

# DISEÑO DE MATERIALES BASADOS EN $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ Equilibrio, microestructura, procesamiento y diseño

por

Pilar Pena<sup>1</sup>

## Resumen

**Pena, P.:** Diseño de materiales basados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ . Equilibrio, microestructura, procesamiento y diseño. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **20** (77): 309-317, 1996. ISSN 0370-3908.

El diseño de materiales cerámicos utilizando diagramas de equilibrio de fases junto con un adecuado procesamiento es capaz de producir materiales con propiedades no conseguidas hasta el momento con los materiales cerámicos tradicionales. Se exponen algunos ejemplos, del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ , en los que se ha utilizado el conocimiento del diagrama de equilibrio adecuado para el diseño y preparación de materiales monolíticos o compuestos con estructuras eutéctoides, duales, laminadas y con función gradiente.

**Palabras claves:** Cerámicas, nuevos materiales cerámicos, equilibrio de fase.

## Abstract

The design of ceramic materials using the equilibrium phase diagrams, and the convenient process, is able of producing new materials with properties not found in the traditional ceramic materials. In this paper some examples of the system  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  are exposed, in which the knowledge of the equilibrium diagram is used for the design and preparation of monolytic materials or compounds with eutectoides structures, duales, laminates and with gradient function.

**Key words:** Ceramics, New materials, equilibrium phase.

## I. Introducción

Las nuevas tecnologías en desarrollo necesitan materiales con unas propiedades específicas, que no poseen los materiales monolíticos tradicionales, lo que hace necesario el diseño de materiales con unas propiedades determinadas. Para el diseño de un material hay que poseer un buen conocimiento y control de propiedades bá-

sicas para los materiales cerámicos tales como microestructura y composición.

El diseño de materiales con unas propiedades determinadas a partir de principios básicos, es decir sin ninguna información previa, en el caso de un material cerámico es difícil, aunque estos cálculos tengan éxito cuando los objetivos son poco ambiciosos. Para el cálculo de las propiedades, que deseamos mejorar, se utilizan modelos empíricos, de este modo se puede evaluar una

<sup>1</sup> Instituto de Cerámica y Vidrio (C.S.I.C) 28500-Arganda del Rey (Madrid), España

determinada propiedad en función de características mensurables de las fases que constituyen el material. Esto, unido a un conocimiento de la proporción de fases y de la morfología de éstas, lleva al diseño de materiales. La elección del método de procesamiento más adecuado para la obtención de productos con unas propiedades determinadas termina el ciclo.

En la tabla I se exponen las relaciones entre el procesamiento y las propiedades de los materiales cerámicos. Como demostró Messer (1983) las propiedades de un material, mecánicas, eléctricas, ópticas etc., no están relacionadas directamente con el procesamiento sino con la microestructura. Y ésta, a su vez relacionada con el procesamiento, según el esquema que se expone en la figura 1.

La selección de un material cerámico se realiza mediante procedimientos sistemáticos basados en criterios técnicos tales como:

- \* Las propiedades necesarias para una aplicación determinada
- \* La información suministrada por los diagramas de equilibrio de fases
- \* Datos experimentales

La primera selección, tipo o tipos de materiales con unas propiedades determinadas, se realiza partiendo de los datos disponibles en la bibliografía sobre las propie-

Fig.1: Relación microestructura-procesamiento-propiedades

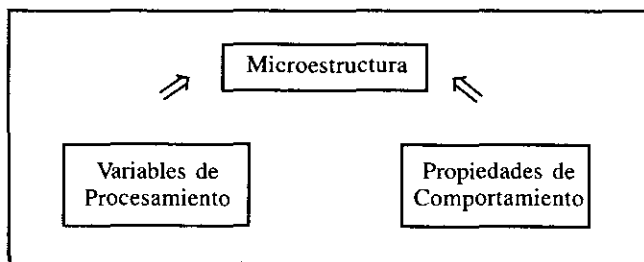


Figura 1. Relación Procesamiento-microestructura-propiedades

dades de los distintos compuestos cerámicos. Pero para predecir y entender las reacciones que tienen lugar durante el procesamiento de un material cerámico es necesario un buen conocimiento de sus relaciones de equilibrio de fases a alta temperatura y de la cinética de las diferentes reacciones si existen.

Las relaciones de equilibrio de fases son un tema de termodinámica química y nos proporcionan información sobre cual es la tendencia o el estado de equilibrio de un material, esta técnica puede extenderse a la predicción de la proporción y composición de las distintas fases en equilibrio, por ejemplo en materiales ternarios la proporción y composición de fases es función de la temperatura. Un conocimiento adecuado del equilibrio permitirá, por tanto evitar una dependencia significativa entre las propiedades de un material y variables de procesamiento tales como la composición y temperatura de sinterización.

Tabla I: Variables del proceso de obtención de un material de alta resistencia

Procesamiento	Estructura	Propiedades
* Mezclado materias primas homogeneización	* <i>Matriz</i> composición forma de los granos poros	* Coeficiente de dilatación * Resistencia
* Conformado	* <i>Dispersión de reforzamiento</i> - Dispersión martensítica Estabilidad (tamaño, composición) Cantidad	* Tenacidad
* Sinterización	- Tolerancia de defectos Tamaño de grano Coeficiente de dilatación	
* Tratamientos térmicos	* <i>Química de las fronteras de grano</i>	* Propiedades mecánicas a alta temperatura

Los diagramas de equilibrio, en muchos casos sobre todo en sistemas binarios sencillos, pueden calcularse a partir de parámetros termoquímicos tales como el calor de formación del compuesto, este procedimiento se denomina CALPHAD (cálculo de diagramas de equilibrio de fases) y es una técnica utilizada para el cálculo mediante ordenador de diagramas de fase. Actualmente la determinación de diagramas de equilibrio complejos se ha visto facilitada por el uso de la Microscopía Electrónica de Barrido y el Microanálisis por Longitudes de Onda (MEB-WDX). Con este método la determinación de los triángulos de conexión, en los que coexisten tres fases, es posible con una sola composición mientras que hace medio siglo habrían sido necesarias decenas de composiciones para llegar a un resultado similar.

Está claramente establecido que las propiedades de un material cerámico están íntimamente relacionadas con su microestructura (Davidge, 1979). Así propiedades mecánicas como: módulo de rotura, tenacidad, resistencia a la fatiga y resistencia a la deformación en caliente, entre otras, están relacionadas con la microestructura. La primera herramienta en el diseño de microestructuras es un buen conocimiento del diagrama de equilibrio de fases adecuado, que nos permitirá prever el número y la composición de las fases en equilibrio para unas determinadas condiciones de procesamiento.

A continuación se exponen algunos ejemplos significativos, de investigaciones realizadas, en el Departamento de Cerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio, que pueden ilustrar el camino recorrido en los últimos años en el campo de los materiales cerámicos estructurales.

## II. Materiales cerámicos monofásicos

El titanato de aluminio,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , es un material cerámico sintético que posee un elevado punto de fusión  $1860^\circ\text{C}$ , baja conductividad térmica ( $2 \text{ w/mK}$ ), bajo coeficiente de dilatación y excelente resistencia al choque térmico ( $\Delta T_c$   $900^\circ\text{C}$ ) lo que hace que sea un material excelente en aplicaciones estructurales como aislante (Buessem et. al., 1952). Su talón de Aquiles está en:

a) las malas propiedades mecánicas de los materiales policristalinos de titanato de aluminio, debidas a la *formación de microgrietas en los bordes de grano* como consecuencia de la elevada anisotropía en la expansión térmica de los monocristales ortorrómbicos de  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  (Bayer, 1971).

$$\alpha_a = -2,9, \alpha_b = 10,3, \alpha_c = 20,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

b) el compuesto no es estable a bajas temperaturas ni en atmósfera reductora.

- en atmósfera oxidante  $p\text{O}_2 = 0,21$  atmósferas- a temperaturas menores a  $1280^\circ\text{C}$  tiene lugar una reacción eutéctode (Kato et. al., 1980).



Esta puede evitarse reemplazando iones  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  por pequeñas cantidades de iones tales como  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , que forman soluciones sólidas del tipo  $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Ti}_{(1+x)}\text{Mg}_x\text{O}_5$  o  $\text{Al}_{2-x}\text{Ti}_1\text{Fe}_x\text{O}_5$ , para las cuales la temperatura del eutéctode puede ser incluso menor a  $800^\circ\text{C}$ , temperatura a partir de la cual la cinética de descomposición es tan lenta que pueden considerarse estables desde un punto de vista ingenieril (Pena et. al., 1988).

- en atmósfera reductora, de acuerdo con el diagrama  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (Pena et. al., 1988) el  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  se descompone dando lugar a mezclas de corindón y una fase de tipo pseudobrookita.

### II. 1. Obtención de materiales de titanato de aluminio y titanato de aluminio(s.s.) En atmósfera oxidante

Teniendo en cuenta los datos de equilibrio en el sistema binario  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ , (Fig. 2), se han preparado materiales de titanato de aluminio [muestra AT100] por sintetización reactiva de mezclas submicrónicas de alúmina (corindón) y titania (anatasa), los materiales obtenidos [AT100] tenían las características típicas del titanato de aluminio: bajo módulo de rotura, bajo módulo de elasticidad, bajo coeficiente de dilatación y no eran estables a temperaturas inferiores a  $1200^\circ\text{C}$  (Tabla II) (Wohlfromm, 1991). En la figura 3 se puede observar la microestructura típica de un material de titanato de aluminio puro.

Llegados a este punto y teniendo en cuenta los datos de equilibrio en el sistema ternario  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{MgO}$  (Fig. 4) (Woerman, 1985), se ha diseñado una nueva composición [MAT100] basada en mezclas de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{MgO}$  que por sinterización reactiva debían dar lugar a materiales de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  s.s. (Wohlfromm, et. al., 1990).

El material obtenido presentaba sustanciales mejoras en sus propiedades mecánicas: ligero aumento en el módulo de rotura  $16 \text{ MPa}$ , bajo módulo de elasticidad, bajo coeficiente de dilatación y gran estabilidad a temperaturas inferiores a  $1200^\circ\text{C}$  (Tabla II) como era de prever a la vista del diagrama de la figura 4.

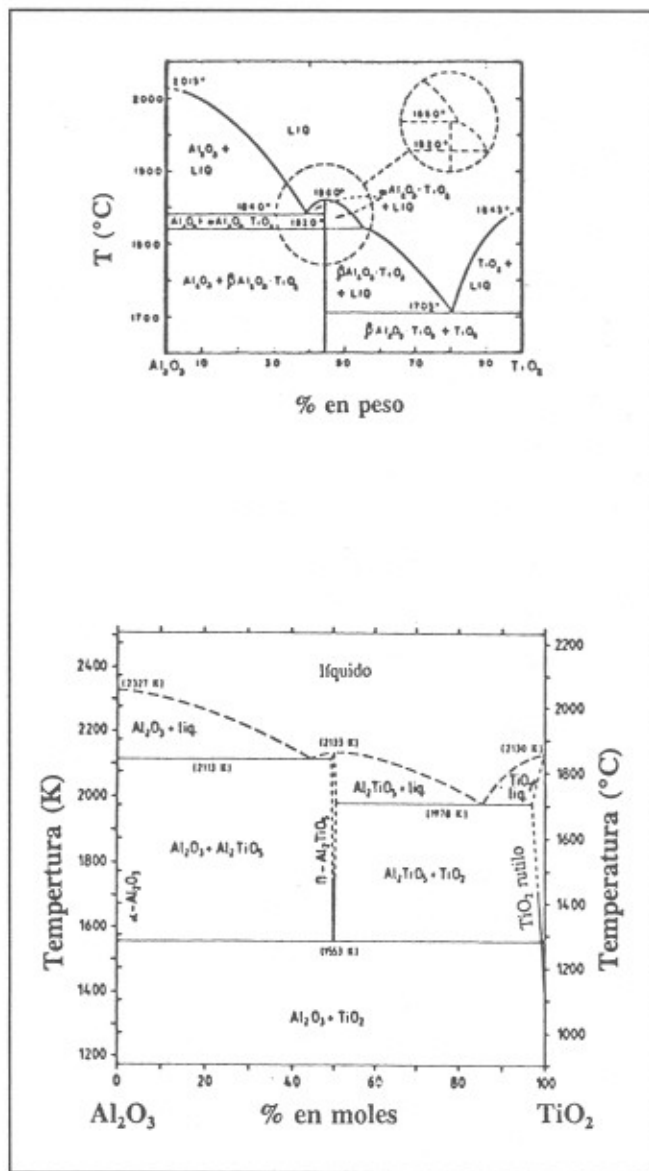


Figura 2. Sistema binario  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ .

Consecuencia de un cuidadoso estudio por TEM-EDX se ha confirmado la formación de soluciones sólidas del tipo  $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$ , que no sólo estabilizan el titanato sino que mejoran sus propiedades mecánicas sin deteriorar su baja expansión térmica. La adición de  $\text{Mg}^{2+}$  cambia la morfología de los granos de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  que pasan de equiaxiales a tablones elongados entrecruzados como se puede observar en las microfotografías de las figuras 3 y 5. Por EDX se ha detectado que la solución sólida estudiada tenía la composición  $\text{Al}_{2(1\pm 0,3)}\text{Mg}_{0,12\pm 0,05}\text{Ti}_{(1\pm 0,2)}\text{O}_{(5\pm 0,2)}$ , este cambio de

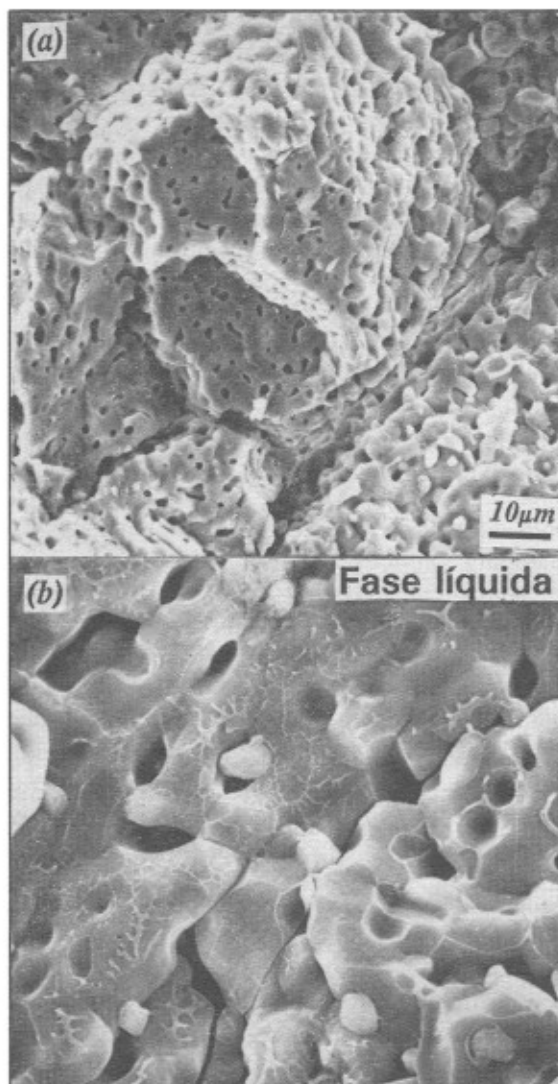


Figura 3. Microfotografías típicas obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de superficies de fractura de la muestra AT a) mostrando la morfología de los granos de  $\beta\text{Al}_2\text{TiO}_5$  b) la presencia de pequeñas cantidades de fase líquida en la que están concentradas las impurezas.

morfología se puede atribuir a que la introducción de iones  $\text{Mg}^{2+}$  cambia la energía superficial de ciertos planos cristalográficos en el  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  lo que favorece el crecimiento direccional de los granos (Wohlfromm, et. al., 1991). La formación de tablones de pseudobroquita mejora en la resistencia a la flexión de las muestras con  $\text{Mg}^{2+}$  ya que los granos con forma de aguja deflectan las grietas intergranulares y proporcionan una mejor resistencia a la apertura de grietas por la fricción con los granos que hacen de puente entre los labios de la grieta.

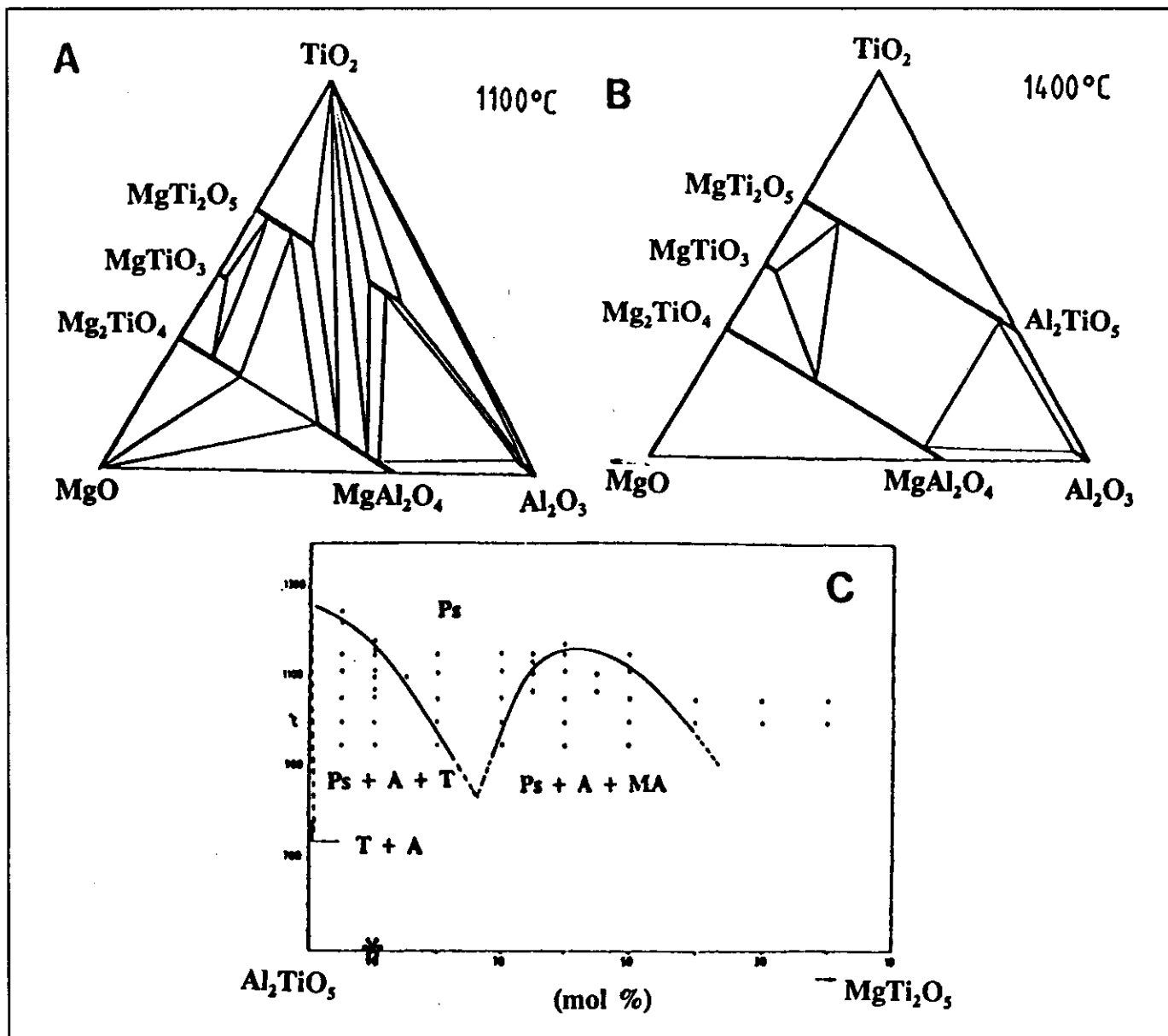


Figura 4. Diagrama de equilibrio del sistema  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $MgO$   
 a) Sección isotérmica del diagrama ternario mostrando el área bifásica  $Al_2TiO_5$ .s.s.- $MgAl_2O_{45.5}$  a  $1100^\circ C$ .  
 b) Sección isotérmica del diagrama ternario mostrando el área bifásica  $Al_2TiO_5$ .s.s.- $MgAl_2O_{45.5}$  a  $1400^\circ C$ .  
 c) Sección isoplethal  $Al_2TiO_5$ - $MgTi_2O_5$ .

De la tabla II se deduce que los materiales de  $Al_2TiO_5$ , con magnesio en solución sólida, no solo tienen una gran estabilidad a baja temperatura sino que presentan un excelente comportamiento al choque térmico ( $T_c > 1000^\circ C$ ) que los hace muy aptos para su utilización como recubrimiento de los conductos de los gases procedentes de la combustión de motores, o bien como soporte de catalizadores.

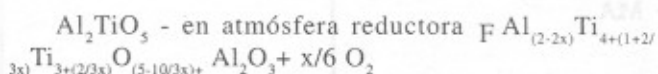
### II.2. Estabilidad en atmósfera reductora

Pena et. al., han estudiado la estabilidad en atmósfera reductora, a la temperatura de trabajo de estos materiales  $1000^\circ C$ , de titanato de aluminio puro, titanato de aluminio y magnesio y de titanato de aluminio y hierro; encontrando que a esta temperatura en atmósfera reductora el  $Ti^{4+}$  del titanato de aluminio puro y de la

**Tabla II:** Características típicas de los materiales de titanato de aluminio

	AT100	MAT100
Fases cristalinas	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5,x</sub>
T <sup>a</sup> Sinterización	1500	1450
ρ aparente (g/cm <sup>3</sup> )	3,57	3,62
E (GPa)	5,2	7,9
σ <sub>f</sub> (MPa)(3 puntos)	7,5±0,5	15,8±0,7
α <sub>20-1000</sub> (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	- 1,1	- 1,7
Estabilidad térmica	mala	excelente
Choque térmico (ΔT)	1100	1100

solución sólida con magnesio se reduce parcialmente a Ti<sup>3+</sup>, los resultados obtenidos en el titanato con hierro en solución sólida indican una mayor estabilidad de esta solución sólida frente a la solución sólida de magnesio. En la figura 6 se muestran los resultados obtenidos por DRX en un material de Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> puro envejecido en atmósfera fuertemente reductora (90N<sub>2</sub>/10H<sub>2</sub>) a distintas temperaturas en el rango de 850 a 1450°C<sup>12</sup>. De acuerdo con estos datos el titanato de aluminio en atmósfera reductora se descompone según la reacción:



dando lugar a una estructura bifásica con matriz de pseudobrookita en la que precipitan cristales de αAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### III. Estudio de microestructuras bifásicas

#### III.1. Estructuras eutéctoides

Se dice que ocurre una reacción eutéctoides cuando una fase sólida (S1) estable a temperatura elevada se descompone mediante una reacción exotérmica a una temperatura dada (Te) en dos nuevas fases sólidas (S2, S3)

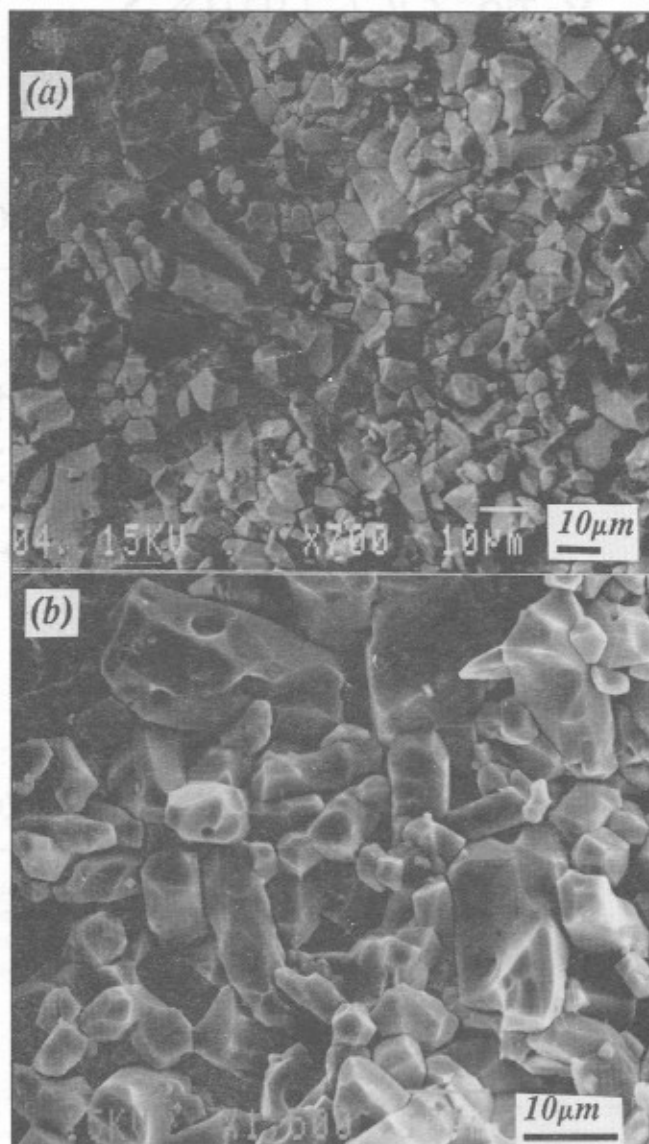


Un ejemplo clásico en metalurgia es la descomposición eutéctoides de la austenita en el diagrama Fe-CFe:

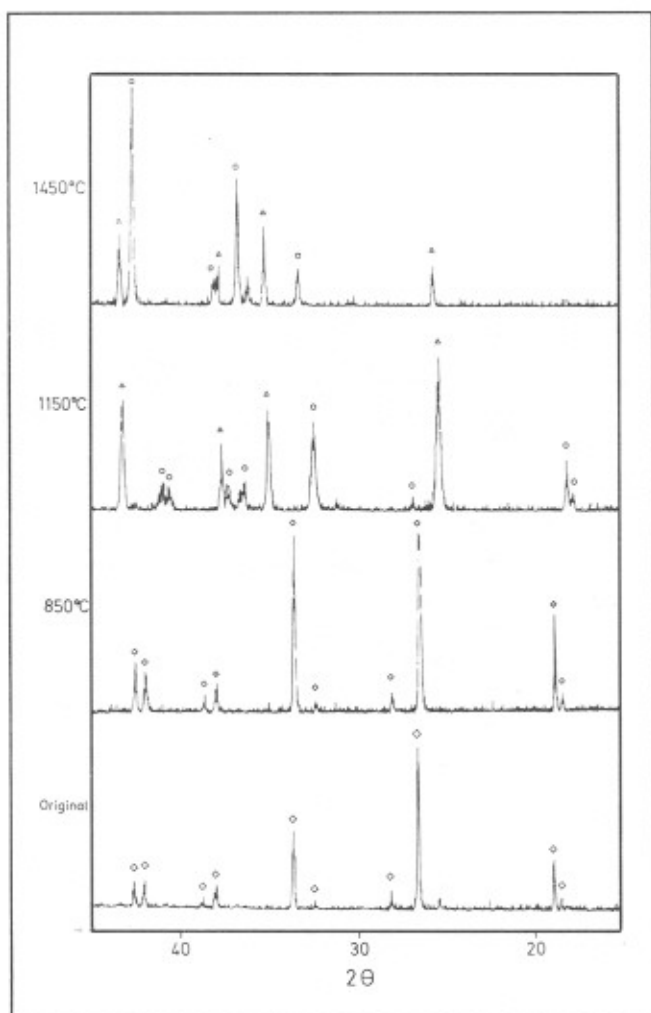


En el diagrama de equilibrio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, el único compuesto estable es el Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>. Este compuesto como he-

mos señalado anteriormente descompone, en atmósfera oxidante, según una reacción eutéctoides dando lugar a una mezcla de corindón y rutilo. Según Pena et al. a temperaturas del orden de 100 a 150°C inferiores a la del punto eutéctoides, la fuerza conductora para la descomposición (ΔG) aumenta y el proceso puede controlarse. Pena y col. (1990) han estudiado esta reacción a varias temperaturas, obteniendo compactos bifásicos con una matriz continua de rutilo reforzada con "whiskers" de corindón distribuidos al azar con ≈13 μm de longitud y



**Figura 5.** Microfotografías típicas obtenidas por MEB de superficies de fractura de la muestra MAT donde se aprecia la morfología de los granos de βAl<sub>2(1+0,3)</sub>Mg<sub>0,12±0,05</sub>Ti(1±0,02)O(5±0,2) a distintos aumentos.



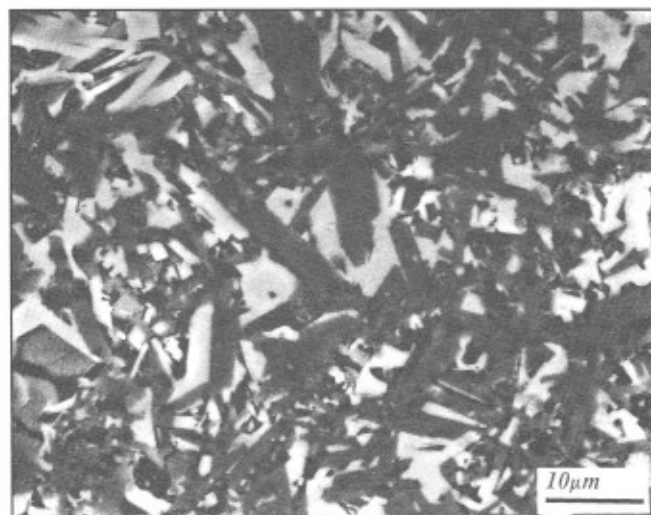
**Figura 6.** Espectros de difracción de rayos X (DRX) de un material de  $\beta\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , tratado en atmósfera reductora ( $90\text{N}_2/10\text{H}_2$ ) a temperaturas entre  $850$  y  $1450^\circ\text{C}$ .  $\beta\text{Al}_2\text{TiO}_5 = \text{AT}$ ;  $\text{Ps} = \text{Al}_{(2-2x)}\text{Ti}_{(1+2/3x)}\text{Ti}^{3+}_{(2/3x)}\text{O}_{(5-10/3x)}$ , ( $\text{Ps}_1, x = 0$ ), ( $\text{Ps}_2, x = 1$ )

$2\ \mu\text{m}$  de sección (Fig. 7). Debido a esta particular morfología, estos materiales poseen unas propiedades mecánicas excepcionales ( $\sigma_f = 300\text{MPa}$ ,  $\text{Kic} = 6\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ).

Dado el gran tamaño de su microarquitectura ( $>10\ \mu\text{m}$ ) los materiales con estructura eutectoide de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  son excelentes candidatos para usos estructurales a elevada temperatura. ( $T < 1280^\circ\text{C}$ ).

### III.2. Materiales laminados

Wolffromm y col. (1992) estudiaron la reacción de formación de titanato de aluminio, utilizando suspensiones estables de alúmina y titania, siguiendo un método



**Figura 7.** Microestructura por MEB de un material compuesto de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ , obtenido por reacción eutectoide de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , tratado térmicamente a  $1150^\circ\text{C}$  durante 90h.

nuevo denominado colaje secuencial que consiste en la preparación de multicapas de tipo ABAB (como se puede ver en la figura 8). El estudio de la formación de titanato de aluminio en la intercara  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  ha puesto de manifiesto que el titanato de aluminio nuclea en puntos discretos de la intercara, dando lugar a una morfología totalmente distinta de la usual en un sistema de dos fases incompatibles. La presencia de granos de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  aislados indica que el proceso limitante de la reacción de titanato de aluminio es la nucleación, lo que es consistente con la naturaleza expansiva ( $\Delta V \approx 11\%$ ) de la reacción (Fig. 8b). Este compuesto una vez que ha nucleado crece de forma preferencial en el sentido del eje en el que la compresibilidad es mínima. Así mismo se ha observado que la especie que se difunde más rápidamente es el  $\text{Al}^{3+}$  por lo que para temperaturas bajas y tiempos cortos prácticamente todos los cristales de titanato están en la capa de titania.

Si la multicapa se sinterizaba a temperaturas inferiores al eutectoide ( $T < 1300^\circ\text{C}$ ) se obtenía un material en multicapa sin reacción en la intercara  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  y estable térmica y mecánicamente a temperaturas inferiores a la del eutectoide (Fig 8a).

### III.3. Materiales funcionales

Este concepto aparece en Japón en 1985. Un material con función gradiente (FGM) es aquél que posee una estructura tal que una determinada propiedad: dureza,



Figura 8. Microfotografía de una multicapa  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  tratada térmicamente a  $1325^\circ\text{C}$  por 20h, mostrando la formación de  $\beta\text{Al}_2\text{TiO}_5$  en la capa de titania.

conductividad térmica, constante dieléctrica, etc., varía a lo largo de la muestra de una forma continua.

Por un proceso de colaje secuencial similar al descrito para los materiales laminados de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , Requena et al. (1993) han obtenido materiales de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{TiO}_5$  con cuatro capas diferentes. Los materiales obtenidos son básicamente heterogéneos de manera que en un lado ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) poseen una baja resistencia al choque térmico, mientras que en el otro ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) son muy resistentes a cambios bruscos de temperatura (Fig. 9). Cambiando el ciclo térmico es posible obtener materiales con microestructuras muy diferenciadas y muy diferentes propiedades mecánicas.

#### III.4. Estructuras duales

En los últimos años ha surgido un nuevo método para mejorar el comportamiento mecánico de los materiales cerámicos que se denomina tolerancia a los defectos. Este efecto se puede alcanzar de dos maneras: a) mediante un

incremento del tamaño de grano, que es efectivo porque aumenta la distancia de arranque aunque produce un descenso en la resistencia mecánica. Esta reducción en la resistencia mecánica puede ser dramática, y la existencia de defectos en el material puede ser un grave problema. b) otra forma de aumentar el esfuerzo residual puede ser la adición de una segunda fase con un coeficiente de dilatación térmica diferente del de la matriz lo que da lugar a las llamadas microestructuras duales.

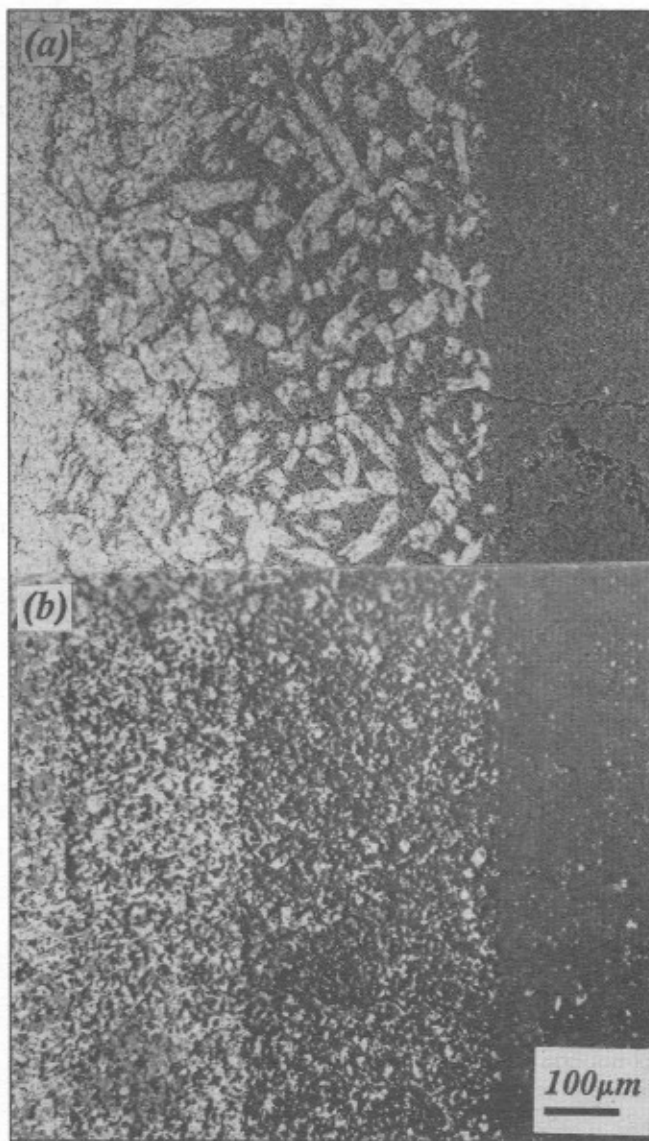


Figura 9. Microfotografías obtenidas por MEB de un material laminado, con función gradiente, de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . En el que se pueden distinguir las cuatro capas con cantidades crecientes de  $\beta\text{Al}_2\text{TiO}_5$ : 100%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 33.3%  $\text{Al}_2\text{TiO}_5/66.5\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 66.6%  $\text{Al}_2\text{TiO}_5/33.3\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 100%  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ .

a) Material laminado sinterizado a  $1300^\circ\text{C}$  20h.

b) Material laminado sinterizado a  $1600^\circ\text{C}$  2h.



Basándose en los resultados obtenidos por **Wohlfromm et al. (1992)** y **Requena et al. (1993)** **Bartolomé et al. (1995, 1996)** obtienen, mediante sinterización reactiva de mezclas de  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$ , estructuras duales formadas por una matriz continua de alúmina de un fino tamaño de grano  $\sim 3 \mu m$  con una fase dispersa de titanato de aluminio formada por aglomerados con un tamaño de grano de  $\sim 25 \mu m$ . Estos materiales presentan una gran tolerancia a los defectos, muy superior a la que exhiben los materiales cerámicos monofásicos. Esta característica se atribuye a que la fase dispersa ( $>20\%$  en volumen de  $Al_2TiO_5$ ) posee un tamaño de grano diferente al de la matriz y sobre todo un coeficiente de expansión y módulo elástico mucho menor que el de la matriz (Fig.10).

#### IV. Consideraciones Finales

En la naturaleza los materiales tales como la madera, conchas, y huesos son "materiales inteligentes" es decir son capaces de satisfacer funciones muy especializadas. Las nuevas tecnologías- aeroespacial, computadores rápidos, biomateriales, etc, necesitan materiales para estas nuevas necesidades, esto hace necesario el diseño de nuevos materiales que sean capaces de cubrir las cada vez más complejas características necesarias para estas nuevas tecnologías. El diseño de materiales utilizando los diagramas de equilibrio de fases, en atmósfera oxidante y reductora, junto con un adecuado procesamiento es capaz de producir materiales con propiedades únicas que no podían asumirse por los materiales monofásicos tradicionales.

#### Bibliografía

- Bartolomé, J. F., Requena, J., Moya, J.S., Guiu, F. & Li, Ming.** 1995. Comportamiento a la fatiga de materiales de  $Al_2O_3$ - $Al_2TiO_5$  con estructuras duales. *Anales de Mecánica de la Fractura*: 386-394.
- \_\_\_\_\_. 1996. Comportamiento a la fatiga de materiales de  $Al_2O_3$ - $Al_2TiO_5$  con estructuras duales. *Acta metalurgica et Materialia*, en prensa.
- Bayer.** 1971. Thermal expansion Characteristics and stability of pseudobrookite-type compounds, *J. Lees Common Metals* 24:129.
- Bussem et al.,** 1952. *Ceram. Age* 60:38.
- Davidge, R.W.** 1979. *Mechanical Behaviour of Ceramics*. Cambridge University Press.
- Durán, A., H., Wohlfromm & P., Pena,** 1994. "Study of the behavior of  $Al_2TiO_5$  materials in reducing atmosphere by spectroscopic techniques". *J. European Ceramic Society* 13:73-80.
- Kato, E., K., Daimon & J. Takahashi** 1980. Decomposition temperature of  $\beta$ - $Al_2TiO_5$ . *J. Am. Ceram. Soc.* 63:355-360.
- Messer, P.F.** 1983. *Trans. Brit. Ceram Soc.* 82:190.
- Pena, P., S., de Aza & J.S., Moya,** 1988. "Thermal stability of  $Al_2TiO_5$ -mullite- $ZrO_2$  composites obtained by reaction sintering" *Science of Ceramics*, Vol.14 Edit. D. Taylor (Institute of Ceramics Shelton). p. 551-556.

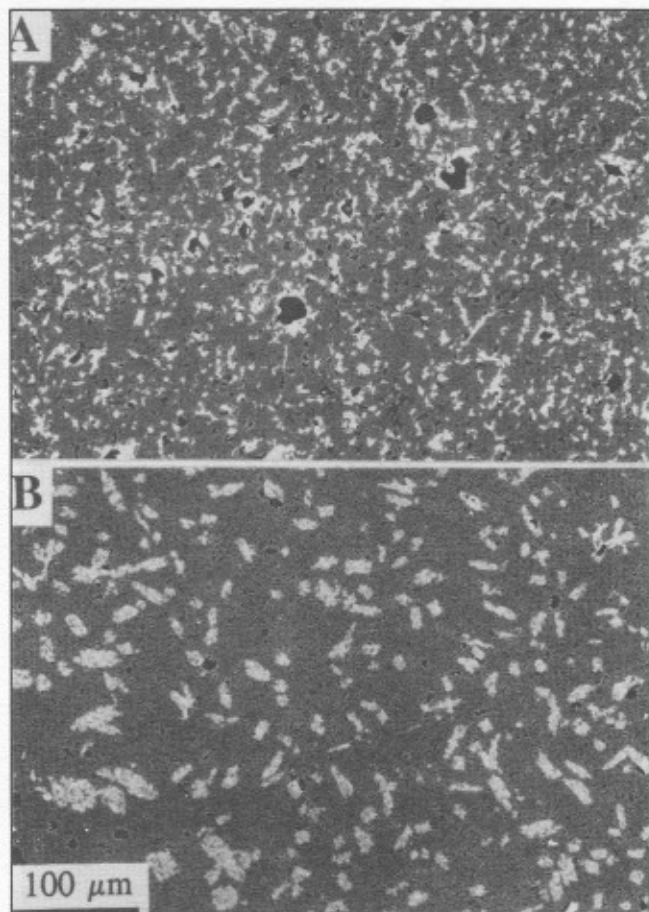


Figura 10. Microfotografía obtenida por MEB de un material dual de  $Al_2O_3$  -  $\beta Al_2TiO_5$ .

- Pena, P., H. Wohlfromm, R., Torrecillas & J. S., Moya** 1990. *International Ceramics*. 16 (6):375-380.
- Requena, J., J.S. Moya & P., Pena** 1993.  $Al_2TiO_5$ - $Al_2O_3$  Functionally gradient materials obtained by sequential slip casting. *Ceramic Transactions*. V. 34. *Functionally Gradient Materials*, 203-210. Eds. J.B. Holt, M. Koizumi, T. Hirai, Z.A. Munir. The American Ceramic Society.
- Woerman, E.** 1985. Die Thermische Stabilität von Pseudobrookit-Mischkristallen; DFG-Abschlusbericht "Tialit" (AZ. Wo81/23).
- Wohlfromm, H.** "Comportamiento Mecánico y Térmico de materiales compuestos basados en  $Al_2TiO_5$  obtenidos por sinterización reactiva". Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.
- \_\_\_\_\_, **J. S., Moya & P., Pena** 1990. "Effect of  $ZrSiO_4$  and MgO additions on reaction sintering and properties of  $Al_2TiO_5$ -based materials." *J. Materials Science* 25:3753-3764.
- \_\_\_\_\_, **T., Epicier, J.S., Moya & P. Pena** 1991. Microstructural characterization of aluminum titanate based composite materials. *J. European Ceramic Society* 8:385-396.
- \_\_\_\_\_, **P., Pena, J.S., Moya & J., Requena** 1992.  $Al_2TiO_5$  formation in alumina/titania multilayer composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 75(12):3473-3476.