2672
Cu	1083	2567
Fe	1535	2750
Ge	937,4	2830
Mn	1244	1962
Ni	1453	2732
Pd	1554	3140
Pt	1772	3827
Sc	1541	2831
Ti	1660	3287
V	1890	3380
Y	1522	3338
Zr	1852	4377

Aunque existen muchos metales de transición (Tabla 1) susceptibles de ser empleados en este procedimiento, algunas posibilidades han sido descartadas por su coste, como el platino u otros metales preciosos, mientras que otros metales de transición tienen una alta toxicidad potencial y otros son elementos muy raros. Los mejores resultados se han logrado adicionando Ni y, en menor medida, Co.

Queda excluido expresamente el Fe, ya que es objeto de reivindicación en la patente ES2146506, y su efecto es atribuible a otras causas.

Como se ha mencionado en la introducción, no es relevante que se utilicen los metales de transición o sus óxidos ya que éstos, en todo caso, se reducen rápidamente a su estado metálico por reacción con el Al(g), dada la gran afinidad que este elemento presenta por el oxígeno, una de las mayores de la tabla periódica.

La obtención de las fibras se realiza en un horno con atmósfera controlada (que permita la utilización de vacío, atmósferas inertes, etc) y a temperaturas controladas. En nuestro caso, la atmósfera controlada que usamos como norma general es gas argón de calidad N-50, aunque también se pueden emplear otros gases nobles puros o sus mezclas, o atmósferas reductoras (N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, ...) o incluso atmósferas de vacío. En cualquier caso, la condición general es que se mantengan bajas presiones parciales de O<sub>2</sub> (inferiores a  $\approx 10^{-2}$  atm de O<sub>2</sub>) y que los gases introducidos no reaccionen pasivando a las materias primas usadas o a los productos de reacción.

El polvo metálico puede ser añadido a la arena de sílice llegando a formar una mezcla íntima que se deposita en el fondo del crisol, colocando encima el aluminio. Es posible también situar el metal de transición en forma de pequeñas piezas a una pequeña distancia del aluminio y encima del lecho de cuarzo. Una vez que se alcanzan las temperaturas de meseta del procedimiento el metal se licua y, por su presión de vapor, se evapora parcialmente repartiéndose por la atmósfera del horno. Por tanto la mejora en cuanto a la producción de fibras se alcanza de modo aproximadamente independiente de la forma de la pieza metálica introducida, o de la posición concreta en la que se coloque.

Se llega así a obtener mayor cantidad de fibras y una apreciable variación en la sección, longitud y "relación de aspecto" (o "aspect ratio") de las mismas. Este último se define como el cociente entre la longitud de las fibras y su sección. En principio, cuanto mayor sea la "relación de aspecto" de un conjunto de fibras, mayor será el efecto

## ES 2 182 684 B2

reforzador que se consigue (“Ceramic Matrix Composites” K.K. Chawla, Ed. Chapman & Hall, 1993).

Se ha comprobado a través de la sonda de microanálisis (EDX) en microscopía electrónica de barrido (MEB) que los metales de transición como el Ni, o el Co se acumulan en la gota líquida que permite el crecimiento por deposición VLS (ver más adelante) de los monocristales de alúmina. En principio podría suceder que la presencia de dichos metales condujera a la impurificación de las fibras. Sin embargo, se ha comprobado que esto no es así, como se muestra en la Tabla 2 (Porcentaje de impurezas en las fibras).

Para su análisis por espectrometría de plasma acoplado por inducción (ICP), las fibras de alúmina son sometidas a un ataque ácido que elimina la gota presente en su extremo. Tras este ataque, que no afecta a las fibras de alúmina, se procede al análisis químico por ICP de la muestra.

En la Tabla 2, las filas representan el porcentaje en peso de cada una de las impurezas analizadas. Las columnas representan diferentes ensayos, cada uno de ellos utilizando distintos metales de transición (u óxidos). Lógicamente, los ensayos en los que se adiciona gran cantidad de Ni, por ejemplo, presentan mayor contenido de este metal en las fibras, manteniéndose en cualquier caso en niveles bajos, del orden de las 100 ppm (0.01%). En conclusión, se ha demostrado que los metales utilizados se depositan (en pequeñas cantidades) en las gotas situadas en el extremo de las fibras, y son fácilmente eliminables mediante un ataque ácido.

TABLA 2

	Adición de Ni	Adición de Co
% Fe	<0.01	<0.01
% Ni	0.04	<0.01
% Co	<0.01	0.05
% Ca	<0.01	<0.01
% Ti	<<0.01	<<0.01
% Mg	<<0.01	<<0.01
% Cu	<<0.01	<<0.01
% Si	0.01	0.01

En la Figura 2 se presenta un gráfico de la influencia del Ni a diferentes temperaturas, medida en cuanto al aumento de la cantidad de fibras (en cg) producidas en las condiciones descritas en el ejemplo 1, a distintas temperaturas. Incluso a bajas temperaturas, el Ni mejora algo el rendimiento, debido a algún efecto catalítico o de reacción. Además, al permitir calentar por encima de 1550°C, la cantidad de fibras obtenidas se multiplica en un orden de magnitud, manteniendo constantes el resto de las variables (tamaño y forma de los hilos de aluminio, cantidad de sílice, etc.).

Estas fibras crecen siguiendo el proceso físico-químico VLS o también denominado Vapor-Líquido-Sólido. Figura 1. En este proceso, las especies gaseosas (en nuestro caso  $Al_2O_3$ , AlO, SiO, Al y Si) que constituirán el material de las fibras se disuelven en una gota líquida. Transcurrido un intervalo de tiempo, la gota de metal fundido se satura. Si la gota está colocada sobre una superficie adecuada, comienza la nucleación de los monocristales o fibras. A medida que las fibras crecen, mantienen la gota en su extremo. Al mismo tiempo, la propia fibra actúa de superficie de cristalización, continuando el proceso de crecimiento mientras las gotas sigan líquidas, y las especies gaseosas adecuadas sigan en la atmósfera del horno.

### Ejemplo 1

En un crisol de alúmina se dispone una mezcla íntima de cuarzo finamente molido (<63  $\mu m$ ) con un 20% de níquel en polvo con tamaño de partícula también <63  $\mu m$ . Sobre esta mezcla se deposita un pequeño hilo de aluminio de 4 mm de diámetro, enterrado aproximadamente hasta la mitad de su espesor.

La muestra es introducida en un crisol de alúmina tipo navicilla dentro de un horno de atmósfera controlada. Este horno posee un tubo cilíndrico de alúmina conectado con cierres herméticos por uno de sus extremos a una fuente de gas argón, cuyo flujo se mantiene constante en 0.2 L/min durante la rampa de temperaturas creciente, y por el otro extremo a un borboteador lleno de agua. Dicho borboteador permite la salida del gas cuando la presión del horno es superior a 1 atm. El crisol se calienta hasta una temperatura de meseta de 1550°C con una rampa de subida de

## ES 2 182 684 B2

10°C/min. Entonces se corta el flujo de gas, manteniendo estanco el interior del horno y estable la temperatura durante 3 horas. Posteriormente se enfría a 10°C/min.

5 El resultado obtenido al finalizar el ensayo es un crisol recubierto de fibras cristalinas de  $\alpha$ -alúmina con una relación de aspecto mayor de 1000 ó 10000. En la Figura 3 se muestra una fotografía de las fibras de alúmina obtenidas. Como puede apreciarse, la relación longitud/sección es muy elevada, con lo cual su efecto reforzador al ser utilizadas en composites es también muy alto. La cantidad de fibras de  $\alpha$ -alúmina monocristalinas es superior a la obtenida con cualquier otro procedimiento descrito hasta la fecha, y puede ser estimado en unos decigramos de fibras de alúmina por cada centímetro lineal de hilo de aluminio empleado.

10 Ejemplo 2

15 En un crisol de alúmina se dispone una mezcla íntima de cuarzo finamente molido ( $<63 \mu\text{m}$ ) con un 10% de óxido de cobalto en polvo con tamaño de partícula también  $<63 \mu\text{m}$ . Sobre esta mezcla se deposita un pequeño hilo de aluminio de 4 mm de diámetro, enterrado aproximadamente hasta la mitad de su espesor.

20 La muestra es introducida en un crisol de alúmina tipo navecilla dentro de un horno de atmósfera controlada. El crisol se calienta hasta una temperatura de meseta de 1650°C con una rampa de subida de 10°C/min. Entonces se corta el flujo de gas, manteniendo estanco el interior del horno y estable la temperatura durante 3 horas. Posteriormente se enfría a 10°C/min.

25 El resultado obtenido al finalizar el ensayo es un crisol recubierto de fibras cristalinas de  $\alpha$ -alúmina con una relación de aspecto mayor de 1000 ó 10000. La cantidad de fibras de  $\alpha$ -alúmina monocristalinas es ligeramente inferior a cuando se utiliza Ni (según el ejemplo 1 anterior).

30

35

40

45

50

55

60

65

## ES 2 182 684 B2

### REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de obtención de fibras cristalinas de  $\alpha$ -alúmina (corindón) a partir de aluminio y sílice (cuarzo), en atmósferas controladas conteniendo gases de metales de transición,
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el rango de temperaturas utilizado comprende desde 1550°C a 2050°C.
- 10 3. Procedimiento, según la reivindicación 1 y 2, **caracterizado** porque los metales o sus óxidos pueden ser Ni y Co, u otros que permanezcan fundidos en dicho intervalo de temperatura. Queda expresamente excluido de esta reivindicación el Fe.
- 15 4. Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, en el cual las atmósferas controladas se obtienen introduciendo en el horno gases puros como argón, gases nobles puros o sus mezclas, o atmósferas reductoras ( $N_2$ ,  $N_2/H_2$ ) o atmósferas de vacío, para conseguir presiones parciales de oxígeno inferiores a  $10^{-2}$  atm.

20

25

30

35

40

45

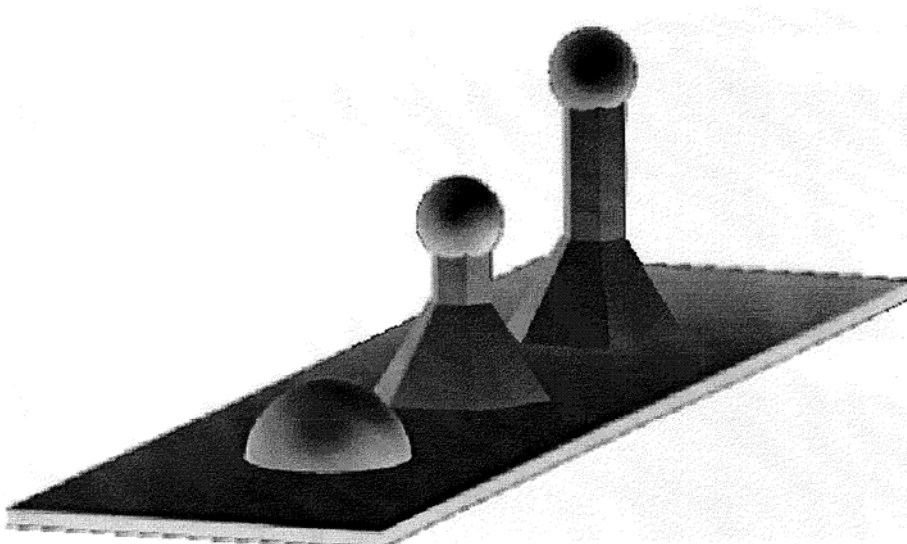
50

55

60

65

ES 2 182 684 B2



**FIGURA 1**

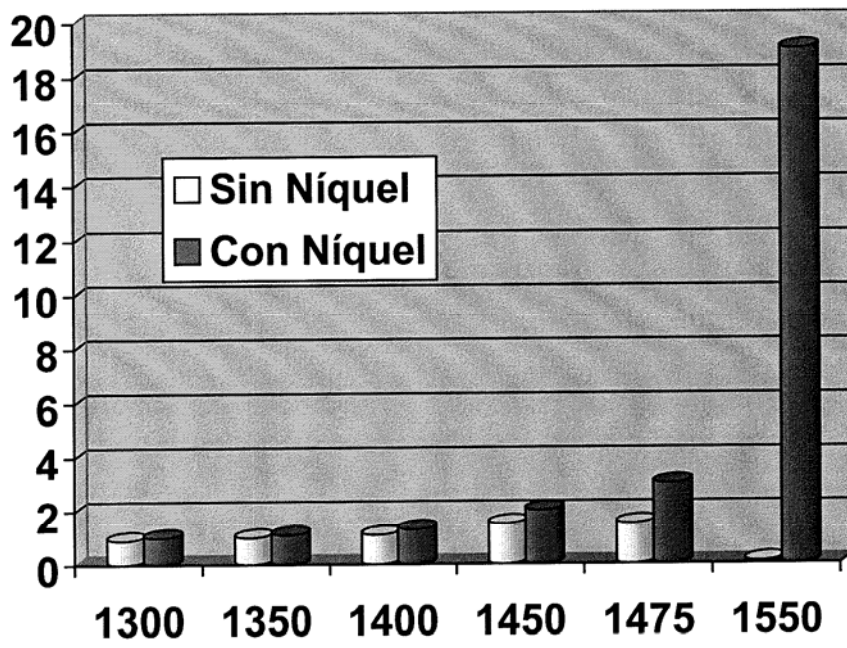
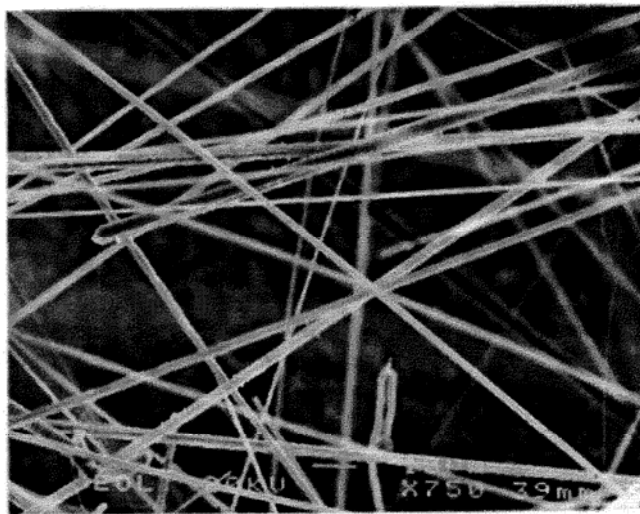


FIGURA 2

ES 2 182 684 B2



**FIGURA 3**



**Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas con metales de transición, como fibras de rubí, zafiro y otras de características semipreciosas.**





① Número de publicación: **2 204 291**

② Número de solicitud: 200201470

⑤ Int. Cl.7: **C01F 7/42**  
C01F 7/02

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **26.06.2002**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2004**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**16.04.2004**

⑰ Solicitante/s:  
**Universidade de Santiago de Compostela**  
**Edificio Cactus- Campus Sur**  
**15782 Santiago de Compostela, A Coruña, ES**

⑱ Inventor/es: **Valcárcel Juárez, Víctor Andrés;**  
**Gutián Rivera, Francisco y**  
**Cerecedo Fernández, Carmen**

⑳ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$  alúmina dopadas con metales de transición, como fibras de rubí, zafiro y otras de características semipreciosas.**

㉑ Resumen:

Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas con metales de transición, como fibras de rubí, zafiro y otras de características semipreciosas. Partiendo de fibras cristalinas de  $\alpha$ -alúmina (corindón) obtenidas a partir de aluminio y sílice (cuarzo), cuya composición química se modifica con la incorporación de elementos metálicos de transición (Cr, Fe, Ti, V). Las fibras adquieren nuevas propiedades, sobre todo forma, color, dureza o resistencia mecánica. La incorporación de los elementos dopantes se produce de modo simultáneo con el crecimiento de las fibras.

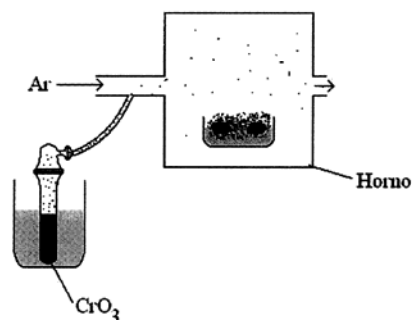


Figura 1

ES 2 204 291 A1

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas con metales de transición, como fibras de rubí, zafiro y otras de características semipreciosas.

Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas con metales de transición, como fibras de rubí, zafiro y otras de características semipreciosas obtenidas a partir de fibras cristalinas de  $\alpha$ -alúmina (corindón), éstas últimas obtenidas a partir de la reacción de aluminio y sílice en hornos de atmósfera controlada.

La composición química de las fibras cristalinas de  $\alpha$ -alúmina se modifica con la adición de elementos dopantes (Cr, Fe, Ti, V) al sistema. De este modo las fibras de  $\alpha$ -alúmina dopadas resultantes adquieren nuevas propiedades: sobre todo forma, color, dureza, resistencia mecánica, etc. Resaltar en el procedimiento que la incorporación de los elementos dopantes se produce simultáneamente al crecimiento de las fibras.

La producción de fibras de alúmina para su utilización en materiales multifásicos, conocidos como composites, ha sido objeto de numerosos estudios en el área de los materiales avanzados. Las fibras de  $\alpha$ -alúmina o corindón ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) son resistentes a altas temperaturas (punto de fusión  $2040^\circ\text{C}$ ), tienen elevado módulo elástico y presentan gran estabilidad tanto térmica como química (Das. Gopal, Thermal Stability of Single Crystal and Polycrystalline Fibers and 85%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 15%  $\text{SiO}_2$  Fibers, Ceramic Engineering & Science Proceedings, Sep. 01, Vol. 16, n° 5, pp. 977-991 (1995)).

Como ejemplo, al utilizar fibras de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en combinación con otros materiales se obtienen composites con propiedades mecánicas similares incluso a las del acero, pero sólo un tercio de su densidad. Estos materiales avanzados tienen también un gran potencial de aplicación en la industria aeroespacial (M. Touratier and A. Béakou, on the Mechanical Behavior of Aluminum Alloys reinforced by Long or Short Alumina fibers or SiC Whiskers. Laboratoire Génie de Production-ENIT, Composites Science and Technology vol. 44, pp. 369-383 (1992)) y (T. L. Dragone and W. D. Nix, Steady State and Transient Creep Properties of an Aluminum Alloy Reinforced with Alumina Fibers. Department of materials Science and Engineering, Stanford University, Stanford, Acta Metall. Mater. Vol. 40, n° 10, pp. 2781-2791 (1992)).

En la presente invención se describe un procedimiento para obtener fibras de corindón conteniendo pequeñas cantidades de metales de transición, en un proceso de dopaje que proporciona a las fibras nuevas propiedades. El interés de estos cambios reside en que las variaciones de color, de dureza, de reactividad, de forma... pueden resultar muy beneficiosas para algunas aplicaciones de las fibras.

Por ejemplo, la longitud promedio de un conjunto de fibras es importante de cara a las propiedades mecánicas del composite, ya que cuanto mayor sea la relación longitud/diámetro, conocida como "relación de aspecto", de un conjunto de fibras, mayor será el efecto reforzador que se consigue ("Ceramic Matrix Composites" K.K. Chawla, Ed. Chapman & Hall, (1993)), así que siempre resulta interesante el control sobre las características morfológicas de las fibras producidas.

Las aplicaciones de estas nuevas fibras de corindón dopadas podrían ser desde las meramente decorativas, hasta materiales para protecciones anticorrosión. Por ejemplo las láminas delgadas de alúmina dopadas con metales vienen siendo usadas para multitud de aplicaciones ("CVD of Chromium-doped Alumina" Ruby "Thin Films", Bradley D. Fahlman and Andrew R. Barron, Chem. Vap. Deposition, 7, n° 2, 62-66, (2001)).

En la Tabla 1 se muestra un resumen de las variedades de alúminas cristalinas conocidas como semipreciosas, con su nombre usual y el metal (o metales) de transición, con la valencia correspondiente, que le confieren las nuevas propiedades.

TABLA 1

Impureza	Color	Nombre
$\text{Cr}^{3+}$	Rojo	Rubí
$\text{Fe}^{2+,3+}$ , $\text{Ti}^{4+}$	Azul	Zafiro
$\text{Cr}^{3+}$ , $\text{V}^{3+}$	Verde	Esmeralda oriental
$\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Ti}^{4+}$ , $\text{Fe}^{2+}$	Violeta	Amatista oriental
$\text{Fe}^{3+}$	Amarillo	Topacio oriental

Comentamos a continuación alguna de las características que acompañan al color en las gemas o materiales semipreciosos.

En general, los materiales semipreciosos (ya sean gemas naturales o artificiales) tienen especiales propiedades ópticas: brillo característico, luminiscencia (por fluorescencia o por fosforescencia), pleocroísmo, dispersión, refracción, birrefringencia, etc. Cualquiera de estas propiedades puede proporcionar nuevas aplicaciones para las fibras dopadas con metales de transición.

## ES 2 204 291 A1

Por ejemplo, el Ti produce un aumento de la resistencia mecánica de las superficies cristalinas. El dopaje con  $\text{Cr}^{3+}$  da lugar a rubís que pueden ser empleados en la fabricación de láseres en la longitud de onda de 694 nm. Los rubís tienen además aplicaciones en sensores de daño por bombardeo de iones, en sensores de presión, en aparatos para detectar fonones,... Además, produce mejoras en la interfaz metal-cerámica debido a fenómenos de transferencia de

5

carga. Consequir estos materiales con propiedades especiales presenta diversas dificultades. Mientras en los sistemas orgánicos los colorantes son muy abundantes (están descritos más de 5000), en los sistemas cerámicos estos elementos son sólo unos 30, incluidos dentro de los metales de transición y las tierras raras. En particular, en los sistemas cerámicos el rojo siempre resulta insuficiente o es inestable a altas temperaturas ("Chromium -based Ceramic Colors" F. Ren, S. Ishida, N. Takeuchi, and K. Fujiyoshi, Ceramic Bulletin, Vol 71, N° 5, 759-764 (1992)).

10

Los iones de los metales de transición producen varios colores, dependiendo sobre todo de las fuerzas de enlace presentes en la red cristalina donde se reparten estos iones cromóforos.

15

Por ejemplo, el incremento en el contenido en cromo causa un aumento de las constantes de red de la alúmina, provocando cambios de color desde el púrpura al rojo, llegando incluso al verde. La introducción de iones tetravalentes consigue intensificar el campo que actúa sobre el ión cromóforo, observándose la transición de la tonalidad verde, típica del  $\text{Cr}^{3+}$  en un campo débil, a la tonalidad roja típica para el mismo ión en un campo fuerte ("Síntesis de nuevos pigmentos cerámicos de color rojo mediante el método de Pechini", R. Pavlov, V. Blasco, E. Cordoncillo, P. Escribano y J.B. Carda, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, 39, [5], 609-616, (2000)). El rubí requiere para su formación la presencia de cromo. En el color, además de la cantidad de  $\text{Cr}^{3+}$ , influye la presencia de otros elementos colorantes, tales como el hierro, que oscurece el tono agranatándolo.

20

El zafiro, que contiene  $\text{Fe}^{2+,3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ , precisa también de unas condiciones adecuadas de cristalización. Además de los característicos colores azules existen también zafiros tales como los verdes y amarillos (debidos a la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$ ), púrpuras y violetas (con  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ ), y rosas (con pequeñas cantidades de  $\text{Cr}^{3+}$ ). En los zafiros, la presencia de Fe y Ti otorgan una apariencia azul y azul-verdosa a la alúmina ("Defect Clustering and Color in Fe, Ti: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", Anthony R. Moon and Mathew R. Phillips, J. Am. Ceram. Soc. 77 [2] 356-67 (1994)).

25

La propuesta de invención para obtener fibras monocristalinas de corindón dopadas se basa en adaptar un método para la producción de fibras de corindón, modificándolo sustancialmente de manera que durante el crecimiento de las fibras se van incorporando los metales de transición que constituyen el dopaje. Sobre la base de los cristales de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la adición de pequeñas cantidades de estos metales de transición (fundamentalmente Cr, V, Ti y Fe) permite obtener una gran variedad de especies cristalinas.

30

La patente española ES2146506 describe un procedimiento de obtención de fibras cristalinas de alúmina por deposición Vapor Líquido Sólido a partir de sílice y aluminio metal, ("Obtención de fibras de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  por VLS para su utilización en composites". V. Valcárcel. Publicación de tesis en CD-ROM. ISBN: 84-8121-750-6; "Novel ribbon shaped  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  fibers", V. Valcárcel, A. Pérez, M. Cyrklaff, and F. Guitián. Advanced Materials 10, N° 16, (1370-1373), 1998.; "Development of single crystal  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  fibers by vapor-liquid-solid deposition (VLS) from Aluminum and powdered silica" V. Valcárcel, A. Souto, and F. Guitián Advanced Materials, 10, N° 2, pp. 138-140, (1998)). Posteriormente, en la patente P200100703 ("Procedimiento de obtención de fibras cristalinas de  $\alpha\text{-alúmina}$  (corindón) a partir de aluminio y sílice (cuarzo), en atmósferas controladas conteniendo gases de metales" V. Valcárcel, *et al*) se describe un procedimiento para aumentar la producción de fibras depositadas por VLS.

35

En estas patentes se describe un procedimiento que utiliza piezas de Al depositadas sobre sílice, en el interior de hornos de cámara cerrada, con atmósferas controladas. Se utilizan temperaturas entre 1300°C y 1550°C. En esas condiciones, se producen fibras de  $\alpha\text{-alúmina}$  monocristalinas, que aparecen sobre el aluminio después de cada ciclo térmico.

40

Estas fibras crecen siguiendo el proceso físico-químico denominado Vapor- Líquido-Sólido o también VLS. En este proceso, las especies gaseosas ( $\text{Al}_2\text{O}$ ,  $\text{AlO}$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{Al}$  y  $\text{Si}$ ) que constituirán el material de las fibras se disuelven en una gota líquida, saturándola, y comenzando la precipitación de la alúmina.

45

La invención consiste en realizar el crecimiento de las fibras en una atmósfera en la cual coexistan iones de los metales de transición con las especies gaseosas descritas en el párrafo anterior. De este modo estos iones se van depositando simultáneamente con la alúmina durante el crecimiento de las fibras, alterando ligeramente las energías de enlace de la red de la alúmina, y actuando como agentes cromóforos.

50

### Procedimiento

El procedimiento propuesto en la presente invención describe varios sistemas alternativos para la obtención de fibras de corindón dopadas con metales de transición. Para conseguir que las sustancias dopantes entren en la estructura del corindón se utiliza un procedimiento de obtención de fibras de alúmina aportando los elementos dopantes a la atmósfera del horno al mismo tiempo que las fibras están creciendo, y a un ritmo adecuado que permite el control sobre cómo y cuánto se modifican las propiedades de las fibras de corindón puras.

55

60

65

El problema esencial resuelto es proporcionar métodos que solucionan el aporte de los metales de transición adecuados con la valencia adecuada, al mismo tiempo que las fibras de alúmina están creciendo, sin alterar el mecanismo de deposición vapor-líquido-sólido (VLS). Casi todos estos metales son de alto punto de fusión (ver Tabla 2), por tanto es una tarea difícil evaporarlos simplemente por temperatura.

TABLA 2

Metales	Punto de Fusión °C	Punto de Ebullición °C
Cr	1857	2672
Fe	1535	2750
Ti	1660	3287
V	1890	3380

En la Tabla 2 aparece una selección de los metales utilizados en este procedimiento. Como sabemos, las temperaturas para el crecimiento de las fibras siguiendo el proceso VLS van desde los 1300°C hasta los 1550°C, que son inferiores a las que aparecen en la Tabla 2, y por tanto es difícil que estos metales se encuentren en la atmósfera del horno empleado para el crecimiento de las fibras de corindón. Además, los metales no tienen el estado de ionización adecuado para el dopaje.

Para conseguir el dopaje con los iones de la Tabla 1 proponemos:

#### 1.- Utilización de precursores en el horno de crecimiento de las fibras

Para la obtención de las fibras dopadas se utiliza un procedimiento de deposición VLS en hornos de atmósfera controlada. Esta deposición se altera introduciendo metales de transición en la atmósfera del horno, de modo que las fibras crecen con un dopaje que les confiere propiedades especiales.

La primera alternativa consiste en generar los iones dopantes colocando un material precursor directamente en el mismo horno donde están creciendo las fibras. Entendemos por precursores aquellas sustancias capaces de aportar los iones metálicos necesarios para el dopaje durante el crecimiento de las fibras. En general, para lograr un dopaje con un ión metálico concreto podrá utilizarse como precursor el propio metal pero también un óxido o una sal que lo contengan.

Como primer ejemplo es posible utilizar los óxidos de los metales ya que éstos pueden reducirse a su estado metálico por reacción con el Al(g), dada la gran afinidad que este elemento presenta por el oxígeno, una de las mayores de la tabla periódica. Pero también es posible utilizar las sales ya que estas pueden separarse en sus iones constituyentes por disolución, por medio de elevadas temperaturas, mediante campos eléctricos, etc. Asimismo, es posible utilizar otros compuestos, incluyendo algunos orgánicos.

Cuando la producción de los iones metálicos de transición a partir de los precursores elegidos requiera las mismas condiciones (atmósfera, temperatura, etc) que las existentes en el interior del horno, los precursores pueden ser colocados directamente en las proximidades de las materias primas que generan las fibras (el aluminio y la sílice).

Cuando estos precursores son colocados en el interior de la cámara de crecimiento de las fibras, y el horno es calentado hasta la temperatura de crecimiento, estos precursores generan los iones necesarios para el dopaje de las fibras de corindón.

#### 2.- Utilización de zonas a distintas temperaturas

A veces, para generar los iones metálicos los precursores mencionados necesitan una temperatura diferente a la temperatura a la que se generan las fibras de  $\alpha$ -alúmina que se pretenden dopar (1300-1550°C). La primera alternativa que proponemos consiste en utilizar sistemas capaces de proporcionar temperaturas distintas en distintos puntos del horno, empleando hornos donde es posible establecer distintas zonas con temperaturas diferentes. La segunda alternativa consiste en emplear una cámara aislada donde el precursor es calentado a una temperatura específica y luego arrastrada a la cámara donde las fibras de alúmina están creciendo. Para este transporte, lo más adecuado es emplear una corriente de argón. Como tercera alternativa, es posible realizar un calentamiento específico del precursor empleando un sistema focalizador de calor, por ejemplo un láser.

#### 3.- Utilización de técnicas de implantación iónica

Existen multitud de aplicaciones para las que se han desarrollado técnicas que consiguen la producción de iones metálicos mediante fuertes campos eléctricos. Todas estas técnicas son aprovechables en el procedimiento de dopaje de las fibras. De este modo, los iones necesarios pueden ser generados por técnicas de CVD, de sputtering, etc. También en este caso puede separarse en dos alternativas, considerando por separado el caso que estas técnicas se realicen dentro del horno donde se producen las fibras, o fuera. En este último caso, las especies generadas deben ser

ES 2 204 291 A1

arrastradas después, por ejemplo a través de una corriente de argón, hasta la zona de crecimiento de las fibras.

4.- Por disolución de las sustancias en un medio adecuado

5 Muchos de los precursores descritos son solubles en medios acuosos, ácidos o básicos (generalmente ácidos). Una vez disueltos, se produce la separación iónica del compuesto precursor. Si se hace borbotear a través del ácido una corriente de gas, por ejemplo argón, este arrastra unas pocas partes por millón del líquido, transportando los iones metálicos a la cámara donde crecen las fibras. Este arrastre del líquido puede llevarse a cabo también mediante un Venturi, un dispositivo atomizador que permite mayor control sobre la cantidad de líquido que se introduce en la cámara del horno.

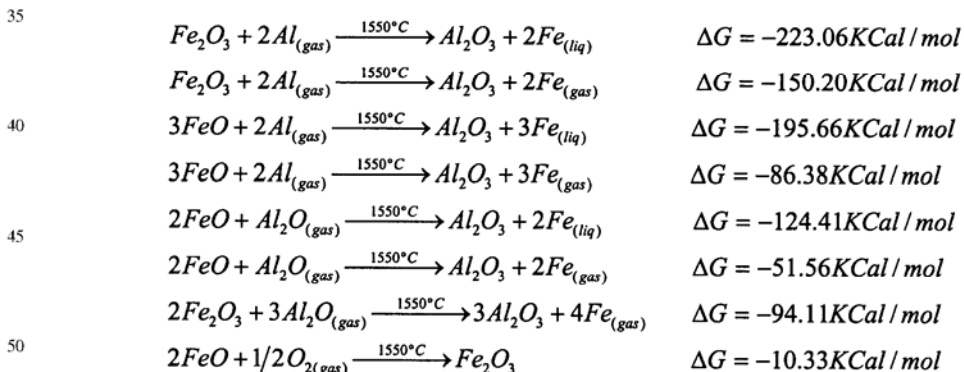
10 Describimos a continuación como partiendo de un óxido, pueden obtenerse fibras de alúmina dopadas con metales de transición. La elección del óxido adecuado resulta de la mayor importancia para la formación de fibras dopadas debido a que muchos de estos óxidos son también de carácter refractario, como se describe en la Tabla 3, y por tanto permanecen estables hasta temperaturas elevadas, salvo que reaccionen con alguna de las especies presentes en el horno, que son básicamente  $Al_2O_3$ ,  $AlO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al$  y  $Si$ .

TABLA 3

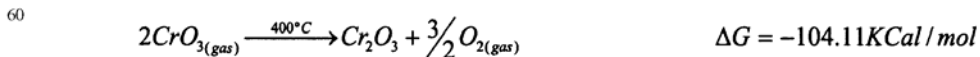
Metales	Punto de Fusión °C	Punto de Ebullición °C
$Cr_2O_3$	2435	4000
$Fe_2O_3$	1565	2750

20 Las reacciones químicas entre las especies gaseosas presentes en el horno y los óxidos pueden ser muy diversas. Sin pretender hacer un análisis exhaustivo de todas las posibilidades, las describimos de forma diferenciada según el dopaje pretendido.

30 Considerando los zafiros (que necesitan hierro en la estructura de la alúmina), son relevantes todas las reacciones que produzcan  $Fe_{(gas)}$ , o bien  $Fe_{(liq)}$  que, por presión de vapor, dará nuevamente como resultado  $Fe_{(gas)}$ . Consideraremos las siguientes posibilidades:



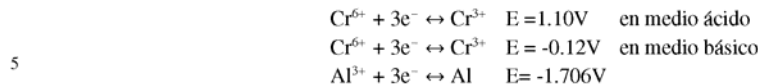
55 Considerando los rubís (que necesitan Cr), las posibilidades son más reducidas, siendo la más adecuada el empleo de  $CrO_3$ . El  $CrO_3$  tiene un punto de fusión bajo ( $196^\circ C$ ), y además se descompone a  $400^\circ C$ , perdiendo oxígeno y generando  $Cr^{+3}$ .



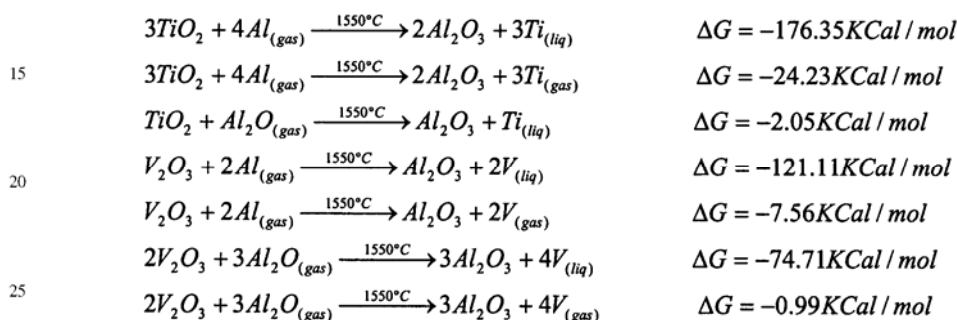
65 Hay que tener en cuenta que cualquier óxido en el cual el metal esté presente con una valencia inferior a la necesaria no proporcionará las propiedades deseadas a la alúmina. Sin embargo, si el óxido (como el  $CrO_3$ , en el que tenemos  $Cr^{+6}$ ) tiene una valencia superior a la necesaria, puede ser reducido por el Al presente en la atmósfera del horno, generando el  $Cr^{+3}$ , necesario para la formación de rubís. Confirmándose por el cálculo directo a través de los

## ES 2 204 291 A1

potenciales redox.



Para el caso del resto de los metales seleccionados, se muestran a continuación alguna de las reacciones involucradas, que justifican la aparición de los iones metálicos adecuados en la atmósfera del horno, por reacción de los óxidos con las especies gaseosas presentes en la cámara de crecimiento de las fibras.



### Ejemplo 1

En un crisol de alúmina se dispone una mezcla íntima de polvo de sílice finamente molido, por debajo de  $63 \mu\text{m}$ , con un 10% de níquel en polvo con tamaño de partícula también  $<63 \mu\text{m}$ . Sobre esta mezcla se depositan unos pequeños hilos de aluminio de 4 mm de diámetro, enterrados aproximadamente hasta la mitad de su espesor (Figura 1). Dicha Figura 1 muestra esquemáticamente el montaje descrito a continuación, para producir fibras dopadas con Cr.

El crisol de alúmina tipo navecilla es introducido dentro de un horno de atmósfera controlada, que posee una cámara de alúmina conectada con cierres herméticos por uno de sus extremos a una fuente de gas argón cuyo flujo se mantiene constante en 0.2 L/min durante la rampa de temperaturas creciente. Por el otro extremo se coloca un borbotador lleno de agua que permite asegurar una presión de Ar superior a 1 atm en el interior de la cámara del horno. El crisol se calienta hasta una temperatura de meseta de  $1550^\circ\text{C}$  con una rampa de subida de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Entonces se corta el flujo de gas, manteniendo estanco el interior del horno y estable la temperatura durante 3 horas. Posteriormente se enfría a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Al mismo tiempo se prepara un tubo de ensayo con 2 g de  $\text{CrO}_3$ , colocado en un baño a temperatura de  $250^\circ\text{C}$  y conectado por su extremo al tubo que transporta el gas hasta el horno. El  $\text{CrO}_3$  se licua y, por efecto Venturi, algunas moléculas son arrastradas hacia el interior del horno. Al atravesar una zona de temperatura  $>400^\circ\text{C}$ , el  $\text{CrO}_3$  se descompone. Posteriormente, al llegar a la cámara del horno donde crecen las fibras el  $\text{Cr}^{6+}$  reacciona con el  $\text{Al}_{(\text{gas})}$  presente originando  $\text{Cr}^{3+}$  que entra en las gotas del crecimiento VLS. Siguiendo este procedimiento aparecen en el crisol de forma generalizada fibras de rubí de color rojo (Figura 2).

### Ejemplo 2

En un crisol de alúmina se dispone una mezcla íntima de polvo de sílice finamente molido, por debajo de  $63 \mu\text{m}$ , con un 10% de níquel, un 10% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y un 10% de  $\text{TiO}_2$ , también  $<63 \mu\text{m}$ . Sobre esta mezcla se depositan unos pequeños hilos de aluminio de 4 mm de diámetro enterrados aproximadamente hasta la mitad de su espesor.

La Figura 3 muestra un esquema de uno de los montajes utilizados para la producción de zafiros. Un crisol de alúmina tipo navecilla es introducido dentro de un horno de atmósfera controlada. Este horno posee una cámara de alúmina conectada con cierres herméticos por uno de sus extremos a una fuente de gas argón cuyo flujo se mantiene constante en 0.2 L/min durante la rampa de temperaturas creciente. Por el otro extremo se coloca un borbotador lleno de agua que permite asegurar una presión de Ar en el interior de la cámara del horno ligeramente superior a 1 atm. El crisol se calienta hasta una temperatura de meseta de  $1550^\circ\text{C}$  con una rampa de subida de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Entonces se corta el flujo de gas manteniendo estanco el interior del horno y estable la temperatura durante 3 horas. Posteriormente se enfría a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Después de un ciclo térmico aparecen fibras de intenso color azul-zafiro en el crisol (Figura 4).

### Ejemplo 3

La Figura 5 representa un esquema del montaje. En un crisol de alúmina se dispone una mezcla íntima de sílice

## ES 2 204 291 A1

5 finamente molida ( $<63 \mu\text{m}$ ) con un 5% de níquel en polvo con tamaño de partícula también  $<63 \mu\text{m}$ . Sobre esta mezcla se depositan unos pequeños hilos de aluminio de 4 mm de diámetro enterrados aproximadamente hasta la mitad de su espesor. El crisol de alúmina tipo navecilla es introducido dentro de un horno de atmósfera controlada. Este horno posee una cámara de alúmina conectada con cierres herméticos por uno de sus extremos a una fuente de gas argón cuyo flujo se mantiene constante en 0.2 L/min durante la rampa de temperaturas creciente. Por el otro extremo se coloca un borboteador lleno de agua. El crisol se calienta hasta una temperatura de meseta de 1550°C con una rampa de subida de 10°C/min. Al alcanzarse dicha temperatura de meseta se corta el flujo de gas manteniendo estanco el interior del horno y estable la temperatura durante 3 horas. Posteriormente se enfría a 10°C/min.

10 Al mismo tiempo, se coloca acetil acetato de Cr ( $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ ), o bien una mezcla estequiométrica de  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$  con  $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ , en el interior de una cámara de deposición química en fase vapor (CVD). Esta cámara se sitúa en el camino de la corriente de gas entrante en el horno de alúmina de modo que los iones generados por CVD son arrastrados hacia el horno. De este modo se emplea el Ar tanto para el proceso de CVD como para el transporte de los iones hasta el horno.

15 A presión atmosférica, se ha encontrado que la temperatura óptima es de unos 195°C. En el caso de emplear la mezcla de  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$  con  $\text{Al}(\text{AcAc})_3$  esta temperatura significa que el  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$  se encuentra disuelto en  $\text{Al}(\text{AcAc})_3$  líquido. Siguiendo este procedimiento, fibras de rubí aparecen de forma generalizada en el crisol.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas con metales de transición, como fibras de rubí, zafiro y otras de características semipreciosas **caracterizado** por la obtención de fibras de  $\alpha$ -alúmina puras, mediante un mecanismo de VLS (Vapor-Líquido-Sólido) generado por reacción de polvo de sílice con aluminio metal en un horno, con la incorporación de especies metálicas de transición en la atmósfera de dicho horno.
- 10 2. Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque cuando la especie metálica de transición incorporada es  $\text{Cr}^{3+}$ , se obtienen fibras de rubí.
- 15 3. Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque cuando las especies metálicas de transición incorporadas son  $\text{Fe}^{2+,3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ , se obtienen fibras de zafiro.
- 20 4. Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque cuando las especies metálicas de transición incorporadas son mezclas adecuadas de  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+,3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , se obtienen fibras de variedades cristalinas semipreciosas.
- 25 5. Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque las especies metálicas de transición en la atmósfera pueden ser generadas a partir de los metales, sus óxidos, sales, o compuestos orgánicos que las contengan.
- 30 6. Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas, según la reivindicación 5, **caracterizado** porque las atmósferas con metales de transición son generadas a partir de las sustancias, descritas en la reivindicación anterior, por disolución en un medio líquido, ácido o básico, transportándose este líquido al horno por borboteo de un gas a su través, por evaporación, o por atomización de dicho líquido y posterior arrastre.
- 35 7. Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas, según la reivindicación 5, **caracterizado** porque las atmósferas con metales de transición son generadas a partir de las sustancias descritas en la reivindicación 5 por reacción con las especies gaseosas existentes durante el crecimiento VLS de fibras de  $\alpha$ -alúmina.
- 40 8. Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas, según la reivindicación 5, **caracterizado** porque las atmósferas con metales de transición son generadas a partir de las sustancias descritas en la reivindicación 5 por reacción por descomposición a altas temperaturas.
- 45 9. Procedimiento de obtención de fibras monocristalinas de  $\alpha$ -alúmina dopadas, según la reivindicación 5, **caracterizado** porque las atmósferas con metales de transición son generadas a partir de las sustancias descritas en la reivindicación 5 por CVD, deposición en fase vapor, o por técnicas de implantación iónica.
- 50
- 55
- 60
- 65

ES 2 204 291 A1

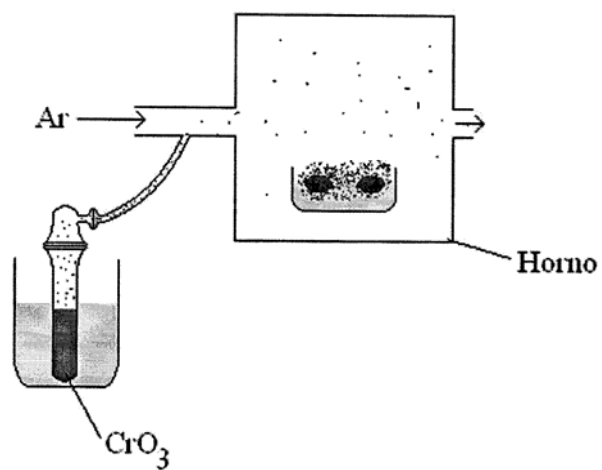


Figura 1

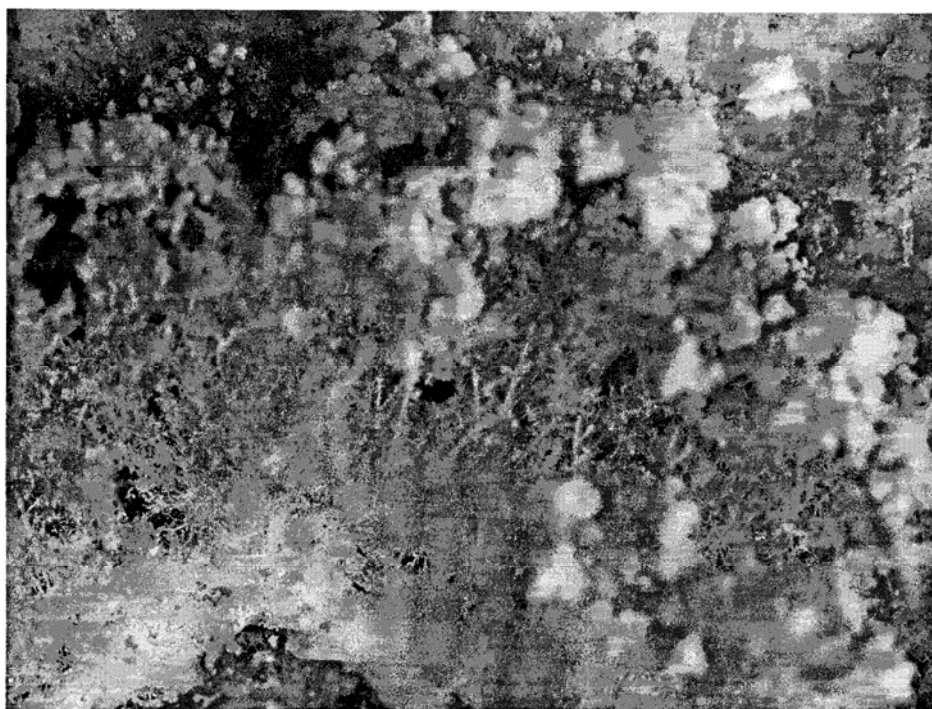


Figura 2

ES 2 204 291 A1

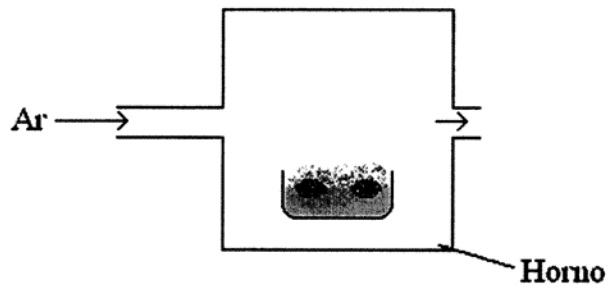


Figura 3



Figura 4

ES 2 204 291 A1

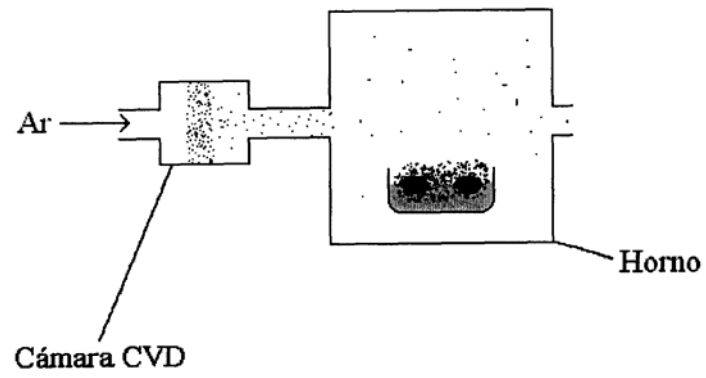


Figura 5



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 204 291

② N° de solicitud: 200201470

③ Fecha de presentación de la solicitud: 26.06.2002

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C01F 7/42, 7/02

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2182684 A (UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA) 01.03.2003, todo el documento.	1-9
A	ES 2146506 A (UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA) 01.08.2000, todo el documento.	1-9
A	US 3514256 A (KENNETH L. BERRY) 26.05.1970, todo el documento.	1-9

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia  
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría  
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita  
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud  
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones  para las reivindicaciones n°:

<b>Fecha de realización del informe</b> 26.02.2004	<b>Examinador</b> J. A. Peces Aguado	<b>Página</b> 1/1
---	---	----------------------

**Method for Production of alpha-Alumina Whiskers via Vapor-Liquid-Solid Deposition**



## Method for Production of $\alpha$ -Alumina Whiskers via Vapor–Liquid–Solid Deposition

Víctor Valcárcel, Carmen Cerecedo, and Francisco Guitián\*

Instituto de Cerámica de Galicia, Universidad de Santiago de Compostela, S-15782, Spain

**$\alpha$ -alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, corundum) fibers exhibit high thermal and chemical stability, as well as good mechanical properties, even at high temperatures. Such characteristics make them good candidates for use in composites. Nevertheless, very few methods of producing  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers are available. In the present work, we describe a method that uses aluminum pieces deposited on SiO<sub>2</sub> powder, in an argon atmosphere, at temperatures in the range 1300°–1600°C. The  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers are obtained via vapor–liquid–solid deposition. The novel addition of nickel and cobalt (or their oxides) allows the use of temperatures >1500°C, resulting in improved fiber production. We demonstrate that the metals do not contaminate the fibers produced in this way. Finally, we also estimate the tensile strength of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers produced through this method.**

### I. Introduction

ALTHOUGH traditional monophasic ceramics have provided suitable and affordable materials for a large range of applications, novel materials to fulfill new needs are constantly in demand. One example of a new application is the use of fibers as strengtheners in advanced composites. Fiber-reinforced composites can sustain higher loadings without showing catastrophic failure, because various mechanisms decrease the stress intensity on the crack tip, thus hindering crack progress. A critical parameter of fibers is their length-to-diameter ratio or aspect ratio. This ratio must be >20–150 for noticeable enhancements, and higher aspect ratios should proportionally increase the reinforcement.

The use of fiber-reinforced composites at elevated temperatures is limited by oxidation; therefore, stable oxide fibers (principally Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) are potential candidates. Polycrystalline fibers present many drawbacks, because grain growth occurs as the temperature is increased, with a subsequent decrease in tensile strength. Consequently, the mechanical properties of current commercially available polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers decrease quickly at >1000°C. Grain growth at high temperatures is usually restricted by additives, resulting in decreased grain growth and improved resistance.<sup>1,2</sup> A different approach to surpassing this inconvenience is the use of whiskers, which are superior to polycrystalline fibers, because they possess enhanced mechanical properties and do not exhibit grain growth.

Long  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whiskers are good candidates to increase the strength of composites because of their high elastic modulus and their thermal and chemical stability.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whiskers grown with *c*-axis orientation are of special significance because of their favorable fracture strength, stiffness, and creep resistance,<sup>3</sup> even at high temperatures. These properties exist because the easy slip

systems, i.e., the (0001)<11 $\bar{2}$ 0> basal and {11 $\bar{2}$ 0}<1 $\bar{1}$ 00> prism, cannot be activated during tensile deformation because of the absence of resolved shear stresses on these planes.

For example, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whiskers and fibers are used in advanced composites, such as metal-matrix composites,<sup>4–6</sup> and many new combinations are currently under investigation. The most important feature of these composites is the interfacial reaction between their metal and ceramic phases.<sup>7</sup>  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whiskers also can be used in fireproof and heat-resistant blankets or papers and in high-temperature insulators, thermal barriers, protective components for thermocouples or electric wires, high-temperature filters, filters for corrosive liquids, bullet-proof vests, and materials for defensive applications.<sup>8</sup>

Polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers are commercially available; for example, FP or PRD-166 (E. I. Du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE), Nextel (3M Corp., St. Paul, MN), Saffil and Safimax (ICI Americas, Inc., Wilmington, DE), and other procedures for obtaining the fibers are described in the literature.<sup>9</sup> The high melting point of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the low viscosity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slurries preclude melt spinning as an efficient procedure for producing fibers. However, other methods developed include dispersing aluminum salts in a precursor fiber, such as rayon or sisal<sup>10</sup> (which is eliminated in the furnace and then the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered) or extruding Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slurries to produce polycrystalline filaments.<sup>11,12</sup> Solution or sol–gel processes are also used (sometimes combined with spinning).

Very few methods are currently available to obtain single-crystal  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers, and these methods are too complex and expensive for use on an industrial scale, because of the need for very expensive crystallization surfaces or high temperatures (sometimes above the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melting point, 2050°C), among other factors.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whiskers also have been prepared by the vapor-phase method,<sup>13</sup> under which a stream of moist hydrogen is passed over aluminum powder at 1300°–1500°C. Crystalline sapphire filaments (*c*-axis  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) have been developed by Labele,<sup>14</sup> using “edge-defined film growth.” In addition, *c*-axis  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been produced by the laser-heated pedestal-growth (LHPG) method.<sup>15</sup> Pedestal growth, also known as float-zone growth, is similar to the Czochralski method: The melt is formed on the tip of the feed-stock ceramic rod and held together by the surface tension of the melt. Focused laser radiation is used to produce the melt. A seed then is dipped into the melt. As the seed is pulled out, the melt cools and crystallizes into a single-crystal fiber.

Previously, we reported a novel method for producing  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers.<sup>16,17</sup> The fibers were produced by vapor–liquid–solid deposition (VLS).<sup>18</sup> Under the VLS method,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whiskers are produced from inexpensive raw materials (basically, aluminum and powdered SiO<sub>2</sub>), in a one-step procedure. Thus, the VLS method is a good candidate for extension to the industrial scale. Nevertheless, several improvements remain to be made.

In this paper, we report the novel addition of selected metals to the SiO<sub>2</sub> powder. The resulting atmospheres (containing small amounts of metal vapors) cause a significant increase in the production of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers. Nickel and cobalt have been studied in depth, but other possibilities also have been considered. In this

B. Derby—contributing editor

Manuscript No. 187085. Received May 29, 2002; approved June 2, 2003.  
\*Member, American Ceramic Society.

work, the best conditions (e.g., temperatures and percentages) for fiber production have been established in relation to the metal used.

The aim of the present work was to attempt to improve fiber yield. To achieve this goal, one simple approach was to increase the temperature, to obtain more gaseous phases and, subsequently, more deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . However, at  $>1500^\circ\text{C}$ , the growth of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fibers via VLS is restrained. We hypothesized that this growth restraint occurs because the liquid silicon ( $\text{Si}(l)$ ) drops needed for the VLS process become unstable at such high temperatures. Because of the increasing temperature, the equilibrium between  $\text{Si}(l)$  formation and  $\text{Si}(l)$  evaporation is altered, causing the drops to disappear eventually and, thus, restraining the growth of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  whiskers.

This theory prompted us to use different metals that could be melted (and would, eventually, form drops) at temperatures  $>1500^\circ\text{C}$ . We then started to grow  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  fibers by adding certain selected metals to the  $\text{SiO}_2$  powder. The resulting fibers were chemically characterized and their tensile properties estimated. The  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  fibers and ribbons were analyzed using induction-coupled plasma (ICP), which showed that they had not been contaminated by the metals used during their production.

## II. Experimental Procedure

Aluminum wires (diameter 4 mm, length 1 cm) of 99.9 wt% purity were placed onto a powder bed. The powders in the bed were composed of quartz sand, with the eventual addition of various percentages of metals (or metal oxides). The metals used were in the form of either powders or small pieces (balls, etc.), whereas the metal oxides used were always fine powders ( $<63\ \mu\text{m}$ ). The  $\text{Co}_3\text{O}_4$  powder used in our experiments actually consisted of a mixture of cobalt ions coexisting under two oxidation states (2+ and 3+).

The programmed temperature cycles consisted of an initial temperature-increase rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  to a plateau temperature that was maintained for 2–4 h, after which the system was cooled to room temperature, at a rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . The plateau temperature was maintained at  $1300^\circ\text{C}$ – $1600^\circ\text{C}$  but  $1550^\circ\text{C}$  was used most of the times. Furnaces with inert atmospheres of argon gas were used, and a 0.2 L/min argon flux was maintained during the temperature-increase and the temperature-decrease steps. The furnace tube remained closed and airtight during the periods of constant temperature.

A series of assays was designed to investigate and monitor fiber yield. Only one variable was changed at a time. Thus, the crucibles used were always of the same size and shape; the same amounts of  $\text{SiO}_2$  powder and aluminum wires were always used, and all the other considered variables (temperature ramps, gas flux, etc.) were held constant. The only difference between the two assays was either the addition of different percentages of powdered metals (or their oxides) or the plateau temperature used. The fibers were characterized using optical microscopy, X-ray diffractometry (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis (EDS).

ICP analysis revealed that the purity of the as-collected fibers was  $\sim 98.5\%$ . Nevertheless, detailed analyses of the fibers via SEM and EDS showed that the actual purity of the fibers should have been higher. Three possibilities for this discrepancy were considered: (i) Some impurities may have adhered to the surface of the fibers; (ii) impurities may have been inside the VLS drops; and (iii) impurities may have been present because of solid solutions of such elements into the  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . To distinguish between “cleanable” impurities and impurities inside the fibers, a cleaning protocol was developed.

Theoretically, impurities should be removable via leaching, because they are not truly “inside” the fibers. This leaching was conducted in a 35%  $\text{HF}$ –65%  $\text{HNO}_3$  solution, followed by overnight immersion in  $\text{HCl}$ .

The tensile strength of some of the so-obtained whiskers, one of the most important features for their reinforcing applications, was estimated. The measuring procedure was as follows: One hole was drilled on a rectangular piece of autoadhesive tape. One fiber (or ribbon) then was pasted onto this hole, using two drops of an epoxy-resin-based glue. Special care had to be taken to keep the sample parallel to the longitudinal edge of the plastic strip. Carefully, the plastic with the fiber was placed on the appropriate test machine. Finally, the plastic strip was cut with a hot blade, and, therefore, the fiber started to hold the force by itself. When the force exceeded the tensile strength of the fiber, it fractured.

The fracture was then examined using SEM. Sometimes, the breakage resulted from debonding between the fiber and the glue, in which case the recorded data were rejected. If the fiber was actually broken, the cross section was measured using SEM, which allowed us to calculate the tensile strength of the fiber. The tensile strength was estimated dividing the force by the surface area of the fibers.

## III. Results

As described earlier, the present VLS method consisted of placing small pieces of aluminum over a shallow bed of quartz, in an inert furnace atmosphere of argon, at temperatures between  $1300^\circ$  and  $1500^\circ\text{C}$ .  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  crystals were readily produced by this method and grew into a white, cottonlike mass of crystals around the aluminum piece (Fig. 1). Detailed SEM analysis revealed that, although these crystals showed varied morphologies, two classes could be distinguished: fibers and ribbons (Fig. 2). Each fiber had a hexagonal section, drops at one of its tips, and one basal hexagonal pyramid. Strikingly, the fibers had aspect ratios of  $>10^3$  and, sometimes, up to  $10^4$ . The ribbons also exhibited particular features: flat shapes (length  $\sim 1$  cm, branch width  $\sim 10\ \mu\text{m}$ , thickness  $\sim 0.5\ \mu\text{m}$ ), triangular tips with eventual drops, and branching out at fixed angles ( $60^\circ$ ) to produce large single crystals with elaborate dendritic structures. Dendrites usually appear in crystals developed inside liquids, contrary to the gaseous atmosphere in which ribbons develop. The drops at the tips of the fibers clearly showed that the fibers had grown via VLS deposition. Although the growth mechanism of the ribbons remains unclear, our available data indicate that it was vapor–solid (VS) deposition.

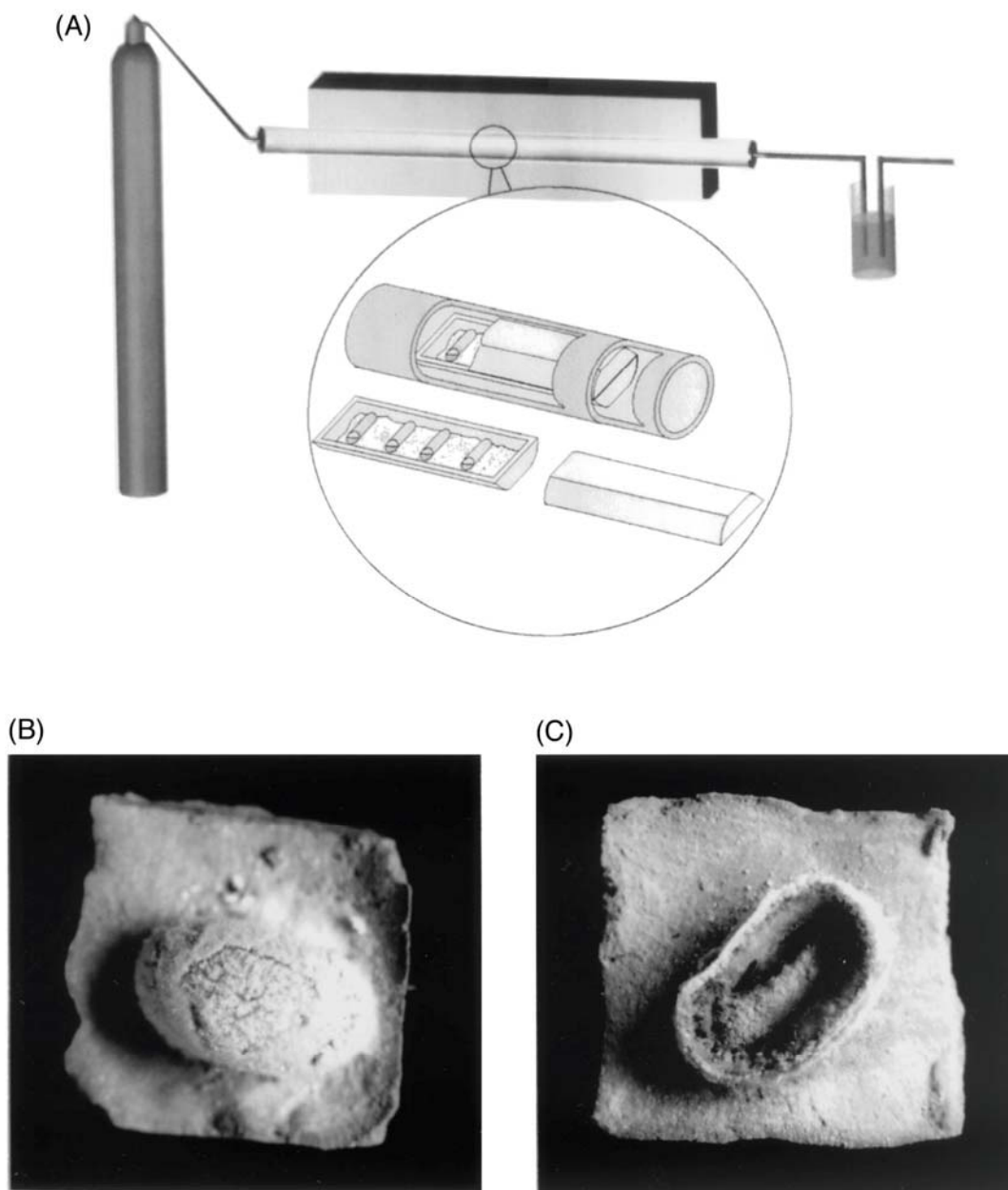
TEM analysis revealed that the fibers exhibited preferential *c*-axis growth. In contrast, the ribbons showed preferential growth in the directions included in the hexagonal close-packed (hcp) basal plane. Thus, the fiber-growth direction was normal to the ribbon-growth direction. This finding explains how fibers can use ribbons as crystallization surfaces, with each ribbon resulting in a set of fibers and, thus, the use of other (expensive) materials avoided. At  $>1500^\circ\text{C}$ , the production of such crystals decreased significantly. Nevertheless, some additives can alter the situation, promoting fiber development at higher temperatures.

The first case study on the effect of metals addition was performed using nickel powder. Several assays were conducted to show the effect of adding different amounts of powdered nickel, at different temperatures. For a comparison of the results, diagrams were designed based on the ratio between the weight of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fibers obtained using an additive and that of the fibers with no metals added. Thus, improvement resulting from the additives could be read at a glance.

Figure 3 shows the effect of adding 20% powdered nickel ( $<63\ \mu\text{m}$ ) to the  $\text{SiO}_2$  at various temperatures. As shown, a slight improvement was observed at  $<1500^\circ\text{C}$ , but the effect became considerable at  $1550^\circ\text{C}$ :  $\sim 20$  times more  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  fibers were obtained.

Figure 4(A) shows the effect of adding various percentages of nickel at  $1550^\circ\text{C}$ . Clearly, percentages  $>5\%$  did not cause further improvement. We also tested the effects of adding NiO, cobalt, and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Figs. 4(B)–(D)).

EDS microanalysis clearly showed that nickel and cobalt appeared at the drops, whereas only aluminum was localized at the



**Fig. 1.** (A) Scheme indicating the position of aluminum wires inside crucibles, placed over a  $\text{SiO}_2$  bed inside a tube furnace. (B) Development of corundum fibers around aluminum wires. (C) After adequate treatment, aluminum wires are completely surrounded by a white cottonlike mass of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  fibers.

fibers (Fig. 5). ICP analysis revealed that the fibers were composed of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  with a purity of  $\sim 98.5\%$ . Nevertheless, ICP also showed that only  $\sim 0.1\%$  of the contaminating elements remained after leaching. As explained earlier, leaching was conducted in a 35% HF–65%  $\text{HNO}_3$  solution, followed by overnight immersion in HCl. The first leaching treatment was adequate to remove silicon from the system, and the second treatment removed aluminum. In principle, the vast majority of the other elements present at the drops should also have been removed. Because  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is resistant to acids, the fibers and ribbons remained unchanged after treatment. This cleaning protocol allowed us to analyze the impurities that were “inside” the crystals.

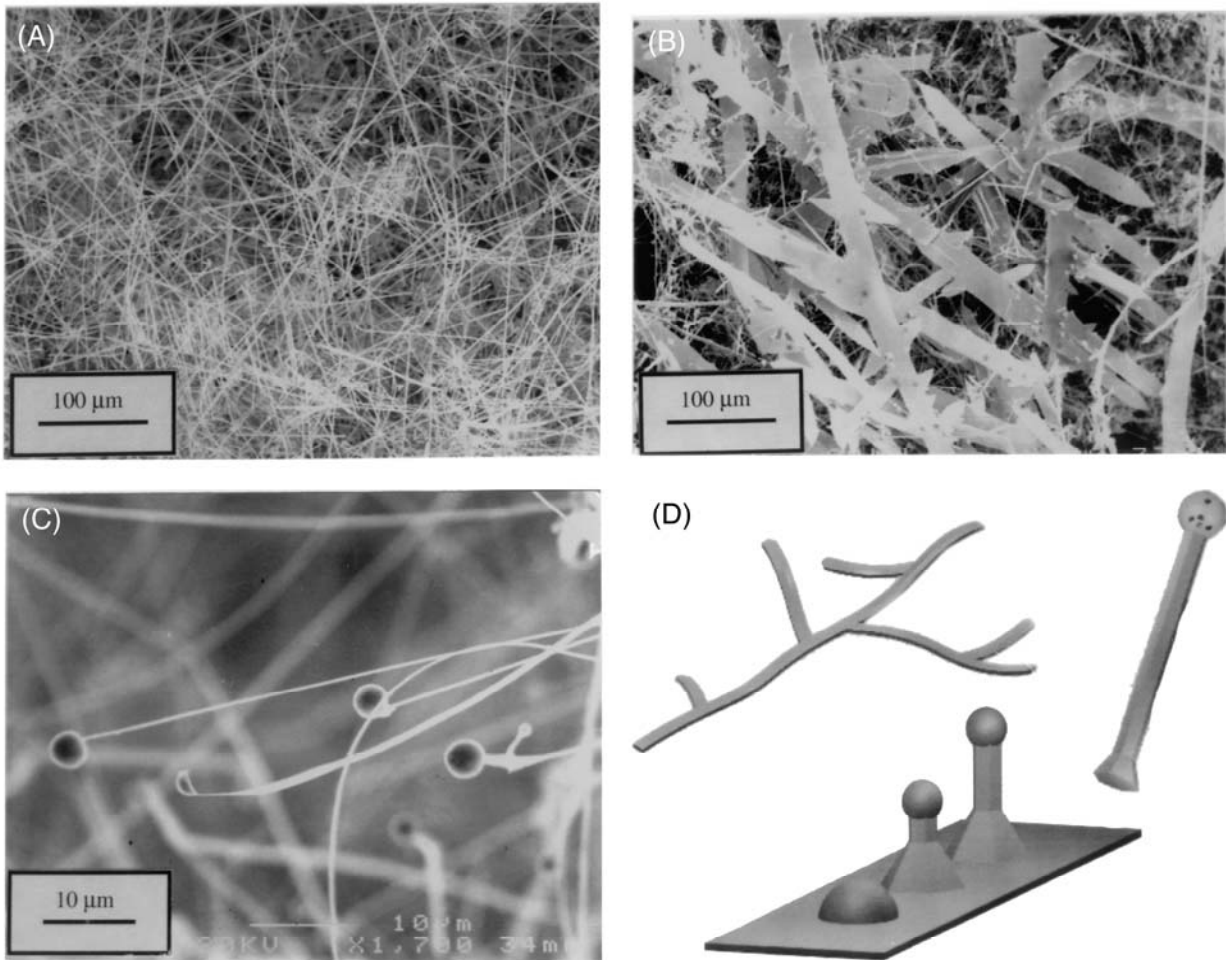
Some of the measured single-crystal  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fibers exhibited a tensile strength slightly  $>6$  GPa (Fig. 6). The maximum measured tensile strength of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ribbons was  $\sim 260$  MPa. The

polycrystalline fibers exhibited a great range of properties, but their tensile strength was  $\sim 100$  MPa (Fig. 7).

#### IV. Discussion

A feasible explanation for the increased production of fibers with the use of nickel and cobalt additives is based on the following arguments. First, we consider the growth of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  fibers when only aluminum and  $\text{SiO}_2$  powder were used; second, we study the effect of adding certain metals to the system.

As explained earlier, when pieces of aluminum were placed over quartz at  $1300^\circ\text{--}1500^\circ\text{C}$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  crystals were produced and grew into a white cottonlike mass of crystals around the aluminum piece. The drops at the tip of the fibers clearly showed that the fibers had grown via VLS deposition.



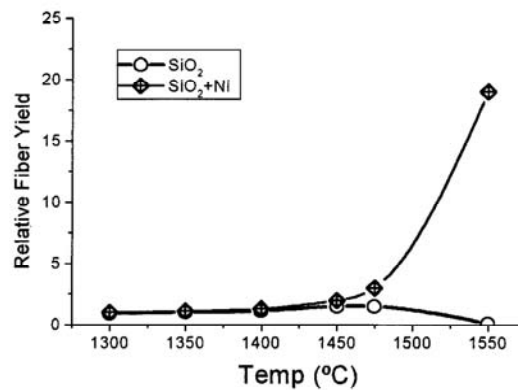
**Fig. 2.** (A) Fibers have lengths well above hundreds of micrometers, with cross-sections  $<10\ \mu\text{m}$ . (B) Ribbons have very particular features, as described in the text. (C) Drops at the tip of fibers demonstrate that they grow via VLS deposition. (D) Schemes of a fiber, a ribbon, and the initiation of a fiber on the adequate substrate.

The VLS process can be described as follows: When the aluminum evaporates, it reacts with the quartz powder in the crucible, and new gaseous species, such as aluminum and silicon oxides (i.e.,  $\text{AlO}(g)$ ,  $\text{Al}_2\text{O}(g)$ , or  $\text{SiO}(g)$ ) are generated. Such gaseous species can react to produce  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (allowing epitaxial growth to continue) and  $\text{Si}(l)$ . This  $\text{Si}(l)$  forms drops in which gaseous species can dissolve, increasing their probability of reacting to produce  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The excess  $\text{Si}(l)$  diffuses back into the atmosphere, because of the  $\text{Si}(l)$  equilibrium vapor pressure.

$\text{Si}(l)$  is critical for drop formation. These drops at the fiber tips slowly dissolve gaseous phases rich in aluminum and silicon oxides, thus increasing their probability of reacting. In this way,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  that can be deposited onto an adequate crystallization surface is produced. The fiber tip itself always acts as a crystallization surface, allowing epitaxial growth to continue with a constant cross section (fibers as long as  $\sim 2\ \text{cm}$  have been attained).  $\text{Si}(l)$  drops are the main factor responsible for the unidirectional growth of the  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  whiskers.

The use of an argon-gas atmosphere with an initial oxygen content of about 2 ppm ( $P_{\text{O}_2} = 10^{-6}\ \text{atm}$ ) restrains aluminum oxidation and, therefore, its "passivation." In addition,  $\text{Al}(g)$  reacts with oxygen, causing an even lower  $P_{\text{O}_2}$ .

In summary, two phenomena are needed for VLS deposition: Deposition can progress as long as gaseous species are produced



**Fig. 3.** Effect of the addition of a 20% of powdered nickel ( $<63\ \mu\text{m}$ ) to the  $\text{SiO}_2$ , at various temperatures. Below  $1500^\circ\text{C}$ , a slight improvement can be observed, but, above this temperature, the effect becomes considerable: about 20 times more corundum fibers are obtained.

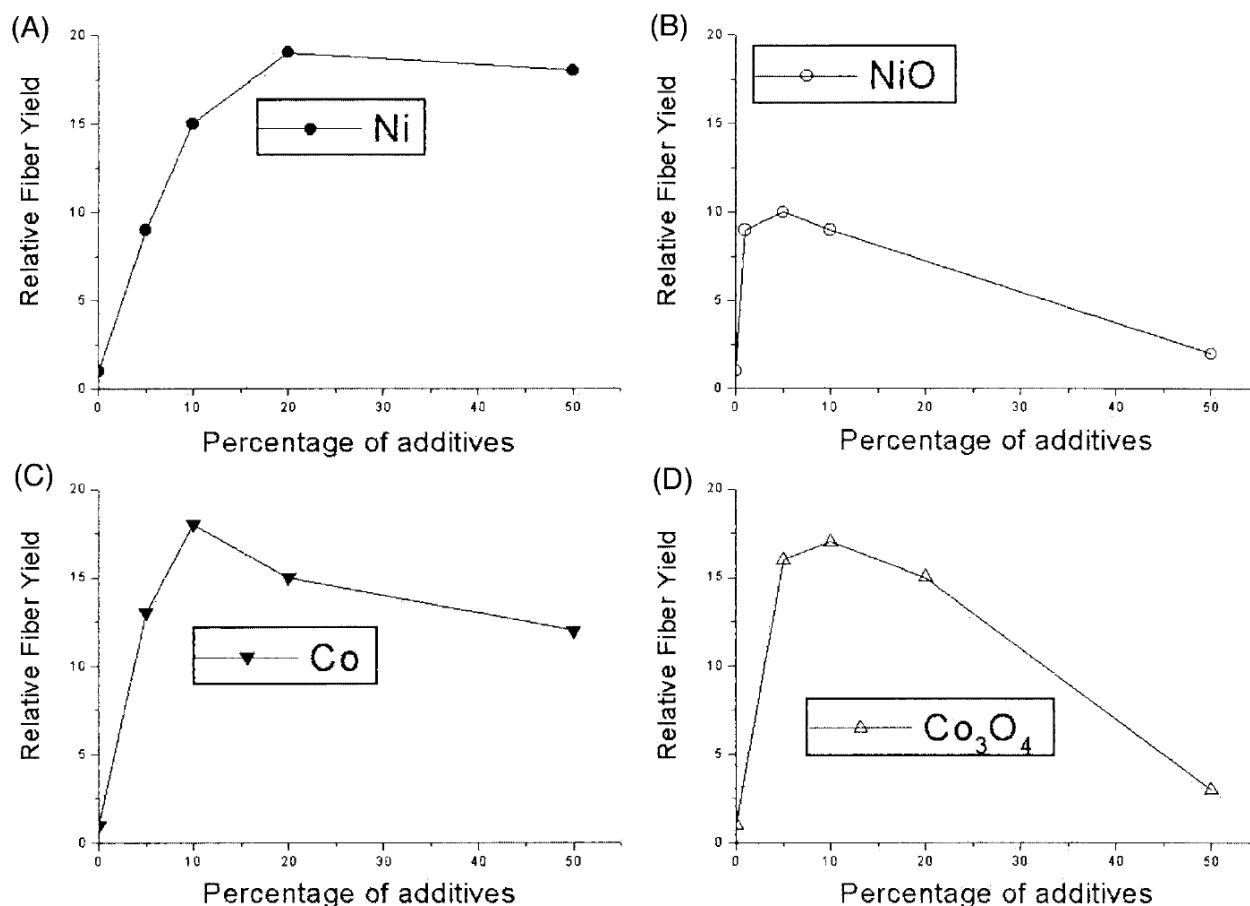


Fig. 4. (A)–(D) Effect of the addition of various percentages of nickel, NiO, cobalt, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> at 1550°C.

and drops exist. In principle, the drops are stable, whereas Si(*l*) evaporation is balanced by Si(*l*) production.

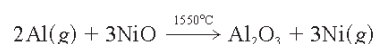
If the temperature is increased to  $>1500^{\circ}\text{C}$ , two effects are expected. First, more gaseous species are produced, increasing their probability of reacting to produce  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers. Second, it seems reasonable that Si(*l*) at the drops evaporates more rapidly, eventually causing restraint of the VLS mechanism. To take advantage of the first effect, it seems to be necessary to stabilize those drops.

In principle, then, a good strategy seemed to be to add elements that melt at temperatures  $>1500^{\circ}$  and  $<2050^{\circ}\text{C}$  (the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melting point). Among those elements, we decided to discard those with high toxicity and to choose the most economical of the remaining elements with the appropriate melting/boiling points. Two candidates were studied in depth, although different possibilities were tested. Results are presented here only for nickel and cobalt.

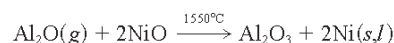
The first element under study was nickel. As shown in Fig. 3, increasing the weight of nickel to  $>5\%$  did not result in an improved yield of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers. This finding must be attributed to the fact that the availability of Ni(*g*) depends on the Ni(*l*) equilibrium vapor pressure, which, in turn, depends on the temperature. Once the nickel equilibrium vapor pressure was attained, further additions of nickel did not result in more Ni(*g*). In accordance with the same principle, no relevant differences were found between the use of powdered nickel or small pieces of nickel of various shapes.

When NiO was used, it reacted with the gaseous species (mainly Al<sub>2</sub>O(*g*) and Al(*g*)) in the furnace, and the NiO was reduced,

eventually producing nickel. We considered the following reactions, although other possibilities could occur:



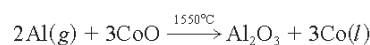
$$\Delta G = -133 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G = -162 \text{ kcal/mol} \quad (1)$$

The effects of adding cobalt or Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> were similar to those for adding nickel and NiO. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is a nonstoichiometric “commercial” formula for an “actual” mixture of Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoO. Cobalt oxide powders are produced in this way, because it is difficult to separate them. But, for calculations, our programs cannot deal with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Then we use CoO as an example for the calculations, although Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> could be used as well.

The existence of Co(*l*) can be explained using the following reaction as an example:



$$\Delta G = -238 \text{ kcal/mol} \quad (2)$$

Checking the adequate phase diagrams shows that the solid-solution range of nickel and cobalt into Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is very small. Thus, although metals were present at the drops, the fibers grew without significant contamination.

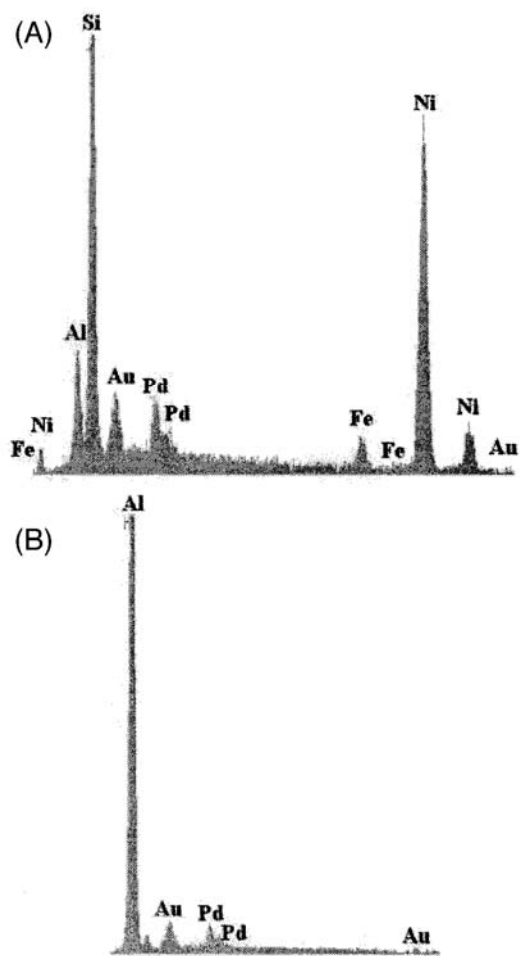
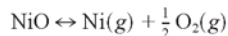


Fig. 5. EDX microanalysis clearly shows that nickel appears at drops, while only aluminum can be localized at fibers.

Another mechanism explains the formation of  $\text{Ni}(l)$  and  $\text{Co}(l)$  at the drops. Using volatility diagrams and considering an adequate  $K_p$  (equilibrium constant considering the partial pressures of reactants and products), we determined that the following reactions feasibly could occur in the system:



The argon atmosphere ( $P_{\text{O}_2} = 10^{-6}$  atm), combined with the existence of  $\text{Al}(g)$  in the system, causes the atmosphere to have a very low  $P_{\text{O}_2}$ . Using, as an example, the value for  $K_p$  at 1550°C for the first decomposition reaction ( $K_p = 9.48 \times 10^{-8}$ ), we obtain

$$P_{\text{Ni}(g)} = \frac{K_p}{(P_{\text{O}_2(g)})^{1/2}} \quad (4)$$

According to this equation, very low values of  $P_{\text{O}_2}$  ( $\ll 10^{-6}$  atm) result in appreciable decomposition of  $\text{NiO}$  into  $\text{Ni}(g)$  and  $\text{O}_2(g)$ .

The production of  $\text{O}_2(g)$  can alter some of the equilibria in the system. For example, this excess oxygen is very likely responsible for the passivation of the aluminum surface observed in some cases. In such cases, a thin  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer appears on the surface of the aluminum wires, preventing or retarding aluminum evaporation.

The decomposition reaction can be interpreted in a different sense. Using the reverse reaction, a new mechanism appears,

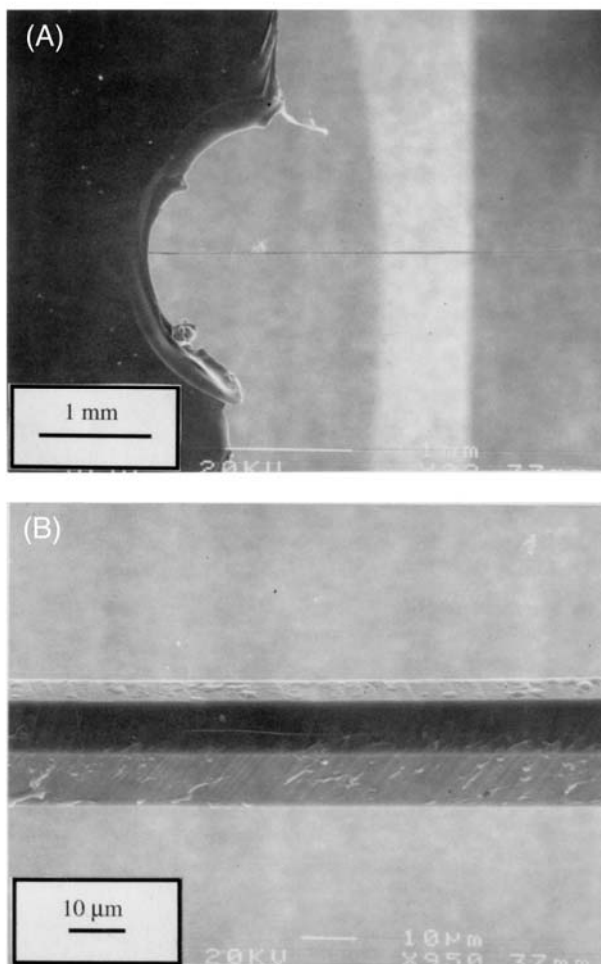


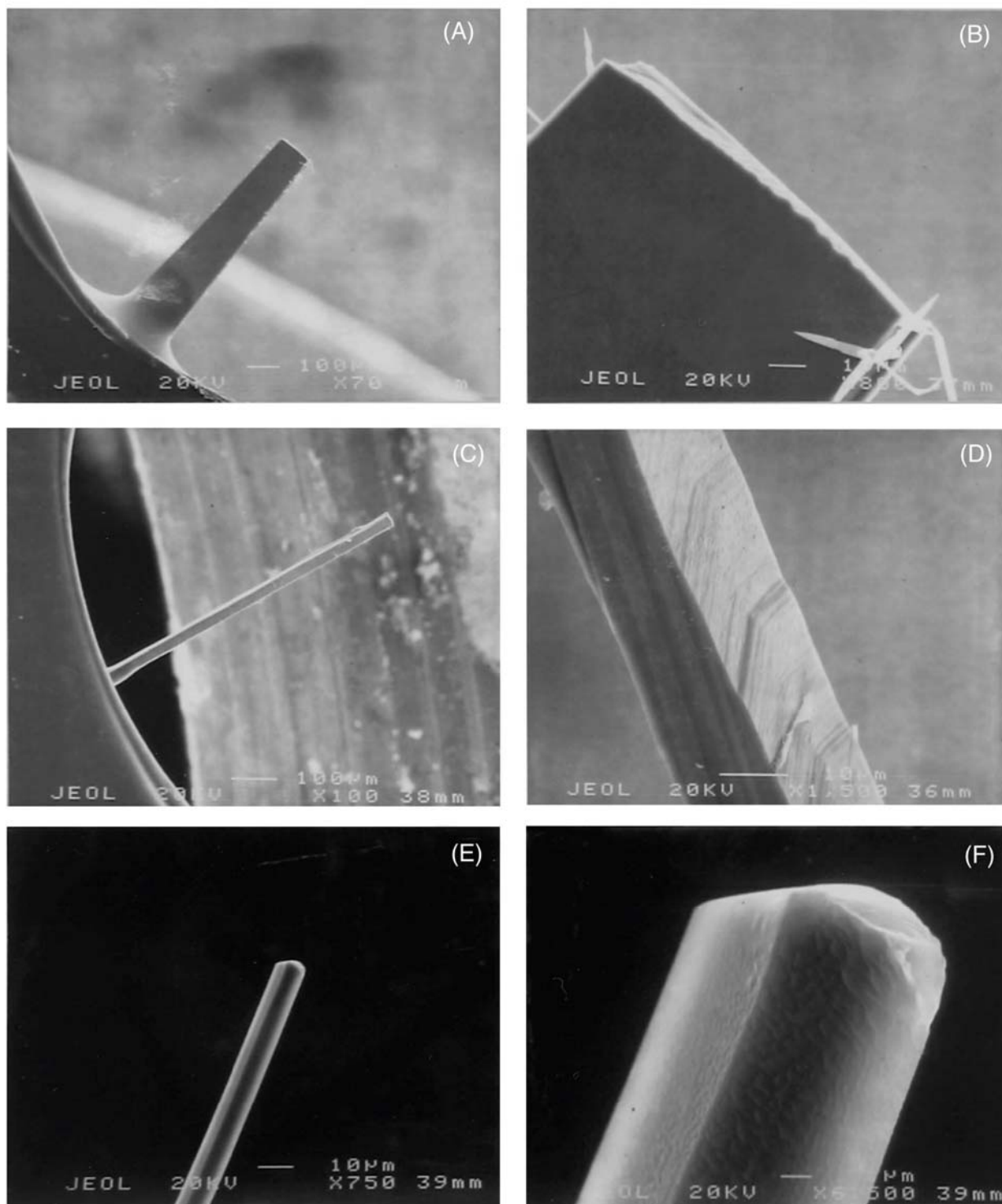
Fig. 6. Some single-crystal alumina fibers showed tensile strength slightly above 6 GPa: (A) one single-crystal  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fiber pasted to a plastic tape, after breaking, and (B) hexagonal cross section of this fiber.

which may be partially responsible for the improved fiber production. As the temperature is increased,  $P_{\text{O}_2}$  increases steadily, eventually causing the VLS mechanism to stop. The presence of metals can prevent this undesired effect, because the metals react with the oxygen in the atmosphere, lowering the  $P_{\text{O}_2}$ .

To explain the effect of adding nickel and cobalt to the system, at least two effects must be taken into account. First, metals can locate at the drops, permitting VLS to occur. Second, the metals regulate the  $P_{\text{O}_2}$  via their oxidation. As explained throughout the text, the addition of metals greatly benefits fiber production. However, even better results are obtained by combining metals with other additives, for example, using  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  as a catalyst. Iron then appears at the tip of the longest fibers, acting to accelerate the deposition process. On this same principle, our experiments demonstrate that, at 1550°C, beds composed of  $\text{SiO}_2 + 5\% \text{Ni} + 1\% \text{Fe}_2\text{O}_3$  mixtures produce ~30 times more  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fibers than  $\text{SiO}_2$  beds produce.

One apparent drawback of increasing the temperature in the VLS method is that more polycrystalline fibers appear as the process accelerates. Such defects in crystals very likely decrease the reinforcing effects of those fibers in composites. This reasoning prompted us to measure the fiber tensile strength. As expected, we found a high dispersion in the obtained values, depending on the fiber selected. Nevertheless, some conclusions could be drawn.

The differences between the tensile strengths of ribbons and fibers are caused by the anisotropy of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . As already mentioned, ribbons are crystals with a preferential growth direction, which is included in the hcp basal plane. In this plane, bondings



**Fig. 7.** Measurements of the tensile strength of some  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fibers and ribbons were performed to estimate their mechanical properties: (A) ribbon pasted on a plastic tape, as explained in the text; (B) detailed image of the surface of breakage; (C)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  polycrystalline fiber; (D) polycrystalline nature of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fiber; (E) single-crystal  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fiber, after breakage; and (F) magnification of the same single-crystal  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fiber.

between atoms are weaker than in the (001) direction. Consequently, the tensile strength of fibers is higher than that of ribbons. These values are below the theoretical tensile strength of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  whiskers, possibly because of a defect-driven failure. Such defects can be created during crystal growth or induced through manipulation during measurement.

## V. Summary

A method for producing long  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  whiskers has been described. The use of metals with adequate melting and boiling points results in improved fiber yield. Nickel and cobalt have been used in this way at  $1550^\circ\text{C}$ .  $\text{NiO}$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  also have been

successfully used, but those materials have detrimental effects, because they alter the  $P_{O_2}$  of the system. Nickel and cobalt additives can be combined with other additives (e.g.,  $Fe_2O_3$ ) for even greater fiber production.

Increased temperature produces more polycrystalline fibers, which can decrease the reinforcing effects of the fibers when they are used in composites. However, the presently measured tensile strengths are high enough to indicate good candidates as reinforcing elements for composites. Finally, adding metals to the  $SiO_2$  powder does not result in contamination of the  $\alpha-Al_2O_3$  fibers.

### References

- <sup>1</sup>V. Lavaste, J. Besson, M. Berger, and A. R. Bunsel, "Elastic and Creep Properties of Alumina-Based Single Fibers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [11] 3081–87 (1995).
- <sup>2</sup>G. Das, "Thermal Stability of Single-Crystal and Polycrystalline Alumina Fibers and 85%  $Al_2O_3$ –15%  $SiO_2$  Fibers," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **16** [5] 977–81 (1995).
- <sup>3</sup>Ö. Ünal and K. P. Lagerlöf, "Tensile Properties of Alumina Fibers Using Hot-Grips," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [10] 2609–14 (1994).
- <sup>4</sup>M. Touratier, A. Béakou, and J. Y. Chatellier, "On the Mechanical Behavior of Aluminum Alloys Reinforced by Long or Short Alumina Fibers or SiC Whiskers," *Compos. Sci. Technol.*, **44**, 369–83 (1992).
- <sup>5</sup>T. L. Dragone and W. D. Nix, "Steady-State and Transient Creep Properties of an Aluminum Alloy Reinforced with Alumina Fibers," *Acta Metall. Mater.*, **40** [10] 2781–91 (1992).
- <sup>6</sup>E. Saiz and A. P. Tomsia, "Kinetics of Metal–Ceramic Composite Formation by Reactive Penetration of Silicates with Molten Aluminum," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [9] 2381–93 (1998).
- <sup>7</sup>J. A. Isaacs, F. Tarieco, V. J. Michaud, and A. Mortensen, "Chemical Stability of Zirconia-Stabilized Alumina Fibers during Pressure Infiltration by Aluminum," *Metall. Trans. A*, **22A**, 2855–62, (1991).
- <sup>8</sup>ASM International (eds.), *Ceramic and Glasses, Engineered Materials Handbook*, Vol. 4; pp. 1003–1006. ASM International, Metals Park, OH, 1987.
- <sup>9</sup>T. F. Cooke, "Inorganic Fibers, A Literature Review," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [12] 2959–78 (1991).
- <sup>10</sup>B. K. Padhi and M. Patel, "Improved Alumina Fibers using Sisal Fibres Substrates," *Interceram*, **45** [2] 96–98 (1996).
- <sup>11</sup>F. D. Birchall, "Inorganic Fibers"; pp. 2333–35 in *Encyclopedia of Material Science and Engineering*. Edited by M. B. Bever. Pergamon Press, Oxford, U. K., 1986.
- <sup>12</sup>J. D. Birchall, J. A. A. Bradbury, and J. Dinwoodie, "Alumina Fibers"; pp. 115–55 in *Handbook of Composites*. Edited by W. Watt and B. V. Perov. North-Holland, Amsterdam, The Netherlands, 1985.
- <sup>13</sup>W. W. Webb and W. D. Forgeng, "Growth and Defect Structure of Sapphire Microcrystals," *J. Appl. Phys.*, **28**, 1449–54, (1957).
- <sup>14</sup>H. E. LaBelie Jr., "EFG, the Invention and Application to Crystal Growth," *J. Cryst. Growth*, **50**, 8–17 (1980).
- <sup>15</sup>H. Sayir, A. Sayir, K. Lagerlöf, and D. Peter, "Temperature-Dependent Brittle Fracture of Undoped and Impurity-Doped Sapphire Fibers," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **14** [7–8] 581–89 (1993).
- <sup>16</sup>V. Valcárcel, A. Souto, and F. Guitián, "Development of Single-Crystal  $\alpha-Al_2O_3$  Fibers by Vapor–Liquid–Solid Deposition (VLS) from Aluminum and Powdered Silica," *Adv. Mater.*, **10** [2] 138–40 (1998).
- <sup>17</sup>V. Valcárcel, A. Pérez, and F. Guitián, "Novel Ribbon-Shaped  $\alpha-Al_2O_3$  Fibers," *Adv. Mater.*, **10** [16] 1370–73 (1998).
- <sup>18</sup>N.-W. Chen, D. W. Readey, and J. J. Moore, "Mechanisms of Oxide Whisker Growth," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15** [4] 170–79 (1994).

□

**Production of Chromium Doped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Whiskers via VLS Deposition**





J A C E

0 0 6 6 0



Dispatch: 4.8.05 Journal: JACE CE: Arpita Figs. 1,2,3,4 colour on web only

Journal Name

Manuscript No.

Author Received: No. of pages: 5

PE: Chris/HR

J. Am. Ceram. Soc., 00 [0] x-x (2005)

DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00660.x

© 2005 The American Ceramic Society

Journal

## Production of Chromium-Doped $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Whiskers Via Vapor Liquid Solid Deposition

Carmen Cerecedo, Víctor Valcárcel,<sup>†</sup> Mónica Gómez, and Francisco Guitián

Instituto de Cerámica de Galicia (I.C.G.), Universidade de Santiago de Compostela (U.S.C.), S-15782 Santiago de Compostela, Spain

The prime objective of this work is to demonstrate that chromium-doped alumina fibers could, for the first time, be obtained via vapor liquid solid (VLS) deposition. Various procedures are described and discussed in the text. The mechanism for effective doping is also discussed, and the resulting fibers are analyzed. A modification of the basic VLS deposition process was investigated with the aim of producing doped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\alpha$ -alumina or corundum) whiskers. Chromium-doped (ruby) corundum whiskers were obtained by the introduction of Cr<sup>3+</sup> in gas form within the argon flow used to attain inert furnace atmospheres. Various procedures are described and discussed in the text, using different chromium compounds, and the mechanism of effective doping is also discussed in each case.

### I. Introduction

EXTENSIVE research efforts over the past decades have led to many developments in the field of fiber-reinforced composites.<sup>1</sup> Whiskers are defect-free, very thin single-crystal fibers, which are among the most resistant materials known. Long whiskers of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\alpha$ -alumina or corundum) could be particularly appropriate<sup>2</sup> as strengtheners in composites because of their high elastic modulus and their thermal and chemical stability.<sup>3</sup> We have previously described<sup>4–6</sup> a simple, novel method for the production of corundum whiskers at moderate temperatures and low cost, which could be used on an industrial scale. Here, we report modifications of this method that allow the generation of chromium-doped (ruby) corundum whiskers.

Introducing small quantities of a doping element produces color variations in crystalline alumina. Doping not only causes changes in color, but in other properties of the alumina as well. This makes the behavior of doped alumina an active field of research,<sup>7–9</sup> as the kinetics of precipitation and phase stability in impurity-doped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have significant economic importance.<sup>10</sup> For example, doped alumina particles are used in composites for the special features of the metal ceramic interface. This means that doped whiskers could offer very attractive properties for metal matrix composites, MMCs.

It can be said that each doping element will impart new properties to the fiber (or whisker), and therefore to the composites. For example, Cr-doped alumina can be used in lasers operating at a wavelength of 694 nm, in pressure sensors, in devices for phonon detection, etc., and improves the metal-ceramic interface because of charge-transfer phenomena. This is the feature that interests us the most. As another example, Ti-doped alumina shows enhanced strength of crystalline surfaces.

These potential properties and our previous work on the vapor liquid solid (VLS) growth of alumina single-crystal fibers

prompted us to further investigate the means of “doping” alumina whiskers. The prime objective of this work is to demonstrate that doping with chromium (and feasibly other elements) can be performed through small variations of the basic VLS mechanism, as described below. The reaction between SiO<sub>2</sub> and Al in inert Ar atmospheres is now carried out in the presence of gaseous Cr in its appropriate ionization state (Cr<sup>3+</sup>). Here we demonstrate that the adequate introduction of Cr<sup>3+</sup> vapor within such inert atmospheres produces doped alumina whiskers.

Unfortunately, the production of Cr-doped fiber is limited by the small dimensions of the furnace used, but we observed nothing to impair the extrapolation of these results to a larger scale.

To summarize, in this report we describe various methods of producing Cr-doped alumina single crystals in both fiber and ribbon forms. The basic principle is the reaction between SiO<sub>2</sub> and Al in Ar atmospheres, with the novel incorporation of gas phases containing Cr in its appropriate Cr<sup>3+</sup> ionization state. To the best of our knowledge this concept of doping in a VLS mechanism has not been previously reported in the literature, neither for alumina nor any other whisker chemical compositions.

### II. Experimental Procedure

The idea behind the following procedure was to incorporate the Cr<sup>3+</sup> in gas form with the argon entering the furnace. The main obstacle to such incorporation of Cr<sup>3+</sup> into the VLS crystal growth mechanism of alumina fibers is the lack of gaseous species containing Cr<sup>3+</sup> at the temperatures at which fibers grow (1300–1600°C), making it difficult to distribute the desired doping elements evenly to all fibers (Table I).

We have performed experiments using two procedures:

**Procedure 1** (Fig. 1a): A mixture of SiO<sub>2</sub> with 10% wt of Ni powder (< 63  $\mu$ m) was placed on an alumina crucible. Aluminum wires (length 10 mm, diameter 4 mm) were deposited on the powdered bed, and the crucible was then introduced in a tube furnace (70 mm diameter). The programmed temperature cycles consisted of an initial temperature-increase rate of 10°C/min to a 1550°C plateau temperature that was maintained for 3 h, after which the system was cooled to room temperature, at a rate of 10°C/min. Inert atmospheres of argon gas were used, and a 0.6 L/min argon flux was maintained during both the temperature-increase and the temperature-decrease steps.

A small glass tube loaded with 2 g of CrO<sub>3</sub> was immersed in an oil bath at 250°C and connected to the furnace gas input device in such a way that the CrO<sub>3</sub> was melted, and such that the Venturi effect allows CrO<sub>3</sub>(g) to enter the furnace with the main flow of Ar.

**Procedure 2** (Fig. 1b): A mixture of SiO<sub>2</sub> with 10 wt% of Ni powder (< 63  $\mu$ m) was placed on an alumina crucible. Aluminum wires (length 10 mm, diameter 4 mm) were deposited on the powdered bed, and the crucible was then introduced into a tube furnace (70 mm diameter).

A small container with 10 cm<sup>3</sup> of commercial Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (diluted in water at 65%) was heated to 130°C for 4 h. We

J. Moya contributing editor

Manuscript No. 20650. Received June 7, 2005; approved June 23, 2005.

<sup>†</sup>Author to whom correspondence should be addressed. e-mail: cvictor@usc.es

Q1

**Table I. Melting and Boiling Points of Cr and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Metals	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
Cr	1857	2672
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2435	4000

chose this temperature because 130°C is the melting point of pure salt, so then this allowed total evaporation of water. The container was then connected to a spraying device (Spraying Systems 1/4J, PF1050 with PA64) with a valve, and this was attached to the Ar entrance. The furnace was heated up to 1550°C at 10°C/min, with an Ar flux of 0.6 L/min. Once the furnace temperature had reached 1300°C the valve was opened every 5 min for lapses of 1 min, allowing concentrated Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> to be sprayed into the furnace atmosphere. Two routes were used at this point:

(a) When the plateau temperature of 1550°C was reached, no more doping agent was incorporated into the atmosphere. This method allowed us to demonstrate the effect of the exhaustion of the available Cr, as explained below.

(b) Alternatively, Cr solution was also added during the entire plateau of the heating cycle (opening the valve for lapses of 1 min every 20 min).

### III. Results and Discussion

Procedure 1 resulted in the consistent generation of ruby (Cr<sup>3+</sup>-doped) alumina single-crystal fibers (Figs. 2(a) and (b)). Procedure 2 also gave rise to uniformly doped alumina whiskers (Fig. 2(c)), also showing the effect of the Cr exhaustion during the VLS deposition.

Prior to discussing our results, it is worth mentioning here how the chromium content can alter the properties of the alumina.

Red varieties of alumina containing ≤2.5% of Cr<sup>3+</sup> are called rubies. In rubies, an increase in chromium content causes an increase in the lattice constants of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution, and the crystal field strength around the Cr<sup>3+</sup> ion decreases. Cr<sup>3+</sup> can produce color variations<sup>11</sup> ranging from green, when it is inside a weak field, to deep red when the field is strong. Using this property, decorative coatings on sapphire substrates

are being investigated via CVD of chromium-doped alumina (ruby) thin films, for which the desired Cr concentration<sup>12</sup> is below 0.3 at. %.

The strength of the crystalline field is directly related to the oxygen-metal (O<sub>2</sub>-metal) distance in the octahedric complex, and is determined by the following equation:

$$A_0 = \frac{C}{d(\text{Me} - \text{O})^5}$$

where C is a constant and A<sub>0</sub> is a parameter of the crystalline field. Because of its atomic radius Cr<sup>3+</sup> can only substitute Al atoms in alumina in octahedric positions, and therefore d(Me-O) corresponds to the metal-oxygen distance in octahedric coordination. The reduction of such a distance gives rise to a corresponding augmentation of the energy in the crystalline field which affects Cr<sup>3+</sup>, causing the cited transition from green to red.

Before discussing how we can carry out the doping process within a VLS deposition mechanism, it is worth considering some basic aspects of the VLS mechanism of fiber growth itself.

The key points of the aforementioned VLS procedure can be summarized as follows: pieces of Al were placed on a shallow bed of quartz in an inert furnace atmosphere of Ar at temperatures between 1300° and 1500°C. Corundum crystals were readily produced after at least 1 h of plateau temperature. These crystals grow into a white cotton-like mass around the Al piece. Utilization of Ni allows the use of temperatures of 1550°C or even higher, thus increasing the production of alumina fibers.

Detailed scanning microscopy analysis revealed two morphology classes: *fibers* and *ribbons*. Fibers have hexagonal sections and form drops at one of their tips. Strikingly, fibers have *aspect ratios* often over 1000, and sometimes up to 10000. Ribbons (Figs. 3(a) and (c)) have flat shapes (length ~1 cm, branches width ~10 μm, thickness ~0.5 μm), triangular tips with casual drops, and they branch out at fixed angles (60°), producing large single crystals with elaborate dendritic structure. Drops deposited on ribbons are used by fibers as a suitable crystallization surface (Fig. 3(b)). The mechanism of fiber growth is known as VLS deposition,<sup>13</sup> as is clearly seen through the drops at the tip of the fibers (Figs. 3(c) and (d)).

Aluminum evaporation allows reaction with the quartz powder present in the crucible, generating new gaseous species such as Al and Si oxides, i.e. AlO(g), Al<sub>2</sub>O(g), or SiO(g). Some of these gases react to produce Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and liquid silicon, the latter being a prerequisite for drop formation at the fiber tip. Gaseous species rich in Al and Si oxides are then slowly dissolved into the drops. Inside these drops, the probability of a reaction producing corundum is increased, and it can be deposited onto an adequate crystallization surface. The fiber tip itself provides such a crystallization surface, allowing epitaxial growth to continue with constant cross-section.

In summary, VLS is initiated by deposition of a drop. Gases dissolve into the drops and react to produce Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (which precipitates at the base of the drops) and Si. The excess of Si diffuses back to the atmosphere because of Si equilibrium vapor pressure. VLS deposition continues indefinitely as long as drops exist at the fiber tips.

As mentioned earlier, the production of Cr-doped alumina fibers needs the deposition of small amounts of Cr<sup>3+</sup>. One could think that a simple approach could be to transfer Cr metal vapors to VLS drops, but, because of the high melting and boiling points of Cr (Table I), vaporizing appreciable amounts of this metal at the temperatures of fiber growth (1550°C) is eventually impossible. And even if some Cr is vaporized, it will be in its metal ionization state Cr<sup>0</sup>, so it is no use for doping alumina (we have remarked elsewhere that Cr must be in its 3+ ionization state).

Next, the possibility of using metal oxides (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was considered, but, taking into account the values shown in Table I, at

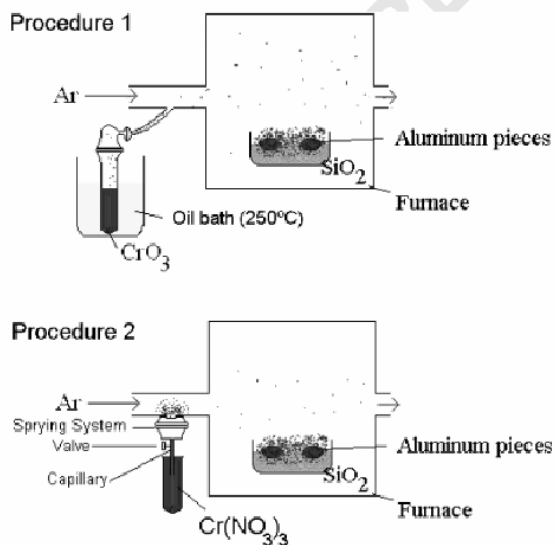
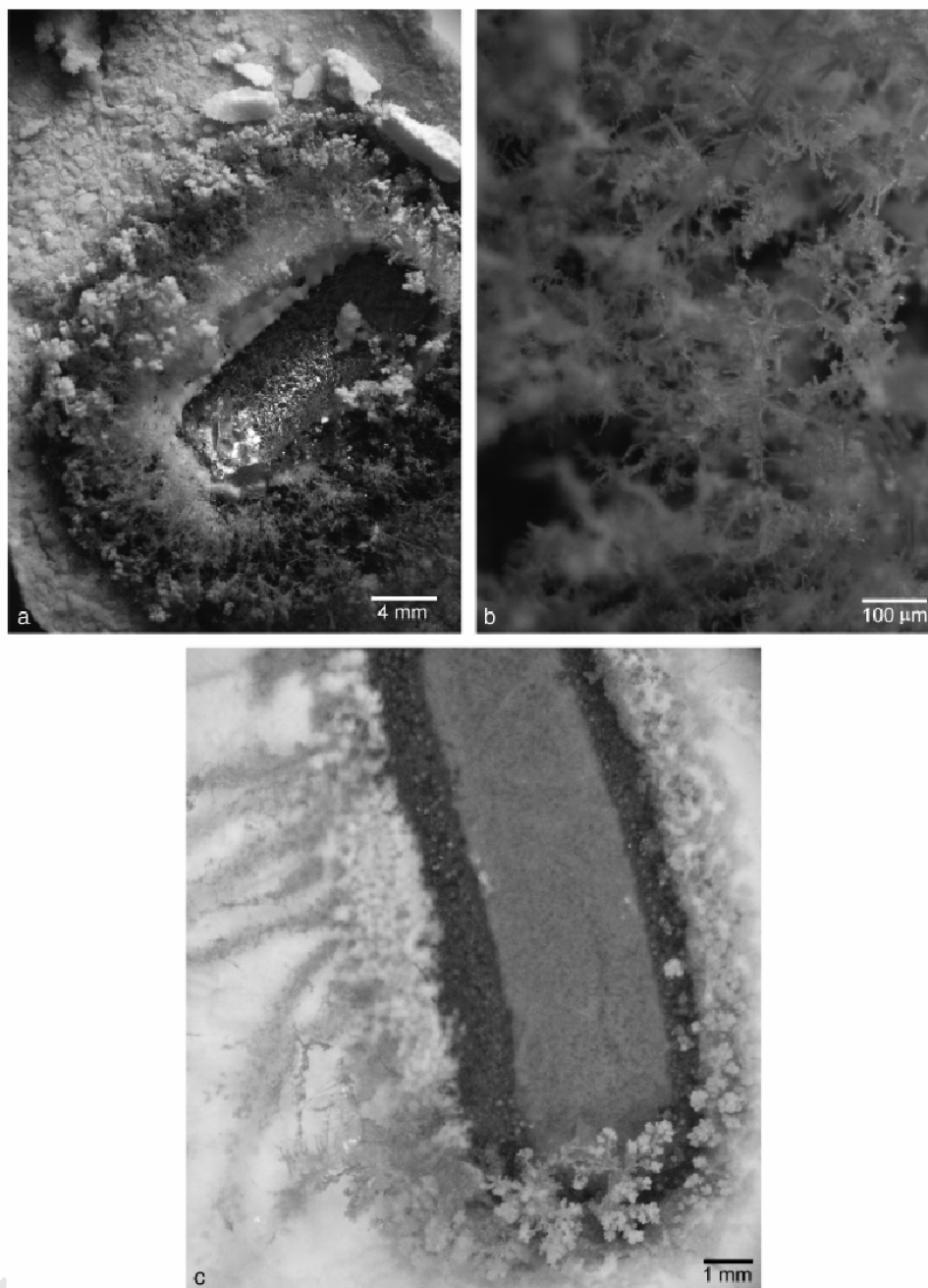


Fig. 1. Schematic of the devices used for the production of ruby fibers.



**Fig. 2.** (a) Using the procedure described in the text, ruby fibers are formed around aluminum pieces. (b) Details of such ruby fibers are shown. (c) Procedure 2 (see text) also gives rise to Cr-doped fibers. The ending tips of some fibers are white (not doped) because of Cr exhaustion in the furnace atmosphere during the final part of some experiments, as described in the text.

1550°C there is still no vaporization of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , and doping will not take place. Additionally, all reactions between Al gases and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  have positive  $\Delta G$ , and therefore this chromium oxide has no effect at all within the system.

We observed that mixing  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  with the  $\text{SiO}_2$  powder produced a few individual doped fibers, which we can only attribute to direct physical contact between a VLS drop and the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  present in the crucible.

In order to overcome the aforementioned difficulties two procedures were devised to obtain ruby fibers consistently,

and in each case,  $\text{Cr}^{3+}$  distribution was affected via different mechanisms.

*Procedure 1:* As described in the experimental section,  $\text{CrO}_3$  was placed in a bath of oil at 250°C. As  $\text{CrO}_3$  melts at 196°C, some molecules will evaporate at 250°C and will be incorporated into the Ar current entering the furnace tube. Molecules passing through the furnace tube rapidly reach 1550°C in a fast temperature gradient. The following decomposition reaction is thermodynamically favored above  $\text{CrO}_3$  melting point, although total decomposition<sup>14, 17</sup> is attained at approximately 400°C,

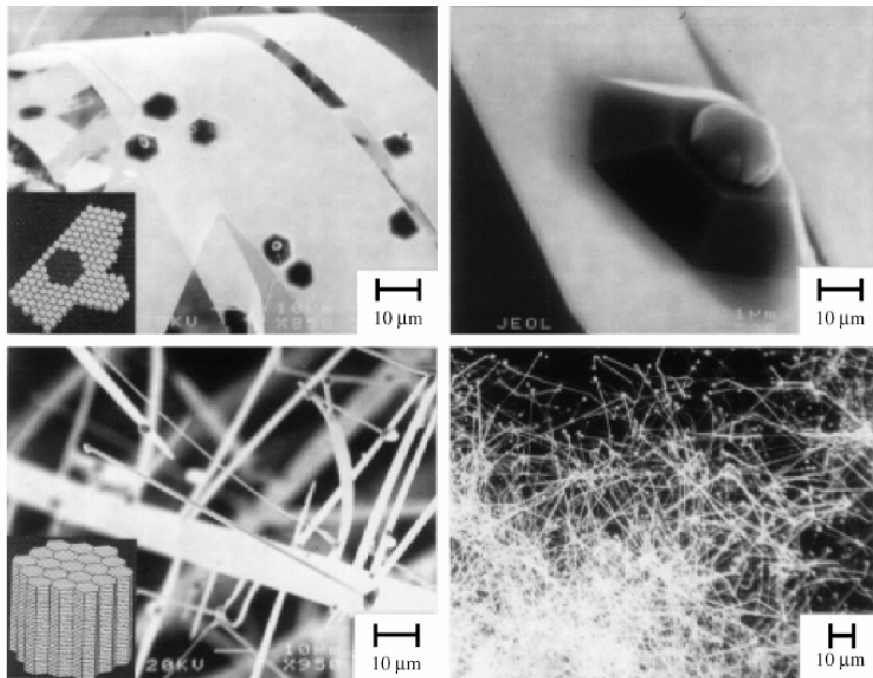
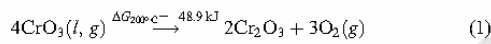


Fig. 3. Vapor liquid solid (VLS) deposition: Four stages of fiber growth mechanism (VLS deposition).  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  is an hcp (hexagonal close packed) structure, but two different habits are possible. This picture also shows how hexagons (alumina Bravais cell) are arranged in ribbons (a) and fibers (c). Q4

allowing the production of  $\text{Cr}^{3+}$  that enters the furnace with the Ar flow.

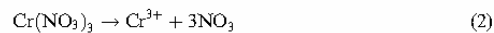


This procedure results in the vast majority of the produced alumina fibers showing a deep red coloration, as expected for rubies.

To rule out the possibility that the coloration of alumina fibers was because of other causes, effective doping was confirmed via EDX analysis (Fig. 4).

In this procedure the available  $\text{CrO}_3(g)$  can be easily controlled by changing the temperature of the oil bath. One important disadvantage of this process is that it requires handling of  $\text{Cr}^{6+}$ , which is highly toxic.

*Procedure 2.* The presence of  $\text{Cr}^{3+}$  must be attributed to the following reaction:



Special attention must be paid to the evaporation process, because any remnant  $\text{H}_2\text{O}$  can hinder the VLS process. Another disadvantage of this procedure is that an excess of  $\text{NO}_3$  in the tube atmosphere could impair the VLS growth mechanism of alumina fibers.

As seen in Fig. 3 the tips of the alumina fibers do not present any apparent coloration, meaning that during the last part of the heating cycle there is no more available  $\text{Cr}^{3+}$ , because the  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  added before the beginning of the plateau tempera-

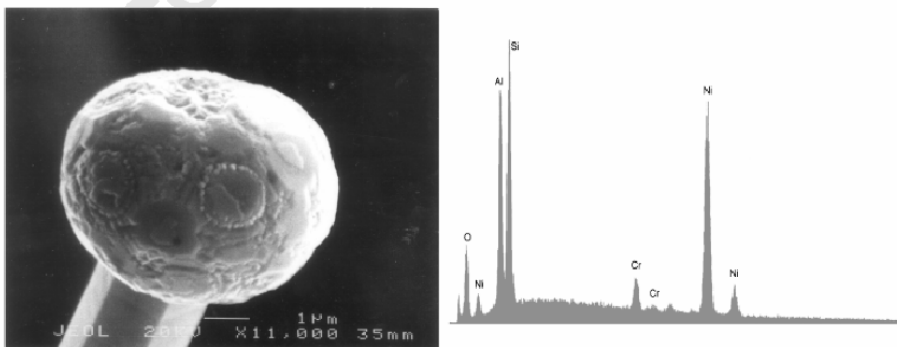


Fig. 4. The typical EDX analysis of a drop reveals that Cr is available during the vapor liquid solid (VLS) mechanism. The rest of the elements detected are, as explained in the text, basically Al (the source of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals), and a Ni Si alloy that acts as the intermediate liquid for VLS growth.

ture has been exhausted. We have chosen this picture because it clearly illustrates the stages of the whisker-doping process.

When additional  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  solution is sprayed into the system during the plateau ramp of the heating cycle, uniformly doped whiskers are obtained.

The amount of solution sprayed must be determined by trial and error, depending on the dimensions of the furnace chamber, the Ar flow rate, etc. If too much  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  solution is sprayed into the furnace, an excess of  $\text{NO}_3$  will enter the system, and the VLS mechanism will be stopped because of passivation of the Al surface. If the amount of Cr solution sprayed is too low, the amount of Cr available will also be too low for the effective doping of whiskers.

Differential heating or sputtering techniques could be considered for future research. In the former, for example, a temperature gradient could be achieved inside the furnace, with the doping elements in the hotter zones. An alternative would be to sputter the sample with Cr, Ti, Fe, etc., during the development of corundum fibers.

In this report, we have presented two procedures that may be applied in a broad field of whisker-doping research. The ideas behind these methods may prove useful for the doping of whiskers with different chemical compositions via VLS deposition.

#### IV. Conclusions

Their high aspect ratios make single-crystal alumina fibers useful materials in the automobile and aerospace industries, in high-temperature gas filters, etc. Here we have demonstrated that it is possible to obtain chromium-doped corundum single-crystal fibers by introducing the doping element within a VLS mechanism.

Two methods were discussed for Cr doping of alumina fibers, demonstrating that it is possible to obtain consistently doped alumina VLS single crystals, and other doping methods have also been proposed.

The introduction of other impurities allows the generation of alumina fibers with new properties (chemical, electrical, etc.). Ribbons will be of particular interest because of their quasi-dimensional behaviors (optical, electrical, etc.).

Variations in the novel VLS deposition technique described here present intriguing possibilities, which merit further investigation, for the generation of new materials with a wide range of potential applications.

#### References

- <sup>1</sup>T. F. Cooke, "Inorganic Fibers, A Literature Review," *74* [12] 2959-78 (1991).
- <sup>2</sup>M. Touratier, A. Beakou, and J. Y. Chatellier, "On the Mechanical Behavior of Aluminum Alloys Reinforced by Long or Short Alumina Fibers or SiC Whiskers," *Compos. Sci. Technol.*, **44**, 369-83 (1992).
- <sup>3</sup>G. Das, "Thermal Stability of Single Crystal and Polycrystalline Alumina Fibers and 85%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -15%  $\text{SiO}_2$  Fibers," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **16** [5] 977-81 (1995).
- <sup>4</sup>V. Valcárcel, A. Souto, and F. Guitián, "Development of Single-Crystal  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Fibers by Vapor-Liquid-Solid Deposition (VLS) from Aluminum and Powdered Silica," *Adv. Mater.*, **10** [2] 138-40 (1998).
- <sup>5</sup>V. Valcárcel, A. Pérez, M. Cyrklaff, and F. Guitián, "Novel Ribbon-Shaped  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Fibers," *Adv. Mater.*, **10** [16] 1370-3 (1998).
- <sup>6</sup>V. Valcárcel, C. Cerecedo, and F. Guitián, "Method for Production of Alpha-Alumina Whiskers Via Vapor-Liquid-Solid Deposition," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [10] 1683-90 (2003).
- <sup>7</sup>M. Backhaus-Ricoult, S. Hagege, A. Peyrot, and P. Moreau, "Internal Reduction of Chromium-Doped  $\alpha$ -Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [2] 423-30 (1994).
- <sup>8</sup>R. W. Grimes, "Solution of MgO, CaO, and  $\text{TiO}_2$  in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [2] 378-84 (1994).
- <sup>9</sup>A. R. Moon and M. R. Phillips, "Defect Clustering and Color in Fe,Ti  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [2] 356-67 (1994).
- <sup>10</sup>J. S. Haggerty, K. C. Wills, and J. E. Sheenan, "Growth and Properties of Single Crystal Oxide Fibers," *Ceram. Eng. Sci. Proc. 12(9-10, Proc. Annu. Conf. Compos. Adv. Ceram. Mater., 15th, 1991, Pt. 2)*, 1802-15 (1991).
- <sup>11</sup>F. Ren, S. Ishida, N. Takeuchi, and K. Fujiyoshi, "Chromium-Based Ceramic Colors," *Ceram. Bull.*, **71** [5] 759-64 (1992).
- <sup>12</sup>B. D. Fahlman and A. R. Barron, "CVD of Chromium-Doped Alumina "Ruby" Thin Films," *Chem. Vap. Deposition.*, **7** [2] 62-6 (2001).
- <sup>13</sup>N.-W. Chen, D. W. Readey, and J. J. Moore, "Mechanisms of Oxide Whisker Growth," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15** [4] 170-9 (1994).
- <sup>14</sup>B. Kubota, "Decomposition of Higher Oxides of Chromium Under Various Pressures of Oxygen," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** [5] 239-48 (1961).
- <sup>15</sup>S. Sorniya, S. Yamaoka, and S. Saito, "Phase Relation Between  $\text{CrO}_2$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  by the Decomposition of  $\text{CrO}_3$  Under High Oxygen Pressure-Preliminary Report," *Bull. Tokyo Inst. Technol.*, **66**, 81-4 (1965).
- <sup>16</sup>K. A. Wilhelm, "Formation of Chromium Oxides in the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{CrO}_3$  Region at Elevated Pressures up to 4 Kilobar," *Acta Chem. Scand.*, **22** [8] 2565-73 (1968).
- <sup>17</sup>Y. Shibasaki, F. Kanamaru, M. Koizumi, and S. Kume, "Chromium Dioxide-Chromium(III) Oxide Phase Boundary Under High Oxygen Pressures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** [5] 248-9 (1973). □