



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

Departamento de Ciencia de los Materiales
e Ingeniería Metalúrgica
Instituto Álvaro Alonso Barba

TESIS DOCTORAL

**LA ALÚMINA COMO MATERIAL AISLANTE EN
LA FUSIÓN TERMONUCLEAR. EFECTO DE LA
INCORPORACIÓN DE CARBONO EN LAS
PROPIEDADES FÍSICAS**

Autor:

Raquel Román Chacón

Director/es:

**María González Viada
Teresa Hernández Díaz**

**CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS,
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS (CIEMAT)
Departamento de Fusión por Confinamiento Magnético
División de Materiales para Fusión**

Leganés, diciembre 2007



TESIS DOCTORAL

LA ALÚMINA COMO MATERIAL AISLANTE EN LA FUSIÓN TERMONUCLEAR. EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE CARBONO EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS

Autor: Raquel Román Chacón

Director/es: María González Viada
Teresa Hernández Díaz

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente:

Vocal:

Vocal:

Vocal:

Secretario:

Calificación:

Leganés, de de 2008

A mi familia,
por todo su apoyo

Agradecimientos

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento:

En primer lugar, a las Dras. María González Viada y M^a Teresa Hernández Díaz, directoras de esta tesis, por el enorme interés y dedicación que han mostrado en todo momento, por su asesoramiento e inestimable ayuda en la elaboración de esta memoria, y por su apoyo incondicional.

Al Dr. Eric. R. Hodgson, jefe del grupo de Materiales para fusión del CIEMAT en mi etapa de becario y actual asesor científico de este Centro, por aceptarme en su grupo de trabajo y por sacar un minuto de su apretada agenda para atenderme siempre.

Al CIEMAT, organismo en el que he desarrollado mi trabajo de investigación, por concederme la beca predoctoral que me ha permitido dedicarme íntegramente a esta tesis.

Al Dr. Alejandro Várez, director del Instituto Tecnológico de Química y Materiales Alvaro Alonso Barba de la Universidad Carlos III de Madrid, por admitir la tutela académica de esta tesis.

A la Dra. Pilar Miranzo y al Dr. Angel de Pablos, del Instituto de Cerámica y Vidrio, por ayudarme en la preparación de las muestras por prensado uniaxial en caliente. Al Dr. Antonio Javier Sánchez, del mismo centro de investigación, por su ayuda en los experimentos de sinterización en horno de atmósfera controlada.

Al Dr. Jon Echeverría, del Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Guipúzcoa, por el acercamiento a la técnica de prensado isostático en caliente y por la fabricación de las muestras.

Al Profesor Peter. D. Townsend y al Dr. David E. Hole, de la Escuela de Ingeniería de la Universidad de Sussex de Reino Unido, por facilitarme el acceso a su implantador iónico y por la preparación de las muestras.

A Miguel Sánchez y Manuel Fernández, del CIEMAT, por todos los análisis termogravimétricos y de determinación de carbono que se han llevado a cabo.

A César Maffiotte del CIEMAT y Fernando Conde, de la Facultad de Farmacia de la Universidad Complutense de Madrid, por su colaboración en la obtención e interpretación de los espectros de difracción de rayos X y de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

A Santiago Martín, de la Facultad de Ciencias de la UNED, por su ayuda en los estudios microestructurales por microscopía electrónica de barrido.

A los Dres. Angel R. Landa Cánovas, Carmen Ballesteros y a Jesús González por su inestimable ayuda en la preparación y el estudio de las muestras de microscopía de transmisión y la interpretación de los resultados.

Al Dr. José R. Jurado y a la Dra. Eva Chinarro, del Instituto de Cerámica y Vidrio, por recibirme en su laboratorio y permitirme llevar a cabo las medidas de impedancia compleja que han ayudado a completar los estudios eléctricos que componen esta tesis. Agradecerles también su valiosa ayuda en la interpretación de los resultados y por supuesto su ánimo y apoyo.

A mis compañeros de grupo, los Dres. Angel Ibarra, Piedad Martín, Joaquín Mollá, Rafael Vila y Alejandro Moroño por su inestimable ayuda en la realización de los ensayos que conforman esta tesis y en la discusión de resultados.

A mis compañeros de despacho Mónica, Diego y Juanma y a Montse por su inagotable paciencia para soportar mi humor, mis nervios y mis interminables quejas durante todo este tiempo. Gracias por vuestra amistad y vuestros invalorable consejos.

Agradecer especialmente a Montserrat Martín, a Juan Manuel García y a Javier Valle su valiosa ayuda en la preparación de los materiales que componen esta memoria. Sin su colaboración, sin duda, no hubiese sido posible llevar a cabo esta tesis.

A mis padres, por haber hecho posible que llegue hasta aquí y en especial a mi hermano Antonio y a Estrella por acogerme en su casa en la última etapa de este trabajo y apoyarme en los momentos más duros en los que parecía que nunca llegaría este momento.

A todos vosotros, muchas gracias.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: PRÓLOGO Y ESTRUCTURA DE LA TESIS	1
CAPÍTULO 2: INTRODUCCIÓN	5
2.1. Fusión Nuclear	6
2.1.1. Problemática y tecnología asociada a la fusión termonuclear controlada	7
2.1.2. Estado actual y perspectivas de futuro	10
2.2. El proyecto ITER	11
2.2.1. Componentes principales del reactor ITER	12
2.3. Materiales aislantes en el reactor de fusión	13
2.3.1. Localización de los aislantes cerámicos	14
2.3.2. Degradación de los aislantes cerámicos durante operación.....	15
2.4. Propiedades dieléctricas de los aislantes cerámicos	17
2.5. Aislantes cerámicos de alúmina	21
2.5.1. Características generales	22
2.5.2. Efecto de las impurezas en las propiedades dieléctricas	24
2.6. Contaminación de la alúmina con carbono en el reactor de fusión	27
2.7. Referencias	30
CAPITULO 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	33
3.1. Preparación de los materiales de Al₂O₃ con C disperso en volumen	34
3.1.1. Mezclado mecánico de reactivos comerciales	34
3.1.2. Síntesis por vía química (método de Pechini)	37
3.1.3. Sinterización de las mezclas de Al ₂ O ₃ :C	39
3.1.3.1. Sinterización convencional en atmósfera controlada	39
3.1.3.2. Sinterización con aplicación de presión externa	40
3.2. Preparación de los materiales de Al₂O₃ implantados con C	42
3.3. Resumen de los sistemas de muestras preparados	44
3.4. Referencias	46
CAPÍTULO 4: TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN	47
4.1. Caracterización cerámica	48
4.1.1. Termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG/ATD)	48
4.1.2. Análisis químicos	48
4.1.3. Difracción de rayos X (DRX).....	49

4.1.4. Densidad	49
4.1.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	49
4.2. Caracterización microestructural	50
4.2.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	50
4.2.2. Microscopía de electrones transmitidos (MET)	51
4.3. Caracterización óptica	52
4.3.1. Absorción óptica en ultravioleta-visible (UV-VIS) e infrarrojo (IR)	52
4.4. Caracterización dieléctrica	52
4.4.1. Cavity resonante cerrada	53
4.4.2. Circuito resonante	54
4.4.3. Impedancímetro	56
4.5. Caracterización eléctrica	56
4.5.1. Conductividad eléctrica volumétrica	56
4.5.2. Conductividad eléctrica superficial	57
4.5.3. Espectroscopía de impedancia compleja (IC)	58
4.6. Referencias	60
CAPÍTULO 5: PREPARACIÓN POR SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL EN ATMÓSFERA CONTROLADA: SISTEMA DG60	61
5.1. Resultados experimentales y discusión	62
5.1.1. Caracterización de las muestras sinterizadas	62
5.1.2. Discusión de resultados	64
5.2. Conclusiones	65
5.3. Referencias	66
CAPÍTULO 6: PREPARACIÓN POR SINTERIZACIÓN BAJO PRESIÓN UNIAXIAL (I): SISTEMA GLASSY	67
6.1. Resultados experimentales y discusión	68
6.1.1. Caracterización analítica y cristalográfica.....	68
6.1.2. Caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido.....	71
6.1.3. Caracterización microestructural por microscopía de electrones transmitidos.....	72
6.1.4. Caracterización óptica por medidas de absorción óptica en UV-VIS e IR.....	76
6.1.5. Propiedades dieléctricas a temperatura ambiente	79
6.1.6. Conductividad eléctrica en función de la temperatura	80
6.2. Conclusiones	84
6.3. Referencias	85

CAPÍTULO 7: PREPARACIÓN POR SINTERIZACIÓN BAJO PRESIÓN UNIAXIAL (II):	
SISTEMA PECHINI	86
7.1. Resultados experimentales y discusión	87
7.1.1. Caracterización de los precursores sintetizados	87
7.1.1.1. Evolución térmica del precursor	87
7.1.1.2. Caracterización analítica y cristalográfica	88
7.1.1.3. Caracterización óptica por espectroscopía de IR	89
7.1.1.4. Estudio morfológico por microscopía electrónica de barrido	90
7.1.2. Caracterización de las muestras sinterizadas	91
7.1.2.1. Caracterización analítica	91
7.1.2.2. Caracterización cristalográfica por difracción de rayos X	93
7.1.2.3. Caracterización óptica por espectroscopía de IR	94
7.1.2.4. Caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido	95
7.1.2.5. Caracterización microestructural por microscopía de electrones transmitidos.....	98
7.1.2.6. Caracterización dieléctrica a temperatura ambiente	103
7.1.2.7. Caracterización por impedancia compleja	106
7.2. Conclusiones	111
7.3. Referencias	113
CAPÍTULO 8: PREPARACIÓN POR SINTERIZACIÓN BAJO PRESIÓN ISOSTÁTICA:	
SISTEMA SINTER-HIP	115
8.1. Resultados experimentales y discusión.....	116
8.1.1. Caracterización analítica y cristalográfica	116
8.1.2. Caracterización óptica por espectroscopía de IR	118
8.1.3. Caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido	119
8.1.4. Caracterización microestructural por microscopía de electrones transmitidos.....	122
8.1.5. Caracterización eléctrica por impedancia compleja	124
8.2. Conclusiones	130
8.3. Referencias	132
CAPÍTULO 9: IMPLANTACIÓN DE C EN MATERIALES DE Al₂O₃: SISTEMA JPI	133
9.1. Resultados experimentales y discusión	134
9.1.1. Caracterización de los materiales implantados	135
9.1.1.1. Simulación de la implantación iónica	135

9.1.1.2. Medidas de difracción de rayos X de ángulo rasante	140
9.1.1.3. Caracterización óptica por espectroscopía de IR	143
9.1.1.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	144
9.1.1.4.1. Estudio XPS superficial	144
9.1.1.4.2. Estudio XPS en profundidad por decapado iónico	148
9.1.1.5. Estudio microestructural por microscopía electrónica de barrido.....	153
9.1.1.6. Estudio microestructural por microscopía de electrones transmitidos.....	154
9.1.1.7. Efecto de la implantación en la conductividad superficial del Al ₂ O ₃	158
9.1.2. Efectos del tratamiento térmico oxidante después de la implantación	160
9.1.2.1. Análisis por difracción de rayos X de ángulo rasante	161
9.1.2.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	162
9.1.2.3. Conductividad superficial en función de la temperatura	165
9.2. Conclusiones	167
9.3. Referencias	169
 CAPÍTULO 10: CONCLUSIONES FINALES.....	 171

CAPÍTULO 1

Prólogo y estructura de la tesis

Los materiales en el interior de un futuro reactor de fusión estarán expuestos a un entorno agresivo como consecuencia del campo de radiación existente. El plasma caliente generará un flujo muy importante de neutrones de alta energía, de radiación gamma y de partículas, que afectarán a los materiales situados en la primera pared, y aunque en menor medida, también a los sistemas alejados de ella (como los de calentamiento o los de diagnóstico). Preocupan especialmente, por su efecto en las propiedades físicas a gran escala, los diferentes defectos que la radiación ionizante puede inducir en la estructura del material causados por el desplazamiento atómico y los procesos de ionización. Sumado a esto, las reacciones nucleares con los neutrones generarán productos de transmutación que impurificarán el material modificando su comportamiento físico y los requisitos necesarios exigidos como materiales funcionales. A esto se añade el efecto que la temperatura puede producir, y que puede ser puntualmente alta si ocurren disrupciones del plasma.

Dentro de los distintos materiales empleados en el reactor nuclear, los aislantes son críticos ya que su mal funcionamiento afecta tanto a la operatividad y al control, como a la seguridad de la máquina. En particular se trata fundamentalmente de cerámicas oxídicas que forman parte de la vasija de vacío que contiene al plasma, de los sistemas de calentamiento, de algunos dispositivos de diagnóstico y de control remoto. Son materiales que por su naturaleza se ven ampliamente afectados por la radiación ionizante y de desplazamiento, incluso para tasa de dosis y dosis totales bajas.

El óxido de aluminio, o alúmina, es uno de los cerámicos aislantes sobre los que el grupo de Materiales para Fusión del CIEMAT viene trabajando desde hace años. Las propiedades dieléctricas de alúminas comerciales han sido ampliamente caracterizadas y estudiadas en un amplio espectro de frecuencias en materiales modificados a escala de laboratorio. Diversos dispositivos experimentales especiales han hecho posible la medida de la permitividad y la tangente de pérdidas durante irradiación con electrones, estudiándose así el efecto de la radiación ionizante en el comportamiento aislante. Todo ello ha permitido concluir que la degradación de sus propiedades como aislante eléctrico a determinadas frecuencias viene condicionada por la presencia de impurezas homo o heterovalentes con el aluminio, incluso en concentraciones muy bajas. Y así se ha demostrado para el caso del magnesio, silicio y hierro, elementos que pueden acompañar a las alúminas comerciales como aditivos para facilitar su sinterización y densificación.

La presencia de carbono impurificando este material aislante despierta un gran interés en el campo de la fusión. En el interior del reactor, la interacción de un flujo de neutrones con piezas de alúmina provocará su contaminación con carbono como consecuencia de la transmutación de los elementos integrantes de la matriz. En la primera pared del reactor ITER se ha previsto una carga de $1\text{MW}/\text{m}^2$ por año, lo que daría lugar a la impurificación de la alúmina con 624 ppm de carbono, cantidad suficiente para preocupar a la comunidad científica y ser aconsejable el estudio de la degradación de sus propiedades. El carbono presenta además una solubilidad muy baja en la red cristalina del óxido de aluminio, por lo que tenderá a segregarse en los bordes de grano del cerámico. Siendo parte de la estructura dará lugar a la formación de compuestos localizados y defectos reticulares, mientras que como segunda fase tenderá a establecerse en su forma amorfa, esencialmente grafito pero sin llegar a adoptar una estructura cristalina macroscópica. Debido a la deslocalización de los electrones del orbital π , el grafito es conductor de la electricidad. Esta característica debería modificar el carácter aislante eléctrico de la matriz que lo contiene, alterando las propiedades del dispositivo en operación. Por otra parte, la alteración de la superficie de sustratos de alúmina como resultado del depósito de partículas de carbono que provienen de la erosión de dispositivos de C/C cercanos despierta dudas sobre la alteración de la baja resistividad de este material. Finalmente, si las partículas erosionadas de C llegan a los dispositivos de alúmina con una energía suficiente se producirá su implantación en la superficie del cerámico. La implantación de cualquier especie, y particularmente del carbono, viene asociada con la formación de defectos reticulares y cambios en las

propiedades físicas como consecuencia de las colisiones atómicas y excitaciones electrónicas. La debilitación de la estructura cristalina es origen de la degradación mecánica, parámetro importante en un dispositivo funcional cuya erosión perturba las condiciones de vacío y elementos colindantes en la cámara del reactor.

En el trabajo expuesto en esta memoria se ha pretendido analizar diferentes aspectos de las propiedades físicas de la alúmina dopada con carbono que pudieran verse afectados por la introducción del carbono como impureza o dopante. Siempre con el objetivo de establecer los límites de operación en el ámbito de la fusión que este material presentaría en una eventual modificación de su composición por la aparición de carbono en superficie o disuelto en la solución sólida de la alúmina.

En particular se hace un estudio detenido de la respuesta dieléctrica y eléctrica de composiciones con contenido variable de carbono, tratando de dar explicación al cambio en sus propiedades físicas a través del conocimiento de su microestructura. Tanto en la discusión como las conclusiones derivadas de estos estudios se pondrá de manifiesto la estrecha relación entre la microestructura, como herramienta que permite conocer el material en su interior, y el comportamiento físico a escala macroscópica. Con este trabajo se ha pretendido dar una visión del efecto de la presencia del carbono en todo el volumen del material cerámico sobre sus propiedades físicas. Para ello se han preparado alúminas cerámicas con carbono disperso mediante mezcla mecánica de los constituyentes o a partir de la síntesis de un precursor orgánico, donde el carbono se mantiene como consecuencia de una pirólisis parcial. Asimismo, el análisis del efecto del carbono se ha querido investigar para el caso de que el aislante se vea afectado por la implantación superficial con partículas desprendidas de otros componentes de la cámara del reactor. Este caso se ha estudiado en muestras de alúmina comercial sobre las que se ha implantado carbono en diferentes dosis y con un perfil de implantación tal que el elemento no penetra más allá de unos 200 nm de la superficie.

En la memoria que a continuación se presenta, el primer acercamiento simple y obvio al dopado con carbono del material aislante es en su volumen mediante la adición y dispersión de carbono en polvos comerciales de alúmina. La descripción del método de preparación y posterior procesamiento para llegar al material cerámico se detalla en el **capítulo 3**. Se han preparado lotes de alúminas cerámicas con carbono disperso siguiendo el método tradicional de procesamiento mediante la mezcla mecánica de los componentes, añadiendo el carbono como partículas de diferente geometría. Es éste un método que presenta el inconveniente de una distribución relativamente inhomogénea de los componentes, dado el tratamiento mecánico.

Debido a los resultados obtenidos por el mezclado mecánico, en una segunda aproximación a la preparación de este material compuesto se abordó la síntesis a partir de un precursor orgánico del óxido de aluminio, donde se introduce el carbono jugando con la eliminación parcial de los compuestos orgánicos (capítulo 7). Durante la calcinación, la descomposición térmica parcial del precursor resultó en la formación simultánea del óxido metálico y de una segunda fase rica en carbono. La posterior sinterización en vacío o en atmósfera pobre de oxígeno permitió mejorar la cristalinidad del óxido, creando una segunda fase de carbón amorfo perfectamente distribuida.

La sinterización convencional en atmósfera variable (capítulo 5) no logró una densidad del material compuesto superior al 80 % de su densidad teórica debido a la falta de contacto entre los granos de la matriz que restringe el transporte de masa. Además, la mayor parte del dopante se perdió durante los tratamientos térmicos. El carbono es un elemento de fácil combustión en las condiciones de formación y densificación de un óxido refractario, lo que llevó a la evaluación de otros métodos de sinterización a fin de evitar su eliminación de los muestras de estudio. Fue necesaria una sinterización por prensado uniaxial o isostático en

caliente para que la densificación del cerámico fuera la adecuada (cercana a la teórica) y el dopante se mantuviera en los materiales.

La caracterización microestructural de cualquiera de estos sistemas de muestras es decisiva para la interpretación de las propiedades eléctricas y dieléctricas que se detallan al final de cada capítulo. En el **capítulo 4** se describen las diversas técnicas experimentales utilizadas para la caracterización y el estudio de las propiedades físicas de los sistemas de muestras preparados.

En el **capítulo 5** se hace una breve recopilación de los resultados no demasiado favorables obtenidos al fabricar muestras cerámicas mediante la dispersión mecánica de alúmina comercial y partículas no geométricas de carbón amorfo y por sinterización convencional en atmósfera controlada. La pobre sinterización lograda después de un tratamiento térmico sin presión en diferentes atmósferas no permite la densificación ni el estudio con garantías de las propiedades físicas. Sin embargo, el **capítulo 8** revisa los resultados obtenidos con muestras de este sistema procesadas por prensado isostático en caliente (sinter-HIP), comprobándose la formación de una película de carbono en borde de grano que aumenta la conductividad del material compuesto.

La dispersión de partículas esféricas de carbón amorfo en alúmina es mucho más efectiva. Su sinterización asistida con presión uniaxial permite obtener materiales compuestos de elevada densidad. Estas muestras dan lugar al estudio pormenorizado de las propiedades dieléctricas que se discute en el **capítulo 6**. Las consecuencias de la adición de carbono se verán apoyadas con el estudio de la microestructura y del análisis de los espectros de absorción óptica en ultravioleta-visible e infrarrojo, de difracción de rayos X y de la conductividad eléctrica, que refuerzan las conclusiones finales.

En un esfuerzo por homogeneizar la distribución de una segunda fase de carbono se llevó a cabo la síntesis del material compuesto a través de un método químico con la formación de un precursor orgánico del óxido de aluminio. En el **capítulo 7** se repasan los resultados obtenidos de la caracterización cerámica y microestructural de las muestras obtenidas, y se establece su relación con las medidas de la tangente de pérdidas, realizadas en función de la frecuencia. Una mejor comprensión de los procesos de movimientos de cargas eléctricas se obtiene del análisis de los espectros de impedancia compleja en función de la temperatura.

Por otra parte, el **capítulo 9** se dedica al estudio de la degradación de una alúmina expuesta a la implantación de iones C^+ , revisando de esta manera la posibilidad de introducirse el carbono en superficie. Durante la operación, en el reactor se espera que exista la eyección de los elementos integrantes de componentes cercanos debido a las irrupciones del plasma. El carbono procedente de los materiales compuestos C/C podría introducirse y modificar las propiedades de la alúmina. En este capítulo, se recogen los resultados de la aplicación previa de un programa de simulación, definiendo el perfil de carbono implantado y la deslocalización del oxígeno y aluminio, que se comprueba con total coincidencia en los posteriores análisis experimentales. La discusión del efecto de la implantación de carbono se basará en las modificaciones observadas tanto en la estructura cristalina como en el carácter aislante del material. Se valorará la recuperación de sus cualidades mediante el tratamiento con temperaturas bajas durante tiempos prolongados.

Al término de cada capítulo se recogen las conclusiones parciales extraídas del análisis de los resultados obtenidos con el correspondiente sistema de muestras, terminando con una relación de las referencias bibliográficas que se han manejado para su discusión.

CAPÍTULO 2

Introducción

2. Introducción

2.1. Fusión Nuclear

La producción y la utilización de la energía se ha convertido en los últimos tiempos en objeto de discusión y preocupación por parte de la comunidad mundial, debido a que el consumo se ha disparado y además muchos de los recursos energéticos no renovables tienen fecha de caducidad. En este enclave, la fusión termonuclear se presenta como una de las pocas opciones energéticas con capacidad de suministrar energía a escala suficiente como para cubrir la demanda predecible para el próximo siglo¹.

En una reacción de fusión, dos núcleos atómicos ligeros se unen para formar uno de mayor peso atómico y de masa inferior a la suma de las masas de los dos núcleos que se han fusionado para formarlo (figura 2.1.). Esta diferencia de masa entre los núcleos iniciales y el resultante de la reacción se libera en forma de una enorme cantidad de energía conforme a la ecuación einsteniana $E = m c^2$, donde m es la diferencia de masa observada en el sistema antes y después de la fusión y c es la velocidad de la luz.

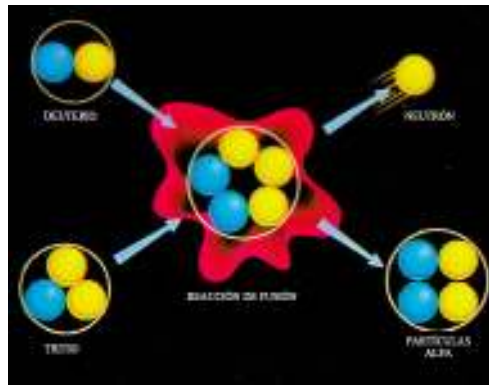
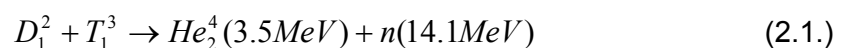


Figura 2.1: Esquema de una reacción de fusión nuclear donde un núcleo de deuterio y uno de tritio se unen para formar una partícula alfa (átomo de helio), liberando un neutrón y una elevada cantidad de energía.

Para que las reacciones de fusión tengan lugar es necesario aplicar una cantidad muy elevada de energía inicial capaz de vencer la repulsión electromagnética inherente entre los núcleos y acercarlos lo suficiente ($<10^{-5}$ m) para que actúe la atracción nuclear. Las fuerzas de repulsión coulombianas son proporcionales a la carga de los núcleos que interactúan, y por ello, los plasmas de la familia del hidrógeno son los más adecuados para conseguir la fusión. En particular, la reacción que presenta mayor sección eficaz para temperaturas relativamente bajas y, por tanto, la más fácil de obtener de manera controlada es aquella en la que dos isótopos del hidrógeno (deuterio y tritio) se unen generando una partícula alfa (He_2^4) y un neutrón (n), según el esquema de reacción 2.1. Esta reacción será la empleada en los reactores de fusión termonuclear de primera generación^{2,3}.



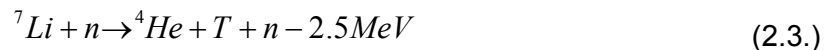
La energía producida por la fusión nuclear presenta importantes ventajas energéticas, medioambientales y de seguridad respecto a los actuales recursos energéticos (combustibles fósiles, fisión nuclear,...). En primer lugar, los combustibles que emplea son baratos, abundantes, no radioactivos y están distribuidos geográficamente de manera

uniforme. Se sabe que el agua de los lagos y los océanos contiene deuterio suficiente como para generar energía durante millones de años; además, sólo cincuenta vasos de agua de mar contienen el deuterio necesario como para producir la misma energía que dos toneladas de carbón. Por otro lado, la fusión posee un potencial energético más amplio que la fisión y no es una reacción en cadena, por lo que puede detenerse de forma instantánea cerrando sencillamente el suministro de combustible. En cuanto a los residuos que se generan por fusión, estos son de baja activación radiactiva por lo que son mucho menos peligrosos que aquellos procedentes de la fisión nuclear. Si tenemos en cuenta además que no produce contaminación atmosférica que provoque la lluvia ácida o el efecto invernadero, la fusión termonuclear podría ser una de las maneras más ecológicas de solventar la acusada dependencia actual de los combustibles fósiles.

2.1.1. Problemática y tecnología asociada a la fusión termonuclear controlada

A pesar de las ventajas que la fusión nuclear ofrece para la generación de energía, la construcción de un reactor de fusión presenta una serie de problemas inherentes a la propia reacción nuclear.

El primer problema que se plantea es el **abastecimiento del tritio como combustible**. Como ya se ha indicado, el deuterio es abundante en nuestro planeta pero el tritio no existe en estado natural dado su corta vida media. A pesar de este inconveniente, este isótopo puede generarse en el propio reactor a partir de litio haciendo impactar sobre este elemento los neutrones producidos en la reacción nuclear, según los siguientes esquemas de reacción:



De este modo, usando una envoltura de litio que recubra la parte central del reactor, se podría producir suficiente tritio para el autoabastecimiento de las reacciones.

Otro problema a solventar en tecnología de fusión es el **calentamiento del plasma**. A pesar de que la fusión entre los isótopos del hidrógeno es la más sencilla energéticamente hablando, el aporte de energía necesaria para su unión se estima en al menos 10 keV, lo que equivale a temperaturas del orden de unos 100 millones de grados centígrados. A estas temperaturas tan elevadas, los átomos e isótopos se encuentran totalmente ionizados, encontrándose los electrones y los núcleos separados formando lo que se conoce como *plasma*. Cuando la temperatura se eleva lo suficiente y comienzan a producirse las reacciones de fusión, una parte de la energía liberada puede aprovecharse para calentar el plasma. En el caso de la reacción deuterio-tritio, las partículas alfa generadas entregan su energía al plasma, pero los neutrones lo atraviesan sin depositar energía. Como los neutrones llevan asociada el 80% de la energía producida en la reacción de fusión, sólo un 20% del total se deposita en el plasma. La viabilidad de la fusión termonuclear como medio de producción de energía requiere por tanto la solución del problema de conseguir crear más energía en las reacciones de fusión que la que hay que aportar externamente para que el proceso comience y se mantenga. Según el criterio de Lawson⁴, para que un reactor de fusión produzca más energía de la que consume, el plasma debería permanecer confinado durante al menos dos segundos a 150 millones de grados centígrados y con una densidad de 2×10^{14} partículas/cm³. A día de hoy aún no se ha conseguido un balance energético positivo en este sentido.

Para alcanzar los valores tan elevados de temperatura es necesario calentar el plasma de manera eficiente, especialmente a los iones, por ser los implicados en la reacción nuclear. En los reactores de fusión el principal aporte de energía al combustible nuclear se realizará por medio de bobinas superconductoras que inducirán una corriente de varios millones de amperios en el plasma y que por el efecto Joule calentarán el plasma. Éste se considera el primer sistema de calentamiento y se le conoce como *calentamiento óhmico* (figura 2.2.). Sin embargo, a medida que la temperatura del plasma suba, este tipo de calentamiento irá siendo menos efectivo, de manera que la temperatura sólo llegará a alcanzar unos pocos millones de grados. Para alcanzar temperaturas más altas se necesitará proporcionar un calentamiento adicional mediante sistemas de calentamiento externos. En fusión termonuclear estos sistemas serán el calentamiento por radiofrecuencia y la inyección de neutros.

El *calentamiento por radiofrecuencia*, eleva la temperatura del plasma inyectando en su seno ondas de radiación electromagnética de alta potencia y a diferentes frecuencias, que transfieren su energía mediante absorción resonante (figura 2.2.). Tanto los electrones como los iones del plasma por el hecho de estar moviéndose en el seno de un campo electromagnético poseen una frecuencia de resonancia (frecuencia ciclotrónica). Esta frecuencia depende del campo magnético, la masa y la carga de la partícula, por lo que existen frecuencias de absorción en el plasma asociadas a iones y electrones dando así lugar a dos sistemas de calentamiento de radiofrecuencia: Sistema ICH (calentamiento ciclotrónico iónico) y sistema ECH (calentamiento ciclotrónico electrónico) de sus siglas en inglés. Además, el plasma posee otras resonancias asociadas a las interacciones entre electrones e iones. Estas resonancias se sitúan a frecuencias intermedias entre el ICH y el ECH proporcionando el llamado sistema LH ("Low Hybrid"). Las frecuencias de estos tres sistemas dependen de los campos magnéticos, oscilando entre 10 y 100 MHz para ICH⁵, entre 2 y 5 GHz para LH y entre 150 y 200 GHz para el ECH⁶.

El calentamiento por *inyección de neutros* se basa en la introducción de partículas neutras e iones de alta energía en el núcleo del plasma de manera que transfieren su energía cinética a las partículas del plasma mediante colisiones, haciendo que aumente su temperatura (figura 2.2.). Los inyectores de neutros son aceleradores electrostáticos que producen un haz muy intenso de iones con energías del orden de 1 MeV. Debido a la presencia de los potentes campos magnéticos en el reactor, estos iones deben ser neutralizados antes de su entrada en el plasma para evitar que se desvíen a causa de su carga.

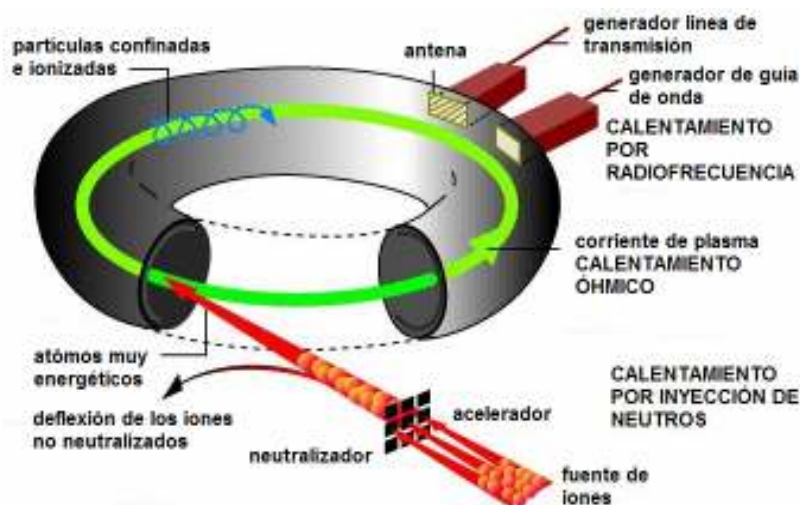


Figura 2.2: Esquema de los distintos sistemas de calentamiento del plasma nuclear.

Una tercera dificultad es la relativa al **confinamiento del plasma**. Una vez creado, el plasma tiende a expandirse rápidamente haciendo muy difícil el confinamiento necesario para que se den las reacciones nucleares. Además, la necesidad de mantenerlo a alta temperatura hace que sea imposible almacenarlo dentro de un recipiente sólido, ya que al entrar en contacto con las paredes del mismo el plasma se enfriaría y el recipiente se dañaría. Se plantea entonces el problema de cómo confinar el plasma durante suficiente tiempo a temperaturas tan elevadas. Actualmente, existen dos métodos diferentes para lograrlo:

El primer método, denominado *confinamiento inercial*, consiste en crear un medio tan denso que las partículas no tengan prácticamente ninguna posibilidad de escapar sin chocar entre sí. Esto se consigue haciendo incidir sobre una minúscula esfera de plasma un láser ó láseres de gran potencia de manera que la cápsula de combustible implosiona bajo los efectos de la onda de choque (figura 2.3.). Por este método se logra contener el plasma por muy poco tiempo (microsegundos) pero a densidades muy altas con lo que se pueden producir un número muy elevado de reacciones nucleares.

En el segundo método, llamado *confinamiento magnético*, el plasma se comprime mediante campos magnéticos que hacen que las partículas cargadas describan trayectorias helicoidales siguiendo la dirección de las líneas del campo aplicado (figura 2.3.). Para ello se emplean electroimanes dispuestos de tal forma que las líneas del campo se cierran sobre sí mismas y quedan contenidas en una región limitada del espacio, obligando a los núcleos y a los electrones del plasma a estar limitados a ese espacio, evitando que se acerquen a la pared del reactor. Por este método, el plasma se confina a densidades más modestas que las logradas por el confinamiento inercial pero durante tiempos lo suficientemente largos como para conseguir que se produzcan un número elevado de reacciones de fusión.

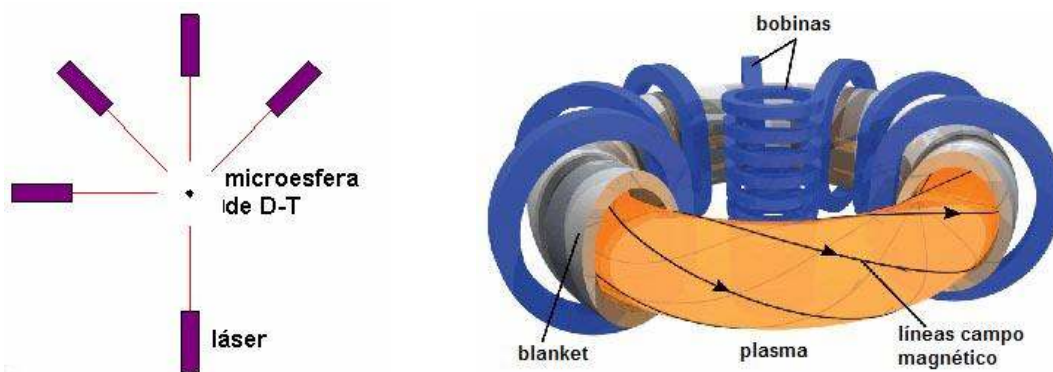


Figura 2.3: Representación del confinamiento inercial (izquierda) y magnético (derecha) del plasma nuclear.

El confinamiento magnético es el que se utiliza en los actuales reactores experimentales entre los que se distinguen dos tipos: TOKAMAK y STELLERATOR (figura 2.4.).

Los *Stellerators* nacieron en 1951 en Princeton (EEUU) y fueron los primeros modelos magnéticos de reactor. Este tipo de máquinas confinan el plasma mediante un campo magnético generado por medio de bobinas toroidales externas al plasma, de manera que no se induce ninguna corriente en el plasma. Esto permite obtener un funcionamiento continuo del dispositivo. El principal inconveniente de este diseño era la infiltración del plasma entre las líneas del campo. La construcción de este tipo de máquinas fue abandonándose a medida que los experimentos de fusión se hicieron mayores ya que los Stellerators requieren precisiones muy altas para su construcción.

El desarrollo en investigación de confinamiento magnético llevado a cabo por la Unión Soviética mejoró el modelo Stellarator naciendo los reactores tipo *Tokamak*. Estos reactores tienen forma toroidal y confinan el plasma mediante dos campos magnéticos, uno cuyas líneas magnéticas rodean la cámara toroidal y el otro creado por la intensa corriente eléctrica que se induce en el interior del plasma. La combinación de los dos campos da lugar también a la torsión de las líneas de campo sobre las superficies magnéticas; con ello se evita que el plasma se escape como consecuencia de las derivas magnéticas de las partículas. Sin embargo, a diferencia de los Stellarators, la corriente creada en el plasma hace que su funcionamiento sea pulsado.

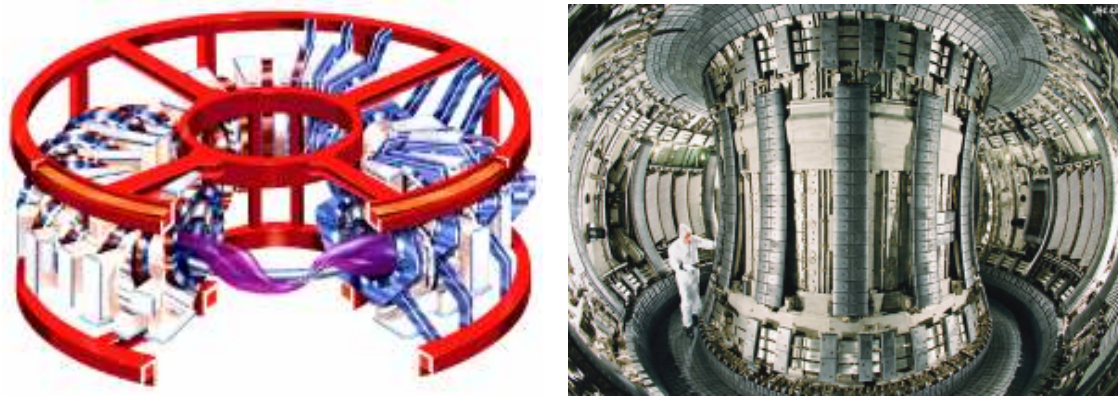


Figura 2.4: Diseño del reactor tipo Stellarator HELIAC FLEXIBLE TJII del CIEMAT-Madrid (izquierda) e interior del reactor tipo Tokamak JET, en Abingdon-Reino Unido (derecha).

2.1.2. Estado actual y perspectivas de futuro

Desde la construcción de los primeros dispositivos de plasma hace más de 40 años se han producido importantes avances en el campo de la fusión. El progreso necesario para llegar a la construcción de un reactor de fusión operativo se ha dividido en tres etapas:

La primera etapa, consiste en demostrar la capacidad de producir un plasma en condiciones de densidad, temperatura y tiempo de confinamiento suficientes para dar lugar a reacciones de fusión de forma controlada. Este objetivo se cumplió hace varios años en dos máquinas Tokamak distintas: en la máquina experimental de fusión JET (Joint European Torus)^{7, 8}, instalación de la Comunidad Europea en Culham (Reino Unido), y posteriormente en 1991 en el reactor TFTR (Tokamak Fusion Test Reactor)⁹ en el Princeton Plasma Physics Laboratory (Estados Unidos). Recientemente se ha logrado confinar plasma a una temperatura similar a la del Sol durante aproximadamente un segundo en el reactor español de fusión TJ-II, del CIEMAT (Madrid), aunque empleando exclusivamente hidrógeno como combustible.

Demostrada la capacidad de la producción de energía por fusión nuclear, la siguiente etapa conllevará la construcción de un reactor que demuestre la viabilidad tecnológica para producir energía eléctrica a partir de la de fusión. Este reactor será ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor)¹⁰, que se ubicará en Cadarache, Francia y cuya licencia de construcción se espera para mediados del año 2008.

Una vez optimizado ITER, la última etapa será la construcción de un reactor de demostración (DEMO), capaz de generar una cantidad significativa de electricidad y en última instancia, la construcción de un reactor prototipo (PROTO) de características comerciales.

2.2. El Proyecto ITER

En 1992 se decidió dar el paso siguiente en la investigación de fusión nuclear, naciendo el denominado Proyecto ITER¹¹, un programa de cooperación científica sin precedentes fruto de la colaboración internacional y emprendido conjuntamente por los principales programas de fusión del Mundo (Europa, Canadá, Japón, Rusia y EE.UU).

Como se ha comentado, el reactor ITER tendrá que demostrar la posibilidad de producir energía de fusión de forma moderada y controlada, probar las tecnologías esenciales para ello en un sistema integrado, así como realizar la prueba de los elementos requeridos para utilizar la fusión como fuente de energía práctica¹². Este reactor será el paso experimental entre el presente, relacionado con los estudios de la física de plasma, y el mañana, consistente en la producción de electricidad en una planta de fusión comercial.

En julio de 2001, las actividades del diseño de ingeniería de ITER¹³ se finalizaron con éxito mostrándose un reactor de fusión experimental tipo Tokamak (figura 2.5.), con un tamaño dos veces mayor que el JET. Se estima que será capaz de producir una potencia térmica de fusión de 500 MW durante unos 1000 segundos, requiriendo para ello el suministro de 73 MW de potencia auxiliar al plasma.

Finalmente y tras largas negociaciones, en junio de 2005 los países promotores acordaron la ubicación final del reactor en la localidad francesa de Cadarache, esperándose su entrada en funcionamiento a finales del año 2016.

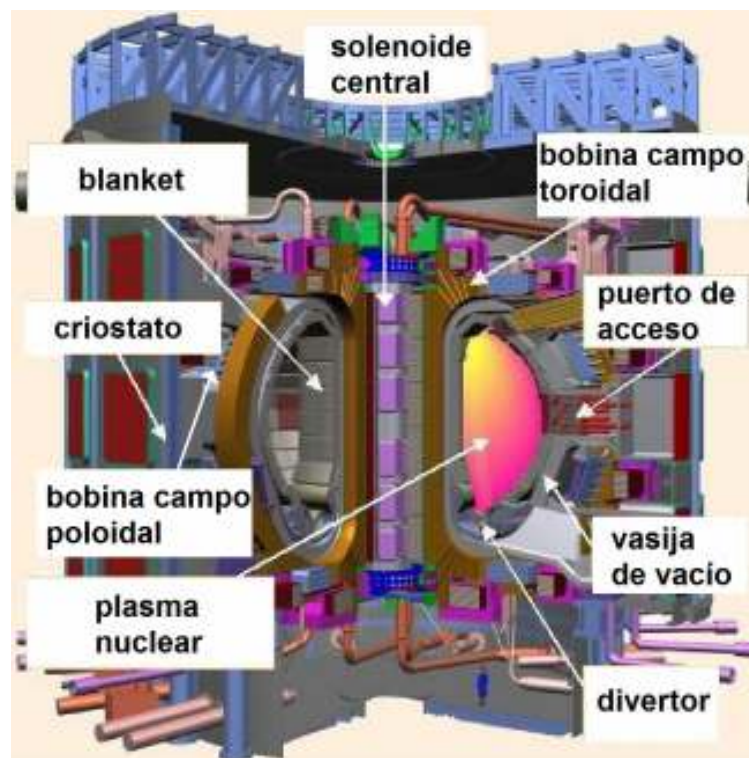


Figura 2.5: Diseño de la estructura del futuro reactor ITER. Nota: el hombre que aparece en la zona inferior derecha muestra la escala del reactor.

2.2.1. Componentes principales del reactor ITER

El reactor ITER (figura 2.5.) se compondrá básicamente de una estructura de soporte, de un criostato con imanes superconductores, una vasija de vacío y la primera pared en contacto directo con el plasma¹⁴.

La **estructura de soporte**, como su propio nombre indica, se encargará de dar soporte físico a todo el reactor. Será una estructura de hormigón que además protegerá a los operarios de las dosis de radiación y permitirá revisar los elementos principales poco tiempo después de cada experimento.

El confinamiento del plasma en ITER se realizará por confinamiento magnético mediante un complejo **sistema magnético** formado por 18 bobinas de campo toroidales, 6 bobinas de campo poloidales, 1 bobina del solenoide central (electroimanes inductores) y varias bobinas para correcciones. Las bobinas de campos toroidales y poloidales generarán un fuerte campo magnético (5T) que confinará, dará forma y controlará el plasma, evitando que toque las paredes de la cámara de vacío. Al mismo tiempo, los campos magnéticos producidos por el solenoide central contribuirán también a confinar el plasma y además inducirán una corriente eléctrica en el mismo para su calentamiento. Todos estos componentes magnéticos estarán hechos de materiales superconductores para minimizar la cantidad de energía consumida para producir los campos magnéticos. Para mantener la condición de superconductividad, el sistema se mantendrá refrigerado con helio supercrítico a -269 °C que circulará mediante un conjunto de bombas criogénicas.

La **vasija de vacío** es el componente del reactor que contendrá el plasma y por tanto el lugar donde tendrán lugar las reacciones de fusión. Estará formada por una estructura de acero inoxidable con una doble carcasa acanalada. El espacio libre entre sus dos capas se llenará de agua para blindar los efectos neutrónicos. En la vasija existirán numerosos puntos de acceso (puertos) para los diferentes módulos y contendrá asimismo el divertor y el blanket. La parte interna de la vasija estará en contacto con las partículas de plasma que escapen al confinamiento por lo que deberá recubrirse con materiales especiales que la protejan y eviten que el plasma se contamine.

En la parte inferior de la vasija de vacío se encontrará el **divertor** o “desviador” de flujo. El divertor estará formado por un sistema integrado por 54 módulos cuya principal función será la de minimizar la interacción entre el plasma y la pared de la cámara de reacción. Para ello, los módulos del divertor modificarán la estructura de las líneas de campo magnético en la capa externa de plasma de modo que el plasma que se encuentre próximo a la pared se desviará hacia una cámara separada donde será neutralizado y eliminado. Además de esta función, el divertor actuará como soporte mecánico y se encargará de absorber el flujo de energía producido por las partículas cargadas así como de extraer de la cámara de vacío el helio y las impurezas generados durante la reacción de fusión.

El **blanket**, traducido al español como “manto”, estará también situado en el interior de la vasija de vacío y consistirá en una serie de módulos que se situarán rodeando toda la cámara de reacción. Este componente tendrá dos funciones principales. La primera será extraer la energía de los neutrones para calentar un circuito de agua y producir vapor, que alimentará los generadores eléctricos. La segunda será producir tritio a partir del litio que se encontrará en sus módulos. Cuando los neutrones impacten contra el blanket, estos reaccionarán con el litio, produciéndose tritio (ver ecuaciones 1.2. y 1.3.) que se extraerá para ser utilizado como combustible en el mismo reactor. Rodeando al blanket se encontrará una capa de blindaje cuya función será impedir el paso de los neutrones que se escapen y de la radiación γ generada en la reacción nuclear.

El **criostato** será la parte más externa del reactor y contendrá en su interior todo el sistema de bobinas magnéticas y la vasija de vacío. Estará constituido por una sección cilíndrica atornillada y sellada por su parte superior e inferior que dispondrá de un gran número de penetraciones o puertos (~400). La función principal del sistema criogénico será proporcionar el aislamiento térmico para las bobinas magnéticas y actuar como una segunda barrera. Para ello empleará helio a una temperatura de -200 °C para mantener los imanes a una temperatura de -269 °C, garantizando así la superconductividad de las bobinas conductoras, además de suministrar el helio necesario para el sistema de alto vacío de la vasija y el criostato.

Además de las diferentes partes que integran el reactor, existirán una serie de sistemas complementarios que operarán para contener el plasma en el interior de la máquina así como para obtener un correcto funcionamiento de la misma. Estos sistemas son:

El **sistema de calentamiento del plasma** que utilizará los sistemas de radiofrecuencia y la inyección de neutros conjuntamente para elevar la temperatura del plasma.

El **sistema de alimentación de combustible**, que permitirá el suministro de deuterio y tritio al plasma de manera continua, al mismo tiempo que la eliminación de las impurezas del gas y la extracción del tritio generado en el manto de litio para su reutilización como combustible.

El **sistema eléctrico**, que garantizará el suministro estacionario de potencia a todos los demás sistemas así como el suministro pulsado de potencia necesario para el sistema magnético de confinamiento y algunos subsistemas de calentamiento del plasma.

El **sistema de refrigeración**, mediante agua, que será responsable de extraer la energía depositada por los neutrones y por la radiación en los materiales y componentes alrededor del plasma.

El **sistema de mantenimiento remoto**, que permitirá de manera automática y mediante robots la extracción, el mantenimiento, la reparación y la reposición de los componentes del interior del reactor.

Los **sistemas de diagnóstico**, cuya función será la de monitorizar cada aspecto del plasma (temperatura, cantidad, impurezas,...) para posteriormente permitir desarrollar nuevos códigos de ordenador capaces de predecir los resultados de la máquina y prever su funcionamiento.

El **sistema de control**, que será capaz de controlar la operación del reactor a partir de la información obtenida por el sistema de diagnóstico.

Junto con los sistemas anteriores, habrá una larga lista de sistemas auxiliares necesarios para el correcto funcionamiento del reactor ITER, tales como los responsables del suministro de gases y fluidos, protección contra incendios, ventilación, etc.

2.3. Materiales aislantes en el reactor de fusión

Las líneas actuales de investigación en fusión no sólo comprenden las del diseño y construcción de un reactor de fusión nuclear, sino que además existen importantes líneas dedicadas al estudio de los diferentes materiales que se van a utilizar dependiendo de su localización y de su aplicación. Entre estos se encuentran los materiales aislantes, que se utilizarán en numerosos sistemas del reactor^{15, 16, 17, 18}, como los sistemas de calentamiento, los sistemas de diagnóstico, y también en las aplicaciones de control remoto. Estos

materiales serán críticos ya que afectarán no sólo a la operación y el control si no también a la seguridad de la máquina.

Existen tres tipos genéricos de materiales que podrán utilizarse como aislantes eléctricos en los reactores de fusión¹⁹: materiales inorgánicos policristalinos (cerámicas), vidrios inorgánicos y polímeros orgánicos.

Los aislantes orgánicos son muy susceptibles de ser dañados por la radiación, tanto por colisión de partículas con los átomos del material como por la radiación ionizante. Este hecho los ha descartado de la gran mayoría de las aplicaciones y únicamente pueden emplearse en regiones muy protegidas, como las bobinas superconductoras. En cambio, los materiales cerámicos y vítreos apenas se ven afectados (de manera permanente) ni por la radiación ionizante ni por la irradiación con partículas. Esta escasa sensibilidad a la radiación puramente ionizante y su capacidad para trabajar a muy altas temperaturas hacen de estos materiales los candidatos más apropiados para ser utilizados como aislantes en las condiciones más severas. Las mejores propiedades físicas, en cuanto a resistencia mecánica, rigidez, estabilidad estructural, etc., de las cerámicas frente a los vidrios ha llevado a la conclusión de que son los materiales más idóneos para ser utilizados, a pesar de que los vidrios pueden conformarse más fácilmente.

2.3.1. Localización de los aislantes cerámicos

(I) Vasija de vacío

Se estima que en la región de la primera pared y alrededores la radiación se inducirá en los materiales una conductividad entre 10^{-6} y 10^{-4} S/m. Por lo tanto, se necesitarán materiales aislantes con una resistividad eléctrica mayor que $\sim 3 \times 10^2 - 10^5 \Omega$. Además esta condición no deberá modificarse bajo irradiación. Los aislantes candidatos para este uso serán el óxido de aluminio (Al_2O_3) y el óxido de magnesio (MgO)²⁰. Se emplearán como aislantes de los módulos del blanket y para la propia vasija de vacío. Además de su capacidad como aislantes eléctricos, estos materiales tendrán que cumplir una función estructural al tener que ser capaces de soportar importantes cargas estáticas y dinámicas.

(II) Sistemas de diagnóstico

Los sistemas de diagnóstico se instalarán en diversas zonas del reactor (vasija de vacío, puertos de diagnóstico, espacio entre la vasija de vacío y el criostato, etc.) pero serán aquellos instalados en la vasija de vacío cercanos a la primera pared los que tendrán que soportar las condiciones de trabajo más extremas. En esta región se registrarán elevados flujos de neutrones, radiación gamma y partículas neutras que producirán importantes calentamientos. Además, en esta región se espera que se evapore parte del material que compone el divertor y la primera pared, que se redepositará en las superficies de los materiales cercanos. Por lo tanto, las principales condiciones que deberán cumplir los aislantes en esta parte de la máquina serán: alta resistividad eléctrica, reflectividad, absorción óptica y fluorescencia así como óptimas propiedades mecánicas y térmicas²¹. La propiedad de interés dependerá en cada caso de la aplicación del componente de diagnóstico (ventanas de diagnóstico, fibras ópticas, espejos y reflectores, bolómetros, cables, etc). En concreto, los aislantes cerámicos que se emplearán serán Al_2O_3 (mono- y policristalino), MgO , SiO_2 (fundido y cuarzo), AlN , Si_3N_4 , mica, diamante.

(III) Sistemas de calentamiento

Uno de los problemas en el desarrollo de los *inyectores de neutros* es la necesidad del uso de grandes aislantes capaces de trabajar a diferencias de potencial del orden de 1 MV y en

un entorno con alta tasa de radiación ionizante y de neutrones²². Los aislantes suelen presentar un aumento de la conductividad cuando se exponen a radiaciones ionizantes²¹. Este aumento de la conductividad, conocido como efecto RIC y que se explicará más adelante, puede provocar el fallo del acelerador del inyector de neutros. Un segundo problema que aparece en los materiales aislantes cuando son irradiados durante la aplicación de un campo eléctrico es el efecto RIED. Los materiales candidatos para esta aplicación serán, debido a sus dimensiones, materiales comerciales de porcelanas y cerámicas. Entre ellos se encuentra la Al_2O_3 policristalina.

Los sistemas de calentamiento por radiofrecuencia, como se comentó antes, se basan en la absorción en el plasma de campos electromagnéticos externos. Para llegar hasta el plasma, la radiofrecuencia debe atravesar una ventana que actúe como barrera de vacío y de tritio y además permita transmitir toda la potencia del haz (~1 MW). La absorción de una pequeña fracción de la potencia transmitida produciría grandes gradientes térmicos en el material provocando tensiones mecánicas que podrían dar lugar a su fractura. Así, los materiales que actúen como ventana de radiofrecuencia deberán presentar baja absorción dieléctrica, alta conductividad térmica y buenas propiedades mecánicas²³. Además, estas propiedades deben mantenerse durante la irradiación. Los materiales candidatos para ser utilizados como ventanas varían según la frecuencia de aplicación. En la actualidad los de mayor relevancia son el Al_2O_3 policristalino (ventana ICH), el zafiro (ventana ECH), el BeO (ventana LH), el Si (ventana ECH) y el diamante (ventana ECH).

En la tabla 2.1. se muestra un resumen los materiales cerámicos ensayados como aislantes para los reactores de fusión y su aplicación dentro de la máquina.

Tabla 2.1: Principales aislantes cerámicos candidatos para su uso en ITER.

Material	Aplicación	Principales propiedades
Al_2O_3 monocristal y policristalina	Aislante eléctrico general (vasija de vacío, blanket, inyectores de neutros); ventana de radiofrecuencia (calentamiento por radiofrecuencia); ventanas ópticas y substratos para bolómetros (sistemas diagnóstico)	Efectos RIC/RIED, transmitancia, propiedades dieléctricas, propiedades mecánicas
MgO	Aislante mineral (cables para diagnósticos y bobinas magnéticas)	Efectos RIC/RIED, efecto RIEMF
SiO_2 fundido y cuarzo	Ventanas de diagnóstico; fibras ópticas	Transmitancia, radioluminiscencia
Diamante	Ventanas de radiofrecuencia de alta energía para calentamiento ECRH	Propiedades dieléctricas, conductividad térmica, propiedades mecánicas
Mica	Substratos para bolómetros	Efectos RIC, conductividad térmica, propiedades mecánicas
BeO	Ventana de radiofrecuencia	Propiedades dieléctricas, conductividad térmica
$MgAl_2O_4$	inyectores de neutros; recubrimientos	Efectos RIC/RIED
SiC	Recubrimiento de la primera pared	Propiedades termomecánicas, refractarias

2.3.2. Degradación de los aislantes cerámicos durante operación

El efecto de la radiación sobre los materiales que integran el reactor es uno de los problemas más importantes que debe resolverse para continuar con el desarrollo de la tecnología de fusión. Los materiales aislantes son especialmente sensibles al efecto de la

radiación puesto que sus propiedades están determinadas principalmente por sus defectos e impurezas.

Desde el punto de vista tecnológico, las principales propiedades a las que hay que atender con vistas a la utilización de los materiales cerámicos en los reactores de fusión son sus propiedades estructurales (tenacidad a la fractura), térmicas (conductividad y calor específico), ópticas (disminución de la transparencia de las ventanas de radiofrecuencia), y en especial sus propiedades eléctricas (cambios en la resistividad, pérdidas dieléctricas, etc).

La radiación puramente ionizante (rayos X y radiación γ) no produce generalmente daños en la estructura de las cerámicas, tan sólo da lugar a procesos electrónicos como la redistribución de carga eléctrica entre las impurezas y algunos defectos preexistentes. Sin embargo, los neutrones, protones y electrones con energía superior a unos cientos de keV, y las partículas pesadas desplazan a los átomos de su lugar en la red cristalina, creando vacantes e intersticiales que pueden agregarse, dando lugar a clusters, partículas coloidales, lazos de dislocación, etc. Además si la energía de las partículas incidentes es lo suficientemente alta, el átomo desplazado puede tener energía como para colisionar con otros átomos, moverlos de sus posiciones y producir una cascada de daño por desplazamiento. Además de estos desplazamientos, los neutrones de alta energía pueden producir helio e hidrógeno (a partir de reacciones (n,α) y (n,p) respectivamente) y transmutaciones nucleares en los aislantes cerámicos, generándose impurezas en su interior¹⁹. Todos estos defectos creados en la estructura de los materiales darán lugar a la alteración de muchas de sus propiedades físicas, ya que éstas dependen de la estructura cristalina de los mismos.

Actualmente se sabe que en un ambiente de radiación existen cuatro tipos de degradación eléctrica que pueden sufrir los materiales cerámicos¹⁵: conductividad inducida por radiación (RIC), degradación eléctrica inducida por radiación (RIED), fuerza electromotriz inducida por radiación (RIEMF) y degradación superficial.

El efecto RIC²⁴ se debe al aumento de la conductividad eléctrica inducida por la radiación al excitar los electrones desde la banda de valencia a la de conducción. El aumento de esta conductividad es proporcional a la dosis y tiempo de irradiación pero también de la temperatura a la que se realiza y del contenido de impurezas del aislante. Se trata de un efecto temporal en el sentido de que al cesar la irradiación, la conductividad inducida desaparece.

El efecto RIED²⁵ alude a la aparición de una alta conductividad en el material después de aplicar sobre él una cierta dosis de radiación a la vez que se somete a un campo eléctrico y a temperaturas entre los 205 y 550 °C. En este caso se trata de una degradación permanente de las propiedades aislantes que permanece aún cuando la radiación y el campo cesan, de manera que la conductividad del material será mayor que la que mostraba antes de irradiarse.

En la figura 2.6. se representa esquemáticamente la evolución temporal de la corriente que atraviesa un aislante por la acción de un campo eléctrico aplicado durante su irradiación. Inicialmente la corriente es muy baja como corresponde a un aislante, como por ejemplo el óxido de aluminio policristalino. La exposición a la radiación produce un aumento inicial de la conductividad (efecto RIC) al activar portadores desde sus posiciones de equilibrio. El efecto disminuye con la presencia de impurezas ya que estas actúan como centros de recombinación para los portadores y reducen así su tiempo de vida medio. Si la radiación incidente también crea defectos en la red cristalina del material, después de un cierto tiempo, se puede producir una degradación eléctrica permanente que da lugar a un nuevo aumento de la conductividad (efecto RIED).

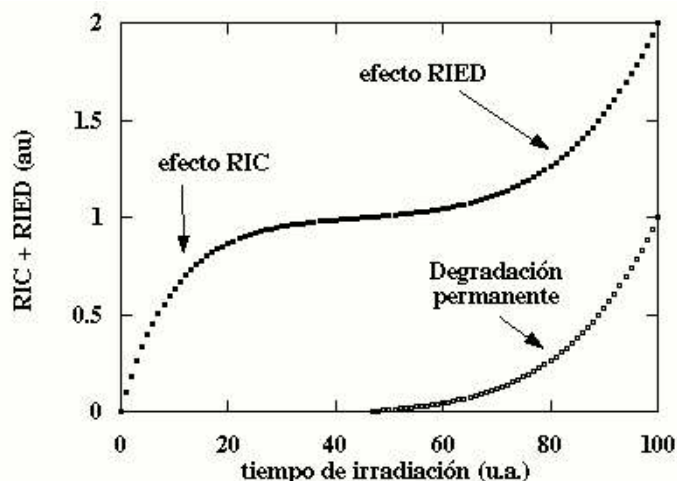


Figura 2.6: Evolución de la corriente eléctrica que atraviesa un aislante por efecto de la radiación.

La radiación también puede producir el denominado efecto RIEMF que es una corriente de carga inducida que degrada la calidad de la señal en los cables minerales aislantes utilizados en las bobinas magnéticas y en los sistemas de diagnóstico. Esta carga procede de las reacciones nucleares y de la dispersión Compton inducida por la radiación gamma, que se da en los materiales circundantes. La asimetría en la distribución de la carga causa la polarización del aislante induciendo un voltaje entre el centro y los conductores externos del cable.

Finalmente, la radiación puede provocar una degradación en la superficie de los aislantes. Existen dos tipos de degradación superficial: una relativa a la contaminación superficial causada por un vacío bajo, por la eliminación del material de la superficie del aislante por impacto de partículas, o por la evaporación de ciertos elementos^{26, 27}; y otra degradación relativa a la reducción del vacío superficial y posiblemente la segregación de impurezas^{28, 29}.

2.4. Propiedades dieléctricas de los aislantes cerámicos

Se denomina como “dieléctricos” a los materiales que no conducen la electricidad, por lo que pueden ser utilizados como aislantes. En estos materiales no existen cargas libres que se puedan desplazar por ellos o la cantidad de las mismas se considera despreciable. Sin embargo posee otro tipo de cargas que se encuentran ligadas a posiciones estables. Cuando se aplica un campo eléctrico externo estas cargas pueden moverse una cierta distancia (se polarizan), generándose dipolos inducidos que se orientan según el campo eléctrico. A su vez, si ya existen dipolos en el material antes de la aplicación del campo también se orientan siguiendo la dirección del mismo.

La polarizabilidad de un material (α) es una magnitud microscópica que relaciona el momento dipolar de las cargas (μ) con el campo aplicado sobre éstas (E) mediante la expresión (2.4.):

$$\mu = \alpha E \quad (2.4.)$$

A nivel macroscópico se habla de polarización (P), siendo ésta una magnitud vectorial que se define como el momento dipolar eléctrico por unidad de volumen. Por tanto, si μ es el momento dipolar inducido en cada átomo y n el número de átomos por unidad de volumen, la polarización puede expresarse mediante la ecuación (2.5.).

$$P = \mu \cdot n \quad (2.5.)$$

En general el vector de polarización resultante P es proporcional al campo eléctrico aplicado E , de manera que también puede definirse cómo:

$$P = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot E \quad (2.6.)$$

donde ε_0 es la constante dieléctrica del vacío y χ es la susceptibilidad eléctrica del material, constante de proporcionalidad que relaciona el campo eléctrico aplicado con la polarización eléctrica inducida e indica la mayor o menor facilidad de la sustancia para ser polarizada.

Cuando un material dieléctrico se introduce entre las placas de un condensador y se genera un campo eléctrico entre ellas, éste se polariza por efecto de dicho campo. Al factor de proporcionalidad entre la capacidad del condensador en vacío (C_c) y con dieléctrico (C_d) se le denomina permitividad relativa del dieléctrico (ε_r):

$$\varepsilon_r = \frac{C_d}{C_c} \quad (2.7.)$$

La *permitividad de un dieléctrico* queda definida como el producto de la permitividad del vacío y de la permitividad relativa del dieléctrico según la expresión (2.8.), siendo uno de los parámetros estudiados en la evaluación de las propiedades dieléctricas de un material.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \quad (2.8.)$$

Por otro lado, se define el vector desplazamiento eléctrico (D) como la relación existente entre el campo aplicado y la polarizabilidad inducida:

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon E \quad (2.9.)$$

Como se ha comentado antes, cuando un dieléctrico se somete a un campo eléctrico tanto los dipolos inducido por éste como los dipolos permanentes se orientan según el campo externo. Sin embargo, esta orientación no es inmediata, si no que existe un cierto tiempo de respuesta que es característico del tipo de polarización. Por ejemplo, las nubes electrónicas de los dipolos inducidos tienen una movilidad elevada por lo que se moverán mucho más rápido que los dipolos permanentes que están asociados a defectos o impurezas existentes en el mismo material.

Si sobre el dieléctrico se aplica un campo eléctrico que varía con el tiempo de forma periódica ($E = E_0 e^{i\omega t}$), éste dará lugar a una polarización y a un factor de desplazamiento también periódicos pero desfasados respecto al campo:

$$D = D_0 e^{i\omega t - \delta} \quad (2.10.)$$

Este desfase (δ), denominado ángulo de pérdidas dieléctricas, está estrechamente relacionado con el tiempo de respuesta del material. De las expresiones 2.9 y 2.10. se deduce que la permitividad del dieléctrico (ε) es un número complejo ($\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$), definiéndose el desfase δ como:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad (2.11.)$$

La *tangente de pérdidas dieléctricas* ($\tan\delta$) es otro de los parámetros que se utilizan para evaluar la capacidad aislante de un dieléctrico, de manera que cuando un material dieléctrico presenta una tangente de pérdidas alta está indicando que está perdiendo sus características de aislante. Normalmente si se sobrepasa el *campo de ruptura del dieléctrico*, es decir, si aumentamos mucho el campo eléctrico que pasa por el dieléctrico, convertiremos dicho material en un conductor. Esto se traduciría en un enorme aumento de su tangente de pérdidas.

El desfase del factor de desplazamiento respecto del campo eléctrico puede expresarse con otra ecuación (2.12.), asumiendo que la polarización del material debe depender de todos los valores que toma el campo en todos los instantes anteriores a t:

$$D(t) = \varepsilon_{\infty} E(t) + \int_{-\infty}^t E(u) F(t-u) du \quad (2.12.)$$

donde $F(t)$ es la *función de decaimiento*, que se relaciona con la permitividad a través de la ecuación (2.13.)

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \int_0^{\infty} F(x) e^{-i\omega x} dx \quad (2.13.)$$

donde ε_{∞} representa la respuesta inmediata de la permitividad a variaciones del campo eléctrico. A partir de la expresión (2.13.) se obtienen las conocidas expresiones de Kramers-König (2.14.), que relacionan la componente real e imaginaria de la permitividad según:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= \varepsilon_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \varepsilon_2(\mu) \frac{\mu}{\mu^2 - \omega^2} d\mu \\ \varepsilon_2(\omega) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [\varepsilon_1(\mu) - \varepsilon_{\infty}] \frac{\omega}{\mu^2 - \omega^2} d\mu \end{aligned} \quad (2.14.)$$

Cuando la frecuencia del campo externo es muy baja, todas las cargas responden prácticamente de forma inmediata a las variaciones del campo. Según aumenta la frecuencia, cada vez habrá más cargas que no serán capaces de seguir al campo dando lugar a un descenso de la polarización. Si se sigue aumentando la frecuencia cada vez existirán menos contribuciones a la polarización. Por lo tanto, la forma de $\varepsilon_1(\omega)$ es una función decreciente con escalones a determinadas frecuencias. A cada escalón de $\varepsilon_1(\omega)$ le corresponde un máximo en la curva de $\varepsilon_2(\omega)$. De esta manera, la parte imaginaria de la permitividad tendrá una serie de picos centrados en aquellas frecuencias para las que $\varepsilon_1(\omega)$ tiene un escalón, y siendo prácticamente cero fuera de las proximidades de estas frecuencias (ver figura 2.7.).

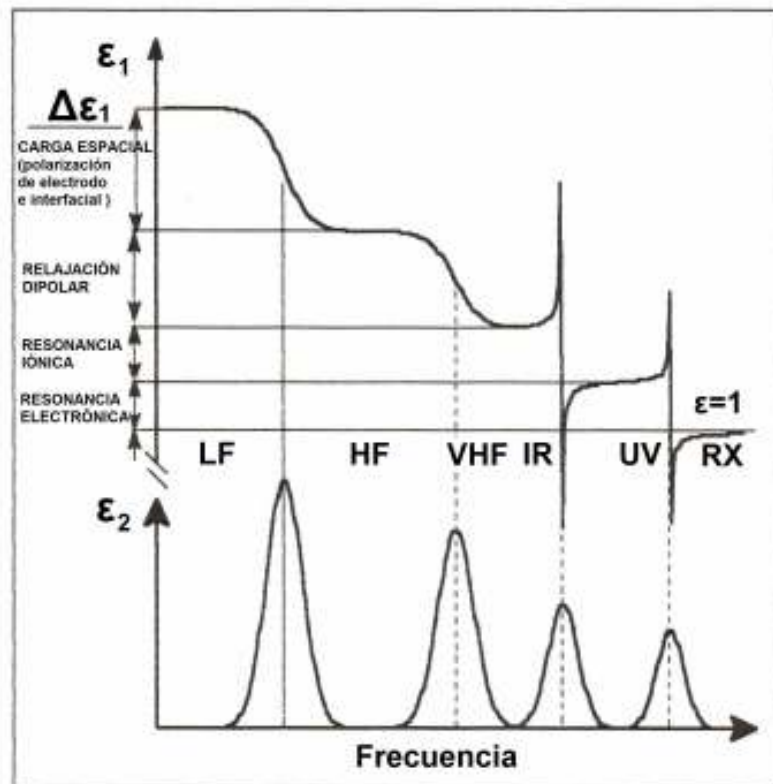


Figura 2.7: Representación de la parte real (ϵ_1) e imaginaria (ϵ_2) de la permitividad causada por los diversos mecanismos de polarización existentes en un sólido.

En todos los materiales existen distintos tipos de cargas o grupos de cargas que pueden dar lugar a picos de $\epsilon_2(\omega)$ como electrones internos, electrones externos, electrones libres, iones libres, dipolos inducidos, dipolos permanentes, agregados de dipolos, etc. Cada una de estas cargas tiene una respuesta con un tiempo característico que da una idea de la frecuencia máxima del campo eléctrico que son capaces de seguir. En términos generales, los procesos de relajación y resonancia que pueden aparecer en los materiales cerámicos son debido a diferentes fenómenos, aunque siempre relacionados con el movimiento de cargas entre diferentes posiciones de equilibrio separadas por una barrera de potencial. Algunos de estos fenómenos son:

- (a) *Polarización de electrodo*, asociada al desplazamiento de cargas desde una superficie de la muestra a la otra, en general, a través de los bordes de grano. La longitud típica del desplazamiento de la carga está en unos pocos milímetros y las frecuencias características a las que aparecen son del orden de unos pocos hertzios.
- (b) *Polarización interfacial*, relativa al movimiento de carga desde un lado del grano al otro. La longitud típica del desplazamiento se estima en unos pocos micrómetros y las frecuencias características están también en torno a los hertzios.
- (c) *Relajación dipolar*, causada por el movimiento de carga entre posiciones de la red cristalina equivalentes. Presenta una longitud de desplazamiento del orden de los nanómetros y unas frecuencias típicas entre los Megahertzios y los Gigahertzios (10^6 - 10^9 Hz).

(d) *Resonancia iónica*, asociada al movimiento de vibración de los iones en sus posiciones de equilibrio en la red. La longitud típica es del orden de los angstroms y aparece a frecuencias muy altas, del orden de los Terahertzios ($\sim 10^{12}$ Hz).

(e) *Resonancia electrónica*, relativa al desplazamiento de las nubes electrónicas respecto a su ión. Su longitud de movimiento también es de angstroms, aunque las frecuencias a las que aparece son todavía mayores que la resonancia iónica, del orden de los Petahertzios ($\sim 10^{15}$ Hz).

Existen además varios defectos de red que pueden dar lugar a *dipolos permanentes* en un material. Entre ellos se encuentran las vacantes en la red cristalina que originan la formación de defectos Schottky (pareja de vacantes de signos opuestos que forman un dipolo) o la sustitución de iones de la red por impurezas de diferente valencia, dando lugar a vacantes o intersticiales que compensan la carga de la impureza.

Las pérdidas dieléctricas de un material son aditivas, es decir, a las pérdidas dieléctricas procedentes de un determinado tipo de proceso (por ejemplo un tipo de dipolo), se sumarían las pérdidas procedentes de otros procesos (por ejemplo un segundo tipo de dipolo, relajaciones de carga espacial, etc.) Con este argumento, parece razonable pensar que las pérdidas dieléctricas de un cerámico serán un cómputo de aquellas originadas por las fronteras de grano, fases vítreas, superficies intergranulares, etc, presentes en el material.

Como se ha indicado previamente, los procesos de resonancia y relajación que ocurren en dieléctricos afectan a varios órdenes de magnitud en frecuencia y por lo tanto para su estudio son necesarios sistemas de medida que cubran el mayor rango posible. Generalmente el intervalo de frecuencias de interés en el estudio de dieléctricos está entre 0.1 Hz y 1000 GHz, encontrándose entre ambos valores más de doce órdenes de magnitud. En este amplio intervalo, la permitividad puede tomar valores entre 1 y varias decenas de miles y la tangente de pérdidas desde valores menores de 10^{-6} hasta órdenes de magnitud parecidos al de los máximos valores de la permitividad.

En general, el espectro dieléctrico de un material aislante es una estructura de máximos locales de tangente de pérdidas, centrados a distintas frecuencias y relacionados con distintas formas de interacción del campo eléctrico externo con las cargas eléctricas del material, tal y cómo se ha detallado con anterioridad. Por otro lado, en cada región de frecuencias en la que existe un máximo local de tangente de pérdidas debe existir, por las relaciones de Kramers-König (ecuaciones 2.14.), una variación en la constante dieléctrica cuya magnitud se estima por el área bajo la curva $\tan\delta$ vs $\log(f)$.

2.5. Aislantes cerámicos de alúmina

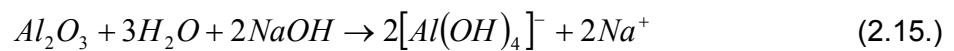
Entre los materiales cerámicos candidatos para ser utilizados en los reactores de fusión, el óxido de aluminio en su fase alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) o corindón se presenta como el más idóneo para todas las aplicaciones en las que la resistividad eléctrica sea un parámetro crítico, por lo que está siendo extensamente estudiado tanto en monocristal como en su forma policristalina.

Su elección se debe a que es un material fácil de conseguir industrialmente y además posee muy buenas propiedades termomecánicas y dieléctricas, presentando una elevada resistencia eléctrica sobre un amplio intervalo de temperaturas³⁰. En su forma monocristalina, el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene una gran importancia práctica como material óptico, con un amplio intervalo de transparencia (0.142-6.0 μm).

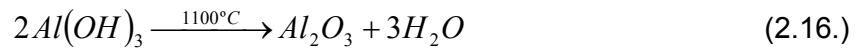
Este óxido muestra además una gran resistencia a la radiación; solamente los neutrones y electrones de alta energía producen daño por desplazamiento, lo que favorece su uso en aplicaciones de ambiente radiactivo.

2.5.1. Características generales

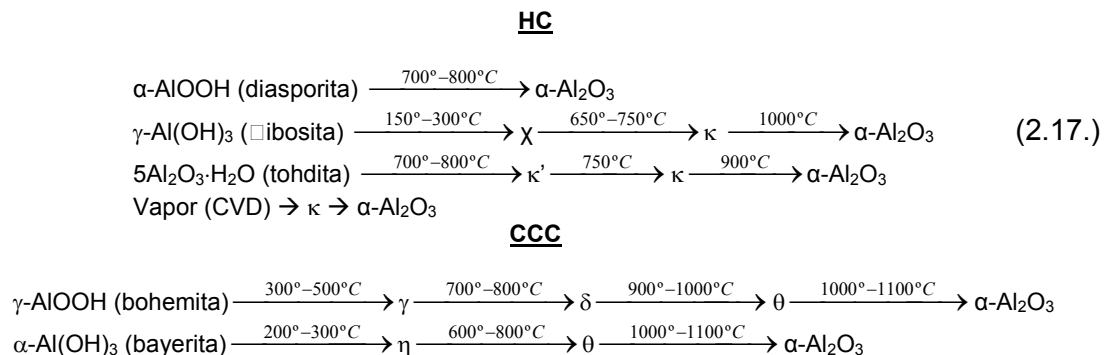
El óxido de aluminio se obtiene a nivel industrial a partir del mineral bauxita mediante el denominado *proceso Bayer*³¹. La bauxita es un compuesto mineral formado principalmente por alúmina (30-54%), siendo el resto una mezcla de diversos óxidos como Fe₂O₃, SiO₂ y TiO₂. En el proceso Bayer, la bauxita se lava con una solución acuosa caliente de hidróxido de sodio a alta presión y temperatura (digestión). Durante este proceso la alúmina se convierte en hidróxido de aluminio, Al(OH)₃, que a su vez se disuelve en la solución hidroxídica de acuerdo con el esquema de reacción:



Los otros componentes de la bauxita (Fe₂O₃, SiO₂ y TiO₂) se van depositando gradualmente en el fondo del tanque ("barro rojo"). Estos residuos se separan por filtrado del aluminato de sodio durante el proceso de clarificación que se bombea posteriormente dentro de un enorme tanque donde se enfría para producir la precipitación del Al(OH)₃. Generalmente se añaden al tanque unas finas partículas de alúmina para favorecer la precipitación. Finalmente el precipitado resultante se calcina a 1100°C descomponiéndose el hidróxido de aluminio en alúmina y dando vapores de agua según el proceso:



El óxido de aluminio presenta diversas formas polimórficas siendo todas ellas metaestables a excepción de su fase de alta temperatura α-Al₂O₃. Las diversas estructuras de la alúmina se pueden clasificar en dos categorías atendiendo al empaquetamiento de sus átomos: la cúbica centrada en las caras (CCC) o el empaquetamiento hexagonal compacto (HC) de aniones oxígeno. Es la distribución de los cationes dentro de cada subgrupo la que resulta en las diferentes estructuras polimorfas³². Las estructuras basadas en el empaquetamiento aniónico fcc incluyen las formas γ (cúbica), η (cúbica), θ (monoclínica), y δ (tetragonal u ortorrómbica), mientras que las estructuras basadas en el empaquetamiento hcp se representan en las fases α (romboédrica), κ(ortorrómbica) y χ (hexagonal). Las fases metaestables pueden transformarse unas en otras hasta la fase más estable termodinámicamente (α) según los esquemas de reacción:



Las alúminas de transición³³, especialmente en la forma de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ encuentran aplicación industrialmente como adsorbentes, catalizadores, recubrimientos y abrasivos suaves gracias a su pequeño tamaño de partícula, a su elevada área superficial y a la alta actividad catalítica de sus superficies. Por otra parte, la excelente estabilidad que ofrece la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hace que se emplee por ejemplo como óxido protector en la superficie de metales y aleaciones, como refractario, o por supuesto, como aislante eléctrico de alta calidad.

El $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, o corindón, es la única fase estable termodinámicamente del óxido de aluminio³⁴. Esta fase presenta una elevada dureza, siendo el mineral más duro existente después del diamante. La $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cristaliza en el sistema hexagonal-romboédrico (figura 2.8.). Su red cristalina^{35, 36} representa un empaquetamiento hexagonal compacto de iones O^{2-} , en el que dos tercios de los huecos octaédricos formados por cada seis iones O^{2-} están ocupados por los iones Al^{3+} .

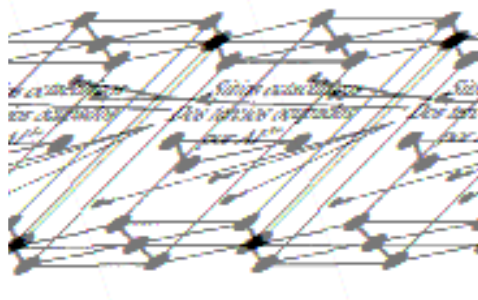


Figura 2.8: Estructura cristalina de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Esta estructura también puede describirse³⁷ como un apilamiento de planos dobles de átomos de Al alternados con planos simples de átomos de O que se distribuyen perpendiculares a lo largo de la dirección $\langle 0001 \rangle$ (figura 2.9.). En la Capa A de la figura 2.9. se muestra una sección de la estructura cristalina perpendicular al plano basal $[0001]$, donde la capa doble de Al se encuentra entre dos monocapas de O. Puede observarse cómo los Al quedan rodeados por seis O (tres de la capa superior y tres de la capa inferior) que forman los huecos octaédricos. Por otro lado, un tercio de los huecos octaédricos de la estructura quedan vacíos (vacantes).

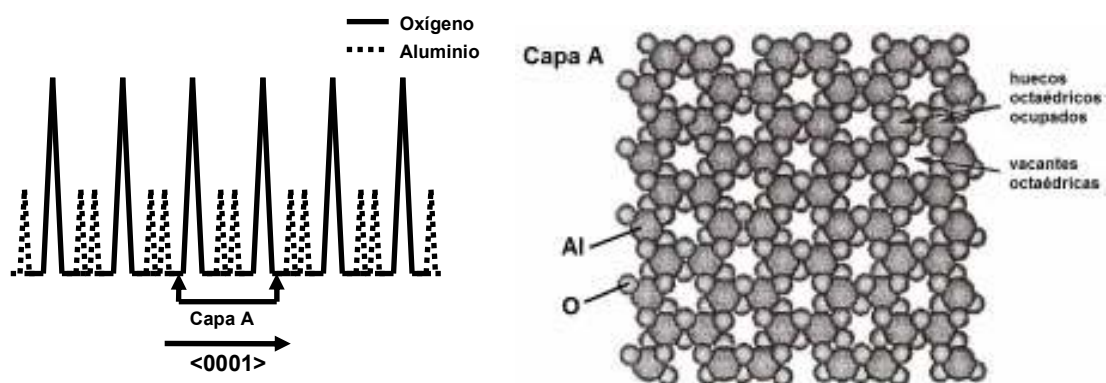


Figura 2.9: Estructura cristalina de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ descrita en forma de capas de iones de Al y O.

Cuando se analiza con más detalle, se comprueba que la atracción electrostática entre los iones Al^{3+} y O^{2-} provoca una distorsión en el empaquetamiento. Debido a esto, los huecos octaédricos que rodean a los iones aluminio se encuentran distorsionados. Por otro lado, la

repulsión entre los iones de aluminio hace que incrementen sus distancias relativas en aproximadamente un 20% a lo largo del eje c, rompiendo así la simetría hexagonal y dando lugar a la romboédrica.

2.5.2. Efecto de las impurezas en las propiedades dieléctricas

Como se ha comentado anteriormente, el parámetro más importante a ser considerado en los materiales de alúmina que se empleen en el reactor nuclear son las pérdidas dieléctricas. Debido al enclave y a la situación de los aislantes de alúmina dentro del reactor nuclear (ver tabla 2.1.) su contaminación con otros elementos del reactor es muy probable. Además, acompañando a la alúmina aparecen frecuentemente elementos como el Mg o el Ti, ya que sus óxidos correspondientes se utilizan como aditivos para favorecer la sinterización de los materiales.

Actualmente se dispone de un amplio conocimiento acerca del efecto de los dopantes (Mg, Ti, Ca, Si, Fe,...) en la sinterización de la alúmina^{38, 39, 40}. Sin embargo, no existe un estudio paralelo concluyente en cuanto al efecto de éstos y otros dopantes en sus propiedades dieléctricas. Los escasos indican que cantidades muy pequeñas de determinados elementos pueden producir un efecto notable en las pérdidas dieléctricas del aislante. En este sentido, el grupo de Materiales para Fusión del CIEMAT lleva varios años estudiando las propiedades aislantes de la alúmina en diferentes condiciones. Uno de los primeros estudios realizados⁴¹ se llevó a cabo sobre alúminas policristalinas comerciales de alta pureza (99.99-99.7%). Los resultados dieléctricos (figura 2.10.) mostraron cómo sólo la alúmina con una pureza cercana al 100% (CER9999) presentaba un comportamiento con la frecuencia de medida similar a la del zafiro ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ monocristalina), mostrando una única pérdida a alta frecuencia asociada a la excitación de las vibraciones de la red cristalina (fonones). El resto de alúminas sin embargo, mostraron pérdidas dieléctricas muy superiores a la vez que picos de relajación en sus curvas dieléctricas. Se llegó a la conclusión de que estos procesos de relajación estaban relacionados con la presencia de la pequeña cantidad de impurezas y de los defectos presentes en los materiales.

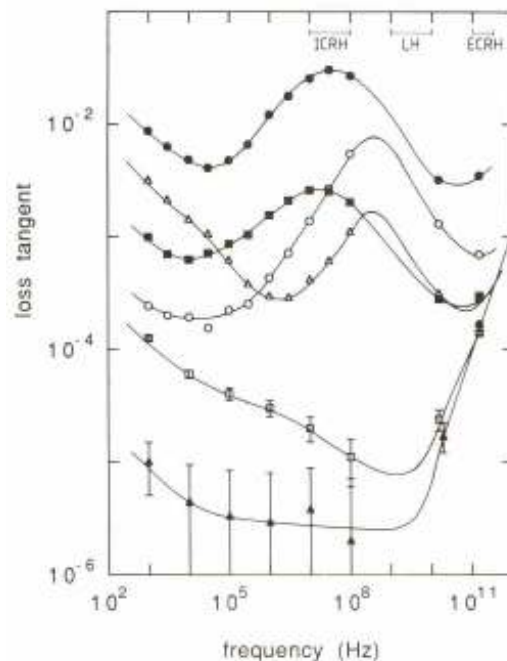


Figura 2.10: Dependencia del espectro dieléctrico con la frecuencia a temperatura ambiente para diferentes tipos de alúminas: (●) CER997 (99.7% pureza), (Δ) BIO (99.9 % pureza), (■) RB92 (99.9 % pureza), (○) VITOX (99.9% pureza), (□) CER9999 (99.99% pureza) y (▲) zafiro. Gráfico extraído de la referencia 41.

Tiempo después, se realizó un estudio más exhaustivo del efecto de las impurezas en las pérdidas dieléctricas de la alúmina⁴². Se examinaron distintas alúminas comerciales con diferente concentración de impurezas (99.99 a 92% de pureza) y características microestructurales (tamaño de grano y densidad). Los resultados obtenidos (figura 2.11.) mostraron importantes diferencias tanto cualitativas (variación distinta con la frecuencia y picos de pérdidas en diferente posición), como cuantitativas (hasta tres órdenes de magnitud de diferencia) entre los materiales incluso de naturaleza muy similar. Se observó además cómo las alúminas de mayor pureza (~99.9%) presentaban las mayores pérdidas en la región de radiofrecuencia respecto de aquellas menos puras (97-98%), resultado que coincidía con los estudios realizados con anterioridad por otros autores^{43, 44}. Se demostró que la cantidad total de impurezas por si misma no era el factor controlante de las pérdidas si no que estaba más relacionado con el estado de oxidación de las impurezas y con el efecto que ejercían unas sobre otras.

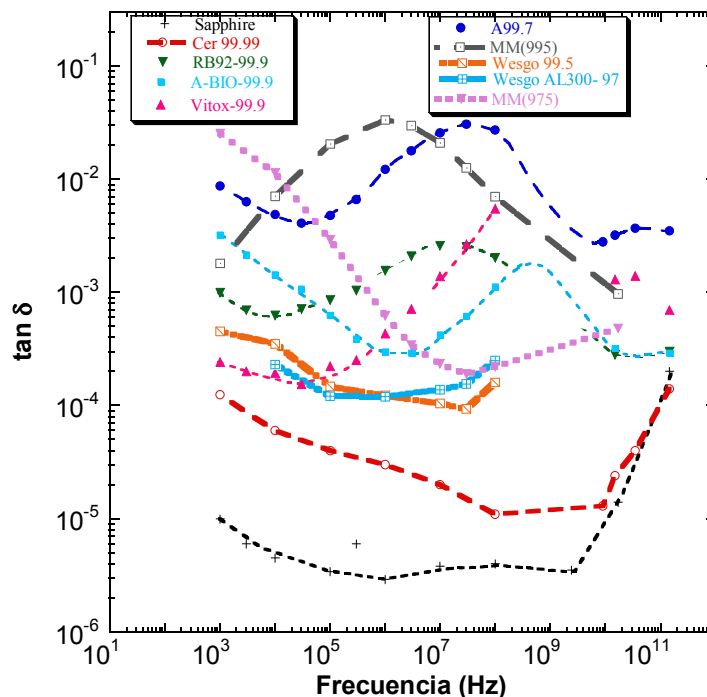


Figura 2.11: Dependencia del espectro dieléctrico con la frecuencia a temperatura ambiente para diferentes tipos de Al_2O_3 policristalinas y monocristalina (zafiro). *Nota:* los números que acompañan a los nombres de las muestras indican la pureza de la alúmina (en %). Gráfico extraído de la referencia 42.

Para comprobar la hipótesis anterior, en este mismo trabajo se estudió el efecto de la adición de cantidades crecientes de Mg y Fe (figuras 2.12.) en una alúmina pura. Los resultados demostraron cómo la presencia de Mg en la alúmina era el responsable del aumento de la absorción dieléctrica y de la aparición de un pico de pérdidas a frecuencias de 100 MHz. Otros autores como Moreno et al.⁴⁵ observaron este mismo resultado del Mg en las pérdidas dieléctricas de la alúmina a 20 GHz. Este efecto se atribuyó a la sustitución de los iones Al^{3+} por iones Mg^{2+} en la red de la alúmina, lo que provocaba un defecto de carga que se compensaba atrapando un hueco dando lugar a un dipolo responsable del máximo de pérdidas. Asimismo, se comprobó cómo las máximas pérdidas se asociaban a una concentración de dopante correspondiente a su límite de solubilidad en la red del óxido de aluminio.

Para el caso del hierro, el Fe^{3+} sustituyendo a los iones Al^{3+} no produciría defecto ni exceso de carga por lo que no se generaron los dipolos responsables de los procesos de relajación.

Sólo se observaron cambios en el espectro dieléctrico tras someter a los materiales a un tratamiento térmico reductor, observándose entonces la aparición del pico de relajación dipolar.

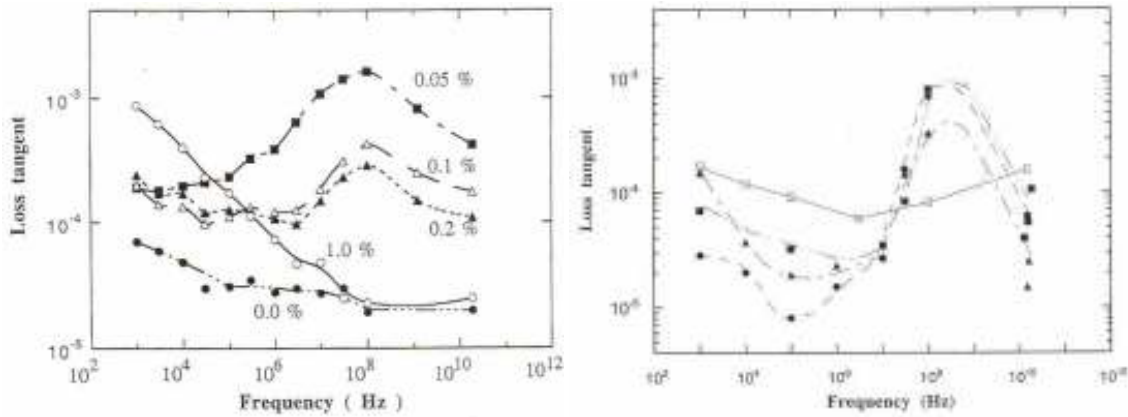


Figura 2.12: (Izquierda) Dependencia de la tangente de pérdidas del Al_2O_3 dopado con diferentes contenidos de MgO (expresados en % en peso). (Derecha) Variación del espectro dieléctrico del Al_2O_3 dopado con Fe (600 ppm) y sometido a un tratamiento térmico reductor a $1550\text{ }^\circ\text{C}$ (●), con $>600\text{ ppm}$ (▲), Al_2O_3 (99.5 % pureza) antes (□) y después del mismo tratamiento térmico (■). Gráficos extraídos de la referencia 42.

Los estudios dieléctricos de este aislante han demostrado asimismo cómo el efecto sobre las propiedades dieléctricas de una impureza puede ser distinto en presencia de otra. La adición de alguna otra impureza con una valencia diferente puede producir una compensación de carga cruzada y cambiar totalmente la estructura de defectos, de manera que un dipolo eléctricamente activo puede desaparecer completamente o por el contrario aparecer. Los trabajos realizados por nuestro grupo de investigación⁴⁶ pusieron de manifiesto cómo las impurezas Si actúan compensando el efecto del Mg en las pérdidas del óxido de aluminio al sustituirse los iones Si^{4+} por el Al^{3+} pero en este caso con un exceso de carga que compensa el defecto generado por el Mg^{2+} (ver figura 2.13.). Se detectó además una reducción de la tangente de pérdidas cuando la concentración de Mg era igual a la de Si . Resultados similares fueron apuntados por Ando et al.⁴⁷ tiempo atrás, mostrando cómo la variación de la proporción entre el Mg y Si producía distintos valores de tangente de pérdidas y cómo con una relación 1:1 obtenían las menores pérdidas. Estos resultados apuntaron a una posible solución al problema de la generación por transmutación del Mg en los aislantes de alúmina del reactor mediante el dopado previo de la alúmina con Si .

En el estudio del efecto de otras impurezas, Alford et al.^{48, 49} propusieron al Ti como impureza capaz de reducir fuertemente las pérdidas dieléctricas de la alúmina, incluso cuando su concentración en los materiales es muy reducida. Por el contrario, la impureza de ZrO_2 en alúmina según Mollá et al.⁵⁰, induce en la matriz un importante aumento en la tangente de pérdidas y la permividad.

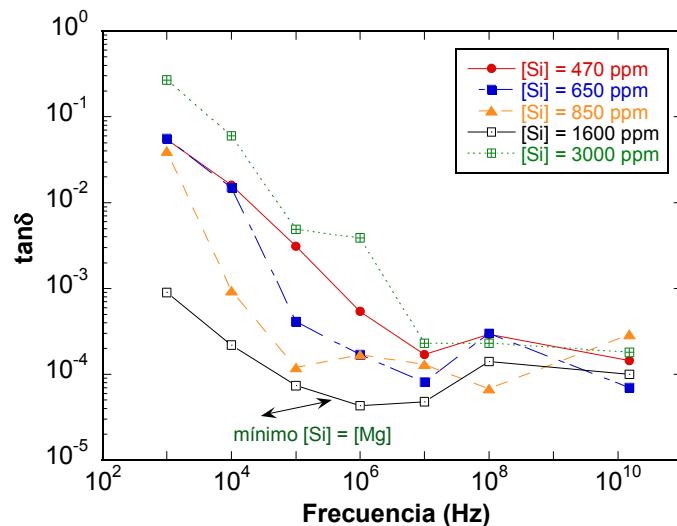


Figura 2.13: Espectro dieléctrico del Al_2O_3 dopado con Mg (1000 ppm) y con una cantidad variable de Si indicada en la leyenda.

2.6. Contaminación de la alúmina con carbono en el reactor de fusión

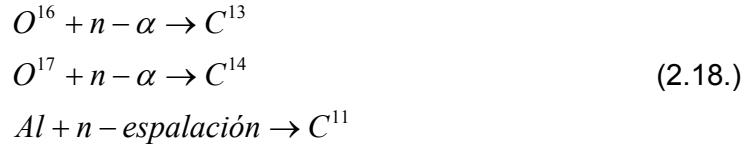
Entre las impurezas que pueden contaminar a los elementos de alúmina en el reactor de fusión, el carbono es una de las más importantes dado que es un elemento de carácter conductor que incluido en la matriz aislante podría producir un importante deterioro en sus propiedades dieléctricas.

Los materiales de carbono se utilizan extensamente en los actuales experimentos de fusión y se espera su uso también en los futuros reactores⁵¹. El carbono parece ser la mejor opción para las zonas donde la interacción con el plasma sea importante, en las que existirán altos flujos de calor. En los actuales diseños de ITER se le considera como uno de los principales constituyentes de los módulos que formarán el divertor y posiblemente también de regiones de la primera pared^{52, 53}. Se utilizarán cerca de 50 m² de CFC (compuestos de fibra de carbono) para cubrir estas áreas⁵⁴. Además, en el divertor y en la primera pared también emplearán derivados del carbono, tal como el carburo de silicio formando compuestos cerámicos de fibras $\text{SiC}_{(f)}/\text{SiC}$ ⁵⁵ o el carburo de cobre.

Desafortunadamente, la interacción del plasma con estos componentes de carbono producirá fuertes erosiones físicas y químicas de los elementos constituyentes, especialmente del carbono por ser ligero y reactivo. Además, en condiciones normales de trabajo se producirán en el reactor interrupciones, formación de arcos o inestabilidades que podrían provocar la fusión y/o evaporación superficial de elementos de la primera pared⁵⁶. Todos estos materiales con base de carbono erosionados y evaporados podrían contaminar la superficie de los distintos subsistemas basados en alúmina mediante su deposición y/o implantación en el óxido aislante.

En este sentido, se sabe que la erosión química de los elementos de carbono cuando se exponen a flujos elevados de partículas de los isótopos de hidrógeno, provoca la formación de películas de carbono que pueden incorporar partículas del combustible nuclear (C/H (D, T) y que se redepositan sobre otros materiales. Actualmente como solución a este problema se está estudiando la inyección de nitrógeno en el plasma y en el divertor como inhibidor de estos depósitos⁵⁷

Por otra parte, el efecto de la radiación neutrónica sobre los materiales de alúmina puede generar impurezas de carbono en su interior por la transmutación⁵⁸ del oxígeno (O^{16} y O^{17}) o del Al (aunque este último en muy poca proporción dada la baja sección eficaz, $\sigma < 3.4$ mb, y la necesidad de neutrones rápidos) según los esquemas de reacción:



Estudios anteriores a esta memoria⁵⁹ han calculado que, para un flujo de neutrones de 1 MW/m², en la alúmina aparecen por transmutación 624 ppm de carbono al año. Por otro lado, se sabe que los neutrones producirán impurezas de Mg en la Al_2O_3 ⁶⁰, y que este magnesio será también una fuente de C por reacciones de transmutación⁶¹.

En la revisión de la literatura no se han encontrado apenas estudios relacionados con la Al_2O_3 dopada con C que traten del efecto de la sinterización de estos materiales sobre las propiedades dieléctricas, ni del efecto del carbono en las pérdidas dieléctricas de este cerámico. Miranzo et al⁶², mediante el estudio del efecto de la atmósfera de CO-CO₂ en la sinterización de la α -alúmina, encontraron que su conductividad eléctrica a 600 °C aumentaba cerca de cinco órdenes de magnitud. Según estos autores este elevado aumento de la conductividad se debería a la percolación de la fase de carbono presente en el interior de los granos de la alúmina.

Estudios más recientes llevados a cabo por nuestro grupo de investigación sobre alúminas dopadas en su volumen con carbono⁶³ han demostrado cómo este elemento produce un aumento de la conductividad de los materiales (figura 2.14.), especialmente importante cuando su concentración supera el 5% en peso. Este efecto se atribuyó a la percolación⁶⁴ de la fase de carbono a través de los bordes de grano del cerámico formando caminos de conducción. En las muestras con menor contenido de dopante su espectro dieléctrico (figura 2.14.) mostró un aumento de la tangente de pérdidas en la región de bajas frecuencias asociado a la existencia del carbono en la matriz cerámica.

Considerando que el límite de percolación observado se establece en torno a los 5000 ppm de carbono y que por transmutación se generarán 624 ppm/año, en tan sólo ocho años los aislantes de alúmina del reactor podrían quedar inutilizados. Si además consideramos la degradación dieléctrica producida por la contaminación de los elementos externos, la vida útil de operación de los aislantes de alúmina estará muy reducida, teniendo que sustituirse con una frecuencia bastante elevada.

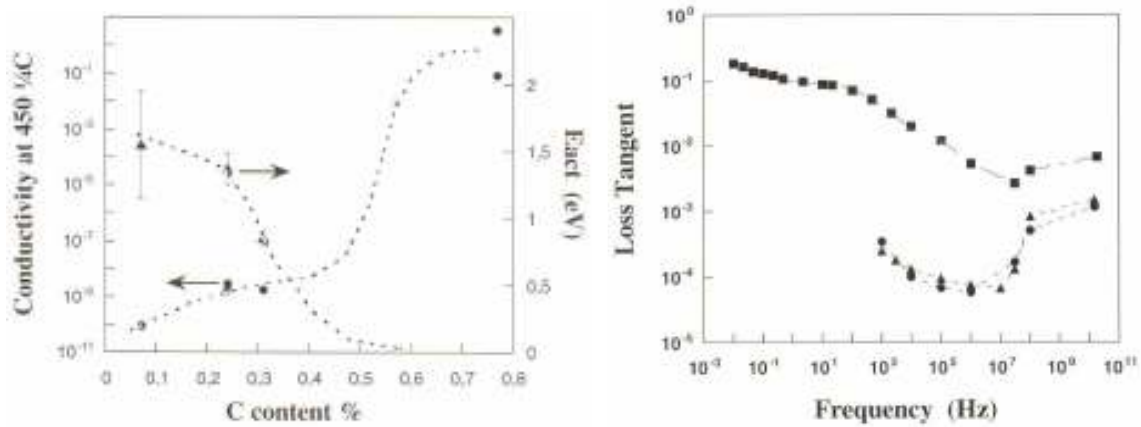


Figura 2.14: (Izquierda) Conductividad a 450 °C y energía de activación de muestras de Al_2O_3 dopadas con C como función del contenido de dopante. (Derecha) Pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia de Al_2O_3 dopadas con 0.77% (■), 0.24% (▲) y 0.07% (●) en peso de C.

El objetivo fundamental de esta tesis es continuar con el estudio del efecto que las impurezas de carbono producen en las pérdidas dieléctricas del óxido de aluminio. Para ello se medirán las propiedades dieléctricas de los distintos materiales de alúmina dopados con carbono preparados y se estudiará la dependencia de las pérdidas con la frecuencia. Para obtener la mayor información posible se utilizarán diferentes técnicas resonantes basadas en su respuesta a un campo electromagnético externo a frecuencia fija que permitirán medir las pérdidas dieléctricas de hasta 10^{-6} y en un amplio intervalo de frecuencias extendido de 0.1 Hz a 18 GHz. Asimismo, para complementar la información obtenida de la caracterización dieléctrica, en ciertos sistemas de muestras se llevarán a cabo medidas de conductividad eléctrica en corriente continua y en corriente alterna (por espectroscopía de impedancia compleja) en función de la temperatura.

2.7. Referencias

- ¹ Internacional Energy Agency, *Key world energy statistics from the IEA*, Paris (2002).
- ² Gill, R. D., *Plasma physics and nuclear fusion research*. Academic Press, London (1981).
- ³ Miyamoto, K., *Plasma physics for nuclear fusion*. MIT Press, Cambridge, Mass. USA (1980).
- ⁴ Ferrer Soria, A., *Física nuclear y de partículas*. Publicaciones de la Universitat de Valencia. ISBN 8437055431 (2003).
- ⁵ Bosia, G., Kock, R., Swain, D. W., *ITER R&D: auxiliary systems: ion cyclotron heating and current drive system*. Fusion Engineering and Design, **55**, 275-280 (2001).
- ⁶ Imai, T., Kobayashi, N., Temkin, R., Thumm, M., Tran, M. Q., Alikaev, V., *ITER R&D: auxiliary systems: electron cyclotron heating and current drive system*. Fusion Engineering and Design, **55**, 281-289 (2001).
- ⁷ Keilhacker, M., *High fusion performance from deuterium-tritium plasma in JET*. Nuclear Fusion, **39**, 209-234 (1999).
- ⁸ Jacquinet, J., *The JET joint undertaking: scientific advances and future challenges*. Fusion Technology, **25**, 377-384 (1994).
- ⁹ www.pppl.gov/projects/pages/tftr.html
- ¹⁰ Aymar, R., and International Team, *ITER status, design and material objectives*. Journal of Nuclear Materials, **307-311**, 1-9 (2002).
- ¹¹ ITER, International Thermonuclear Experimental Reactor (2007),. <http://www.iter.org>.
- ¹² Aymar, R., Barabaschi, P., Shimomura, Y., *The ITER design*. Plasma Physics and Controlled Fusion **44**, 519-565 (2002).
- ¹³ EFDA, European Fusion Development Agreement (2006). <http://www.efda.org>.
- ¹⁴ Rubel, M., *Reactor aspects of fusion: issues related to materials, radioactivity and radiation-induced effects*. Transactions of Fusion Science and Technology, **49**, 465-473, (2006).
- ¹⁵ Hodgson, E. R., *Challenges for insulating materials in fusion applications*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **191**, 744-751 (2002).
- ¹⁶ Yamamoto, S., Shikama, T., Belyakov, V., Farnum, E., Hodgson, E. R., Nishitani, T., Orlinski, D., Zinkle, S., Kasai, S., Stott, P. E., Young, K., Zaveriaev, V., Costley, A., Kock, L. de, Walker, C., Janeschitz G., *Impact of irradiation effects on design solutions for ITER diagnostics*. Journal of Nuclear Materials, **283-287**, 60-69 (2000).
- ¹⁷ Costley, A. E., *Large tokamak diagnostics*. Review of Scientific Instruments, **66**, 296 (1995).
- ¹⁸ Ramsey, A. T., *D-T radiation effects on TFTR diagnostics*. Review of Scientific Instruments, **66**, 871-876 (1995).
- ¹⁹ Phillips, D. C., *The effects of radiation on electrical insulators in fusion reactors*. Rep. AERE R-8923 (1978). UK. Atomic Energy Authority, Harwell.
- ²⁰ Ibarra, A., Hodgson, E. R., *The ITER Project: the role of insulators*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **218**, 29-35 (2004).
- ²¹ E.R. Hodgson et al. *Diagnostics for Experimental Thermonuclear Fusion Reactors 2*. In: P.E. Stott, G. Gorini, P. Prandoni and E. Sindoni, Editors, Plenum Press, New York, p. 261 (1998).
- ²² Inoue, T., Hemsworth, R., Kulygin, W., Okumura, Y., *ITER R&D: auxiliary systems: neutral beam heating and current drive system*. Fusion Engineering and Design, **55**, 291-301 (2001).
- ²³ Clinard, F. W. Jr., *Ceramics for applications in fusion systems*. Journal of Nuclear Materials, **85-86**, 393-404 (1979).

- ²⁴ Huntley, D. J., Andrews, J. R., *Gamma photoconductivity of Al₂O₃*. Canadian Journal of Physics, **46**, 147-156 (1968).
- ²⁵ Hodgson, E. R., *General radiation problems for insulating materials in future fusion devices*. Journal of Nuclear Materials, **258-263**, 226-233 (1998).
- ²⁶ Jung, P., Zhu, Z., Klein, H., *Electrical measurements on insulating materials under irradiation*. Journal of Nuclear Materials, **206**, 72-76 (1993).
- ²⁷ Kesternich, W., *Radiation-induced electrical degradation: an effect of surface conductance and microcracking*. Journal of Nuclear Materials, **253**, 167-174 (1998).
- ²⁸ Morofío, A., Hodgson, E. R., *Role of environment on the surface degradation of Wesgo AL995*. Journal of Nuclear Materials, **258-263**, 1798-1802 (1998).
- ²⁹ Howlader, M. M. R., Kinoshita, C., Shiiyama, K., Kutsuwada, M., *Significance of sample thickness and surface segregation on the electrical conductivity of Wesgo AL995 alumina under ITER environments*. Journal of Nuclear Materials, **283-287**, 885-889 (2000).
- ³⁰ Ibarra, A., Heidinger, R., Mollá, J., *New potentials for high mechanical strength grades of polycrystalline alumina for EC waves windows*. Journal of Nuclear Materials, **191-194**, 530-534 (1992).
- ³¹ Hudson, L., K., *Alumina Production*. The Aluminum Company of America, Alcoa Center, PA. (1982).
- ³² Wefers, K., Misra, C., *Oxides and Hydroxides of Aluminum*. Alcoa Technical Paper N°. 19, Alcoa laboratories, Pittsburgh, PA. (1987).
- ³³ Wyckoff, R. W. G., *Crystal Structures*, Chap. V, Ed. Interscience Publisher, New York (1948).
- ³⁴ Hart. D., *Alumina chemicals: science and technology handbook*. The American Ceramic Society, Inc. Westerville Ohio. ISBN 0-916094-33-2 (1990).
- ³⁵ Newnham, R. E., De Haan, Y. M., *Zeit. für kristal*, **117**, 235 (1962).
- ³⁶ Geschwind, S., Remeika, J. P., *Paramagnetic resonance of Gd³⁺ in Al₂O₃*. Physical Review, **122**, 757 (1961).
- ³⁷ Litton, D. A., Garofalini, S. H., *Atomistic structure of sodium and calcium silicate intergranular films in alumina*. Journal of Materials Research, **14**, 1418-1429 (1999).
- ³⁸ Sumita, S., *Influence of oxide additives, firing temperature, and dispersing media on sintered Al₂O₃*. Journal of the Ceramic Society of Japan, **99**, 525-530 (1991).
- ³⁹ Ikegami, T., Eguchi, K., *Two kinds of roles of MgO in the densification and grain growth of alumina under various atmospheres: Sensitive and insensitive roles to the experimental procedures*. Journal of Materials Research, **14**, 509-517 (1999).
- ⁴⁰ Svancarek, P., Galusek, D., Calvert, C., Loughran, F., Brown, A., Brydson, R., Riley, F., *A comparison of the microstructure and mechanical properties of two liquid phase sintered alúminas containing different molar ratios of calcia-silica sintering additives*. Journal of the European Ceramic Society, **24**, 3453-3463 (2004).
- ⁴¹ Mollá, J., Heidinger, R., Ibarra, A., *Alumina ceramics for heating systems*. Journal of Nuclear Materials. **212-215**, 1029-1034 (1994).
- ⁴² Vila, R., González, M., Mollá, J., Ibarra, A., *Dielectric spectroscopy of alumina ceramics over a wide frequency range*. Journal of Nuclear Materials, **253**, 141-148 (1998).
- ⁴³ Buckley, S. N., Agnew, P., *Radiation-induced changes in the dielectric properties of insulating ceramics at icrh frequencies*. Journal of Nuclear Materials, **155-157**, 361-365 (1988).
- ⁴⁴ Ho, W. W., *Millimeter wave dielectric property measurement of gyrotron window materials*. Report ORNL/Sub/83-51926/2 (1985).
- ⁴⁵ Moreno, R., Miranzo, P., Requena, J., Moya, J. S., Mollá, J., Ibarra, A., *Effect of powder characteristics on dielectric properties of alumina compacts*. Ceramic Transactions, **21**, 225-233 (1991).

- ⁴⁶ González, M., Hernández, M.T., Vila, R., Mollá, J., *Estudio de óxido de aluminio dopado: efecto de la adición de SiO₂ en su respuesta dieléctrica*, VII Congreso Nacional de Materiales, 16-18 Octubre 2002 (Madrid-España).
- ⁴⁷ Ando, M., Ito, M., Kato, T., *High-alumina ceramic composition*. United Status Patent nº 4.601.990 (1986).
- ⁴⁸ Alford, N. Mc. N., Penn, S. J., *Sintered alumina with low dielectric loss*. Journal of Applied Physics, **80**, 5895-5898 (1996).
- ⁴⁹ Alford, N. Mc.N., Breeze, J., Wang, X., Penn, S. J., Dalla, S., Webb, S.J., Ljepojevic, N., Aupi, X., *Dielectric loss of oxide single crystals and polycrystalline analogues from 10 to 320 K*. Journal of the European Ceramic Society, **21**, 2605-2611 (2001).
- ⁵⁰ Mollá, J., Ibarra, A., Frost, H. M., Clinard, F. W., Kennedy, J. C., *The effect of ZrO₂ doping on mechanical and dielectric properties of Al₂O₃ and MgAl₂O₄*. Journal of Nuclear Materials, **179-181**, 375-378 (1991).
- ⁵¹ Balden, M., Klages, K. U., Jacob, W., Roth, J., *Oxidative erosion of graphite in air between 600 and 1000K*. Journal of Nuclear Materials, **341**, 31-44 (2005).
- ⁵² Marian, J., Zepeda-Ruiz, L. A., Gilmer, G. H., Bringa, E. M., Rognlien, T., *Simulations of carbon sputtering in amorphous hydrogenated samples*. Physica Scripta, **T124**, 65-69 (2006).
- ⁵³ Kirschner, A., Wienhold, P., Philipps, V., Coad, J. P., Huber, A., Samm, U., JET EFDA contributors. *Modelling of carbon transport in fusion devices: evidence of enhanced re-erosion of in-situ re-deposited carbon*. Journal of Nuclear Materials, **328**, 62-66 (2004).
- ⁵⁴ ITER Physics Basis Editors, Nuclear Fusion, **39**, 2157 (1999).
- ⁵⁵ Kohyama, A., Kotani, M., Katoh, Y., Nakayasu, T., Sato, M., Yamamura, T., Okamura, K., *High-performance SiC/SiC composites by improved PIP processing with new precursor polymers*. Journal of Nuclear Materials, **283-287**, 565-569 (2000).
- ⁵⁶ Winter, J., *Dust in fusion devices - experimental evidence, possible sources and consequences*. Plasma Physics and controlled fusion, **40**, 1201-1210 (1998).
- ⁵⁷ Tabarés, F. L., Tafalla, D., Rohde, V., Stamp, M., Matthews, G., Esser, G., Philipps, V., Doerner, R., Baldwin, M., *Studies of a-C:D film inhibition by nitrogen injection in laboratory plasmas and divertors*. Journal of Nuclear Materials **337-339**, 867-871 (2005).
- ⁵⁸ Kunz, W., Schintlmeister, J., *Nuclear Tables. Part II: Nuclear reactions*. Pergamon Press. Germany (1959)
- ⁵⁹ Hodgson, E., *Materiales funcionales en los futuros reactores de fusión: materiales aislantes*. Jornada informativa sobre el Centro Nacional para las Tecnologías de la Fusión. 19 Junio 2007, Ciemat (Madrid).
- ⁶⁰ Rovner, L. H., Hopkins, G. R., *Ceramic materials for fusion*. Nuclear Technology, **29**, 274 (1976).
- ⁶¹ Kunt, W., Schintlmeister, J., *Journal of Nuclear Tables Part II: Nuclear reactions*. Pergamon Press (1964).
- ⁶² Miranzo, P., Tabernero, L., Moya, J. S., Jurado, J. R., *Effect of sintering atmosphere on the densification and electrical properties of alumina*. Journal of the American Ceramic Society, **73**, 2119-2121 (1990).
- ⁶³ Vila, R., González, M., Hernández, M. T., Mollá, J., *The role of C-impurities in alumina dielectrics*. Journal of the European Ceramic Society, **24**, 1513-1516 (2004).
- ⁶⁴ Deutscher, G., Zallen, R., Adler, J., *Percolation structures and processes*. Bristol: Adam Hilger (1983).

CAPÍTULO 3

Procedimiento experimental

3. Procedimiento experimental

3.1. Preparación de los materiales de Al_2O_3 con C disperso en volumen

3.1.1. Mezclado mecánico de reactivos comerciales

El método clásico para la obtención de materiales compuestos en estado sólido se basa en el mezclado mecánico directo de sus polvos comerciales¹. En especial, la molienda con molino de atrición es la técnica más ampliamente utilizada para el mezclado de los polvos, así como para la reducción del tamaño de las partículas que lo configuran. Se trata de un método rápido, sencillo y barato que permite además la preparación de grandes cantidades de material.

Utilizando el mezclado mecánico se prepararon tres de los sistemas de muestras de alúmina con carbono disperso en volumen. Como reactivos de partida se utilizaron los productos comerciales:

- α -alúmina pura JPAA-04SC00 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Sumitomo Chemical Co., Japan
- Carbón activo Darco G60 (C). Aldrich
- Carbón activo Glassy (C). Aldrich

Las características comerciales de estos reactivos se recogen en la tabla 3.1. Según las especificaciones, los polvos de α -alúmina tienen un tamaño de partícula promedio muy pequeño y una pureza muy elevada. Los dos carbones activos empleados se distinguen entre sí principalmente en su morfología, tamaño de partícula y cristalinidad. El carbón activo Darco G60 está formado por agregados de naturaleza amorfa mientras que el carbón activo Glassy presenta una cierta cristalinidad y una morfología en forma de esferas de un tamaño bastante inferior.

Tabla 3.1: Características (según las especificaciones comerciales) de los reactivos de partida utilizados en la preparación de las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ por mezclado mecánico.

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ JPAA-04SC00	C Darco G-60	C Glassy
Descripción	polvo seco	polvo seco	polvo seco
Tamaño de partícula	0.15 μm	<149 μm	2-12 μm
Pureza	99.99%	99.90%	99.95%
Morfología de partícula	granulado	agregado irregular	esferas
Estructura cristalina	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	amorfo	amorfo

Para comprobar la veracidad de las especificaciones comerciales, previo al mezclado se llevó a cabo la caracterización de los reactivos por diversas técnicas. En primer lugar se realizó un análisis químico de impurezas. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 3.2. Como puede apreciarse, el contenido de impurezas en los reactivos es en general bastante bajo, a excepción del alto porcentaje de carbono presente en la alúmina comercial. Este carbono procede de los aglomerantes orgánicos que se añaden al óxido en su fabricación para facilitar su compactación y posterior sinterización. Dado que el objeto de estudio de este trabajo es el efecto de este elemento sobre las propiedades de la alúmina, se decidió eliminarlo para estudiar exclusivamente el carbono añadido como dopante. Para

ello, y en base a los resultados de los análisis termogravimétricos que a continuación se muestran (figura 3.1.), los polvos comerciales de alúmina se sometieron a una calcinación lenta en aire y a 600 °C durante 2 horas. Tras el tratamiento térmico el producto calcinado volvió a analizarse comprobándose cómo la concentración de carbono se rebajó hasta un 0.03 % en peso.

Tabla 3.2: Análisis químicos de los reactivos comerciales empleados en la preparación de las muestras de $Al_2O_3:C$ por mezcla mecánica.

Impurezas (% en peso)	$\alpha-Al_2O_3$ JP AA-04SC00	C Darco G60	C Glassy	Técnicas empleadas
C	3.02±0.01	95.00±0.01	99.00±0.01	Combustión
SiO ₂	0.03±0.01	0.01±0.01	0.01±0.01	Espectrometría ICP
Fe ₂ O ₃	0.02±0.01	0.11±0.01	0.01±0.01	"
TiO ₂	0.01±0.01	<0.01	< 0.01	"
CaO	0.01±0.01	0.09±0.01	0.06±0.01	"
MgO	0.01±0.01	0.05±0.01	< 0.01	"
Na ₂ O	0.01±0.01	0.13±0.01	< 0.01	Fotometría de llama
K ₂ O	<0.01	<0.01	<0.01	"

Los reactivos se sometieron además a una termogravimetría (TG) y a un análisis térmico diferencial (ATD), cuyos resultados se muestran en la figura 3.1. El TG de la alúmina comercial muestra una progresiva pérdida de peso en el intervalo de 200 a 500 °C que coincide en el ATD con dos picos exotérmicos que se asocian a la descomposición de los aglomerantes orgánicos del polvo comercial. Para los carbones activo Darco G60 y Glassy la pérdida de peso se produce en los intervalos de temperatura de (500-700) °C y (600-900) °C, respectivamente. Esta pérdida coincide con la presencia de sendos picos exotérmicos en los correspondientes ATD que indican la combustión del carbono de ambos reactivos.

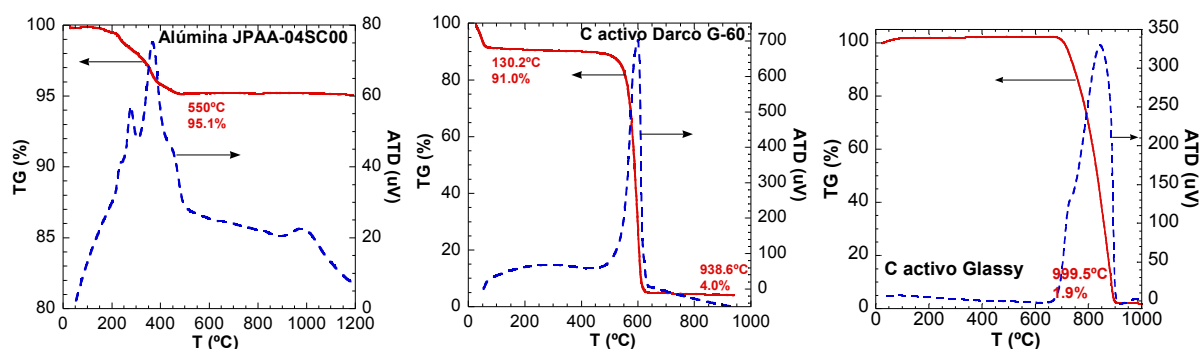


Figura 3.1: Termogravimetría y análisis térmico diferencial de los polvos comerciales de $\alpha-Al_2O_3$ y C activo utilizados en la preparación de los materiales de $Al_2O_3:C$ por mezclado mecánico.

El estudio por difracción de rayos X de los reactivos muestra para los polvos calcinados de alúmina un difractograma de máximos correspondientes a la fase cristalina $\alpha-Al_2O_3$ (ficha JCPDS nº 00-042-1468). La agudeza de estos picos indica además su elevada cristalinidad y el pequeño tamaño de las partículas que constituyen el polvo. Los difractogramas de los carbones activos, sin embargo, presentan máximos de difracción anchos y poco definidos que se corresponden con las reflexiones de ciertos planos cristalográficos del grafito (ficha

JCPDS n° 00-026-1079). La existencia de estas bandas de difracción indica una cierta cristalinidad del carbón, mayor en el carbón activo Glassy que en el Darco G-60 dada su mejor definición. Sin embargo, por la anchura y definición en conjunto es más razonable considerarlos como grafitos amorfizados.

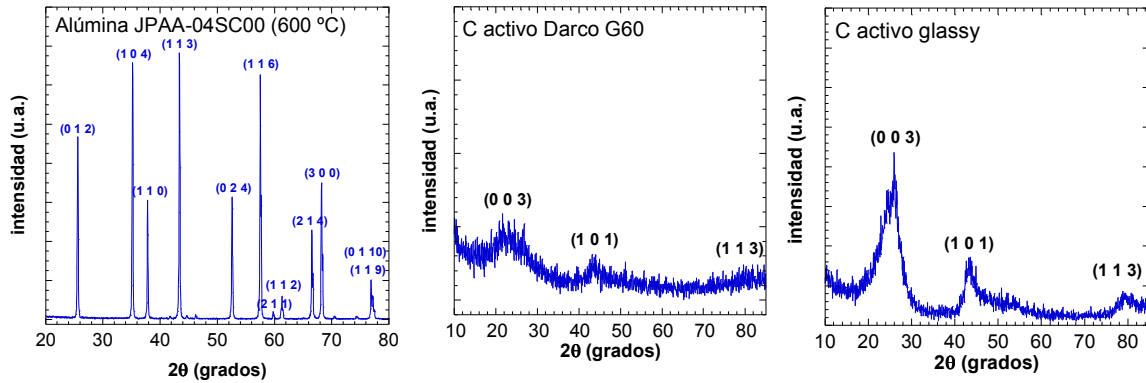


Figura 3.2: Difractogramas de rayos X de los polvos comerciales de α - Al_2O_3 calcinada y de C activo empleados en la preparación de los materiales de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ por mezclado mecánico.

El estudio por microscopía electrónica de barrido muestra el polvo de α -alúmina calcinado formado por pequeñas partículas redondeadas con un tamaño medio entre 250 y 400 nm. El polvo de C activo Darco G60 presenta una morfología de agregados irregulares con un tamaño variable entre las decenas y las centenas de micras. El carbón activo Glassy está formado por partículas esféricas con un tamaño bastante inferior, estando comprendido entre las unidades y las decenas de micras. La morfología y tamaño de los polvos reactivos coincide con lo descrito en las características comerciales.

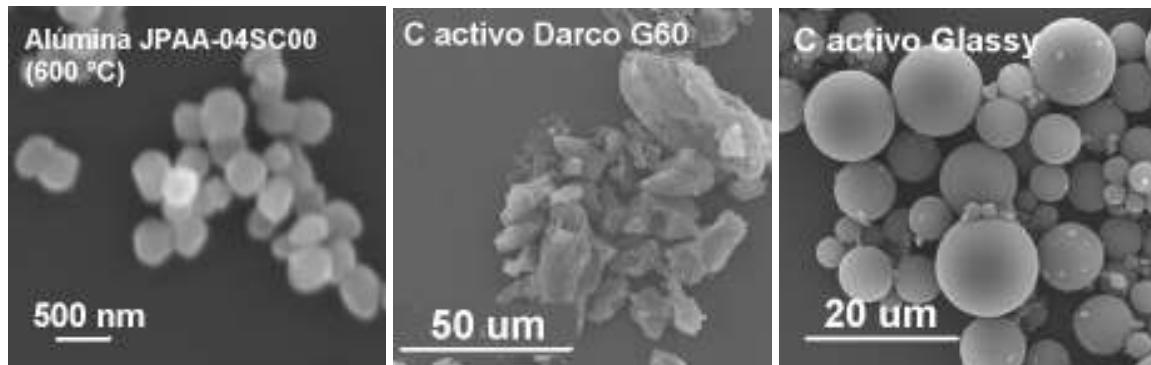


Figura 3.3: Aspecto de los polvos comerciales de α - Al_2O_3 calcinada y de C activo utilizados en la preparación de los materiales de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ por mezclado mecánico.

Una vez caracterizados los reactivos de partida, se procedió a la preparación de las distintas mezclas de alúmina-carbono. En la figura 3.4. se muestra un diagrama esquemático del procedimiento seguido en la elaboración de dichas mezclas. Pesadas las cantidades apropiadas de alúmina calcinada y carbón activo, ambos polvos se mezclaron en un molino de atrición recubierto de teflón durante cuatro horas, usando alcohol etílico como medio dispersante y bolas de alúmina ó circonita-itraia como sistema de atrición. La molienda favorece la homogeneización de las mezclas a la vez que la disminución del tamaño y número de los agregados y/o aglomerados existentes. A continuación, las mezclas

obtenidas se llevaron a evaporación a 60 °C para eliminar el etanol y finalmente los polvos secos resultantes se tamizaron a través de una malla de nylon de 60 µm.

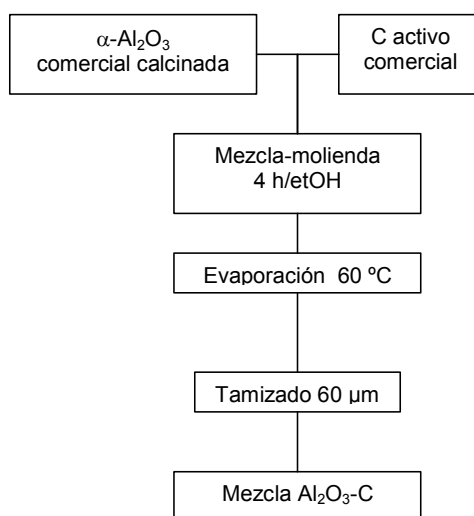


Figura 3.4: Diagrama de flujo correspondiente a la preparación de las mezclas de Al₂O₃:C por molienda mecánica.

Por este método de elaboración, se prepararon dos lotes de mezclas de alúmina-carbono, a los que se denominará como **DG60** y **Glassy**, distintos entre sí por el carbón activo utilizado en cada caso. Las características específicas de la preparación así como la concentración de dopante para cada mezcla se resumen en la tabla 3.3.

Tabla 3.3: Lotes de muestras de alúmina dopada con carbono preparadas por mezcla mecánica de polvos comerciales.

	DG60			Glassy		
Nombre de la mezcla	C1	C2	C3	G1	G2	G3
Medio dispersante	etanol			etanol		
Medio de molienda	bolas atrición alúmina			bolas atrición circonita-ítria		
Tipo de carbón activo	Darco G60			Glassy		
C en mezcla (% en peso)	0.24±0.01	0.53±0.01	1.00±0.01	0.22±0.01	0.34±0.01	1.00±0.01

3.1.2. Síntesis por vía química (método de Pechini)

Otro de los métodos de obtención de polvos de alúmina dopados con carbono es a través de su síntesis química. De entre los diferentes métodos químicos por los que se pueden preparar polvos submicrómicos, y en base a la experiencia de nuestro grupo de investigación, se eligió el **método del precursor polimérico o método de Pechini**^{2,3}. Este método de síntesis se utiliza ampliamente en la preparación de óxidos con diferentes aplicaciones^{4, 5, 6, 7} ya que a través de él se pueden preparar composiciones complejas en cantidades importantes, con un control sobre su estequiometría, una óptima homogeneidad y tamaños de partículas nanométricos. La síntesis se basa en la formación de complejos

entre cationes metálicos y ácidos α -hidroxicarboxílicos que contienen al menos un grupo hidroxílico. Cuando los quelatos formados se mezclan con posterioridad con un alcohol polifuncional, se produce una reacción de poliesterificación que lleva a la formación de una resina polimérica.

Para la preparación de las mezclas de alúmina-carbono por este método se utilizaron como reactivos de partida el ácido láctico (85%, ALDRICH) como ácido α -hidroxicarboxílico y polietilenglicol ($M_n \sim 2000$, ALDRICH) como alcohol. Como fuente del catión aluminio se empleó el nitrato de aluminio nonahidratado (MERCK, extrapuro). La sucesión de etapas seguidas durante la síntesis y el posterior procesamiento de los polvos se representan en la figura 3.5.

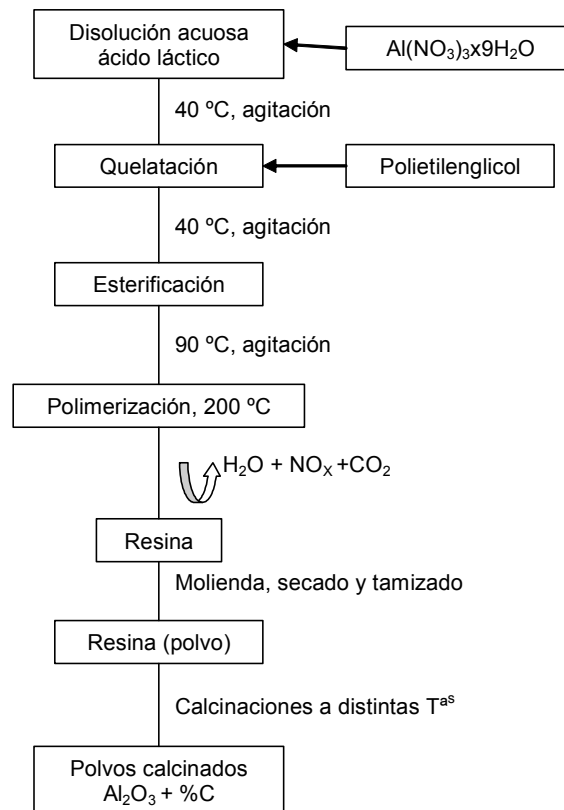


Figura 3.5: Diagrama de flujo correspondiente a la síntesis de las mezclas alúmina-carbono del sistema de muestras Pechini.

Cantidades estequiométricas del nitrato de aluminio nonahidratado se disolvieron en el ácido láctico acuoso aplicando calor (40 °C) y agitación para favorecer la disolución y la formación del quelato correspondiente. A continuación, se adicionó a la mezcla el polietilenglicol manteniendo el calentamiento y la agitación hasta producirse la esterificación del ácido con el glicol. La temperatura se aumentó progresivamente hasta 90 °C para favorecer la polimerización y la evaporación de agua, formándose una resina viscosa. El producto viscoso se calcinó seguidamente a 200 °C durante 20 horas para provocar su descomposición, que ocurre en dos fases claramente diferenciadas: una primera, donde se produce la eliminación de los vapores nitrosos (NO_x) procedentes de los nitratos iniciales y una segunda etapa, donde se descompone la materia orgánica derivada del ácido láctico y el polietilenglicol. Tras la calcinación se obtuvo una resina sólida de color ocre de muy alta porosidad que es el precursor del óxido de aluminio. Esta resina se transformó en polvo mediante una molienda de cuatro horas en un molino recubierto de teflón con bolas atrición

de alúmina y en medio etílico. Finalmente el polvo molido se secó y se tamizó a través de una malla de 60 μm .

A diferencia de los lotes de muestras anteriores, el dopado con carbono por el método de Pechini se lleva a cabo por eliminación de una parte del carbono orgánico de la resina precursora mediante su calcinación parcial a distintas temperaturas. Para ello, la resina en polvo se dividió en alícuotas que se calcinaron a 400, 700 y 1200 °C. Las calcinaciones se realizaron en un horno eléctrico convencional con una velocidad de calentamiento lenta (1°C/min) hasta alcanzar la temperatura elegida donde se estabilizó durante dos horas. Esta velocidad tan baja se eligió para permitir un quemado lento y eficaz de la materia orgánica. De nuevo, los productos calcinados se molieron, se secaron y se tamizaron para conseguir un ligero granulado que beneficiara el proceso de compactación posterior.

Utilizando este método de síntesis y de procesamiento se obtuvo un tercer lote de polvos de alúmina-carbono, al que se denominará como **Pechini**, constituido por tres fracciones de polvos con diferentes contenidos de carbono (tabla 3.4.)

Tabla 3.4: Lotes de polvos de alúmina- carbono preparados a través de la síntesis química de Pechini.

Pechini			
Nombre de la fracción calcinada	P400	P700	P1200
C después de la calcinación (% en peso)	2.60±0.01	0.25±0.01	0.03±0.01

3.1.3. Sinterización de las mezclas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$

Los tres lotes de polvos de alúmina-carbono preparados se sometieron a distintos procesos de sinterización para obtener materiales compuestos densos.

3.1.3.1. Sinterización convencional en atmósfera controlada

Como una primera aproximación a la sinterización de los materiales se optó por una sinterización sin presión en un horno de resistencias eléctricas. Este tipo de sinterización es la técnica más sencilla de densificación de cerámicos⁸. Se basa en la compactación inicial de los polvos de la muestra a sinterizar y en la posterior aplicación de un programa de temperatura más o menos complejo. Empleando esta técnica se preparó el **sistema de muestras DG60** (capítulo 5) a partir de las mezclas de alúmina-carbono del mismo nombre (ver tabla 3.3.). Para ello se efectuó un conformado previo de cada una de las mezclas de polvos por prensado isostático en frío a 200 MPa (Autoclave Engineers ERIE, PA). Se obtuvieron barras de 15 mm de diámetro que resultaron ser muy frágiles para su manipulación por lo que se optó por presinterizarlas antes de continuar con su procesamiento. Para evitar la combustión del carbono durante el presinterizado, las muestras se protegieron enterrándolas en un lecho de polvo de alúmina contenido en un crisol de grafito vítreo, a su vez protegido por un crisol de alta alúmina. La presinterización se llevó a cabo en un horno de resistencias convencional aplicando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar una temperatura 1250 °C y manteniéndose esta temperatura estable durante 4 horas. Transcurrido este tiempo el sistema se enfrió a una velocidad de 10 °C/min. De los cuerpos presinterizados se cortaron discos de 3 mm de espesor usando una microcortadora automática de disco de diamante (Struers Accutom-50). La sinterización de los discos presinterizados se llevó a cabo también en hornos eléctricos utilizando tres atmósferas de trabajo diferentes: una neutra (Ar) y dos ligeramente reductoras (CO/CO_2 y $\text{N}_2\text{:H}_2$ (90:10) para evitar la combustión del carbono dopante.

La sinterización en CO/CO₂ se efectuó en el mismo horno eléctrico utilizado para el presinterizado. Para generar la atmósfera deseada, las muestras se dispusieron en el interior de un crisol de carbono vítreo, enterradas en un lecho de alúmina. El crisol se cubrió con varias tapas de carbono vítreo y todo el conjunto se introdujo en un crisol de alúmina de alta temperatura. La sinterización se hizo a una temperatura 1550 °C estabilizada durante 2 horas y aplicando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Con este sistema según los diagramas de Ellingham⁹ se generó una atmósfera reductora de CO/CO₂ con una presión parcial de oxígeno en torno a los 10⁻¹⁰ Pa.

Las sinterizaciones en Ar y N₂:H₂ (90:10) se realizaron en un horno tubular eléctrico de atmósfera controlada perteneciente al Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC) de Madrid. Las muestras se colocaron en el interior de una navecilla de alúmina sobre un lecho de polvo del mismo material. Para eliminar el gas atmosférico del interior del horno se realizó un vacío de 10⁻² atm previo al tratamiento térmico. Ambas sinterizaciones se realizaron a 1550 °C durante 2 horas, aplicando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5°C/min y proporcionando un caudal de gas de 5 L/min que se mantuvo constante durante todo el proceso.

3.1.3.2. Sinterización con aplicación de presión externa

Una alternativa a la sinterización convencional son los métodos de densificación asistida por presión en los que se proporciona una aplicación conjunta de presión y temperatura. Se sabe que la aplicación de presión ayuda a los procesos de sinterización y densificación, al mismo tiempo que permite reducir la temperatura y tiempos de sinterizado⁸. En un caso ideal, se pueden conseguir materiales densos con un 0% de porosidad.

Existen dos modalidades de sinterización de este tipo en función de si la presión aplicada es uniaxial o isostática denominadas como prensado uniaxial en caliente y prensado isostático en caliente, respectivamente.

(a) Prensado uniaxial en caliente

El prensado uniaxial en caliente es una técnica de sinterización que consiste en la aplicación de temperatura y presión uniaxial sobre una masa de polvo contenido en un molde^{8, 10}. La aplicación de presión unida a la temperatura permite obtener muestras de elevada densidad y pequeño tamaño de grano a temperaturas más bajas que cuando la sinterización se realiza en un horno sin presión. Sin embargo esta técnica presenta ciertos inconvenientes, como la posible contaminación de las muestras por el molde (aunque generalmente se trata sólo de una contaminación superficial), las limitaciones en la relación altura/diámetro de las muestras (sólo permite geometrías sencillas) o la posible aparición de propiedades anisótropas en los materiales sinterizados.

Utilizando esta técnica se sinterizaron los **sistemas de muestras Glassy** (capítulo 6) y **Pechini** (capítulo 7) a partir de los lotes de polvos de alúmina-carbono del mismo nombre (ver tablas 3.3. y 3.4., respectivamente). La sinterización se llevó a cabo en uno de los hornos pertenecientes al Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid (ICV-CSIC). Para ambos sistemas de muestras, las mezclas de polvos se introdujeron en un molde de grafito, previamente recubierto con nitruro de boro para evitar la reacción de las muestras con el grafito del molde. En la figura 3.6. se muestran los ciclos de temperatura y presión aplicados. Las sinterizaciones se realizaron a una temperatura de 1550 °C, aplicando una presión de 50 KN/m² durante 1 hora y en un vacío de 10⁻² bar. El programa de presión se aplicó por etapas: una inicial, con presión de precarga de 3.2 KN/m² para el compactado de los polvos antes de comenzar el calentamiento, y una vez alcanzados los 1250 °C se subió a 10 KN/m². A partir de esta temperatura la presión se aumentó en cuatro pasos de 10 KN/m² hasta llegar a los 50 KN/m² a la temperatura de estabilización. Finalizada la hora de sinterización la presión y la temperatura fueron disminuyéndose a la misma velocidad y en

los mismos pasos que durante el ciclo del calentamiento. Una vez sinterizadas, las regiones más externas de las muestras que estuvieron en contacto con los moldes se eliminaron, obteniéndose pastillas discoidales de 30 mm de diámetro y 3 mm de espesor.

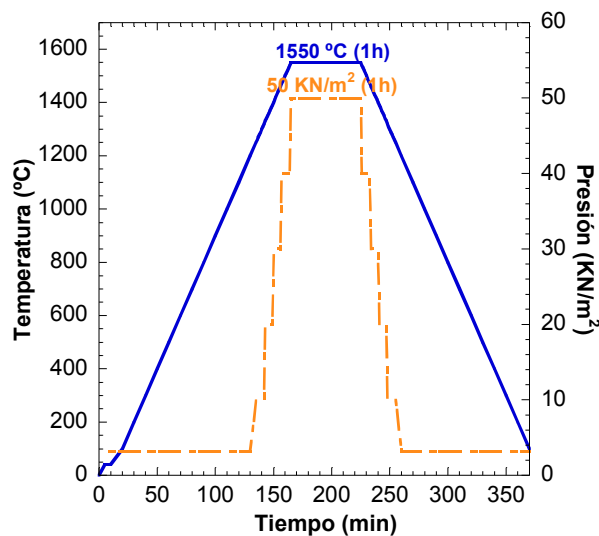


Figura 3.6: Ciclo de sinterización de prensado uniaxial en caliente utilizado en la preparación de los sistemas de muestras Glassy y Pechini .

(b) Prensado isostático en caliente con sinterización previa (sinter-HIP)

El prensado isostático en caliente con sinterización previa (comúnmente denominado por las siglas inglesas sinter-HIP) es un método de síntesis que combina la sinterización convencional con el prensado isostático en caliente^{11, 12}. Esta técnica se desarrolla en dos etapas. En la primera se obtiene una preforma de la muestra por prensado uniaxial que se somete a una sinterización a baja presión hasta alcanzar un estado de porosidad cerrada. En una segunda etapa, la muestra presinterizada se prensa isostáticamente en caliente, aplicándose una temperatura y presión alta durante el resto de la densificación. Al igual que con el prensado uniaxial en caliente, con esta técnica se obtienen materiales con densidades cercanas a los valores teóricos. Como ventaja frente a la técnica de presión uniaxial, la presión aplicada por igual en todas las direcciones evita la anisotropía en las propiedades mecánicas de las muestras.

Utilizando esta técnica se preparó el **sistema de muestras Sinter-HIP** (capítulo 8), a partir de la mezcla de polvos D1 de DG60 (ver tabla 3.3.) y de polvos de alúmina pura (C0). La sinterización se llevó a cabo en uno de los hornos del Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Guipúzcoa (CEIT), en colaboración con el grupo de investigación del Doctor J. Echeberria. En primer lugar se obtuvieron las preformas de las dos composiciones por prensado uniaxial a 75 MN/m². Los compactos en verde se introdujeron posteriormente en un crisol de grafito enterrados en un lecho de polvo de alúmina para minimizar en lo posible su contaminación. La figura 3.7. muestra el ciclo de sinterización aplicado en la etapa de HIP. Esta etapa se llevó a cabo en atmósfera de Ar, a una temperatura de 1550 °C y con una presión final de 150 MN/m². En una primera etapa se aplicó una presión constante de 0.5 MN/m² durante el calentamiento desde temperatura ambiente hasta los 1550 °C. Esta presión se mantuvo constante durante 30 minutos a 1550 °C, momento a partir del cual se inició su subida hasta los 150 MN/m² en pasos de 3 MN/m² cada minuto, manteniendo la presión máxima durante otros 30 minutos a 1550 °C. Terminada la hora de sinterización, la presión y la temperatura fueron disminuyéndose de manera gradual.

Al igual que en el prensado uniaxial, se obtuvieron muestras discoidales a las que se les eliminaron las regiones externas, resultando en unas dimensiones finales de 30 mm de diámetro y 3 mm de espesor.

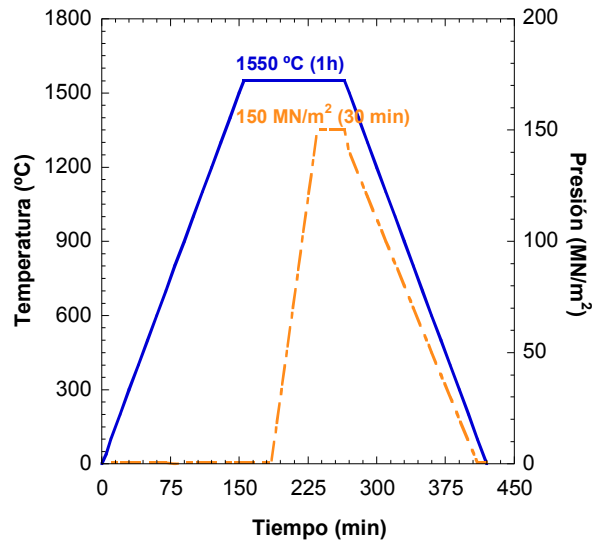


Figura 3.7: Ciclo de sinterización por prensado isostático en caliente aplicado en la preparación del sistema de muestras Sinter-HIP.

3.2. Preparación de los materiales de Al_2O_3 implantados con C

El estudio de la contaminación superficial de los materiales se llevó a cabo mediante la implantación de la superficie de muestras de alúmina con iones carbono. En la implantación, un sustrato se bombardea con un haz de átomos ionizados con suficiente energía como para penetrar más allá de sus capas superficiales¹³. La profundidad alcanzada por los iones dentro del material implantado depende tanto de la masa de los mismos como de la energía que posean, pero también es función de la naturaleza de los átomos del sustrato, de su tipo de enlace y de su densidad. En general, la profundidad atravesada por los iones será tanto mayor cuanto más energético sea el haz y menos pesado el ión, y cuanto más ligera sea la composición del sustrato. La implantación es un proceso rápido, homogéneo y reproducible en el que el número de átomos implantados y su energía se controla con mucha exactitud. No obstante, presenta como desventajas que sobre el sustrato se produce un daño estructural (formación de defectos) que se acentúa cuando la dosis o la energía de implantación son altas.

Los implantadores iónicos se adaptan a la aplicación concreta para la que se diseñan, tanto en intervalos de energía que pueden proporcionar, como en las fuentes de iones. Esencialmente consisten en una fuente de generación de iones, un sistema de extracción y de selección de los mismos, un sistema de aceleración y la cámara de muestras donde se realiza la implantación. Los iones a implantar se generan en el interior de una cámara a partir de un sólido por evaporación del mismo (si presentan una presión de vapor elevada como en el caso del Ga, Hg, etc) o mediante el arranque de sus iones por impacto con un plasma de gases nobles cuando el sólido es refractario o el elemento a implantar no se encuentra en estado gaseoso. El conjunto de iones producidos se extraen de la cámara donde se producen aplicando una diferencia de potencial. A continuación el ión a implantar se separa por medio de un espectrómetro de masas, aplicando un campo magnético perpendicular a su trayectoria con un valor tal que hace que se desvíe de la trayectoria del resto de los iones generados en la cámara.

Una vez seleccionados, los iones pasan por un tubo de aceleración donde se les confiere la energía a la que se quieren implantar (desde eV hasta MeV), al mismo tiempo que un sistema de deflexión se encarga de eliminar aquellos que no han alcanzado la energía correcta. La muestra a implantar se coloca en la cámara de implantación donde además se localizan los sistemas de medición de la dosis implantada y de la temperatura a la que se produce la implantación. Las colisiones entre el ión y el sustrato pueden producir electrones de baja energía que escapan a la muestra falseando la medida de la dosis. Para evitarlo la muestra se encierra en una caja de Faraday polarizada con una tensión alta con respecto a la muestra para obligar a los electrones a regresar a si misma.

Durante la implantación pueden tener lugar otros fenómenos, como la retroimplantación de algún elemento presente cerca de la superficie, o la eliminación de material del sustrato implantado (desbastado iónico), que limita la dosis máxima de iones que se puede emplear durante la implantación, típicamente del orden de 10^{17} - 10^{18} átomos/cm², dependiendo de la energía empleada.

Mediante implantación iónica se preparó el último sistema de muestras de esta memoria, al que se designará como **sistema de muestras JPI** (capítulo 9). Como sustratos a implantar, se prepararon muestras de α -alúmina densas a partir de los polvos de alúmina JPAA-04SC00 tratados a 600 °C (ver tabla 3.1.). El procesamiento de los polvos de alúmina hasta la obtención del material a implantar se describe en el diagrama de flujo de la figura 3.8.

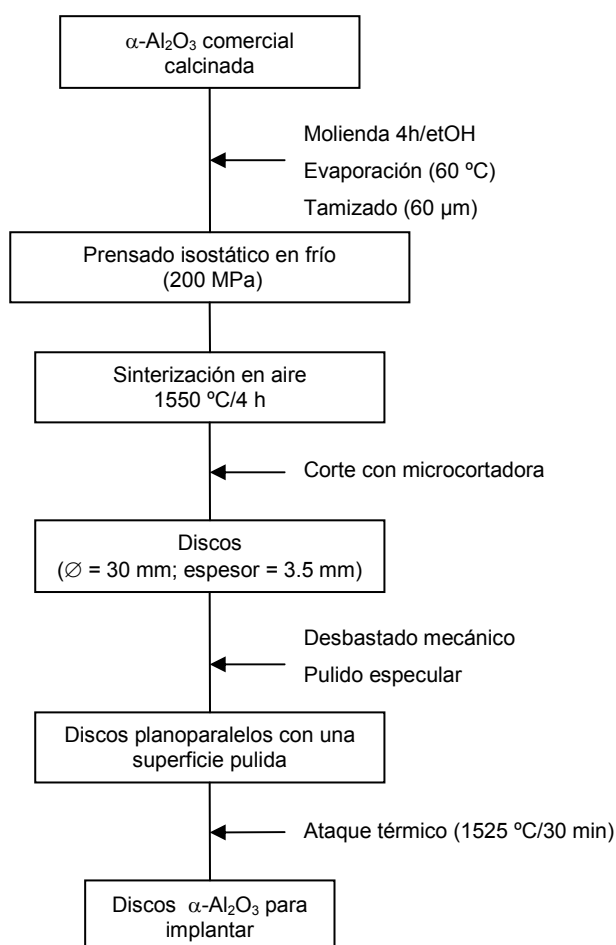


Figura 3.8: Diagrama de flujo de la preparación de los discos de α -Al₂O₃ utilizados para la implantación con C.

En la primera etapa hasta la sinterización se siguió el procesamiento cerámico descrito para los sistemas de muestras preparados por mezcla mecánica. Una vez prensado, el material en verde se sometió a un ciclo de sinterización sin presión a 1550 °C en aire durante 4 horas, aplicando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. Del cuerpo sinterizado se cortaron varios discos de 3.5 mm de espesor y 30 mm de diámetro que se sometieron seguidamente a un desbastado mecánico de sus caras para obtener un acabado planoparalelo. Posteriormente, la cara elegida para la implantación se pulió hasta su acabado especular. Finalmente, los discos se sometieron a un ataque térmico a 1525 °C durante 30 minutos para resaltar los bordes de grano de las microestructuras a fin de favorecer su posterior observación microestructural, además de reducir el daño inducido durante el proceso de pulido.

La implantación con carbono de los discos de α -alúmina se realizó en un implantador tipo Van de Graaff de 3 MeV de la Escuela de Ingeniería de la Universidad de Sussex en Brighton (Reino Unido), en colaboración con el grupo de investigación del Profesor P. D. Townsend y del Doctor D. E. Hole. Dos de los discos de α -alúmina preparados se implantaron por su cara pulida con iones de carbono, mientras que un tercer disco se dejó sin implantar con fines comparativos. La implantación se llevó a cabo usando iones carbono C^+ monoenergéticos de 75 keV y a dos dosis diferentes de 1×10^{17} y 5×10^{17} iones/cm². Para evitar el calentamiento de las muestras durante la implantación, el sistema se mantuvo refrigerado por debajo de 150 °C.

3.3. Resumen de los sistemas de muestras preparados

En la figura 3.9. se muestra un resumen esquemático de los distintos sistemas de muestras de preparados y su correspondiente nomenclatura.

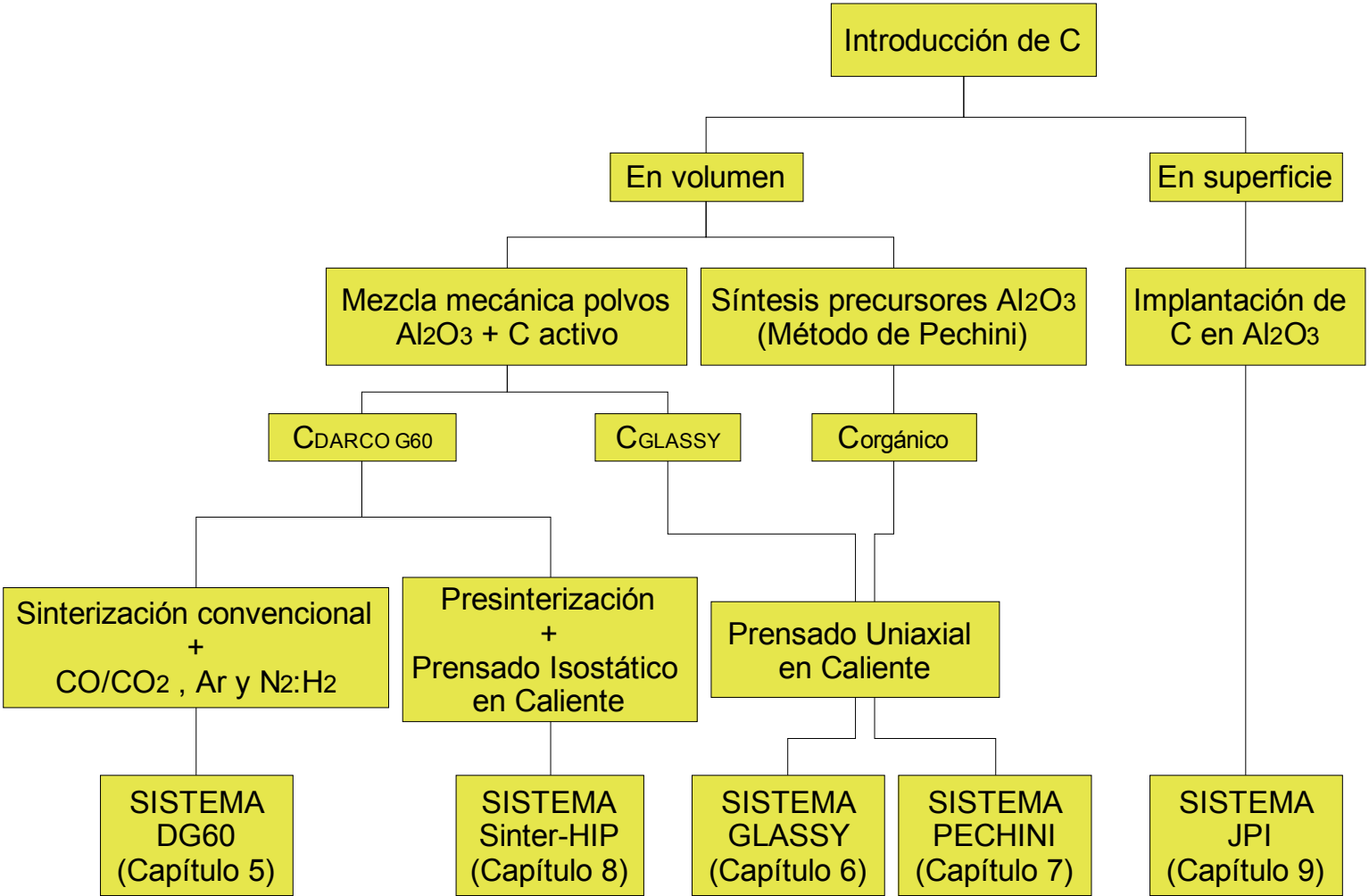


Figura 3.9: Resumen esquemático de los distintos sistemas de muestras de alúmina-carbono preparados.

3.4. Referencias

-
- ¹ Richerson, D. W., *Modern Ceramic Engineering*, Second Edition, (Marcel Dekker) (1992).
- ² Pechini, M. P.,. US. Patent 3, 697 (1967)
- ³ Segal, D., *Chemical synthesis of ceramic materials*. Journal of Materials Chemistry, **7**, 1297-1305 (1997).
- ⁴ Montemayor, S. M., García-Cerda, L. A., Torres-Lubián, J. R., *Uso de una resina polimérica en la formación de nanopartículas magnéticas dentro de una matriz de sílice*. Superficies y Vacío, **17**, 21-24 (2004).
- ⁵ Waller, D., Lane, J. A., Kilmer, J. A., Steele, B. C. H., *The effect of thermal-treatment on the resistance of Lscf electrodes on gadolinia doped ceria electrolytes*. Solid State Ionics, **86-88**, 767-772 (1996).
- ⁶ Kakihana, M., *Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, **6 (1)**, 7-55 (1996).
- ⁷ Liu, W., Farrington G. C., Chaput, F., Dunn, B., *Synthesis and electrochemical studies of spinel phase LiMn_2O_4 cathode materials prepared by the Pechini process*. Journal of the Electrochemical Society, **143**, 879-884 (1996).
- ⁸ Sômiya, S., Aldinger, F., Claussen, N., Springgs, R. M., Uchino, K., Koumoto, K., Kaneno, M., *Handbook of advanced ceramics. Volume I: Materials Science*, Elsevier Academic Press, Amsterdam (2003).
- ⁹ Mackowiak, J., *Physical Chemistry for Metallurgists*, chapter 9. Editorial G. Allen and Unwin, Ltd., Londres (1972).
- ¹⁰ Zeming, H., Jan, M., *Grain-growth rate constant of hot-pressed alumina ceramics*. Materials Letters, **44**, 14-18 (2000).
- ¹¹ Echeberria, J., Tarazona, J., He, J. Y., Butler, T., Castro, F., *Sinter-HIP of α -alumina powders with sub-micron grain sizes*. Journal of the European Ceramic Society, **22**, 1801-1809 (2002).
- ¹² Hoffmann, M. J., Geyer, A., Oberacker, R., *Potential of the sinter-HIP-technique for the development of high-temperature resistant Si_3N_4 -ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, **19**, 2359-2366 (1999).
- ¹³ Sze, S. M., *VLSI Technology*. McGraw-Hill, New Jersey (1983).

CAPÍTULO 4
Técnicas experimentales de caracterización

4. Técnicas experimentales de caracterización

Los diferentes sistemas de muestras que componen esta tesis se sometieron a un exhaustivo estudio empleando diversas técnicas de análisis y medida. A continuación se exponen el conjunto de técnicas utilizadas y en aquellas más relevantes una breve descripción de las mismas.

4.1. Caracterización cerámica

4.1.1. Termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG/ATD)

La termogravimetría (TG) y el análisis térmico diferencial (ATD) son dos métodos de análisis térmicos basados en la medida de la relación dinámica entre la temperatura y la masa de un sistema determinado. En la TG, se evalúa en forma continua los cambios de masa de una muestra colocada sobre una microbalanza a medida que aumenta la temperatura en forma lineal. El ATD detecta el calor absorbido o emitido por la muestra que se está analizando. Este calor se obtiene midiendo la diferencia de temperatura entre la muestra y un compuesto inerte de referencia (generalmente es alúmina pura) a medida que la temperatura de ambos aumenta con velocidad constante.

Los análisis TG/ATD permitieron evaluar la temperatura a la que se produce la combustión del carbono en las muestras obtenidas por mezclado mecánico. En el sistema de muestra *Pechini* se pudo determinar el intervalo de temperaturas al que se produce la eliminación de la materia orgánica de la resina precursora así como seguir las transformaciones cristalinas de la resina con la temperatura. En base a estos análisis se escogieron las temperaturas de calcinación de las distintas fracciones de polvos.

Estos análisis se realizaron con el equipo SEIKO TG/DTA 6300 de la Unidad de Espectrometría de Masas y Plasma del CIEMAT. Para todos los sistemas se midió la evolución desde temperatura ambiente hasta los 1200 °C, aplicando una velocidad de calentamiento 10 °C/min.

4.1.2. Análisis químicos

Los análisis químicos permitieron conocer con precisión y exactitud la pureza de los reactivos, tanto de los comerciales como de los obtenidos por síntesis química en el laboratorio, y de las muestras sinterizadas. Al mismo tiempo se pudo cuantificar el contenido exacto de los dopantes añadidos de forma controlada y de las impurezas que de forma fortuita (por contaminación) se incluyeron en los materiales.

El contenido de carbono dopante se analizó por el método de combustión, empleando un analizador elemental LECO CS-244 con detector IR, perteneciente a la Unidad de Espectrometría de Masas y Aplicaciones Geoquímicas del CIEMAT.

El análisis de las impurezas de elementos alcalinos y alcalinotérreos se realizó por fotometría de llama, utilizando un espectrómetro de Absorción Atómica PERKIN ELMER, modelo 2100. El resto de impurezas se analizó por espectrofotometría de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), empleando un equipo de análisis multielemental TERMO JARRELL ASH, modelo Iris Advantage. Ambos equipos son propiedad de la Unidad de Espectroscopía del CIEMAT.

4.1.3. Difracción de rayos X (DRX)

La identificación de las fases cristalinas y la determinación de la cristalinidad de polvos calcinados y muestras sinterizadas se realizó por difracción de rayos X mediante la técnica de Debye-Scherrer. Para ello se utilizó un difractómetro PHILIPS, modelo X'Pert SW perteneciente a la Unidad de Microscopía y Análisis de Superficies del CIEMAT.

Para el análisis de los polvos, las muestras se suspendieron en etanol y se depositaron como una película uniforme sobre un portamuestras de vidrio. Para el análisis de las muestras sinterizadas no se precisó de una preparación previa de la muestra.

Las medidas se realizaron utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha_1$ (longitud de onda 1,54056 Å), empleando como condiciones de trabajo 40 mA y 45 kV y barriéndose un intervalo angular 2θ entre 10° y 90° . La información suministrada por esta técnica corresponde a una profundidad superior a 2 μm por lo que se considera que da información del volumen de los materiales. El límite de detección es de 5% átomos.

El sistema de muestras implantadas se analizó a través de medidas de difracción de rayos X de ángulo rasante, utilizando un difractómetro automático PHILIPS modelo X'Pert MPD propiedad de la Facultad de Farmacia de la UCM. Las medidas se realizaron con la radiación $\text{CuK}\alpha_1$ empleando ángulos de incidencia de 0.1, 0.5 y 1.0° , una potencia del generador de 45 kV y 40 mA y barriendo un intervalo angular de 20 a 80° .

4.1.4. Densidad

La densidad de las muestras sinterizadas con baja porosidad (<3%) se midió por el método de Arquímedes de inmersión en agua¹, utilizando una balanza de precisión Mettler H10 y el accesorio de determinación de densidades correspondiente. Para el cálculo se empleó la ecuación 4.1. que relaciona la densidad con el peso de la muestra en seco suspendida en el aire (P_s), con el empuje de ésta en agua (P_e) y con la densidad teórica del agua a la temperatura de medida ($d_{\text{H}_2\text{O}}(T)$):

$$D = \frac{P_s}{P_s - P_e} \times d_{\text{H}_2\text{O}}(T) \quad (4.1.)$$

Para las muestras presinterizadas y sinterizadas con una porosidad aparente superior al 10%, el cálculo de la densidad se realizó obteniendo la relación entre la masa de la muestra (m) y su volumen (V), según la ecuación 4.2.

$$D = \frac{m}{V} \quad (4.2.)$$

Los valores de densidad teórica para los distintos materiales se obtuvieron en base a la regla de las mezclas², asumiendo como valores de densidad 3.97 g/cm^3 para la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y 2.25 g/cm^3 (densidad teórica del grafito) para el carbono. La densidad teórica de la alúmina se obtuvo a partir de los parámetros de la red cristalina del corindón³.

4.1.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica "ex situ" en la cual la muestra a analizar es transferida a una cámara de análisis en condiciones de ultra-alto vacío en donde se emite un haz monocromático de rayos X. De la superficie de la muestra salen

excitados fotoelectrones desde su correspondiente nivel atómico, así como electrones Auger. La energía de estos electrones se analiza obteniéndose información de los elementos que se encuentran en estas capas superficiales y su estado de oxidación. También puede realizarse un análisis semicuantitativo de estos elementos. Además, cuando esta técnica se combina con un decapado iónico resulta muy útil para la caracterización de materiales implantados dado que, permite obtener los perfiles a profundidad de los iones implantados.

El sistema de muestras implantadas se analizó a través de medidas de XPS superficiales y XPS combinada con un decapado iónico. Para la realización de ambos tipos de análisis se utilizó el espectrómetro PERKIN-ELMER, modelo PHI 5400 de la Unidad de Microscopía y Análisis de Superficies del CIEMAT. Este equipo posee una fuente de rayos X de Mg K_{α} (1253,6 eV) que opera a 15 kV y 20 mA y una estación de bombeo que mantiene la cámara de análisis a una presión de trabajo aproximada de 10^{-9} torr. Para la limpieza de las superficies y para las medidas por decapado iónico se utilizó un cañón de iones de Ar^{+} . La velocidad de decapado iónico se estimó en 6 Å/min, asumiendo que las inhomogeneidades del decapado sobre la superficie de la muestra no eran significativas.

Para todas las muestras se tomaron espectros completos de extenso barrido (0-1100 eV) con un paso de energía de 89,5 eV para los espectros generales y para los espectros de alta resolución en las regiones de las señales de C(1s), O(1s) y Al(2p) con un paso de energía de 35,75 eV. Para el análisis de las especies químicas las intensidades de las señales se estimaron calculando el área bajo cada pico tras suavizar y extraer el fondo y ajustando la curva experimental a una Gaussiana-Lorentziana. Para considerar los efectos de carga sobre las energías de enlace medidas, se tomó como patrón de referencia la energía de enlace del pico C_{1s} ($E_B \sim 285,0$ eV).

4.2. Caracterización microestructural

4.2.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las mezclas de polvos así como las muestras sinterizadas se observaron por microscopía electrónica de barrido, empleando dos microscopios electrónicos de barrido diferentes.

El más utilizado fue el perteneciente a la Facultad de Ciencias de la UNED, un microscopio HITACHI modelo S-3000N que posee como fuente de excitación un filamento de W que permite trabajar con voltajes de aceleración de entre 0.3 y 30 kV y ofrece un poder de resolución de 3 nm para electrones secundarios. Este equipo está dotado además con un espectrofotómetro de dispersión de energías (X-EDS) modelo Rontec 3001 que permite realizar análisis cualitativos y semicuantitativos de la composición química de los materiales.

El otro microscopio empleado fue el del Centro de Microscopía Electrónica Luis Bru de la UCM, un equipo JEOL modelo JSM-6400 que posee similares características al anterior.

Para observar la morfología de las muestras en polvo se prepararon suspensiones en acetona que se dispersaron en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos. Posteriormente, se extendió una única gota sobre un portamuestras de vidrio y se dejó secar.

En los materiales sinterizados, se llevó a cabo la observación de su fractura fresca así como de sus superficies pulidas. Para el pulido de las mismas se utilizó una multipulidora automática (STRUER RotoPol 35) empleando lijas de SiC para el desbastado más grueso y paños de nylon con suspensiones de partículas de diamante de distinto tamaño para el pulido más fino. El tamaño de diamante se fue disminuyendo progresivamente hasta llegar a un pulido óptico especular inferior a 20 nm. Para resaltar los bordes de grano de los

materiales y facilitar su estudio, los materiales pulidos se sometieron posteriormente a un ataque térmico en aire durante 30 minutos y a una temperatura 25 °C inferior a la de sinterización. Este tratamiento térmico provocó para todos los sistemas estudiados, la combustión del carbono superficial de las muestras. Para poder observar este carbono se tomaron además microfotografías de las muestras pulidas previamente al tratamiento térmico de revelado de grano. Dado la baja conductividad eléctrica de los materiales se necesitó aplicar un recubrimiento fino conductor metálico para poder observarlos por MEB. Este recubrimiento se realizó por pulverización catódica de oro o de una mezcla de oro-paladio durante 3 minutos, utilizándose para ello un equipo Sputter Coater modelo Polaron Range SC7620 que trabaja con una corriente de 20 mA y una presión de 0.08 mbar

Sobre las imágenes MEB se llevó a cabo la determinación del tamaño medio de grano por el método de interceptación⁴. Este estudio se efectuó sobre un número mínimo de 300 granos por cada muestra sinterizada, aplicando la ecuación 4.3., según la norma ASTM E112.

$$T.G.(\mu m) = \frac{1.5xL}{N_{inters}^o x N_{aum}^o} \quad (4.3.)$$

donde L es la longitud de la línea trazada sobre la microfotografía (expresada en mm), N_{inters}^o representa el número de intersecciones de los granos con la línea L y N_{aum}^o hace referencia a los aumentos con los que se adquiere la imagen.

4.2.2. Microscopía de electrones transmitidos (MET)

Algunas muestras seleccionadas se analizaron por microscopía de electrones transmitidos utilizando distintos microscopios como el disponible en el CIEMAT (JEOL, modelo JEM 2010) que posee una fuente de LaB_6 que opera a un voltaje de 200 kV y tiene un poder de resolución del orden de 0.25 nm; el equipo de la Universidad Rey Juan Carlos I (PHILIPS, modelo TECNAI 20T) de similares características al anterior y que además posee un sistema de microanálisis X-EDS; o el microscopio del Centro de Microscopía Electrónica Luis Bru de la UCM (JEOL, modelo JEM-2000 FX) dotado de un filamento de W que trabaja con una intensidad de 100 μA y con una tensión aceleradora de 200 kV.

La preparación de las muestras en polvo se realizó por dispersión en acetona usando un baño de ultrasonidos, efectuando el depósito de una gota de la dispersión sobre una rejilla de cobre recubierta de una película polimérica.

Para la observación de las muestras sinterizadas se necesito de una preparación especial. En primer lugar se pulió especularmente una de las superficies. Manteniendo la cara pulida protegida en todo momento, se cortó una lámina de 90-100 μm de espesor usando una sierra diamantada y de ésta posteriormente se obtuvieron discos de 3 mm de diámetro empleando una cortadora de ultrasonidos de disco (GATAN, modelo 601). Los discos cortados se adelgazaron mecánicamente mediante un Dimpler Grinder (GATAN, modelo 656) hasta alcanzar un espesor de 10 μm en su zona central. Finalmente, la transparencia al haz de electrones necesaria para la observación de las muestras por MET se consiguió utilizando un adelgazador iónico (GATAN, modelo 691 PIPS) por bombardeo de la muestra con iones argón. Las muestras de alúmina implantadas con carbono se prepararon para su observación en sección transversal.

4.3. Caracterización óptica

4.3.1. Absorción óptica en ultravioleta-visible (UV-VIS) e infrarrojo (IR)

Para un mejor conocimiento de los materiales obtenidos se realizaron medidas de absorción óptica, estudiándose el posible efecto de la incorporación del carbono a la red cristalina de la alúmina. En absorción óptica se compara la intensidad de luz incidente sobre la muestra con la que la atraviesa. De estas medidas se obtiene el espectro de absorción del material. Los picos de absorción obtenidos en el espectro, en función de su posición y anchura, se pueden relacionar en muchos casos con la presencia de cierto tipo de defectos o impurezas.

La caracterización óptica se realizó través de medidas de absorción óptica en las regiones del UV-visible e IR.

Las medidas en UV-visible e IR cercano se realizaron a temperatura ambiente y en un intervalo de longitudes de onda de 3000 a 200 nm, utilizando un espectrofotómetro VARIAN modelo Cary 5E. En este equipo, un haz de luz monocromática incide alternativamente en la celda de medida y en una celda de referencia, obteniéndose la densidad óptica (DO) por comparación de la intensidad de luz transmitida (I) con la intensidad de luz incidente (I_0), mediante la expresión (4.4.):

$$D.O. = \log \frac{I_0}{I} \quad (4.4.)$$

Para que las medidas de las diferentes muestras sean comparables la DO obtenida en cada caso se divide por el espesor de la muestra estudiada. La intensidad de luz se mide con dos detectores, uno de infrarrojo para el intervalo de frecuencias entre 700 y 2500 nm y un fotomultiplicador para el intervalo de 200 a 700 nm. Para estas medidas se prepararon láminas translúcidas de las muestras sinterizadas de espesores entre 100 y 400 μm . Una vez medida su absorción, las láminas se sometieron a radiación ionizante γ a una fluencia de 5.6 Gy/s hasta alcanzar una dosis de 18 KGy (fuente de ^{60}Co con tasa de dosis 9,5 Gy/s, instalación NAYADE del CIEMAT), volviéndose a medir para comprobar si esta característica óptica se ve influenciada por la irradiación.

Para los estudios por IR se empleó un espectrofotómetro de infrarrojo cercano FT-IR (TERMO ELECTRON, modelo NICOLET 5700) y midiéndose a temperatura ambiente en el intervalo de energías de 2000 a 400 cm^{-1} . En los sistemas de muestras de alúmina dopados en volumen con carbono (*Glassy*, *Pechini* y *Sinter-HIP*) se analizaron las mezclas de polvos alúmina-carbono antes de sinterizar así como las correspondientes muestras sinterizadas (estas últimas molidas previamente al análisis). En el caso del sistema de alúmina implantado con carbono (*JPI*) se analizaron las correspondientes superficies implantadas. Para todos los sistemas, se utilizó como accesorio un atenuador total de la reflexión (ATR) que permite la obtención del espectro directamente de láminas finas o de polvo sin necesidad de fabricar pastillas de KBr y además es muy útil cuando los materiales absorben demasiado por ser muy gruesos y su señal de transmisión es prácticamente nula.

4.4. Caracterización dieléctrica

El estudio del efecto del carbono dopante en las propiedades aislantes de la alúmina se llevó a cabo a través de diversas técnicas de caracterización dieléctrica.

Las propiedades dieléctricas de los materiales sinterizados se evaluaron a través de la medida de la tangente de pérdidas dieléctricas ($\tan\delta$) y de la permitividad (ϵ). Los estudios dieléctricos se realizaron a temperatura ambiente como función de la frecuencia en el intervalo de 0.1 Hz a 18 GHz, empleando para ello tres diferentes técnicas.

4.4.1. Cavidad resonante cerrada

Para las medidas a frecuencias de microondas (18-12 GHz) se empleó la técnica de cavidad resonante cilíndrica cerrada⁵. En esta técnica se utiliza como célula de medida una cavidad resonante de cobre cilíndrica y cerrada, de 30 mm de diámetro (figura 4.1.). Para que se puedan realizar las medidas es necesario disponer de muestras discoidales planoparalelas. Esta técnica es muy exigente con el error cometido en la medida del planoparalelismo, por lo que se requiere el desbastado de las muestras hasta conseguir un error menor de $\pm 10 \mu\text{m}$. Sólo en estas condiciones el sistema permite la determinación de la permitividad con un error menor del 0.1% y de la tangente de pérdidas con un error por debajo 10%, hasta valores de 10^{-5} hasta 15 GHz⁶ y alrededor de 3×10^{-4} hasta 1.2 GHz, respectivamente. Para conseguirlo se utilizó una desbastadora-pulidora automática (LOGITECH, modelo PM4), empleando lijas de carburo de silicio y midiendo el paralelismo utilizando un calibre de alta precisión.

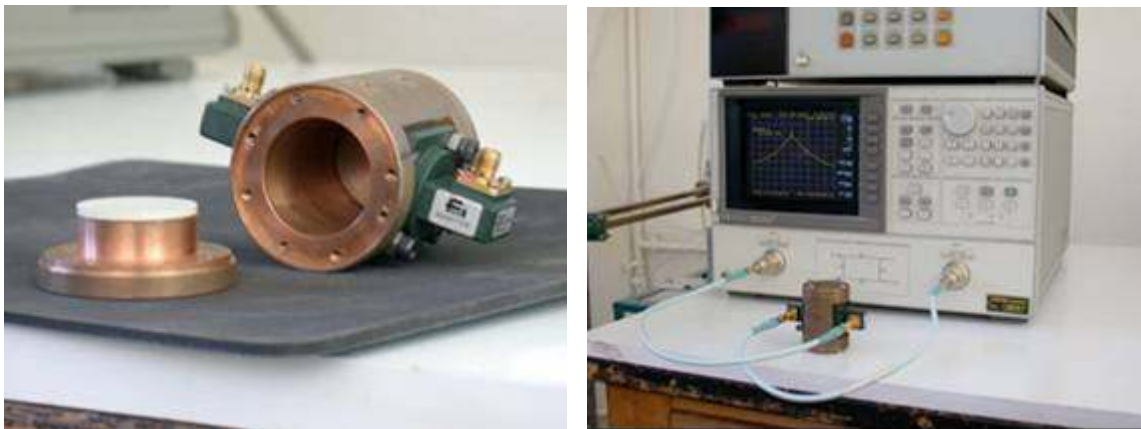


Figura 4.1: Cavidad cilíndrica resonante (izquierda) y analizador vectorial conectado a la cavidad resonante (derecha) utilizados para las medidas dieléctricas en el intervalo de frecuencias de 18 a 12 GHz.

Por este método, la resonancia del material queda caracterizada por su frecuencia de resonancia (f) y su factor de calidad (Q). Durante la medida las cavidades llevan siempre asociadas corrientes eléctricas en sus superficies debido a la resistividad de sus paredes que dan lugar a una cierta disipación de energía. El factor Q mide la desviación que tiene la frecuencia de resonancia respecto al valor teórico debida a estas disipaciones de energía, y se define como la diferencia entre la energía que almacena en la cavidad y la potencia disipada (P). Cuando el material dieléctrico se introduce en el interior de la cavidad, la frecuencia de resonancia varía en función de la permitividad y el factor de calidad lo hace en función de la permitividad y de la tangente de pérdidas, de manera que a partir de f y Q se pueden obtener los valores de los parámetros dieléctricos.

El sistema de medida utilizado (figura 4.1.) consta de un ordenador (Dell GX270) conectado a través de un sistema de comunicación (GP-IB) con un analizador vectorial (HP 8720C) y que a su vez está conectado con la cavidad resonante por dos cables coaxiales. El analizador suministra el campo magnético de medida y a la vez analiza la señal que le llega de la cavidad resonante. Desde el ordenador se controla toda la instrumentación.

Las pérdidas dieléctricas de la muestra se obtienen por comparación de las características de la resonancia de la cavidad vacía y con la muestra en su interior. Para ello desde el ordenador y a través de un programa de control y adquisición de datos elaborado por Labview 3 se controla todo el proceso de medida, se toman los datos necesarios de potencia y frecuencia y se busca la frecuencia de resonancia y el factor de calidad en cada caso. En primer lugar se mide la resonancia de la cavidad sin muestra y se obtienen f_0 y Q_0 , y conociendo el diámetro de la cavidad (a), se calculan la resistividad de las paredes metálicas del resonador (ρ) y su longitud (L). A continuación se mide la resonancia de la cavidad conteniendo a la muestra y se obtienen f_m y Q_m . A partir de estos parámetros el programa calculan la permitividad y la tangente de pérdidas con las ecuaciones 4.5. y 4.6.:

$$\frac{\tan \delta(\beta_1 b)}{\beta_1} + \frac{\tan \delta[\beta_0(L-b)]}{\beta_0} = 0 \quad (4.5.)$$

$$Q_m = \frac{p(2b-s) + \frac{[2(L-b)-q]}{\varepsilon}}{\frac{d}{a} \cdot \frac{1}{\beta_1^2 + k^2} \{k^2 [p(2b-s) + 2(L-b) - q] + 2a(p\beta_1^2 + \beta_0^2)\} + p(2b-s)\tan \delta} \quad (4.6.)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío, d es la profundidad de penetración de los campos magnéticos en la cavidad, b es el espesor de la muestra, k es una constante que se relaciona con el campo magnético y β_0 , β_1 , ρ , q y s se obtienen a su vez a través de las relaciones:

$$\beta_0 = \frac{2\pi}{c} \sqrt{f_m^2 - f_c^2} \quad (4.7.)$$

$$\beta_1 = \frac{2\pi}{c} \sqrt{Kf_m^2 - f_c^2} \quad (4.8.)$$

$$p = \frac{\text{sen}^2[\beta_0(L-b)]}{\text{sen}^2(\beta_1 b)} \quad (4.9.); \quad q = \frac{\text{sen}[2\beta_0(L-b)]}{\beta_0} \quad (4.10.); \quad s = \frac{\text{sen}^2(\beta_1 b)}{\beta_1} \quad (4.11.)$$

4.4.2. Circuito resonante

Para las medidas en el intervalo de frecuencias intermedio (10^8 - 10^3 Hz) se empleó el método "half-power-gap variation" ⁷, usando un equipo comercial (Japan-E&M, modelo DPMS-1000) cuyo esquema se representa en la figura 4.2. En este método, se mide la respuesta de un circuito resonante cuando la muestra se encuentra entre los electrodos paralelos de un condensador y se compara con la misma medida realizada sin la muestra. Básicamente el circuito empleado para la medida (figura 4.2.) consiste en unos condensadores variables (8) que se usan para ajustar la resonancia y un condensador de medida (7) formado por dos placas paralelas entre las que se introduce la muestra. En el condensador de medida uno de los electrodos es móvil y está unido a un tornillo micrométrico (5). Moviendo el tornillo se puede encontrar la posición para la que el circuito entra en resonancia (L_0). La resonancia se caracteriza a partir de la posición del tornillo micrométrico (L_0), la potencia disipada por el circuito cuando está en resonancia (P_0) y la anchura de la curva de resonancia (ΔL_0), es decir, la variación en la separación de los

electrodos entre las dos posiciones en las que la potencia disipada es la mitad que en resonancia.

Cuando se coloca la muestra en el condensador de medida, la resonancia ocurre para una separación entre electrodos (L_m) distinta a la del condensador vacío. La resonancia de la muestra quedará caracterizada por L_m , por la máxima potencia (P_m) y por la anchura de la curva de resonancia (ΔL_m).

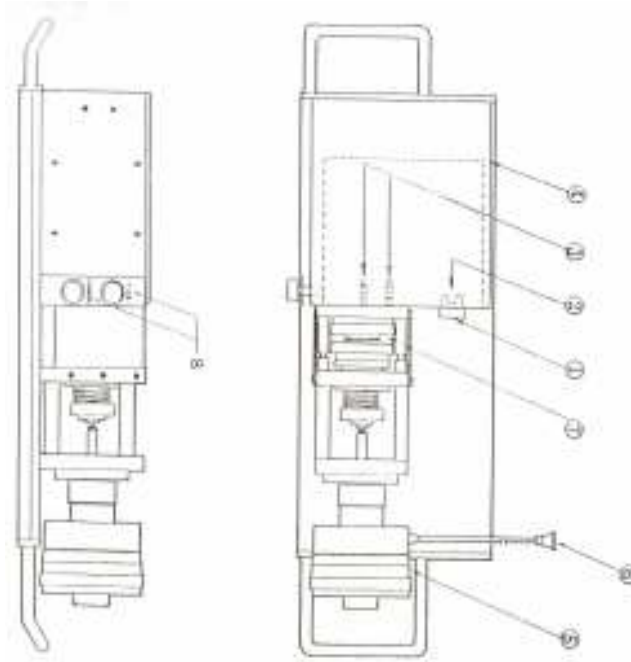


Figura 4.2: Equipo Japan-DPMS utilizado para medidas dieléctricas en el intervalo de frecuencias de 10^8 a 10^3 Hz: (1) conexiones con el sistema de medida, (2) conexiones con la unidad oscilador/detector, (3) contactos con los electrodos, (4) carcasa metálica, (5) tornillo micrométrico, (6) señal eléctrica del tornillo 5, (7) condensador de medida en el que se introduce la muestra y (8) condensadores variables.

A partir de los valores de L , P y ΔL obtenidos para el sistema vacío y con muestra se calculan la permitividad y la tangente de pérdidas de la muestra a través de las ecuaciones:

$$\varepsilon = \frac{b}{b - \delta L} \quad (4.12.)$$

$$\tan \delta = \frac{\Delta L_0}{2(b - \delta L)} \left(\sqrt{\frac{\theta_0}{\theta_m}} - 1 \right) \quad (4.13.)$$

siendo b el espesor de la muestra, $\delta L = L_m - L_0$ y donde θ_0 y θ_m son las lecturas que el sistema de medida hace de la potencia disipada y que son proporcionales a P_0 y P_m .

Esta técnica de medida permite medir valores de la tangente de pérdidas superiores a 3×10^{-6} con una precisión mejor que $(3 \times 10^{-6} \pm 0.5\%)$ y en permitividad mejor que el $(3 \times 10^{-6} \pm 5\%)$. La precisión en la permitividad absoluta está limitada al igual que en las medidas con cavidad resonante, por la precisión del planoparalelismo de la muestra, lográndose la mejor resolución en la medida de la permitividad cuando los cambios en este son menores que el 3%.

4.4.3. Impedancímetro

Para las frecuencias más bajas ($10^4 - 10^2$ Hz) se utilizó un impedancímetro (Solartron SI 1253) acoplado a un espectrómetro dieléctrico (Chelsea Dielectric Interface). En este caso, la medida se basa en el retraso de la fase de la señal incidente sobre la muestra, situada entre dos electrodos paralelos (figura 3.10.c), con respecto a una señal de referencia. En el impedancímetro se miden el voltaje y la corriente que atraviesan la muestra. De la intensidad y del ángulo de fase se determinan la capacidad de la muestra (C) y parte real (R) e imaginaria (X) de la impedancia. A partir de estos parámetros y de las dimensiones del material se obtiene el valor de la permitividad y de la tangente de pérdidas según las expresiones 4.14. y 4.15.:

$$\varepsilon = \frac{b}{s} \cdot C \quad (4.14)$$

$$\tan \delta = \frac{R}{X} \quad (4.15.)$$

donde b y s son el espesor y el área de la muestra, respectivamente.

Esta técnica tiene un límite de detección muy elevado en pérdidas dieléctricas ($5 \times 10^{-4} - 10^{-3}$) por lo que en ciertas muestras las medidas no pudieron realizarse.



Figura 4.3: Portamuestras (izquierda) y equipo Chelsea Dielectric Interface conectado al portamuestras (derecha) utilizados para las medidas dieléctricas en el intervalo de frecuencias de 10^4 a 10^2 Hz.

4.5. Caracterización eléctrica

4.5.1. Conductividad eléctrica volumétrica

Sobre las muestras del sistema *Glassy* se llevaron a cabo medidas de conductividad eléctrica en corriente continua en función de la temperatura y en vacío. Para ello se prepararon muestras discoidales de 17 mm de diámetro y espesor < 1 mm a partir de los discos sinterizados y sus superficies se recubrieron con electrodos de oro mediante deposición catódica, aplicando en una de sus caras un electrodo de anillo de guarda. Las medidas se realizaron en una cámara portamuestras de diseño y construcción propia (figura 4.4.). Este dispositivo está formado por un pequeño horno que suministra la calefacción al sistema y a la vez actúa como portamuestras, dos hilos de tungsteno que actúan de contactos eléctricos, sujetan por presión a la muestra contra el horno, aplicar el campo

eléctrico de media y además miden la corriente que atraviesa la muestra. Unido al horno se encuentra un termopar que sirve para controlar la temperatura del horno a la vez de cómo entrada de a información al programa de adquisición de datos. Para el montaje de la muestra, la superficie con el anillo de guarda se pone en contacto con los contactos de tungsteno mientras que la otra superficie electrodada está en contacto con tierra cerrando así el circuito. Sobre el electrodo central y el anillo de guarda se aplica la misma tensión a partir de una fuente de alta tensión, evitando que las corrientes superficiales entren en el circuito de medida.

Las medidas se efectuaron en un vacío de 10^{-6} torr, calentando desde 100 hasta 700 °C, aplicando una tensión de medida variable de 100 a 1000 V y midiendo la corriente que fluía a través la muestra. Con esta técnica se pueden apreciar corrientes tan bajas como 10^{-12} A.



Figura 4.4: Interior de la cámara de medida de conductividad eléctrica en función de la temperatura (izquierda) y detalle de la muestra electrodada con oro sobre el horno portamuestras (derecha.)

A partir de los valores de corriente medidos se calculan los correspondientes a la conductividad (σ) a través de la expresión 4.16.:

$$\sigma(T) = \frac{L}{A} \times \frac{1}{R} \quad (4.16.)$$

donde A y L son el área y el espesor de la muestra, respectivamente y R la resistencia del proceso de conducción.

4.5.2. Conductividad eléctrica superficial

El sistema de muestras de alúmina implantadas con carbono se caracterizó eléctricamente a través de medidas de conductividad superficial en vacío y en función de la temperatura.

Para estas medidas se utilizó la cámara de medidas del implantador del CIEMAT (figura 4.5.), muy similar a la utilizada en las medidas de conductividad volumétrica (figura 4.4.) Esta cámara está diseñada de manera que permite medir la conductividad en función de la temperatura hasta 650 °C y mantener dicha temperatura constante durante la medida. A partir de los discos implantados se prepararon muestras rectangulares de 20x10 mm de área y 2 mm de espesor. Para mejorar el contacto eléctrico entre la muestra y el sistema de

medida se depositaron en la cara implantada electrodos de oro rectangulares por deposición catódica.

Las muestras se disponen encima del horno sujetas con dos contactos de hilo de tungsteno que sirven para fijar la muestra al horno así como para aplicar el campo eléctrico de medida y medir la conductividad de la misma. Entre la muestra y el horno se coloca una fina lámina de mica para aislar eléctricamente a la muestra del horno puesto a tierra y así poder medir la corriente que circula por su superficie. A su vez el horno está en contacto térmico con un termopar que permite controlar su temperatura y además sirve como entrada en el programa de adquisición de datos. Las medidas se monitorizan y controlan desde un rack de adquisición de datos constituido por una fuente de alimentación que suministra la corriente para calentar el horno y mantenerlo constante, un ordenador provisto de un programa especial desarrollado en LabView 3 con el que se controla la fuente de alimentación y permite la monitorización de la medida y un amperímetro multirango conectado en serie con la muestra que permite medir la conductividad superficial de la muestra en un intervalo de 2.000 nA hasta 20.00 mA. Por último está la fuente de alta tensión que proporciona la diferencia de potencial aplicada a la muestra para realizar las medidas de conductividad.

Las medidas se realizaron en un vacío de 10^{-6} torr, calentando desde temperatura ambiente hasta los 450 °C, aplicando una tensión variable de 10 a 1000 V (en función de la conductividad inicial que cada muestra presentó) y registrando la corriente que fluía por su superficie. El límite de detección de esta técnica está en 10^{-10} A.

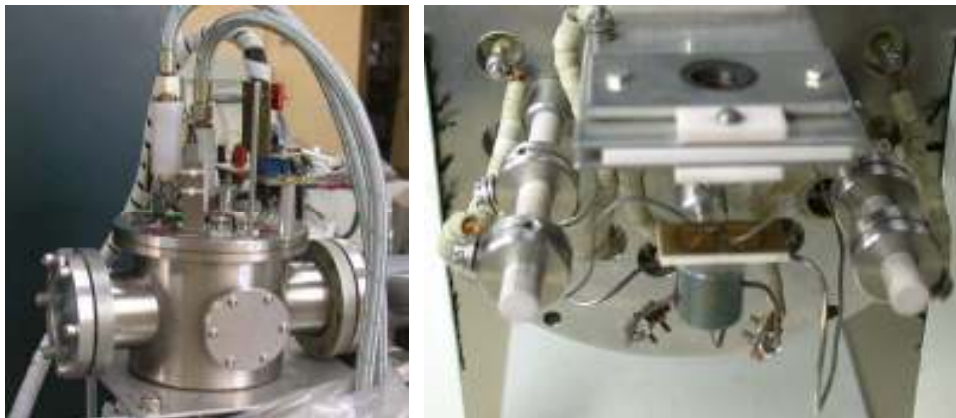


Figura 4.5: Cámara de implantación (izquierda) y detalle de la célula de medida de conductividad superficial con la muestra implantada y electrodada sujeta al horno portamuestras por los electrodos de tungsteno (derecha).

4.5.3. Espectroscopía de impedancia compleja (IC)

La caracterización eléctrica de algunos de los sistemas de muestras se completó con medidas por espectroscopía de impedancia compleja en función de la temperatura. En esta técnica se mide el desfase de la corriente eléctrica que atraviesa el material con respecto al voltaje sinusoidal aplicado. Del análisis mediante números complejos del cociente tensión/corriente, se obtiene la curva de impedancia. La representación más frecuente de esta curva es el denominado diagrama de Nyquist, en el que la parte imaginaria de la impedancia se representa frente a la parte real. Los distintos arcos que aparecen en el diagrama corresponden a las contribuciones a la conductividad de las diferentes fases presentes en los materiales. Estas contribuciones pueden representarse eléctricamente mediante combinaciones de resistencias y condensadores.

Las medidas IC se llevaron a cabo en uno de los impedancímetros perteneciente al Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid (figura 4.6.). A partir de los discos sinterizados se prepararon muestras rectangulares de 10x10 mm de área y 1-2 mm de espesor. Ambas caras de la muestra se desbastaron de forma que la rugosidad de sus superficies fuera mínima y posteriormente se electrodaron con pasta de plata o platino, sometiéndolos a un calentamiento de 600 °C (plata) y 800 °C - 900 °C (platino) durante 30 minutos para su sinterización.

Para las medidas la muestra electrodada se dispone en el interior del portamuestras del equipo IC formando una célula electroquímica de acuerdo al esquema siguiente:

aire, electrodo // muestra // electrodo, aire

El portamuestras se introduce en un horno tubular de alúmina capaz de alcanzar hasta 1000 °C que se maneja a través de un controlador electrónico, comprobándose la exactitud de la temperatura de medida con un electrómetro digital (KEITLEY modelo 614).



Figura 4.6: Horno portamuestras (izquierda) e impedancímetro (derecha) empleados para la realización de las medidas de espectroscopía de impedancia compleja.

Las medidas se realizaron en intervalos de temperatura variables en función del sistema de muestras medido, registrándose las impedancias en un analizador de impedancia (Agilent 4294A) que posee una respuesta en frecuencias desde 40 a 10^8 Hz. La interpretación de los resultados se basó en su ajuste a circuitos equivalentes a través del método de mínimos cuadrados no lineales desarrollado por Boukamp⁸, utilizando para ello el programa comercial EQUIVCRT⁹.

4.6. Referencias

- ¹ ASTM standard designation C20-87.
- ² Zhan, G. D., Kuntz, J. D., Wan, J., Mukherjee, A. K., *Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites*. Nature Materials, **2**, 38-42 (2003).
- ³ ASTM standard designation 01-089-3072.
- ⁴ Fullman, L.L., *Measurement of particle size in opaque bodies*. Trans. Aime, **197**, 447-452 (1953).
- ⁵ Mollá, J., *A dielectric property measurement system for thin samples based on a resonant cavity with three dielectric regions*. Measurement Science and Technology, **13**, 50-58 (2002).
- ⁶ Mollá, J., Ibarra, A., Marginada, J., Zamarro, J. M., Hernández, A., *Dielectric properties measurement system at cryogenic temperatures and microwave frequencies*. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, **42**, 818-822 (1993).
- ⁷ Kakimoto, A., Etoh, A., Hirano, K., Nonaka, S., *Precise measurement of dielectric properties at frequencies from 1 kHz to 100 MHz*. Review of Scientific Instruments, **58**, 269-275 (1987).
- ⁸ Boukamp B. A., *A nonlinear least square fit procedure for analysis of immitance data electrochemical systems*. Solid State Ionics, **20**, 31-44 (1986).
- ⁹ Boukamp, B. A., *EQUIVCRT Software*. University of Twente, Enschede, Netherlands (1993).

CAPÍTULO 5
Preparación por sinterización convencional en
atmósfera controlada: Sistema DG60

5.1. Resultados experimentales y discusión

Como primera aproximación a la fabricación de los cerámicos de Al_2O_3 dopados con C en volumen, se llevó a cabo un intento de sinterización sin presión bajo diferentes atmósferas. Está ampliamente demostrado que las sinterizaciones realizadas en atmósferas controladas de gases influyen de manera notable en la densificación y en la microestructura de los materiales^{1, 2}. Esta influencia está asociada por una parte a fenómenos físicos relacionados con la capacidad de difusión de los gases en el interior de la matriz (fomentar o disminuir los gases atrapados en los poros en el estado final de la sinterización) y por otra a la interacción química entre la atmósfera y el cerámico (responsable de volatilidad, cambios en los estados de oxidación o defectos químicos).

Empleando esta técnica se preparó el sistema de muestra DG60 a partir de tres mezclas de polvos de alúmina-carbono con contenidos de dopante de 0.24, 0.53 y 1.00 % en peso (C1, C2 y C3, respectivamente). Las muestras se sometieron a un proceso previo de presinterización (1250 °C/4h) y posteriormente se sinterizaron a 1550 °C durante 2h bajo tres atmósferas diferentes con el fin de evitar la combustión del carbono. Las atmósferas utilizadas fueron una inerte (Ar) y dos ligeramente reductoras (CO/CO_2 y $\text{N}_2:\text{H}_2$ (90:10)).

5.1.1. Caracterización de las muestras sinterizadas

Después de los tratamientos de sinterización, los materiales mostraron una evidente pérdida de color respecto a los materiales presinterizados que parece indicar la eliminación del carbono durante los tratamientos térmicos. Para confirmar la pérdida de dopante, se realizaron análisis químicos en las muestras sinterizadas así como en las mezclas de alúmina-carbono y en los materiales presinterizados. En la tabla 5.1. se recogen los resultados de estos análisis así como los valores de densidad de los materiales.

Tabla 5.1: Contenido de carbono y densidad de las muestras del sistema DG60 para los distintos tratamientos aplicados.

Estado de las muestras	C1		C2		C3	
	C (% en peso)	D (%densidad teórica)	C (% en peso)	D (%densidad teórica)	C (% en peso)	D (%densidad teórica)
Mezcla polvos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$	0.24±0.01	-	0.53±0.01	-	1.00±0.01	-
Presinterización	0.20±0.01	58±2	0.58±0.01	57±3	0.98±0.01	52±2
Sinterización CO/CO_2	0.12±0.01	78±2	0.16±0.01	69±4	0.35±0.01	64±3
Sinterización Ar	0.07±0.01	64±3	0.20±0.01	63±2	0.57±0.01	59±3
Sinterización $\text{N}_2:\text{H}_2$ (90:10)	0.09±0.01	62±4	0.08±0.01	59±3	0.07±0.01	56±4

Los análisis revelan como después de la presinterización las muestras mantienen el contenido de carbono de las mezclas de polvos iniciales. Sin embargo, tras las sinterizaciones se produce una importante pérdida del dopante con independencia de la atmósfera de trabajo utilizada. Esta eliminación puede apreciarse con mayor claridad en la figura 5.1., donde cada columna representa el porcentaje en peso de carbono para cada composición después del correspondiente tratamiento aplicado. Si bien ninguna atmósfera fue capaz de evitar la combustión del dopante, se observa como la reductora de $\text{N}_2:\text{H}_2$ es la menos efectiva, produciéndose una eliminación casi completa del carbono en las tres composiciones.

Además, se observa como los procesos de sinterización tampoco consiguieron densificar a los materiales, obteniéndose valores de densidad inferiores al 65% de la densidad teórica.

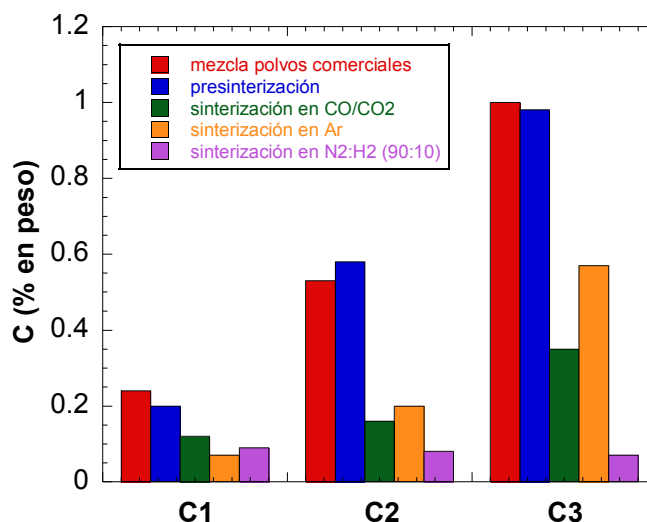


Figura 5.1: Variación del contenido de C de las muestras del sistema DG60 tras los distintos tratamientos aplicados.

Los resultados de los análisis químicos y de densidad se confirmaron con la observación por microscopía electrónica de barrido de los materiales sinterizados. Las tres composiciones preparadas mostraron microestructuras similares. Como ejemplo del sistema, en la figura 5.2. se muestran las micrografías correspondientes a la composición C2 sinterizada en las tres atmósferas ensayadas. Las imágenes muestran microestructuras formadas por un entramado de granos de la matriz que contiene una elevada porosidad. Este tipo de microestructura denominada *vermicular* es la que presentan los materiales cerámicos en la primera etapa de la sinterización, cuando se forman los cuellos de sinterización entre los granos del material y la densificación es aún muy pobre. La eliminación del carbono se refleja en los numerosos huecos de gran tamaño presentes en la microestructura. El carbono que no se ha eliminado durante el tratamiento térmico aparece como una segunda fase de partículas gruesas, aisladas entre sí y distribuidas de manera dispersa por la matriz. La morfología de estas partículas es similar a la de los agregados de carbono de los polvos comerciales (capítulo 3, figura 3.3.), lo que indica que la molienda a la que se someten las mezclas antes de la sinterización no es capaz de romper estos agregados.

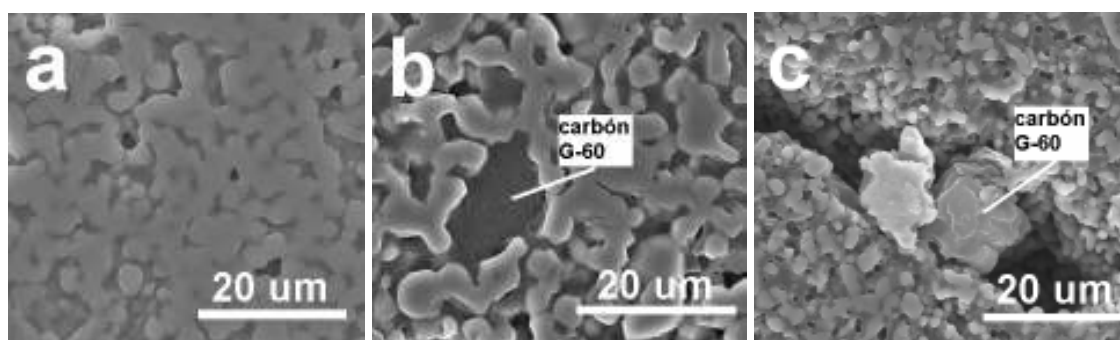


Figura 5.2: Micrografías MEB de la superficie pulida de la muestra C2 sinterizada a 1550 °C en atmósferas de: (a) CO/CO₂; (b) Ar y (c) N₂:H₂ (90:10).

Asumiendo los resultados analíticos y microestructurales es evidente que el efecto de las atmósferas en la densificación sin presión no es positivo o al menos no lo suficiente como para obtener materiales óptimos de alúmina dopada con carbono.

5.1.2. Discusión de resultados

Durante los procesos de sinterización, e independientemente de la atmósfera utilizada, se produce una importante combustión del dopante. Esta significativa pérdida de carbono se debe a una inefectiva eliminación del oxígeno en interior del horno. Considerando la baja densidad observada en los materiales, el oxígeno se movería fácilmente a través del entramado de poros de la matriz durante la sinterización, quemando los agregados de carbono que encontrara a su paso.

En cuanto a las bajas densidades obtenidas, se sabe que durante la sinterización de los materiales cerámicos actúan simultáneamente dos procesos competitivos^{3,4}: la densificación y el crecimiento de grano (también denominado proceso de engrosamiento o *coarsening*). La competencia entre ambos procesos se inclina hacia uno u otro en función de los mecanismos de sinterización que operen en cada caso. Cuando los mecanismos que priman son los de difusión en borde de grano, difusión a través de la red de alúmina (desde el borde de grano) y los movimientos de dislocaciones, se produce la densificación. Cuando priman los mecanismos de transporte en fase de vapor y difusión a través de la red (desde la superficie), se favorece el crecimiento de los granos del material. A la vista de las microestructuras de las muestras es evidente que el proceso de densificación se encuentra impedido, primando en su lugar el engrosamiento de los granos. Este hecho se debería a dos factores:

En primer lugar, los agregados de carbono que no se han quemado durante la sinterización, estarían actuando en detrimento de la densificación. Autores como Sudre et al⁵ han demostrado como la presencia de inclusiones induce una densificación inhomogénea en las matrices policristalinas que las contienen. Las regiones de la matriz que se encuentran entre las inclusiones densifican rápidamente debido a las fuerzas de compresión que ejercen las partículas sobre estas zonas. En estas regiones que unen inclusiones se favorece la densificación del material, formándose una red rígida de entramado de poros. La eliminación de los poros, y por tanto la promoción de la densificación, depende de la deformabilidad de la red. Según aumenta el tamaño de los granos de la red, la resistencia a su deformación aumenta, por lo que la eliminación de los poros se vería cada vez más impedida. Por otro lado, durante el tratamiento térmico se produce la coalescencia de estos poros de manera que aumentaría el tamaño de los mismos. El crecimiento de grano junto con el aumento del tamaño de la porosidad promovería la rotura de los cuellos de sinterización formados entre los granos de la matriz, produciéndose el denominado fenómeno de “desinterización”.

En segundo lugar, la presencia de los huecos dejados por los agregados de carbono eliminados aumentaría el número de partículas de la matriz que se encuentran demasiado separadas unas de otras como para que tenga lugar la difusión y el material densifique, por lo que se favorecería aún más la formación de estructuras vermiculares⁶.

La suma de ambos factores impediría la difusión de la alúmina en borde de grano necesaria para engrosar los cuellos de sinterización, rellenar los poros y obtener un material denso. En su lugar actuarían aquellos mecanismos que favorecen las estructuras porosas y el crecimiento de grano, resultando una significativa reducción en la densificación del material. En base a esto, es fácil explicar porqué el aumento de densidad de la presinterización a la sinterización es tan bajo y porqué se obtienen valores finales de densidad que no superan el 65% de la densidad teórica.

No obstante, las atmósferas de sinterización utilizadas deben haber jugado también un papel relevante en la baja densificación de los materiales. Estudios previos realizados por Coble⁷ apoyan este argumento, apuntando cómo la obtención de materiales de alúmina-magnesia densos es función de la atmósfera de sinterización aplicada. Según este autor es posible obtener materiales con densidad teórica cuando se emplean atmósferas de H₂ u O₂

mientras que con aire, N_2 o Ar, las densidades son menores, ya que inhiben la eliminación de los poros durante el estado final de sinterización. Estas diferencias de comportamiento se atribuyen a las diferencias en la solubilidad de estos gases en la alúmina. Sin embargo, otros estudios realizados con carburo de silicio consideran el N_2 como una atmósfera que favorece la densificación cuando se combina con Ar, mientras que el gas noble empleado solo produce el crecimiento de estructuras vermiculares. Realmente, nuestros resultados de sinterización en atmósferas no deberían ser comparables con los obtenidos por Coble ya que este autor demuestra el efecto de la atmósfera en alúminas que contienen MgO, un aditivo que favorece la sinterización. En nuestro sistema, el carbono dopante no sólo no ayuda a la sinterización sino que además actúa como elemento inhibidor de la misma, tal como se apuntó previamente. El efecto de desinterización y la inhibición de los mecanismos de densificación producidos por el carbono dopante quemado pesan más que el efecto de las atmósferas.

5.2. Conclusiones

Los resultados obtenidos han mostrado que la sinterización convencional en atmósfera controlada no es adecuada para la obtención de materiales densos de alúmina-carbono. Las bajas densificaciones obtenidas, así como el quemado parcial del carbono dopante, hacen que se descarte este método de sinterización para los siguientes experimentos.

Los métodos de sinterización basados en la combinación de un programa de temperatura y presión aplicadas simultáneamente, como el prensado uniaxial o el isostático en caliente se perfilan como los más idóneos para la preparación de las muestras. Diversos trabajos de alúmina y materiales bifásicos de alúmina-carbono sinterizados por estas dos técnicas han demostrado su idoneidad para obtener muestras de elevada densidad donde además se consigue mantener el carbono dopante. En base a estos estudios, los siguientes sistemas de muestras de alúmina dopados con C en volumen de esta memoria se sinterizarán por las técnicas de prensado en caliente.

5.3. Referencias

- ¹ Lin, H. T., Becher, P. F., Ferber, M. K., *Improvement of tensile creep displacement measurements*. Journal of the American Ceramic Society, **77**, 2767-2770 (1994).
- ² French, J. D., Wiederhorn, S.M., *Tensile specimens from ceramic components*. Journal of the American Ceramic Society, **79**, 550-552 (1996).
- ³ Sômiya, S., Aldinger, F., Claussen, N., Springgs, R. M., Uchino, K., Koumoto, K., Kaneno, M., *Handbook of advanced ceramics. Volume I: Materials Science*. Elsevier (2003).
- ⁴ Shaw, N. J., *Densification and coarsening during state sintering of ceramics: a review of the models*. Powder Metallurgy International, **21**, 25-29 (1989).
- ⁵ Sudre, O., Lange, F. F., *The effect of inclusions on densification: I, microstructural development in an Al₂O₃ matrix containing a large volume fraction of ZrO₂ inclusions*. Journal of the American Ceramic Society, **75**, 519-524 (1992).
- ⁶ Legros, C., Carry, C., Bowen, P., Hofmann, H., *Sintering of a transition alumina: effects of phase transformation, powder characteristics and thermal cycle*. Journal of the European Ceramic Society, **19**, 1967-1978 (1999).
- ⁷ Coble, R. L., *Sintering alumina: effect of atmospheres*. Journal of the American Ceramic Society, **45**, 123-127 (1962).

CAPÍTULO 6
Preparación por sinterización bajo presión
uniaxial (I): Sistema GLASSY

6.1. Resultados experimentales y discusión

Los resultados obtenidos en el capítulo 5 han demostrado que la sinterización sin presión no es un método efectivo para la preparación de materiales de alúmina dopados con carbono en volumen. Aquella metodología no permitía obtener materiales densos y además durante el tratamiento térmico se producía una elevada combustión del dopante, aún empleando atmósferas inertes o reductoras. En base a esto, se optó por cambiar el método de sinterización por otro que resultara más adecuado para la óptima densificación de los materiales. De entre las posibilidades existentes y atendiendo a la bibliografía consultada, se escogió la técnica de prensado uniaxial en caliente. Tal y como se comentó en el procedimiento experimental (capítulo 3, sección 3.1.3.2.) este método de sinterización se considera muy eficaz en la densificación de materiales bifásicos debido a la conjugación de altas temperaturas y presiones así como por el vacío en el que se trabaja.

Utilizando esta técnica se sinterizaron las mezclas de polvos de alúmina dopada con carbono *Glassy* (capítulo 3, tabla 3.3.), obteniendo tres muestras sólidas discoidales denominadas G1, G2 y G3, con una concentración de dopante de 0.31, 0.45 y 1.10 % en peso respectivamente. La principal característica de este conjunto de muestras es que el carbón activo utilizado está conformado en forma de microesferas. Las sinterizaciones se efectuaron en vacío (10^{-2} bar), combinando una temperatura de 1550 °C durante 1 h con una presión uniaxial de 50 KN/m² aplicada en tramos de 10 KN/m². Las condiciones exactas de estos ensayos se detallan en el capítulo 3 (sección 3.1.3.b).

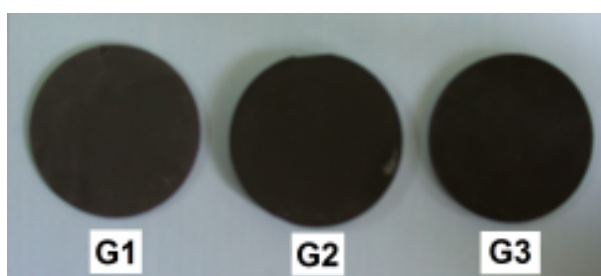
Los materiales sinterizados resultantes se sometieron a una exhaustiva caracterización a través de diversas técnicas. En las secciones 6.1.1, 6.1.2, 6.1.3. y 6.1.4. de este capítulo se muestran los resultados de la caracterización analítica y cristalográfica por medidas de difracción de rayos X; de la observación microestructural por las técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y de electrones transmitidos y de las medidas de absorción óptica en el ultravioleta-visible e infrarrojo.

Posteriormente, se llevó a cabo el estudio de las propiedades dieléctricas y eléctricas de los materiales con el fin de analizar el efecto que produce la introducción de diferentes cantidades de carbono en las propiedades aislantes de la matriz de alúmina. Los resultados de estas medidas, recogidos en las secciones 6.1.5. y 6.1.6., se explicarán atendiendo a lo observado en la caracterización previa de las muestras.

6.1.1. Caracterización analítica y cristalográfica

Después de la sinterización en el horno de prensado uniaxial en caliente, las tres muestras del sistema adquirieron un intenso color negro (figura 6.1.), en contraste con el tono gris claro que presentaban las mezclas de polvos de alúmina-carbono iniciales. A pesar de eliminar 3 mm de espesor en cada cara de las muestras y del diámetro externo de las mismas, el interior de los materiales se mostró igualmente negro. Este color adquirido durante la sinterización podría explicarse en base a diversos factores. Por un lado, y como se avanzó en la parte experimental de esta memoria, durante la sinterización por esta técnica se puede producir la introducción en las muestras de parte del grafito que conforma los moldes de prensado. Estudios previos a este trabajo han demostraron cómo la sinterización por prensado en caliente es un eficaz método para la introducción de carbono en todo el volumen del material^{1, 2, 3}. Al trabajar en vacío y usar elementos grafiticos como los moldes donde se introducen las muestras, durante la sinterización se genera en el horno una atmósfera formada por N₂, radicales del tipo $\bullet(C=C)_n\bullet$ que pueden unirse dando lugar a moléculas lineales o cíclicas, e incluso carbono elemental gaseoso⁴. Todas estas especies son capaces de penetrar a través de los polvos del material cerámico que se está

sinterizando. Dada su elevada inestabilidad y reactividad se acomodan tan pronto como encuentran una matriz en la que estabilizarse, solidificándose en el cerámico resultante. Por otro lado, esta atmósfera de carbono de consabido carácter reductor podría provocar la reducción parcial del material oxidico, oscureciéndolo⁵. Finalmente, hay que considerar además que el prensado en caliente aplica sobre los materiales una alta presión (50 kN/m²) que produce una elevada compactación de los polvos. Esta alta compactación debe de participar también en mayor o menor medida en la intensificación del color gris de las mezclas de polvos de alúmina-carbón.



6.1: Aspecto de las muestras del sistema Glassy después de someterse a al proceso de prensado uniaxial en caliente (1550 °C/1h, 50 kN/m², vacío).

Para averiguar si la intensificación del color es consecuencia de la introducción del carbono generado dentro del horno y cuantificar la cantidad incluida, las muestras se sometieron a un análisis químico. La tabla 6.1. recoge los resultados de este análisis así como los correspondientes a otras impurezas, tanto para las muestras sinterizadas como para las correspondientes mezclas alúmina-carbono. En la misma tabla se muestran además los valores de densidad calculados para los materiales sinterizados. Los análisis ponen de manifiesto que para todos los casos, se produjo efectivamente una introducción adicional de carbono de un 0.10 % en peso, tal como se deduce de la diferencia respecto al carbono presente en las mezclas de polvos de partida.

Tabla 6.1: Contenido de carbono, principales impurezas y densidad de la muestras del sistema Glassy antes y después de la sinterización.

Muestra	Estado	C (% en peso)	Principales impurezas (% en peso)	D (% D teórica)
G1	mezcla de polvos	0.22±0.01	(0.03±0.01) ZrO ₂ ; (0.02±0.01) SiO ₂ (0.01±0.01) CaO; (0.01±0.01) Fe ₂ O ₃	
	muestra sinterizada	0.31±0.01	(0.03±0.01) ZrO ₂ ; (0.03±0.01) SiO ₂ (0.02±0.01) CaO; (0.01±0.01) Fe ₂ O ₃	100.1±0.3
G2	mezcla de polvos	0.34±0.01	(0.04±0.01) ZrO ₂ ; (0.01±0.01) SiO ₂ (0.01±0.01) CaO; (0.02±0.01) Fe ₂ O ₃	
	muestra sinterizada	0.45±0.01	(0.03±0.01) ZrO ₂ ; (0.02±0.01) SiO ₂ (0.02±0.01) CaO; (0.01±0.01) Fe ₂ O ₃	99.4±0.3
G3	mezcla de polvos	1.00±0.01	(0.05±0.01) ZrO ₂ ; (0.03±0.01) SiO ₂ (0.02±0.01) CaO; (0.01±0.01) Fe ₂ O ₃	
	muestra sinterizada	1.10±0.01	(0.05±0.01) ZrO ₂ ; (0.03±0.01) SiO ₂ (0.02±0.01) CaO; (0.01±0.01) Fe ₂ O ₃	98.7±0.4

Los análisis químicos revelan también la presencia de impurezas como SiO₂, CaO y Fe₂O₃ y especialmente ZrO₂ tanto en las mezclas de polvos como en los materiales sinterizados. Los óxidos de silicio, calcio y hierro se detectaron previamente en los reactivos comerciales utilizados en la preparación de estas muestras (capítulo 3, tabla 3.2.) Estas impurezas están presentes de manera usual en los materiales cerámicos, incluyéndose durante el

procesamiento de los mismos. La impureza de ZrO_2 procede, sin embargo, de la molienda de las mezclas de polvos en la que se utilizaron bolas de atrición de zircona-itra.

En cuanto a la densidad, los valores obtenidos en base a la regla de las mezclas confirman la capacidad de esta técnica de sinterización para obtener materiales densos ya que para todos los casos, se obtienen valores muy próximos a la densidad teórica.

De los resultados analíticos y de densidad se desprende que si bien por el prensado uniaxial en caliente se produce una cierta contaminación por carbono de las muestras, a cambio nos permite obtener materiales perfectamente densificados, resultado que no pudo conseguirse con las técnicas de sinterización sin presión. Dado que el objeto de estudio de esta memoria es el efecto del carbono en las propiedades físicas del óxido de aluminio, la introducción de este carbono adicional no supone un inconveniente demasiado importante. Además, con el prensado en caliente se evita la combustión del carbono dopante incluido en las mezclas.

La aplicación conjunta de una alta temperatura y presión durante la sinterización podría haber favorecido la formación de nuevas fases cristalinas fruto de la interacción entre la alúmina y el carbón activo o con el resto de impurezas presentes en los materiales. Para comprobarlo, se llevaron a cabo análisis por difracción de rayos X en los materiales sinterizados, recogiendo los correspondientes difractogramas en la figura 6.2. Para las tres muestras, los máximos de difracción registrados corresponden a las reflexiones de la alúmina en fase $\alpha-Al_2O_3$ (ficha JCPDS nº 42-1468). A la vista de estos resultados podemos concluir que el único compuesto cristalino presente en las muestras es la α -alúmina, o al menos, de existir otras fases, su concentración estaría por debajo del límite de detección del equipo (3-5 at %). Este sería el caso del carbón activo glassy que si bien mostró tres máximos de difracción en los análisis llevados a cabo en el polvo comercial (capítulo 3, figura 3.2.), su baja concentración en los materiales sinterizados (≤ 1.00 % en peso) hace que su señal se enmascare en el fondo de los difractogramas.

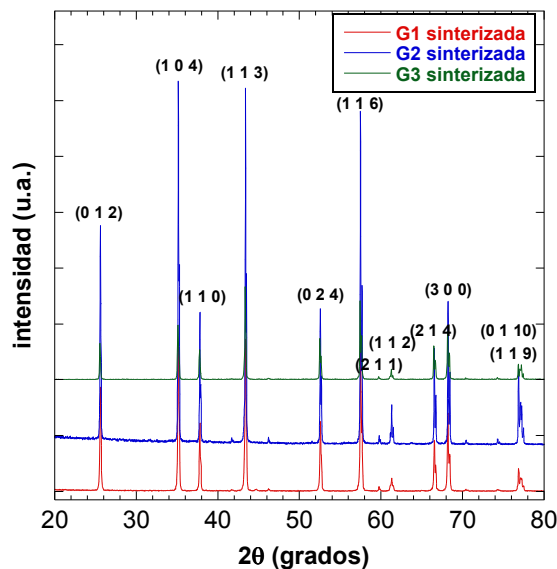


Figura 6.2: Difractogramas de rayos X de las muestras sinterizadas del sistema Glassy.

6.1.2. Caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido

El estudio por microscopía óptica de los materiales sinterizados pulidos permitió observar una microestructura similar para todas las tres composiciones (figura 6.3.). Esta microestructura está formada por una matriz de alúmina muy densa, uniforme, y prácticamente libre de porosidad en la que se encuentran embebidas las microesferas de carbono glassy (círculos claros) y los huecos dejados por estas esferas (círculos oscuros) al arrancarse durante el pulido mecánico. Las microesferas aparecen homogéneamente distribuidas en la matriz y aisladas entre sí. La única diferencia observada entre las tres muestras es la abundancia de esferas y huecos, mostrándose mayor como es lógico, en la composición más cargada en el elemento dopante.

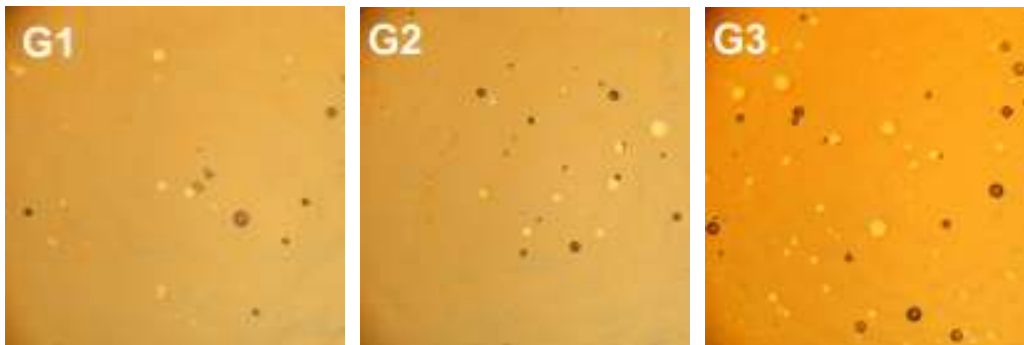


Figura 6.3: Imágenes ópticas de las muestras sinterizadas del sistema Glassy.

Posteriormente y con el propósito de completar la información microestructural de los materiales, se llevó a cabo un estudio por microscopía electrónica de barrido. La observación de las superficies simplemente pulidas no aportó información adicional mostrándose de nuevo la elevada densidad de los materiales sinterizados y la distribución homogénea de las microesferas de carbón activo. Debido a ello, se decidió estudiar la fractura fresca de los materiales y posteriormente las superficies pulidas se sometieron a un tratamiento térmico en aire (1525 °C/30 min) para resaltar los bordes de grano y poder observar con más detalle la estructura de la matriz. Las micrografías correspondientes a ambas preparaciones se recogen en la figura 6.4.

El estudio de la fractura pone de manifiesto el mismo modo de fractura intergranular de la matriz para las tres composiciones (figuras 6.4.A.). Este tipo de fractura señala la existencia de una más débil unión entre los granos de la matriz lo que se traduce en la fácil desunión entre los granos cuando la muestra se somete a un golpe seco (resistencia mecánica más baja). Por este tipo de preparación se observa claramente la forma esférica de las partículas de carbón activo, confirmando así cómo ni el proceso de molienda, ni el de sinterización a elevada temperatura y presión consiguen romper las microesferas comerciales. Este hecho se ha observado en otros estudios de materiales compuestos de alúminas reforzadas con nanotubos de carbono⁶ donde también se comprobó cómo dichos nanotubos no se alteraban después del procesamiento y sinterización del composite. Es importante señalar que en ninguno de los materiales se consiguió observar en las fracturas el carbono incluido en los materiales durante la sinterización.

La observación de las superficies pulidas y sometidas al tratamiento de revelado de grano (figuras 6.4.B.) muestran de nuevo la elevada densidad de la matriz, que aparece formada por granos poliédricos y equiaxiales. El tamaño de grano medio de la matriz para los tres

materiales se calculó entre 9 y 10 μm . Se observan además los huecos esféricos correspondientes a las microsferas eliminadas en el tratamiento térmico. Lógicamente, por este tipo de preparación tampoco pudo detectarse el carbono procedente del sinterizado al quemarse igualmente. El ataque reveló la presencia de pequeños granos de contraste más claro que la alúmina alojados sin una aparente interconexión en ciertos puntos triples y bordes de grano de la matriz (figura 6.4.C.). Según el análisis de energía dispersiva por rayos X (X-EDS) estos granos son ZrO_2 , la principal impureza detectada en los análisis químicos.

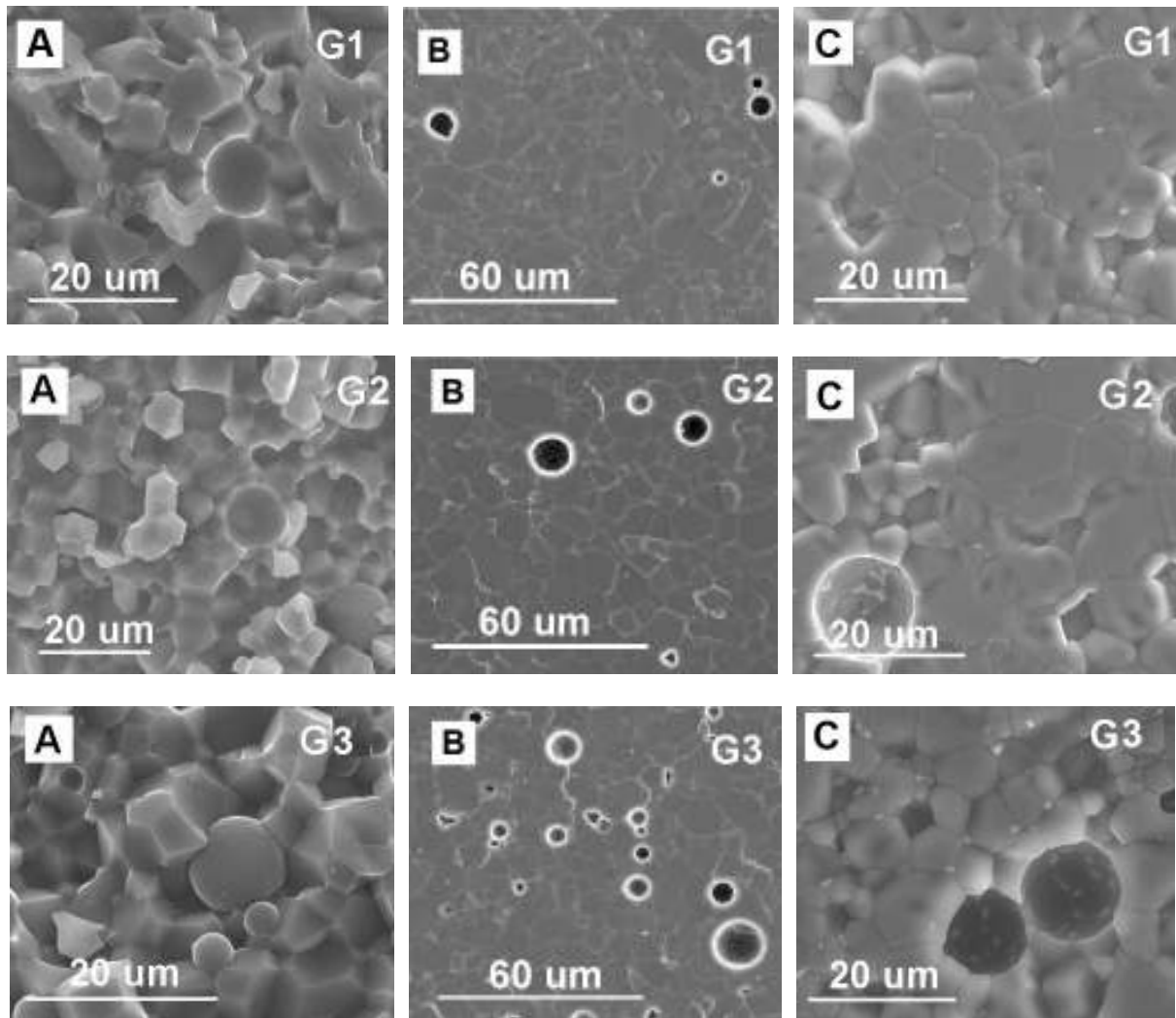


Figura 6.4: Micrografías MEB de las muestras sinterizadas del sistema Glassy: (A) fractura fresca; (B) superficie pulida y atacada térmicamente en aire ($1525^{\circ}\text{C}/30\text{min}$) y (C) ampliación de las micrografías B.

6.1.3. Caracterización microestructural por microscopía de electrones transmitidos

Las imágenes MET del carbón activo glassy muestran que este polvo está formado principalmente por esferas de un tamaño entre 2 y 12 micras (figura 6.5.a.) pero también por pequeños fragmentos geométricos que aparecen adheridos a las mismas (figura 6.5.b.). El análisis por X-EDS de las esferas y de los fragmentos mostró que ambas estructuras están formadas exclusivamente por carbono.

Las esferas observadas a mayores aumentos (figura 6.5.c.) muestran una estructura cuasi amorfa formada por nanodominios cristalinos. La distancia entre los planos de estos nanodominios se midió en 3.4 Å, correspondiente a la distancia teórica entre los planos del eje c del carbono grafítico (ficha JCPDS nº 00-026-1079). Estos resultados coinciden con la red extensa y estable de cintas grafíticas con la que se describe la estructura de este carbón en la literatura⁷, estando para el caso del polvo glassy conformadas además como microesferas. La difracción de electrones (DE) (figura 6.5.e) muestra un diagrama formado por anillos concéntricos de gran anchura lo que indica que las microesferas no son amorfas completamente sino que presentan un orden de muy corto alcance, que confirma la estructura observada en la figura 6.5.c.

Los fragmentos de carbono que forman parte también del polvo comercial (figura 6.5.b. y .d.), no presentan una estructura amorfa como las microesferas si no que parecen ser pequeños monocristales. Su patrón de DE (figura 6.5.f.) presenta un conjunto de máximos ordenados que revelan la naturaleza cristalina de estos fragmentos. El análisis de estos máximos permitió asignarlos a los planos correspondientes al grafito.

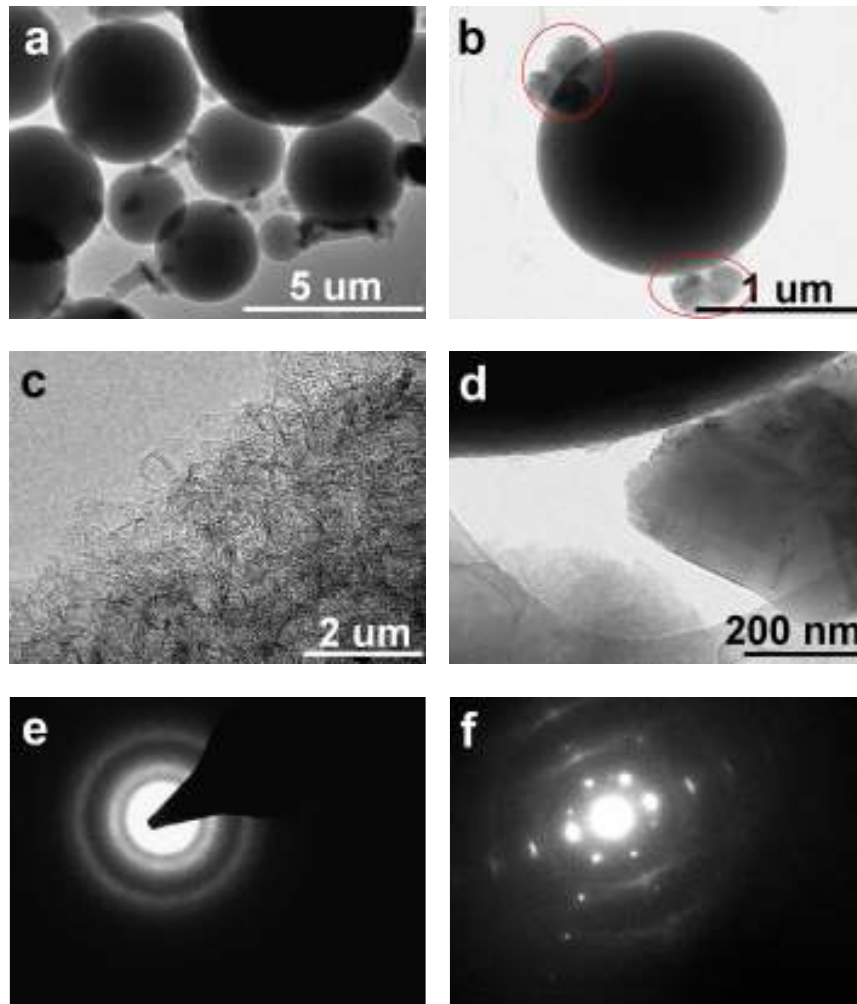


Figura 6.5: Micrografías MET del polvo de carbón activo comercial glassy: (a) vista general del polvo de carbón activo; (b) microesfera de carbón activo acompañada de dos fragmentos de carbono cristalino (señalados con un círculo rojo); (c) estructura de las microesferas de carbono; (d) imagen ampliada de uno de los fragmentos de carbono cristalino de la imagen "b"; (e) difracción de electrones de las microesferas de carbono y (f) difracción de electrones del fragmento de carbono cristalino de la imagen d.

Para la observación de los materiales sinterizados se realizó la preparación de una sección superficial de los mismos, mostrando todas las composiciones unas microestructuras muy similares. Como ejemplo del sistema, en las figuras 6.6. y 6.7. se recogen las imágenes MET correspondientes a la composición más cargada en carbono dopante, G3, aunque la descripción microestructural que a continuación se expone hará referencia a todo el sistema de muestras.

Las tres composiciones presentan una matriz muy compacta en la que los bordes de grano estudiados aparecen libres de segundas fases (figura 6.6.a.). El patrón de DE de la matriz (figura 6.6.b.) muestra un conjunto de máximos bien definidos asignables a los planos (0 1 2) y (1 1 3) de la α -alúmina (ficha JCPDS nº 42-1468). Para ningún caso se observó el carbono incluido durante el prensado en caliente localizado estos bordes de grano.

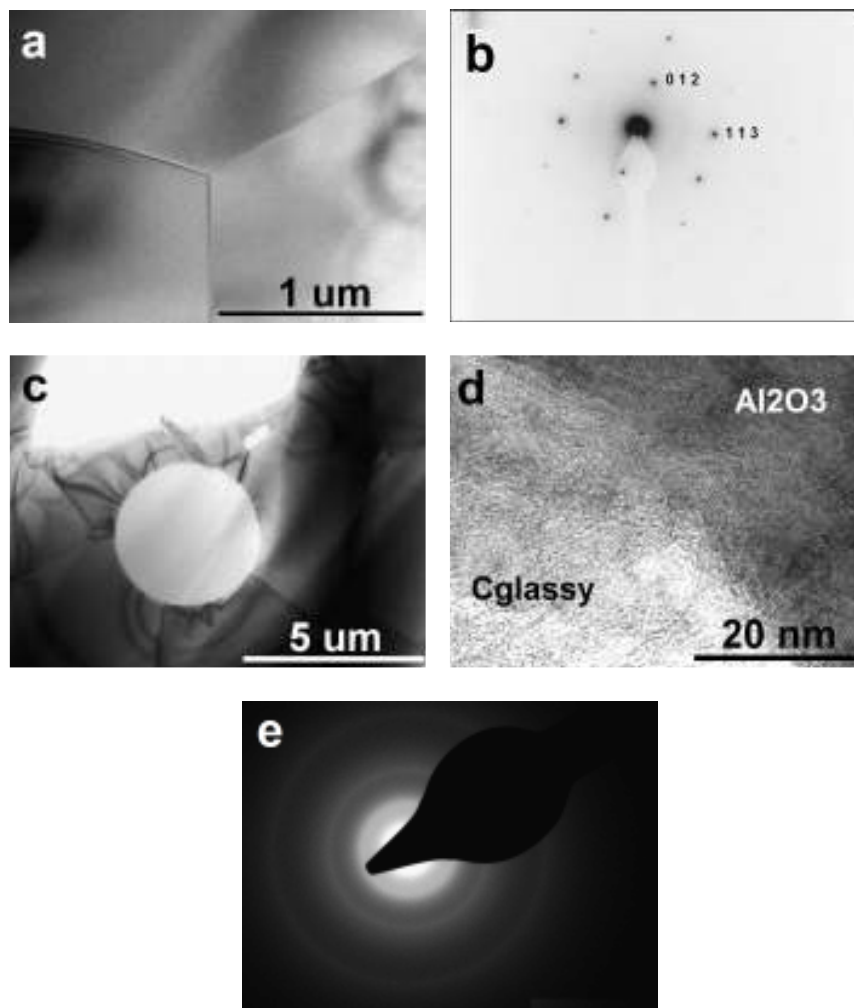


Figura 6.6: Micrografías MET de la muestra sinterizada G3 del sistema Glassy: (a) bordes de grano y punto triple del la matriz de alúmina; (b) difracción de electrones de la imagen a; (c) microesfera de carbón embebida en la matriz; (d) ampliación de la imagen b en la interfase microesfera C-matriz Al_2O_3 y (e) difracción de electrones de la región cortical de una de las microesferas incluidas en el material sinterizado.

Las superficies de las microesferas así como los bordes de los huecos dejados por aquellas que se eliminaron durante la preparación para MET se estudiaron detenidamente, buscando en ambos casos una imagen del carbono contaminante depositado en estas regiones. En la micrografía 6.6.c. se muestra una de estas microesferas incluida en el material cerámico donde se aprecia cómo la alúmina se acomoda a su alrededor mediante la generación de

tensiones. Estas tensiones demuestran la elevada rigidez de las partículas de carbono, que hacen que los granos de alúmina no se adapten bien durante la sinterización. A estos aumentos, no se observó ningún tipo de depósito de carbono sobre la superficie de la microesfera ni en sus cercanías. El estudio a mayores aumentos (figura 6.6.d.) tampoco permitió detectar ningún depósito de carbono entre la superficie y en el grano de alúmina adyacente. Además, para ninguna de las observaciones por MET realizadas sobre las microesferas se apreció una discontinuidad o inhomogeneidad en la estructura de su región cortical que pudiera indicar que el carbono se ha depositado sobre su superficie. Tanto la superficie como la zona interna de la esfera de carbón presentan unas estructuras similares, en concreto la misma estructura ordenada a corto alcance observada en los polvos de carbono comercial, y que contrasta con la estructura ordenada en planos del grano de alúmina que la acompaña en la figura 6.6.c. Los análisis por DE de la zona cortical, del interior de las microesferas y de los restos de carbono encontrados en los huecos esféricos muestran el mismo patrón de difracción (figura 6.6.e.), constituido por aros concéntricos difusos similares a los observados en los polvos comerciales de carbón (figura 6.5.e.). Estos resultados apuntan a que el carbono procedente del sinterizado no se acumula de forma apreciable ni en los bordes de grano de la matriz ni sobre las microesferas de carbón activo.

Sin embargo, se observa con bastante frecuencia en los materiales sinterizados es la presencia de partículas de carbono de formas irregulares en puntos triples y bordes de grano de la matriz acompañadas ocasionalmente por metales pesados (figuras 6.7.a., b. y c.).

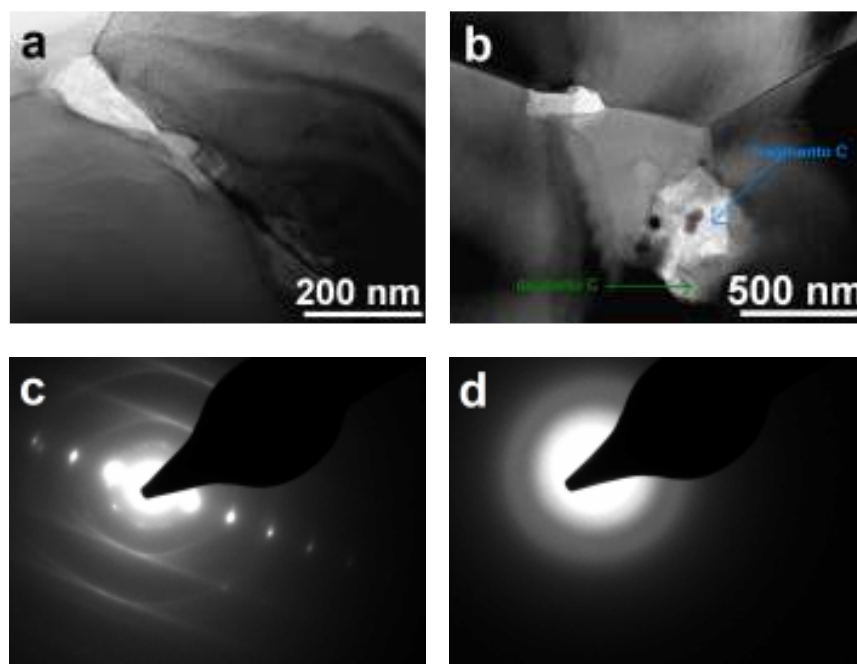


Figura 6.7: Micrografías MET de la muestra sinterizada G3 del sistema Glassy: (a y b) fragmentos de carbono rodeados de un depósito de carbono, acomodados en los puntos triples y bordes de grano de la matriz de alúmina; (c y d) difracción de electrones del fragmento de carbono y del depósito de carbono, respectivamente, señalados en la figura b.

Estos fragmentos de carbono no se detectaron por MEB, probablemente al pasar desapercibidos dado su pequeño tamaño (~ 500 nm) o porque fueron eliminados durante el pulido de las muestras al presentar propiedades de desgaste diferentes respecto de la matriz y de las microesferas. La difracción de electrones de estas partículas (figura 6.7.d.) muestra el mismo patrón de difracción que el correspondiente a los fragmentos de carbono

cristalino del polvo de carbón activo. Estas partículas son por tanto los fragmentos de carbón que acompañan a las microesferas en el polvo comercial y que durante la sinterización quedan alojadas en estas regiones de la matriz. Pero lo más relevante es que sobre estas partículas sí se observaron acumulaciones de un cierto material que corresponde según su análisis X-EDS y su DE (figura 6.7.d.) a carbono amorfo.

En base a las observaciones microestructurales realizadas podemos decir que el carbono que se incluye en los materiales durante su sinterización no se acumula mayoritariamente ni en los bordes de grano ni sobre las microesferas de carbón dopante pero sí alrededor de los fragmentos cristalinos de carbono que contiene el polvo de carbón activo comercial. En efecto, la corriente gaseosa generada durante el prensado en caliente inunda el material a medida que la temperatura sube y los compuestos que segrega tienden a depositarse en aquellos lugares que, desde el punto de vista energético, le resultan más favorables. Teniendo en cuenta que el potencial en toda la superficie de las microesferas es el mismo, no existirían en ellas lugares preferenciales para los depósitos. No ocurre lo mismo en las partículas cristalinas que los acompañan, como se ha demostrado, cuya geometría puede producir pozos de potencial más propicios para su ubicación. El carácter amorfo de las partes depositadas atiende más a razones termodinámicas dado que en las fases desordenadas la entropía de formación es mayor que en las cristalinas. Este factor implica para los amorfos una menor energía libre de Gibbs, y por tanto, se forman preferentemente a las fases cristalinas o grafiticas.

6.1.4. Caracterización óptica por medidas de absorción óptica en UV-VIS e IR

Las elevadas temperaturas y presiones aplicadas en la sinterización junto con la atmósfera reductora de carbono generada en el interior del horno podrían haber inducido la introducción de parte del carbono en la red cristalina de la matriz. En este sentido, se sabe que cuando un monocristal de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se crece en una atmósfera altamente reductora y en presencia de grafito el resultado es la incorporación de este elemento a la red del corindón y a consecuencia de ello se genera una importante concentración de vacantes oxígeno para mantener la electroneutralidad del cristal⁸. Cuando en estas vacantes se atrapan además electrones del entorno se generan los denominados centros F (vacante oxígeno con dos electrones atrapados) y F^+ , (vacante oxígeno con un electrón atrapado)⁹, siendo estos defectos reticulares detectables por la técnica de absorción óptica.

Para confirmar la solubilización del carbono y la generación de vacantes en los materiales se realizaron medidas de absorción óptica en la región del UV-VIS sobre láminas translúcidas de espesor variado (100-400 μm) de los tres materiales sinterizados.

En la figura 6.8. se representa la variación de la densidad óptica de los materiales (DO) en función de la longitud de onda. La DO se obtiene por comparación de la intensidad de luz transmitida por el material con la intensidad de luz incidente sobre el mismo (capítulo 4, ecuación 4.4.). Dado que el espesor de cada muestra es diferente, la densidad óptica se corrigió con el valor de dicho espesor (expresado en cm) para poder comparar los resultados.

Los espectros de las muestras sinterizadas (figura 6.8.A, líneas continuas) mostraron un aumento del nivel de absorción total con el contenido de microesferas de carbono, un resultado lógico considerando que el carbono es un elemento con mayor coeficiente de absorción que la alúmina. Al mismo tiempo se observó la presencia de dos bandas débiles de absorción a 203 y 270 nm. Estas bandas según la bibliografía consultada^{10,11}, se atribuyen a los centros F y F^+ , respectivamente, en materiales de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ monocristalina

dopada con C. Este resultado evidencia que una parte del carbono de los materiales (el carbón activo dopante o el incluido a partir del horno) se ha solubilizado en la red de alúmina.

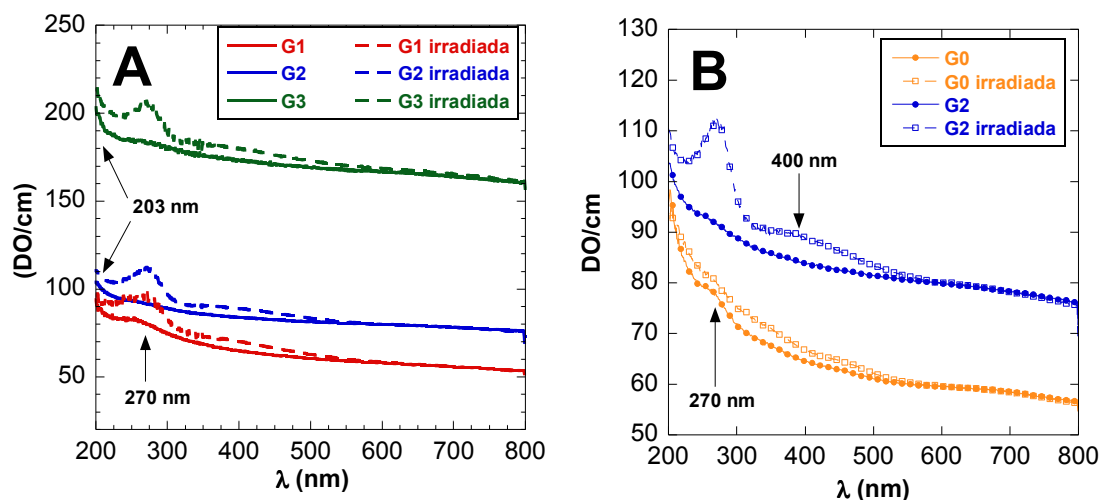


Figura 6.8: (A) Espectros de absorción óptica de las muestras sinterizadas del sistema Glassy antes (línea continua) y después (línea discontinua) de someterse a radiación ionizante γ (fuente de ^{60}Co , hasta una dosis total de 30 kGy) y (B) Comparativa de los espectros de absorción óptica de una muestra de alúmina sin carbono preparada por sinterización convencional (G0) y de la muestra G2 antes y después de ser irradiadas.

Posteriormente, los materiales sinterizados se sometieron a radiación ionizante γ aplicando una tasa de dosis de 5.6 Gy/s hasta alcanzar una dosis total de 30 kGy. Para ello se empleó una fuente de ^{60}Co localizada en la instalación NAYADE perteneciente al CIEMAT. La irradiación se hace con el fin de activar aquellos defectos reticulares existentes en los materiales que se encuentran inactivos por lo que no se detectan en los espectros de absorción óptica. Al irradiar el material se favorece el movimiento de electrones a través del él, pudiendo una parte de estos electrones quedar atrapada en las vacantes aniónicas que no contienen ningún electrón, generando nuevos centros F y F^+ que se harían visibles a la absorción óptica. Con fines comparativos, junto con las muestras dopadas con carbono se irradió una alúmina libre de carbono (G0). Esta muestra se obtuvo a partir de los mismos polvos de alúmina comercial empleados para este sistema pero su densificación se realizó por sinterización convencional en un horno de resistencias (1550 °C/4h; aire) y no por prensado uniaxial en caliente para evitar la introducción de carbono.

Los espectros obtenidos después de la irradiación (figuras 6.8.A. y 6.8.B., líneas discontinuas), muestran un acusado aumento de la intensidad de la banda de los centros F^+ (270 nm) para las muestras dopadas con carbono. Sin embargo, la alúmina pura irradiada no exhibe ningún cambio apreciable en la intensidad de esta banda respecto del espectro obtenido antes de irradiar (figura 6.8.B.). Este resultado apunta claramente a una mayor concentración de vacantes aniónicas en los materiales con carbono sinterizados por prensado en caliente que en la alúmina pura obtenida por sinterización convencional. La irradiación provocó además la aparición en los materiales con carbono de una banda ancha y débil que se extiende en el intervalo de 320 a 500 nm. Según Turner et al.¹² esta banda se asocia a los centros de tipo V (banda ancha ~ 400 nm), que hacen alusión a la presencia de vacantes catiónicas (Al^{3+}) en los materiales. Cuando se genera una vacante Al^{3+} se crea un defecto de carga negativa que para mantener la electroneutralidad del material puede ser compensada de distintos modos. Lo más habitual es que tres de los oxígenos en las proximidades de la vacante catiónica pierdan cada uno un electrón para compensar la carga, formándose entonces los denominados centros V. En otros casos, sólo dos o uno de

los oxígenos perderían electrones, por lo que quedaría aún un exceso de carga negativa, dando lugar a los centros V^- y V^{2-} , respectivamente. Bajo esta banda y según apuntan otros autores respecto a monocristales de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fuertemente irradiados con iones pesados¹³, podrían estar incluidas también las correspondientes a los centros F^{+2} (~355 nm) y F_2^{+2} (~440 nm), defectos descritos como una pareja de vacantes oxígeno con 3 y 2 electrones atrapados, respectivamente.

La existencia de los centros F y V en las muestras del sistema *Glassy* confirman la aparición de vacantes aniónicas y catiónicas en los materiales de alúmina-carbono sinterizados por prensado en caliente. Durante la sinterización por esta técnica se crean vacantes probablemente como resultado de la atmósfera reductora generada por el grafito en el interior del horno, junto con la incorporación de una parte del carbono a la red cristalina de la alúmina.

La caracterización óptica de los materiales se completó con un estudio por espectroscopía infrarroja en el intervalo de 1000 a 400 cm^{-1} . Los espectros IR registrados de las muestras sinterizadas, así como de sus correspondientes mezclas de polvos se encontraron similares para las tres composiciones. A modo de ejemplo, en la figura 6.9. se muestran los espectros correspondientes a la composición G3 antes y después de sinterizarse.

El espectro de la mezcla de polvos de alúmina-carbono muestra un conjunto de bandas vibracionales perfectamente definidas localizadas a 745, 632, 600, 554, 489 y 430 cm^{-1} . A pesar de que las bandas en IR para una fase dada no son exactamente reproducibles de unos materiales a otros al estar muy influenciadas por el proceso de síntesis y los tratamientos térmicos posteriores, estas bandas coinciden con las referidas en la literatura a la alúmina en la fase de corindón¹⁴. En concreto son las bandas vibracionales de los octaedros de la α -alúmina. En el intervalo en el que se miden estos espectros no existen bandas asociadas a compuestos de carbono.

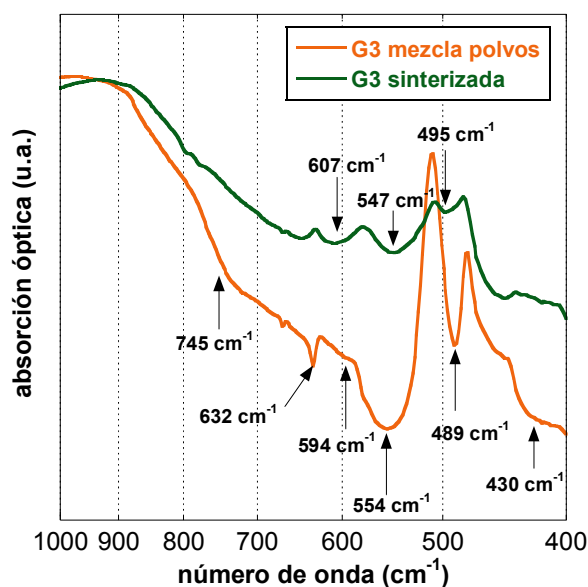


Figura 6.9: Diferencias entre los espectros de IR de la mezcla de polvos alúmina-carbono y el material sinterizado para la muestra G3 del sistema *Glassy*.

Después de la sinterización, en los espectros IR se observan las mismas bandas de la α -alúmina que en las mezclas de polvos pero desplazadas de su posición y modificadas en

intensidad. Especialmente aquellas situadas inicialmente a 594, 554 y 489 cm^{-1} , se mueven a energías de 607, 547 y 495 cm^{-1} y muestran una acusada disminución de su intensidad.

Los resultados obtenidos parecen apuntar a que la modificación del espectro IR se debe al proceso de sinterización. Sin embargo, como se demostrará en capítulos posteriores, este mismo espectro se repite en materiales de naturaleza similar pero obtenidos por un proceso diferente de consolidación (capítulo 8, figura 8.3.) y en materiales consolidados también por prensado uniaxial en caliente pero procedentes de polvos sintéticos de diferentes características a estos (capítulo 7, figura 7.8.). El desplazamiento de las bandas debe atribuirse por tanto a una causa diferente al proceso de sinterización y a la naturaleza de los materiales de partida. Atendiendo a otras posibilidades, la bibliografía recoge cómo algunas sustituciones reticulares en el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pueden desplazar sus energías de vibración. Así, estudios anteriores han demostrado que la sustitución de Fe^{3+} o Cr^{3+} en la red del corindón desplaza las bandas a energías menores¹⁵. Considerando los resultados obtenidos de la absorción óptica, donde se concluyó que parte del carbono de los materiales se solubiliza en la red del óxido de aluminio, los espectros de IR estarían apoyando esta idea. Dada la diferente carga y el distinto radio iónico del C^{4+} (VI): 0.16, respecto al ión Al^{3+} (VI): 0.535¹⁶, la sustitución de un ión aluminio por un carbono supondría la puesta en juego de una vacante y a su vez una contracción importante del octaedro de coordinación, que en términos de IR se traduciría en el desplazamiento de las bandas hacia energías mayores, tal y como se observa en este sistema de muestras.

6.1.5. Propiedades dieléctricas a temperatura ambiente

El efecto del carbono sobre las propiedades aislantes de los materiales sinterizados se estudió a través de medidas de la tangente de pérdidas dieléctricas y de la permitividad. Las medidas dieléctricas se llevaron a cabo en el rango de frecuencias de 0.1 Hz a 18 GHz y a temperatura ambiente, utilizando para abarcar este amplio intervalo los tres métodos resonantes explicados en las técnicas experimentales de esta memoria (capítulo 4, sección 4.4.)

En la figura 6.10. se representa la variación de la tangente de pérdidas dieléctricas y la permitividad en función de la frecuencia para el sistema de muestras. Los resultados dieléctricos mostraron una tendencia en principio no esperada, dado que tanto la tangente de pérdidas como la permitividad acusan una disminución con el contenido de microesferas de carbón dopante. Dado el carácter conductor del carbono, resulta sorprendente el hecho de que cuanto más aumenta la cantidad de éste en los materiales más disminuyen sus pérdidas dieléctricas.

El espectro dieléctrico muestra además una variación con la frecuencia común a todas las composiciones, donde los valores mayores de tangente de pérdidas se observan en las frecuencias límites de medida del equipo, mientras que a frecuencias intermedias la tangente presenta un mínimo. En la región de bajas frecuencias ($10^{-1} - 10^3$ Hz), la composición con mayor cantidad de carbono, G3, presenta las menores pérdidas dieléctricas del sistema y además parece que su máximo de tangente de pérdidas está desplazado con respecto a G1 y G2 hacia frecuencias por debajo del límite inferior de detección del equipo. Las pérdidas en este intervalo de frecuencias se asocian a fenómenos de conductividad de largo alcance (desplazamiento de cargas del orden de las μm)¹⁷. Teniendo en cuenta que las tres muestras tienen similares contenidos de impurezas y del carbono incluido durante la sinterización (ver tabla 6.1.), la conductividad en estos materiales depende inversamente de la concentración de carbón dopante.

En el intervalo de frecuencias medias (10^3 - 10^9 Hz), se registra el mínimo de las pérdidas dieléctricas en las tres composiciones, apareciendo a distintas frecuencias y con diferentes valores dependiendo de la concentración de carbono. Este mínimo es el punto de inicio de un sustancial incremento de pérdidas con el aumento de la frecuencia, que se explica por la presencia de un pico centrado a más altas frecuencias ($>10^{11}$ Hz). Este máximo, denominado *pico de fonones*¹⁷, tiene su origen en la interacción del campo electromagnético con las vibraciones de la red cristalina, y su anchura aumenta cuanto más distorsionada está la red, es decir, cuanto más se desvía del estado cristalino ideal. A frecuencias de microondas ($\sim 10^{10}$ Hz) lo que se detecta es la cola de baja frecuencia de este máximo de pérdidas. Analizando este pico en las tres muestras, parece existir una relación inversa entre su anchura y el contenido de carbono, mostrándose mucho más ancho en la composición G1 que en la G2 y en esta más ancho a su vez que en la muestra G3. Esto revela que las muestras con menos carbono presentan una mayor distorsión en sus redes cristalinas, o un mayor número de defectos en la matriz de alúmina. Los resultados obtenidos por absorción óptica apoyan esta desviación de la red perfecta al encontrarse en los tres materiales carbono incluido en la red de alúmina así como la presencia de vacantes aniónicas y catiónicas (sección 6.1.4.). Lo observado en el pico de fonones indicaría además que la incorporación del carbono en red, y por consiguiente la generación de vacantes, estaría más favorecida en la muestra G1 que contiene la menor concentración de carbón activo.

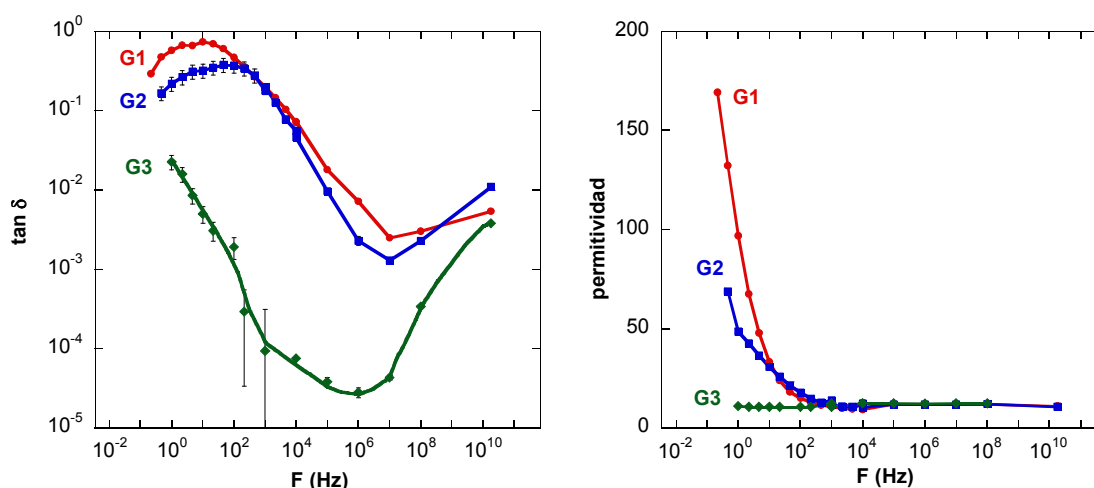


Figura 6.10: Tangente de pérdidas y permitividad en función de la frecuencia de las muestras sinterizadas del sistema Glassy.

Los resultados dieléctricos muestran por tanto que el dopado con carbono de los materiales de alúmina, lejos de deteriorar sus propiedades aislantes, rebaja sus pérdidas dieléctricas según se aumenta su contenido en la matriz. De las pérdidas registradas a frecuencia de microondas se deduce además que cuanto menor es la concentración de dopante, más cantidad de carbono (carbón activo o procedente del sinterizado) se solubiliza en la alúmina dando lugar a un mayor número de defectos puntuales en su red cristalina.

6.1.6. Conductividad eléctrica en función de la temperatura

Como se comentó anteriormente, las elevadas pérdidas detectadas a bajas frecuencias en el espectro dieléctrico de los materiales deben estar asociadas con algún tipo de proceso de conducción. Con objeto de esclarecer y completar los resultados dieléctricos en esta región, se llevaron a cabo medidas de conductividad eléctrica en corriente continua en función de la

temperatura calentando desde 100 a 650 °C (capítulo 4, sección 4.5.1.). A partir de los valores de corriente medidos se calcularon los correspondientes a la conductividad (σ) a través de la expresión 4.14. descrita en el capítulo 4.

Los resultados eléctricos se recopilan en la figura 6.11. en la que representan los valores de la conductividad en función del inverso de la temperatura. La intensidad de corriente para la muestra G2 por debajo de 300 °C y para G3 por debajo de 540 °C se encontraron por debajo del límite de detección del equipo (1 pA) por lo que no aparecen en dicha figura. Los resultados mostraron efectivamente, la existencia de un proceso de conducción en los materiales, que depende tanto de la temperatura como de la composición de la muestra.

Al igual que lo observado en las medidas dieléctricas, existe una relación inversamente proporcional entre la conductividad eléctrica y el contenido de carbono de los materiales. La conductividad muestra además un aumento lineal con la temperatura, lo que indica que se trata de procesos térmicamente estimulados.

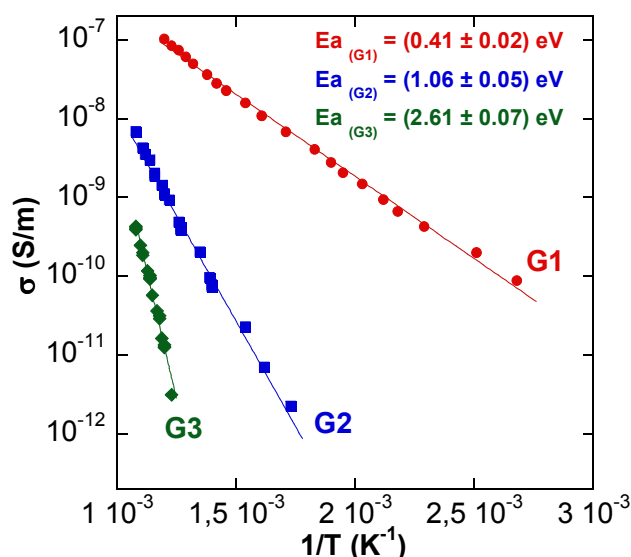


Figura 6.11: Conductividad eléctrica en función de la temperatura de las muestras sinterizadas del sistema Glassy.

Los datos experimentales se ajustaron a rectas por el modelo de Arrhenius mediante la ecuación 6.1., donde A es una constante, K es la constante de Boltzmann ($8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$) y Ea es la energía de activación del proceso de conducción. De las pendientes de las rectas de ajuste se obtuvieron los valores de Ea para los tres procesos que se muestran en la figura 6.11.

$$\sigma(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (6.1.)$$

Se observa como la energía necesaria para que ocurra el proceso de conducción en estos materiales parece también estar relacionada con su concentración de carbono, estando más favorecida la conductividad en la muestra con menos cantidad del elemento.

Los resultados eléctricos apoyan a los obtenidos en las medidas dieléctricas, corroborando que una mayor concentración carbono disminuye de algún modo la conductividad de los

materiales. La explicación a este atípico resultado podría encontrarse en las microestructuras de los materiales y en la existencia de los dos diferentes tipos de carbono (carbón activo dopante y carbono introducido por el prensado en caliente).

En los estudios microestructurales (secciones 6.1.2 y 6.1.3) se observó una distribución homogénea e inconexa de las esferas de carbón activo en la matriz de alúmina (figuras 6.3 y 6.4). En principio éstas no deberían modificar sustancialmente las propiedades dieléctricas dado que se localizan sin continuidad en la fase aislante. Por otro lado, y de acuerdo con anteriores trabajos de nuestro grupo de investigación sobre alúminas preparadas por prensado en caliente¹, la modificación en las pérdidas dieléctricas podría deberse al carbono incluido durante la sinterización. En aquel trabajo se demostró cómo este carbono se alojaba en los bordes de grano de la matriz de alúmina y superado un límite de percolación (5000 ppm) era el responsable del origen de la conductividad eléctrica de los materiales. En nuestro sistema de muestras, los estudios por MET mostraron los bordes de grano de la matriz libres de segundas fases para las tres composiciones (figura 6.6.a.), por lo que en principio esta explicación no sería válida. No obstante, hay que considerar que las observaciones por este tipo de microscopía se limitan a una pequeña región (pocas micras) del volumen de las muestras, por lo que el hecho de que no se hayan visto segundas fases en los bordes de grano analizados no implica que no existan otros ocupados que no se hayan detectado.

Sin embargo, si el carbono incluido durante el sinterizado fuera el único responsable del proceso de conducción a baja frecuencia, no deberían existir diferencias en los valores de la tangente de pérdidas, permitividad ni conductividad entre las muestras puesto que las tres, según los resultados analíticos, contienen la misma concentración de este tipo de carbono (0.10% en peso). Considerando además que las tres composiciones tienen similares contenidos de impurezas (ver tabla 6.1.) e iguales microestructuras, lo único que las distingue es la concentración de carbón activo añadida. Parece evidente que sus diferentes respuestas eléctricas deben de estar relacionadas de alguna manera con este carbono dopante. En este sentido, la literatura describe cómo ciertas partículas ajenas a la matriz del material tienen la capacidad de “limpiar” los bordes de grano de los materiales cerámicos. Estas partículas capturan la fase vítrea que frecuentemente acompaña a la matriz cerámica, siendo conocida esta capacidad como “efecto excavadora”¹⁸. Haciendo extensible esta teoría a nuestro sistema de muestras, el carbón activo actuaría como núcleo de condensación del carbono procedente de los moldes del prensado en caliente, restringiendo su depósito en los bordes de grano e inhibiendo en parte la formación de caminos de conducción a través de ellos. Las observaciones por MET de los materiales sinterizados apoyan esta teoría puesto que si bien no se observaron acumulaciones de carbono sobre las microesferas de carbón activo, sí se encontraron alrededor de los fragmentos de carbono cristalino que acompañan a las esferas en el polvo comercial (figura 6.7.a. y b.). Además, entonces ya se comprobó que dichas acumulaciones era de un carbono diferente al del carbón activo.

Para confirmar esta teoría se realizó un análisis termogravimétrico en vacío y calentando hasta 1000 °C de las muestras sinterizadas con el fin de simular en la medida de lo posible lo ocurrido en los ensayos de medida de conductividad. En los termogramas obtenidos (figura 6.12.) se comprobó como efectivamente, las pérdidas en la composición G3 son mucho menores que las detectadas en G2 y G1. El termograma de la muestra G1 apenas mostró variación alguna, señalando que el carbono incluido en la sinterización se encuentra en esta composición muy ligado a la matriz, probablemente al estar en forma gráfica.

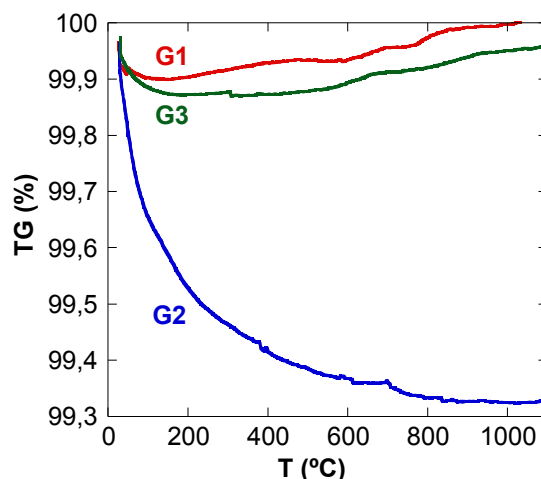


Figura 6.12: Termogramas registrados en vacío correspondientes a las muestras sinterizadas del sistema Glassy.

La teoría anterior sería por tanto válida para explicar el comportamiento eléctrico de nuestros materiales. La composición G3 más cargada en carbono dopante, muestra los menores valores de pérdidas dieléctricas y de conductividad al retener una mayor proporción del carbono del prensado en caliente, y por tanto, tiene un menor número de bordes de granos conteniéndolo. Al contrario, las muestras G1 y G2 con menos carbón activo, nuclean menos cantidad de carbono y por tanto tiene más cantidad de bordes de grano ocupados por él, lo que se traduce en unas mayores tangente de pérdidas dieléctricas y conductividades.

Por otro lado, los resultados dieléctricos mostraron la existencia de un proceso de resonancia a altas frecuencias (pico de fonones) en los tres materiales que apunta a la solubilización de parte del carbono en la red de la alúmina y en consecuencia, la generación de vacantes oxígeno. De la anchura de este pico se dedujo una mayor incorporación de carbono y concentración de vacantes en la muestra G1 respecto de las otras dos composiciones. Esta observación refuerza la hipótesis de que en la composición con más carbono dopante, se retiene más cantidad del carbono incluido durante la sinterización, limitando no sólo su depósito en los bordes de grano si no también su solubilización en la red de la matriz. Las vacantes aniónicas presentes en los materiales contribuyen también a la conductividad total de las muestras, más si consideramos que éstas tienden a difundir hacia las fronteras de grano durante los tratamientos térmicos, disminuyendo la resistencia de estas regiones. De esta manera, el mayor contenido de vacantes de la muestra G1, fomenta el aumento de la conductividad del material, distanciándose su comportamiento eléctrico todavía más de la composición G3. Mientras la muestra G2 se encuentra en una situación intermedia entre G1 y G3.

En cuanto a las impurezas presentes en las muestras, su influencia en las propiedades eléctricas especialmente el ZrO_2 que es un conductor iónico sería la de aumentar la conductividad de los materiales pero en la misma proporción dado que las tres composiciones tienen un contenido similar. Además, su efecto no debería ser muy relevante debido dado la baja concentración en la que se encuentran y a la distribución como granos discretos dentro de la matriz¹⁹.

6.2. Conclusiones

Los resultados obtenidos en la caracterización cerámica y en el estudio dieléctrico y eléctrico de este sistema de muestras de alúmina dopada con partículas de carbón nos llevan a las siguientes conclusiones:

- El prensado uniaxial en caliente se afianza como una técnica excelente para la obtención de materiales densos de alúmina-carbono. Este método evita además la pérdida del carbono dopante como consecuencia de su combustión.
- La utilización de componentes de grafito en el proceso de consolidación provoca en los materiales la introducción de carbono procedente de estos elementos. Tal carbono se deposita principalmente en forma de cúmulos de naturaleza amorfa sobre los fragmentos cristalinos de carbón dopante localizados en los puntos triples y bordes de grano de la matriz y que actúan así como centros de condensación.
- Las elevadas temperaturas y presiones utilizadas en la sinterización favorecen, de acuerdo con las leyes termodinámicas, la solubilización en la red de la alúmina de una pequeña parte del carbono procedente de los elementos del horno. Esta incorporación produce defectos en la matriz, especialmente vacantes aniónicas y catiónicas, así como una cierta deformación de la misma.
- El carbono en este sistema de muestras se encuentra en tres formas diferentes: formando parte de las microsferas de carbón activo, como fragmentos cristalinos sobre los que se acumula el carbono incluido desde el horno y solubilizado en la red del óxido de aluminio.
- El carbono introducido en la sinterización degrada las propiedades aislantes de la alúmina. La parte de este carbono que no se deposita sobre los cristales de carbono dopante se distribuye en los bordes de grano de la matriz o se solubiliza en la red del aislante. Los caminos de conducción formados por el C en bordes de grano y las vacantes creadas por el incorporado en red producen importantes pérdidas dieléctricas y fenómenos de conductividad eléctrica en la alúmina. Así, para la composición con un 0.31% de C en peso, se registran para bajas frecuencias altos valores de tangente de pérdidas entre 1 y 10.
- A medida que aumenta la concentración de C activo dopante en las muestras, se observa una sorprendente reducción de la conductividad y de las pérdidas dieléctricas en los materiales. Este efecto positivo se debe a la actuación de este carbono como centro de condensación del C procedente de los moldes, limitando su depósito en los bordes de grano y su solubilización en la red cristalina de la matriz. Así, con tan sólo un aumento en la concentración de C dopante desde 0.22 % a 1.00 % en peso se registra, para baja y media frecuencia, una disminución de las pérdidas dieléctricas del material entre 4 y 6 órdenes de magnitud. Los valores de tangente de pérdidas de esta composición más concentrada en dopante ($\tan \delta < 10^{-4}$) se muestran del orden de las de una alúmina pura. El efecto en la conductividad se observa por un aumento de la energía de activación del proceso de conducción de 0.41 eV (0.22% C) a 2.62 eV (1.00% C).

6.3. Referencias

- ¹ Vila, R., González, M., Hernández, M. T., Mollá, J., *The role of C-impurities in alumina dielectrics*. Journal of the European Ceramic Society, **24**, 1513-1516 (2004).
- ² Hernández, M. T., González, M., De Pablos, A., *C-diffusion during hot press in the Al₂O₃-Cr₂O₃ system*. Acta Materialia, **51**, 217-228 (2003).
- ³ Sedlálek, J., Galusek, D., Svancárek, P., Brown, A., Brydson, R., *Alumina-carbon composites with high hardness*. Key Engineering Materials, **264-268**, 841-844 (2004).
- ⁴ Herzberg, G., *The spectra and structures of simple free radicals*. ISBN 048665821X (1971).
- ⁵ Yu, Z., Ang, C., Cross, L. E., *Oxygen-vacancy-related dielectric anomalies in La:SrTiO₃*. Applied Physics Letters, **74**, 3044-3046 (1999).
- ⁶ Chang, S., Doremus, R. H., Ajayan, M. P., Siegel, R. W., *Processing and mechanical properties of C nanotubes reinforced alumina composites*. Ceramic Engineering Science, **21**, 653-658 (2000).
- ⁷ Jenkins, G. M., Kawamura, K., *Polymeric Carbons*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK (1976).
- ⁸ McKeever, S. W. S., Moscovitch, M., Townsend, P. D., *Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses*. Nuclear Technology Publishing (1995).
- ⁹ Mott, N. F., Gurney, R. W., *Electronic Processes in Ionic Crystal*. Dover, New York (1964).
- ¹⁰ McKeever, S. W. S., Akselrod, M. S., Colyott, L. E., Agersnap Larsen, N., Polf, J. C., Whitley, V., *Characterisation of Al₂O₃ for use in thermally and optically stimulated luminescence dosimetry*. Radiation Protection Dosimetry, **84**, 163-168 (1999).
- ¹¹ Evans, B. D., Pogatshnik, G. J., Chen, Y., *Optical properties of lattice defects in α-Al₂O₃*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **91**, 258-262 (1994).
- ¹² Turner, T. J., Crawford Jr., J. H., *V centers in single crystal Al₂O₃*. Solid State Communications, **17**, 167-169 (1975).
- ¹³ Song, Y., Liu, Q., Sun, Y., Liu, J., Zhu, Z., *Color center formation in α-Al₂O₃ induced by high energy heavy ions*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, **254**, 268-272 (2007).
- ¹⁴ Tarte, P., *Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO₄ tetraedra and AlO₆ octaedra*. Spectrochimia Acta, **23A**, 2127-2132 (1967).
- ¹⁵ Gillos, B., Bouton, F., Chassagneux, F., Rousset, A., *Infrared spectrum of several double oxides with corundum structure resulting from the transformation of lacunar γ phases with a spinel structure*. Journal of Solid State Chemistry, **33**, 245-252 (1980).
- ¹⁶ Shannon, R. D., *Revised effective ionic radii and systematic studies o interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica, **32**, 751-767 (1976).
- ¹⁷ Mollá, J., Heidinger, R., Ibarra, A., *Alumina ceramics for heating systems*. Journal of Nuclear Materials. **212-215**, 1029-1034 (1994).
- ¹⁸ Drenan, J., Butler, E. P., *Does alumina act as a grain boundary scavenger in zirconia?*. Paper for 'Science of Ceramics 12'. St Vincent, Italy (1983).
- ¹⁹ Mollá, J., Ibarra, A., Frost, H.M., Clinard Jr., F.W., Kennedy, J.C., Jiménez de Castro, M., *The effect of ZrO₂ doping on mechanical and dielectric properties of Al₂O₃ and MgAl₂O₄*. Journal of Nuclear Materials, **179-181**, 375-378 (1991).

CAPÍTULO 7
Preparación por sinterización bajo presión
uniaxial (II): Sistema PECHINI

7.1. Resultados experimentales y discusión

Dados los óptimos resultados de densificación obtenidos en el sistema anterior por la técnica de prensado uniaxial en caliente, este método de sinterización se utilizó para la preparación de un nuevo lote de muestras de alúmina dopadas con carbono en volumen. En este nuevo sistema los materiales de partida se obtienen por síntesis orgánica (método de Pechini) y el dopado con carbono se consigue mediante el calcinado parcial de la materia orgánica contenida en el polvo precursor. Con la preparación por síntesis química se pretende obtener una mezcla más íntima del óxido de aluminio con el carbono y al mismo tiempo estudiar el efecto de un tipo de carbono distinto al carbón activo empleado hasta el momento.

Utilizando el método de Pechini se prepararon tres lotes de polvos de alúmina-carbono (P400, P700 y P1200) con diferente contenido de dopante (2.60, 0.25 y 0.03 % en peso de C). Antes de la sinterización las distintas mezclas se caracterizaron por análisis de termogravimetría y análisis térmico diferencial; por análisis químicos; difracción de rayos X, espectroscopia de IR y por microscopía MEB, mostrándose los correspondientes análisis y medidas en las secciones de la 7.1.1.1. a la 7.1.1.4. de este capítulo.

La sinterización de las mezclas de polvos se realizó en las mismas condiciones que en el sistema anterior (1550 °C/1h; presión uniaxial de 50 KN/m²; vacío de 10⁻² bar), obteniéndose tres muestras densas P4, P7 y P12 con contenido de dopante entre 1.30 a 0.11% en peso.

Sobre los materiales sinterizados se llevó a cabo una caracterización también similar al lote de muestras precedente, utilizando para ello las mismas técnicas analíticas, cristalográficas, microscópicas y ópticas. Los resultados de estos estudios se recogen en las secciones de la 7.1.2.1. a la 7.1.2.5. de este capítulo.

Finalmente, las propiedades dieléctricas y eléctricas de los materiales sinterizados se evaluaron a través de medidas de la tangente de pérdidas a temperatura ambiente y de conductividad en función de la temperatura utilizando la técnica de impedancia compleja. En las secciones 7.1.2.6. y 7.1.2.7. se exponen los resultados de dichas medidas y su discusión atendiendo a las características químicas y microestructurales presentadas por los materiales.

7.1.1. Caracterización de los precursores sintetizados

7.1.1.1. Evolución térmica del precursor

La evolución con la temperatura del precursor de alúmina-carbono obtenido en la síntesis de Pechini se siguió a través de las técnicas de termogravimetría y de análisis térmico diferencial. Las curvas obtenidas se muestran en la figura 7.1.

El análisis TG muestra una acusada pérdida de peso (76.2 %) entre los 200 y los 400 °C. En este intervalo aparecen en el ATD dos picos exotérmicos localizados a 296 y 350 °C que corresponden, según la bibliografía consultada¹, a la eliminación de especies orgánicas y a la pirólisis de las especies poliméricas de distinta naturaleza que componen el la resina precursora, respectivamente. En torno a los 1040 °C se observa otra leve pérdida de peso (3.5 %) que coincide con el inicio de una banda ancha en el ATD que aparece cortada a los 1200 °C. Esta banda indica la transformación cristalina del óxido de aluminio desde la fase γ - a la α -alúmina², la cual se confirma en los espectros de DRX que a continuación se muestran en la figura 7.2.

En el ATD se aprecia además un hombro centrado a aproximadamente 150 °C que, según otros autores³ estaría relacionado con los cambios sufridos por los enlaces que se establecen en el complejo formado entre los grupos carboxilato y los iones aluminio. Es importante indicar que en el ATD no aparece el pico endotérmico a 198 °C característico de un exceso de polietilenglicol⁴, lo que indica que la reacción de polimerización se ha completado en su totalidad.

Los resultados obtenidos muestran cómo la mayor pérdida de la fase de carbono ocurre entre los 200 y los 400 °C y como se produce además una transición de fase de la alúmina de γ - a α - en torno a los 1040 °C. Considerando estos resultados, se decidió dividir la resina precursora en tres alícuotas y calcinar cada una de ellas a las temperaturas de 400, 700 y 1200 °C para obtener así polvos con distintos contenidos de carbono y cristalinidad de la alúmina.

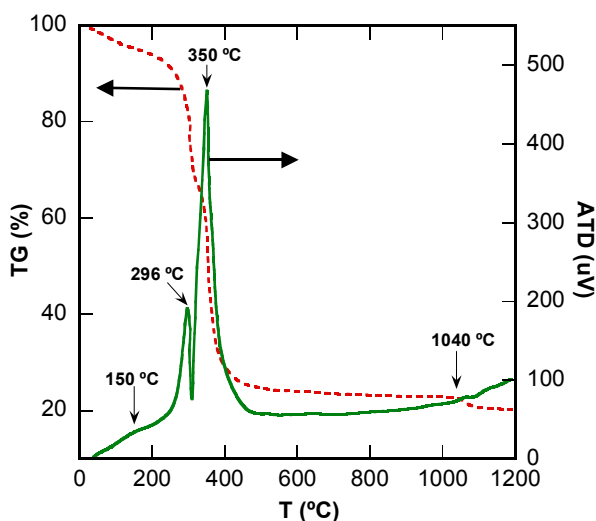


Figura 7.1: Curvas de termogravimetría y análisis térmico diferencial correspondientes a la resina precursora sintetizada por el método de Pechini.

7.1.1.2. Caracterización analítica y cristalográfica

Las tres fracciones de resina calcinada se sometieron a un análisis químico de carbono para cuantificar el contenido final del elemento después de los tratamientos térmicos (tabla 7.1.).

Tabla 7.1: Contenido de carbono en las fracciones de polvos calcinados del sistema Pechini.

T calcinación (°C)	Contenido de C (% en peso)
resina no calcinada	30.6±0.01
400	2.60±0.01
700	0.25±0.01
1200	0.03±0.01

Tal como apuntaban los resultados obtenidos por TG-ATD, alrededor del 92% del carbono de la resina se elimina a una temperatura por debajo de los 400 °C, quedando tan sólo un 2.60 % en peso del dopante en esta fracción de polvos respecto del 30.60 % de la resina

original. En las calcinaciones a 700 y 1200 °C el contenido de carbono disminuye aún más, observándose a la mayor de las temperaturas de calcinación la eliminación casi completa del dopante.

Los análisis por difracción de rayos X de los polvos calcinados (figura 7.2.) muestran para la fracción tratada a 400 °C un difractograma sin picos ni bandas de difracción, lo que indica que a esta temperatura el precursor es amorfo. En el difractograma de los polvos tratados a 700 °C, sin embargo, aparecen un conjunto de bandas anchas y poco definidas síntoma de una incipiente cristalización del óxido de aluminio. Estas bandas están asociadas a las reflexiones de las dos fases cristalinas de la alúmina detectadas en el ATD, la fase γ -alúmina (ficha JCPDS n° 10-0425) señalada con un asterisco en el difractograma y principalmente la fase α -alúmina (ficha JCPDS n° 42-1468). La anchura de las bandas refleja que a esta temperatura el óxido de aluminio presenta todavía una baja cristalinidad y que sus granos son de un tamaño muy pequeño. En la fracción tratada a 1200 °C la estructura cristalográfica cambia enormemente, lo que se refleja en su difractograma en la aparición de un conjunto de máximos agudos y bien definidos correspondientes a la α -alúmina. El estrechamiento de los picos de difracción señala además un importante aumento de la cristalinidad y del tamaño de grano del óxido de aluminio. A esta temperatura desaparecen los máximos de difracción de la γ -alúmina por lo que se deduce que se ha producido la transformación total a α -alúmina.

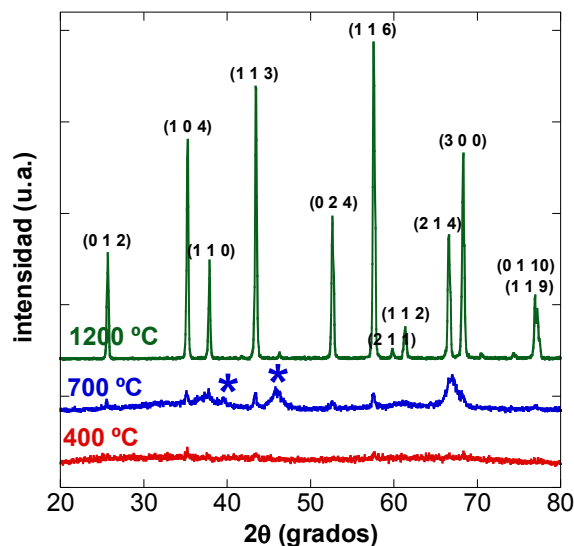


Figura 7.2: Evolución cristalina con la temperatura de la resina precursora sintetizada por el método de Pechini. En la calcinación a 700 °C los asteriscos señalan las difracciones correspondientes a la fase γ -alúmina mientras que los máximos no señalados corresponden a la fase α -alúmina.

7.1.1.3. Caracterización óptica por espectroscopia de IR

Los cambios cristalográficos observados en los análisis de DRX se estudiaron adicionalmente por medio de la microscopía de infrarrojo (figura 7.3.).

Los espectros de los polvos tratados a 400 y 700 °C se muestran muy similares. En ellos aparece una banda muy amplia en el rango de energías comprendido entre 500 y 900 cm^{-1} , que según la literatura se atribuye a las frecuencias vibracionales de los enlaces O-Al-O en coordinación tetraédrica⁵. En el óxido de aluminio este tipo de vibraciones están determinadas por el índice de coordinación (ic) que el ión aluminio tenga en la red. La fase α -alúmina se caracteriza porque los iones Al^{3+} están en el centro de octaedros (ic = 6),

mientras que en las llamadas fases de transición que abarcan desde la bohemita (γ -AlOOH) hasta otras especies menos cristalinas del Al_2O_3 como la γ -, θ - o κ -, iones Al^{3+} permanecen en entornos tetraédricos ($ic = 4$). Esta banda tan ancha y poco intensa señala la nula o baja cristalinidad de estas fracciones de polvos, coincidiendo con los resultados de DRX donde mostraron una estructura quasi amorfa o de muy baja cristalinidad con mezcla de las fases γ - y α -alúmina.

Para la fracción calcinada a 1200 °C, el espectro se modifica de forma sustancial evolucionando a una serie de bandas vibracionales muy bien definidas localizadas a energías de 760, 635, 598, 550, 490 y 440 cm^{-1} . Este espectro es muy similar al observado en las mezclas de polvos de alúmina-carbono del sistema *Glassy* (capítulo 6, figura 6.9.) y, como entonces, sus bandas, aunque un poco desplazadas, se corresponden con las energías vibracionales de los enlaces O-Al-O en los octaedros de la α -alúmina totalmente cristalizada.

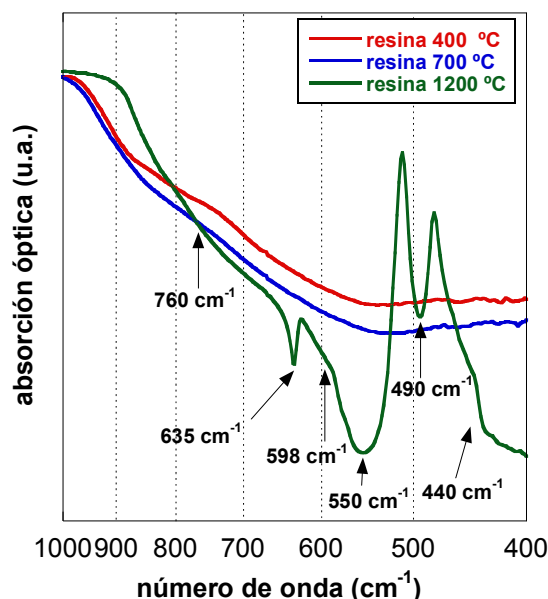


Figura 7.3: Evolución de los espectros de IR de la resina precursora en función de la temperatura de calcinación.

7.1.1.4. Estudio morfológico por microscopía electrónica de barrido

Las fracciones de polvos tratados a 400 y 700 °C (figuras 7.4.a. y 7.4.b.) que aún contienen una fracción importante de materia orgánica, muestran una morfología similar entre sí de agregados de varias micras de tamaño y con formas irregulares. En los polvos calcinados a 700 °C no pudieron discernirse las partículas de γ - y α -alúmina.

La resina tratada a 1200 °C muestra una morfología muy diferente y mucho más definida que la de las fracciones calcinadas a las temperaturas inferiores (figura 7.4.c.). Este polvo está formado por pequeñas partículas ovaladas de alúmina de tamaño medio estimado en 1 μm que forman agregados entre ellas. Esta fracción está libre de restos de la resina orgánica.

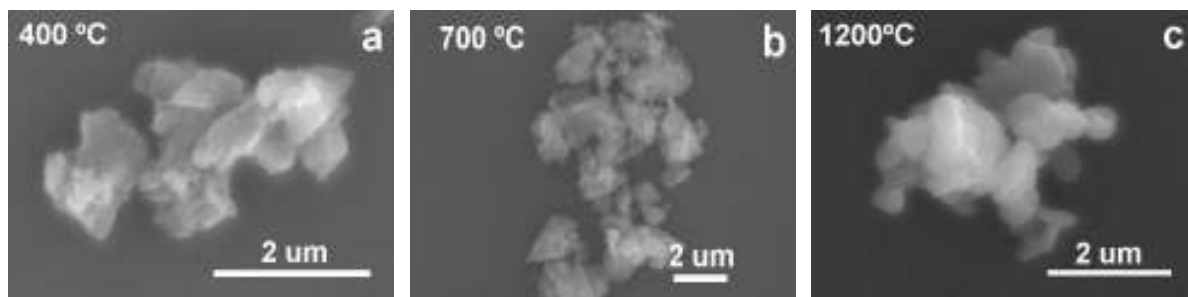


Figura 7.4: Aspecto de los polvos obtenidos por calcinación de la resina Pechini a 400 (a), 700 (b) y 1200 °C (c).

7.1.2. Caracterización de las muestras sinterizadas

Una vez terminada su caracterización, las fracciones de polvos calcinados se sometieron a un proceso de sinterización por prensado uniaxial en caliente utilizando las mismas condiciones que en la preparación del sistema de muestras *Glassy*. Sobre los materiales obtenidos se llevó a cabo una exhaustiva caracterización, similar también a las muestras del capítulo anterior.

De ahora en adelante para evitar confusiones se denominarán P400, P700 y P1200 a las fracciones de polvos calcinados y P4, P7 y P12 para los materiales sinterizados obtenidos a partir de dichas fracciones.

7.1.2.1. Caracterización analítica

Durante el prensado en caliente, y al igual que sucediera en el sistema *Glassy*, las muestras adquirieron un color negro intenso tanto en la superficie como en el interior del material (figura 7.5.). En el capítulo anterior se concluyó que esta coloración se debía principalmente a la incorporación de carbono en los materiales durante el proceso de sinterización (capítulo 6, sección 6.1.1.). Tal y como se comentó, en el interior del horno de prensado en caliente se genera una corriente gaseosa de radicales de compuestos carbonados a partir del grafito de los moldes que se utilizan para conformar las muestras. Estos radicales penetran entre los polvos durante la sinterización, quedando acomodados finalmente en los materiales sinterizados⁶.

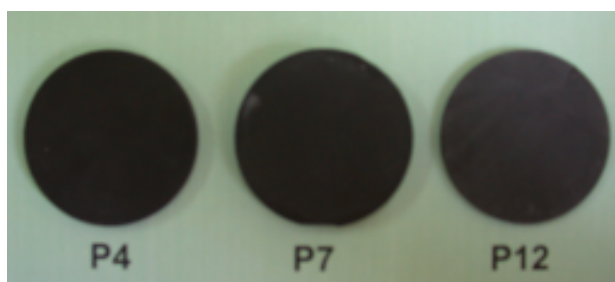


Figura 7.5: Aspecto de las muestras del sistema Pechini después de someterse a la sinterización por prensado uniaxial en caliente (1550 °C/1h, 50 kN/m², vacío).

Para verificar y a la vez cuantificar la introducción de este carbono adicional en las muestras *Pechini* se efectuaron análisis químicos de este elemento en los materiales sinterizados. Los resultados de estos análisis, así como los correspondientes a otras impurezas, se recogen

en la tabla 7.2. En la misma tabla se muestran los contenidos de carbono de las fracciones de polvos calcinados y los valores de densidad de las muestras sinterizadas.

Los análisis muestran, al contrario de lo esperado, una disminución del contenido de carbono en las muestras P4 y P7 respecto de sus polvos de procedencia. En la muestra obtenida a partir de la fracción P1200 se observó sin embargo el efecto contrario. En esta composición se produce un aumento de la cantidad de carbono lo que demuestra la incorporación de este elemento durante el proceso de sinterización. En la figura 7.6. se representa el contenido de carbono antes y después de la sinterización para las tres composiciones, y puede observarse con mayor claridad estas variaciones. Comparando con el contenido inicial de los polvos calcinados P1200 (0.03 % en peso), la introducción de este elemento durante el prensado uniaxial en caliente en la muestra se estima en torno a una 0.10% en peso, cantidad que coincide con la observada para las muestras del sistema *Glassy*. Teniendo en cuenta que las tres composiciones del sistema *Pechini* se sinterizaron en las mismas condiciones, la cantidad de carbono incorporado en P4 y P7 debe ser la misma que en P12.

Tabla 7.2: Contenido de carbono, principales impurezas y densidad de la muestras del sistema Pechini antes y después de la sinterización.

Muestra	Estado	C (% en peso)	Principales impurezas (% en peso)	D (% D teórica)
P400	polvos calcinados	2.60±0.01		
P4	muestra sinterizada	1.30±0.01	(0.10±0.01) SiO ₂ ; (0.09±0.01) CaO; (0.03±0.01) Fe ₂ O ₃	96.6±0.4
P700	polvos calcinados	0.25±0.01		
P7	muestra sinterizada	0.11±0.01	(0.08±0.01) SiO ₂ ; (0.10±0.01) CaO; (0.02±0.01) Fe ₂ O ₃	99.7±0.3
P1200	polvos calcinados	0.03±0.01		
P12	muestra sinterizada	0.12±0.01	(0.09±0.01) SiO ₂ ; (0.07±0.01) CaO; (0.03±0.01) Fe ₂ O ₃	99.9±0.3

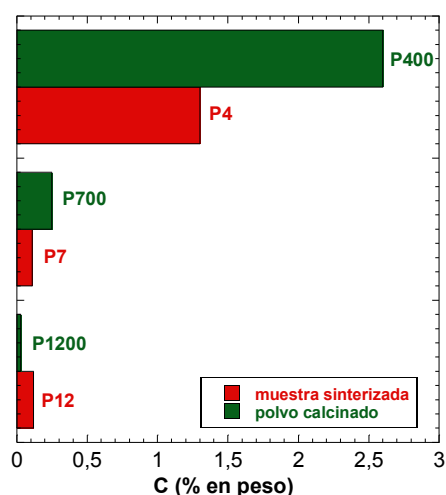
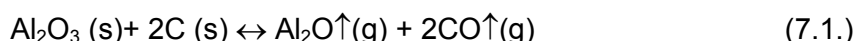


Figura 7.6: Variación del contenido de carbono en las muestras del sistema Pechini antes y después de la sinterización.

La diferente naturaleza y características de los polvos de partida de los sistemas *Glassy* (mezcla de polvos comerciales de α -Al₂O₃ y C activo) y *Pechini* (polvos de Al₂O₃-C

sintetizados) no parece influir en la adición del carbono de la sinterización, dado que se produce en la misma proporción en ambos. La explicación a este hecho estaría en la atmósfera gaseosa que se genera en el interior del horno, que es la misma en los dos casos dado que ésta sólo depende de la presión parcial de O₂ y de la temperatura aplicada y para ambos lotes de muestras fueron las mismas.

A la vista de los resultados parece evidente que durante el prensado en caliente no sólo se introduce carbono en los materiales si no que también se elimina una parte del que contienen inicialmente los polvos calcinados. En este sentido, Jayaseelan et al⁷ apuntan a la eliminación de una pequeña cantidad de carbono (2%) en forma de CO en materiales de alúmina-carbono sinterizados por corriente eléctrica pulsada debido al vacío en el que se trabaja. La baja presión parcial de oxígeno existente favorecería la reacción entre la alúmina y el carbono para dar Al₂O y CO de acuerdo con el esquema de reacción 7.1.:



Sin embargo la eliminación de carbono producida por esta reacción sería despreciable en comparación con la observada en nuestros materiales. La importante pérdida detectada se debería a la combustión de una parte del carbono por el oxígeno residual del sistema al trabajar en un vacío moderado (aprox. 10⁻² bar) y principalmente a la pirolisis de las cadenas orgánicas de los restos del precursor que contienen los polvos calcinados. Estas cadenas de alto peso molecular se rompen durante la sinterización dando lugar a radicales de cadena más corta volátiles que abandonan los materiales sinterizados produciendo esta apreciable pérdida de carbono.

Los análisis químicos revelan además la presencia de impurezas de SiO₂, CaO y Fe₂O₃ en los tres materiales y en concentraciones muy similares. Como se indicó en el capítulo anterior, estos óxidos proceden de los reactivos de partida o se incorporan a los materiales cerámicos durante su procesamiento.

Atendiendo a los valores de densidad, para los tres materiales son superiores al 96.6% de la densidad teórica. Se observa además una evidente relación entre el contenido de carbono y la densidad, presentando la composición P4 la densidad más baja, mientras que P7 y P12, con concentraciones de carbono semejantes, muestran unas densidades también muy similares. Sin embargo, estos valores de densidad, especialmente en P4, no son del todo reales dado que evaluar la densidad teórica del material compuesto es muy complicado ya que el carbono que contiene es principalmente orgánico y su valor de densidad teórica no se encuentra tabulado. En los cálculos de densidad por la regla de las mezclas se utilizó como densidad teórica del carbono la del carbono grafitico y ésta no tiene porqué coincidir con la del carbono orgánico. Para las muestras P7 y P12 la contribución del carbono es despreciable frente a la densidad de la matriz dado la baja concentración en la que se encuentra. Debido a ello el error cometido en el cálculo de densidad de estas dos muestras es mínimo. Aún considerando este error, todos los materiales presentan densidades muy elevadas por lo que se vuelve a confirmar la idoneidad de este método de síntesis para la preparación de materiales densos.

7.1.2.2. Caracterización cristalográfica por difracción de rayos X

Después de la sinterización, los máximos registrados en los difractogramas de las tres composiciones corresponden a las reflexiones de la α-alúmina (figura 7.7.). Esto apunta a que la elevada temperatura y presión aplicadas en el proceso de densificación dan lugar a la

aparición de la fase cristalina α - desde un material amorfo en la composición P4 y a la transformación total de la fase γ -alúmina en la P7, tal como se deduce de la comparación de estos difractogramas con los de los polvos calcinados (figura 7.2.). En los difractogramas se observa además la presencia de un pequeño pico con un valor de $2\theta = 31.6^\circ$ (marcado en la figura con un asterisco) que corresponde a uno de los máximos de difracción del grafito (ficha JCPDS nº 00-046-0943). La aparición de este pico en las tres muestras, y especialmente en la P12, procedente de un polvo libre casi por completo de carbono, ratifica la introducción de carbono durante la sinterización.

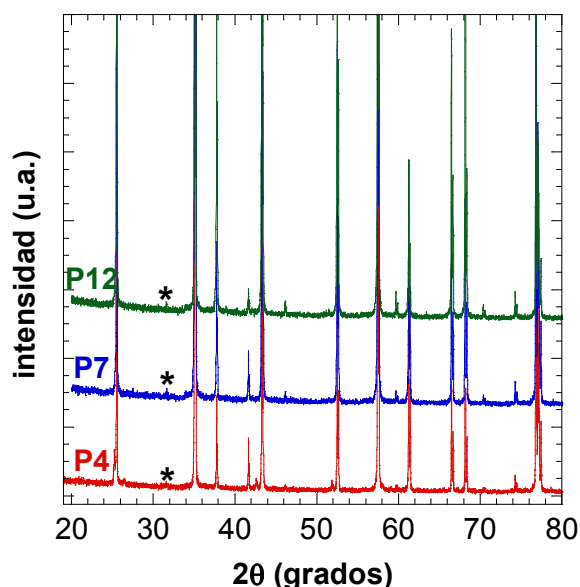


Figura 7.7: Difractogramas de rayos X de las muestras sinterizadas del sistema Pechini. El asterisco marca el máximo de difracción correspondiente al grafito.

7.1.2.3. Caracterización óptica por espectroscopía de IR

En la figura 7.8. se muestran los espectros de IR de los materiales sinterizados. Respecto a los espectros de los polvos calcinados (figura 7.3.), el proceso de prensado en caliente provoca importantes cambios en la intensidad de las bandas y en la amplitud de las mismas, en concreto, en las muestras obtenidas a partir de las fracciones P400 y P700. En estos materiales se pasa de unos espectros donde sólo se detecta una banda muy ancha entre los 500 y 900 cm^{-1} , atribuida a la vibración de los enlaces O-Al-O en coordinación tetraédrica, a otras perfectamente definidas. Las tres muestras sinterizadas presentan además unos espectros semejantes que coinciden a su vez con el de los polvos calcinados P1200 (figura 7.3.). Esto indica que después de la sinterización y con independencia de la historia térmica de los polvos calcinados de partida (partir de fases de transición o de corindón del óxido de aluminio), se obtiene una matriz de α -alúmina en su totalidad.

Estos espectros son similares además a los de los materiales sinterizados de los sistemas *Glassy* (capítulo 6, figura 6.9.) y *Sinter-HIP* (capítulo 8, figura 8.3.). Al igual que ocurriera en aquellos sistemas se observa la modificación de ciertas bandas del espectro, en este caso la situadas a 635 , 600 , 545 y 498 cm^{-1} , respecto de los polvos de α -alúmina antes de sinterizar. Este desplazamiento de las bandas se explicó entonces como debido a la entrada en la red del óxido de aluminio de una parte del carbono o de las impurezas presentes en los materiales, sustituyendo a los iones aluminio y modificando las energías vibracionales del cristal. En este sistema de muestras el desplazamiento de las bandas podría deberse tanto

a la incorporación del carbono en la matriz (orgánico o procedente del prensado en caliente), como a la introducción de las impurezas de Si, Ca y Fe detectadas en los materiales sinterizados.

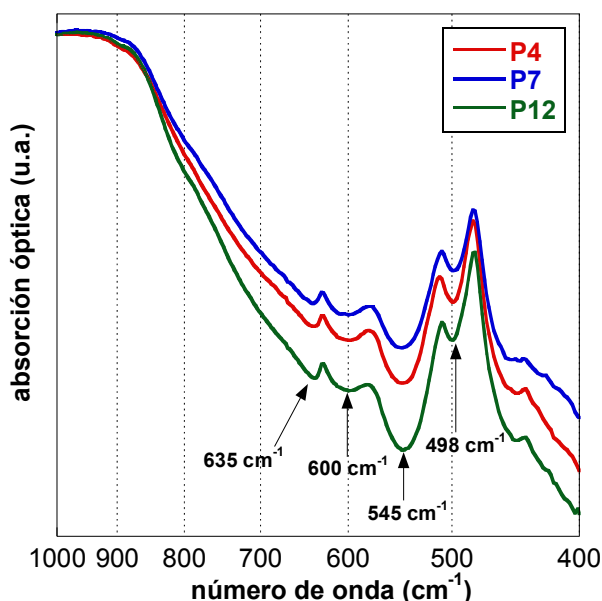


Figura 7.8: Espectros IR de las muestras sinterizadas P4, P7 y P12 obtenidas después del prensado uniaxial en caliente de los polvos calcinados a 400, 700 y 1200 °C, respectivamente.

7.1.2.4. Caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido

El estudio de la fractura fresca de los materiales sinterizados (figura 7.9.) mostró notables diferencias microestructurales entre las tres composiciones.

La muestra P4 exhibe una matriz de granos, que se intuyen poliédricos, embebidos en una masa de aspecto grumoso que recuerda a los aglomerados de polvos observados en las fracciones calcinadas (figura 7.4.a.). El análisis X-EDS de esta masa (figura 7.9.d.) confirmó su composición principal en carbono, lo que confirma que es la materia orgánica que queda remanente después de la sinterización. La débil cohesión existente entre los bordes de grano de la matriz debido a la presencia de esta masa rodeando los granos hace que esta composición presente un modo de fractura intergranular.

La composición P7 (figura 7.9.b.) muestra una microestructura formada por una matriz densa de granos poliédricos de alúmina libre de masa orgánica y con un modo de fractura también intergranular.

La muestra P12, aunque tiene una composición química muy similar a la P7, presenta una microestructura y un comportamiento en fractura muy diferente. En este caso, la matriz de alúmina está formada por una mezcla de grandes granos que coexisten con otros de tamaño muy inferior. Además, el modo de fractura de esta muestra es transgranular, lo que señala que la respuesta mecánica de sus bordes de grano es muy fuerte al existir una unión muy eficaz entre los granos de la matriz.

El comportamiento en fractura de un material está controlado principalmente por las características de su microestructura (tamaño y forma de sus granos) pero también por las

variaciones en la composición de sus bordes de grano y puntos triples. En este sentido, Satet et al.⁸ han demostrado como por alteración de la composición y el tratamiento de materiales de nitruro de silicio, su fractura puede modificarse de trans- a intergranular. Mientras que el avance de una grieta intergranular se facilita cuando las intercaras de los granos están débilmente unidas, la fractura transgranular implica que la fuerza de los bordes de grano es similar a la del interior de los granos que forman la matriz. Esto apuntaría a que a pesar de tener composiciones químicas similares, la naturaleza de los bordes de grano de P12 es diferente a la de P7.

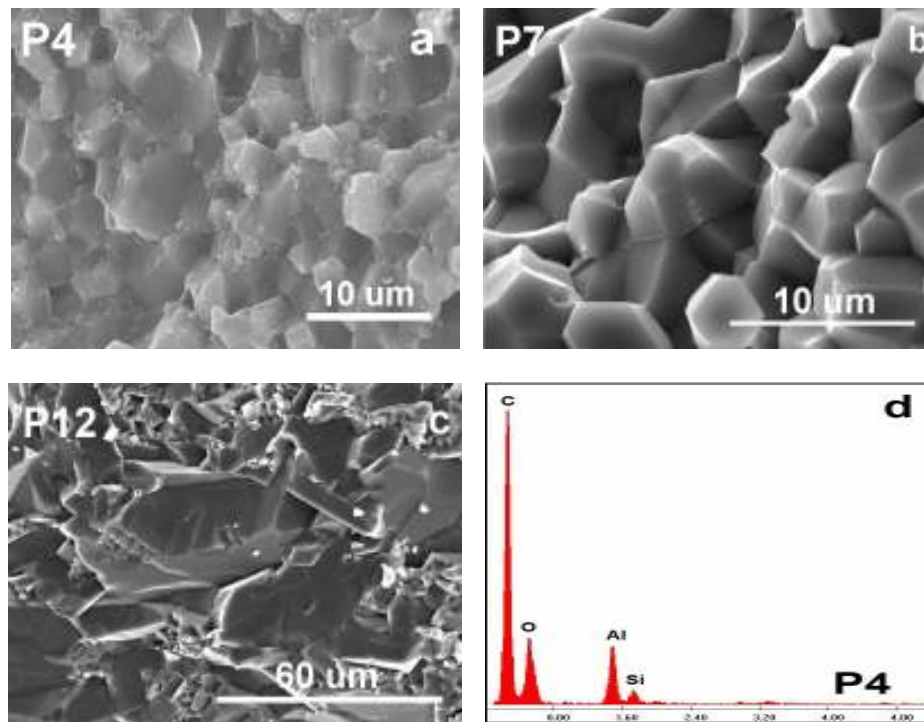


Figura 7.9: Micrografías MEB de la fractura fresca de las muestras sinterizadas del sistema Pechini (a, b y c) y espectro X-EDS de la composición P4 (d).

La observación de las superficies exclusivamente pulidas de los materiales fue muy poco informativa dado que no permitió distinguir con claridad ni la morfología ni el tamaño de grano. Para poder estudiar con detalle las distintas microestructuras se decidió aplicar a las muestras pulidas el mismo tratamiento térmico de revelado de grano que el empleado en el sistema *Glassy* (1525 °C/30 min, aire), aún sabiendo que durante el mismo se eliminaría la fase de carbono de los materiales.

En la muestra P4 (figura 7.10.a.) el ataque térmico en aire provocó el revelado de los bordes de grano así como la esperada eliminación de la masa orgánica. La combustión de la fase de carbono dejó al descubierto una matriz de granos equiaxiales y poliédricos de un tamaño de grano medio de 5 μm. Se observa además una deficiente densificación de la matriz reflejada por la presencia de una importante cantidad de poros y regiones vacías dejadas por la masa carbonosa al eliminarse. Durante la sinterización la masa de carbón que rodea a los granos de alúmina impide la difusión a través del borde de grano restringiendo el proceso de densificación. En este punto debe señalarse que el valor de densidad calculado para esta muestra (96.6% D teórica) no coincide con las observaciones microestructurales, por lo que este valor no debe ser real, tal y como se apuntó en su momento. El ataque térmico permitió observar además la presencia de granos elongados, a modo de finas

agujas, en la superficie de la matriz (figura 7.10.a.). Estas estructuras, compuestas principalmente por Ca según los análisis X-EDS (figura 7.10.e.), no se observaron en las micrografías en fractura, indicando que se forman durante el tratamiento térmico de resalte de grano.

Después del revelado térmico, la composición P7 (figura 7.10.b.) mostró una microestructura bien cimentada de granos de alúmina poligonales y equiaxiales, con un tamaño medio calculado en 10 μm . El aumento del tamaño de grano respecto a P4 se debe a que en esta muestra los granos de la matriz tienen un contacto mayor entre ellos al no envolverlos la masa orgánica y por ello la difusión de los bordes de grano no está restringida. En esta composición también se observa la presencia de una segunda fase aunque con una estructura diferente en forma de láminas hexagonales apiladas (figura 7.10.c.). El análisis X-EDS de esta fase se mostró similar al de la segunda fase de P4 (figura 7.10.e), deduciéndose que se tratan también de estructuras formadas por este elemento aunque su diferente forma respecto a la observada en P4 indica que su composición es diferente. Hay que indicar además, que en la matriz se detecta una abundancia de agujeros y puntos triples vacíos que no es consistente con su alto valor de densidad (98% D teórica). Dado que el contenido de carbono e impurezas en esta composición supone menos del 0.5% en peso (ver tabla 7.2.), la discrepancia entre la microestructura y el valor de densidad no puede atribuirse a un cálculo incorrecto de la misma.

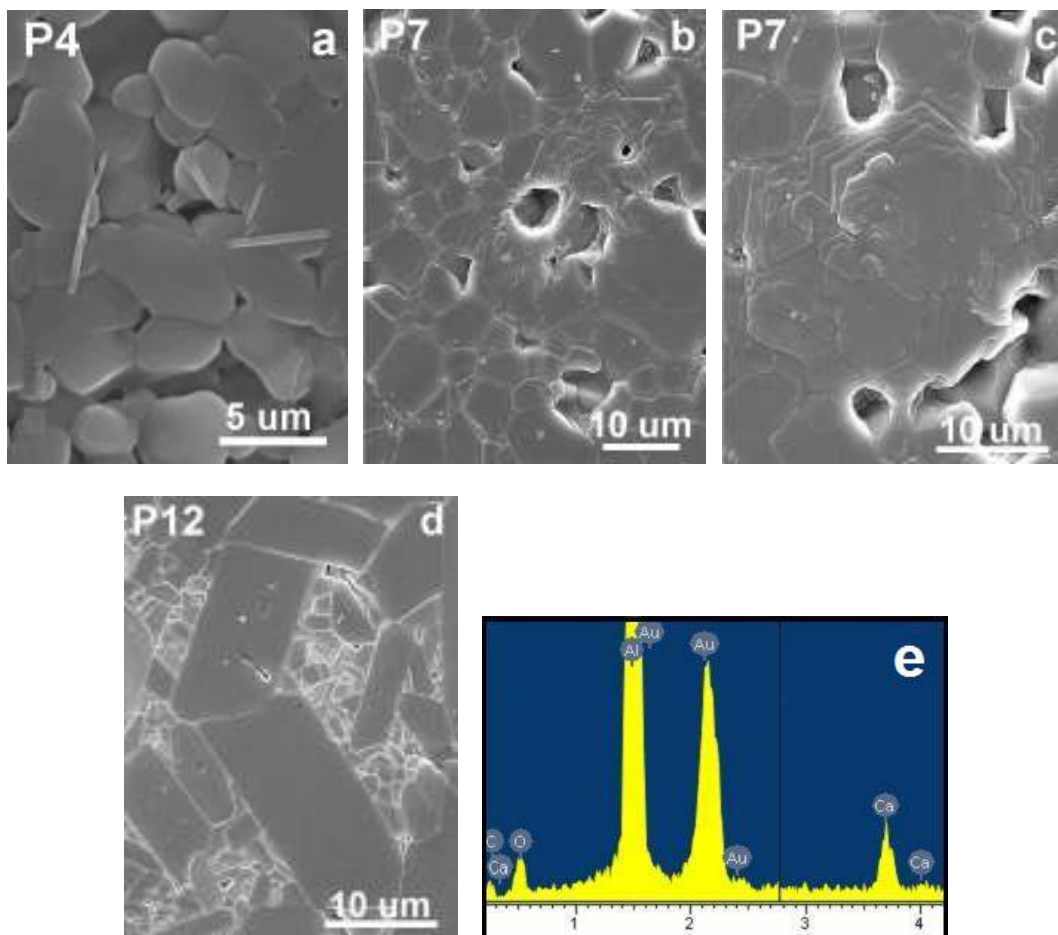


Figura 7.10: Imágenes MEB de las muestras sinterizadas del sistema Pechini después del proceso de pulido y revelado térmico (a, b y d); detalle de la segunda fase encontrada en la composición P7 (c) y análisis por X-EDS de las segundas fases de P4 y P7 (e). *Nota:* el Au que aparece en la figura e corresponde al recubrimiento que se aplica a la superficie de la muestra para hacerla conductora y poder observarse por esta técnica microscópica.

Una explicación a la diferencia entre estructura y densidad observada en P7 sería la apuntada por Mather et al⁹ en sus trabajos sobre sinterización de electrolitos de $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, donde observaron la aparición de unas segundas fases muy similares a las encontradas P4 y P7 después del tratamiento térmico de revelado de grano. Estas estructuras se formaron a partir de una segunda fase localizada en los bordes de grano y puntos triples de la matriz que abandona sus posiciones y cristaliza en la superficie de los materiales durante el calentamiento a alta temperatura. La existencia en nuestros materiales de regiones intergranulares vacías sugiere que previamente al ataque térmico podrían haber estado ocupadas por un compuesto de naturaleza muy distinta al óxido de aluminio con cuya adhesión es muy difícil. Tal fase, de naturaleza amorfa, evolucionaría a alta temperatura hacia fases cristalinas según la teoría antes expuesta, dejando libre el espacio que ocupaban en su origen, formando estas agujas y estructuras hexagonales.

El tratamiento de revelado de grano de la composición P12 (figura 7.10.d) ratificó las diferencias estructurales observadas en fractura fresca respecto a las otras dos muestras del sistema. Este material presenta una matriz con microestructura bimodal que puede describirse como una red de granos de alúmina grandes y elongados ($8 \times 15 \mu\text{m}$) que acomodan entre sí regiones formadas por granos mucho más pequeños y equiaxiales ($2 \mu\text{m}$). En esta muestra se observa además una ausencia casi completa de poros, lo que indica la densificación completa del material, de acuerdo con el valor de densidad calculado.

La formación de estos granos elongados se debe a un crecimiento anisotrópico de los mismos al estar favorecido el desarrollo de unos planos cristalográficos frente a otros. En la bibliografía se han encontrado diversas explicaciones para este tipo de desarrollo desigual. Litton et al¹⁰ consideran que la mayor velocidad de crecimiento de ciertos planos está relacionada con una baja energía interfacial para estos o una menor energía de activación para su crecimiento. Por otro lado, Cho et al¹¹ atribuyen este tipo de crecimiento anisotrópico a una distribución inhomogénea de impurezas en los materiales. En este sentido las impurezas pueden distribuirse de forma no uniforme durante el procesamiento de los materiales de manera que en aquellas regiones con una mayor concentración podrían solubilizarse en mayor proporción en la red de la matriz favoreciendo este crecimiento diferencial del grano. Atendiendo a esta posibilidad, en materiales de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sinterizados por esta misma técnica¹² se han encontrado como aquellas direcciones cristalográficas más ricas en cromo crecían más rápido que las otras dando lugar a regiones de crecimiento anisotrópico. Atendiendo a esta hipótesis, se deduce que las impurezas incluidas en la muestra P12 se distribuyen de manera diferente a cómo lo hacen en la composición P7.

La técnica de MEB permite identificar la presencia del carbono en las muestras P7 y P12, probablemente debido a que las acumulaciones de éste deben de tener un tamaño inferior al menor que esta técnica microscópica es capaz de detectar. Tampoco se puede concluir sólo en base a las observaciones realizadas hasta el momento que los agujeros y puntos triples vacíos encontrados en P7 estuvieran ocupados por una segunda fase antes del ataque térmico, ni afirmar la existencia de esta segunda fase en la composición P12. Para comprobar todas estas suposiciones y a su vez obtener información complementaria a la obtenida aquí, las muestras se estudiaron a través de la microscopía electrónica de transmisión, cuyos resultados se muestran a continuación.

7.1.2.5. Caracterización microestructural por microscopía de electrones transmitidos

La observación por MET a bajos aumentos de la composición P4 (figura 7.11.a.) muestra una microestructura similar a la observada por microscopía de barrido, donde la matriz de

alúmina se encuentra embebida en una gran cantidad de masa orgánica. El análisis por DE de la masa mostró un diagrama de difracción formado por un halo ancho y difuso, que indica la naturaleza amorfa del material orgánico. El análisis a mayores aumentos de una región de la matriz libre de la masa de carbón (figura 7.11.b.) permitió observar los planos cristalográficos ordenados de la α -alúmina en el interior del grano mientras que en el borde este orden se rompe, mostrando una región formada por pequeños nanodominios. En los granos de alúmina se distingue además la presencia de burbujas nanométricas (~ 2 nm). Estas burbujas también aparecen en los granos de la matriz de las muestras P7 y P12 (figura 7.11.c. y 7.11.d.). Por DE se comprobó que los planos de la matriz continúan sobre estas burbujas, confirmando que se encuentran en el interior del grano de la matriz.

Esta nanoporosidad intragranular se forma durante el proceso de síntesis por la descomposición térmica de los compuestos orgánicos. En esta etapa los enlaces entre el aluminio y el oxígeno se van creando entre las cadenas orgánicas al tiempo que éstas se van eliminando, dejando vacías las posiciones que ocupaban en el precursor. Se obtiene de esta manera una estructura de óxido de aluminio con una abundante porosidad que no puede eliminarse dado que los enlaces Al-O ya están formados. En la calcinación a 1200 °C y en la etapa de sinterización, el óxido de aluminio se transforma de γ - a α - Al_2O_3 manteniéndose estas nanoburbujas. Considerando este aspecto se puede afirmar que la síntesis por el método de Pechini no es apropiada para la obtención de materiales densos dada la alta porosidad intrínseca que se produce en los granos de la matriz.

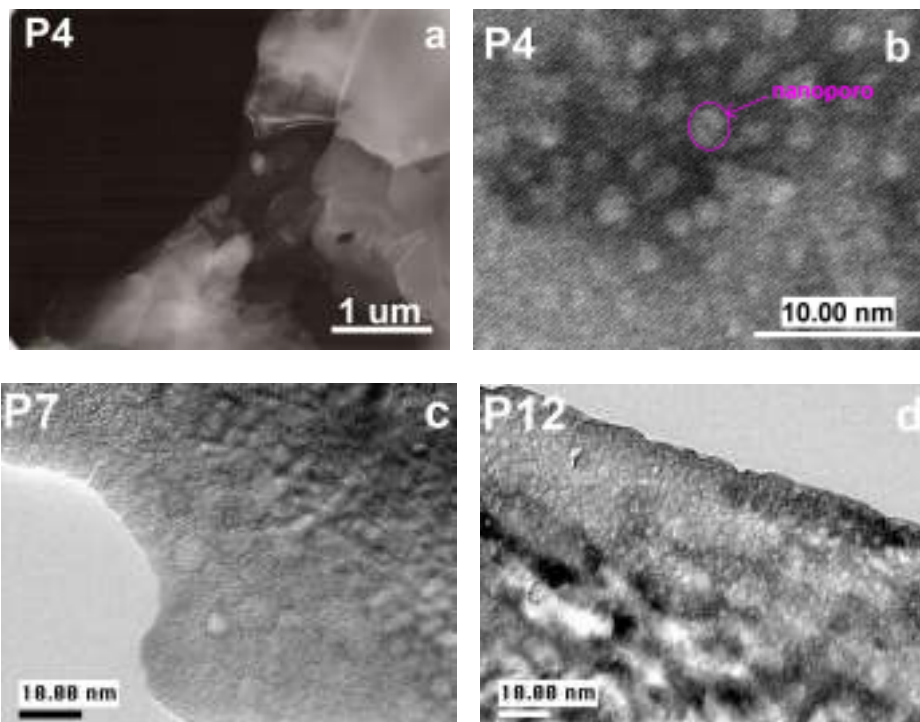


Figura 7.11: Micrografías MET de las muestras P4, P7 y P12 del sistema Pechini.

Utilizando un programa de procesamiento de imagen (Digital Micrograph, GATAN) se realizó un estudio de los defectos cristalinos presentes en los granos de alúmina de la muestra P12. En la figura 7.12.b. se muestra la imagen procesada a partir de la transformada de Fourier de la imagen 7.12.a. Para ello se seleccionan dos máximos con una máscara a los cuales se les aplica la transformada de Fourier inversa para rehacer la imagen sólo con la contribución de estos máximos. De esta forma se elimina de la imagen tanto el ruido como el contraste debido al resto de reflexiones, consiguiendo de este modo un resalte de los

defectos existentes en la red cristalina. Para esta muestra se observa una importante concentración de dislocaciones de arista¹³, formadas cuando un plano de átomos de la red cristalina se extingue entre otros dos. La presencia de estas dislocaciones apunta a un alto desorden estructural en el material.

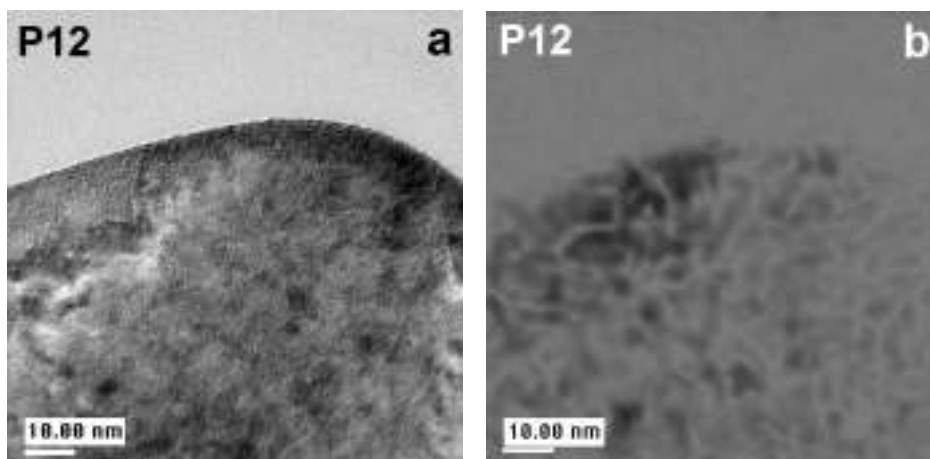


Figura 7.12: Micrografía MET de P12 (izquierda) y su imagen deconvolucionada mostrando las dislocaciones de arista presentes en los granos de alúmina (derecha).

La muestra P7 presenta una matriz de granos equiaxiales donde los bordes de grano aparecen libres de segundas fases (figura 7.13.a.). Su patrón de DE (figura 7.13.e.) presenta un conjunto de máximos asignables a los planos (1 1 0) y (1 1 3) de la α -alúmina (ficha JCPDS nº 42-1468). Si bien los bordes de grano se muestran vacíos, lo que se observa con bastante frecuencia son grandes puntos triples (~300 nm) que contienen en su interior un residuo sólido de una segunda fase (figura 7.13.c.). Este residuo se analizó (figura 7.13.g.), confirmándose su composición principal en C y además en Si y Ca. Su DE mostró un diagrama de anillos concéntricos (figura 7.13.f.) que indica una cristalinidad a muy corto alcance, casi amorfo. Estos resultados apuntan a que el carbono que se incluye durante la sinterización en el material se acomoda en los puntos triples del material formando una segunda fase vítrea junto con las demás impurezas.

En las micrografías de P12 se detectó también la presencia de una segunda fase incluida en los puntos triples del material (figura 7.13.d.), mientras que los bordes de grano aparecen limpios (figura 7.13.b.). Al igual que en P7 se trata de una segunda fase casi amorfa compuesta por C, Si y Ca. Teniendo en cuenta que esta muestra no contenía carbono dopante, el carbono detectado en esta fase sería el que se introduce en los materiales a partir de los moldes de grafito del horno. Acompañando en los puntos triples a esta fase secundaria se observaron en ocasiones partículas metálicas. La difracción de electrones de los granos elongados y de los equiaxiales de la matriz bimodal mostraron diagramas idénticos, correspondientes también a la fase de α -alúmina.

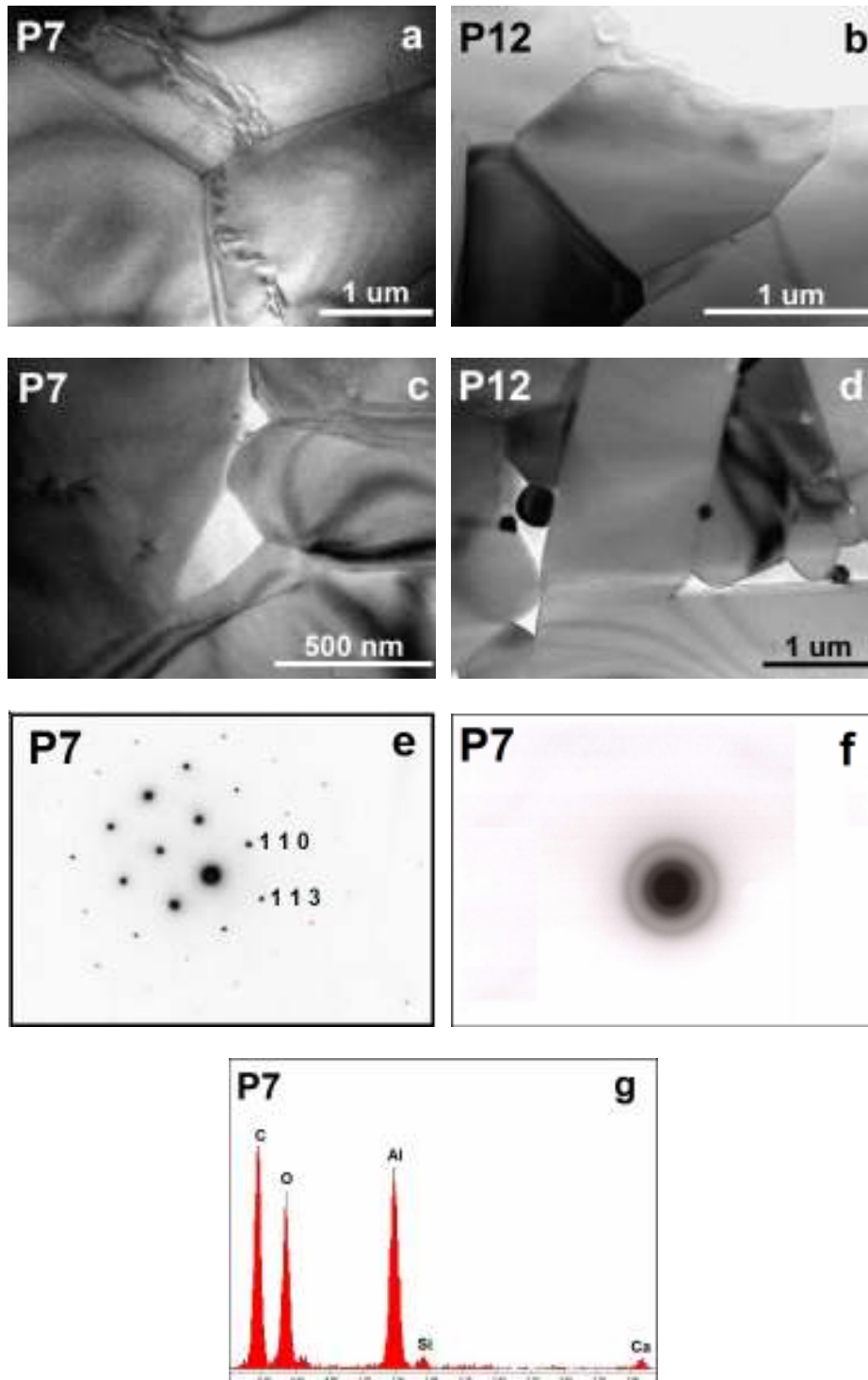


Figura 7.13: Micrografías MET de las muestras P7 y P12 del sistema Pechini.

La observación por MET confirma por tanto la existencia de la segunda fase apuntada en los estudios por MEB, alojada en los puntos triples de la matriz. Esta fase secundaria es prácticamente amorfa y está constituida por C, Si y Ca, siendo este carbono el introducido en los materiales durante la sinterización.

Considerando los valores de la tabla 7.2., las muestras P7 y P12 poseen unas relaciones molares de $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ de 1:0.80 y 1:1.29, respectivamente. La literatura consultada¹⁴ muestra para esta proporción de los óxidos la formación de un silicato de calcio complejo

que se localizaría en el material como una segunda fase. Además, las impurezas de Si y Ca tienen una solubilidad muy baja en la solución sólida de la alúmina, por lo que la parte que no se disuelve en la red de la matriz tiende a segregarse en las regiones intergranulares formando películas vítreas durante la sinterización^{10,15}. Atendiendo de nuevo a las diferencias microestructurales de estos dos materiales, Handwerker et al.¹⁶ demostraron cómo el aumento del Si y el Ca reduce la energía interfacial entre los granos, favoreciendo el crecimiento anisotrópico de los mismos. Otros autores como Bae y Baik¹⁷ concluyen en sus trabajos que la presencia de estas impurezas es un requerimiento necesario para que el crecimiento anisotrópico se produzca. Svancarek et al.¹⁸ apuntan además a la necesidad de una cierta concentración de calcio para facilitar la disolución de la alúmina dentro del silicato vítreo de los bordes de grano, que actuaría favoreciendo el crecimiento anormal de los granos de alúmina. En base a estos estudios podemos concluir que al menos uno de los factores responsables de la estructura bimodal de la muestra P12 es la presencia de las impurezas de Si y Ca localizadas en los bordes de grano y puntos triples de la matriz.

No obstante, la caracterización de los materiales ha demostrado que la distribución de la segunda fase es similar en P7 y P12 pero el crecimiento anisotrópico de los granos sólo se observa en una de ellas. Las diferencias microestructurales deben estar relacionadas entonces con lo único que las distingue que es la cantidad de materia orgánica presente en los polvos calcinados de los que proceden (ver tabla 7.1.). El hecho de que los materiales P4 y P7 presenten granos equiaxiales en contraste con los granos elongados de P12 se atribuiría a su mayor concentración de materia orgánica de dos maneras: la primera debido al efecto envolvente que tiene sobre la matriz que impide crecer a los granos por factores puramente físicos. La segunda porque la composición química de esa masa orgánica debe ser necesariamente homogénea, dada su procedencia, lo que impide la acumulación puntual de impurezas en una zona determinada de los granos de óxido de aluminio. En la muestra P7, los polvos calcinados de partida contenían un 0.25% de materia orgánica, poca cantidad pero quizá suficiente como para inhibir el crecimiento desigual de los granos. Sin embargo, en la muestra P12 la materia orgánica se elimina completamente antes de la sinterización y debido a la mayor temperatura de calcinación, la movilidad de las impurezas es mayor, pudiéndose concentrar en zonas de energías interfaciales más favorables. La distribución inhomogénea de las impurezas en el material produciría durante la sinterización el crecimiento de granos elongados en aquellas zonas con mayor concentración de las mismas, tal como se apuntó en el apartado de MEB. Este hecho unido a la falta del efecto envolvente de la masa orgánica sería el responsable de la formación de los granos tabulares. Los diferentes modos de fractura observados entre las muestras (figura 7.9.) apoyarían asimismo las diferencias químicas locales supuestas para P12 frente a P4 y P7.

A modo de resumen, en la tabla 7.3. se recogen las características microestructuras más relevantes observadas en cada una de las muestras de este sistema.

Tabla 7.3: Resumen de las observaciones microestructurales obtenidas por MEB y MET en las muestras sinterizadas del sistema Pechini.

Muestra	Observaciones MEB	Observaciones MET
P4	<ul style="list-style-type: none"> -matriz de granos equiaxiales -abundancia de masa orgánica -baja densificación -fractura intergranular -segunda fase (agujas Ca) formada tras el tratamiento de revelado de grano 	<ul style="list-style-type: none"> -nanoporosidad en el interior de los granos de la matriz -presencia de dislocaciones de arista
P7	<ul style="list-style-type: none"> -matriz de granos equiaxiales -alta densificación -fractura intergranular -abundancia de bordes y puntos triples vacíos -segunda fase (placas hexagonales Ca) formada tras el tratamiento de revelado de grano 	<ul style="list-style-type: none"> -nanoporosidad en el interior de los granos de la matriz -presencia de dislocaciones de arista -presencia de una segunda fase vítrea de C+Si+Ca en los puntos triples de la matriz
P12	<ul style="list-style-type: none"> -matriz de estructura bimodal (granos elongados + equiaxiales) -muy alta densificación -fractura transgranular 	<ul style="list-style-type: none"> -nanoporosidad en el interior de los granos de la matriz -presencia de dislocaciones de arista -presencia se una segunda fase vítrea de C+Si+Ca en los puntos triples de la matriz

7.1.2.6. Caracterización dieléctrica a temperatura ambiente

Las observaciones microscópicas han mostrado significativas diferencias microestructurales entre las tres muestras de este sistema. La presencia evidente de una fase mayoritaria de carbono sólo se aprecia en la composición P4 (con un contenido del 1.3% de C). En las muestras P7 y P12 el carbono aparece como elemento minoritario formando una segunda fase vítrea junto con Si y Ca que se aloja en los puntos triples de la matriz de alúmina. La presencia de la masa de carbono orgánico en P4 y de la fase secundaria de P7 y P12 deben afectar en mayor a menor medida a las propiedades aislantes de la alúmina. Además, como se ha comentado a lo largo de esta tesis, la existencia de defectos intrínsecos o extrínsecos da lugar a la aparición de procesos de relajación que aumentan el nivel de pérdidas dieléctricas, frente a las de un óxido de aluminio monocristalino. Entendidos como un defecto producido en el interior de los granos de la matriz durante la síntesis, la presencia de los nanoporos observados en la microestructura de las tres composiciones (figura 7.11.) debe tener influencia en las propiedades físicas, y concretamente en las eléctricas y dieléctricas. Con objeto de confirmar y cuantificar todas estas contribuciones a las propiedades dieléctricas de los materiales, se llevaron a cabo medidas de la tangente de pérdidas empleando las mismas técnicas resonantes y las mismas condiciones de medida (0.1 Hz – 18 GHz, T^a ambiente) que las utilizadas en el sistema de muestras anterior.

En la figura 7.14. se representa la variación con la frecuencia de la tangente de pérdidas dieléctricas de las composiciones P7 y P12. La muestra P4 no pudo caracterizarse por estas técnicas resonantes ya que su alto contenido en carbono le proporcionó un fuerte carácter

conductor. En su lugar se midió su conductividad eléctrica obteniéndose un valor de 10^{-7} S/cm.

En términos generales, la tangente de pérdidas de P7 y P12 sigue una variación con la frecuencia similar a la presentada por las muestras del sistema *Glassy*. El espectro evoluciona disminuyendo con el aumento de la frecuencia hasta alcanzar un mínimo en el intervalo de frecuencias intermedio, para luego aumentar nuevamente. Para todo el intervalo de medida, la tangente de pérdidas de P7 es un orden de magnitud inferior a la de P12.

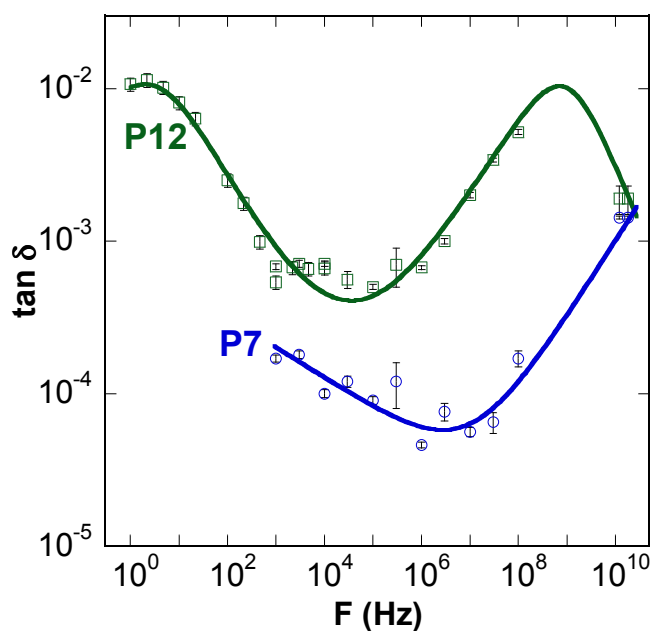


Figura 7.14: Evolución del espectro dieléctrico en función de la frecuencia para las muestras P7 y P12 del sistema Pechini.

A alta frecuencia, el espectro de P12 muestra un pico de pérdidas centrado a 7×10^8 Hz. En la muestra P7 este máximo está desplazado hacia frecuencias mayores, encontrándose fuera del límite superior de medida de la técnica (~ 20 MHz) por lo que sólo se detecta su cola de baja frecuencia. Como se comentó en la introducción de esta tesis (capítulo 2, sección 2.5.2.), las pérdidas dieléctricas registradas en esta región de frecuencias están asociadas a procesos de *relajación dipolar*, causados por la presencia de dipolos impureza-vacante en los materiales. En un estudio precedente¹⁹ sobre alúminas cerámicas con diferente pureza y características microestructurales se llegó a la conclusión del significativo efecto de las impurezas y de su estado de oxidación en su comportamiento dieléctrico, incluso cuando se encuentran en concentraciones mínimas. Dicho efecto ha sido tipificado en distintas publicaciones para el caso de impurezas como el magnesio, hierro o silicio. Mollá et al²⁰ describen la aparición de un pico de relajación a 100 MHz en muestras cerámicas de alúmina impurificada con magnesio como debido a la sustitución de los iones Mg^{2+} por los Al^{3+} de la red cristalina. Esta sustitución produce en el cristal un defecto de carga que se compensa atrapando un hueco lo que da lugar al dipolo impureza-vacante responsable del pico de relajación. En alúminas dopadas con hierro¹⁹ se ha comprobado cómo este elemento es el responsable de un pico de pérdidas también en la región de los MHz cuando se encuentra en su estado de oxidación Fe^{2+} , mientras que si se encuentra cómo Fe^{3+} no afecta a las propiedades dieléctricas al ser isovalente con los iones Al^{3+} . Por otra parte, González et al²¹ han demostrado cómo el silicio introduce pérdidas a baja frecuencia debido a la formación de una segunda fase vítrea que se aloja en el borde de grano de la matriz policristalina.

Los resultados obtenidos por IR apuntaban ya a la introducción en la red de la alúmina de una parte del carbono o de las impurezas de los materiales (sección 7.1.2.3.). Esta hipótesis se ve reforzada, además, con la teoría de la solubilización de las impurezas en la red de la matriz apuntada en la caracterización microestructural. Asimismo, dado que la sinterización se realizó en una atmósfera particularmente reductora, una parte del aluminio de la matriz o de las impurezas incluidas en red deben haberse reducido, generándose vacantes aniónicas. Se forman de este modo dipolos impureza-vacante en el interior de los granos de la matriz, que en presencia del campo eléctrico alterno ocasionarían la aparición del pico de relajación a alta frecuencia²². Por otro lado, este pico de pérdidas también podría deberse a la resonancia de los electrones atrapados en las vacantes generadas. Hay que recordar que aunque en este sistema de muestras no se ha llevado a cabo medidas de absorción óptica en el UV-VIS, en el sistema *Glassy* sinterizado en las mismas condiciones que éste, se detectó la presencia de centros F (vacantes aniónicas con electrones atrapados) y centros V (vacantes catiónicas) en la red cristalina de la alúmina (capítulo 6, sección 6.1.4.) y que se atribuyeron al proceso de sinterización.

En la región de baja frecuencia ($1 - 10^3$ Hz) la composición P12 muestra sus mayores valores de pérdidas dieléctricas. Sin embargo, para la muestra P7 las pérdidas en este intervalo de frecuencia se encuentran por debajo del límite de detección del equipo ($\tan \delta$: $5 \times 10^{-4} - 10^{-3}$) por lo que no fue posible registrarlas. La respuesta dieléctrica en esta región de frecuencias se asocia a procesos de conducción en corriente continua debidos a la movilidad de cargas a través de distancias más largas que las responsables de los procesos de relajación dipolar.

Si el aspecto composicional queda comprobado en los tres casos mencionados más arriba, el microestructural ha sido también ampliamente investigado por diferentes autores llegándose en ocasiones a resultados contradictorios. El efecto de la porosidad se puso de manifiesto²³ al observarse un aumento en la tangente de pérdidas en un amplio margen de frecuencias de alúminas medidas en diferentes condiciones de humedad relativa. Las pérdidas se redujeron drásticamente al hacer pasar un gas seco durante el registro en función de la frecuencia, por lo que se concluyó su relación con el gas húmedo ocluido en los poros. Se llegó a la hipótesis de que el alto nivel de pérdidas tenía su origen en la conductividad iónica de las moléculas de agua que tapizaban la superficie de los poros. Las muestras de nuestro sistema presentan una porosidad extremadamente pequeña en el interior de los granos de alúmina como consecuencia del método de síntesis. El residuo orgánico que haya quedado incluido en estos poros e incluso el gas de hidrocarburos generado en el horno durante la sinterización, y que pudiera haberse introducido en estas nanoburbujas, condensarían en las paredes de esta pequeña porosidad después de la densificación de los materiales. Estaríamos entonces ante un caso similar al del gas húmedo en la alúmina porosa. El tamaño de estas cavidades, aunque pequeño, permitiría un desplazamiento de las cargas eléctricas asociadas a las especies atrapadas (radicales principalmente), dando lugar a un proceso de relajación que se manifestaría a frecuencias más bajas (distancias de movimiento mayores) que las de los procesos de relajación dipolar.

Si damos por válida la hipótesis anterior, la posición concreta del pico de pérdidas vendría definido por el volumen o superficie del poro y la altura del mismo por su fracción volumétrica. El diferente espectro a baja frecuencia de P12 y P7 está indicando la diferente estructura porosa que poseen las dos muestras y la necesidad de profundizar en el estudio en la microestructura de estos cerámicos cuya síntesis envuelve la formación de una espuma. A propósito de este comportamiento, Alford et al.²⁴ han constatado cambios en las pérdidas dieléctricas de alúminas mezcladas con compuestos orgánicos que actúan ligando las partículas de polvo y mejorando la sinterización. Sus medidas dieléctricas a 9 GHz les permitieron llegar a la conclusión de que el aumento de pérdidas observado cuando aumenta el contenido de estos aditivos (de 2.63×10^{-5} con el 1% en peso hasta 6.96×10^{-5} con el 5% en peso) se debe, no tanto al contenido de éstos o sus derivados (carbono, radicales

orgánicos, cadenas cortas, etc.), sino a la porosidad que generan. No obstante, en sus conclusiones hay varios aspectos que nos llevan a la siguiente discusión. Por un lado, la pequeña diferencia en la tangente de pérdidas observada por estos autores puede venir generada por una mayor variación de la misma a bajas frecuencias, tal y como observamos en nuestros materiales, y que no ha sido registrada por estos investigadores dado que miden a una única frecuencia fija. Por otra parte, en sus estudios no concluyen el tipo de defecto que contribuye a estas altas pérdidas. En nuestra opinión y en base a los resultados dieléctricos obtenidos, el origen de las pérdidas dieléctricas en esta región se deberían al contenido de estas cavidades y no a la existencia de las mismas. Un estudio más amplio del espectro junto con el análisis del contenido del residuo orgánico permitiría deducir sin error si el proceso que estos investigadores observan es de la misma naturaleza que el que se apunta en esta tesis. En un futuro próximo deberá realizarse un análisis más detallado de la porosidad de las muestras (del tamaño de poro) para correlacionar sin lugar a dudas la existencia de estas cavidades y de las especies incluidas en ellas con el origen del proceso dieléctrico observado a bajas frecuencias.

Atendiendo a las importantes diferencias de tamaño de grano y morfología entre P12 y P7, Alford et al.²⁵ se detienen en el estudio de los factores clave de la microestructura, que podrían modificar las pérdidas del óxido de aluminio, en un artículo comparativo entre el monocristal y materiales cerámicos policristalinos. Sobre la porosidad, se manifiestan de acuerdo con Penn et al.²⁶ quienes representan el aumento de la tangente de pérdidas en función de la fracción de poros. Argumentan la disminución de las características aislantes como debida a la relajación de la red cristalina en las inmediaciones de la superficie libre de los poros. Eliminando completamente la porosidad de una alúmina, las pérdidas son superiores a las de un monocristal debido a la existencia de fuentes de pérdidas intrínsecas al material policristalino: como orientación al azar de granos o fronteras de grano, lugares donde concurren las impurezas insolubles pudiendo formar cargas espaciales o dipolos eléctricamente activos. Ambos aspectos estarían de acuerdo con nuestros resultados donde la muestra que contiene los granos elongados de gran tamaño presenta las mayores pérdidas dieléctricas respecto a otro material de la misma naturaleza pero de tamaño de grano bastante inferior. En la muestra de granos tabulares existe una cierta orientación preferente de estos granos, al menos superior al de la composición P7 donde esta orientación no existe al presentar granos equiaxiales. Esta orientación de los granos elongados favorecería el aumento de las pérdidas dieléctricas.

7.1.2.7. Caracterización por impedancia compleja

La caracterización eléctrica de los materiales se completó a través de medidas de espectroscopía impedancia compleja en aire en función de la temperatura.

Dado el distinto carácter eléctrico mostrado por la composición P4 respecto de las P7 y P12, las medidas de cada composición se realizaron con ligeras diferencias. Para la medida de P4 se aplicaron electrodos de pintura de plata sobre ambas caras de la muestra que se consolidaron a 600 °C durante 30 minutos para obtener un óptimo contacto eléctrico entre el material y los hilos de platino que cierran el circuito de medida. Las medidas de IC se llevaron a cabo en aire en función de la temperatura desde 100 a 600 °C y en el intervalo de frecuencias de 40 a 10⁸ Hz. Los espectros se registraron durante el ciclo de calentamiento. Las medidas de las composiciones P7 y P12 se realizaron también en aire, en el mismo rango de frecuencias pero en un intervalo de temperatura mayor, de 200 a 800 °C, para lo que fue necesario utilizar electrodos de pintura de platino que soportan una mayor temperatura de trabajo que la plata. Las curvas de impedancia para estas dos muestras se registraron durante el ciclo de enfriamiento.

En las figuras 7.15, 7.16. y 7.17. se muestra la evolución de los espectros IC con la temperatura de las muestras P4, P7 y P12 respectivamente.

La respuesta eléctrica de la composición P4 (figura 7.15.) entre los 100 y los 350 °C muestra una cola de puntos experimental característica de un conductor metálico, donde el aumento de la temperatura produce el aumento de la resistencia del material. A partir de los 350 °C, el espectro IC se modifica sustancialmente, desapareciendo la cola de puntos y apareciendo en su lugar un arco achatado y deformado. La aparición de este arco indica que el carácter conductor que el material presenta a temperatura ambiente va desapareciendo al aumentar el calentamiento. Este cambio coincide según los análisis TG/ATD (figura 7.1.) con el intervalo de temperatura en la que se produce la eliminación masiva de la materia orgánica de síntesis. Considerando que las medidas se hacen en aire, se estaría produciendo la combustión progresiva del carbono orgánico de la muestra, o lo que es lo mismo, se estaría perdiendo la fase conductora del material lo que se traduce en el aumento de su resistencia y en la aparición del arco IC. Según continua aumentando la temperatura de medida, la amplitud del arco va aumentando y al mismo tiempo aparece en el espectro una cola a baja frecuencia asociada a la señal de la interfase electrodo-muestra. Finalmente, cuando la temperatura aumenta hasta 570 y 600 °C, la contribución de la muestra se hace muy resistiva, indicando que la fase conductora de la muestra ha desaparecido casi en su totalidad, registrándose tan sólo la señal de la interfase.

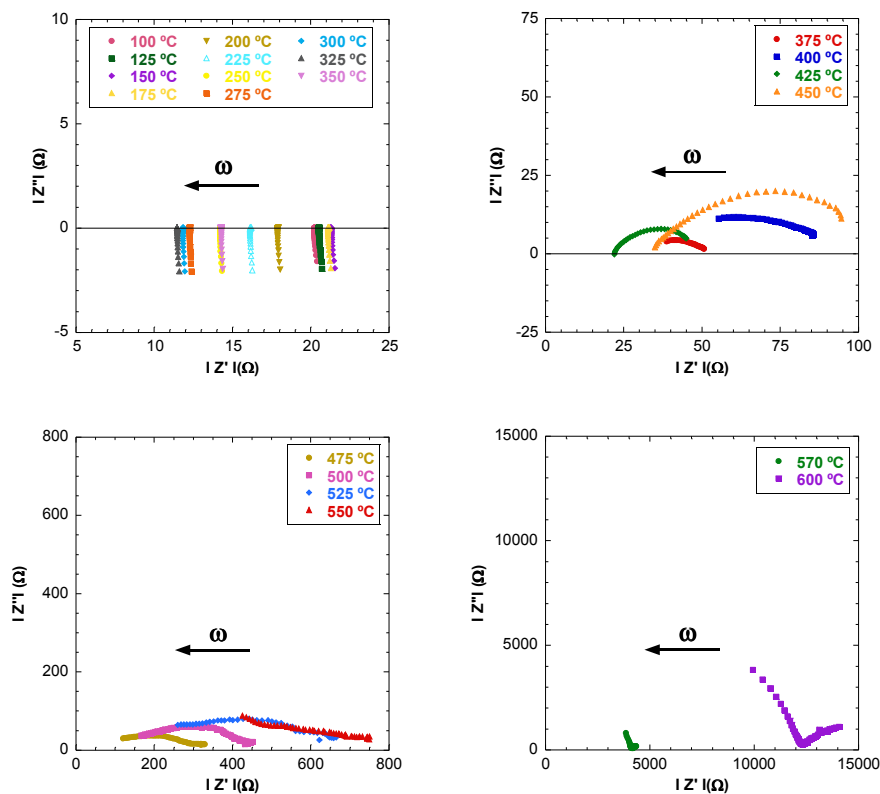


Figura 7.15: Evolución del espectro de impedancia con la temperatura de la muestra P4.

Los espectros de impedancia de las composiciones P7 y P12 (figuras 7.16. y 7.17. respectivamente) muestran una evolución con la temperatura muy similar entre si y diferente a la muestra P4. Para ambas muestras el espectro IC para altas temperaturas (800-550 °C) consiste en un único arco que nace en el origen de coordenadas y cuya resistencia va aumentando de manera muy acusada conforme disminuye la temperatura de medida. Esta variación con la temperatura indica que la conductividad en las muestras está térmicamente

favorecida. La presencia de un único arco apunta a que el proceso de conducción en estas muestras está gobernado por un sólo proceso de relajación o de ser varios, sus frecuencias son tan cercanas que no permiten diferenciarlos. A partir de los 500 °C, los materiales se vuelven tan resistivos que la única señal que se registra es la correspondiente a un proceso exclusivamente capacitivo ($Z' \rightarrow 0$), caracterizado por permanecer constante con la temperatura. Comparando ambas composiciones, la muestra P12 presenta una resistencia muy superior a P7 para la misma temperatura de medida, es decir, que se trata de una muestra mucho menos conductora.

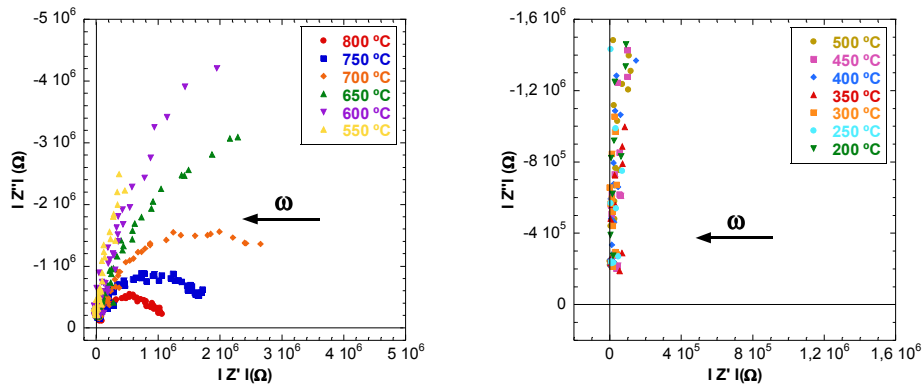


Figura 7.16: Evolución del espectro de impedancia con la temperatura de la muestra P7.

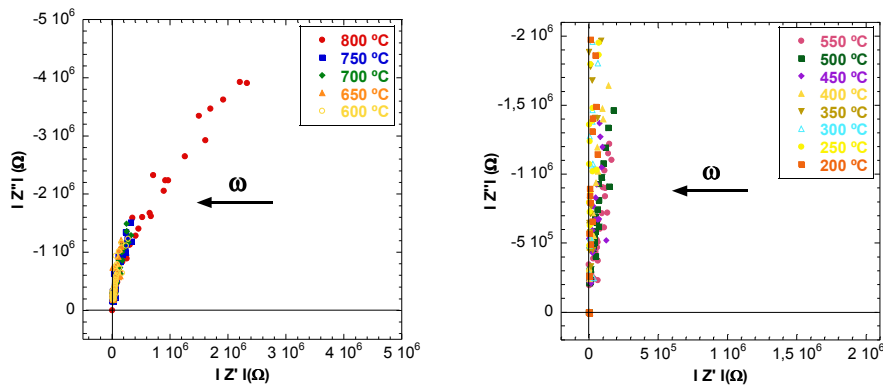


Figura 7.17: Evolución del espectro de impedancia con la temperatura de la muestra P12.

Los espectros de impedancia obtenidos se analizaron matemáticamente usando el programa EQUIVCRT (capítulo 4, sección 4.5.3.), obteniendo los valores de resistencia (R) y capacidad (C) para cada temperatura y en base a ellos se ajustaron a los correspondientes circuitos equivalentes (figura 7.17.). En una situación ideal, los arcos que se obtienen en las medidas de impedancia se ajustan con bastante proximidad a circuitos equivalentes formados por una resistencia (R) y un condensador (C) unidos en paralelo, denominados circuitos RC, o a la sucesión de varios circuitos RC en serie. Esto daría lugar a una serie de semicircunferencias con origen en el eje IZ' en el diagrama de impedancia. Sin embargo, los resultados experimentales obtenidos se alejan de la situación ideal debido principalmente al achatamiento (deplexión) que muestran los arcos registrados y que hace que su centro esté desplazado del eje de abscisas. Para representar esta situación en términos de la teoría de los circuitos equivalentes se sustituye la componente capacitiva (C)

por una pseudocapacidad o elemento constante de fase (CPE) que además de la capacidad incluye otros módulos más complejos que influyen en menor proporción.

En la tabla 7.4. se resumen los valores de capacidad para un material cristalino y su interpretación de acuerdo con las observaciones realizadas por Irving et al.²⁷. La comparación de los valores de capacidad calculados con los recogidos en esta tabla permitirá identificar el proceso de conducción que en cada caso está imperando.

Tabla 7.4: Valor de la capacidad de los componentes de un material policristalino.

Capacidad (F)	Fenómeno responsable
$10^{-12} - 10^{-11}$	Interior de grano
$10^{-11} - 10^{-8}$	Borde de grano
$10^{-7} - 10^{-4}$	Interfase electrodo-muestra

La respuesta eléctrica de la muestra P4 en el intervalo de 100 a 350 °C se correspondería con un circuito constituido por una resistencia (R) y una inductancia (L) unidas en serie (figura 7.17.) que representan el comportamiento de un conductor metálico. Entre los 375 y 450 °C, la situación se representa mediante una resistencia unida en serie con un circuito RC que indica la contribución a la conductividad del volumen de la muestra (Rv(CPE)), en este caso, la fase de carbono orgánico que se va eliminando gradualmente durante la medida. A 570 y 600 °C, la contribución de la muestra desaparece casi por completo, quedando la correspondiente a la interfase muestra-electrodo (Re) y que se representa mediante un único circuito Re(CPE).

Para P7 y P12 en el intervalo de 800 a 550 °C (figura 7.18.), se obtiene un único arco de impedancia cuyos valores de capacidad ($10^{-13} - 10^{-12}$ F) indican que corresponden a contribuciones a la conductividad de interior de grano (Ri). Esta respuesta se representa por un circuito Ri(CPE). Para temperaturas inferiores a estas, las muestras se hacen muy resistivas y el espectro se describe por un elemento puramente capacitivo (CPE), para el cual $Z' \rightarrow 0$ y $Z'' = 1/\omega$ (CPE).

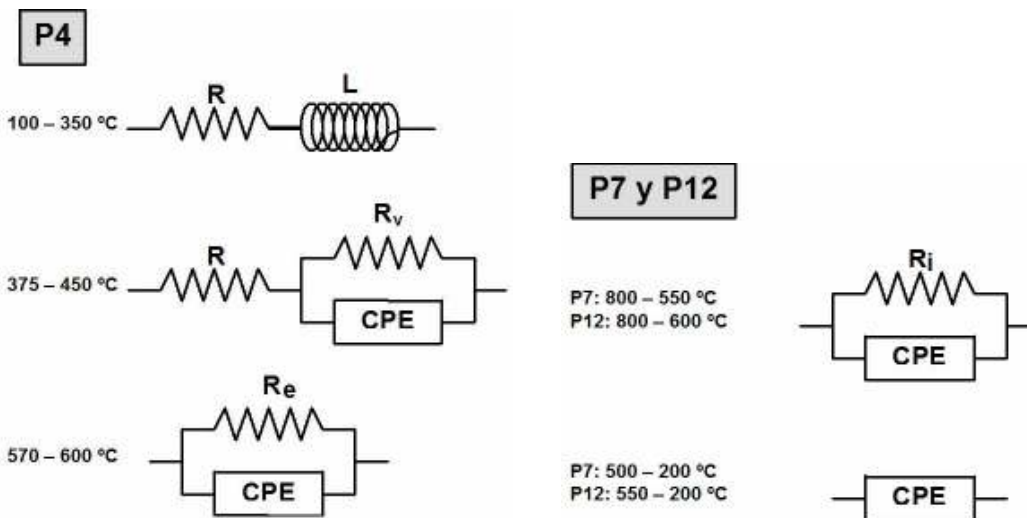


Figura 7.18: Circuitos equivalentes de las muestras P4, P7 y P12 del sistema Pechini.

La comparación de los resultados eléctricos de las muestras se llevó a cabo analizando la variación de sus conductividades con la temperatura de medida. De los valores de resistencia obtenidos en los anteriores ajustes y considerando el área del electrodo y el espesor de las muestras se obtuvieron las correspondientes conductividades a partir de la expresión 4.14. (capítulo 4). Con los valores de conductividad se representaron las curvas de Arrhenius, mediante la expresión que relaciona el logaritmo de la conductividad con el inverso de la temperatura (ecuación 7.2.):

$$\log \sigma(T) = \log \sigma_0 - \left(\frac{E_a}{2.303K} \right) \times \frac{1}{T} \quad (7.2.)$$

donde σ_0 es una constante y K es la constante de Boltzmann (8.617×10^{-5} eV/K).

En la figura 7.19. se muestran estas representaciones, así como los valores de las energías de activación (E_a) de los distintos procesos, calculadas a partir de la pendiente de las rectas de ajuste de los puntos experimentales.

Las conductividades de P7 y P12 disminuyen de manera lineal según lo hace la temperatura. La muestra P7 presenta además una conductividad superior a la de P12 para todo el rango de temperaturas medido, y una energía de activación inferior a la de ésta.

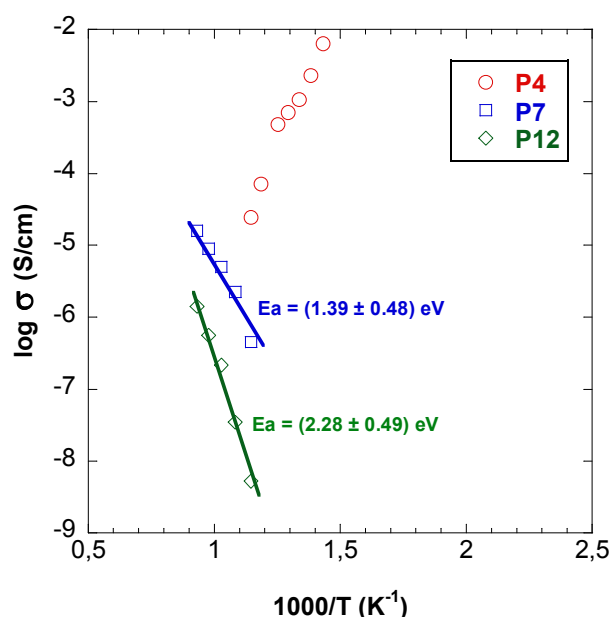


Figura 7.19: Representación de Arrhenius de la conductividad de las muestras P4, P7 y P12 del sistema Pechini.

Los resultados obtenidos por esta técnica se muestran en desacuerdo con los de la caracterización dieléctrica, donde la muestra P12 presentó las mayores pérdidas dieléctricas. Sin embargo hay que considerar que ambas técnicas de medida son completamente distintas y que además las medidas dieléctricas se realizan a temperatura ambiente mientras que las de impedancia compleja se registran en función de la temperatura. Por otra parte, la impedancia compleja es una técnica que por sus características sólo puede detectar procesos de conductividad en corriente alterna que ocurren a largas distancias (los correspondientes a los que se detectan a baja frecuencia en la tangente de pérdidas), mientras que los procesos derivados de los defectos intrínsecos

del material (fenómenos de alta frecuencia) sólo pueden detectarse a través de las técnicas dieléctricas.

Considerando lo anterior, la composición P12 mostró dos picos en su espectro dieléctrico centrados a 5 Hz y 7×10^8 Hz que por impedancia compleja no se observaron. El pico de alta frecuencia correspondiente, tal como se indicó, a la resonancia de los dipolos impureza-vacante o a la de los electrones atrapados en las vacantes generadas de la red del material, no podría detectarse por IC. El máximo de baja frecuencia estaría dentro del intervalo de frecuencias medible para la impedancia, que para ponerse de manifiesto necesita de mayores temperaturas. Del valor de la capacidad del arco IC se dedujo que este proceso es de interior de grano, resultado que apoya la hipótesis argumentada para las medidas dieléctricas donde se indicó que la contribución a baja frecuencia proviene de la existencia de nanoporosidad en la matriz alúmina. El hecho de que se hayan registrado corrientes térmicamente estimuladas se ajusta también a la teoría del desplazamiento de las cargas asociadas a los compuestos condensados en las cavidades y que circulan más fácilmente al aumentar la temperatura.

7.2. Conclusiones

El estudio llevado a cabo sobre este sistema de muestras de alúmina-carbono, donde el dopado con carbono se realiza por la calcinación parcial de la materia orgánica contenida en una resina precursora, permite llegar a las siguientes conclusiones:

- Las condiciones de presión y de temperatura de trabajo provocan la pirólisis y volatilización de una considerable proporción del C orgánico dopante. Sin embargo, del mismo modo que ocurre en el sistema *Glassy*, se incorpora una cantidad constante de carbono procedente de los elementos del horno en el que se realiza la sinterización. Parte de ese carbono entra en solución sólida en la red del óxido de aluminio, dando lugar a vacantes y a la deformación de la red cristalina.
- Cuando el contenido de carbono dopante en las muestras sinterizadas es alto (1.3% en peso), éste se distribuye de forma homogénea rodeando los granos de alúmina. Cuando la concentración es baja (~0.11% en peso), el carbono se localiza especialmente en los puntos triples de la matriz formando junto con impurezas de Si y Ca una segunda fase de naturaleza vítrea.
- Los materiales con bajo contenido de carbono presentan microestructuras diferentes a pesar de contener la misma concentración de C e impurezas. La muestra obtenida a partir de la calcinación de la resina a 700 °C presenta una microestructura de granos equiaxiales de 10 μm . La composición obtenida a partir de la calcinación a 1200 °C muestra, sin embargo, una matriz bimodal formada por granos tabulares (8x15 μm) y granos equiaxiales (2 μm). Las diferencias microestructurales entre ambos materiales se atribuyen a una distribución inhomogénea de las impurezas que provoca su desigual solubilización en la red de la matriz. Esto favorece el crecimiento anisotrópico de aquellos granos que se encuentran en las regiones con una mayor concentración de impurezas disueltas.
- Las variaciones composicionales son las responsables de los cambios en el modo de fractura de los distintos materiales sinterizados. La fractura transgranular, característica de la microestructura con crecimiento anisotrópico, se corresponde con una microestructura donde los bordes de grano y los granos se comportan mecánicamente de modo similar.

- El proceso de síntesis, dada su eminentemente naturaleza orgánica, da lugar a cristales porosos en los que se evidencia la existencia de nanoburbujas y una alta concentración de dislocaciones que apuntan a un elevado desorden microestructural.
- La presencia una fase carbonosa continua en los bordes de grano de la matriz del material con un 1.3% en peso de C, le confiere un comportamiento eléctrico similar al de un conductor metálico ($\sigma_{(T_{amb})} = 10^{-7}$ S/cm). Este carácter conductor se pierde al aumentar la temperatura durante la medida debido a la eliminación por combustión de la fase conductora.
- La incorporación de una parte del carbono y de las impurezas en la red del óxido de aluminio generan dipolos impureza-vacante en el aislante. Estos dipolos producen pérdidas dieléctricas a alta frecuencia ($\tan \delta = 10^{-3} - 10^{-2}$) en los materiales y contribuyen a los fenómenos de conductividad de interior de grano (capacidad = 10^{-13} - 10^{-12} F) detectados en las muestras con bajo contenido de carbono. La porosidad inter- e intragranular de la matriz (en concreto, los compuestos incluidos en su interior) y la orientación preferencial de los granos tabulares en la muestras con estructura bimodal contribuyen también al aumento de las pérdidas dieléctricas y de la conductividad registrados. Los resultados dieléctricos y eléctricos no evidencian el papel de las segundas fases alojadas en los puntos triples.

7.3. Referencias

- ¹ Hernández, M. T., González, M., *Synthesis of resins as alpha alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating*. Journal of the European Ceramic Society, **22**, 2861-2868 (2002).
- ² Hernández, T., Bautista, M. C., *The role of the synthesis route to obtain densified TiO₂-doped alumina ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, **25**, 663-672 (2005).
- ³ Anderson, H. U., Pennell, M. J., Guha, J. P., *Polymeric synthesis of lead magnesium niobate powders*. Advances in Ceramics, **21**: Ceramic Powder Science, American Ceramic Society, 91-98 (1987).
- ⁴ Camargo, E. R., Longo, E., Leite, E. R., *Synthesis of ultrafine columbite powder MgNb₂O₆ by polimerized complex method*. J. Sol-Gel. Sci. Technol., **17**, 111-121 (2000).
- ⁵ Tarte, P., *Infrared spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO₄ tetrahedra and AlO₆ octahedra*. Spectrochimica Acta, **23A**, 2127-2143 (1967).
- ⁶ Richter, H., Howard, J. B., *Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways*. Progress in Energy and Combustion Science, **4**, 565-608 (2000).
- ⁷ Jayaseelan, D. D., Ueno, S., She, J. H., Ohji, S. T., Kanzaki, S., *Thermally stable high-strength porous alumina*. Journal of Materials Research, **18**, 751-754 (2003).
- ⁸ Satet, R. L., Hoffmann, M. J., *Impact of the intergranular film properties on microstructure and mechanical behaviour of silicon nitride*. Key Engineering Materials, **264-268**, 775-780 (2004).
- ⁹ Mather, G. C., Figueiredo, F. M., Fagg, D. P., Norby, T., Jurado, J. R., Frade, J. R., *Synthesis and characterisation of Ni-SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-δ} cermet anodes for protonic ceramic fuel cells*. Solid State Ionics, **158**, 333-342 (2003).
- ¹⁰ Litton, D. A., Garofalini, S. H., *Atomistic structure of sodium and calcium silicate intergranular films in alumina*. Journal of Materials Research, **14**, 1418-1429 (1999).
- ¹¹ Cho, S-J., Lee, Y-C., Lee, H-L., Sim, S-M., Yanagisawa, M., *Chemical inhomogeneity in commercial alumina powders and its effect on abnormal grain growth during sintering*. Journal of the European Ceramic Society, **23**, 2281-2288 (2003).
- ¹² Riu, D-H., Kong, Y-M., Kim, H-E., *Effect of Cr₂O₃ addition on microstructural evolution and mechanical properties of Al₂O₃*. Journal of the European Ceramic Society, **20**, 1475-1481 (2000).
- ¹³ Stoneham, A. M., *Theory of defects in solids: electronic structure of defects in insulators and semiconductors*. Ed. Oxford Classic Texts in the Physical Science (2001).
- ¹⁴ Brydson, R., Chen, S-C., Riley, F. L., Milne, S. J., Pan, X., Rühle, M., *Microstructure and chemistry of intergranular glassy films in liquid-phase-sintered alumina*. Journal of the American Ceramic Society, **81**, 369-379 (1998).
- ¹⁵ Shiratori, Y., Tietz, F., Penkalla, H. J., He, J. Q., Shiratori, Y., Stöver, D., *Influence of impurities on the conductivity of composites in the system (3YSZ)_{1-x} - (MgO)_x*. Journal of Power Sources, **148**, 32-42 (2005).
- ¹⁶ Handwerker, C. A., Dynys, J. M., Cannon, R. M., Coble, R. L., *Dihedral angles in magnesia and alumina: distributions from surface thermal grooves*. Journal of the American Ceramic Society, **73**, 1371-1377 (1990).
- ¹⁷ Bae, S. I., Baik, S., *Determination of critical concentrations of silica and/or calcia for abnormal grain growth in alumina*. Journal of the American Ceramic Society, **76**, 1065-1067 (1993).
- ¹⁸ Svancarek, P., Galusek, D., Calvert, C., Loughran, F., Brown, A., Brydson, R., Riley, F., *A comparison of the microstructure and mechanical properties of two liquid phase sintered aluminas containing different molar ratios of calcia-silica sintering additives*. Journal of the European Ceramic Society., **24**, 3453-3463 (2004).

- ¹⁹ Vila, R., González, M., Mollá, J., Ibarra, A., *Dielectric spectroscopy of alumina ceramics over a wide frequency range*. Journal of Nuclear Materials, **253**, 141-148 (1998).
- ²⁰ Mollá, J., Moreno, R., Ibarra, A., *Effect of Mg doping on dielectric properties of alumina*. Journal of Applied Physics, **80**, 1028-1032 (1996).
- ²¹ González, M., Hernández, M.T., Vila, R., Mollá, J., *Estudio de óxido de aluminio dopado: efecto de la adición de SiO₂ en su respuesta dieléctrica*, VII Congreso Nacional de Materiales (Madrid-España) (2002).
- ²² Böttcher, C. J. F., *Theory of electrical polarization*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1952).
- ²³ Mollá, J., González, M., Vila, R., Ibarra, A., *Effect of humidity on microwave dielectric losses of porous alumina*, Journal of Applied Physics, **85**, 1727-1730 (1999).
- ²⁴ Alford, N. McN., Wang, X., Penn, S.J., Poole, M., Jones A., *Effect of ceramic binders on microwave dielectric loss of alumina*. British Ceramic Transactions, **99**, 212-214 (2000).
- ²⁵ Alford, N. McN., Breeze J., Wang, X., Penn, S.J., Dalla, S., Webb, S.J., Ljepojevic, N., Aupi, X., *Dielectric loss of oxide single crystals and polycrystalline analogues from 10 to 320 K*. Journal of the European Ceramic Society, **21**, 2605-2611 (2001).
- ²⁶ Penn, S. J., Alford, N. McN., Templeton, A., Wang, X., Xu, M., Reece, M., Schrapel, K., *Effect of porosity and grain size on microwave dielectric properties of sintered alumina*. Journal of the American Ceramic Society, **80**, 1885-1888 (1997).
- ²⁷ Irving, J. T. S., Sinclair, D. C., West, A. R., *Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy*. Advanced Materials, **2**, 132-138 (1990).

CAPÍTULO 8
Preparación por sinterización bajo presión
isostática: Sistema Sinter-HIP

8.1. Resultados experimentales y discusión

En este capítulo se abordará el estudio de los materiales de alúmina dopados con carbono preparados por la técnica de sinterización denominada Sinter-HIP (capítulo 3, sección 3.1.3.2.). Esta técnica es el paso siguiente a la sinterización por prensado uniaxial en caliente ya que en este caso la presión que se emplea es mucho más elevada y se aplica de manera isostática, lo que permite obtener materiales con una elevada densidad en los que además se evita la anisotropía en ciertas de sus propiedades al recibir una presión igual en todas las direcciones.

Utilizando esta técnica se sinterizó el sistema de muestras *Sinter-HIP*, formado por dos muestras preparadas a partir de polvos de α -alúmina pura (C0) y de polvos de α -alúmina dopados con carbón activo con una concentración de dopante de 0.24 % en peso (mezcla C1, capítulo 3, tabla 3.3.). Hay que recordar que el carbón activo utilizado en la mezcla C1, denominado Darco G-60, está conformado en forma de agregados de varias micras de tamaño (capítulo 3, figura 3.3.). La sinterización de ambos materiales se llevó a cabo combinando una temperatura de 1550 °C durante una hora con una presión isostática de 150 MN/m² aplicada en los últimos 30 minutos del tiempo de estabilización a esa temperatura. Para evitar la combustión del carbono dopante, el tratamiento térmico se realizó en una atmósfera inerte de Ar, eliminando previamente el oxígeno del sistema. Las condiciones exactas del ensayo se detallan en el capítulo 3 de esta memoria (sección 3.1.3.2.)

Los materiales sinterizados (HIP-C026 y HIP-C046 procedentes de los polvos C0 y C1, respectivamente) se caracterización a través de análisis químicos, difracción de rayos X, absorción óptica en infrarrojo y por las técnicas de microscopía electrónica de barrido y de electrones transmitidos, mostrándose los resultados de esta caracterización en las secciones 8.1.1, 8.1.2, 8.1.3 y 8.1.4. de este capítulo.

El efecto del carbono en las propiedades eléctricas de los materiales se analizó a través de medidas de impedancia compleja en función de la temperatura (sección 8.1.5.), correlacionándose los resultados obtenidos con lo observado en la caracterización de las muestras.

8.1.1. Caracterización analítica y cristalográfica

Las muestras sinterizadas por esta técnica mostraron un aspecto similar a las obtenidas por prensado uniaxial en caliente en las que, al igual que ocurriera con aquellas, se observa un apreciable oscurecimiento de los materiales (figura 8.1.).

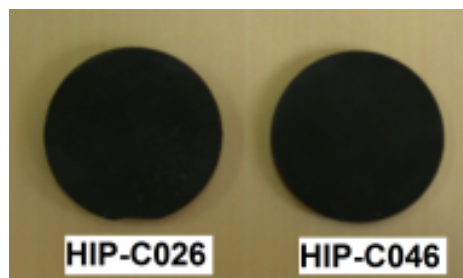


Figura 8.1: Aspecto de las muestras del sistema Sinter-HIP tras someterse a la sinterización por prensado isostático en caliente (1550 °C/1h, 150 MN/m², atmósfera Ar).

Para comprobar si este color es consecuencia de la introducción de carbono adicional, las muestras se sometieron a un análisis químico de este elemento. En la tabla 8.1. se recopilan los resultados de este análisis junto con los correspondientes a otras impurezas para las muestras sinterizadas, las mezclas alúmina-carbono de las que proceden y los reactivos de partida utilizados. Asimismo, en la tabla se recogen los valores de densidad calculados para los materiales sinterizados.

Los resultados químicos muestran como durante la sinterización se incorpora en los materiales un ~0.22% en peso adicional de carbono, tal como se deduce de la diferencia respecto al carbono presente en los polvos C0 y en la mezcla C1. Durante el proceso de sinterización se genera una corriente gaseosa de radicales carbono similar a la observada en las sinterizaciones por prensado uniaxial en caliente (capítulos 6 y 7). En este caso, el carbono introducido en los materiales procedería del crisol de grafito utilizado para contener las preformas de las muestras durante la sinterización. A pesar de que las muestras se entierran en un lecho de alúmina para evitar su contaminación, el gas conteniendo radicales carbono es capaz de penetrar a través de él introduciéndose finalmente a los materiales. Tal como se apuntó en los capítulos de sinterización por prensado uniaxial, el objetivo de esta memoria es estudiar el efecto del carbono en las propiedades físicas de la alúmina y dado que además las técnicas de prensado en caliente son las únicas capaces de densificar estos materiales compuestos, la introducción de este carbono no supone un inconveniente excesivamente importante.

Los análisis muestran también la presencia de SiO_2 , CaO y Fe_2O_3 en los materiales sinterizados, aunque en una concentración muy inferior a la del carbono. Estas impurezas están presentes en los polvos de alúmina y carbón activo comercial en la misma concentración, lo que indica que en las muestras sinterizadas no se incluyen durante las etapas de procesamiento y sinterización si no que proceden de los propios materiales de partida.

En cuanto a la densidad, las dos composiciones se lograron densificar hasta unos valores cercanos al 100 % de la densidad teórica, lo que demuestra la idoneidad de este método para la sinterización y densificación de estos materiales compuestos.

Tabla 8.1: Contenido de carbono y densidad de la muestras del sistema Sinter-HIP antes y después de la sinterización.

Muestra	Estado	C (% en peso)	Principales impurezas (% en peso)	D (% D teórica)
C Darco G60	polvo C activo	95.00±0.01	(0.01±0.01) SiO_2 ; (0.09±0.01) CaO ; (0.11±0.01) Fe_2O_3	
C0	polvo Al_2O_3	0.03±0.01	(0.03±0.01) SiO_2 ; (0.01±0.01) CaO ; (0.02±0.01) Fe_2O_3	
HIP-C026	muestra sinterizada	0.26±0.01	(0.04±0.01) SiO_2 ; (0.02±0.01) CaO ; (0.01±0.01) Fe_2O_3	99.0±0.8
C1	mezcla polvos Al_2O_3 -C	0.24±0.01	(0.02±0.01) SiO_2 ; (0.02±0.01) CaO ; (0.03±0.01) Fe_2O_3	
HIP-C046	muestra sinterizada	0.46±0.01	(0.03±0.01) SiO_2 ; (0.02±0.01) CaO ; (0.03±0.01) Fe_2O_3	98.9±0.5

Para estudiar las fases cristalinas presentes en los materiales después de la sinterización, las muestras se sometieron a un análisis por difracción de rayos X (figura 8.2.). Tanto para la composición HIP-C026 como para HIP-C046 el único patrón de difracción detectado fue el correspondiente a la fase de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ficha JCPDS nº 42-1468). Para ningún caso se registraron los máximos correspondientes a las impurezas de SiO_2 , CaO y Fe_2O_3 detectadas en los análisis químicos ni los observados en el polvo del C comercial empleado en la

preparación de la muestra HIP-C046 (capítulo 3, figura 3.2.). En base a estos resultados podemos concluir que el único compuesto cristalino presente en los materiales sinterizados es la matriz de alúmina, o al menos, de existir otras fases cristalinas, están en una concentración tan baja que su señal se enmascara en el fondo del difractograma o se encuentran por debajo del límite de detección del equipo.

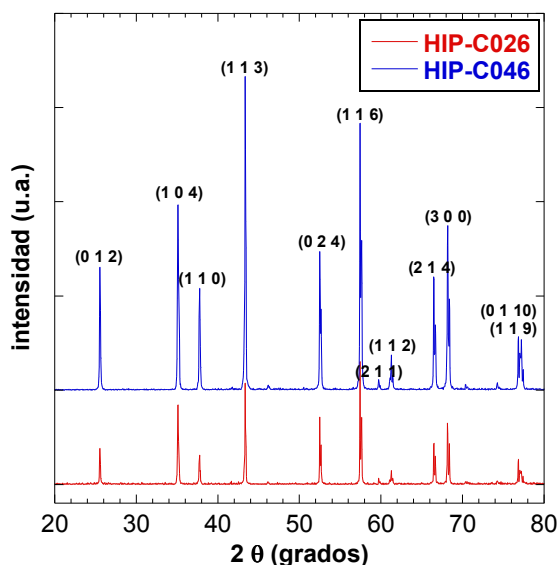


Figura 8.2: Difractogramas de rayos X de las muestras sinterizadas del sistema Sinter-HIP.

8.1.2. Caracterización óptica por espectroscopía de IR

Los espectros de IR de la mezcla de alúmina-carbono C1 y las muestras sinterizadas HIP-C026 y HIP-C046 se recogen en la figura 8.3. El espectro de la mezcla C1, se encontró similar al de las mezclas de polvos de alúmina-carbono estudiados en el sistema *Glassy* (capítulo 6, figura 6.9.) y al de los polvos P1200 del sistema *Pechini* (capítulo 7, figura 7.3.), correspondiendo, tal como se comentó entonces, a la fase corindón. Después de la sinterización, los espectros de las muestras HIP-C026 y HIP-C046 muestran cambios en el desplazamiento e intensidad de sus bandas respecto del material antes de sinterizar similares a los encontrados en los sistemas anteriores. Esta modificación, además, parece no depender de la composición del material de partida, dado que los espectros de ambas muestras son idénticos.

Considerando que entre los tres sistemas de muestras (*Glassy*, *Pechini* y *Sinter-HIP*) existen diferencias tanto en los polvos de alúmina de partida (obtenidos por diferentes métodos de síntesis) como en su proceso de consolidación (prensado uniaxial o prensado isostático en caliente) se puede concluir en este momento que la modificación de las bandas se debe solamente a la incorporación de impurezas en la red de corindón, lo que se demostró para el sistema *Glassy* por las medidas de absorción óptica en el UV-VIS (capítulo 6, sección 6.1.4.). En los espectros de absorción óptica de aquellas muestras se detectó la presencia de vacantes aniónicas y catiónicas en los materiales sinterizados por la aparición en sus espectros de absorción de bandas atribuibles a centros F y V (vacantes de oxígeno y vacantes de aluminio en la matriz de alúmina, respectivamente). La generación de estas vacantes se atribuyó entonces a la incorporación de parte del carbono a la red del corindón. En el caso que nos ocupa, la sustitución en la red de alúmina de un ión Al^{3+} por un C^{4+} o por las otras impurezas de Si^{4+} , Ca^{2+} o Fe^{3+} produciría una modificación en los octaedros de coordinación de la matriz, en función del radio iónico de estos iones con respecto al ión

aluminio. Esto en términos de IR se traduciría en una variación de las bandas del espectro, lo que en las muestras HIP-C026 y HIP-C046 se observa por el cambio de la amplitud e intensidad de las bandas que aparecen entre los 780 y los 450 cm^{-1} , respecto al espectro de las mezclas de polvos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ antes de sinterizar.

Por esta técnica de caracterización se confirma por tanto que una parte del carbono o de las otras impurezas presentes en los materiales se solubiliza en la red del óxido de aluminio durante el proceso de sinterización.

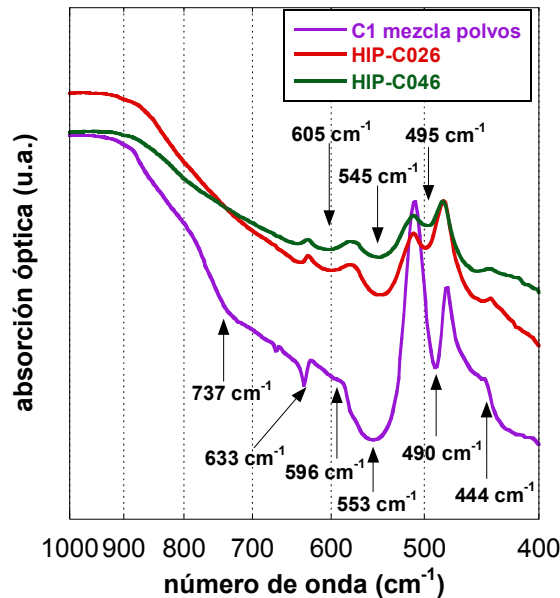


Figura 8.3: Espectros de IR de la mezcla de polvos de alúmina-carbono C1 y de las muestras sinterizadas del sistema Sinter-HIP.

8.1.3. Caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido

La fractura fresca de los materiales muestra para ambas composiciones una matriz de elevada densidad formada por granos elongados y poliédricos con un modo de fractura intergranular (figura 8.4.a. y b.). Se observa además la presencia de una segunda fase conectada a través de los bordes de grano y puntos triples de la matriz cerámica de similares características en ambas composiciones. Como ejemplo, en la imagen 8.4.c. se muestra una micrografía a mayores aumentos de la segunda fase de HIP-C026, donde puede apreciarse su aspecto granuloso y su espesor entre 200 y 500 nm. Esta fase situada en borde de grano, según el análisis por X-EDS (figura 8.4.e.) está compuesta principalmente por C y además por Si y Ca, coincidiendo con las impurezas detectadas en los análisis químicos. Como se comentó en el sistema de muestras anterior, el C, SiO_2 y CaO tienen un límite de solubilidad muy bajo en la alúmina, por lo que superado el límite de solución sólida se segregan en las regiones intergranulares de la matriz, tal como ocurre aquí, formando películas vítreas^{1, 2}. Teniendo en cuenta que la muestra HIP-C026 no se dopó con carbón activo, el carbono detectado en la segunda fase sería el introducido en el material durante la sinterización a partir de los elementos gráficos del horno. En las micrografías de la muestra HIP-C046 se observan además grandes agregados de carbono distribuidos de manera dispersa y aislada entre los granos de la matriz (figura 8.4.d.). Estos agregados de carbono son las partículas del carbón activo Darco G-60 añadidas como dopante y que mantienen la misma morfología que presentan en los polvos comerciales (capítulo 3, figura 3.3.). Al igual que en el sistema Glassy, ni la molienda de los polvos ni la

sinterización a alta temperatura y presión son efectivos en la disgregación de estos agregados en partículas de carbono de menor tamaño.

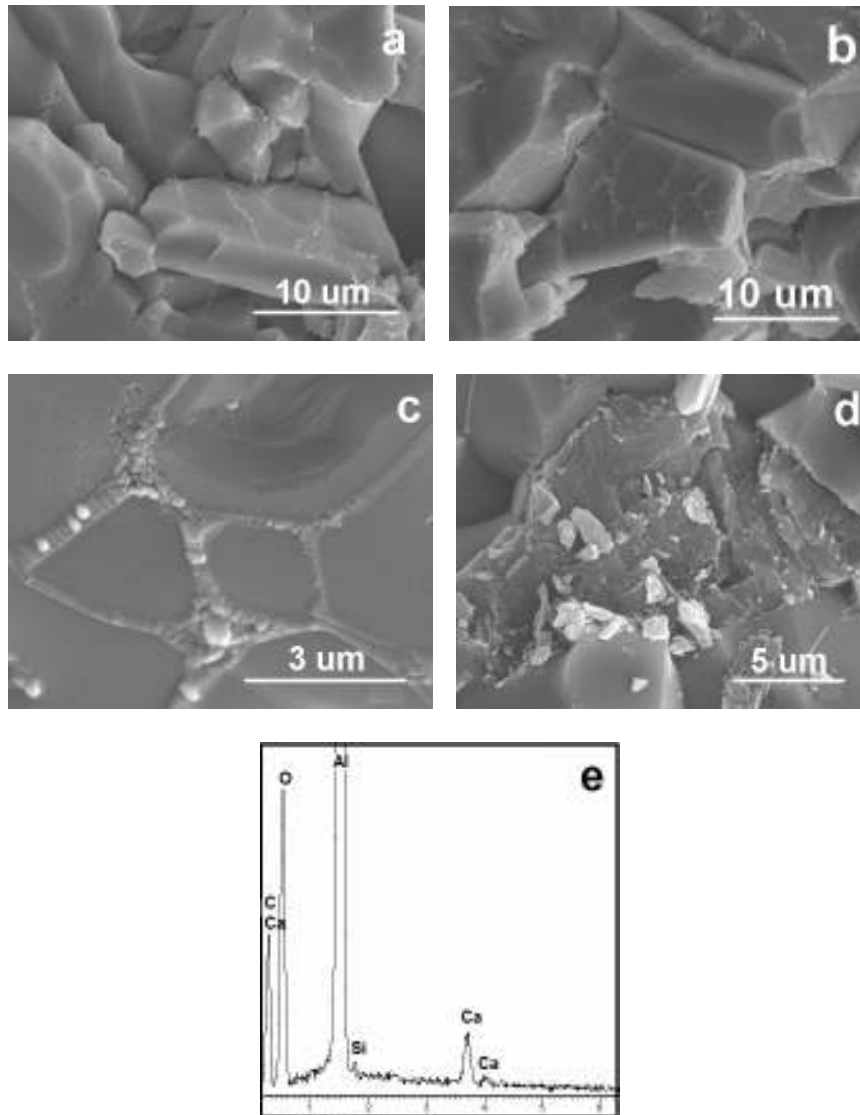


Figura 8.4: Micrografías MEB de la fractura fresca de las muestras sinterizadas del sistema Sinter-HIP: (a) HIP-C026; (b) HIP-C046; (c) segunda fase de borde de grano de la muestra HIP-C026; (d) agregado de carbón activo Darco G-60 de la muestra HIP-C046 y (e) análisis X-EDS de la segunda fase de la imagen c.

Al igual que ocurriera en los sistemas anteriores, la observación de las superficies pulidas resultó muy poco informativa por lo que, para resaltar sus microestructuras, se aplicó un tratamiento térmico en aire a 1525°C durante 30 minutos. Las micrografías correspondientes (figura 8.5.) muestran de nuevo la elevada densidad de los materiales sinterizados, confirmando los valores de densidad calculados. Si en la observación en fractura ambas muestras presentaron un aspecto muy similar, el estudio de sus superficies pulidas y atacadas permitió observar ciertas diferencias en sus microestructuras. Así, la composición HIP-C026 (figuras 8.5.a. y b.) está formada por una matriz de granos de alúmina elongados de un tamaño de grano medio de 15 x 5 μm donde se observa un abundante número de puntos triples y bordes de granos vacíos como resultado de la eliminación de la segunda fase durante el pulido y el tratamiento de revelado de grano. Mientras, la microestructura de la muestra HIP-C026 (figura 8.5.1.c.) está muy poco definida y en ella se aprecia la

coexistencia de dos tipos diferentes de granos, unos poligonales menos elongados que los de HIP-C026 y de menor tamaño de grano medio ($10 \times 4 \mu\text{m}$) y otros más pequeños y de morfología rugosa. Esta rugosidad ha sido observada con anterioridad por otros autores³ en cerámicos de Al_2O_3 dopada con Fe preparados por sinterización convencional. Este aspecto se atribuyó entonces a la migración de los bordes de grano hacia la superficie durante el ataque térmico en aire. Cuando las muestras se someten al tratamiento térmico en atmósfera oxidante, los precipitados de hierro que inicialmente se encuentran localizados en los puntos triples de la matriz se disuelven en la zona superficial de los granos de alúmina, induciendo la migración de los bordes de grano y su ondulación. Aunque en aquel trabajo la concentración de hierro (1 % en peso) es muy superior a la nuestra, en la muestra HIP-C046 podría estar ocurriendo un fenómeno similar a éste causado por este elemento o por cualquiera del resto de impurezas existentes en su composición.

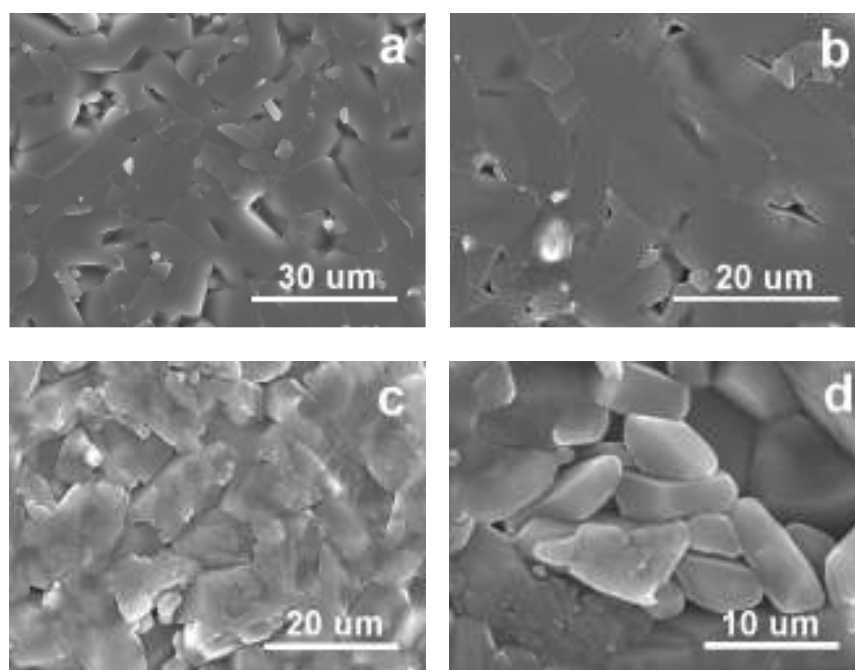


Figura 8.5: Micrografías MEB de las superficies pulidas y atacadas térmicamente de las muestras sinterizadas del sistema Sinter-HIP: (a, b) HIP-C026 y (c, d) HIP-C046.

Los agregados de carbón activo observados en la fractura fresca de HIP-C046 se eliminan por este tipo de preparación, dejando en el lugar que ocupaban en la matriz los correspondientes huecos (figura 8.5.d.). Asimismo, los bordes de grano y puntos triples en esta muestra aparecen también libres de la fase secundaria. La eliminación de los agregados superficiales de carbono y de la segunda fase se debería por un lado a la combustión del carbono por el tratamiento térmico en aire y por otra al proceso de pulido al que se someten las muestras antes del proceso de revelado de grano. Aquel carbono que se encuentre libre en los materiales o formando compuestos fácilmente oxidables (aquellos en los que su reacción con el oxígeno sea energéticamente favorable) se eliminarán en el proceso de combustión. En este sentido, los agregados de carbón activo que permanezcan en la superficie del material después del pulido se quemarán durante el tratamiento de revelado de grano. El carbono que forma la segunda fase junto con el silicio y el calcio se encontraría, sin embargo, ligado fuertemente formando compuestos muy estables con estas impurezas. Su eliminación junto con el resto de fase secundaria no se deberá por tanto a un proceso de combustión si no a su arranque durante el pulido mecánico a causa de la débil unión con la matriz.

8.1.4. Caracterización microestructural por microscopía de electrones transmitidos

Con el fin de caracterizar con más detalle las segundas fases observadas en las fracturas frescas, se realizó un estudio por microscopía de electrones transmitidos de las muestras sinterizadas.

La imagen MET a bajos aumentos de la composición HIP-C026 (figura 8.6.a.) muestra la segunda fase alojada preferentemente en los puntos triples de la matriz aunque en muchas regiones se extiende hacia los bordes de grano. La abundancia de la fase secundaria observada por esta técnica microscópica es menor a la detectada por MEB debido a que la mayor parte del material incluido en los bordes de grano y puntos triples se elimina en la preparación de la muestra durante el bombardeo iónico. El examen de este residuo alojado en los puntos triples coincide con los realizados por X-EDS en la MEB, mostrando una composición rica en C, Si y Ca, y otras impurezas en menor concentración (Fe y Na). La observación de la fase minoritaria a mayor magnificación (figura 8.6.b) muestra una estructura cuasi amorfa formada por nanodominios cristalinos. El espaciado entre los planos de estos nanodominios se pudo medir, correspondiendo a la distancia interplanar del eje c del carbono grafitico (3.4 Å). El análisis por DE (figura 8.6.d.) confirma esta estructura, registrándose un diagrama formado por aros concéntricos anchos y difusos, característico de un material de cristalinidad de muy corto alcance.

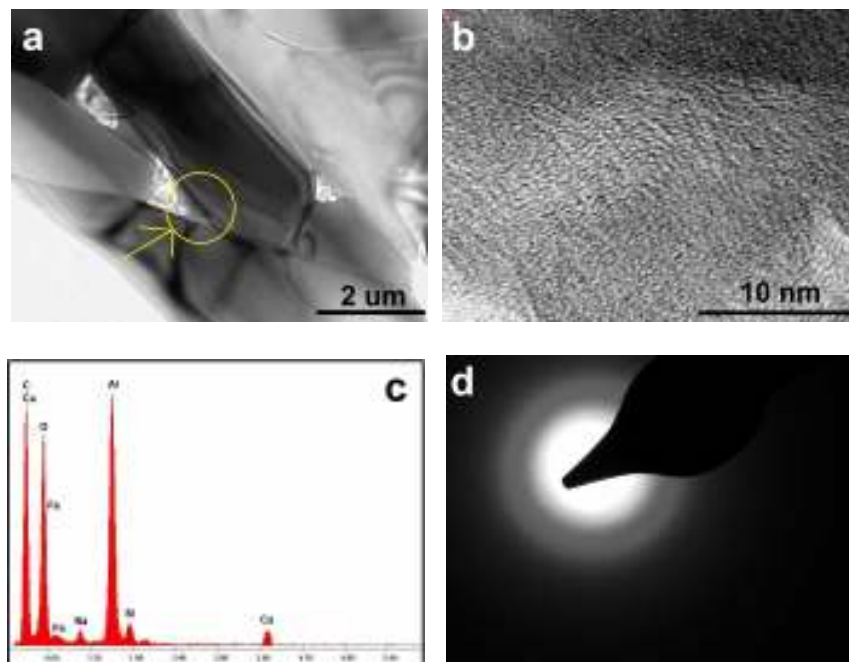


Figura 8.6: Estudio por MET de la muestra HIP-C026 del sistema Sinter-HIP: (a y b) micrografías MET y (c y d) análisis X-EDS y difracción de electrones de la micrografía b, respectivamente.

En la muestra HIP-C046, la segunda fase se observa distribuida más uniformemente entre los puntos triples y los bordes de grano de la matriz (figura 8.7.a.). Al igual que en la muestra anterior, el adelgazamiento iónico provoca la eliminación de la mayor parte de la segunda fase, por lo que el estudio sólo pudo realizarse sobre los restos remanentes después la preparación de la muestra. De nuevo, el análisis por X-EDS mostró una composición de C, Si y Ca para este residuo. Las imágenes tomadas a mayores aumentos (figura 8.7.b. y c.) permiten observar, sin embargo, una distribución diferente de esta segunda fase respecto a

la de la muestra HIP-C026. En este caso la fase secundaria se distribuye en dos estructuras diferentes: una en forma de capa de espesor nanométrico que se aloja a lo largo los bordes del punto triple y otra más desordenada localizada en el centro del punto triple. La capa en contacto con los bordes está formada exclusivamente por carbono y presenta una estructura cristalina cuyos planos se alinean paralelamente al borde del grano (figura 8.7.c.). La DE (figura 8.7.d.) confirmó su naturaleza cristalina, mostrando un diagrama formado por máximos de difracción correspondientes a un material ordenado a largo alcance y cuya indexación se corresponde con los planos del grafito (ficha JCPDS n° 00-026-1079). Mientras, la parte de la segunda fase incluida en el interior del punto triple muestra una composición rica en C pero también en Si y Ca y presenta una estructura cuasi amorfa similar a la observada en la composición HIP-C026 (figura 8.6.b.) formada por nanodominios cuyo espaciado entre planos coincide también con el correspondiente al grafito.

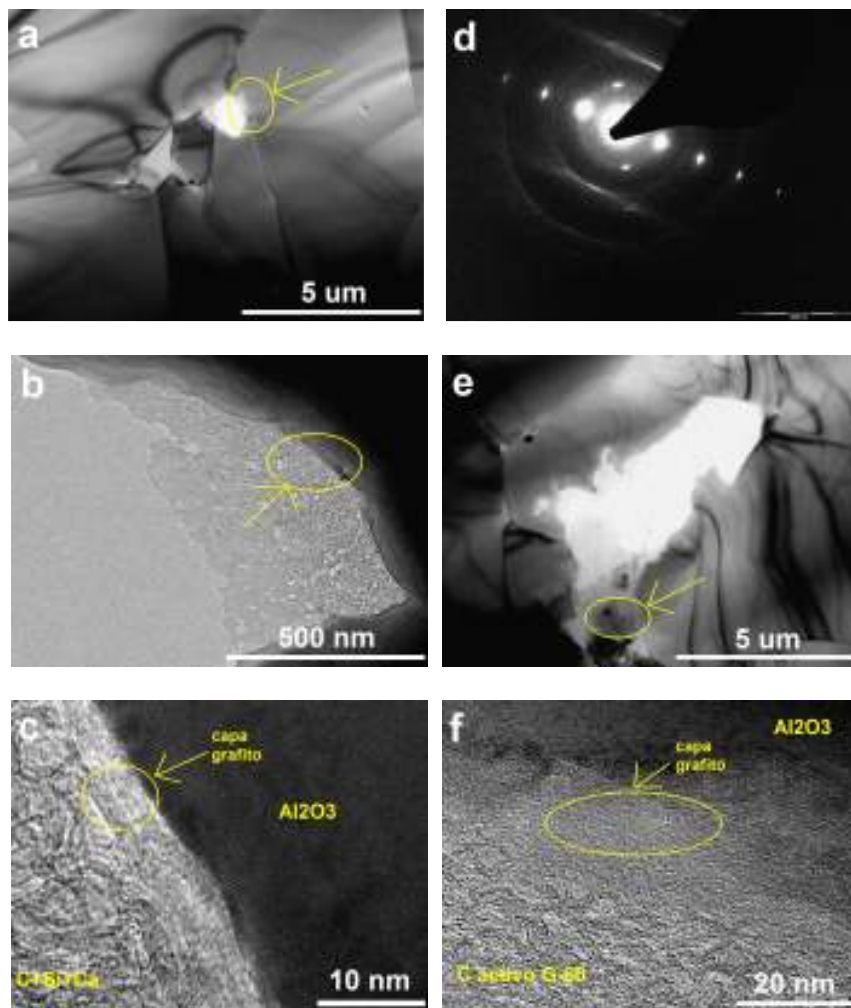


Figura 8.7: Micrografías MET de las muestras HIP-C046 del sistema Sinter-HIP: (a) matriz de alúmina con sus puntos triples conteniendo una segunda fase; (b y c) imágenes a mayores aumentos de la segunda fase alojada en el punto triple señalado en la micrografía a; (d) difracción de electrones de la capa de grafito señalada en la imagen c; (e) restos de un agregado de carbón activo y (f) imagen a mayores aumentos del resto de carbón activo de la imagen e.

La distribución de la segunda fase de HIP-C046 en estos dos tipos de estructuras ha sido observada en trabajos precedentes de nuestro grupo de investigación relativos a alúminas sinterizadas por prensado en caliente⁴. Al igual que ocurre en este sistema de muestras, el carbono presente en aquellos materiales se introdujo durante la sinterización desde los moldes de grafito utilizados. La formación de dos fases de carbono, pirolítica y grafitica, con

diferentes grados de cristalinidad se explicó entonces como debida al uso combinado de altas temperaturas y presiones de sinterización. Aunque la temperatura de sinterización empleada (1500 °C) era suficiente como para producir el proceso de grafitización⁵, la aplicación adicional de una presión uniaxial elevada (50 KN/m²) favoreció la grafitización del carbono en condiciones menos severas. La presión aplicada comprimiría a los granos de la matriz durante la densificación, lo que a su vez produciría un elevado aumento de la presión de los granos sobre el material que rellena los bordes de grano y las regiones más externas de los puntos triples. De este modo, la fase de carbono de esas regiones se transformaría en otra fase más cristalina, mientras que la acomodada en la zona central de los puntos triples no notaría tan acusadamente la presión, no llegando a cristalizar. Para nuestro sistema de muestras las condiciones de temperatura y presión (1550 °C y presión isostática de 150 MN/m²) serían todavía más favorables para la formación de la capa de grafito paralela a los bordes de grano.

En cuanto a la distribución del carbono dopante en HIP-C046 y tal y como se observó en los estudios por MEB, los agregados de C activo se muestran aislados y dispersos entre los granos de la matriz, presentando la misma morfología que en el polvo comercial (figura 8.7.e.). Incluidos en ellos aparecen pequeñas partículas esféricas correspondientes a impurezas metálicas que contiene el reactivo comercial. Las imágenes a mayores aumentos de estas partículas de carbono (figura 8.7.f.) relevan un orden a corto alcance de nanodominios cuyo espaciado interplanar vuelve a coincidir con el del grafito para su eje c. En la superficie de estos agregados se observa una capa de grafito ordenada similar a la encontrada en la composición HIP-C026.

8.1.5. Caracterización eléctrica por impedancia compleja

El efecto que el carbono y las impurezas producen sobre las propiedades aislantes de la matriz de alúmina se evaluó por medio de medidas de espectroscopia de impedancia compleja en función de la temperatura (capítulo 4, sección 4.5.3.). Las medidas se realizaron en aire y en el intervalo de frecuencia de 40 a 10⁸ Hz, calentando desde temperatura ambiente hasta 900 °C y registrando los datos durante el ciclo de enfriamiento. Con objeto de obtener un contacto eléctrico óptimo entre el material y los hilos de platino de la célula de medida, se aplicaron electrodos de pintura de platino sobre ambas caras de las muestras, consolidándolos a 900 °C durante 30 minutos.

En las figuras 8.8. y 8.9. se muestra la evolución de los espectros de impedancia con la temperatura de las muestras HIP-C026 y HIP-C046 respectivamente.

La composición HIP-C026, presenta un espectro de impedancia para altas temperaturas (900 - 400 °C) consistente en una curva bajo la que se intuye la existencia de dos semicírculos IC a valores de frecuencias bastante separados entre sí que muestran además un acusado achatamiento (figura 8.10.a.). La presencia de estos dos arcos sugiere dos contribuciones a la conductividad del material en este intervalo. Conforme disminuye la temperatura de medida, la amplitud de la curva aumenta, o lo que es lo mismo, aumenta el radio de ambos arcos. Además, se observa como el semicírculo de menor frecuencia va desapareciendo gradualmente hasta llegar a los 350 °C donde lo hace completamente. A su vez, el arco de alta frecuencia sigue ampliándose hasta los 200 °C donde prácticamente desaparece también. El aumento de la amplitud de los semicírculos señala un aumento de la resistividad de los procesos de conducción que tienen lugar en el material al disminuir la temperatura del experimento. Esto revela a su vez que los procesos de conductividad en este material están térmicamente activados.

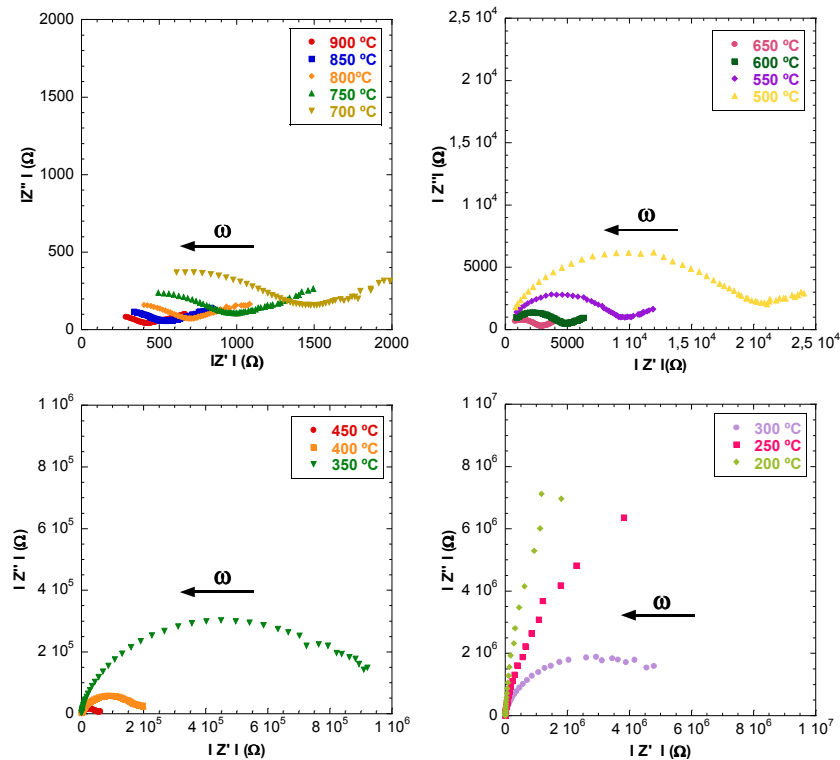


Figura 8.8: Evolución del espectro de impedancia con la temperatura de la muestra HIP-C026.

La respuesta eléctrica de la composición HIP-C046 muestra un espectro de impedancia algo diferente al anterior, exhibiendo para altas e intermedias temperaturas (900 – 450 °C) una curva IC que puede ser deconvolucionada en dos arcos solapados que muestran también un importante achatamiento (figura 8.10.b.). La presencia de estos dos arcos indica la existencia de dos procesos de relajación que gobiernan la conductividad eléctrica en este material y que además ocurren a frecuencias muy cercanas, motivo por el que solapan. Los procesos de conducción de esta composición son también dependientes de la temperatura, evidenciándose un aumento de la resistencia de los mismos con la disminución de la temperatura hasta llegar a los 250 °C, a partir de los cuales la señal obtenida en el espectro IC es la correspondiente a un proceso predominantemente capacitivo ($Z'' \rightarrow 0$), que permanece constante con la temperatura.

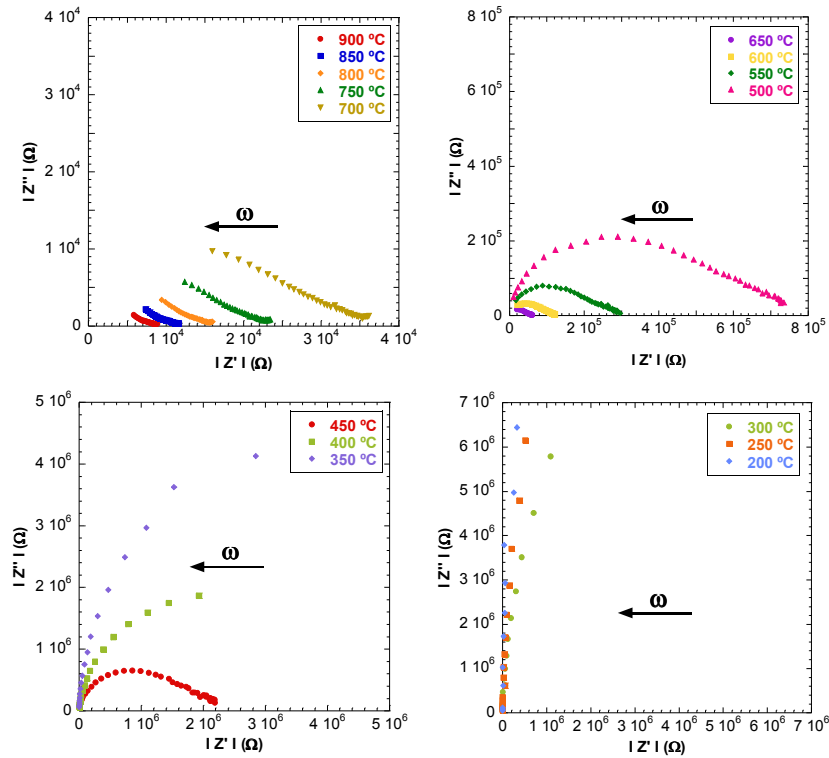


Figura 8.9: Evolución del espectro de impedancia con la temperatura de la muestra HIP-C046.

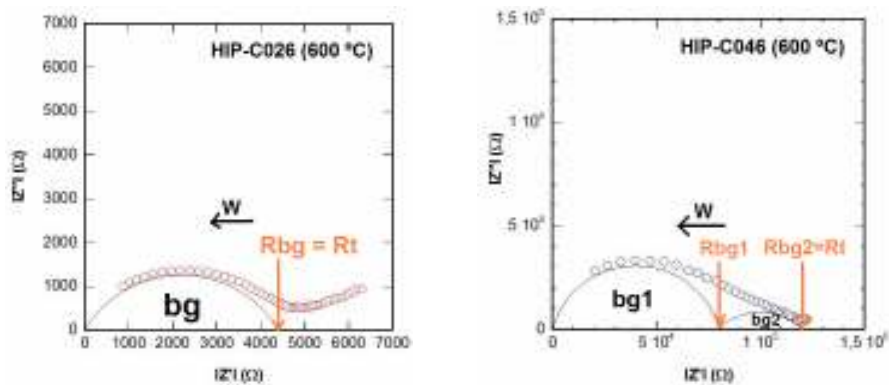


Figura 8.10: Representación de los arcos bajo la curva de puntos experimentales y de los valores de resistencias utilizados en los cálculos de la conductividad.

Al igual que en el sistema *Pechini*, los datos experimentales se trataron utilizando el programa EQUIVCRT (capítulo 4, sección 4.5.3.), descomponiéndolos en los arcos anteriormente mencionados y obteniéndose los correspondientes valores de resistencia (R) y capacidad (C). En base a los valores R y C obtenidos, cada arco se ajustó a su oportuno circuito equivalente. Los resultados experimentales, lo mismo que en las muestras *Pechini*, se alejan de la situación ideal debido al achatamiento de los arcos, por lo que para representar esta situación en los circuitos equivalentes se sustituye la componente capacitiva (C) por una pseudocapacidad (CPE).

Para la muestra HIP-C026 (figura 8.11.a.), los valores de capacidad obtenidos del ajuste de los arcos indican según las capacidades teóricas (capítulo 7, tabla 7.4.), que el arco de más alta frecuencia ($10^{-7} > CPE_v > 10^{-10}$) corresponde a la contribución a la conductividad del

volumen (interior + borde de grano) de la muestra mientras que el de más baja frecuencia ($10^{-3} > CPE_e > 10^{-5}$) se asocia a la señal de la interfase entre la muestra y el electrodo de platino. De este modo, la situación en el intervalo de 900 a 450 °C se describiría mediante dos circuitos equivalentes formados por una resistencia unida en paralelo a una pseudocapacidad y que se unen entre sí en serie. Uno de ellos representa la contribución a la conductividad de los bordes de grano de la muestra (R_{bg} - CPE_{bg}) y otro a la de la interfase muestra-electrodo (R_e - CPE_e). Cuando la temperatura disminuye a 350 °C y hasta los 200 °C, la contribución de la interfase muestra-electrodo al proceso de relajación desaparece, registrándose exclusivamente la correspondiente al volumen de la muestra, lo que se describe a través de un único circuito R_{bg} -(CPE_{bg}).

La respuesta eléctrica de la muestra HIP-C046 (figura 8.11.b.) en el intervalo de 900 a 450 °C se describiría también mediante dos circuitos R(CPE) unidos en serie, pero en este caso los valores de capacidad obtenidos del ajuste de los dos arcos ($10^{-11} > CPE_1 > 10^{-12}$ y $10^{-6} > CPE_2 > 10^{-9}$) indican que, aunque algo desplazados de los valores teóricos, ambos están asociados a procesos de conductividad en borde de grano. Esto confirma que la conductividad en este rango de temperatura se debe a dos contribuciones diferentes de borde de grano (bg1 y bg2 para el arco de alta frecuencia y el arco de baja frecuencia respectivamente). Entre 400 y 300 °C sólo se distingue una única contribución a la conductividad (R_{bg1}) que se representaría mediante un único circuito R_{bg1} (CPE_1). A partir de los 250 °C la situación se describiría por un elemento capacitivo (CPE).

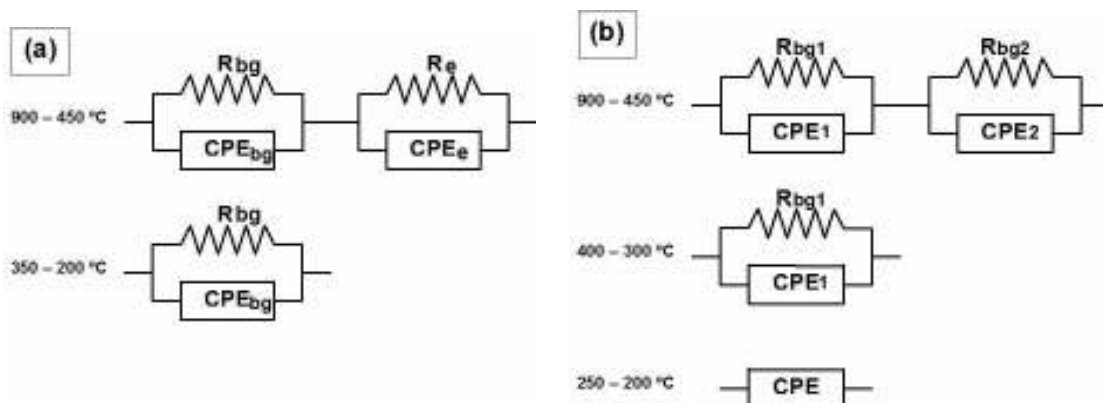


Figura 8.11: Circuitos equivalentes de las muestras HIP-C026 (a) y HIP-C046 (b) del sistema Sinter-HIP.

El comportamiento eléctrico de las dos muestras se comparó analizando la variación de la conductividad de cada una en función de la temperatura. Para ello, y al igual que en el sistema de muestras anterior, se calculó la conductividad de cada material a partir de los valores de resistencia obtenidos de los ajustes a los circuitos equivalentes (capítulo 4, ecuación 4.14.).

La conductividad total de cada muestra (sin separar las distintas contribuciones a la misma) se calculó considerando como la resistencia total (R_t) la correspondiente al punto corte con el eje IZ'1 del arco que representa el volumen para la composición HIP-C026, y para HIP-C046 la del punto de corte del arco del proceso bg2 (ver figura 8.10.a.). Asimismo, se obtuvieron los valores de conductividad de los procesos bg1 y bg2 de la muestra HIP-C046 por separado a partir de R_{bg1} y R_{bg2} (ver figura 8.10.b.). A partir de estos valores de conductividad se obtuvieron las correspondientes curvas de Arrhenius, a través de ecuación que relaciona el logaritmo de la conductividad con el inverso de la temperatura (capítulo 7, ecuación 7.2.).

En la figura 8.12. se muestran las rectas de ajuste así como sus correspondientes valores de energía de activación (E_a), obtenidas a partir de sus pendientes. Las rectas de conductividad de ambos materiales no muestran cambios significativos de pendiente en todo el intervalo de temperatura medido, lo que indica que la conductividad se rige por el mismo mecanismo de conducción a altas y bajas temperaturas. Se observa además, que la conductividad total para la muestra HIP-C046 es menor que la mostrada por HIP-C026 para un mismo valor de temperatura, a pesar de que el contenido de carbono es mayor. En cuanto a las energías de activación, son muy similares en ambas aunque se aprecia una leve disminución en la muestra HIP-C046, composición con la mayor cantidad de carbono.

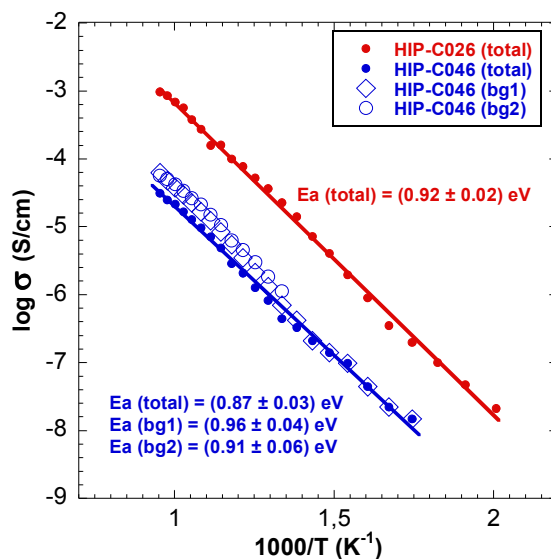


Figura 8.12: Representación de Arrhenius de la conductividad total de las muestras HIP-C026 y HIP-C046 y de las contribuciones por separado "bg1" y "bg2" de la HIP-C046.

Analizando los procesos de conductividad de borde de grano de HIP-C046 por separado, se observa, tal como se mostró con anterioridad, que para temperaturas en el intervalo de 900 a 450 °C ($0.85 < 1000/T < 1.38$) ambos contribuyen a la conductividad, mientras que para temperaturas inferiores a 450 °C sólo contribuye el proceso de alta frecuencia bg1. Las energías de activación asociadas a las dos contribuciones presentan ligeras diferencias, siendo la de bg1 ligeramente superior a la del proceso bg2.

La interpretación de los resultados obtenidos no es sencilla dado que los espectros de IC mostrados por los materiales son complejos y existe un elevado grado de interferencia entre las diferentes contribuciones a la conductividad total. En cualquier caso, el análisis de los resultados eléctricos se debe realizar considerando los aspectos químicos y microestructurales encontrados en cada material. Teniendo en cuenta que la alúmina pura es un material muy resistivo, la significativa respuesta eléctrica obtenida en las muestras debe estar asociada al carbono incluido en ambos materiales durante la sinterización y a las impurezas (Si, Ca, Fe y Na) detectadas. En la muestra HIP-C046 ha de considerarse además el efecto del carbón dopante añadido antes de la sinterización.

Los estudios microestructurales demostraron cómo las impurezas (mayoritariamente C, Si y Ca) forman una segunda fase localizada en los bordes de grano y puntos triples de la matriz en ambos materiales (figura 8.4.). En los sistemas basados en óxido de circonio está publicado que la sílice localizada en sus bordes de grano actúa en detrimento de la conductividad puramente iónica que presentan estos materiales al aumentar de forma

significativa la resistividad de las fronteras de grano de la matriz^{6, 7}. Estas impurezas reducen la conexión eléctrica entre los granos, bloqueando la corriente en el electrolito sólido. Otros trabajos sobre el sistema Ceria-Gadolinia⁸ apuntan a un aumento de la resistividad de los bordes de grano de hasta 50 veces, incluso cuando la cantidad de sílice es tan sólo de 500 ppm. En nuestro sistema de muestras, sin embargo, la presencia de esta impureza en los bordes de grano y puntos triples de la alúmina produce un efecto contrario, pasando de un comportamiento dieléctrico típico del óxido de aluminio a procesos de conductividad medibles. El efecto de la segunda fase silícica parece depender por tanto de la naturaleza de la matriz en la que está incluida. Si la matriz es un electrolito como es el caso de los trabajos anteriormente mencionados, su presencia provoca la disminución de la conductividad del material. Por el contrario, si la matriz es un dieléctrico como en nuestro sistema de muestras la fase de silicio actúa aumentando su conductividad. En este efecto ha de tenerse en cuenta además no sólo el papel de la sílice si no también el del resto de impurezas que forman la fase conductora. En este sentido, en la bibliografía se recoge la existencia de un proceso por el cual una impureza de naturaleza aislante incluida en un material es capaz de disolver otras especies y dirigir las al borde de grano, confiriéndole unas propiedades eléctricas notorias y muy diferentes al del material base. Tal efecto denominado “efecto excavadora”, descrito previamente en el capítulo 6 de esta memoria (sección 6.6.), fue relatado por primera vez por Butler y Drenan⁹. Estos autores sugirieron que la adición de pequeñas cantidades de alúmina a muestras de óxido de circonio ejercía un efecto “limpiador” sobre las impurezas de sílice del material, retirándolas hacia los bordes de grano de la matriz del conductor iónico y produciendo una disminución de su conductividad al aumentar la resistencia de los bordes de grano. Este efecto se ha confirmado con posterioridad por otros autores en materiales de similares características¹⁰. En el caso del sistema que estamos considerando, la sílice sería la fase responsable de solubilizar el carbón introducido durante la sinterización y el resto de impurezas y llevarlas a los bordes de grano y puntos triples de la matriz.

La segunda fase compleja de borde de grano sería por tanto la responsable del aumento de conductividad de los materiales respecto del comportamiento dieléctrico que muestra el óxido de aluminio. Esta teoría está apoyada por la baja solubilidad que el carbono y el resto de impurezas presentan en la red del corindón, motivo por el cual la influencia del interior de grano en la conductividad de los materiales sería muy pobre. Así la respuesta eléctrica obtenida del volumen del material en la composición HIP-C026, se debe principalmente a la contribución de sus bordes de grano y lo mismo sucede en la muestra HIP-C046, donde los dos procesos de conducción observados se asocian con dos procesos diferentes de conductividad en borde de grano (bg1 y bg2). Los valores de energías de activación calculados para ambos materiales (~1 eV) además, son típicos de fenómenos de conductividad por salto de portadores entre vacantes a lo largo de las fronteras de grano¹¹.

La confirmación de que el carbono está incluido en una fase que impide su combustión durante las medidas IC bajo temperatura y en aire se demuestra en la figura 8.13. Como ejemplo, en esta figura se representa la evolución del espectro de impedancia de la muestra HIP-C046 con el tiempo a 600 °C (figura 8.13.a.). Se observa cómo los espectros tomados a 0, 1, 2, 6 y 12 horas se superponen. Este resultado proporciona la evidencia de que la fase que da lugar al proceso de conducción en los materiales es estable y no se elimina durante el calentamiento. Esto mismo se demuestra a través de los análisis termogravimétricos realizados en las muestras sinterizadas (figura 8.13.b.), donde sólo se aprecia una mínima pérdida de peso hasta los 200 °C, a consecuencia de la eliminación del agua adsorbida en la superficie de las muestras, mientras que para el resto del intervalo de temperatura medido la masa se mantiene constante.

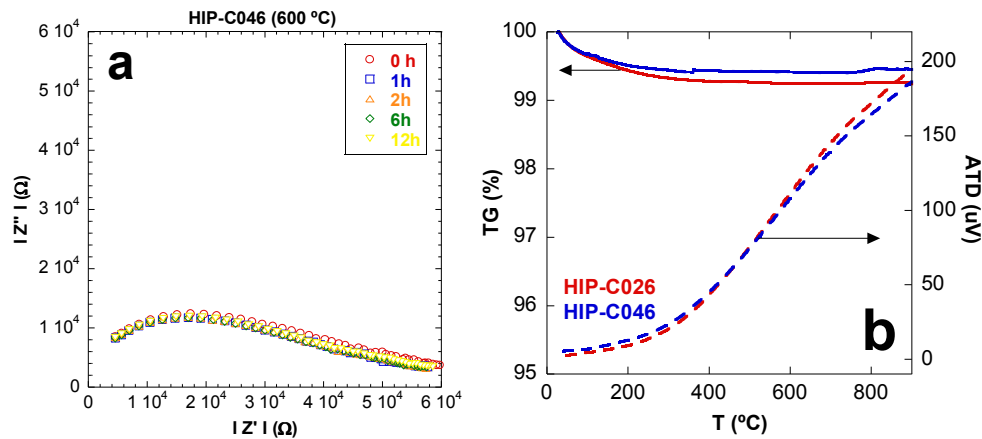


Figura 8.13: (a) Evolución con el tiempo a 600 °C de la conductividad de la muestra HIP-C046 y (b) termogramas y análisis térmicos diferenciales registrados en aire de las muestras sinterizadas del sistema sinter-HIP.

No obstante, la composición de la segunda fase y su localización en los materiales no explica las diferencias observadas en el comportamiento eléctrico de las dos muestras, dado que ambas tienen concentraciones de carbono procedente de la sinterización y de impurezas similares y además presentan la misma localización de la fase secundaria.

Las diferentes respuestas eléctricas deben relacionarse entonces con la presencia de los agregados de carbón activo y las dos estructuras observadas en la fase secundaria de la composición HIP-C046. En este sentido, la muestra HIP-C046 presentó valores de conductividad inferiores a la HIP-C026 para todo el intervalo de temperatura medido. Esto apunta a la existencia de un proceso de conductividad limitante en la muestra que contiene las partículas de carbón activo. Si tenemos en cuenta que HIP-C046 contiene dos tipos de carbono de diferente cristalinidad (carbono dopante y carbono incluido durante la sinterización) y que cada uno se distribuye de una manera distinta en el material (como agregados aislados o formando una fase minoritaria con Si y Ca en los bordes de grano y puntos triples) su menor valor de conductividad podría explicarse atendiendo a que los agregados de carbón activo actuarían como elementos bloqueantes, interrumpiendo en parte la conectividad de la fase de borde de grano responsable de la conductividad. Al mismo tiempo, recordando los resultados obtenidos en el anterior sistema de muestras de alúmina dopada con partículas de carbón activo (capítulo 6), parte del carbono gaseoso se depositaría en estos agregados de manera similar a la descrita entonces. Esto haría que en esta muestra, parte de ese carbono no se depositara en los bordes de grano por lo que la concentración de la capa grafitica en HIP-C046 sería inferior a HIP-C026, de ahí su menor conductividad. Los dos procesos de conductividad de borde de grano observados en esta muestra se explicarían en base a las dos diferentes distribuciones y estructuras que adopta su segunda fase de borde de grano. La capa de carbono grafitica paralela a los bordes de grano y el núcleo de C, Si y Ca con estructura cristalina de corto alcance observados por MET (figura 8.7.c.) formarían dos caminos diferentes de conducción, traduciéndose en los espectros IC en las dos contribuciones de borde de grano observadas.

8.2. Conclusiones

En base a los resultados de la caracterización y del estudio de las propiedades eléctricas de los materiales de alúmina dopada con carbono que componen este sistema de muestras, podemos llegar a las siguientes conclusiones:

- El prensado isostático en caliente conduce a resultados similares al uniaxial en términos de calidad del proceso de sinterización. Igualmente se produce la introducción de carbono procedente de los elementos del horno y la solubilización de una parte en la red cristalina del óxido de aluminio.
- La distribución de los diferentes tipos de carbono se muestra similar a la encontrada en los sistemas anteriores: las partículas irregulares y amorfas del carbón dopante se distribuyen homogéneamente en la matriz de alúmina y el carbono incorporado durante el proceso de sinterización se localiza en los bordes de grano y puntos triples formando una segunda fase continua junto impurezas de Si y Ca.
- En la muestra con un 0.26% en peso de carbono, la segunda fase de C, Si y Ca presenta un orden a muy corto alcance de nanodominios de grafito. Esta fase secundaria es la responsable del proceso de conductividad de borde de grano medido en el material ($CPE = 10^{-7} - 10^{-10}$ F), al formar caminos de conducción a través de los bordes de grano de la matriz.
- En la muestra con un 0.46% en peso de carbono, la segunda fase se distribuye con dos estructuras y localizaciones diferentes: una fase de C, Si y Ca, con estructura similar a la observada en la otra composición, incluida en el interior de los puntos triples de la matriz y una estructura de capas de grafito ordenadas paralelamente tapizando los bordes de los puntos triples y de los granos de alúmina. Estas dos diferentes distribuciones de la segunda fase se reflejan en la presencia de dos contribuciones de borde de grano distintas a la conductividad en este material (alta frecuencia: $CPE_1 = 10^{-11} - 10^{-12}$ F y baja frecuencia: $CPE_2 = 10^{-6} - 10^{-9}$ F).
- Rodeando los agregados de C dopante que contiene la composición con un 0.46% C se forma una capa ordenada de grafito similar a la observada en los bordes de grano. Esto indica el papel del C dopante como centro de condensación para el carbono incorporado en la sinterización, al igual que lo observado en el sistema *Glassy*. Las partículas del C dopante rebajan la conductividad de esta muestra respecto a aquella no las contiene en más de un orden de magnitud por dos efectos: al interrumpir físicamente la continuidad de las segundas fases de bordes de grano y al limitar la disolución del carbono en dichas fases y en la red de la matriz por actuar como centros de condensación del carbono del sinterizado

8.3. Referencias

- ¹ Litton, D. A., Garofalini, S. H., *Atomistic structure of sodium and calcium silicate intergranular films in alumina*. Journal of Materials Research, **14**, 1418-1429 (1999).
- ² Shiratori, Y., Tietz, F., Penkalla, H. J., He, J. Q., Shiratori, Y., Stöver, D., *Influence of impurities on the conductivity of composites in the system (3YSZ)_{1-x} - (MgO)_x*. Journal of Power Sources, **148**, 32-42 (2005).
- ³ Rhee, Y-W., Lee, H-Y., Kang, S-J, L., *Diffusion induced grain-boundary migration and mechanical property improvement in Fe-doped alumina*. Journal of the European Ceramic Society, **23**, 1667-1674 (2003).
- ⁴ González, M., Landa-Cánovas, A. R., Hernández, M. T., *Pyrolytic and graphitic carbon: pressure induced phases segregated in polycrystalline corundum*. Applied Physics, **81**, 865-869 (2005).
- ⁵ Oberlin, A., *Pyrocarbons*. Carbon **40**, 7-24 (2002).
- ⁶ Badwal, S. P. S., *Grain boundary resistivity in zirconio-based materials: effect of sintering temperatures and impurities*. Solid State Ionics **76**, 67-80 (1995).
- ⁷ Leach, C. A., *Sintering of magnesium partially stabilized zirconia – behaviour of an impurity silicate phase*. Material Science and Technology, **3**, 321-324 (1987).
- ⁸ Cho, P-S., Lee, S. B., Kim, D-S., Lee, J-H., Kim, D-Y., Park, H-M., *Improvement of grain-boundary conduction in gadolinia-doped ceria by the addition of CaO*. Electrochemical and Solid-State Letters, **9**, 399-402 (2006).
- ⁹ Butler, E. P., Drenan, J., *Microstructure analysis of sintered high-conductivity zirconia with Al₂O₃ additions*. Journal of the American Ceramic Society, **65**, 474-478 (1982).
- ¹⁰ Feighery, A. J., Irvine, J. T. S., *Effect of alumina additions upon electrical properties of 8 mol% yttria-stabilised zirconia*. Solid State Ionics, **121**, 209-216 (1999).
- ¹¹ Kröger, F. A., *Electrical properties of α -Al₂O₃*. Advanced in Ceramics, **10**, 1-15 (1984).

CAPÍTULO 9
Implantación de C en materiales de Al_2O_3 :
Sistema JPI

9.1. Resultados experimentales y discusión

Hasta el momento, en los sistemas de muestras estudiados se ha intentado simular de cierta forma la contaminación que los aislantes de alúmina sufrirán por la generación en su interior de carbono a partir de reacciones de transmutación. No obstante, existirá también una contaminación superficial debida al impacto de partículas de carbono procedentes de la erosión de los materiales de grafito y/o ciertos carburos utilizados en el reactor de fusión. En función de la energía con la que impacten estas partículas sobre los aislantes se producirá un depósito superficial o penetrarán (se implantarán) en las primeras capas de la superficie.

Se sabe que cuando un ión acelerado incide sobre un material, se produce una rápida transferencia de energía del ión a los átomos del sustrato implantado¹. Como resultado, la estructura original del material puede verse desordenada, algunos de sus átomos pueden abandonar la superficie implantada y a su vez los iones implantados quedar alojados en ella. Estas modificaciones se producen en la región superficial del material implantado, mientras que el resto de su volumen no se modifica². En la región implantada se producen de esta manera desequilibrios estructurales que pueden comprender desde altas concentraciones de defectos puntuales (vacantes, intersticiales) en la red cristalina, pasando por la aparición de nuevas fases hasta incluso la amorfización total de esa región³. Al mismo tiempo puede producirse la ionización de los átomos de la red, la formación de soluciones sólidas sobresaturadas o la precipitación de las especies implantadas⁴. Estas modificaciones dependerán de la naturaleza del ión implantado (masa y carga) y del sustrato (tipo de enlace, densidad) y de las condiciones en las que se realice la implantación (energía del haz, dosis iónica y temperatura).

En figura 9.1. se muestra una representación esquemática de la influencia de los iones implantados en la microestructura de un material cristalino⁵. En la zona 1, donde se representa una implantación realizada a una dosis baja, la estructura cristalográfica de la superficie se daña de una manera similar a como ocurriría mediante el pulido mecánico de la misma. La región 2, implantada con una mayor dosis, presenta ya el inicio de la formación de una capa amorfa por debajo de la superficie, que aumenta en espesor según lo hace la dosis de implantación hasta llegar a un valor en el que la zona amorfizada alcanza la superficie (zona 3). No obstante, las dosis de iones necesarias para producir estos tres regímenes microestructurales variarán como ya se ha comentado, en función de la energía del haz implantado y de la naturaleza del ión y del sustrato considerados.

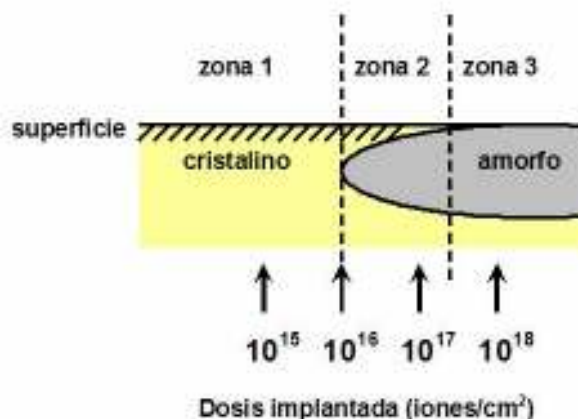


Figura 9.1: Representación esquemática de tres regímenes microestructurales que pueden ocurrir por la implantación de iones en materiales cristalinos

En este capítulo se muestra un estudio de la contaminación por implantación de carbono de los aislantes de alúmina. Para este estudio se prepararon tres discos de α -Al₂O₃ densa

sinterizados a 1550 °C en los que la cara elegida para la implantación se pulió hasta un acabado especular. Dos de estos discos (denominados I1 e I2) se implantaron en la Escuela de Ingeniería de la Universidad de Sussex (UK) con iones C⁺ a dos dosis diferentes (I1: 1x10¹⁷ e I2: 5x10¹⁷ iones/cm²) empleando en ambos casos un haz de iones monoenergético de 75 keV. El tercer disco de alúmina se dejó sin implantar con fines comparativos.

Los materiales implantados así como la alúmina no implantada se examinaron empleando diversas técnicas de caracterización. En las secciones 9.1.1.2. y hasta la 9.1.1.7. de este capítulo se recogen los diferentes estudios cristalográficos, analíticos, y microestructurales realizados sobre las mismas. Previo a la caracterización, en la sección 9.1.1.1. se muestran los resultados obtenidos de la simulación de la implantación realizada con un programa de cálculo basado en el método de Monte Carlo.

El efecto de la implantación en las propiedades aislantes de los materiales se estudió a través de medidas de conductividad superficial en función de la temperatura. Los resultados de estas medidas se recopilan en la sección 9.1.1.8., donde además se discuten las modificaciones eléctricas detectadas en base a lo observado en la caracterización.

Finalmente y con objeto de estudiar si las modificaciones producidas por la implantación pueden eliminarse o rebajarse, las muestras implantadas se sometieron a un tratamiento térmico en aire a 450 °C durante dos tiempos de exposición prolongados de 10 y 20 horas. Las muestras calentadas fueron de nuevo caracterizadas, mostrándose en las secciones 9.1.2.1. y 9.1.2.2. los resultados de dicha caracterización. El efecto de este tratamiento sobre las propiedades eléctricas de los materiales volvió a estudiarse a través de medidas de conductividad superficial, mostrándose los resultados de estas medidas en la sección 9.1.2.3. y correlacionándose de nuevo con sus características analíticas y cristalográficas.

9.1.1. Caracterización de los materiales implantados

La implantación de los materiales produjo un oscurecimiento de las superficies implantadas que se mostró gradual con la dosis de carbono hasta adquirir un color gris metalizado en aquella tratada con la mayor dosis iónica (figura 9.2.).

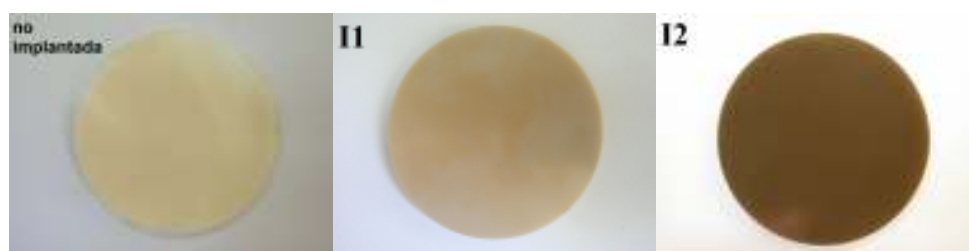


Figura 9.2: Aspecto de las muestras de α -Al₂O₃ no implantada e implantadas con iones C⁺ a 75 keV y dosis de 1x10¹⁷ (I1) y 5x10¹⁷ (I2) iones/cm².

9.1.1.1. Simulación de la implantación iónica

Previo a la caracterización física de los materiales y con fines comparativos, se realizó una simulación del efecto de la implantación empleando el programa de simulación *SRIM 2006*⁶ (Transport of Ions in Matter). Este programa emplea como técnica de cálculo la aproximación de colisiones binarias (BCA) enmarcada dentro del método de Monte Carlo, un modelo estadístico que consiste en seguir un número elevado de trayectorias individuales de

un gran número de iones, tomando de forma aleatoria sus condiciones de partida (posición, velocidad). Este método considera que cada ión implantado colisiona exclusivamente con el átomo del material a implantar (blanco) más cercano, es decir, que en cada colisión sólo intervienen dos partículas. En la figura 9.3. se muestra un esquema representativo de las distintas etapas que sigue el ión implantado en su recorrido a través del blanco según el programa de simulación. En esta colisión binaria, el ión perderá parte de su energía cinética de forma elástica transfiriéndosela al blanco, y parte de forma inelástica interactuando con los electrones del medio a medida que avanza por éste. Cuando la energía cinética del ión disminuye hasta a un valor inferior a una energía umbral dada el ión se frena, quedando alojado en una posición concreta del material implantado. Si la energía transferida por el ión al átomo del blanco es superior a su energía de enlace con la red cristalina, entonces se crea un defecto de par de Frenkel (intersticial-vacante), dejando en el lugar que ocupaba en la red una vacante y añadiéndose este ión desplazado a la lista de iones a seguir. El programa de cálculo es capaz de contabilizar el daño (vacantes, intersticiales, etc.,) producido por una cascada de colisiones. Finalmente se obtiene un histograma estadístico de las posiciones finales de los iones implantados (perfil de implantación) que da una idea de su distribución dentro del material, así como del daño generado por la implantación en el material base.

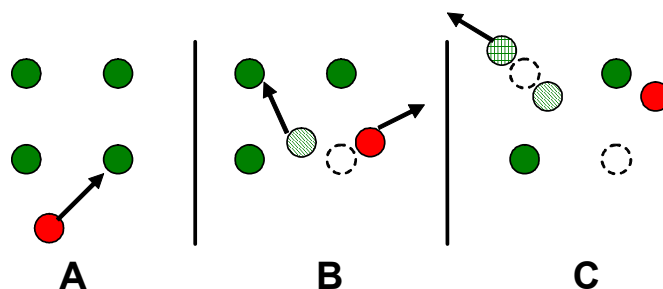


Figura 9.3: Seguimiento de los iones implantados y desplazados tras las colisiones. A: el ión implantado (rojo) impacta contra uno de los iones del blanco (verde); B: el ión impactado (verde rayado) se desplaza de su posición en la red dejando una vacante (círculo punteado) y a su vez colisiona con otro ión del blanco (verde) mientras que el ión implantado (rojo) se desplaza tras la colisión; C: la colisión secundaria produce el desplazamiento de un segundo ión de la red (verde cuadrado) dejando una vacante en su lugar mientras que el ión colisionante (verde rayado) y el implantado (rojo) se quedan ocupando posiciones intersticiales en la red.

Para un ión y blanco determinados, el perfil de implantación depende exclusivamente de la energía de incidencia del haz de iones implantados⁷. La dosis de implantación en este tipo de simulaciones sólo supone una mayor o menor definición de las curvas obtenidas pero no una variación en su forma. En base a esto y para evitar la sobrecarga del programa de cálculo la simulación se realizó para una tasa de dosis de 10^5 iones/ cm^2 , dosis muy inferior a la experimental pero que permite obtener gráficos con una óptima definición. Para el cálculo de simulación, además de la dosis, es necesario definir otra serie de parámetros referentes a las características del haz iónico (número atómico y masa atómica del ión, energía y ángulo de incidencia del haz sobre el blanco) y del material a implantar (número atómico, masa atómica y densidad). Los parámetros utilizados en la simulación de nuestros materiales se recogen en la tabla 9.1.

Tabla 9.1: Parámetros empleados en la simulación de la implantación por SRIM 2006.

SIMULACIÓN SRIM 2006	Ión implantado	Blanco
Nombre (símbolo)	Carbono (C)	Oxido de aluminio (Al ₂ O ₃)
Nº atómico	6	O(8) ; Al(13)
Masa atómica (uma)	12	O(16) ; Al(27)
Densidad teórica (g/cm ³)	-	3.97
Energía de haz de iones (keV)	75	-
Tasa de dosis (iones/cm ²)	10 ⁵	-
Angulo de incidencia del haz (º)	0	-

En la tabla 9.2. se muestran los resultados obtenidos con el programa de simulación. Para las condiciones impuestas, el programa predice la posición del máximo de iones implantados (rango proyectado (Rp)) a una profundidad de 1330 Å desde la superficie de la alúmina. Al mismo tiempo, los cálculos teóricos nos dan información sobre el grado de transferencia de energía del haz iónico sobre el blanco implantado (dE/dx), que representa el ritmo al que un ión con una energía dada va cediendo esa energía al material conforme avanza en su interior. Aunque el grado de pérdida de energía no es constante en toda la trayectoria del ión en el interior del material, este valor proporciona una primera aproximación a la magnitud de este parámetro. Esta transferencia de energía ocurre por diversos mecanismos, pero los procesos dominantes son dos: excitación de estados electrónicos (o interacción electrónica) y colisiones nucleares entre los iones incidentes y los iones del material (interacción nuclear). De ahí que el grado de traspaso de energía tenga dos componentes, una electrónica (dE/dx_{elec}) y otra nuclear (dE/dx_{nucl}). En términos generales, la componente nuclear es siempre muy inferior frente a la electrónica, llegando a ser despreciable en muchas ocasiones. Para el caso aquí estudiado se observa cómo, efectivamente, el término electrónico es casi cinco veces mayor que el nuclear, lo que supone que los procesos derivados de la excitación electrónica cobren especial relevancia a la hora de explicar la degradación superficial del material.

Tabla 9.2: Simulación llevada a cabo con SRIM 2006 del rango proyectado (Rp) y del grado de transferencia de energía electrónica ((dE/dx)_{elec}) y nuclear ((dE/dx)_{nucl}) para las muestras de Al₂O₃ implantadas con C+.

Ión	Energía del haz (keV)	R _p (Å)	(dE/dx) _{elec} (keV/µm)	(dE/dx) _{nucl} (keV/µm)
C ⁺	75	1320	437.5	92.2

Además de los parámetros anteriores, la simulación permite obtener el conjunto de representaciones que se recogen en la figura 9.4.

El gráfico 9.4.a. muestra la simulación de las trayectorias de los iones carbono dentro de la alúmina y el daño que producen en su viaje en el interior de la red cristalina. El resultado es una nube de puntos que representan las vacantes “primarias” generadas por los iones C a su paso (puntos rojos) y las vacantes “secundarias” generadas por los átomos de Al y O desplazados de su posición en el cristal por su colisión con los iones de C y que actúan a su vez como proyectiles secundarios (puntos verdes: vacantes generadas por el Al; puntos azules: vacantes generadas por el O). En la figura se observa una proporción superior de vacantes secundarias que primarias, lo que se explica según la teoría BCA como debida a que cada ión de C choca exclusivamente con un único ión de la red de alúmina (Al u O), creando una única vacante, mientras que los iones de Al y O desplazados pueden chocar

con varios iones de la red hasta frenarse, creando varias vacantes “secundarias” por cada uno de ellos. En este sentido, se estima que un sólo átomo de Al u O puede causar hasta 1000 vacantes mientras que el C solamente produce una.

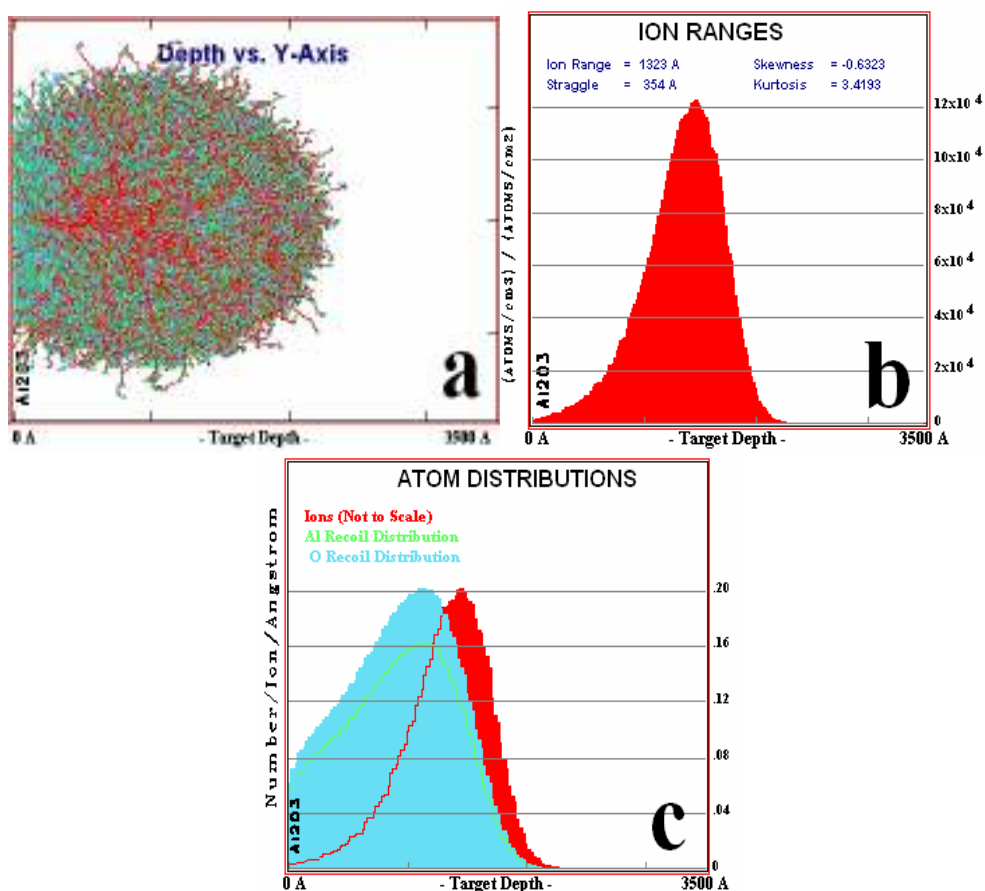


Figura 9.4: Simulación por SRIM 2006 de la implantación de iones C en Al₂O₃ para una energía de 75 keV y una tasa de dosis 10⁵ iones/cm²: (a) vacantes generadas por el impacto de los iones C (puntos rojos) y por los átomos de blanco desplazados de sus posiciones por los iones implantados (puntos verdes: vacantes creadas por Al; puntos azules: vacantes generadas por O); (b) perfil de implantación de los iones C dentro de la alúmina; (c) perfil de implantación del C (rojo) y distribuciones de los iones de Al y O desplazados por la implantación (verde y azul respectivamente).

En la figura 9.4.b. se representa la distribución de los iones implantados en el blanco, o lo que es lo mismo, el perfil de implantación del carbono en el interior de superficie de la alúmina. Para las condiciones de implantación elegidas este perfil presenta una forma gaussiana, donde la mayor parte de los iones implantados (90%) se localizan a una profundidad estimada entre 1000 y 1800 Å desde la superficie (el máximo estaría localizado en 1320 Å, tal como se indicó en el rango proyectado de la tabla 9.2.) mientras que la distribución de iones por delante y por detrás de este intervalo muestra un cierto grado de la asimetría. Este perfil gaussiano es típico de las implantaciones monoenergéticas donde la pérdida de energía de los iones en la colisión es de naturaleza estadística⁸. El programa de simulación pronostica además una penetración máxima de los iones carbono de 2200 Å desde la superficie del material. La unidad en la que se expresa la concentración de iones en este tipo de representación ((átomos/cm³)/(átomos/cm²)), aunque inusual, sirve para calcular la concentración de carbono a una profundidad dada simplemente multiplicando por la dosis implantada en cada caso (iones/cm²). Para nuestro sistema de muestras al máximo

de implantación que aparece a 1320 Å le corresponde un valor de 6.3×10^{22} iones C/cm³ implantados.

El programa de simulación permite obtener además una representación más completa del perfil de implantación (figura 9.4.c) donde se muestran tanto el perfil del C (rojo) como las distribuciones de los iones Al (verde) y O (azul) desplazados de sus posiciones. En ella se observa cómo las distribuciones de aluminio y oxígeno presentan también una forma gaussiana, aunque más asimétrica que la correspondiente al carbono. Estas distribuciones se encuentran desplazadas hacia la superficie de la alúmina lo que estaría indicando que los de iones O y Al movidos de sus posiciones de red tienden a acumularse en la zona más externa de la superficie. Como se indicó anteriormente, cuando los iones llegan al blanco se produce en primer lugar una interacción de tipo electrónico entre ambos en la que el ión implantado cede la mayor parte de su energía inicial al substrato, tal como se desprende del valor de (dE/dx_{elec}) . En esta transferencia de energía no se producen desplazamientos de los iones de la red, de ahí que en los primeros nanómetros de la gráfica 9.4.c. se observe un número de Al y O desplazados bastante bajo. Una vez que el ión implantado ha cedido la mayor parte de su energía en la colisión inicial, la energía restante le permite moverse en el interior del material y chocar con otros iones del blanco pero esta vez por colisiones inelásticas en las que se produce el movimiento de los iones de red de sus posiciones originales. En estos desplazamientos se crean numerosas vacantes y a la vez los iones sufren un “efecto de retroceso”, alojándose en regiones más superficiales respecto de sus posiciones originales lo que se traduce en las curvas del Al y O en un máximo desplazado hacia profundidades menores respecto del perfil del C implantado.

Otro de los efectos pronosticados por el programa de simulación es la eliminación de los átomos más superficiales del blanco durante la implantación, comúnmente denominado por el término inglés “sputtering”. Cuando los iones implantados transfieren a un átomo de la superficie del blanco una energía mayor a la de su enlace en el cristal, el átomo es eyectado. En la tabla 9.3. se recogen los resultados de los cálculos del rendimiento de sputtering correspondientes a nuestra simulación. La unidad en la que se expresa el sputtering (átomo/ión) hace referencia al número de átomos del blanco que se arrancan de la superficie por cada ión incidente.

Tabla 9.3: Rendimiento de “sputtering” de la superficie de α -Al₂O₃ implantada con iones C⁺ a 75 keV. La unidad (átomo/ión) indica el número de átomos del blanco eliminados por cada ión incidente.

Rendimiento de sputtering	
	Átomo /ión
Total	0.678
Al	0.246
O	0.432

De los datos de la tabla se deduce por una parte que no todos los iones implantados producen este efecto y por otro lado, que el arranque no es el mismo para el Al que para el O, siendo aproximadamente el doble para el anión que para el catión en la red de alúmina.

Esta eliminación preferencial del oxígeno superficial se atribuye al denominado efecto de “sputtering radiolítico”⁹. De nuevo recordemos que cuando el ión impacta sobre un material con enlace iónico, la energía electrónica (dE/dx_{elec}) que lleva se transfiere al blanco, produciéndose la generación de un par electrón-hueco (excitón) que se localiza en los aniones del substrato. En el proceso de desexcitación (al recombinarse el electrón con el

hueco) el excitón transfiere su energía y momento preferentemente a estos aniones al estar localizado sobre ellos y en este traspaso se provoca la expulsión de estos iones la superficie del material. Se produce de esta manera una eliminación preferencial del anión frente al catión, tal cómo predice el programa de cálculo (tabla 9.3.).

9.1.1.2. Medidas de difracción de rayos X de ángulo rasante

Como se comentó previamente, la implantación iónica de los materiales cerámicos puede causar en la microestructura de las zonas implantadas la deformación de la red cristalina, transformaciones de fases, amorfización e incluso la formación de partículas o pequeños agregados de las especies implantadas. Para analizar estos posibles cambios en la estructura cristalina de nuestros materiales se realizaron medidas por difracción de rayos X.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la simulación, la profundidad límite de implantación se sitúa a 2200 Å desde la superficie, estando la máxima concentración de iones implantados localizada en el intervalo de 1000 a 1800 Å. Para el análisis por DRX de esta zona tan poco profunda se necesita emplear ángulos de incidencia del haz de rayos-X muy bajos (ángulos rasantes) que sólo penetren en las capas más externas de la muestra. Para averiguar el ángulo más apropiado para el análisis de esta región se llevaron a cabo una serie de cálculos con un programa comercial (MAC Calculator¹⁰) capaz de estimar la profundidad de penetración del haz de rayos X con un determinado ángulo de incidencia sobre un material considerando su composición, empaquetamiento y densidad. Como ángulos rasantes se escogieron 0.1°, 0.5° y 1°, ángulos que son coincidentes con los utilizados en trabajos anteriores sobre implantación de muestras de alúmina cristalina con iones de zirconio, cobre y titanio¹¹, En la tabla 9.4. se recogen los valores teóricos de penetración de la radiación (los que corresponden al 100%), siendo de 4.400, 22.000 y 44.000 Å para los ángulos de 0.1, 0.5 y 1.0° respectivamente.

Tabla 9.4: Porcentajes de señal recogida por los análisis DRX en función del ángulo rasante utilizado.

% señal recogida	Espesor desde la superficie en función del ángulo de incidencia (Å)		
	0.1°	0.5°	1.0°
100%	4400	22000	44000
90 %	2200	11000	22000
68 %	1470	7333	14700

Para los tres ángulos escogidos, la penetración supera con mucho a la zona implantada de los materiales, sin embargo hay que tener en cuenta que, al trabajar con ángulos rasantes, del 100% de la información que se recoge y se refleja en el espectro DRX, el 90% corresponde a la mitad de la profundidad total afectada, y el 68% al primer tercio respecto de la superficie. Es decir, que a pesar de que el haz de rayos-X penetra en todos los casos a una profundidad muy superior a la implantada, la información correspondiente a la zona más superficial (y por tanto a la región implantada) tiene el mayor peso en el espectro de DRX. Teniendo esto en cuenta, se escogió como ángulo de trabajo el de 0.1°, donde la mayor parte de la información obtenida (90 %) se correspondería con los primeros 2.200 Å de los materiales, coincidiendo con la máxima profundidad a la que se implanta el carbono en las muestras. Sin embargo, los difractogramas registrados con este ángulo mostraron picos de difracción muy poco intensos y definidos que no pudieron ser analizados. En base a este resultado se escogió como ángulo de medida el siguiente menor (0.5°), comprobándose que

los máximos obtenidos correspondían con los registrados a 0.1° pero con una definición e intensidad lo suficientemente alta como para poder ser examinados.

La figura 9.5. muestra los difractogramas de ángulo rasante a 0.5° de las muestras implantadas junto con el correspondiente a una muestra de alúmina pura de iguales características a las anteriores pero no implantada. Se observa que para ambas implantaciones, e independientemente de la dosis de carbono, los únicos máximos de difracción registrados corresponden a la fase de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ficha JCPDS n° 42-1468), coincidiendo además con el difractograma de la muestra de alúmina pura. Mediante esta técnica de análisis, se deduce por tanto que la implantación de carbono en estas condiciones no evidencia la formación de otras fases de la alúmina ni de compuestos cristalinos formados entre ella y el carbono implantado, o de formarse, la proporción es tan pequeña que se encuentra por debajo del límite de detección del equipo de medida.

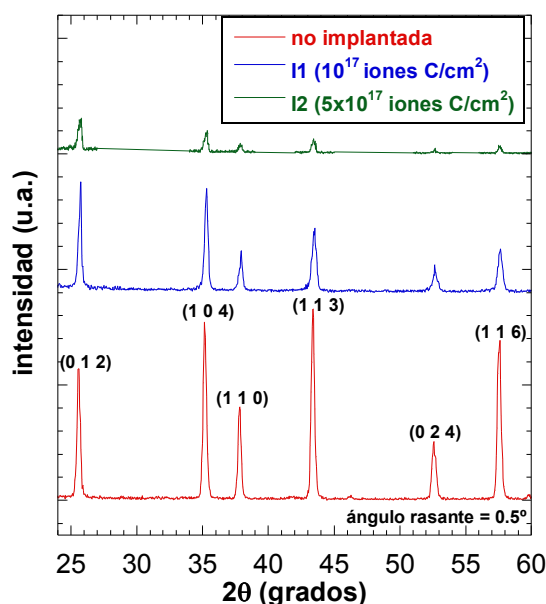


Figura 9.5: Difractograma de ángulo rasante de la muestra de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no implantada y de las implantadas I1 e I2 del sistema JPI.

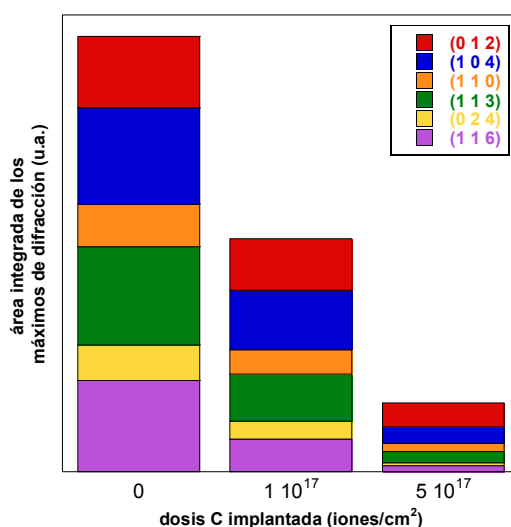
Para estudiar con más detalle los difractogramas obtenidos se realizó un estudio de la posición y de la anchura a la semialtura de los máximos (tabla 9.5.). Respecto a la alúmina no implantada, parece haber un ligero desplazamiento de los picos en los materiales implantados hacia ángulos mayores, aunque no es una tendencia muy marcada ni ocurre en las dos muestras implantadas por igual. Así, mientras que el máximo (1 1 3) se mueve hacia ángulos mayores en los materiales implantados, en los máximos (0 2 4) y (1 1 6) sólo se observa un ligero desplazamiento de los picos para I1, mientras que en la muestra I2 no ocurren.

La anchura a la semialtura de los picos mostró una tendencia todavía menos clara. En las tres primeras reflexiones la anchura es mayor en I2 que en el material sin implantar e implantado con la menor dosis, lo que estaría de acuerdo con que su estructura cristalina se hubiera modificado más a causa de una mayor implantación. Sin embargo, los tres siguientes picos presentan la pauta contraria, siendo más anchos en I1 que en I2. Rigurosamente, los resultados no son coherentes y no debemos concluir en base a ellos que haya habido una modificación de la cristalinidad de la alúmina con la implantación.

Tabla 9.5: Posición y anchura a la semialtura de los máximos de difracción correspondientes al difractograma de la figura 8.5.

Máximo DRX	Muestra	2θ (°)	Anchura a la semialtura (°)
(0 1 2)	no implantada	25.56	0.28
	I1	25.70	0.26
	I2	25.70	0.30
(1 0 4)	no implantada	35.15	0.30
	I1	35.31	0.29
	I2	35.23	0.34
(1 1 0)	no implantada	37.81	0.28
	I1	37.93	0.29
	I2	37.90	0.31
(1 1 3)	no implantada	43.40	0.30
	I1	43.50	0.43
	I2	43.52	0.40
(0 2 4)	no implantada	52.60	0.35
	I1	52.65	0.35
	I2	52.60	0.20
(1 1 6)	no implantada	57.56	0.31
	I1	57.62	0.43
	I2	57.56	0.32

No obstante, en los difractogramas se hace patente una disminución de la intensidad de los máximos de difracción con el aumento de la dosis de carbono implantado. Esta evolución con la tasa de dosis se puede observar con mayor claridad en la figura 9.6., donde se representa el valor de la integral bajo el área de los máximos de difracción en función de la dosis de carbono implantada. Este mismo efecto se ha observado con anterioridad en muestras de α -alúmina policristalina implantada con zircón¹¹ o en películas de ZnO implantadas con plata y estaño¹² o nitrógeno¹³. En estos trabajos se concluyó que el aumento del área de los máximos de difracción con la tasa de dosis se debía a un incremento del volumen y del grado de amorfización del sustrato implantado al ir aumentando la cantidad de defectos producidos.


Figura 9.6: Variación del área integrada de los máximos de difracción de la figura 8.5. con la dosis implantada de carbono.

Por tanto, los resultados obtenidos por la técnica DRX de ángulo rasante muestran cómo la implantación produce una modificación cristalográfica en la superficie de los materiales, posiblemente debida a la amorfización de la estructura de la α -alúmina, dado que no se puede detectar la formación de otras fases del óxido de aluminio.

9.1.1.3. Caracterización óptica por espectroscopía de IR

Las muestras implantadas así como la alúmina no implantada se sometieron a un análisis por espectroscopía de IR, obteniéndose los espectros recogidos en la figura 9.7.

El espectro del material sin implantar se mostró compatible con el encontrado en la bibliografía para el corindón¹⁴ con todas las bandas presentes y bien definidas posicionadas a las frecuencias de 726, 626, 518, 496 y 474 cm^{-1} . Para las muestras implantadas se observó cómo los niveles crecientes de dosis de implantación producen el desplazamiento y modificación de ciertas bandas, en concreto las localizadas a 726, 518 y 474 cm^{-1} , llegando incluso la primera de ellas prácticamente a desaparecer en la muestra I2. El movimiento y cambio de estas bandas se debería, como ya se comentó en los capítulos anteriores, a una distorsión de los poliedros de coordinación de la α -alúmina por la incorporación a su red cristalina de otros cationes con carga y radio iónico distintos al Al^{3+} . Si tenemos en cuenta que tanto la alúmina no implantada como las implantadas proceden del mismo material de partida, la concentración de impurezas en las tres muestras debe ser similar por lo que no deben ser las responsables del cambio en el espectro de IR. Descartando esa opción y considerando además que las bandas de absorción varían de una muestra implantada a la otra, la modificación del espectro de absorción debe ser atribuida a los iones de carbono implantados. Efectivamente, la caracterización IR indica que la implantación de carbono produce modificaciones en la red cristalina del sustrato de alúmina y que además aumentan según lo hace la cantidad de iones carbono implantados

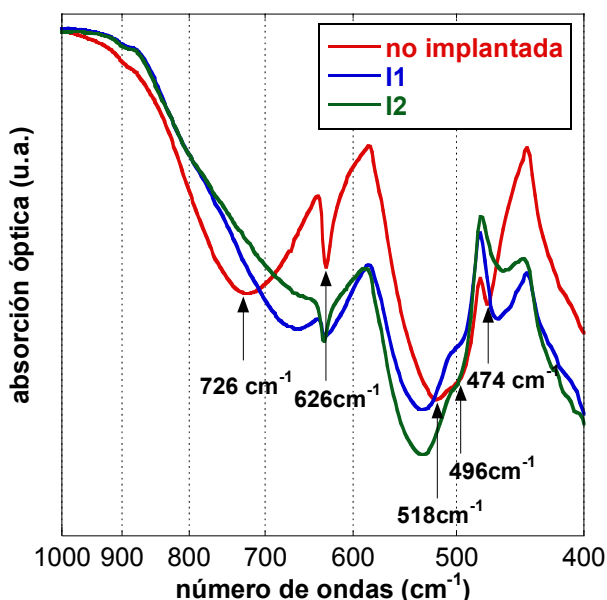


Figura 9.7: Influencia de la implantación en el espectro IR-ATR de las muestras del sistema JPI.

9.1.1.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Para comprobar si se establece algún tipo de enlace entre los iones de carbono y la alúmina las muestras implantadas se sometieron a un estudio por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

9.1.1.4.1. Estudio XPS superficial

En primer lugar se realizó un estudio de las superficies de los materiales. En la figura 9.8. se presentan los espectros XPS de la muestra de alúmina no implantada y de las implantadas I1 e I2, registrados en el rango total de energía de estudio. En ellos se observan además de los picos característicos asignados al Al, O y C, la presencia de otros atribuidos al N, F, Si, Ca y Na. Tales elementos son impurezas que se incluyen en los materiales durante su procesamiento y manipulación. El Si, Ca y Na, como se indicó en los capítulos precedentes, son impurezas presentes con frecuencia en los polvos de alúmina comercial, si bien otra buena parte se introduce también a partir del polvo presente en el ambiente del laboratorio.

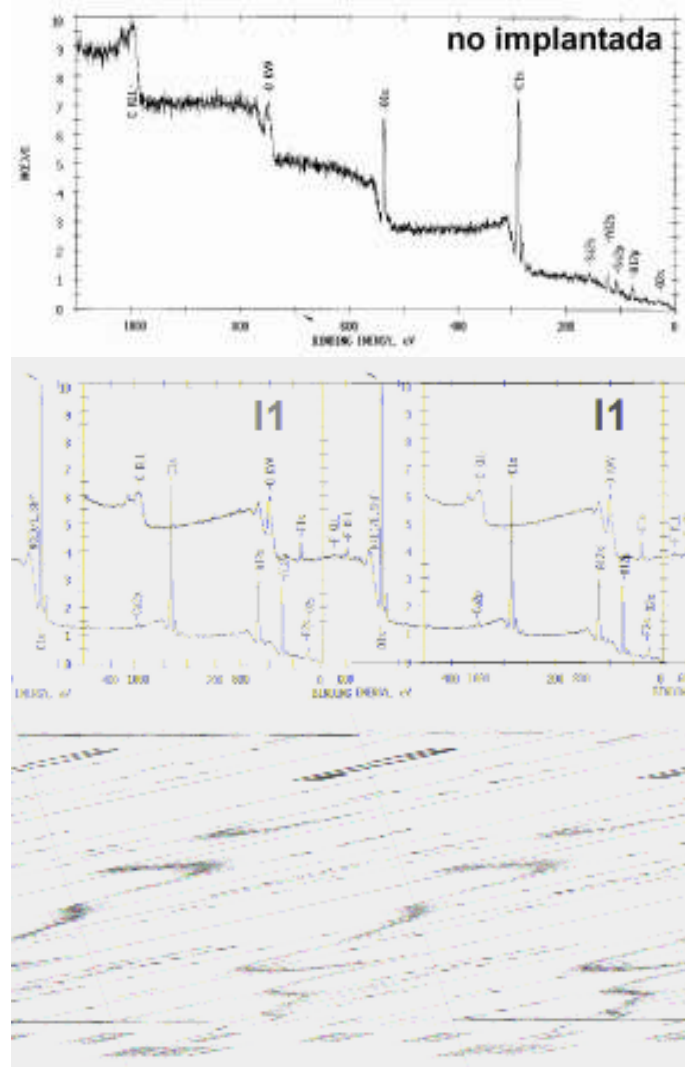


Figura 9.8: Espectros XPS generales de la superficie de las muestras de Al₂O₃ no implantada e implantadas I1 (1×10^{17} iones C/cm²) e I2 (5×10^{17} iones C/cm²)

Sin embargo, el F detectado en la muestra I1 no es una impureza que comúnmente acompañe a los materiales cerámicos. El pico F(1s) aparece en el espectro a una energía de enlace de 686.2 eV que corresponde a enlaces C-F. Estos enlaces entre el fluor y el carbono son los correspondientes al teflón (CF₂=CF₂), material del que están revestidos los molinos de atrición empleados en la preparación del material base. Parece evidente que durante la molienda de estos polvos de alúmina se hayan podido contaminar ligeramente con el material de las paredes del molino.

Atendiendo exclusivamente a los iones carbono y al sustrato de alúmina, en la figura 9.9. se exponen los espectros de los niveles de fotoemisión del C(1s), O(1s) y Al(2p) correspondientes a los XPS generales así como las curvas obtenidas por deconvolución de dichos espectros experimentales.

El pico de C(1s) detectado en superficie, mostró para todos los casos una elevada intensidad, muy superior respecto a la cantidad de C implantado. Este pico aparece centrado a una energía de enlace muy similar en la muestra de alúmina sin implantar y en las implantadas (~284.80 eV). Para todos los casos, este pico envuelve las contribuciones asociadas a enlaces C-C/C-H (~284.73 eV), C-O (~286.52 eV) y C=O/C-O-C (~289.50 eV). Dado la importante intensidad de este pico y su deconvolución, no cabe duda de que esta señal es la correspondiente a los compuestos orgánicos que manchan la superficie del material implantado. Además, considerando que la respuesta de rayos X proviene de unos 15 Å del interior del material desde la superficie, por este tipo de análisis no es posible estudiar el carbono implantado dado que éste, según el programa de simulación se encuentra alojado a una profundidad mucho mayor.

El espectro del O(1s) presentó ciertas diferencias entre las tres muestras. La alúmina no implantada mostró un pico experimental ancho y asimétrico centrado en una energía de 531.7 eV. Este pico envuelve tres contribuciones, una mayoritaria correspondiente a los enlaces O-Al/O=C (~531.33 eV) de la alúmina y de los compuestos orgánicos, y dos minoritarias que se atribuyen a los enlaces O-C/H₂O (~533.06 eV) de los orgánicos y al O-Si de la impureza de SiO₂ (~530.33 eV). En las muestras implantadas, este pico aparece más estrecho, menos asimétrico y sólo envuelve las contribuciones de los enlaces O-Al/O=C (~531 eV) y O-C/H₂O (~532.5 eV), no apareciendo la correspondiente al enlace del SiO₂. Atendiendo al pico del Si(2p) en la alúmina no implantada (que no se muestra en la figura), éste se centra a una energía de enlace de ~103.5 eV y envuelve las contribuciones de los enlaces Si-O detectados en el pico del O(1s), correspondientes al SiO₂ cristalino (α-cuarzo), SiO₂ amorfo y a silicatos. Sin embargo, este pico en la muestra I2 aparece a ~102 eV y envuelve las contribuciones de enlaces Si-O pero de especies más complejas como Al₂SiO₇, y 3CaOx2SiO₂+ 2CaOxSiO₂. Esto podría estar revelando que la implantación a dosis elevadas favorece la formación de compuestos intermedios entre las impurezas que se encuentran en la fase de borde de grano.

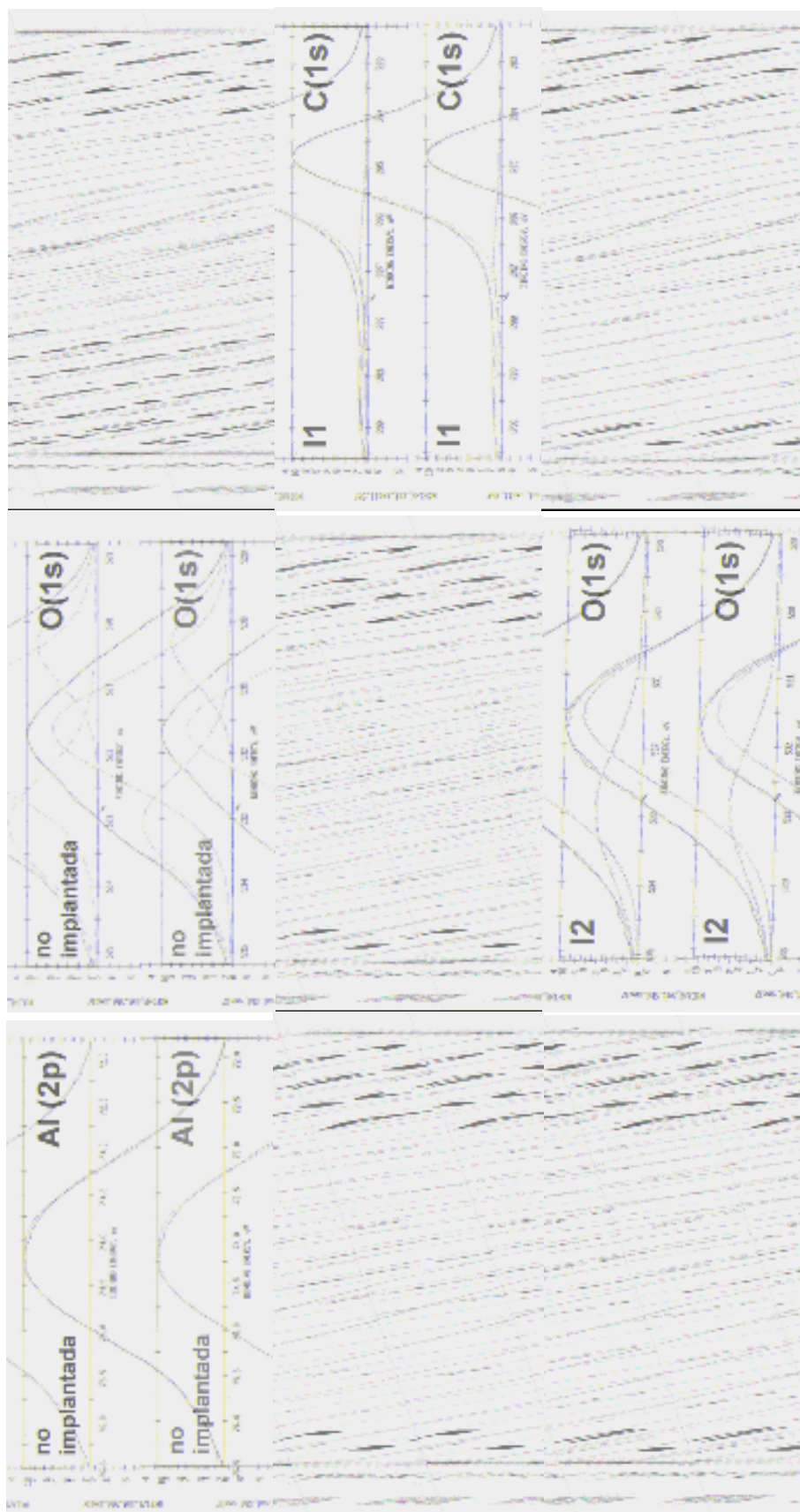


Figura 9.9: Deconvolución de los niveles de fotoemisión C(1s), O(1s) y Al(2p) de los espectros de la figura 9.8.

El pico experimental del Al(2p) se mostró simétrico y similar en la alúmina pura y en la muestra implantada con la menor dosis. Este pico aparece a una energía de enlace de ~74.5 eV y envuelve una única contribución correspondiente al enlace Al-O de la alúmina. Sin embargo, en la muestra implantada con la mayor dosis este pico encierra dos contribuciones, una principal (74.46 eV) atribuido a los enlaces de la alúmina pero también una pequeña contribución (72.69 eV) que coincide con la energía de enlace del aluminio metálico (Al⁰). La formación de este Al⁰ podría estar basada en el “sputtering radiolítico”, precedido en los cálculos de simulación. La eliminación preferencial del oxígeno frente al aluminio de la superficie de la red de alúmina provocaría un exceso de Al³⁺ no enlazado que tendería a reducirse para compensar las cargas del cristal formándose el Al metálico. Trabajos anteriores llevados a cabo por nuestro grupo de investigación en materiales de óxido de silicio implantado con hidrógeno¹⁵ y helio¹⁶, y sobre óxido de aluminio monocristalino implantado con titanio⁴ han detectado este arranque preferencial del oxígeno frente al aluminio en las capas más superficiales de los materiales. Para analizar este efecto, de los espectros XPS completos se obtuvo la relación O/Al para las distintas muestras. En la figura 9.10. se representa la variación de esta relación con la dosis de carbono implantada, observándose para la muestra I2 (5x10¹⁷ iones/cm²) una eliminación superior a la producida en la muestra I1 (1x10¹⁷ iones/cm²). A pesar de que en ambas muestras implantadas se produce el mismo efecto, la formación de Al⁰ sólo se detectó en la muestra I2, quizá porque la concentración de aluminio metálico en la composición menos implantada es tan baja que se encuentra por debajo de límite de detección de esta técnica.

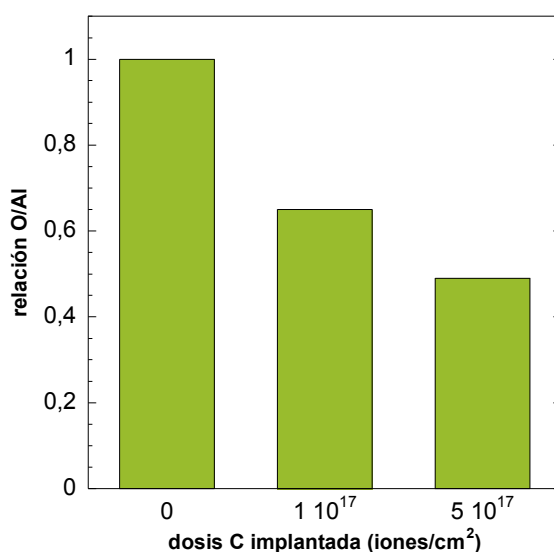


Figura 9.10: Variación de la relación O/Al superficial con la dosis de carbono implantada para las muestras del sistema JPI. Nota: la relación se expresa relativa a la de la α -Al₂O₃ no implantada.

La formación de este Al elemental en la superficie de I2 también podría explicarse considerando la reacción del sustrato de alúmina con los iones carbono. En este sentido, Jun Tian et al¹⁷ detectaron la presencia de Al⁰ en la superficie de α -Al₂O₃ monocristalina implantada con iones C a dosis similares a las empleadas en este trabajo, atribuyendo su aparición a la reacción del carbono con la alúmina base según el esquema de reacción (9.1.):



De esta manera, la implantación de carbono en la alúmina no sólo provocaría la reducción de una parte del Al de la alúmina base, si no además la formación de compuestos intermedios entre el Al y el C. Según las tablas de asignación de picos XPS¹⁸, el enlace Al-C se localiza a una energía muy similar a la del Al⁰ (~72.5 eV) por lo que en la contribución de 72.69 eV al pico del Al(2p) debemos tener en cuenta la presencia de ambas especies. El hecho de que el enlace de los carburos de aluminio no se detecte en el pico del C(1s) no indica necesariamente que no esté presente en el material si no quizás que la formación de estos compuestos se produce en un proporción muy baja, tanto que su contribución al pico del carbono es despreciable frente a la de los compuestos orgánicos. En cualquier caso, no se puede descartar la formación de estos carburos.

9.1.1.4.2. Estudio XPS en profundidad por decapado iónico

Los estudios XPS superficiales dan información a cerca de la zona más cercana a la superficie de los materiales pero no sobre la región implantada dado que, como ya se comentó, la penetración del haz de electrones es de unos pocos Å y la franja implantada se localiza, según los cálculos de simulación, a una profundidad máxima de 2200 Å desde la superficie.

Con objeto de conocer la profundidad real a la que llegan los iones carbono, el espesor de la capa implantada y las posibles reacciones de los iones implantados con los elementos del sustrato se acudió a la técnica de XPS con decapado iónico (capítulo 4, sección 4.1.5.).

Empleando esta técnica se analizó la muestra más implantada I2 (5×10^{17} iones/cm²). La combinación del análisis por XPS con un bombardeo con iones argón a distintos tiempos permitió ir erosionando las capas superficiales del material y analizar su composición. De los decapados realizados a las distintas profundidades se obtuvo un perfil composicional (C, Al y O) en función de la profundidad en el interior de la superficie implantada (figura 9.11.). En el perfil se observa cómo en la región más cercana a la superficie (profundidad ~ 15 Å) la concentración de O y Al es bastante inferior respecto del interior mientras que el contenido de C es muy elevado. Este resultado apoya el arranque superficial de los iones de la estructura comentado anteriormente y la presencia de una cantidad importante de residuo orgánico contaminante en la superficie, tal como se observó en los XPS superficiales.

Según se penetra en el material, el contenido de C experimenta un acusado descenso hasta unos 500 Å a partir de los cuales comienza a aumentar. La máxima concentración de C aparece entre los 1000 y 1500 Å desde la superficie y la máxima profundidad de implantación en torno a los 2200 Å. El perfil experimental del carbono coincide con el pronosticado en la simulación (figura 9.4.b.), lo que indica que el programa de cálculo es capaz de predecir de manera fiable el efecto de la implantación. Teniendo en cuenta que en los cálculos teóricos se considera una única energía cinética para los iones implantados, la coincidencia entre los perfiles experimental y teórico verifica además el carácter monoenergético del haz de iones utilizado en la implantación. La disminución de la concentración de Al y O en la zona de máxima implantación estaría indicando su desplazamiento por los iones carbono en esa región, tal como también se pronosticó en los perfiles de simulación (figura 9.4.c.), si bien no coincide con tanta exactitud como el perfil de carbono.

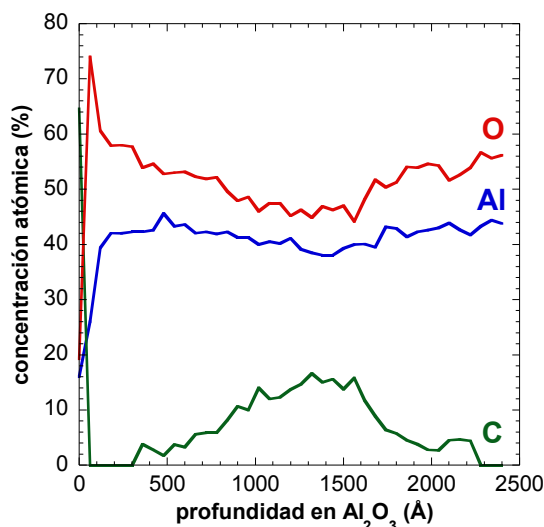


Figura 9.11: Perfil de implantación de la muestra I2 obtenido por las medidas XPS por decapado iónico.

En la figura 9.12. se muestran los espectros de XPS de los niveles de fotoemisión del C(1s), O(1s) y Al(2p) para cada ciclo de decapado realizado sobre la superficie implantada, así como sus correspondientes deconvoluciones. Asimismo, en la figura 9.13. se muestra la evolución de los enlaces detectados según se profundiza en la superficie.

En la región superficial (profundidad: 0 Å) el espectro del nivel fotoelectrónico C(1s) se muestra similar al registrado en el análisis superficial (figura 9.9.), apareciendo las contribuciones correspondientes a los compuestos orgánicos depositados sobre la superficie. En los niveles fotoelectrónicos O(1s) y Al(2p) no se observó, sin embargo, ni la contribución del $\text{Al}^0/\text{Al-C}$ ni la de los enlaces O-Si, probablemente debido a que su distribución en el material no es homogénea y en este caso se ha analizado un región donde no se encuentran presentes.

Al analizar las capas internas de la superficie, se observa cómo en el pico C(1s) se siguen manteniendo, a todas las profundidades analizadas, las contribuciones de los enlaces C-C, C-O y C=O. Estos enlaces sin embargo, no corresponden a las especies orgánicas detectadas en superficie, dado que éstas se eliminan durante el bombardeo iónico de las primeras capas, si no que son los enlaces que se establecen entre los propios iones carbono y entre el carbono y el oxígeno del sustrato. En el pico del C(1s) aparece además una nueva contribución hasta una profundidad de 1250 Å que por el valor de energía se atribuye a la presencia de enlaces entre el carbono y el aluminio (C-Al) o entre el carbono y otras especies metálicas presentes como impurezas en la muestra (C-Me). Estos resultados revelan que en la región más cercana a la superficie y hasta una profundidad que coincide con el máximo de iones implantados (ver figura 9.13.), la implantación produce la rotura de enlaces en la alúmina y a su vez la formación de nuevos enlaces entre el carbono y los iones del sustrato y las impurezas metálicas.

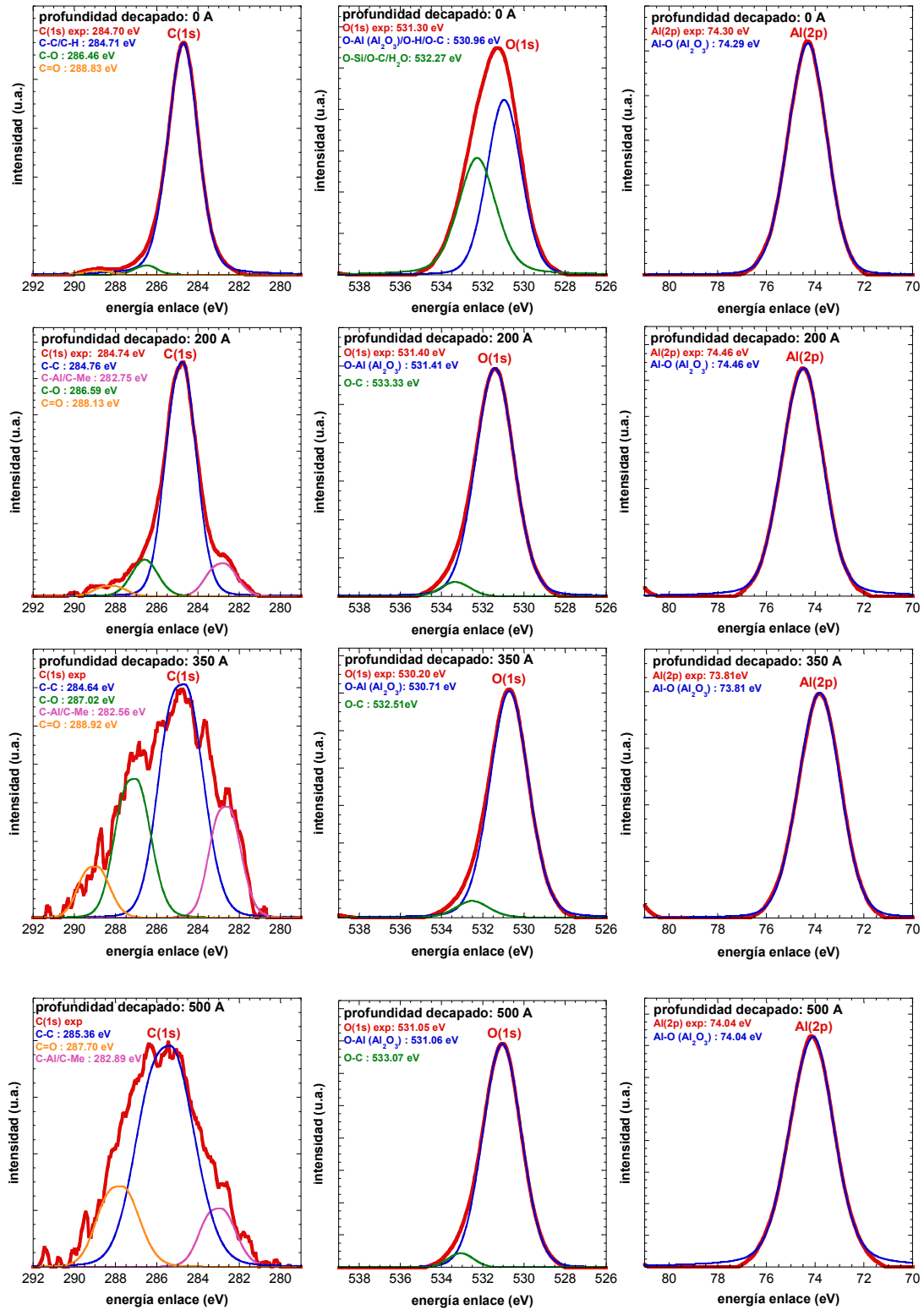


Figura 9.12: Evolución de los niveles de fotoemisión C(1s), O(1s) y Al(2p) con la profundidad de implantación de la muestra I2 obtenidos por decapado iónico.

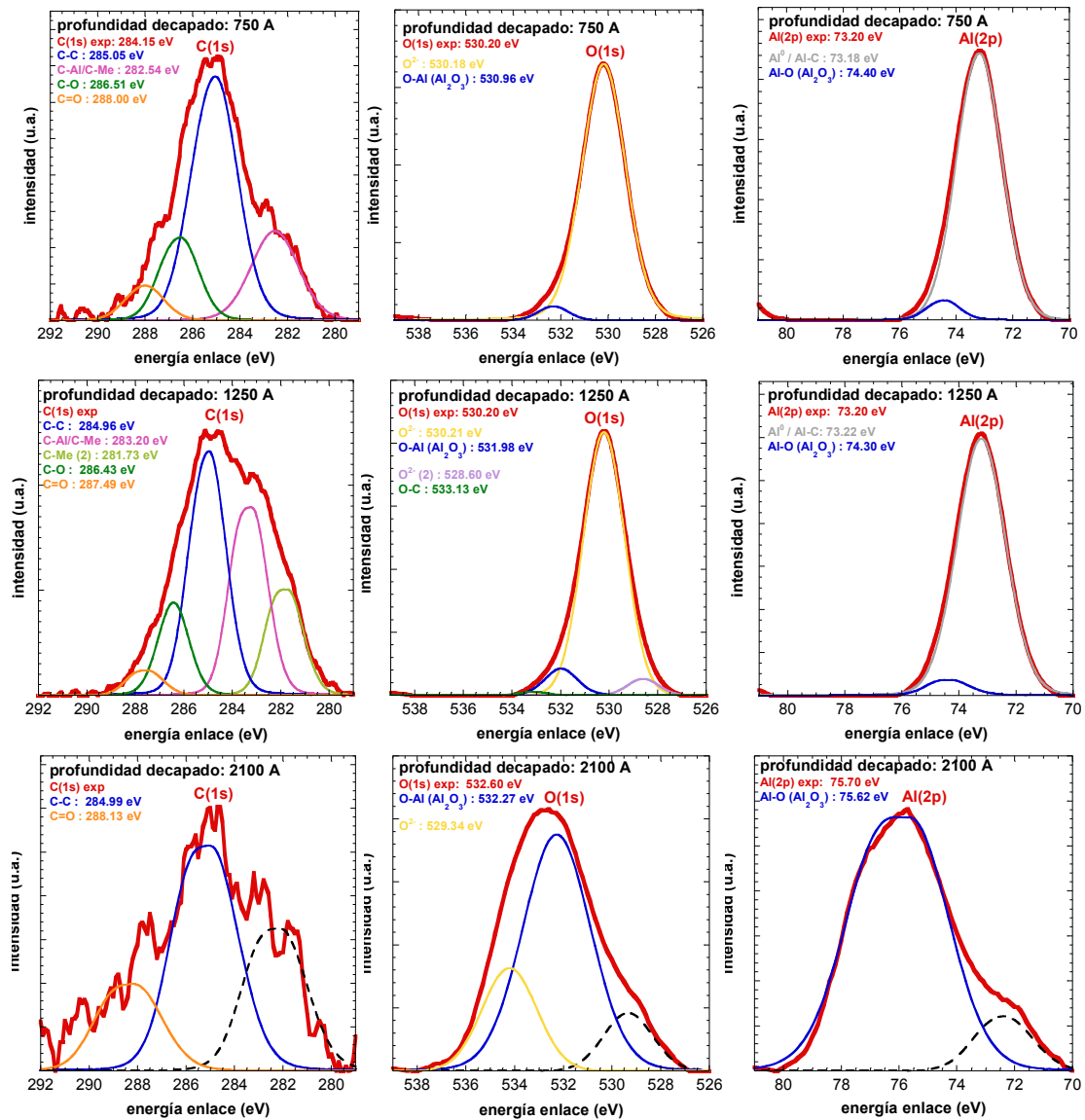


Figura 9.12 (continuación): Evolución de los niveles de fotoemisión C(1s), O(1s) y Al(2p) con la profundidad de implantación de la muestra I2 obtenidos por decapado iónico. *Nota:* en el decapado a 2100 Å las contribuciones a los picos que aparecen a menor energía de enlace son consecuencia de un efecto del decapado.

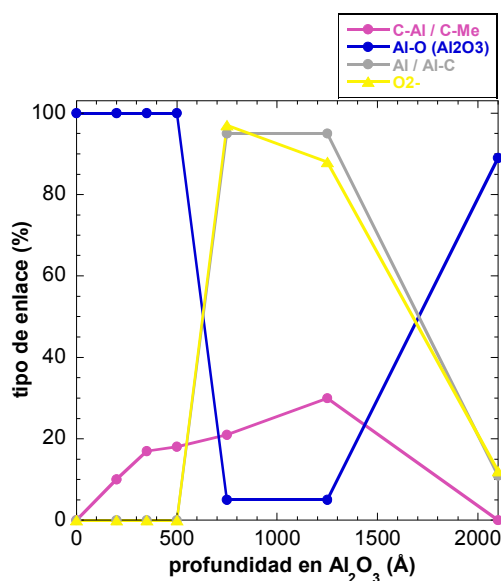


Figura 9.13: variación de los distintos tipos de enlaces observados por XPS en la muestra I2 con la profundidad de decapado.

Coincidiendo con lo observado en el pico C(1s), la existencia de los enlaces entre el carbono implantado y el oxígeno de la alúmina se confirman en el pico O(1s), que muestra una pequeña contribución del enlace O-C. Para este nivel fotoelectrónico, la contribución principal al pico hasta los 750 Å es la correspondiente a los enlaces O-Al del sustrato. Sin embargo, entre los 750 y los 1250 Å, las contribuciones a este pico cambian drásticamente, pasando a ser minoritarios los enlaces O-Al y apareciendo como contribución principal la correspondiente a la especie O^{2-} (un oxígeno enlazado con una especie metálica diferente al Al). Este cambio en el espectro del oxígeno coincide además con un cambio en el nivel fotoelectrónico Al(2p) donde el pico que hasta los 750 Å se debía exclusivamente a la contribución del enlace Al-O de la alúmina, cambia y se deconvoluciona en dos contribuciones en la región de los 750 y los 1250 Å, una mayoritaria asignada a aluminio metálico o a enlaces entre el aluminio y el carbono ($\text{Al}^0 / \text{Al-C}$) y la del enlace Al-O que pasa a ser minoritaria (ver figura 9.13.). La formación de Al elemental en la región de máxima implantación ha sido observada con anterioridad por otros autores en implantaciones de Ti^+ en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ monocristalina⁴. La presencia de los enlaces Al-C apoya la existencia de los C-Al detectados en el pico C(1s), aunque en el pico del carbono la formación de estos carburos aparece ya en los primeros 200 Å de profundidad mientras que en el del Al(2p) sólo se registran en la región de 750-1250 Å. Esto podría indicar que la formación de estos compuestos es minoritaria en la región más cercana a la superficie, lo que no permite identificarlos en el pico del aluminio, pero que aumenta en la región de máxima implantación. El análisis de los picos Al(2p) y O(1s) ratifica por tanto la rotura de parte de los enlaces de la alúmina durante la implantación y la formación de enlaces O-C, Al-C, de aluminio metálico y de enlaces del oxígeno con las impurezas metálicas del material base.

Una vez superada la región de máxima implantación (profundidad 2100 Å), los enlaces C-Al, C-Me y el Al^0 desaparecen. En los picos C(1s), O(1s) y Al(2p) aparecen principalmente las contribuciones de los enlaces de la alúmina base y unas pequeñas asociadas a enlaces entre los iones de carbono implantados, a C-O y a oxígeno enlazado con las impurezas. En el análisis a esta profundidad hay que indicar que las contribuciones a los picos del C(1s), O(1s) y Al(2p) que aparecen a una menor energía de enlace no son reales sino consecuencia de un efecto del decapado.

De los análisis XPS se deduce que durante la implantación, especialmente en la zona de máxima implantación, se rompen los enlaces Al-O de la alúmina. Un considerable porcentaje del Al³⁺ generado en esta rotura de enlaces se reduce a Al⁰, mientras que otro forma carburos con los iones implantados. Mientras, el O²⁻ forma también enlaces con el carbono y además con las impurezas de los materiales.

9.1.1.5. Estudio microestructural por microscopía electrónica de barrido

Las micrografías MEB de las muestras implantadas se recogen en la figura 9.14. Las superficies implantadas presentan una microestructura similar a la de la alúmina no implantada, caracterizadas por una matriz densa de granos hexagonales y equiaxiales de un tamaño de grano medio de 6 - 8 μm. Se observa además la presencia en los tres materiales de una importante porosidad intragranular (puntos negros en las micrografías), aunque parece especialmente abundante en las muestras implantadas. Estos poros se analizaron por X-EDS (figura 9.14.d.), mostrando en la mayoría de los casos un alto contenido de Si, Ca y Fe en su interior. El diámetro de estos poros (1-3 μm) es demasiado grande para haber sido generados por el haz iónico, cuyo daño en los materiales implantados es del orden de los nanómetros¹⁹, no pudiendo ser observado por esta técnica microscópica. Además, considerando que esta misma porosidad aparece en la alúmina no implantada, estos deben formarse durante el proceso de sinterización del sustrato.

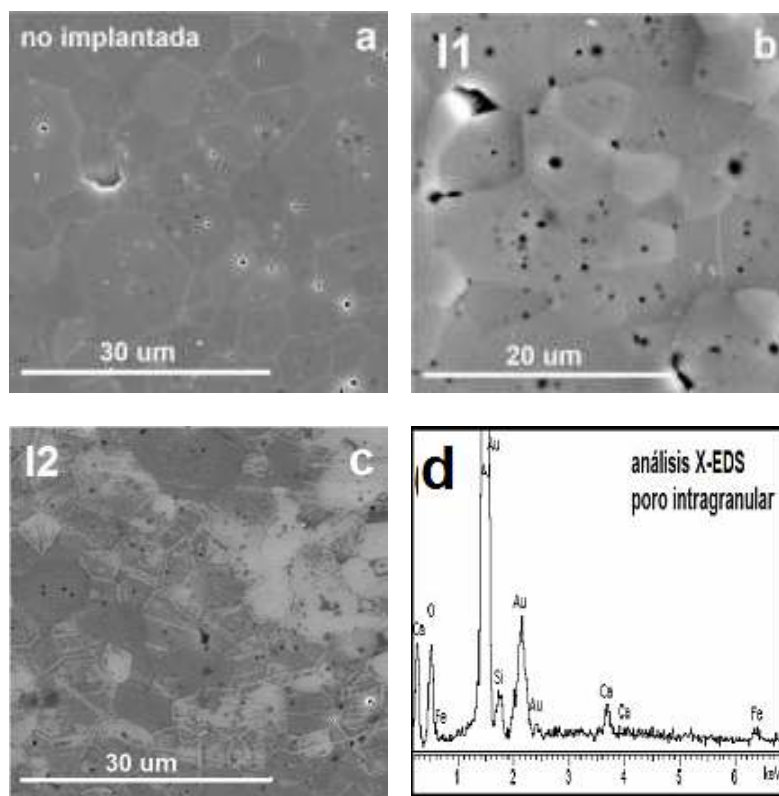


Figura 9.14: imágenes MEB de las superficies pulidas de la α -Al₂O₃ no implantada (a) e implantadas (b y c) y análisis X-EDS del interior de uno de los poros intragranulares observados en las microestructuras (d).

En la superficie de la muestra más implantada se observan regiones con distinto contraste aunque los análisis composicionales de las dos zonas resultaron similares. Este contraste está relacionado con un diferente carácter conductor, así las regiones más claras en la micrografía son zonas de mayor conductividad frente a las zonas más oscuras que son

aislantes. Considerando que las muestras implantadas pudieron observarse sin necesidad de utilizar un recubrimiento conductor, es evidente que el carbono implantado confiere cierto carácter metálico a las superficies implantadas. En la muestra I2 la heterogeneidad observada podría estar indicando una distribución desigual de los iones carbono para este material.

9.1.1.6. Estudio microestructural por microscopía de electrones transmitidos

Por microscopía MEB no pudieron observarse los cambios estructurales que produce la implantación en los materiales detectados en los análisis DRX y XPS mostrados previamente. Dado que la región de interés de los materiales implantados se localiza a varios cientos de nanómetros desde la superficie, esta técnica microscópica no es adecuada para su observación y además su poder de resolución no es suficiente como para estudiarla. Para estudiar el daño producido por la implantación se llevó a cabo un estudio a través de microscopía de electrones transmitidos sobre muestras preparadas en sección transversal.

En la figura 9.15. se recogen las imágenes MET de la sección transversal de la muestra I1. La imagen 9.15.a. muestra una micrografía obtenida con baja magnificación donde se aprecia en la región más superficial de la muestra (señalada con una S) el agujero realizado por la erosión del material con el cañón de decapado iónico. En el interior del material (zona I) donde la implantación no ha llegado, se observan los granos equiaxiales de la matriz de alúmina y la presencia de una elevada concentración de poros intra- e intergranulares. Una porosidad similar se observa también en la muestra I2 (figura 9.16.a.). Estos poros se detectaron previamente en las micrografías MEB de las superficies implantadas de ambos materiales y en la muestra de alúmina no implantada. La observación por MET de esta porosidad en todo el volumen del material descarta su formación durante la implantación y corrobora la idea apuntada entonces de que los poros se forman durante la sinterización del material base.

La micrografía 9.15.b. muestra una imagen con mayor magnificación que 9.15.a. de la sección transversal de la superficie implantada I1. En este corte perpendicular a la superficie se distinguen tres regiones paralelas de distinto espesor y claramente diferencias por su contraste (zonas A, B y C). La región más cercana a la superficie (zona A) muestra un aspecto jaspeado y se extiende hasta una profundidad de 730 Å. Su análisis por X-EDS (figura 9.15.c.) indica que en esta región la cantidad de carbono implantado es mínima, mientras que la difracción de electrones (figura 9.15.d.) muestra un patrón formado por unos máximos perfectamente definidos correspondientes a la fase de α -alúmina. Ambos análisis demuestran que en la región más próxima a la superficie de la muestra I1, la implantación de carbono es minoritaria y la alúmina base mantiene su cristalinidad.

En la región contigua a A (zona B), sin embargo, el X-EDS presenta una concentración más elevada de carbono (figura 9.15.e.) y su patrón de difracción mostró un halo completamente difuso indicando que se trata de un material completamente amorfo. Estudios previos sobre materiales de óxido de aluminio implantados con carbono han demostrado que la implantación a dosis altas como es este caso, promueve la formación de una capa amorfa en el material base^{20, 21}. Esta zona que se extiende en el interior de la superficie desde los 73 hasta los 200 nm, coincide con la región de máxima implantación según los perfiles de carbono obtenidos por el programa de simulación (figura 9.4.b.) y por XPS (figura 9.11.). Parece por tanto que en la franja donde se concentran la mayor parte de iones carbono, la implantación provoca a su vez la amorfización del material base, tal como se detectó en el espectro DRX por la disminución de la intensidad de los máximos de difracción (figura 9.5.).

La región adyacente a B (zona C), localizada a una profundidad entre 201 y 238 nm coincide con el límite de la implantación según los perfiles de implantación teórico y experimental. Esta zona, de aspecto similar a la región A mostró una concentración de carbono y una cristalinidad semejante a ella (figuras 9.15.c. y d.), que indica un efecto mínimo de la implantación a esta profundidad.

Del diagrama mostrado al inicio de este capítulo (figura 9.1.) se desprende que para la dosis de carbono implantada en la muestra I1 (1×10^{17} iones/cm²), la distribución cristalina observada en este material correspondería con la "zona 2" del diagrama. Para esta dosis, la región más cercana a la superficie de la muestra se mantiene cristalina, mientras que el daño producido por la implantación se hace notar en una zona más interna del material donde se acumulan la mayoría de los iones de carbono implantados, provocando la amorfización del material. Pasada la región de máxima implantación, el material base vuelve a presentar sus características cristalográficas originales.

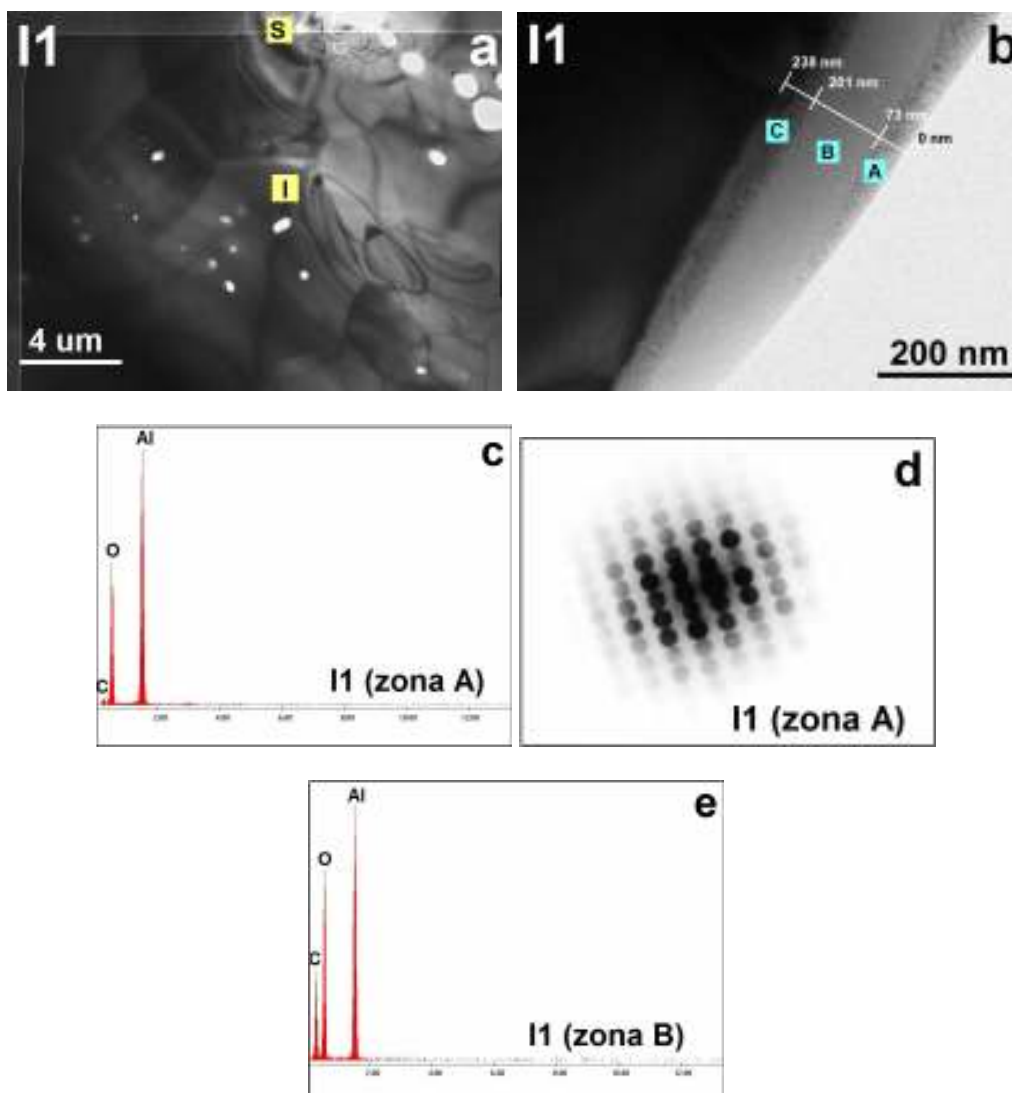


Figura 9.15: micrografías MET de la muestra implantada I1 (1×10^{17} iones/cm²). (a) micrografía de campo claro a bajos aumentos; (b) imagen de alta magnificación de la superficie implantada vista trasversalmente donde pueden observarse distintas franjas de contraste; (c y d) análisis X-EDS y difracción de electrones de la zona A y (e) análisis X-EDS de la zona B.

El daño estructural producido en la muestra I2, implantada con una dosis cinco veces superior a I1 mostró ciertas diferencias respecto a esta. En la figura 9.16.b. se muestra la sección transversal de la superficie implantada donde también se observan una serie de franjas similares a las de la muestra I1 pero de anchura y contraste diferentes. La región más superficial del material (zona A) es mucho más ancha que la de la muestra I1 y contrariamente a ésta presenta un alto contenido de carbono (figura 9.16.c.), indicando que en esta región se implanta una cantidad muy importante de los iones carbono. A su vez, la DE de esta franja (figura 9.16.d.) muestra un patrón de difracción de aros concéntricos que revela una muy baja cristalinidad. El espesor de esta zona (~239 nm) incluiría, según los perfiles de implantación, a toda la superficie implantada del material.

Contigua a esta región aparece otra zona de contraste más oscuro (zona B), mucho más estrecha y localizada a una profundidad entre 239 y 278 nm. Esta franja muestra un contenido de carbono muy bajo (figura 9.16.e.) y su patrón de DE corresponde a una fase de α -alúmina perfectamente cristalina (figura 9.16.f.). Esta región, que estaría fuera del límite de implantación es la zona de frenado de los iones C⁺. En la figura 9.16.g. se muestra la imagen tomada a mayores aumentos de la zona señalada en la micrografía 9.16.b. Se observa cómo la región más superficial de esta zona tiene una estructura completamente desordenada (amorfa) mientras que en la región oscura (correspondiente a la zona B de la imagen 9.16.b.) pueden verse los planos cristalográficos correspondientes a la α -alúmina. En el límite entre las dos zonas se produce la coexistencia de ambas fases cristalina y amorfa.

Pasada la región oscura se observa otra zona (zona C) que a pesar de mostrar un contraste similar al de la zona A, presenta una estructura cristalina y una composición idéntica a la zona B (figuras 9.16.e. y f.) El contraste más oscuro de la zona B que tiene la misma cristalinidad que la zona C se debería probablemente a la generación en esta región de numerosas tensiones. La acumulación de los iones implantados en la zona A provocaría la contracción de la alúmina en la región inmediatamente posterior a ella, generando las tensiones mencionadas. Esto indicaría una deformación de las superficies implantadas cuando la dosis de implantación es lo suficientemente elevada.

Atendiendo al diagrama de la figura 9.1., para esta muestra implantada con 5×10^{17} iones/cm², nos encontramos en la "zona 3" donde la zona amorfizada se hace tan ancha que alcanza la región más externa de la superficie.

Los estudios por MET han demostrado que la microestructura de la alúmina se ve modificada por la implantación, tal como se observa por la presencia en ambas muestras de una capa amorfa. El daño progresivo de la alúmina en la zona implantada se atribuye al aumento de la concentración de defectos en la red cristalina. En la zona donde se produce el máximo de implantación, se observa la destrucción del orden cristalino del material base.

Para poder dilucidar la distribución concreta del carbono en las regiones implantadas e identificar el tipo de defectos producidos por la implantación serán necesarios llevar a cabo análisis con microscopios electrónicos de barrido para transmisión y microscopios de electrones transmitidos de alta resolución.

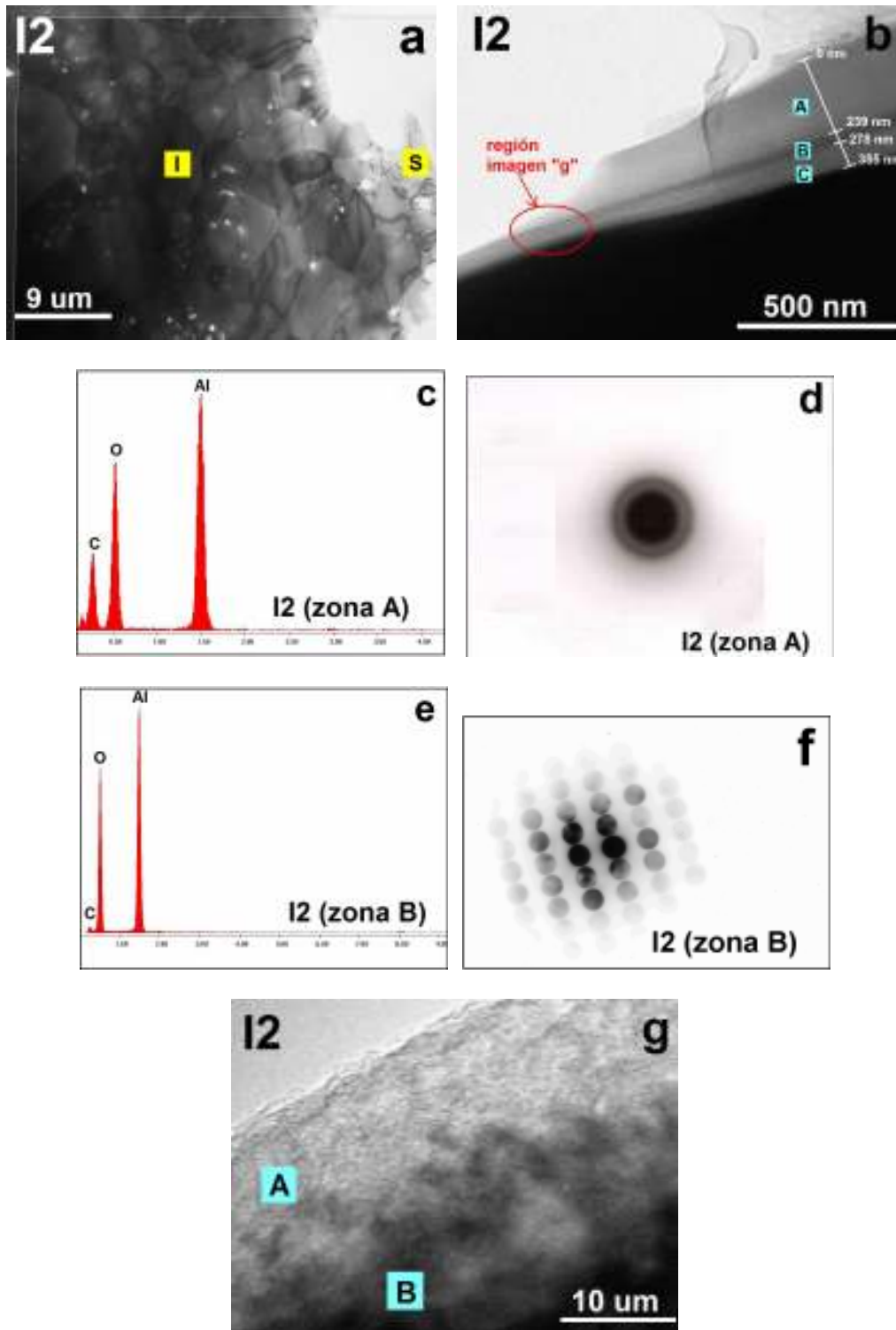


Figura 9.16: micrografías MET de la muestra implantada I2 (5×10^{17} iones/ cm^2): (a) micrografía de campo claro a bajos aumentos; (b) imagen de alta magnificación de la zona implantada vista transversalmente donde pueden observarse distintas franjas de contraste; (c y d) análisis X-EDS y difracción de electrones de la zona A; (e y f) análisis X-EDS y difracción de electrones de la zona B y (g) micrografía tomada a mayores aumentos de la imagen b.

9.1.1.7. Efecto de la implantación en la conductividad superficial del Al₂O₃

El efecto de la implantación de carbono en las características eléctricas de las alúminas implantadas se estudió a través de medidas de conductividad superficial en vacío en función de la temperatura (capítulo 4, sección 4.5.2.). Debido a la baja conductividad que presentaron las superficies implantadas a temperatura ambiente, se aplicaron electrodos de oro sobre las mismas para aumentar la señal de medida. Además, dada la diferente conductividad que mostraron entre sí se necesitó emplear distintos potenciales de medida entre 10 y 1000 V. Los valores para la comparación se dan normalizados para un voltaje de 100 V.

En la figura 9.17. se recogen los valores de la corriente eléctrica superficial medidos en función de la temperatura para las muestras implantadas y la alúmina no implantada. Se observa cómo la implantación de carbono produce un aumento de la conductividad de la superficie de los materiales de varios órdenes de magnitud respecto a la medida en el material no implantado. Este aumento es además, función de la dosis de carbono, mostrándose un incremento de más de seis órdenes de magnitud a temperatura ambiente para la muestra I2, implantada con 5×10^{17} iones/cm², respecto de I1 implantada con una dosis tan sólo cinco veces inferior.

En la alúmina pura, la corriente registrada desde temperatura ambiente hasta los 400 °C se encuentra en el límite de medida del equipo (10^{-10} A). A partir de este valor de temperatura se observa un aumento de la corriente cuyo proceso de conducción asociado tiene una energía de activación estimada en 0.45 eV (capítulo 6, ecuación 6.1.).

Para la muestra I1, la corriente registrada hasta los 100 °C se corresponde también con el límite de medida del equipo, aunque es superior al registrado para la muestra sin implantar. A partir de esta temperatura, en el intervalo entre 100 y 250 °C la corriente eléctrica experimenta un salto brusco con un aumento de la pendiente. Este salto está asociado a la liberación de las cargas atrapadas (electrones y/o iones) en los defectos del material producidos tanto en el procesamiento como en la propia implantación. La energía de activación necesaria para esta liberación coincidiría con la suministrada en este intervalo de temperaturas, dando lugar al salto simultáneo de todas las cargas, observándose en la curva de corriente eléctrica este cambio brusco de pendiente. Después del salto, la conductividad sigue aumentando con la temperatura mostrando el mismo valor de pendiente, es decir, con la misma energía de activación estimada en 0.38 eV, valor inferior al correspondiente al material sin implantar.

En la muestra I2, implantada con la mayor dosis, se observa una degradación eléctrica más acusada, aunque el aumento de la corriente con la temperatura es más gradual (menor pendiente) que la registrada para la muestra menos implantada. Este hecho se refleja en el menor valor de energía de activación de la muestra I2, estimado en 0.06 eV, un orden de magnitud inferior al correspondiente a la muestra I1. Esto indica que el proceso de conducción se favorece según se aumenta la dosis de iones implantados, mostrando un comportamiento eléctrico que difiere mucho del que presenta un material aislante. En este sentido, el valor de la energía de activación de la alúmina pura (0.45 eV) se asocia a un fenómeno de conductividad iónica²². Al implantar carbono en la superficie de los materiales, la energía de activación se rebaja a 0.38 eV para una dosis de 1×10^{17} iones C/cm², mientras que para una dosis cinco veces superior, esta energía cae bruscamente hasta un valor de 0.06 eV, mostrando un comportamiento consistente con una conductividad de origen electrónico¹⁶, muy alejada del conducto de un dieléctrico.

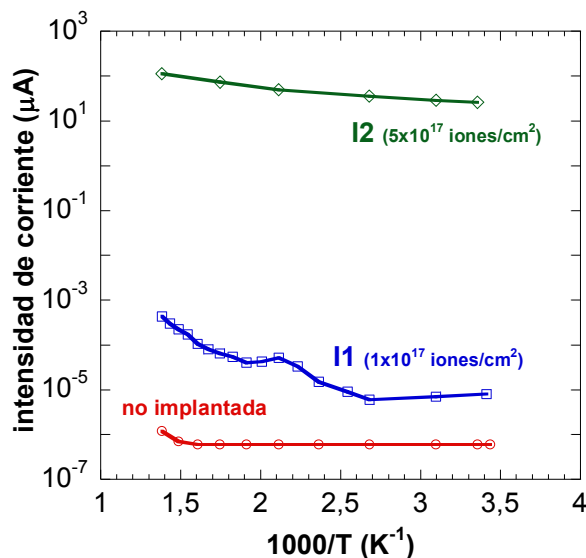


Figura 9.17: Corriente eléctrica superficial normalizada a 100 V en función de la temperatura para la muestra de alúmina pura y las muestras de alúmina implantadas con C a diferentes dosis.

Trabajos anteriores realizados por nuestro grupo de investigación sobre óxido de silicio amorfo implantado con iones hidrógeno¹⁵ y helio¹⁶ han observado un comportamiento similar de la conductividad de los materiales después de la implantación. Otros trabajos sobre zafiros implantados con helio a dosis y energías similares a las aquí empleadas han mostrado una variación de la conductividad superficial similar con valores de corriente eléctrica del mismo orden de magnitud²³. El aumento de la conductividad superficial en todos estos materiales se atribuye a la pérdida del oxígeno de la superficie de las muestras implantadas causada por el “sputtering radiolítico” de los aniones frente a los cationes de la red cristalina (sección 9.1.1.). Para nuestro sistema de muestras, los análisis realizados por XPS han demostrado la existencia de este arranque superficial del oxígeno (figura 9.10.) y de su dependencia con la dosis iónica implantada, por lo que el aumento en la conductividad podría explicarse también en base a esta teoría.

Atendiendo al efecto del ión implantado, el carbono no contribuiría a la conductividad como fase conductora dado que para ello debería distribuirse en el sustrato formando caminos de conducción y para ambas dosis de iones implantadas nos encontramos por debajo del límite de percolación de este elemento²⁴ (~ 5000 ppm). Los iones carbono se implantan aleatoriamente en el interior de los granos de la alúmina afectando a la estructura cristalina del sustrato, como se ha demostrado con las diferentes técnicas de caracterización. Son los defectos cristalinos generados por el carbono (vacantes e iones desplazados a posiciones intersticiales de la red de la alúmina) los que sí contribuyen a la conductividad de los materiales, rebajando la energía de activación del proceso según aumenta la dosis iónica implantada, y por tanto, favoreciendo la movilidad de los portadores.

Una vez alcanzados los 450 °C, la temperatura se mantuvo constante registrándose la evolución de la corriente eléctrica en función del tiempo (figura 9.18.). Para la muestra no implantada se observa un acusado descenso de la corriente en los primeros 30 minutos, a partir de los cuales la corriente mantiene una conducta constante con el tiempo. Se sabe que en los procesos de conductividad iónica, un campo eléctrico continuo aplicado hace que iones y vacantes se muevan en el material hacia polos opuestos, de manera que con el tiempo va disminuyendo la población de cargas móviles. Este efecto se refleja en el decrecimiento de la corriente observado en esta muestra en los primeros minutos de calentamiento a 450 °C. Una vez que todas las cargas se han separado, la corriente que se

registra es la correspondiente a la carga residual de los elementos que integran el equipo de medida.

En las muestras implantadas, el comportamiento eléctrico cambia completamente, observándose un aumento exponencial de la intensidad de corriente durante los primeros minutos de mantenimiento de la temperatura de medida, a partir de los cuales el crecimiento va desacelerándose llegando a un valor de saturación para la muestra I1, mientras que en la muestra más implantada I2 no se llega a dicha saturación. El aumento de la corriente eléctrica en estas muestras se atribuiría a la presencia de las especies generadas en la implantación (Al^0 , AIC, C-Me, etc.) y al carbono implantado. Estos elementos y compuestos menos resistivos que el óxido de aluminio contribuirían al aumento de su conductividad mediante una participación electrónica por lo que la corriente eléctrica no se extingue si no que continua aumentando con el tiempo por la activación de dichas especies. En la muestra más implantada la concentración de carbono es mayor y, además de las especies creadas por la implantación, se detectó por XPS la presencia de compuestos complejos del tipo Al_2SiO_7 , CaOxSiO_2 que también contribuirían a la conductividad. Esto hace que en la muestra I2 se registren mayores valores de corriente que en I1 y que además no se llegue a la saturación en el tiempo de medida.

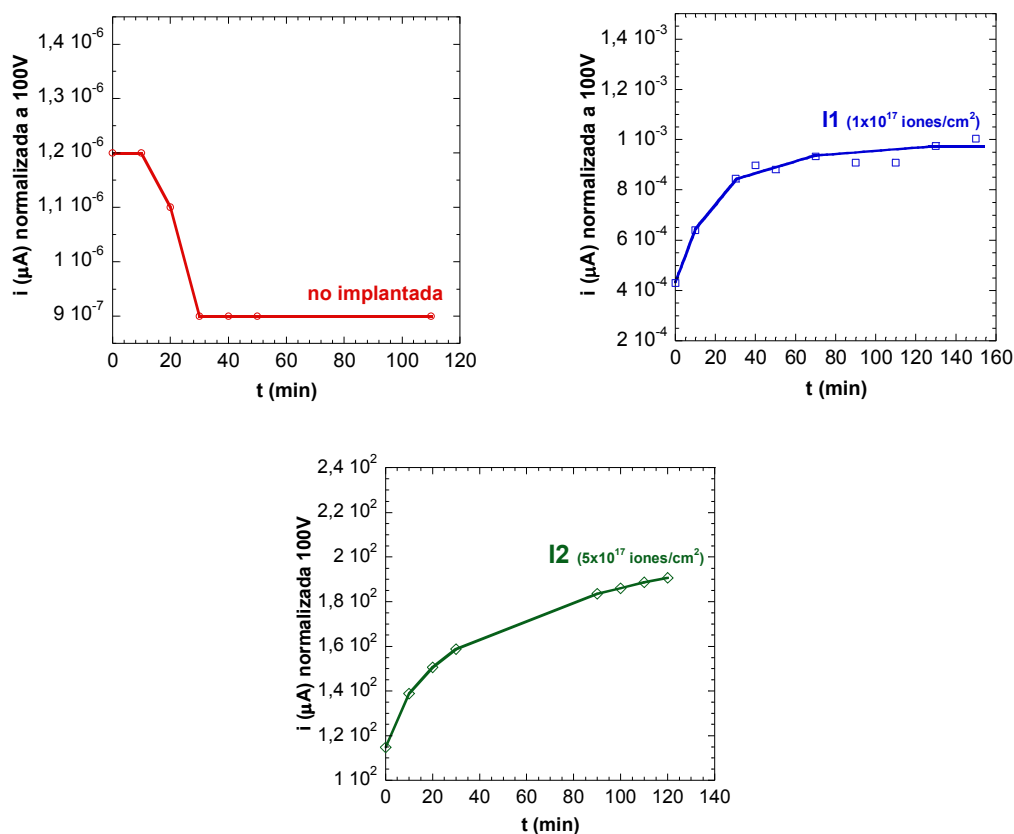


Figura 9.18: Evolución de la intensidad de corriente a 450 °C con el tiempo para la muestra de alúmina no implantada y las implantadas I1 e I2 del sistema JPI.

9.1.2. Efectos del tratamiento térmico oxidante después de la implantación

Las experiencias con materiales implantados han demostrado que la aplicación de tratamientos térmicos posteriores a la implantación pueden producir cambios adicionales en

las microestructuras o las fases producidas en la implantación^{25, 26}. La mayoría de los iones implantados ocupan posiciones intersticiales, por lo que un tratamiento térmico a alta temperatura puede hacer que el elemento implantado se difunda y que además se produzca un reordenamiento de los átomos de la red del sustrato.

Para estudiar si las modificaciones resultantes de la implantación (pérdida de cristalinidad y de propiedades aislantes de la alúmina) pueden eliminarse o rebajarse manteniendo el material a una temperatura constante durante un tiempo prolongado, las muestras implantadas se sometieron a dos tratamientos térmicos a 450 °C de 10 y 20 horas respectivamente y en aire. El tratamiento se hace en atmósfera oxidante y a una temperatura baja para favorecer la difusión del oxígeno en las capas más externas de la superficie de los materiales, reponiendo el oxígeno eliminado por el “sputtering radiolítico” y a su vez para evitar que el carbono implantado difunda por la muestra.

9.1.2.1. Análisis por difracción de rayos X de ángulo rasante

En la figura 9.19. se comparan los espectros DRX (ángulo rasante de 0.5 °) de la muestra I2 antes y después de someterse al tratamiento térmico en aire, así como el correspondiente a la muestra no implantada.

Después del calentamiento a 450 °C durante 20 horas se observó un evidente aumento de la intensidad y definición de los máximos de difracción de la α -alúmina, lo que indica que en la superficie implantada se produce un cierto reordenamiento cristalino. En el espectro de la muestra oxidada se observa además la aparición de dos picos (señalados en la figura con un asterisco) que no se detectaron en la muestra antes del tratamiento pero que no pudieron ser indexados.

Los tratamientos térmicos a temperaturas moderadas y con tiempos prolongados son típicos de un “recocido” donde lo que se produce básicamente es una cierta acomodación de los defectos (tensiones) del material. Este recocido facilita también la salida de la red y posterior precipitación de aquellas especies que estén en solución sólida en la matriz por encima de su límite de solubilidad (porque por las condiciones del ensayo se ha forzado la sobresaturación de la red con estas especies).

Atendiendo a lo observado, aunque sin identificar, los máximos aparecidos en I2 después de su calentamiento corresponderían a compuestos formados por las impurezas que acompañan a la alúmina o por aquellas especies generadas durante la implantación y que cristalizan después del tratamiento térmico. Hay que recordar además la presencia en esta muestra de distintos compuestos complejos (Al₂SiO₇, y 3CaOx2SiO₂ + 2CaOxSiO₂). Estos compuestos no dieron máximos de difracción en el análisis por DRX ni se observaron por MEB lo que indica que antes del tratamiento térmico su concentración y/o cristalinidad sería muy baja. Es posible que durante el tratamiento térmico, aunque la temperatura no sea muy elevada, estos compuestos hayan aumentado el tamaño de sus partículas y que a su vez se haya producido una mayor precipitación de los mismos en la muestra, dando lugar a los nuevos máximos de difracción encontrados en los espectros.

Otra posible explicación a estos dos picos no identificados sería la aparición de alguna de las fases metaestables del óxido de aluminio a consecuencia de un cierto reordenamiento del material en la zona amorfa, aunque dado la baja temperatura no parece muy probable su formación.

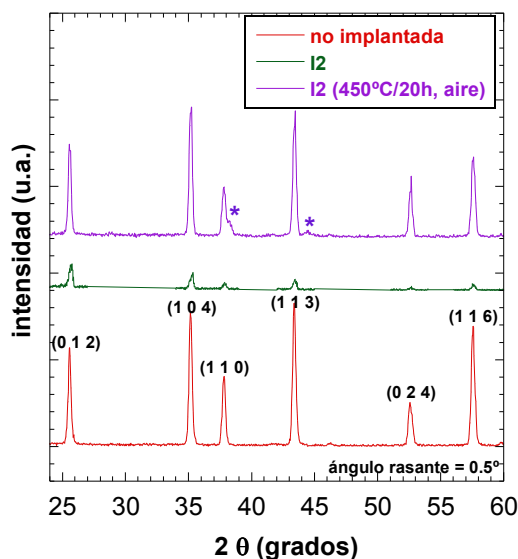


Figura 9.19: Difractograma de ángulo rasante de muestras de α -Al₂O₃ sin implantar e implantada I2 antes y después de someterla a un tratamiento térmico oxidante (450 °C/20h). Los asteriscos señalan la presencia de otras especies o fases diferentes a la α -alúmina

Analizando los desplazamientos y la anchura a la semialtura de los máximos de difracción (tabla 9.6.) de la muestra I2 antes y después del calentamiento oxidante, no se observó una tendencia clara en el desplazamiento de los mismos ni tampoco en la variación de la semianchura, por lo que los resultados no son concluyentes.

Tabla 9.6: Posición y anchura a la semialtura de los máximos de difracción correspondientes a la muestra I2 antes y después del tratamiento térmico oxidante del difractograma de la figura 9.19.

Máximo DRX	Muestra	2θ (°)	Anchura a la semialtura (°)
(0 1 2)	I2	25.70	0.30
	I2 (450 °C/20h, aire)	25.58	0.30
(1 0 4)	I2	35.23	0.34
	I2 (450 °C/20h, aire)	35.19	0.28
(1 1 0)	I2	37.90	0.31
	I2 (450 °C/20h, aire)	37.82	0.37
(1 1 3)	I2	43.50	0.40
	I2 (450 °C/20h, aire)	43.43	0.30
(0 2 4)	I2	52.60	0.20
	I2 (450 °C/20h, aire)	52.67	0.27
(1 1 6)	I2	57.56	0.32
	I2 (450 °C/20h, aire)	57.55	0.36

9.1.2.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

En la figura 9.20. se comparan los perfiles del carbono implantado de la muestra I2 antes y después de la oxidación. Se observa cómo el perfil se mantiene prácticamente constante después el tratamiento térmico lo que indica por un lado que el calentamiento no es capaz de producir la difusión de la especie implantada y por otro que no se produce la combustión del carbono implantado durante del mismo. Este resultado se apoya además en el hecho de que ambas muestras mantuvieron el color adquirido en la implantación después de aplicarles este tratamiento. A pesar de ser un calentamiento de larga duración, parece que el oxígeno de la atmósfera de trabajo tampoco es capaz de difundir a las capas más internas

de la superficie donde se encuentra el carbono implantado, probablemente debido a la elevada densidad del sustrato de alúmina.

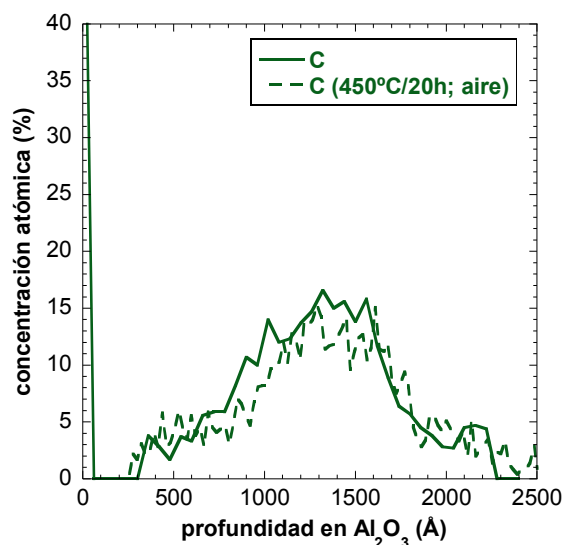
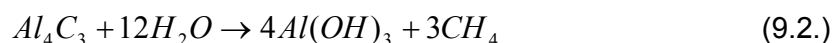


Figura 9.20: Perfil de implantación de C de la muestra I2 antes y después de ser sometida al tratamiento térmico en aire.

Los espectros de XPS de los niveles de fotoemisión del C(1s), O(1s) y Al(2p) se muestran en la figura 9.21. para cada ciclo de decapado llevado a cabo sobre la muestra I2 después del tratamiento térmico. Comparando estos espectros con los registrados en la muestras antes de su calentamiento en aire, lo más revelante es que la contribución al pico Al(2p) asociada a Al⁰/Al-C desaparece, observándose exclusivamente a una profundidad de 1400 Å. Por otra parte, la contribución del O²⁻ al pico O(1s) aparece desde una profundidad menor (350 Å) que en la muestra antes del tratamiento pero su peso en dicho pico es ahora minoritaria.

La bibliografía²⁷ recoge como la entalpía de formación de los enlaces Al-O es muy superior a la del enlace Al-C ($H^{Al-O}_{(298K)} = -400.5$ KJ/mol; $H^{Al-C}_{(298K)} = -49.9$ KJ/mol), y lo mismo ocurre con las respectivas energías libres de Gibbs ($G^{Al-O}_{(298K)} = -378.2$ KJ/mol; $G^{Al-C}_{(298K)} = -46.9$ KJ/mol). Estos dos parámetros apuntan a que la formación de enlaces entre el aluminio y el oxígeno es energéticamente más favorable que los formados entre el aluminio y el carbono. Asimismo, el punto de fusión del α -Al₂O₃ (2500 °C) es muy superior al del Al₄C₃ (1400 °C), lo que da una idea de la mayor fortaleza del enlace del óxido respecto del carburo. Por otra parte, es conocido que el carburo de aluminio en contacto con agua reacciona dando lugar al óxido o el hidróxido de aluminio y al hidrocarburo correspondiente, según el esquema de reacción (9.2.):



En base a estos datos, es fácil explicar porque durante el calentamiento prolongado al que se somete la muestra desaparecen los enlaces Al-C generados en el material implantado y porque se recuperan parte de los Al-O rotos por la implantación.

Al mismo tiempo, durante el tratamiento térmico en aire el oxígeno se movería a través de las vacantes aniónicas producidas por el *sputtering radiolítico* y por los desplazamientos provocados por los iones C al implantarse. En su movimiento a través de la superficie iría ocupando estas vacantes y a su vez reaccionaría con el aluminio metálico formado en la

implantación a causa de la ruptura de los enlaces Al-O iniciales. Esta reacción sería también favorable en el sentido de que se recuperaría parte del orden perdido en la red del material policristalino, tal como se observa en los análisis por DRX.

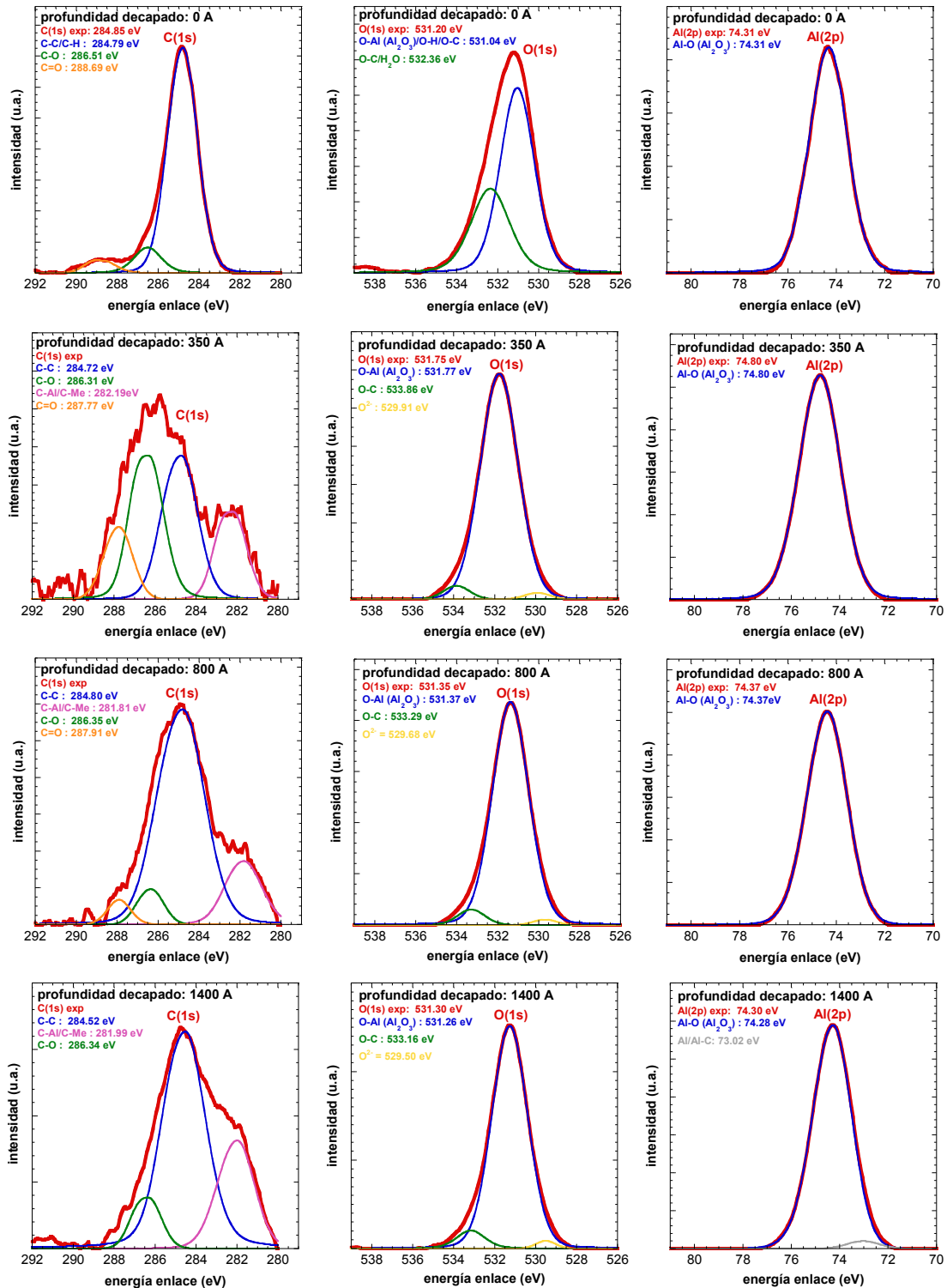


Figura 9.21: Evolución de los niveles de fotoemisión C(1s), O(1s) y Al(2p) con la profundidad de implantación de la muestra I2 (450°C/20h, aire) obtenidos por decapado iónico.

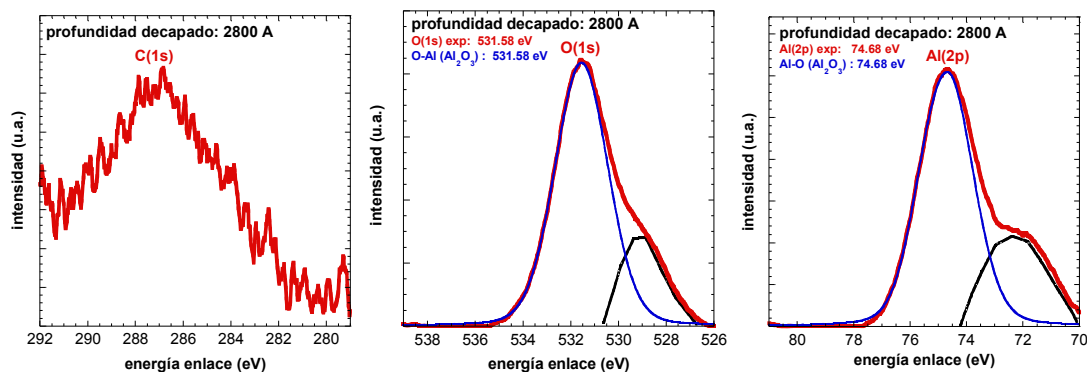


Figura 9.21 (continuación): Evolución de los niveles de fotoemisión C(1s), O(1s) y Al(2p) con la profundidad de implantación de la muestra I2 (450°C/20h, aire) obtenidos por decapado iónico. *Nota:* las contribuciones a los que aparecen a una menor energía de enlace a la profundidad de decapado de 2800 Å no son reales sino consecuencia de un efecto del decapado.

9.1.2.3. Conductividad superficial en función de la temperatura

Según se comentó anteriormente, al hacer el tratamiento térmico en presencia de oxígeno, las vacantes más superficiales de este elemento producidas por la implantación se ocuparán por el oxígeno presente en el aire de manera que la conductividad superficial debería disminuir al rebajarse el contenido de las mismas, y por tanto, disminuir los portadores

En la figura 9.22. se recogen los valores de la corriente eléctrica superficial medidos en función de la temperatura para las muestras implantadas antes y después de los tratamientos térmicos en aire.

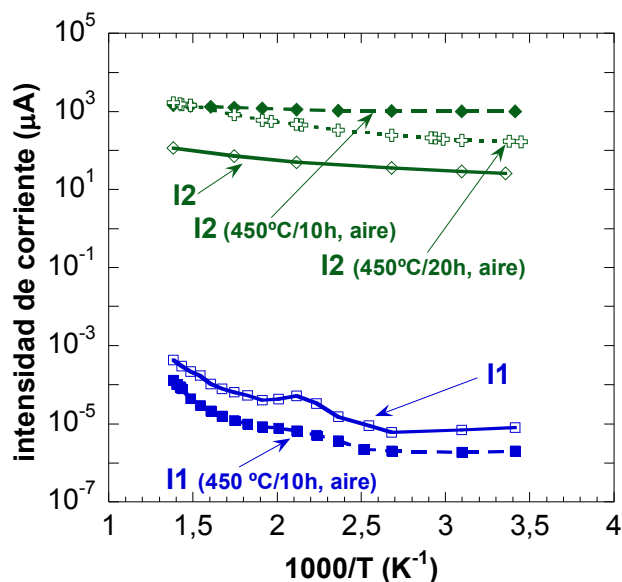


Figura 9.22: Variación de la corriente eléctrica con los tratamientos térmicos en aire aplicados a las muestras implantadas.

Según la dosis de carbono implantada, el comportamiento de los materiales difiere significativamente. Así, la intensidad de corriente de la muestra I1, implantada con la menor

dosis, experimentó una disminución de aproximadamente un orden de magnitud después de su calentamiento en aire a 450 °C durante 10 horas. Sin embargo, tras este tratamiento, la corriente de la muestra I2, lejos de rebajarse, aumenta entre uno y dos órdenes de magnitud respecto a la registrada en el material simplemente implantado. Al someter a esta muestra a un nuevo calentamiento similar al anterior, se observó un ligero descenso de la intensidad de corriente respecto al primer tratamiento térmico, pero sin llegar a los valores previos a la implantación. En cuanto a la variación de la corriente con la temperatura de medida, ambas muestras presentaron una curva similar a la obtenida antes de ser tratadas.

Considerando la posibilidad apuntada en los estudios por DRX de la existencia de fases de transición de la alúmina en la I2, Sonhlberg²⁸ relaciona estas fases intermedias con restos de agua u OH en su estructura. Estas dos especies podrían ser entonces las responsables del aumento inesperado de la conductividad de I2 con el primer tratamiento térmico. Para comprobarlo se hizo una medida de IR de la muestra I2 en el intervalo de 2000 a 4000 cm⁻¹, región en la que aparece la banda de vibración característica de los OH (3650 cm⁻¹). En el espectro obtenido (figura 9.23.) no se observó esta banda lo que descartaría la formación de tales fases de transición durante el calentamiento.

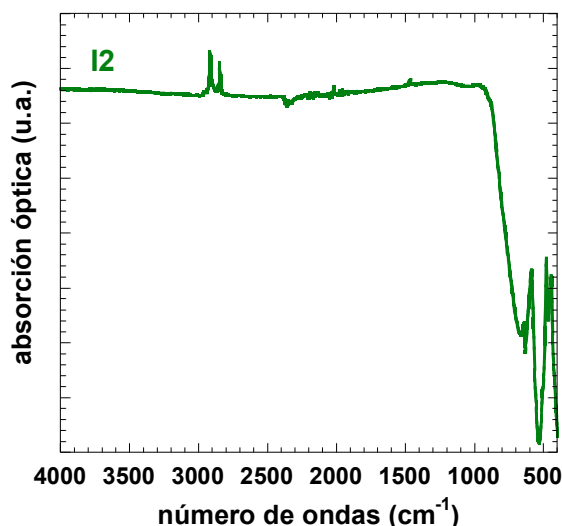


Figura 9.23: Espectro de IR de la muestra I2 después del tratamiento térmico en aire.

Eliminada la posibilidad anterior, la explicación al distinto comportamiento eléctrico de los materiales tras los tratamientos prolongados en aire se daría en base a dos contribuciones opuestas entre sí. En primer lugar, y según lo esperado, el oxígeno procedente del aire ocuparía las vacantes más superficiales del material durante el tratamiento térmico, rebajándose el número de vacantes libres y por tanto disminuyendo la conductividad iónica. Por otro lado, tal y como se comentó también en el apartado de DRX (sección 9.2.1.), durante los tratamientos térmicos se produce la segregación de especies formadas por las impurezas de los materiales o por aquellas generadas por la implantación. Estas especies serían las responsables del aumento de la conductividad en el material.

En la muestra I1 según los análisis XPS el contenido superficial de oxígeno es mayor respecto de la más implantada (figura 9.10.), o lo que es lo mismo, tiene un número menor de vacantes oxígeno en su superficie. En consecuencia, el tratamiento en aire de 450 °C durante 10 horas es suficiente como para que el oxígeno ocupe la mayor parte de las vacantes aniónicas resultando en una disminución de la conductividad del material respecto a antes de someterlo a este tratamiento.

Sin embargo, en la muestra I2 los análisis por XPS mostraron una elevada eliminación del oxígeno de las capas más superficiales (mayor contenido de vacantes aniónicas). Además se detectó la precipitación de compuestos en su superficie tras el tratamiento térmico de 20 horas (figura 9.19.). Dado que la concentración de vacantes oxígeno en este material es muy elevada, durante el primer tratamiento térmico en aire de 10 horas, la contribución de las especies segregadas tendría un mayor peso en la conductividad que la ocupación de las vacantes por lo que se produce un aumento de la corriente eléctrica. Al someter al material a un segundo tratamiento de 10 horas, el tiempo total de tratamiento es suficiente como para producir la ocupación de la mayor parte de las vacantes aniónicas de la superficie, mientras que se mantiene la contribución de los compuestos segregados. De esta manera se produce una disminución de la corriente eléctrica respecto del primer tratamiento térmico aunque en ningún caso por debajo de la del material meramente implantado. La existencia de la contribución electrónica de esas especies conductoras y las vacantes de oxígeno que no se han ocupado serían las responsables de esta mayor corriente.

En las medidas a 450 °C registradas en función de tiempo (figura 9.24.) se observa un aumento progresivo de la corriente para ambas muestras de la misma naturaleza que el observado antes del tratamiento térmico. Esto vuelve a indicar que la conductividad de los materiales tiene una componente de carácter electrónico que es la que permanece cuando la conductividad iónica se extingue cuando las cargas conductoras se han separado completamente. Esta contribución electrónica se debe en ambos materiales a la presencia del carbono implantado, de las especies formadas por la implantación y a las nuevas especies formadas durante el calentamiento en aire.

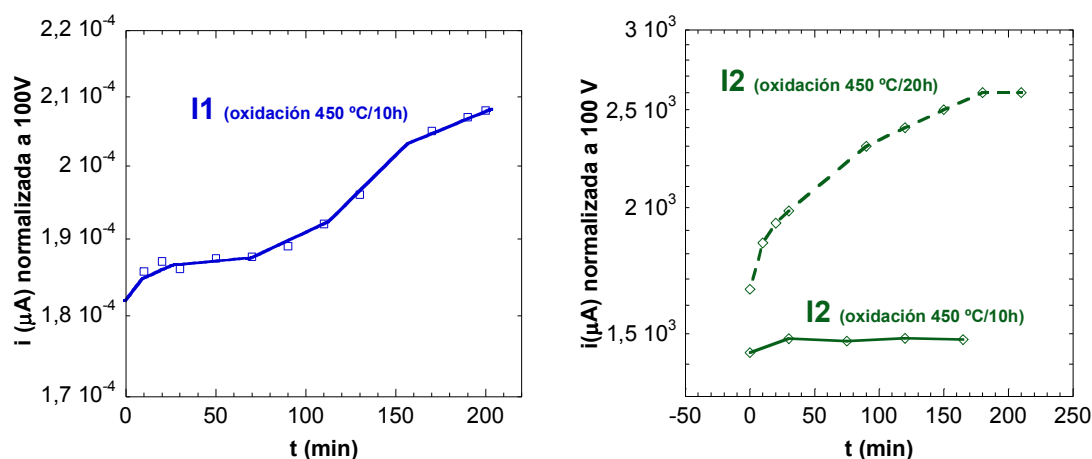


Figura 9.24: Evolución de la intensidad de corriente a 450 °C con el tiempo para las muestras I1 e I2 después de aplicar los tratamientos térmicos en aire.

9.2. Conclusiones

De los resultados obtenidos en el estudio de los materiales de alúmina implantados con carbono y a modo de conclusión, el papel de la implantación en la degradación de las propiedades de este material aislante se puede resumir en los siguientes puntos:

- Los programas de simulación predicen adecuadamente el perfil por el cual los iones son implantados y el deterioro que sufre la superficie implantada.
- Las predicciones teóricas se comprueban experimentalmente. El C se implanta en la alúmina con un perfil de tipo gaussiano, donde la máxima concentración de iones

implantados se localiza a una profundidad entre 1000 y 1500 Å desde la superficie y la máxima penetración a la que llegan se encuentra a 2200 Å en el interior de la superficie. Los iones implantados provocan la eliminación preferencial del oxígeno frente al aluminio en las capas más superficiales de la alúmina (*sputtering radiolítico*), la rotura parcial de los enlaces Al-O y la formación de Al metálico y de carburos metálicos.

- Se origina un deterioro microestructural que se traduce en la amorfización parcial o total de la región implantada, en función de la dosis de iones implantados. Para una dosis de carbono de 1×10^{17} iones/cm², la región más cercana a la superficie del cerámico (de 0 a 73 nm de profundidad) mantiene su estructura cristalina. El daño producido por la implantación se hace notar en una zona más interna del material (de 73 a 201 nm) donde se provoca la amorfización del aislante y se acumula el mayor porcentaje de carbono. Cuando la dosis de iones se aumenta a 5×10^{17} iones/cm², la región dañada se hace tan ancha que alcanza la región más externa de la superficie observándose una zona amorfizada del orden de los 200 nm de anchura.
- Las propiedades aislantes de la alúmina se degradan también por el efecto de la implantación de carbono. La degradación eléctrica depende igualmente de la dosis de implantación, apareciendo una corriente superficial de varios órdenes de magnitud superior a la registrada en el óxido de aluminio sin implantar (a temperatura ambiente, 25 μA y 8×10^{-6} μA para I2 e I1, respectivamente, frente a 6×10^{-7} μA en la alúmina no implantada). Se ha demostrado que el origen de la disminución de la resistividad es consecuencia de las vacantes aniónicas generadas por la eliminación del oxígeno, de la creación de defectos provocados en el interior de la superficie (vacantes e intersticiales) y además de la contribución electrónica del carbono y de otras especies de nueva formación. La implantación favorece termodinámicamente el proceso de conducción, mostrándose valores de energía de activación bajos (0.38 y 0.06 eV para I1 e I2, respectivamente) no coincidentes con un material con comportamiento aislante, como es el caso del óxido de aluminio policristalino.
- Los tratamientos térmicos en aire a temperaturas moderadas (450 °C durante 10 ó 20h) favorecen diversos procesos: la ocupación de las vacantes de oxígeno originadas por el *sputtering radiolítico*, un cierto reordenamiento cristalino (oxidación del Al metálico, rotura de los enlaces Al-C y creación de nuevos enlaces Al-O), y la posible precipitación de fases secundarias.
- Tras un tratamiento térmico oxidante de 10 horas, la corriente eléctrica del material implantado con la dosis de 1×10^{17} iones/cm² decae un orden de magnitud como consecuencia de la ocupación de vacantes pero sin llegar a los valores previos a la implantación ($\sim 10^{-6}$ μA). Esto induce a pensar que el carbono y las especies segregadas participan con una cierta contribución electrónica. En la muestra implantada con 5×10^{17} iones/cm², la concentración de vacantes aniónicas es tan elevada que el tratamiento de 20 horas no es suficiente como para rebajar su conductividad.
- Los resultados eléctricos indican que el daño producido por la implantación en las propiedades aislantes de la alúmina puede rebajarse parcialmente mediante la aplicación de tratamientos térmicos en presencia de oxígeno, pero no eliminarse en su totalidad.

9.3. Referencias

- ¹ Agullo-López, F., Catlow, C. R. A., Townsend, P. D., *Point defects in materials*. Academic Press Limited, London (1988).
- ² McHargue, C. J., *Ion beam modification of ceramics*. Materials Science and Engineering, **A253**, 94-105 (1998).
- ³ Bigarre, J., Fayeulle, S., Tréheux, D., Moncoffre, N., *Structural modifications of alumina implanted with zirconium, copper, and titanium ions*. Journal of Applied Physics, **82**, 3740-3746 (1997).
- ⁴ Lee, H., Lee, S. M., Ada, E. T., Kim, B., Weiss, M., Perry, S. S., Rabalais, J. W., *Shallow implantation of Ti⁺ ions in sapphire [α -Al₂O₃ (0 0 0 1)]*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 226-232 (1999).
- ⁵ Murphy, M.E., Insley, G. M., Laugier, M. T., Sutton, D., NewComb, S. B., *A microstructural and mechanical study on the effects of carbon ion implantation on zirconia-toughened-alumina*. Journal of Materials Science, **39**, 619-630 (2004).
- ⁶ Ziegler, J. F., Biersak, J. P., Littmark, U., *The Stopping and Ranges of Ions in Solids*, Ed. Pergamon Press, New York (1985).; ver además la página web <http://www.srim.org>
- ⁷ McHargue, C. J., *Ion beam modification of ceramics*. Materials Science and Engineering, A253, 94-105 (1998).
- ⁸ Ziegler, J. F., *Handbook of ion implantation technologies*, North-Holland, Amsterdam (1992).
- ⁹ Angullo-Lopez, F., Catlow, C. R. A., Townsend, P. D., *Point defects in materials*. Academic Press Limited. London. ISBN 0-12-044510-7 (1988).
- ¹⁰ MAC Calculator. Software de tratamiento de datos de DRX X'Pert HighScore Plus de Panalytical.
- ¹¹ Bigarre, J., Fayeulle, S., Tréheux, D., Moncoffre, N., *Structural modifications of alumina implanted with zirconium, copper, and titanium ions*. Journal of Applied Physics, **82**, 3740-3746(1997).
- ¹² Lee, J., Metson, J., Evans, P. J., Kinsey, R., Bhattacharyya, D., *Implanted ZnO films: microstructure, electrical and electronic properties*. Applied Surface Science, **253**, 4317-4321 (2007).
- ¹³ Vaithianathan, V., Hishita, S., Moon, J-H., Kim, S-S., *Dependence of photoluminescence and electrical properties with rapid thermal annealing in nitrogen-implanted ZnO films*. Thin Solid Films, **515**, 6927-6930 (2007).
- ¹⁴ Tarte, P., *Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO₄ tetraedra and AlO₆ octaedra*. Spectrochimia Acta , **23A**, 2127-2132 (1967).
- ¹⁵ González, S. M., Moroño, A., Hodgson, E. R., *Optical and electrical degradation of H⁺ implanted KS-4V quartz glass*. Fusion Engineering and Design, **74**, 831-834 (2005).
- ¹⁶ González, S.M., Moroño, A., Hodgson, E. R., *Surface electrical degradation of helium implanted SiO₂*. Journal of Nuclear Materials, **367-370**, 1014-1017 (2007).
- ¹⁷ Tian, J., Wang, Q., Chen, Y., Xue, Q., *Reaction in Al₂O₃ surface layers upon implantation*. Journal of Materials Chemistry, **10**, 565-569 (2000).
- ¹⁸ Tablas XPS de la página web www.lasurface.com
- ¹⁹ McHargue, C. J., Yust, C. S., *Lattice modification in ion-implanted ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, **67**, 117-123 (1984).
- ²⁰ White, C. W., McHargue, C. J., Sklad, P. S., Boatner, L. A., Farlow, G. C., *Ion implantation and annealing of crystalline oxides*. Materials Science Reports, **4**, 39-43 (1989).
- ²¹ Burnett, P. J., Page, T. F., *An investigation of ion implantation-induced near-surface stresses and their effects in sapphire and glass*. Journal of Material Science, **20**, 4624-4646 (1985).
- ²² Norby, T., Kofstad, P., *Electronic, ionic, and protonic conductivities of a commercial, polycrystalline α -Al₂O₃*. High Temperatures-High Pressures, **20**, 345-360 (1988).

²³ González, S. M., *Degradación optoeléctrica de superficies por bombardeo iónico de aislantes para ITER y futuros reactores de fusión*. Tesis, Madrid (2008).

²⁴ Vila, R., González, M., Hernández, M. T., Mollá, J., *The role of C-impurities in alumina dielectrics*. Journal of the European Ceramic Society, **24**, 1513-1516 (2004).

²⁵ Boudoukha, L., Paletto, S., Fantozzi, G., *Effects of ion implantation and annealing on mechanical properties of ceramic using nanoindentor techniques*. Journal of Materials Science, **32**, 2911-2920 (1997).

²⁶ Chen, Z. Q., *Annealing process of ion-implantation-induced defects in ZnO: Chemical effect of the ion species*. Journal of Applied Physics, **99**, 093507-1/093507-5 (2006).

²⁷ Lide, D. R., *Handbook of chemistry and physics, 72ND edition*. CRC PRESS (1991-1992).

²⁸ Sohlberg Stepten, K., *Hidrogen and the structure of the transition alumina*. J. Pennycook Sócrates + Pantelides., JACS, **121**, N°33, 7493-7499 (1999).

CAPÍTULO 10

Conclusiones finales

Como se ha comentado a lo largo de esta tesis doctoral, los materiales de alúmina empleados en los futuros reactores de fusión nuclear estarán expuestos a un entorno altamente radiactivo que producirá su contaminación con carbono por dos vías principales: Por un lado, las reacciones nucleares con los neutrones del plasma generarán carbono en el interior del cerámico por la transmutación del oxígeno y del aluminio que lo forman. Por otro, la superficie de estos materiales aislantes puede impurificarse por partículas de carbono desprendidas de otros sistemas del reactor cercanos a ellos por la erosión producida por el plasma. Estas partículas pueden llegar a implantarse en las superficies de los materiales de alúmina si llegan a los mismos con una energía lo suficientemente elevada.

De los resultados obtenidos en los estudios que conforman este trabajo de investigación se desprenden como conclusiones principales:

- La presencia de C (tanto en volumen como en superficie) degrada las propiedades aislantes de la alúmina. Su uso en los reactores de fusión tendrá, por tanto, un tiempo de vida media limitado.
- Los óptimos resultados dieléctricos y eléctricos obtenidos en los sistemas de alúmina dopada con partículas de carbón activo permiten plantearse la idea de reducir la influencia del carbono con el que se vieran impurificados los aislantes de alúmina durante operación en los futuros reactores de fusión. La introducción deliberada de partículas de carbono de morfología irregular que actúen como centros de condensación de las impurezas de carbono, previniendo su depósito sobre los bordes de grano y su solubilización en la solución sólida de la alúmina, atenuaría la pérdida de sus características como aislante.
- Los aislantes de alúmina con aplicación en fusión deberán tener una calidad extrema, evitando el uso de aditivos en su preparación, dado que la presencia de impurezas no sólo dará lugar a problemas de activación sino también a importantes pérdidas dieléctricas, tal y como se desprende en parte de este trabajo de investigación.
- El daño generado por la implantación de partículas de carbono dependerá de la energía cinética y de la dosis con la que lleguen a la superficie de los aislantes. En cualquier caso, los resultados obtenidos en esta memoria para el sistema de muestras dopado por implantación ponen de manifiesto que se producirán importantes modificaciones en la estructura cristalina del óxido de aluminio. La eyección de parte del material superficial por el impacto del carbono no sólo degradará sus características eléctricas sino que además producirá la amorfización del mismo, lo que conllevará a una disminución de su resistencia mecánica.
- Del estudio del tratamiento térmico oxidante en el que se simula la temperatura a la que estarán sometidos los materiales de alúmina en el reactor se deduce que el daño producido por el impacto o implantación de partículas de C en los aislantes de alúmina no podrá ser recuperado con tratamientos térmicos, si bien podrá reducirse parcialmente.