



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES

TESIS DOCTORAL

DESARROLLO DE MATERIALES CERÁMICOS AVANZADOS CON
ALTAS PRESTACIONES MEDIANTE TÉCNICAS NO
CONVENCIONALES DE SINTERIZACIÓN: MICROONDAS

Presentada por:

Rut Benavente Martínez

Directoras:

María Dolores Salvador Moya

María Amparo Borrell Tomás

Valencia, Abril 2015

*“La ignorancia afirma o niega rotundamente,
la ciencia duda”.*

Voltaire.

A mis padres.

A mi hermana.

ÍNDICE

Agradecimientos	v
Resumen	vii
Resum	ix
Abstract	xi
Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Propósito	3
1.2. Sinterización por microondas	4
1.2.1. Principios básicos de las microondas	9
1.2.2. La fuente de microondas	10
1.2.3. Comportamiento de las microondas	16
1.2.4. Descripción del calentamiento por microondas	17
1.2.5. Aspectos teóricos del calentamiento dieléctrico	18
1.2.6. Calentamiento híbrido por microondas	22
1.3. Bibliografía	24
Capítulo 2. Objetivos y planificación	29
2.1. Objetivos	31
2.1.1. Objetivos individuales	32
2.2. Planificación temporal	32

Capítulo 3. Técnicas y métodos experimentales	37
3.1. Técnicas de sinterizado	39
3.1.1. Sinterización convencional	39
3.1.2. Sinterización por microondas	39
3.1.2.1. Microondas de cavidad rectangular	39
3.1.2.2. Microondas de cavidad circular	42
3.1.3. Sinterización asistida mediante campo eléctrico pulsado	44
3.1.3.1. Fundamentos de la técnica	44
3.1.3.2. Equipamiento, procesado y mecanismo	45
3.2. Determinación de la densidad	47
3.3. Análisis elemental	48
3.4. Difracción de rayos X	48
3.4.1. Análisis de Rietveld	50
3.5. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo	53
3.6. Microscopía electrónica de transmisión	54
3.7. Ensayos mecánicos: nanoindentación	57
3.7.1. Esquema básico de un equipo de nanoindentación	58
3.8. Medidas del coeficiente de expansión térmica	61
3.9. Medidas de resistividad eléctrica	62
3.10. Espectroscopía Raman	64
3.11. Bibliografía	65
Capítulo 4. Aluminosilicato de litio	69
4.1. Introducción	71
4.1.1. El espacio y sus necesidades	71

4.1.2. Aluminosilicatos de litio	76
4.2. Caracterización del polvo de aluminosilicato de litio	80
4.3. Sinterización	84
4.3.1. Medidas de emisividad	84
4.3.2. Condiciones sinterización	88
4.4. Caracterización de los materiales sinterizados	91
4.5. Estudio de fatiga térmica	118
4.5.1. Condiciones del ensayo de fatiga térmica	119
4.5.2. Caracterización de los materiales sometidos a fatiga térmica	121
4.6. Estudio del efecto de la temperatura en la estructura cristalina del aluminosilicato de litio	132
4.7. Conclusiones	142
4.8. Bibliografía	144
Capítulo 5. Composites de aluminosilicato de litio	149
5.1. Introducción	151
5.1.1. Alúmina	152
5.1.2. Grafeno	154
5.2. Composites LAS/Al ₂ O ₃	158
5.2.1. Caracterización del material de partida	159
5.2.2. Composites LAS1/Al ₂ O ₃	161
5.2.3. Composites LAS2/Al ₂ O ₃	169
5.2.4. Estudio dieléctrico de los composites de LAS2/Al ₂ O ₃	177
5.3. Composites LAS/grafeno	179
5.3.1. Caracterización del material de partida	181

5.3.2. Obtención de los composites LAS/grafeno	183
5.3.3. Caracterización de los composites LAS/grafeno	185
5.3.4. Estudio de las propiedades eléctricas	200
5.4. Conclusiones	202
5.5. Bibliografía	204
Capítulo 6. Conclusiones finales	211
Capítulo 7. Trabajos futuros	215
Capítulo 8. Apéndice	219
8.1. Listado de publicaciones	221
8.2. Comunicaciones a congresos	222
8.3. Capacidades de I+D	224

AGRADECIMIENTOS

Esta Tesis doctoral se ha llevado a cabo con la ayuda de numerosas personas a las que quiero agradecer su colaboración. Gracias a todos por vuestra ayuda, aunque no figuréis con nombre y apellidos.

En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis directoras de Tesis, Prof. M^a Dolores Salvador Moya y Dra. Amparo Borrell Tomás, por haber confiado en mí y haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo. Agradecer todo el apoyo y ayuda recibidos tanto a nivel profesional como personal, en especial en los momentos más duros. Ha sido un privilegio poder contar con vosotras.

Al Prof. Rodrigo Moreno Botella, por sus palabras, su confianza, su ayuda, sus consejos, sus ánimos...Gracias.

Al Instituto de Tecnología de Materiales, ITM, por permitir el desarrollo de este trabajo en sus instalaciones.

Al Instituto de Aplicaciones de las Tecnologías de la Información y de las Comunicaciones Avanzadas, ITACA, al área de Microondas, DiMaS, por poner a mi disposición sus equipos “microondas”, sus conocimientos, pero sobre todo, por su paciencia...Al Prof. José M. Catalá, Dr. Felipe L. Peñaranda, Pedro Plaza, Dra. Beatriz García, José Daniel Gutiérrez, Gabriel Llorens, Miguel Ángel Bravo e Isidora Milla, gracias a todos por vuestra ayuda.

Al Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de Oviedo, CINN-CSIC, por toda la ayuda recibida, tanto al poner a mi disposición sus instalaciones, como a la hora

de discutir resultados. Son muchas las personas ligadas al CINN-CSIC a las que he ido conociendo durante estos años, y que han aportado su granito de arena, pero quiero hacer mención especial a Dra. Olga García-Moreno y Dr. Adolfo Fernández Valdés, por su ayuda, paciencia y conocimientos.

A la Dra. Ana Martínez Amesti por haberme prestado su colaboración y conocimiento en el área de microscopía electrónica y difracción de rayos X pero sobretodo, por brindarme su amistad a lo largo de todos estos años.

Al servicio Central de Soporte a la Investigación Experimental, SCSIE, de la Universidad de Valencia y su personal, por el apoyo técnico prestado en la realización de las medidas oportunas que han hecho posible este trabajo.

A mis compañeros del día a día, a los que continúan y a los que ya no están, gracias a todos por haberme aguantado, enseñado, animado, cuidado...quiero agradecer todo el apoyo que me habéis mostrado durante todos estos años, porque sin vosotros, nada hubiera sido igual: Emilio, Marta, Paco, Óscar, Águeda, Liza, Alina, Álvaro, Marina...

A la gente de Instituto de Tecnología Cerámica, ITC, de Castellón, con quien he colaborado en diversos proyectos a lo largo de estos años: Prof. Enrique Sánchez, Dr. Mónica Vicent, Emilie Bannier y Pablo Carpio.

A todos mis amigos, que han estado ahí estos años para esos buenos ratos cuando finaliza la jornada laboral, y me han dado ánimos cuando lo he necesitado durante este tiempo.

Y por último a mi familia, a mis padres y mi hermana, que me han dado su apoyo en todo lo que he hecho, porque sin ellos este proyecto no tendría sentido. Os lo debo todo. Gracias de corazón.

RESUMEN

La sinterización de materiales por medio de las microondas aporta muchas ventajas frente a los métodos convencionales. Se trata de una técnica no-convencional donde los materiales absorben las ondas electromagnéticas y las transforman en calor. Este proceso es muy diferente de otros métodos, donde el calor es transferido a través de los mecanismos de conducción, radiación y convección. Las principales ventajas de la sinterización por microondas se puede resumir en tres: reducción de tiempos y costes económicos de producción, beneficios medioambientales y flexibilidad del procesado. Por lo tanto, las microondas son una clara alternativa a otros métodos de sinterización.

El objetivo final de esta Tesis Doctoral es la obtención, mediante la técnica de sinterización no convencional de microondas, de materiales cerámicos basados en aluminosilicato de litio (LAS) densos, que reúnan unas prestaciones mecánicas adecuadas y unas funcionalidades excepcionales, para su utilización en aplicaciones específicas. La alta estabilidad térmica de estos materiales los hace idóneos para aplicaciones en el campo de la microelectrónica, la óptica de precisión y la tecnología aeroespacial. Mediante la utilización de las microondas, se pretende mejorar sus propiedades finales, tanto mecánicas como térmicas.

Para lograr este objetivo, se adaptarán los equipos de microondas a la sinterización de los materiales de LAS en estado cristalino y se evaluarán sus propiedades finales. En una última fase, se estudiará la viabilidad de mejorar las propiedades de los materiales obtenidos en la etapa anterior, mediante la adición de segundas fases seleccionadas: alúmina y grafeno.

RESUM

La sinterització de materials per mitjà de les microones aporta molts avantatges enfront dels mètodes convencionals. Es tracta d'una tècnica no-convencional on els materials absorbeixen les ones electromagnètiques i les transformen en calor. Aquest procés és molt diferent d'altres mètodes, on la calor és transferida per mig dels mecanismes de conducció, radiació i convecció. Els principals avantatges de la sinterització per microones es poden resumir en tres: reducció de temps i costos econòmics de producció, beneficis mediambientals i flexibilitat del processament. Per tant, les microones són una clara alternativa a altres mètodes de sinterització.

L'objectiu final d'aquesta Tesi Doctoral és l'obtenció, mitjançant la tècnica de sinterització no-convencional de microones, de materials ceràmics basats en aluminosilicats de liti (LAS) densos, que reunisquen unes prestacions mecàniques adequades i unes funcionalitats excepcionals, per a la seua utilització en aplicacions específiques. L'alta estabilitat tèrmica d'aquests materials els fa idonis per a aplicacions en el camp de la microelectrònica, l'òptica de precisió i la tecnologia aeroespacial. Mitjançant la utilització de les microones, es pretén millorar les seues propietats finals, tant mecàniques com tèrmiques.

Per a aconseguir aquest objectiu, s'adaptaran els equips de microones a la sinterització dels materials de LAS en estat cristal·lí i s'avaluaran les seues propietats finals. En una última fase, s'estudiarà la viabilitat de millorar les propietats dels materials obtinguts en l'etapa anterior, mitjançant l'addició de segones fases seleccionades: l'alúmina i el grafé.

ABSTRACT

Microwave material sintering provides many advantages over conventional methods. This is a non-conventional technique, where materials absorb and convert electromagnetic energy into heat. The heating process is very different from other methods where heat is transferred through mechanisms of conduction, radiation and convection. The main advantages of microwave sintering can be summarized into three main points: reducing processing time and production costs, environmental benefits and processing flexibility. Therefore, microwaves are an attractive alternative to other sintering methods.

The main aim of this thesis is to obtain dense lithium aluminosilicate (LAS) ceramics with adequate mechanical performance and exceptional features by the non-conventional sintering technique of microwave heating for specific applications. The high thermal stability of these materials makes them useful for microelectronics, precision optics and aerospace technologies. Mechanical and thermal properties can be improved by microwave sintering technique.

To achieve this goal, the microwave sintering equipment will be optimized in order to obtain solid-state LAS materials and their final properties will be evaluated. As a complimentary phase, the feasibility of improving such properties by the addition of selected second phases, such as alumina and graphene, will be investigated.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. PROPÓSITO

La sinterización de materiales por medio de las microondas aporta muchas ventajas frente a los métodos convencionales. Se trata de una técnica no-convencional, con tiempos de procesado cortos, lo cual posibilita la consolidación rápida de los polvos alcanzando una densidad muy próxima a la teórica, manteniendo al mismo tiempo un tamaño de grano similar al de los polvos nano/micrométricos de partida. Esto supone una mejora en cuanto a las propiedades mecánicas del material final, por lo tanto, el sinterizado por microondas es una clara alternativa frente a los métodos tradicionales, los cuales presentan largos tiempos de consolidación y consumos energéticos elevados.

La presente Tesis, se centra en cerámicas avanzadas con un coeficiente de expansión térmico negativo y/o muy próximo a cero, las cuales se emplean en la fabricación de componentes que requieran una alta estabilidad dimensional. Más concretamente el estudio se centrará en aluminosilicato de litio, LAS. Se trata de un material muy conocido y empleado en su forma vítrea pero muy desconocido en su forma sólida.

Por lo tanto, la tecnología descrita en este trabajo se enmarca dentro del sector de nuevos procesos de consolidación no-convencionales y, la aplicación del material se centra en los sectores de la microelectrónica, la óptica de precisión y el sector aeronáutico.

1.2. SINTERIZACIÓN POR MICROONDAS

En las últimas décadas, la tecnología de las microondas se ha establecido como una potente herramienta en una gran variedad de aplicaciones industriales. Estas aplicaciones incluyen el campo de las telecomunicaciones, el calentamiento de productos alimenticios, secado de madera, curado de resinas, terapia medicinal, síntesis de polímeros... El uso de la energía de microondas en los procesos industriales ha ido ganado gran interés debido, en gran parte, a la reducción de los costes de producción debidos al ahorro energético y a la disminución de tiempos de procesado [1-3].

Inicialmente las microondas, como fuente de calentamiento, sólo eran empleadas en los productos alimenticios y en contados procesos industriales como curados de resinas, pero con el paso del tiempo este uso se ha ido extendido hasta la ciencia y tecnología de materiales. Se comenzó a emplear esta tecnología de microondas en el control de procesos, secado de cerámicas, calcinación y descomposición de especies gaseosas mediante plasma de microondas, además de síntesis de polvo [4].

El interés científico de esta potente herramienta, queda plasmado en la literatura científica reciente, con un incremento en las entradas bibliográficas por “microondas”, dónde las aplicaciones se han diversificado notablemente. En los últimos 25 años, la investigación y desarrollo del calentamiento dieléctrico de las microondas comenzó a dar sus primeros resultados en temas de síntesis química y procesado de materiales. Algunas de estas aplicaciones incluyen sinterización en una fase, sinterización reactiva de superconductores y magnetoresistores, producción de nanomateriales, formación de fases vítreas, generación hidrotermal de zeolitas... [5].

En este sentido, una de las áreas donde más esfuerzo en investigación se está realizando es en la sinterización de polvos cerámicos [6, 7]. El sinterizado mediante energía microondas se presenta como un método de procesado rápido, económico y flexible. Algunas de las ventajas que presenta frente a métodos de calentamiento convencionales son, el bajo consumo de energía y coste de procesado, reducción de tiempos, altas velocidades de calentamiento, fiabilidad, seguridad y mejora de las propiedades físicas de los materiales [1]. A la vista de estas ventajas, el interés científico en esta nueva técnica de consolidación se ha ido desarrollado de una manera progresiva.

De manera general, la sinterización por microondas incrementa la densificación de los materiales, incluso a temperaturas inferiores a las empleadas en sinterización convencional [8, 9], empleando menos tiempo y energía [10, 11], y obteniendo mejoras en la microestructura y propiedades mecánicas [12, 13].

Los primeros estudios sobre sinterabilidad mediante energía de microondas se centraron en las llamadas “cerámicas negras”. Los compuestos basados en carburo de wolframio (WC), el denominado metal duro, muestran una combinación de dureza, tenacidad y resistencia, que los hacen idóneos en el uso como herramientas de corte y de perforación. El mayor problema a la hora de obtener estos compuestos mediante sinterizado convencional, además de la necesidad de una atmósfera de vacío, son las altas temperaturas necesarias, mayores de 1500 °C, y los largos tiempos empleados, que originan el crecimiento del grano de WC en especial si está en presencia de segundas fases del tipo cobalto. Este crecimiento de grano conlleva a una disminución de las propiedades mecánicas del material. J. P. Cheng, en su Tesis (1991), mostró por primera vez que el sistema WC/Co podía ser sinterizado mediante tecnología de microondas [14]. Empleando WC comercial con un 6-12 % de Co, consiguió

mejores propiedades mecánicas que con métodos convencionales, con temperaturas de sinterizado comprendidas entre 1250 y 1320 °C y estancias de tan solo 10-30 min [15]. Se obtuvieron densidades cercanas a la teórica, con una microestructura fina y homogénea, sin el empleo de inhibidores de crecimiento de grano. Los valores mecánicos de las muestras obtenidas por microondas son superiores a las obtenidas por técnicas convencionales, del mismo modo que se mejora la resistencia a la corrosión y a la erosión [16].

El siguiente paso, fue el de la obtención de “cerámicas blancas”, especialmente materiales cerámicos tradicionales. La Al_2O_3 fue una de las primeras cerámicas blancas en ser sinterizadas mediante microondas. Su alta transparencia a las microondas puede ser compensada mediante el empleo de susceptores, material muy absorbente de microondas, o elementos dopantes. Tian et al. consiguieron densidades del 99.9 % con tamaños de grano de 1.9 μm al sinterizar Al_2O_3 dopada con MgO a 1700 °C durante 12 min en un horno microondas [17]. El interés en emplear esta nueva técnica con Al_2O_3 se debe a la sustancial reducción de la temperatura de sinterización así como las altas velocidades de calentamiento que se pueden emplear. Janney y Kimrey sinterizaron α -alúmina a una temperatura 250 °C inferior a la empleada en métodos convencionales. Consiguiendo densidades del 92 % tras 60 min a 950 °C [18]. Katz y Blake alcanzaron densidades del 99 % con α -alúmina con tamaños de grano entre 5-50 μm tras un sinterizado con microondas, que empleó un total de 100 min a una temperatura máxima de 1400 °C [19]. Cheng et al. fueron un paso más allá en la sinterización de Al_2O_3 consiguiendo obtener alúmina transparente al someter a una muestra presinterizada mediante método convencional, a 1100 °C durante 2 horas, a 1750 °C durante 15 min en un horno microondas [20].

El nuevo reto a conseguir mediante tecnología de microondas fue el de las cerámicas transparentes. Fang et al. fabricaron hidroxiapatita transparente, con una total densificación de la muestra en tan solo 15 min de procesado [21].

La zircona parcialmente estabilizada con itria (YSZ) nanométrica es otro de los materiales cerámicos que presentan mejoras microestructurales y mecánicas si es procesada mediante microondas [22]. Empleando un calentamiento híbrido se obtienen sinterizados con densidad cercana a la teórica, a una temperatura 200 °C inferior a la necesaria por métodos convencionales [23, 24]. Los tamaños de grano obtenidos son inferiores y los valores de dureza 2 GPa superiores [13].

Uno de los fenómenos que se producen en el calentamiento por microondas es el denominado *calentamiento anisotrópico*. Este tipo de calentamiento es el que se produce en distintos sistemas del tipo $Y_2O_3-Fe_3O_4$, $BaCO_3-Fe_3O_4$ y $NiO-Al_2O_3$. En este tipo de sistemas, uno de los componentes absorbe microondas mientras que el otro es transparente a ellas, generando un entorno anisotrópico dentro del sistema. Al calentar dicho sistema, la reacción anisotrópica es muy rápida comparada con métodos convencionales o reacciones isotérmicas en estado sólido. Las especies que absorben microondas y, por tanto, se calientan, difunden rápidamente en las especies más templadas. Esto conduce a productos con diferente estequiometría que la que se obtiene en reacciones isotérmicas [11].

Óxidos estequiométricos, como el Ta_2O_5 y TiO_2 , no se acoplan eficientemente con las microondas hasta que se alcanzan temperaturas del orden de los 1000 °C, temperatura a la cual comienzan a tener importantes pérdidas dieléctricas. Sin embargo, si se reducen parcialmente estas fases, creando vacantes de oxígeno del tipo Ta_2O_{5-x} y TiO_{2-x} , su capacidad de absorción de microondas

aumenta radicalmente. Este hecho fue estudiado por Bossert y Ludwing [25], quien demostraron la rápida sinterización de la titania empleando energía de microondas y una atmósfera reductora de nitrógeno. Obtuvieron densidades del 98 % en tan sólo 40 min frente a las 3 h necesarias en calentamiento convencional.

Esta estrategia de mejorar la capacidad de absorber microondas de algunos óxidos mediante su reducción parcial, puede emplearse para obtener diversos materiales mediante pre-reducción de alguna de las fases. Un ejemplo de ello, es la obtención de un importante ferroeléctrico como es el BaTiO_3 . Empleando como precursor TiO_{2-x} , la requerida fase tetragonal del BaTiO_3 se obtiene a 700 °C en 12 min en un horno microondas frente a los 1400 °C necesarios en síntesis convencional para obtener esta fase de manera estable [25]. Otro ejemplo de ello es el $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BTM), con estructura de perovskita. Este material es un buen dieléctrico que se emplea en resonadores de microondas por poseer un alto factor de calidad (Q) y una moderada constante dieléctrica (ϵ'). La obtención de esta cerámica por métodos convencionales conlleva temperaturas de 1650 °C durante horas. Empleando $\text{Ta}_2\text{O}_{5-x}$, Agrawal et al. sintetizaron y sinterizaron BMT a 1600 °C en 30 min, con densidades del 97 % [26].

En los últimos cinco años se ha continuado trabajando en la sinterización de composites cerámicos de distinta naturaleza intentando mejorar las propiedades, tanto funcionales como estructurales, y extender su utilización en diversos sectores industriales. Como función de esta mejora, distintos grupos de investigación se han centrado en diseñar y estudiar los distintos componentes que conforman el horno de microondas, profundizar en sus principios básicos, como es la eficiencia energética y avanzar en el conocimiento de los mecanismos involucrados.

1.2.1. PRINCIPIOS BÁSICOS DE LAS MICROONDAS

La técnica de sinterizado por microondas es una atractiva alternativa al sinterizado convencional, no sólo por la reducción de costes energéticos y de tiempo, sino porque se abre una nueva puerta al concepto de calentamiento y con ello a la modificación de los mecanismos de difusión volumétricos [1, 2].

En la sinterización convencional el calor se transfiere mediante mecanismos de conducción, radiación y convección. La superficie de la muestra es la que primero alcanza temperatura, después el calor se desplaza hacia el interior, generándose un gradiente de temperatura entre la superficie y el interior de la muestra. Para lograr una homogenización de temperaturas en toda la muestra, se necesitan tiempos largos de calentamiento.

En el caso de la sinterización por microondas, la muestra absorbe la energía electromagnética volumétricamente y la transforma en calor, es decir, el calor se genera dentro del material y se distribuye por todo el volumen. Este mecanismo supone una mejora respecto al método convencional, ya que favorece los mecanismos de difusión y, por lo tanto, las temperaturas de sinterización disminuyen y se optimizan las propiedades físicas y mecánicas [1, 27].

La radiación de microondas representa la zona menos energética de la región del espectro electromagnético, descubierto por el físico alemán Heinrich Rudolf Hertz, en 1888. Como se observa en la Figura 1.1, las microondas son ondas de baja energía electromagnética con frecuencias entre 300 MHz hasta 300 GHz, que suponen longitudes de onda comprendidas entre 1 m y 1 mm, respectivamente.

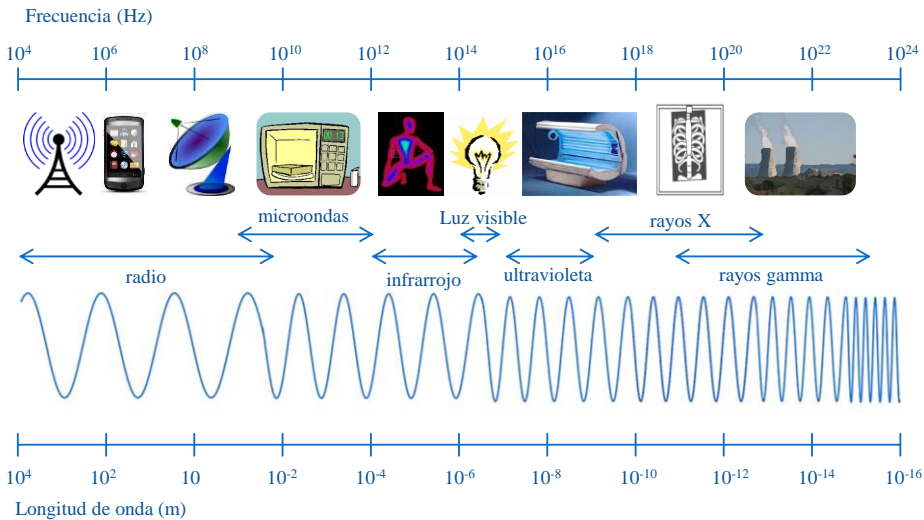


Figura 1.1. Espectro electromagnético.

1.2.2. LA FUENTE DE MICROONDAS

Un horno microondas se compone de tres elementos principales una *fente de microondas* que genera la energía electromagnética que se transmite a través de las *líneas de transmisión* hasta la *cavidad resonante*. En la cavidad resonante, la energía es absorbida o reflejada por el material a tratar [27].

El principio teórico que gobierna cada uno de los componentes se basa en las ecuaciones de Maxwell [28]:

$$\nabla \times \mathbf{E} = \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}; \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}; \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (1.2)$$

Dónde \mathbf{E} es el vector del campo eléctrico, \mathbf{H} , es el vector del campo magnético, \mathbf{D} es el vector de densidad de flujo eléctrico, \mathbf{B} es el vector de densidad de flujo magnético, \mathbf{J} , es el vector de densidad de corriente y ρ la densidad de carga. Las ecuaciones de Maxwell son las leyes físicas que describen el campo electromagnético y su variación con el tiempo.

El diseño de un equipo de microondas eficiente para procesar materiales, requiere de un estudio y entendimiento de la teoría electromagnética. A continuación, se expone una descripción de los distintos componentes que conforman un equipo de microondas.

■ *Magnetron*: Es la parte fundamental de una fuente de microondas. El magnetron es un dispositivo que transforma la energía eléctrica de la red de baja frecuencia en energía electromagnética de alta frecuencia (microondas). Consiste en un cilindro metálico, en el que hay dispuestas de forma radial una serie de cavidades resonantes, que se comunican con una cavidad central mayor, en cuyo eje existe un filamento metálico de titanio. El cilindro se comporta como ánodo y el filamento central como cátodo. El filamento conectado al polo negativo de una fuente de corriente continua, se pone incandescente y emite

electrones por efecto termoiónico. El cilindro conectado al polo positivo atrae los electrones. Todo este conjunto se encuentra dispuesto entre los polos de un potente electroimán.

El espacio abierto entre la placa y el cátodo se llama el espacio de interacción. En este espacio los campos eléctricos y magnéticos interactúan para ejercer la fuerza sobre los electrones. Dado que toda carga eléctrica crea a su alrededor un campo electromagnético, todos los electrones, en movimiento circular en las cavidades, producen ondas electromagnéticas, en este caso de microondas, perpendiculares al desplazamiento de los mismos y de frecuencia dependiente del tamaño de las cavidades.

Normalmente, para aplicaciones de calentamiento por microondas, la frecuencia generada es de 2.45 GHz. Es una de las frecuencias denominadas ISM (Industrial, Scientific and Medical applications), que son de uso libre. Su empleo en hornos microondas comerciales de uso personal ha causado que las fuentes de esta frecuencia sean especialmente económicas al convertir la fabricación de magnetrones en un mercado a gran escala. Además, existen otras frecuencias ISM que también son usadas para aplicaciones de calentamiento, como Bluetooth, WiFi, etc. [29]

La potencia generada en el magnetrón se puede controlar cambiando la amplitud de la corriente del cátodo o cambiando la intensidad del campo magnético.

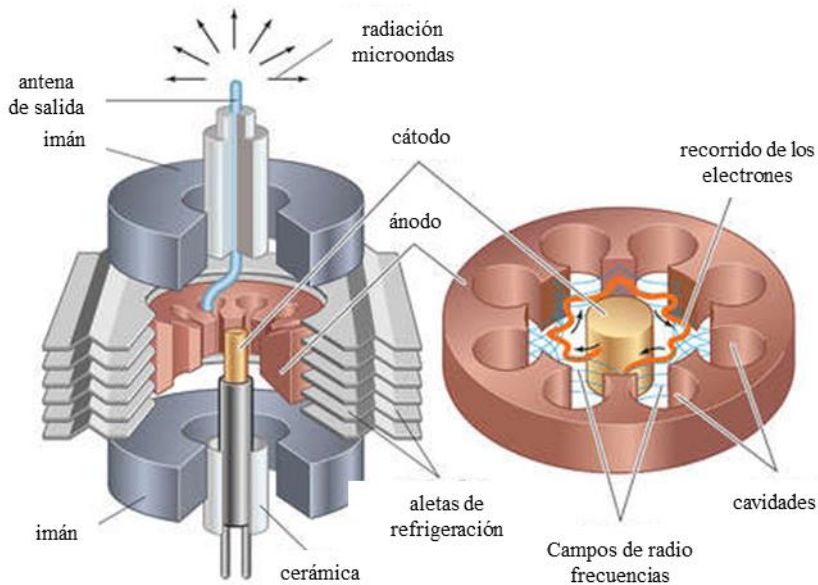


Figura 1.2. Esquema de un magnetrón. Fuente: Enciclopedia Británica.

■ Líneas de transmisión: Transmiten la energía de la fuente de microondas a la cavidad. En sistemas de baja potencia, las líneas de transmisión son habitualmente cables coaxiales. Sin embargo, en sistemas que trabajan con altas frecuencias y, sobre todo, con altos valores de potencia las pérdidas que se producen en los cables coaxiales son importantes. En estos casos se emplean guías de onda con sección rectangular o circular.

Las soluciones de campo electromagnético en las guías se suelen separar en soluciones Transversales Eléctricas (TE) y Transversales Magnéticas (TM), denominadas también MODOS. En los modos TE, la componente de campo eléctrico en la dirección de propagación es cero. Y en los modos TM, es la componente magnética en la dirección de propagación la que se anula.

En las guías rectangulares la solución o modo más empleado es TE_{11} . Pero existen infinitos, que dependiendo de la aplicación se pueden seleccionar.

- *Circulador*: Proporciona protección a la fuente ante posibles reflexiones indeseadas de la carga. Este elemento es capaz de redirigir la potencia de microondas no consumida por el material que se va a sinterizar a una carga de agua, que se calentará evitando que dicha potencia reflejada vuelva a la fuente de potencia y produzca daños.

- *Reflectómetro*: Este elemento mide la potencia que efectivamente se consume en la muestra que se va a calentar, proporcionando de esta manera, una indicación fiable de la potencia que se ha utilizado para el sinterizado de las muestras.

- *Sintonizadores*: Es un elemento fijo que se emplea para acoplar la potencia de microondas al interior de la cavidad. Se emplean distintos tipos de sintonizadores, como, por ejemplo, el más sencillo, un iris que acopla la potencia directamente a la cavidad o más complejos, como el adaptador de 3 stubs que permite una adaptación dinámica del proceso de acople de potencia a la cavidad.

- *Cavidad resonante*: Es el núcleo del sistema, donde la energía electromagnética calentará el material a sinterizar.

El diseño de la cavidad es una de las partes más críticas en un equipo de procesado por microondas. La distribución de la temperatura dentro del material, que es calentado por microondas, está inherentemente ligado a la distribución de los campos eléctricos dentro de la cavidad. En el procesado de

materiales se emplean cavidades resonantes de diferentes configuraciones modales: mono-modo, multi-modo, o multi-modo de frecuencia variable.

El tamaño de una cavidad resonante *mono-modo* tiene que ser del orden de una longitud de onda, y para mantener el modo resonante, estos hornos microondas requieren una fuente microondas que permita variaciones en la frecuencia o bien que la cavidad varíe dinámicamente de tamaño para acoplar la frecuencia de trabajo. En general, la distribución de los campos electromagnéticos en este tipo de cavidad es analítica y bien conocida. Con un buen diseño de la cavidad, el campo de microondas puede localizarse para que actúe en una zona en concreto dónde se localizará la muestra a sinterizar. Una ventaja adicional de este tipo de cavidad, es el hecho de que se pueda monitorizar las propiedades dieléctricas del material durante la sinterización.

Las cavidades multi-modo son capaces de mantener varios modos al mismo tiempo. El diseño de los hornos convencionales caseros, se basa en este tipo de cavidades ya que cuanto mayor sea el tamaño de las misma, mayor número de modos resonantes posibles. Por lo tanto, las cavidades multi-modo son de mayor tamaño que una longitud de onda, como era el caso de las mono-modo.

La presencia de diferentes modos resonantes conlleva a la existencia de múltiples puntos calientes dentro de la cavidad. Las fluctuaciones locales del campo electromagnético originan sobrecalentamientos puntuales. Para minimizar estos puntos calientes, el campo electromagnético tiene que ser uniforme, lo que se consigue aumentando el tamaño de la cavidad y variando la posición de la muestra de manera dinámica (plato rotatorio, stirrers o agitadores de modo, etc). Al aumentar el tamaño de la cavidad, aumenta el número de modos y, por consiguiente, los patrones de calentamiento de cada uno de ellos

comienzan a superponerse, y los agitadores o platos cambian la distribución del campo en la cavidad.

1.2.3. COMPORTAMIENTO DE LAS MICROONDAS

Según el modo en que las ondas microondas interactúan con los materiales, estos se pueden clasificar de tres formas diferentes [1]:

- *Transparentes*: las microondas atraviesan la totalidad del material sin ninguna pérdida energética.

- *Opacos*: las microondas se reflejan en su totalidad, no pudiendo penetrar en el material. Son los denominados conductores.

- *Absorbentes/Translúcidos*: las microondas son absorbidas por el material, siendo la cantidad de absorción dependiente del valor del factor de pérdida dieléctrica que posea ese material.

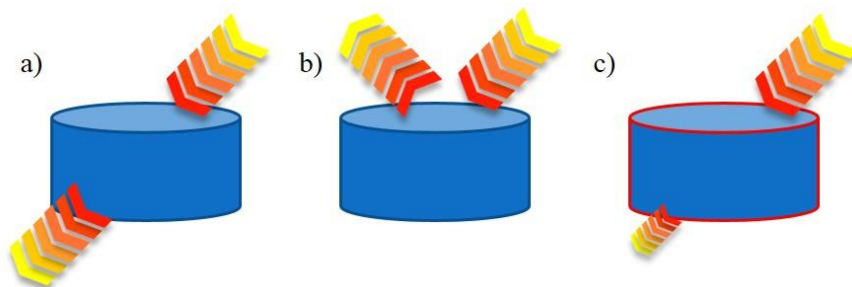


Figura 1.3. Interacción material-microondas: a) transparente, b) opaco y c) absorbente.

Existe otro tipo de interacción con los materiales que es la denominada *absorción mixta*. Este tipo de interacción se encuentra en materiales mixtos o multi-fase, donde las distintas fases presentan diferentes grados de absorción. Un ejemplo de absorción mixta es el calentamiento híbrido por microondas.

1.2.4. DESCRIPCIÓN DEL CALENTAMIENTO POR MICROONDAS

Se han propuestos diversos mecanismos físicos para explicar cómo se produce la transferencia energética desde las microondas hasta los materiales. Estos mecanismos son: la rotación bipolar, el calentamiento resistivo, el calentamiento electromagnético y el calentamiento dieléctrico. Dependiendo del material, la respuesta a la radiación puede atribuirse a un mecanismo o a una combinación de ellos.

La *rotación bipolar* se da en moléculas polares eléctricamente neutras con cargas eléctricas positivas y negativas separadas. En un campo de microondas, estos dipolos rotan en la dirección del incremento de la amplitud. Como resultando se produce una fricción molecular que genera el calentamiento instantáneo y uniforme en todo el material.

El *calentamiento resistivo* se manifiesta en conductores (o semiconductores) con resistividades eléctricas relativamente altas, los cuales poseen electrones libres o un contenido iónico en el que los iones tienen suficiente libertad para que estos puedan generar corriente.

El *calentamiento electromagnético* se produce en materiales que poseen altas propiedades de susceptibilidad magnética y que son expuestos a la radiación

microondas. Se describe una rotación de los polos magnéticos de los materiales de manera análoga a las moléculas polares en campos eléctricos oscilantes.

Por último, el *calentamiento dieléctrico* es una mezcla de rotación bipolar y calentamiento resistivo. En la sinterización de cerámicas, es el mecanismo que domina el calentamiento.

1.2.5. ASPECTOS TEÓRICOS DEL CALENTAMIENTO DIELECTRICO

La interacción dieléctrica de los materiales con las microondas puede ser descrita por dos parámetros importantes [1, 27-30]:

- La potencia absorbida (P).
- La profundidad de penetración de las microondas (D).

Ambas determinan la uniformidad en el calentamiento del material. La *potencia absorbida* (P), es la absorción volumétrica de energía de microondas ($\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$) en el material, y se expresa según la ecuación (1.3):

$$P = \sigma |E|^2 = 2 \pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' |E|^2 = 2 \pi f \varepsilon_0 \varepsilon' \tan \delta |E|^2 \quad (1.3)$$

donde, la *tangente de pérdidas* ($\tan \delta$), indica la capacidad de los materiales a polarizarse y calentarse, es decir, convertir la energía incidente en calor:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1.4)$$

El *factor de pérdidas* (ϵ'') mide la capacidad del material para transferir energía de microondas en calor y, la *constante dieléctrica* (ϵ') mide la capacidad del material para ser polarizado. En el procesado de materiales por microondas interesan valores máximos de ϵ'' combinados con valores moderados de ϵ' (Figura 1.4).

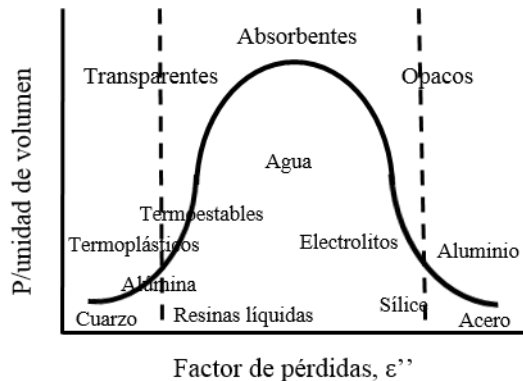


Figura 1.4. Relación entre el factor de pérdidas y la potencia absorbida para algunos materiales comunes [1].

Es importante tener en cuenta que ϵ' y ϵ'' dependen de la temperatura y de la frecuencia. A bajas frecuencias toda la energía es absorbida por el movimiento rotatorio de los dipolos, ϵ' es máxima pero no hay colisiones porque el desplazamiento es muy lento. A muy altas frecuencias el material no tiene tiempo para responder al campo eléctrico, entonces ϵ' es mínima. La pérdida de energía causada por las colisiones se representa por ϵ'' . La clave es encontrar la

frecuencia para cada material en la que tanto la absorción de energía (ϵ'') como la pérdida de la misma (ϵ''') sean altas.

La explicación más general se basa en que un cuerpo fundamental en estado neutro, tiene sus moléculas polarizadas, pero en posiciones aleatorias, las cuales pueden ser fácilmente orientadas por la acción de campos eléctricos externos.

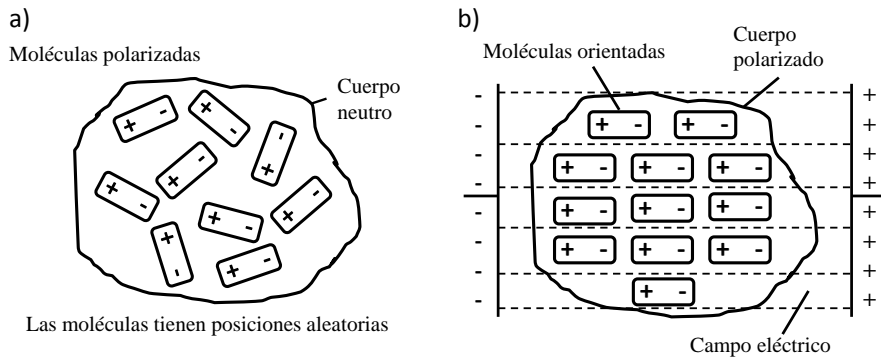


Figura 1.5. Posición de las moléculas a) en estado natural y b) con la acción de campos eléctricos externos.

Por consiguiente, si se invierte la polaridad del campo eléctrico, dichas moléculas tienden a modificar su posición de modo que se orientan conforme a la nueva acción del campo eléctrico (Figura 1.5).

Si se obliga a que el campo esté cambiando constantemente de polaridad, se consigue que las moléculas cambien de posición rápidamente (Figura 1.6), intentando acompañar a las modificaciones del campo y, en consecuencia, provocando que se genere calor. El material se calienta en función de la energía absorbida en el proceso por la propia vibración de las moléculas.

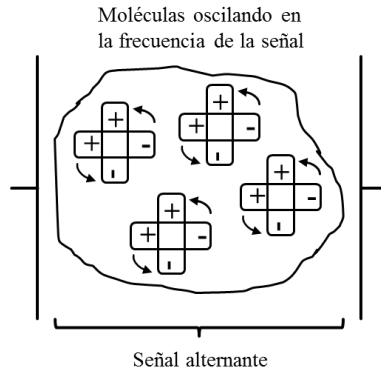


Figura 1.6. Orientación de las moléculas con la acción del campo eléctrico.

La principal diferencia respecto al calentamiento convencional es que, en este último, la tendencia es que las partes externas del material absorban temperatura antes que las internas. En el calentamiento por microondas, con la acción de un campo fuerte, se consigue que las moléculas del material vibren con la misma intensidad y al mismo tiempo, generando calor en toda la muestra.

El otro parámetro importante en la interacción microondas-materia es la profundidad de penetración (D). Este parámetro determina la penetración a la cual la potencia es reducida a la mitad:

$$D = \frac{3 \pi_0}{8.686 \pi \tan \delta (\epsilon' / \epsilon_0)^{1/2}} = \frac{C}{2 \pi f \sqrt{2\epsilon'} (\sqrt{1 + \tan^2 \delta - 1})^{1/2}} \quad (4.3)$$

Frecuencias altas y altos valores de propiedades dieléctricas se traducen en calentamientos superficiales, mientras que frecuencias bajas con valores dieléctricos pequeños dan lugar a calentamientos volumétricos.

Basándonos en las propiedades de los materiales, se conoce que los que tienen una alta conductividad y permeabilidad presentan una baja profundidad de penetración, para una frecuencia dada. Muchos materiales tienen una profundidad de penetración en torno a un micrómetro, por lo que el calentamiento tiende a permanecer en la superficie. En cambio, si empleamos polvos con un tamaño de partícula en torno a la profundidad de penetración, es posible calentar directamente y de manera homogénea en toda su superficie.

1.2.6. CALENTAMIENTO HÍBRIDO POR MICROONDAS: CALENTAMIENTO BIDIRECCIONAL

Uno de los principales problemas que presenta la sinterización de materiales mediante microondas es el calentamiento inicial de estos, cuando las temperaturas son bajas. La mayor parte de la investigación sobre microondas trabaja en baja frecuencia (2.45 GHz), lo cual provoca un difícil control inicial del calentamiento. Otro de los problemas que se pueden producir, consiste en la aparición de una inestabilidad térmica, debido al cambio de algunas propiedades del material con la temperatura, como puede ser ϵ' . Estos cambios en las propiedades dieléctricas pueden generar un descontrol de la temperatura y provocando un calentamiento excesivo de la muestra. Esto ocurre en gran variedad de materiales como la alúmina, circonita,...

Los gradientes de temperatura que se presentan durante el calentamiento pueden causar propiedades desiguales y agrietamientos. Para prevenir estos gradientes, en muchos de los experimentos, se han utilizado aisladores o recubrimientos. Sin embargo, estos aisladores pueden llegar a provocar una situación de temperatura fuera de control.

Una posible solución que los investigadores han llevado a cabo consiste en un método híbrido que combine el calentamiento directo por microondas junto al calentamiento por transmisión de calor. Este sistema de calentamiento es un ejemplo del calentamiento por absorción mixta, con una baja pérdida dieléctrica, tanto a baja como a alta temperatura [2].

Las microondas son absorbidas por el componente con mayores pérdidas dieléctricas mientras pasa a través del material con menores pérdidas, al que le concede una cierta cantidad de energía. Este calentamiento híbrido emplea un componente que se le llama susceptor, el cual tiene una gran pérdida dieléctrica a bajas temperaturas. A estas temperaturas, el susceptor absorbe las microondas y alcanza altas temperaturas, transfiriendo el calor a la muestra a través de los mecanismos convencionales de calefacción. La muestra que tiene gran pérdida dieléctrica a alta temperatura será entonces capaz de absorber microondas por sí misma una vez pasado el umbral de temperatura necesario.

La acción combinada, denominada calentamiento híbrido por microondas, se puede utilizar para la sinterización rápida de los polvos compactados. Se basa en calentar por dos direcciones la muestra, del núcleo hacia la superficie mediante la radiación de las microondas y, de la superficie hacia el interior mediante la ayuda de un susceptor (Figura 1.7).

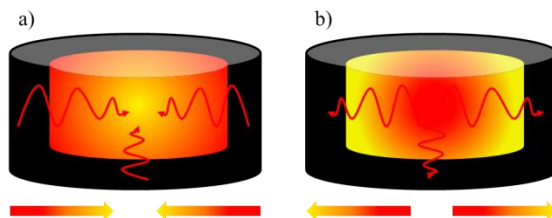


Figura 1.7. Dirección del calentamiento debido a) al susceptor y b) a la propia muestra.

1.3. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Oghbaei y O. Mirzaee, «Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 494, pp. 175-189, 2010.
- [2] K. I. Rybakov, E. A. Olevsky y E. V. Krikun, «Microwave sintering: Fundamentals and modeling,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, pp. 1003-1020, 2013.
- [3] J. M. Osepchuk, «A history of microwave heating applications,» de *IEEE Transactions on microwave theory and techniques*, 1984.
- [4] D. E. Clark y W. H. Shutton, *Annual Review of Materials Science*, vol. 26, pp. 299-331, 1996.
- [5] A. G. Whittaker, «Diffusion in microwave-heated ceramics,» *Chemical Materials*, vol. 17, pp. 3426-3432, 2005.
- [6] P. Boch y N. Lequeux,, «Do microwaves increase the sinterability of ceramics?,» *Solid State Ionics*, vol. 101, pp. 1229-1233, 1997.
- [7] D. K. Agrawal, «Microwave processing of ceramics,» *Current Opinion in Solid State & Materiales Science*, vol. 3, pp. 480-485, 1998.
- [8] J. Wang, J. Binner y B. Vaidhyathan, «Evidence for the microwave effect during hybrid sintering,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, pp. 1977-1984, 2006.

- [9] S. Charmond, C. P. Carry y D. Bouvard, «Densification and microstructure evolution of Y-tetragonal zirconia polycrystal powder during direct and hybrid microwave sintering in a single-mode cavity,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, pp. 1211-1221, 2010.
- [10] Z. Xie, J. Yang y Y. Huang, «Densification and grain growth of alumina by microwave processing,» *Materials Letter*, vol. 37, pp. 215-220, 1998.
- [11] R. D. Peelamedu, R. Roy y D. Agrawal, «Anisothermal reaction synthesis of garnets, ferrites, and spinels in microwave field,» *Materials Research Bulletin*, vol. 36, pp. 2723-2739, 2001.
- [12] A. Chatterjee, T. Basak y K. G. Ayappa, «Analysis os microwave sintering of ceramics,» *The American Institute of Chemical Engineer Journal*, vol. 44, pp. 2302-2311, 1998.
- [13] A. Borrell, M. D. Salvador, F. L. Peñaranda-Foix y J. M. Catala-Civera, «Microwave sintering of zirconia materials: mecanical and microstructural properties,» *International Journal of Applied Ceramic Tecnology*, vol. 10, pp. 313-320, 2013.
- [14] J. P. Cheng, *Study on microwave sintering technique of ceramics materials*, Tesis doctoral, 1991.
- [15] J. P. Cheng, D. K. Agrawal, S. Komameni, M. Mathis y R. Roy, «Microwave processing of WC-Co composites and ferroic titates,» *Materials Research Innova*, vol. 1, pp. 4-52, 1997.

- [16] E. Breval, J. P. Cheng, D. K. Agrawal, P. Gigl, M. Dennis, R. Roy y A. J. Papworth, *Materials Science and Engineering A*, vol. 391, pp. 285-295, 2005.
- [17] Y. I. Tian, D. L. Jonshon y M. E. Brodwin, «Ultrafine microstructure of Al_2O_3 produced by microwave sintering,» *Ceramic Transation*, vol. 1, pp. 925-932, 1998.
- [18] M. A. Janney y H. D. Kimrey, «Microwave sintering of alumina at 28 GHz,» *Ceramic Transation*, vol. 1, pp. 919-924, 1998.
- [19] J. D. Katz y R. D. Blake, «Microwave sintering of multiple alumina and composite components,» *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 70, pp. 1304-1308, 1991.
- [20] J. Cheng, D. Agrawal, Y. Zhang y R. Roy, «Microwave sintering of transparent alumina,» *Materials Letters*, vol. 56, pp. 587-592, 2002.
- [21] Y. Fang, D. K. Agrawal y R. Roy, «Fabrication of transparent hydroapatite ceramics by microwave sintering,» *Materials Letters*, vol. 23, pp. 147-151, 1995.
- [22] J. Binner, K. Annapoorani, A. Paul, I. Santacruz y B. Vaidhyanathan, «Dense nanostructured zirconia by two stage conventional/hybrid microwave sintering,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, pp. 973-977, 2008.
- [23] A. Goldstein, N. Travitzky, A. Singurindy y M. Kravchik, «Direct

microwave sintering of yttria-stabilized zirconia at 2.45GHz,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, pp. 2067-2072, 1999.

[24] D. D. Upadhyaya, A. Ghosh, K. R. Gurumurthy y R. Pra, «Microwave sintering of cubic zirconia,» *Ceramics International*, vol. 27, pp. 415-418, 2001.

[25] J. Bossert y C. Ludwing, «Microwave sintering of titania,» *Key England Materials*, vol. 132, pp. 1022-1026, 1997.

[26] D. K. Agrawal, B. Vaidhynathan, R. Roy y M. Mathis, «Microwave synthesis of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ a microwave dielectric material,» de *33d Microwave power symposium*, Chicago, 1998.

[27] E. T. Thostenson y T. W. Chou, «Microwave processing: fundamentals and applications,» *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 30, pp. 1055-1071, 1999.

[28] H. J. Kitchen, S. R. Vallance y J. L. Kennedy, «Moder microwave method in solid-state inorganic materials chemistry: from fundamentals to manufacturing,» *Chemical Reviews*, vol. 114, pp. 1170-1206, 2014.

[29] J. A. Urquiza y A. J. Astigarraga, *Hornos de alta frecuencia y microondas*, Madrid: McGraw-Hill, 1995.

[30] D. Acierno, A. Barba y M. Amore, «Heat transfer phenomena during processing materials with microwave energy,» *Heat and Mass Transfer*, vol. 40, pp. 413-420, 2004.

- [31] T. Ebadzadeh y M. Valefi, «Microwave-assisted sintering of zircon,»
Journal, vol. 448, pp. 246-249, 2008.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN

2. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN

2.1. OBJETIVOS

El **objetivo final** de esta Tesis Doctoral es la obtención de materiales cerámicos densos de aluminosilicato de litio, que reúnan unas prestaciones mecánicas adecuadas y unas funcionalidades excepcionales para su utilización en aplicaciones específicas. Para lograrlo, se empleará la técnica de sinterización no-convencional de microondas.

El trabajo se dividirá en las siguientes etapas:

- Adaptación del equipo de microondas a la sinterización de los materiales cerámicos de estudio.

- Obtención de materiales cerámicos densos en estado cristalino. Se empleará como base del sistema de estudio el aluminosilicato de litio (LAS) y se procederá a su sinterización por microondas. La alta estabilidad térmica de estos materiales, los hace idóneos en aplicaciones espaciales (substrato de espejo de satélite). Mediante la técnica de microondas, se pretende mejorar sus propiedades tanto mecánicas como térmicas. Estos materiales también se procesarán por la técnica convencional y no-convencional SPS.

- En una siguiente fase de la investigación, se evaluará la viabilidad de mejorar las propiedades finales de los materiales obtenidos, en las etapas anteriores, mediante la adición de segundas fases. Se plantea la incorporación de alúmina nanométrica, para mejorar sus propiedades mecánicas o de grafeno, para mejorar sus propiedades eléctricas y térmicas.

2.1.1. OBJETIVOS INDIVIDUALES

Los objetivos individuales que se persiguen en esta Tesis se exponen a continuación:

- Sinterización de LAS mediante microondas. Estudio completo de los parámetros de sinterización. Caracterización microestructural, evaluación de la densidad específica y del tamaño de grano, estudio de las fases cristalinas, caracterización mecánica y térmica de los materiales obtenidos.

- Sinterización de composites de LAS/ Al_2O_3 y LAS/grafeno mediante microondas. Estudio completo de los parámetros de sinterización. Evaluación de las propiedades finales de los materiales respecto a los obtenidos de LAS.

2.2. PLANIFICACIÓN TEMPORAL

El plan de trabajo de esta Tesis se ha configurado, de acuerdo con los objetivos propuestos anteriormente, en las siguientes tareas:

- **Tarea 1:** Obtención de materiales con alta estabilidad térmica para aplicaciones aeroespaciales.

- Subtarea 1.1: Sinterización de aluminosilicato de litio (LAS) por microondas; variando las temperaturas finales de procesamiento y los tiempos de estancia a la máxima temperatura. Sinterización de LAS mediante técnica convencional y spark plasma sintering para su posterior comparación.

- Subtarea 1.2: Caracterización microestructural: estudio de la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de campo, microscopía de transmisión de alta resolución y determinación de las fases presentes mediante difracción de rayos X.

- Subtarea 1.3: Caracterización mecánica de las muestras mediante técnicas de nanoindentación.

- Subtarea 1.4: Evaluación del coeficiente de expansión térmica en un amplio rango de temperaturas (-150 a 450 °C).

- Subtarea 1.5: Estudio de la estabilidad térmica del material LAS sinterizado con la temperatura. Estudio de la evolución de las propiedades térmicas y microestructurales con la temperatura.

- Subtarea 1.6: Estudio del comportamiento a fatiga térmica de los materiales. Comparación de las propiedades térmicas, mecánicas y microestructurales, antes y después de someter a las muestras a ciclos térmicos.

■ **Tarea 2:** Obtención de composites de LAS/Al₂O₃ mediante sinterización por microondas.

- Subtarea 2.1: Obtención de los materiales de partida mediante la mezcla de los polvos por molienda.

- Subtarea 3.2: Sinterización por microondas de composites LAS/Al₂O₃. Las variables de la investigación serán la temperatura final de procesado y los tiempos de estancia a la máxima temperatura.

- Subtarea 3.3: Caracterización microestructural: estudio de la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de campo y determinación de las fases presentes mediante difracción de rayos X.

- Subtarea 3.4: Caracterización mecánica de los composites mediante técnicas de nanoindentación.

- Subtarea 3.5: Evaluación del coeficiente de expansión térmica en un amplio rango de temperaturas (-150 a 450 °C).

- Subtarea 3.6: Estudio de las propiedades dieléctricas de los composites LAS/Al₂O₃.

■ **Tarea 3:** Obtención de composites LAS/grafeno mediante sinterización por microondas.

- Subtarea 3.1: Obtención de los materiales de partida mediante liofilización.

- Subtarea 3.2: Sinterización por microondas de LAS/grafeno variando la temperatura final de procesado y los tiempos de estancia a la máxima temperatura.

- Subtarea 3.3: Caracterización microestructural: estudio de la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de campo y determinación de las fases presentes mediante difracción de rayos X.

- Subtarea 3.4: Caracterización estructural de los composites mediante espectroscopía Raman.

- Subtarea 3.5: Caracterización mecánica de los composites mediante técnicas de nanoindentación.

- Subtarea 3.6: Evaluación del coeficiente de expansión térmica en un amplio rango de temperaturas (-150 °C a 450 °C).

- Subtarea 3.7: Estudio de la resistividad eléctrica de los composites LAS/grafeno.

Los resultados de esta Tesis servirán para ampliar el conocimiento sobre los materiales empleados, así como sobre la interesante tecnología de sinterización por microondas. La divulgación de los resultados, permitirá la comunidad científico-tecnológica conocer una serie de metodologías y herramientas muy valiosas para un futuro próximo.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

3. TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

A continuación, se hace una descripción de las diferentes técnicas y métodos experimentales utilizados a lo largo del presente trabajo, con una breve explicación del fundamento teórico de las mismas.

3.1. TÉCNICAS DE SINTERIZADO

3.1.1. SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL

La sinterización convencional se llevó a cabo mediante la utilización de un horno Thermolyne modelo 46100, previamente calibrado. Se emplearon rampas de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ con estancias de 2 h a la máxima temperatura.

3.1.2. SINTERIZACIÓN POR MICROONDAS

El fundamento teórico de esta técnica de sinterización ha sido desarrollado en el Capítulo 1 de esta Tesis. Se han empleados dos equipos de microondas; uno de ellos con cavidad rectangular y otro con cavidad circular. Ambos equipos de laboratorio han sido diseñados y fabricados por el Instituto ITACA-UPV (Instituto de Aplicaciones de las Tecnologías de la Información y de las Comunicaciones Avanzadas) [1, 2].

3.1.2.1. MICROONDAS DE CAVIDAD RECTANGULAR

En la Figura 3.1, se muestra el esquema del equipo de microondas de cavidad rectangular.

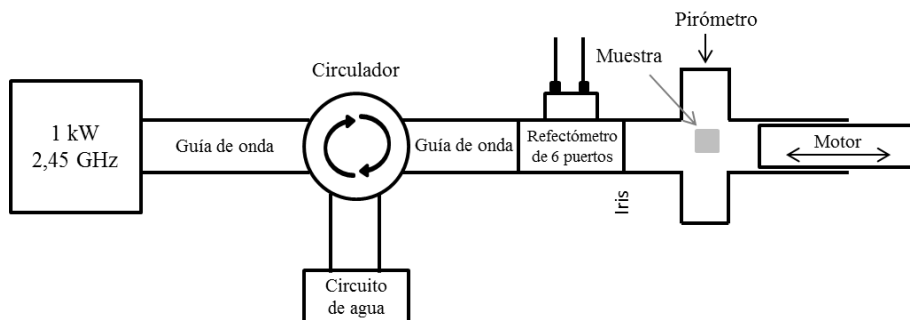


Figura 3.1. Esquema del equipo de microondas de cavidad rectangular.

Este equipo consta de los siguientes elementos básicos para su funcionamiento:

- Una *fente* de potencia de microondas variable de 1 kW y frecuencia fija de trabajo de 2.45 GHz. Esta fuente se puede controlar remotamente para ajustarse a las necesidades del material a sinterizar.

- Un *circulador* que sirve de protección de la fuente ante posibles reflexiones indeseadas de la carga. Este elemento redirige la potencia de microondas no consumida a una carga de agua, la cual se calentará evitando que dicha potencia reflejada vuelva a la fuente de potencia y la deteriore.

- Un *reflectómetro* de 6 puertos que se emplea para medir la potencia incidente y reflejada por la muestra a calentar. De esta manera, se tiene una indicación fiable de la potencia real que se ha empleado en el sinterizado de las muestras.

- Un *iris* de acoplamiento para acoplar la potencia de microondas al interior de la cavidad.

■ Una *cavidad rectangular* de sección transversal 86.36 mm x 43.18 mm y de longitud variable. Las dimensiones de la cavidad se pueden variar durante la sinterización, consiguiendo que más o menos potencia resuene en la cavidad y por consiguiente caliente la muestra. La cavidad está diseñada de tal forma que a la frecuencia de trabajo no se producen fugas de microondas. La muestra se introduce en un tubo de cuarzo (transparente a las microondas), a través de un orificio de inserción situado justo en la parte superior de la cavidad.

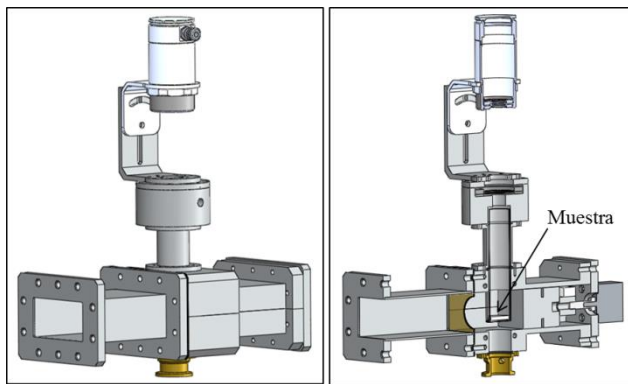


Figura 3.2. Diseño de la cavidad rectangular (izqda) y corte transversal de la misma (dcha).

■ Un *pirómetro* de medida de temperatura. Este dispositivo está situado en el orificio superior de la cavidad donde incide directamente en la superficie del material a sinterizar, permitiendo un control preciso y continuado de la temperatura de la muestra.

■ Un *motor* que controla las dimensiones de la cavidad. Este motor, controlado remotamente, mueve un cortocircuito variable que está colocado en el interior de la cavidad, modificando las dimensiones de la misma de manera dinámica.

En la Figura 3.3, se muestra el equipo de microondas de laboratorio descrito anteriormente.

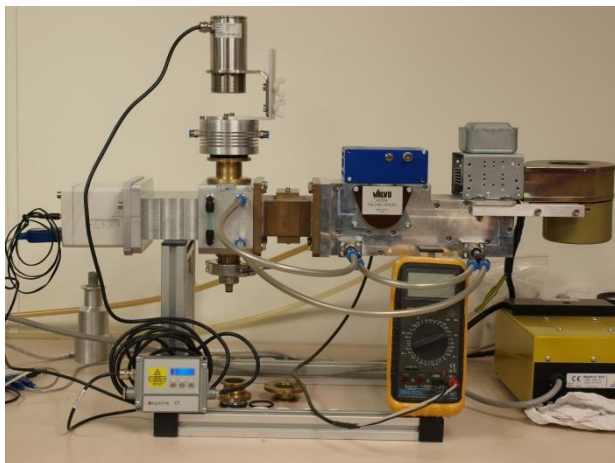


Figura 3.3. Equipo de microondas de laboratorio de cavidad rectangular.

3.1.2.2. MICROONDAS DE CAVIDAD CIRCULAR

Los elementos básicos de este equipo: *fuentes*, *circulador*, *reflectómetro*, *iris*, *pirómetro* y *motor*, son equivalentes a los del equipo de cavidad rectangular. La diferencia más importante entre ambos equipos de microondas reside en la cavidad empleada:

■ Una *cavidad circular* mono-modo que opera en el modo TE_{111} . La cavidad tiene dos aperturas de 12 mm de diámetro, una superior y otra lateral. Por la apertura superior se introduce el tubo de cuarzo que contiene la muestra a sintetizar. La apertura lateral permite adaptar un pirómetro para medir la temperatura. Las dimensiones y la posición de las aperturas fueron diseñadas asegurándose que no había fugas de radiación microondas al exterior. El vector

del campo eléctrico es perpendicular al eje de la cavidad con la máxima magnitud del campo localizada en el centro de la cavidad.

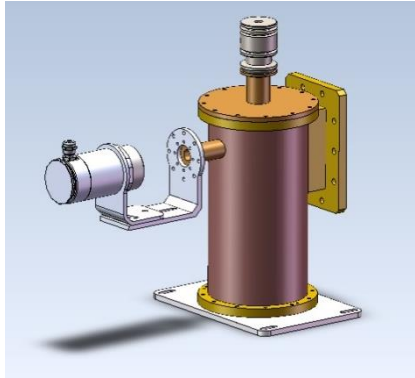


Figura 3.4. Diseño de la cavidad circular.

El diseño de este equipo de microondas permite acoplar diferentes dispositivos: una bomba de alto vacío, cámara infrarroja de temperatura, equipo de medición de Raman in situ...

En la Figura 3.5, se muestra el equipo de microondas de cavidad circular, en el que se ha acoplado una bomba de alto vacío.



Figura 3.5. Equipo de microondas con cavidad circular y bomba de alto vacío.

3.1.3. SINTERIZACIÓN ASISTIDA MEDIANTE CAMPO ELÉCTRICO PULSADO: “SPARK PLASMA SINTERING” (SPS)

3.1.3.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA

La técnica SPS, es también referenciada como sinterización asistida mediante un campo eléctrico, EFAS (del inglés, *Electric Field Assisted Sintering*), sinterización por una corriente eléctrica pulsada, PECS (del inglés, *Pulsed Electric Current Sintering*), técnica de sinterización asistida por campo, FAST (del inglés, *Field Assisted Sintering Technique*), sinterización asistida por plasma, PAS (del inglés, *Plasma Assisted Technique*) o consolidación por plasma y presión, PPC (del inglés, *Plasma Pressure Consolidation*). Esta técnica de sinterización rápida asistida por presión, genera, momentáneamente un *plasma* de elevada temperatura (spark plasma) entre los huecos del polvo, previamente compactado, por medio de una descarga eléctrica pulsada de corriente continua [3-5].

Esta sinterización por presión asistida, permite emplear temperaturas y tiempos de sinterización más bajos que en convencional, lo que la convierte en una técnica efectiva para la obtención de compuestos nanocristalinos totalmente densos.

La descarga de pulsos de corriente continua, puede generar chispas de plasma, presión por impacto de las chispas, calentamiento por efecto Joule, y un efecto de difusión de campo eléctrico [3]. En este método, el pulso eléctrico aplicado al polvo mientras se ejerce presión uniaxial en vacío, produce un aumento de la difusión superficial de los polvos y junto con la presión aplicada y el alto ritmo de calentamiento, posibilita la consolidación rápida de los polvos con una

densidad muy próxima a la teórica y manteniendo un tamaño de grano similar al de los polvos nano/micrométricos de partida.

3.1.3.2. EQUIPAMIENTO, PROCESADO Y MECANISMO

En la Figura 3.6, se muestra el esquema de un dispositivo típico de SPS, que consiste en un molde de grafito dónde se introduce el polvo y se calienta por el paso de una corriente eléctrica. El tiempo de mantenimiento, la velocidad de las rampas, la duración de los pulsos y su magnitud y el voltaje se pueden modificar para controlar la temperatura durante el ciclo de sinterización. Los cambios en la temperatura, la potencia del pulso (voltaje y/o corriente), el desplazamiento durante la sinterización y la velocidad de sinterización se monitorizan in situ durante el proceso.

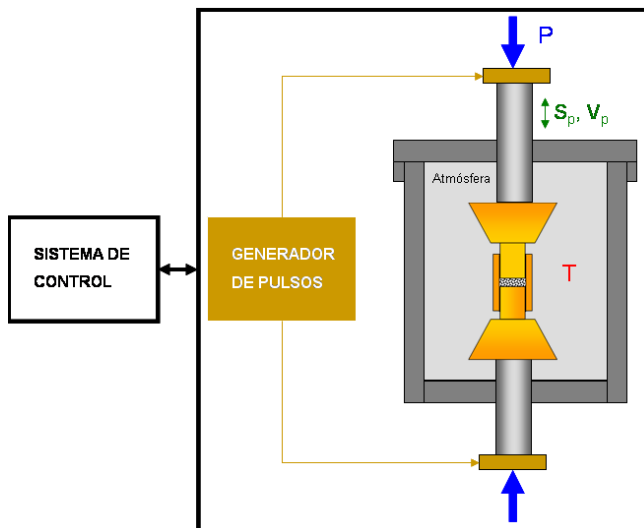


Figura 3.6. Configuración básica de un equipo de sinterización por descarga eléctrica (SPS).

Inicialmente, el polvo se introduce en el interior de un molde de grafito y se prensa uniaxialmente en frío a unos 10-30 MPa, posteriormente, se introduce en el equipo de SPS para proceder a su densificación y obtener el material denso. Los parámetros típicos del procesamiento mediante SPS incluyen:

- Presiones aplicadas entre 50 y 100 MPa (para un molde de grafito, ya que la presión aplicada va a depender del material del molde utilizado).
- Rampas de calentamiento de hasta $600\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.
- Duración de los pulsos de $\sim 10\text{ ms}$ con ciclos de encendido y apagado de 2-5 ms
- Parámetros máximos de pulso de 10000 A y 10 V.

La densificación de los compactos en verde ocurre, principalmente, en 4 etapas tal y como se muestra en la Figura 3.7 [6, 7]: vacío, aplicación de presión, calentamiento y enfriamiento.

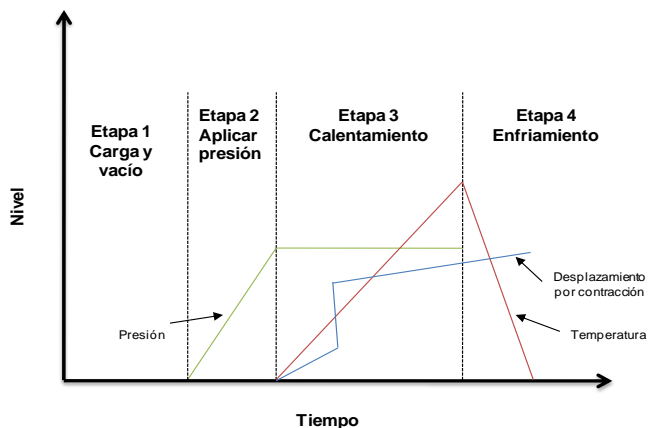


Figura 3.7. Etapas durante la sinterización mediante SPS.

Durante la primera etapa de la sinterización se realiza el vacío para eliminar el aire presente. El comienzo de la sinterización depende del tamaño inicial de partícula, que limita el principio de la contracción [8]. Normalmente, es difícil determinar cuándo se completa el proceso de sinterización, sin embargo, el desplazamiento del pistón puede ayudar a deducir la finalización de la sinterización mediante SPS.

Para la realización de la presente Tesis, se ha empleado este método de sinterización, utilizando el equipo de SPS, FCT Systeme GmbH, modelo HP D-25.

3.2. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD

El procedimiento seguido para determinar la densidad aparente de las muestras sinterizadas, se ha basado en la norma ASTM C 373-88, la cual hace referencia al principio de Arquímedes. La muestra se pone a hervir en agua destilada durante 5h, se deja reposar otras 24h más y después se determina el peso sumergido (M_2) en una balanza analítica con una precisión de ± 0.0001 g. Posteriormente, se seca al menos durante 5h a 120 °C y, posteriormente, se pesa (M_1). La densidad aparente se calcula mediante la ecuación (3.1).

$$D_{aparente} = \frac{M_1}{M_1 - M_2} \cdot DL \quad (3.1)$$

DL: Densidad del líquido de inmersión a la temperatura del ensayo.

3.3. ANÁLISIS ELEMENTAL

El contenido en carbono, *C*, hidrógeno, *H*, nitrógeno, *N* y azufre, *S*, se determinó mediante un Analizador Elemental EA 1110 CHNS de CE INSTRUMENTS. El equipo determina los porcentajes de C, H, N y S por la oxidación completa e instantánea de la muestra por la *combustión flash*. Los productos de la combustión, CO₂, N₂, H₂O y SO₂, se separan en una columna cromatográfica y se detectan con un detector de conductividad térmica (TCD, del inglés, *thermoconductivity detector*), lo que indica una señal de salida proporcional a la concentración de los componentes individuales de la mezcla.

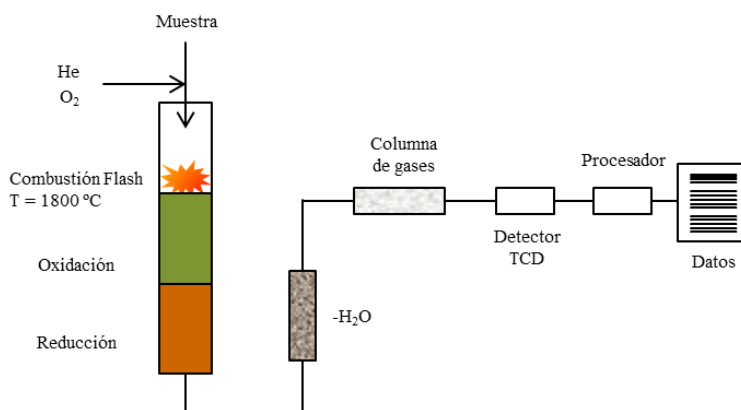


Figura 3.8. Esquema de un analizador C,H,N,S.

3.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los

átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede provocar el fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos (ver Figura 3.9) y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la relación de la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado.

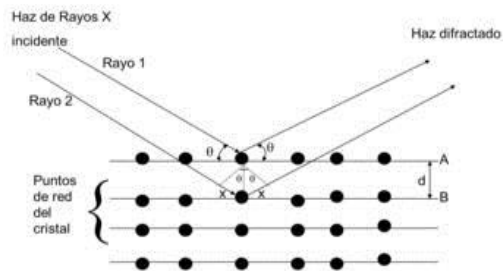


Figura 3.9. Interacción de los rayos X con los átomos.

La geometría que se presenta en el proceso de difracción de los rayos X, cuando se analizan sustancias cristalinas, es análoga al de la reflexión de la luz por un espejo plano. La condición para que una familia de planos paralelos, separados regularmente, difracte un haz incidente de rayos X, se conoce como ley de Bragg y se expresa según la ecuación 3.2:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3.2)$$

En el presente trabajo se ha utilizado un difractómetro de polvo, con una geometría denominada *Bragg-Brentano*, donde los rayos X filtrados divergen desde una línea origen (i) e inciden sobre la muestra en polvo (ii). Los rayos difractados por los planos cristalinos son recogidos por un detector (iii) y los

mismos son convertidos en unos impulsos eléctricos que se traducen en un gráfico característico.

Se ha empleado un difractómetro BRUKER D8 Avance A25. Los difractogramas se han registrado en el intervalo $15^\circ < 2\theta < 70^\circ$, con un paso de 0.02° en 2θ con un tiempo de medida por paso de 0.02 s para los ensayos de identificación de fases, y con un paso de 0.01° en 2θ con un tiempo de medida por paso de 2 s para los ensayos de Rietveld. Los difractogramas se registraron empleando radiación Cu-K α . Las condiciones de trabajo del tubo de rayos X son 40 kV y 30 mA. El detector rápido de energías dispersivas LYNXNEYE, permite trabajar tanto en modo lineal ($3^\circ \theta$) como modo puntual.

3.4.1. ANÁLISIS DE RIETVELD

El método de Rietveld permite el afinamiento de estructuras cristalinas de moderada complejidad ajustando, mediante mínimos cuadrados, el perfil completo del diagrama de difracción a un perfil calculado para un modelo estructural (que depende de los parámetros a afinar). La bondad de los afinamientos se expresa mediante los factores de acuerdo χ^2 , R_p , R_{wp} , R_b , y R_e [9].

Los diagramas de difracción de rayos X registrados para las diferentes muestras estudiadas se han analizado con el programa informático FullProf [10]. El estudio, en todos los casos, se ha iniciado con el análisis de la posición relativa de los máximos de difracción experimentales y los registrados en la base de datos PDF (del inglés, *Powder Diffraction File*), entre los que se observa que existe correspondencia. Posteriormente, se ha empleado la opción de

afinamiento de perfil completo del diagrama sin modelo estructural. En el mismo se han variado los parámetros de celda, el desplazamiento de la muestra respecto al origen, la relación entre lorentziana y gaussiana de la forma de los máximos, la evolución con 2θ de la anchura a media altura (U, V, W) y la asimetría de los máximos de difracción. A continuación, se ha procedido al afinamiento del difractograma de perfil completo con modelo estructural (método Rietveld). Se ha partido de los parámetros de celda unidad, afinados en la primera etapa, y de las coordenadas atómicas tomadas de la base de datos ICSD (del inglés, *Inorganic Crystal Structure Database*).

El tamaño de dominio coherente de difracción y las tensiones de los compuestos estudiados se han evaluado mediante difracción de rayos X en muestra policristalina, estimándose a partir del ensanchamiento de los máximos de difracción.

Los factores que contribuyen a la anchura integral del máximo (β) son:

- ensanchamiento instrumental (β_{instr}).
- ensanchamiento debido al tamaño de dominio cristalino ($\beta_{\text{tamaño}}$).
- ensanchamiento debido a las tensiones existentes en la celda ($\beta_{\text{tensión}}$).

El ajuste del perfil del difractograma se ha realizado empleando una función Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt. Para calcular el ensanchamiento debido a la muestra, es necesario corregir la anchura integral, para lo cual se sustrae el ensanchamiento de los máximos debido al instrumento (β_{instr}). Para ello, β_{instr} , se ha determinado experimentalmente con un patrón estándar: hexaboruro de lantano (LaB_6).

El tamaño de dominio cristalino se ha calculado mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 3.3):

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{\text{tamaño}} \cdot \cos \theta_{\beta}} \quad (3.3)$$

Dónde, τ es el tamaño medio del dominio cristalino en unidades Å, λ es la longitud de onda de la radiación de cobre (1.54060 Å), θ_{β} es el ángulo de incidencia de la difracción y K es el factor de forma de Scherrer [11]. El término K da información sobre la esfericidad de la partícula; empleándose $K=1$ para partículas esféricas y $K<1$ para el resto de partículas. El valor utilizado ha sido 0.9, considerándose, por lo tanto, que las partículas se alejan ligeramente de la esfericidad.

Por otro lado, las tensiones de la celda (%%) calculadas, corresponden a $\frac{1}{4}$ de la tensión aparente definida por Stokes y Wilson, de modo que, la tensión se relaciona con $\beta_{\text{tensión}}$ mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Tensión (\%)} = \frac{1}{2} \cdot \beta_{\text{tensión}} \cdot d_{hkl} \quad (3.4)$$

$\beta_{\text{tamaño}}$ y $\beta_{\text{tensión}}$ se han obtenido considerando un perfil Lorentziano-Gaussiano y β se ha determinado usando la ecuación de De Keijser [12].

3.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de análisis de todo tipo de materiales, tanto orgánicos como inorgánicos que, mediante el recorrido a modo de barrido de un haz muy fino de electrones sobre una superficie de un material, lo caracteriza morfológicamente y, mediante los adecuados accesorios permite efectuar un microanálisis elemental. El microscopio consiste en un sistema que permite crear y desviar un haz de electrones, así como medir las variaciones del parámetro escogido, denominado coeficiente de emisión electrónica secundaria. También, consta de un dispositivo que permite la reconstrucción de la imagen del objeto y grabarla.

Los microscopios electrónicos de barrido de emisión de campo (MEB-EC) trabajan utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo, que proporcionan haces de electrones más focalizados de alta y baja energía. Esto permite mejorar la resolución espacial, minimizando las cargas sobre el espécimen a observar, causando además menos daños en muestras sensibles (Figura 3.10).

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, se observó la microestructura y la superficie de fractura de los materiales sinterizados, así como la morfología de algunos polvos de partida. El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo empleado en este trabajo ha sido un microscopio de la casa Hitachi S-4800. El equipo tiene una resolución de 1.4 nm a 1 kV y dispone de un detector de electrones retrodispersados.

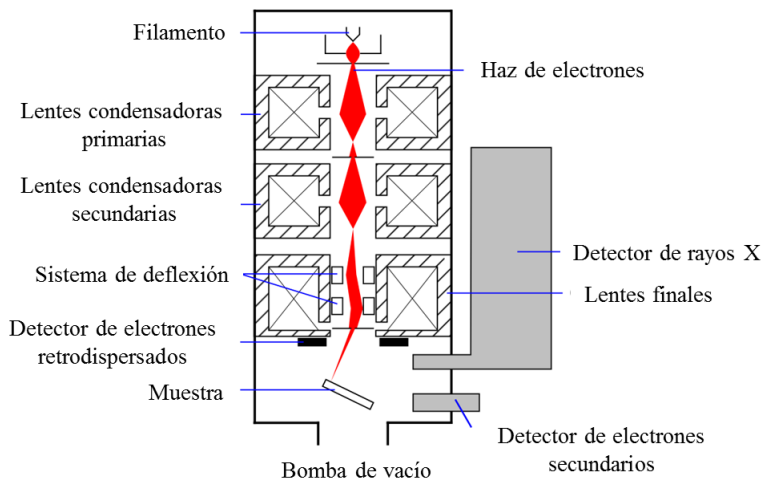


Figura 3.10. Sistema de lentes de un microscopio MEB-EC.

Cuando las muestras son eléctricamente aislantes es necesario recubrirlas con una película de oro/paladio, mediante evaporación y deposición en vacío para hacer observaciones de este tipo.

3.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRASMISIÓN

El microscopio electrónico de transmisión (MET) es uno de los equipos más apropiados para llevar a cabo un estudio de la red cristalina y los defectos de los materiales. El MET utiliza un haz de electrones que se caracteriza por tener una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible logrando aumentar, de esta forma, la resolución. Este equipo permite observar estructuras mucho más pequeñas, logrando aumentar la imagen hasta un millón de veces. Además, tiene un poder de resolución de unas fracciones de nanómetros.

Las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión son las siguientes (ver Figura 3.11):

- Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan contra la muestra y crean una imagen aumentada.
- Lentes magnéticas, permite obtener campos que dirigen y enfocan el haz de electrones.
- Sistema de vacío, se emplea en el interior del equipo para minimizar la dispersión de los electrones debido a las moléculas del aire.
- Sistema de registro mediante una cámara CCD.

En el proceso de adquisición de la imagen una parte de los electrones son dispersados, otros son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Los electrones son acelerados al aplicar un potencial negativo que puede estar entre 100-1000 kV y son focalizados mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada, transparente a los electrones. Los electrones que atraviesan la muestra son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. Mediante el uso de las lentes proyectoras esta imagen es ampliada aún más, y se controla el tamaño de la imagen en la pantalla fluorescente.

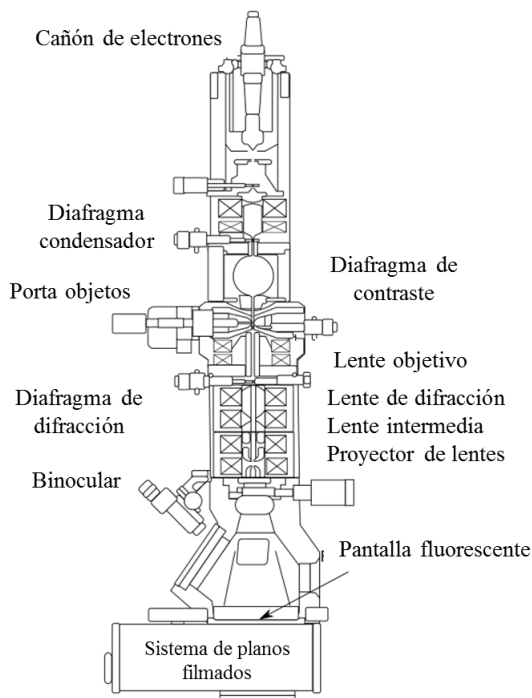


Figura 3.11. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

En un microscopio de transmisión se emplean dos métodos para obtener la imagen, el de campo claro y el de campo oscuro. En el de campo claro, la imagen se forma a partir del haz transmitido que no ha sufrido dispersión (Figura 3.12). Como resultado se obtiene una imagen del objeto oscura sobre un fondo brillante. En la de campo oscuro, se utilizan los electrones dispersados, obteniéndose una imagen brillante sobre un fondo oscuro.

El microscopio electrónico de transmisión que se empleó fue un Philips SuperTwin CM200 equipado con un filamento de LaB_6 y sistema de microanálisis EDAX EDS.

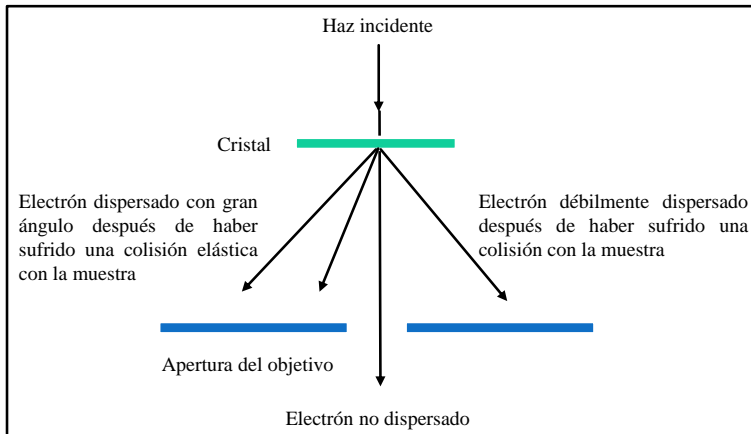


Figura 3.12. Formación de una imagen mediante microscopía electrónica de transmisión, de campo claro.

3.7. ENSAYOS MECÁNICOS: NANOINDENTACIÓN

Las Técnicas de Indentación Instrumentadas, IIT, (del inglés, *Instrumented Indentation Techniques*), son instrumentos para determinar los valores de dureza (H) de los materiales en volúmenes nanométricos de material sin necesidad de observar la huella impresa por el indentador [13]. Estos equipos trabajan en un rango de cargas entre 10^2 a 10^{-5} g. La técnica se fundamenta en el cálculo de H mediante el registro de las curvas de carga-descarga (curvas P-h) del ensayo y la profundidad alcanzada (h_{\max}) por el penetrador, de ahí el concepto de sistema instrumentado. El registro de la carga (P) y la profundidad de indentación se obtienen con resoluciones amstronómicas [14].

De este modo, al no ser necesaria la observación de la huella para determinar la rigidez del contacto se pueden aplicar cargas tan bajas como las necesarias para

calcular H de unos pocos nanómetros cúbicos de material. La siguiente figura muestra de forma esquemática el rango de cargas utilizado para cada técnica.

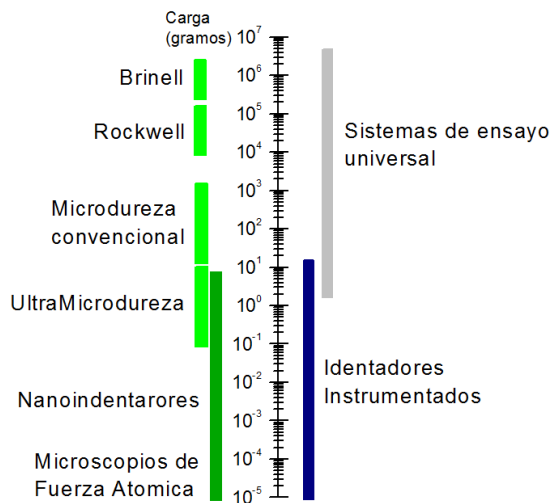


Figura 3.13. Escala de cargas de indentación según el tipo de técnica empleada [13].

3.7.1. ESQUEMA BÁSICO DE UN EQUIPO DE NANOINDENTACION

La siguiente figura muestra un esquema general de las partes que componen un equipo de nanoindentación. Las configuraciones, diseños y patentes de control y medida varían en función de la compañía fabricante.

En un nanoindentador se distingue: (i) una mesa porta-muestras motorizada mediante un motor paso a paso, o mediante actuadores de cristal de cuarzo para el posicionamiento de la muestra, (ii) un cabezal electromagnético de carga, (iii) transductores de carga y desplazamiento capacitivos de alta resolución, (iv) algunos cabezales llevan incorporados transductores de fuerza lateral para determinar la fuerza de rozamiento en ensayos de rayado, (v) la punta del

indentador que puede ser de diferentes geometrías, (vi) algunos equipos están dotados de un objetivo óptico para el posicionamiento de la muestra. Los nanoindentadores suelen instalarse sobre mesas antivibratorias y en cajas de aislamiento térmico.

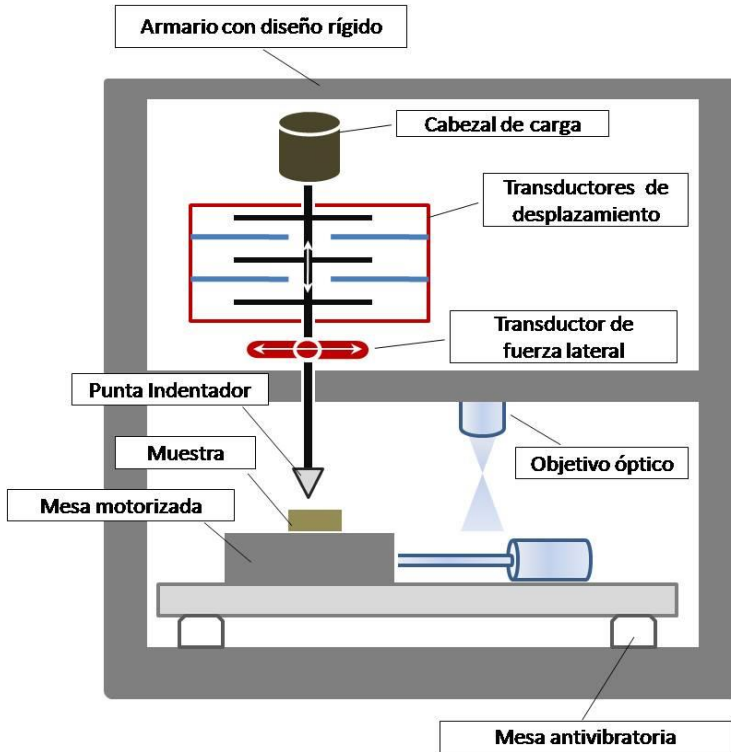


Figura 3.14. Esquema de las principales partes que componen un equipo de nanoindentación [13].

El ciclo de carga en un ensayo típico de nanoindentación para determinar la dureza y el módulo elástico, se lleva a cabo en varias etapas: (i) el indentador se acerca a la superficie de la muestra hasta que la detecta mediante una señal y a una sensibilidad previamente programada, (ii) el indentador penetra en la

muestra mediante el aumento de carga hasta la profundidad o carga programada, (iii) se mantiene la carga durante unos segundos para dar tiempo a generar toda la deformación plástica, (iv) se descarga registrando la recuperación elástica hasta, aproximadamente, un 90 % de la carga y, (v) se mantiene de nuevo la carga constante durante unos segundos. Este segundo mantenimiento sirve para determinar la indeseada deriva térmica mediante el cálculo de la pendiente de este tramo.

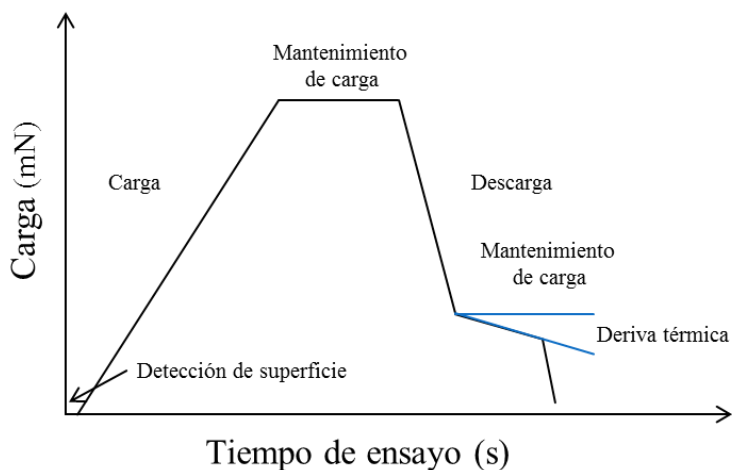


Figura 3.15. Secuencia típica de carga y descarga de un ensayo de nanoindentación [13].

Los ensayos de las muestras de esta Tesis, se realizaron bajo control de profundidad máxima de 2000 nm con un indentador (G-200 de Agilent Tech) de geometría Berkovich, previamente calibrado con sílice. La rigidez de contacto (S) fue determinada mediante la técnica CSM (del inglés, *Continuous Stiffness Measurement*), que permite calcular los perfiles de dureza y módulo elástico en profundidad. La amplitud de oscilación se programó a 2 nm con una frecuencia de 45 Hz.

3.8. MEDIDAS DEL COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA

Para evaluar los cambios de volumen de los materiales con la temperatura se emplea el coeficiente de expansión térmica, CET, el cual se define como la variación del volumen que experimenta un material con el incremento de temperatura y, siempre ha de referirse al intervalo de temperatura en el que se observa esa variación (3.3).

$$\alpha(T_1, T_{ref}) = \frac{\frac{dL}{L_0}(T_1) - \frac{DL}{L_0}(T_{ref})}{T_1 - T_{ref}} \quad (3.5)$$

Donde:

- T_1 , es el límite superior de temperatura.
- T_{ref} , es el límite inferior de temperatura escogido como temperatura de referencia.
- L_0 , es la longitud de la muestra medida a temperatura ambiente.

En materiales cerámicos, compuestos por multitud de cristales con orientaciones aleatorias, se suele extrapolar la variación volumétrica a la variación lineal, se trata por tanto de cambios de elongación con la temperatura. El coeficiente de expansión térmica lineal se define como el cambio de longitud del material con el incremento o descenso de la temperatura.

Las dilatometrías se han llevado a cabo en un dilatómetro de la marca Netszch DIL402C, con portamuestras y palpador de sílice fundida. El equipo dispone de un dispositivo de nitrógeno líquido acoplado, con el cual se pueden alcanzar temperaturas de hasta $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$. En este trabajo, el intervalo de temperaturas estudiado es de -150 a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Las dimensiones de las muestras ensayadas son de $12 \times 10 \times 3\text{ mm}$.

3.9. MEDIDAS DE RESISTIVIDAD ELÉCTRICA

La resistividad eléctrica de las muestras, es decir, la resistencia eléctrica específica de cada material para oponerse al paso de una corriente eléctrica, se ha determinado mediante el método de cuatro puntas o método de Kelvin.

Este método emplea 4 electrodos (*puntas*) que se colocan de forma lineal en la muestra, con una separación entre ellos constante. Se hace pasar una corriente eléctrica entre las dos puntas exteriores, y se mide la diferencia de potencial entre las puntas interiores. De este modo, eliminamos el efecto de las resistencias de los cables y los contactos, así como el potencial de contacto.

En la Figura 3.16, se muestra el esquema de medida del método de cuatro puntas, dónde V_s es la diferencia de potencial, I_s es la intensidad de corriente y S la distancia entre puntas.

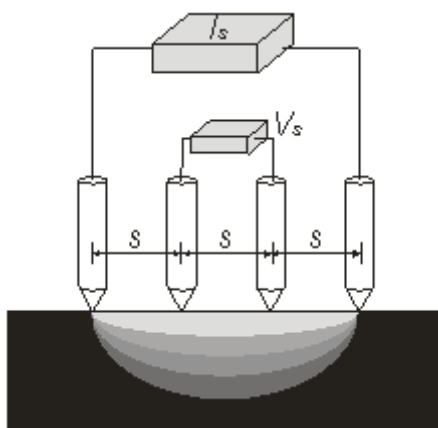


Figura 3.16. Esquema de la determinación de la resistividad por el método de cuatro puntas.

El equipo de medida empleado ha sido Loresta-GP MCP-T610, de Misubishi con una probeta de cuatro puntas acoplada PSP con una distancia entre puntas de 1.5 mm (Figura 3.17).



Figura 3.17. Dispositivo de cuatro puntas.

3.10. ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopía Raman se basa en la dispersión inelástica de luz por parte de los sólidos. Cuando un haz de luz monocromática incide sobre una muestra, la mayoría de los fotones se dispersan elásticamente y, por lo tanto, con la misma frecuencia que la de los fotones incidentes (dispersión Rayleigh). Sin embargo, una pequeña fracción de los mismos es dispersada con frecuencias diferentes. Estos cambios de frecuencia son característicos de cada material e independientes de la frecuencia de la luz incidente. La diferencia entre la frecuencia de los fotones incidentes y la de los fotones dispersados inelásticamente ha de coincidir con la frecuencia de alguno de los modos vibracionales o rotacionales del material en cuestión. Por ello, la espectroscopía Raman es muy utilizada en la caracterización estructural de materiales sólidos [15].

Los espectros de las muestras se obtuvieron en un espectrómetro Raman PRORAMAN-L, de la casa ChemLogix. El equipo está compuesto de un espectrógrafo CCD de alta sensibilidad con temperatura de enfriamiento de -60 °C y una sonda de fibra óptica. La fuente de excitación utilizada fue un láser de argón de longitud de onda de 532 nm. La potencia de láser utilizada fue de 100 mW y la anchura de la rendija de 200 micras. Para el cálculo de los parámetros, los espectros obtenidos fueron deconvolucionados para separar los picos mediante un ajuste a curvas de tipo lorentziano/gaussiano. La posición y anchura de las bandas se utilizan para estimar el grado de orden de los materiales.

3.11. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Borrell, M. D. Salvador, F. Peñaranda-Foix, P. Plaza-González, B. García-Baños y S. García-Nieto, «Adaptive microwave system for optimum new material sintering,» de *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest*, DOI 10.1109/MWSYM.2013.6697540, Seattle, 2013.
- [2] R. Benavente, A. Borrell, J. M. Catalá, B. García-Baños, S. García-Nieto, J. Gutierrez, F. Peñaranda-Foix, P. Plaza y M. D. Salvador, «Equipo de microondas automático para la sinterización de materiales». Capacidades de I+D. SP20120398. CC 20130111, 2013.
- [3] W. Chen, J. E. Garay, J. R. Groza, Z. A. Munir y U. Anselmi-Tamburin, «Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. Effect of dc pulsing on reactivity,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 394, pp. 132-138, 2005.
- [4] R. G. Duan, G. D. Zhan, J. D. Kuntz, B. H. Kear y A. K. Mukherjee, «Processing and microstructure of high-pressure consolidated ceramic nanocomposites,» *Scripta Materialia*, vol. 51, pp. 1135-1139, 2004.
- [5] D. M. Hulbert, A. Anders, J. Andersson, E. J. Lavernia y A. K. Mukherjee, «A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering,» *Scripta Materialia*, vol. 60, pp. 835-838, 2009.
- [6] H. C. Kim, I. J. Shon, J. E. Garay y Z. A. Munir, «Consolidation and properties of binderless sub-micron tungsten carbide by field-activated

- sintering,» *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 22, pp. 257-264, 2004.
- [7] K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels y O. V. der Biest, «Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering,» *Acta Materialia*, vol. 53, pp. 4379-4388, 2005.
- [8] J. Liu, Z. Shen, M. Nygren, B. Su y W. Button, «Spark Plasma Sintering Behavior of Nano-Sized (Ba, Sr)TiO₃ Powders: Determination of Sintering Parameters Yielding Nanostructured Ceramics,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, pp. 2689-2694, 2006.
- [9] H. M. Rietveld, «A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,» *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, pp. 65-71, 1969.
- [10] J. Rodríguez-Carvajal, «Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction,» *Physica B*, vol. 192, pp. 55-69, 1993.
- [11] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, 1978.
- [12] T. H. De Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer y A. B. Vogels, «Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening,» *Journal of Applied Crystallography*, vol. 15, pp. 308-314, 1982.
- [13] J. Cembrero, M. A. Puig, E. Rayón, D. Busquets, P. Cembrero, M. Pascual y B. Marí, *Introducción a la nanotecnología : desarrollo de un proceso*

teórico-práctico mediante la técnica de electrodeposición, Ed: Universitat Politècnica de València, 2013.

- [14] W. C. Oliver y G. M. Pharr, «An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,» *Journal of Materials Research*, vol. 7, pp. 1564-1583, 1992.
- [15] D. A. Skoog, J. F. Holler y S. R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*, Belmont, CA: Thomson, Brooks/Cole, 2007.

CAPÍTULO 4

ALUMINOSILICATO DE LITIO

4. ALUMINOSILICATO DE LITIO

4.1. INTRODUCCIÓN

4.1.1. EL ESPACIO Y SUS NECESIDADES

Hoy en día, el deseo de ir siempre más lejos en la exploración espacial y las nuevas comunicaciones requiere de una mejora continuada en los instrumentos de observación enviados al espacio. En estos momentos, hay cientos de satélites orbitando la Tierra y recogiendo datos del sistema solar (Figura 4.1). Sus aplicaciones pueden ser civiles o militares, y van desde las telecomunicaciones hasta misiones de observación de la Tierra. Los sistemas ópticos que componen estos satélites han de tener una gran envergadura para lograr una mayor resolución y precisión durante las misiones espaciales.



Figura 4.1. Telescopio espacial Hubble.

El principal objetivo de la estructura de un equipo espacial es mantener el posicionamiento y la orientación de los elementos ópticos durante el lanzamiento y la duración de toda la misión. El aumento de tamaño de estos sistemas ópticos, manteniendo las mismas prestaciones, es un punto

problemático, ya que cada gramo adicional cuenta. Por eso, es esencial encontrar materiales con buenas propiedades ópticas, mecánicas y térmicas; que permitan obtener estructuras rígidas y ligeras al mismo tiempo, es decir, materiales fabricados a la carta [1].

En la órbita donde trabajan los satélites se alcanzan rangos de temperaturas muy extremas, que van desde los $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta los $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo tanto, los materiales que constituyen la estructura de los llamados *espejos de satélite*, tienen que tener un bajo o nulo coeficiente de expansión térmica (CET), y que éste sea constante en un amplio rango de temperatura para asegurar una perfecta estabilidad dimensional frente a los cambios bruscos de temperatura. De manera general, se consideran materiales con bajo coeficiente de dilatación térmica aquellos en los que las variaciones volumétricas asociadas a cambios de temperatura sean inferiores a $1 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$.

Por otro lado, estas estructuras tienen que ser diseñadas según la aplicación requerida. La Figura 4.2 muestra varios ejemplos de espejos montados en satélites, donde se aprecian los diferentes diseños que estos elementos pueden adquirir. Por ejemplo, la pieza tiene que tener unas dimensiones preestablecidas, el material debe de ser mecanizable y pulido hasta tolerancias ópticas ($<2.5\text{ nm Rh4S}$), además tiene que poder servir de sustrato para recubrimientos ópticos y reflejar las longitudes de onda necesarias para su aplicación [2, 3].

La fabricación de estos grandes sistemas es muy costosa, tanto económicamente como en tiempo de procesado, por lo que este sector industrial es muy conservador a la hora de seleccionar los materiales requeridos. A lo largo de la historia, se han empleado muy pocos materiales para este fin, incluso, el empleo de nuevos materiales se consideraba un riesgo casi inaceptable [4].

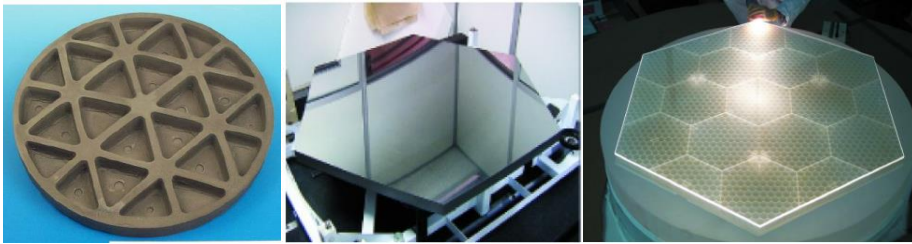


Figura 4.2. Fotografías de espejos empleados en satélites [5].

En la Figura 4.3, se puede observar algunos materiales cerámicos con bajos coeficientes de expansión térmica.

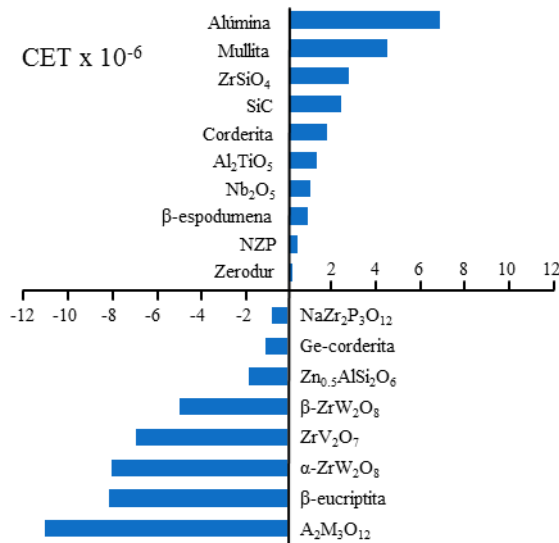


Figura 4.3. Coeficientes de expansión térmica de diferentes materiales cerámicos.

Los materiales más empleados para fabricar espejos de satélite, en las últimas décadas, han sido sin duda el *vidrio* y la *vitrocerámica*. Durante años se ha empleado vidrios de base sílice como el ULE[®] de Corning o el Zerodur[®] de Schott, debido a su baja expansión térmica. Existen otros vidrios menos

costosos y más fáciles de adquirir como son los de borosilicato, tales como E6 de Ohara, BK7 de Schott y Pyrex de Corning. Estos no exhiben un CET tan bajo como los anteriores y, por lo tanto, son menos estables térmicamente. Las aplicaciones en las que se emplean estos últimos, son menos exigentes, por ejemplo, para espejos en telescopios pequeños [6].

Independientemente del vidrio empleado, existe una baja rigidez inherente a este tipo de material que se traduce en pobres rendimientos dinámicos. Otros inconvenientes del vidrio son su alto coste y difícil manejabilidad.

Los *metales* también son empleados en espejos, sobre todo en telescopios terrestres, debido a que son menos costosos, más manejables y sencillos de fabricar. El aluminio es uno de los más empleados, es fácil de mecanizar y pulir, es altamente reflectante, por lo que no necesita ser recubierto por otro material, y tiene una rigidez específica superior a los vidrios. Este material es una potencial alternativa de bajo coste. Como contrapartida, el aluminio tiene un alto CET, lo que limita su uso en aplicaciones ópticas pequeñas.

Como alternativa al aluminio se encuentra el berilio. El berilio tiene una baja densidad y una alta rigidez que lo hace muy atractivo para aplicaciones que requieran estructuras ligeras. Posee un CET cercano a cero a temperaturas criogénicas (incluso por debajo de $-203\text{ }^{\circ}\text{C}$), que lo hace adecuado para aplicaciones a baja temperatura. Sin embargo, su CET a temperatura ambiente es alto y limita su utilidad en aplicaciones a esta temperatura. Otros inconvenientes son su toxicidad y su comportamiento anisótropo debido a su estructura cristalina hexagonal.

Los metales también pueden ser empleados como sustrato óptico, es decir, como material pulido que se encuentra entre la superficie reflectante y los

sustratos estructurales. En esta línea, se ha empleado el silicio policristalino, también conocido como recubrimiento de espejo. Su comportamiento isotrópico (estructura de diamante cúbico), su baja densidad y CET, así como su alta conductividad térmica y excelente capacidad de pulido, lo convierten en un buen candidato para este fin.

Actualmente, para sustratos estructurales en grandes espejos se emplea una *cerámica* de carburo de silicio sinterizado convencionalmente o infiltrado Si/SiC (CESIC®). El carburo de silicio posee una elevada rigidez y una baja densidad específica, su CET es bajo y su conductividad térmica es alta [7].

Los materiales para la próxima generación de instrumentos espaciales se muestran a continuación [5]:

- Vidrios sol-gel como agentes de unión o recubrimientos superficiales.
- Espumas para sustratos de espejos de materiales como: silicio, aluminio, carburo de silicio y carbono.
- Sustratos de espejos compuestos de matriz orgánica reforzados con fibras de carbono: tienen una alta rigidez específica y, en función de la selección de la fibra, se pueden obtener buenas conductividades térmicas. Sin embargo, la sensibilidad ambiental de las resinas ponen en duda su estabilidad a largo plazo.
- Sustrato de espejos compuestos de matriz cerámica: aluminosilicatos de litio (LAS), carburo de silicio (SiC) y carbono reforzado con fibras.
- Sustratos de espejos compuestos de matriz metálica: aluminio o magnesio reforzado con fibra de carbono.

En la Tabla 4.1 se observan las propiedades más importantes para la fabricación de un espejo espacial con los materiales mencionados.

Tabla 4.1. Propiedades más importantes de los distintos materiales empleados como espejos de satélite.

PROPIEDADES	Zerodur	ULE	SiO ₂	Silicato de boro	CeSiC	Be	SiC
Densidad (g·cm ⁻³)	2.53	2.21	2.20	2.20	2.65	1.85	3.05
Módulo de Young (GPa)	90	68	70	63	255	290	390
Conductividad térmica (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	1.46	1.31	1.38	1.12	120	159	185
CTE (10 ⁻⁶ ·K ⁻¹) 25 °C	0.02	0.03	0.55	3.2	2.4	11.4	3.5

*Fuente: Fichas técnicas de los materiales comerciales.

4.1.2. ALUMINOSILICATOS DE LITIO

Los últimos 50 años se han caracterizado por un avance vertiginoso en materia científica y tecnológica. En la actualidad el aporte tecnológico es fundamental en todas las áreas y, su mejora y especificación es tan rápida que la demanda de nuevos materiales es continua. El diseño de estos nuevos materiales avanzados se realiza, por lo tanto, para satisfacer las limitaciones existentes actualmente, buscando unas propiedades inusuales con alto valor añadido. El reto se encuentra en obtener materiales con excelentes prestaciones mecánicas, combinadas con funcionalidades excepcionales para aplicaciones específicas.

En el campo de la microelectrónica, la óptica de precisión y la tecnología aeroespacial, los materiales ultraestables son muy importantes, ya que son

aquellos que mantienen la estabilidad dimensional al cambiar de temperatura. Este tipo de materiales son requeridos en muchos tipos de dispositivos de precisión en los que tenga que asegurarse esta estabilidad en alguno de los componentes con los cambios de temperatura [8].

En el área de la tecnología aeroespacial, las cerámicas monolíticas compuestas por aluminosilicatos de litio (LAS), son una clara alternativa para su empleo en espejos de satélite, ya que poseen tres características muy importantes: CET nulo o negativo, elevadas propiedades mecánicas y baja densidad superficial.

El interés por los materiales de LAS alcanzó una gran importancia a partir de los años cincuenta desde los estudios de Roy [7], en los que se establecieron las relaciones de fases y los diagramas de equilibrio para este sistema. Estos diagramas son aún referencia imprescindible en cualquier estudio del sistema LAS. Las propiedades de dilatación térmica de los aluminosilicatos de litio son las características más interesantes de este sistema. Así, a mediados del siglo pasado ya se estudiaron estas propiedades con detalle [8], acotando zonas en el diagrama de fases de Roy en las que el coeficiente de dilatación térmica es prácticamente nulo o negativo. González-Peña hizo un interesante resumen acerca de estos primeros estudios de materiales cerámicos a partir de aluminosilicatos de litio [11].

En la Figura 4.4, se puede observar el diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ obtenido por Roy y Osborn [12]. Este diagrama muestra las fases principales y relaciones del sistema LAS aunque, como puede observarse, hay amplias zonas composicionales en las que estas relaciones no están descritas o son sólo orientativas.

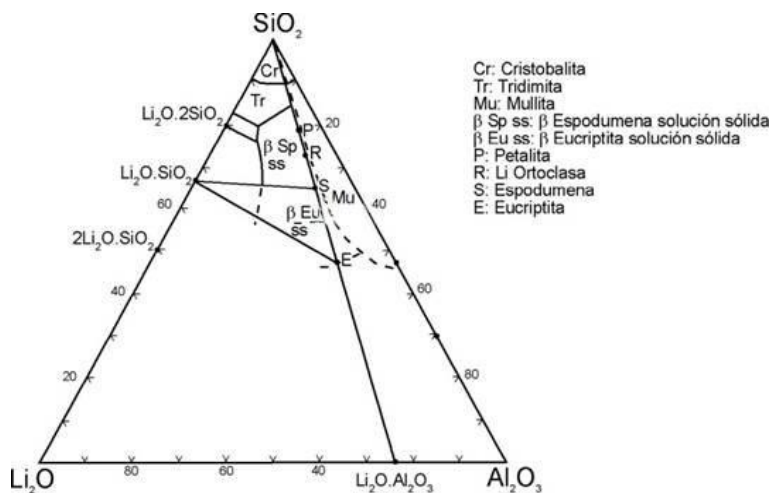


Figura 4.4. Diagrama de fases del sistema LAS.

Frecuentemente, los materiales con CET negativo tienen unos valores de resistencia a la fractura muy bajos, debido a una fuerte anisotropía entre las diferentes orientaciones cristalográficas, en las que una de ellas presenta un comportamiento negativo y las otras dos positivo. Esta anisotropía puede causar microfisuras que dan como resultado valores bajos en las propiedades mecánicas [13]. En este sentido, el aluminosilicato de litio ha sido uno de los sistemas más estudiados en las últimas décadas, ya que presenta unas singulares características en dos de sus estructuras: la eucryptita (LiAlSiO_4) y la espodumena ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) [14-16]. No obstante, hay que destacar que la β -eucryptita presenta un CET negativo en un amplio rango de temperaturas. Su estructura es equivalente a la estructura rellena del cuarzo, en la que la mitad de los iones Si^{4+} han sido reemplazados por iones Al^{3+} , con iones Li^+ para compensar [15].

El CET negativo de la β -eucryptita se debe a una elevada anisotropía en su estructura cristalina [17]. Al aumentar la temperatura del material, la elongación que se produce en los ejes cristalográficos a y b, se ve compensada con la contracción que se produce en el eje c [14]. Esta anisotropía produce grandes tensiones residuales térmicas que derivan en microfisuraciones o microgrietas espontáneas en los granos de β -eucryptita. Los estudios actuales estiman que estas microgrietas, y por lo tanto, el CET, dependen del tamaño de grano, cuanto mayor sea éste, la longitud de las microgrietas es mayor, lo que conduce a un CET más negativo y viceversa [18].

Este sistema de LAS ha adquirido popularidad a partir de la década de los setenta con la fabricación de materiales vitrocerámicos EGLA[®] por la casa Corning y Zerodur[®] por la casa Schott. En la Tabla 4.2 se muestran algunas de las propiedades de un aluminosilicato de litio vitrocerámico comercial [6].

Aunque el sistema LAS ha sido ampliamente estudiado en los últimos 40 años, las principales aplicaciones derivadas del comportamiento térmico de sus fases, se basan principalmente en materiales vitrocerámicos, siendo mucho más escasos los estudios y aplicaciones de este sistema como material cerámico. El interés y la dificultad de obtener materiales LAS en estado sólido está en sus inusuales y excelentes propiedades mecánicas, ópticas y térmicas, las cuales son completamente diferentes a las del material LAS vitrocerámico.

Estudios previos sobre las propiedades dilatómetricas de la β -eucryptita en estado sólido [19, 20], han puesto de manifiesto una relación entre la temperatura de sinterización de los materiales basados en β -eucryptita y la expansión térmica de los mismos.

Tabla 4.2. Propiedades del material LAS Zerodur®.

PROPIEDADES	LAS
Densidades ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2.53
Dureza Knoop 0.1/20	620
Conductividad térmica a 20 ° ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	1.46
Difusividad térmica a 20 °C ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$0.72 \cdot 10^{-6}$
Capacidad térmica ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	0.8
Módulo elástico (GPa)	90.3
Módulo de Poisson	0.243
Coefficiente de dilatación térmica 0-10 °C ($10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$)	0.1

4.2. CARACTERIZACIÓN DEL POLVO DE ALUMINOSILICATO DE LITIO

La síntesis del polvo de partida con la composición deseada en el sistema aluminosilicato de litio LAS, objeto de esta Tesis, se ha llevado a cabo por el grupo de materiales nanoestructurados del Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN-CSIC) de Oviedo [20], a partir de las siguientes materias primas: carbonato de litio Li_2CO_3 de VWR Prolabo Reactpur (99 %), tetraetilortosilicato (TEOS) de Sigma Aldrich (99.5 %) y caolín “Arcano” de Moltuval (81 % caolinita, 7 % illita/montmorillonita, 12 % cuarzo). La composición química del caolín se muestra en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Composición química del caolín.

COMPOSICIÓN QUÍMICA (%)									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	L.O.I.*
49.65	33.17	0.32	0.27	0.21	0.16	0.15	0.05	0.02	16.16

*L.O.I. (Loss in ignition) = Pérdida por ignición

Teniendo en cuenta que la composición que se pretende preparar tiene un contenido en SiO₂ superior al del caolín de partida, es necesario añadir la cantidad necesaria de sílice adicional a partir del precursor TEOS. La composición que se ha sintetizado, se indica con un punto rojo en el diagrama de fases del sistema LAS mostrado en la Figura 4.5. Esta composición, está muy próxima al punto con más bajo coeficiente de dilatación térmica en el mapa de Smoke [10], que corresponde a una composición Li₂O·Al₂O₃·SiO₂ con 1: 1.17: 2.49 [17].

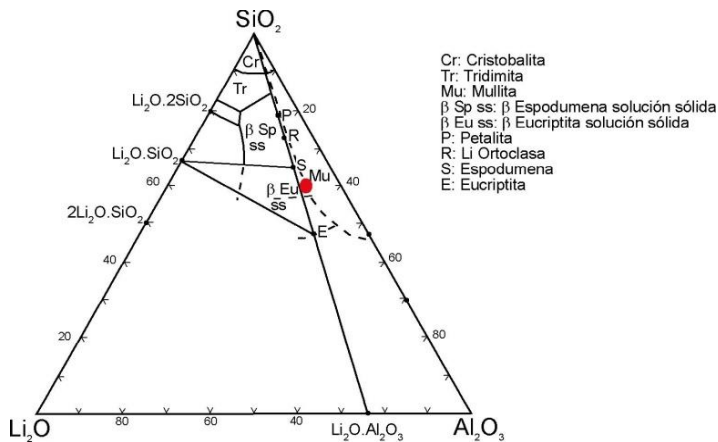


Figura 4.5. Diagrama de fases para el sistema LAS, en el que se indica la composición estudiada.

La síntesis por mezcla de polvos se realizó dispersando el carbonato de litio y el caolín en etanol. A continuación, se añadió el TEOS disuelto en etanol. Tras la

agitación mecánica hasta la evaporación del disolvente, los polvos fueron tamizados por debajo de 63 micras para su posterior calcinación en un horno a 900 °C durante 2 h con una rampa de calentamiento de 5 °C·min⁻¹. Después de la calcinación, se forma la fase β -eucryptita.

En la Figura 4.6, se muestra una micrografía obtenida por MEB-EC en la que se aprecia la morfología del material calcinado. Se observa la formación de aglomerados de LAS donde los granos presentan una distribución uniforme de tamaños, con un tamaño promedio de $\sim 1 \mu\text{m}$. Este material es una solución sólida de β -eucryptita cuya composición es examinada mediante difracción de rayos X (Figura 4.7).

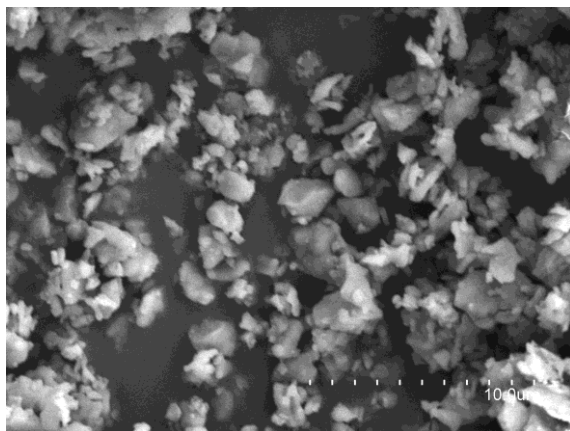


Figura 4.6. Micrografía MEB-EC del polvo de LAS tras la calcinación a 900 °C-2h.

Estudios previos en el grupo de materiales nanoestructurados del CINN-CSIC, muestran que ésta composición presenta un CET negativo en un amplio rango de temperaturas y, es químicamente estable en estado sólido hasta temperaturas relativamente altas ($>1100 \text{ °C}$). La densidad real obtenida con el picnómetro de

helio para los polvos de LAS calcinados a 900 °C durante 2h ha sido de $2.39 \pm 0.01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Tal y como se puede observar en la Figura 4.7, el material se compone casi exclusivamente de β -eucryptita, ajustándose a la ficha ICDD (del inglés, *International Centre for Diffraction Data*) con ID 870602. Los picos que aparecen a valores de 2θ de 23° y 26°, aproximadamente, indican la presencia de pequeñas cantidades de espodumena (S) y cuarzo (C).

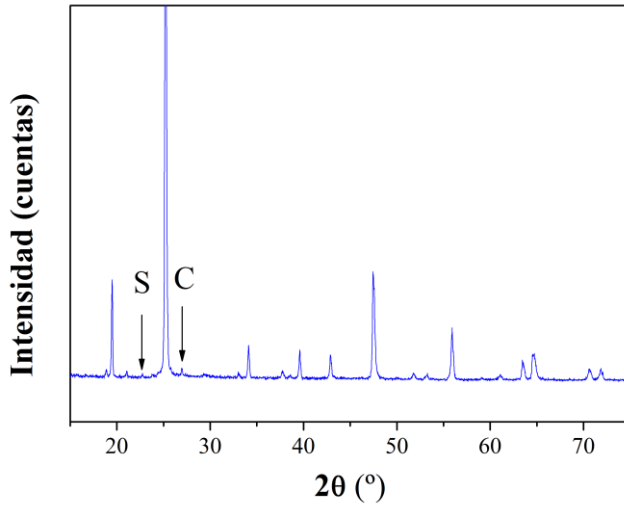


Figura 4.7. DRX del polvo LAS de partida.

4.3. SINTERIZACIÓN

Las muestras de LAS fueron sinterizadas por las tres técnicas diferentes descritas en los capítulos anteriores, sinterización convencional (SC), sinterización por microondas (SM) y sinterización por spark plasma sintering (SPS). De esta manera, se podrán comparar las distintas propiedades de los materiales obtenidos por la técnica no-convencional de microondas, respecto a las obtenidas por otras técnicas.

Las muestras sinterizadas por SC y SM necesitan un procesamiento previo del polvo de LAS. Dicho procesamiento consiste en un conformado en verde utilizando una prensa isostática con la aplicación de una presión de 200 MPa. La geometría de las probetas resultantes es cilíndrica, con unas dimensiones finales de 15 mm de alto y 10 mm de diámetro.

En el caso de las muestras sinterizadas por SPS, al tratarse de una sinterización con presión asistida, no se requiere de una compactación previa del polvo.

4.3.1. MEDIDAS DE EMISIVIDAD

Durante el ciclo de sinterización de los materiales es muy importante conocer en todo momento la temperatura a la que está sometida la muestra. En los métodos convencionales de sinterización, esta temperatura se obtiene mediante termopares colocados en el interior del horno, sin embargo, esta solución no es factible en la sinterización por microondas debido a la imposibilidad de introducir ningún dispositivo dentro de la cavidad. En este tipo de sinterización, el calentamiento es volumétrico, la muestra absorbe las ondas microondas que

le inciden transformándolas en calor en su interior, es por esto que la temperatura de la muestra y del interior de la cavidad del horno no es la misma. Es necesario, por lo tanto, emplear un *pirómetro óptico* para conocer la temperatura exacta en la superficie de la muestra, lo que requiere conocer la emisividad (e) del material a la temperatura a la que se quiera medir.

La emisividad es una propiedad de los materiales que informa sobre su capacidad o eficiencia para emitir radiación térmica. Esta propiedad, inherente a cada material, es dependiente de la temperatura, por lo que es imprescindible conocer el valor para cada material y temperatura de sinterización. Por lo tanto, la calibración del pirómetro en el rango de temperaturas de trabajo es una tarea previa a cualquier ensayo de medida.

El pirómetro empleado en este trabajo es de la marca Optris CT laser G5H con un rango de temperaturas de medición entre 250 y 1650 °C. En la siguiente figura se puede observar el esquema del área de medida según el fabricante:

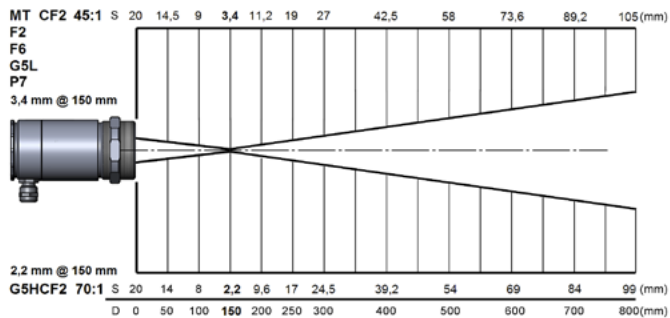


Figura 4.8. Dimensiones del área de medida del pirómetro G5H.

El pirómetro mide la temperatura en el interior de un cono, como se muestra en la Figura 4.8, por lo que no deben existir interferencias en el camino del haz.

El fabricante, Optris, recomienda los siguientes métodos para la calibración del dispositivo:

- Con ayuda de un termopar: Se mide la temperatura de la superficie de ensayo con un termopar y el pirómetro simultáneamente. Se va adaptando la emisividad del pirómetro hasta conseguir igualar las temperaturas que marca el termopar y el pirómetro.

- Con una emisividad de referencia: Utilizando otro objeto cuya emisividad sea conocida. Dado el comportamiento de los materiales con las microondas, se renunciará a este método.

Para medir las emisividades a distintas temperaturas de los materiales estudiados en este trabajo, se ha empleado el primer método. En el laboratorio se dispone de un horno comercial Thermolyne (Thermolyne, type 46100) previamente calibrado, el cual posee una abertura superior. Este horno es idóneo para la calibración del pirómetro, ya que de este modo se puede medir directamente la temperatura de la superficie de la muestra (mediante la abertura superior), obteniéndose la emisividad de forma fiable a la vez que se mantiene una buena estabilidad térmica dentro de la cavidad al no tener que abrir el horno durante el ensayo. El montaje utilizado para realizar las medidas se muestra en la Figura 4.9.

La muestra a evaluar, se coloca dentro del horno a una altura previamente calculada para que el haz del pirómetro incida directamente en el centro de la muestra. Se programa el horno para que caliente y establezca la temperatura en el rango establecido y se mide la temperatura superficial de la muestra con el pirómetro.

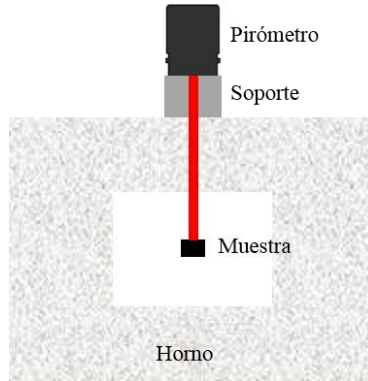


Figura 4.9. Esquema del montaje para las medidas de emisividades.

Los valores de emisividad del pirómetro se van variando hasta encontrar los óptimos, es decir, hasta que la temperatura marcada por el pirómetro coincida exactamente con la temperatura del termopar del horno comercial. El rango de temperaturas para el que se ha calibrado el equipo varía desde 900 °C hasta 1400 °C.

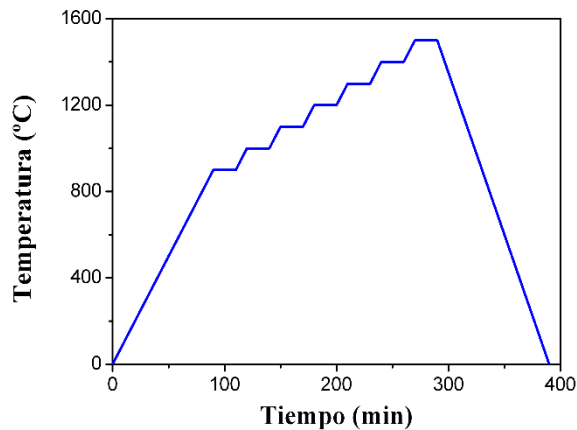


Figura 4.10. Ciclo térmico para la calibración del pirómetro óptico.

La velocidad de calentamiento utilizada ha sido de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La muestra se calienta hasta $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se va incrementando en intervalos de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, realizando estancias de 20 min en cada una de las temperaturas (Figura 4.10). Estas estancias permiten que el ajuste de la emisividad del pirómetro sea el correcto.

En la siguiente Tabla 4.4, se recogen los datos de las medidas de emisividades del material LAS, en el rango de temperaturas previamente descrito. Para todas las medidas, el valor de la transmisividad es de 1.0.

Tabla 4.4. Medidas de emisividad del material LAS.

TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$)	e
900	1.10
1000	1.10
1100	1.10
1200	1.10
1300	1.05
1400	0.95

4.3.2. CONDICIONES SINTERIZACIÓN

Las condiciones de sinterización mediante spark plasma sintering y convencional, se seleccionaron tras la evaluación de los trabajos previos publicados por el grupo de materiales nanoestructurados del CINN-CSIC, donde se han sintetizado estos polvos [21].

Para llevar a cabo la sinterización convencional se han elegido dos temperaturas: 1200 y 1300 °C. Las velocidades de calentamiento han sido de 10 °C·min⁻¹ y la estancia a la máxima temperatura de 2h.

En el caso de la sinterización por SPS la velocidad de calentamiento ha sido de 100 °C·min⁻¹ con una estancia de 2 min a la máxima temperatura. Las temperaturas de sinterización elegidas fueron 1200 y 1300 °C. El SPS es una técnica de sinterización no-convencional con presión asistida, por lo tanto, las muestras son sometidas a una presión de 50 MPa durante el proceso de sinterizado.

En la sinterización por microondas se empleó el equipo de microondas de cavidad rectangular con el G5H. Se emplearon velocidades de 100 °C·min⁻¹ con estancias de 5 y 10 min. Ante la falta de antecedentes bibliográficos de sinterización de LAS mediante microondas, se optó por comenzar el estudio con cuatro temperaturas de sinterizado diferentes, que englobasen las empleadas en los otros métodos: 1150, 1200, 1250 y 1300 °C. La temperatura de 1300 °C se descartó en los primeros ensayos realizados, ya que se empieza a formar fase vítrea produciendo una disminución de las propiedades mecánicas de los materiales (Figura 4.11).

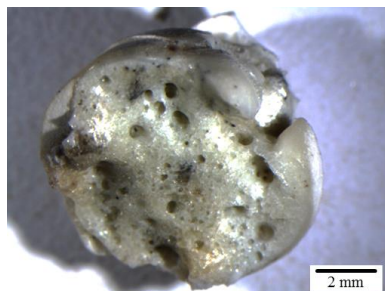


Figura 4.11. Macrografía de la muestra LAS obtenida por SM-1300 °C-10 min.

El objetivo final de este trabajo es obtener materiales LAS en estado sólido con propiedades mejoradas, por lo tanto, se ha descartado dicha temperatura (1300 °C) para consolidar los materiales por microondas.

Una singularidad importante del material que se estudia en este trabajo, es que se trata de un material absorbente de microondas, tanto a bajas temperaturas como a altas, con un factor de pérdidas dieléctricas alto. Este hecho hace que el material empiece a absorber microondas desde temperatura ambiente (~25 °C) hasta la temperatura final de sinterización, sin necesidad de emplear un material susceptor que lo ayude.

En la siguiente tabla (Tabla 4.5), se muestra la nomenclatura que se va a emplear a lo largo del capítulo según la técnica, temperatura de sinterización y tiempo de estancia:

Tabla 4.5. Condiciones y nomenclatura de los tres procesos de sinterización.

SINTERIZACIÓN	TEMPERATURA (°C)	ESTANCIA (min)	NOMENCLATURA
CONVENCIONAL	1200	120	SC-1200 °C-2h
CONVENCIONAL	1300	120	SC-1300 °C-2h
MICROONDAS	1150	5	SM-1150 °C-5 min
MICROONDAS	1200	5	SM-1200 °C-5 min
		10	SM-1200 °C-10 min
MICROONDAS	1250	5	SM-1250 °C-5 min
		10	SM-1250 °C-10 min
SPARK PLASMA SINTERING	1200	2	SPS-1200 °C-2 min
SPARK PLASMA SINTERING	1300	2	SPS-1300 °C-2 min

4.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS

Una vez obtenido los materiales de LAS por las distintas técnicas de sinterizado, se han calculado los valores de densidad relativa (Tabla 4.6).

Los materiales de LAS obtenidos por sinterización convencional presentan unos valores de densidad inferiores a los obtenidos por métodos no-convencionales. El calentamiento rápido empleado en la sinterización no-convencional produce mayores densificaciones, del orden del 9 % superiores a las alcanzadas en SC.

En todos los casos, como cabría esperar, los valores de densidad aumentan con la temperatura de sinterización.

Tabla 4.6. Densidad de los materiales de LAS obtenidos por SC, SM y SPS.

MUESTRA	DENSIDAD RELATIVA (%)
SC-1200 °C-2h	88.9 ± 0.6
SC-1300 °C-2h	90.1 ± 0.5
SM-1150 °C-5 min	92.3 ± 0.5
SM-1200 °C-5 min	98.4 ± 0.5
SM-1200 °C-10 min	98.6 ± 0.4
SM-1250 °C-5 min	98.5 ± 0.5
SM-1250 °C-10 min	98.8 ± 0.4
SPS-1200 °C-2 min	98.3 ± 0.5
SPS-1300 °C-2 min	99.1 ± 0.5

En los materiales de LAS obtenidos mediante sinterización por microondas, se observa un cambio fundamental en la densificación de las muestras al pasar de 1150 a 1200 °C. La temperatura de 1150 °C no es suficiente para obtener

materiales de LAS con densidades cercanas a la teórica. Para el resto de temperaturas, los materiales de LAS obtenidos mediante métodos no-convencionales presentan densidades muy similares. Esto es debido a que se utilizan rampas de calentamiento/enfriamiento rápidas, del orden de $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, lo que ocasiona que los mecanismos de difusión durante la sinterización a alta temperatura sean diferentes, favoreciendo aquellos que mejoran la densificación y evitando los que generan un crecimiento de grano [22, 23].

Las posibilidades que permiten modificar los mecanismos de difusión durante el proceso de sinterización son varias, entre las que destacan: (i) la introducción de segundas fases de borde de grano o el dopaje con diversos elementos que cambian el estado de cargas del borde de grano, (ii) la sinterización en dos etapas (*two-step sintering*), y (iii) el empleo de sinterización no-convencional. Este último es el que se utiliza y estudia en esta Tesis.

La aplicación de calentamientos rápidos permite evitar las regiones de baja temperatura en las que los mecanismos de transporte superficial, que tienden a favorecer el crecimiento de grano en detrimento de la densificación, son dominantes. Esto permite mantener la superficie del polvo en valores de temperatura en los que el transporte volumétrico es significativo.

Los métodos de sinterización no-convencional poseen un gran potencial para conseguir una rápida densificación con un mínimo crecimiento de grano, en un corto periodo de tiempo. De modo general, los procesos de sinterización convencionales necesitan elevadas temperaturas y tiempos de sinterización largos (Figura 4.12), donde la densificación y el crecimiento de grano se

producen casi simultáneamente. Por lo tanto, se abre una ventana de tiempos y temperaturas muy interesante en los que se puede densificar el material.

Cabe destacar que el método no-convencional de SPS tiene la ventaja de poder aplicar presión uniaxial al mismo tiempo que la temperatura, lo que favorece que la porosidad cerrada se reduzca y, por lo tanto, los valores de densidad sean elevados. Pero por otro lado, tiene el inconveniente de la difusión de carbono en el material durante la sinterización, ya que este dispositivo utiliza una matriz y unos pistones de grafito para llevar a cabo la sinterización [24].

Si comparamos los dos métodos de sinterización sin presión asistida (SC y SM), las ventajas de las microondas son substanciales. Las muestras obtenidas por SM poseen valores de densidad notablemente más altos y, el tiempo total empleado en el ciclo de sinterización es un 90 % más rápido. El calentamiento por microondas es un calentamiento volumétrico, se genera directamente en el propio material y, es también, un calentamiento rápido. Esta combinación permite obtener materiales con una alta densidad.

La Figura 4.12 muestra la temperatura vs. tiempo de sinterización para cada uno de los ciclos empleados.

Se observa, claramente, que la sinterización convencional no puede competir en cuanto a tiempo total con los métodos no-convencionales. Esto supone un ahorro energético y económico.

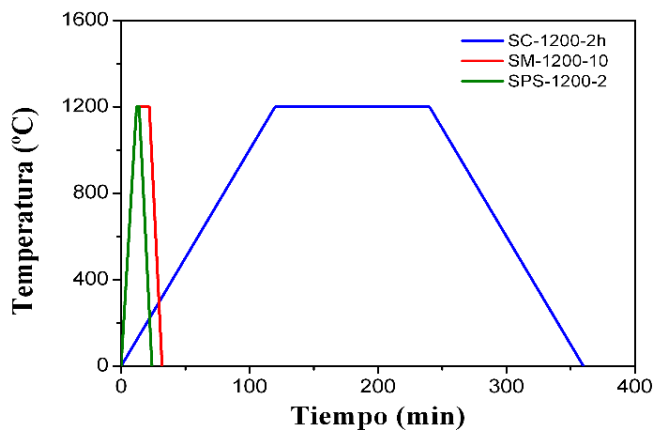


Figura 4.12. Esquema del tiempo empleado en la sinterización siguiendo los tres procesos.

En la Figura 4.13, se muestran los difractogramas de rayos X del polvo de partida y de los materiales de LAS sinterizados a mayor temperatura y tiempo de permanencia: 1300 °C para SC y SPS y, 1250 °C (con 10 min de estancia) para SM.

Los resultados indican que la única fase cristalina presente en todos los difractogramas de los materiales sinterizados corresponde a la β -eucryptita. No se encuentran picos a valores de 2θ próximos a 28° , que indicarían la presencia de β -espodumena. Por lo tanto, se puede concluir, que todos los materiales se han obtenido en fase sólida de β -eucryptita y no presentan fase vítrea significativa ($< 5\%$).

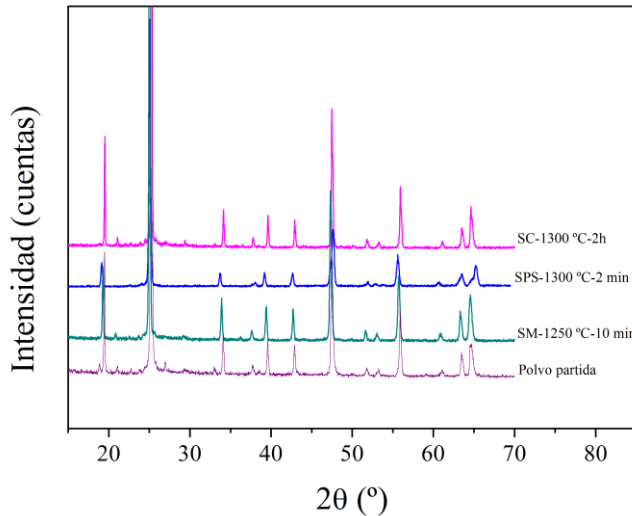


Figura 4.13. DRX del polvo de partida y sinterizado por los diferentes métodos.

En la Figura 4.14, se muestran las micrografías MEB-EC correspondientes a la superficie de fractura de los materiales de LAS sinterizados por las tres técnicas.

Existe una evidente diferencia entre los materiales obtenidos mediante calentamiento convencional y no-convencional. Por una parte, se aprecia una alta porosidad en los materiales obtenidos mediante la técnica convencional. Este hecho corrobora el bajo valor de densidad relativa medido para estas muestras. La presión uniaxial ejercida durante el ciclo de sinterización por SPS favorece la densificación de los materiales. En el caso de los materiales obtenidos por SM, no existen diferencias significativas en cuanto a la porosidad, ni en función del tiempo de procesado, ni de la temperatura final de sinterización.

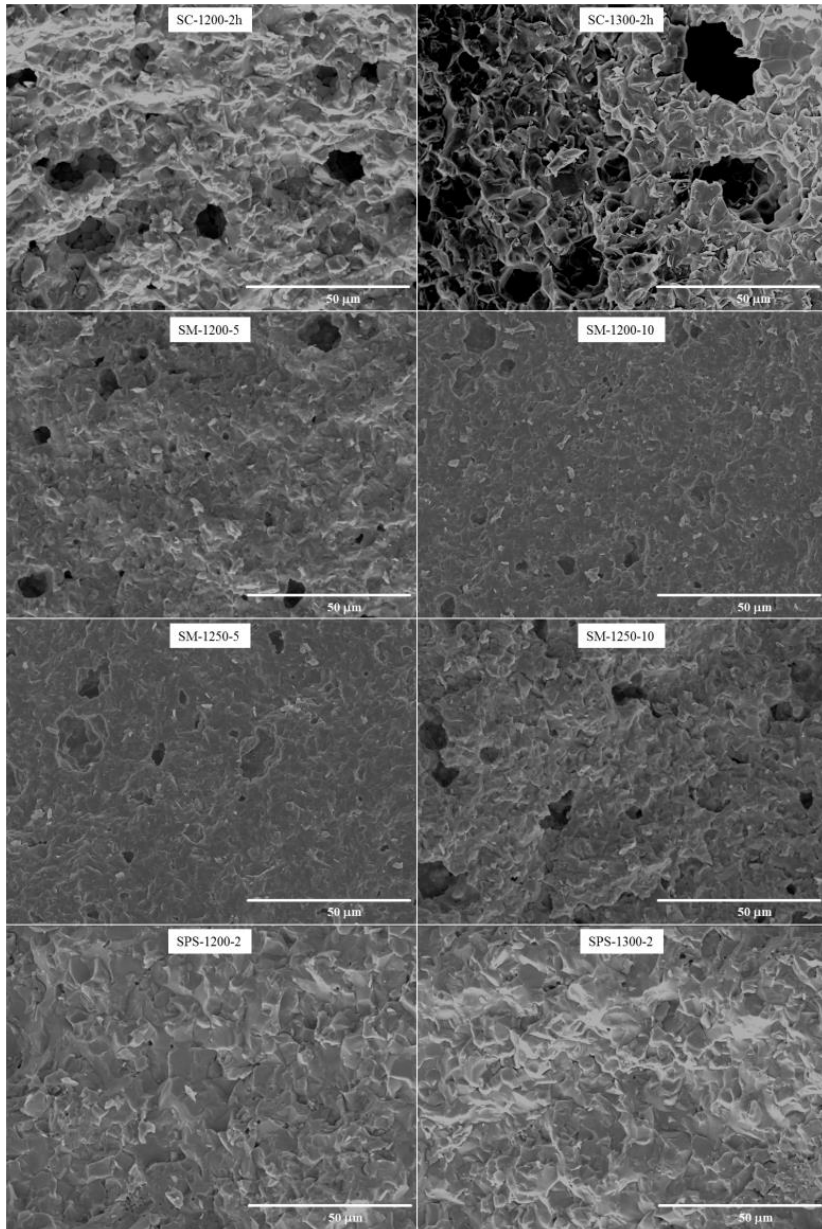


Figura 4.14. MEB-EC de la superficie de fractura de las muestras sinterizadas por las distintas técnicas.

Por otro lado, el tamaño de grano final alcanzado con cada una de las tres técnicas de sinterización es sustancialmente distinto. En la Tabla 4.7, se presentan los tamaños de grano medios, medidos para cada material a partir de imágenes MEB-EC de superficie de fractura y de superficie pulida. Se puede observar que en los materiales obtenidos por SM el tamaño de grano es significativamente menor que los obtenidos por SC y SPS. Estos valores repercutirán en las propiedades mecánicas, tal y como se expone en los siguientes apartados.

Tabla 4.7. Tamaño de grano de las distintas muestras.

MUESTRA	TAMAÑO GRANO (μm)
SC-1200 °C-2h	3.4 ± 0.9
SC-1300 °C-2h	5.2 ± 1.3
SM-1200 °C-5 min	2.2 ± 0.6
SM-1200 °C-10 min	2.2 ± 0.7
SM-1250 °C-5 min	2.1 ± 0.8
SM-1250 °C-10 min	2.2 ± 0.6
SPS-1200 °C-2 min	4.6 ± 1.2
SPS-1300 °C-2 min	4.9 ± 1.5

En la Figura 4.15, se muestran las micrográficas de MEB-EC, a mayores aumentos, de los materiales sinterizados mediante el método convencional. La presencia de poros grandes permite la observación de su microestructura, en la que se distinguen claramente los granos que la forman. En ambos casos, se aprecia la falta de cohesión entre los distintos granos así como la incipiente formación de fase vítrea alrededor de ellos. El contenido en fase vítrea aumenta con la temperatura de sinterización, aunque en ninguno de los casos, su contenido es superior al 5 %, tal y como demuestran los análisis obtenidos por DRX.

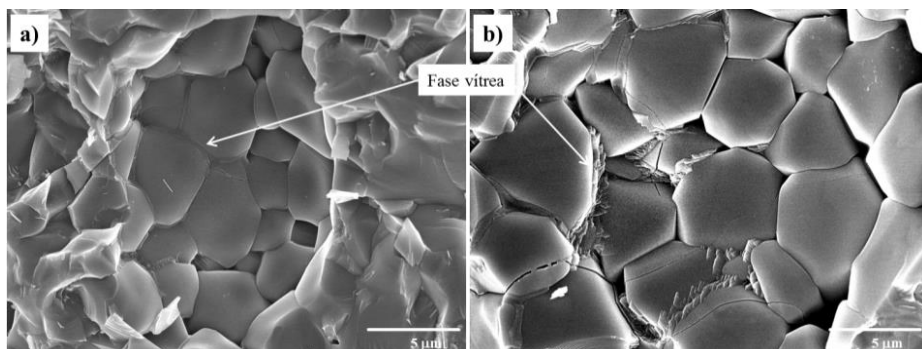


Figura 4.15. Imágenes MEB-EC de superficie de fractura de a) SC-1200 °C-2h y b) SC-1300 °C-2h.

La falta de poros en las muestras sinterizadas mediante SPS, ha dificultado enormemente la observación de la morfología del grano. Ha sido necesaria la observación de numerosas superficies de fractura, para poder encontrar zonas en las que se aprecie la estructura del grano. En la Figura 4.16, se presentan dos zonas en las que el grano queda perfectamente definido.

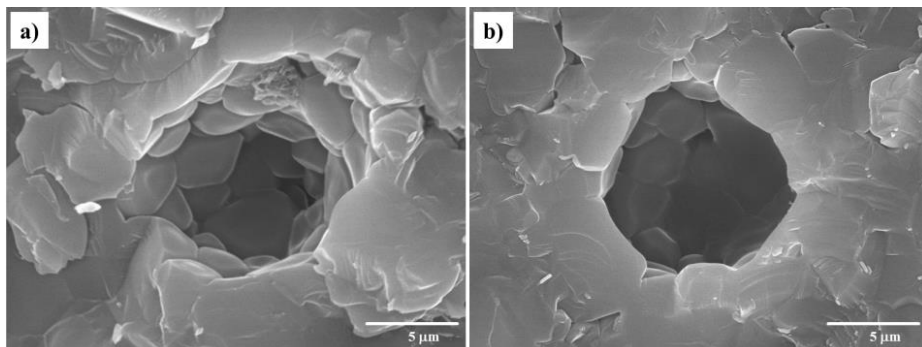


Figura 4.16. Imágenes MEB-EC de superficie de fractura de: a) SPS-1200 °C-2 min y b) SPS-1300 °C-2 min.

Para garantizar que lo encontrado en estas zonas es representativo de las muestras, se han preparado a su vez, probetas pulidas hasta $0.25\ \mu\text{m}$, y atacadas térmicamente durante 1 minuto a una temperatura $100\ ^\circ\text{C}$ inferior a la empleada en la sinterización. Las imágenes MEB-EC obtenidas indican que las superficies de fractura observadas son representativas de las muestras. No se aprecia la formación de fase vítrea alrededor a los granos de β -eucryptita en las muestras de SPS. Mediante DRX, tampoco ha sido detectada fase vítrea en estos materiales.

La morfología de los granos de β -eucryptita de las muestras sinterizadas por microondas se presenta en la Figura 4.17.

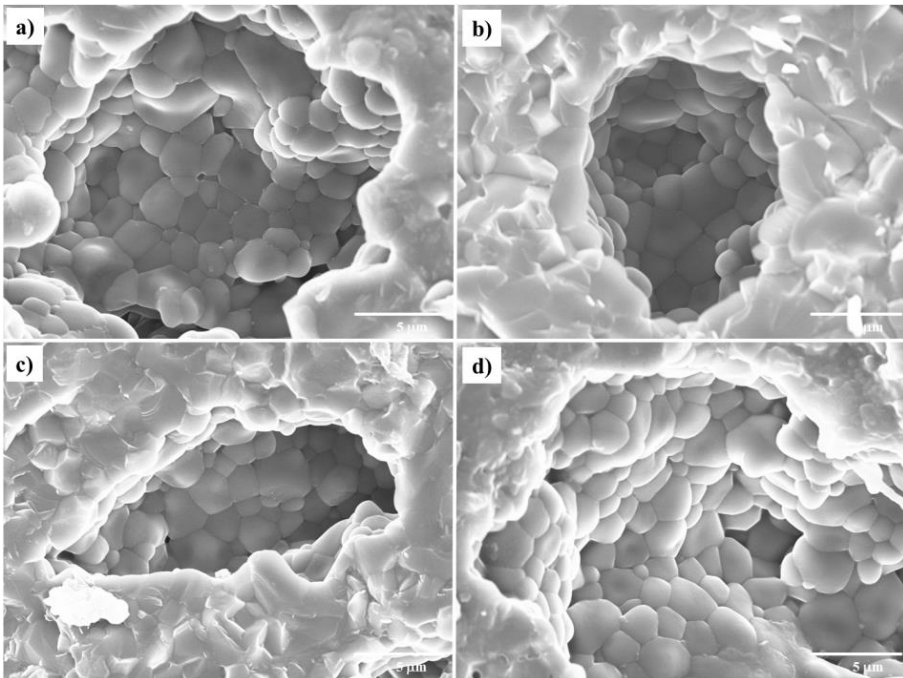


Figura 4.17. Imágenes de MEB-EC de superficie de fractura de: a) SM-1200 $^\circ\text{C}$ -5 min, b) SM-1200 $^\circ\text{C}$ -10 min, c) SM-1250 $^\circ\text{C}$ -5min y d) SM-1250 $^\circ\text{C}$ -10 min.

El tamaño de grano es visiblemente menor al obtenido por los otros dos métodos de procesado convencional y no-convencional. Esta diferencia en el tamaño de grano final, en función de la técnica de sinterizado empleada, no sólo es debida a las distintas velocidades de calentamiento empleadas (10 °C min^{-1} en SC y 100 °C min^{-1} en SM y SPS), sino que también se debe al mecanismo de difusión de calor que emplea cada técnica. En un horno convencional los materiales se calientan por convección, lo que hace que la superficie de las partículas reciban primero el calor y sean, por lo tanto, más reactivas. Esta alta energía superficial, induce la formación de cuellos de sinterización en una primera etapa de sinterización, entre granos adyacentes [25]. Esto produce que, en la etapa final de sinterización, se obtenga un tamaño de grano mayor en comparación con la técnica de microondas. En la sinterización por SPS, el calentamiento del material se produce por efecto Joule. En este tipo de calentamiento, conductivo, la superficie de las partículas es la que recibe todo el calor (mayor energía) y, por lo tanto, al igual que en el calentamiento convectivo, es más reactiva.

En el calentamiento por microondas, la energía se transfiere electromagnéticamente al material, no como un flujo térmico de calor, permitiendo al material calentarse a velocidades mayores y con tiempos de estancia más reducidos. La sinterización se produce por un auto-calentamiento del material al absorber la energía de microondas, por lo que la zona de mayor temperatura de la muestra se sitúa en el núcleo, dónde se localiza la mayor concentración de masa. Por lo tanto, la zona más energética se encuentra en el centro del propio grano y no en la superficie, estando menos favorecida la difusión a través de los límites de grano y la posterior formación de cuellos de sinterización. Este efecto puede conducir directamente a la segunda etapa del proceso de sinterización:

densificación y cambio microestructural [25] sin pasar, o pasando rápidamente, por la primera fase de sinterización en la que se forman “cuellos de botella” entre los granos y su posterior engrosamiento. Por lo tanto, podemos decir que el calentamiento por microondas inhibe el crecimiento de grano, dando como resultado una mayor densificación, lo cual implica unas mejoras considerables en las propiedades mecánicas de las muestras, como se discutirá en los siguientes apartados.

Se podría pensar, que en la SM, al tratarse de un auto-calentamiento del material producido por absorción de energía microondas, la energía necesaria para que el fenómeno tenga lugar debería ser muy alta. En la Figura 4.18, se recoge el perfil de temperatura y potencia absorbida durante el ciclo de sinterización de la muestra SM-1250 °C-5 min. Se puede observar cómo la máxima potencia absorbida no alcanza los 150 W.

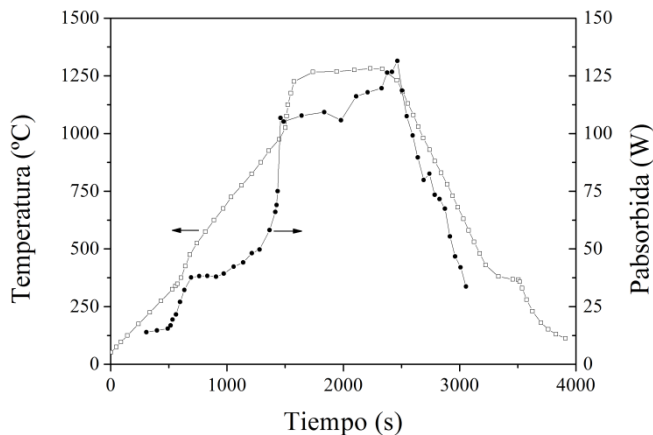


Figura 4.18. Perfil de temperatura y potencia durante la sinterización de SM-1250 °C-5 min.

Otra diferencia muy significativa que se observa en las micrografías MEB-EC de los materiales de LAS obtenidos por los distintos procesados (Figura 4.15,

Figura 4.16 y Figura 4.17), es el fenómeno de las microgrietas. Las muestras obtenidas por SC presentan grietas en los granos de β -eucryptita que fracturan dichos granos. En la Figura 4.19, se puede apreciar cómo estas microgrietas atraviesan el grano, no se trata de grietas intergranulares, sino que se deben a una ruptura de los granos de β -eucryptita.

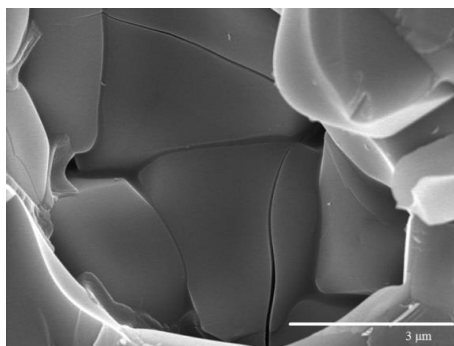


Figura 4.19. Detalle de MEB-EC de microgrietas en la muestra SC-1200 °C-2h.

Un tema bien documentado en la literatura es que los materiales de β -eucryptita presentan un coeficiente de expansión térmico, CET, cercano a cero (incluso negativo) con la temperatura, debido a que la expansión cristalográfica que se produce en los ejes a y b es anulada por la contracción que se produce en el eje c [14]. Esta anisotropía en la expansión térmica produce tensiones internas que derivan en la ruptura espontánea de los granos, resultando en CET anómalo.

Según citan diversos autores, existe una relación directa entre el tamaño de grano de la β -eucryptita y la presencia de microgrietas [18, 26-28]. Pelletant et al. [26], establecen que el tamaño crítico de grano que presenta microgrietas espontáneas se encuentra por encima de los 2.8 μm . Bruno et al. [27], estudiaron la relación tamaño de grano/microgrieta en función de la temperatura, encontrando que a $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ los granos de 20-30 μm presentan

microgrietas, mientras que a 300 °C los tamaños de grano medio de 5-10 μm ya las manifiestan. Shyam et al. [18] demostraron que los materiales de β -eucryptita con tamaños de grano inferiores a 4 μm están libres de microfisuras. Otros estudios revelaron que tiempos de sinterización prolongados, también inducen microgrietas en las muestras [17].

En este trabajo, se han empleado técnicas de sinterización diferentes, con una notoria diferencia en el tiempo de estancia, fuente de calor y velocidad de calentamiento/enfriamiento. Los tamaños de grano alcanzados en función del método aplicado, ya son indicativos de porqué las muestras obtenidas por SM no presentan microgrietas. Como ya se ha expuesto, el proceso por microondas inhibe el tamaño de grano final, lo que favorece la obtención de materiales de β -eucryptita libres de fisuras. En los materiales obtenidos mediante SPS, tampoco se han observado microgrietas, a pesar de que el tamaño de grano es del orden del alcanzado en los materiales obtenidos por convencional. Por lo tanto, una primera conclusión, es que la presencia de microfisuras en los granos de β -eucryptita, es un fenómeno que depende principalmente del método de sinterización empleado.

Con el fin de entender este fenómeno de las microgrietas con más detalle, se han analizado, con más detenimiento, los diagramas de rayos X de las muestras SC-1200 °C-2h, SM-1200 °C-10 min y SPS-1300 °C-2 min. La elección de estas muestras se ha basado en que son las que mejores valores mecánicos presentan para cada método de sinterización, como se evaluarán más adelante. Se realizó un afinamiento por el método Rietveld en el que se obtuvieron los parámetros de red de la estructura cristalina de los materiales. Mediante la aplicación de la ecuación de Stokes y Wilson, se ha podido calcular el porcentaje de tensiones internas en función del método de procesado.

Los diagramas de difracción de rayos X experimental, calculado y diferencia obtenidos de los afinamientos Rietveld realizados, se muestran en la Figura 4.20.

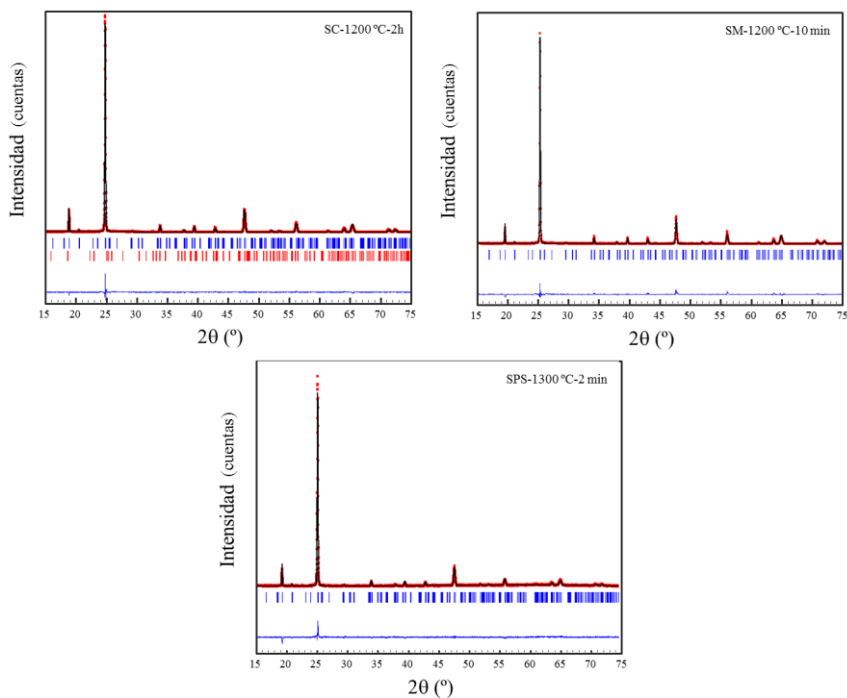


Figura 4.20. Afinamientos Rietveld de las muestras SC 1200 °C-2h, SM-1200 °C-10 min y SPS 1300 °C-2 min.

La línea de puntos (rojos) muestra el difractograma experimental, el calculado se representa con línea continua (negra), y el difractograma diferencia aparece en la parte inferior. Las barras muestran las posiciones de las líneas de difracción para cada componente de la mezcla. Para todos ellos, el último

afinamiento ha conducido a un buen ajuste entre los diagramas observado y calculado, obteniéndose unos factores de acuerdo satisfactorios.

Los parámetros cristalográficos y los factores de acuerdo obtenidos en el análisis Rietveld de los diagramas de difracción de las muestras estudiadas, se presentan en la Tabla 4.8.

Los resultados cristalinos ponen de manifiesto que en los materiales obtenidos por técnicas de sinterización no-convencional, la única fase cristalina presente es la β -eucryptita. Sin embargo, la muestra obtenida por método convencional, contiene una pequeña cantidad de β -espodumena, 0.36 %.

Tabla 4.8. Parámetros cristalográficos y factores de acuerdo determinados a partir del afinamiento Rietveld de los diagramas de difracción.

	SC-1200 °C-2h		SM-1200 °C-10 min	SPS-1300 °C -2 min
Sistema cristallino	Hexagonal	Tetragonal	Hexagonal	Hexagonal
Grupo espacial	P 6 ₂ 22	P 4 ₂ 2 ₁ 2	P 6 ₂ 22	P 6 ₂ 22
V (Å ³)	1065.444	523.737	1065.673	1065.722
(N°)	181	96	181	181
a = b (Å)	10.52297	7.58709	10.51009	10.53016
c (Å)	11.11023	7.58709	11.13987	11.09797
$\alpha = \beta$ (°)	90	90	90	90
γ	120	90	120	120
N° PDF	870602	350797	870602	870602
R _{Bragg} , R _f (%)	4.8 7.8	43.8 22.3	5.57 8.01	15.1 35.1
R _p , R _{wp} (%)	11.7 12.9		14.0 14.4	32.0 14.80
χ^2 (%)	6.52		5.46	2.06
% peso	99.64	0.36	100	100

En la Tabla 4.9, se muestran los tamaños cristalinos y las tensiones internas calculadas para las distintas muestras. La muestra obtenida por método convencional, presenta un tamaño cristalino mayor, que el obtenido por

métodos no-convencionales, dónde el tiempo de procesado es notablemente menor. Por lo tanto, el mayor tiempo de estancia en el proceso de sinterización, podría producir dominios cristalinos de tamaños mayores.

Se podría pensar que el empleo de técnicas de sinterizado rápidas, SM y SPS, produjeran muestras con mayores tensiones internas que las técnicas convencionales, debido a que las rápidas velocidades de calentamiento, y sobre todo, a las de enfriamiento, no permitieran una relajación estructural de las muestras. Sin embargo, esto no es lo que ocurre en los materiales de LAS. La muestra que mayor porcentaje de tensiones internas presenta es la obtenida por método convencional, que es la que mayor contenido en microgrietas presentaba en su microestructura y la muestra sinterizada por microondas, es la que tiene un nivel de tensiones menor. A la vista de los resultados, se podría concluir, que un mayor porcentaje de tensiones internas, deriva en un mayor agrietamiento de los granos que conforman el material.

Tabla 4.9. Valores del tamaño cristalino y tensiones internas de las muestras SC 1200 °C-2h, SM-1200 °C-10 min y SPS 1300 °C-2 min.

MUESTRA	TAMAÑO CRISTALINO (Å)	TENSIONES INTERNAS (%%)
SC-1200 °C-2h	2537 ± 5	25.34 ± 0.04
SM-1200 °C-10 min	1919 ± 3	21.54 ± 0.03
SPS-1300 °C-2 min	1475 ± 3	24.83 ± 0.03

En la Figura 4.21 se muestra la reconstrucción de la estructura de la β -eucryptita obtenida por SM-1200 °C-10 min con el programa CrystalMaker a partir de los parámetros cristalográficos obtenidos. La estructura se presenta en dos direcciones según el eje [001] y el eje [100]. Las esferas amarillas representan

los átomos de Li, las esferas rojas representan los átomos de O, los tetraedros azules representan los átomos de Si y los tetraedros verdes representan los átomos de Al. La imagen de la estructura de SC-1200 °C-2h y SPS-1300 °C-2 min, es similar a la representada para SM-1200 °C-10 min, con ligeras modificaciones de los parámetros de red que no se apreciarían en una representación gráfica.

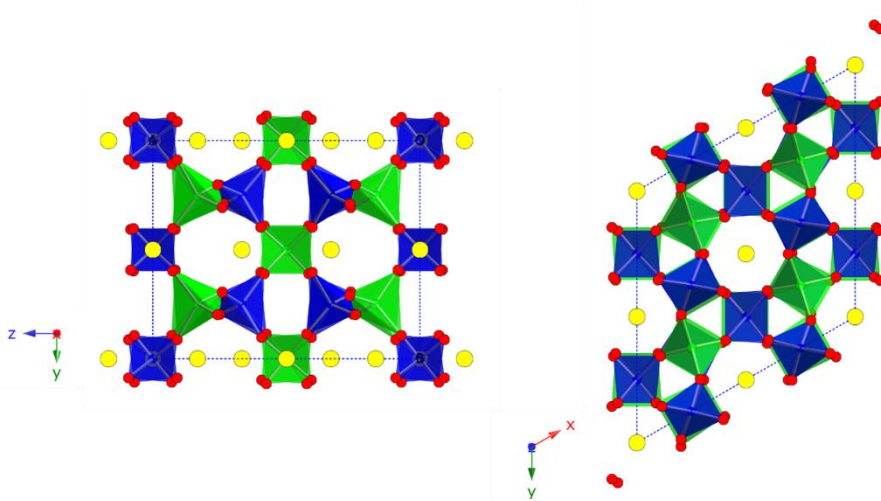


Figura 4.21. Reconstrucción de la estructura de la β -eucryptita obtenida por SM-1200 °C-10 min a partir de los parámetros cristalográficos obtenidos. Leyenda: esferas amarillas: átomos de Li, esferas rojas: átomos de O, tetraedros azules: átomos de Si y tetraedros: átomos de Al.

Los tetraedros de AlO_4^- se encuentran unidos a los tetraedros de SiO_4 de forma ordenada, con los iones Li^+ ocupando las cavidades de la red y proporcionando neutralidad de carga. Se trata de una estructura densa, por lo tanto, sólo una pequeña cantidad de iones Li^+ pueden ser alojados en los canales de la estructura [8]. La distribución ordenada de los tetraedros de AlO_4^- y SiO_4 , conduce a una duplicación del parámetro de celda c, dando lugar a lo

determinado como superestructura. García-Moreno et al., demostraron que la superestructura desaparece al alcanzar los 1000 °C, ya que el nivel de desorden presente es elevado [29].

Con el fin de obtener mayor información microestructural de los materiales de LAS, se han seleccionado las muestras SC-1200 °C-2h y SM-1200 °C-10 min, para realizar un estudio por microscopía electrónica de transmisión (MET). Una de las limitaciones de la técnica es la preparación de los materiales a observar. Las muestras de MET tienen que ser transparentes a los electrones de manera que puedan ser transmitidos en una cantidad suficiente y pueda formarse así una imagen de fácil interpretación. Por lo tanto, el mayor reto es la obtención de láminas delgadas, de unos 50-60 nm de espesor, del material sin que el proceso de adelgazamiento degrade la muestra.

Existen dos métodos de preparación de láminas delgadas de materiales cerámicos: el método convencional, que incluye desbaste, pulido y adelgazamiento iónico, y la técnica de ataque selectivo mediante haz iónico, FIB-SEM (del inglés, *Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscope*).

Inicialmente, se seleccionó la técnica convencional para la preparación de las muestras. Las muestras se desbastaron y pulieron hasta alcanzar un grosor de 150 µm, tras el cual se realizó el ataque iónico con un equipo Fishione 1010. El ataque se inició con 5 kV y un ángulo de 20°, pasando, posteriormente, a 3 kV y un ángulo de 10°.

En la Figura 4.22, se presentan dos imágenes de microscopía electrónica de transmisión, del material LAS SC-1200 °C-2h y LAS SM-1200 °C-10 min. Como se puede observar, cuando la preparación de la muestra se hace de este modo resulta difícil obtener un área lo suficientemente delgada y grande como

para poder estimar el tamaño de partícula, así como para ver la disposición de los granos y poder distinguir bordes de grano de microgrietas. Para identificar las fases cristalinas se realizó difracción de electrones, pero se comprobó que la muestra había sido deteriorada en el proceso de obtención de la lámina.

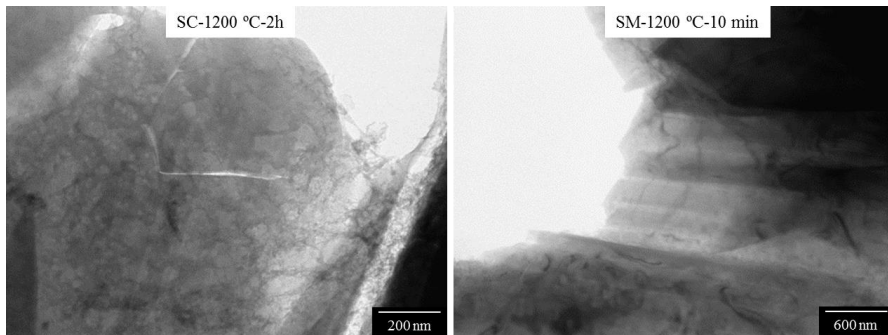


Figura 4.22. Imágenes MET de las muestras LAS SC-1200 °C-2h y LAS SM-1200 °C-10 min.

Por lo tanto, y con el objetivo de obtener un área delgada mayor, se procedió a la preparación de las muestras con un microscopio de iones de Galio focalizado (FIB). La tecnología FIB tiene una gran analogía con un microscopio electrónico de barrido (MEB), sin embargo, en lugar de electrones utiliza un haz de iones de Ga^+ . Los iones de Ga^+ son mucho más pesados que los electrones, por ello, la interacción con los materiales es significativamente más fuerte, mientras que su nivel de penetración es menor. Así, los iones producen la rotura de los enlaces químicos y la ionización de los átomos del sustrato.

En la Figura 4.23, se muestran las imágenes de las láminas ultrafinas para MET, (lamelas), obtenidas mediante FIB de las muestras SC-1200 °C-2h y SM-1200 °C-10 min. Se estima que el espesor de las lamelas es de, aproximadamente, 50-60 nm.

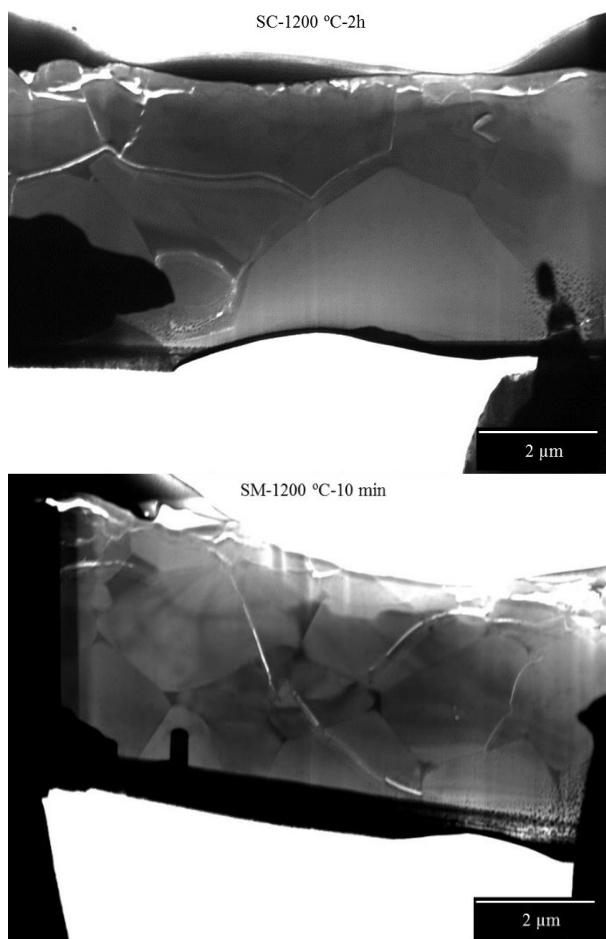


Figura 4.23. Lámelas obtenidas mediante FIB-STEM de las muestras de LAS SC-1200 °C-2h y SM-1200 °C-10 min.

La muestra obtenida por sinterización convencional presenta un amplio rango de distribución de tamaño de grano, ($\sim 1-5 \mu\text{m}$) y una gran heterogeneidad morfológica. Sin embargo, la muestra obtenida por sinterización de microondas, muestra un tamaño de grano homogéneo de $\sim 1-2 \mu\text{m}$. En ambos casos las muestras presentan microgrietas. En el caso de la muestra SC se producen tanto

a través de los bordes de grano como a través de los granos, mientras que en la muestra SM solo se producen a través de los granos.

Se ha realizado una caracterización preliminar mediante MET y se ha observado que las muestras no son lo suficientemente delgadas y, que en algunas zonas, presentan Ga implantado, por lo que no se pudo obtener imágenes de alta resolución (Figura 4.24). No obstante, sí que es posible distinguir entre borde de grano y microgrietas.

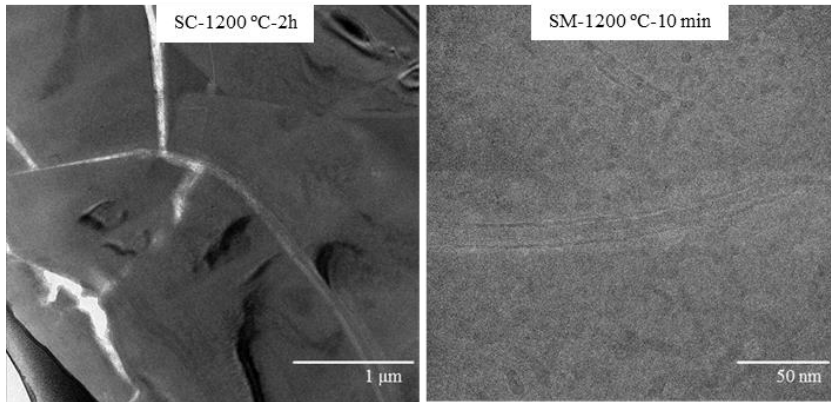


Figura 4.24. Imagen MET de las muestras LAS SC-1200 °C-2h y SM-1200 °C-10 min.

A pesar de que la preparación de las muestras no es la óptima, se pudo realizar difracción de electrones de algunos de los granos (Figura 4.25).

En ambas muestras se encontraron granos orientados en la misma dirección, y más concretamente, a lo largo del eje de zona [211]. Para el análisis de los datos, se ha tenido en cuenta que el grupo espacial de las muestras analizadas es el $P 6_422$ en buen acuerdo con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos de X.

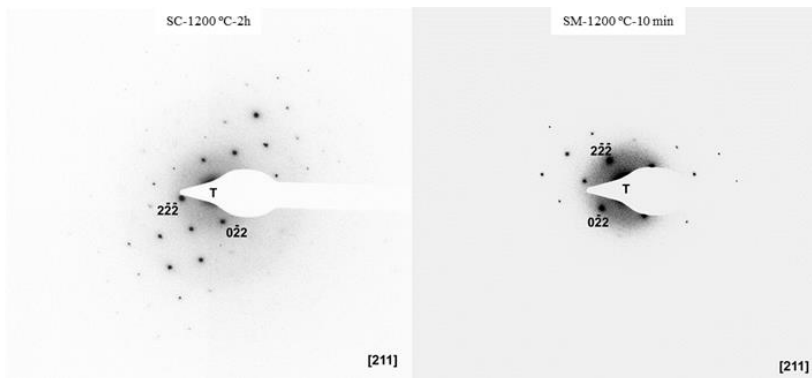


Figura 4.25. Difracción de electrones de las muestras SC-1200 °C-2h y SM-1200 °C-10 min.

A continuación, en la Figura 4.26, se representan los valores de módulo de Young (E) y dureza (H), respectivamente, en función de la profundidad de penetración de las muestras sinterizadas por microondas.

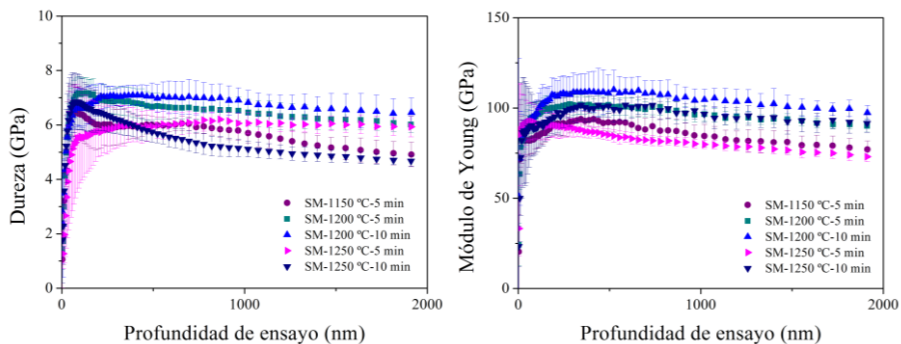


Figura 4.26. Módulo de Young y dureza en función de la profundidad de penetración para las muestras sinterizadas por microondas.

Los mejores valores obtenidos de E y H corresponden a los materiales sinterizados a 1200 °C-10 min. También se observa que a 1250 °C, aumentar el tiempo de permanencia de 5 a 10 min, no mejora las propiedades mecánicas del material, al contrario, se ven desfavorecidas. El módulo de Young y la dureza de la muestra SM-1250 °C-10 min, disminuyen sus valores hasta los obtenidos para la muestra SM-1150 °C-5 min. Por lo tanto, aumentar la temperatura de sinterización de 1150 a 1200 °C, sí que conlleva un aumento en las propiedades mecánicas del material, en cambio el incremento de 50 °C de 1200 a 1250 °C, no conduce a unas propiedades mecánicas superiores. La muestra sinterizada a 1300 °C, como queda reflejado en la Figura 4.11, presenta un alto contenido en fase vítrea. Por ello, a 1250 °C durante 10 min de estancia existe la posibilidad de que comience a formarse fase vítrea alrededor de los granos de β -eucryptita, lo que provocaría una disminución en las propiedades mecánicas.

En la Figura 4.27, se representa H frente E para las muestras sinterizadas por las tres técnicas distintas. Los valores de H y E son los valores obtenidos promedio para una profundidad de ensayo comprendida entre 250 y 1500 nanómetros.

Las muestras obtenidas por SC son las que tienen valores de H y E menores. Como se ha observado anteriormente, estas muestras son las que presentan una densidad más alejada de la teórica y mayor porosidad. También, se ha observado cómo estas muestras presentaban mayor contenido en microgrietas en su microestructura, y que la fase vítrea ha comenzado a formarse alrededor de los granos de β -eucryptita. Las bajas propiedades mecánicas que presenta la muestra sinterizada a 1300 °C-2h indican que la presencia de esta fase empieza a ser considerable.

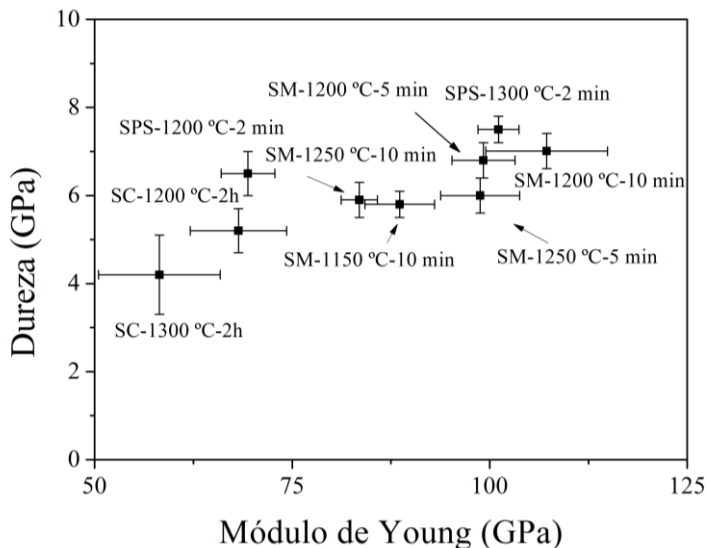


Figura 4.27. Dureza vs. módulo de Young.

Los valores mecánicos obtenidos por las técnicas no-convencionales son superiores a los obtenidos por la técnica convencional, sin embargo, la tendencia de ambas no es la misma. En SPS, se observa una mejora en las propiedades mecánicas al aumentar la temperatura de sinterización 100 °C. Esta mejora es más marcada en el módulo de Young que en la dureza. En SM se observa que los valores mecánicos no aumentan al incrementar la temperatura.

En la Figura 4.28, se muestran las curvas dilatométricas, $(dl/L_0) \%$, y el coeficiente de expansión térmica, CET, de los materiales de LAS sinterizados por los tres procesos. El rango de temperaturas estudiado es de -150 a 450 °C. Se ha seleccionado este rango por el interés que presenta el material LAS para aplicación como posible sustrato en espejos de satélites espaciales, donde la temperatura de funcionamiento incluye el rango criogénico.

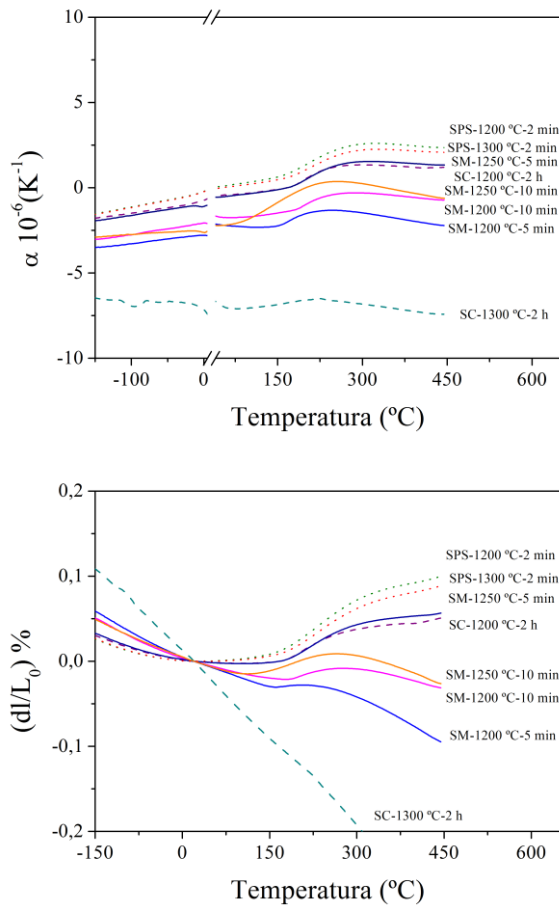


Figura 4.28. Curvas dilatométricas y CET de los materiales LAS sinterizados mediante procesados y temperaturas diferentes.

Los valores dilatométricos de las muestras varían según el procesado utilizado y la temperatura máxima de sinterización. Sin lugar a dudas, el material que presenta un comportamiento dilatométrico menos estable, es el procesado por método convencional a 1300 °C. Los valores de CET de este material, son los más negativos, se alejan notablemente de los obtenidos para el resto de las

muestras. Este peculiar comportamiento dilatométrico puede ser debido al contenido en microgrietas que presenta el material unido al comienzo de formación de fase vítrea entre los granos de β -eucryptita. Como ya se ha explicado, existe una relación entre el contenido en microgrietas y la disminución del CET [13, 18, 27, 28]. Esta muestra es sin duda, la que mayor contenido en microgrietas presenta (Figura 4.15).

Los materiales que manifiestan un comportamiento dilatométrico más positivo, es decir, los que mayor expansión dimensional experimentan con la temperatura, son los obtenidos por SPS.

En la Tabla 4.10, se muestran los valores de CET obtenidos a partir de las curvas dilatométricas de todas las muestras estudiadas en este trabajo. Se han escogido dos rangos de temperatura para medir el coeficiente de expansión térmica, uno que incluye las condiciones criogénicas (-150 a 450 °C) y otro a partir de la temperatura ambiente (20 a 450 °C). Se han seleccionado estos intervalos de temperatura, ya que son suficientemente amplios para proporcionar una idea general del comportamiento del material ante cambios de temperatura. Obviamente, existirán aplicaciones específicas en las que el intervalo de temperatura de interés esté mucho más delimitado. Por lo tanto, dependiendo de la aplicación concreta que se precise, será interesante estudiar el CET en un rango de temperaturas u otro, ya que el valor del CET cambia ligeramente según el intervalo de temperatura.

Los valores de CET de los materiales obtenidos mediante SPS apenas varían con las temperaturas de sinterización ensayadas. Además, en la Figura 4.28, también se puede observar la estabilidad que presenta el coeficiente de expansión térmica de estos materiales entre -150 y 450 °C.

Tabla 4.10. Coeficientes de expansión térmica de los materiales LAS sinterizados a diferentes temperaturas y procesados.

MUESTRA	CET	
	-150 +450 °C ($10^{-6} \cdot K^{-1}$)	25 +450 °C ($10^{-6} \cdot K^{-1}$)
SC-1200 °C-2h	0.08 ± 1.07	0.62 ± 0.71
SC-1300 °C-2h	-6.88 ± 0.31	-6.91 ± 0.28
SM-1200 °C-5 min	-2.22 ± 0.66	-1.86 ± 0.35
SM-1200 °C-10 min	-1.40 ± 0.88	0.93 ± 0.55
SM-1250 °C-5 min	0.07 ± 1.18	0.66 ± 1.03
SM-1250 °C-10 min	-1.20 ± 1.19	0.61 ± 1.10
SPS-1200 °C-2 min	0.87 ± 1.40	1.57 ± 0.97
SPS-1300 °C-2 min	0.68 ± 1.27	1.32 ± 0.89

En relación a los materiales sinterizados por la técnica de microondas, los que presentan un comportamiento similar y tienen una curva dilatométrica más controlada, son los sinterizados a 1200 y 1250 °C con 10 min de estancia a la máxima temperatura. Estos materiales tienen la peculiaridad de poseer valores de densidades muy similares, pero las propiedades mecánicas son significativamente diferentes, siendo mejores las del material obtenido a 1200 °C. Por otro lado, al comparar todas las muestras sinterizadas mediante microondas se observa una aproximación del valor del CET a cero al aumentar la temperatura de sinterización.

Con respecto al cambio de tendencia en la curva de expansión en torno a 250 °C, se ha observado en todas las muestras un cambio en la tendencia de la curva hacia valores mayores. Este cambio de pendiente ha sido también observado en otros trabajos con esta misma composición [21, 29], y su interpretación puede estar relacionada con los cambios en los parámetros cristalinos a y c , con el cambio de estructura ordenada/desordenada que predomina en ese rango de

temperaturas. En cualquier caso, debe destacarse que el valor del CET varía únicamente en función del orden/desorden de la β -eucryptita y que éste, no sólo depende de la temperatura a la que haya sido sometida la muestra, si no de la historia térmica de la misma, lo cual es consecuencia directa del método de sinterización empleado.

4.5. ESTUDIO DE FATIGA TÉRMICA

Como ya se ha comentado a lo largo de este capítulo, la β -eucryptita forma parte de la familia de materiales cerámicos cuyo coeficiente de expansión térmica nulo o negativo, se debe a la elevada anisotropía de su estructura cristalina [14] [17]. Según citan diversos autores, la elevada anisotropía genera microgrietas en la microestructura y estas microgrietas conduce a un CET más negativo y viceversa, en función del tamaño de grano de la β -eucryptita [17, 18, 26, 27]. Sin embargo, como se ha visto en el apartado anterior de esta Tesis, esta relación entre el tamaño de grano y la aparición de microgrietas depende a su vez del método de sinterización empleado.

Existen diversos trabajos sobre la estabilidad dimensional de estos materiales a lo largo del tiempo, sin cargas o condiciones ambientales variables, sin embargo, no hay en la literatura, trabajos previos en los que se estudie el comportamiento térmico y mecánico de estos materiales a lo largo de su vida útil. Los cambios bruscos de temperatura que estos materiales pueden experimentar durante toda su vida, pueden tener un efecto acumulativo significativo a nivel estructural.

En este apartado se pretende entender el efecto que producen las microfisuras en la microestructura, propiedades térmicas y mecánicas de materiales cerámicos de β -eucryptita a lo largo de un periodo de utilidad. Para ello, se han seleccionado los materiales de LAS con mejores propiedades mecánicas, obtenidos por técnicas de sinterización convencional (SC-1200 °C-2h) y no-convencional de microondas (SM-1200 °C-10 min), los cuales se someterán en un horno eléctrico a ciclos de fatiga térmica (calentamiento-enfriamiento).

4.5.1. CONDICIONES DEL ENSAYO DE FATIGA TÉRMICA

Los ciclos de fatiga térmica se llevaron a cabo en un horno eléctrico de la casa Energon S.L. El horno cuenta con una plataforma ascendente/descendente, que permite el rápido calentamiento y enfriamiento de las muestras. En la Figura 4.29, se muestra una imagen del horno de fatiga utilizado en los ensayos.

Cada ciclo de fatiga térmica consiste en un calentamiento a 400 °C durante 10 min seguido de un rápido enfriamiento con aire hasta temperatura ambiente. La selección de esta temperatura de trabajo, se ha basado en la posible aplicación de este material como espejo de satélite. En función de que el Sol incida o no sobre la superficie del espejo, la temperatura varía desde los -180 °C hasta los 120 °C, lo que implica que diariamente, estas estructuras sufran un choque térmico de ~ 300 °C. Con este ensayo de fatiga térmica, no se pueden alcanzar temperaturas criogénicas por lo que se ha aumentado un 25 % el rango de temperaturas de ensayo, ~ 400 °C, para que el choque térmico sea más significativo.



Figura 4.29. Horno de fatiga térmica.

Se han llevado a cabo tres secuencias térmicas: 800, 1800 y 3600 ciclos (Figura 4.30). 1800 y 3600 ciclos equivaldrían a 5 y 10 años, respectivamente, de un satélite orbitando alrededor de la Tierra. La tercera secuencia de 800 ciclos se eligió como valor intermedio.

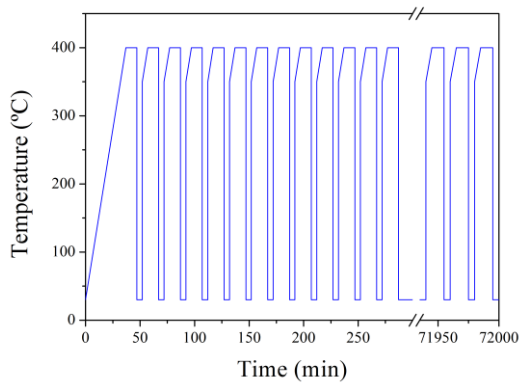


Figura 4.30. Secuencia de 3600 ciclos de los fatiga térmica llevados a cabo.

4.5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SOMETIDOS A FATIGA TÉRMICA

Una vez realizados los ciclos de fatiga térmica sobre los materiales seleccionados, se analizó la evolución de la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de campo, MEB-EC. En la Figura 4.31, se presentan las imágenes de MEB-EC de la superficie de fractura de los materiales antes y después de los ciclos térmicos.

La diferencia en el contenido de microgrietas entre ambas muestras, SC-1200 °C-2h y SM-1200 °C-10 min, a lo largo de los ciclos térmicos es notoria. El material LAS SC-1200 °C-2h, ya presentaba microfisuras después de la sinterización. Tras el proceso de ciclado térmico, el número de microgrietas es mayor. La aparición de las microgrietas y su longitud aumenta con el número de ciclos. La fatiga térmica a la que ha sido sometida la muestra, ha generado tensiones internas que han conducido a la ruptura de grano. La alta anisotropía en la estructura cristalina de la β -eucryptita provoca que en cada ciclo térmico los ejes cristalográficos a y b se expandan a la vez que el eje c se contrae. Estas tensiones internas se liberan con la ruptura espontánea del grano.

En los materiales de LAS obtenidos mediante SM-1200 °C-10 min, la presencia de microgrietas tras la sinterización era mínima. Sin embargo, con el ensayo de fatiga térmica se ha provocado su aparición. El número de microgrietas presentes en la muestra de SM-1200 °C en cada ensayo térmico (800, 1800 y 3600 ciclos) sigue siendo menor que el que presentaba la muestra SC-1200 °C-2h.

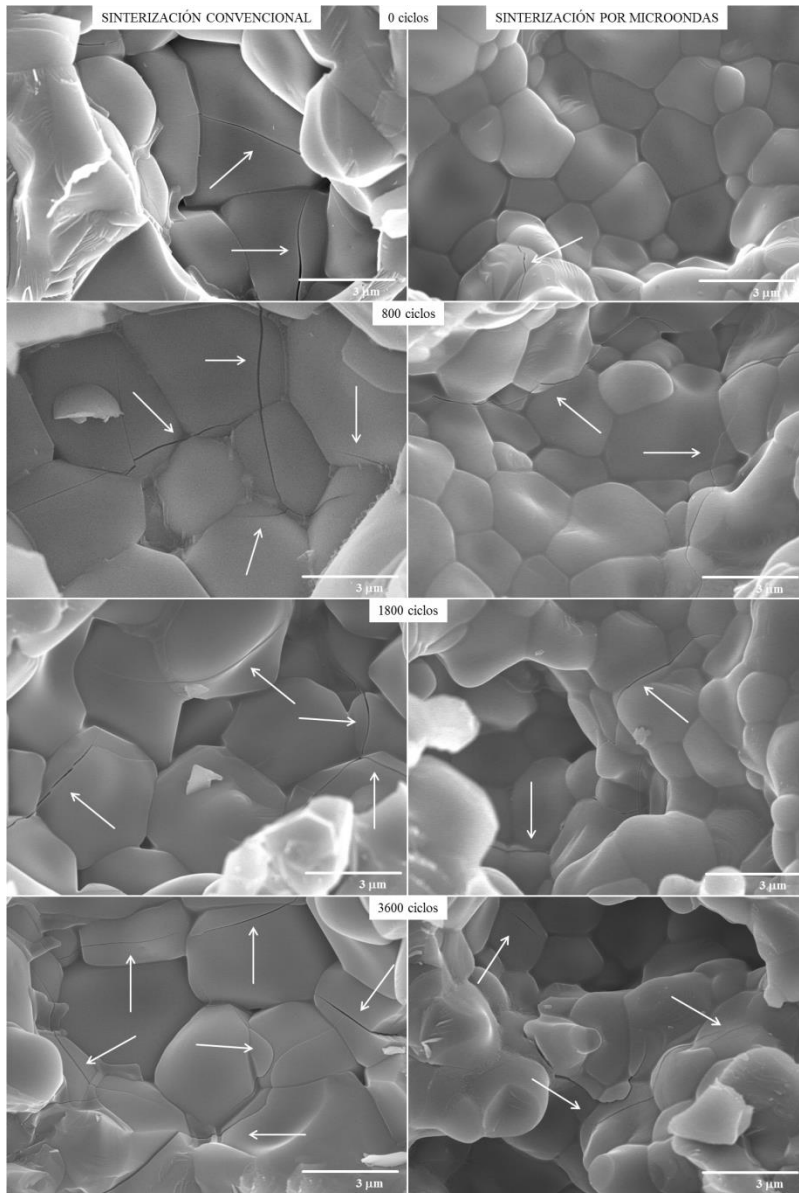


Figura 4.31. MEB-EC de la superficie de fractura de las muestras SC-1200 °C-2h y SM-1200 °C-10 min con 0, 800, 1800 y 3600 ciclos de fatiga térmica. Las flechas indican la presencia de microgrietas.

En el apartado anterior, se pudo observar cómo el tamaño de grano de la β -eucryptita obtenida por el método tradicional era mayor al obtenido por el microondas. Esta diferencia de tamaño de grano entre los materiales obtenidos por ambas técnicas (Tabla 4.11), se mantiene a lo largo de los ciclos térmicos, como cabría esperar, puesto que la temperatura a la que han sido sometidas las muestras en los ensayos de fatiga térmica, 400 °C, no es una temperatura suficiente para producir engrosamiento de grano.

Tabla 4.11. Tamaño de grano de los materiales LAS SC-1200 °C-2h y SM-1200 °C-10 min, antes y después de los ciclos de fatiga térmica.

MUESTRA	CICLOS DE FATIGA TÉRMICA	TAMAÑO DE GRANO (μm)
SC-1200 °C-2h	0	3.4 ± 0.9
SC-1200 °C-2h	800	3.5 ± 0.7
SC-1200 °C-2h	1800	3.4 ± 0.9
SC-1200 °C-2h	3600	3.7 ± 0.9
SM-1200 °C-10 min	0	2.2 ± 0.6
SM-1200 °C-10 min	800	2.3 ± 0.7
SM-1200 °C-10 min	1800	2.3 ± 0.6
SM-1200 °C-10 min	3600	2.2 ± 0.7

El mayor tamaño de grano de β -eucryptita obtenido por SC respecto del obtenido por SM, podría ser uno de los motivos que originase mayor predisposición a la ruptura de grano [26, 27]. Sin embargo, en el apartado anterior se comprobó, que en función de la técnica de sinterización empleada es posible obtener materiales LAS con presencia o ausencia de grietas con un

tamaño de grano similar (SC y SPS). Por lo tanto, cabe pensar, que las tensiones internas generadas por los ciclos de fatiga térmica podrían diferir en función de la técnica de obtención del material.

Las curvas de módulo de Young (E) y dureza (H) en función de la profundidad de ensayo para las muestras SC-1200 °C-2h y SM-1200 °C-10 min antes y después de las secuencias de fatiga térmica se representan en las Figura 4.32 y Figura 4.33, respectivamente.

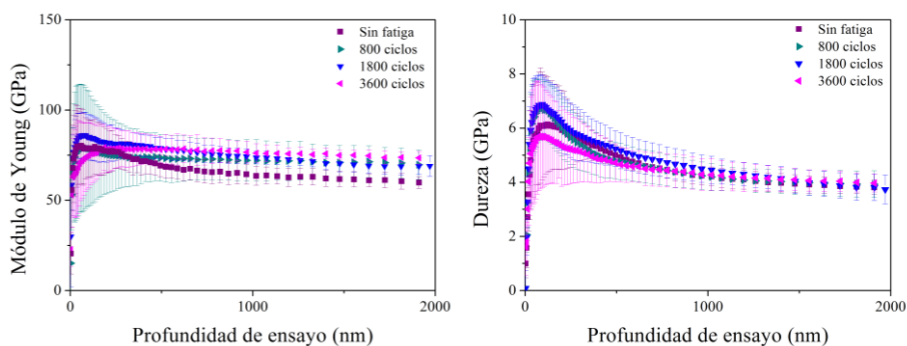


Figura 4.32. Módulo de Young y dureza en función de la profundidad de ensayo para las muestras sinterizadas por convencional tras las secuencias de fatiga térmica.

La evolución de las propiedades mecánicas tras el tratamiento térmico de fatiga de las muestras obtenidas por el método convencional y no-convencional, es claramente distinto.

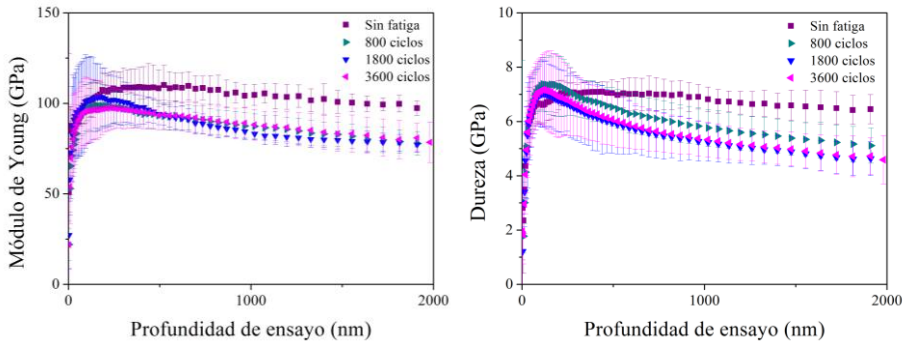


Figura 4.33. Módulo de Young y dureza en función de la profundidad de ensayo para las muestras sinterizadas por microondas tras las secuencias de fatiga térmica.

Los ciclos de fatiga térmica han generado una disminución de las propiedades mecánicas del material obtenido por microondas. El valor del módulo de Young desciende de manera más acusada con los primeros 800 ciclos de fatiga térmica, pasando de los 109 GPa iniciales a 91 GPa, tras los cuales, el valor se mantiene estable. Sin embargo, el descenso del valor de la dureza, no se estabiliza hasta los 1800 ciclos. Este descenso en las propiedades mecánicas está estrechamente relacionado con la existencia de microgrietas. La muestra inicial, sin ciclos, sinterizada por microondas apenas tenía microgrietas, sin embargo, a lo largo de los ciclos térmicos, estas microfisuras han ido apareciendo debilitando el material mecánicamente.

En el caso del material obtenido por SC, el comportamiento mecánico es totalmente contrario. El valor del módulo de Young aumenta con los ciclos térmicos hasta estacionarse a los 1800 ciclos. En la Figura 4.31, se puede apreciar cómo las microgrietas están presentes desde el proceso de sinterización. En el apartado anterior, se comprobó cómo la muestra sinterizada

por convencional presentaba mayores tensiones internas que las obtenidas por técnicas de microondas. Los ciclos de fatiga térmica, con una temperatura muy inferior a la de sinterización, podrían estar sirviendo a las muestras SC para aliviar tensiones, lo que produce un aumento en los valores de las propiedades mecánicas.

Tabla 4.12. Valores de módulo de Young y dureza de las muestras SC-1200 °C-2h y SM-1200 °C-10 min, antes y después de la fatiga térmica.

MUESTRA	CICLOS DE FATIGA TÉRMICA	MÓDULO DE YOUNG (GPa)	DUREZA (GPa)
SC-1200 °C-2h	0	68 ± 6	5.4 ± 0.6
SC-1200 °C-2h	800	73 ± 11	4.6 ± 1.3
SC-1200 °C-2h	1800	77 ± 5	5.0 ± 0.6
SC-1200 °C-2h	3600	78 ± 6	4.6 ± 0.6
SM-1200 °C-10 min	0	109 ± 8	6.9 ± 0.9
SM-1200 °C-10 min	800	91 ± 8	6.2 ± 0.7
SM-1200 °C-10 min	1800	92 ± 9	5.7 ± 1.0
SM-1200 °C-10 min	3600	92 ± 7	5.7 ± 0.8

Para estudiar el posible deterioro que los ciclos de fatiga térmica hayan podido ocasionar en la estructura cristalina de los materiales de partida, se ha recurrido a la difracción de rayos X con un posterior afinamiento por el método Rietveld para determinar los parámetros de la estructura cristalina. Para realizar este estudio, se han seleccionado las muestras que han sido sometidas a mayor número de ciclos térmicos: SC-1200 °C-2h-3600 ciclos y SM-1200 °C-10 min-3600 ciclos. Los diagramas de difracción de rayos X experimental, calculado y

diferencia obtenidos de los afinamientos Rietveld realizados se muestran en la Figura 4.34.

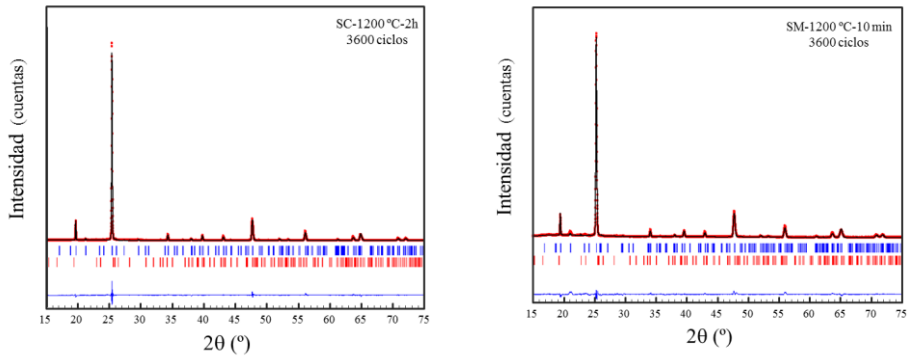


Figura 4.34. Afinamientos Rietveld de a) SM-1200-10, b) SC 1200-2h tras 3600 ciclos de fatiga térmica.

Los parámetros cristalográficos y los factores de acuerdo obtenidos en el análisis Rietveld de los diagramas de difracción de las muestras estudiadas se presentan en la Tabla 4.13. Se puede observar la presencia de una segunda fase en ambas muestras, tanto en la obtenida por métodos convencionales (ya presente antes de someterla a fatiga térmica) como en la obtenida por microondas. Esta segunda fase, se trata de β -espodumena. El estrés causado a las muestras por los ciclos térmicos, podría derivar en un cambio de fase de β -eucryptita a β -espodumena. Para evaluar esta hipótesis, sería necesario un estudio de MET de alta resolución, con difracción de electrones, en la zona libre de grietas y en borde de grieta. De esta manera se podría estudiar, si la ruptura de grano, lleva asociado un cambio de fase.

Los porcentajes β -espodumena formada son muy bajos, aunque sí que es posible detectar que son mayores en la muestra obtenida mediante microondas que en la obtenida por convencional.

A partir de los parámetros cristalográficos se obtuvieron los parámetros de red de la estructura cristalina de las muestras y mediante la aplicación de la ecuación de Stokes y Wilson, se ha podido calcular el porcentaje de tensiones internas que sufren las muestras en función del método de procesado empleado.

Tabla 4.13. Parámetros cristalográficos y factores de acuerdo determinados a partir del afinamiento Rietveld de los diagramas de difracción.

Sistema cristalino	SC-1200 °C-2h 3600 ciclos		SM-1200 °C-10 min 3600 ciclos	
	Hexagonal	Tetragonal	Hexagonal	Tetragonal
Grupo espacial	P 6 ₂ 22	P 4 ₃ 2 ₁ 2	P 6 ₂ 22	P 4 ₃ 2 ₁ 2
V (Å ³)	1066.151	525.907	1063.452	521.040
(N°)	181	96	181	96
a = b (Å)	10.5049	7.6019	10.5283	7.5614
c (Å)	11.1560	9.1004	11.0783	9.1130
$\alpha = \beta$ (°)	90	90	90	90
γ	120	90	120	90
N° PDF	870602	350797	870602	350797
R _{Bragg} , R _f (%)	6.33 11.7	65.6 38.9	9.85 15.8	43.6 30.6
R _p , R _{wp} (%)	14.7 15.1		18.9 17.4	
χ^2 (%)	9.35		6.36	
% peso	99.75	0.48	98.94	1.06

En la Tabla 4.14, se presenta el porcentaje de las tensiones internas de las muestras SC-1200 °C-2h y SM-1200 °C-10 min, antes y después de 3600 ciclos de fatiga.

Tabla 4.14. Porcentaje de tensiones internas de las muestras SC-1200 °C-2h y SM-1200 °C-10 min antes y después de los ciclos de fatiga, obtenidos a partir del estudio cristalográfico.

MUESTRA	CICLOS DE FATIGA TÉRMICA	TENSIONES INTERNAS (%%)
SC-1200 °C-2h	0	25.34 ± 0.04
SC-1200 °C-2h	3600	18.45 ± 0.03
SM-1200 °C-10 min	0	21.54 ± 0.03
SM-1200 °C-10 min	3600	27.98 ± 0.04

En un primer análisis, se observa que el efecto causado por la fatiga térmica en la muestras es diferente en función del método de sinterización empleado. En la muestra SM-1200 °C-10 min, los ciclos de fatiga térmica han generado un aumento del ~ 33 % en las tensiones internas del material. El mayor porcentaje de tensiones ha derivado en un mayor contenido en microgrietas en los granos del material, derivando a su vez, en una disminución de los valores mecánicos. En cambio, la muestra SC-1200 °C-2h, presenta una disminución del ~ 28 % en el porcentaje de tensiones internas. La muestra, con los ciclos de fatiga térmica, ha aliviado las tensiones internas debidas al proceso de sinterización. Este alivio de tensiones podría ser la causa de que la muestra presente un aumento en sus propiedades mecánicas.

En la Figura 4.35 se presentan las curvas dilatómetricas de las muestras SC-1200 °C-2h y SM-1200 °C-10 min, antes y después de los ciclos de fatiga térmica.

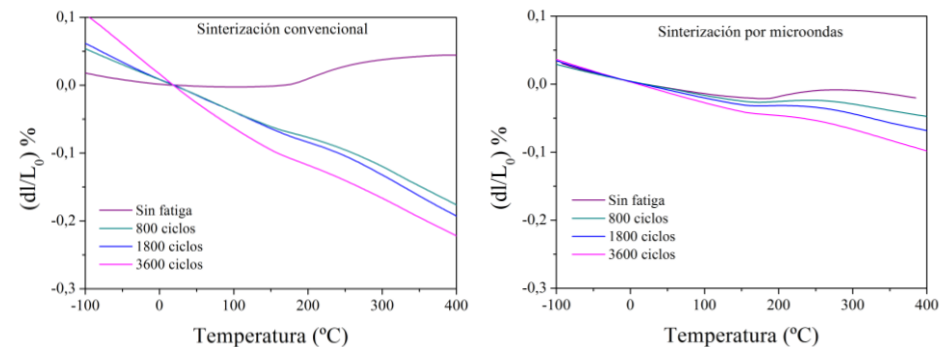


Figura 4.35. Curvas dilatométricas de las muestras SC-1200 °C-2h y SM-1200 °C-10 min, antes y después de los ciclos de fatiga térmica.

Se puede apreciar como, para ambas muestras, los ciclos de fatiga térmica derivan en una disminución de los valores de $(dl/L_0) \%$ con la temperatura, hacia valores más negativos, es decir, las muestras cicladas contraen con la temperatura en función del número de ciclos térmicos. Esta tendencia está más marcada en el caso de las muestras obtenidas por métodos convencionales.

Los valores de coeficiente de expansión térmica calculados a partir de las curvas dilatométricas, Figura 4.36, muestran la misma tendencia: a mayor número de ciclos térmicos los valores de CET son más negativos en todo el rango de temperatura para ambas muestras. En el caso de la muestra SC, los valores de CET que inicialmente eran positivos, descienden hacia valores negativos de una manera muy marcada. Este descenso es más moderado en el caso de las muestras sinterizadas por microondas.

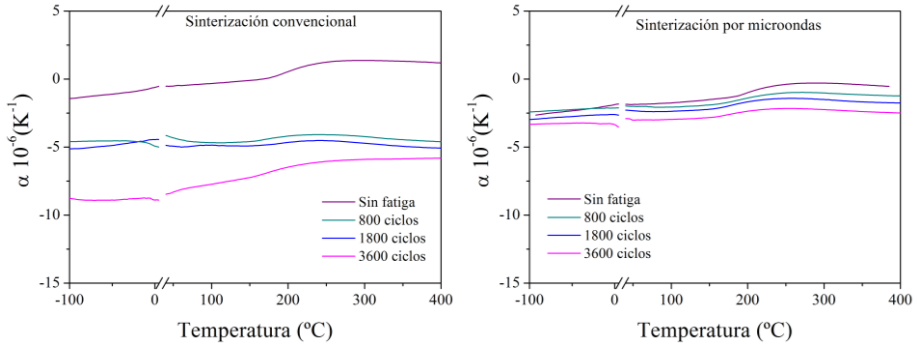


Figura 4.36. Curvas de coeficiente de expansión térmica de las muestras SM-1200 °C-10 min y SM-1200 °C-10 min, antes y después de los ciclos de fatiga térmica

Como ya se ha explicado antes, existe una relación entre el número de microgrietas presentes en la microestructura y el descenso del CET hacia valores más negativos [17, 18, 27]. Una mayor presencia de grietas disminuye los valores de CET, sin embargo esta disminución, no depende únicamente del número de grietas presentes, sino que depende también del método de sinterización empleado. La muestra obtenida mediante SM, inicialmente no presentaba microgrietas, sin embargo, el CET era negativo. Después de los ciclos térmicos, la aparición de microfisuras ha provocado un descenso en las propiedades mecánicas y térmicas de la muestra. En cambio, la muestra obtenida por SC, que ya presentaba grietas tras la sinterización, ha manifestado una mejora en las propiedades mecánicas con los ciclos térmicos. Sin embargo, térmicamente, esta muestra es más inestable frente a ciclos de fatiga térmica que la obtenida por SM.

Tabla 4.15. Coeficientes de expansión térmica de los materiales LAS sinterizados a diferentes temperaturas y procesados.

MUESTRA	CICLOS DE FATIGA TÉRMICA	CTE (10^{-6}K^{-1}) de -100 a 400 °C	CTE (10^{-6}K^{-1}) de 20 a 400 °C
SC-1200 °C-2h	0	0.1 ± 0.8	0.6 ± 0.7
SC-1200 °C-2h	800	-4.8 ± 0.3	-4.8 ± 0.3
SC-1200 °C-2h	1800	-4.4 ± 0.4	-4.3 ± 0.3
SC-1200 °C-2h	3600	-7.2 ± 0.9	-6.7 ± 0.8
SM-1200 °C-10 min	0	-1.3 ± 0.8	1.0 ± 0.6
SM-1200 °C-10 min	800	-1.7 ± 0.3	-1.5 ± 0.3
SM-1200 °C-10 min	1800	-2.1 ± 0.4	-1.8 ± 0.3
SM-1200 °C-10 min	3600	-2.7 ± 0.3	-2.5 ± 0.3

4.6. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL ALUMINOSILICATO DE LITIO

Para poder evaluar el efecto de la temperatura en la estructura cristalina de la β -eucryptita, se han llevado a cabo medidas de difracción de rayos X con temperatura. Se ha estudiado la evolución de los difractogramas obtenidos, determinando los parámetros de red y la estructura cristalina, TDX, (termodifractometría). Los cambios observados se relacionarán con las variaciones del CET.

Las muestras seleccionadas para este estudio han sido las que presentaban una mayor variación en los valores del CET entre sí: SC-1300 °C-2h y SM-1250 °C-5 min. El estudio se realizó también al polvo de partida, así como a una muestra de SC-1300 °C con una estancia de 12h. De esta manera, se podrá evaluar qué contribución tiene en las propiedades dilatométricas el procesado del material, sinterización convencional o no-convencional de microondas, así cómo la componente debida al tamaño de grano.

Los estudios termodifracrométricos se han realizado en un difractor Bruker D8 Advance Vantec equipado con una cámara de temperatura variable HTK 2000. Los difractogramas se han registrado en intervalos angulares de $15^\circ < 2\theta < 80^\circ$ cada 15° en 2θ , con un tiempo por paso de 0.03 segundos, a intervalos de medida de 50 °C. El rango de temperatura engloba desde temperatura ambiente hasta 400 °C, con un incremento de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre cada difractograma. Para cada material se han registrado dos ciclos de calentamiento y enfriamiento, de esta manera, también se podrá evaluar la historia térmica en función de la técnica de sinterización.

Los resultados obtenidos se han analizado mediante un afinamiento Rietveld, empleando la opción cíclica del programa FullProf, con el fin de seguir la evolución térmica de los parámetros de celda de cada material y observar, si se produce alguna variación estructural.

En la Figura 4.37, se presenta la evolución de los parámetros cristalográficos a , c , c/a y V en función de la temperatura, del polvo de partida LAS y las muestras sinterizadas SC-1300 °C-2h, SC-1300 °C-12h y SM-1250 °C-5 min.

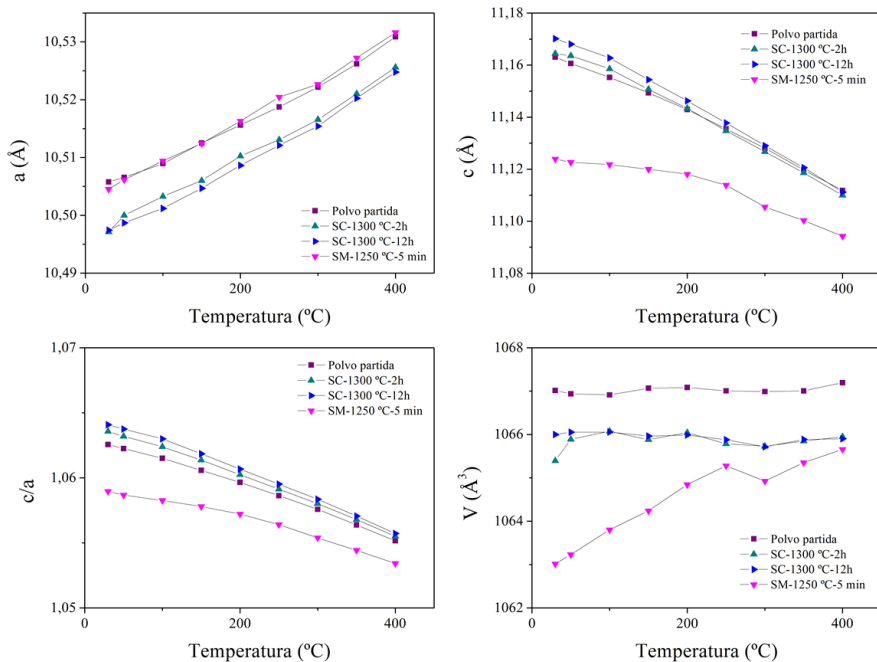


Figura 4.37. Evolución de los parámetros cristalográficos a , c , c/a y V en función de la temperatura.

Se puede comprobar la alta anisotropía que presentan los materiales de β -eucryptita. Los valores del eje cristalográfico a (que equivale al eje b) aumenta con la temperatura, mientras que los valores del eje c disminuyen para todos los materiales ensayados [29-31]. Un dato importante, es que el proceso de sinterización influye en estas variaciones dimensionales. Las muestras obtenidas por convencional muestran un comportamiento similar entre sí, a pesar de la diferencia de tiempo de procesado entre ambas (2 y 12 h). Sin embargo, la muestra sinterizada por microondas presenta mayores valores de a y menores valores de c . Esto da lugar a una relación c/a menor que en las muestras sinterizadas por convencional. Por lo tanto, un menor valor en c/a indicaría un

aumento en el desorden de la estructura, lo que provocaría una menor anisotropía en la expansión [29, 32].

El volumen del dominio cristalino, se mantiene prácticamente constante para las muestras obtenidas por convencional, sin embargo, la muestra obtenida por microondas presenta un aumento en el volumen cristalino con la temperatura, el cual es más notable hasta los ~ 250 °C.

En la Figura 4.38, se representa para cada una de las muestras ensayadas, la evolución de los parámetros cristalográficos a y c en función de la temperatura durante dos ciclos de calentamiento y dos ciclos de enfriamiento.

La muestra que más historia térmica presenta es la sinterizada por microondas. Los valores del primer calentamiento son inferiores a los que se obtienen en el primer ciclo de enfriamiento y en los siguientes ciclos calentamiento-enfriamiento hasta los ~ 250 °C. El rápido enfriamiento llevado a cabo en la sinterización por microondas, podría provocar una congelación de la estructura con un mayor desorden del que debería presentar a temperatura ambiente. Al calentar la muestra de nuevo, con velocidades de calentamiento menores (10 °C \cdot min $^{-1}$), la estructura cristalina se libera del mayor desorden que presenta, liberando así a la estructura de la historia térmica del material. En los siguientes ciclos de enfriamiento y calentamiento, los parámetros cristalográficos evolucionan con la temperatura siguiendo el mismo camino.

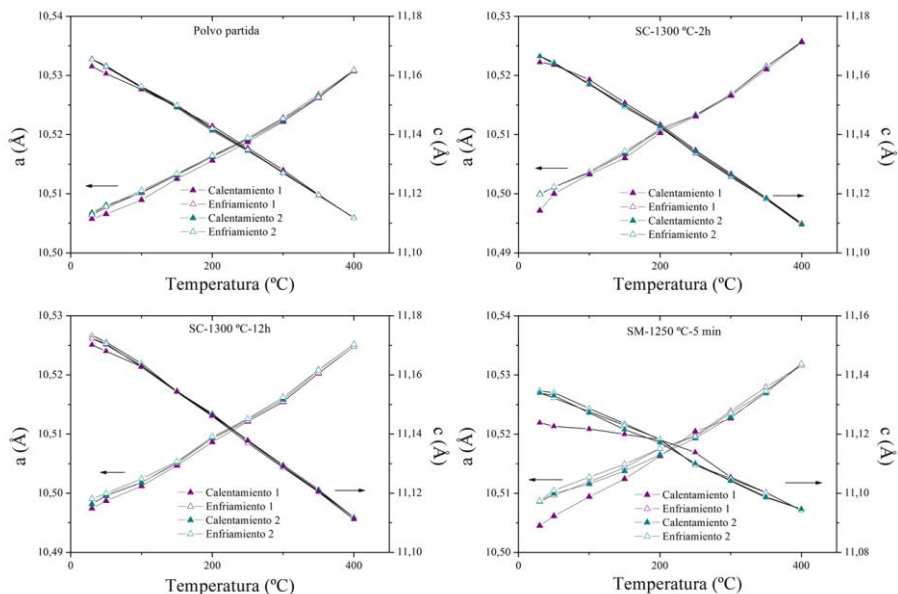


Figura 4.38. Evolución de los parámetros cristalográficos a y c en función de la temperatura durante dos ciclos de calentamiento y dos ciclos de enfriamiento.

En las muestras obtenidas por métodos convencionales, la historia térmica del material debida al ciclo de sinterizado apenas es notable. Este hecho es lógico, ya que las velocidades de calentamiento y enfriamiento llevadas a cabo en la sinterización y en este estudio con temperatura son las mismas ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

En la Figura 4.39, se representa, para cada una de las muestras ensayadas, la evolución del volumen del dominio cristalino en función de la temperatura durante dos ciclos de calentamiento y dos ciclos de enfriamiento.

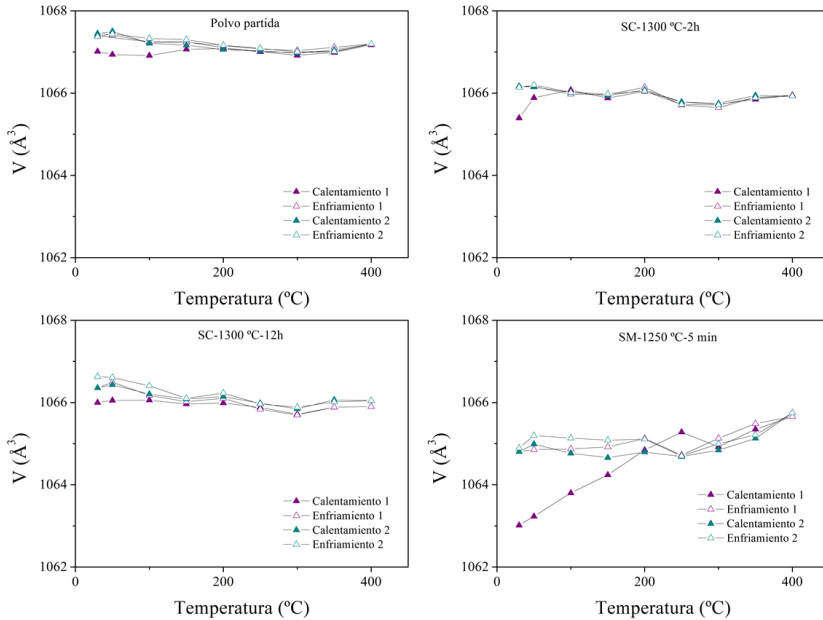


Figura 4.39. Evolución de V en función de la temperatura durante dos ciclos de calentamiento y dos ciclos de enfriamiento.

Al igual que se observaba con los ejes cristalográficos a y c , la muestra SM-1250 $^{\circ}\text{C}$ -5 min presenta un comportamiento diferente en el primer calentamiento que en los enfriamientos y calentamientos sucesivos. El volumen aumenta considerablemente según se va calentando la muestra hasta llegar a los ~ 250 $^{\circ}\text{C}$, temperatura a la cual comienza a estabilizarse. En los demás ciclos el volumen se mantiene relativamente estable, salvo por el punto de inflexión que tiene lugar a los ~ 250 $^{\circ}\text{C}$. Tal y como se ha comentado anteriormente, este punto de inflexión, puede ser debido al cambio de estructura ordena-desordenada [29].

En las muestras obtenidas por método convencional, SC-1300 °C-2h, SC-1300 °C-12h, se observa una ligera diferencia en el primer ciclo de calentamiento a temperaturas bajas. La muestra sinterizada con 2h de estancia presenta un comportamiento cristalográfico más estable con la temperatura, que la muestra con 12h de estancia, donde se puede observar un ligero aumento en los valores de volumen al aumentar los ciclos de temperatura, a pesar de que la tendencia de los valores sea la misma. En ambos casos, los valores de volumen, presentan un punto de inflexión en ~ 200 °C. Este punto de inflexión, no es tan acusado como en el caso de la muestra obtenida por microondas, produciéndose a una temperatura menor. Por lo tanto, una conclusión importante, es que la relación orden/desorden en la estructura de la β -eucryptita es dependiente del método de sinterización empleado.

En la Figura 4.40, se muestran los valores de dilatometría de las muestras SM-1250 °C-5 min, SC-1300 °C-2h y, SC-1300 °C-12h, en función de la temperatura. La muestra obtenida por microondas, presenta un comportamiento más estable frente a la temperatura y los ciclos térmicos que las obtenidas por sinterización convencional. Así como a nivel cristalino, la historia térmica del material debida a su proceso de sinterización, era más notable en el caso de la sinterización por microondas, a nivel macroscópico, más concretamente en términos de dilatación térmica, las muestras obtenidas por convencional presentan mayor contribución debida a la historia térmica. Es decir, en ambas muestras obtenidas por método convencional, el segundo y tercer ciclo dilatométrico sigue el mismo recorrido con la temperatura, en cambio, el primer ciclo difiere de los otros dos. Esta diferencia entre el primer ciclo dilatométrico y los siguientes, es más notoria según aumenta el tiempo de sinterización.

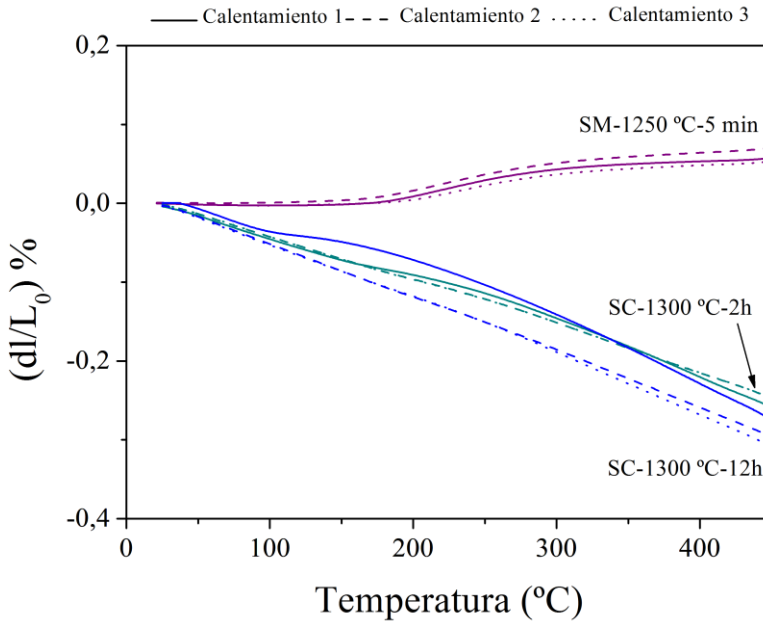


Figura 4.40. Curvas dilatométricas de tres ciclos térmicos de las muestras SC-1300 °C-2h, SC-1300 °C-12h y SM-1250 °C-5 min.

En la Figura 4.41, se presentan los valores de CET de las muestras SM-1250 °C-5 min, SC-1300 °C-2h y, SC-1300 °C-12h en función de la temperatura calculados a partir de las curvas dilatométricas. La presencia de un mayor número de microgrietas en la muestra SC-1300 °C-2h, debido al tamaño de grano y el método de sinterización empleado, promueve el descenso del CET hacia valores más negativos. La muestra SC-1300 °C-12h, con mayor tiempo de sinterización, presenta un CET más negativo que con 2h de estancia, lo que supondría que el número de microgrietas presente en esta muestra sea mayor.

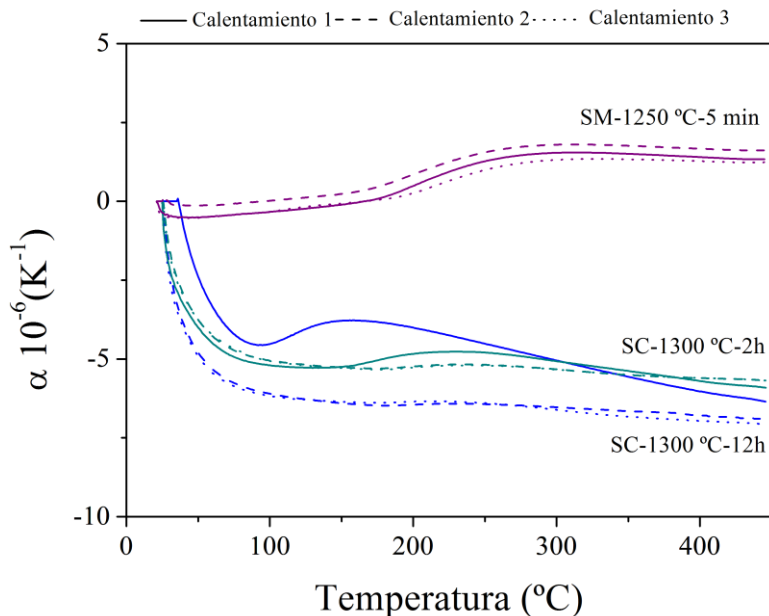


Figura 4.41. Coeficiente de expansión térmica, de tres ciclos térmicos, de las muestras SM-1250 °C-5 min, SC-1300 °C-2h y, SC-1300 °C-12h.

En la Figura 4.42, se presentan las imágenes de MEB-EC obtenidas a partir de las superficies de fractura de las muestras SM-1250 °C-5 min, SC-1300 °C-2h y, SC-1300 °C-12h. El tamaño de grano de cada una de ellas es: 2.1, 5.2 y 8.7 μm , respectivamente. Se puede comprobar que un tiempo de estancia de 12h ha derivado en un engrosamiento de grano del $\sim 40\%$ respecto a la misma muestra con sólo 2h, y del $\sim 75\%$ respecto a SM-1250 °C-5 min. Este crecimiento de grano, ha provocado una mayor microfisuración de la muestra a nivel granular, lo que conduce a que los valores de CET sean más negativos, como ya se ha visto en los apartados anteriores de este Capítulo [18, 27].

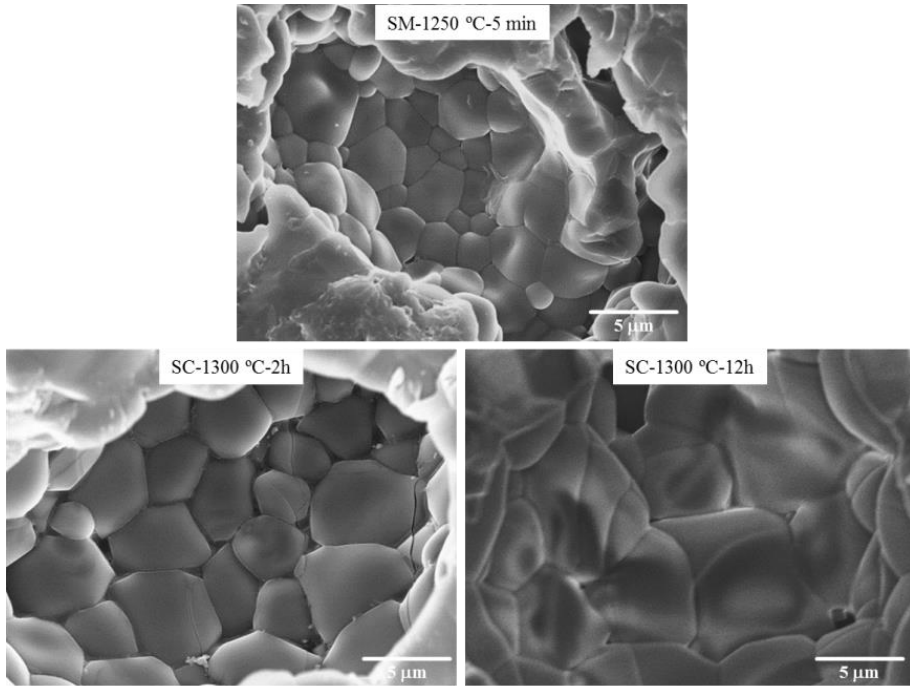


Figura 4.42. Imágenes de MEB-EC de superficie de fractura de las muestras SM-1250 °C-5 min, SC-1300 °C-2h y, SC-1300 °C-12h.

En la Figura 4.41, se aprecia el diferente recorrido de los valores de CET a lo largo de los distintos ensayos térmicos. Estas diferencias son más notables en el caso de las muestras sinterizadas por convencional, donde se puede apreciar, cómo en el primer ciclo térmico, los valores de CET son mayores que en los dos ciclos siguientes. A su vez, también se puede ver, cómo esta diferencia es más acusada al aumentar el tiempo de estancia de la sinterización. En ambos casos, los valores de CET del primer ciclo son menos negativos que en los ciclos posteriores, esto indicaría una menor anisotropía en la expansión térmica, es decir, un mayor desorden estructural. Estos resultados, son consistentes con los obtenidos en el análisis de la estructura cristalina, dónde se ha estudiado que el

desorden que provoca el ciclo de sinterizado en la estructura, se ve aliviado con un segundo ciclo térmico.

Otro detalle que se aprecia en la Figura 4.41, es el cambio de tendencia en los valores de CET que presentan todas las muestras ensayadas. Este cambio, se produce a mayor temperatura en el caso de la muestra sinterizada por microondas (~ 250 °C) respecto a las obtenidas por métodos no convencionales (~ 200 °C). En el caso de la muestra SC-1300 °C-12h, la temperatura a la que se produce este cambio es menor que en el primer ciclo (~ 150 °C). La interpretación de este cambio de tendencia, está relacionada con la variación en los parámetros cristalográficos a y c , y con el aumento de temperatura, pasando de ser una estructura ordenada a una estructura con cierto desorden que aumenta con la temperatura.

Por lo tanto, se puede concluir que la muestra obtenida por microondas necesita una temperatura mayor para comenzar a desordenarse. En las muestras obtenidas por método convencional, a mayor tamaño de grano, menor temperatura necesaria para comenzar a desordenarse.

4.7. CONCLUSIONES

- La técnica de sinterización no-convencional de microondas ha demostrado ser una potente herramienta en la obtención de materiales densos de LAS, con buenas propiedades mecánicas y térmicas. Las propiedades dieléctricas del material LAS, han permitido su sinterización controlada, sin emplear susceptores.

■ El calentamiento volumétrico llevado a cabo en la sinterización por microondas, ha conducido a la obtención de materiales de LAS con densificaciones cercanas a la teórica sin el empleo de presión asistida; tamaños de grano menores que los obtenidos por otras técnicas, con menor tensión interna en la microestructura y por lo tanto menor microagrietamiento. Los valores mecánicos obtenidos muestran un rango de propiedades mecánicas en función de las condiciones de sinterizado, acordes con los métodos no-convencionales. Las medidas de coeficiente de expansión térmica demuestran que estos materiales son los que presentan valores más controlados y cercanos a cero, en un amplio intervalo de temperaturas.

■ Los ciclos de fatiga térmica, han demostrado que la muestra sinterizada mediante microondas, es más estable térmicamente que la obtenida por método convencional. La aparición de microfisuras con los ciclos térmicos ha derivado en un descenso en las propiedades mecánicas y térmicas de la muestra.

■ El estudio de la evolución de la estructura cristalina con la temperatura evidencia que la muestra sinterizada por microondas presenta un mayor historial térmico debido al proceso de sinterización que la muestra sinterizada por convencional. El mayor desorden en la estructura producido por la sinterización, se pierde en el primer ciclo de calentamiento.

4.8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. Edeson, G. S. Aglietti y A. R. L. Tatnall, «Conventional stable structures for space optics: Te state of te art,» *Acta Astronautica*, vol. 66, pp. 13-32, 2010.
- [2] «<http://www.space.com/12989-nasa-james-webb-space-telescope-mirrors.html>,» 2012.
- [3] «http://www.esa.int/esaMI/Technology/SEMBD6ZNZBG_0.html,» 2012.
- [4] P. S. Carlin, *Lightweight mirror system for spacecraft: An overview of materials and manufacturing needs*, Aerospace Conference Proceeding IEEE, 2000.
- [5] L. E. Matson y D. H. Mollenuer, «Advanced materials ans processes for large. ligtweight, space-based mirrors,» *The Amptiac Quarterly*, vol. 8, pp. 67-74, 2004.
- [6] «http://www.us.schott.com/mexicana/spanish/products/optics_devices/zerodur.html,» 2012.
- [7] «http://www.cesic.de/cesic_ecm_achievements.html,» 2012.
- [8] H. Bach y D. Krause, *Low termal expansion glass ceramic*, Schott Series on Glas Ceramics, Springer-Verlag, 1995.
- [9] R. Roy, D. M. Roy y E. F. Osborn, «Compositional and stability relationsips among te litium aluminosilicates: eucryptite, spodumene, and

- petalite,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 33, pp. 152-159, 1950.
- [10] E. J. Smoke, «Ceramic composition having negative linear thermal expansion,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 34, pp. 87-90, 1951.
- [11] J. M. González Peña, «Materiales cerámicos de bajo coeficiente de dilatación, a base de silicoaluminatos de litio,» *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 7, pp. 333-355, 1968.
- [12] R. Roy y E. F. Osborn, «The system lithium micasilicate-spodumene-silica,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 57, pp. 313-318, 1974.
- [13] L. D. Wang, Z. W. Xue, Y. Ciu, K. P. Wang, Y. J. Qiao y W. D. Fei, «Thermal mismatch induced disorder of beta-eucryptite and its effect on thermal expansion of beta-eucryptite/Al composites,» *Composites Science Technology*, vol. 71, pp. 1613-1617, 2012.
- [14] J. S. Moya, A. G. Verduch y M. Hortal, «Thermal expansion of beta-eucryptite solid solution,» *Transition British Ceramic Society*, vol. 76, pp. 177-178, 1974.
- [15] R. Roy, D. K. Agrawal y H. A. McKinstry, «Very low thermal expansion coefficient materials,» *Annual Reviewer Materials Science*, vol. 19, pp. 59-81, 1989.

- [16] O. García-Moreno, W. K. Kriven, J. S. Moya y R. Torrecillas, «Alumina region of thea litium aluminosilicate system: a new window for temperature ultrastable materials design,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, pp. 2039-2041, 2013.
- [17] T. Ogiwara , Y. Noda, K. Shoji y O. Kimuray, «Low-temperature sintering of high-strength beta-eucryptite ceramics with low thermal expansion using $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$ as a sintering additive,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, pp. 1427-1433, 2011.
- [18] A. Shyam, J. Muth y E. Lara-Curzio, «Elastic properties of beta-eucryptite in the glassy and microcracked crystalline states,» *Acta Materialia*, vol. 60, pp. 5867-5876, 2012.
- [19] O. García-Moreno, A. Fernández,, S. Khainakova y R. Torrecillas, «Negative thermal expansion of lithium aluminosilicate ceramics at cryogenic temperatures,» *Scripta Materialia* , vol. 63, pp. 170-173, 2010.
- [20] R. Torrecillas, A. Fernández y O. García-Moreno, «Materiales basados en aluminosilicatos de litio con coeficiente de expansión térmica negativos en un amplio intervalo de temperatura, procedimiento y preparación». España Patente 2 341 081, 2010.
- [21] O. García-Moreno, A. Fernández y R. Torrecillas, «Solid state sintering of very low and negative thermal expansion ceramics by Spark Plasma Sintering,» *Ceramics International*, vol. 37, pp. 1079-1083, 2011.
- [22] S. Charmond, C. P. Carry y D. Bouvard, «Densification and

- microstructure evolution of Y-tetragonal zirconia polycrystal powder during direct and hybrid microwave sintering in a single-mode cavity,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, pp. 1211-1221, 2010.
- [23] A. Borrell, M. D. Salvador, F. L. Peñaranda-Foix y J. M. Catala-Civera, «Microwave sintering of zirconia materials: mechanical and microstructural properties,» *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 10, pp. 313-320, 2013.
- [24] W. Chen, J. E. Garay, J. R. Groza, Z. A. Munir y U. Anselmi-Tamburini, «Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. Effect of dc pulsing on reactivity,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 394, pp. 132-138, 2005.
- [25] R. L. Coble, «Sintering crystalline Solids I. Intermediate and final state diffusion models,» *Journal of Applied Physics*, vol. 32, pp. 787-793, 1961.
- [26] A. Pelletant, H. Reveron, J. Chevalier, G. Fantozzi, L. Blanchard, F. Guinot y F. Falzon, «Grain size dependence of pure beta-eucryptite thermal expansion coefficient,» *Materials Letters*, vol. 66, pp. 68-71, 2012.
- [27] G. Bruno, V. O. Garlea, J. Muth, A. M. Efremov, T. R. Watkins y A. Shyam, «Microstrain temperature evolution in beta-eucryptite ceramics: Measurement and model,» *Acta Materialia*, vol. 60, pp. 4982-4996, 2012.
- [28] S. Ramalingam y I. E. Reimanis, «Effect of doping on the thermal expansion of beta-eucryptite prepared by sol-gel methods,» *Journal of the*

American Ceramic Society, vol. 95, pp. 2939-2943, 2012.

- [29] O. García-Moreno, S. Khainakov y R. Torrecillas, «Comportamiento de la eucryptita a alta temperatura mediante estudio in situ por difracción de Rayos X,» *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 51, pp. 145-150, 2012.
- [30] W. I. Abdel-Fattah, F. M. Ali y R. Abdellah, «Lithium porcelains as promising breeder candidates II. Structural changes induced by fast neutron irradiation,» *Ceramics International*, vol. 23, pp. 471-481, 1997.
- [31] W. W. Pillars y D. R. Peacor, «The crystal structure of beta eucryptite as a function of temperature,» *American Mineralogist*, vol. 58, pp. 681-690, 1973.
- [32] H. Xu, «Structural mechanisms underlying near-zero thermal expansion in beta-eucryptite: A combined synchrotron x-ray and neutron Rietveld analysis,» *Journal of Materials Research*, vol. 14, pp. 3138-3151, 1999.

CAPÍTULO 5

COMPOSITES DE

ALUMINOSILICATO DE LITIO

5. COMPOSITOS DE ALUMINOSILICATO DE LITIO

5.1. INTRODUCCIÓN

Muchas de las tecnologías actuales requieren materiales con una combinación inusual de propiedades, imposibles de conseguir con metales, cerámicas, materiales carbonosos y polímeros por separado. El desarrollo de nuevos materiales compuestos con una adecuada combinación de propiedades, se ha convertido durante los últimos años en un desafío desde un punto de vista científico y tecnológico. Una forma de alcanzar propiedades únicas, inalcanzables en materiales monolíticos, es mediante la inclusión o formación de una o más fases en el rango nanométrico.

Las cerámicas estructurales avanzadas poseen una combinación de propiedades como son alta dureza, alta resistencia mecánica, resistencia al desgaste, a la corrosión, al choque térmico, a la abrasión... durabilidad a largo plazo, etc. Sin embargo, las cerámicas presentan baja conductividad eléctrica y térmica, junto a una baja tenacidad, comparada con la de los metales o materiales carbonosos.

En este capítulo, se ha estudiado cómo se verán afectadas las propiedades finales de materiales de aluminosilicato de litio al añadirles una segunda fase nanométrica. Para llevar a cabo este estudio, se han seleccionado dos materiales nanométricos de distinta naturaleza con posibilidades interesantes como es la alúmina y el grafeno. A continuación, se hace una descripción de las características más destacadas de cada uno de estos materiales.

5.1.1. ALUMINA

La alúmina (Al_2O_3) es uno de los materiales cerámicos más estudiados debido a su importancia industrial y al elevado número de productos en los que se emplea. Existen numerosos polimorfos metaestables de este óxido de aluminio, pero es la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, tradicionalmente denominada corindón, la única estructura termodinámicamente estable en un amplio rango de temperaturas. Las estructuras metaestables de la Al_2O_3 se puede dividir en dos amplias categorías: cúbica centrada en las caras (FCC, del inglés *face centered cubic*) y hexagonal compacta (HCP, del inglés *hexagonal close-packed*). La distribución de los cationes dentro de cada subgrupo es lo que origina los diferentes polimorfismos. Basados en el empaquetamiento FCC se encuentran los polimorfos γ , η , χ (cúbicos), θ (monoclínico) y δ (ortorrómbico) y basados en el empaquetamiento HC, los polimorfos α (hexagonal), κ (ortorrómbico) y β (hexagonal) [1, 2].

En la Figura 5.1, se muestra dos de las rutas de procesamiento más empleadas en la obtención de las distintas fases metaestables de la alúmina.

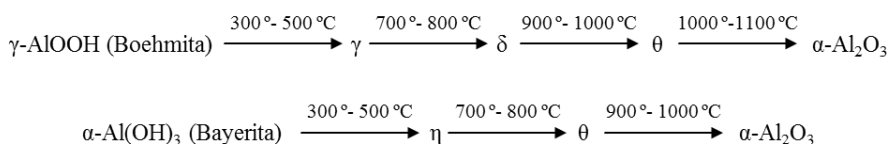


Figura 5.1. Rutas más empleadas en la obtención de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En este trabajo, para la obtención de materiales compuestos, se ha seleccionado $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La estructura del corindón puede describirse como un empaquetamiento hexagonal compacto de iones oxígeno formando capas

paralelas al plano (0001). Los cationes Al^{3+} , cuyo radio iónico es de 0.54 \AA , ocupan los intersticios octaédricos entre las capas formadas por los iones O^{2-} (radio iónico = 1.35 \AA). Cada ión de Al^{3+} se encuentra coordinado octaédricamente con 6 iones oxígeno. Sólo $2/3$ de los intersticios octaédricos están ocupados por iones Al^{3+} para mantener el balance de carga. La red, por tanto, consiste básicamente en capas alternas de iones de oxígeno y aluminio [3] (Figura 5.2).

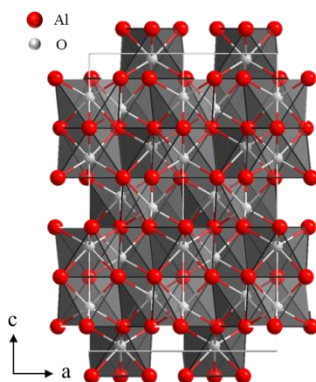


Figura 5.2. Estructura hexagonal de la alúmina.

La fase α de la alúmina es comúnmente empleada a nivel industrial debido a las características que presenta: buena resistencia mecánica, elevada dureza y resistencia al desgaste, mayor estabilidad térmica (desde la temperatura ambiente hasta la fusión a $2015 \text{ }^\circ\text{C}$), resistencia a la corrosión, biocompatible, etc. Gracias a estas propiedades, la alúmina se convierte en una perfecta candidata para una amplia variedad de aplicaciones, tanto funcionales como estructurales: ópticas, térmicas, eléctricas, biomédicas, etc [4].

En la Tabla 5.1 se indican algunas de las propiedades más significativas de la α - Al_2O_3 comercial.

Tabla 5.1. Propiedades físicas y mecánicas de la α - Al_2O_3 de 99.9 % de pureza.

PROPIEDAD	VALOR
Color	Blanco translúcido
Temperatura de fusión (°C)	2100
Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	3.985
Módulo de Young (GPa)	380
Dureza Vickers (GPa)	15-20
Resistencia a la tracción (MPa)	260-300
Resistencia a la compresión (MPa)	2200-2600
Tenacidad ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	2.7-4.2
Conductividad térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	20-30

5.1.2. GRAFENO

El término grafeno se propuso en 1986 para definir a cada una de las capas del grafito. En 2004, los científicos de Cambridge, K. Novoselov y A. Geim consiguieron aislar láminas individuales de grafeno utilizando una técnica de exfoliación mecánica conocida como “Scotch Tape”, que consiste en la exfoliación repetida de una pieza de grafito empleando cinta adhesiva. Hasta ese momento se creía que el grafeno sólo podía existir como constituyente básico de otros materiales gráficos, ya que se suponía que los cristales estrictamente bidimensionales eran termodinámicamente inestables, por lo que su obtención aislada abrió la puerta a una nueva línea de investigación, la de los materiales bidimensionales [5].

En 2010, estos investigadores fueron galardonados con el Premio Nobel de Física por sus innovadores experimentos con el grafeno, un material

bidimensional con unas propiedades físico-químicas extraordinarias (Figura 5.3).

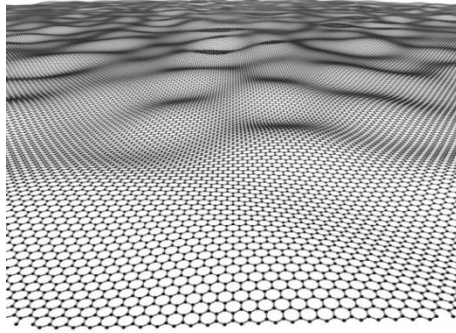


Figura 5.3. Dibujo de una lámina monodimensional de grafeno.

El grafeno es una estructura formada por una única lámina de carbono con empaquetamiento hexagonal en la que la distancia C-C es de 0.142 nm. Su espesor, correspondiente a un solo átomo de carbono, le confiere alguna de sus extraordinarias propiedades, entre las cuales cabe destacar:

- Es casi completamente transparente. Absorbe sólo el 2.3 % de la intensidad de la luz, independientemente de la longitud de onda. El grafeno suspendido no tiene color [6].

- Posee una alta densidad. La celda unidad hexagonal del grafeno contiene dos átomos de carbono y tiene un área superficial de 0.052 nm^2 . De este modo, su densidad es $0.77 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$.

- Es el material más resistente desde un punto de vista mecánico. Tiene una resistencia mecánica de $42 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ (tensión a rotura), lo que equivaldría a ser 100 veces la del acero [7].

■ Tiene un gap de energía nulo lo que hace que este material se comporte simultáneamente como metal y semiconductor [5]. Conduce la electricidad tan bien como el cobre: su conductividad eléctrica es $0.96 \cdot 10^8 (\Omega \cdot m)^{-1}$. Debido a la disposición espacial de los átomos de carbono en el grafeno y al tipo de enlace entre los carbonos, los electrones se desplazan sobre su superficie a una velocidad sin precedentes en ningún otro material: $\sim 1000 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, tan sólo 300 veces inferior a la velocidad de la luz en el vacío.

■ Prácticamente no tiene efecto Joule. Desde un punto de vista estructural, la distribución a nivel atómico en el grafeno proporciona un camino sin obstáculos para la circulación de los electrones, por lo tanto, el choque de los electrones con los átomos es menor, produciendo un menor efecto Joule. [8].

■ La conductividad térmica del grafeno está dominada por el movimiento de fonones siendo $\sim 5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. El cobre a temperatura ambiente tiene una conductividad térmica de $401 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 10 veces inferior a la del grafeno [9].

■ Es igual de ligero y más flexible que las fibras de carbono.

■ Es capaz de soportar la radiación ionizante.

■ Tiene alta movilidad de portadores, así como un bajo nivel de ruido, lo que permite que sea utilizado como canal en transistores de campo (en inglés, *Field-Effect Transistor o FET*) [10].

■ Puede reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades. Este hecho dota a este material de un gran potencial de desarrollo siendo una de las líneas de investigación que mayor interés despierta dentro de la comunidad científica

La obtención del grafeno ha abierto una nueva era en el campo de la Química Física y de la Ciencia de Materiales [11]. En la última década, han surgido un gran número de aplicaciones debido a sus propiedades electrónicas, mecánicas, ópticas y térmicas. En el campo de la electrónica se están produciendo tintas conductoras basadas en grafeno que se pueden utilizar para fabricar antenas de identificación por radiofrecuencia y contactos eléctricos. Además, el grafeno permite desarrollar pantallas ultrafinas flexibles, planas y transparentes, lo que ha revolucionado el mundo de la telefonía móvil y las pantallas táctiles.

Actualmente, se están desarrollando prototipos de grafeno para informática, concretamente para transistores de microprocesadores. Además, se prevé conseguir grandes avances en el área de las telecomunicaciones donde se está empleando para desarrollar la próxima generación de dispositivos (fotodetectores y antenas) que serán decenas o cientos de veces más rápidos que los actuales, consiguiendo así conexiones de Internet ultrarrápidas, debido a la enorme movilidad y velocidad de los electrones en este material.

Para este tipo de aplicaciones es necesario emplear grafenos de muy alta calidad, sin vacantes ni grupos funcionales. Sin embargo, para otro tipo de aplicaciones como es el almacenamiento de energía (baterías y supercondensadores), catálisis, sensores o reducción selectiva de contaminantes estos defectos en las láminas grafénicas pueden ser rentabilizados.

5.2. COMPOSITES LAS/Al₂O₃

El interés y las características del aluminosilicato de litio, han sido detallados y justificados en el Capítulo 4 de esta Tesis. Su elevada estabilidad dimensional con la temperatura, lo convierte en un material con una funcionalidad excepcional. Mejorar otras propiedades como pueden ser las mecánicas, eléctricas o dieléctricas sin empeorar las dilatómetricas, no es una tarea fácil. Una posibilidad de abordarla, es mediante el empleo de segundas fases perfectamente seleccionadas y procesadas.

Una alternativa para conseguir mejorar las prestaciones mecánicas de los materiales de LAS, sería la incorporación de una segunda fase que se caracterice por tener un excelente comportamiento mecánico y estabilidad química como es la alúmina. Con el uso de nanopartículas de alúmina dispersas en matrices con bajo coeficiente de expansión térmica (CET) se pretende, al mismo tiempo que se ajusta el CET, próximo a cero, introducir distintos mecanismos de reforzamiento por tensiones residuales que mejoren el rendimiento mecánico de los composites finales. Hay que tener en cuenta que la incorporación de esta fase, además de hacer necesario un reajuste de las condiciones de sinterización, puede tener implicaciones en la composición de fases del material final, por su posible reacción con el sistema LAS.

En este apartado, se estudiará el sistema LAS/Al₂O₃, obtenido mediante sinterización no-convencional por microondas. Para ello, se emplearán dos aluminosilicatos de litio de síntesis con diferentes composiciones, y se evaluará la posible reacción con la Al₂O₃, así como su influencia en las propiedades mecánicas, térmicas y dieléctricas de los composites finales.

5.2.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA

La elección de los materiales de partida es un punto fundamental para obtener compuestos finales con unas propiedades establecidas. En el caso de los aluminosilicatos de litio, el diagrama de fases establece una estrecha ventana composicional en la que la fase cristalina corresponde a β -eucryptita (Figura 4.4). Ligeros cambios en la composición inicial del LAS derivan en compuestos finales con un amplio rango de valores mecánicos y térmicos [12]. En el Capítulo 4 de esta Tesis, la selección del aluminosilicato de litio estudiado, se realizó en base a estudios preliminares que señalaban la composición $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ (1:1.17:2.49) como la que proporcionaba mejores valores mecánicos. A partir de ese punto, el camino para incrementar la funcionalidad de estos materiales se centraba en la optimización de los métodos y parámetros de sinterización.

La incorporación de Al_2O_3 como segunda fase en el sistema LAS, podría provocar reacciones entre los componentes del composite LAS/ Al_2O_3 durante el proceso de sinterización, modificando la composición final de las fases del composite. La facilidad con la que estas reacciones no deseadas se produzcan va a depender, principalmente, de la composición inicial de LAS. Por lo tanto, se han seleccionado dos composiciones de LAS para llevar a cabo el estudio:

- $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 1:1.17:2.49 (en adelante, LAS1)
- $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 1:1.01:3.11 (en adelante, LAS2)

En ambos casos, el polvo de LAS ha sido obtenido por síntesis de laboratorio siguiendo el procedimiento explicado en el apartado 4.2 de esta Tesis. La elección de la primera composición, LAS1, se basa en las altas prestaciones

mecánicas y térmicas obtenidas en el Capítulo 4 de esta Tesis. La segunda composición, LAS2, ha sido estudiada en trabajos anteriores realizados en el grupo de investigación y en el Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN-CSIC). Esta composición ha resultado ser óptima para obtener composites LAS/Al₂O₃ con propiedades mejoradas, procesados tanto por métodos convencionales como por sinterización por descarga eléctrica pulsada (*Spark Plasma Sintering*, SPS) [13].

En la siguiente tabla, se resume el análisis químico del polvo de α -Al₂O₃ comercial TAIMEI TM-DAR, proporcionado por la casa Taimei Chemicals (Japón). La pureza del polvo es superior al 99.99 %.

Tabla 5.2. Análisis químico del polvo de α -Al₂O₃.

IMPUREZAS (ppm)										
Si	Fe	Na	K	Ca	Mg	Cu	Cr	Mn	Th	U
10	8	8	3	3	2	1	< 1	< 1	< 0.005	< 0.004

El tamaño medio de partícula obtenido a partir del análisis granulométrico, resultó de ~160 nm y la densidad real medida mediante picnometría de helio de 3.93 g·cm⁻³.

Los materiales estudiados en este apartado han sido procesados mediante molino de atrición de alta energía. Se ha trabajado con una relación LAS/Al₂O₃ de 85/15 % en peso, tanto para la mezcla con LAS1 como con LAS2. Una vez realizada la molienda, el polvo se tamizó por 63 micras, y se compacto isostáticamente empleando una presión de 200 MPa. Los compactos finales presentan unas dimensiones de 15 mm de alto por 10 mm de diámetro.

5.2.2. COMPOSITES LAS1/Al₂O₃

El procesado de los composites de LAS1/Al₂O₃ se ha realizado mediante sinterización por microondas a las temperaturas finales de 1100, 1200 y 1250 °C, con estancias a la máxima temperatura de 10 min en cada caso. Estas condiciones se han seleccionado a partir del estudio del LAS1 realizado en el Capítulo 4. Para poder evaluar la sinterización por microondas como método de procesado de los composites LAS1/Al₂O₃, se ha realizado también la sinterización convencional a las temperaturas de 1200 y 1300 °C con 2 horas de estancia. La elección de estas temperaturas de sinterización así como las proporciones entre fases, se ha basado en estudios anteriores [14].

Las densidades relativas de los materiales de LAS1/Al₂O₃ sinterizados convencionalmente y por microondas se muestran en la Tabla 5.3. Se han incluido los valores obtenidos del LAS1 monolítico, discutidos en el Capítulo 4, para considerarlos como referencia.

En el caso de la muestra de LAS1/Al₂O₃ sinterizada por microondas a 1100 °C con una estancia de 10 min, no ha sido posible medir sus propiedades mecánicas, ya que la muestra solo ha alcanzado una densidad de aproximadamente el 70 %.

Se observa cómo, en todos los casos, en las mismas condiciones de sinterización, las densidades relativas obtenidas para los composites LAS1/Al₂O₃, son inferiores a las obtenidas por el material LAS1 monolítico. Las temperaturas de sinterización empleadas, no han sido lo suficientemente enérgicas para obtener densidades cercanas a las teóricas en estos composites. De hecho, tanto las muestras obtenidas por convencional como las obtenidas por

microondas, muestran densidades mayores al incrementar la temperatura. Sin embargo, aumentar la temperatura de sinterización (> 1300 °C), podría provocar transformaciones de fase, vitrificación o reacciones entre los componentes de la mezcla.

Tabla 5.3. Densidades relativas de las muestras LAS1 y LAS1/Al₂O₃ sinterizadas en las distintas condiciones.

MATERIAL	TÉCNICA DE SINTERIZADO	CONDICIONES SINTERIZACIÓN	DENSIDAD RELATIVA (%)
LAS1	Convencional	1200 °C-2 h	88.9 ± 0.6
LAS1	Convencional	1300 °C-2 h	90.1 ± 0.5
LAS1	Microondas	1200 °C-10 min	98.6 ± 0.4
LAS1	Microondas	1250 °C-10 min	98.8 ± 0.4
LAS1/Al ₂ O ₃	Convencional	1200 °C-2 h	85.7 ± 0.6
LAS1/Al ₂ O ₃	Convencional	1300 °C-2 h	87.3 ± 0.6
LAS1/Al ₂ O ₃	Microondas	1200 °C-10 min	85.9 ± 0.5
LAS1/Al ₂ O ₃	Microondas	1250 °C-10 min	93.4 ± 0.4

Para comprobar si algunas de estas reacciones han tenido lugar, se ha realizado un análisis de difracción de rayos X al composite sinterizado mediante sinterización por microondas (SM) a la máxima temperatura (1250 °C), con una estancia de 10 min. El difractograma se muestra en la Figura 5.4.

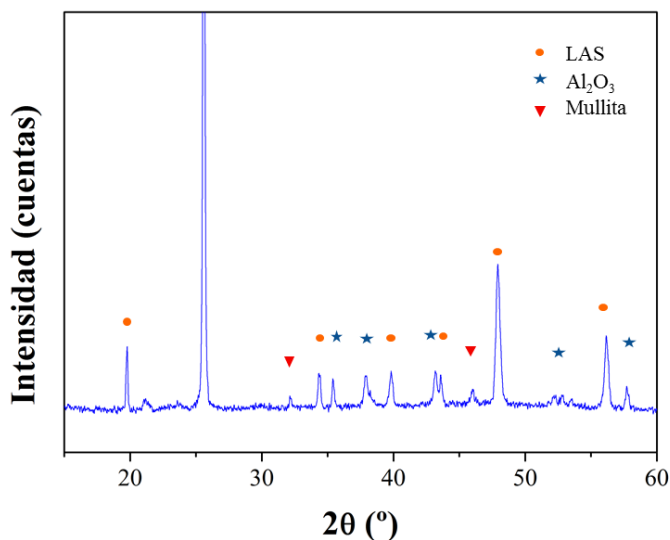


Figura 5.4. DRX de la muestras LAS1/Al₂O₃ sinterizada por microondas a 1250 °C-10 min.

La fase cristalina predominante del LAS, después de la sinterización, continua siendo la β -eucryptita, y la de la Al₂O₃ la fase α . Sin embargo, se puede apreciar la aparición de picos de menor intensidad, correspondientes a la mullita (PDF 150776). Estos picos evidencian la reacción que ha tenido lugar entre el LAS1 y la Al₂O₃ durante la sinterización, con formación de pequeñas trazas de mullita. En los composites sinterizados en horno convencional, tanto a 1200 como a 1300 °C, no se ha detectado la formación de mullita.

A la vista de estos resultados, y con el objetivo de intentar alcanzar un valor de densidad más elevado en los composites LAS1/Al₂O₃ sinterizados mediante microondas, se ha llevado a cabo una sinterización a 1300 °C con 10 minutos de estancia. En la Figura 5.5, podemos observar a simple vista, en la probeta obtenida después de la sinterización, la evidente formación de fase vítrea, probablemente favorecida por la aparición de “puntos calientes” debido a la

diferente absorción de microondas que tienen los dos materiales involucrados en el proceso, LAS y Al_2O_3 . El aluminosilicato de litio, tal y como se ha descrito en el Capítulo 4, es un excelente conductor iónico con una constante dieléctrica y una tangente de pérdidas idóneas para la absorción y su posterior calentamiento por microondas en un amplio rango de temperaturas. Sin embargo, la alúmina es un material transparente a las microondas a temperatura ambiente, pero su constante dieléctrica cambia bruscamente al alcanzar temperaturas superiores a los 600 °C, siendo su valor más elevado al ir incrementando la temperatura. Por lo tanto, se cree que a temperaturas superiores a los 1250 °C, la diferencia de absorción de microondas de los dos componentes se acentúa, y esto podría provocar la aparición de “*puntos calientes*” (fenómeno conocido como *hot-spot* [15, 16]) en el componente que presenta una mayor absorción, en este caso el LAS. Este fenómeno podría desencadenar un reacción rápida de formación de fase vítrea en el interior del composite LAS1/ Al_2O_3 , tal y como observamos en la Figura 5.5.

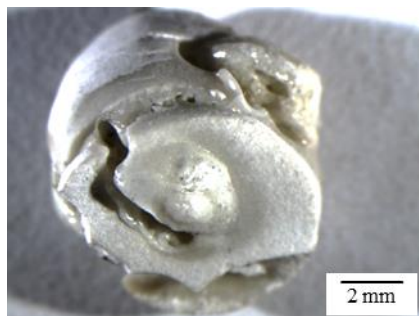


Figura 5.5. Imagen del composites LAS1/ Al_2O_3 sinterizado por microondas a 1300 °C.

Las propiedades mecánicas, determinadas mediante nanoindentación, se han recogido en Tabla 5.4, los valores medios obtenidos del módulo de Young (E) y dureza (H), corresponden a una profundidad de penetración comprendida entre

500 y 1500 nm. Se ha seleccionado este intervalo al ser el que presenta los valores más estables.

Tabla 5.4. Valores de módulo de Young y dureza de los materiales de LAS1 y LAS1/Al₂O₃ sinterizados por las distintas técnicas.

MATERIAL	TÉCNICA DE SINTERIZADO	CONDICIONES SINTERIZACIÓN	MÓDULO DE YOUNG (GPa)	DUREZA (GPa)
LAS1	Convencional	1200 °C-2 h	65 ± 6	4.4 ± 0.4
LAS1	Convencional	1300 °C-2 h	54 ± 8	3.5 ± 0.8
LAS1	Microondas	1200 °C-10 min	101 ± 9	5.9 ± 0.9
LAS1	Microondas	1250 °C-10 min	81 ± 5	5.2 ± 0.3
LAS1/Al ₂ O ₃	Convencional	1200 °C-2 h	26 ± 9	1.2 ± 0.5
LAS1/Al ₂ O ₃	Convencional	1300 °C-2 h	67 ± 12	4.2 ± 1.2
LAS1/Al ₂ O ₃	Microondas	1200 °C-10 min	53 ± 18	2.6 ± 1.4
LAS1/Al ₂ O ₃	Microondas	1250 °C-10 min	96 ± 11	6.7 ± 0.8

Se puede observar cómo, a medida que se aumenta la temperatura final de sinterización, los valores mecánicos mejoran considerablemente en los composites LAS1/Al₂O₃. Estos datos se relacionan directamente con la porosidad presente en los materiales, o lo que es lo mismo, con la densidad alcanzada. A priori, cabría esperar que la adición de un 15 % en peso de una segunda fase de α -Al₂O₃, incrementase los valores mecánicos de forma más notable respecto a los obtenidos por el material LAS1 monolítico. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran que este refuerzo a 1200 °C no ha tenido

lugar, pero si se eleva la temperatura de sinterización, por ambos métodos, los valores de las propiedades mecánicas se ven incrementados en un 15 % respecto al módulo y, en términos de dureza, el composite obtenido a 1250 °C mediante microondas se incrementa un 23 %.

Para evaluar la distribución de la Al_2O_3 dentro de la matriz, se han obtenido micrografías de MEB-EC de la superficie de fractura de los composites LAS1/ Al_2O_3 . En la Figura 5.6, se muestran las imágenes de los materiales obtenidos por convencional a 1200 y 1300 °C y los obtenidos por microondas a 1200 y 1250 °C.

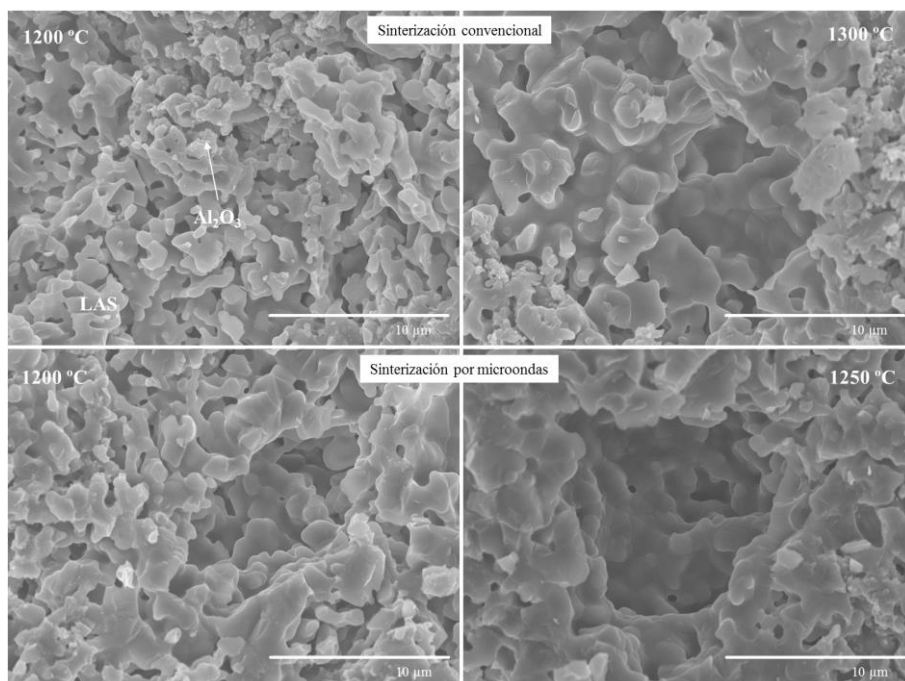


Figura 5.6. Imágenes de MEB-EC de la superficie de fractura de los composites de LAS1/ Al_2O_3 .

Los valores bajos de densidad que presentan las muestras, quedan claramente justificados por la porosidad que se puede observar en las micrografías. Al aumentar la temperatura de sinterización, esta porosidad disminuye levemente, y pueden observarse zonas en las que el grano de LAS1 queda perfectamente definido. En cuanto a la distribución de las dos fases, se puede apreciar zonas dónde hay más concentración de alúmina, incluso dónde aparece aglomerada. Por lo tanto, no se ha producido una buena distribución de las fases.

Se ha estudiado el comportamiento dilatométrico de estos materiales. En la Figura 5.7, se presentan las curvas dilatométricas de los materiales de LAS1 y LAS1/Al₂O₃ sinterizadas por convencional a 1300 °C-2h y, por microondas a 1200 y 1250 °C-10 min. Se ha excluido el material sinterizado a 1200 °C mediante horno convencional, por que presenta unos valores mecánicos extremadamente bajos para cualquier aplicabilidad.

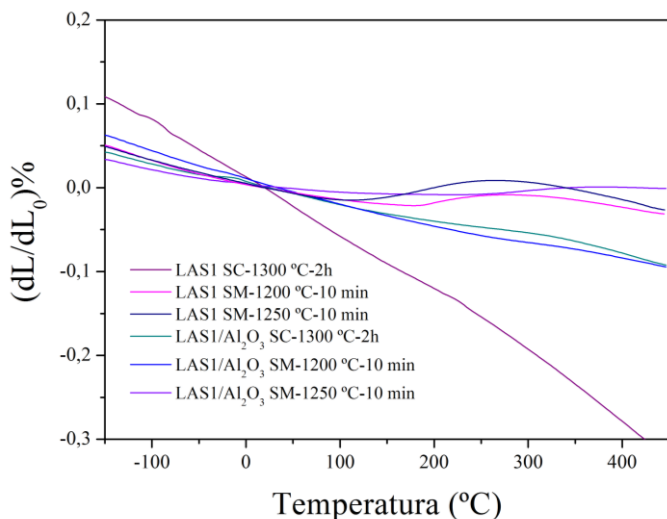


Figura 5.7. Curvas dilatométricas de los materiales de LAS1 y LAS1/Al₂O₃.

El rango de temperaturas medido va desde -150 a 450 °C. En el caso de la sinterización convencional, la adición de alúmina ha supuesto una estabilidad en los valores con una menor dispersión a lo largo de todo el rango de temperaturas. El material que presenta un comportamiento dilatométrico más estable y cercano a cero es el composite sinterizado por microondas a 1250 °C. Esta muestra es la que mostraba mayor densidad y mejores valores mecánicos, por lo tanto, es la que mejor integración LAS1/Al₂O₃ presenta.

En la Tabla 5.5 se resumen los valores del coeficiente de expansión térmica, de los composites, obtenidos a partir de las curvas dilatométricas. Se han seleccionado estos intervalos de temperatura, ya que son lo suficientemente amplios para proporcionar un comportamiento general del material ante cambios de temperatura en las distintas aplicaciones. Los valores de CET medidos para los materiales seleccionados son negativos en todo el rango de medida. Respecto a los materiales de LAS1 monolíticos, tal y como se ha visto en el Capítulo 4, estos valores de CET son más estables, la dispersión de resultados es menor en los dos rangos de temperatura incluidos. Como se ha subrayado anteriormente, el composite LAS1/Al₂O₃ SM 1250 °C-10 min, es el que muestra un comportamiento térmico más estable y cercano a cero.

Tabla 5.5. Coeficientes de expansión térmica de los materiales de LAS1/Al₂O₃.

MATERIAL	TÉCNICA DE SINTERIZADO	CONDICIONES SINTERIZACIÓN	CET	
			-150 +450 °C (10 ⁻⁶ ·K ⁻¹)	25 +450 °C (10 ⁻⁶ ·K ⁻¹)
LAS1/Al ₂ O ₃	Convencional	1300 °C-2 h	-2.3 ± 0.5	-2.2 ± 0.3
LAS1/Al ₂ O ₃	Microondas	1200 °C-10 min	-2.9 ± 0.7	-2.6 ± 0.3
LAS1/Al ₂ O ₃	Microondas	1250 °C-10 min	-0.8 ± 0.6	-0.4 ± 0.3

5.2.3. COMPOSITES LAS2/Al₂O₃

Al igual que en los composites anteriores, el procesado de los materiales LAS2/Al₂O₃ se ha realizado mediante sinterización por microondas a las temperaturas finales de 1100, 1200 y 1250 °C con estancias de 10 min en cada caso. Este material, obtenido mediante sinterización convencional, ha sido estudiado en trabajos anteriores por colaboradores del CINN-CSIC, cuyos resultados se pueden encontrar publicados en la referencia [13]. Por lo tanto, en esta Tesis no se realizará el estudio de los composites obtenidos mediante esta técnica.

Con el fin de estudiar la posible mejora en las propiedades térmicas y mecánicas de la fase alúmina en la matriz de LAS2, el mismo procesado por microondas se realizará sobre el material LAS2.

Una vez sinterizados los materiales a las distintas temperaturas, se determinaron sus densidades relativas, cuyos valores se muestran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Densidades relativas de las muestras de LAS2 y LAS2/Al₂O₃.

MATERIAL	TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN (°C)	DENSIDAD RELATIVA (%)
LAS2	1100	91.3 ± 0.3
LAS2	1200	98.7 ± 0.2
LAS2/Al ₂ O ₃	1100	99.0 ± 0.2
LAS2/Al ₂ O ₃	1200	99.1 ± 0.1
LAS2/Al ₂ O ₃	1250	99.2 ± 0.1

Como se puede observar, la densidad de los materiales LAS2 aumenta considerablemente (del ~ 91 al ~ 99 %) con el incremento de 100 °C en la

temperatura final de sinterización. Este incremento en la temperatura es importante para cerrar la porosidad residual. Los valores de densidad de los composites LAS2/Al₂O₃ son ligeramente superiores a los de LAS1 y cercanos la densidad teórica. Un dato significativo es la densidad alcanzada por el composite sinterizado por microondas a 1100 °C con una estancia de 10 min, el cual alcanza un valor del 99 %. Es importante destacar que ha sido imposible obtener un valor de densidad superior al 70 % con el composite LAS1/Al₂O₃, estudiado anteriormente a 1100 °C.

La temperatura de sinterización de 1100 °C, es considerablemente menor que la necesaria para obtener estos composites densos por métodos convencionales sin presión asistida (1350 °C), e incluso a la que es necesaria en procesados rápidos no-convencionales con presión asistida, SPS, (> 1150 °C) [13]. Este resultado es de especial relevancia a nivel industrial debido al coste económico de los procesados a alta temperatura.

Del mismo modo que ocurría con los composites LAS1/Al₂O₃, es necesario verificar en los composites LAS2/Al₂O₃, mediante difracción de rayos X, si ha habido reacción entre las dos fases durante la sinterización. En la Figura 5.8 se presentan los difractogramas de las muestras sinterizadas por microondas a 1200 y 1250 °C. A diferencia con el composite anterior (LAS1/Al₂O₃), en el composite LAS2/Al₂O₃ no está teniendo lugar la reacción de la β-eucryptita con la alúmina y, con ello, la formación de otras fases en el sistema LAS/Al₂O₃. Sin embargo, se puede observar cómo el composite obtenido a 1250 °C presenta diferencias notables en la línea base cuando se examina a ángulos bajos, indicativos de que durante la sinterización se ha podido formar fase vítrea. Esta vitrificación del composite, no deseada, podría provocar una disminución apreciable de sus propiedades mecánicas.

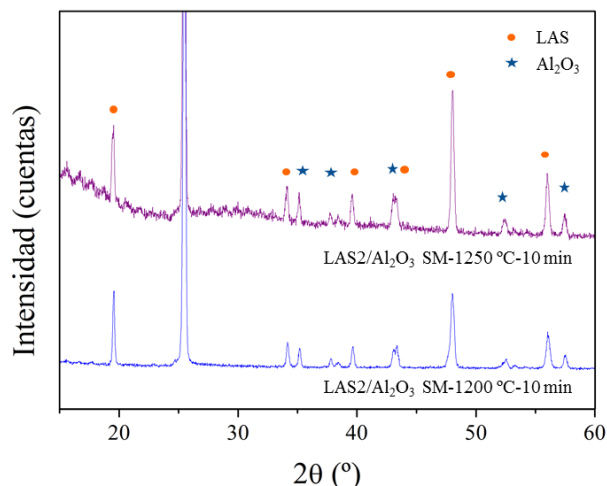


Figura 5.8. DRX de los composites LAS2/Al₂O₃ sinterizados mediante microondas a 1200 °C y 1250 °C.

Las medidas de módulo de Young (E) y dureza (H) de los distintos materiales en función de la profundidad de penetración de ensayo, se encuentran representados en la Figura 5.9. Tanto los valores de E como los de H de los composites de LAS2/Al₂O₃ son considerablemente superiores a los obtenidos por el material LAS2. La adición de un 15 % en peso de alúmina a la matriz de LAS, consigue una mejora de las propiedades mecánicas del ~ 50 % en los composites obtenidos a 1100 y 1200 °C. Tan sólo son necesarios 1100 °C durante 10 min para obtener composites con las mejores propiedades mecánicas. Elevar la temperatura de sinterización, no conduce a mejoras mecánicas, de hecho, si empleamos 1250 °C durante 10 min, las propiedades mecánicas disminuyen debido a la formación de fase vítrea, tal como se observó en el estudio de rayos X. Es importante señalar, que estos composites de LAS2/Al₂O₃ obtenidos en bibliografía mediante SPS, necesitan temperaturas de

1200 °C para alcanzar unos valores mecánicos máximos [13]. Por lo tanto, se ha demostrado que, empleando la técnica de microondas, es viable la introducción de una segunda fase de alúmina en este sistema LAS, que actué de refuerzo a la matriz y conduzca a la obtención de materiales con una resistencia mecánica muy elevada, con una densificación completa del material, a una baja temperatura de sinterización.

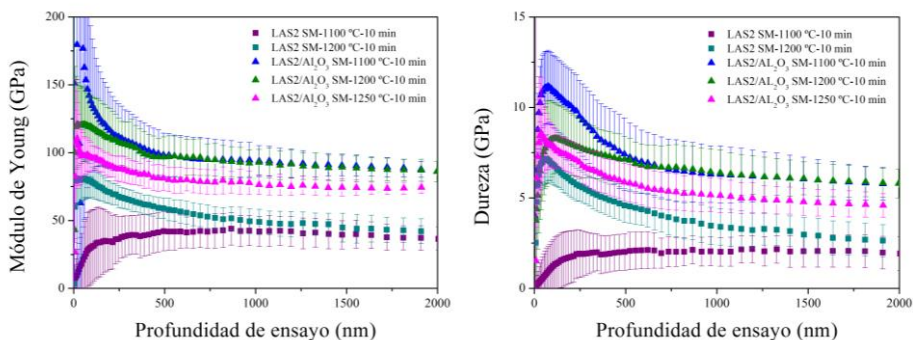


Figura 5.9. Módulo de Young y dureza en función de la profundidad de ensayo de los composites de LAS2/Al₂O₃.

En la Figura 5.10 se muestran las imágenes de MEB-EC de superficie de fractura de los materiales de LAS2 y LAS2/Al₂O₃ obtenidos a 1100 y 1200 °C. Existe una clara diferencia entre el tamaño de grano de la β -eucryptita en el material LAS2, 5-6 μm y, el obtenido en el composite LAS2/Al₂O₃, 2-3 μm . Se puede observar, cómo la alúmina, homogéneamente dispersa en la matriz de LAS2, ha actuado como inhibidor del tamaño de grano de la β -eucryptita.

En el caso del composite LAS1/Al₂O₃, estudiando en el apartado anterior, no se observa un crecimiento de grano por parte de la matriz de LAS1, respecto al material de partida, mostrando valores muy similares ($\sim 1 \mu\text{m}$). Estos

composites también presentan valores muy bajos de densidad (70 %). Esto puede deberse, a que la temperatura final alcanzada (1100-1200 °C) por el composite, no sea suficiente para llegar a una alta densificación, ya que la introducción de un 15 % en peso de segunda fase con mayor temperatura de sinterización, obliga a alcanzar temperaturas más altas (1250 °C) para obtener unas propiedades mecánicas mejoradas.

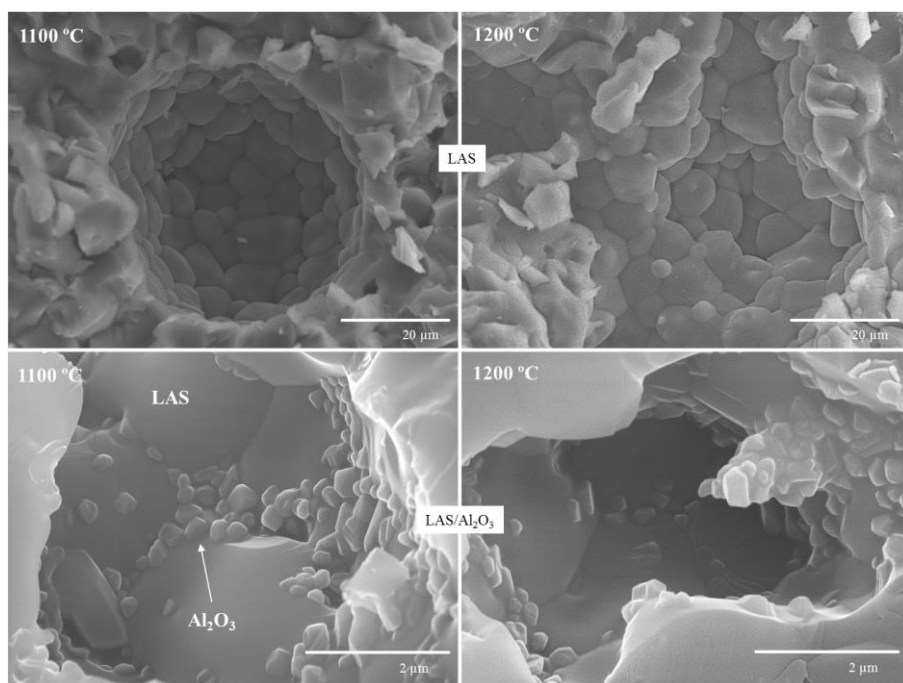


Figura 5.10. MEB-EC de la superficie de fractura de las muestras de LAS2 y LAS2/Al₂O₃ sinterizadas por microondas a 1100 y 1200 °C.

En el caso del composite LAS2/Al₂O₃, se observa una densificación cercana a la teórica con inhibición de tamaño de grano de la matriz, LAS2, por la presencia de partículas la alúmina, a temperaturas muy bajas (1100 °C). Esta inhibición de grano puede ser debida, por una parte, al posicionamiento de las partículas de

alúmina en borde de grano, lo cual favorecería a una mayor densificación a menor temperatura y refuerzo mecánico. Por otra parte, la disposición de partículas de alúmina más homogénea, permitiría mejorar la distribución del campo electromagnético y, que el calor absorbido por ambas fases fuera más constante y uniforme en todo el composite.

En la Figura 5.11 se muestran las curvas dilatométricas de los materiales de LAS2 y LAS2/Al₂O₃ obtenidos mediante sinterización por microondas a 1100 y 1200 °C. La muestra de LAS2/Al₂O₃ obtenida a 1250 °C ha sido descartada para este ensayo, ya que mostraba una disminución de los valores mecánicos respecto a los materiales obtenidos a menor temperatura de sinterización. Las medidas se han realizado entre -150 y 450 °C.

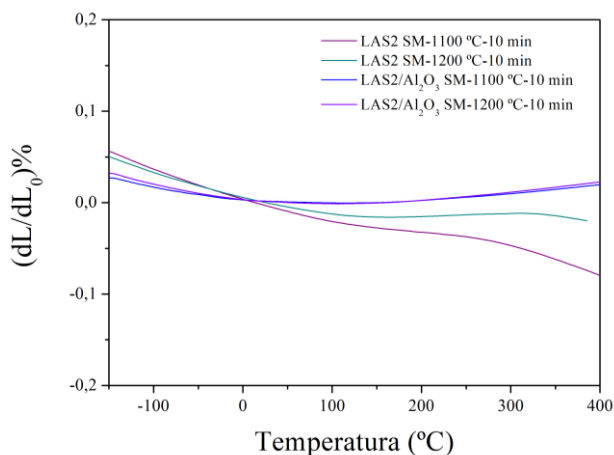


Figura 5.11. Curvas dilatométricas de los materiales de LAS2 y LAS2/Al₂O₃ sinterizados mediante microondas.

Los distintos materiales, de LAS2 y LAS2/Al₂O₃, han mostrado un comportamiento dilatométrico estable y prácticamente nulo en el amplio rango

de temperatura medido. Los materiales de LAS2 presentan una ligera pendiente negativa en la curva dilatométrica, con un cambio de signo en los valores medidos entorno a los 100 °C, en ambos casos. Esta pendiente negativa se atenúa al aumentar la temperatura de sinterización mostrando una mayor estabilidad en los datos. La adición de alúmina ha supuesto una estabilidad en las curvas dilatométricas, presentando menor dispersión de valores con la temperatura. La alúmina tiene un comportamiento dilatométrico que implica una expansión dimensional con la temperatura. Esta expansión ha compensado la ligera contracción que sufre el material LAS2, mostrando una recta sin pendiente que trascurre de una manera paralela al valor cero. En el caso de los materiales de LAS2/Al₂O₃, no hay una influencia de la temperatura de sinterización sobre el comportamiento dilatométrico.

En la Tabla 5.7 se resumen los valores de CET medidos a partir de las curvas dilatométricas en dos rangos de temperaturas, uno que incluye condiciones criogénicas (-150 a 450 °C) y otro a partir de temperatura ambiente (20 a 450 °C). En todos los casos el CET es cercano a cero en un amplio rango de temperatura. Se corrobora numéricamente, lo observado en las curvas dilatométricas: para el material LAS2 la temperatura de sinterización estabiliza los valores de CET, sin embargo para los composites de LAS2/Al₂O₃, la temperatura de sinterización apenas ejerce influencia. Al igual que sucedía con las propiedades mecánicas, no es necesario emplear temperaturas de sinterización elevadas para obtener composites de LAS2/Al₂O₃ con las propiedades dilatométricas mejoradas.

Tabla 5.7. Coeficientes de expansión térmica de los materiales de LAS2 y LAS2/Al₂O₃, sinterizados mediante microondas.

MATERIAL	TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN (°C)	CET	
		-150 +450 °C (10 ⁻⁶ .K ⁻¹)	25 +450 °C (10 ⁻⁶ .K ⁻¹)
LAS2	1100	-2.2 ± 0.6	-1.9 ± 0.4
LAS2	1200	-1.3 ± 0.7	-0.9 ± 0.5
LAS2/Al ₂ O ₃	1100	-0.2 ± 0.3	0.1 ± 0.3
LAS2/Al ₂ O ₃	1200	-0.3 ± 0.4	0.1 ± 0.3

En resumen, en este apartado hemos comprobado la importancia de emplear materias primas perfectamente controladas para diseñar materiales con propiedades excelentes que puedan ser empleados por sus altas prestaciones. En el Capítulo 4 de esta Tesis, se estudió la composición de LAS1 (Li₂O:Al₂O₃:SiO₂ 1:1.17:2.49) siendo la que mejores propiedades mecánicas y térmicas presentaba. Sin embargo, a la hora de formar composites de LAS/Al₂O₃, esta composición de β-eucryptita no ha resultado ser la óptima. Empleando la composición de LAS2 (Li₂O:Al₂O₃:SiO₂ 1:1.01:3.11) que a priori no presentaba los mejores valores mecánicos y térmicos, hemos obtenido composites de LAS/Al₂O₃ con una mejora del ~ 50 % en las propiedades mecánicas y una mayor estabilidad dilatométrica, a temperaturas de sinterización menores a las encontradas en bibliografía (1100 °C), tanto por métodos convencionales como no-convencionales.

5.2.4. ESTUDIO DIELECTRICO DE LOS COMPOSITES DE LAS/Al₂O₃

Durante el último medio siglo, el estudio de componentes multifuncionales ligeros y de pequeño tamaño está atrayendo mucho la atención debido al rápido crecimiento de la red inalámbrica de sistemas de comunicación y productos de microondas en el mercado del consumo electrónico [17]. La elección de un material de baja constante dieléctrica puede tener un efecto enorme en el rendimiento y la vida útil de un dispositivo [18], sin embargo, en muchos casos, las aplicaciones de estos materiales son dictadas por otras de sus propiedades (mecánicas, térmicas, eléctricas...). Muchas investigaciones se han llevado a cabo para desarrollar materiales cerámicos avanzados que se puedan utilizar como circuitos integrales de microondas (CIM), para aplicaciones relacionadas con las comunicaciones por satélite, redes inalámbricas de área local, y sistemas anticolidión [19, 20]. Estos materiales deben cumplir estrictos requisitos, como una baja constante dieléctrica para aumentar la velocidad de la señal ($\epsilon' < 10$), un alto factor de calidad para mejorar la selectividad (Q), estabilidad dimensional, térmica y química, y también, excelentes propiedades mecánicas (dureza y módulo de Young). Por lo tanto, el principal desafío para los investigadores en la industria microelectrónica no es desarrollar materiales con constante dieléctrica baja, si no encontrar materiales que satisfagan la totalidad de las propiedades eléctricas, térmicas y químicas requeridas para el rendimiento óptimo del dispositivo.

En este apartado se ha obtenido, mediante sinterización por microondas, un material LAS2/Al₂O₃, con una alta estabilidad térmica y química y unas excelentes propiedades mecánicas, con el valor añadido del bajo coste de producción al ser necesarios tan sólo 1100 °C durante 10 min para su obtención.

Por lo tanto, se ha seleccionado este composite para evaluar sus posibles aplicaciones como material en circuitos integrales de microondas (CIM), para lo cual se han estudiado sus propiedades dieléctricas por microondas.

La caracterización dieléctrica se realizó a los materiales de LAS2 y LAS2/Al₂O₃ antes y después de sinterizarlos por microondas a 1100 y 1200 °C. Las medidas se realizaron por el Instituto de Aplicaciones de las Tecnologías de la Información y de las Comunicaciones Avanzadas (ITACA), empleando una cavidad TM_{0np} con un circuito de análisis. El proceso llevado a cabo para realizar estas medidas está descrito en [21].

En la Tabla 5.8 se resumen las características dieléctricas de los materiales de LAS2 y LAS2/Al₂O₃. Los valores de ϵ' aumentan después de sinterizar los materiales de la misma manera que el valor de Q disminuye, de ahí la importancia de obtener materiales perfectamente consolidados a bajas temperaturas de sinterización. El valor Q disminuye a medida que aumenta la temperatura de sinterización y puede estar afectado con la variación de la densidad relativa. La constante dieléctrica de todos los materiales depende principalmente de la densidad de las muestras.

Tabla 5.8. Valores dieléctricos de los materiales de LAS2 y LAS2/Al₂O₃ medidos, antes y después de la sinterización por microondas.

MATERIAL	TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN (°C)	ANTES DE SINTERIZAR			DESPUÉS DE SINTERIZAR		
		f _i (GHz)	Q	ϵ'	f _i (GHz)	Q	ϵ'
LAS2	1100	2.15615	4212.90	2.35-j-0.05	2.15500	1986.22	2.70-j-0.14
LAS2	1200	2.15589	2693.92	2.42-j-0.09	2.15441	1539.03	3.58-j-0.29
LAS2/Al ₂ O ₃	1100	2.15271	2708.64	2.82-j-0.08	2.15145	1493.79	4.10-j-0.28
LAS2/Al ₂ O ₃	1200	2.14726	2320.91	2.81-j-0.08	2.14431	873.92	3.53-j-0.29

El menor valor de la ϵ' se obtuvo para el material de LAS2 sinterizado a 1100 °C, ~ 2.7 , lo que probablemente se atribuye a que es el material que menor densidad relativa presentaba. La ϵ' aumenta con la temperatura de sinterización a un valor máximo de 4.1 para el composite LAS2/Al₂O₃ a 1100 °C. En todos los casos, el valor de ϵ' medido es inferior al valor máximo requerido para minimizar el efecto de acoplamiento cruzado con conductores, $\epsilon' < 10$ [22].

5.3. COMPOSITES LAS/GRAFENO

En el apartado anterior, se ha estudiado la posibilidad de reforzar una matriz de LAS con una segunda fase de alúmina con el objetivo de obtener composites con unas propiedades mecánicas mejoradas y una mayor estabilidad dimensional con la temperatura. Los composites obtenidos han demostrado, a su vez, poseer buenas propiedades dieléctricas, lo que les habilita como material cerámico avanzado para formar parte de dispositivos en aplicaciones relacionadas con las comunicaciones por satélite, redes inalámbricas de área local...

Una alternativa al empleo de la alúmina para obtener composites de LAS con mejores propiedades mecánicas y dilatométricas, podría ser el uso de materiales carbonosos como segunda fase. A diferencia de los composites con alúmina, la adición de un refuerzo carbonoso otorgaría al composite de una disminución de la resistividad eléctrica y, por lo tanto, lo habilitaría para otro tipo de aplicaciones.

En la última década, el empleo de nanotubos de carbono (CNT, del inglés *carbon nanotube*) como refuerzo de matrices cerámicas se ha estudiado

ampliamente, como se manifiesta en el alto número de publicaciones que hay sobre el tema, dónde se ha podido demostrar la mejora en las propiedades finales respecto a las del material monolítico [23]. El grafeno posee mejores propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas que los CNT, pero sin duda la principal ventaja de emplear grafeno en vez de CNT como refuerzo, es la menor tendencia que tiene a aglomerarse (enmarañarse), lo que mejora su dispersión dentro de matrices cerámicas [24].

Los materiales carbonosos, entre ellos el grafeno, han demostrado ser buenos absorbentes de microondas, es decir, se calientan fácilmente por radiación microondas. Esta característica les permite ser utilizados como susceptores de microondas para calentar indirectamente la matriz en la que se encuentren distribuidos, o para actuar como un receptor catalizador en diferentes reacciones heterogéneas [25, 26].

Por lo tanto, el objetivo principal de este apartado, es el de diseñar composites LAS/grafeno, con propiedades mecánicas superiores a las del material monolítico, con una resistividad eléctrica lo más baja posible y, sobre todo, con un coeficiente de expansión térmica controlado y/o cercano a cero. Para poder obtener materiales densos a temperaturas relativamente bajas, con tiempos de sinterización cortos y tamaños de grano controlados, se ha seleccionado la técnica de sinterización no-convencional por microondas como método de consolidación de los composites LAS/grafeno. Para poder evaluar la viabilidad de obtener estos composites por microondas y estudiar las posibles ventajas que esta técnica presenta en las propiedades finales frente a las obtenidas por los métodos convencionales, se empleará también la sinterización convencional.

5.3.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA

En el apartado anterior se ha comprobado como pequeñas variaciones en la composición inicial del aluminosilicato de litio puede conducir a aumentos o disminuciones en las prestaciones de los composites finales. Por lo tanto, se han seleccionado las dos composiciones de LAS empleadas en el apartado anterior:

- LAS1, $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 1:1.17:2.49
- LAS2, $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 1:1.01:3.11

Como segunda fase se ha empleado óxido de grafeno de la casa comercial Graphenea (España), de concentración $4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$.

A pesar de contar con una caracterización inicial del material de partida por parte de la casa comercial, algunos de los ensayos de caracterización se han repetido con el fin de establecer y ajustar los parámetros iniciales de medida de nuestros equipos con respecto a los finales.

El análisis elemental realizado a la suspensión de grafeno se resume en la Tabla 5.9. Los porcentajes en peso obtenidos se ajustan a los proporcionados por el fabricante.

Tabla 5.9. Análisis elemental de la suspensión de grafeno de partida.

C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
42.85	0.99	0.32	2.18

El análisis termogravimétrico (TG) realizado en atmósfera inerte de N_2 , muestra un contenido en peso del sólido de la suspensión del 3.3 % a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura

5.12). Teniendo en cuenta que a esta temperatura el agua, disolventes y materia orgánica ya han sido eliminados, se puede establecer este porcentaje como el correspondiente al contenido de óxido de grafeno en la suspensión inicial. El 3.3 % en peso de grafeno en suspensión corresponde con un 1.6 % en volumen.

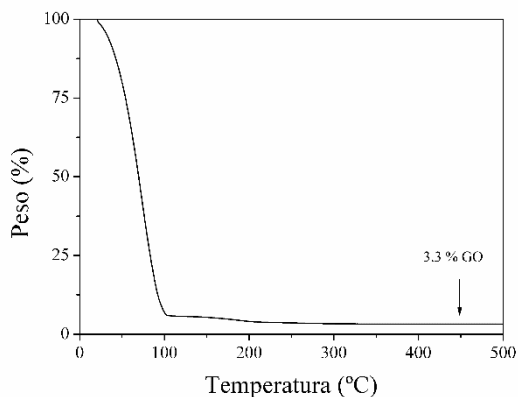


Figura 5.12. TG en N₂ de la suspensión comercial de óxido de grafeno.

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (MET) de la suspensión (Figura 5.13) muestran láminas de óxido de grafeno perfectamente definidas y desaglomeradas.

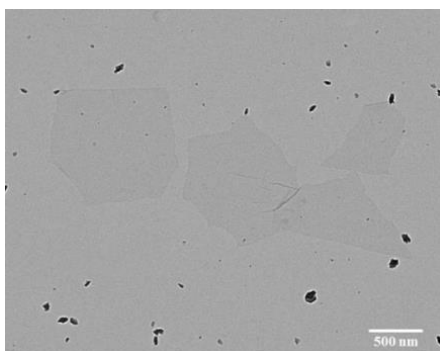


Figura 5.13. Imagen MET de láminas de óxido de grafeno.

5.3.2. OBTENCIÓN DE LOS COMPOSITES LAS/GRAFENO

La preparación de las mezclas se ha realizado por vía húmeda. En primer lugar se preparan las suspensiones de los materiales de partida por separado. El LAS se suspende en agua destilada con una concentración de 7 g/1 L. El óxido de grafeno (GO, del inglés *graphene oxide*), que ya se encuentra en suspensión acuosa, se diluye en una relación de 1 g/1 L, tal como recomienda la casa comercial. A continuación, se añade la suspensión de GO gota a gota sobre la suspensión de LAS con agitación constante.

Con el objetivo de evitar la reaglomeración de los materiales de partida se ha utilizado la técnica de secado por liofilización. La suspensión acuosa se congela previamente introduciéndola en un baño de nitrógeno líquido, de este modo, se consigue una congelación rápida y homogénea del material. Posteriormente, el hielo es eliminado por sublimación en vacío mientras se mantienen las bajas condiciones de temperatura (-80 °C). Finalmente, el producto seco se tritura utilizando un mortero de ágata y se tamiza por debajo de 63 micras.

Las mezclas se han realizado con el objetivo de obtener composites finales con un contenido en peso de carbono del 0.5 % (0.6 % vol.) y un 1 % (1.2 % vol.). Los porcentajes de carbono determinados, aunque ligeramente inferiores, se ajustan a los esperados (Tabla 5.10).

Tabla 5.10. Análisis elemental de las mezclas preparadas.

MATERIAL	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
LAS1/0.5% GO	0.47	0.00	0.03	0.00
LAS1/1% GO	0.94	0.00	0.07	0.00
LAS2/0.5% GO	0.48	0.00	0.02	0.00
LAS2/1% GO	0.96	0.00	0.08	0.00

En la Figura 5.14, se muestran las micrografías de MEB-EC de las mezclas de LAS con GO. En ambos casos, la dispersión del GO en la matriz cerámica ha sido homogénea.

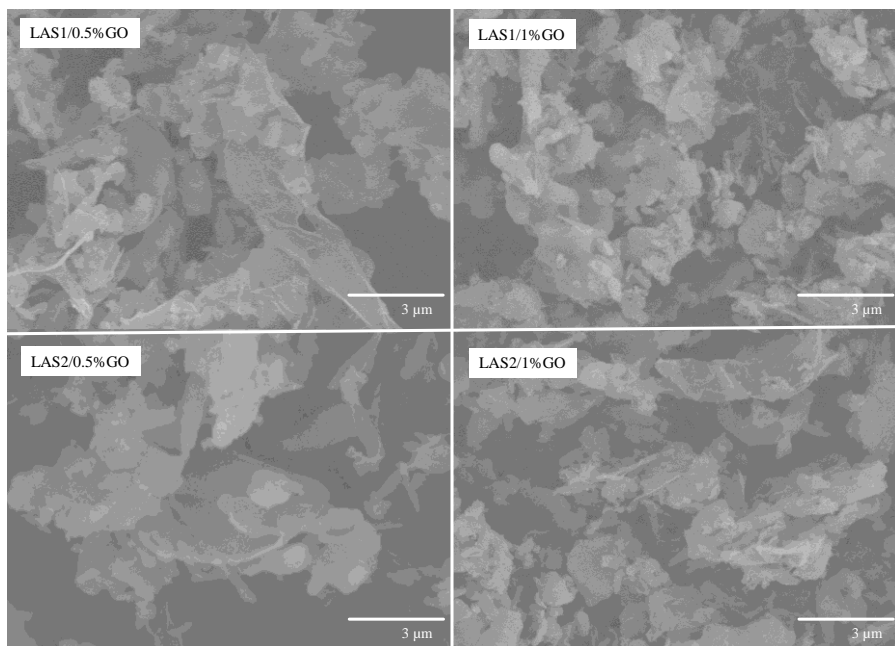


Figura 5.14. Imágenes MEB-EC de las mezclas de LAS/GO.

Para poder evaluar el efecto que tiene la composición química del LAS1 y LAS2 en las propiedades finales de los composites de LAS/grafeno, se ha realizado un primer estudio, donde se han seleccionado como técnicas de sinterización el método convencional a 1200 °C con 2 horas a la máxima temperatura y, el método no-convencional de sinterización por microondas a 1200 °C con 10 min a la máxima temperatura.

Debido a la alta anisotropía del grafeno y, por consiguiente, de sus propiedades eléctricas, los composites fueron compactados uniaxialmente empleando una

presión de 200 MPa. Tanto la sinterización convencional como la de microondas, se han llevado a cabo en vacío. En el caso de la sinterización por microondas se ha utilizado el equipo con cavidad circular; equipo diseñado para poder acoplar un sistema de alto vacío.

5.3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPOSITES LAS/GRAFENO

Para analizar la influencia que tiene la composición inicial del material LAS en las propiedades finales de los composites de LAS/grafeno, se ha determinado la densidad relativa y se han medido las propiedades mecánicas de los composites (Tabla 5.11). La determinación de las propiedades mecánicas se ha realizado mediante nanoindentación, representándose los valores medios obtenidos en el rango de profundidad de ensayo de 500-1500 nm.

Durante el proceso de sinterización, el óxido de grafeno se reduce, por lo tanto, de aquí en adelante, se denominará rG (del inglés, *reduced grahene*) al óxido de grafeno reducido.

A la vista de los datos representados en la Tabla 5.11, se pueden extraer las siguientes conclusiones. No existen diferencias significativas en los valores de densidad relativa de los composites debidas a la composición inicial del material LAS utilizado, cuando se emplea la misma técnica de sinterización. Los composites obtenidos mediante sinterización convencional incrementan su densidad ~ 2 % respecto al material LAS monolítico. En cambio, los composites sinterizados mediante microondas reducen su densidad hasta un 8-10 %, comparándolos con el material LAS. Esta disminución en los valores de densidad obtenidos en los composites de microondas se refleja también en los valores mecánicos. Los valores de módulo de Young y dureza disminuyen,

tanto si se emplea la composición del material LAS1 como si se emplea la composición LAS2, Por lo tanto, la segunda fase de grafeno no está reforzando mecánicamente el composite, independientemente del material LAS empleado.

Tabla 5.11. Densidad relativa y valores de módulo de Young y dureza de los distintos materiales de LAS y LAS/grafeno obtenidos por sinterización convencional y microondas.

MATERIAL	TÉCNICA DE SINTERIZACIÓN	CONDICIONES SINTERIZACIÓN	DENSIDAD TEÓRICA (%)	MÓDULO DE YOUNG (GPa)	DUREZA (GPa)
LAS1	CONVENCIONAL	1200 °C-2h	88.9 ± 0.6	65 ± 6	4.4 ± 0.4
LAS1/0.5%rG	CONVENCIONAL	1200 °C-2h	90.2 ± 0.6	72 ± 13	3.8 ± 1.4
LAS1/1%rG	CONVENCIONAL	1200 °C-2h	91.4 ± 0.6	59 ± 12	3.0 ± 1.1
LAS1	MICROONDAS	1200 °C-10 min	98.6 ± 0.4	101 ± 9	5.9 ± 0.9
LAS1/0.5%rG	MICROONDAS	1200 °C-10 min	91.9 ± 0.4	64 ± 11	3.0 ± 0.7
LAS1/1%rG	MICROONDAS	1200 °C-10 min	88.9 ± 0.5	36 ± 11	2.4 ± 0.9
LAS2	CONVENCIONAL	1200 °C-2h	88.9 ± 0.6	51 ± 5	1.5 ± 0.6
LAS2/0.5%rG	CONVENCIONAL	1200 °C-2h	91.2 ± 0.3	64 ± 13	3.7 ± 1.4
LAS2/1%rG	CONVENCIONAL	1200 °C-2h	90.2 ± 0.3	56 ± 12	3.4 ± 1.4
LAS2	MICROONDAS	1200 °C-10 min	98.7 ± 0.2	61 ± 3	4.8 ± 0.5
LAS2/0.5%rG	MICROONDAS	1200 °C-10 min	90.7 ± 0.4	47 ± 14	3.7 ± 1.3
LAS2/1%rG	MICROONDAS	1200 °C-10 min	89.4 ± 0.4	27 ± 15	2.0 ± 0.9

A raíz de estos resultados, se ha seleccionado el composite LAS1/rG para continuar su estudio de una manera más profunda. Esta selección se ha realizado ya que los composites LAS1/rG son los que presentaban valores mecánicos más elevados.

Una vez seleccionado este composite, se han realizado nuevas sinterizaciones por tecnología de microondas de los compactos variando las condiciones de temperaturas y tiempos de procesado. De esta manera se podrá evaluar la influencia de la temperatura de sinterización y el tiempo de estancia en las propiedades finales de los composites. A continuación se resumen las condiciones de sinterización utilizadas:

- Sinterización convencional: 1200 °C con 2h de estancia a la máxima temperatura.
- Sinterización por microondas: 1200 °C con 10 y 20 min de estancia a la máxima temperatura y 1250 °C con 10 min de estancia a la máxima temperatura.

Una vez sinterizados los composites LAS1/rG en las distintas condiciones establecidas, se ha analizado el contenido elemental, C, H, N y S, así como sus densidades relativas (Tabla 5.12).

Tabla 5.12. Densidad relativa y análisis elemental de los composites sinterizados.

MATERIAL	SINTERIZACIÓN	TEMPERATURA (°C)	ESTANCIA (min)	ANÁLISIS ELEMENTAL				DENSIDAD TEÓRICA (%)
				C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	
LAS1/0.5%rG	CONVENCIONAL	1200	120	0.41	0.00	0.04	0.00	90.2 ± 0.6
		1200	10	0.45	0.00	0.02	0.00	91.9 ± 0.4
	MICROONDAS	1200	20	0.45	0.00	0.03	0.00	94.2 ± 0.6
		1250	10	0.44	0.00	0.01	0.00	94.1 ± 0.6
LAS1/1%rG	CONVENCIONAL	1200	120	0.87	0.00	0.02	0.00	91.4 ± 0.6
		1200	10	0.89	0.00	0.01	0.00	88.9 ± 0.5
	MICROONDAS	1200	20	0.89	0.00	0.02	0.00	88.8 ± 0.6
		1250	10	0.88	0.00	0.01	0.00	91.5 ± 0.4

Los porcentajes de C determinados, muestran una ligera disminución respecto a las mezclas iniciales. Esta disminución es indicativa del vacío alcanzado en el horno de sinterización.

En el Capítulo 4 de esta Tesis se ha estudiado que los valores de densidad relativa de los materiales de LAS1 obtenidos por sinterización convencional a 1200 °C-2h, sinterización por microondas 1200 °C-10 min y 1250 °C-10 min han sido 88.9, 98.6 y 99.8 %, respectivamente. En el caso de la sinterización convencional, la adición de grafeno, mejora ligeramente la densificación de los composites. En cambio, en el caso de la sinterización por microondas, el fenómeno es el contrario, según aumenta el contenido en grafeno, los valores de densidad disminuyen.

Existen dos razones principales en la bibliografía por las cuales un mayor contenido de segunda fase puede hacer que la densidad final del composite sea menor que la del material monolítico, a una temperatura de sinterización dada:

i) La temperatura de sinterización de la segunda fase sea notablemente superior a la de la matriz, por lo tanto, al aumentar el contenido de la segunda fase, la temperatura de sinterización final también debe ser más elevada para conseguir una densificación completa.

Las concentraciones de grafeno empleadas en esta Tesis, 0.5 y 1 % en peso, están de acuerdo con las que se pueden encontrar en bibliografía para la obtención de composites densos de matriz cerámica con grafeno por métodos no convencionales (SPS), sin necesidad de elevar la temperatura de sinterización respecto a la matriz [27-30]. Esto mismo es lo que se observa cuando obtenemos los composites LAS1/rG mediante la técnica convencional. En

cambio, mediante sinterización por microondas los resultados muestran unos valores de densidad de los composites muy por debajo a los del material LAS1.

ii) Una mala dispersión del grafeno en la matriz cerámica.

Para evaluar la dispersión del grafeno en la matriz cerámica se han examinado las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEC-EB) de las muestras. Las imágenes de la superficie de fractura obtenidas por sinterización convencional se muestran en la Figura 5.15, y las obtenidas por sinterización por microondas en la Figura 5.16.

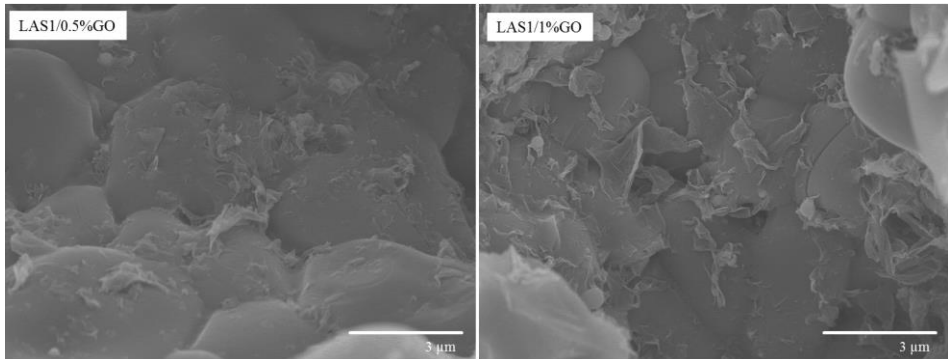


Figura 5.15. Imágenes MEB-EC de superficie de fractura de los composites LAS/0.5% rG y LAS/1% rG sinterizados por convencional a 1200 °C-2h.

En todos los casos, se observan los granos de LAS y las láminas de grafeno. La dispersión de las láminas de grafeno en la matriz de LAS en los composites obtenidos por SM es más heterogénea que en el caso de los composites obtenidos por SC. Sin embargo, todos los compactos fueron obtenidos empleando la misma mezcla de materiales de partida, por lo tanto, esta heterogeneidad no puede deberse a la preparación de los composites. En los

composites de LAS1/rG obtenidos por SM se aprecian zonas densificadas de granos de LAS y zonas con mayor presencia de grafeno.

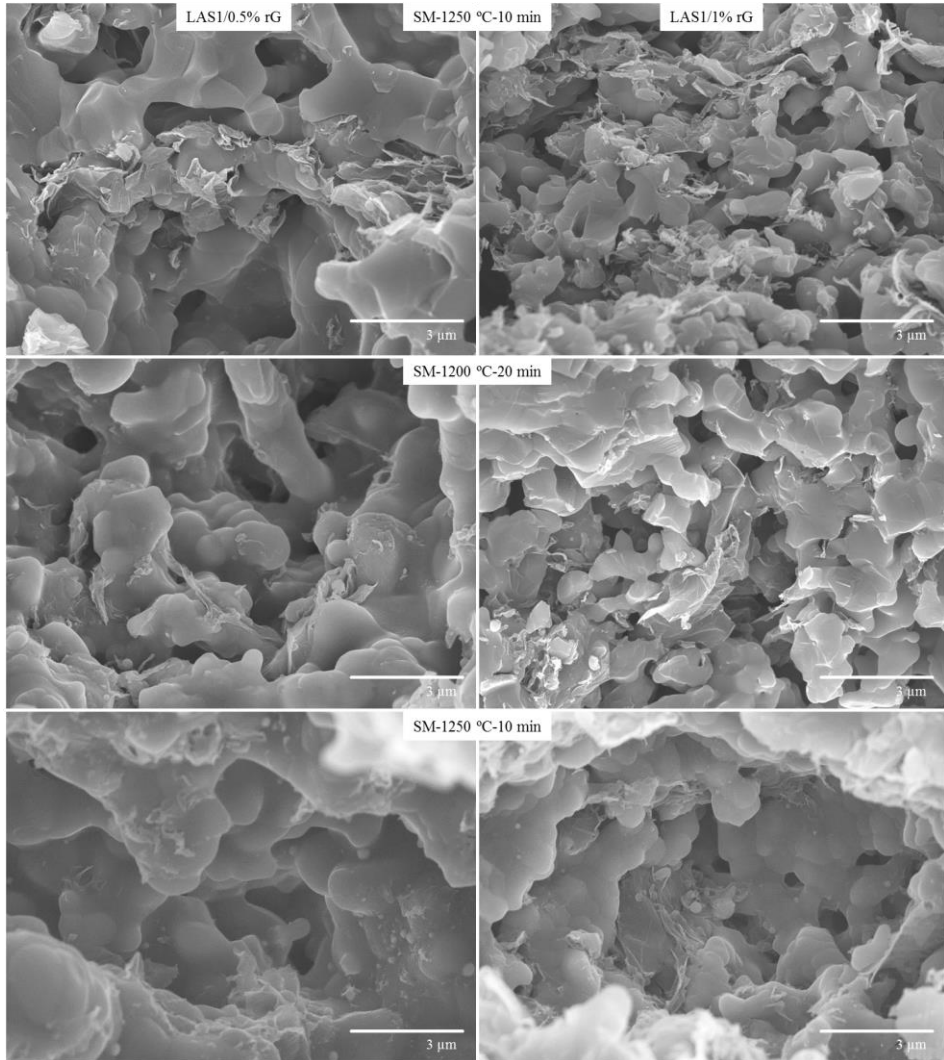


Figura 5.16. Imágenes MEB-EC de superficie de fractura de los composites sinterizados por microondas.

Una diferencia importante entre la sinterización convencional y microondas, es la presencia de un campo electromagnético focalizado en la muestra. Esto podría inducir un movimiento entre las láminas de grafeno dentro de la matriz, lo cual conduciría a una mayor heterogeneidad entre ambas fases. También, se puede afirmar que el grafeno no ha actuado de susceptor durante la sinterización por microondas, tal y como se preveía en un principio y, por lo tanto, no ha ayudado al calentamiento de los granos adyacentes favoreciendo así la densificación. Este es el principal motivo de la baja densidad en los composites obtenidos por microondas, el grafeno no ha colaborado haciendo el papel de susceptor durante el proceso de sinterización.

Se observa que existe una clara diferencia en cuanto al tamaño de grano de LAS1 alcanzado por las diferentes técnicas (Figura 5.15 y Figura 5.16). En SC, el crecimiento del grano de la matriz de LAS1 es similar al que se registró en el material monolítico (LAS1: $\sim 3.5 \mu\text{m}$; LAS1/0.5% rG: $\sim 3.6 \mu\text{m}$; LAS1/1% rG: $\sim 3.2 \mu\text{m}$). En el caso del composite con el 1 % rG se observa una ligera inhibición del crecimiento de grano debida a la presencia de grafeno. En SM, la medida del tamaño de grano del LAS1 en el composite no se ha podido realizar con exactitud debido a la morfología que presenta el material, aunque se aprecia que el tamaño de grano es menor que el alcanzado en SC, y que es menor con un 1 % rG, independientemente de la temperatura y tiempo de estancia del proceso de sinterización. En el material monolítico de LAS1 obtenido por SM, el tamaño alcanzado por los granos de β -eucryptita era de, aproximadamente, el doble que el del polvo de partida (LAS1 polvo: $\sim 1.0\text{-}1.5 \mu\text{m}$; LAS1 SM: $\sim 2.2 \mu\text{m}$). Por lo tanto, estos resultados indican que en la sinterización por microondas, el grafeno inhibe el crecimiento de grano del LAS, en mayor medida que por convencional.

Los difractogramas de rayos X (Figura 5.17) ponen de manifiesto que en los diferentes composites sinterizados, la fase cristalina del aluminosilicato de litio sigue siendo β -eucryptita, no ha habido transformación de fase, a β -espodumena, ni formación de fase vítrea. La señal de grafeno a 26° queda solapada por la de máxima intensidad del LAS.

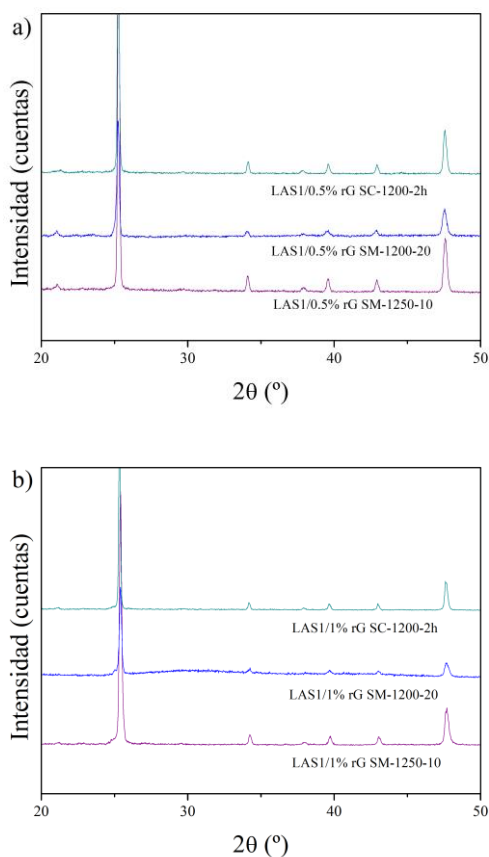


Figura 5.17. Difractograma de las muestras sinterizadas por SC y SM a máxima temperatura y máxima estancia de los composites a) LAS1/0.5% rG y b) LAS1/1% rG.

En la Figura 5.18 se recogen los espectros Raman correspondientes a los composites de LASI/rG obtenidos para las distintas condiciones de sinterización.

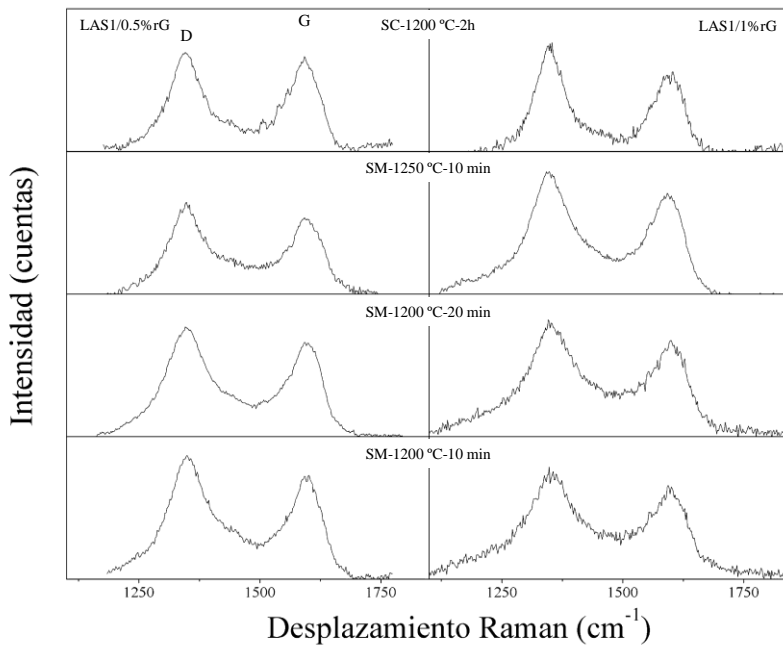


Figura 5.18. Espectro RAMAN de los distintos composites de LASI/rG.

Los espectros de primer orden ($1200-1700\text{ cm}^{-1}$) de los materiales presentan solo dos bandas: la banda G o gráfica a $\sim 1595\text{ cm}^{-1}$ y la banda D a $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ asociada a la presencia de imperfecciones en la estructura cristalina y al efecto del tamaño finito de los cristales. Los espectros de segundo orden ($2500-2900\text{ cm}^{-1}$) con la banda G' (a $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$) característica de materiales de carbono con un cierto grado de orientación cristalina, no se encuentra definida [31, 32].

La Tabla 5.13, muestra los parámetros cristalinos obtenidos para los distintos composites: ν_D corresponde a la posición de la banda D ($\text{cm}^{-1} \pm 1$), ν_G corresponde a la posición de la banda G ($\text{cm}^{-1} \pm 1$) y I_D/I_G a la relación de intensidades indicativa del desorden estructural ($\% \pm 2$).

Tabla 5.13. Parámetros obtenidos del espectro de primer orden de los composites LAS1/rG.

MATERIAL	SINTERIZACIÓN	TEMPERATURA (°C)	ESTANCIA (min)	ν_D	ν_G	I_D/I_G
LAS1/0.5%rG	CONVENCIONAL	1200	120	1346	1592	1.25
	MICROONDAS	1200	10	1348	1597	1.59
		1200	20	1348	1596	1.60
		1250	10	1348	1594	1.41
LAS1/1%rG	CONVENCIONAL	1200	120	1348	1595	1.52
	MICROONDAS	1200	10	1349	1597	1.46
		1200	20	1351	1601	1.59
		1250	10	1346	1594	1.54

El mayor grado de orden observado se refleja en la disminución de la relación de intensidades I_D/I_G . Dicha relación es menor en la muestra obtenida por SC-1200-2h con 0.5 % de grafeno.

En la Figura 5.19 y Figura 5.20 se representan los valores de módulo de Young (E) y dureza (H) en función de la profundidad de penetración para los composites sinterizados por convencional y microondas, respectivamente. Se ha representado también los valores de LAS1 SC-1200 °C-2h y SM-1200 °C-10 min como material de referencia.

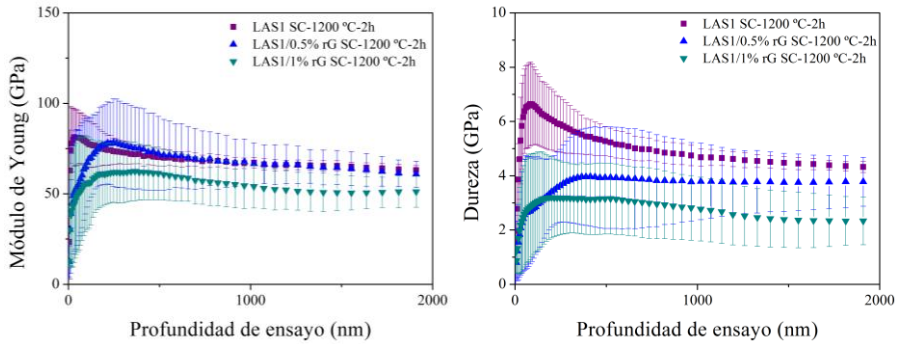


Figura 5.19. Módulo de Young y dureza con la profundidad de ensayo de las muestras de LAS1, LAS1/0.5% rG y LAS1/1% rG sinterizadas por convencional

En sinterización convencional, las densidades relativas de los composites así como los tamaños de grano de β -eucryptita, se han mantenido similares a las del material sin contenido de grafeno, por lo que se podría suponer que con las propiedades mecánicas sucedería lo mismo. En la gráfica de módulo de Young, se observa cómo un 0.5 % rG el valor se mantiene respecto al del material LAS1, en cambio, un 1 % rG provoca un descenso del 10 % en el valor. El valor de dureza se ve más influenciado por el contenido de grafeno que el módulo de Young, con un 0.5 % rG el valor disminuye un 15 %, y con un 1 % rG la disminución es del 35 %. A pesar de obtener valores de densidad similares, se ha comprobado que la unión LAS-grafeno no es fuerte, por lo tanto, es imposible que esta segunda fase pueda actuar de refuerzo. Una opción para intentar mejorar las propiedades de estos composites, sería utilizar métodos de síntesis diferentes como pueden ser el dopaje por sol-gel, coloidal,..., donde el producto final se encarecería. En cualquier caso, estos estudios están fuera del ámbito de este trabajo de Tesis.

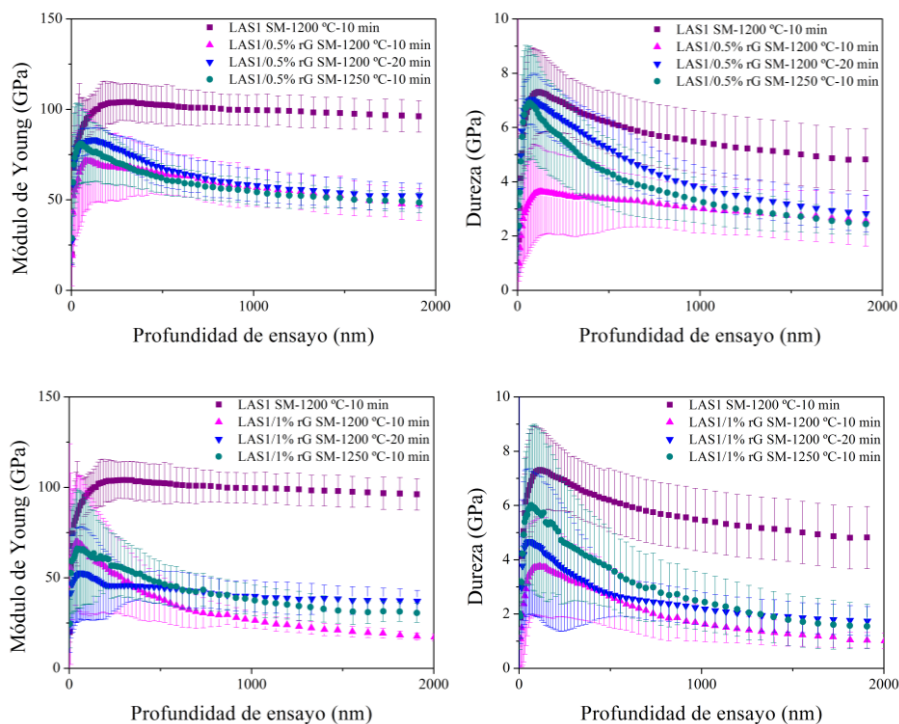


Figura 5.20. Módulo de Young y dureza con la profundidad de ensayo de las muestras de LASI, LASI/0.5% rG y LASI/1% rG sinterizadas por microondas.

En sinterización por microondas, tal y como cabría esperar, las bajas densidades registradas para los distintos composites, se ven reflejadas en una fuerte caída de las propiedades mecánicas respecto a las alcanzadas en los materiales monolíticos de LASI (Figura 5.20). En los composites con 0.5 % rG, el valor de E es similar, en cambio, el valor de dureza, aunque tiende a un mismo valor, los materiales obtenidos por SM-1200 °C-20 min y SM-1250 °C-10 min sufren un descenso más acusado. En el caso de los composites con 1 % rG, los valores mecánicos, muestran una mayor dependencia de las condiciones de sinterización. Un aumento en la temperatura o tiempo de sinterización, se

traduce en una ligera mejora de las propiedades mecánicas. En cualquiera de los casos, mediante la sinterización por microondas, el contenido en grafeno en los composites, conduce a una disminución en las propiedades mecánicas, mayor cuanto mayor es la proporción de grafeno. Estos datos confirman que el grafeno no está actuando de susceptor durante el calentamiento por microondas.

En la Figura 5.21 y Figura 5.22, se representan las curvas dilatómetricas y los coeficientes de expansión térmica de los composites de LAS1/rG obtenidos por sinterización convencional y microondas, respectivamente. En las mismas gráficas se representan las curvas correspondientes al material puro de LAS1 obtenido por el mismo método de sinterizado.

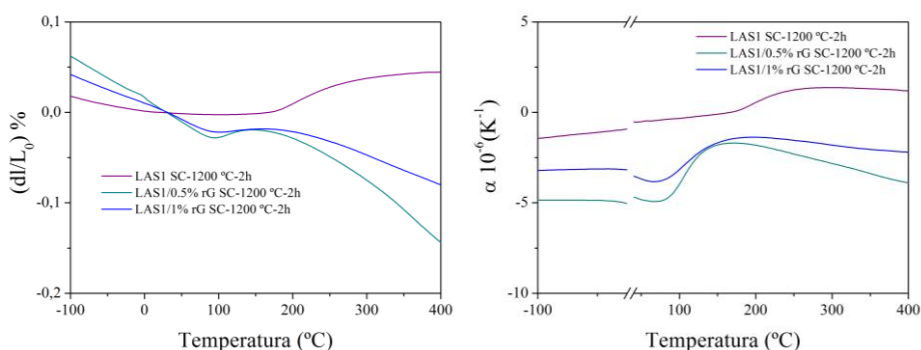


Figura 5.21. Curva dilatómetrica y coeficiente de expansión térmica de los composites de LAS1/rG sinterizados por método convencional.

La diferencia entre el comportamiento dilatómetrico de los composites de LAS1/rG obtenidos por técnicas convencionales o microondas es notable. La adición de grafeno en la matriz LAS1 en los composites SC-1200 °C-2h, provoca un descenso en las curvas $(dl/L_0) \%$ y CET más acusado. También se observa que, al aumentar el contenido en grafeno, los valores se hacen más

negativos. Las curvas dilatométricas de los composites obtenidos por microondas, prácticamente se superponen, por lo que ni las condiciones de sinterización ni el contenido en grafeno (0.5 % o 1 %) afectan significativamente el valor de $(dl/L_0) \%$. No obstante, estos valores de $(dl/L_0) \%$ de los composites, son menores que los obtenidos para el material LAS1.

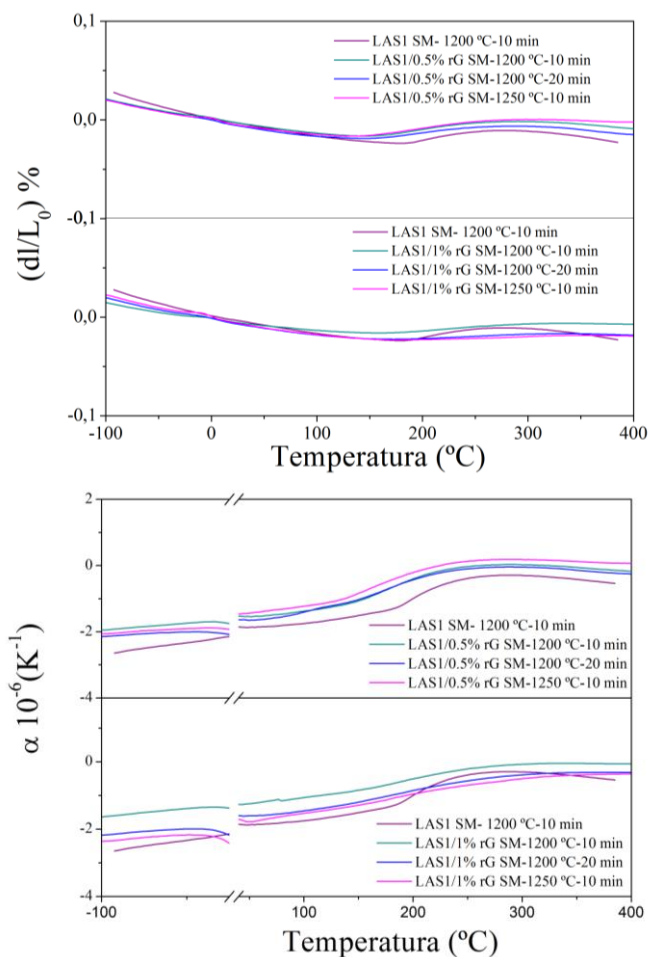


Figura 5.22. Curva dilatométrica y coeficiente de expansión térmica de los composites LAS1/rG sinterizados por microondas.

Su et al. [33], midieron los valores de CET de láminas de grafeno obtenidas mediante secado en vidrio de reloj de una suspensión de grafeno. Los valores de CET medidos en un rango de temperaturas de 30 a 300 °C, muestran un comportamiento negativo en todo el rango con dos tendencias bien marcadas: de 30 °C a 160 °C se obtiene un valor negativo constante de $-67 \cdot 10^6 \cdot K^{-1}$ y de 160 °C a 300 °C el valor desciende hasta los $-1208 \cdot 10^6 \cdot K^{-1}$. Por tanto, cabría esperar, que al añadir grafeno a una matriz de LAS, los valores de CET descendieran en la medida en que la concentración de grafeno aumenta. Este comportamiento es el que se observa para los composites obtenidos por método convencional, a mayor concentración de grafeno, el valor de CET se hace más negativo, pasando de $0.1 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ para el material LAS1, a $-2.5 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ para el composite LAS1/0.5% rG y $-3.6 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ para el composite LAS1/1% rG, en el rango de medida de -150 a 450 °C.

Tabla 5.14. Coeficiente de expansión térmica de los materiales de LAS1 y LAS1/rG sinterizados por convencional y microondas.

MATERIAL	SINTERIZACIÓN	TEMPERATURA (°C)	ESTANCIA (min)	CET -150 +450 °C ($10^{-6} \cdot K^{-1}$)	CET 25 +450 °C ($10^{-6} \cdot K^{-1}$)
LAS1	CONVENCIONAL	1200	120	0.1 ± 1.1	0.6 ± 0.7
	MICROONDAS	1200	10	-1.4 ± 0.9	-0.9 ± 0.6
LAS1/0.5%rG	CONVENCIONAL	1200	120	-2.5 ± 0.9	-2.2 ± 0.7
		1200	10	-0.9 ± 0.8	-0.6 ± 0.6
	MICROONDAS	1200	20	-2.2 ± 0.4	-2.3 ± 0.7
		1250	10	-0.9 ± 0.9	-0.4 ± 0.6
LAS1/1%rG	CONVENCIONAL	1200	120	-3.6 ± 1.4	-3.1 ± 1.0
		1200	10	-0.8 ± 0.7	-0.5 ± 0.5
	MICROONDAS	1200	20	-1.2 ± 0.9	-0.8 ± 0.5
		1250	10	-1.4 ± 0.9	-0.9 ± 0.5

Los valores de CET para los composites obtenidos por tecnología de microondas, no presentan el comportamiento esperado. En el caso de los composites con 0.5 % de grafeno, los valores de CET, son ligeramente superiores a los obtenidos para el material LAS1, para todas las condiciones de sinterización. En el caso de los composites con 1 % de grafeno, los valores de CET son del mismo orden que los obtenidos para el material LAS1. Este comportamiento es debido a la baja densidad de los composites de LAS1/rG obtenidos por microondas. Los composites presentan unas densidades similares entre sí, y menores que las del material LAS1, por ello, se observa que el comportamiento dilatométrico no es el esperado.

5.3.4. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRICAS DE LOS COMPOSITES LAS1/rG

Uno de los mayores problemas en el uso de materiales cerámicos avanzados en la industria moderna (manufacturera, de defensa, aeroespacial...), es la obtención de materiales acabados con unas geometrías y tolerancias requeridas. Los métodos de mecanizado tradicionales no son apropiados para este tipo de materiales, debido sobre todo, a su alta dureza y fragilidad. Una principal ventajas de la obtención de cerámicas conductoras, manteniendo o mejorando sus propiedades mecánicas, es el hecho de que se puedan mecanizar por electroerosión, EDM (del inglés, *Electro Discharge Machining*) [34-36]. La técnica EDM se basa en la erosión de materiales eléctricamente conductores, mediante descargas eléctricas de alta frecuencia entre la herramienta y la pieza. El hecho de que esta técnica no implique ningún contacto físico entre

electrodos, lo convierte en un procedimiento de conformación único para materiales duros, quebradizos y refractarios. No obstante existen unos requisitos mínimos para poder emplear esta técnica: La resistividad eléctrica del material ha de ser inferior a 100-300 $\Omega \cdot \text{cm}$ [37].

En este apartado se ha obtenido composites de LAS1 reforzados con grafeno, por lo que a priori, se esperaría que sus resistividades eléctricas fueran menores que las del material monolítico LAS1.

En la Tabla 5.15, se comparan las resistividades eléctricas de los composites obtenidos mediante los dos procesos distintos.

Tabla 5.15. Valores de resistividad eléctrica de los composites de LAS1/rG obtenidos por convencional y microondas.

MATERIAL	SINTERIZACIÓN	TEMPERATURA (°C)	ESTANCIA (min)	RESISTIVIDAD ELÉCTRICA ($\Omega \cdot \text{cm}$)
LAS1/0.5%rG	CONVENCIONAL	1200	120	---
		1200	10	$1.1 \pm 0.5 \cdot 10^7$
	MICROONDAS	1200	20	$9.1 \pm 1.0 \cdot 10^6$
		1250	10	$8.7 \pm 0.9 \cdot 10^6$
LAS1/1%rG	CONVENCIONAL	1200	120	$5.2 \pm 1.0 \cdot 10^6$
		1200	10	$4.3 \pm 0.5 \cdot 10^1$
	MICROONDAS	1200	20	$2.7 \pm 0.8 \cdot 10^1$
		1250	10	$3.5 \pm 0.7 \cdot 10^1$

Los valores de resistividad eléctrica de los composites obtenidos por método convencional son elevados, en el caso del composite con un contenido en grafeno del 0.5 % no se ha podido registrar el valor por salir del rango de medida.

Para los composites obtenidos mediante sinterización por microondas, no se aprecian diferencias en los valores de resistividad eléctrica en función de las condiciones de sinterización, sin embargo, en función del contenido en grafeno las diferencias son notables. Los composites que presentan un 0.5 % de contenido en grafeno son aislantes, los composites con un 1 % de grafeno presentan un descenso en la resistividad eléctrica hasta valores menores a los $100 \Omega \cdot \text{cm}$, necesarios para poder ser electromecanizados.

5.4. CONCLUSIONES

- La elección de materias primas de aluminosilicato de litio, con composiciones controladas es esencial a la hora de obtener materiales con unas prestaciones deseadas.

- El empleo del LAS1 ($\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 1:1.17:2.49) en la obtención de composites LAS1/ Al_2O_3 , sinterizados por el método no-convencional de microondas, muestran densidades inferiores a las del material monolítico. Sin embargo, el composite obtenido por microondas a $1250 \text{ }^\circ\text{C}$, ha mostrado una mejora en las propiedades mecánicas del 15 % en el valor del módulo de Young y un 23 % en el valor de la dureza. El comportamiento dilatométrico de este composite presenta una mayor estabilidad con la temperatura y un coeficiente de expansión térmica más cercano a cero que el material monolito de LAS1.

- La composición de LAS2 ($\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 1:1.01:3.11) ha conducido a la obtención de composites de LAS2/ Al_2O_3 sinterizados por microondas con una alta estabilidad química, sin que las fases presentes reacciones durante el proceso de sinterización. Se han obtenido composites con densidades relativas

cercanas a la teórica, mejoras del ~ 50 % en las propiedades mecánicas y una mayor estabilidad dilatométrica, empleando temperaturas de sinterización menores a las encontradas en bibliografía (1100 °C). Estos composites presentan unas propiedades dieléctricas adecuadas para poder ser empleados en circuitos integrales de microondas (CIM), en aplicaciones relacionadas con las telecomunicaciones.

- En los composites de LAS/GO, la composición del material LAS no ejerce una influencia en las propiedades finales de los composites.

- El grafeno no ha actuado de susceptor en los composites de LAS/rG durante el proceso de sinterización. La unión LAS-grafeno no es fuerte por lo que las propiedades mecánicas obtenidas son menores que las del material LAS monolítico. El coeficiente de expansión térmica de estos composites aumenta ligeramente respecto al del material LAS. El composite LAS1/1% rG presenta valores de resistencia eléctrica muy bajos, dentro del rango de materiales electromecanizables.

5.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] I. Levin y D. Brandon, «Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, pp. 1995-2012, 1998.
- [2] W. H. Gitzen, *Alumina as a Ceramic Material*, The American Ceramic Society, Inc., 2006.
- [3] J. W. Martin, *The structure of materials*, Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [4] E. Dörre y H. Hübner, *Alumina: processing, properties and applications*, Berlin: Springer-Verlag, 1984.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva y A. A. Firsov, «Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,» *Science*, vol. 306, pp. 666-669, 2004.
- [6] X. Tian, S. Sarkar, A. Pekker, M. L. Moser, I. Kalinina, E. Bekyarova, M. E. Itkis y R. C. Haddon, «Optical and electronic properties of thin films and solutions of functionalized forms of graphene and related carbon materials,» *Carbon*, vol. 72, pp. 82-88, 2014.
- [7] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi y B. H. Hong, «Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes,» *Nature*, vol. 457, pp. 706-710, 2009.

- [8] J. Yang y S. Gunasekaran, «Electrochemically reduced graphene oxide sheets for use in high performance supercapacitors,» *Carbon*, vol. 51, pp. 36-44, 2013.
- [9] H. Huang, W. Chen, S. Chen y A. T. Wee, «Bottom-up growth of epitaxial graphene on 6H-SiC(0001),» *ACS Nano*, vol. 12, pp. 2513-2518, 2008.
- [10] Y. M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. Y. Chiu, A. Grill y P. Avouris, «100-GHz Transistors from wafer-scale epitaxial graphene,» *Science*, vol. 327, pp. 662-663, 2010.
- [11] D. Krishnan, F. Kim, J. Luo, R. Cruz-Silva, L. J. Cote, H. D. Jang y J. Huang, «Energetic graphene oxide: Challenges and opportunities,» *Nano Today*, vol. 7, pp. 137-152, 2012.
- [12] O. García-Moreno, A. Fernández,, S. Khainakova y R. Torrecillas, «Negative thermal expansion of lithium aluminosilicate ceramics at cryogenic temperatures,» *Scripta Materialia* , vol. 63, pp. 170-173, 2010.
- [13] O. García-Moreno, A. Borrell, B. Bittmann, A. Fernández y R. Torrecillas, «Alumina reinforced eucryptite ceramics: Very low thermal expansion material with improved mechanical properties,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, pp. 1641-1648, 2011.
- [14] A. Borrell Tomás, *Nuevos materiales ultrafuncionales cerámica/nanofibras de carbono*, Universidad de Oviedo: Tesis doctoral, 2010.

- [15] K. I. Rybakov, E. A. Olevsky y E. V. Krikun, «Microwave sintering: fundamentals and modeling,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, pp. 1003-1020, 2013.
- [16] C. J. Coleman, «On The Microwave Hotspot Problem,» *Journal of the Australian Mathematical Society Series B-Applied Mathematics*, vol. 33, pp. 1-8, 1991.
- [17] D. Zhou, R. Sun, S. Gong y Y. Hu, «Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of 3Z2B glass–Alumina composites,» *Ceramics International*, vol. 37, pp. 2377-2382, 2011.
- [18] H. S. Lee, A. S. Lee, K. Y. Baek y S. S. Hwang, «Low dielectric materials for microelectronics,» pp. 59-76, 2012.
- [19] A. Roosen, «Ceramic substrates: Trends in materials and applications,» *Ceramics Transation*, vol. 106, pp. 479-492, 2000.
- [20] A. J. Moulson y J. M. Herbert, *Electroceramics*, London: Chapman & Hall, 1990.
- [21] F. L. Peñaranda-Foix, M. D. Janezic, J. M. Catala-Civera y A. J. Canos, «Full-wave analysis of dielectric-loaded cylindrical waveguides and cavities using a new four-port ring network,» *IEEE Transactions*, vol. 60, pp. 2730-2740, 2012.
- [22] H. Ohsato, T. Tsunooka, A. Kan, Y. Ohishi, Y. Miyauchi, Y. Tohdo, t. Okawa, K. Kakimoto y H. Ogawa, «Microwave-millimeterwave dielectric

- materilas,» *Key Engineering Materials*, vol. 269, pp. 95-98, 2004.
- [23] W. A. Curtin y B. W. Sheldon, «CNT-reinforced ceramics and metals,» *Materials Today*, vol. 7, pp. 44-49, 2004.
- [24] H. Porwal, S. Grasso y M. J. Reece, «Review of graphene-ceramic matrix composites,» *Advances in Applied Ceramics*, vol. 112, pp. 443-454, 2013.
- [25] J. A. Menéndez , A. Arenillas, B. Fidalgo, Y. Fernández, L. Zubizarreta, E. Calvo y J. M. Bermúdez, «Microwave heating processes involving carbon materials,» *Fuel Processing Technology*, vol. 91, pp. 1-8, 2010.
- [26] S. Chandrasekaran, T. Basak y R. Srinivasan, «Microwave heating characteristics of graphite based powder mixtures,» *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 48, pp. 22-27, 2013.
- [27] R. Benavente, A. Pruna , A. Borrell, M. D. Salvador, D. Pulini, F. Peñaranda-Foix y B. David, «Fast route to obtain alumina-based nanocomposites employing graphene oxide: Synthesis and sintering,» *Materials Research Bulletin*, vol. 64, pp. 245-251, 2014.
- [28] B. Yazdani, Y. Xia, I. Ahmad y Y. Zhu, «Graphene and carbon nanotube (GNT)-reinforced alumina nanocomposites,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, pp. 179-186, 2015.
- [29] F. Inama, T. Vo y B. R. Bhat, «Structural stability studies of graphene in sintered ceramic nanocomposites,» *Ceramics International*, vol. 40, pp. 16227-16233, 2014.

- [30] J. H. Shin y S. H. Hong, «Fabrication and properties of reduced graphene oxide reinforced yttria-stabilized zirconia composite ceramics,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp. 1297-1302, 2014.
- [31] K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay y R. Car, «Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets,» *Nano Letters*, vol. 8, pp. 36-41, 2008.
- [32] Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng y Z. X. Shen, «Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening,» *ACS Nano*, vol. 11, pp. 2301-2305, 2008.
- [33] Y. Su, H. Wei, R. Gao, Z. Yang, J. Zhang, Z. Zhong y Y. Zhang, «Exceptional negative thermal expansion and viscoelastic properties of graphene oxide paper,» *Carbon*, vol. 50, pp. 2804-2809, 2012.
- [34] S. Lopez-Esteban, C. F. Gutierrez-Gonzalez, G. Mata-Osoro, C. Pecharroman, L. A. Diaz, R. Torrecillas y J. S. Moya, «Electrical discharge machining of ceramic/semiconductor/metal nanocomposites,» *Scripta Materialia*, vol. 63, pp. 219-222, 2010.
- [35] D. Hanaoka, Y. Fukuzawa, C. Ramirez, P. Miranzo, M. I. Osendi y M. Belmonte, «Electrical discharge machining of ceramic/carbon nanostructure composites,» *The Seventeenth CIRP Conference on Electro Physical and Chemical Machining*, vol. 6, pp. 95-100, 2013.
- [36] R. Ji, Y. Liu, R. Diao, C. Xu, X. Li, B. Cai y Y. Zhang, «Influence of electrical resistivity and machining parameters on electrical discharge

machining performance of engineering ceramics,» *PLOS one*, vol. 9, pp. 1-9, 2014.

- [37] W. König, D. F. Dauw, G. Levy y U. Panten, «EDM-future steps towards the machining of ceramics,» *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, vol. 37, pp. 623-631, 1988.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES FINALES

1. CONCLUSIONES FINALES

De la presente Tesis se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La técnica no-convencional de sinterización de materiales mediante el empleo de microondas, ha demostrado ser una adecuada y potente herramienta para la obtención de materiales cerámicos densos.

- Las propiedades dieléctricas del aluminosilicato de litio (LAS), han permitido su sinterización controlada, empleando equipos de microondas de laboratorio con diferente configuración, sin necesidad de recurrir al uso de susceptores y sin presión asistida.

- Comparando con otros métodos de sinterización, el calentamiento volumétrico generado en la sinterización por microondas, ha conducido a la obtención de materiales de LAS con densificaciones cercanas a la teórica, tamaños de grano homogéneos y propiedades mecánicas superiores a las alcanzadas por los otros procedimientos. Las medidas de coeficiente de expansión térmica demuestran que estos materiales son los que presentan valores más controlados y cercanos a cero en un amplio intervalo de temperaturas.

- El estudio de fatiga térmica con el tiempo ha demostrado que, los materiales de LAS obtenidos mediante sinterización por microondas, a pesar de que sus propiedades mecánicas descienden ligeramente, presentan, en todos los casos, unos valores de dureza y módulo de Young superiores y una menor variación dilatométrica.

■ El estudio realizado de la evolución de la estructura cristalina con la temperatura, evidencia que la muestra sinterizada por microondas presenta un mayor historial térmico, medido en términos de desorden estructural, respecto al material sinterizado por método convencional.

■ La selección de materias primas de aluminosilicato de litio con composiciones controladas, es esencial a la hora de obtener materiales con unas prestaciones deseadas. Ha sido posible la obtención de composites densos de LAS/ Al_2O_3 , a partir de la composición de LAS2, a temperaturas inferiores a las del sistema LAS1/ Al_2O_3 mediante sinterización por microondas.

■ La composición LAS2 ha permitido obtener composites con una alta estabilidad química, una mejora del $\sim 50\%$ en las propiedades mecánicas y una mayor estabilidad dilatométrica, respecto al material monolítico LAS2. Las propiedades dieléctricas de estos composites han resultado ser adecuadas para su empleo en circuitos integrales de microondas (CIM), en aplicaciones relacionadas con las telecomunicaciones.

■ En los composites de LAS/GO, la composición inicial del polvo LAS no ejerce una influencia sustancial en las propiedades finales de los composites. El grafeno no ha actuado de susceptor durante el proceso de sinterización y, por lo tanto, la débil unión LAS-grafeno conduce a unas propiedades mecánicas inferiores a las del material monolítico.

■ El empleo de esta segunda fase de grafeno ha derivado en un aumento hacia valores positivos del coeficiente de expansión térmica. Los valores de conductividad eléctrica alcanzados añaden una nueva funcionalidad a los materiales de LAS estudiados.

CAPÍTULO 7

TRABAJOS FUTUROS

7. TRABAJOS FUTUROS

Como en toda investigación, quedan preguntas abiertas y temas pendientes que requieren de un análisis más detallado o de una ampliación de los estudios realizados.

Es por ello que a continuación se proponen una serie de trabajos futuros que permitirán profundizar tanto en el material de estudio de esta Tesis, como en la técnica de sinterización por microondas:

- Análisis mediante microscopía electrónica de transmisión de la fase cristalina del material LAS, alrededor de las microgrietas microestructurales, para evaluar si la ruptura de grano provoca cambio de fase.

- Estudio de la viabilidad de la obtención de composites base LAS con segundas fases no oxídicas, como por ejemplo carburo de silicio (SiC), mediante microondas. La adición de esta segunda fase podría suponer una mejora en sus propiedades mecánicas, así como una mayor estabilidad del coeficiente de expansión térmico. El SiC, empleado comúnmente como susceptor de microondas, podría ejercer un papel positivo en la sinterización, permitiendo bajar la temperatura de sinterización para una total densificación.

- Estudio de la sinterización por microondas de otros sistemas no abordados por el Grupo hasta ahora, como el TiO_2 y composites, con medidas de Raman in situ. Este material a su vez, presenta unas propiedades dieléctricas interesantes para su estudio mediante microondas. Para poder profundizar más en los mecanismos implicados en la sinterización, se propone el estudio de este sistema ya que presenta un cambio de fase durante el calentamiento.

CAPÍTULO 8

APÉNDICE

8. APÉNDICE

8.1. LISTADO DE PUBLICACIONES

■ R. Benavente, A. Borrell, M. D. Salvador, O. García-Moreno, F. L. Peñaranda-Foix y J. M. Catalá-Civera, «Fabrication of near-zero thermal expansion of fully dense β -eucryptite ceramics by microwave sintering,» *Ceramics International*, vol. 40, pp. 935-941, 2014.

■ R. Benavente, M. D. Salvador, O. Gracia-Moreno, F. L. Peñaranda-Foix, J. M. Catalá-Civera y A. Borrell, «Microwave, Spark Plasma and Conventional Sintering to Obtain Controlled Thermal Expansion β -Eucryptite Materials,» *International Journal of Applied Ceramic Technology*, DOI:10.1111/ijac.12285, pp. 1-7, 2014.

■ R. Benavente, M. D. Salvador, F. L. Peñaranda-Foix, O. García-Moreno, R. Torrecillas y A. Borrell, «Microwave technique: An innovated method for sintering β -eucryptite ceramic materials,» *Advances in Science and Technology*, vol. 88, pp. 43-48, 2014.

■ R. Benavente, A. Borrell, M. D. Salvador, O. García-Moreno, F. L. Peñaranda-Foix y J. M. Catalá-Civera, «Propiedades mecánicas y coeficiente de dilatación térmica de la β -eucryptita sinterizada por la técnica de microondas,» *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol 53, pp. 133-138, 2014.

■ R. Benavente, M. D. Salvador, F. L. Peñaranda-Foix, E. Pallone y A. Borrell, «Mechanical properties and microstructural evolution of alumina–

zirconia nanocomposites by microwave sintering,» *Ceramics International*, vol. 40, pp. 11291-11297, 2014

■ R. Benavente, A. Pruna, A. Borrell, M.D. Salvador, D. Pullini, F. Peñaranda-Foix, D. Busquets «Fast route to obtain Al₂O₃-based nanocomposites employing graphene oxide: Synthesis and sintering,» *Materials Research Bulletin*, vol 64, pp. 245-251, 2015.

■ R. Benavente, M. D. Salvador, F. L. Peñaranda-Foix, O. García-Moreno, A. Borrell. «High thermal stability of β-eucryptite materials with low-κ obtained by microwave technology,» *Journal Material Science*. Enviado.

■ R. Benavente, M. D. Salvador, A. Martínez-Amesti, A. Fernández, A. Borrell. «Effect of sintering technology in β-eucryptite ceramics: Influence on fatigue life and effect of microcracks,» *Journal of the American Ceramic Society*. Enviado.

8.2. COMUNICACIONES A CONGRESOS

■ A. Borrell, M. D. Salvador, R. Benavente, E. Rayón, F. L. Penaranda-Foix, J. M. Catala-Civera. «Sintering of ceramic materials using non-conventional techniques,» *XIII Congreso Nacional de Tratamientos Térmicos y de Superficie (TRATERMAT)*, 22-24 abril 2013, Barcelona (España), ISBN 978-88-656-5041-7.

■ R. Benavente, A. Borrell, M. D. Salvador, O. García-Moreno, F. L. Penaranda-Foix, J. M. Catala-Civera. « Microwave sintering of fully dense beta-eucryptite ceramics with very low thermal expansion,» *European Congress and*

Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2013), 8-13 septiembre 2013, Sevilla (España).

■ A. Borrell, M. D. Salvador, R. Benavente, F. L. Penaranda-Foix, J. M. Catala-Civera. «Microwave sintering of alumina-zirconia nanocomposites: mechanical and microstructural properties,» *14th International Conference on Microwave and high Frequency heating Proceedings*, 16-19 septiembre 2013, Nottingham (Reino Unido), ISBN 978-0-8535-8293-9.

■ R. Benavente, A. Borrell, M. D. Salvador, A. Presenda, F. L. Peñaranda-Foix, S. García-Nieto. «Sinterización de cerámicas oxídicas mediante técnicas no convencionales de microondas,» *LIII Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 22-25 octubre 2013, Alcora (España), ISBN 978-84-695-8729-4.

■ R. Benavente, M. D. Salvador, A. Borrell, J. M. Catalá-Civera, A. Fernández. «Composites de β -eucryptita sinterizados por microondas,» *XIII Congreso Nacional de Materiales*, 18-20 junio 2014, Barcelona (España), ISBN 978-84-617-0054-7.

■ R. Benavente, A. Pruna, M. D. Salvador, A. Borrell, D. Pullini, D. Busquets. «Novel Al_2O_3 nanocomposites with graphene by microwave technology,» *XIII Congreso Nacional de Materiales*, 18-20 junio 2014, Barcelona (España), ISBN 978-84-617-0054-7.

■ R. Benavente, M. D. Salvador, F. L. Peñaranda-Foix, O. García-Moreno, R. Torrecillas y A. Borrell, «Microwave technique: An innovated method for sintering β -eucryptite ceramic materials,» *13th International*

Conference on Modern Materials and Technologies (CIMTEC 2014), 8-13 junio 2014, Montecatini Terme (Italia).

■ F. Peñaranda-Foix, J. Catalá-Civera, R. Benavente, A. Borrell, M. D. Salvador, O. García-Moreno y P. J. Plaza-González, «Microwave sintering: Rectangular and circular cavities approaches,» *Workshop on Innovation on Information and Communication Technology*, 3-4 julio 2014, Valencia, ISBN 978-84-697-1166-8.

■ R. Benavente, M. D. Salvador, A. Martínez-Amesti, F. Peñaranda-Foix, A. Fernández, A. Borrell. «Effect of microcracking evolution on the thermal stability of β -eucryptite materials obtained by conventional and microwave methods,» *14th International Conference European Ceramic Society (ECerS 2015)*, 21-25 junio 2015, Toledo (España). Enviado.

8.3. CAPACIDADES DE I+D

■ J. M. Catalá-Civera, F. L. Peñaranda-Foix, P. Plaza, B. García-Baños, J. Gutiérrez, M. D. Salvador, R. Benavente, S. García-Nieto y A. Borrell, «Equipo de microondas automático para la sinterización de materiales (Automatic microwave device for material sintering),» C-17066, Universidad Politécnica de Valencia, España.

