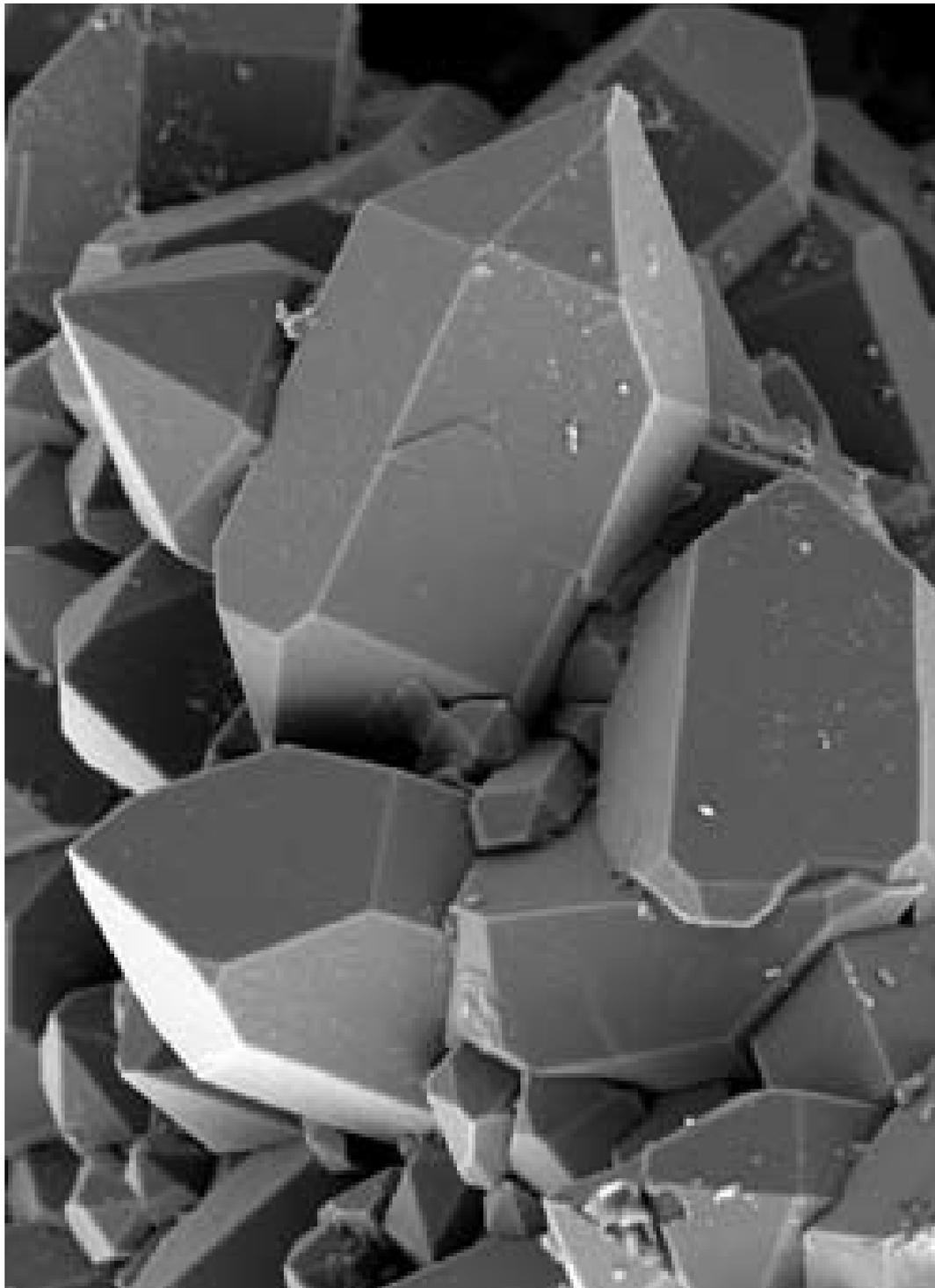


BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE

Cerámica y Vidrio

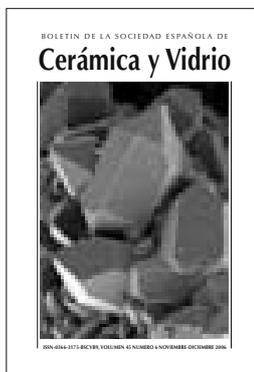


ISSN-0366-3175-BSCVB9, VOLUMEN 45 NUMERO 6 NOVIEMBRE-DICIEMBRE 2006

Cerámica y Vidrio

ISSN-0366-3175-BSCVB9, VOLUMEN 45 NUMERO 5 SEPTIEMBRE / OCTUBRE 2006

Publicación bimestral sobre ciencia y tecnología de la cerámica y el vidrio



PORTADA:

Micrografía mediante Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo de cristales de cuarzo.

Autores

Enrique Díaz Garrido
Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC.

Edita:

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO
Despacho 176
Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC
C/ Kelsen 5, 28049 Madrid
Tlf: +34 - 91 735 58 60; Fax: +34 - 91 735 58 43
web: www.secv.es; e-mail: secv@icv.csic.es

Presidente: Jorge Bakali

Secretaría General: Miguel Ángel Rodríguez

Tesorería: Marina Villegas

Redacción y Administración: C/ Kelsen 5,
28049 Madrid, Spain. Tel.: +34 - 91 735 58 60
Fax: +34 - 91 735 58 43

Secretaría de Redacción: Ofelia Sanz, Pedro Cubero.
E-mail: secv@icv.csic.es - Página web: www.secv.es

Realización, Maquetación y Fotolitos: AS & A Design, S.L.
Pol. Comercial Parque Sur, C/Higueras nave U2. 12006 Castellón
Tel. 964 25 70 89. Fax: 964 25 65 83 - e-mail: info@asadesign.com
Edición e Impresión: Faenza Editrice Ibérica, S.L.U.
Pol. Comercial Parque Sur, C/Higueras nave U2. 12006 Castellón
Tel. 964 25 37 62. Fax: 964 24 10 10 - e-mail: info@faenza.es
Exclusiva Publicidad: Faenza Editrice Ibérica, S.L.U.
Depósito Legal: CS-385-1998

El Boletín de la SECV forma parte de los fondos documentales de distintas bases de datos bibliográficas. S. C. I.; Índice Español de Ciencia y Tecnología; Chemical Abstracts; PASCAL; Georef; SDIM; Silica y WCA recogen de forma sistemática los trabajos originales publicados en la revista.

Todos los trabajos recibidos se someten antes de su publicación a la revisión crítica de dos supervisores.

Órgano de difusión de: ALAFAR, AICE, CEVISAMA y CEVIDER.

La SECV agradece al Instituto de Cerámica y Vidrio, la colaboración de su personal en la publicación de la revista.

Los autores de los trabajos asumen toda la responsabilidad que pudiera derivarse de los mismos.

Queda prohibida la reproducción total o parcial, aún citando su procedencia, sin permiso de la SECV.

Precio de la suscripción anual: 150€

Miembro Fundador ECERS (European Ceramic Society).
Miembro Internacional Commission on Glass (ICG)
Miembro Union Scientifique Technologique du Verre (USTV)
© Copyright: textos, gráficos, fotografías - SECV.

SUMARIO

III Editorial

ARTÍCULOS

- 367 Modificación superficial de materiales cerámicos por láser
P. Pardo, A. Puche, R. Ibáñez, J. Bastida, V. Primo.
- 372 Métodos químicos para obtener varistores basados en SnO₂
A. Mosquera, J.A. Varela, J.E. Rodríguez-Páez.
- 379 Degradación térmica de nanocomposites TEOS/resol y γ-APS/resol.
D. Soriano, A. Mazo, J. Rubio, F. Rubio, J.L. Oteo.
- 389 Degradación de recubrimientos ZrO₂-CaO/NiAlMo por oxidación isoterma.
A. Salazar, J. Gómez-García, P. Poza y V. Utrilla.
- 396 Estudio de la estabilidad de cerámicas de circonato de bario en condiciones reductoras.
P. Rey, J. Franco, A. Souto, F. Guitián.
- 401 Comportamiento en fractura de un eutéctico Al₂O₃/YAG crecido por solidificación direccional.
P. Poza, J.Y. Pastor, J. Llorca y Y. Waku.
- 408 Evolución del impacto del Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.
O. Sanz-Guerrero, P. Cubero, M.A. Rodríguez.

CONTENTS

- 367 Laser surface treatment of ceramic materials.
P. Pardo, A. Puche, R. Ibáñez, J. Bastida, V. Primo.
- 372 Chemical methods to obtain SnO₂ based varistors.
A. Mosquera, J.A. Varela, J.E. Rodríguez-Páez.
- 379 Thermal degradation of TEOS/resol and γ-APS/resol nanocomposites.
D. Soriano, A. Mazo, J. Rubio, F. Rubio, J.L. Oteo.
- 389 Degradation of thermal barrier coatings ZrO₂-CaO/NiAlMo by isothermal oxidation.
A. Salazar, J. Gómez-García, P. Poza y V. Utrilla.
- 396 Stability of barium zirconate ceramics under reducing conditions.
P. Rey, J. Franco, A. Souto, F. Guitián.
- 401 Fracture behaviour of a directionally solidified Al₂O₃/YAG eutectic.
P. Poza, J.Y. Pastor, J. Llorca y Y. Waku.
- 408 Impact evolution in the bulletin of the Spanish Ceramic and Glass Society.
O. Sanz-Guerrero, P. Cubero, M.A. Rodríguez.

- V PROGRAMA CONGRESO
- VI PATROCINADORES - ENTIDADES COLABORADORAS
- VIII PROGRAMA CONGRESO SECV (VALL D'ALBA)
- XIX ÍNDICE DE TRABAJOS
- XXV NOTICIAS
- XXIX SUPERVISORES
- XXXI ÍNDICE ANUAL
- XXXVI DIRECTORIO DE EMPRESAS
- XXXVIII CALENDARIO

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio

EDITOR

José Francisco Fernández
Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC

Editores Asociados:

Arte y Diseño: Jaume Coll. Museo Nacional de Cerámica González Martí
Ciencia Básica: Antonio Ramírez de Arellano López. Universidad de Sevilla
Electrocerámica: Amador Caballero. Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC
Esmaltes y Pigmentos Cerámicos: Juan Carda Castello. Universidad Jaume I.
Ladrillos y Tejas: Jorge Velasco. AITEMIN. Centro Tecnológico de la Arcilla Cocida
Materias Primas: M^a Flora Barba. Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC
Medio Ambiente: José Miguel Morte Poles. QUACER, SL
Cerámica blanca, Pavimentos y Revestimientos cerámicos: Antonio Barba. Instituto de Tecnología Cerámica
Refractarios: Antonio H. de Aza. Instituto de Cerámica y Vidrio
Vidrios: Alicia Durán. Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC

Comité Redacción: E. Criado, P. J. Sanchez-Soto

Comité Editorial Internacional:

J. L. Batista (P); R. Brook (GB); S. de Aza (E); F. Cambier (B); P. Durán (E); A. Escardino (E); G. Fantozzi (I); J. M^a Fernández-Navarro (E); A. García-Verduch (E); C. Guillemet (F); P. F. James (GB); E. Mari (RA); N. Claussen (A); A. West (G.B.) F. Marques (P); J. S. Moya (E); F. Nicoletti (I); T. Yamamoto (J); M. Yoshimura (J); C. Miratvilles (E); V. Orera (E);

TEMÁTICA

Los autores deben seleccionar un máximo de 4 palabras clave de la lista adjunta. De forma opcional se puede añadir 2 palabras claves designadas por el autor que no se encuentre en la lista.

La lista de palabras clave debe aparecer en la página del título de cada trabajo enviado seguida del resumen. La dirección completa del autor debe adjuntarse incluyendo el correo electrónico de contacto.

Síntesis y procesamiento

Acabado. Conformado. Fusión. Laminados. Laminas gruesas/delgadas. Materias primas. Métodos de deposición. Molienda. Prensado. Procesamiento. Reactividad. Recubrimientos. Secado. Sinterización. Sol-gel. Suspensiones. Síntesis.

Estructura y microestructura

Bordes de grano. Crecimiento de grano. Diagramas de fases. Espectroscopia. Ensayos no destructivos. Impurezas. Interfases. Materiales compuestos. Métodos de difracción. Microscopía. Microestructura. Nanocomposites. Nanopartículas. Porosidad. Superficies.

Propiedades

Color. Conductividad. Corrosión. Desgaste. Dureza. Fatiga. Fractura. Modelización. Piezoelectricidad. Plasticidad. Propiedades eléctricas/dieléctricas. Propiedades ferroeléctricas. Propiedades magnéticas. Propiedades Mecánicas. Propiedades ópticas. Propiedades térmicas/termomecánicas. Propiedades químicas. Reología.

Aplicaciones

Actuadores. Aisladores. Aplicaciones Estructurales. Aplicaciones Magnéticas. Arqueometría. Baterías. Biocerámicas/biovidrios. Cerámica roja/blanca. Cerámicas no oxídicas. Esmaltes. Fritas. Herramientas de corte. Membranas. Pavimentos y revestimientos. Pilas de Combustible. Porcelana. Recubrimientos funcionales. Refractarios. Sellos/Unión. Semiconductores. Sensores. Substratos. Superconductores. Varistores. Vitrocerámicas.

SCOPE

Authors must select a maximum of 4 keywords from the attached list. Authors can nominate 2 additional keywords not included in the list. Keywords must be indicated in the title page of each paper submitted. Author's complete address including email must be also included.

Synthesis and processing

Coatings. Deposition methods. Drying. Finishing. Melting. Milling. Pressing. Processing. Raw materials. Reactivity. Shaping. Sintering. Sol-gel. Suspensions. Synthesis. Thick/Thin Films.

Structure and microstructure

Composites. Diffraction methods. Grain boundaries. Grain growth. Impurities. Interphases. Microstructure. Microscopy. Nanocomposites. Nanoparticles. Non-destructive tests. Phase diagrams. Porosity. Spectroscopy. Surfaces.

Properties

Chemical properties Colour Conductivity Corrosion Electric/Dielectric properties Fatigue Ferroelectric properties Fracture Hardness Magnetic properties Mechanical properties Modelling Optical properties Piezoelectricity Plasticity Rheology Thermal/ Thermomechanic properties Wear resistance.

Applications

Actuators. Archeometry. Batteries. Bioceramics/bioglasses. Cutting Tools. Frits. Fuel cells. Functional coatings. Glass ceramics. Glazes/enamels. Insulators. Magnetic applications. Membranes. Non-oxide ceramics. Porcelain. Red/white ceramics. Refractories. Sealing/joining. Semiconductors. Sensors. Structural applications. Substrates. Superconductors. Tiles. Varistors.

XLVI Congreso Nacional de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

El XLVI Congreso Nacional de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, se va a celebrar en la ciudad castellanense de Vall d'Alba, los próximos 25 al 27 de octubre de 2006. La elección se debe a que en dicha ciudad se está desarrollando actualmente un nuevo polo cerámico, dentro del clúster cerámico de Castellón, con una transformación de su economía, pasando a ser de eminentemente agrícola hacia la industrial.

Tradición y modernidad se cruzan en el enclave de localización de Vall d'Alba, situada en el interior de Castellón y junto con las ciudades de Cabanes, Villafamés y Villanueva de Alcolea, configuran la Comarca del "Plà de l'Arc", denominada así por encontrarse un Arco de Triunfo Romano muy bien conservado, en pleno trazado de la Vía Augusta, que cruzaba dicha comarca. Actualmente, se encuentra en construcción el futuro aeropuerto de Castellón, en dicha comarca.

La SECV quiere estar cerca una vez más de este sector industrial tan importante, siendo actualmente uno de los primeros productores mundiales con cifras de producción de más de 600 Mm²/Año de baldosas cerámicas. Ya en anteriores ediciones se ha realizado en Alcora, Vila-real y Onda. Esta capacidad productiva de una industria fuerte en exportación, se ve peligrar debido a la fuerte competencia de terceros países productores. Sendo necesaria la interacción tecnológica con los avances científicos en el conocimiento de los materiales. Aspectos tales como: el desarrollo de nuevos materiales procesos, propiedades superficiales y búsqueda de nuevas propiedades, son campos de alto interés para el sector industrial cerámico, junto con el ahorro energético y el estudio de medidas medioambientales. Todo ello, aplicado también al campo tan importante como es el del vidrio y junto al conocimiento de la cerámica más tradicional, serán los aspectos a discutir en el Congreso de Vall d'Alba.

Por último, el Comité Organizador del XLVI Congreso Nacional de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio quiere transmitir su agradecimiento, en primer lugar al Ayuntamiento de Vall d'Alba, por ser la ciudad sede del Congreso, al complejo residencial y turístico de Marina D'Or, por las facilidades prestadas como sede residencial y organizativa de los aspectos lúdicos del Congreso y también a todos los patrocinadores que con su colaboración hacen posible la realización de estos eventos. También se extiende el agradecimiento a todas las asociaciones técnicas y empresariales del sector cerámico de Castellón, así como a los museos de cerámica de Onda, Vila-real y Alcora, a la Asociación de Cerámica Viva y al Museo Nacional de Cerámica y agradecer también la fuerte colaboración del Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC, al Instituto de Tecnología Cerámica y ALICER, a la Universitat Jaume I de Castellón y a la empresa AS&Design, esta última por su importante labor en la Secretaría del Congreso.

Fdo. Juan B. Carda Castelló y Antonio Barba Juan, Presidente y Vice-Presidente del Comité Organizador del XLVI Congreso Nacional de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, en Vall d'Alba (Castellón).

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio

NORMAS DE PUBLICACIÓN - INSTRUCTIONS FOR PAPERS

ENVIO DE ARTÍCULOS

El trabajo original y dos copias se entregarán en la Redacción del Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, ICV-CSIC, C/ Kelsen 5. 28049, Madrid.

- 1. TÍTULO.** El título deberá ser conciso y reflejar con la mayor precisión el contenido del trabajo. Se adjuntará el título en inglés.
- 2. AUTORES.** Debajo del título se indicará el nombre y apellidos del autor o autores y el nombre del centro donde se haya realizado el trabajo.
- 3. RESUMEN.** El texto deberá ir precedido de un resumen con una extensión máxima de 200 palabras. Es necesario adjuntar el correspondiente resumen en inglés.
- 4. PALABRAS CLAVE.** A continuación del resumen se indicarán las palabras clave que mejor describan el contenido del trabajo, hasta un máximo de cinco. Se adjuntarán las palabras clave en inglés.
- 5. TEXTO.** El texto deberá presentarse en castellano o inglés, mecanografiado a doble espacio por una sola cara, ajustándose en lo posible al tamaño de 21 por 29,7 cm (UNE-A4), con un margen lateral izquierdo de 2 a 3 cm. Su extensión total será de 8.000 palabras. En términos generales, cada figura simple equivale a 200 palabras y cada tabla a 300 palabras. Para facilitar su comprensión, el texto se dividirá en apartados lógicos con un breve epígrafe precedido de su número de orden en caracteres arábigos. Dentro de cada apartado se establecerán las subdivisiones necesarias para una clara sistemática expositiva, como indica el siguiente ejemplo:

1. INTRODUCCIÓN

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Identificación de las materias primas

2.1.1. Análisis químico

2.1.1.1. Granulometría

El empleo de símbolos, abreviaturas de magnitudes físicas y unidades deberán ajustarse al Sistema Internacional de Unidades.

6. TABLAS, GRAFICAS Y FOTOGRAFÍAS. Las tablas y figuras (gráficas y fotografías) deberán ajustarse, en cada caso, a la extensión y a los requerimientos del trabajo. No deberán emplearse simultáneamente tablas y gráficas para representar los mismos resultados. Las tablas deberán numerarse en su cabecera con caracteres romanos e ir provistas de un breve título. Las figuras se numerarán correlativamente de acuerdo con su cita en el texto y junto con las tablas se incluirán en hojas aparte al final del texto. Deberán poseer calidad suficiente para su reproducción directa.

7. BIBLIOGRAFIA. Las referencias bibliográficas se numerarán correlativamente por orden de cita. Su número se indicará entre paréntesis. Toda la bibliografía citada se reunirá por orden correlativo en una hoja independiente, que se incluirá al final del texto. En el caso de revistas, cada cita debe incluir los siguientes datos: iniciales del nombre de los autores, apellidos de los autores, título del artículo en su idioma original, abreviatura del nombre de la revista (de acuerdo con las indicaciones del Chemical Abstracts Service Source Index, CASSI), volumen, número, páginas inicial y final y año. Las citas de los trabajos publicados en libros o libros de congresos deben incluir (cuando proceda), además de los datos anteriores: el título, los editores y emplazamiento de la editorial y la fecha de publicación. En el caso de idiomas escritos con caracteres no latinos, todos los títulos deberán sustituirse por su traducción española, indicándose entre paréntesis el idioma original.

8. PRUEBAS DE IMPRENTA. Los autores recibirán las correspondientes pruebas de imprenta, que deberán devolver corregidas en el plazo de una semana a partir de su recepción. Pasado este plazo, las correcciones serán realizadas por la Redacción de esta revista, declinándose toda responsabilidad sobre las erratas que involuntariamente pudieran quedar sin corregir. No se admitirán en las pruebas de imprenta modificaciones con respecto al texto original recibido, o, en tal caso, el importe de éstas será a cargo de los autores.

9. ADMISION DE ORIGINALES. Todos los artículos originales recibidos serán revisados por dos supervisores, cuyas sugerencias se enviarán a los autores para que realicen las modificaciones pertinentes. Sólo se aceptarán trabajos originales que no hayan sido anteriormente publicados en otras revistas. Una vez el trabajo haya sido revisado y aceptado para su publicación, los autores enviarán un diskette conteniendo la versión final junto con la copia impresa de la misma. Los ficheros tipo wpg, doc o txt son los más adecuados para su reproducción. Compruebe que ambas copias coinciden exactamente.

SUBMISSION OF PAPERS

The original paper and two copies should be sent to the Conference Secretariat or to the "Redacción del Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio", ICV- CSIC, C/ Kelsen 5. 28049 Madrid.

- 1. TITLE.** It should be concise and reflect the contents of the publication.
- 2. AUTHORS.** Underneath the title author's (authors's) full name(s) will be indicated, as well as the name of the institution where the research was conducted.
- 3. ABSTRACT.** The text will be preceded by a short abstract, 200 words maximum.
- 4. KEY WORDS.** The abstract should be followed by a maximum of five key words that describe the paper contents.
- 5. TEXT.** The text will be submitted in Spanish or English, typewritten with double line spacing and using the front page only, the page being adjusted to UNE Standard A4 (21 x 29,7 cm) with a 2-3 cm left hand margin. The total length of the article should not exceed 8.000 words. Each single figure cover approximately 200 words and each table 300 words. For easier comprehension, it is recommended to structure the text into logical sections provided with a short heading and sequentially numbered in Arabic. Such sections may have any number of subsections or chapters, identified according to the example below:

1. INTRODUCTION

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1. Identification of raw materials

2.1.1. Chemical analysis

2.1.1.1. Granulometry

The use of symbols, abbreviations or acronyms of physical magnitudes should follow the International Unit System.

6. TABLES AND FIGURES. Tables and figures (graphs and photographs) have to adjust in any case to the scope and requirements of the research reported. Tables and graphs should not be used simultaneously to represent identical data. Tables will be numbered in Romans and provided with a short legend. Figures will be numbered correlatively and in the order of quotation in the text. Tables and figures will be presented on separate sheets at the end of the paper. Tables and figures will have to be expressly mentioned in the text.

7. REFERENCES. References should be listed in the order in which they appear in the paper. The order numbers in the text should be into brackets. All references should be listed together on a separate page. References to periodical papers must include the authors' names, paper title, periodical title, volume, number, page range and year. Papers from books or proceedings should include also the title of the proceedings, the name of Editors, the location of the publisher and the year of publication.

8. GALLERY PROOFS. The authors will receive the respective printer's slips for proof reading, which must be returned within one week. After this time, the Bulletin's editorial staff will proof the gallery with no liability for errata remaining in the text. Upon gallery proofs, no modifications of the original text can be accepted, unless the author bears the charges.

9. REVIEW AND PUBLISHING. The Editorial Committee will select two reviewers for any original manuscript received and will returned to the authors the reviewer's comments, recommending introducing the suggested changes. Only original manuscripts will be accepted. When the paper has been approved, the authors will submitted a disk containing the final version in wpg, doc or txt type file in addition to the final hard copy. Make sure that the disk and hard copy match exactly.

Modificación superficial de materiales cerámicos por láser

P. PARDO^A, A. PUCHE^B, R. IBÁÑEZ^B, J. BASTIDA^A, V. PRIMO^B

a) Departamento de Geología de la Universidad de Valencia

Dr. Moliner, 50, 46100-Burjasot-España

b) Instituto de Ciencia del Materiales de la Universidad de Valencia (I.C.M.U.V.)

Pol. "La Coma" s/n, 46980 Paterna (Valencia) - España

En el presente trabajo se estudia la reducción de la porosidad superficial de cuerpos cerámicos porosos por láser. El tratamiento se realiza en dos etapas: En la primera las superficies de los cuerpos cerámicos se impregnan con una solución basada en silicato sódico y/o potásico susceptible de formar vidrio durante el tratamiento láser. En la segunda etapa se irradian los cuerpos cerámicos, ensayándose diferentes configuraciones de los parámetros de la radiación láser. Se realizan ensayos de absorción de agua para evaluar la evolución de la porosidad, obteniendo reducciones significativas con respecto al valor de la cerámica sinterizada sin tratar. Se caracterizan las fases cristalinas en función del tipo de tratamiento por medio de difracción de rayos X, y se estudia la superficie generada mediante microscopía óptica y electrónica.

Palabras clave: Láser, cerámica, porosidad, superficie.

Laser surface treatment of ceramic materials

Reduction of surface porosity in ceramic bodies by laser is studied. Laser treatment consist in two stages; in the first one, ceramic bodies are coated with a sodium and or potassium silicate based solution, which can form glass during laser radiation. In the second stage coated ceramic bodies are radiated with some configurations of laser radiation parametres. Porosity of the samples is characterized by water absorption test, and the modified surface is studied by XRD and electronic and optic microscopy.

Keywords: laser, ceramics, porosity, surface.

1. INTRODUCCIÓN

El tratamiento superficial de materiales es una de las principales aplicaciones de los sistemas de radiación láser. Gracias a la aparición de equipos cada vez más fiables y a la evolución de sus precios, el interés industrial de estos sistemas ha aumentado en los últimos años (1).

Un ejemplo de estas aplicaciones emergentes es el de tratamientos superficiales, en algunos casos como alternativa a procesos de mecanizado (2) y en otros como modificación de las propiedades físico-químicas de la superficie (3) y (4). La radiación láser permite modificar las propiedades físico-químicas de la superficie de materiales cerámicos porosos, como por ejemplo productos de tierra cocida de cara vista, o materiales porosos de revestimiento no esmaltados. Esta modificación posibilita el uso de dichos materiales cerámicos no gresificados (más económicos) en aplicaciones donde la porosidad abierta sea indeseable (revestimientos para exteriores, resistentes a agentes químicos, etc.).

Se ha estudiado la aplicación de la radiación láser a distintas bases cerámicas. En unos casos se logra un esmaltado rápido y bien controlado desde los parámetros de aplicación de la radiación (5), o incluso combinando distintas fuentes de láser (6). En otros trabajos se mejoran las condiciones de la

lechada que recubre las juntas entre las piezas cerámicas (7). En cuanto a modificaciones superficiales, en (8), se estudia la mejora de propiedades de la superficie de refractarios de alúmina por irradiación directa con láser, sin adición de ningún otro material.

En este trabajo se estudia la modificación de la porosidad abierta superficial de cuerpos cerámicos de mayólica pretratados térmicamente.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Como base para la realización de los estudios de modificación superficial se tomó una pasta de composición tipo mayólica suministrada por la empresa VICAR, S.A. Los resultados del análisis químico de la pasta se resumen en la tabla I:

Como sustancias de impregnación se emplearon dos silicatos; Na_2SiO_3 y K_2SiO_3 .

TABLA I. ANÁLISIS QUÍMICO DE LA COMPOSICIÓN CERÁMICA BASE.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Pérdida
(% masa)	56.1	13.3	0.6	0.6	4.3	11.5	1.5	0.1	11.7

2.2. Equipo Láser

Se empleó un láser Macsa Scriptmark 100W de CO₂ de modo continuo, con una lente focal de 195 mm. La potencia nominal es de 85 W, y la velocidad máxima de trabajo de 700 mm/s. El haz es dirigido por dos espejos galvanométricos controlados por ordenador con un área máxima de trabajo de 100 cm². Su longitud de onda principal es de 10.6 μm, aunque presenta otra secundaria a 9.6 μm.

2.3. Procedimientos

Para aplicar los distintos tratamientos superficiales a la base cerámica de manera reproducible, y para facilitar posteriormente la caracterización de la superficie tratada, se conformaron probetas cúbicas a partir de la pasta cruda descrita anteriormente. Estas probetas fueron sometidas a un tratamiento térmico de cocción a 1050 °C durante 30 min., con una rampa de calentamiento de 6 °C/min., y enfriamiento libre en horno.

Con objeto de homogeneizar todas las caras de las probetas y eliminar sustancias contaminantes que pudieran interferir en el tratamiento de las superficies se procedió al pulido de las mismas, en una pulidora Buehler Metaserv, Grinder-Polisher operando a 300 rev/min. con discos P/25 200-P600. Posteriormente se introdujeron en un baño de ultrasonidos durante 5 min. para limpiar y desincrustar aquellas partículas que durante el pulido hubiesen quedado adheridas a la superficie. Por último, se introdujeron en estufa de aire forzado durante 12 h., para garantizar que antes del tratamiento las probetas estaban completamente secas.

En la Tabla II se indican las soluciones de impregnación utilizadas.

TABLA II. DESCRIPCIÓN DE LOS TIPOS DE IMPREGNACIONES.

Nomenclatura	Recubrimiento
1	Na ₂ SiO ₃
2	K ₂ SiO ₃
3	Na ₂ SiO ₃ + K ₂ SiO ₃ (1:1 en masa)

TABLA III. CONJUNTOS DE CONDICIONES CON SU RESPECTIVO VALOR DE Δ_E.

	Potencia (W)	Velocidad (m/s)	Focalización (mm)	Resolución (%)	Interlineado (mm)	Δ _E (kJ/m ²)
A	85	0.7	+50	50	0.1	242.86
B	85	0.7	+50	50	0.05	
C	85	0.7	0	50	0.1	303.57
D	85	0.7	0	50	0.05	

Las impregnaciones se aplicaron por inmersión completa de las probetas en el preparado (previamente homogeneizado en las mezclas) durante 10 min. Completado este tiempo se extraen las probetas y se retira el exceso de solución.

En la fase de irradiación se ensayaron distintas configuraciones de los parámetros del láser (potencia, velocidad, focalización, resolución e interlineado), con el fin de ampliar el estudio. Dichos parámetros pueden englobarse en una magnitud definida como "Densidad de Energía Dinámica (Δ_E)", que se define como el cociente entre la energía

irradiada y el área barrida por el haz:

$$\delta_E = \text{Energía} / \text{Área} = P \cdot r / d \cdot v = (\text{J/s}) / (\text{m} \cdot \text{m/s}) \quad (\text{J/m}^2) \quad [1]$$

Donde:

P es la potencia del láser (W)

d es el diámetro del spot (m)

r es el porcentaje de resolución al que se trabaja, expresado en tanto por uno

v es la velocidad del haz (m/s)

Se ha asumido que el área de barrido por unidad de tiempo que dibuja el haz en su recorrido es un rectángulo de altura d y de base la distancia que recorre el haz en la unidad de tiempo. El valor de d se determinó experimentalmente en condiciones de focalización (200 μm) y con desfocalización positiva de 50 mm (250 μm).

El parámetro de interlineado determina la distancia entre dos barridos consecutivos del haz. Por tanto no interviene en la Δ_E tal y como ha sido definida, aunque sí que afecta a la cantidad total de energía recibida por la superficie. El valor del interlineado se ha escogido teniendo en cuenta la forma del perfil de energía gaussiano que presenta el spot (9,10), y su tamaño. De esta forma se han elegido dos valores que provocan el solapamiento de las colas de la función en mayor (0.05 mm) y menor (0.1 mm) medida.

Se trabajó con cuatro conjuntos de condiciones de radiación, resumidos en la Tabla III:

La combinación de estos cuatro conjuntos de condiciones con los tres tipos de recubrimiento generan el cuerpo experimental de este trabajo.

Una descripción más detallada de este procedimiento puede encontrarse en la patente de invención 200401994 de la oficina española de patentes y marcas.

2.4. Caracterización y ensayos

Para evaluar las características de las superficies obtenidas con los tratamientos se emplearon las siguientes técnicas y ensayos:

- Capacidad de absorción de agua. Se empleó para analizar la porosidad de las superficies tratadas. Se aplicó el método al vacío descrito en la norma UNE-EN ISO 10545-3. (11).

- Cinética de absorción de agua. Se estudió la variación de la masa de las probetas al sumergirlas en agua, durante un tiempo de 10 minutos. Para ello se empleó una balanza Mettler Toledo PB3030-S con accesorio para la determinación de la densidad en sólidos, controlada por ordenador a través del software de adquisición de datos, que registraba la lectura de masa cada segundo.

- Difracción de rayos X. El seguimiento de las fases en la superficie de las probetas se realizó con esta técnica. El equipo empleado fue un difractómetro Siemens D-500, de geometría Bragg-Brentano, utilizando la radiación $K\alpha$ del Cu y monocromador secundario (filtro de Ni) trabajando a 40 kV y 20 mA, con rendijas de apertura y recepción grandes (1° , 1° , 1° , y 0.15°). Los registros se efectuaron de 5° a 65° , con un paso de 0.05° , y un tiempo de conteo de 5 s. La adquisición y el tratamiento de datos se efectuaron utilizando diferentes programas del paquete Diffra-Plus.

- Microscopía electrónica de barrido. Se utilizó un microscopio Hitachi 4100 de emisión de campo, operando a 20 kV.

- Microscopía Óptica. Se realizaron secciones delgadas ($30 \mu\text{m}$ de espesor) de la sección transversal de las probetas para su observación en un microscopio Zeiss Axioskop..

3. RESULTADOS

En la Tabla IV se recogen los valores de absorción de agua obtenidos para las distintas probetas. El valor de la probeta "Ø" es el promedio de seis piezas cerámicas cocidas, pulidas y tratadas por ultrasonidos a las que no se les aplicó ningún tratamiento. Lo emplearemos como valor de referencia para comparar los resultados de absorción de agua de las muestras tratadas.

TABLA IV. RESULTADOS DEL ENSAYO DE ABSORCIÓN DE AGUA DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS.

Probeta	Absorción Agua (%)	Probeta	Absorción Agua (%)
1A	11,7	3A	2,0
1B	10,7	3B	1,1
1C	10,6	3C	8,5
1D	11,3	3D	7,4
2A	0,2	Ø	12,2
2B	4,6		
2C	1,5		
2D	10,6		

Las Figuras 1 a 3 muestran los resultados de las medidas de cinética de absorción de agua. El blanco es el promedio de los valores obtenidos para las probetas sin tratamiento.

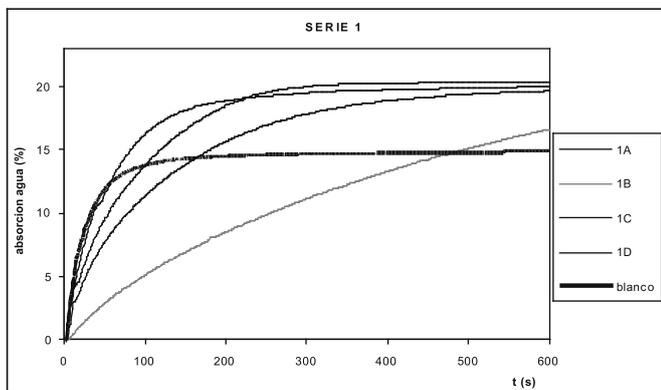


Fig. 1- Representación de los valores de absorción de agua frente al tiempo obtenidos en el ensayo de cinética de absorción de agua para la serie 1.

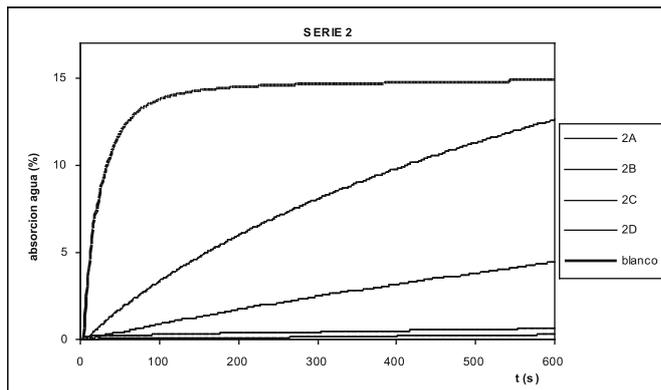


Fig. 2- Representación de los valores de absorción de agua frente al tiempo obtenidos en el ensayo de cinética de absorción de agua para la serie 2.

La Fig. 4 incluye el seguimiento de las fases cristalinas presentes en las superficies de las probetas mediante difracción de rayos X, así como un registro de referencia en una probeta cocida, pulida y sonicada, pero sin tratamiento alguno (Difractograma (1)). Incluye también los difractogramas de las probetas 1C, 2C y 3A.

FIGURA 4

Las observaciones al microscopio se practicaron en las superficies irradiadas así como en secciones transversales

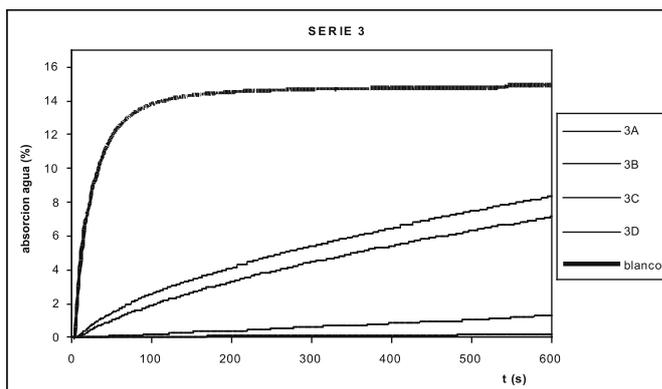


Fig. 3- Representación de los valores de absorción de agua frente al tiempo obtenidos en el ensayo de cinética de absorción de agua para la serie 3.

del cuerpo cerámico, lo que permite evaluar el espesor de la zona afectada por el tratamiento y su aspecto. En la Figura 5 se muestran ejemplos de observación en sección transversal tanto de microscopía óptica como electrónica.

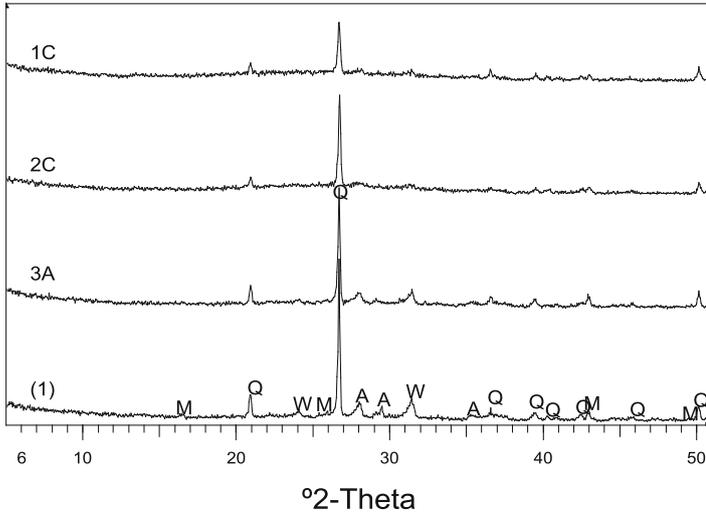


Fig. 4- Gráfica comparativa de los registros de difracción de diferentes probetas, identificación de las fases cristalinas presentes. M, mullita (15-776); Q, cuarzo (5-490); W, wollastonita (42.395); A, anortita (12-301,9-465). Los números entre paréntesis corresponden a los de las fichas ICDD.

espesor regular a lo largo de la pieza. Este espesor depende de las condiciones de irradiación a las que se somete la pieza, y del material irradiado.

Mediante difracción de rayos X se ha puesto de manifiesto que la capa de cuerpo cerámico afectada por la irradiación presenta una mayor proporción de fase vítrea, hecho que se desprende de los mayores valores de intensidad difusa en todo el fondo del difractograma, así como en la disminución de las intensidades de los picos de las diferentes fases cristalinas, con total desaparición de los picos de mullita.

5. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se deduce que es posible reducir significativamente la porosidad de materiales cerámicos con los procedimientos aplicados. Es posible, además, controlar la composición de la superficie, así como el espesor de la zona afectada.

Todo ello permite obtener materiales de prestaciones superiores que vengán determinadas por impermeabilización de la superficie.

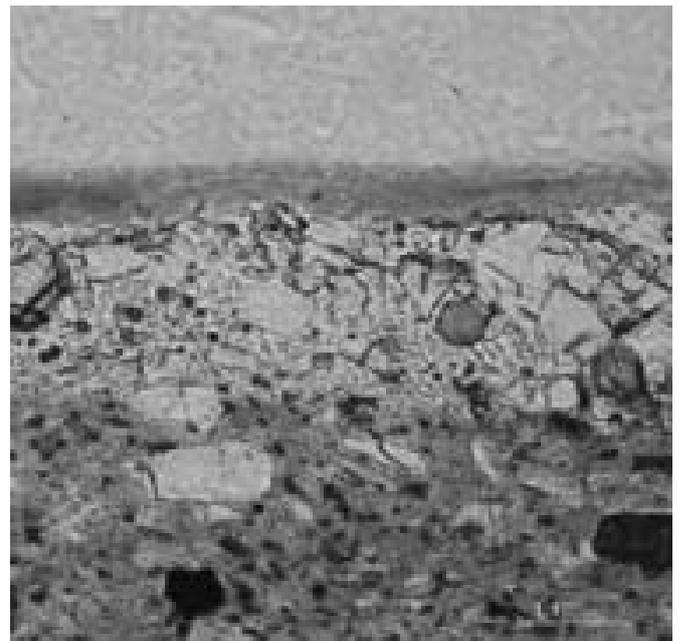
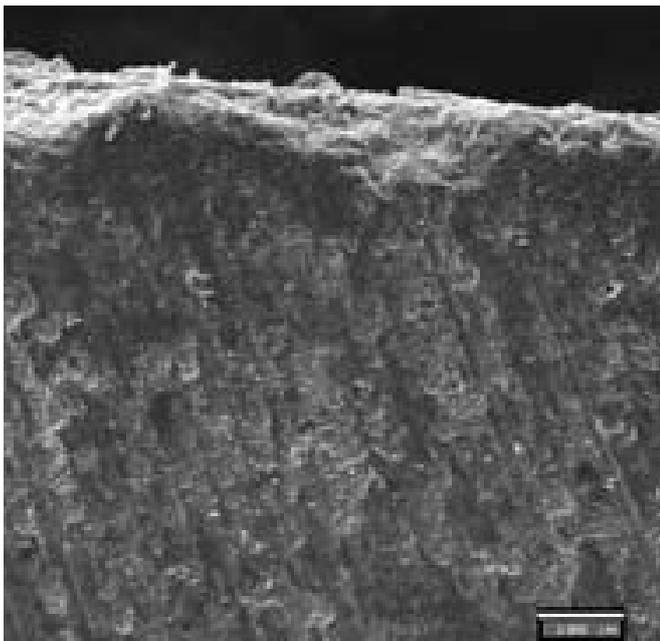


Fig. 5- Imágenes de microscopía óptica y electrónica de barrido de la sección transversal de la muestra 3A (barras = 100µm).

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Las medidas de absorción de agua ponen de manifiesto la eficiencia de los tratamientos láser en probetas con tratamiento de impregnación. Los valores más bajos de absorción se apreciaron para los tratamientos en cuya impregnación se incluye el K_2SiO_3 . Es de destacar el efecto sinérgico que presenta la impregnación con la mezcla de silicatos, donde se combinan las mejores propiedades reológicas del K_2SiO_3 con la mayor capacidad de formación de vidrio del Na_2SiO_3 .

Este efecto es más perceptible en las gráficas de cinética de absorción de agua, apreciándose las mayores reducciones de absorción en la serie 3.

Las observaciones de microscopía ponen de manifiesto que la superficie modificada por el tratamiento presenta un

AGRADECIMIENTOS

A.P. agradece a la Generalidad Valenciana la ayuda obtenida a través de la beca CTBPRB2003/137.

P.P. agradece al Servicio de Investigación de la Universidad de Valencia la ayuda obtenida a través de la beca 20020330.

Los autores desean expresar su agradecimiento a la empresa VICAR, S.A. por el suministro de los materiales empleados en este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. C. Williams, "CO₂ laser processing -an overview-", Eng. Tech. 69, 43-52 (1997).
2. P. Moreno, C. Méndez, A. García, E. Conejero y L. Roso "Micromecanizado de materiales cerámicos mediante láser de femtosegundo" Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 1, 9-12 (2005)
3. R. Vilar, "Laser cladding", J. Laser Appl., 11, 64-79 (1999).
4. R.I. Merino, J.I. Peña, V.M. Orera, A. Larrea, A.J. Sánchez-Herencia "Resolidificación superficial de eutécticos Al₂O₃-YSZ asistida por láser", Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 5, 855-862 (2004)
5. R. Akhter, , L. Li, R. E. Edwards and A. W. Gale, "Rapid laser surface enamelling by powder feeding technique", Appl. Surf. Sci., 208, 453-457 (2003).
6. D. Triantafyllidis, L. Li and F. H. Stott, "Surface treatment of alumina-based ceramics using combined laser sources", Appl. Surf. Sci., 186, 140-144 (2002).
7. R. Akhter, , L. Li, R. E. Edwards and A. W. Gale, "Porosity/bubble formation mechanism in laser surface enamelling", Appl. Surf. Sci., 208, 447-452 (2003).
8. M. J. J. Schmidt, and L. Li, "High power diode laser surface treatment of mullite crucible material", Appl. Surf. Sci., 168, 9-12 (2000).
9. E. W. Kreutz, J. Gottmann, A. Husmam, and M. Sommer, "Laser radiation as a tool to generate well defined thin ceramic for applications", Mat. Sci. Forum, 301, 287-307 (1999).
10. J. Mazumder, M. N. Azer and A. Kar, "An investigation of thin film growth during laser chemical vapor deposition", Plasma and laser processing of materials, 350-373 (1991).
11. Norma Española UNE-En ISO 10545-3, "Baldosas cerámicas Parte 3: Determinación de la absorción de agua, de la porosidad abierta, de la densidad relativa aparente y de la densidad aparente", AENOR.

Recibido: 08/02/05

Aceptado: 28/07/06



Métodos químicos para obtener varistores basados en SnO₂

A. MOSQUERA¹, J. A. VARELA², J.E. RODRÍGUEZ- PÁEZ¹.

¹Grupo CYTEMAC. Departamento de Física/FACENED
Universidad del Cauca. Calle 5 # 4-70. Popayán – Cauca / Colombia.
Tel. 57-8209800 Ext 2410. Fax 57-8209860.

²LIEC. Universidad Estadual Paulista. Instituto de Química.
Araraquara – Brasil.

La síntesis de polvos cerámicos basados en SnO₂ fue realizada a través de los métodos de coprecipitación y precursor polimérico (Pechini) y el producto obtenido fue utilizado para obtener varistores del sistema Sn-Co-Nb-Ti-Al. Las partículas del polvo cerámico obtenido presentaron tamaño nanométrico y según los resultados de Difracción de Rayos X, la fase cristalina más importante presente en ellas fue SnO₂. Para determinar el comportamiento de las muestras sintetizadas frente a los tratamientos térmicos se realizó análisis térmico (ATD/TG) de las mismas. De los estudios de dilatometría, realizados a muestras prensadas previamente, se determinaron las condiciones óptimas de sinterización de esta materia prima. Las propiedades microestructurales y eléctricas de muestras sinterizadas fueron estudiadas utilizando microscopía electrónica de barrido MEB y curvas I-V. Las muestras presentaron comportamiento varistor independientemente del método de síntesis utilizado, con valores tan altos del coeficiente no-lineal como 32. La presencia de Al³⁺ favoreció la concentración de vacantes de oxígeno y el crecimiento del tamaño de grano.

Palabras clave: síntesis; Pechini; Coprecipitación; Varistor; SnO₂.

Chemical methods to obtain SnO₂ based varistors

Synthesis of SnO₂ ceramic powders was made by coprecipitation method and polymeric precursor method (Pechini) to obtain Sn-Co-Nb-Ti-Al varistor systems. The particles of the obtained ceramic powder presented nanometric size and SnO₂ was the principal crystalline phase in them according to X-ray diffraction results. To determine the behavior of the synthesized samples in front of the thermal treatments, thermal analysis (DTA/TG) were made. Dilatometric studies on previously pressed samples were carried out. The optimal conditions of sintering of this raw material were determined. Microstructures and electric properties of sintered samples were studied using scanning electron microscopy (SEM) and I-V characteristics curves. The samples presented varistor behavior independent of the synthesis method used, with high nonlinearity values as 32. The presence of Al³⁺ favored the concentration of oxygen vacancies, and the grain growth.

Keywords: Synthesis; Varistor; SnO₂; Coprecipitation; Pechini.

1. INTRODUCCIÓN

El SnO₂ es un semiconductor tipo n con una estructura cristalina tetragonal tipo rutilo (1). El SnO₂ es ampliamente utilizado en la industria del vidrio (2), e igualmente puede ser usado como electrodo y como dispositivo electro-luminiscente (3). Es ampliamente conocido en el campo tecnológico por sus aplicaciones como recubrimiento, catalizador, soldadura, sensor de gas y varistor(4-6).

El SnO₂, así como el ZnO y el TiO₂ (7-8), es utilizado en la fabricación de varistores pero presenta el inconveniente de que no densifica. La máxima densificación de los cerámicos de SnO₂ se logra con la introducción de agentes densificantes como el CoO (9), el Nb₂O₅ y el MgO, principalmente. Por otro lado, el Nb₂O₅ permite incrementar la conductividad electrónica a través de la red del SnO₂ (9). Considerando el uso del SnO₂ como varistor, actualmente se investiga la adición de dopantes como el MnO₂, ZnO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, Ta₂O₅, Al₂O₃, entre otros, con el objetivo de optimizar las propiedades eléctricas de estos dispositivos; se busca obtener mayores valores de alfa (α), un adecuado campo de ruptura (E_r) y menores corrientes de fuga (I_f), con mejoras apreciables en el tiempo de respuesta

a la sobretensión y a la degradación.

Los varistores basados en óxido de estaño presentan características eléctricas altamente no lineales, similares a las de los varistores comerciales de óxido de zinc (10), con la ventaja de que la cerámica de SnO₂ presenta una sola fase cuando la concentración de dopantes es baja, facilitando el control microestructural del material, y posee elevada resistencia a la degradación (11). Además, las cerámicas de SnO₂ necesitan concentraciones bajas de dopantes para alcanzar buenas características varistoras y alta densificación (12).

Los métodos más utilizados para la obtención de polvos cerámicos de SnO₂ son los de coprecipitación, sol-gel, condensación de una fase gaseosa, "spray pyrolysis", microondas, microemulsión, precursor polimérico, ruta hidrotermal, entre otros (12). El método de coprecipitación y el de sol-gel son preferidos por la facilidad de ejecución (2,13) y por los buenos resultados obtenidos, aunque el método más prometedor para la obtención de nanopartículas de SnO₂ es el método de precursor polimérico o método Pechini (14). Este

método consiste en la formación de “quelatos” en sistemas donde sales de los cationes metálicos son disueltas en un medio acuoso que contiene un ácido carboxílico normalmente ácido cítrico; posteriormente se favorece la polimerización del sistema a través de reacciones de poliesterificación con un polialcohol, usualmente el etilenglicol.

En este trabajo se sintetizaron polvos cerámicos de SnO_2 por rutas diferentes a la tradicional mezcla de óxidos. Para obtener polvos del sistema Sn-Co-Nb-Ti-Al con tamaño nanométrico se utilizaron los métodos de precursor polimérico o Pechini (PCH)(14) y coprecipitación controlada (MPC)(15). Se optimizaron los parámetros más importantes involucrados en estos procesos y con la materia prima obtenida se conformaron varistores los cuales se caracterizaron microestructural y eléctricamente.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los polvos cerámicos que se utilizaron para obtener varistores basados en SnO_2 fueron sintetizados por los mencionados métodos MPC y PCH. Los precursores utilizados fueron cloruro de estaño ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Mallinckrodt), acetato de cobalto ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – Aldrich), nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – Merck), óxido de titanio (TiO_2 – Aldrich), butóxido de titanio ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{Ti}$ – Aldrich), utilizado para PCH, y óxido de niobio (Nb_2O_5 – Aldrich); las composiciones molares de los sistemas estudiados se indican en la tabla I.

TABLA I. COMPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS, EN % EN MOLES SINTETIZADAS POR MPC Y PCH.

	SnO_2	Co_3O_4	Nb_2O_5	TiO_2	Al_2O_3
SCNT05A	97.9	1	0.05	1	0.05
SCNT1A	97.85	1	0.05	1	0.1
SCNT2A	97.75	1	0.05	1	0.2

Para la obtención del polvo cerámico por MPC se partió de una solución 0.3M de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a la que se le adicionó de una manera controlada NH_4OH (Mallinckrodt) para generar y/o favorecer las diferentes reacciones de hidrólisis y condensación en el sistema; la solución fue llevada hasta un valor de pH de 6,5 (15). A esta suspensión de estaño se le adicionaron las otras soluciones de Co y Al, las cuales se encontraban a un valor de pH de 9,5 y 8,0 respectivamente, que fueron determinados previamente de las curvas de valoración realizadas a cada uno de estos sistemas. Posteriormente se adicionaron las suspensiones de Ti y Nb. Esta mezcla fue vigorosamente agitada, utilizando un dispersor de alta cizalla (Ultraturrax IKA T50), y posteriormente sometida a procesos de secado en rotavapor, redispersión del sólido húmedo en agua y envejecimiento del sistema; este proceso se repitió tres veces. El sólido seco obtenido después de cumplidas estas etapas del método, se trató térmicamente a 60°C durante 12 h para obtener la mezcla de óxidos.

Para la obtención del polvo cerámico por el método Pechini se partió de una mezcla de ácido cítrico (Carlo Erba) y etilenglicol (Mallinckrodt), en una relación de masa 4:1, la cual se calentó a 70°C para favorecer la disolución del ácido cítrico en el polialcohol. A esta solución se le adicionaron los precursores de Sn, Co, Nb, Ti y Al, en solución acuosa y NH_4OH ; la mezcla se calentó entre 100 y 150°C y se obtuvo el producto de la poliesterificación del ácido cítrico

y el etilenglicol. La resina obtenida se trató térmicamente entre 200 y 300°C para eliminar el solvente y conformar los oxicarbonatos de los cationes de interés; posteriormente este material precalcinado se sometió a tratamientos térmicos entre 500 y 600°C para eliminar el material orgánico y obtener la mezcla de los óxidos de interés.

Los polvos cerámicos obtenidos, tanto por MPC como por Pechini y sin ningún tratamiento térmico, se caracterizaron utilizando Difracción de Rayos X (DRX) y análisis térmicos, ATD/TG. El polvo cerámico calcinado y molido, en un mortero de agata, fue tamizado utilizando una malla de $88\mu\text{m}$. Posteriormente, muestras en polvo fueron prensadas uniaxial e isostáticamente a presiones de 20MPa y 210 Mpa, respectivamente, obteniéndose discos de 1.5 mm de espesor. Estas muestras fueron utilizadas, inicialmente, para realizar ensayos de dilatometría, empleando el equipo NETZSCH 402E, para determinar la temperatura a la cual se logra la mayor densificación de las muestras. Otras pastillas fueron sinterizadas a la temperatura definida, en un horno tubular en atmósfera de O_2 , a una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. La densidad de las muestras sinterizadas fue determinada utilizando el método de Arquímedes.

Para la caracterización microestructural, las muestras sinterizadas fueron pulidas y atacadas térmicamente, 50°C por debajo de la temperatura de sinterización, y analizadas utilizando microscopía electrónica de barrido (SM-300 TOPCON). El tamaño medio de grano fue determinado por el método de intercepción según la norma ASTM E-112. Electrodo de plata fueron depositados sobre las caras de las pastillas sinterizadas para realizar las curvas eléctricas. Las medidas de corriente tensión(I-V) se obtuvieron utilizando una fuente de alta tensión estabilizada KEITHLEY 237; el coeficiente de no-linealidad (α) se calculó realizando una regresión lineal de los puntos de una escala logarítmica alrededor de $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y el campo de ruptura (E_r) se determinó a esta densidad de corriente.

3. RESULTADOS

Las figuras 1 y 2 contienen los difractogramas de las muestras obtenidas y posteriormente tratadas térmicamente a 600°C durante 1h (coprecipitación) y 2h (Pechini). Los difractogramas indican que los polvos contienen sólo casiterita SnO_2 , como fase cristalina, y no existen segundas fases.

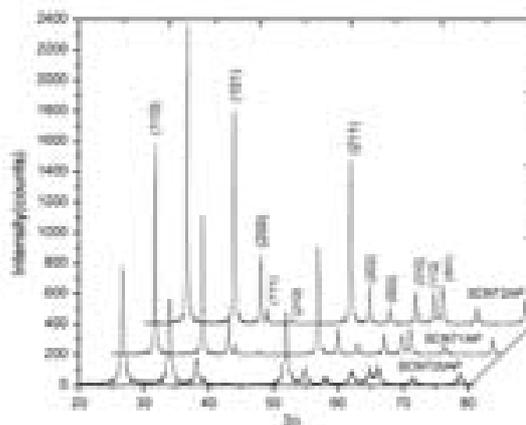


Fig. 1- Difractogramas de DRX de las muestras obtenidas por el método Pechini y tratadas térmicamente a 600°C durante 2 horas.

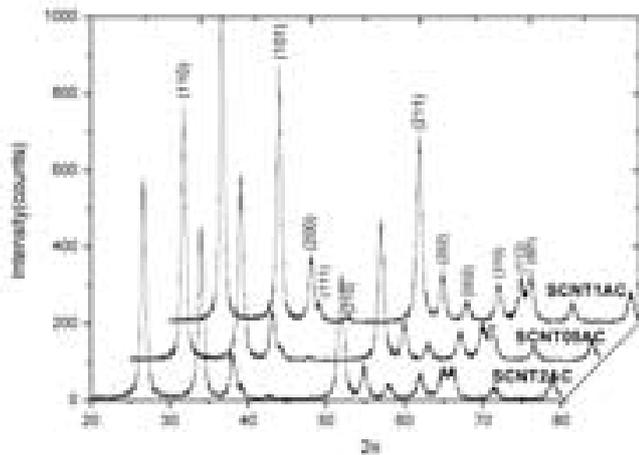


Fig. 2- Difractogramas de DRX de las muestras obtenidas por coprecipitación y tratadas térmicamente a 600°C durante 1 hora.

Observando cuidadosamente los diferentes difractogramas, es evidente que el ancho de los picos a la altura media es mayor en los difractogramas de las muestras sintetizadas por coprecipitación, figura 2, lo que indica que el tamaño de cristalito en estas muestras es menor que en las obtenidas por Pechini, figura 1; estas últimas están mejor cristalizadas.

Las curvas de TG/ATD, figura 3, muestran una gran pérdida de peso en los polvos cerámicos obtenidos por PCH debido a la eliminación del material orgánico presente en el sistema; la pérdida de masa ocurre principalmente entre 80 y los 600°C donde la muestra alcanza un peso constante de aproximadamente un 25% del valor inicial. La variación de peso en las muestras obtenidas por MPC, y tratadas térmicamente, es considerablemente menor, una pérdida de peso de aproximadamente 28% del inicial que puede ser atribuida a la eliminación de acetatos y nitratos, principalmente. Las curvas de TG/ATD de las diferentes composiciones estudiadas presentan un comportamiento similar, indicando que la concentración de los precursores de los cationes tiene poco efecto sobre el comportamiento de los sistemas estudiados frente a los tratamientos térmicos. De la figura 3 se puede definir que la temperatura de calcinación más adecuada para los polvos cerámicos es de 600°C; para los polvos cerámicos obtenidos por PCH se realizó el tratamiento durante 2 horas y de 1 hora para los obtenidos por MPC, con el fin de garantizar la total eliminación del material orgánico.

La curva de ATD correspondiente a la muestra obtenida por Pechini, figura 3(a), sólo presenta picos exotérmicos, entre 300 y 600°C, que indican la descomposición de la fase orgánica presente y la cristalización de los óxidos correspondientes. Por otro lado, para la muestra obtenida por coprecipitación (figura 3(b)) se observan dos picos endotérmicos a 80°C y 200°C que indican la eliminación del agua y el NH_3 del sistema. El pico exotérmico a 300°C representa, principalmente, la oxidación de la fase orgánica presente en el sólido; los otros picos exotérmicos que aparecen entre 300°C y 500°C corresponden al desprendimiento de los nitratos y la cristalización de los óxidos.

Los resultados de los ensayos de dilatometría de las muestras prensadas, en presencia de oxígeno, se indican en la figura 4. La figura 4(a) ilustra los resultados de contracción y velocidad de contracción de las muestras referenciadas en la tabla I obtenidas por Pechini, y en la figura 4b se muestran

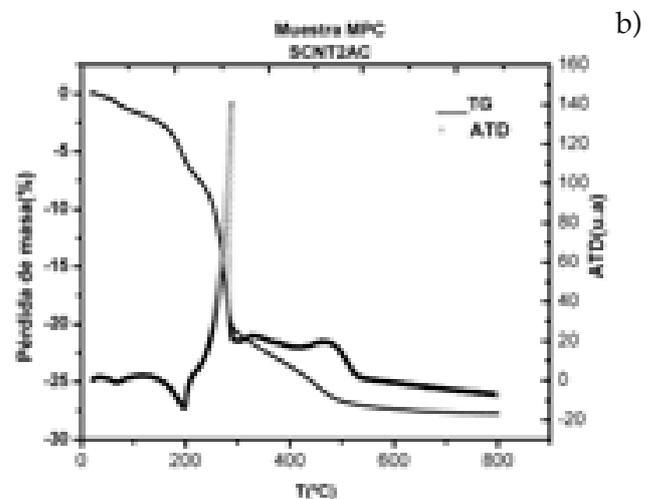
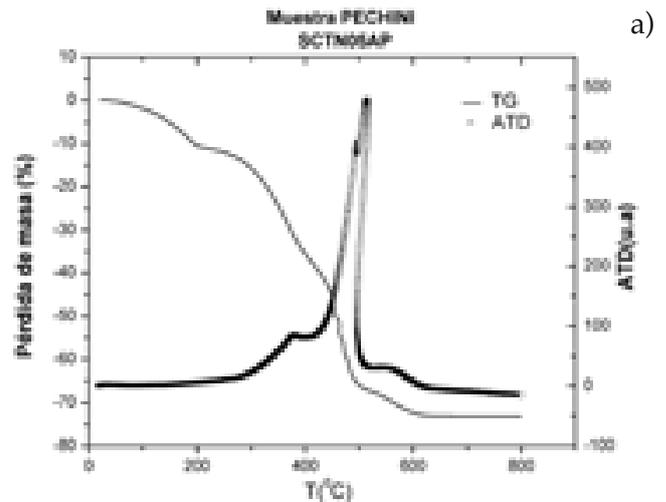


Fig. 3- Curvas de ATD/TG correspondientes a los polvos cerámicos obtenidos por PCH (a) y por MPC (b).

los resultados de dilatometría correspondientes a muestras sintetizadas por coprecipitación. La figura 4(a) muestra que los sistemas comienzan a contraer a temperaturas mayores a 900°C dependiendo del contenido de Al_2O_3 en el sistema. Para las muestras que contienen 0.05% de Al_2O_3 es muy evidente un mecanismo de densificación a 1100°C, aproximadamente, para la muestra que contiene 0.2% de alúmina es evidente un mecanismo 1200°C, aunque hay indicios de otros a 950°C y 1050°C. La curva de velocidad de contracción del sistema con bajo porcentaje de Al_2O_3 , figura 4(a), es muy similar al reportado para el sistema $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ en una relación 80% de SnO_2 y 20% de TiO_2 (16). El mecanismo de densificación que actúa a los 1100°C pudo ser activado por la presencia del cobalto en el sistema, que favorece la formación de vacantes. Además, a esta temperatura puede existir una alta concentración de defectos, destacando las vacantes de oxígeno y los Ti^{4+} intersticiales, los que al difundir favorecerían la densificación (16-17).

El mecanismo de transporte de masa a ~1200°C involucra la movilidad del oxígeno que genera vacantes de oxígeno, las cuales difundirán rápidamente por los bordes de grano favoreciendo la contracción del sistema. Otro fenómeno que hay que tener en cuenta, para explicar este mecanismo de

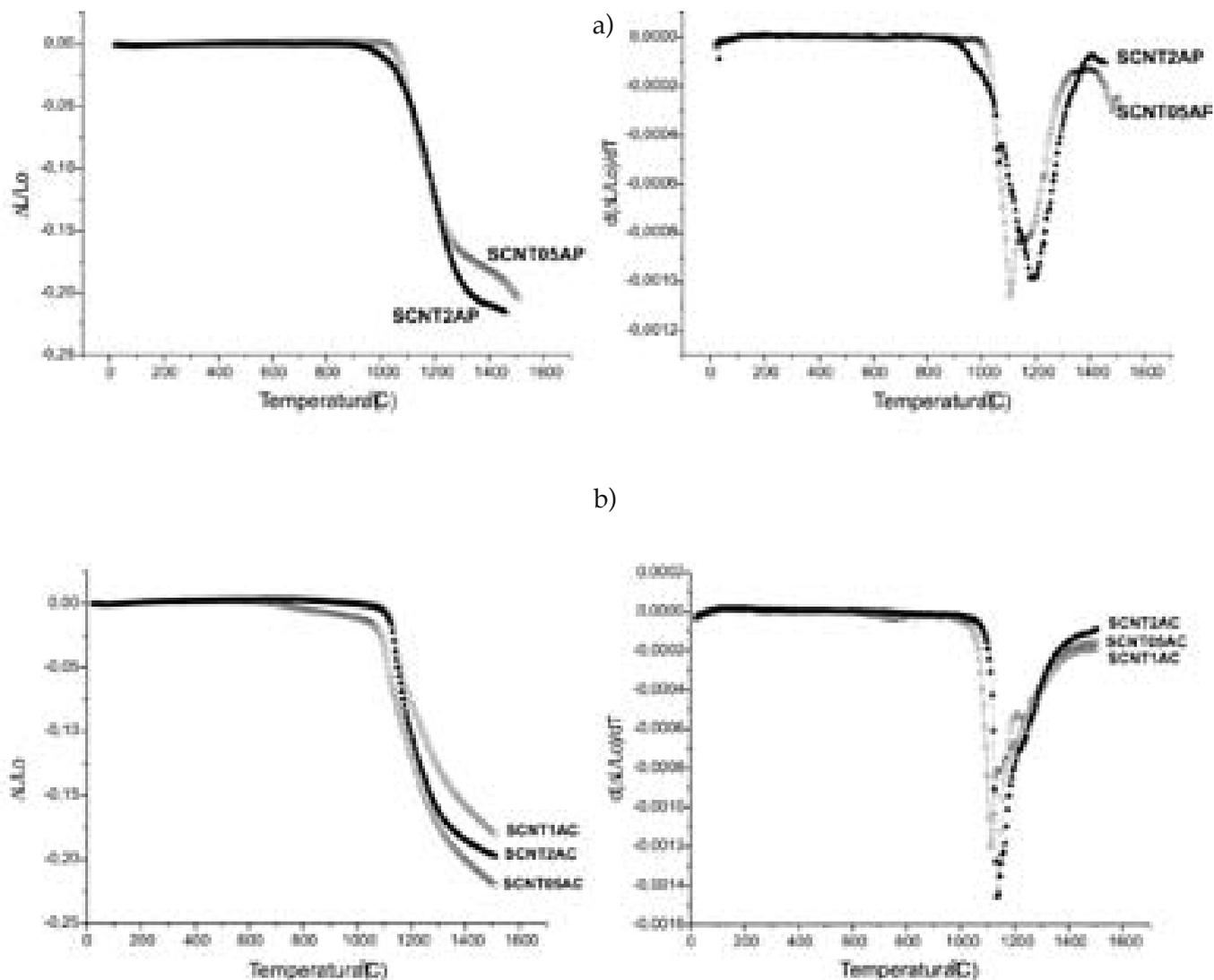
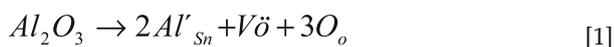


Fig. 4- Curvas de contracción y velocidad de contracción correspondientes a muestras sintetizadas por Pechini (a) y coprecipitación (b).

densificación, es la alteración de la naturaleza del enlace químico en la mezcla por la sustitución de cationes de Sn^{4+} por Co^{2+} y Ti^{4+} , es por esto que se puede considerar a la solución sólida como la fuerza conductora de la densificación (17).

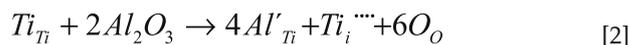
Para las muestras obtenidas por coprecipitación, figura 4(b), aparecen dos mecanismos de densificación a 1100°C - 1150°C y $\sim 1200^\circ\text{C}$, similares a los que se observaron para las muestras obtenidas por Pechini, (figura 4(a)) salvo que es más evidente el que ocurre a bajas temperaturas, por lo que se pueden utilizar los mismos argumentos enunciados anteriormente para justificar la activación de estos mecanismos.

Para conocer un poco más sobre el comportamiento del Al^{3+} durante la sinterización de los sistemas estudiados en este trabajo, se tomó como base el estudio indicado en la literatura (18) sobre el efecto de los cationes trivalentes en la estructura tipo rutilo y los resultados experimentales obtenidos. Dadas las características microestructurales de los sistemas estudiados, por ejemplo la presencia de vacancias de oxígeno, generadas por la presencia del cobalto (19), ésto puede permitir que ocurra la siguiente reacción:



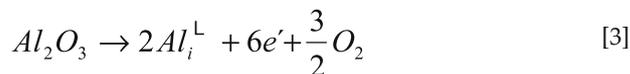
incrementándose la concentración de vacantes de oxígeno y favoreciéndose la sinterabilidad de la muestra. El efecto de este proceso de generación de vacantes estaría representado por el mecanismo de densificación que ocurre a 1100°C en la muestra con mayor contenido de Al_2O_3 .

Por otro lado, como se mencionó anteriormente, pueden existir titanios intersticiales por lo que podría darse la siguiente reacción (18):

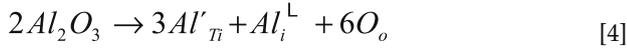


incrementándose la concentración de iones de Ti^{4+} intersticiales. Los dos mecanismos indicados hasta el momento favorecerían la densificación de los sistemas estudiados. Aunque en los trabajos del efecto del Al_2O_3 sobre la estructura tipo rutilo se utilizó TiO_2 y no SnO_2 (20-21), ellos se pueden tomar como referentes para el presente estudio.

Otras dos alternativas que pueden ocurrir es que el Al^{3+} se ubique en posiciones intersticiales:



incrementando la concentración de electrones en el sistema o que el catión trivalente sustituya al Ti^{4+} y ocupe sitios intersticiales (22):



Por los resultados obtenidos de dilatometría aparentemente la reacción (1) sería la que predominaría, pero es necesario realizar un estudio más cuidadoso variando la concentración de Al_2O_3 y la presión de oxígeno, para llegar a una conclusión más argumentada.

Con base en los resultados dilatometría, los polvos cerámicos fueron sinterizados a una temperatura de $1300^\circ C$ durante dos horas en atmósfera de oxígeno. La figura 5 muestra las fotografías obtenidas por MEB de las muestras

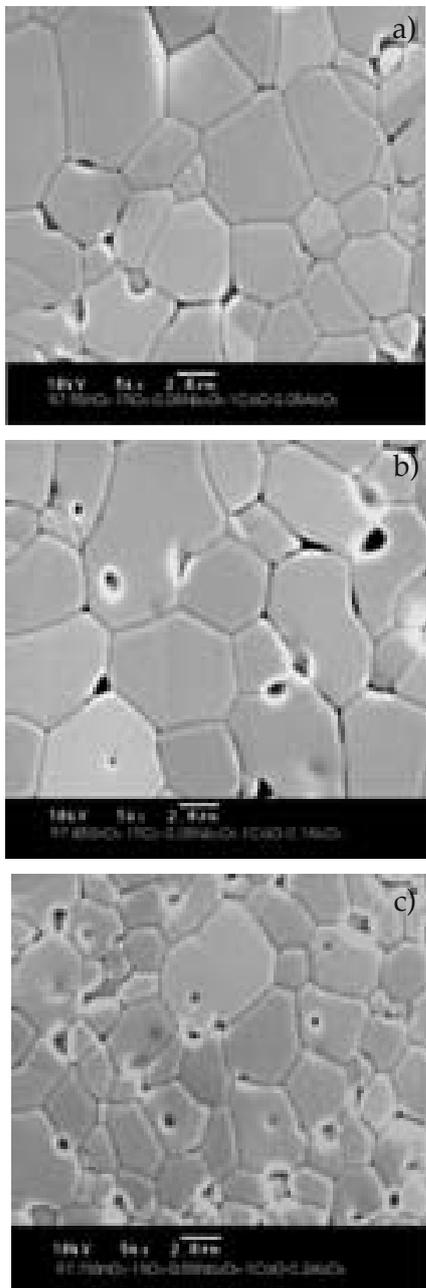


Fig. 5- Fotografías obtenidas por MEB de muestras sinterizadas a $1300^\circ C$, conformadas con polvos sintetizados por PCH con diferentes concentraciones de Al_2O_3 : (a)0.05% (b)0.1% (c)0.2%

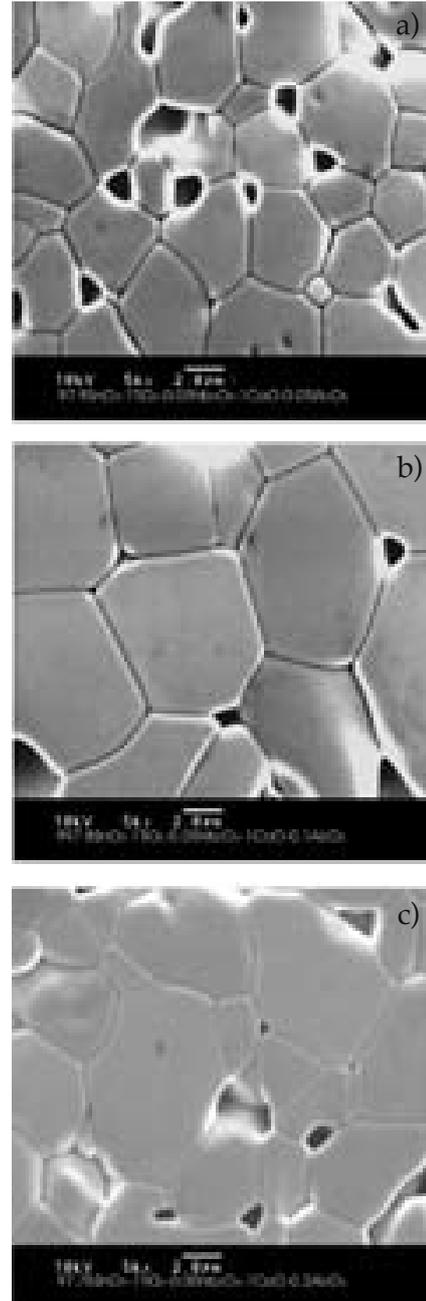


Fig. 6- Fotografías obtenidas por MEB de muestras sinterizadas a $1300^\circ C$, conformadas con polvos sintetizados por MPC, con diferentes concentraciones de Al_2O_3 : (a)0.05% (b)0.1% (c)0.2%

TABLA II. CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS MÁS IMPORTANTES DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS A $1300^\circ C$, DURANTE 2 HORAS, CONFORMADAS A PARTIR DE POLVOS OBTENIDOS POR PECHINI, SCNTAP, O COPRECIPTACIÓN, SCNTAC, CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE Al_2O_3

Muestra	Densidad Relativa (%)	Tamaño medio de grano(μm)	α	$E_f(V/cm)$
SCNT05AP	92.7	3.9	31.75	5565
SCNT1AP	85.0	5.7	24.66	6443
SCNT2AP	91.2	2.7	20.16	4391
SCNT05AC	94.7	3.5	31.32	6700
SCNT1AC	93.4	6.3	37.30	3081
SCNT2AC	97.0	5.6	12.43	5454

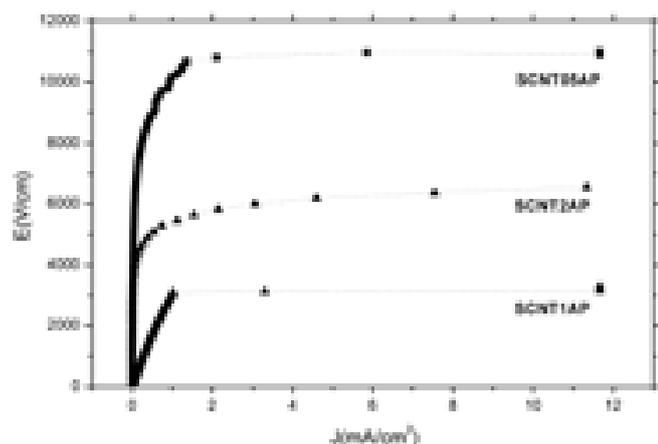


Fig. 7- Curvas características de campo eléctrico vs densidad de corriente de muestras densificadas conformadas con polvos cerámicos obtenidos por Pechini.

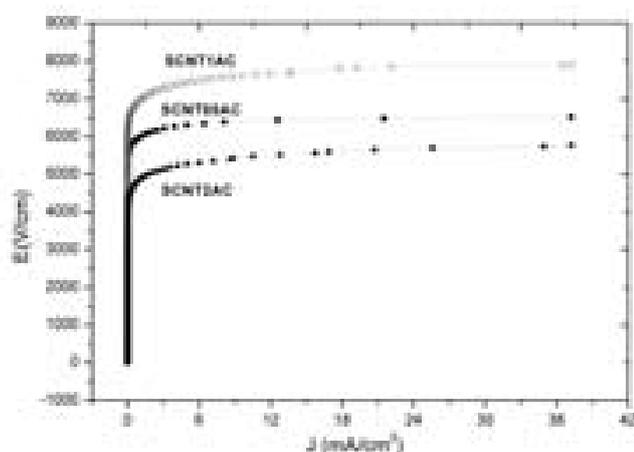


Fig. 8- Curvas características de campo eléctrico-densidad de corriente de muestras densificadas conformadas con polvos cerámicos sintetizados por coprecipitación.

sinterizadas SCTNA, conformadas con polvos sintetizados por PCH. Se observa que existe porosidad, y poca uniformidad en el tamaño de grano ($\geq 2\mu\text{m}$). En la muestra SCNT2A la presencia de porosidad al interior del grano es apreciable poniendo en evidencia la existencia de aglomerados en los polvos de partida. Al incrementar la concentración de Al_2O_3 en el sólido se observa una disminución en el tamaño de grano de la muestra, tal como indica la tabla II (ver tabla).

Para las muestras conformadas con polvos cerámicos obtenidos por MPC, figura 6, la presencia de poros en los bordes de grano es más evidente que para el caso anterior, figura 5, el tamaño medio de grano es mayor y no se puede definir una tendencia de su valor al incrementar la concentración de Al_2O_3 (ver tabla II). Independientemente del método de síntesis no se detectaron mediante MEB fases secundarias en las muestras sinterizadas, lo cual, concuerda con los estudios de DRX (figuras 1y 2).

En las figuras 7 y 8 se muestran las curvas I-V correspondientes a las muestras de interés. De los resultados obtenidos se puede concluir que, independiente del método de síntesis utilizado para obtener la materia prima, se tiene un comportamiento varistor. El comportamiento eléctrico de estos dispositivos no es el óptimo, como lo indican los valores de los

parámetros eléctricos de la tabla II, debido principalmente a la porosidad en la microestructura que ocasiona una baja densidad en las muestras sinterizadas; es necesario realizar un trabajo inmediato para disminuir la porosidad y garantizar una alta densidad tanto de las muestras en verde como en las sinterizadas.

Observando la tabla II se puede concluir que los valores más altos de coeficiente de no-linealidad se obtienen en muestras con baja concentración de alúmina.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos de este trabajo se puede concluir lo siguiente:

.-Los métodos de coprecipitación y Pechini permiten obtener polvos cerámicos con base en SnO_2 de tamaño nanométrico donde, independientemente del método de síntesis utilizado, no existen segundas fases en los sistemas. Por el método de precursor polimérico, se obtiene un SnO_2 más cristalizado que al utilizar el método de coprecipitación.

.-Aparentemente el Al_2O_3 ayuda a la densificación del sistema SCNTA, incrementando las vacantes de oxígeno, aunque en menor grado que el CoO . El aumento de concentración de Al_2O_3 se ve reflejado en la disminución del tamaño medio de grano de las muestras sinterizadas.

.-Las muestras sinterizadas, y que fueron conformadas con polvos obtenidos por coprecipitación y Pechini, presentan un aceptable comportamiento varistor que se puede optimizar evitando la presencia de aglomerados en los polvos cerámicos de partida, y de impurezas como cloruros, lo que permitirá obtener dispositivos con poca porosidad y alta densidad. Este trabajo está en desarrollo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al proyecto PROALERTA VIII.13 de la red CYTED VIII.F de Materiales Electrocerámicos, por la ayuda económica brindada al Sr. A. Mosquera para que pudiera realizar su pasantía en el Laboratorio Interdisciplinar de Cerámicos LIEC- Araraquara/Brasil y al proyecto PROSUR-CNPq/Brasil por el aporte en suministros y reactivos para realizar la parte experimental.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- Pianaro S.A., Bueno P.R., Olivi P., Longo E., Varela J.A., Electrical properties of the SnO_2 based varistor, *J. Mater. Sci.*, 9, 159-165 (1999).
- Zhang J., and Lian G., Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method, *J. Solid. State. Chem.*, 177, 1425-1430 (2004).
- Rodríguez E.C., Olivi P., Preparation and characterization of Sb-doped SnO_2 films with controlled stoichiometry from polymeric precursors, *J. Phys. Chem. Sol.*, 64, 1105-1112 (2003).
- Weber E., Longo E., Leite E., SnO_2 - Nb_2O_5 films for ethanol sensor obtained by deposition of alcoholic suspensions, *J. Mater. Lett.*, 43,166-169 (2000).
- Ahmad A., Walsh., The influence of precursor powders and processing parameters on the properties of SnO_2 based gas sensor, *J. Mater. Sci.*, 38, 4325-4332 (2003).
- Ararat C., Varela J.A., Rodríguez J.E., Use of chemical methods to obtain $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ ceramic powders, *Bol. Soc. Esp. Ceram. y V.* 44, 215-222 (2005).
- Avila H., Cruz A.M., Villegas M., Comparative Study of two síntesis methods to obtain $\text{ZnO-Pr}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ ceramic powders, *Bol. Soc. Esp. Ceram. y V.* 43, 740-744 (2004).
- Bormio M.R., Sousa V.C., Leite E.R., Varela J.A., Longo E., Nonlinear behavior of $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-MnO}_2$ material doped with BaO and Bi_2O_3 , *Mater. Chem. Phys.*, 85, 96-103(2004).

9. Fayat J., Castro M.S., Defect profile and microstructural development in SnO₂ based varistors, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 1585-1591 (2003).
10. Peitado M., Zinc oxide-based ceramic varistors, *Bol. Soc. Esp. Ceram. y V.* 44, 77-87 (2005).
11. Pizarro A.R., Influencia de dopantes na degradação de varistores à base de SnO₂. Tesis de Doctorado. Centro de Ciencias Exactas y de la Tecnología, Universidad Federal de São Carlos (1996).
12. Pianaro S.A., Bueno P.R., Varela J.A., Microstructure and electric properties of a SnO₂ based varistor, *Ceram. Int.*, 25,1-6 (1999).
13. Chang K., Kang Y., Preparation of high surface area tin oxide powder by a homogeneous precipitation method, *Mater. Lett.*, 42, 289 (2000).
14. Pechini M.P., Method of preparing lead and alkaline titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U.S. Patent, No. 3330697. (1997).
15. Ortiz A., Mendoza M., Rodríguez J.E., Naturaleza y formación de los complejos intermedios del sistema SnCl₂-NH₄OH-H₂O, *Mater. Res.*, 4, 265-272 (2001).
16. Ararat C., Varela J.A., Rodríguez J.E., Efecto del método de síntesis sobre la sinterabilidad de los polvos cerámicos de (Sn,Ti)O₂. *Revista de la Academia Colombiana de ciencias Exactas, físicas y Naturales*, 29, 272-281 (2004).
17. Bueno P.R., Leite E.R., Bulhoes L.O., Longo E., Santos C.O., Sintering and mass transport features of (Sn,Ti)O₂ polycrystalline ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 887-896 (2003).
18. Kofst, Nontochiometry diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides. Wiley Interscience 1972.
19. Cerri J.A., Leite E.R., Gouvea D., Longo E., Effect of cobalt(II) oxide and manganese(IV) oxide on sintering of Tin(IV) oxide, *J.Am. Ceram. Soc.*,79, 709-804 (1996).
20. Yahia Y., Dependence of the electrical conductivity and thermoelectric power of pure and aluminium doped rutile on equilibrium oxygen pressure and temperature, *Phys. Rev*, 130,1711 (1963).
21. Forland K.S, *Acta Chem. Scand.*, 20, 2573 (1996).
22. Slepety's R., Vaughan P.A, Solid solution of aluminium oxide in rutile titanium oxide, *J. Phys. Chem*, 73, 2157 (1969).

Recibido: 23.11.05

Aceptado: 27.04.06



Degradación térmica de nanocomposites TEOS/resol y γ -APS/resol

D. SORIANO, A. MAZO, J. RUBIO, F. RUBIO, J. L. OTEO

Departamento de Química-Física de Superficies y Procesos, Instituto de Cerámica y Vidrio
(C.S.I.C.) – c/Kelsen, nº 5. Campus Cantoblanco. 28049. Madrid, España.

En este trabajo se ha estudiado la degradación térmica de nanocomposites resol-alcóxido (TEOS o APS) preparados mediante el proceso sol-gel. Esta degradación se ha caracterizado tanto mediante estudios cinéticos (Energía de Activación, orden de reacción y factor pre-exponencial) como por estudios degradativos (IPDT, IDT). En todos los casos la base de estudio han sido los termogramas realizados a distintas velocidades. Los valores de las energías de activación encontrados han sido similares a nanocomposites recogidos en la bibliografía (con valores comprendidos entre 100 y 200 kJ.mol⁻¹). Por otro lado, los órdenes de reacción han estado comprendidos entre 1,5 y 3,0 dependiendo del método utilizado y del nanocomposite analizado. Los valores de IPDT para todos los nanocomposites han sido superiores a 500 °C llegando en algunos casos a los 650 °C. Finalmente se han calculado los valores del tiempo de vida media para una temperatura de 505 °C y una degradación del 95% del nanocomposite, habiéndose alcanzado valores superiores a los 1100 minutos. Todos estos resultados se han correlacionado con los espectros IR en los que se ha observado que las mayores resistencias se alcanzan en aquellos nanocomposites en los que la resina interacciona con las partículas del alcóxido.

Palabras clave: Nanocomposites, resol, TEOS, APS, degradación térmica, cinética.

Thermal degradation of TEOS/resol and γ -APS/resol nanocomposites

The thermal degradation of TEOS-resol and APS-resol nanocomposites prepared by the sol-gel process has been studied in this work. Kinetic studies based on activation energies, reaction orders and pre-exponential factors as well as degradation analysis based on IPDT and IDT have been used in this work. For such studies thermograms at different heating velocities have been used. Activation energies between 100 and 200 kJ.mol⁻¹ have been obtained in this work. Such values are of the same order as those found in the literature. On the other hand reaction orders vary between 1,5 and 3,0, depending on the nanocomposite analysed and the procedure used. At the same time IPDT values have been always higher than 500 °C reaching values close to 650 °C in some cases. Finally half life times calculated at a degradation temperature of 505 °C and conversions of 95% have reached 1100 minutes for the best nanocomposites. All of these results have been correlated with IR spectra showing that those nanocomposites where resol molecules react with hydrolysed TEOS or APS they give the high degradation resistance.

Keywords: Nanocomposites, resol, TEOS, APS, thermal degradation, kinetics.

1. INTRODUCCIÓN

Las actuales demandas de materiales de altas prestaciones requieren el continuo desarrollo de nuevos composites que presenten una mayor resistencia a la oxidación y que, por lo tanto, se pueda prolongar el tiempo de vida útil de los composites utilizados hoy en día. En este sentido en los últimos años se ha llevado cabo toda una serie de modificaciones en los que podríamos denominar como composites clásicos, modificaciones que se han basado en la incorporación de nuevos tipos de rellenos inorgánicos tales como nanopartículas esféricas y no esféricas, nanotubos y nanofibras de carbono, etc., así como también se han desarrollado composites con nuevas disposiciones tales como las multicapas, capas función

gradiente, etc., todo ello, como ya se ha comentado, con el fin de mejorar el comportamiento térmico y mecánico de los composites (1-5).

La incorporación de nanopartículas inorgánicas en matrices clásicas utilizadas en los comúnmente denominados composites se ha llevado a cabo bien por adición de tales nanopartículas directamente a la resina (matriz del composite) o bien por medio de reacciones químicas entre la resina y moléculas de alcóxidos de silicio u otros alcóxidos metálicos. Este último procedimiento es el conocido como proceso sol-gel (6). Los materiales así conseguidos son los denominados

nanocomposites puesto que el refuerzo se encuentra disperso en la matriz a escala nanométrica.

El procedimiento sol-gel es uno de los más utilizados hoy en día para la obtención de nanocomposites, lo que es debido tanto a la alta homogeneidad de las estructuras obtenidas así como a las elevadas áreas interfaciales puestas en juego (debido sobre todo a las nanopartículas formadas). Todo ello da lugar a que los nuevos materiales conocidos como nanocomposites posean excepcionales propiedades.

Cuando se obtienen nanocomposites entre nanopartículas y moléculas de resinas orgánicas se pueden dar dos tipos de interacciones entre las dos superficies puestas en juego. Por un lado se pueden dar enlaces químicos de carácter covalente como es el caso de los nanocomposites que utilizan TEOS (tetraetil ortosilicato), mientras que por otro lado se pueden dar interacciones del tipo de enlace de hidrógeno o bien quedar las nanopartículas embebidas en la reticulado formado por las moléculas de la resina, como es el caso de aquellos nanocomposites que utilizan poliimida (2).

El objetivo del presente trabajo ha sido el preparar nanocomposites a base de TEOS o γ -APS (gamma aminopropil trietoxisilano) y una resina fenólica tipo resol y estudiar la influencia de la concentración de ambos alcóxidos en la degradación térmica de los materiales obtenidos. En este estudio se comenzará describiendo someramente los distintos procedimientos y ecuaciones que existen para determinar los parámetros cinéticos de la degradación térmica, parámetros tales como la energía de activación, el orden de reacción y el factor pre-exponencial de Arrhenius, y también se comentará otro procedimiento que permite estimar la estabilidad térmica y el tiempo de vida media a partir de la curva termogravimétrica obtenida. Posteriormente se aplicarán tales procedimientos a las muestras de los nanocomposites preparados. Finalmente se discutirán los resultados obtenidos tanto en función del método empleado como en función del contenido y el tipo de alcóxido incorporado.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos y preparación de los nanocomposites

Los reactivos utilizados en este trabajo han sido TEOS, (Merck), γ -APS (Gelest, GMBH) y resol (resina fenólica de Fers-Resins, S.A.), etanol (Merck), agua desionizada y HCl (35%, Merck).

Los nanocomposites se prepararon mediante el proceso sol-gel para el cual se emplearon las siguientes relaciones molares: Etanol/Alcóxido: (4/1), agua/etanol: (5/1), y agua/Alcóxido: (20/1); en condiciones ácidas (pH=1). En primer lugar se llevó a cabo la reacción de hidrólisis del alcóxido durante 5 minutos a temperatura ambiente y en agitación mecánica. Transcurrido dicho tiempo se llevó a cabo la mezcla de la resina fenólica con distintas proporciones de la solución del alcóxido hidrolizado. Las proporciones en peso resol/alcóxido preparadas fueron: 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 y 50/50. Después de un periodo de homogeneización se añadió el catalizador (CAT/C500 al 6 % en peso respecto de la resina) y se mantuvo la reacción otros 10 minutos más en las mismas condiciones. Finalmente se eliminaron los disolventes durante 3 horas a 70 °C. Durante este tiempo la resina curó (este tipo de resinas curan por debajo de 60 °C ó a temperatura ambiente mediante la adición de una mezcla

de ácidos catalizadores) y los nanocomposites obtenidos fueron piezas duras con la forma del recipiente de reacción. La nomenclatura utilizada para los nanocomposites fue la de utilizar la relación resol/alcóxido mencionada anteriormente anteponiendo las letras R para indicar resol y T o A para indicar TEOS o APS respectivamente.

2.2 Equipos Experimentales

Los estudios de estabilidad térmica de los nanocomposites preparados se realizaron mediante análisis termogravimétrico utilizando un equipo Perkin-Elmer (Pyris1-TGA) en atmósfera de aire y velocidades de calentamiento de 2, 10 y 20 °C/min. Las muestras se molieron previamente hasta un tamaño inferior a 100 micrómetros y se utilizaron unos 30 mg en cada análisis.

Por otro lado, los nanocomposites preparados se estudiaron también por espectroscopia infrarroja utilizando un equipo FT-IR Perkin-Elmer (1760X). Se empleó la técnica de dilución de KBr (1/200 mg de muestra/KBr, respectivamente). El intervalo de medida fue 4000-400 cm^{-1} , la resolución fue de 2 cm^{-1} obteniéndose cada espectro como media de 10 medidas diferentes.

3. ANÁLISIS CINÉTICO

3.1. Cinética de termodegradación.

La ecuación general de la velocidad de degradación de polímeros y resinas viene definida por la Ec [1]:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T) * f(\alpha) \quad [1]$$

Donde $k(T)$ es la constante de velocidad (tipo Arrhenius), $f(\alpha)$ es una función que depende del mecanismo de degradación térmica de cada material, y α es el grado de conversión a una temperatura determinada. Para una velocidad de calentamiento no constante ó dinámica, β (°C/min), la ecuación [1] toma la forma general de la ecuación [2]:

$$r = \frac{d\alpha}{dT} * \frac{dT}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} * \beta = Z * e^{-E/RT} * f(\alpha) \quad [2]$$

En donde Z (min^{-1}) representa el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius, E (kJ/mol) la energía de activación del proceso, R y T la constante de los gases ideales y la temperatura, respectivamente. La resolución de la ecuación [2] utilizando las curvas termogravimétricas se puede llevar a cabo mediante dos tipos de procedimientos: diferenciales e integrales. En los primeros se asume que la forma de la función $f(\alpha)$ es $(1-\alpha)^n$, siendo n el orden de reacción. Por otro lado, en los segundos se resuelve la integral $g(\alpha)$, la cual se obtiene despejando $f(\alpha)$ en la ecuación [2] tal y como se muestra en la ecuación [3]:

$$g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad [3]$$

En el apartado siguiente se exponen los métodos

más utilizados dentro de cada uno de estos dos grupos o procedimientos (diferencial o integral) para poder determinar la cinética de la degradación térmica de los nanocompositos preparados.

3.1.1 Métodos diferenciales

Los métodos diferenciales más utilizados para analizar la cinética de degradación de composites y nanocompositos han sido los de Kissinger, Freeman-Carroll, Friedman, Chang, Park y col., y Liu-Fan (7). A continuación se comentan brevemente los de Kissinger y Park y col., ya que serán los utilizados en este trabajo.

Método de Kissinger

De acuerdo con el comportamiento general de degradación de polímeros en el que $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, derivando y reorganizando la Ec [1] Kissinger (3) obtuvo la ecuación [4]:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{Z}{\beta} * e^{-E/RT} (1 - \alpha)^n \Rightarrow \ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = \ln\left(\frac{ZR}{E} n (1 - \alpha_{max})^{(n-1)}\right) - \frac{E}{RT_{max}} \quad [4]$$

En esta ecuación T_{max} es la temperatura correspondiente al pico del termograma. Si además se realiza la aproximación $n(1 - \alpha)^{(n-1)} \approx 1$, la expresión anterior conduce a la ecuación final [5], cuya representación gráfica permite obtener la energía de activación del valor de la pendiente y el factor pre-exponencial de la ordenada en el origen para las distintas velocidades de calentamiento empleadas.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = \ln\left(\frac{ZR}{E}\right) - \frac{E}{RT_{max}} \quad [5]$$

Por otro lado, Kissinger también propuso un método para calcular el orden de reacción, método que posteriormente fue expresado en forma matemática por Liu y Fan (8). Este método consiste en analizar la derivada primera del termograma y calcular la distancia al centro de gravedad desde los lados izquierdo y derecho cuando dicha curva se hace cero. No obstante como se acaba de comentar Liu y Fan propusieron un método matemático para realizar tal cálculo del orden de reacción, método expresado por la ecuación [6]. Es de tener en cuenta que la realización de la derivada puede ser también respecto al tiempo, si bien en este caso la relación señal / ruido es mayor (7).

$$n = 1.88 * \frac{\left| \frac{d^2\alpha}{dT^2} \right|_{izquierda}}{\left| \frac{d^2\alpha}{dT^2} \right|_{derecha}} \quad [6]$$

Método de Park y col.

El método propuesto por Park y col., (6) introduce la dependencia del factor pre-exponencial con la temperatura quedando la ecuación final siguiente:

$$\ln \beta = \ln Z_0 + \frac{3}{2} \ln T_{max} - \ln\left(\frac{E}{RT_{max}} + \frac{1}{2}\right) - \frac{E}{RT}$$

en donde el factor pre-exponencial es ahora $Z = Z_0 T^{1/2}$ [7]

En este mismo sentido, la variación del orden de reacción con el grado de conversión, y su valor promedio, vendrán definidas por las expresiones matemáticas [8] y [9], respectivamente. Por otro lado utilizando las ecuaciones [10] y [11] se calcula la energía de activación y el correspondiente valor promedio, respectivamente.

$$n = \frac{\left[\beta \left(\frac{d^2\alpha}{dT^2} \right) / \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \frac{E}{RT} - \frac{1}{2} T^{-1} \right]}{\left(-\frac{d\alpha}{dT} \right)} (1 - \alpha) \quad [8]$$

$$n_{promedio} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i (\alpha_i - \alpha_{i-1})}{\alpha_f} \quad [9]$$

$$E = RT \ln \left[\frac{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{A_0 T^{1/2} (1 - \alpha)^n} \right] \quad [10]$$

$$E_{promedio} = \frac{\sum_{i=1}^N E_i (\alpha_i - \alpha_{i-1})}{\alpha_f} \quad [11]$$

3.1.2 Métodos integrales.

Los métodos integrales más utilizados para analizar la cinética de degradación de composites y nanocompositos han sido los de Horowitz-Metzger, Coats-Redfern y Ozawa. A continuación se comenta el de Ozawa por ser el más utilizado en la bibliografía y el que será empleado en este trabajo.

Método de Flynn-Wall- Ozawa

El método propuesto por Flynn y Wall, modificado por Ozawa (4) es uno de los más utilizados junto con el método diferencial de Kissinger. Dicho método agrupa e integra la ecuación [2] a partir de un desarrollo en serie de la misma. Posteriormente aproxima los dos primeros términos, según el modelo matemático de Doyle (9) en el cual se asume que la cinética de degradación se cumple para $0,11 < \alpha < 0,26$, obteniéndose así la ecuación final [12]. Además, en este modelo se considera que tanto la Energía de Activación como el factor pre-exponencial son independientes de la temperatura.

$$\log \beta = -2.315 + \log\left(\frac{ZE}{R}\right) - \log(g(\alpha)) - 0.4567 * \frac{E}{R} * \frac{1}{T} \quad [12]$$

3.1.3. Tiempo de vida media isotérmica

Los métodos anteriores permiten determinar no solo E sino también el factor pre-exponencial, Z , y el orden de reacción, n . Mediante estas tres variables cinéticas se puede calcular el tiempo de vida media isotérmica, τ , a partir de la ecuación [13] (10).

$$\ln \tau = \ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{(1-n)}}{Z(1-n)} \right] + \frac{E}{RT} \quad [13]$$

Este tiempo de vida media es una indicación del tiempo que duraría un material sometido a una temperatura determinada.

4. ESTABILIDAD TÉRMICA. PROCEDIMIENTO INTEGRAL DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA (IPDT)

Además del análisis cinético del proceso de degradación, existe otro procedimiento que permite determinar la estabilidad térmica tanto de polímeros como de composites el cual se basa en el análisis de las áreas encerradas por la curva termogravimétrica. Este procedimiento fue propuesto por Doyle (9) y permite obtener resultados con muy bajo error ya que no está influido por la velocidad de calentamiento ni por la cantidad de muestra utilizada. Dicho procedimiento es conocido como IPDT (integral procedural decomposition temperature) y, como se acaba de comentar, presenta una mayor fiabilidad que el procedimiento basado en la temperatura inicial de descomposición o IDT también desarrollado por Doyle.

El valor de IPDT viene definido por la ecuación [14];

$$IPDT(^{\circ}C) = A * K * (T_f - T_i) + T_i \quad [14]$$

Siendo T_i y T_f las temperaturas inicial y final del análisis térmico. Las variables A y K se calculan mediante las ecuaciones [15] y [16]. Los valores de S_1 , S_2 y S_3 se calculan a partir de las áreas del registro termogravimétrico. En el apartado correspondiente se mostrará como se calculan dichos valores.

$$K = \frac{(S_1 + S_2)}{S_1} \quad [15]$$

$$A = \frac{(S_1 + S_2)}{(S_1 + S_2 + S_3)} \quad [16]$$

5. RESULTADOS

5.1. Espectroscopía Infrarroja

En las Figuras 1 y 2 se muestran los espectros FT-IR obtenidos para los distintos nanocomposites preparados con resol-TEOS o resol-APS, respectivamente. En cada Figura se recoge también el espectro del alcóxido (TEOS o APS) hidrolizado y secado en las mismas condiciones experimentales

pero sin ser añadido a la resina. El espectro correspondiente a la resina muestra las bandas típicas de una resina tipo resol. En dicho espectro las bandas que aparecen a 1510, 1500, 1475 y 1434 cm^{-1} corresponden a los puentes metileno situados en distintas posiciones o-p', p-p' y o-o' (11); las bandas de muy pequeña intensidad situadas a 1360 y 1350 cm^{-1} corresponden a la deformación en el plano de los enlaces -OH del fenol (12); las bandas situadas a 1250 y 1200 cm^{-1} se asignan a la tensión C-OH del fenol (11) si bien en este caso están desplazadas ligeramente hacia menores frecuencias (unos 20 cm^{-1}) que las referenciadas en la bibliografía; a 1090 aparece una banda originada por los enlaces C-O-C de los puentes de oxidimetileno que unen los grupos fenol (11), banda que es típica de las resinas resol y que sirve para diferenciarlas de las novolacas; en dicha banda aparece un hombro a mayor frecuencia (1115 cm^{-1}) la correspondiente a la deformación en el plano de los enlaces CH en sustitución 1,2,4 aromáticos. A 870, 812 y 760 cm^{-1} aparecen las vibraciones de flexión C-H fuera del plano del anillo cuando el anillo posee sustituciones 1,2, y 1,2,6, o 1,4 y 1,2,4, o 1,2,4, respectivamente (11, 12). A frecuencias inferiores a 700 cm^{-1} las bandas que aparecen son de pequeña intensidad y corresponden a deformaciones de los distintos enlaces ya mencionados (2, 12).

Por otro lado, el espectro del TEOS hidrolizado (Figura 1) presenta una banda intensa situada a sobre los 1080 cm^{-1} la cual posee un hombro también intenso sobre los 1200 cm^{-1} , siendo la primera originada por tensiones simétricas y la segunda por tensiones asimétricas de enlaces Si-O-Si (13). A 950 cm^{-1} aparece una nueva banda asignada a enlaces Si-OH, y a 795 cm^{-1} también aparece otra originada por el tetraedro SiO_4 , banda que se desplaza hasta los 800 cm^{-1} si la unión es del tipo Si-O-Si; y finalmente a 460 cm^{-1} aparece la banda de flexión de los enlaces O-Si-O (13) siempre que la red sea de sílice, si bien a medida que la red es más orgánica dicha banda se desplaza a menores frecuencias, pudiendo estar por debajo de los 400 cm^{-1} como ocurre con los polisiloxanos (13). Diferentes trabajos han mostrado que el TEOS una vez hidrolizado en medio ácido la lugar a reacciones de autocondensación que pueden transcurrir formando una estructura global con entrecruzamiento en las tres dimensiones (tridimensional) o bien puede formar cadenas lineales (14). Ambas estructuras, tridimensional o lineal, originan dos bandas infrarrojas a 1200 y 1150 cm^{-1} , respectivamente, las cuales se encuentran englobadas en la hombro, ya comentado, que se observa a 1200 cm^{-1} . Hay que tener en cuenta que el espectro del TEOS hidrolizado y policondensado se ha obtenido para TEOS puro, es decir en ausencia de resina, y por ello las bandas anteriores pueden cambiar ligeramente cuando el TEOS se encuentre en el medio orgánico de la resina resol y ambos comiencen a condensar/reticular para formar el nanocomposite.

Finalmente el APS hidrolizado presenta las mismas bandas mencionadas para el TEOS hidrolizado y algunas más debido a los enlaces Si-C y C-N (15). Cabe destacar dos aspectos importantes en este caso, el primero es que el APS no forma una clara estructura tridimensional ya que no puede condensar por uno de los enlaces (el correspondiente al grupo aminopropílico) por lo que la banda situada a 1200 cm^{-1} (la cual aquí aparece a 1190 cm^{-1}) es de muy baja intensidad, y por lo tanto su polimerización es mas de tipo lineal por lo que la banda situada a 1150 cm^{-1} es ahora más intensa y aparece a frecuencias algo más bajas (sobre los 1120 cm^{-1}), tal y como se puede observar en la Figura 2. Esto se corrobora también por la banda que aparece sobre los 1025 cm^{-1} la cual corresponde a

enlaces Si-O-Si(CH)₂, típica de siliconas (13). Por otro lado, la policondensación del APS hidrolizado origina enlaces del tipo O-Si-C que dan lugar a una banda situada sobre los 860 cm⁻¹ (13). Igualmente que lo comentado para el caso del TEOS, este espectro corresponde al APS hidrolizado y policondensado en ausencia de resina, y por lo tanto dichas bandas pueden cambiar cuando exista resol.

La incorporación de TEOS o APS hidrolizados en la estructura de la resina resol produce ciertos cambios en las bandas IR debido a que ambos compuestos pueden quedar embebidos en la resina o bien formar enlaces químicos con la misma (Figuras 1 y 2). En los nanocompositos resol-TEOS (Figura 1) se observa que la incorporación de hasta un 40% de TEOS produce un cambio importante en la relación de las bandas situadas a 1200 y 1080 cm⁻¹ ya que para el resol ambas bandas poseen intensidades similares, mientras que en los nanocompositos la situada a 1080 cm⁻¹ es más intensa. Este resultado es debido a que el TEOS una vez hidrolizado está dando lugar a enlaces del tipo Si-O-Si los cuales a su vez forman partículas primarias de sílice dentro de la estructura de la resina. Esto se corrobora por el desplazamiento de la banda de 750 cm⁻¹ hasta los 795 cm⁻¹ a la vez que comienza a aparecer una banda sobre los 400 cm⁻¹ que se desplaza hasta los 462 cm⁻¹. Sin embargo para concentraciones del 50 y 60 % de TEOS la relación de las bandas 1200 y 1080 cm⁻¹ cambia, siendo ahora más intensa la de mayor frecuencia a la vez que aumenta también en anchura, resultado que puede ser debido a dos contribuciones: la primera sería una indicación de que se está formando una estructura inorgánica tridimensional (responsable de la banda situada a 1200 cm⁻¹, como se ha comentado más arriba) de sílice en la que se encontraría el resol, y la segunda sería que el TEOS hidrolizado rompe o impide la formación de enlaces C-O-C de la resina y forma o mantiene los grupos fenol (que originan la banda situada a 1200 cm⁻¹). Aunque ambas posibilidades son factibles, sin embargo es más probable la primera ya que si los grupos fenol estuvieran más libres y no formando parte de la resina estos darían lugar a bandas situadas por encima de 1200 cm⁻¹ (sobre 1220 y 1270 cm⁻¹), tal y como ahora se comentará para los nanocompositos resol-APS.

En los nanocompositos resol-APS (Figura 2) se observa un cambio importante desde las primeras incorporaciones de APS. Así la relación de las bandas situadas a 1200 y 1080 cm⁻¹ cambia radicalmente, siendo ahora más intensa la de mayor frecuencia y apareciendo ésta sobre los 1211 cm⁻¹ y con una anchura bastante mayor a la que posee el resol solo. Como la banda situada a 1200 cm⁻¹ corresponde al grupo fenol y la de 1080 a los puentes C-O-C, el resultado encontrado indica que el APS reacciona con los enlaces C-O-C que mantienen unidos a los grupos fenol y por lo tanto no deja que condense la resina de acuerdo a su mecanismo de polimerización (16). Por otro lado, el aumento en intensidad de la banda situada sobre los 1200 cm⁻¹ podría indicar la formación de nuevos grupos fenol, sin embargo esta banda aumenta también en anchura y en posición (llegando a alcanzar los 1230 cm⁻¹ para el nanocomposite de mayor contenido en APS), lo que indica que los grupos fenol deben estar formando parte tanto de estructuras en las que se encuentren bastante libres (y por ello las bandas aparecen a mayor frecuencia) como en estructuras muy desordenadas (y por ello las bandas se ensanchan). A esto hay que añadir también que en los nanocompositos de mayor contenido en APS se aprecia un hombro sobre los 1200 cm⁻¹ que obviamente debe estar originado por los grupos fenol

situados en zonas (nanozonas) de resina pura, mientras que el resto deben estar formando el nanocomposite con el APS. Además se observa como al aumentar el contenido en APS aumentan en intensidad las bandas situadas sobre los 1025 y 1080 cm⁻¹, lo que corresponde con un aumento del contenido en APS en el nanocomposite. A su vez se aprecia como la banda situada sobre los 1080 cm⁻¹ se desplaza hasta los 1115 cm⁻¹, indicando que la estructura de la red de sílice que forma el APS es más de tipo lineal que cíclica, ya que la banda situada a 1200 cm⁻¹ no cambia. En resumen, en los nanocompositos preparados con APS se puede suponer la formación de una red híbrida con el resol, afirmación que se corrobora por la forma de la banda situada a 1435 cm⁻¹ que es originada por las vibraciones tijera de enlaces C-H₂ alifáticos, dicha banda se ensancha y se convierte en un hombro a medida que aumenta la concentración de APS lo que indica que este compuesto está interactuando con tales enlaces.

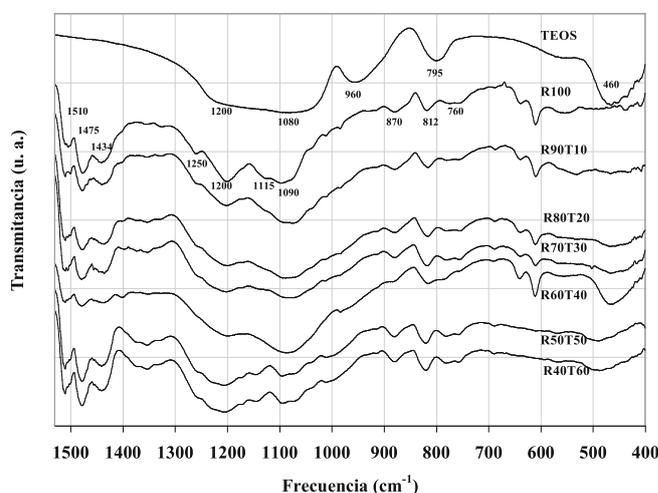


Fig. 1- Espectros IR de nanocompositos resol/TEOS.

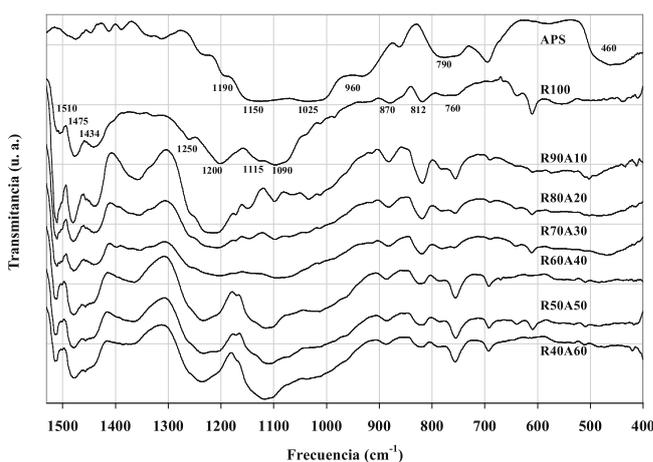


Fig. 2- Espectros IR de nanocompositos resol/APS

5.2. Análisis Térmico

En la Figura 3 se muestran los termogramas de los nanocompositos preparados a partir de resol y TEOS para una misma velocidad de calentamiento, mientras que la Figura 4 muestra dichos termogramas a distintas velocidades para uno de resol/APS. En todas las curvas se observa una

primera pérdida de peso que transcurre hasta unos 200 °C y que corresponde a la eliminación de volátiles presentes en las muestras. Dichos volátiles provienen tanto de la propia reacción catalítica de la resina como de las reacciones de condensación de los alcóxidos hidrolizados utilizados. Así se puede determinar que esta primera pérdida de peso es menor para la resina pura (3,5%) y aumenta con el contenido en alcóxido llegando hasta el 10,7% o al 14,8% cuando dicho contenido es del 60% en TEOS o en APS, respectivamente. La mayor pérdida de peso que tiene lugar con el APS se debe a la presencia de los radicales n-propil-amina que no se hidrolizan y quedan en la molécula de APS.

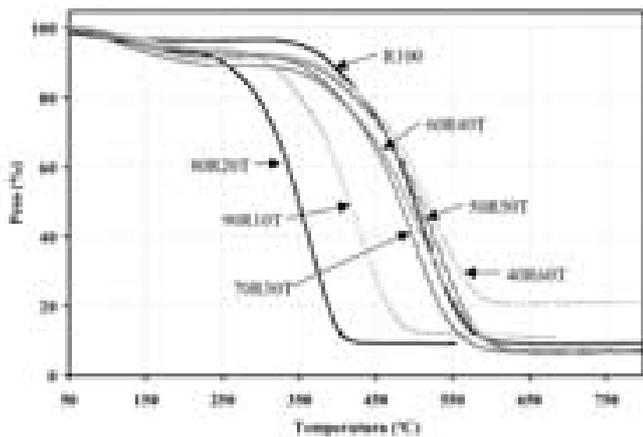


Fig. 3- Curvas termogravimétricas de nanocomposites resol/TEOS ($\beta =10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

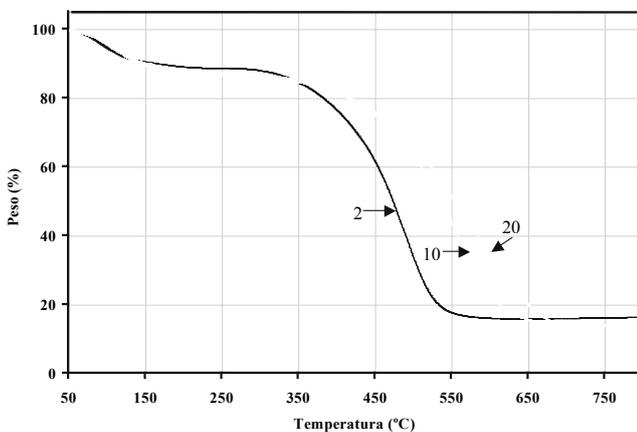


Fig. 4- Curvas termogravimétricas del nanocomposite resol/APS (80/20) a diferentes velocidades de calentamiento. S1, S2 y S3: áreas para cálculo de IPDT.

A partir de estas curvas TG se ha procedido a calcular los distintos parámetros cinéticos y de estabilidad térmica de los distintos nanocomposites de acuerdo con los procedimientos mencionados en el Apartado anterior. A continuación se recogen y discuten los resultados obtenidos.

5.2.1.- Estudio Cinético

Métodos Diferenciales (Kissinger, Park y col.).

Las Figuras 5 y 6 muestran las representaciones de la ecuación de Kissinger para los distintos nanocomposites de

Resol/TEOS y Resol/APS, respectivamente. En todos los casos se han obtenido representaciones rectas con coeficientes de regresión superiores a 0,9.

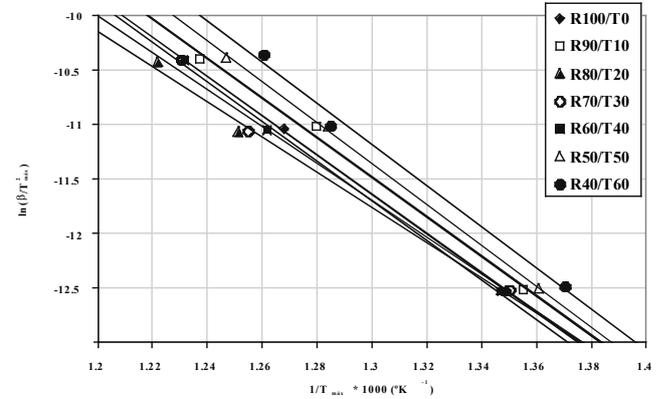


Fig. 5- Representación del método de Kissinger para nanocomposites resol/TEOS.

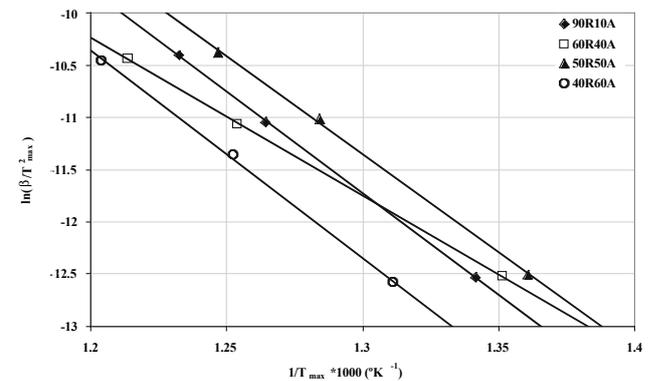


Fig. 6- Representación del método de Kissinger para nanocomposites resol/APS.

A partir de la pendiente de estas rectas se han obtenido los valores de E de acuerdo con la ecuación [5]. Y a partir de la variación de dicha pendiente con la velocidad de calentamiento se obtiene el factor pre-exponencial. Dichos valores se recogen en la Tabla 1.

Por otro lado, las Figuras 7 y 8 muestran las representaciones de la ecuación de Park y col., para los nanocomposites Resol/TEOS y Resol/APS, respectivamente. Tal y como se mencionó anteriormente este método permite determinar la evolución tanto de la energía de activación como del orden de reacción en todo el intervalo de conversión α . Así se observa que E aumenta con α lo que se puede atribuir a que para bajas α los valores obtenidos corresponden a la degradación térmica de la resina mientras que para elevadas α los valores de E se corresponden más con la degradación de las moléculas de la resina unidas químicamente a las nanopartículas de TEOS o de APS. En este sentido los valores de E utilizados en la discusión de este trabajo corresponden a $\alpha = 0,5$. Por otro lado se observa como la energía de activación también aumenta para el resol solo, resultado que puede interpretarse según el modelo de Chan y Balke (17) los cuales propusieron un mecanismo de degradación de polímeros orgánicos (en su caso polipropileno) de acuerdo a tres regiones o etapas diferentes. En la primera zona (0-10 % de conversión) consideraron un pseudo-mecanismo de primer orden, con energías próximas

a 135 kJ/mol, degradación que atribuyeron a la destrucción mecánica de los enlaces débiles del polímero. La segunda región (a partir del 30% de conversión) se caracterizaba por las grandes pérdidas de peso asociadas al elevado número de roturas de cadena; considerándola también como un pseudo-mecanismo de primer orden, con elevadas energías de activación (330 kJ/mol). Y por último, una tercera zona de transición situada entre ambas asignada a la destrucción de cadenas de grafito entrecruzadas con el material polimérico, cuya energía de activación podría ser superior a los 330 kJ/mol. En nuestro caso para el resol la variación de E con α no es tan grande como la propuesta por Chan y Balke (17) aunque sí que se observa tal incremento.

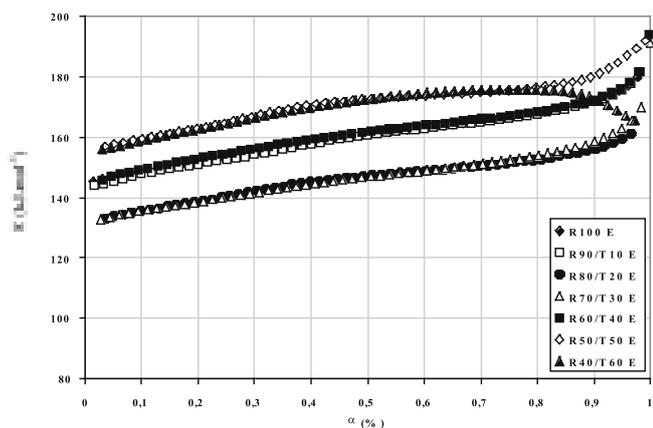


Fig. 7- Representación del método de Park para nanocompositos Resol/TEOS. $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

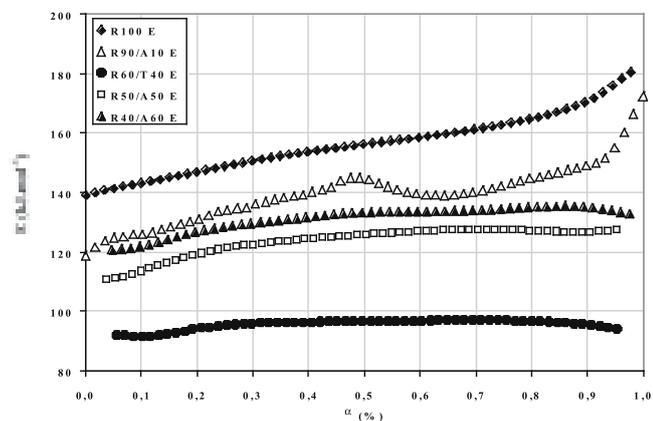


Fig. 8- Representación del método de Park para nanocompositos Resol/APS. $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Método Integral (Ozawa)

Las Figuras 9 y 10 muestran las representaciones de la ecuación de Ozawa para los distintos nanocompositos obtenidos a partir de Resol/TEOS y Resol/APS, respectivamente. En este método la representación se hace en función de la conversión y en teoría la misma debe ser recta hasta valores próximos al 20%. Sin embargo en nuestro caso se han obtenido líneas rectas para todo el intervalo de conversiones. Las rectas obtenidas en estas representaciones han alcanzado coeficientes de regresión superiores a 0,95.

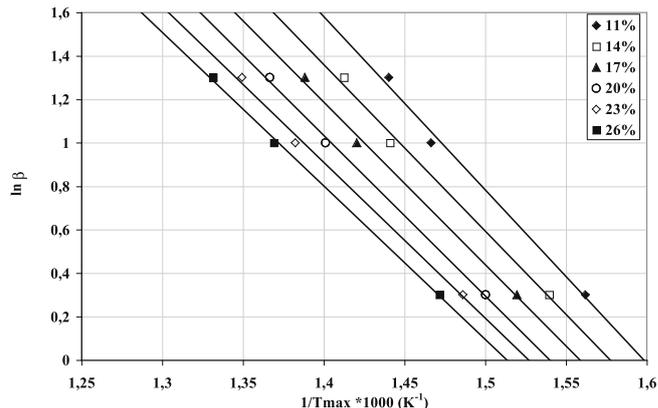


Fig. 9- Representación del método de Ozawa para el nanocomposite Resol/TEOS 80/20 a diferentes α . $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

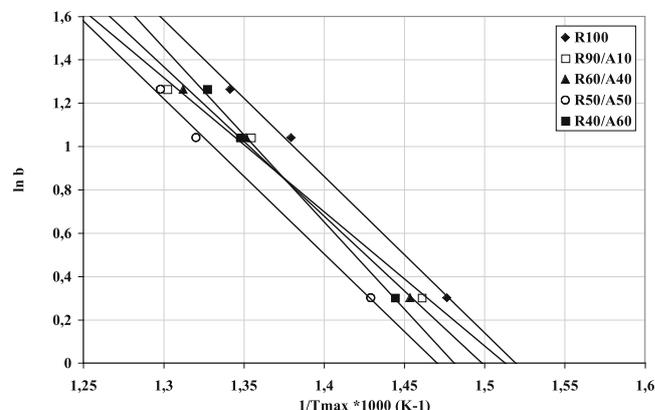


Fig. 10- Representación del método de Ozawa para nanocompositos Resol/APS. $\alpha = 0.5$. $\beta = 5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

De las pendientes de esas rectas se han obtenido los valores de E para cada nanocomposite. Dichos valores están recogidos en la Tabla 1.

TABLA I. CONSTANTES CINÉTICAS DE LA DEGRADACIÓN DE NANOCOMPOSITOS RESOL/ALCÓXIDO.

Sistema	Nanocompositos	E (kJ.mol ⁻¹)			n		Z (*10 ⁹)	
		K	P	O	K	P	K	P
Resol	R100	150,0	159,7	147,0	2,5	1,5	2,5	2,5
Resol-TEOS	R90/T10	151,1	169,4	130,1	2,4	1,5	3,5	2,9
	R80/T20	134,4	137,2	128,8	2,4	1,4	1,8	1,5
	R70/T30	141,0	153,6	139,1	2,5	1,5	5,3	0,5
	R60/T40	151,4	161,3	139,7	2,5	1,5	2,9	2,5
	R50/T50	156,4	184,1	141,8	2,6	1,4	8,8	2,4
	R40/T60	157,2	180,4	141,8	2,1	1,7	12,3	3,6
Resol-APS	R90/A10	153,2	169,3	124,6	3,3	2,1	16,0	4,7
	R80/AT20	140,8	148,6	120,2	2,6	2,0	12,1	3,5
	R70/A30	129,3	139,2	126,3	2,2	2,2	3,6	1,8
	R60/A40	126,0	137,2	131,0	1,9	2,3	0,04	0,01
	R50/A50	156,4	175,3	139,3	2,8	1,8	9,2	3,6
	R40/60	167,2	178,2	148,4	3,0	2,1	15,0	6,2

* K: Kissinger; P: Park y col.; O: Ozawa

Como puede verse en esta Tabla al comparar los distintos procedimientos (diferencial o integral, los valores obtenidos para E están bastante próximos entre sí. Para las distintas relaciones Resol/alcóxido, el método que muestra mayor variación en E es el de Park y col., si bien los valores no se separan demasiado de los de los otros dos métodos. En cuanto a la variación de E en función de la relación Resol/alcóxido se observa que tanto para los nanocomposites preparados con TEOS o con APS existe una disminución de la energía al aumentar el contenido en alcóxido hasta una relación que está comprendida entre el 20 y el 30 % en alcóxido. Mayores concentraciones producen un aumento de E.

Por otro lado, en cuanto al orden de reacción y al factor pre-exponencial los valores obtenidos dependen en gran medida del método utilizado. En general el procedimiento de Kissinger proporciona valores superiores al de Park y col. Puede observarse que el orden de reacción no depende de la concentración de alcóxido empleada, aunque si que depende del tipo de alcóxido siendo mayor para los nanocomposites preparados con APS. Por el contrario el factor pre-exponencial sigue una variación parecida a E, alcanzado los mínimos valores para concentraciones de alcóxido comprendidas entre el 20 y el 40% en el nanocomposite. Los pequeños valores del factor pre-exponencial correspondientes al nanocomposite R60/A40 coinciden con que dicha muestra presenta la menor energía de activación y menor orden de reacción.

5.2.2.- Estabilidad Térmica. Degradación. IPDT

Los valores de los IPDTs se han obtenido a partir de las curvas termogravimétricas utilizando las ecuaciones [14] a [16]. En todos los casos se ha utilizado la curva correspondiente a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Los valores de S1, S2 y S3 se han calculado de acuerdo tal y como se muestra en la Figura 4. En la Tabla 2 se recogen los valores de IPDT, IDT y T_{max} para cada nanocomposite.

De acuerdo a los resultados de la Tabla 2 la degradación térmica de los nanocomposites resol-alcóxido aumenta con el contenido en alcóxido hasta una concentración comprendida entre el 30 y el 40% de éste. Mayores concentraciones en alcóxido producen un aumento en la estabilidad térmica de los nanocomposites. Estos resultados están de acuerdo con los valores de la energía de activación recogidos en la Tabla 1. En cuanto a la influencia del tipo de alcóxido (TEOS o APS) los datos de la Tabla 2 indican que prácticamente los dos ejercen la misma influencia respecto a la degradación térmica de los nanocomposites.

Por otro lado y tal y como se comentó en el apartado de Introducción, los valores de T_{max} e IDT no son muy apropiados para caracterizar la degradación térmica de materiales pues como puede observarse en la Tabla 2 dichos valores oscilan muy poco de una muestra a otra y no siguen un orden coherente con el contenido en alcóxido.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la utilización de los distintos procedimientos para calcular la degradación térmica de nanocomposites, se puede decir que el método de Park y col., resulta ser el más completo, ya que permite obtener los valores de la energía de activación y del orden de reacción en todo el intervalo de conversión, a la vez que también se puede calcular el valor del factor pre-exponencial. Si hasta la fecha los métodos de Kissinger y Ozawa eran los más utilizados debido a la facilidad de realizar cálculos, sin embargo hoy en día el método de Park y col., puede

TABLA II. VALORES DE T_{max}, IDT E IPDT DE NANOCOMPOSITES RESOL/ALCÓXIDO

Sistema	Nanocomposite	T _{max} (K)	IDT (K)	IPDT (K)
Resol	R100	474	387	584,0
Resol - TEOS	R90/T10	467	379	602,6
	R80/T20	470	391	584,3
	R70/T30	469	383	557,9
	R60/T40	470	381	549,2
	R50/T50	464	370	610,5
	R40/T60	457	358	645,4
Resol - APS	R90/A10	506	323	510,4
	R80/A20	510	320	505,3
	R70/A30	510	321	531,7
	R60/A40	513	320	581,5
	R50/A50	534	310	652,8
	R40/A60	527	310	645,3

considerarse tan rápido como los anteriores. Además, dicho método proporciona valores muy similares a los otros dos, lo que corrobora su viabilidad para la determinación de las constantes cinéticas de degradación.

Respecto a los resultados obtenidos de E para los nanocomposites, los valores son próximos a los obtenidos por otros autores. Así Lin y col. (2) aplicando diversos métodos calcularon los valores de E para la degradación en nitrógeno de híbridos resol/alcóxido con relación 80/20 y obtuvieron valores de 160, 230, 380 y 320 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ según los métodos de Kissinger, Friedman y Ozawa, respectivamente, mientras que Gao y col., (18) obtuvieron, para la degradación en aire de resinas fenólicas tipo resol, valores E alrededor de 110 kJ/mol . En nuestro estudio los resultados obtenidos (teniendo en cuenta que la degradación es en aire) para el nanocomposite 80/20 han sido de 134,4, 137,2 y 128,8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para los métodos de Kissinger, Park y col., y Ozawa, respectivamente. Es decir valores muy próximos a los comentados. Este resultado está en relación con el obtenido por Park (19) quien concluyó que con la incorporación de alcóxidos a compuestos de poliestireno reforzados con sílice se aumentaba la adhesión interfásica mejorando así la estabilidad térmica. Resultado que contradice al de Wang (20) el cual sostuvo que la energía de activación para un primer estadio de la degradación de híbridos poli amida-imida-sílice disminuía al aumentar el contenido inorgánico. Otros trabajos como el de Sengupta y col., (21) en el cual caracterizaron cinéticamente nanocomposites poliamida-TEOS incorporando el alcóxido mediante la técnica sol-gel, en él se demostró que para contenidos en alcóxido inferiores al 3% se mejoraba la degradación térmica, pero en porcentajes comprendidos entre el 3 y el 10% ocurría el caso contrario. Luego el tipo de polímero y la concentración de alcóxido deben de tener una influencia fundamental a la hora de conseguir una mejoría de la estabilidad térmica.

En cuanto a la concentración de alcóxido en este trabajo se ha observado que la energía de activación disminuye con dicho contenido hasta alcanzar un mínimo para un 20 % en TEOS. A partir de dicho contenido E aumenta al hacerlo el del alcóxido, si bien los valores no son mucho mayores a los de la resina sola. Por otro lado, el tipo de alcóxido (TEOS o APS) no da lugar a cambios significativos en E, a pesar de que los radicales orgánicos tipo amino, como los del APS, se suelen utilizar para catalizar resinas fenólicas y mejorar las propiedades de éstas.

Por otro lado cuando se estudia la degradación térmica de

estos nanocomposites mediante los valores de IPDT se observa en general un aumento de la estabilidad con el contenido en alcóxido y en este sentido la temperatura de máxima degradación aumenta en los nanocomposites preparados con APS. Este resultado indica que la formación de cadenas lineales de sílice y el no romper los enlaces C-O-C de la resina por parte del APS favorece la estabilidad térmica. Diferentes estudios han demostrado que el IPDT de polímeros y resinas aumenta con el contenido en material inorgánico, ya se éste procedente de partículas o nanopartículas (1, 22).

Finalmente utilizando los valores de E , n y Z se han calculado los tiempos de vida media de la degradación de los nanocomposites obtenidos. Para ello se ha utilizado la ecuación [13]. En la Figura 11 se muestra la evolución de tiempo de vida media a 505 °C para una degradación del 95% de los distintos nanocomposites. Se ha realizado un ajuste a un polinomio con el fin de mostrar solamente la tendencia. De nuevo se observan unos valores mínimos para concentraciones de alcóxidos comprendidas entre el 20 y el 30%. Sin embargo para concentraciones superiores al 40% el tiempo de vida media es similar o superior al de la resina inicial. Por lo tanto se puede concluir que la incorporación de TEOS o APS en resina fenólica tipo resol aumenta la estabilidad térmica cuando las concentraciones son superiores al 40%, de lo contrario la estabilidad es igual o inferior a la de la propia resina.

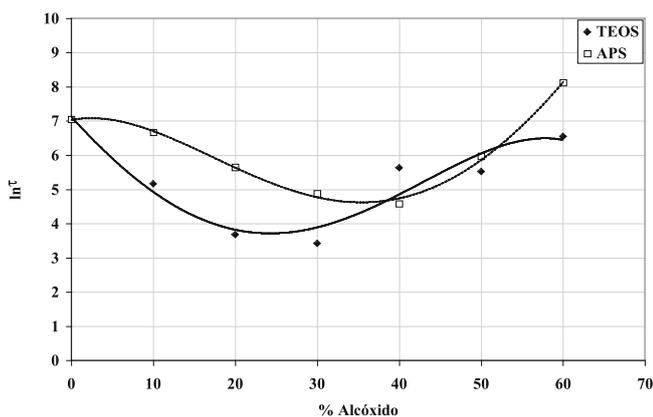


Fig. 11- Tiempo (minutos) de vida media de nanocomposites a una temperatura de 505 °C y conversión del 95 % (datos ajustados a un polinomio de 4º orden).

Hasta ahora los resultados obtenidos se han descrito en función de los termogramas TG, sin embargo a continuación se realizará una correlación con los espectros FT-IR. De acuerdo con las Figuras 1 y 2 la incorporación de los alcóxidos TEOS o APS hidrolizados dan lugar a dos tipos de nanoestructuras, una orgánica de resol y otra inorgánica de sílice la cual puede contener los grupos amino-propilo en el caso del APS. En los nanocomposites resol-TEOS los grupos Si-OH del TEOS hidrolizado rompen los enlaces C-O-C que unen los grupos fenólicos, o mejor dicho impiden que se formen tales enlaces, ya que el TEOS hidrolizado se adiciona antes de que polimerice la resina, y mientras que la red no es mayoritariamente inorgánica (es decir para altas concentraciones de resol) la estabilidad térmica es menor que la de la propia resina. Sin embargo a medida que la concentración de TEOS hidrolizado aumenta, la red inorgánica de sílice polimeriza tridimensionalmente y el nanocomposite aumenta en resistencia térmica. En dicha red inorgánica quedarían las moléculas orgánicas del resol.

Por otro lado, en los nanocomposites con APS hidrolizado, para las primeras incorporaciones de APS se produce la rotura de los enlaces C-O-C de forma similar a lo que ocurría con el TEOS hidrolizado, por lo que puede suponerse que son los grupos Si-OH los que dan lugar a tales roturas. Este hecho hace que la estabilidad térmica de los nanocomposites con APS disminuya al aumentar el contenido en APS. Sin embargo para altas concentraciones de APS éste polimeriza y forma una red inorgánica similar a la que forma el TEOS hidrolizado pero ahora con estructura lineal (en lugar de tridimensional) y a la vez se deben formar más enlaces C-O-C a expensas de los C-OH del fenol, hecho que debe estar originado por el comportamiento catalítico del APS. Estos dos fenómenos dan lugar a un aumento de la estabilidad térmica del nanocomposite para altos contenidos en APS.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en este estudio se puede concluir que:

a) entre los métodos utilizados (Kissinger, Park y col., Ozawa) para determinar la estabilidad térmica de nanocomposites resol-alcóxido de silicio, el más apropiado es el de Park y col., pues es de gran rapidez y sencillo proporcionando valores tanto de energía de activación como de orden de reacción en todo el intervalo de conversión. Hoy en día el método recomendado por la ASTM es el de Kissinger debido a su relativa sencillez, sin embargo en este trabajo se ha mostrado como el de Park y col., puede ser tan rápido gracias al tratamiento de los datos mediante hojas de cálculo.

b) En cuanto a la degradación térmica de nanocomposites resol-TEOS y resol-APS se ha comprobado que la resistencia disminuye a medida que se aumenta la concentración de alcóxido hasta que ésta alcanza valores comprendidos entre el 30 y 40 %. Para concentraciones superiores dicha degradación disminuye (es decir aumenta la estabilidad térmica) con la citada concentración alcanzando resistencias superiores a la de la resina para concentraciones mayores del 50%. Tanto los valores de energía de activación, IPDT y tiempo de vida media han mostrado tendencias similares.

c) Una explicación relacionada con el comportamiento térmico de los nanocomposites estudiados se ha basado en la espectroscopia FT-IR habiéndose encontrado que para concentraciones inferiores al 40% los alcóxidos prácticamente no reaccionan con la resina sino que impiden su polimerización, mientras que concentraciones superiores se forma una red inorgánica, ya sea de estructura tridimensional o bien lineal, en la que se encuentra la resina embebida y posiblemente formando enlaces químicos entre la resina y el alcóxido. En el primer caso, es decir para bajas concentraciones de alcóxido, éste debe formar nanopartículas que actúan como puntos de inhomogeneidad en la resina bien impidiendo su polimerización o bien rompiendo enlaces, mientras que en el segundo caso, es decir para altas concentraciones de alcóxido, se forma una red inorgánica-orgánica resistente a la degradación térmica.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado dentro de un proyecto financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y

Tecnología de España (CICYT, Proyecto Ref. MAT2002-03891). Los autores también agradecen a la empresa Fers-Resins la aportación desinteresada de las resina fenólica, así como su uso y aplicación, utilizadas para el fin de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Y. Liu, W-L. Wei, K-Y. Hsu, W-H. Ho. Thermal. Stability of epoxy-silica hybrid materiales by thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta* . 412, 139-147 (2004).
- 2.- J-M. Lin, C-C. M. Ma. Thermal degradation of phenolic resin/silica hybrid ceramers. *Polymer Degradation and Stability*. 69, 229-235 (2000).
- 3.- Kissinger H. E. Reaction kinetic differential. *Anal Chem*. 29, 1702-1710 (1957).
- 4.- T. Ozawa. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull Chem Soc Jpn*. 38, 1881-1890 (1965).
- 5.- H. L. Friedman. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *J. Polym. Sci. PartC* . 6, 183-195 (1964).
- 6.- J. W. Park, S. Cheon Oh, Hae Pyeong Lee, Hee Taik Kim, Kyong Ok Yoo. A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method. *Polymer Degradation and Stability*. 67, 535-540 (2000).
- 7.- D. Soriano, A. Mazo, J. Rubio, F. Rubio, J. L. Oteo. Estudio de la Estabilidad Térmica de Nanocomposites Fenólica-TEOS. A.- Actas del VI Congreso Nacional de Materiales Compuestos. AEMAC. Ed. Universidad Politécnica de Valencia. ISBN. 84-9705-821-6. Pp. 353-360, Junio 2005.
- 8.- N. A. Liu, W.C. Fan. Critical consideration on the Freeman and Carroll method for evaluating global mass loss kinetics of polymer thermal degradation. *Thermochimica Acta*. 338, 85-94 (1999).
- 9.- C. D. Doyle. Estimating thermal stability of experimental polymers by empirical thermogravimetric analysis. *Analytical Chemistry*. 33, 1, 77-79 (1961).
- 10.- X.-G. Li, M-R. Huang. Thermal degradation of Kevlar fiber by high-resolution thermogravimetry. *Journal of Applied Polymer Science*. 71, 565-571 (1999).
- 11.- C. Rockniak, T. Biernacka, M. Skarzynski. Some properties and chemical structure of phenolic resins and their derivatives. *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 531-542 (1983)
- 12.- L. Costa, L. R. Montelera, G. Camino, E. D. Weil, E. M. Pearce. Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins. *Polymer Degradation and Stability*. 56, 23-35 (1997).
- 13.- L. Téllez, J. Rubio, E. Morales, F. Rubio, J. L. Oteo. "FT-IR spectroscopy study of the hydrolysis and polycondensation of TEOS-TBT-PDMS." *Spectroscopy Letters*. 37 (1), 11-31 (2004)
- 14.- F. Rubio, J. Rubio and J.L. Oteo. A FT-IR Study of the Hydrolysis of Tetraethylortosilicate (TEOS). *Spectroscopy Letters*, 31 (1), 199-219 (1998)
- 15.- R. Peña-Alonso, J. Rubio, F. Rubio, J. L. Oteo. Study of the hydrolysis and condensation of γ -aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy. *J. Mater. Sci.* Aceptado para publicar. 2006
- 16.- K. Hultzs. Basic reactors in phenolic resin formation. *Die Angewandte Chemie A*, 60, 179-184 (1948)
- 17.- J. H. Chan, S. T. Balke. The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric analyses. *Polymer Degradation and Stability*. 57, 135-149 (1997).
- 18.- J. Gao, Y. Liu, L. Yang. Thermal stability of boron-containing phenol formaldehyde resin. *Polymer Degradation and Stability*. 63, 19-22 (1999).
- 19.- S-J. Park, K-S. Cho. Filler-elastomer interactions: influence of silane coupling agent on crosslink density and thermal stability of silica/rubber composites. *Journal of Colloid and Interface Science*. 267, 86-91 (2003).
- 20.- G. P. Wang, T. C. Chang, Y. S. Hong, Y. S. Chiu, C. T. Liu. The effect of silica and siloxane on thermo-oxidative degradation of hydrogen-bonded acidic fluorinated poly(amide-imide-silica) hybrids. *Polymer Degradation and Stability*. 78, 191-199 (2002).
- 21.- R. Sengupta, A. Bandyopadhyay, S. Sabharwal, Tapan K. Chaki, Anil K. Bhowmick. Polyamide-6,6/in situ silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: synthesis, characterization and properties. *Polymer* 46 , 3343-3354 (2005).
- 22.- S-J. Park, M-S. Cho. Thermal stability of carbon-MoSi₂-carbon composites by thermogravimetric analysis. *J. Mater. Sci.* 35, 3525-3527 (2000).

Recibido: 23.11.05
Aceptado: 11.08.06





Degradación de recubrimientos ZrO_2 -CaO/NiAlMo por oxidación isoterma

A. SALAZAR, J. GÓMEZ-GARCÍA, P. POZA Y V. UTRILLA

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología
Universidad Rey Juan Carlos
C/ Tulipán, s/n
28933 Móstoles. Madrid

En este trabajo se estudia la degradación de un recubrimiento 70% ZrO_2 – 30%CaO crecido por proyección térmica de oxiacetileno sobre un acero inoxidable austenítico AISI 304 y empleando una aleación de Ni-6%Al-5%Mo como capa de anclaje. Los recubrimientos se trataron térmicamente en aire a 800 °C durante 48, 120 y 288 horas para evaluar la degradación de estos materiales por oxidación isotérmica. La evolución de la microestructura de las barreras como consecuencia del proceso de oxidación se analizó mediante microscopía electrónica de barrido ambiental, microscopía electrónica de transmisión, microanálisis de rayos X (EDX) y difracción de rayos X. Durante la oxidación de los recubrimientos creció una capa intermedia de óxidos (“thermally grown oxides”, TGO) entre el anclaje metálico y el recubrimiento cerámico formada por una mezcla de óxidos de Al y Ni.

Palabras clave: barreras térmicas ZrO_2 -CaO/NiAlMo, proyección térmica, oxidación, tratamientos térmicos, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X

Degradation of thermal barrier coatings ZrO_2 -CaO/NiAlMo by isothermal oxidation.

This paper analyses the degradation of a ceramic top coating 70% ZrO_2 – 30%CaO deposited onto a stainless steel AISI 304 by thermal spray, using Ni-6%Al-5%Mo as overlay coating. These thermal barrier coatings were heat treated for 48, 120 and 288 h at 800 °C to evaluate the degradation of these materials by isothermal oxidation. The microstructure evolution during oxidation was analysed by environmental scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X ray microanalysis and X ray diffraction. A thermally grown oxide layer was observed between the overlay coating and the ceramic top coating after oxidation. This layer was formed by a mixed Al and Ni oxides

Keywords: thermal barrier coatings, thermal spray, oxidation, heat treatment, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X ray diffraction.

1. INTRODUCCIÓN

Desde la década de 1970 se estudian los recubrimientos de barreras térmicas (“thermal barrier coatings”, TBC) para proteger estructuras metálicas en aplicaciones de alta temperatura. Estos recubrimientos deben ser capaces de operar a temperaturas elevadas, en ambientes químicos agresivos y resistir el desgaste. Equilibrando estos tres parámetros se aumenta la vida útil de muchos componentes de motores aeronáuticos y de plantas para la producción de energía eléctrica. Además con estos recubrimientos se aumenta la temperatura de trabajo y por consiguiente la eficiencia energética (1-6).

Los recubrimientos con aplicaciones en barreras térmicas suelen ser recubrimientos multicapa. Sobre el sustrato se deposita un anclaje metálico y después una capa cerámica. Para la capa cerámica se suele utilizar ZrO_2 estabilizada debido a su reducida conductividad térmica (0,8-1,5 W/m·K) (7). Se utiliza una capa intermedia por el desacople entre los coeficientes de dilatación térmica (CTE) de la cerámica y el sustrato metálico. El CTE de la ZrO_2 ($10 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹) es

alto en comparación con otras cerámicas, pero pequeño en comparación con los metales ($18 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹ y $13,3 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹ para AISI 304 y níquel, respectivamente). Esta diferencia podría provocar la aparición de tensiones de cizalla en la intercara durante el procesado de los recubrimientos y durante la vida en servicio del componente, como consecuencia de los ciclos térmicos que experimenta. Estas tensiones en la intercara llegarían a provocar grietas y defectos en el recubrimiento. Para evitar estos problemas se suele utilizar un recubrimiento metálico intermedio rico en níquel y aluminio. A su vez, el aluminio protege al sustrato frente a la oxidación a alta temperatura puesto que forma capas de óxidos que impiden la entrada de oxígeno en la estructura. Por otro lado, el aumento de estos óxidos frágiles en la intercara cerámica – capa de enganche o en la propia capa de enganche, provoca la delaminación de las capas que forman la estructura y por lo tanto, la degradación de la barrera térmica. La vida útil de estos recubrimientos durante su comportamiento en servicio depende en gran medida de la evolución de estas capas de

óxidos crecidos térmicamente ("thermally grown oxides", TGO) y su análisis es crítico para entender los mecanismos de degradación de las barreras térmicas por causas mecánicas y químicas (3). El objetivo de este trabajo es analizar los cambios microestructurales que experimenta un recubrimiento de barrera térmica por oxidación isoterma durante su vida en servicio.

Los recubrimientos estudiados en este trabajo se procesaron por proyección térmica, un método rápido, barato y universal. Esta técnica permite crecer un depósito sobre un sustrato por solidificación del material de aporte. Para ello se inyectan partículas en una llama oxiacetilénica que produce el calor necesario para fundirlas parcial o totalmente, además de acelerarlas contra el sustrato, donde impactan y se aplastan unas sobre otras, creando un recubrimiento poroso. Para lograr una buena unión entre el sustrato y el recubrimiento proyectado se debe asegurar la limpieza adecuada del sustrato y un cierto nivel de rugosidad, que faciliten la adhesión del depósito.

El sistema estudiado está formado por un acero inoxidable AISI 304 como sustrato, un recubrimiento cerámico ZrO_2 -CaO y una capa de anclaje metálico NiAlMo. Este recubrimiento es aconsejable para aumentar la temperatura de trabajo en centrales térmicas clásicas hasta 800 °C, así como para proteger sus componentes de la oxidación.

Los recubrimientos estudiados se trataron térmicamente en aire a 800 °C, durante tres tiempos de exposición (48, 120 y 288 h) de tal modo que alcanzaron diferentes estados de degradación. La evolución microestructural de estos recubrimientos se estudió mediante microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), técnicas de microanálisis de rayos X (EDX) y difracción de rayos X (XRD)..

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Los recubrimientos se depositaron sobre un sustrato de acero inoxidable austenítico AISI 304 (30 x 30 x 5 mm³), tratado mecánicamente con una grallanadora (Jet Stream 22) con polvo de corindón (granulometría 20) para eliminar la capa de óxido que pudiera tener e introducir rugosidad superficial para mejorar la adherencia. Se aplicó un recubrimiento metálico Ultrabond 51000 de Ni-6Al-5Mo (% en masa) y un cerámico MetaCeram 28085 de 70ZrO₂-30CaO (% en masa) por proyección térmica con una mezcla de oxígeno y acetileno empleando un equipo de proyección Castolin DS 8000. Más detalles sobre el procesado de los recubrimientos pueden encontrarse en las referencias 8 y 9.

Los recubrimientos proyectados se trataron térmicamente en un horno Carbolite ELF 11/6 provocando su oxidación isoterma durante 48, 120 y 288 horas a una temperatura de 800 °C. A continuación se dejaron enfriar durante una hora dentro del horno para evitar el choque térmico.

Se prepararon secciones transversales de los recubrimientos depositados y las probetas oxidadas con una cortadora de disco de diamante a baja velocidad, para minimizar el daño mecánico en el recubrimiento. Estas probetas cortadas se embutieron en una resina conductora, para posterior desbastado con lijas de SiC hasta granulometría 1200 gritt, pulido con pasta de diamante hasta 3 μm y acabado final con una suspensión de alúmina. A continuación, se limpiaron en un baño de ultrasonidos con acetona y seguidamente con propanol.

Estas probetas pulidas se estudiaron en un microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM) Philips XL30 provisto de microanálisis de rayos X (EDX) para analizar semicuantitativamente su microestructura, homogeneidad y la degradación de la barrera térmica durante el proceso de oxidación isotérmica. Se utilizaron los detectores de electrones secundarios gaseosos (GSE) y de electrones retrodispersados (BSE) en condiciones ambientales, introduciendo vapor de agua (presión parcial de 0,6 Torr) para evitar efectos de carga en la capa cerámica. Se realizaron mapas de composición utilizando el sistema EDX para obtener imágenes con las líneas de emisión características de los distintos elementos.

Las imágenes obtenidas en el ESEM se utilizaron para evaluar cuantitativamente el espesor de la capa TGO y la porosidad del recubrimiento cerámico empleando un sistema de análisis de imagen Image Pro-Plus 4.5

Con el fin de determinar los cambios estructurales en los recubrimientos durante el proceso de oxidación isoterma, se obtuvieron patrones de difracción de rayos X en un difractómetro Philips PW3040/00 X'Pert MPD/MRD, con ánodo de Cu y monocromador secundario. El primer barrido se realizó entre 15° y 115° con un paso 2θ = 0.02°. Uno de ellos se llevó a cabo sobre la superficie de la barrera térmica oxidada. Los restantes se realizaron a distintas profundidades obtenidas por desbaste mecánico (50 μm, 100 μm y 150 μm) con respecto a la superficie.

La estructura de los recubrimientos y el estado de las intercaras en los distintos estados de degradación se analizaron mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión. Para ello se prepararon secciones transversales según el procedimiento propuesto por Nagata et al. (10) y Ramirez et al. (11). Para cada muestra estudiada se cortaron dos piezas de 1,8 x 0,9 x 2,5 mm³ y se pegaron enfrentando las caras cerámicas con una resina GATAN G1. La pieza pegada se embutió dentro de un tubo de cobre de pared delgada (~0,3 mm) de 3 mm de diámetro exterior y 2.5 mm de largo empleando de nuevo la resina GATAN G1. A partir de este bloque cilíndrico se cortaron discos de 3 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Este disco se adelgazó mecánicamente con lijas de SiC de granulometría 320, 800 y 1000 gritt hasta espesores de ~100 μm. A continuación, se adelgazó la parte central hasta un espesor de ~40-50 μm mediante una pulidora cóncava DIMPLE GRINDER Model 656. Se empleó pasta de diamante de 3 μm como abrasivo y la etapa final de pulido se llevó a cabo con pasta de diamante de 1 μm. La etapa final de adelgazamiento se realizó por bombardeo de iones argón con un adelgazador iónico BAL-TEC Model Res 100 operando inicialmente a una diferencia de potencial de 7 kV y una corriente de 2 mA. La última hora de bombardeo iónico se realizó en condiciones más suaves empleando una tensión de 2 kV y una corriente de 1 mA para minimizar el daño introducido en las muestras.

Finalmente, las muestras se estudiaron en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Philips TECNAI 20 combinando imágenes de campo claro (BF) y campo oscuro centrado (CDF), así como el análisis de diagramas de difracción de electrones por selección de área (SADP) y nanodifracción (NBDP).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Microestructura de los materiales proyectados

La Fig. 1 muestra la sección transversal típica del material proyectado. El recubrimiento está formado por un anclaje metálico del orden de 60 μm de espesor y una capa cerámica entorno a 160 μm. Tanto la capa de anclaje como el recubrimiento cerámico se caracterizan por presentar una estructura laminar generada por el agrupamiento en bloque de las gotas durante el proceso de proyección. La falta de compacidad en el agrupamiento de las gotas genera poros y grietas marcados en la Fig. 1. El análisis cuantitativo de la capa cerámica reveló una porosidad de 16.8 ± 2.1 %.

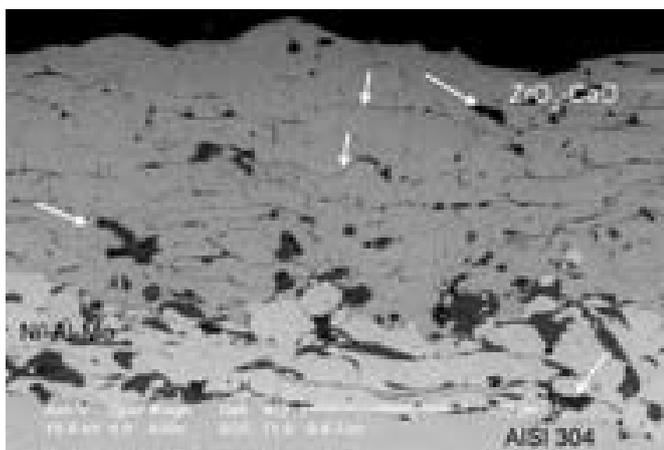


Fig. 1- Vista panorámica de las distintas capas de la barrera térmica tras la proyección observada en contraste de electrones retrodispersados. Las flechas indican la porosidad y grietas presentes en el material.

La capa de anclaje está formada por granos de níquel que contienen aluminio y molibdeno (Fig. 1 y Fig. 2b). Además, se observaron zonas más oscuras en contraste de electrones retrodispersados formados por granos ricos en aluminio y oxígeno alrededor de los granos de níquel, que sugieren la formación de Al₂O₃ durante el proceso de proyección. Como se analizará más adelante el estudio de esta capa mediante TEM permitió identificar estos granos como γ-Al₂O₃. Por otra parte, no se encontraron fases secundarias ni delaminaciones en la intercara capa de anclaje - recubrimiento cerámico, aunque se observaron gotas sin fundir de la capa de anclaje absorbida en el recubrimiento cerámico cerca de la intercara (Fig. 2).

El análisis mediante TEM mostró que la capa de anclaje está formada por granos de γ-Ni (estructura FCC con parámetro de red a = 0,352 nm) de 300-500 nm de tamaño (Fig. 3). Dentro de los granos crecieron intermetálicos γ-Ni₃Al en forma de inclusiones esféricas (~10 nm) (Fig. 4). La fase γ tiene una estructura ordenada L1₂ coherente con la matriz de Ni y es fácilmente identificable por las reflexiones débiles que se observan en los diagramas de difracción de electrones. Dentro de la capa de anclaje se observaron zonas policristalinas (~15 μm de tamaño) formadas por granos de γ-Al₂O₃ (estructura FCC, grupo espacial Fd3m y parámetro de red a = 0,791 nm) de ~300 nm (Fig. 5). Estos granos de γ-Al₂O₃ presentaban una estructura laminar orientada según el plano de proyección. La γ-Al₂O₃ es una fase metaestable (7) que se formó durante el proceso de proyección con llama oxiacetilénica por oxidación

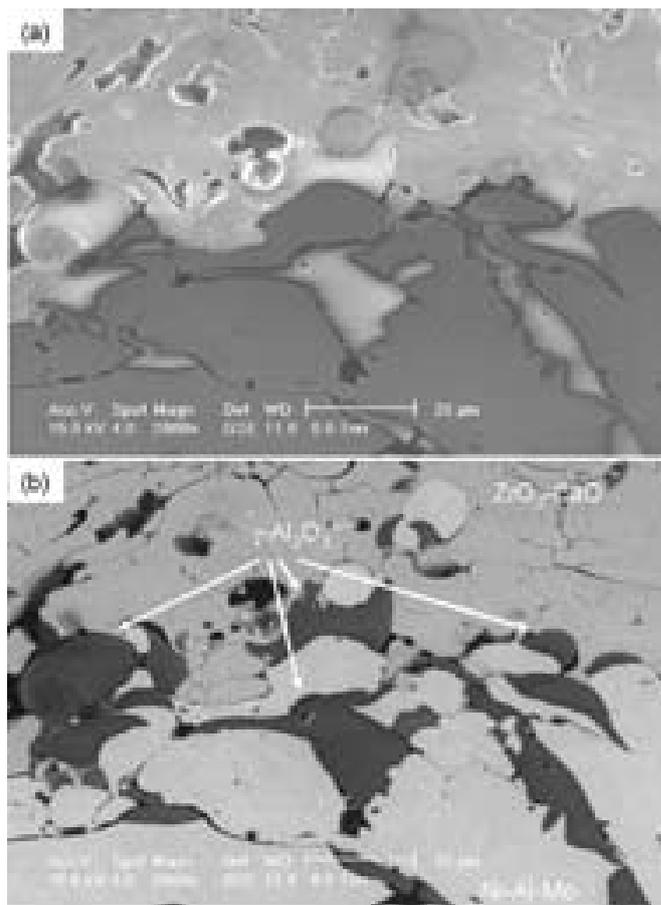


Fig.2

Fig. 2- Intercara capa de anclaje metálico - recubrimiento cerámico. a) Imagen obtenida en contraste de electrones secundarios donde se observa que la frontera está limpia. b) Imagen realizada en contraste de electrones retrodispersados en donde se han señalado con una flecha los granos próximos al níquel ricos en aluminio y oxígeno. El análisis mediante TEM permitió identificar estos granos como γ-Al₂O₃.

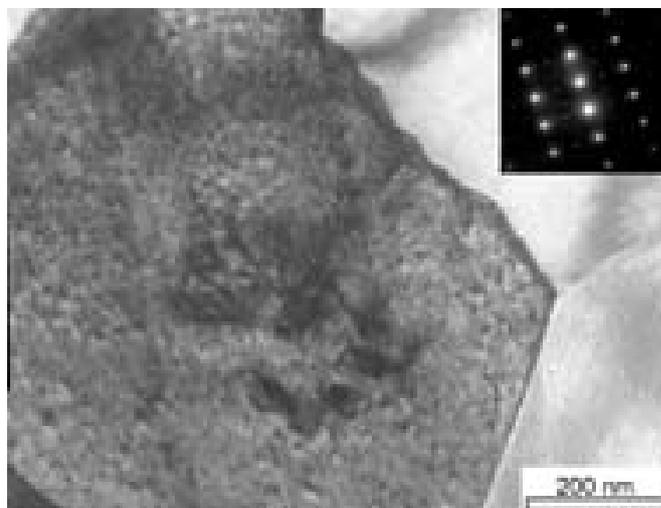


Fig. 3- Grano de γ-Ni (~ 500 nm) con intermetálicos γ-Ni₃Al. La imagen se realizó en una orientación próxima al eje de zona B=<112>. Se incluye el SADP donde pueden observarse menos intensas las reflexiones de la estructura L1₂ característica de la fase γ.

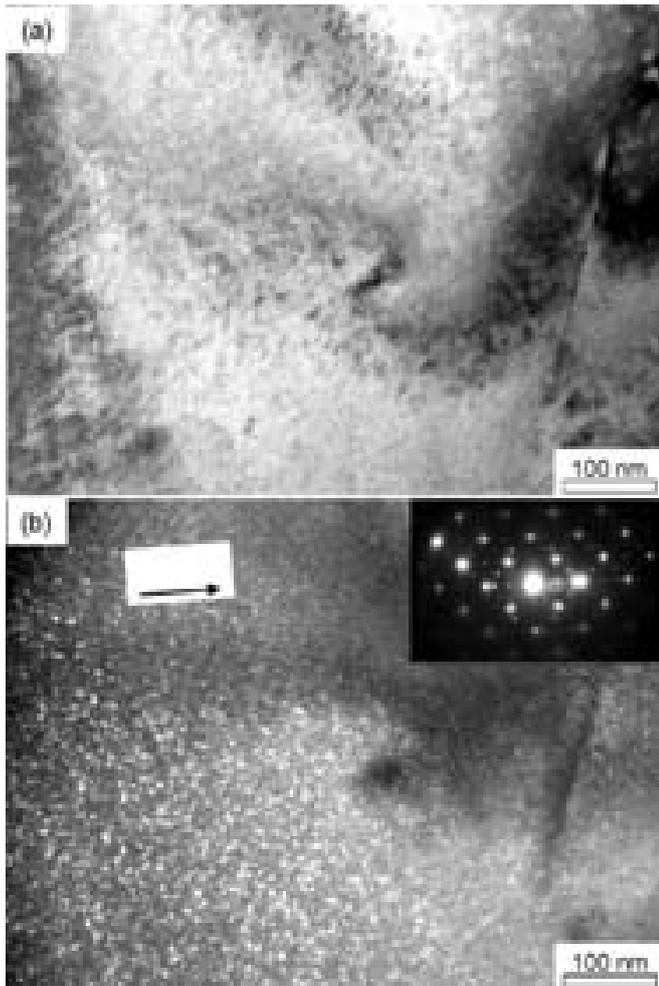


Fig. 4- Pareja de imágenes de campo claro (BF) y campo oscuro centrado (CDF) correspondientes a la capa de enganche NiAlMo. La imagen de campo oscuro se formó con una de las reflexiones de la estructura $L1_2$ característica de la fase γ . a) Campo claro. b) Campo oscuro centrado (CDF) mostrando la distribución de la fase γ .

del aluminio de la capa de enganche. La facilidad de oxidación del aluminio, las altas temperaturas alcanzadas durante la proyección (~ 2000 °C) (12), la utilización de una llama rica en oxígeno y el rápido enfriamiento de la capa proyectada favorecen la generación de esta fase metaestable.

El análisis de la microestructura fina del recubrimiento cerámico realizado por TEM mostró que estaba formado mayoritariamente por granos de CaZrO_3 (estructura ortorrómbica con parámetros de red $a = 0,55912$ nm, $b = 0,80171$ nm y $c = 0,57616$ nm) de ~ 300 - 500 nm de tamaño (Fig. 6). La composición de este recubrimiento se corresponde en el diagrama de fases ZrO_2 - CaO (7) con el componente CaZrO_3 (50% molar de CaO corresponde al 30% en peso). El estudio de esta capa cerámica mediante XRD mostró también la presencia minoritaria de ZrO_2 cúbica (estructura FCC, grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y parámetro de red $a = 0,52$ nm) de un modo similar al que se mostrará en el patrón de difracción de la figura 10a correspondiente a una muestra oxidada térmicamente.

3.2. Microestructura de los materiales oxidados

Durante la oxidación isoterma de los recubrimientos se

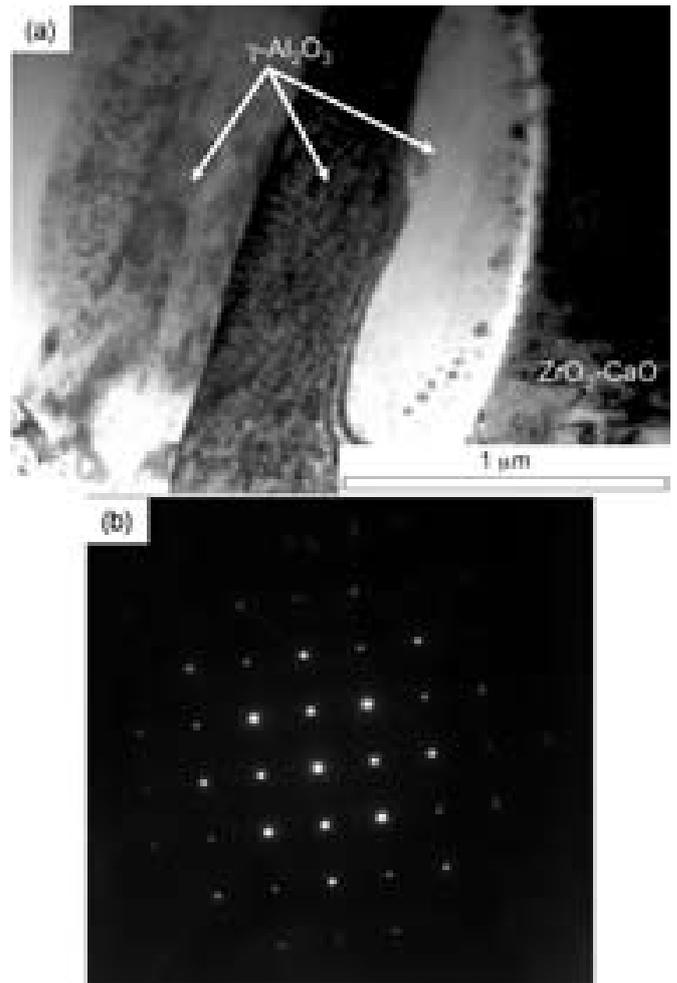


Fig. 5- a) Imagen de campo claro (BF) en la que se muestra un policristal $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cerca de la intercara capa de enganche-recubrimiento cerámico en donde las flechas marcan los granos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. b) Diagrama de difracción de electrones del grano de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ central en la orientación $B = \langle 100 \rangle$.

formó una capa de óxidos, TGO (Fig. 7), entre el anclaje metálico y el recubrimiento cerámico. La capa TGO se estudió por microanálisis de rayos X obteniéndose mapas de composición con las líneas de emisión características de los distintos elementos. La Fig. 8 se corresponde con la muestra oxidada a 800 °C durante 120 h y muestra dos zonas diferenciadas. En la imagen formada con la línea K_α del aluminio (Fig. 8b) se observan zonas más brillantes que tan sólo coinciden con las posiciones donde se observa oxígeno (Fig. 8d) indicando la presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ya observada en las probetas no tratadas térmicamente. Por otro lado, se observa una zona intermedia, correspondiente a la TGO, donde coinciden las emisiones características del aluminio (Fig. 8b), el níquel (Fig. 8c) y el oxígeno (Fig. 8d) indicando la formación de una mezcla de óxidos de níquel y aluminio que podrían incluir NiO , Al_2O_3 y espinelas NiAl_2O_4 . El contenido en Al de la aleación empleada en este trabajo como capa de anclaje es bajo (6%) y parte de él se ha oxidado durante la proyección formando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 5). Por esta razón, no puede formarse una capa continua de Al_2O_3 y aparecen distintos óxidos. Otros autores (15) han encontrado Cr_2O_3 , NiO y espinelas NiAl_2O_4 en capas de anclaje NiCrAlY (con un 12% de Al), depositadas por sputtering magnetron,

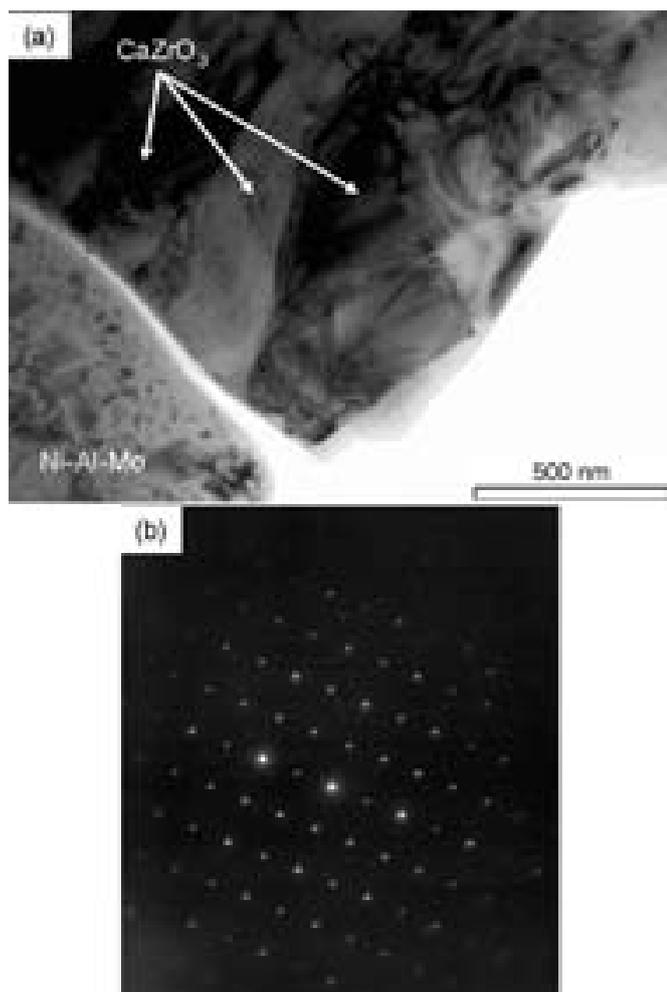


Fig. 6- a) Imagen de campo claro (BF) en la que se muestran los granos de ZrCaO₃ que forman el recubrimiento cerámico. b) Diagrama de difracción de electrones de uno de los granos de ZrCaO₃ observado en la imagen a) en la orientación B=<011>.

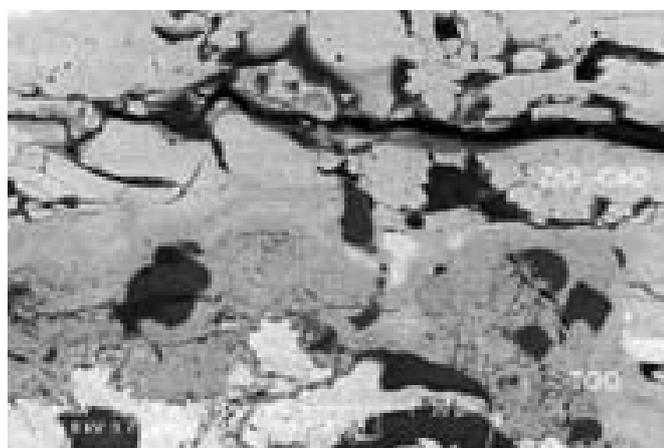


Fig. 7- Intercara capa de anclaje metálico - recubrimiento cerámico de la barrera térmica oxidada isotérmicamente a 800 °C durante 288 h y observada en contraste de electrones retrodispersados. Se observan los óxidos formados en la intercara (TGO), además de una grieta paralela al sustrato en la capa cerámica.

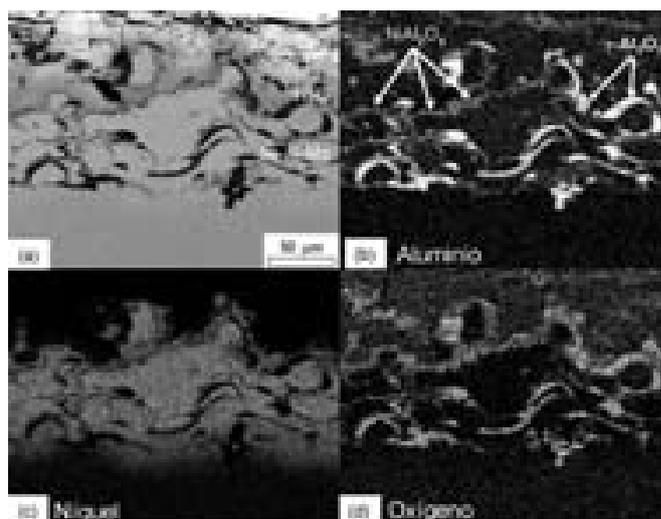


Fig. 8- Microanálisis EDX de los óxidos formados en la intercara capa de anclaje - capa cerámica (TGO) en la probeta oxidada isotérmicamente a 800 °C durante 120 h: (a) imagen en contraste de electrones retrodispersados; (b) imagen formada con la línea de emisión K_α del Aluminio; (c) imagen formada con la línea de emisión K_α del Níquel; (d) imagen formada con la línea de emisión K_α del Oxígeno.

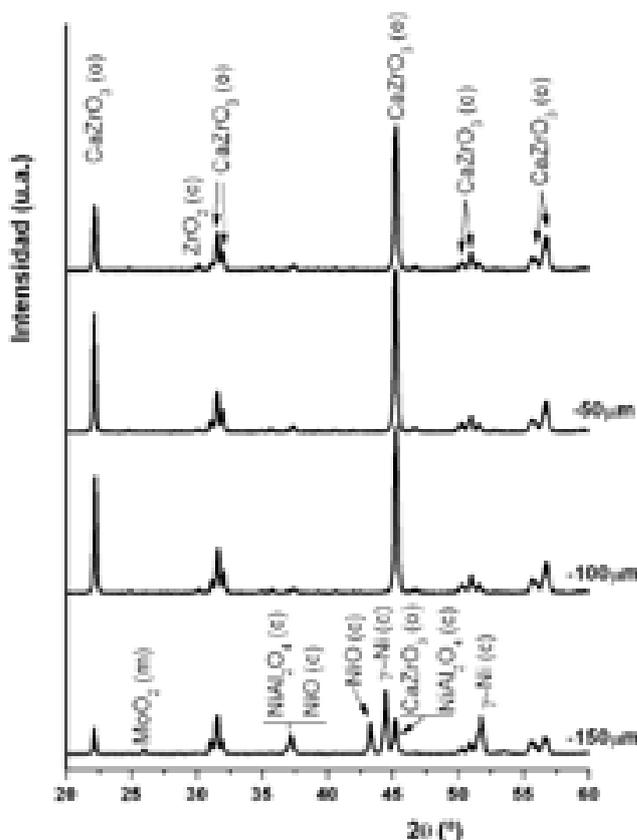


Fig. 9- Patrones de difracción de rayos X obtenidos en probetas oxidadas en aire a 800 °C. a) Patrones correspondientes a la superficie de la probeta, a 50 μm, 100 μm y 150 μm con respecto a la superficie. b) Pico asociado a la espinela NiAl₂O₄.

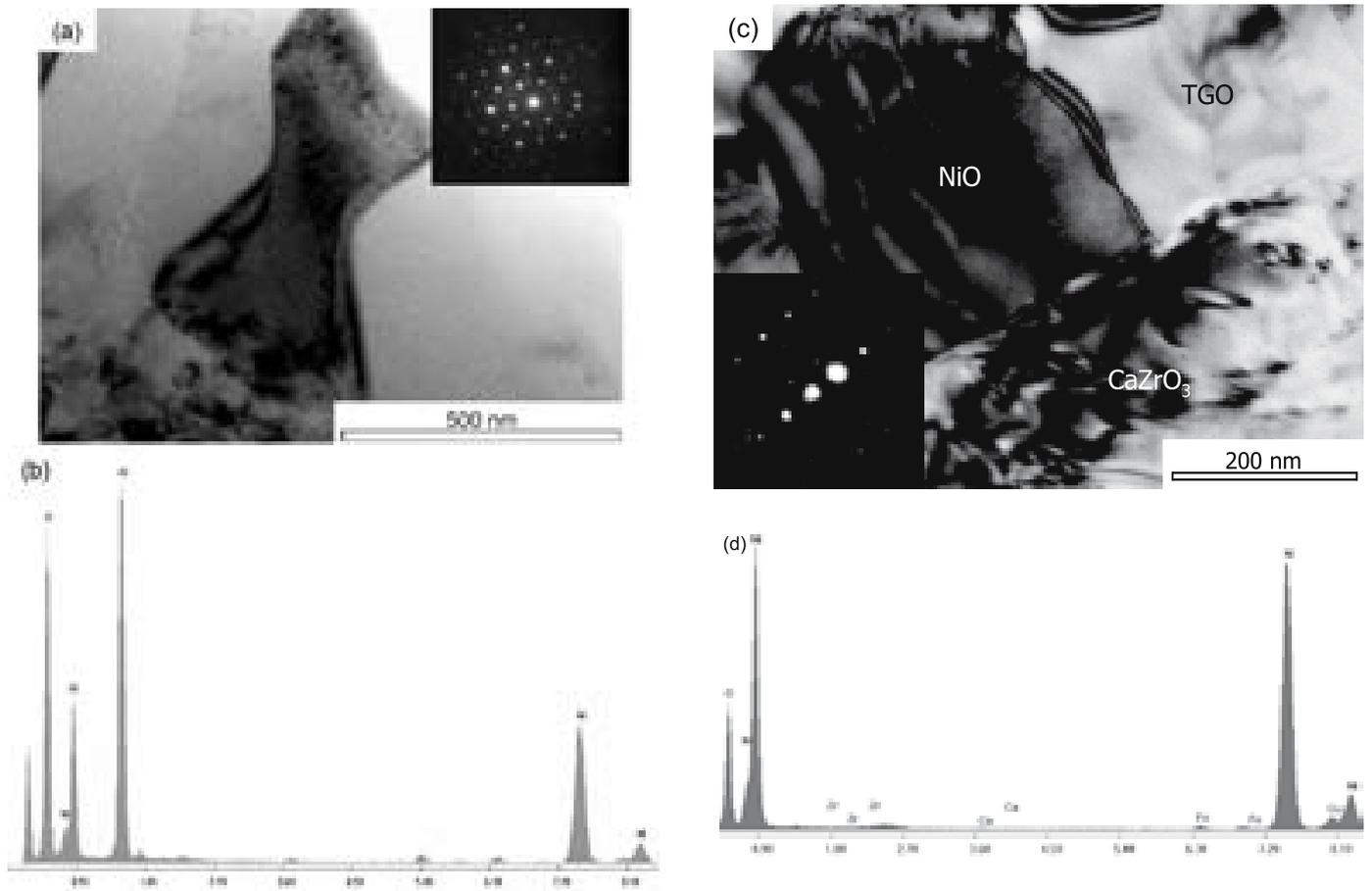


Fig. 10- a) Imagen de campo claro (BF) en la que se muestra un grano de la espinela NiAl_2O_4 que forma la TGO correspondiente a la probeta oxidada isotérmicamente a 800°C durante 48 h. La imagen se realizó en una orientación próxima al eje de zona $B=\langle 111 \rangle$ como puede observarse en el SADP adjunto. b) Microanálisis de rayos X del grano de a) donde se observan claramente picos de Ni, Al y O. c) Imagen de campo claro (BF) en la que se muestra un grano de NiO que forma la TGO próxima a la capa cerámica de CaZrO_3 correspondiente también a la probeta oxidada isotérmicamente a 800°C durante 48 h. La imagen se realizó en una orientación próxima al eje de zona $B=\langle 111 \rangle$ como puede observarse en el SADP adjunto. d) Microanálisis de rayos X del grano de c) donde se observan claramente picos de Ni y O.

a tiempos largos de exposición cuando se consume el Al disponible en la capa de enganche. La formación de espinelas a tiempos largos de exposición también se ha observado en capas de enganche NiCoCrAl (con un 8% de Al) depositadas por plasma (16).

Los patrones de difracción de las probetas oxidadas a 800°C en aire a distintas profundidades con respecto a la superficie se muestran en la figura 9. El primer patrón, realizado en la superficie, presenta picos correspondientes a CaZrO_3 (O) y ZrO_2 (C) sin cambios significativos con respecto al recubrimiento sin oxidar. Los patrones segundo y tercero, realizados a profundidades de $50\ \mu\text{m}$ y $100\ \mu\text{m}$ respectivamente, siguen presentando los picos correspondientes a la capa cerámica. En cambio, el patrón realizado a $150\ \mu\text{m}$ de profundidad revela la presencia de picos asociados a los óxidos que configuran la TGO: NiO (C), MoO_2 (M) (estructura monoclinica, grupo espacial P21/c, parámetros de red $a=0.561\ \text{nm}$, $b=0.486\ \text{nm}$, $c=0.563\ \text{nm}$ y $\beta=120.9^\circ$) y espinelas NiAl_2O_4 (estructura FCC, grupo espacial Fd3m y parámetro de red $a=0,805\ \text{nm}$). El pico (311) asociado a este último compuesto aparece superpuesto con el (111) correspondiente al NiO configurando un pico asimétrico que se obtiene en torno a 37° . Lo mismo sucede en torno a 45° , en donde el pico (400) de la espinela se encuentra superpuesto al pico (202) del CaZrO_3 .

El análisis de la TGO mediante TEM permitió visualizar

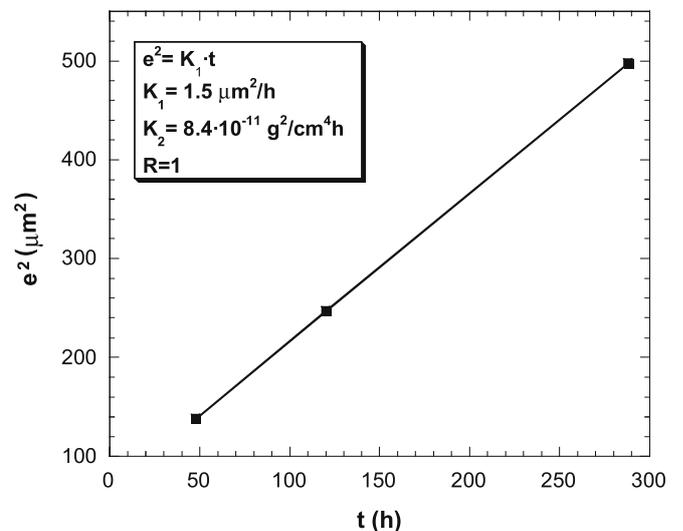


Fig. 11- Cinética de oxidación del recubrimiento NiAlMo en aire a 800°C (espesor al cuadrado frente al tiempo), con las constantes de oxidación parabólicas, K_1 y K_2 y el coeficiente de regresión lineal, R.

los óxidos formados por oxidación isoterma constatando que las espinelas NiAl₂O₄ son mayoritarias frente al NiO. La figura 10a muestra una espinela de ~200 nm de tamaño y el correspondiente diagrama de difracción de electrones, el microanálisis EDX correspondiente se muestra en la figura 10b. La figura 10c muestra granos de NiO de ~250 nm de tamaño observados en la intercara metal-cerámica en el extremo próximo a la capa de ZrO₂-CaO. También se ha incluido el microanálisis EDX (figura 10d) donde aparecen claramente los picos de Ni y O. Como se ha indicado la TGO también incluye MoO₃ según los resultados de XRD, aunque este óxido es muy minoritario y no se ha observado en TEM.

La Fig. 11 representa el espesor al cuadrado de la TGO en función del tiempo de oxidación. Se observa una relación lineal, lo que indica que la cinética de oxidación sigue una ley parabólica:

$$e = Kt^{1/2}$$

donde e es el espesor, K es la constante de oxidación parabólica y t es el tiempo. La constante parabólica expresada en términos del espesor de la TGO se representa por K_1 (pendiente de la curva espesor al cuadrado frente al tiempo (fig. 11)), y expresada en términos de ganancia en oxígeno por unidad de área de recubrimiento por K_2 . Para los cálculos de K_2 se ha utilizado la densidad del compuesto NiAl₂O₄, 4.494 g/cm³, por ser la fase mayoritaria. Los valores de las constantes de oxidación obtenidas en este estudio presentan valores ligeramente superiores a los de fase metaestable masiva θ -Al₂O₃ (13-14), que es el paso previo a la formación de la fase estable α -Al₂O₃ (7). Esto justifica que el crecimiento de esta capa TGO de lugar a espesores mayores que los observados al formarse una capa continua de Al₂O₃.

El bajo contenido de Al en la capa de anclaje (6%) constituye un factor negativo para la vida en servicio de estos recubrimientos porque no permite la formación de una capa continua y uniforme de Al₂O₃, favoreciendo la penetración de la atmósfera oxidante hasta la pieza metálica que se ha de proteger. El comportamiento frente a la oxidación de estos recubrimientos mejoraría al aumentar el contenido de Al disponible en la estructura. De este modo, aumentaría la actividad del Al favoreciendo la formación de una capa continua de Al₂O₃ (17). Recientes estudios (18) han corroborado la mejora del comportamiento frente a la oxidación de recubrimientos de NiCoCrAlY procesados por plasma al depositarlos sobre sustratos aluminizados que aumentaban la actividad del Al en el sistema.

4. CONCLUSIONES

Se han analizado los cambios microestructurales que experimentan recubrimientos de barrera térmica por oxidación isoterma en aire a 800 °C durante 48, 120 y 288 h de exposición. El anclaje metálico de la TBC estaba formado mayoritariamente por granos de γ -Ni. El intermetálico γ -Ni₃Al creció dentro de los granos de γ -Ni en forma de inclusiones esféricas de aproximadamente 10 nm de diámetro. Parte del aluminio se oxidó durante el proceso de proyección formando agregados policristalinos (~20 μ m) formados por granos de γ -Al₂O₃ de ~300 nm de tamaño.

Durante la oxidación isoterma de los recubrimientos se formó una capa de óxidos, TGO. El espesor de esta capa aumentó con el tiempo de oxidación hasta alcanzar un valor

de ~20 μ m para 288 h de tratamiento. Esta capa está compuesta por una mezcla de óxidos de aluminio, níquel y molibdeno que se formaron durante la oxidación de la capa NiAlMo. Sin embargo, en ningún caso se llegó a formar una capa continua de Al₂O₃ debido al bajo contenido en aluminio de este recubrimiento. La protección de un sustrato metálico frente a una atmósfera oxidante, a tiempos largos de exposición y a temperaturas del orden de 800 °C, no estaría completamente garantizada con este recubrimiento.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al MCYT (Proyecto MAT 2001-1123-C03-03) la financiación proporcionada y al Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) el procesado de los recubrimientos.

BIBLIOGRAFÍA

1. R.A. Miller, Thermal Barrier Coatings for Aircraft engines: History and Directions J. Thermal Spray Technol. 6, 1, 35-42 (1997)
2. S. Bose, J. DeMasi-Marcin, Thermal Barrier Coating Experience in Gas Turbine Engines at Pratt & Whitney, J. Thermal Spray Technol. 6, 1, 99-104 (1997)
3. V. Sergio, D.R. Clarke, Observation of Subcritical Spall Propagation of a Thermal Barrier Coating, J. Am. Ceram. Soc. 81, 3237-3242 (1998)
4. V. Higuera, F.J. Belzunce, J.A. Carriles, Características de los recubrimientos Cr₃C₂-NiCr en función del sistema de proyección térmica, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 2, 307-310 (2004)
5. A. Igartua, G. Mendoza, A. Forn, J.A. Picas, Comportamiento tribológico de los recubrimientos nanocristalinos de CrC-NiCr obtenidos por proyección térmica HVOF, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 2, 311-314 (2004)
6. J. C. Díez, J. I. Peña, V. M. Orera, M. Sierra, Resolidificación con láser de barreras térmicas de circonita depositadas por proyección térmica plasma (APS), Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 6, 925-928 (2004)
7. W.E. Lee, W.M. Rainforth, Ceramic microstructures, Chapman and Hall, London, 1994.
8. C. Cano, M.I. Osendi, And P. Miranzo, Effect of the oxygen/acetylene ratio on texture and densification of CaZrO₃ flame sprayed coatings, enviado al Surf. Coat. Tech.
9. J. Gómez-García, P. Poza, V. Utrilla, Crecimiento y caracterización de recubrimientos cerámicos con aplicaciones como barreras térmicas, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 45, 2, 70-74 (2006).
10. F. Nagata, T. Shimotsu, H. Kakibayashi, Cross-sectional observation with transmission electron microscope, Approach to Atomic Structure (High Resolution Transmission Electron Microscopy), Supplemental Issue of Hitachi Instrument News, Marzo 1989.
11. A. Ramírez de Arellano López, W.A. Chiou, K.T. Faber, Estudio comparativo de técnicas de preparación de muestras para microscopía electrónica de transmisión de recubrimientos cerámicos proyectados por plasma, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 39, 6, 735-740 (2000).
12. www.castolin.es
13. H. Iwamoto, T. Sumikawa, K. Nishida, T. Asano, M. Nishida, T. Araki, High temperature oxidation of laser clad NiCrAlY layer, Mat. Sci. Eng. A241, 251-258 (1998)
14. F.J. Belzunce, V. Higuera, S. Poveda, High temperature oxidation of HFPPD thermal-sprayed MCrAlY coatings, Mat. Sci. Eng. A297, 162-167 (2001).
15. M.H. Li, Z.Y. Zhang, X.F. Sun, J.G. Li, F.S. Yin, W.Y. Hu, H.R. Guan, Z.Q. Hu, Oxidation behaviour of sputter-deposited NiCrAlY coating, Surf. Coat. Tech. 165, 241-247 (2003).
16. S. Song, P. Xiao, An impedance spectroscopy study of high-temperature oxidation of thermal barrier coatings? Mat. Sci. Eng. B97, 46-53 (2003)
17. M.J. Stiger, M.N. Yanar, M.G. Topping, F.S. Pettit, G.H. Meier, Thermal barrier coatings for the 21st century, Zeitschrift fur Metallkunde, 90, 12, 1069-1078 (1999)
18. P. Poza, P.S. Grant, Microstructure evolution of vacuum plasma sprayed CoNiCrAlY coatings after heat treatment and isothermal oxidation, Surf. Coat. Tech. enviado

Recibido: 29.11.05

Aceptado: 29.05.06

Estudio de la estabilidad de cerámicas de circonato de bario en condiciones reductoras

P. REY, J. FRANCO, A. SOUTO, F. GUITIÁN

Instituto de Cerámica de Galicia. Avda Maestro Mateo S/N. Campus Sur.
15782 Santiago de Compostela. España.

Las cerámicas de circonato de bario (BaZrO_3) se descomponen por tratamiento térmico en condiciones reductoras en vacío. Esta descomposición se produce por volatilización selectiva del BaO , y conduce a la aparición de partículas de circona monoclinica de elevada relación de aspecto en las superficies del material expuestas a la atmósfera reductora. La profundidad del ataque superficial y las pérdidas de peso aumentan con el tiempo y la temperatura del tratamiento. Esta inestabilidad condiciona el uso de materiales de BaZrO_3 en condiciones fuertemente reductoras a altas temperaturas.

Palabras clave: circonato de bario, reducción superficial, circona monoclinica, condiciones de equilibrio.

Stability of barium zirconate ceramics under reducing conditions.

The stability of barium zirconate (BaZrO_3) components in reducing conditions at high temperatures has been studied. The experiments consisted in thermal treatments at temperatures in the range 1300°C - 1500°C , for times up to 5 hours, under vacuum (absolute pressure: 10 Pa). Weight losses up to 3% have been achieved. XRD and SEM characterization of the ceramics after the above experiments showed the presence of high aspect-ratio monoclinic zirconia particles on the surfaces of the ceramics. These results can be explained in terms of selective volatilization of BaO , and must be considered for using barium zirconate ceramics at high temperatures under reducing environments.

Keywords: Barium zirconate, surface reduction, monoclinic zirconia, equilibrium conditions.

1. INTRODUCCIÓN

Las cerámicas de circonato de bario (BaZrO_3) encuentran crecientes aplicaciones en la tecnología actual, debido a sus singulares propiedades físicas. El BaZrO_3 funde congruentemente a una temperatura aproximada de 2600°C , lo que lo convierte en un candidato aventajado para su uso como refractario, en el campo de las barreras térmicas, en la fabricación de composites cerámicos o en la industria aeroespacial (1,2,3). Además de su alto punto de fusión, su bajo coeficiente de dilatación, baja conductividad térmica y buenas propiedades mecánicas lo convierten en un candidato idóneo para su uso en la fabricación de crisoles para tratamientos térmicos y fusiones de una variedad muy amplia de materiales. Estas propiedades, unidas a su estabilidad frente a la mayoría de ácidos y bases, y su resistencia al ataque de fundidos a altas temperaturas, convierten a los crisoles de BaZrO_3 en los más adecuados para el crecimiento de cristales superconductores de YBaCuO (4,5). Con este fin se han fabricado tanto crisoles monolíticos (6) como recubrimientos de BaZrO_3 sobre distintos sustratos (7,8).

En este trabajo se estudia la estabilidad de crisoles de BaZrO_3 en condiciones reductoras de baja presión parcial de $\text{O}_2(\text{g})$ a altas temperaturas, bajo una presión absoluta de 10^{-4} atm (10Pa). La volatilización total o parcial de los materiales cerámicos representa un hecho de gran importancia desde un punto de vista tecnológico, y ha sido estudiado en profundidad

(9,10). En ocasiones, este tipo de reacciones ha sido empleado en la obtención de recubrimientos superficiales (11,12). Para la fabricación de los crisoles se ha seguido una ruta de síntesis que permite obtener polvo de BaZrO_3 de tamaño submicrónico, adecuado para la sinterización de crisoles con densidades próximas a la teórica a temperaturas del orden de 1600°C . Rutas alternativas de síntesis de polvo de BaZrO_3 de tamaño submicrónico aparecen en la literatura reciente (13-15). Los resultados de los tratamientos térmicos se interpretan en base a las distintas estabilidades de los componentes del material en condiciones reductoras.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El polvo de BaZrO_3 se sintetizó por reacción entre nanopartículas de un precursor amorfo de circona ($\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) y de carbonato de bario (BaCO_3). El precursor de la circona se obtuvo por hidrólisis de ZrCl_4 (Merck) y posterior alcalinización de la disolución con $\text{NH}_3(\text{aq})$. El tamaño de partícula del material así obtenido fue $100\% < 0,1\mu\text{m}$ (medido en un Sedigraph Micromeritics 5100). El carbonato de bario se obtuvo por precipitación a partir de una mezcla de disoluciones de BaCl_2 (Panreac) y Na_2CO_3 (Panreac). Tras el filtrado se obtuvo un polvo de carbonato de bario $100\% < 0,1\mu\text{m}$.

Una vez precipitadas, las suspensiones de $ZrO_2 \cdot xH_2O$ y $BaCO_3$ se lavaron repetidas veces con agua desionizada para eliminar los cloruros residuales, filtrándose el producto entre cada lavado. A continuación se mezclaron las cantidades adecuadas de cada una de ellas para una relación molar 1:1, manteniéndose en agitación constante durante 24 horas. Tras el proceso de mezclado se introdujeron en una estufa a $110^\circ C$ por espacio de 24 horas. El posterior tratamiento térmico de este producto durante 3 horas a $1000^\circ C$ condujo a la cristalización del circonato de bario. En la Figura 1 se muestra el análisis por Difracción de Rayos X de este producto (DRX, modelo Siemens D5000, operando con la radiación Ka del Cu a 25 kV y 35 mA, con una velocidad de barrido de $2^\circ / \text{min}$). En la figura 2 se muestra la curva de distribución de tamaño de partícula para el polvo de circonato de bario sintetizado, en la que se ve que el 95% de las partículas tienen un tamaño inferior a $2 \mu m$. El tamaño medio del polvo de circonato de bario (D50) es de $0,7 \mu m$.

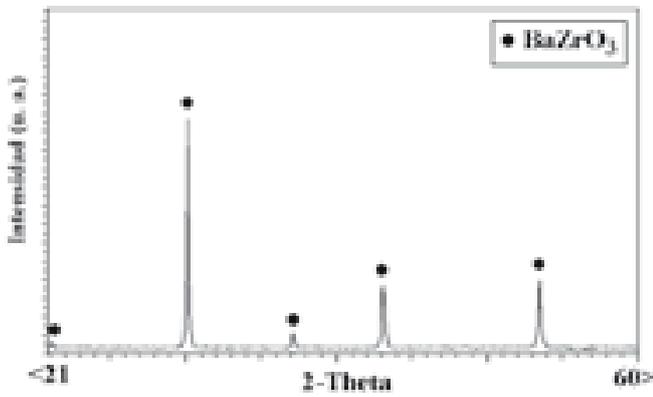


Fig. 1- Análisis por Difracción de Rayos X del polvo de $BaZrO_3$.

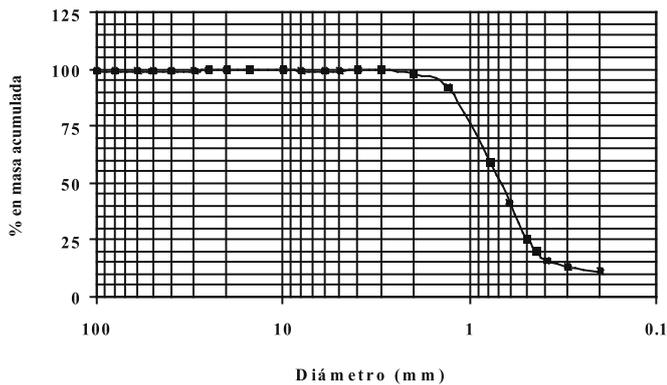


Fig. 2- Análisis granulométrico del polvo de circonato de bario sintetizado.

Los crisoles de $BaZrO_3$ se fabricaron por colado. Para ello, se prepararon barbotinas de polvo de circonato de bario, con hexametáfosfato sódico como dispersante (2%). El contenido en sólidos de las barbotinas fue del 80 % en peso. Una vez procesados y desmoldados, los crisoles se secaron al aire durante 24 horas. El secado final se realizó en una estufa a $110^\circ C$ durante 1 hora. El tratamiento térmico de estos crisoles consistió en un calentamiento a $1600^\circ C$ durante 12 horas. La

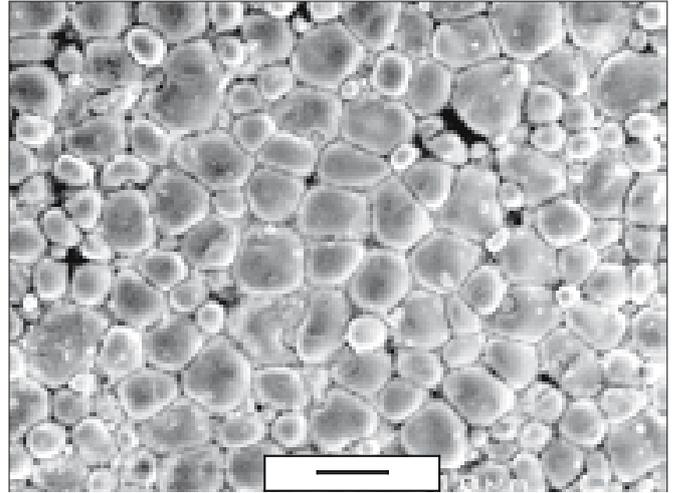


Fig. 3- Microestructura de los crisoles de $BaZrO_3$ después de 12 horas a $1600^\circ C$ (Barra de escala: $10 \mu m$).

velocidad de subida y bajada de temperatura fue $10^\circ C / \text{min}$. La porosidad residual fue del 10%, con un tamaño medio de poro de $0,5 \mu m$ (Porosimetría de mercurio, Micromeritics Autopore II 9215). Las microestructuras se estudiaron por microscopía electrónica de barrido (SEM, Modelo JEOL JSM-6400). Las variaciones de peso asociadas a los distintos tratamientos se determinaron en una balanza analítica Mettler AE200, con una precisión de $\pm 0.1 \text{mg}$.

Para evaluar su comportamiento y estabilidad, los crisoles fueron tratados térmicamente en atmósferas reductoras, en distintas condiciones de tiempo y temperatura, bajo una presión absoluta constante de 10^{-4}atm (10 Pa). Los ensayos se realizaron en un horno de grafito Pyrox HI-16L/17. Una vez cargados los crisoles y cerrado el horno se conectó la bomba de vacío del horno, hasta alcanzar una presión interna de 10^{-4}atm (10 Pa). El calentamiento se inició en estas condiciones. Esta secuencia de purgado asegura una presión parcial de $O_2(g)$ inicial de aproximadamente $2 \times 10^{-5} \text{atm}$ (2 Pa), que se transforma totalmente en $CO(g)$ a altas temperaturas por reacción con los componentes de grafito del horno. La bomba de vacío se mantuvo en funcionamiento durante todo el

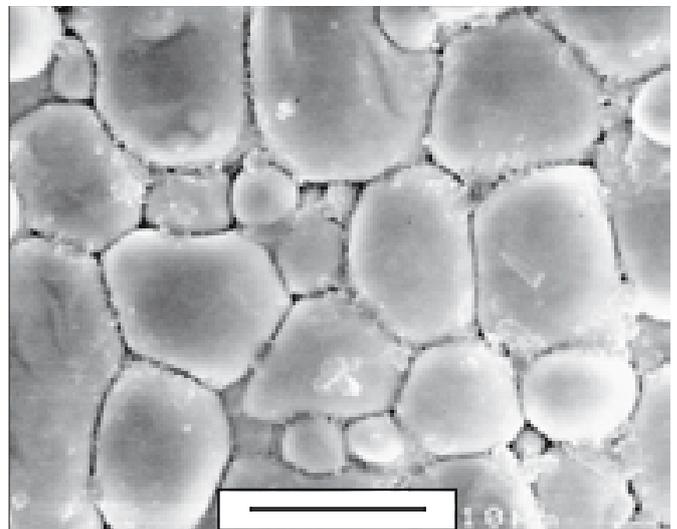


Fig. 4- Detalle de la microestructura de los crisoles de $BaZrO_3$ después de 12 horas a $1600^\circ C$ (Barra de escala: $10 \mu m$).

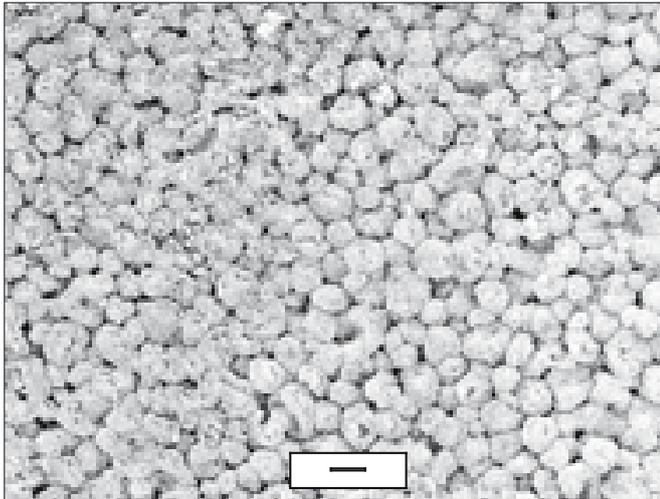


Fig. 5- Aspecto general por SEM de la superficie del BaZrO₃ después de tratamientos térmicos en condiciones reductoras, bajo una presión absoluta de 10⁻⁴ atm (10Pa) (Barra de escala: 10 μm).

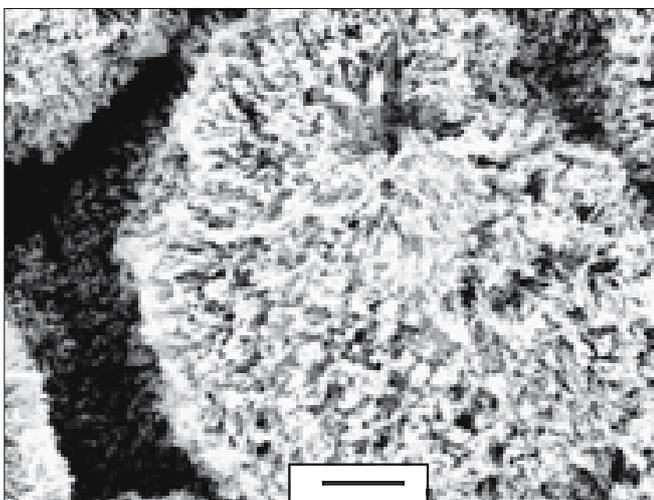
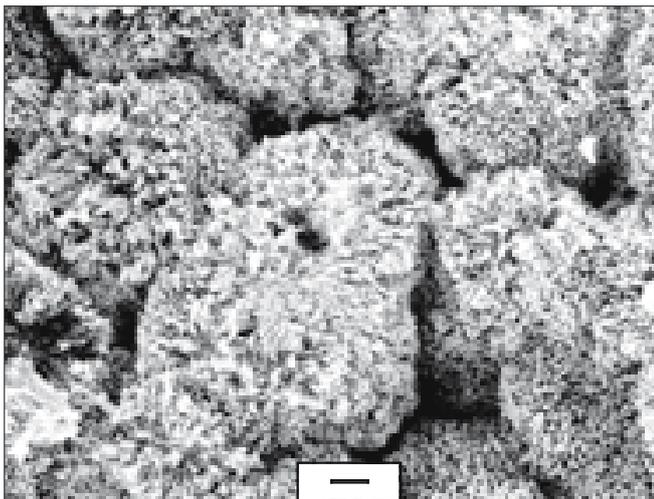


Fig. 6- Microestructuras de la superficie del BaZrO₃ después de su tratamiento térmico en condiciones reductoras, bajo una presión absoluta de 10⁻⁴ atm (10Pa) (Barra de escala: 1 μm).

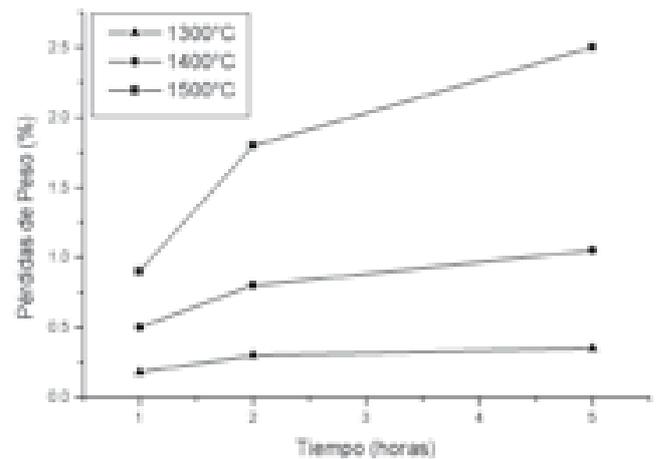


Fig. 7- Pérdidas de peso experimentadas por crisoles de BaZrO₃ después de tratamientos térmicos reductores, a las temperaturas de 1300°C, 1400°C y 1500°C, durante 1, 2, y 5 horas, bajo una presión absoluta de 10⁻⁴ atm (10Pa).

tratamiento, para mantener una presión absoluta constante de aproximadamente 10⁻⁴ atm (10 Pa) en el interior del horno. La velocidad de subida de temperatura es de 10°C/min, y las temperaturas de tratamiento oscilan entre 1300°C y 1500°C, durante tiempos de hasta 5 horas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de los crisoles por SEM después de 12 horas a 1600°C muestra una microestructura constituida por partículas de circonato de bario, con granos que alcanzan las 10μm (Figura 3). La observación de esta superficie a más aumentos (Figura 4) muestra la presencia de cantidades apreciables de fases intercrystalinas y porosidad residual concentrada en bordes de grano y puntos triples.

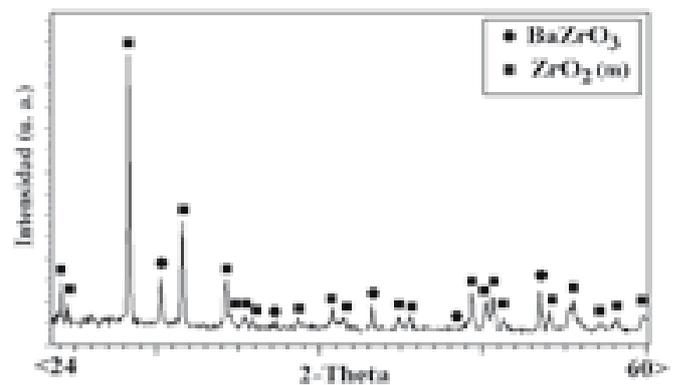


Fig. 8- Análisis por Difracción de Rayos X de la superficie de los crisoles después de un tratamiento térmico de 3 horas a 1450°C en condiciones reductoras, bajo una presión absoluta de 10⁻⁴ atm (10Pa).

Los experimentos realizados no han producido ningún cambio macroscópico ni morfológico en los crisoles. Donde sí se encuentran importantes alteraciones es en la microestructura de sus superficies, como puede apreciarse en la figura 5. El

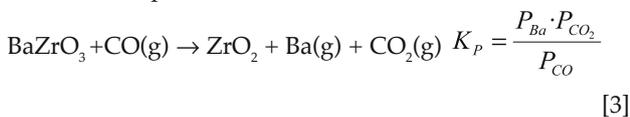
estudio comparativo de las Figura 3, 4, y 5 demuestra que la superficie del BaZrO₃ expuesta a la atmósfera reductora resulta degradada, presentando un aspecto muy poroso como consecuencia de los tratamientos térmicos. La observación a más aumentos muestra que estas superficies están constituidas por microcristales de muy pequeño tamaño, de formas fibrosas y elevada relación de aspecto. El diámetro de estas partículas es de aproximadamente 100 nm (Figura 6). Para cuantificar la intensidad del ataque se han medido las pérdidas de peso en los distintos ensayos realizados. Los datos obtenidos demuestran que las pérdidas aumentan con el tiempo y la temperatura de tratamiento, pudiendo alcanzar porcentajes próximos al 3% (Figura 7).

El análisis de estas superficies por DRX demuestra que el producto final del ataque es en todos los casos circona monoclínica. A modo de ejemplo, en la Figura 8 aparece el difractograma correspondiente a un ataque de 3 horas a 1450°C. Además de los picos de circona se detectan pequeños picos de circonato de bario, pertenecientes al material inalterado situado por debajo de la circona.

Los experimentos descritos demuestran que el circonato de bario se descompone en condiciones reductoras, perdiendo selectivamente BaO. El ZrO₂ permanece estable e inalterado en las superficies del crisol. Estos resultados son consecuencia de la diferente estabilidad termoquímica de los dos óxidos que forman parte del circonato de bario. A temperaturas elevadas y en atmósferas reductoras como las empleadas en este estudio, la degradación del BaZrO₃ puede transcurrir por distintos mecanismos. En primer lugar, esta reacción puede producirse por descomposición directa, según las ecuaciones siguientes (reacciones 1 y 2):



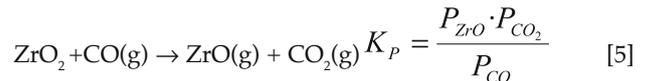
El segundo mecanismo posible es la reacción con el CO(g) de la atmósfera del horno. Asumiendo reacción total entre el O₂(g) residual presente en el horno después de la secuencia de purgado y los componentes de grafito de éste, la presión parcial de CO(g) puede estimarse en 4x10⁻⁵ atm (4 Pa). La ecuación de este proceso es (reacción 3):



A modo de ejemplo, a 1500°C, las constantes de equilibrio para las reacciones 1, 2, y 3 son, respectivamente, 1.7x10⁻⁴, 2.1x10⁻⁹ y 1.4x10⁻⁷ (datos extraídos de Factsage™ 5.1 Thermochemical Software and Database Package). Asumiendo un comportamiento ideal e igual difusividad de los gases, el equilibrio de la reacción 1 se alcanza con una presión parcial de BaO(g) (P_{BaO}) de 1.7x10⁻⁴ atm (17.2 Pa). Teniendo en cuenta el criterio de balance de masas para el cual se asume que P_{Ba}=2P_{O₂}, la reacción 2 alcanza el equilibrio cuando la P_{Ba}=1.9x10⁻⁵ atm (0.2 Pa) y la P_{O₂}=9.5 x10⁻⁷ atm (0.1 Pa). Suponiendo nuevamente un comportamiento ideal de los gases, las presiones parciales de Ba(g) y CO₂(g) son iguales. Teniendo esto en cuenta, y siendo la presión parcial de CO(g) de 4x10⁻⁵ atm (4 Pa), la reacción 3 está en equilibrio cuando

P_{Ba}= P_{CO₂} = 2.4x10⁻⁶ atm (0.2 Pa). Estas presiones parciales, especialmente las producidas por la reacción 1, determinan que la descomposición del BaZrO₃ sea un proceso a tener en cuenta al valorar sus posibles aplicaciones.

Al igual que el BaZrO₃, las partículas de ZrO₂ formadas en las reacciones anteriores están expuestas directamente a la atmósfera reductora y pueden reaccionar con ella. Las posibles reacciones de reducción de la circona son las siguientes:



Asumiendo un comportamiento ideal de los gases y teniendo en cuenta el criterio de balance de masas, la reacción 4 alcanza el equilibrio a 1500°C para una presión de O₂ de 2x10⁻¹⁰ atm (2x10⁻⁵ Pa). En estas condiciones, P_{ZrO}=4x10⁻¹⁰ atm (4x10⁻⁵ Pa). Para una P_{CO}=4x10⁻⁵ atm (4 Pa), la reacción 5 alcanza el equilibrio a 1500°C cuando P_{ZrO}=P_{CO₂} = 5,5x10⁻⁹ atm (5.6x10⁻⁴ Pa).

De acuerdo con estos cálculos, las reacciones 4 y 5 alcanzan sus equilibrios con presiones parciales varios órdenes de magnitud inferiores a las producidas por el BaZrO₃. Estas bajas presiones parciales de equilibrio determinan que los efectos de estas reacciones sean inapreciables a efectos prácticos. Por tanto, una vez formadas las partículas superficiales de ZrO₂ se mantienen inalteradas durante todo el tratamiento térmico.

4. CONCLUSIONES

Los resultados que se presentan en este trabajo demuestran que el circonato de bario se descompone a altas temperaturas en vacío, perdiendo selectivamente BaO. El resultado de esta volatilización selectiva es la formación de pequeñas partículas de ZrO₂ pura, la cual transforma a la fase monoclínica durante el enfriamiento. La intensidad del ataque y las pérdidas de peso aumentan con el tiempo y la temperatura del tratamiento. Se ha comprobado que de entre todos los posibles mecanismos de reacción, la volatilización directa como BaO(g) es en el que se alcanzan las mayores presiones parciales de equilibrio. La inestabilidad del circonato de bario en atmósferas reductoras de baja presión absoluta a altas temperaturas debe ser tenida en cuenta para potenciales usos de crisoles y demás componentes de este material en dichas condiciones.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Azad, A. Subramaniam, T. W. Dung, On the Development of High Density Barium Metazirconate (BaZrO₃) Ceramics, *J. Alloys Compd.* 334, 118-130 (2002).
2. G. M. Gladysz, M. Schtucker, K. K. Chawla, H. Schneider, D. L. Joslin, M. K. Ferber, Characterization of the Reaction Products that Develop in the Processing of Al₂O₃/BaZrO₃ Laminated Composites, *Mater Charact.* 40, 209-214 (1998).
3. R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver, Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings, *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 8, 2023-28 (2000).
4. A. Erb, E. Walter, R. Flükiger, BaZrO₃: the Solution for the Crucible Corrosion Problem During the Single Crystal Growth of High-Tc Superconductors REBa₂Cu₃O_{7-x}; RE = Y, Pr, *Physica C*, 245, 245-251 (1995).
5. R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, Growth of High Quality Single Crystals Using BaZrO₃ Crucibles, *Physica C*, 304, 105-111 (1998).

6. N. Alford, A. Templeton, S. J. Penn, A simple Process for manufacturing Barium Zirconate Crucibles, *Supercond. Sci. Technol.* 11, 703 (1998).
7. J. C. Schmidt, A. Tigges, G. J. Schmitz, Synthesis of Polycrystalline BaZrO₃ Coatings, *Mater. Sci. Eng. B*, 53, 115-118 (1998).
8. B. Robertz, A. Rulmont, B. Gilbert, R. Cloots, M. Ausloos, N. Leroy, Inhibition of the Macrocrack Formation in Zirconia Substrates by Barium Zirconate Formation, *Mater. Lett.* 41, 273-277 (1999).
9. V. L. K. Lou, T. E. Mitchell and A. H. Heuer, Review-Graphical Displays of the thermodynamics of high temperature gas-solid reactions and their application to oxidation of metals and evaporation of oxides, *J. Am. Ceram. Soc.* 68, 2, 49-58 (1985).
10. E. J. Opila, Oxidation and Volatilization of Silica Formers in Water Vapor, *J. Am. Ceram. Soc.* 86, 8, 1238-1249 (2003).
11. A. Souto and F. Guitián, Novel Method for Obtaining Corundum Layers of High Surface Area on Ceramic Supports for High-Temperature Catalysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 7, 1823-26 (2002).
12. P. Rey, A. Souto, J. Franco, F. Guitian, Reducción Superficial de Circón en Atmósferas de Baja PO₂ a Altas Temperaturas, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 45, 1, 33-37 (2006).
13. A. Azad, S. Subramaniam, Synthesis of BaZrO₃ by a Solid-State Reaction Technique Using Nitrate Precursors, *Mater. Res. Bull.* 37, 85-97 (2002).
14. A. Sin, B. El Montaser, P. Odier, F. Weiss, Synthesis and Sintering of Large Batches of Barium Zirconate Nanopowders, *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 8, 1928-32 (2002).
15. A. Ubaldini, V. Buscaglia, C. Uliana, G. Costa, M. Ferretti, Kinetics and Mechanism of Formation of Barium Zirconate from Barium Carbonate and Zirconia Powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 86, 1, 19-25 (2003).

Recibido: 29.11.05

Aceptado: 23.08.06



Comportamiento en fractura de un eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ crecido por solidificación direccional

P. POZA ^(A), J. Y. PASTOR ^(B), J. LLORCA ^(B) Y Y. WAKU ^{(C)*}

(a) Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Universidad Rey Juan Carlos. C/ Tulipán, s/n. 28933 Móstoles. Madrid

(b) Departamento de Ciencia de Materiales. Universidad Politécnica de Madrid. Escuela Técnica S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. c/ Profesor Aranguren, s.n. 28040 Madrid.

(c) Japan Ultra-High Temperature Materials Research Institute. 573-3, Okiube, Ube City, Yamaguchi. 755-0001 Japan.

Esta investigación se ha centrado en el estudio de un eutéctico cerámico $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ fabricado por solidificación direccional mediante el método de Bridgman. Se han realizado ensayos de tenacidad de fractura por flexión en tres puntos y se ha medido el módulo de elasticidad entre temperatura ambiente y 1650 °C. Así mismo se han utilizado dos velocidades de ensayo para analizar la influencia de la velocidad de deformación en el comportamiento en fractura. El comportamiento ha sido frágil hasta 1400 °C, temperatura a partir de la cual comienzan a aparecer fenómenos plásticos. Estos se reducen o desaparecen cuando se aumenta la velocidad de deformación del material. Finalmente, el estudio se ha completado con el análisis de los mecanismos de deformación y rotura en el frente de la grieta.

Palabras clave: Eutécticos cerámicos, solidificación direccional, propiedades mecánicas, fractura, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión.

Fracture behaviour of a directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectic

This investigation was aimed to analyse the mechanical behaviour of an eutectic ceramic $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ processed by directional solidification in a Bridgman furnace. Fracture toughness and young modulus were measured through three point bend tests from room temperature up to 1650 °C. These tests were performed under stroke control using two different cross-head speeds to analyse the influence of strain rate on the fracture behaviour. The material was brittle up to 1400 °C and plastic deformation was found at higher temperature. Plastic deformation was reduced, or even disappeared, when the strain rate was increased. Finally, the investigation was completed with the analysis of the deformation and fracture micromechanisms in the crack tip.

Keywords: Eutectic ceramics, directional solidification, mechanical behaviour, fracture, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy.

1. INTRODUCCIÓN

El segundo principio de la termodinámica predice un aumento del rendimiento de las máquinas térmicas al aumentar su temperatura de trabajo. Por tanto, la eficiencia de los motores térmicos, utilizados en sectores industriales como el aeronáutico o el energético, aumentaría significativamente si pudieran operar a temperaturas superiores a las actuales. Sin embargo, esto requiere materiales capaces de soportar estas temperaturas elevadas. Actualmente, las superaleaciones base Ni son los materiales más utilizados en las turbinas de gas de los motores aeronáuticos y de las plantas de generación de energía. Las temperaturas de fusión de estos materiales son inferiores a 1400 °C y sus propiedades se deterioran rápidamente a temperaturas del orden de 1000 °C. Estas

necesidades tecnológicas han impulsado el desarrollo de nuevos materiales cerámicos que combinen su estabilidad a alta temperatura con la tolerancia al daño que requiere el diseño estructural. La mayoría de las investigaciones de las últimas décadas se han centrado en el desarrollo de cerámicos monolíticos no oxídicos, como SiC o Si_3N_4 , y de materiales compuestos reforzados con fibras, como los sistemas SiC/SiC o C/C. No obstante, los materiales cerámicos no oxídicos se deterioran por oxidación en aire a temperaturas superiores a 1400 °C y no son estables a largo plazo. Por razones similares, los materiales compuestos de matriz cerámica necesitan recubrimientos que protejan a las fibras de refuerzo de la acción del oxígeno a alta temperatura.

Las cerámicas oxídicas, como Al_2O_3 o mullita, son más estables a alta temperatura, debido a su gran resistencia a la oxidación. A pesar de esto, estos materiales no se han considerado como materiales estructurales para alta temperatura debido a la alta deformación por fluencia que presentan a temperaturas elevadas. El mecanismo de fluencia dominante en las cerámicas oxídicas es el deslizamiento de las fronteras de grano. Normalmente estas cerámicas se sinterizan en presencia de una fase líquida, que facilita su procesado, y como consecuencia aparece una fase vítrea asociada a las fronteras de grano que fluye a alta temperatura facilitando la deformación plástica del material (1). Si las propiedades mecánicas de estas cerámicas se mejoraran en estas condiciones, encontrarían una amplia variedad de aplicaciones como materiales estructurales a alta temperatura. Desde un punto de vista microestructural, el comportamiento de las cerámicas oxídicas mejorará al mejorar la estructura de las intercaras y por ello es necesario desarrollar nuevos métodos de procesado.

En los últimos años se ha vuelto la mirada hacia los óxidos cerámicos eutécticos, procesados por solidificación direccional, que constituyen una nueva familia de materiales con una resistencia mecánica superior a alta temperatura y una gran estabilidad térmica (2-15). Estos materiales, al tener la composición eutéctica, solidifican como compuestos in-situ con una microestructura ordenada que puede variar desde organizaciones fibrosas o laminares a estructuras de colonias o redes interpenetradas. Por otra parte el proceso de solidificación direccional da lugar a intercaras libres de fases amorfas y a estructuras altamente texturadas, con orientaciones cristalográficas bien definidas para los diferentes constituyentes (3 y 8). Estas características microestructurales mejoran significativamente el comportamiento mecánico a alta temperatura de estos materiales comparados con los óxidos cerámicos procesados por sinterización convencional. Sin embargo, mientras en algunos sistemas la tenacidad de fractura alcanza valores de 7-8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, otros presentan valores mucho más bajos, y hay escasa información sobre el comportamiento en fractura de estos materiales a alta temperatura.

El eutéctico cerámico $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) procesado por solidificación direccional ha despertado especial interés (2-4, 8, 14 y 15) por su estabilidad térmica y elevada resistencia mecánica. La microestructura de este material es estable incluso a temperaturas cercanas a las del punto eutéctico, situado en torno a 1800 °C, y no se ha observado crecimiento de granos ni ganancia en peso, tal como se observa en materiales no oxídicos, incluso tras 1000 horas de tratamiento térmico en aire a 1700 °C. Por otra parte, la resistencia a flexión de este material alcanza valores comprendidos entre 350 y 400 MPa y se mantiene desde temperatura ambiente hasta 1800 °C, cuando se ensaya a altas velocidades de deformación (2-4). Incluso a las temperaturas más elevadas no se observó deformación plástica por movimiento de dislocaciones. La velocidad de fluencia a compresión, medida en este material a 1600 °C, fue del orden de diez veces menor que la encontrada en un material de composición similar procesado por sinterización convencional (2-4).

Por las razones expuestas este óxido eutéctico es un candidato prometedor como material estructural para aplicaciones en condiciones de ultra-alta temperatura. No obstante, para poder realizar diseños para aplicaciones industriales es necesario tener una amplia caracterización de su

comportamiento mecánico y sus mecanismos de deformación y rotura en función de la temperatura. El objetivo de este trabajo es evaluar la evolución de la tenacidad de fractura y el módulo elástico de un eutéctico cerámico $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ procesado por solidificación direccional desde temperatura ambiente hasta 1650 °C, a dos velocidades de deformación. Para entender el comportamiento mecánico de este material se analizó su microestructura, mediante microscopía electrónica de barrido y transmisión, prestando especial atención a las relaciones cristalográficas entre los dos constituyentes y al estado de las intercaras. Finalmente, se estudiaron los micromecanismos de deformación y rotura dominantes mediante microscopía electrónica de barrido.

2. PROCESADO DEL MATERIAL

El eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) se procesó por el método de Bridgman. Para ello se mezclaron polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Y_2O_3 , del 99.9% de pureza, en relación eutéctica de 82/18, expresada en moles, en un molino de bolas con etanol, para alcanzar la máxima homogeneidad posible. La pasta obtenida se secó y profundió por arco de fundido (arc-melting). De este modo se obtuvieron placas con la composición eutéctica que se machacaron para obtener polvos con esa composición. Los polvos resultantes se fundieron en un crisol de molibdeno (50 mm de diámetro exterior, 200 mm de longitud y 5 mm de pared) en un horno de inducción de alta frecuencia a una presión de $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa, en atmósfera de argón. Tras el fundido la mezcla se mantuvo a 1950 °C durante 1,5 horas, y el material se solidificó unidireccionalmente haciendo descender el crisol de molibdeno desde el interior del horno a una velocidad de 5 mm/h. A partir de estos bloques se mecanizaron probetas prismáticas de dimensiones nominales 36 mm de longitud (dimensión paralela al eje de solidificación unidireccional), 4 mm de canto y 3 mm de espesor para su caracterización.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN

Se cortaron secciones longitudinales de las probetas mecanizadas, empleando un disco diamantado, y se desbastaron utilizando diamante de 30 μm de diámetro como abrasivo. A continuación, estas secciones se pulieron con pasta de diamante de grano decreciente hasta 1 μm . Las muestras pulidas se limpiaron en un baño de ultrasonidos con butanona y propanol. Finalmente, las superficies pulidas de estas muestras se recubrieron con una fina capa de Au-Pd para estudiarlas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL-6300 provisto de un sistema de microanálisis de rayos X (EDX). Se utilizaron el detector de electrones secundarios (SE) y el detector de electrones retrodispersados (BSE). Este último detector proporcionó imágenes en contraste de composición que permitieron analizar la distribución de los constituyentes del material. Se prepararon tres muestras, de diferentes probetas mecanizadas, para asegurar que las observaciones realizadas fueran representativas del material. El tamaño medio de la zona interpenetrada se midió, sobre las imágenes obtenidas en el SEM, empleando un sistema de análisis de imagen Image Pro Plus y el método de intercepción.

Las relaciones cristalográficas entre los dos constituyentes del material y el estado de las intercaras se analizaron mediante

técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para ello, se cortaron láminas orientadas perpendicularmente a la dirección de crecimiento utilizando una sierra de hilo de diamante, con objeto de minimizar el daño introducido en las muestras. Estas láminas se adelgazaron mecánicamente usando diamante de $30\ \mu m$ como abrasivo y a continuación se pulieron con pasta de diamante de $6\ \mu m$. De este modo se obtuvieron láminas con un espesor inferior a $80\ \mu m$, y a partir de ellas se cortaron discos de $3\ mm$ de diámetro. El espesor del centro de los discos se redujo hasta valores inferiores a $30\ \mu m$ utilizando una pulidora cóncava con pasta de diamante de $3\ \mu m$. El proceso final de adelgazamiento se realizó por bombardeo de iones argón en un dispositivo BAL-TEC Model Res 100 operando inicialmente con una diferencia de potencial de $7\ kV$ y una corriente de $2\ mA$. La última hora de bombardeo iónico se realizó en condiciones más suaves empleando una tensión de $2\ kV$ y una corriente de $1\ mA$ para minimizar el daño introducido en las muestras. Finalmente, las muestras se estudiaron en un microscopio electrónico de transmisión Philips Tecnai 20, provisto de un sistema de microanálisis de rayos X (EDX), combinando el estudio de imágenes de campo claro (BF) y campo oscuro centrado (CDF), así como el análisis de diagramas de difracción por selección de área (SADP). El estudio de las intercaras se completó mediante microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM). Se analizó un número de zonas transparentes al haz de electrones suficiente para asegurar que las observaciones realizadas eran representativas del material, en tres muestras obtenidas de distintas probetas prismáticas.

Las propiedades mecánicas se midieron utilizando las probetas prismáticas mecanizadas de los bloques producidos por el método de Bridgman. Todos los ensayos se realizaron en una máquina servomecánica, Instron 4505. La carga y el desplazamiento se midieron continuamente con una resolución de $\pm 0.1\ N$ y $\pm 1\ \mu m$ respectivamente. A esta máquina se la acopló un horno de ensayos especialmente diseñado para poder realizar ensayos mecánicos en su interior, disponiendo de un par de ventanas de cuarzo que permiten la observación y medida de deformaciones durante el ensayo. La velocidad de calentamiento fue de $10\ ^\circ C/min$ hasta $1000\ ^\circ C$, $5\ ^\circ C/min$ hasta $1200\ ^\circ C$, y $3\ ^\circ C/min$ hasta $1650\ ^\circ C$. Antes de realizar cualquier ensayo se dejó estabilizar y homogeneizar la temperatura durante $30\ min$, con una precarga sobre la probeta de $3\ N$. Se ensayaron entre 3 y 6 probetas para determinar cada propiedad.

Se realizaron ensayos de medida de la tenacidad de fractura, K_{Ic} , desde temperatura ambiente hasta $1650\ ^\circ C$ utilizando un dispositivo de flexión en tres puntos (Figura 1) con $16\ mm$ de distancia entre apoyos. Se introdujeron entallas

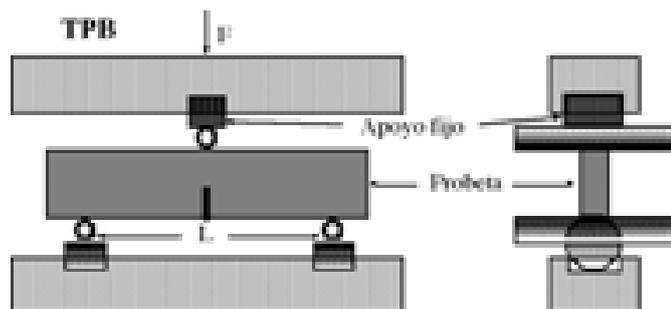


Fig. 1- Dispositivo de flexión en tres puntos empleado en los ensayos mecánicos de medida de la tenacidad de fractura y del módulo elástico.

con una longitud nominal del 50% del canto de la probeta mediante el método single edge V notched beam (SEVNB) (16). La tenacidad de fractura se calculó a partir de la carga máxima de la curva fuerza desplazamiento y la longitud inicial de entalla utilizando la ecuación para el factor de intensidad de tensiones propuesta por Guinea et al. (17). Los ensayos de fractura se realizaron en control de posición a dos velocidades de cruceta, 50 y $500\ \mu m/min$. Se ensayaron al menos tres probetas para cada condición experimental.

Para la medida del módulo de elasticidad, E , se utilizó el mismo dispositivo presentado en la Figura 1 pero en este caso se utilizaron probetas sin entallar y la distancia entre apoyos fue de $32\ mm$ (para reducir el error relativo en la medida de la flecha). La medida del desplazamiento del punto de carga se realizó mediante un sistema de extensometría láser (2100 Zygo, USA) con una resolución de trabajo mejor que $\pm 0.1\ \mu m$ (18). El módulo de elasticidad a alta temperatura se calculó a partir de la pendiente de la zona lineal de los registros fuerza desplazamiento. El valor de E se determinó utilizando las ecuaciones para vigas prismáticas en flexión en tres puntos dadas por la teoría de Resistencia de Materiales (19). La medida del módulo de elasticidad a temperatura ambiente se realizó determinando la frecuencia de vibración resonante empleando un equipo GrindoSonic, LEMMES (Bélgica).

Finalmente, las superficies de fractura de las probetas ensayadas para determinar K_{Ic} se analizaron en un microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM) Philips XL30 provisto de un sistema de microanálisis de rayos X (EDX). Se utilizaron el detector de electrones secundarios gaseosos (GSE) y el detector de electrones retrodispersados (BSE) en condiciones ambientales, introduciendo vapor de agua (presión parcial del orden de $0,4\ Torr$) para evitar efectos de carga. De este modo se pudieron analizar los micromecanismos de rotura de este material en función de la temperatura y la velocidad de deformación.

4. MICROESTRUCTURA

La microestructura de este óxido eutéctico está formada por una red interpenetrada de Al_2O_3 y YAG (Figura 2a), estas fases aparecen ligeramente alargadas en la dirección de crecimiento. El itrio se encontró distribuido homogéneamente en el YAG sin ningún tipo de agregación según el microanálisis EDX. La anchura media de la zona interpenetrada tuvo un valor medio del orden de $20\ \mu m$. Por otra parte, apenas se detectó porosidad residual, y los escasos poros aparecieron localizados mayoritariamente en las intercaras Al_2O_3/YAG (Figura 2b). Estos resultados están de acuerdo con el valor de la densidad medida por el método de Arquímedes, por inmersión en etanol, que fue de $4.217 \pm 0.002\ g/cm^3$. Esta densidad es el 99.8% de la teórica, que resultó ser $4.297\ g/cm^3$ al calcularla según la regla de las mezclas, considerando la composición del eutéctico: 55% Al_2O_3 y 45% YAG. Por tanto, la densidad medida indica la práctica ausencia de poros.

El estudio de este material mediante microscopía electrónica de transmisión mostró que los constituyentes, Al_2O_3 (grupo espacial $R\bar{3}c$) y YAG (grupo espacial $Ia\bar{3}d$), eran fases monocristalinas (Figura 3a). El proceso de solidificación direccional da lugar a estructuras muy texturadas, con relaciones de orientación cristalográfica bien definidas entre las dos fases. Se han encontrado varias relaciones de orientación posibles en el sistema Al_2O_3/YAG dependiendo

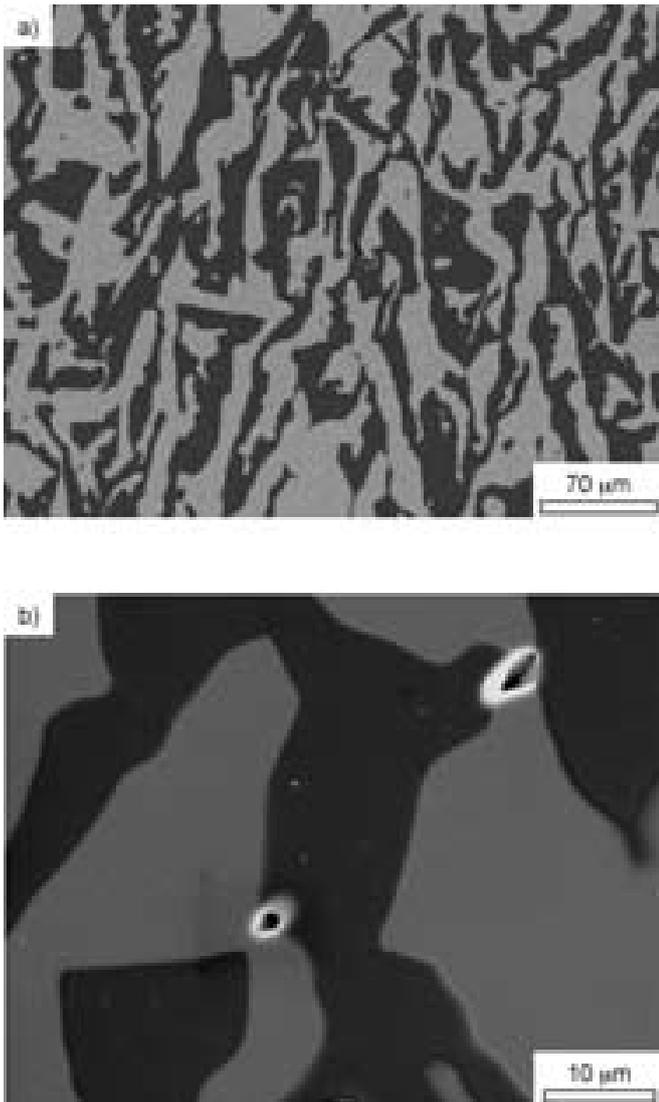


Fig. 2- Imágenes de las secciones longitudinales pulidas, la dirección de crecimiento es la vertical. a) Microestructura formada por una red interpenetrada de monocristales de Al_2O_3 , en tono oscuro, y YAG, en tono claro, observada en contraste de electrones retardispersados. b) Detalle mostrando la escasa presencia de porosidad ligada a las intercaras Al_2O_3 -YAG observada en contraste de electrones secundarios.

de las condiciones de procesado (20). La orientación de los monocristales de Al_2O_3 y YAG, estudiados en este trabajo, fueron $\langle 110 \rangle$ y $\langle 012 \rangle$, respectivamente, a lo largo del eje de solidificación con una desorientación menor de 5° (Figura 3).

El estudio de las intercaras Al_2O_3 /YAG mostró la ausencia de fases amorfas o fases cristalinas secundarias, por el contrario estas intercaras aparecían limpias y fuertes entre sus constituyentes (Figura 4). La presencia de fases amorfas en las fronteras de grano es habitual en cerámicos oxídicos, procesados por sinterización convencional, reduciendo considerablemente su comportamiento en fluencia a alta temperatura. Por tanto, el obtener intercaras limpias, como las observadas en la Figura 4, supone esperar que el comportamiento mecánico de este material sufra una degradación a alta temperatura mucho menor que la habitual en los cerámicos oxídicos procesados por rutas convencionales.

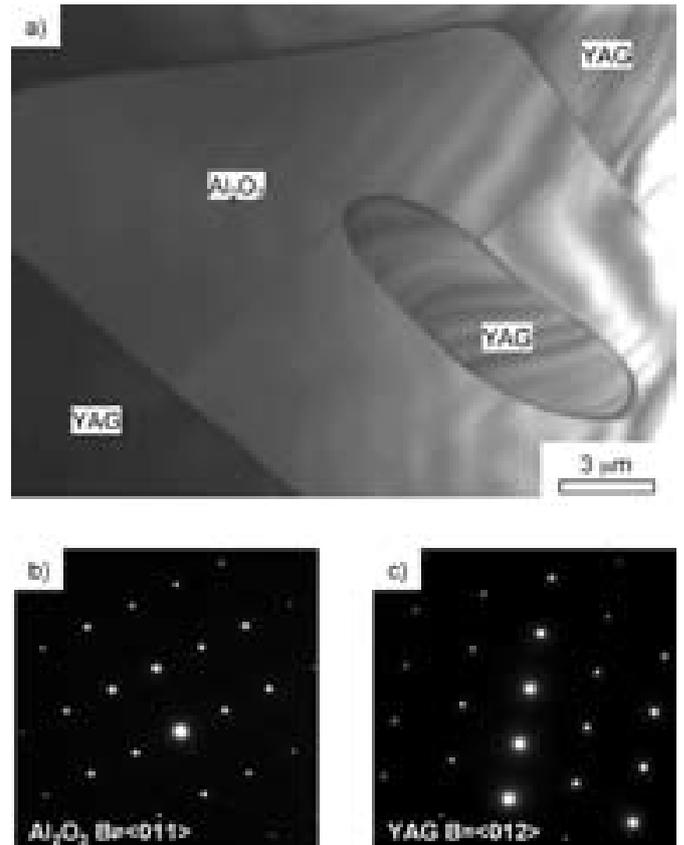


Fig. 3- a) Imagen obtenida en el microscopio electrónico de transmisión mostrando la distribución de fases en el material eutéctico Al_2O_3 /YAG y su naturaleza monocristalina. b) SADP de la Al_2O_3 en la orientación $B = \langle 110 \rangle$ paralela a la dirección de solidificación. c) SADP de YAG en la orientación $B = \langle 012 \rangle$ paralela a la dirección de solidificación. La desorientación entre ambos cristales es inferior a 5° .

5. COMPORTAMIENTO MECÁNICO

La Figura 5 muestra los resultados de tenacidad de fractura, K_{IC} , obtenidos entre temperatura ambiente y 1650°C , a 50 y $500 \mu\text{m}/\text{min}$, por flexión en tres puntos en probetas SEVNB. Se puede apreciar que conforme aumenta la temperatura y disminuye la velocidad de deformación se produce un aumento muy apreciable de la tenacidad de fractura.

Por otro lado, se observó que las curvas fuerza-desplazamiento mostraron una fractura frágil en casi todos los casos. Sólo a partir de 1300°C y para velocidad de cruceta baja ($50 \mu\text{m}/\text{min}$) aparece, en dichas curvas, una clara desviación del comportamiento lineal entre carga y desplazamiento antes de la carga máxima. Este hecho puede observarse en la Figura 6 que incluye las curvas fuerza-desplazamiento de dos probetas ensayadas a $50 \mu\text{m}/\text{min}$ de velocidad de cruceta: una a 25°C y otra 1500°C . De aquí se puede inferir que debe aparecer una microzona de fractura dúctil frente al fondo de entalla (zona en proceso de fractura), que aumenta conforme se incrementa la temperatura y se reduce la velocidad de deformación. Esta zona sería la responsable del proceso macroscópico de deformación plástica. Este tipo de comportamiento justificaría que la tenacidad de fractura pase de $2.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ a temperatura ambiente hasta valores de $3.54 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ a 1650°C , a igual velocidad de cruceta ($50 \mu\text{m}/\text{min}$). De hecho, se ha observado este proceso de aumento

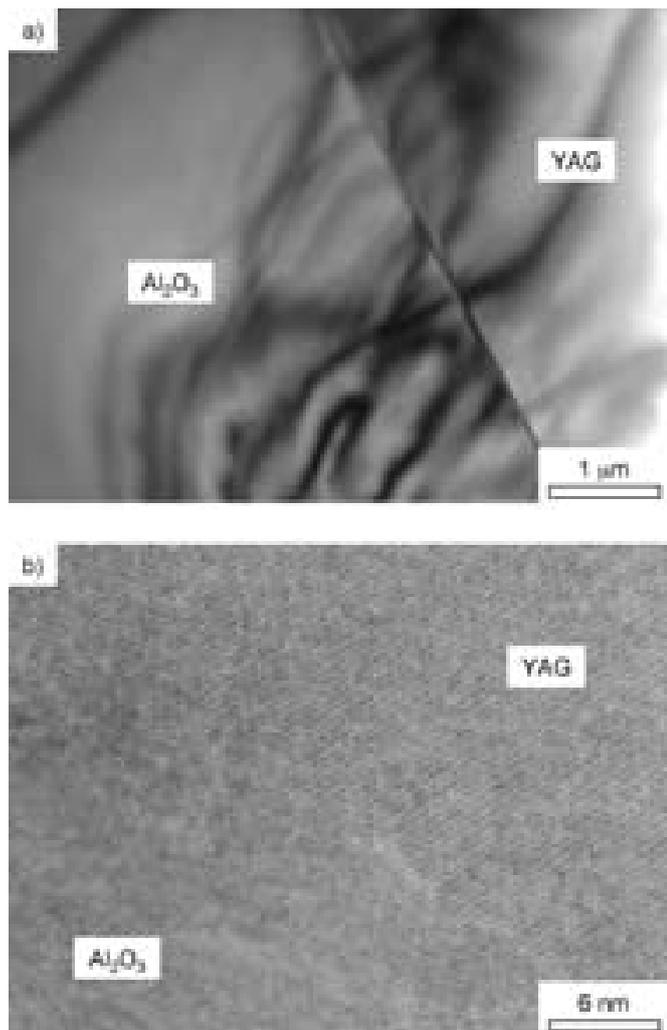


Fig. 4- a) Intercara entre los monocristales Al_2O_3 y YAG. b) Detalle observado mediante HRTEM. Es de destacar la clara ausencia de fases amorfas o fases cristalinas secundarias.

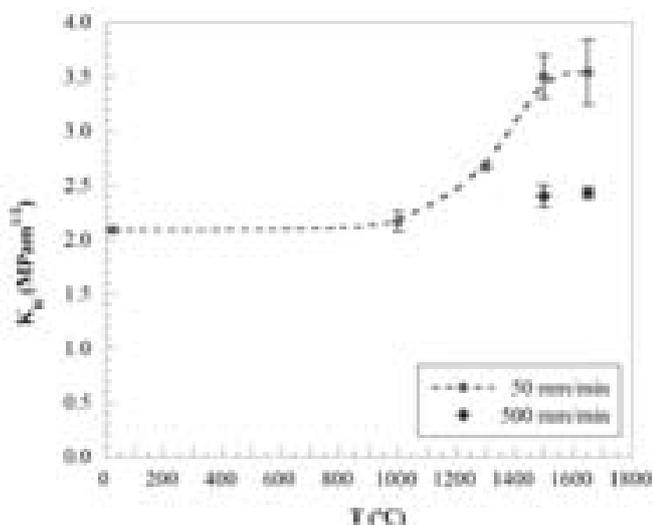


Fig. 5- Evolución de la tenacidad de fractura (K_{Ic}) en función de la temperatura y de la velocidad de cruceta. Las barras verticales muestran el error cuadrático medio.

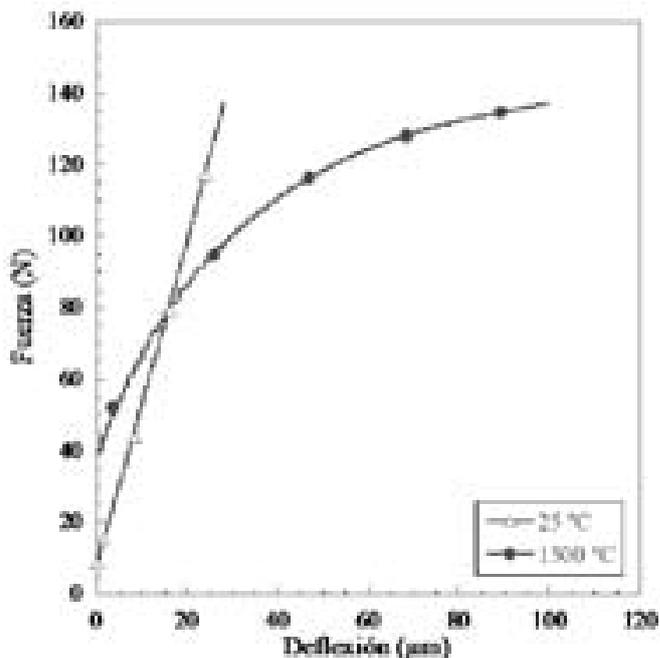


Fig. 6- Curvas fuerza-desplazamiento correspondientes a los ensayos de fractura realizados a 25 °C y 50 $\mu m/s$ y 1500 °C y 50 $\mu m/s$. El ensayo realizado a alta temperatura se desvía del comportamiento lineal.

de tenacidad inducido por movimiento de dislocaciones tanto en alúmina (21-22) como en YAG (23). El análisis de las superficies de fractura en ambos casos (Figura 7) confirma esta hipótesis. En la Figura 7a y en la Figura 7c se muestra la superficie de fractura de una probeta ensayada a 1650 °C y 500 $\mu m/min$. Puede verse que la superficie es plana y con pocas rugosidades. Esta imagen corresponde a una fractura mayoritariamente frágil, muy similar a la obtenida en los ensayos a temperatura ambiente. Sin embargo, en la Figura 7b y en la Figura 7d la superficie es significativamente más rugosa y ondulada, apreciándose zonas de descohesión en las intercaras de la alúmina y el YAG como consecuencia de la diferencia de ductilidades entre las dos fases durante un proceso de deformación plástica.

Los resultados de la evolución del módulo de elasticidad adimensionalizado (módulo de elasticidad, E , dividido entre el módulo de elasticidad a temperatura ambiente, $E_0=343\pm 1$ GPa) en función de la temperatura y de la velocidad de cruceta se muestran en la Figura 7. Puede observarse que hasta 1300 °C el módulo de elasticidad permanece prácticamente constante. Sin embargo, a 1400 °C la reducción es significativa, llegando al 25% a 1500 °C (manteniendo la velocidad de cruceta constante en 50 $\mu m/min$). Esta reducción del módulo de elasticidad se reduce al 10% si aumentamos la velocidad de ensayo en un orden de magnitud. Estos resultados están de acuerdo con los expuestos anteriormente, de forma que al aumentar la velocidad de cruceta se está limitando la deformación del material, y por tanto la degradación del módulo de elasticidad.

A la vista de todos estos resultados podemos decir que la diferencia de tenacidad, entre las probetas ensayadas a alta velocidad y las ensayadas a baja velocidad, muestra que la deformación plástica en la punta de la entalla actúa aumentando la tenacidad cuando el tamaño de la zona dúctil aumenta. De esta forma la tenacidad de este material

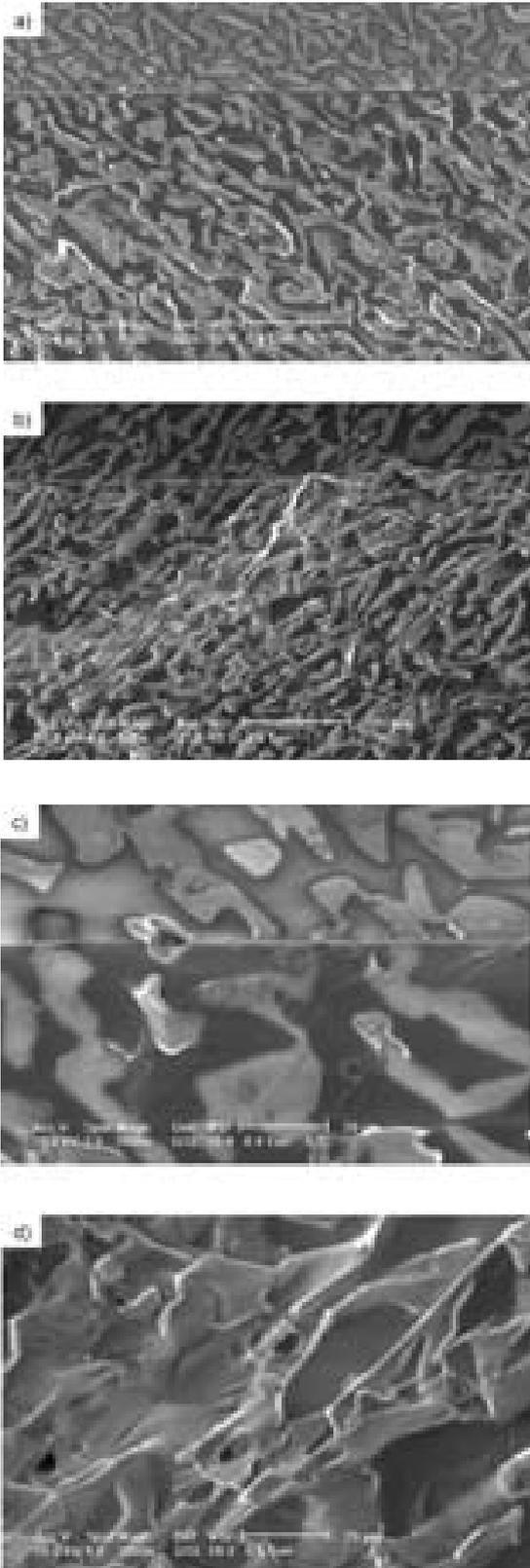


Fig. 7- Superficies de fractura de zonas cercanas al fondo de entalla (línea recta en la parte superior) ensayadas a 1650 °C y observadas mediante ESEM utilizando el detector de electrones secundarios gaseoso. Velocidad de desplazamiento de la cruceta: a) 500 $\mu\text{m}/\text{min}$. b) 50 $\mu\text{m}/\text{min}$. c) detalle de (a) en que se muestra la fractura eminentemente frágil. d) detalle de (b) en que se muestra una fractura dúctil. Nótese la diferencia que se refleja en las superficies de fractura entre el comportamiento macroscópico elástico lineal (a) y (c) y el plástico (b) y (d).

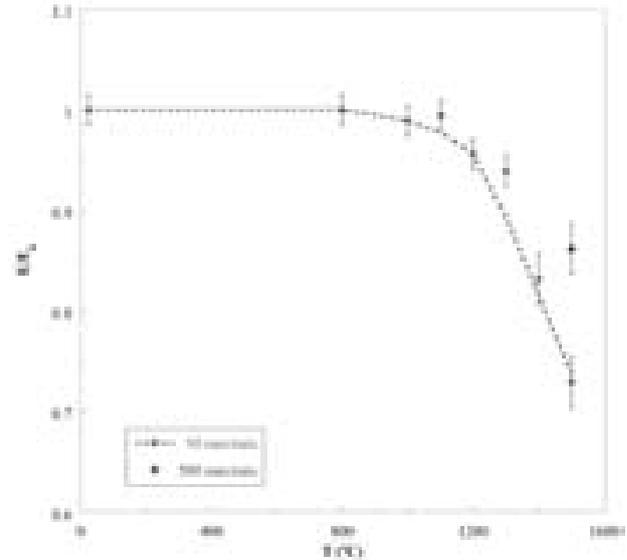


Fig. 8- Evolución del módulo de elasticidad adimensionalizado (E_0 = módulo de elasticidad a temperatura ambiente) en función de la temperatura y de la velocidad de cruceta. Las barras verticales muestran el error cuadrático medio.

resulta ser dependiente de la velocidad de deformación y de la temperatura: cuanto mayor es la temperatura y menor la velocidad de deformación mayor es la tenacidad de fractura que presenta el material.

6. CONCLUSIONES

Se ha estudiado el comportamiento en fractura, en función de la temperatura y de la velocidad de ensayo, de un eutéctico cerámico $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, obtenido por solidificación unidireccional mediante el método de Bridgman. La microestructura de este material está formada por una red interpenetrada de dos fases monocristalinas, Al_2O_3 y YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), que se muestra alargada en la dirección de crecimiento del material y prácticamente libre de poros (sólo aparecen algunos en las interfases). El proceso de solidificación direccional dio lugar a una estructura muy texturada de tal modo que los monocristales de Al_2O_3 y YAG tienen orientaciones $\langle 110 \rangle$ y $\langle 012 \rangle$, respectivamente, a lo largo del eje de solidificación con una desorientación menor de 5° . Las intercaras de este material, estudiadas mediante HRTEM, resultaron ser limpias y fuertes sin observarse ninguna fase amorfa.

La tenacidad de fractura de este material aumenta con la temperatura y disminuye con la velocidad de deformación. Por otra parte, el módulo elástico disminuye al aumentar la temperatura, haciéndose menos importante esta reducción al aumentar la velocidad de deformación. Esta disminución del módulo de elasticidad llega a ser del 25 % a 1500 °C y 50 $\mu\text{m}/\text{min}$ de velocidad de cruceta, valor que no es explicable únicamente por la reducción que experimentan las constantes elásticas al aumentar la temperatura. Además, la variación de estas constantes elásticas no justificaría la dependencia observada con la velocidad de deformación. Otro fenómeno que podría explicar la caída del módulo elástico es la aparición de microgrietas durante la deformación a alta temperatura. Sin embargo, este hecho provocaría una reducción de la resistencia y un aumento de la dispersión en los resultados, que no se ha observado experimentalmente, y tampoco explicaría la dependencia con la velocidad de deformación. Por tanto,

este comportamiento mecánico apunta hacia la aparición de micromecanismos de fractura dúctil a temperaturas elevadas, que macroscópicamente dan lugar a un comportamiento plástico. El micromecanismo de deformación plástica más probable es el movimiento de dislocaciones, aunque esta hipótesis no se ha corroborado experimentalmente por las dificultades experimentales que entraña observar la zona de proceso de fractura en el TEM en probetas ensayadas. Las técnicas convencionales de preparación de muestras no proporcionan la resolución suficiente para asegurar que la zona observada es la zona de proceso, debido a su pequeño tamaño. Una opción podría ser emplear un equipo de haz de iones focalizados ("Field Ion Beam", FIB), pero el éxito no está asegurado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto MAT2003-05202-C02-02.) y a la Comunidad de Madrid (proyecto GR/MAT/0357/2004) la financiación proporcionada para la realización de este proyecto.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ceramics: Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials selection. D. Munz. Springer Verlag, Berlín, 2001.
2. Waku Y, Ohtsubo H, Nakagawa N, y Kohtoku Y., "Sapphire matrix composites reinforced with single crystal YAG. phases" *J. Mater. Sci.*, 31, 4663-70, (1996).
3. Waku Y, Nakagawa N, Wakamoto T, Ohtsubo H, Shimizu K, y Kohtoku Y., "High temperature strength and thermal stability of unidirectionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectic composite", *J. Mater. Sci.*, 33, 1217-24, (1998).
4. Waku Y, Nakagawa N, Ohtsubo H, Ohsora Y, y Kohtoku Y., "High temperature properties of unidirectionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ composites", *J. Jpn. Inst. Metals*, 59, 71-8, (1995).
5. Pastor, J. Y., Poza P., LLorca, J., Peña, J. I., Merino, R.I., y Orera, V. M., "Mechanical properties of directionally solidified eutectics", *Mat. Sci. and Eng.*, A308, 241-249, (2001).
6. LLorca, J., Pastor, J.Y., Poza, P., Peña, J.I., Francisco I., Larrea, A., y Orera, V.M., "Influence of the Y_2O_3 content and temperature on the mechanical properties of melt-grown $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ eutectics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 4, 625-637, (2004).
7. Merino R. I., Orera V. M., Peña, J. I. y de la Fuente, G. F., "Materiales eutécticos de óxidos de circonio conformados por solidificación direccional con láser", *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 36, 2: 336- 340 (1997).
8. Waku Y, Nakagawa N, Ohtsubo H, Shimizu K, y Kohtoku Y., "A ductile ceramic eutectic composite with high strength at 1873K", *Nature*, 389, 49-52, (1997).
9. Harlan N., Merino R. I., Peña J. I., Larrea A., Orera V., González C., Poza P., y LLorca J., "Phase distribution and Residual Stresses in Melt-Grown $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ Eutectics". *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 2025-2032, (2002).
10. Pastor J. Y., LLorca J., Poza P., de Francisco I., Merino R. I. y Peña J. I., "Mechanical properties of melt-grown $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ eutectics with different microstructure". *J. Europ. Ceram. Soc.*, 25, 1215-1223, (2005).
11. Pastor J. Y., LLorca J., Salazar A., Oliete P. B., de Francisco I. y Peña. J. I., "Mechanical Properties of melt-grown Alumina-YAG Eutectics up to 1900K". *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 1488-1495, (2005).
12. Salazar A., Pastor J. Y., LLorca J., Peña J. I., de Francisco I. y Oliete P. B., "Propiedades mecánicas de cerámicos eutécticos $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ y $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{YAG}$ procesados por solidificación direccional", *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 44, 4: 193- 198 (2005).
13. Pinto Gómez A.R., López Robledo M.J., Martínez J., de Arellano López A. R., Olivete P.B., de Francisco I., Peña J. I., "Influencia de la microestructura en las propiedades mecánicas de alta temperatura de los eutécticos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ crecidos por solidificación direccional", *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V., 44, 5: 342- 346 (2005).
14. Ochiai S., Sakai Y., Sato K., Tanaka M., Hojo M., Okuda H., Waku Y., Nakagawa N., Sakata S., Mitani A. y Takahashi T., "Fracture characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ composite at room temperature to 2023 K". *J. Europ. Ceram. Soc.*, 25, 1241-1249, (2005).
15. Parthasarathy T A., Mah T. y Matson L. E., "Processing structure and properties of alumina-YAG eutectic composites". *Journal of Ceramic Processing Research* 5 (4), 380-390, (2004).
16. Primas, R.J., y Gstrein, R., "ESIS TC6 & Round robin on fracture toughness", *Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct.*, 20, 4, 513-532, (1997).
17. Guinea, G., Pastor, J.Y., Planas, J., y Elices, M., "Stress intensity factor, compliance and CMOD for general three-point-bend beam", *Int. J. Fracture*, 89, 103-116, (1998).
18. Pastor, J.Y., Planas, J. y Elices, M., "New technique for fracture characterization of ceramics at room and at high temperature". *Journal of Testing and Evaluation*, 23, 3, 209-216, (1995).
19. Bucci, B.J., Paris, P.C., Lanis, J.D., y Rice, J.R., ASTM Special technical publication 514, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1972).
20. Frazer, C. S, Dickey, E. C. y Sayir A., "Crystallographic texture and orientation variants in $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ directionally solidified eutectic crystals", *J. Cryst. Growth*, 233, 187-195, 2001.
21. Kim H. S., y Roberts S., "Brittle-ductile transition and dislocation mobility in sapphire", *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 3099-104, (1994).
22. Davidge RW. Mechanical behaviour of ceramics. Cambridge: Cambridge University Press, 64-74, (1979).
23. Mah T, y Parthasarathy T A., "Fracture toughness of single crystal YAG", *Scripta Metall. Mater.*, 28, 1383-5, (1993).

Recibido: 29.11.05

Aceptado: 27.08.06

Evolución del impacto del Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

O. SANZ-GUERRERO¹, P. CUBERO¹, M. A. RODRÍGUEZ²

1) Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, C/Kelsen 5, 28049 Madrid

2) Instituto de Cerámica y Vidrio, C/Kelsen 5, 28049 Madrid

Se ha realizado un análisis de la evolución del factor de impacto de la revista. Para ello se han evaluado los resultados de una encuesta realizada entre los socios de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, SECV, lectores y autores de la revista. El perfil del usuario de la revista es el de un profesional dedicado a la investigación y desarrollo en materiales cerámicos y vítreos que es autor de trabajos científicos. El interés de los encuestados se contrasta con los datos derivados del SCI® para el periodo en el que la revista ha formado parte de dicha base de datos. El aumento en el factor de impacto de la revista Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, esta relacionado con un factor de proximidad muy elevado y una vida media de las citaciones muy corta. Ambos factores señalan que la revista en cuanto a su orientación científica, se encuentra limitada a una comunidad muy pequeña constreñida principalmente por el idioma.

Palabras clave: cerámica; vidrio; factor de impacto; revistas científicas.

Impact evolution in the Bulletin of the Spanish Ceramic and Glass Society

An analysis of the impact evolution of the journal Bulletin of the Spanish Ceramic and Glass Society has attempted. The results of an inquiry between Spanish Glass and Ceramic Society, SECV, members as well readers and author have been took into account. The profile of the received inquiries reveals that the user of the journal is mainly a ceramic and glass professional devoted to R+D that published scientific papers. This interest was compared with the data obtained from SCI®. The increase of the impact facto of the SECV journal is related to a high relatedness index and a short cited half-life. Both factor point out that the scientific nature of the journal is limited to a small community restricted by the language.

Keywords: ceramic; glass; impact factor; scientific journals.

1. INTRODUCCIÓN

El Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, SECV, en sus primeros años tuvo el papel de pionero por el aporte de información científica y tecnológica, que en gran medida sirvió de apoyo para el despegue de la industria cerámica española. En la actualidad este papel ha cambiado debido en parte a la positiva evolución de la industria que requiere en fases expansivas de una mayor información tecnológica y, en parte, a la diversificación y especialización de los recursos nacionales dedicados a I+D en cerámica. La inclusión de la revista en el Science Citation Index®, SCI®, en 1998 culminó con un largo proceso para situar la revista en posiciones de competitividad internacional y señala una nueva dirección. De esta forma el factor de impacto de la revista definido por el SCI® (número de citas en un año de los artículos publicados en los dos años precedentes, dividido por el número de artículos publicados en esos dos años) permite de manera comparativa establecer una clasificación de las diferentes revistas de un determinado área científica. El Boletín de la SECV ha experimentado un salto importante en el último año, alcanzando un valor de 0.684 en 2005 frente al valor de 0.310 de 2004.

Recientemente se han analizado diferentes aspectos que se relacionan con los riesgos y oportunidades de la revista (1), la industria cerámica española (2) o la distribución temática de su contenido (3). Este tipo de estudios permite recopilar información relacionada con la revista e iniciar un análisis que se está mostrando efectivo, y constituye un soporte sobre el que tomar decisiones en la dinámica futura de la publicación.

La industria española en general, y la de cerámica y vidrio en particular, están inmersas en grandes retos como consecuencia del fenómeno de globalización, que exige una mayor competitividad, y está amenazada por el aumento de los costes energéticos y la fortaleza del euro. Frente a estos obstáculos la industria está reaccionando con la correspondiente deslocalización de su actividad productiva, o por políticas de I+D+i, que, desafortunadamente, no es patrimonio de la mayoría de las empresas ya que algunas de las mismas solo emplean estos términos con fines publicitarios o identificándolos con desarrollo de productos de temporada y control de calidad.

Por su parte la revista de la SECV se encuentra en una

posición delicada debido a la fuerte competencia editorial con otras revistas científicas. Las revistas de más prestigio están apoyadas por grupos editoriales que unen a su labor profesional, los medios adecuados para ofrecer un producto interesante al mercado. Si bien los científicos suelen considerar las revistas como elementos puramente destinados a la diseminación de la ciencia y la tecnología, la realidad es bien distinta. Una revista científica basa su prestigio en la calidad de los trabajos que publica, o lo que es lo mismo, depende del trabajo de los científicos que realizan esos trabajos y del rigor en la evaluación por pares de los trabajos publicados. Comercialmente la revista debe asumir unos costes de ejecución y producción, si bien cuenta con la desinteresada colaboración de los científicos que, lejos de recibir compensación por la autoría de los trabajos, de forma cada vez más extendida, incluso participan con el pago de parte de esos servicios. En este punto, a nadie se le escapa, que una revista será más importante cuanto mayor sea su capacidad de atraer a los mejores trabajos y en gran medida estos aspectos dependen de su capacidad de difusión, o lo que es lo mismo, de la gestión comercial de la misma. Esta situación no es específica de la revista de la SECV, puesto que situaciones semejantes se plantean en la gran mayoría de las revistas científicas españolas, incluidas las 36 recogidas en el SCI®. Para hacer frente a esta situación tanto desde la confederación de Sociedades Científicas, como desde la propia Administración se están poniendo en marcha iniciativas que permitan mejorar la visibilidad de las revistas científicas españolas. El objetivo es dotarles de un paquete de apoyos que alcancen, desde la mejora en la edición y gestión informática, hasta la creación de plataformas de difusión, mediante acuerdos con grandes grupos editores internacionales o su inserción en plataformas institucionales internacionales.

En este contexto, este trabajo pretende pulsar la opinión de los usuarios de la revista para lo cual se realizó una encuesta a los mismos, y contrastar estas opiniones con los datos de impacto de los trabajos publicados, de forma que se pueda evaluar la posición actual de la revista en cuanto a su impacto científico. Esta reflexión permitirá visualizar los puntos fuertes y débiles de la misma para favorecer su orientación.

2. RESULTADOS DE LA ENCUESTA SOBRE LA REVISTA

Para obtener la opinión de los usuarios de la revista, se realizó una encuesta dirigida a socios de la SECV, autores y supervisores de trabajos, y suscriptores de la revista. El número de encuestas cumplimentadas fue de 98, que si bien representa un porcentaje inferior al 10% de las encuestas solicitadas, permite extraer datos de interés.

El perfil de los encuestados aportará la orientación de las respuestas. Un 68 % de los mismos es socio de la sociedad, mientras que el 30 % ha sido autor en los últimos 8 años, un 2% corresponde a lectores no socios. De los socios el 63% han sido autores en el periodo fijado. Estos datos se corresponden con la principal deducción de los encuestados, un 80% se dedican a actividades de I+D y el resto ocupa puestos de dirección y producción. En cuanto a la distribución por socios en referencia a las secciones es como sigue: Ciencia Básica 25%, Refractarios 15%, Materias primas 14%, Electrocerámica 10%, Vidrios 10%, Esmaltes y pigmentos 7%, Pavimentos y revestimientos 6%, Arte y diseño 5%, Ladrillos y tejas 5% y Medio Ambiente 3%.

A la vista de los datos aportados, el perfil del usuario de

la revista es el de un profesional dedicado a la investigación y desarrollo en materiales cerámicos y vítreos que es autor de trabajos científicos.

El 82% de los encuestados se declara lector asiduo de la revista, y el resto lo hace de forma ocasional o esporádica. Los aspectos positivos que resaltan de la revista son fundamentalmente la diversidad de temas y el contenido científico de los trabajos. En segundo lugar indican como una bondad de la revista la regularidad en la publicación. En tercer lugar se valoran el idioma y el acceso por vía electrónica. En un baremo del uno (sin interés) al 5 (excelente), la calificación de la revista es de 3,5, esto es, entre aceptable y buena, con el 95% de las calificaciones entre estas dos.

El factor más importante para los autores a la hora de publicar un trabajo, es con un 45%, el factor de impacto de la revista. Se debe destacar que la encuesta se realizó antes de conocerse el dato del factor de impacto SCI de 2005. En segundo lugar figuran la difusión con un 18%, el rigor en el proceso de supervisión de los trabajos con el 15%, y la unión entre gestión eficaz y rapidez en la publicación con el 15%. El idioma español solo se valora con un 7% y pasa a ser por tanto uno de los aspectos menos valorado por los encuestados.

Entre los aspectos relacionados con la temática de los trabajos que se deben mejorar, los encuestados destacan dos: la necesidad de aumentar la calidad de los artículos publicados y aumentar la diversificación temática de los trabajos. En cuanto al aumento de la calidad, uno de los aspectos que se resalta es el de estimular la redacción de los artículos en inglés y mejorar su difusión internacional. En cuanto a la temática de los artículos se reclama un aumento y diversificación de los mismos y en particular de aquellos trabajos técnicos y de transferencia de tecnología. Las áreas más demandadas se corresponden con refractarios y materias primas. La aparente contradicción entre estimular los artículos más científicos en idioma inglés y la de aumentar los contenidos más prácticos, revela que los autores encuestados se reparten en áreas de investigación básica y aplicada. Sin embargo, cuando se les pregunta qué tipo de artículos debe aparecer en la revista, trabajos técnicos y trabajos científicos se reclaman casi por igual, 26 y 24 % respectivamente, junto con los trabajos de revisión 20% y números monográficos 17%. La sección de noticias solo es seleccionada por un 13%.

El aspecto particular que más debe mejorar en la revista es el tiempo transcurrido para la publicación de los trabajos. Los datos correspondientes al año 2005 indican que el tiempo promedio desde que un trabajo ha sido recibido hasta su publicación fue de 9,9 meses, que es un buen promedio para una revista de esta naturaleza. En comparación con revistas más dedicadas a noticias, este tiempo es probablemente superior en más de tres veces. Sin embargo, en comparación con revistas científicas del área de materiales cerámicos, este tiempo es similar y en muchos casos inferior al de las grandes revistas. Otro aspecto que se resalta es la deficiente accesibilidad de los trabajos a través de la página WEB de la SECV. Este aspecto había sido considerado como un aspecto positivo y el posible origen de esta discrepancia puede estar relacionado con las diferencias que esta forma de acceso a los artículos presenta la página del Boletín de la SECV en comparación con las de las revistas de mayor impacto en el área de conocimiento. En estas últimas los artículos se encuentran individualizados y son más fácilmente descargados, mientras que la página WEB de la SECV agrupa los trabajos en los correspondientes números.

Si se pregunta a los encuestados por el tipo de trabajos que les ha resultado más interesante de los publicados en los últimos dos años se observa que los trabajos más apreciados han sido los de revisión (4-10), trabajos generales sobre el sector cerámico (2-4, 11), conformado de materiales cerámicos y diagramas de fase (12-14), métodos de caracterización y propiedades de materiales cerámicos estructurales (15-21), materiales electrocerámicos (22-26), materias primas y materiales o procesos de interés para la industria de pavimentos y revestimientos cerámicos (38), estudios de arqueometría y patrimonio histórico (39-42) y materiales relacionados con el medio ambiente (43-44) y vidrios (45). De entre todos ellos destaca el trabajo de revisión de P. N. de Aza y col. (4), que ha sido considerado en 19% de las encuestas.

3. ANALISIS DE CITAS Y SU CONTRIBUCIÓN AL IMPACTO DE LA REVISTA.

Para evaluar el impacto de los trabajos publicados, se analizaron los trabajos correspondientes a la etapa en la que el Boletín de la SECV ha formado parte del SCI[®]. Se ha estudiado el número de citas obtenido por los trabajos de dicho periodo y en particular, los trabajos publicados más recientemente. Para ello se han dividido los trabajos publicados, 808 en total, en dos bloques de 404 trabajos. El bloque A recoge trabajos desde 1998 hasta el n^o2 de 2002 y el Bloque B desde el n^o3 de 2002 hasta 2005. La tabla I resume el número de citas recogido por cada bloque. Se observa una evolución favorable en el segundo periodo en el número de trabajos que recogen citas. En 2005 la vida media de citación de los artículos que reciben citas por parte de la revista fue de 2.6 años. Este factor significa que en promedio, las citas que un artículo recibe se recogen dentro de ese periodo por lo que solo se esperarán citas para trabajos del bloque B.

Por otro lado si se atiende al factor de Hirsch (44), el factor H que corresponde con el número de trabajos que han recibido al menos ese número de citas, la revista alcanzaría el valor de H=9. Este valor es claramente un valor muy bajo para una revista científica que ocupa la posición novena entre 26 revistas en el área de conocimiento de Materiales Cerámicos. En términos generales se considera que un científico con 20 años de carrera científica debe alcanzar un factor H=20, esto es ser autor o coautor de 20 trabajos que tengan como mínimo 20 citas cada uno.

Por lo tanto un factor H bajo unido a una vida media de citaciones corta, puede indicar que los trabajos publicados,

en general, no son trabajos de gran relevancia o bien que su impacto está fuertemente limitado al estar relacionado con una comunidad muy pequeña. En este sentido, el factor limitante del lenguaje y la difusión son los aspectos más condicionantes que cabría destacar.

El aumento en el factor de impacto SCI[®] en 2005 hasta el valor de 0.684, sitúa a la revista en una posición cercana al promedio en ese año del área de Materiales Cerámicos que fue 0.711. Este incremento se debe en gran medida, a un aumento en el número de citas de la revista hacia trabajos previamente publicados. Este factor se evalúa por parte de SCI[®] con el índice de proximidad que es para el Boletín de la Sociedad de Cerámica y Vidrio de 1368, frente a valores de 118 que recibe la revista Journal of the American Ceramic Society, que encabeza la clasificación en factor de impacto del área de materiales cerámicos.

De la Tabla I se aprecia que en el bloque B hay un aumento en el número de trabajos sin citas. En este periodo se publica más trabajos debido al número especial dedicado al congreso de Materiales de Madrid. La publicación de 93 trabajos de otras áreas de conocimiento lejos de potenciar la revista ha lastrado fuertemente la evolución de su impacto, ya que dichos trabajos no reciben prácticamente ninguna cita. De los trabajos publicados en 2004-2005 que han recibido dos o más citas y que se encontrarían por encima de la media en ese periodo, se observa un predominio de los trabajos publicados relacionados con la sección de la SECV de Electrocerámica (9,47-66) y Ciencia Básica (2,4,67-73). El resto de secciones contribuye en menor medida: Pavimentos y revestimientos (74-75), Refractarios (76-77), Materias primas (5) y Patrimonio en Arte y Diseño (40) y materiales para Medio Ambiente. Las causas que producen un mayor impacto de los trabajos de Electrocerámica pueden atribuirse, por un lado, a la tradición en la publicación de los números especiales de la reunión bianual, que alcanza ya siete reuniones, mientras que por otro, se produce una mayor difusión de estos trabajos ya que la mitad de los mismos, provienen de grupos extranjeros (3) y el número de trabajos en inglés es así mismo el más alto dentro de la revista. Una mayor difusión de la revista en idioma inglés permitiría que la misma potenciara su factor de impacto.

Se constata que la revista se nutre cada vez más de trabajos que no reflejan la realidad industrial.

4. CONCLUSIONES

El aumento en el factor de impacto de la revista Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, está relacionado con un factor de proximidad muy elevado y una vida media de las citaciones muy corta. Ambos factores señalan que la revista en cuanto a su orientación científica, se encuentra limitada a una comunidad muy pequeña constreñida principalmente por el idioma.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer al Comité de Redacción de la revista y en particular a Dr. José F. Fernández su inestimable colaboración y las sugerencias aportadas.

TABLA I. DISTRIBUCIÓN DE TRABAJOS EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE CITAS.

Nº citas	Trabajos Bloque A	Trabajos Bloque B
0	227	268
1	80	147
2	51	50
3	20	21
4	11	5
5	6	3
6	9	1
7	2	1
8	0	0
9	6	0
≥10	2	1

BIBLIOGRAFÍA

1. E. Criado, El Boletín de las Sociedad Española de Cerámica y Vidrio en el SCI. Oportunidades y riesgos. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 42, 6, 397-401 (2003)
2. E. Criado, E. Sánchez, M. Regueiro, La industria cerámica español, ¿ante un cambio de ciclo?, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 1, (85-101) (2004).
3. P. Cubero, O. Sanz, M. A. Rodríguez, E. Criado, Análisis de la distribución temática en el Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 42, 6, 397-401 (2004).
4. P.N. de Aza, A. H. de Aza, S. de Aza, Crystalline bioceramic materials, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 3, 135- 145 (2005)
5. E. Sánchez, J. García-ten, M. Regueiro, Materias primas para la industria cerámica española. Situación actual y perspectivas, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 45, 1, 1-12 (2006)
6. M. Peiteado, Varistores cerámicos basados en óxido de cinc, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 2, 77-87 (2005)
7. J.M. Benito, A. Conesa, M.A. Rodríguez, Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 5, 829-842 (2004)
8. L. Mitoseriu, Magnetolectric phenomena in single-phase and composite systems. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 3, 177-184 (2005).
9. J.L. Pons, A comparative analysis of Piezoelectric and Magnetostrictive actuators in Smart structures, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 3, 146-154 (2005)
10. I. Fontcuberta, L.L. Balcells, J. Navarro, D. Rubi, B. Martínez, C. Frontera, J.L. García-Muñoz, M. Lacaba, A.M. González, C. Forniés, A. Calleja, LL. Aragón, Magneto-resistive ceramics. Recent progress: from basic understanding to applications, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 3, 627-633 (2004)
11. E. Vallada, C. Maroto, R. Ruiz, B. Segura, Análisis de la programación de la producción en el sector cerámico español, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 1, 39-44 (2005)
12. I. Santacruz, M^a I. Nieto, R. Moreno, Nuevas aplicaciones de los alginatos en el conformado cerámico, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 1, 45-52 (2005)
13. J.J. Coronel, R. Janssen, N. Claussen, Conformado de piezas cerámicas a partir de suspensiones parafínicas cargadas con polvos, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 5, 843- (2004)
14. P. Pena, B. Vazquez, A. Caballero, S. De Aza, Diagramas de equilibrio de fases cuaternarios. Métodos de representación e interpretación. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 2, 113-122 (2005)
15. E. Chinarro, B. Moreno, D. Martín, L. González, E. Villanueva, D. Guinea, J.R. Jurado, Posibilidades del análisis de imagen para el estudio de la síntesis de materiales por combustión, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 2, 105-112 (2005)
16. J. M. López-Cepero, J. J. Quispe Cancapa, J. Martínez Fernández, A. R. de Arellano López. Análisis fractográfico de fibras de circona y de zafiro mediante microscopía óptica confocal, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 4, 231-238 (2005)
17. J.J. Meléndez-Martínez, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, Mecanismos de deformación plástica en policristales cerámicos con fases secundarias vítreas, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 5, 328- 334 (2005)
18. E. Jiménez-Piqué, L. Ceseracciu, M. Anglada, F. Chalvet, G. de Portu, Fatiga por contacto esférico en materiales multicapa de alúmina circona, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 5, 307- 312 (2005)
19. Alkorta J, Sevillano JG, Hardness measurement of solids by means of nanoindentation Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 5, 259-264 (2005)
20. R.I. Merino, J.I. Peña, V.M. Orera, A. Larrea, A.J. Sánchez-Herencia, Resolidificación superficial de eutécticos Al₂O₃-YSZ asistida por láser, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 5, 855-862 (2004)
21. D. Alcalá, C. Real, J.M. Criado, Influencia de los reactivos y de las condiciones experimentales en la síntesis carbotérmica de nitruro de silicio, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 6, 993- 938 (2005)
22. O. Peña, D. Gutiérrez, P. Duran, et al., Magnetic properties of manganese-site substituted Y/Cu,Mn)O₃ Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 4, 732-735 (2004)
23. A.A. Cavalheiro, M.A. Zagheté M., Cilense, M. Villegas, J.F. Fernández, J. A. Varela, Estudio de la adición de K⁺ y Li NbO₃ en las propiedades finales de Relaxor PMN procesado por mezcla de polvos, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 3, 653-657 (2004)
24. J.C. Moreno, J.F. Fernandez, P. Ochoa, R. Ceres, L. Calderón, E. Rocon, J.L. Pons, Aplicación de sensores piezoeléctricos cerámicos a la caracterización biomecánica, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 3, 668-673 (2004)
25. Rodríguez H, Ceres R, Calderon L, et al. Modelling of the travelling wave piezoelectric motor stator: an integrated review and new perspective Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 3, 698-705 (2004)
26. M.A. Ponce, C.M. Aldao, M.S. Castro, Adsorción de oxígeno en sensores de película de SnO₂ dopados con Pd, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 3, 686-690 (2004)
27. V. Rives, M. Del Arco, O. Prieto, Birnesitas obtenidas mediante cambio iónico. Evolución estructural con la calcinación, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 2, 142-147 (2004)
28. C. Belver, M.A. Banares, M.A. Vicente, Materiales con propiedades tecnológicas obtenidos por modificación química de un caolín natural, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 2, 148-154 (2004)
29. C. Garcia-Portillo, J. Bastida, P. Pardo, et al. Microstructure of kaolinite and technological properties of kaolinitic casting clays. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 4, 239-244 (2005)
30. R. Pozas, M.P. Morales, C.J. Serna, M. Ocaña, Acicular iron nanoparticles protected against sintering with aluminium oxide, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 4, 796-800 (2004)
31. M. Aineto, A. Acosta, The slag from ELCOGAS IGCC thermal power plant as raw material for the synthesis of glass-ceramic materials. Part I: Thermal behavior of the IGCC slag and synthesis of the parent glass. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 6, 399-404 (2005)
32. C. Guillen, J. Herrero, M.T. Gutierrez, F. Lucas, Materiales en lámina delgada sobre sustratos cerámicos para aplicaciones fotovoltaicas, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 1, 5-8 (2005)
33. A. Poyatos, F. Tur, J.A. Perez, M.A. Rodríguez, Desarrollo de moldes de prensado con recubrimientos antidesgaste, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 1, 33-37 (2005)
34. J.M. Rincón, M. Romero, M.B. Almendro, Friction and wear of monofired ceramics and porcelainized stoneware tiles, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 5, 352-356 (2005)
35. P. Moreno, C. Méndez, A. Garcia et al., Femtosecond laser micromachining of ceramics Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 1, 9-12, (2005)
36. F. Lucas, A. Belda, F.J. Torres, J. Alarcón, Estudio y caracterización de vidriados vitrocerámicos basados en piroxeno, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 5, 849-854 (2004)
37. A. Morales, M.C. Bautista, D. Cáceres, Recubrimiento antirreflectantes de sílice sobre vidrio producidos por sol-gel, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 2, 455-456 (2004)
38. P. Acebal, S. Blaya, L. Carretero, Estudio de cromóforos orgánicos con propiedades ópticas no lineales, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 2, 467-469 (2004)
39. E.J. Roca, A. Ruiz-Conde, P.J. Sánchez-Soto, Preparation of stratigraphic sections (cross-sections): some practical aspects on the analysis of strates coming from Cultural Heritage materials (pigments and supports) Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 6, 382-386 (2005)
40. R. Fort, M. Alvarez De Buergo, M.C. López De Azcona, F. Mingarro, M.J. Varas, J. Soriano. Caracterización de la fábrica de ladrillo del Palacio del Infante Don Luis, Boadilla del Monte, Madrid. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 2, 578-582 (2004)
41. E. J. Roca, A. Ruiz-Conde, P.J. Sánchez-Soto, Preparación de secciones estratigráficas: aspectos prácticos del análisis de estratos en obras del Patrimonio Cultural (pigmentos y soportes). Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 6, 382- 386 (2005)
42. N. Carmona, M. García-Heras, C. Gil y M.A. Villegas, Vidrios y grisallas del s. XV de la Cartuja de Miraflores (Burgos): Caracterización y estado de conservación, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 4, 251-258 (2005)
43. A. M. Garcia, J.M. Villora, D.A. Moreno, C. Ranninger, P. Callejas, M.F. Barba, Aplicación de un material vitrocerámico a la biorremediación de metales pesados, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 1, 59-62 (2004)
44. J. M. Villora, P. Callejas, M.F. Barba, Influencia del procesamiento de materiales cerámicos en su comportamiento como adsorbente de iones en aguas industriales., Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 1, 75-79 (2004)
45. R. Claramunt, S. Postigo, R. Perera, A. Pacios, A. Ros, C. Huerta, Seguridad ante impacto humano de acristalamiento en edificaciones, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44, 5, 286-290 (2005)
46. J. E. Hirsch. An index to quantify an individual's scientific research output, Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America, 102, 46, 16569-16572, (2005)
47. M.A. De La Rubia, M. Peiteado, J.F. Fernandez, AC. Caballero, Study at the Bi₂O₃-rich region of the ZnO-Bi₂O₃ system, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 4, 745-747 (2004)
48. L. Téllez, F. Rubio, R. Pena-Alonso, J. Rubio, Seguimiento por espectroscopia infrarroja (Ft-ir) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato), Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 5, 883-890 (2004)
49. D. Mesonero-Romanos, J.F. Fernandez, A. Villegas, R. Ceres, E. Rocon, J.L. Pons, Comparación entre sistemas electrocerámicos de desplazamiento mecánico. Motores y actuadores piezoeléctricos, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 4, 725-731 (2004)
50. H. Avila, A.M. Cruz, M. Villegas, A.C. Caballero, J.E. Rodriguez-Paez, Estudio comparativo de los métodos de síntesis para la obtención de polvos cerámicos de ZnO-Pr₂O₃-CoO, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 4, 740-744 (2004)
51. J. Mendiola, C. Alemany, R. Jimenez, E. Maurer, M.L. Calzada, PbTiO₃ modificado con Ca: de la cerámica a la lámina, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 3, 620-626 (2004)
52. M. Valant, D. Suvorov, New generation of LTCC materials, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 3, 634-639 (2004)
53. Y. Ma, M. Bahout, O. Pena, P. Duran, C. Moure, Magnetic properties of (Co, Ni, Mn)(3)O-4 spinels, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 3, 663-667 (2004)
54. F. Hevia, A.C. Caballero, J. De Frutos, J.F. Fernández, Espectroscopía de admitancias de banda ancha aplicada al control microestructural de propiedades eléctricas en varistores cerámicos, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 43, 3, 674-678 (2004)

55. M. Alguero, B. Jimenez, C. Alemany, L. Pardo, Temperature dependence of the electrical, mechanical and electromechanical properties of high sensitivity novel piezoceramics, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V.43, 2, 540-543 (2004)
56. J.C. Rendon-Angeles, L.M. Valadez-Farias, J.L. Rodriguez-Galicia, J. Mendez-Nonell, J. Lopez-Cuevas, Synthesis and sintering of lanthanum chromite solid solutions prepared by the alkaline coprecipitation method, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 5, 869-875 (2004)
57. K. J. Moreno, G. Mendoza-Suarez, A.F. Fuentes, J. Garcia-Barriocanal, C. Leon, J. Santamaria, J. Movilidad de oxígeno en conductores iónicos $A_2Ti_{2-y}Zr_yO_7$ (A:Y,Gd), *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 4, 759-763 (2004)
58. L. Mestres, M.L. Martinez-Sarrion, F. J. Lepe, Optimización de un nuevo método de preparación de óxidos mixtos tipo perovskita con vacantes de oxígeno, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 4, 764-768 (2004)
59. J.A. Badenes, P. Benet, S. Sorli, M.A. Tena, G. Monros, Characterisation of Y-PSZ and PR-doped Y-PSZ obtained by unconventional methods for sofc applications, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 4, 787-791 (2004)
60. S. Sorli, M. Llusar, J. Calbo, P. Benet, J.A. Badenes, M.A. Tena, G. Monros, Caracterización eléctrica de disoluciones sólidas (Cr,V,Ti)O-2 con estructura rutilo, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 4, 792-795 (2004)
61. S. R. De Lazaro, E.R. Leite, E. Longo, A. Beltran, Fotoluminiscencia del $PbTiO_3$ en estado amorfo analizada por métodos ab-initio periódicos, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 3, 644-648 (2004)
62. R. Perez, A. Albareda, J.E., Garcia, J.A. Casals, Relación entre los comportamientos no lineales dieléctricos y mecánico en cerámicas piezoeléctricas de PZT, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 3, 658-662 (2004)
63. A. Albareda, R. Perez, J.E. Garcia, J.A. Casals, M. Udina, No linealidad del comportamiento elástico de las cerámicas piezoeléctricas, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 2, 119-126 (2004)
64. J. Mendiola, R. Jimenez, P. Ramos, C. Alemany, M.L. Calzada, E. Maurer, Propiedades dieléctricas de láminas delgadas de $(Pb,Ca)TiO_3$ con alto contenido de Ca, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 2, 445-447 (2004)
65. E. Rossinyol, J. Arbiol, F. Peiro, A. Cornet, J.E. Morante, V. Brinzari, G. Korotcenkov, V. Golovanov, V. Evolución de la morfología y facetaje de nanoestructuras de SnO_2 crecidas por pirólisis en fase aerosol sobre sustratos de vidrio, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 2, 510-513 (2004)
66. L. Lascano, A.C. Caballero, M. Villegas, C. Moure, J.F. Fernandez, Conductividad eléctrica en corriente alterna de materiales cerámicos Aurivillius de composición $Pb_xBi_{4-3x}O_{12+3x}$, $x=0,1,2$ y 3 , *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 2, 536-539 (2004)
67. J.C. Diez, J.I. Peña, V.M. Orera, M. Sierra, Resolidificación con láser de barreras térmicas de circona depositadas por proyección térmica plasma (APS), *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 6, 925-928 (2004)
68. P. Tarin, A.G. Simon, N.M. Piris, J.M. Badiá, JM. Antoranz, Caracterización de las transformaciones $\alpha \leftrightarrow \beta$ de la aleación Ti-6Al-4V y de las características mecánicas y microestructurales obtenidas, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 2, 267-272 (2004)
69. C. Lorenzo-Martín, D. Gomez-García, A. Muñoz-Bernabe, A. Domínguez-Rodríguez, A. Fluencia a alta temperatura de policristales con tamaño de grano nanométrico YTZP dopados con diferentes cantidades de fase vítrea, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 2, 521-523 (2004)
70. I. Cañadas, D. Martínez, J. Rodríguez, Tratamiento térmico de materiales en el Horno Solar de la PSA: líneas actuales de actividad, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 2, 591-595 (2004)
71. A. Hernandez-Jimenez, F. Sanchez-Bajo, A.L. Ortiz, FL. Cumbreña, Determinación de la composición de fases en circona mediante un procedimiento polimórfico simple, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 1, 23-25 (2004)
72. P. Benito, F.M. Labajos, V. Rives, Incidencia de la radiación microondas en la cristalinidad de materiales laminares, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 1, 56-58 (2004)
73. G. Vargas, F. Vázquez, J. López, J. Méndez, M. Méndez, P. Pena, Espumado de mezclas de silicato de sodio-wollastonita por microondas, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 1, 71-74 (2004)
74. B. Segura, E. Vallada, C. Maroto, R. Ruiz, Análisis del sistema de operaciones en empresas del sector cerámico español, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 6, 929-932 (2004)
75. A. Barba, From chemical engineering to ceramic technology: A review of research at the Instituto de Tecnología Cerámica, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 44, 3, 155-168 (2005)
76. B. Vazquez, A. Caballero, P. Pena, Estudio del campo primario del Al_2O_3 en el sistema cuaternario $AlO_3CaO-MgO-SiO_2$, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 1, 16-18 (2004)
77. A. H. De Aza, X. Turrillas, J.L. Rodríguez, P. Pena, Estudio del proceso de sinterización reactiva con dolomita mediante termofractometría de neutrones, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 1, 12-15 (2004)

Recibido: 20.07.06
 Aceptado: 29.09.06



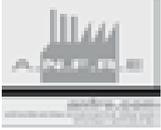
Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vitreos en el Nuevo Milenio

Libro de resúmenes de los trabajos presentados
en el XLVI Congreso anual de la Sociedad Española
de Cerámica y Vidrio, celebrado del 25 al 27
de Octubre de 2006 en Vall d'Alba.

Editores:

Juan B. Carda Castelló
Antonio Barba Juan
Miguel Angel Rodríguez
Jorge J. Bakali

PATROCINADORES



A.P.L.I.C.O.C.E.R.
 Aplicaciones y Colores Cerámicos, S.L.



CRETAPRINT

esmalglass-itaca
 grupo



faenza editrice ibérica s.l.u.



PAMESA
 CERAMICA

PORCELANOSA

TAU
 CERÁMICA



CAOLINES
LAPIEDRA



HERPIMAR, S.L.
 HERRAMIENTAS PIEDRA Y MÁRMOL



quimiCer



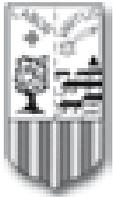
ROCLANO

sikamar
 tiles y sanitarios Martí S.L.

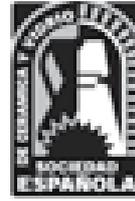
idres



ZIRCONIO



Ajuntament
de Vall d'Alba



ENTIDADES COLABORADORAS

Generalitat Valenciana
Conselleria de Cultura, Educació y Deporte
Conselleria de Empresa, Universitat y Ciència

Diputación de Castellón

Subdelegación Gobierno Central en Castellón

Ayuntamiento de Castellón

Ayuntamiento de Vall d'Alba

Ayuntamiento de Villafamés

Ayuntamiento de Cabanes

Ayuntamiento de Alcora

Ayuntamiento de Onda

Ayuntamiento de Vila-real

Ayuntamiento de Ribesalbes

Ayuntamiento de San Juan de Moró

Ayuntamiento de Nules

Ayuntamiento de Vall d'Uixó

Universitat Jaume I

Instituto de Tecnología Cerámica - ALICER

Escuela Superior de Cerámica de Alcora

Instituto de Cerámica y Vidrio - CSIC

Cámara de Comercio, Industria y Navegación de Castellón

Qualicer

ANFFECC

ASCER

ASEBEC

Asociación Española de Técnicas Cerámicas

ANPEQ (Asociación Nacional de Peritos Químicos)

CEVISAMA

Museo de Cerámica de Alcora

Museo Comarcal del Azulejo "Manolo Safont"

Asociación Cerámica Viva

Fundación Universitat Jaume I - Empresa

Asociación Nacional de Refractarios

PROGRAMA XLVI CONGRESO SECV (VALL D'ALBA)

MIÉRCOLES 25 OCTUBRE

16:00 h	Salida de autobuses desde Marina d'Or a Vall d'Alba
17:00-18:00 h	Sala D: Inscripción y Entrega de documentación.
18:00-19:15 h	Sala A: Asamblea Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.
19:30-20:30 h	Sala B: Acto inaugural, presidido por el Alcalde de Vall d'Alba y el Rector de la Universitat Jaume I de Castelló. Conferencia inaugural: "Cerámica y Salud". <i>María Vallet Regí.</i> Catedrática de Química Inorgánica Facultad de Farmacia. Universidad Complutense de Madrid.
20:30 h	Sala D: Vino de honor y Espectáculo Lírico a cargo de los componentes: Emilia Onrubia, David Barrios, Manuel Valero y J.C. Cornelles.
21:30 h	Salida de autobuses desde Vall d'Alba a Marina d'Or

JUEVES 26 OCTUBRE

8:30-9:30 h	Salida de autobuses desde Marina d'Or a Vall d'Alba		
9:30-11:10 h	Sala A Esmaltes y Pigmentos Cerámicos EP1 - EP2 - EP3 - EP4	Sala B Sesión Jóvenes Investigadores JI1 - JI2 - JI3	Sala C Vidrios V1 - V2 - V3 - V4
11:10-11:30 h	Pausa Café/ Posters		
11:30-13:30 h	Arquitectura A1 - A2 - A3	Sesión Jóvenes Investigadores JI4 - JI5 - JI6 - JI7 Ciencia Básica I CBI 1	Medio Ambiente MA1 - MA2 - MA3 - MA4 - MA5
13:30-15:30 h	Almuerzo de trabajo. Restaurante La Ermita de Vall d'Aba.		
15:30-17:10 h	Electrocerámica E1 - E2 - E3 - E4	Ciencia Básica I CBI2 - CBI3 - CBI4 - CBI5	Arte, Diseño y Patrimonio Presentación Concurso Internacional de Cerámica de Alcora ADP1 - ADP2 - ADP3
17:10-17:30 h	Pausa café / Posters		
17:30-19:30 h	Cerámica blanca, pavimentos y revestimientos cerámicos CPR1 - CPR2 - CPR3 - CPR4 - CPR5	Ciencia Básica I CBI6 - CBI7 - CBI8 - CBI9 CBI10 - CBI11	Arte, Diseño y Patrimonio Presentación Asociación Cerámica Viva ADP4 - ADP5 - ADP6
19:45 h	Salida de autobuses desde Vall d'Alba a Marina d'Or		
21:15 h	Cena de gala en Marina d'Or		

VIERNES 27 OCTUBRE

8:30-9:30 h	Salida de autobuses desde Marina d'Or a Vall d'Alba		
9:30-11:10 h	Sala A Refractarios R1 - R2 - R3	Sala B Ciencia Básica II (Superficies) CBII 1 - CBII 2 - CBII 3 - CBII 4	Sala C Materias Primas MP1 - MP2 - MP3 - MP4
11:10-11:30 h	Pausa Café/ Posters		
11:30-12:30 h	Refractarios R4 - R5 - R6	Ciencia Básica II (Superficies) CBII5 - CBII6	
12:30-14:00 h	Mesa redonda (Sala A): "Presente y futuro del sector cerámico español" <i>Moderador: Francisco Corma Canós.</i> <i>Invitados: Alfredo González, Carlos Camahort, Salvador Colomer, Jaime Ramos y Mario Pilato Blat.</i>		
14:00 h	Clausura del Congreso		
14:15 h	Comida. Restaurante La Pelejaneta de Vall d'Alba.		

SALA A: SALA JUNTAS AYUNTAMIENTO VALL D'ALBA
SALA B: SALA HOGAR DEL JUBILADO

SALA C: AULA IGLESIA PARROQUIAL
SALA D: CARPA CENTRAL

MIÉRCOLES, 25 DE OCTUBRE

- 16:00 Salida de autobuses desde Marina d'Or a Vall d'Alba
- 17:00-18:00 **SALA D:**
 Inscripción y entrega de documentación
- 18:00-19:15 **SALA A:**
 Asamblea Anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio
- 19:30-20:30 **SALA B:**
 Inauguración oficial del Congreso
 Conferencia inaugural: **Cerámica y Salud**
- MARÍA VALLET
 Catedrática de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia. Universidad Complutense de Madrid.
- 20:30 **SALA D:**
 Vino de honor acompañado por un concierto de música lírica a cargo de los componentes:
 Emilia Onrubia (*Soprano*), David Barrios (*Barítono*), Manuel Valero (*Tenor*), y J.C. Cornelles (*Pianista*).
- 21:30 Salida de autobuses desde Vall d'Alba a Marina d'Or

JUEVES, 26 DE OCTUBRE

- 8:30-09:30 SALIDA DE AUTOBUSES DESDE MARINA D'OR A VALL D'ALBA

SALA A

ESMALTES Y PIGMENTOS CERÁMICOS (Modera: José Ribera)

- EP-1 **EVOLUCIÓN DEL COLOR PARA CERÁMICAS DE ALTA TEMPERATURAS: UN NUEVO PIGMENTO ROJO CON TIERRAS RARAS $Ce_{1-x}Ln_xO_2$ (Ln: Ce, Tb).**
- 09:30 R. OLAZCUAGA
 ICMCB. Instituto de Química de la Materia Condensada de Bordeaux. Universidad de Ciencias y Tecnología. Escuela Nacional Superior de Química y Física de Bordeaux. (Francia).
- EP-2 **CAPACIDAD LIGANTE DE LA CARBOXIMETILCELULOSA SÓDICA EN ESMALTES CERÁMICOS**
- 10:10 Y. BAUTISTA¹, J. BARBERÁ², A. MORENO¹, V. SANZ.¹
¹Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas. Universitat Jaume I. Castellón
²Cerámica Saloni, S.A., San Joan de Moró. Castellón
- EP-3 **DETERMINACIÓN DE LA FUNCIÓN FOTOCATALÍTICA DE RECUBRIMIENTOS SOBRE SOPORTE CERÁMICO.**
- 10:30 M. C. BORDES, A. MORENO, E. BOU, V. SANZ
 Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación. Industrias Cerámicas. Universitat Jaume I. Castellón
- EP-4 **APLICACIÓN DE TÉCNICAS DE OPTIMIZACIÓN ESTÁNDAR LINEAL Y NO LINEAL A LOS MODELOS DE PREDICCIÓN DEL COLOR DE MURRAY-DAVIES, YULE-NIELSEN, NEUGEBAUER Y NEUGEBAUER MODIFICADO YULE-NIELSEN SOBRE IMPRESIONES CMYK EN BALDOSA CERÁMICA.**
- 10:50 P. LATORRE CARMONA¹, B. DEFEZ GARCÍA², I. TORTAJADA MONTAÑANA², G. PERIS FAJARNÉS²
¹Universidad Jaime I, Castellón
²Universidad Politécnica de Valencia, Valencia

11:10 PAUSA CAFE - POSTERS

SALA A

ARQUITECTURA (Modera: Jaime Sánchez)

CERÁMICA EN LA ARQUITECTURA

A-1: CRONOLOGÍA DE UNA EVOLUCIÓN.

11:30 J. MIRA
 COORDINADOR DEL ÁREA DE DISEÑO Y ARQUITECTURA DEL INSTITUTO DE TECNOLOGÍA CERÁMICA (ITC)

A-2: UNA APLICACIÓN ESTRELLA: TIPOLOGÍA DE FACHADAS VENTILADAS.

12:10 C. SANCHIS
 Director Técnico DOMOCAS

A-3: EL PRISMA DEL ARQUITECTO.

12:50 J. DURÁN

13:30-15:30 ALMUERZO DE TRABAJO. RESTAURANTE LA ERMITA. (VALL D'ALBA).

ELECTROCERÁMICA (Modera: Amador Caballero)

E-1: Conferencia Invitada: PILAS DE COMBUSTIBLE DE BAJA TEMPERATURA SOFC DE UNA SÓLA CÁMARA BASADAS EN ELECTROLITOS DE BASE CERIA Y CÁTODOS DE COBALTITA.

15:30 S.PIÑOL¹, C.FRONTERA¹, J.L.GARCÍA-MUÑOZ¹, M.MORALES^{1,2}, F. ESPIELL²
¹Institut de Ciència de Materials de Barcelona, ICMA_B-CSIC
²DIOPMA / CeRMAE, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Instituto de Nanociencia y Nanotecnología de la Universidad de Barcelona (IN2NUB).
 Facultad de Física y Química de la Universidad de Barcelona.

E-2: EFECTO DEL DOPADO EN LA RESPUESTA ELÉCTRICA DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

16:10 P. LERET¹, J. F. FERNANDEZ¹, A. C. CABALLERO¹, J. DE FRUTOS², D. FERNÁNDEZ-HEVIA³
¹Departamento de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC 28049 Madrid, España.
²ETSIT-UPM, Ciudad Universitaria 28040 Madrid, España.
³INAE S.A. Pol. Industrial del Jarama s.n. 45007 Toledo, España.

E-3: FABRICACIÓN DE CERATOS DE BARIO POR REACCIÓN DE ESTADO SÓLIDO

16:30 M. J. LÓPEZ-ROBLEDO¹, J. MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ¹, A. R DE ARELLANO-LÓPEZ¹, C. REAL-PÉREZ²
¹ Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla, España
² Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla-CSIC, España

E-4: COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE FERRITAS DE Ni-Zn PREPARADAS POR MOLDEO POR INYECCIÓN DE POLVOS.

16:50 E. RODRÍGUEZ-SENÍN¹, J. Y. PASTOR², A. MARTÍN², A. VÁREZ¹, B. LEVENFELD¹.
¹Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, Universidad Carlos III de Madrid.
²Departamento de Ciencia de Materiales, E.T.S. Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Universidad Politécnica de Madrid, E28040 – Madrid – Spain.

17:00-17:30 PAUSA CAFÉ / POSTERS

CERÁMICA BLANCA, PAVIMENTOS Y REVESTIMIENTOS CERÁMICOS (Modera M^a Carmen Gastaldo)

CPR-1 Conferencia Invitada: IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA DE GESTIÓN DE LA I+D. NORMA UNE 166.000. OPTIMIZACIÓN EN LA INTEGRACIÓN FISCAL.

17:30 R. NATIVIDAD
 AVS, S.L. (Valencia).

CPR-2 INNOVACIONES EN EL CLUSTER CERÁMICO 1980-2005

18:10 P. CORMA
 QPT Consulting SL

CPR-3 ATAQUE DE RODILLOS CERÁMICOS POR "ENGOMBES DE COSTILLA"

18:30 E. BOU, MJ ORTS, A. GOZALBO, C. MOREDA, S. MESTRE
 Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Inves Industrias Cerámicas
 Universitat Jaume I, Castellón

CPR-4 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL ENFRIAMIENTO SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL GRES PORCELÁNICO.

18:50 A. N. JUNIOR^{1,2}, D. HOTZA¹, V. CANTAVELLA³, E. SANCHEZ³
¹Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais (PGMAT) - Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis - Brasil
²Instituto Maximiliano Gaidzinski (IMG) - Cocal do Sul - Brasil
³Instituto de Tecnología Cerámica (ITC) - Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas - Universitat Jaume I - Castellón - España

CPR-5 INFLUENCIA DEL COLOREADO EN SECO EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE PIEZAS CRUDAS DE GRES PORCELÁNICO.

19:10 J. GARCÍA-TEN¹, E. SÁNCHEZ¹, P. QUEREDA¹, A. SABURIT¹, J. SÁNCHEZ², J. SALES², C. SOLER²
¹ Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas. Universitat Jaume I.
² Taulell, S.A. Tau Cerámica

19:45 SALIDA DE AUTOBUSES DESDE VALL D'ALBA A MARINA D'OR

21:15 CENA DE GALA EN MARINA D'OR

SALA B

8:30 SALIDA DE AUTOBUSES DESDE MARINA D'OR A VALL D'ALBA

SESIÓN JÓVENES INVESTIGADORES

JI-1 INFLUENCIA DEL TIPO DE ARCILLA EN LA COLORACIÓN SUPERFICIAL POR CEMENTACIÓN EN VIDRIO MEDIEVAL

09:30 S. PÉREZ-VILLAR, J. L. OTEO, J. RUBIO.
 Dpto. Química-Física Superficies y Procesos.
 Instituto de Cerámica y Vidrio.CSIC

JI-2 MATERIALES COMPUESTOS EN BASE A Ti-Al₂O₃ OBTENIDOS MEDIANTE SHS

09:50 M. J. MAS-GUINDAL¹, E. BENKO², M.A. RODRÍGUEZ¹
¹Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC). Madrid - España.
²Institute of Metal Cutting (IOS). Krakow - Polonia

JI-3 HACIA UNA DESCRIPCIÓN CUANTITATIVA DE LAS SUPERFICIES DE FRACTURA

10:10 J. M. LÓPEZ-CEPERO, J. J. QUISPE, A. R. DE ARELLANO, J. MARTÍNEZ
 Departamento de Física de la Materia Condensada, Facultad de Física.
 Universidad de Sevilla

11:10-11:30 PAUSA CAFÉ - POSTERS

SALA B

SESIÓN JOVENES INVESTIGADORES

- JI-4 RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS PARA LA PROTECCIÓN DE ALUMINIO 2024 T3 CON INHIBIDORES DE CORROSIÓN**
- 11:30 C. ROSERO, S. PELLICE, M. APARICIO, A. DURÁN
 Departamento de Vidrios - Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV)
 Madrid – CSIC - Campus Cantoblanco, (28049) Madrid, ESPAÑA.
- JI-5 ESTABLECIMIENTO DE CAPAS DELGADAS DE TiO₂ Y TiO₂-Ag SOBRE VIDRIOS SODOCÁLCICOS.**
- 11:50 M. BENÍTEZ⁽¹⁾; J.C. GALIANO⁽¹⁾; A. RAMÍREZ⁽¹⁾; M.V. MARTÍNEZ⁽²⁾; A. DURÁN⁽³⁾; M.C. JIMÉNEZ⁽³⁾; P. VELÁSQUEZ⁽⁴⁾; A. JUSTO⁽³⁾; J. PASCUAL COSP⁽¹⁾.
¹Departamento de Ingeniería Civil, de Materiales y Fabricación. E. T. S. Ingenieros Industriales. Universidad de Málaga. 29013 Málaga.
²Servicios Centrales de Investigación. Universidad de Málaga.
³Instituto de Ciencia de los Materiales. USE- C.S.I.C.
 Departamento de Ciencia de Materiales de la Universidad Miguel Hernández de Elche
- JI-6 MORFOLOGÍA DE PARTÍCULAS DE ZnO. INFLUENCIA DE DIFERENTES PARÁMETROS DE SÍNTESIS.**
- 12:10 M. PEIRÓ¹; A. TESTINO²; R. CALDERONE³; I. NÚÑEZ¹; V. BUSCAGLIA³; P. NANNI²; J. B. CARDA¹
¹Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universitat Jaume I, Castellón (España)
²Dipartimento di Ingegneria Chimica e di Processo, Università di Genova (Italy)
³Istituto per l'Energetica e le Interfasi, Consiglio Nazionale di Ricerca, Genova (Italy)
- JI-7 MEMBRANAS HÍBRIDAS NANOESTRUCTURADAS ORGÁNICO-INORGÁNICAS PARA APLICACIONES EN PILAS DE COMBUSTIBLE DE INTERCAMBIO PROTÓNICO (PEMFC)**
- 12:30 J. MOSA, M. APARICIO, A. DURÁN
 Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

CIENCIA BÁSICA I (Modera: Antonio Ramírez de Arellano)

- CBI-1 Conferencia Invitada: INFLUENCIA DE LA RUTA DE SÍNTESIS EN LAS PROPIEDADES DE LOS SÓLIDOS INORGÁNICOS.**
- 12:50 L. MESTRE
 Departamento de Química Inorgánica. Universitat de Barcelona.

13:30 - 15:30 ALMUERZO DE TRABAJO EN VALL D'ALBA. RESTAURANTE LA ERMITA.

- CBI-2 Conferencia Invitada: POSIBILIDADES DEL SISTEMA ALÚMINA-TITANIA EN EL ÁMBITO DE LOS MATERIALES CERÁMICOS ESTRUCTURALES**
- 15:30 S. BUENO, C. BAUDÍN
 Instituto de Cerámica y Vidrio, 28040 Madrid
- CBI-3 NUEVOS MATERIALES BIOACTIVOS COMPUESTOS DE WOLLASTONITA/DIOPSIDO**
- 16:10 M. A. SAINZ, S. SERENA, P. PENA Y A. CABALLERO
 Instituto de Cerámica y Vidrio, ICV-CSIC
- CBI-4 TÉCNICA PARA LA REGULACIÓN DE CORRIENTE EN ANILLOS SUPERCONDUCTORES A PARTIR DE SU CORRIENTE CRÍTICA**
- 16:30 I. QUELLE¹, N. RIVAS¹, H. GONZÁLEZ-JORGE², L. ROMANÍ¹ Y G. DOMARCO¹
¹Dpto. Física Aplicada, Universidad de Vigo, Facultad de Ciencias, Ourense
²Dpto. de Temperatura y Humedad, Laboratorio Oficial de Metroloxía de Galicia, Parque Tecnológico de Galicia

CBI-5 MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DEL SiC BIOMÓRFICO

- 16:50 J. Y. PASTOR¹, A. MARTÍN¹, J. LLORCA¹, A. R. ARELLANO-LÓPEZ², J. MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ², R. SEPÚLVEDA²
¹Departamento de Ciencia de Materiales, Universidad Politécnica de Madrid, España
²Departamento de Física de Materia Condensada, Universidad de Sevilla, España

17:10-17:30 PAUSA CAFÉ / POSTERS

CBI-6 NANOINDENTACIÓN EN MATERIALES CERÁMICOS: EFECTO DE LA CARGA Y DE LA GEOMETRÍA DEL INDENTADOR

- 17:30 A. RICO, M. A. GARRIDO, E. OTERO, J. RODRÍGUEZ*
Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales. Universidad Rey Juan Carlos. Móstoles (Madrid).

CBI-7 ACTIVACIÓN ALCALINA DE METACAOLÍN. EFECTO DE LA ADICIÓN DE SILICATO SOLUBLE

- 17:50 ¹M. MONZÓ, ²A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, ¹M. VICENT, ²A. PALOMO, ¹A. BARBA
¹Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas. UJI. Castellón
²Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC), Madrid

CBI-8 PROPIEDADES MECÁNICAS DEL SiC BIOMÓRFICO FABRICADO A PARTIR DE MEZCLAS METÁLICAS Si-Al y Si-Ti.

- 18:10 R. SEPÚLVEDA, A.R. DE ARELLANO-LÓPEZ, J. MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ.
Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla, 41012 Sevilla, España.

CBI-9 MATERIALES CERÁMICOS LAMINADOS LIBRES DE TENSIONES RESIDUALES

- 18:30 S. BUENO, C. BAUDÍN
Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid.

CBI-10 CONFORMACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DEL CLÚSTER DE LA CERÁMICA EN NORTE DE SANTANDER.

- 18:50 J. SÁNCHEZ
Grupo de Investigación en Tecnología Cerámica-GITEC, Universidad Francisco de Paula Santander

CBI-11 SÍNTESIS POR VÍA LÁSER Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE CAPAS DE PEROVSKITAS.

- 19:10 V. V. LENNIKOV¹, R. LAHOZ¹, J. M. PEDRA², J. GÓMEZ², G. F. DE LA FUENTE¹, J. B. CARDA².
¹ ICMA (CSIC-Universidad de Zaragoza), Zaragoza. Spain.
² Dep. Química Inorgánica i Orgánica, Universitat Jaume I, Castelló, España

- 19:45 SALIDA DE AUTOBUSES DESDE VALL D'ALBA A MARINA D'OR

21:15 CENA DE GALA EN MARINA D'OR

SALA C

8:30 SALIDA DE AUTOBUSES DESDE MARINA D'OR A VALL D'ALBA

VIDRIOS (Moderan: Alicia Durán y Antonio Rincón)

V-1 *Conferencia Invitada:* MICROGELES HÍBRIDOS DE SÍLICE COMO PRECURSORES DE CAPAS SOL-GEL

9:30 A. DURÁN
 Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

V-2 APLICACIÓN DEL SISTEMA AJME PARA LA FORMACIÓN Y CONFORMACIÓN DEL VIDRIO

10:10 J. PIGEM
 QUOSTQUANTÓ, SL, Barcelona

V-3 ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA SUPERFICIAL Y DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE RECUBRIMIENTOS DE SÍLICE GENERADOS POR SOL-GEL SOBRE SUBSTRATOS DE MATERIAL COMPUESTO DE MATRIZ DE ALUMINIO.

10:30 A. J. LÓPEZ, A. UREÑA Y J. RAMS
 Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Rey Juan Carlos.

V-4 APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS DE SiO₂ y ZrO₂ PARA LA PROTECCIÓN DE ACERO INOXIDABLE DE USO QUIRÚRGICO

10:50 J. BALLARRE¹, S. PELLICE², M. APARICIO², S. CERÉ¹, A. DURÁN²
¹Div. Corrosión – INTEMA – CONICET – Univ. Nacional de Mar del Plata – ARGENTINA
²Departamento de Vidrios - Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) Madrid – CSIC – Campus Cantoblanco.

11:10-11:30 PAUSA CAFÉ / POSTRES

MEDIO AMBIENTE (Modera: José Miguel Morte)

MA-1 *Conferencia Invitada:* ESTIMACIÓN DE EMISIONES DIFUSAS DE MATERIAL PARTICULADO Y RENDIMIENTO DE MTD'S EN EL SECTOR CERÁMICO

11:30 E. MONFORT¹, I. CELADES¹, S. GOMAR¹, V. SANFELIX², J.L. LÓPEZ³, V. CALPE⁴
¹Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas. Universitat Jaume I.
²Departamento de Ingeniería Química. Universitat Jaume I. Castellón
³Pamesa Cerámica, S.L. Almazora (Castellón)
⁴Onda Cogeneración, S.L. (Grupo Pamesa), Onda (Castellón)

MA-2 DINÁMICA DE LOS NIVELES DE BORATOS Y FLUORUROS EN SUELOS DEL DISTRITO CERÁMICO DE CASTELLÓN

11:50 S. SORLÍ, C. GARGORI, M. LLUSAR, J. BADENES, M.A. TENA, G. MONRÓS.
 Universidad Jaume I, Dpto. de Química Inorgánica y Orgánica, Castellón, Spain.

MA-3 IMPLEMENTACIÓN DE UNA NUEVA GAMA DE VEHÍCULOS CON MENOR CARGA DE DQO Y MENOR RIESGO DE UTILIZACIÓN

12:10 S. ROIG, J. GALINDO (GARDENIA QUÍMICA) Y V. BARGUES (CERÁMICAS DIAGO)

MA-4 VALORACIÓN MEDIOAMBIENTAL Y ENERGÉTICA DE UN ÓXIDO DE CAL EN LA FABRICACIÓN DE FRITAS PARA PAVIMENTOS Y REVESTIMIENTOS CERÁMICOS

12:30 J. ALCALÁ (RIOTINTO MINERALS) Y F. RAMOS (COLORIFICIO CERÁMICO BONET)

MA-5 PROYECTO DE HORNO HFAL DE OXI-COMBUSTIÓN Y SU GESTIÓN COMO ALTERNATIVA MEDIOAMBIENTALMENTE MÁS RESPETUOSA EN FUSIÓN DE FRITAS

12:50 P. VIRALTA (ABELLÓ LINDE SA) Y F. RAMOS (CC. BONET SA)

13:30-15:30 ALMUERZO DE TRABAJO. RESTAURANTE LA ERMITA

ARTE, DISEÑO Y PATRIMONIO (Modera: Trini Roig, Lourdes Chiva)

15:30 PRESENTACIÓN CONCURSO INTERNACIONAL DE CERÁMICA DE L'ALCORA

MANUEL J. PERIS SALVADOR
 Alcalde de l'Alcora

ADP-1 Conferencia Invitada: LA ALFARERÍA ACTUAL EN LA PROVINCIA DE CASTELLÓN.

15:40 C. FALOMIR
 Técnico Responsable MUSEU DE LA CIUTAT. Casa de Polo – Vila-real

ADP-2 EL MOLDE, LA ESCULTURA EN LA REAL FÁBRICA DEL CONDE DE ARANDA

16:20 T. ROIG¹, A. GARCÍA VERDUCH², A. DUVAL¹, J.B. CARDA³, L. CHIVA⁴, E. GRANGEL⁵,
¹Asociación nacional de peritos cerámicos.
²Profesor emérito de investigación del CSIC.
³Departamento de Química Inorgánica y Orgánica. Universidad Jaume I de Castellón,
⁴Servei Central d'Instrumentació Científica. Universidad Jaume I de Castellón, ⁵Museo de Cerámica de l'Alcora

ADP-3 UN ESTUDIO SOBRE LA ALFARERÍA DE ALCORA

16:40 E. GRANGEL¹, T. ARTERO², V. FALCÓ³
¹Director del Museo de Alcora.
²Museo de Cerámica de l'Alcora.
³Responsable de difusión Centro de Arte y Naturaleza. Fundación Beulas, Huesca.

17:10-17:30 PAUSA CAFÉ - POSTERS

ARTE, DISEÑO Y PATRIMONIO (Modera: Trini Roig, Lourdes Chiva)

17:30 PRESENTACIÓN ASOCIACIÓN CERÁMICA VIVA

T. ROIG

ADP-4 FORMULACIÓN DE LA PORCELANA BLANDA EN CAPODIMONTE Y BUEN RETIRO.

17:40 E. CRIADO¹, C. PASCUAL¹, P. RECIO¹, F.J. VALLE¹, A.H. DE AZA¹, R. MARTÍNEZ¹, S. DE AZA¹, F. AMATO², A. RUFFINI²,
 B. FABBRI², L. NÁPOLI³, L. PINTO³.
¹Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Madrid, España
²Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici. CNR-ISTEC. Faenza. Italia
³Istituto Giovanni Caselli. Capodimonte. Napoli. Italia

ADP-5 COLABORACIÓN ENTRE EL MUSEU DEL TAULELL "MANOLO SAFONT" DE ONDA Y LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN. REPRODUCCIÓN DE AZULEJOS DEL PERÍODO ISLÁMICO.

17:50 L. CHIVA¹, T. ROIG², J.J. GÓMEZ¹, C. ROLDAN³, V. ESTALL⁴, J.B. CARDA⁵
¹Servicio Central de Instrumentación Científica (SCIC) de la Universitat Jaume I.
²Asociación Nacional de Peritos Cerámicos
³Instituto de Ciencia de Materiales de la Universidad de Valencia.
⁴Museo del Azulejo "Manolo Safont" de Onda.
⁵Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universitat Jaume I.

ADP-6 LA INDUSTRIA DEL AZULEJO EN ONDA DESDE EL SIGLO XVIII A LA ACTUALIDAD

18:10 V. ESTALL
 Museo del Azulejo Manolo Safont. Onda.

19:45 SALIDA DE AUTOBUSES DESDE VALL D'ALBA A MARINA D'OR

21:15 CENA DE GALA EN MARINA D'OR

VIERNES 27 DE OCTUBRE

SALA A

8:30-9:30 Salida de autobuses desde Marina d'Or a Vall d'Alba

REFRACTARIOS (Modera: Marcos Lomba)

R-1 Conferencia Invitada: **REOMETRÍA DE HORMIGONES REFRACTARIOS**

9:30 J.M. RIVAS MERCURY², A. E. M. PAIVA¹

¹ Departamento de Mecânica e Materiais, CEFET-MA, Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, 65025-001, São Luís, MA, Brasil

² Departamento de Química, CEFET-MA, Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, 65025-001, São Luís, MA, Brasil

R-2 **ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN TIEMPO REAL DE MEZCLAS HIDRATADAS DE MONOALUMINATO DE CÁLCIO Y MICROSILICE**

10:10 J.M. RIVAS MERCURY¹, X. TURRILLAS², A. H. DE AZA³, P. PENA³

¹ Departamento de Química, CEFET-MA, Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, 65025-001, São Luís, MA, Brasil

² Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C., Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid. Spain.

³ Eduardo Torroja for Construction Sciences, C.S.I.C., 28032 Madrid. Spain.

R-3 **CENIZAS VOLANTES ACTIVADAS ALCALINAMENTE: NUEVOS MATERIALES CEMENTANTES. COMPORTAMIENTO MECÁNICO A ELEVADAS TEMPERATURAS**

10:30 A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ¹, A. PALOMO¹, J.Y. PASTOR², A. MARTÍN², J. LLORCA²

¹ Instituto Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC), 28033-Madrid, España

² Departamento de Ciencia de Materiales. Universidad Politécnica de Madrid, 28040-Madrid, España

11:10-11:30 PAUSA CAFÉ - POSTERS

REFRACTARIOS (Modera: Antonio H. De Aza)

R-4 **SÍNTESIS DE CELSIANA MONOCLÍNICA A PARTIR DE CENIZA VOLANTE**

11:30 D. LONG-GONZÁLEZ, J. LÓPEZ-CUEVAS, C. A. GUTIÉRREZ-CHAVARRÍA
CINVESTAV-IPN, Unidad Saltillo, Coahuila, México.

R-5 **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS DEL SISTEMA SiO_2 - Al_2O_3 - MgO , A PARTIR DE CENIZA VOLANTE**

11:50 J. LÓPEZ-CUEVAS, E. INTERIAL-OREJÓN, D. LONG-GONZÁLEZ Y J.C. RENDÓN-ANGELES
CINVESTAV-IPN, Unidad Saltillo, Coahuila, México.

R-6 **OPTIMIZACION DEL PROCESO DE FABRICACION DE SIC BIOMORFICO A PARTIR DE DM.**

12:10 M. A. BAUTISTA, J.J. QUISPE-CANCAPA, A. R. DE ARELLANO-LÓPEZ Y A. BRAVO-LEÓN
Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla.

SALA B

8:30-9:30 SALIDA DE AUTOBUSES DESDE MARINA D'OR A VALL D'ALBA

CIENCIA BÁSICA II (SUPERFICIES) (Modera: Xermán de la Fuente)

CBII-1 Conferencia Invitada: FABRICACIÓN DE MATERIALES MULTIFUNCIONALES POR MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE MATERIALES ESTRUCTURALES.

9:30 J. PASCUAL COSP
 Dpto.de Ingeniería Civil, de Materiales de Fabricación, ETS. Ingenieros Industriales. Universidad de Málaga.

CBII-2 CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE WC-Ni CERMETS OBTENIDOS MEDIANTE PLAQUEADO LÁSER

10:10 G. NICOLAS, M. MATEO, C. ÁLVAREZ, J.M. AMADO, M. J. TOBAR, A. YÁÑEZ
 Laboratorio de Aplicaciones industriales del Láser, Universidad de A Coruña.

CBII-3 ANÁLISIS DE LA DEGRADACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE BARRERA TÉRMICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

10:30 J. GÓMEZ-GARCÍA, A. SALAZAR, C. J. MÚNEZ, V. UTRILLA Y P. POZA
 Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales
 Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología
 Universidad Rey Juan Carlos. Madrid

CBII-4 EFECTO DEL TIPO DE LLAMA SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE RECUBRIMIENTOS DE CaZrO₃ OBTENIDOS MEDIANTE PROYECCIÓN POR COMBUSTIÓN CON LLAMA.

10:50 C. CANO, M.I. OSENDI, M. BELMONTE, P. MIRANZO
 Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C., Madrid, España

11:10-11:30 PAUSA CAFÉ - POSTERS

CBII-5 RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS DE Al₂O₃-TiO₂ DEPOSITADOS POR PLASMA ATMOSFÉRICO

11:30 E. SÁNCHEZ¹, V. CANTAVELLA¹, E. BANNIER¹, M.D. SALVADOR², V. AMIGÓ², J. OROZCO², J.J. CANDEL², F. SAPIÑA³
¹Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas. Universitat Jaume I. Castellón
² Instituto de Tecnología de Materiales ITM. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia
³ Instituto de Ciencia de Materiales (ICMUV). Universitat de Valencia. Valencia

CBII-6 PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS Al₂O₃/TiO₂ PROYECTADOS POR SPRAY LLAMA.

11:50 J.J. SAURA, K.A.HABIB, M.S. DAMRA, E.GIMÉNEZ, I. CERVERA, L. CABEDO.
 Departamento de Ingeniería de Sistemas Industrials i Disseny. Universitat Jaume I.

SALA C

8:30-9:30 SALIDA DE AUTOBUSES DESDE MARINA D'OR A VALL D'ALBA

MATERIAS PRIMAS (Modera: Flora Barba)

MP-1 *Conferencia Invitada:* **EL SUMINISTRO DE MATERIAS PRIMAS CERÁMICAS: RETOS DE LA GLOBALIZACIÓN.**

09:30 M. REGUEIRO, G. BARROS.
Instituto Geológico y Minero de España Madrid.
Vicepresidente de la Sección de Materias Primas de la SECV.

MP-2 **CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE MATERIAS PRIMAS DE ORIGEN VOLCÁNICO. APLICACIONES**

10:10 F. CAPEL, F. BARBA, P. CALLEJA, F. J. VALLE, A. BUSTAMANTE¹, R. GUZMÁN²
Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC). Campus de Cantoblanco. Madrid, España
¹Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima 14, Perú
²Facultad de Ingeniería de procesos, Universidad Nacional San Agustín de Arequipa, Arequipa, Perú

MP-3 **UTILIZACIÓN DE TÉCNICAS ACOPLADAS DE ANÁLISIS TG-DSC-FTIR-MS EN LA CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS. CUANTIFICACIÓN DE COMPUESTOS DE CARBONO**

10:30 GÓMEZ M.P., GAZULLA, M.F, ZUMAQUERO E., ORDUÑA M.
Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas.
Universitat Jaume I. Castellón. España.

MP-4 **OBTENCIÓN DE POLVO NANOMÉTRICO DE HIDROXIAPATITO.**

10:50 R. RIVERO, F. BARBA, M.A. RODRÍGUEZ.
Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC.

11:10-11:30 PAUSA CAFÉ - POSTERS

SALA A

12:30-14:00 **MESA REDONDA: "Presente y futuro del sector cerámico español"**

MODERA: FRANCISCO CORMA CANÓS
INVITADOS: ALFREDO GONZÁLEZ (Presidente de ANFFECC), CARLOS CAMAHORT (TAU Cerámica),
SALVADOR COLOMER (WBB España), JAIME RAMOS (Tierra Atomizada), MARIO PILATO (Mario Pilato Blat).

14:00 **CLAUSURA DEL CONGRESO**

14:15 **COMIDA EN VALL D'ALBA. Restaurante La Pelejaneta.**

17:00 SALIDA DE AUTOBUSES DE VALL D'ALBA A MARINA D'OR

ÍNDICE DE TRABAJOS

ESMALTES Y PIGMENTOS CERÁMICOS (EP)

- EP-1: EVOLUCIÓN DEL COLOR PARA CERÁMICAS DE ALTA TEMPERATURAS: UN NUEVO PIGMENTO ROJO CON TIERRAS RARAS $Ce_{1-x}Ln_xO_2$ (Ln: Ce, Tb). *(Invitado: R. Olazcuaga)*.
- EP-2: CAPACIDAD LIGANTE DE LA CARBOXIMETILCELULOSA SÓDICA EN ESMALTES CERÁMICOS.
- EP-3: DETERMINACIÓN DE LA FUNCIÓN FOTOCATALÍTICA DE RECUBRIMIENTOS SOBRE SOPORTE CERÁMICO.
- EP-4: APLICACIÓN DE TÉCNICAS DE OPTIMIZACIÓN ESTÁNDAR LINEAL Y NO LINEAL A LOS MODELOS DE PREDICCIÓN DEL COLOR DE MURRAY-DAVIES, YULE-NIELSEN, NEUGEBAUER Y NEUGEBAUER MODIFICADO YULE-NIELSEN SOBRE IMPRESIONES CMYK EN BALDOSA CERÁMICA.

ARQUITECTURA (A)

"CERÁMICA EN LA ARQUITECTURA"

- A-1: CRONOLOGÍA DE UNA EVOLUCIÓN
- A-2: UNA APLICACIÓN ESTRELLA: TIPOLOGÍA DE FACHADAS VENTILADAS
- A-3: EL PRISMA DEL ARQUITECTO

ELECTROCERÁMICA (E)

- E-1: PILAS DE COMBUSTIBLE DE BAJA TEMPERATURA SOFC DE UNA SÓLA CÁMARA BASADAS EN ELECTROLITOS DE BASE CERIA Y CÁTODOS DE COBALTITA. *(Invitado: S. Piñol)*.
- E-2: EFECTO DEL DOPADO EN LA RESPUESTA ELÉCTRICA DE $CaCu_3Ti_4O_{12}$.
- E-3: FABRICACIÓN DE CERATOS DE BARIO POR REACCIÓN DE ESTADO SÓLIDO.
- E-4: COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE FERRITAS DE NI-ZN PREPARADAS POR MODELO POR INYECCIÓN DE POLVOS.

CERÁMICA BLANCA, PAVIMENTOS Y REVESTIMIENTOS CERÁMICOS (CPR)

- CPR-1: IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA DE GESTIÓN DE LA I+D. NORMA UNE 166.000. OPTIMIZACIÓN EN LA INTEGRACIÓN FISCAL. *(Invitado: Raúl Natividad)*.
- CPR-2: INNOVACIONES EN EL CLUSTER CERÁMICO 1980-2005.
- CPR-3: ATAQUE DE RODILLOS CERÁMICOS POR "ENGOBES DE COSTILLA"
- CPR-4: ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL ENFRIAMIENTO SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL GRES PORCELÁNICO.
- CPR-5: INFLUENCIA DEL COLOREADO EN SECO EN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE PIEZAS CRUDAS DE GRES PORCELÁNICO.

JOVENES INVESTIGADORES (JI)

- JI-1: INFLUENCIA DEL TIPO DE ARCILLA EN LA COLORACIÓN SUPERFICIAL POR CEMENTACIÓN EN VIDRIO MEDIEVAL.
- JI-2: MATERIALES COMPUESTOS EN BASE A $Ti-AL_2O_3$ OBTENIDOS MEDIANTE SHS
- JI-3: HACIA UNA DESCRIPCIÓN CUANTITATIVA DE LAS SUPERFICIES DE FRACTURA.
- JI-4: RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS PARA LA PROTECCIÓN DE ALUMINIO 2024 T3 CON INHIBIDORES DE CORROSIÓN
- JI-5: ESTABLECIMIENTO DE CAPAS DELGADAS DE TiO_2 Y TiO_2-Ag SOBRE VIDRIOS SODOCÁLCICOS
- JI-6: MORFOLOGÍA DE PARTÍCULAS DE ZNO. INFLUENCIA DE DIFERENTES PARÁMETROS DE SÍNTESIS.
- JI-7: MEMBRANAS HÍBRIDAS NANOESTRUCTURADAAS ORGÁNICO-INORGÁNICAS PARA APLICACIONES EN PILAS DE COMBUSTIBLE DE INTERCAMBIO PROTÓNICO (PEMFC)

CIENCIA BÁSICA I (CBI)

- CBI-1: INFLUENCIA DE LA RUTA DE SÍNTESIS EN LAS PROPIEDADES DE LOS SÓLIDOS INORGÁNICOS. *(Invitada: Lourdes Mestre)*
- CBI-2: POSIBILIDADES DEL SISTEMA ALÚMINA-TITANIA EN EL ÁMBITO DE LOS MATERIALES CERÁMICOS ESTRUCTURALES. *(Invitado: S. Bueno).*
- CBI-3: NUEVOS MATERIALES BIOACTIVOS COMPUESTOS DE WOLLASTONITA/DIOPSIDO.
- CBI-4: TÉCNICA PARA LA REGULACIÓN DE CORRIENTE EN ANILLOS SUPERCONDUCTORES A PARTIR DE SU CORRIENTE CRÍTICA.
- CBI-5: MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DEL SIC BIOMÓRFICO.
- CBI-6: NANOINDENTACIÓN EN MATERIALES CERÁMICOS: EFECTO DE LA CARGA Y DE LA GEOMETRÍA DEL INDENTADOR.
- CBI-7: ACTIVACIÓN ALCALINA DE METACAOLÍN. EFECTO DE LA ADICIÓN DE SILICATO SOLUBLE.
- CBI-8: PROPIEDADES MECÁNICAS DEL SIC BIOMÓRFICO FABRICADO A PARTIR DE MEZCLAS METÁLICAS SI-AL Y SI-TI.
- CBI-9: MATERIALES CERÁMICOS LAMINADOS LIBRES DE TENSIONES RESIDUALES.
- CBI-10: CONFORMACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DEL CLUSTER DE LA CERÁMICA EN NORTE DE SANTANDER
- CBI-11: SÍNTESIS POR VÍA LÁSER Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE CAPAS DE PEROVSKITAS

VIDRIOS (V)

- V-1: MICROGELES HÍBRIDOS DE SÍLICE COMO PRECURSORES OF CAPAS SOL-GEL. *(Invitada: Alicia Durán).*
- V-2: APLICACIÓN DEL SISTEMA AJME PARA LA FORMACIÓN Y CONFORMACIÓN DEL VIDRIO.
- V-3: ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA SUPERFICIAL Y DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE RECUBRIMIENTOS DE SÍLICE GENERADOS POR SOL-GEL SOBRE SUBSTRATOS DE MATERIAL COMPUESTO DE MATRIZ DE ALUMINIO.
- V-4: APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS DE SiO_2 Y ZrO_2 PARA LA PROTECCIÓN DE ACERO INOXIDABLE DE USO QUIRÚRGICO.

MEDIO AMBIENTE (MA)

- MA-1: ESTIMACIÓN DE EMISIONES DIFUSAS DE MATERIAL PARTICULADO Y RENDIMIENTO DE MTD'S EN EL SECTOR CERÁMICO.
- MA-2: DINÁMICA DE LOS NIVELES DE BORATOS Y FLUORUROS EN SUELOS DEL DISTRITO CERÁMICO DE CASTELLÓN.
- MA-3: IMPLEMENTACIÓN DE UNA NUEVA GAMA DE VEHÍCULOS CON MENOR CARGA DE DQO Y MENOS RIESGO DE UTILIZACIÓN.
- MA-4: VALORACIÓN MEDIOAMBIENTAL Y ENERGÉTICA DE UN ÓXIDO DE CAL EN LA FABRICACIÓN DE FRITAS PARA PAVIMENTOS Y REVESTIMIENTOS CERÁMICOS.
- MA-5: PROYECTO DE HORNO HFAL DE OXI-COMBUSTIÓN Y SU GESTIÓN COMO ALTERNATIVA MEDIOAMBIENTALMENTE MÁS RESPETUOSA EN FUSIÓN DE FRITAS.

ARTE, DISEÑO Y PATRIMONIO (ADP)

- ADP-1: LA ALFARERÍA ACTUAL EN LA PROVINCIA DE CASTELLÓN. (*Invitada: Carmela Falomir Ventura*).
- ADP-2: EL MOLDE, LA ESCULTURA EN LA REAL FÁBRICA DEL CONDE DE ARANDA.
- ADP-3: UN ESTUDIO SOBRE LA ALFARERÍA DE ALCORA.
- ADP-4: FORMULACIÓN DE LA PORCELANA BLANDA EN CAPODIMONTE Y RETIRO.
- ADP-5: COLABORACIÓN ENTRE EL MUSEU DEL TAULELL "MANOLO SAFONT" DE ONDA Y LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ. REPRODUCCIÓN DE AZULEJOS DEL PERÍODO ISLÁMICO.
- ADP-6: LA INDUSTRIA DEL AZULEJO EN ONDA DESDE EL SIGLO XVIII A LA ACTUALIDAD.

REFRACTARIOS (R)

- R-1: REOMETRÍA DE HORMIGONES REFRACTARIOS. (*Invitado: J. M. Rivas Mercury*).
- R-2: ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN TIEMPO REAL DE MEZCLAS HIDRATADAS DE MONOALUMINATO DE CALCIO Y MICROSÍLICE.
- R-3: CENIZAS VOLANTES ACTIVADAS ALCALINAMENTE: NUEVOS MATERIALES CEMENTANTES. COMPORTAMIENTO MECÁNICO A ELEVADAS TEMPERATURAS.
- R-4: SÍNTESIS DE CELSIANA MONOCLÍNICA A PARTIR DE CENIZA VOLANTE.
- R-5: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS DEL SISTEMA SiO_2 - Al_2O_3 -MGO, A PARTIR DE CENIZA VOLANTE.
- R-6: OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE FABRICACIÓN DE SiC BIOMÓRFICO A PARTIR DE DM.

CIENCIA BÁSICA II SUPERFICIES (CBII)

- CBII-1: FABRICACIÓN DE MATERIALES MULTIFUNCIONALES POR MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE MATERIALES ESTRUCTURALES. (*Invitado: Jose Pascual Cosp*).
- CBII-2: CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE WC-NI CERMETS OBTENIDOS MEDIANTE PLAU EADO LÁSER.
- CBII-3: ANÁLISIS DE LA DEGRADACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE BARRERA TÉRMICA POR ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.
- CBII-4: EFECTO DEL TIPO DE LLAMA SOBRE LA MICROESTRUCTURA DE RECUBRIMIENTOS DE CaZrO_3 OBTENIDOS MEDIANTE PROYECCIÓN POR COMBUSTIÓN CON LLAMA.
- CBII-5: RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS DE Al_2O_3 - TiO_2 DEPOSITADOS POR PLASMA ATMOSFÉRICO.
- CBII-6: PROPIEDADES MECÁNICAS Y TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS Al_2O_3 / TiO_2 PROYECTADOS POR SPRAY LLAMA

MATERIAS PRIMAS (MP)

- MP-1: EL SUMINISTRO DE MATERIAS PRIMAS CERÁMICAS: RETOS DE LA GLOBALIZACIÓN.
(Invitado: Manuel Regueiro).
- MP-2: CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE MATERIAS PRIMAS DE ORIGEN VOLCÁNICO. APLICACIONES
- MP-3: UTILIZACIÓN DE TÉCNICAS ACOPLADAS DE ANÁLISIS TG-OSC_FTIR-MS EN LA CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS. CUANTIFICACIÓN DE COMPUESTOS DE CARBONO
- MP-4: OBTENCIÓN DE POLVO NANOMÉTRICO DE DIDROXIAPATITO.

POSTERS (P)

ESMALTES Y PIGMENTOS CERÁMICOS

- P-1 ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE SINTERIZACIÓN DEL SISTEMA $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$.
- P-2 ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA SOBRE LAS PROPIEDADES FINALES DE UNA MASA PARA GRES PORCELÁNICO PULIDO.
- P-3 INFLUENCIA DE LA ADICCIÓN DE ZrO_2 SOBRE LAS PROPIEDADES DE ESMALTES VITROCERÁMICOS TRANSPARENTES PREPARADOS VIA DOBLE PRENSADO
- P-4 PREPARACIÓN Y PROPIEDADES DE ÓXIDOS DE Mg(II) Y Al(III) DOPADOS CON Cr(III) E Y(III) , OBTENIDOS POR CALCINACIÓN DE COMPUESTOS CON ESTRUCTURA TIPO HIDROTALCITA
- P-5 SÍNTESIS MEDIANTE AEROSOLES DE PIGMENTOS ROJOS DE $\text{Cr-Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, Y DETERMINACIÓN DEL ESTADO DE OXIDACIÓN DEL CR
- P-6 SINTERIZACIÓN DEL SISTEMA CERÁMICO $\text{SnO}_2 - \text{MnO}_2$ PREPARADO POR EL MÉTODO PECHINI EN ATMÓSFERA REDUCTORA DE CO_2
- P-7 SÍNTESIS DE PIGMENTOS CERÁMICOS NANOESTRUCTURADOS $\text{Sn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ MEDIANTE MÉTODOS NO CONVENCIONALES.
- P-8 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PIGMENTOS CERÁMICOS DE DIÓXIDO DE ESTAÑO OBTENIDOS POR EL MÉTODO DE LOS PRECURSORES POLIMÉRICOS.

ELECTROCERÁMICA

- P-9 CARACTERIZACIÓN DE BARRAS TEXTURADAS DE BI-2212 DOPADAS CON AG
- P-10 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Ce(SR)PO}_{4-\delta}$ CON CONDUCCIÓN MIXTA PROTÓNICA Y ELECTRÓNICA
- P-11 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE LA NUEVA FASE $\text{Bi}_6\text{Ti}_5\text{WO}_{22}$
- P-12 ESTUDIO DE LA COMPATIBILIDAD TERMOMECAÁNICA Y QUÍMICA DE MATERIALES CERÁMICOS UTILIZADOS COMO COMPONENTES DE UNA PILA SOFCS
- P-13 ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN DE LA CORRIENTE PERSISTENTE EN ANILLOS DE YBCO EN FUNCIÓN DE LA DENSIDAD DE VÓRTICES ATRAPADOS
- P-14 EVOLUCIÓN DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS EN PIEZOCERÁMICOS LIBRES DE PLOMO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN
- P-15 FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BARRAS TERMOELÉCTRICAS TEXTURADAS DEL SISTEMA BI-CO
- P-16 INFLUENCIA DE LAS INHOMOGENEIDADES DE CONTENIDO DE OXÍGENO EN LOS SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA
- P-17 PREPARACIÓN DE CAPAS DELGADAS POR IRRADIACION DE MICROONDAS: APLICACIÓN A LA OBTENCIÓN DE CAPAS FINAS DE $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ PURO Y DOPADO CON TITANIO O TUNGSTENO
- P-18 PREPARACIÓN POR COMBUSTIÓN DE CERMETS DE SrTiFeO_{3-d} / PtRu y TiO_2 /Pt-Ru-Ni COMO ELECTROCATALIZADORES EN PEMFC.
- P-19 RELACIÓN ENTRE MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES EN CERÁMICAS DE LA FAMILIA $\text{PB}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{XO}_{12+3x}$; X= 0, 1, 2 Y 3 (PXBIT)

- P-20 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS NANOESTRUCTURADAS DE ALTA CONDUCTIVIDAD PROTÓNICA BASADAS EN EL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ PARA PEMFC

CERÁMICA BLANCA, PAVIMENTOS Y REVESTIMIENTOS CERÁMICOS

- P-21 EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE FASES FUGITIVAS SOBRE LAS PROPIEDADES DEL GRES PORCELÁNICO

CIENCIA BÁSICA

- P-22 APLICACIÓN DEL MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS A LA RESOLIDIFICACIÓN POR LÁSER DE CERÁMICAS EUTÉCTICAS
- P-23 CARACTERIZACIÓN DE BENTONITAS MODIFICADAS PARA DESARROLLO DE NANOCOMPUESTOS
- P-24 ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELICULAS DELGADAS DE TiO_2 Y $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ CONFORMADAS POR DIP - COATING.
- P-25 INFLUENCIA DE DIFERENTES PARÁMETROS DE OPERACIÓN SOBRE EL ACABADO SUPERFICIAL DE RECUBRIMIENTOS DE PORCELANA OBTENIDOS MEDIANTE ELECTROFÓRESIS.
- P-26 INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN TITANIA EN LA CAPACIDAD PROTECTORA FRENTE A CORROSION A ALTAS TEMPERATURAS DE RECUBRIMIENTOS $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ PROYECTADOS POR SPRAY LLAMA.
- P-27 INFLUENCIA DE LA HUMEDAD EN LA SINTERIZACIÓN DEL SISTEMA CERÁMICO $\text{SnO}_2 - \text{MnO}_2$
- P-28 INTERCALACIÓN Y EVOLUCIÓN TÉRMICA DEL COMPLEJO CAOLINITA-ACRILONITRILO.
- P-29 MATERIALES BASADOS EN TiO_2 PARA APLICACIONES BIOLÓGICAS
- P-30 MEDIDA DE TENSIONES RESIDUALES EN EL EUTÉCTICO $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (3% MOL Y_2O_3) MEDIANTE DIFRACCIÓN DE NEUTRONES
- P-31 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL CON LÁSER DE DIODO DE ALTA POTENCIA (HPDL) DE BARRERAS TÉRMICAS DE $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ DEPOSITADAS POR PROYECCIÓN TÉRMICA
- P-32 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE TITANATOS DE LANTANO Y LITIO DOPADOS CON CE (IV)
- P-33 NANOFASES EN EL SISTEMA Ce-Zr-O
- P-34 OBTENCIÓN DE MONOALUMINATO CÁLCICO MEDIANTE SÍNTESIS POR COMBUSTIÓN. UTILIZACIÓN DE UREA COMO COMBUSTIBLE
- P-35 SELECCIÓN DE PRECURSORES MARINOS PARA LA OBTENCION DE BIOSIC
- P-36 SÍNTESIS POR COMBUSTIÓN Y CARACTERIZACIÓN MEDIANTE EIC DE MATERIALES DEL SISTEMA SISTEMA $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$
- P-37 UNIONES DE Si_3N_4 \ Si_3N_4 OBTENIDAS MEDIANTE RECRISTALIZACIÓN DE COMPOSICIONES VÍTREAS DEL SISTEMA $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

VIDRIOS

- P-38 ESTABLECIMIENTO DE CAPAS DELGADAS CON CARÁCTER AUTOLIMPIABLE Y BACTERICIDA SOBRE VIDRIOS SODOCÁLCICOS.

MEDIO AMBIENTE

- P-39 APTITUD A LA COCCIÓN Y REACTIVIDAD DE CRUDOS DE CEMENTO QUE INCORPORAN RESIDUOS CERÁMICOS
- P-40 DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS BIOCIDAS POR EL MÉTODO SOL-GEL
- P-41 ESTUDIO DE MINERALES ARCILLOSOS Y MICAS PARA SU UTILIZACIÓN COMO ADSORBENTES ECONÓMICOS DE CR, CU, CD Y PB EN MEDIOS ACUOSOS.
- P-42 FABRICACIÓN DE $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ POROSAS A PARTIR DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS.

ARTE, DISEÑO Y PATRIMONIO

- P-43 ARQUEOMETRIA DE MATERIALES CERAMICOS Y VITREOS EN LA CULTURA DE TARTESOS:
LA CERAMICA TIPO CARAMBOLO (S. VIII-VI a. de C.)
- P-44 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES Y PINTURAS MURALES DEL CONVENTO FRANCISCANO
OBSERVANTE DE SAN ANTONIO DE PADUA EN GARROVILLAS (CÁCERES), SIGLO XVI
- P-45 CONSORCIO-ESCUELA DELLA ROBBIA DE FORMACION DE ARTESANOS DE GELVES (SEVILLA):
ACTIVIDADES MAS RECIENTES DENTRO DEL PATRIMONIO CULTURAL CERAMICO
- P-46 ESCULTURA EN LA ETAPA DE FINAL DE LA FÁBRICA DE BUEN RETIRO
- P-47 ESTUDIOS SUPERIORES DE CERÁMICA
- P-48 ESTUDIO DE PINTURAS MURALES GOTICAS (S. XV) EN IGLESIAS DE ESLOVENIA REALIZADAS
POR EL MAESTRO BOLFGANG Y SU DISCIPULO MAESTRO DE MACE
- P-49 MATERIALES CERAMICOS DE LA EXCAVACION ARQUEOLOGICA DEL BARRIO MEDIEVAL
DE SAN JUAN DE ACRE (SEVILLA)
- P-50 ORIGEN Y PREPARACIÓN DE PIGMENTOS AZULES UTILIZADOS DESDE ANTIGUO EN PINTURA
Y CERÁMICA DE INTERÉS ARQUEOMÉTRICO
- P-51 SISTEMATIZACIÓN DE TÉCNICAS MEDIEVALES PARA LA COLORACIÓN DE VIDRIOS POR INTERCAMBIO IÓNICO.
DESARROLLO DE LA COLORACIÓN "AMARILLO DE PLATA" .

REFRACTARIOS

- P-52 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS EN MATERIALES DE $MgO-CaZrO_3-Ca_2SiO_4$ ó $Ca_2Mg(SiO_4)_2$

MATERIAS PRIMAS

- P-53 CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS MIOCENAS DE LA PROVINCIA DE ZARAGOZA UTILIZADAS
COMO MATERIA PRIMA CERÁMICA
- P-54 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES TECNOLÓGICAS DE FILITAS DEL SUDESTE DE LA PENÍNSULA IBÉRICA
- P-55 OBTENCIÓN DE ALÚMINA A PARTIR DE ARCILLAS CAOLINITICAS DEL DEPARTAMENTO DEL CAUCA- COLOMBIA
- P-56 USO DE LAS TIERRAS DIATOMÁCEAS Y LA CAL PARA OBTENER SILICATOS DE CALCIO

LADRILLOS Y TEJAS

- P-57 CONFORMACION DE PIEZAS CERAMICAS UTILIZANDO ARCILLAS PROVENIENTESDE LA VEREDA
LA CODICIA – GUAPI / COLOMBIA

Optical and decorative coatings Salamanca, junio 2006

Este Seminario monográfico, organizado por la Red de Ingeniería de Superficies y Capas Delgadas (INGESNET), se desarrolló en Salamanca durante el día 27 de Junio junto con otras jornadas correspondientes a la VI Reunión Ibérica de Vacío y la IV Reunión Europea sobre Recubrimientos Duros. El Seminario contó con una nutrida presencia de asistentes a lo largo de toda la jornada, más de 60 personas, que de forma asidua y con gran interés siguieron todas las exposiciones y participaron activamente en las discusiones que siguieron a las distintas presentaciones y ponencias. Hubo un total de doce conferencias más una mesa redonda al final de las sesiones técnicas.

El enfoque de los temas tratados, todos ellos dentro del contexto general de los recubrimientos decorativos y ópticos, varió desde planteamientos industriales a otros de carácter más fundamental y académico. Los primeros fueron principalmente planteados por ponentes de la industria y centros tecnológicos invitados a la reunión (GENCOA, ARIÑO DOUGLASS, VALEO, INDO, TEKNIKER, INVEST PLASMA), mientras que los de carácter más fundamental corrieron a cargo de centros de investigación públicos (UNIV. ZARAGOZA, ICMSE, UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA, INSTITUTO DE ÓPTICA, UNIVERSIDAD DO MINHO). Gracias a la apertura en el planteamiento de los ponentes y a las intervenciones de los asistentes tras las exposiciones, el seminario transcurrió de forma muy viva e integrada, donde la combinación de aspectos aplicados junto con otros de carácter fundamental y más básico dio como resultado una jornada de alto contenido científico y técnico que resultó muy provechosa para todos los asistentes. Hubo un consenso general de que la organización de jornadas semejantes tiene un gran interés para afianzar los lazos entre las empresas y los centros de investigación.

Entre los temas tratados de carácter industrial cabe señalar los planteamientos generales sobre las técnicas de "pulverización" de metales y óxidos y su aplicación a grandes superficies que fueron presentados por V. Bellido-González (GENCOA), los tratamientos de superficies de vidrios planos a cargo de J.M. Marco (Ariño-Duglass), la problemática de los recubrimientos decorativos y reflectantes para automoción a cargo de D. Teba (VALEO), los nuevos desarrollos sobre recubrimientos para lentes oftálmicas presentados por T. Vilajuana (INDO), el uso de métodos de PVD para la

obtención de recubrimientos decorativos en cerámicas a cargo de A. Alberdi (Tekniker) y sobre la funcionalización superficial de baldosas y otros componentes cerámicos por métodos de pulverización y de inyección de tinta a cargo de J. Ribera (Invest Plasma).

Las presentaciones de carácter más básico estuvieron muy relacionadas con los temas industriales anteriores, tratándose aspectos como el diseño de multicapas para un mejor control energético en el uso del vidrio plano por parte de F. Villuendas (Dpt. Física Aplicada, U. Zaragoza), los posibles métodos de control de las propiedades ópticas en capas delgadas preparadas mediante técnicas de plasma presentados por A. Barranco (ICMSE, CSIC-Univ. Sevilla), el desarrollo de recubrimientos inteligentes con transparencia controlada a cargo de E. Matveeva (MTM, Uni. Politècnica de Valencia), las ventajas que introduce la nanoestructuración de elementos en el comportamiento óptico de recubrimientos compuestos a cargo de C.N. Afonso (Inst. Óptica, CSIC), el control de las propiedades ópticas en capas de nitruros preparadas mediante PVD realizado por F. Vaz (Dpt. Física Aplicada, Uni. Minho) y las posibilidades que aporta la tecnología láser pulsado para la microfabricación de estructuras ópticas a cargo de J. Solís (Inst. Óptica, CSIC).

Al final de las sesiones técnicas tuvo lugar una mesa redonda con el título "New markets and perspectives for optical and decorative coatings", moderada por J.M. Albella (ICMM-CSIC). Los ponentes, A. Cavaleiro (Univ. Coimbra) y J.A. García (AIN) ofrecieron una panorámica sobre la situación actual de los grupos industriales y académicos, portugueses y españoles, que trabajan en Recubrimientos Ópticos y Decorativos, mientras que el tercer ponente, F. Orgaz (MEyC), presentó una visión sobre la "Transferencia de tecnología entre los centros públicos y la industria". Hubo una animada participación de los asistentes, con una amplia discusión de los temas planteados.

(Una copia de las presentaciones puede obtenerse a través de la página web de INGESNET: <http://www.icmm.csic.es/ingesnet>)

III Congreso Nacional de Estrategia Empresarial en Construcción

El Instituto Tecnológico de la Construcción (AIDICO) celebrará los días 13 y 14 de Noviembre

de 2006, en el Palacio de Congresos de Valencia, el III Congreso Nacional de Estrategia Empresarial en Construcción. En este tercer encuentro se pretende acercar a los participantes a las últimas novedades sobre la evolución del sector y las diferentes formas de entender la gestión en las organizaciones empresariales. Las áreas que se van a tratar en esta ocasión están dirigidas a ofrecer una visión actualizada sobre la situación económica del sector, diferentes estrategias de crecimiento y aquellos aspectos relacionados con la normativa y legislación que de manera directa van a influir en el desarrollo de la actividad del sector. Contará con la participación de expertos, especialistas que presentaran sus amplios conocimientos y experiencias dentro de las diferentes áreas temáticas. El fin es ofrecer la posibilidad de intercambiar opiniones, buenas prácticas empresariales e información para hacer frente a los nuevos retos de los mercados.

Más información: Amparo Soriano Mena. OMCV-AIDICO.

Parque Tecnológico. Avda. Benjamin Franklin, 17. 46980 Paterna (Valencia). Telf: 961 318 278. Fax: 961 318 033.

IV Congreso peruano de Ciencia y Tecnología de los materiales

12-15 de Noviembre del 2006. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima Perú

Desde el año 1998 la Sociedad Peruana de Materiales (SMP) viene organizando un Congreso bianual sobre ciencia y tecnología de materiales para que sirva de foro de comunicación e intercambio de conocimientos entre todos los científicos y técnicos dedicados al amplio mundo de los materiales.

En esta ocasión, el IV Congreso Peruano de Ciencia y Tecnología de los Materiales (IV CPCTM) se va a realizar en Lima, siguiendo la línea de los congresos anteriores que se iniciaron en la Facultad de Ingeniería de Procesos de la Universidad Nacional San Agustín de Arequipa durante los años 1998 y 2004 y, posteriormente, en la Facultad de Ingeniería Metalúrgica y Materiales de la Universidad Nacional de Trujillo en el año 2002.

El Congreso está siendo organizado por la Universidad Nacional Mayor de San Marcos conjuntamente con la Universidad Nacional de Ingeniería y la Pontificia Universidad Católica del Perú. Al igual que en ocasiones anteriores está confirmada la participación de representantes de América y de Europa. Los temas propuestos en el congreso son los siguientes:

- Materiales cerámicos
- Polímeros y compuestos
- Materiales metálicos
- Catalizadores y absorbentes
- Nanomateriales
- Semiconductores magnéticos y eléctricos

Paralelamente al evento se impartirán varios cursos de carácter académico relacionados con los temas

siguientes:

- Materiales cerámicos y vidrios. Clasificación. Caracterización fisicoquímica
 - El vidrio: propiedades y aplicaciones
 - Materiales cerámicos y vidrios: aplicaciones al medio ambiente
 - Diseño de materiales adsorbentes preparados a partir de arcillas
 - Nanomateriales: Síntesis y Caracterización
 - Nano-materials for electronics, photonics and life-sciences Para cualquier información referente a este evento: consultar la página Web : <http://fisica.unmsm.edu.pe/4CPCTM> o dirigirse al Presidente del Congreso, Dr. Angel Bustamante.
- abustamanted@unmsm.edue.pe

Cerámica inteligente para el bienestar de cuerpo y mente

Gres Vallalta presenta ION Ceramic y Ultra-Fresh*

Barcelona, septiembre 2006- ION Ceramic y Ultra-Fresh* son las innovadoras propuestas de Gres Vallalta para el recubrimiento de suelos y paredes de cualquier construcción. ION Ceramic y Ultra-Fresh* superan el concepto de cerámica tradicional para ofrecer, gracias a la más avanzada tecnología, propiedades beneficiosas tanto para el hogar o cualquier otro edificio como para la salud.

Por una parte, ION Ceramic es, gracias a la generación de iones negativos, la cerámica beneficiosa para el cuerpo por sus múltiples propiedades: antiestrés, alivio de la fatiga, equilibrio electromagnético y purificación del entorno. Sus precursores cerámicos especiales y fotocatalizadores emiten iones negativos con propiedades antioxidantes que combaten el estrés y potencian las reacciones fisiológicas del bienestar. Así, activan el metabolismo celular, regulan el sistema nervioso, mejoran la circulación sanguínea e, incluso, tienen propiedades como tonificadores musculares y reductores de la fatiga.

Además, ION Ceramic contribuye a restaurar el equilibrio natural, al contrarrestar las cargas positivas asociadas a la contaminación: humos industriales, tráfico denso, espacios donde predomina el asfalto, el hormigón, el acero o los materiales sintéticos, las cargas electromagnéticas elevadas derivadas de electrodomésticos como aparatos de aire acondicionados, etc. Adicionalmente, ION Ceramic tiene un excelente poder bactericida y desodorante, que refuerza la purificación del ambiente.

Por su parte, Ultra-Fresh*, es una familia única y creciente de productos antimicrobianos que, aplicados a la cerámica, inhiben el crecimiento de una gran variedad de bacterias, hongos y mohos, para conservar su frescura higiénica. Asimismo, algunos productos antimicrobianos Ultra-Fresh* son también eficaces para eliminar los ácaros.

La incorporación de Ultra-Fresh* a la cerámica promueve su higiene y una ambiente más sano, reduciendo

el número de gérmenes que pueden ser transmitidos, ya sea en hospitales, instalaciones sanitarias, edificios públicos, oficinas, o en el hogar. Entre los beneficios de Ultra-Fresh* destacan: propiedades bacteriostáticas y fungistáticas para preservar la frescura higiénica de la cerámica; inhibición del crecimiento de bacterias y hongos que causan mal olor, evitando las causas reales que los producen; fortalecimiento de la resistencia de la cerámica al deterioro y a la decoloración causada por bacterias, hongos y mohos.

www.gresvallalta.net

Un concurso abierto a científicos y tecnólogos del vidrio

Incluimos las bases de este concurso por su relevancia y condiciones. Organizado por la American Ceramic Society y apoyado por la ICG y por la industria vidriera mundial, el concurso tiene ámbito internacional y su objetivo es encontrar ideas y procesos que permitan superar el talón de Aquiles de este material: su fragilidad.

"Strength in Glass" Contest

Assume: Glass at 50 times today's strength!

What new products could be envisioned?

Rules

Sponsors: The Glass Manufacturing Industry Council, the International Commission on Glass, the Glass & Optical Materials Division of The American Ceramic Society, the Center for Glass Research and the NSF-International Materials Institute on New Functionality in Glasses.

Prizes: Three top prizes (\$20,000 1st prize; \$10,000 2nd prize, \$5,000 3rd prize and six \$2,500 honorable mentions). A total of \$50,000 will be awarded for the best ideas submitted by students for new, innovative applications for glass based on a 50X improvement in the strength of manufactured glass.

Background. Currently, most of the glasses we use are multicomponent silicates. Engineering designers typically assume the "practical strengths" of these materials to be ~10,000 psi (70 MPa). Over the years, glass scientists and engineers have found different ways to strengthen glass. For example, thermal tempering is a process that can strengthen glass by a factor of two or three. Another process, called ion exchange or chemical strengthening can increase glass strength by a factor of 10.

Although these strengthening processes enhance the practical strength and mechanical reliability by 2–10X, they are not applicable to all products. Thus, there is a drive to enhance the intrinsic strength of glass by 50X through further composition or process optimization. Fortunately the 50X increase is very possible because it is still substantially below the theoretical strength of glass!

Instructions. Prepare a concept paper, no more than

4 typed pages (single spaced) including figures and tables, which focuses on one opportunity for, or potential impact of, products and components made from a glass whose practical strength (failure stress) is 500,000 psi (3.5 GPa). For example:

- New, revolutionary applications for glass enabled by the high strength.
- Improved performance of systems that rely on glass components or devices (e.g., automobile or building climate efficiency, fuel efficiency, security, or service life).
- Lower cost, higher efficiency manufacturing process where glass is handled (e.g., flat panel displays and other optical components).
- Energy savings for society as a result of reduced production or consumption of glass.
- Reduced environmental impact of glass production, finishing.
- Personal safety and an improved quality of life.
- Any new application for glass with a high market potential.

We are NOT asking for a description of HOW you will achieve the 50X strength enhancement. But rather, what new products, engineering opportunities or cost savings would emerge if such glass were available.

THINK OUTSIDE THE BOX.

Criteria. Applications must be made in English Language. The winning essays will focus on one potential application or opportunity. It will describe the concept in detail, and will provide a semi-quantitative justification for the proposed application, or systems improvement or cost savings. In order to be considered for a prize, the application or opportunity must be judged to be reasonable, marketable, and practical (within contest parameters) by a knowledgeable panel of judges.

Eligibility. Any undergraduate or graduate student currently enrolled and in good standing at an institute of higher learning in ANY nation, and in ANY discipline. We encourage input from any engineering or science students, including life sciences disciplines, architects, artists, business majors, as well as any liberal arts majors. Team submissions are also acceptable. All product concepts submitted will be considered in the public domain and may be freely used by GMIC and/or its members without any claim of infringement by the submitting student. Any concepts already disclosed and patented are ineligible for this contest. GMIC retains the right to demand reimbursement of any prize money received from a student found to be in violation of the aforementioned rules.

Judging. A panel of judges has been selected by the Glass Manufacturing Industry Council to represent a cross-section of scientists, engineers, technologists and business managers who understand the markets, chemistry, and strength properties of glass.

All entries must be submitted electronically no later than Midnight, May 1, 2007 to:

Strongerglass@gmic.org

The top three winners will be invited to and announced at the International Commission on Glass's XXI Glass Congress in Strasbourg, France (2-6 July)

For additional information, please contact:
Glass Manufacturing Industry Council
Executive Assistant, Donna Ransom
Tel: +1-614-523-3033
E-Mail: dransom@gmic.org

SUPERVISORES 2006



El comité de Redacción de la revista del Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio agradece a las siguientes personas la labor desarrollada como supervisores en el proceso de evaluación de los trabajos recibidos durante el año 2006. Su labor es prioritaria para conseguir elevar el nivel de los trabajos publicados.

Listado de supervisores Bol. Soc. Esp. Ceram. V. durante el año 2006

ALARCOM	J.	GARCIA GUINEA	J.
ALGUERO	M.	GARCIA HERAS	M.
ALONSO RUBIO	M.V.	GIBERTEAU	F.
ALVAREZ PUEBLA	R.A.	GINEBRA	M.P.
AMIGO	J.M ^a	GÓMEZ	A.R.P.
ANDUJAR	J.L.	GONZALEZ CRESPO	A.
ANGLADA	M.	GUERRERO	F.
APARICIO	M.	IBARRA	R.
ARAGO	C.	IGARTUA	A.
ARDID RAMIREZ	M.	JIMENEZ GARAY	R.
ARROYO	M.	JIMENEZ MELENDO	M.
BARBA	T	JIMENEZ	M.A.
BARRAL SILVA	M ^a T.	JIMENEZ	R.
BARTOLOME	J.F.	JUSTO	A
BASTIDA	J.	KARA	F.
BAUDIN	C	L.B. Manfredi	
BELBER	C.	Lopez Cuevas	J.
BLANCO VARELA	M.T.	Lopez Galindo	A.
BUENO	S.	MANFREDINI	T.
CABALLERO	A.	MERINO	R.I.
CABALLERO	A.C.	MIRANZO	P.
CALZADA	L.	MORENO	R.
CAPEL	F.	NARCISO	J.
CARDA	J.	OBRADORS	X.
CASTRO LOZANO	A.	OCAÑA	M.
CASTRO	M.S.	ORTS	M.J.
CLARAMUNT	R.	OSENDI	M ^a I.L.
COLOMER	M.	PARDO	L.
COSTA KRAMER	J.L.	PASCUAL	L.
CRIADO	E.	PEITEADO	M.
DE ARELLANO	A.R.	PEÑA	P.
DE AZA	A.H.	PEÑA	J.I.
DE AZA	P.	PEREZ AMOR	M.
DIAZ RODRIGUEZ	L.A.	PLANELLES	J.
DIEZ	J.C.	POLETTINI	A.
BONAIRE	T	PONS	J.L.
ESCRIBANO	P	REGUEIRO	M.
FERNANDEZ CATALI	A.	RICOTE	J.
FERNANDEZ LOZANO	J.F.	RINCÓN	J.M ^a
FERNANDEZ NAVARRO	J.M.	Rodríguez Mirasol	J.
FERNANDEZ	E.	RODRIGUEZ	M.A.
FERRARI	B	ROMERO PÉREZ	M.
FRUTOS	J. De	ROS	L.
FUENTES	L.	RUBIO	J.

RUI VILAR
RUIZ CONDE
SAINZ
SANCHEZ HERENCIA
SÁNCHEZ SOTO
SANTAMARIA
SEGURA
TALERO
TARTAJ

J.M.
M^a D.
M^a A.
J.
P.J.
J.
B.
R.
P.

TEIXEIRA
TENA
TURRILLAS
VALLE FUENTES
VAZQUEZ BURGOS
VILARINHO
VILLEGAS
VILLEGAS
WALSH

V.
M.A.
J.
F.J.
L.
P.M.
M.
M.A.
D.



BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio

I N D I C E A N U A L

ÍNDICE DE ARTÍCULOS

Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 45 [1] (2006)

Materias primas para la industria cerámica española. Situación actual y perspectivas.

E. Sánchez, J. García-Ten, M. Regueiro1

La industria cerámica europea en el siglo XXI. Retos tecnológicos y desafíos de la próxima década.

J. Albers, J.L. Hervás13

Análisis del proceso de clasificación cerámico

I. Tortajada, G. Peris-Fajarnés, M. Aguilar, P. Latorre22

Las escorias de la central térmica GICC ELCOGAS como materia prima para la síntesis de materiales vitrocerámicos. Parte 2: Síntesis y caracterización de los materiales vitrocerámicos.

M. Aineto, A. Acosta, J.Ma. Ricón, M. Romero28

Reducción superficial de circon en atmósferas de baja PO_2 a altas temperaturas.

P. Rey, A. Souto, J. Franco, F. Guitián33

Modificación microestructural de minerales arcillosos en ball clays de Teruel mediante tratamiento térmico.

J. Bastida, M.T. Lores, J. de la Torre, P. Pardo y A.M. López Buendía38

Arcillas Wealdenses en Cantabria (N. de España): su aprovechamiento cerámico.

L.A. Díaz Rodríguez, R. Torrecillas46

Vidrios de silicato a partir de residuos galvánicos con alto contenido en Cr y Ni.

Sonia R. H. Mello-Castanho, Antonio C. da Silva, A. Esteban-Cubillo, Carlos Pecharrmán, José S. Moya52

Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 45 [2] (2006)

Baldosas cerámicas: más allá de las aplicaciones tradicionales.

A. Moreno59

Nuevas tecnologías en el procesamiento de recubrimientos de cerámicas bioactivas.

E.L. Solla, J.P. Borrajo, P. González, J. Serra, S. Liste, S. Chiussi, B. León, M. Pérez-Amor65

Crecimiento y caracterización de recubrimientos cerámicos con aplicaciones como barreras térmicas.

J. Gómez-García, P. Poza, V. Utrilla70

Recubrimientos protectores de TiN y AlN: comportamiento frente a temperatura.

M.A. Auger, O. Sánchez, J.M. Albella75

Equipo comparativo para la medida de conductividad térmica de materiales cerámicos.

R. Barea, R. Marín, M.I. Osendi, R. Martínez, P. Miranzo80

Corte Mediante láser de elementos estructurales de mullita-alúmina.

F. Quintero, J. Pou, F. Lusquiños, M. Boutinguiza, R. Soto, M. Pérez-Amor87

Tratamientos de protección superficial de materiales de construcción por nuevos materiales híbridos organo-inorgánicos multifuncionales.

J.L. Oteo, M.R. Elvira, L. Alonso, J. Rubio96

Síntesis y evaluación de las propiedades de nanopartículas de Gd_2O_3 dopadas con centros luminiscentes de Eu mediante Spray Pirolysis.

M.E. Rabanal, J.M. Torralba, L. Mancic, O. Milosevic103

Estudio de la citotoxicidad de cerámicas biomórficas de SiC recubiertas de vidrio bioactivo.

J.P. Borrajo, P. González, S. Liste, S. Chiussi, B. León, A. De Carlos, F.M. Varela-Feria, J. Martínez-Fernández, A.R. de Arellano-López109

Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 45 [3] (2006)

Conducción de oxígeno en óxidos: mecanismos básicos y algunos ejemplos.

L.S.M. Traqueia, F.M.B. Marques, V.V. Kharton115

Potencia termoeléctrica de cerámicas basadas en cobaltitas: optimización mediante sustitución química.

A.Maignan, D. Pelloquin, S. Hebert, y Klein and M. Hervieu122

Ferroelectricos sobre silicio preparados por métodos de depósito químico de disoluciones: de la lámina delgada a los sistemas auto-ensamblados

M.L. Calzada, J. Ricote, R. Jiménez, I. Bretos, P. Ramos, J. Mendiola, M. Algueró and L. Pardo126

Escalado de actuadores piezoeléctricos: comparación con los tradicionales y otras nuevas tecnologías.

J.L. Pons, E. Rocon132

Equilibrio y cinética del oxígeno en $PrBaCo_2O_{5+\delta}$

C. Frontera, A. Caneiro, A.E. Carrillo, J. Oró-Solé, J.L. García-Muñoz139

Procesamiento y conductividad eléctrica de galato de lantano con heteroestructura de tipo core-shell.

E. Gomes, F.M. Figueiredo, F.M.B. Marques144

Estudio termodinámico de la región rica en Bi_2O_3 del sistema Bi_2O_3 -ZnO.

S. Serena, M.A. de la Rubia, A.C. Caballero y A. Caballero150

Parámetros de procesamiento para varistores basados en ZnO preparados por serigrafía.

M.A. de la Rubia, M. Peiteado, J.F. Fernández, A.C. Caballero, J. de Frutos, J. Holc, S. Drmovsek, D. Kuscer, S. Macek, M. Kosec154

Obtención de materiales cerámicos basados en ZnO-SnO₂ por coprecipitación.

M. Peiteado, Y. Iglesias, J. de Frutos, J.F. Fernández, A.C. Caballero158

Comportamiento dieléctrico de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0.4 \leq x \leq 0.5$)

P.M. Botta, J. Mira, A. Fondado and J. Rivas163

Caracterización estructural de los óxidos de níquel con orden de carga: $La_{3/2}Sr_{1/2}NiO_4$ y $La_{5/3}Sr_{1/3}NiO_4$.

B. Rivas-Murias, J. Mira, A. fondado, M.A. Señarís-Rodríguez and J. Rivas169

Interacción electrón-fonón en manganitas: efecto en el transporte eléctrico y en la magnetización.

M. Otero-Leal, I. Pardiñas, F. Rivadulla, M.A. López-Quintela, J. Rivas175

Sintonización de resonadores piezoeléctricos: Ajuste de impedancia

J.L. Pons, J.F. Fernández, M. Villegas, P. Ochoa, R. Ceres, L. Calderón, E. Rocon178

Caracterización del coeficiente extrínseco en cerámicas PZT cerca de la transición de fase morfológica.

A. Albareda, R. Pérez, J. García, J. Tiana, E. Pérez y J.A. Gorri184

Generación de ondas de LAMB en estructuras tipo placa mediante cerámicas piezoeléctricas.

Y. Gómez-Ullate, I. Saletes, F. Montero de Espinosa188

ÍNDICE DE ARTÍCULOS

Influencia del niobio en la respuesta no lineal de cerámicas de PZT ricas en circonio.
J. de Frutos, F.J. Jiménez, A.M. González, M.C. Duro, E. Menéndez.....192

No linealidad del efecto piezoeléctrico directo d_{33} en cerámicas PZT.
R. Pérez, A. Albareda, E. Pérez, J. García, J. Tiana y J.A. Gorri.....197

Cinética de sinterización de cerámicas basadas en $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
T. Jardiel, A.C. Caballero, M. Villegas202

Electrodos de carbono autosoportados obtenidos por colado en cinta.
F. Rubio-Marcos, M. Chicharro, E. Bermejo, M. Moreno, A. Zapardiel, M. Villegas207

Efecto del dopado y el método de síntesis en la conductividad del silicato de circonio.
G. Monrós, J. Badenes, S. Meseguer, M. LLusar, A.K. Martí, C. Gargori, M.A. Tena212

Microscopías de barrido aplicadas al estudio de los dominios y las paredes de dominio en un cristal ferroeléctrico de KNbO_3
J. Canet-Ferrer, L. Martín-Carrón, J.L. Valdés and J. Martínez-Pastor218

Estudios de microscopía óptica de campo cercano y de fuerza atómica en RbTiOPO_4 monocristalino con dominios ferroeléctricos.
J. Canet-Ferrer, L. Martín-Carrón, J.L. Valdés, J. Martínez-Pastor223

Variación de las curvas E-I en la transición normal-superconductor de cerámicas texturadas Bi-2212 por adición de PB.
A. Sotelo, M. Mora, M.A. Madre, H. Amaveda, J.C. Diez, L.A. Angurel, M.C. Mayoral228

Estudio de la posible coexistencia de ferromagnetismo y orden de carga en óxidos cerámicos $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x < 0.3$).
J.L. García-Muñoz, C. Frontera, M. Hervieu, M. Giot, M. Respaud, A. Calleja, X.G. Capdevila233

Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 45 [4] (2006)

Caracterización litológica y mineralógica de los materiales premetálicos de Castellón utilizados como materia prima cerámica: la arcilla de Moró.
J.D. Martín-Martín, T. Sanfeliu, D. Gómez-Gras, C. de la Fuente, M. Jordán239

Estudio arqueométrico de figurillas cerámicas mayas de Calakmul (Campeche, México).
M. García-Heras, J. Reyes Trujeque, R. Ruiz Guzmán, M.A. Avilés Escaño, A. Ruiz Conde, y P.J Sánchez Soto.....245

Recubrimientos por PVD decorativos sobre cerámicas.
J.A. García, A. Martínez, B. Lerga, M. Rico, G.G. Fuentes, M. Zazpe y R.J. Rodríguez255

Distribución de tensiones en fachadas de azulejos sujetas a dilataciones térmicas.
M. Marrero, A. Ramírez de Arellano, y R. Lucas Ruiz259

Procesamiento cerámico de β -TCP para la fabricación de piezas implantables.
J. Franco, A. Souto, P. Rey, F. Guitián, A. Martínez Ínsua265

Spark plasma sintering of hydrothermally derived ultrafine Ca doped lanthanum chromite powders.
J.C. Rendón-Angeles, L.P. Rivas-Vázquez, M.I. Pech-Canul, J. López-Cuevas, S. Díaz de la Torre, P. Pena and K. Yanagisawa271

Obtención de columnas de ZnO. Variables a controlar (y II).
B. Marí, J. Cembrero, M. Mollar, M. Pascual, M. Perales278

Síntesis de ZnO con morfología acicular por el método de precipitación controlada (MPC) y su uso como refuerzo de elastómeros.
E.J. Andrade Campo, H. Aristizabal, J.E. Rodríguez-Páez283

Regímenes estático y dinámico en la evolución estructural de microclinas perfiticas.
L. Sánchez-Muñoz, J. García Guinea, V. Correcher, J. Sanz289

Evolución de la espectroscopia de impedancia sobre cuerpos extruidos basados en barros de anodizado ricos en Al
M.J. Ribeiro, J.C. Abrantes, J.A. Labrincha300

Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 45 [5] (2006)

Frontal de altar y paneles cerámicos del siglo XVI en la Iglesia del Convento de Madre de Dios (Sevilla): estado de conservación y reconstrucción virtual.
J.J. Lupion Alvarez, M. Arjonilla Alvarez, A. Ruiz-Conde, P.J. Sanchez-Soto305

Influencia de las condiciones de molienda mecánica en diferentes tipos de coques de petróleo.
S. Guzmán, M.E. Rabanal, F. Velasco, J.M. Torralba y J.M. Jiménez314

Mecanismos de construcción-destrucción de patrones macroestructurales en microclimas como sistemas complejos.
L. Sánchez-Muñoz, O. Rover, J. Sanz, J. García-Guinea321

Análisis microestructural comparativo (difracción de rayos X y FESEM) en sepiolita.
J. Bastida, P. Pardo, M. Kojdecki y P. Ramo330

Adopción contingente de tecnología de producción en el sector cerámico español. Un estudio empírico.
J. Franco, A. Souto, P. Rey, F. Guitián, A. Martínez Ínsua338

Degradación y recuperación de varistores de ZnO
M.A. Ramírez, P.R. Bueno, J.A. Varela346

Tensiones residuales en cerámicas multicapa de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$: naturaleza, evaluación y consecuencias sobre la integridad estructural.
R. Bermejo, A.J. Sánchez-Herencia, C. Baudín y L. Llanes352

Experiencias en el empleo de refractarios en la siderurgia no integral
J.J. Laraudogoitia, A. Ibarrondo, F. González, J.L. Muñoz, A. Arteaga y J. Ciriza358

El refractario en la fabricación de acero inoxidable.
F. J. Ferrer.....363

Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 45 [6] (2006)

Modificación superficial de materiales cerámicos por láser
P. Pardo, A. Puche, R. Ibáñez, J. Bastida, V. Primo367

Métodos químicos para obtener varistores basados en SnO_2
A. Mosquera, J.A. Varela, J.E. Rodríguez-Páez372

Degradación térmica de nanocomposites TEOS/resol y γ -APS/resol.
D. Soriano, A. Mazo, J. Rubio, F. Rubio, J.L. Oteo379

Degradación de recubrimientos $\text{ZrO}_2\text{-CaO/NiAlMo}$ por oxidación isoterma.
A. Salazar, J. Gómez-García, P. Poza y V. Utrilla389

Estudio de la estabilidad de cerámicas de circonato de bario en condiciones reductoras.
P. Rey, J. Franco, A. Souto, F. Guitián396

Comportamiento en fractura de un eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/YAG}$ crecido por solidificación direccional.
P. Poza, J.Y. Pastor, J. Llorca y Y. Waku401

Evolución del impacto del Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.
O. Sanz-Guerrero, P. Cubero, M.A. Rodríguez408

Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 45 [1] (2006)

Raw materials for the Spanish ceramic industry: State of the actual trends.
E. Sánchez, J. García-Ten, M. Regueiro1

The European tile ceramic industry in the XXI century. Challenges of the present decade.
J. Albors, J.L. Hervás13

Analysis of the ceramic sorting process.
I. Tortajada, G. Peris-Fajarnés, M. Aguilar, P. Latorre22

The slag from ELCOGAS IGCC thermal power plant as raw material for the synthesis of glass-ceramic materials. Part 2: Synthesis and characterization of the glass-ceramic materials.
M. Aineto, A. Acosta, J.Ma. Ricón, M. Romero28

Title: Zircon surface reduction under low P_{O_2} environments at high temperatures.
P. Rey, A. Souto, J. Franco, F. Guitián33

Microstructural modification of clay minerals in ball clays from Teruel by thermal treatment.
J. Bastida, M.T. Lores, J. de la Torre, P. Pardo y A.M. López Buendía38

Wealden clays from Cantabria (N. Spain): Their ceramics use.
L.A. Díaz Rodríguez, R. Torrecillas46

Glass silicate from Cr and Ni high level galvanic waste.
Sonia R. H. Mello-Castanho, Antonio C. da Silva, A. Esteban-Cubillo, Carlos Pecharrmán, José S. Moya52

Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 45 [2] (2006)

Ceramic tiles: above and beyond traditional applications.
A. Moreno59

New technologies in the processing of hidroxyapatite and bioactive glass coatings.
E.L. Solla, J.P. Borrajo, P. González, J. Serra, S. Liste, S. Chiussi, B. León, M. Pérez-Amor65

Processing and characterization of ceramic coatings for thermal barrier applications.
J. Gómez-García, P. Poza, V. Utrilla70

Protective TiN and AlN coatings: behaviour after temperature treatments.
M.A. Auger, O. Sánchez, J.M. Albella75

Comparative equipment for the measurement of the thermal conductivity.
R. Barea, R. Marín, M.I. Osendi, R. Martínez, P. Miranzo80

Laser cutting of mullite-alumina structural elements.
F. Quintero, J. Pou, F. Lusiñón, M. Boutinguiza, R. Soto, M. Pérez-Amor87

Surface protection treatments of building materials by new organic-inorganic hybrid multifuncional materials.
J.L. Oteo, M.R. Elvira, L. Alonso, J. Rubio96

Synthesis and properties evaluation of Gd_2O_3 nanoparticles doped with Eu luminescence centres by Spray Pyrolysis.
M.E. Rabanal, J.M. Torralba, L. Mancic, O. Milosevic103

Cytotoxicity study of biomorphic SiC ceramics coated with bioactive glass.
J.P. Borrajo, P. González, S. Liste, S. Chiussi, B. León, A. De Carlos, F.M. Varela-Feria, J. Martínez-Fernández, A.R. de Arellano-López109

Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 45 [3] (2006)

Oxygen Ion conduction in oxide materials: selected examples and basic mechanisms.
L.S.M. Traqueia, F.M.B. Marques, V.V. Kharton115

Thermoelectric power in misfit cobaltites ceramics: optimization by chemical substitutions.
A.Maignan, D. Pelloquin, S. Hebert, y Klein and M. Hervieu122

Ferroelectrics onto silicon prepared by chemical solution deposition methods: from the thin film to the self-assembled systems.
M.L. Calzada, J. Ricote, R. Jiménez, I. Bretos, P. Ramos, J. Mendiola, M. Algüero and L. Pardo126

Scaling of piezoelectric actuators: a comparison with traditional and other new technologies.
J.L. Pons, E. Rocon132

Oxygen equilibrium and kinetics in $PrBaCo_2O_{5+8}$.
C. Frontera, A. Caneiro, A.E. Carrillo, J. Oro-Solé, J.L. García-Muñoz139

Processing and electrical conductivity of lanthanum gallate core-shell heterostructures.
E. Gomes, F.M. Figueiredo, F.M.B. Marques144

Thermodynamic study of the rich- Bi_2O_3 region of the Bi_2O_3 -ZnO system.
S. Serena, M.A. de la Rubia, A.C. Caballero y A. Caballero150

Processing parameters for ZnO-based thick film varistors obtained by screen printing.
M.A. de la Rubia, M. Peiteado, J.F. Fernández, A.C. Caballero, J. de Frutos, J. Holc, S. Drnovsek, D. Kuscer, S. Macek, M. Kosec154

Preparation of ZnO-SnO₂ ceramic materials by a coprecipitation method.
M. Peiteado, Y. Iglesias, J. de Frutos, J.F. Fernández, A.C. Caballero158

Dielectric behavior of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0.4 \leq x \leq 0.5$)
P.M. Botta, J. Mira, A. Fondado and J. Rivas163

Dielectric characterization of the charge-ordered nickel oxides: $La_{3/2}Sr_{1/2}NiO_4$ and $La_{3/3}Sr_{1/3}NiO_4$.
B. Rivas-Murias, J. Mira, A. fondado, M.A. Señarís-Rodríguez and J. Rivas169

Electron-phonon interactions in manganites: effect on the electronic transport and magnetization.
M. Otero-Leal, I. Pardiñas, F. Rivadulla, M.A. López-Quintela, J. Rivas175

Tuned driving of piezoelectric resonators: impedance matching.
J.L. Pons, J.F. Fernández, M. Villegas, P. Ochoa, R. Ceres, L. Calderón, E. Rocon178

Extrinsic coefficient characterisation of PZT ceramics near the morphotropic phase boundary.
A. Albareda, R. Pérez, J. García, J. Tiana, E. Pérez y J.A. Gorri184

Lamb waves generation in plates using glued piezoceramics.
Y. Gómez-Ullate, I. Saletes, F. Montero de Espinosa188

Influence of niobium in the non-linear response of zirconium rich PZT ceramics.
J. de Frutos, F.J. Jiménez, A.M. González, M.C. Duro, E. Menéndez192

Direct piezoelectric effect d_{33} non-linearity in PZT ceramics.
R. Pérez, A. Albareda, E. Pérez, J. García, J. Tiana y J.A. Gorri197

Sintering kinetic of $Bi_4Ti_3O_{12}$ based ceramics.
T. Jardiel, A.C. Caballero, M. Villegas202

Self-supported carbon electrodes obtained by tape casting.
F. Rubio-Marcos, M. Chicharro, E. Bermejo, M. Moreno, A. Zapardiel, M. Villegas207

Doping and synthesis method effect on zirconium silicate conductivity.
G. Monrós, J. Badenes, S. Mesequer, M. LLusar, A.K. Martí, C. Gargori, M.A. Tena212

Scanning probe microscopy applied to the study of domains and domain walls in a ferroelectric $KNbO_3$ crystal
J. Canet-Ferrer, L. Martín-Carrón, J.L. Valdés and J. Martínez-Pastor218

Near-field optical and atomic force microscopy studies on $RbTiOPO_4$, single crystal with ferroelectric domains.
J. Canet-Ferrer, L. Martín-Carrón, J.L. Valdés, J. Martínez-Pastor223

Study of the variation of the E-I curves in the superconducting to normal transition of Bi-2212 textured ceramics by Pb addition.
A. Sotelo, M. Mora, M.A. Madre, H. Amaveda, J.C. Diez, L.A. Angurel, M.C. Mayoral228

Investigating ferromagnetism and charge order in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x < 0.3$) ceramic oxides.
J.L. García-Muñoz, C. Frontera, M. Hervieu, M. Giot, M. Respaud, A. Calleja, X.G. Capdevila233

Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 45 [4] (2006)

Lithology and mineralogy of the Permo-Triassic raw materials used in the tile industry of Castellón (Spain): the Moró clay.
J.D. Martín-Martín, T. Sanfeliu, D. Gómez-Gras, C. de la Fuente, M. Jordán239

Archaeometric study of Mayan ceramic figurines from Calakmul (Campeche, México).
M. García-Heras, J. Reyes Trujeque, R. Ruiz Guzmán, M.A. Avilés Escaño, A. Ruiz Conde, y P.J. Sánchez Soto.....245

Decorative Coatings by PVD on ceramics..
J.A. García, A. Martínez, B. Lerga, M. Rico, G.G. Fuentes, M. Zazpe y R.J. Rodríguez255

Tile facades thermal stress analysis.
M. Marrero, A. Ramírez de Arellano, y R. Lucas Ruiz259

Ceramic processing of beta-TCP for producing implantable shapes.
J. Franco, A. Souto, P. Rey, F. Guitián, A. Martínez Ínsua265

Spark plasma sintering of hydrothermally derived ultrafine Ca doped lanthanum chromite powders..
J.C. Rendón-Angeles, L.P. Rivas-Vázquez, M.I. Pech-Canul, J. López-Cuevas, S. Díaz de la Torre, P. Pena and K. Yanagisawa271

ZnO columns obtaining. Variables to control (and II).
B. Marí, J. Cembrero, M. Mollar, M. Pascual, M. Perales278

Synthesis of needles ZnO by the controlled precipitation method and its usage as a reinforcing agent for elastometer.
E.J. Andrade Campo, H. Aristizabal, J.E. Rodríguez-Páez283

Static and dynamic regimes in the structural evolution of perthitic microclines
L. Sánchez-Muñoz, J. García Guinea, V. Correcher, J. Sanz289

Impedance spectroscopy evolution upon sintering of Al-rich anodising sludge-based extruded bodies
M.J. Ribeiro, J.C. Abrantes, J.A. Labrincha300

Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 45 [5] (2006)

Frontal de altar and ceramic panels (XVI century) into the church of Convento de Madre de Dios (Sevilla): conservation state and virtual reconstruction.
J.J. Lupion Alvarez, M. Arjonilla Alvarez, A. Ruiz-Conde, P.J. Sanchez-Soto305

Influence of the conditions of mechanical grinding in different types of petroleum cokes.
S. Guzmán, M.E. Rabanal, F. Velasco, J.M. Torralba y J.M. Jiménez314

Mechanism of construction-desctruction of macrostructural patterns in perthitic microcline as complex systems.
L. Sánchez-Muñoz, O. Rover, J. Sanz, J. García-Guinea321

Comparative microstructural analysis (XRD and FESEM) of sepiolite.
J. Bastida, P. Pardo, M. Kojdecki y P. Ramo330

Contingent adoption of production technology in the spanish tile ceramic clulster. An empirical study..
J. Franco, A. Souto, P. Rey, F. Guitián, A. Martínez Ínsua338

Degradation and recovery of ZnO varistors.
M.A. Ramírez, P.R. Bueno, J.A. Varela346

Residual stresses in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ multilayered ceramics: nature, evaluation and influence on the structural integrity.
R. Bermejo, A.J. Sánchez-Herencia, C. Baudín y L. Llanes352

Refractory use experience in steelmaking.
J.J. Laradogoitia, A. Ibarondo, F. González, J.L. Muñoz, A. Arteaga y J. Ciriza358

The role of the refractories in the production of stainless steel.
F. J. Ferrer.....363

Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 45 [6] (2006)

Laser surface treatment of ceramic materials.
P. Pardo, A. Puche, R. Ibáñez, J. Bastida, V. Primo367

Chemical methods to obtain SnO_2 based varistors.
A. Mosquera, J.A. Varela, J.E. Rodríguez-Páez372

Thermal degradation of TEOS/resol and γ -APS/resol nanocomposites..
D. Soriano, A. Mazo, J. Rubio, F. Rubio, J.L. Oteo379

Degradation of thermal barrier coatings $\text{ZrO}_2\text{-CaO/NiAlMo}$ by isothermal oxidation.
A. Salazar, J. Gómez-García, P. Poza y V. Utrilla389

Stability of barium zirconate ceramics under reducing conditions.
P. Rey, J. Franco, A. Souto, F. Guitián396

Fracture behaviour of a directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/YAG}$ eutectic.
P. Poza, J.Y. Pastor, J. Llorca y Y. Waku401

Impact evolution in the bulletin of the Spanish Ceramic and Glass Society.
O. Sanz-Guerrero, P. Cubero, M.A. Rodríguez408



BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio

DIRECTORIO DE EMPRESAS

Dirección	Descripción	Empresa
 <p>C.C. BONET</p>	<p>Fritas, esmaltes, colores cerámicos, granillas de vidrio, etc.</p>	<p>Avda. de Onda, s/n 12210 Ribesalbes (Castellón) Tel. +34 964 625 000 Fax +34 964 625 134 e-mail: mail.es@ccbonet.com</p>
 <p>ESMALTES, S.A.</p>	<p>Fritas, esmaltes, etc.</p>	<p>Ctra. Castellón, km. 22 12110 Alcora (Castellón) Tel. + 34 964 36 03 25 Fax: + 34 964 36 17 87 e-mail: info@esmaltes.com www.esmaltes.com</p>
 <p>INDUSTRIAS DEL CUARZO, S.A.</p>	<p>Arenas feldespáticas. Arenas silíceas. Feldespatos potásicos.</p>	<p>P. Castellana, 77, 14 28046 Madrid Tel. 91 397 20 84 Fax 91 397 23 65 www.incusa.es</p>
 <p>KALTUN IBERICA, S.L.</p>	<p>Feldespatos Sodicos. Cuarzo.</p>	<p>Muelle de la Cerámica, s/n. Puerto de Castellón 12100 Grao de Castellón Tel. 964 73 70 50 Fax 964 28 62 65 mangel@kaltun.com www.kaltun.com.tr</p>
 <p>MARIO PILATO BLAT, S.A.</p>	<p>Zirconios, Rutilo, Colemanitas, Ulexita, Borax Penta, Ácido Bórico, Cuarzo, Feldespatos, Caolín, Carbonato de Bario, Bióx. de Manga-neso, Cromita, Alúmina calcinada, espodumeno, wollastonita, bolas de alúmina, óx. de cinc, óxs. metálicos, magnesita, engobe inferior.</p>	<p>Pº Alameda,17 46010 Valencia Tel. 96 339 32 70 Fax. 96 369 08 50</p>
 <p>NABERTHERM IBÉRICA S.L.</p>	<p>Hornos para: cerámica, vidrio, laboratorio, fundición y tratamiento térmicos.</p>	<p>Manel Ferrés, 101, E-08190, Sant Cugat del Vallés (Barcelona) Tel. 93 674 83 39 Fax: 93 675 62 76 info@nabertherm.es www.nabertherm.es</p>
 <p>QUOX QUIMIALMEL S.A.</p>	<p>Nefteline syenite, óxidos de tierras raras, óxidos metálicos, talcos, alúminas, corindones, carbonatos, nitrato, dolomitas, tripolifosfato sódico, silicatos, caolines, cuarzo, poliglicoles metvanadatos, sulfatos, etc.</p>	<p>San Roque 15 12004 Castellón (Castellón) Tel. 964 34 26 26 Fax 964 21 36 97</p>

Dirección	Descripción	Empresa
Ctra. Luchancha-Asua, 24 48950 ASUA (Vizcaya) Tel. 94 453 15 63 Fax 94 471 04 45 reyma@reyma.com	Hornos de colada continua para esmaltes cerámicos, hornos de fritas (ingeniería y revestimiento) "llave en mano", material refractario para fritas, aislamientos especiales WDS.	REYMA MATERIALES REFRACTARIOS, S.A. 
Ptda. Foyes Ferraes, s/n 12110 Alcora (Castellón) Tel. +34 964 36 78 00 Fax. +34 964 38 61 92 info@tierraatomizada.com	Tierra atomizada para pavimento y revestimiento.	TIERRA ATOMIZADA 
Rosas, 3 - 46940 Manises (Valencia) Tel. + 34 96 154 51 00 Fax: +34 96 154 75 00 vicar@vicar-sa.es www.vicar-sa.es	Pastas y materias primas para la industria del azulejo y engobes. Pastas para cerámicas técnicas: cordieritas, esteatitas, porosas, para crisoles, alúminas hasta 99,99%, zirconas, etc...	VICAR, S.A. 

CALENDARIO



Fecha 2006	Lugar	Evento	Dirección
25-27 octubre 2006	Vall d'Alba (Castellón)	XLVI Congreso SECV	www.secv.es 91- 735 58 60
12-15 noviembre 2006	Lima (Perú)	IV Congreso Peruano de Ciencia y Tecnología de los Materiales	http://fisica.unmsm.edu.pe/4CPCTM 91- 735 58 60
Fecha 2007	Lugar	Evento	Dirección
2-6 julio 2007	Strasbourg (France)	XXI Glass Congress of the International Commission on Glass (ICG)	www.icg2007.org
2-7 septiembre 2007	Montpellier (France)	XIV International Sol-gel conference	www.isgs.org

vall d'alba 2006
XLVI congreso
SECV

