



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Departamento de Física Química y Analítica

MATERIALES CERÁMICOS POLICRISTALINOS DE Al_2O_3 Y YAG CON FUNCIONALIDAD ÓPTICA

-TESIS DOCTORAL-



CSIC

CINN

Grupo de Materiales Nanoestructurados

Marta Suárez Menéndez

2009



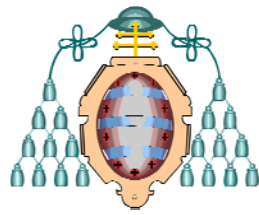
UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Departamento de Física Química y Analítica

MATERIALES CERÁMICOS POLICRISTALINOS DE Al_2O_3 Y YAG CON FUNCIONALIDAD ÓPTICA

Tesis presentada por la Licenciada en Química Dña. Marta Suárez Menéndez para optar por el grado de Doctor por la Universidad de Oviedo.

Marzo 2009



Reservados todos los derechos
© El autor

Edita: Universidad de Oviedo,
Biblioteca Universitaria, 2009
Colección Tesis Doctoral-TDR nº 55
ISBN. 978-84-692-2707-7
D.L.: AS.00743-2009

A mi familia

Índice

Agradecimientos	VII
Resumen	IX
Abstract	XI
1.- PROPÓSITO.	3
2.- INTRODUCCIÓN.	7
2.1.- <i>BIBLIOGRAFÍA</i>	17
3.- OBJETIVOS.	29
4.- CONCEPTOS TEÓRICOS.	33
4.1.- <i>GENERALIDADES SOBRE LA ALÚMINA: PROPIEDADES Y APLICACIONES</i>	33
4.2.- <i>GENERALIDADES SOBRE EL YAG: PROPIEDADES Y APLICACIONES</i>	37
4.3. - <i>SINTESIS Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL</i>	42
4.3.1.- Proceso sol-gel.	42
4.3.2.- Modificación superficial de los materiales con alcóxidos de aluminio siguiendo una ruta de procesamiento coloidal.	43
4.4.- <i>PROCESO DE LIOFILIZACIÓN</i>	44
4.5.- <i>REOLOGÍA</i>	46
4.5.1.- Clasificación de los fluidos.	47
4.5.1.1.- Fluidos Newtonianos.	47

4.5.1.2.- Fluidos no Newtonianos.	48
4.6. - SINTERIZACIÓN.....	50
4.6.1.- Sinterización en estado sólido.	50
4.6.2.- Mecanismos de transporte durante la sinterización.	53
4.6.2.1.- Mecanismos que conducen al crecimiento de grano.	54
4.6.2.2.- Mecanismos que conducen a la densificación.	55
4.6.3.- Cinética de la sinterización.	56
4.6.4.- Variables que afectan a la sinterización.	60
4.6.5.- Crecimiento de grano.	60
4.6.5.1.- Fuerza motriz y movilidad.	62
4.6.5.2.- Crecimiento normal de grano.	63
4.6.5.3.- Crecimiento anormal de grano.	64
4.6.6.- Efecto de los dopantes sobre la sinterización.....	64
4.7.- SINTERIZACIÓN POR DESCARGA DE PLASMA.....	66
4.7.1.- Variables que controlan la sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS).	69
4.7.1.1.- Efecto de la corriente.	69
4.7.1.2.- Efecto de la temperatura.	71
4.7.1.3.- Efecto de la velocidad de calentamiento.	72
4.7.1.4.- Efecto de la presión.	73
4.8.- PROPIEDADES ÓPTICAS.....	74
4.8.1.- Refracción y reflexión	74
4.8.2.- Absorción.	76
4.8.3.- Emisión.	76
4.8.4.- Dispersión de luz.	77
4.9.- BIBLIOGRAFÍA.....	83

5.- MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LA ALÚMINA TAIMEI CON UN ALCÓXIDO DE ALUMINIO.	97
<i>5.1.- ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE DISPERSIÓN DE LA ALÚMINA Y SINTERIZACIÓN EN ATMÓSFERA DE AIRE.....</i>	<i>98</i>
5.1.1.- Variación del porcentaje de sólidos.	99
5.1.2.- Variación del porcentaje de agente defloculante.	100
<i>5.2.- DOPAJE DE LA ALÚMINA CON UN ALCÓXIDO DE ALUMINIO MEDIANTE UNA RUTA DE PROCESAMIENTO COLOIDAL.....</i>	<i>105</i>
<i>5.3- SINTERIZACIÓN DE LA ALÚMINA PURA Y DOPADA.....</i>	<i>115</i>
<i>5.4- CONCLUSIONES.....</i>	<i>127</i>
<i>5.5- BIBLIOGRAFÍA.....</i>	<i>129</i>
6.- OBTENCIÓN DE MATERIALES DE ALÚMINA TRANSPARENTES MEDIANTE SINTERIZACIÓN POR SPARK PLASMA SINTERING (SPS).	135
<i>6.1.- INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE SINTERIZACIÓN MEDIANTE SPARK PLASMA SINTERING (SPS) EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE LA ALÚMINA.....</i>	<i>136</i>
6.1.1.- Conformado del cuerpo en verde.	136
6.1.2.- Sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS).	139
<i>6.2.- MECANISMOS DE DIFUSIÓN ATÓMICA DURANTE LA SINTERIZACIÓN POR PLASMA.....</i>	<i>162</i>

6.3- CONCLUSIONES.....	173
6.4- BIBLIOGRAFÍA.....	175
7.- SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y SINTERIZACIÓN DEL GRANATE DE YTRIO Y ALUMINIO (YAG) Y FUNCIONALIZACIÓN PARA APLICACIONES LÁSER.	181
7.1.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL GRANATE DE ITRIO Y ALUMINIO (YAG).....	183
7.1.1.- Procesamiento sol-gel a partir de alcóxidos metálicos.	183
7.1.2.- Ruta de coprecipitación.	185
7.2.- FUNCIONALIZACIÓN DEL GRANATE DE ITRIO Y ALUMINIO MEDIANTE EL DOPAJE CON METOXIETOXI DE NEODIMIO.....	196
7.2.1.- Sinterización del YAG dopado con Nd ³⁺ .	200
7.3- CONCLUSIONES.	206
7.4- BIBLIOGRAFÍA.	207
8.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES.	213
8.1.- DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD.....	213
8.1.1.- Densidad real (Picnometría de gas).	213
8.1.2. Densidad aparente por el principio de Arquímedes.	214
8.1.3. Densidad global o "Bulk".	215
8.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	216

8.3.- ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	218
8.4.- ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO.....	220
8.5.- DILATOMETRÍA. ESTUDIO DINÁMICO DE LA SINTERIZACIÓN.....	221
8.6.- SINCROTRÓN.....	222
8.7.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO, MEB.....	223
8.8.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN, MET....	225
8.9.- RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE SÓLIDOS, RMN DE SÓLIDOS.....	228
8.10.- PRENSADO ISOSTÁTICO EN FRÍO, CIP.....	229
8.11.- SINTERIZACIÓN POR SPARK PLASMA SINTERING (SPS).....	230
8.12.- DIFRACCIÓN DE ELECTRONES RETRODISPERSADOS....	231
8.13.- MEDIDAS DE DUREZA: INDENTACIÓN VICKERS.....	233
8.14.- MEDIDAS ÓPTICAS: TRANSMITANCIA.....	234
9.- CONCLUSIONES FINALES.	239
10.- APÉNDICE.	243

10.1.- LISTADO DE PUBLICACIONES.....	243
--------------------------------------	-----

Agradecimientos

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que, directa o indirectamente, han contribuido al desarrollo de lo que es mi Tesis Doctoral.

En primer lugar, quisiera agradecer al *Prof. Ramón Torrecillas San Millán* por haberme dado la oportunidad de realizar todo el trabajo de esta tesis bajo su dirección y por su ayuda, aportaciones y discusiones a lo largo de estos 4 años. Por los mismos motivos les estoy muy agradecida al Dr. José Luis Menéndez Río y al Dr. Adolfo Fernández Valdés, por haber codirigido este trabajo y por la ayuda prestada, en especial en los momentos finales más duros, que es cuando más se necesita el apoyo.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.), por la concesión de la beca I3P que ha permitido el desarrollo de este trabajo en el Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN).

Al Prof. Mats Nygren y al Dr. Zhao Zhe, les quiero agradecer la buena acogida y toda la ayuda prestada durante mi estancia en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Estocolmo. Así mismo, quisiera agradecer a la Prof. Laura Montanaro y a la Dra. Paola Palmero por sus interesantes comentarios durante mi estancia en el Departamento de Ciencias de Materiales e Ingeniería Química en el Politécnico de Turín.

A mi entrañable amiga la Dra. Esperanza López Gómez, aunque estemos distanciadas por miles de kilómetros siempre me ha brindado su ayuda tanto en los buenos como en los malos momentos.

A toda la gente del INCAR le quiero agradecer los momentos compartidos. A mis compañeros de despacho y laboratorio que me han mostrado su apoyo a lo largo de estos años, de manera especial a: Amparo, Miriam, Mabel, Patricia, Isabel, Olga, Isabel (petrografía), Toño, Lucio, Susana, Luis y Julio.

No puedo concluir los agradecimientos sin mencionar a mi familia. A mis padres, *Jose María y María del Pilar*, vosotros habéis hecho de mí lo que soy. A mi hermana, *Noelia* y mi cuñado *Juan Pablo* sobran las palabras, gracias por todo. A la pequeña de la casa, mi sobrina *Angela* por la alegría que me ha dado este último año con su nacimiento. A mis abuelas, *Elena y Oliva*, gracias por vuestro apoyo.

Por último, mi más sincero agradecimiento a mi marido, *Juan Carlos*, por hacerme feliz todos los días, por su apoyo en todas las decisiones, personales y profesionales y por su ayuda, comprensión y paciencia en los momentos de estrés.

Resumen

En esta memoria se estudia la obtención de materiales policristalinos de alúmina y YAG (granate de itrio y aluminio) transparentes en el infrarrojo cercano y en el visible, empleando una ruta de procesamiento cerámico y evitando la introducción de segundas fases. La condición general que cualquier material no absorbente debe cumplir para evitar fenómenos de dispersión de luz y, por lo tanto, pérdidas de calidad óptica, es la homogeneidad espacial con respecto a sus propiedades dieléctricas. Por lo tanto, el tamaño de poro y, en el caso de materiales birrefringentes, el tamaño de grano, son los parámetros más importantes que es necesario controlar.

En el caso de la alúmina, el empleo de métodos de sinterización convencionales produce un crecimiento de grano y una pérdida de transparencia. Para evitar este problema, se han seguido dos vías distintas: primero, se ha empleado un método de dopaje coloidal con alcóxidos de aluminio. Los resultados obtenidos muestran que este proceso modifica la superficie de los granos de alúmina mediante la nucleación y crecimiento de nanopartículas de α -alúmina, consiguiendo un material final con una única fase. Se ha estudiado también cómo la modificación superficial de los granos de alúmina de la matriz cambia los mecanismos de difusión atómica durante la sinterización del material. Segundo, la sinterización de la alúmina pura y dopada mediante métodos no convencionales (SPS, Spark Plasma Sintering) ha permitido obtener muestras de alúmina transparentes, destacando que la alúmina dopada muestra mejores valores de transmitancia en línea.

En el caso del YAG, se han empleado dos rutas de síntesis distintas: sol-gel y coprecipitación inversa, observándose que la segunda vía de síntesis, empleando cloruros como precursores, permite obtener un material de YAG puro a una temperatura de calcinación más baja y con un alto rendimiento. El material sintetizado se seca mediante un proceso de liofilización y se sinteriza mediante SPS obteniéndose un material de YAG con una elevada transmitancia. Finalmente, el YAG se ha dopado con un 1% atómico de Nd^{3+} empleando un método de procesamiento coloidal, proporcionando una funcionalización óptica adicional a dicho material: la emisión laser.

Abstract

This thesis work explores the obtention of polycrystalline materials transparent in the near infrared and visible ranges based on alumina and YAG (yttrium aluminium garnet), following a ceramic processing route and avoiding the introduction of secondary phases. The general requirement that any non-absorbent material must meet to avoid light scattering and subsequent loss of optical quality is the spatial uniformity in its dielectric properties. Therefore, pore size and, in the case of birefringent materials, grain size, are the most important parameters to be controlled.

Concerning alumina, it has first been shown that conventional sintering leads to grain growth and loss of transparency. In order to overcome this problem, two different approaches have been followed: First, a self-doping process, using aluminium alkoxides, has been developed. It has been shown that this process modifies the surface of the alumina grains and leads to α -alumina as the only phase in the final material. It has also been studied how the surface modification of the alumina grains leads to a change in the atomic diffusion mechanisms during sintering. Second, spark plasma sintering has been used instead of conventional on both pure and self-doped alumina powders, leading to transparency in both cases, but resulting optimal in the self-doped alumina case.

In the case of YAG, two different synthesis routes were explored: sol-gel and reverse-strike coprecipitation, resulting that the second route with chlorides allows obtaining pure crystalline YAG at a low calcination temperature and with a higher yield. These powders were then freeze-dried and consolidated by spark plasma sintering into dense materials with a high degree of transparency. Finally, it has been shown that doping with 1% atomic Nd^{3+} using a colloidal method allows giving an additional optical functionality to these materials: laser emission.

1.- PROPÓSITO

1. PROPÓSITO

Actualmente nos encontramos en un momento de cambio de la filosofía existente en el campo de los materiales. Antes, el proceso consistía en elaborar un determinado material con unas propiedades concretas perfectamente caracterizadas y, posteriormente, buscar aplicaciones para éste. En cambio, la tendencia actual nos lleva a la definición de la aplicación industrial y, a partir de aquí, seleccionar, optimizar los posibles tratamientos a los que debe ser sometido o, incluso, diseñar y desarrollar el material más adecuado para dicha aplicación.

Existe actualmente una gran demanda de materiales avanzados que además de presentar unas excelentes propiedades mecánicas, como puede ser una alta resistencia al impacto, posean una propiedad funcional como por ejemplo la transparencia en un determinado espectro de onda. En este momento, en Europa hay grandes consorcios industriales, (Rhône-Poulenc, Alcatel-Aerospace, EDF, INDRA), así como fabricantes de láseres, (Saint Gobain, Alcatel) que demandan este tipo de materiales para la fabricación de componentes críticos con gran valor añadido (satélites espaciales, lámparas de alta potencia, ventanas de microondas, ventanas de vacío, de alta radiación, de hornos de alta temperatura, etc.).

En un intento por buscar materiales adecuados para estas aplicaciones específicas, nos encontramos con que la variedad de materiales de que se dispone en la actualidad para aplicaciones ópticas está limitada a unas pocas sustancias. Así por ejemplo, el vidrio pese a ser un material transparente, está caracterizado por una fragilidad y una baja resistencia mecánica, que le hace inservible para su utilización en el sector aeroespacial o en lámparas de iluminación de alta potencia. Estos inconvenientes pueden ser solventados mediante la utilización de materiales cerámicos policristalinos, que posean tamaños de grano y de poro homogéneos y muy inferiores a la longitud de onda de la radiación respectiva, para minimizar la dispersión de luz. Estos materiales cerámicos, debido a sus enlaces iónicos o covalentes, tienen las ventajas de que presentan buenas propiedades mecánicas, buena estabilidad química y térmica y elevada resistencia a la corrosión, convirtiéndolos en perfectos candidatos para estas aplicaciones ópticas.

De lo expuesto anteriormente, se extrae la razón que ha impulsado el desarrollo de esta tesis. El objetivo es obtener materiales ópticos transparentes, basados en dos cerámicas policristalinas, alúmina y YAG, para una amplia variedad de aplicaciones, tales como: pantallas de dispositivos electrónicos, relojes, blindajes y ventanas de radiación para la guía de satélites, así como una posterior funcionalización de los mismos para su uso en aplicaciones láser.

2.- INTRODUCCIÓN

2. MATERIALES CERÁMICOS TRANSPARENTES PARA APLICACIONES ÓPTICAS.

Las personas nos vemos inmersas en un universo fabricado a partir de materiales de naturaleza metálica, polimérica, cerámica y todas sus posibles combinaciones. Estos materiales sustentan nuestro presente bienestar y hacen factible nuestro futuro progreso. No cabe la más mínima duda de que el actual desarrollo tecnológico de nuestra sociedad se debe en gran medida al importante desarrollo durante el último siglo de materiales de altas prestaciones con propiedades específicas para aplicaciones concretas.

Dentro del conjunto de los materiales conocidos en la actualidad, los materiales cerámicos han jugado un papel primordial. Los materiales cerámicos, en una primera aproximación pueden definirse químicamente como inorgánicos y no metálicos, sin embargo, esta definición incluye a las rocas y a muchos minerales que se encuentran en la naturaleza que no son considerados como cerámicos (Freiman 1991). En la actualidad se incluye dentro de los materiales cerámicos a los óxidos, carburos, nitruros, boruros, así como sus compuestos. Mientras que las cerámicas tradicionales tienen más de 3000 años de antigüedad, la existencia de los materiales cerámicos avanzados es mucho más reciente, sin que en muchos casos supere los 30 años. El término avanzado que se añade al de cerámica, se refiere a una nueva generación de materiales cerámicos en los que se ha logrado una mejora sustancial en alguna de sus propiedades: ópticas, magnéticas, electrónicas o mecánicas (Cranmer 1991). Las cerámicas avanzadas se han desarrollado, modificando mediante nuevas técnicas de procesamiento, alguno de los diferentes niveles de la estructura del material, desde el nivel atómico, su microestructura, así como el diseño geométrico del componente final.

Existe un amplio abanico de aplicaciones donde los materiales cerámicos son imprescindibles y auténticos protagonistas. Entre dichas aplicaciones se encuentran: materiales para la construcción, como componentes multicapas en celdas de combustible de óxidos sólidos, celdas solares, etc., materiales para la industria electrónica para aplicaciones como memorias, sensores, transistores, MEMs, etc., materiales para recubrimientos que actúan como barreras térmicas para la industria aeronáutica y aeroespacial, materiales resistentes al desgaste, de alta resistencia a la

fractura, materiales para componentes de automóviles y útiles deportivos, materiales para aplicaciones biomédicas como implantes biocerámicos, recubrimientos biocompatibles de sustratos metálicos, rellenos dentales, así como materiales cerámicos para aplicaciones ópticas.

Centrándonos en las aplicaciones ópticas, la condición general que cualquier material no absorbente debe cumplir para ser transparente es la homogeneidad espacial respecto a sus propiedades dieléctricas. El efecto de las heterogeneidades dieléctricas se manifiesta a través de fenómenos de dispersión o “scattering” de luz, lo que conlleva pérdidas tanto en la calidad óptica del material como en la cantidad de energía transmitida. En sistemas con una pequeña cantidad de defectos y mediante la utilización de la ecuación de Mie¹ es posible determinar la intensidad y direccionalidad de la radiación dispersada. Esta complicada expresión, es válida para tamaños arbitrarios de defecto. Sin embargo, en el caso de centros dispersantes, mucho menores que la longitud de onda, la cantidad de luz que experimenta “scattering” se reduce a razón de $I_{scat} \propto (d/\lambda)^2$ (ley de Rayleigh). De este modo, para conseguir transparencia en un material para una longitud de onda dada, no es tan crítico eliminar completamente los centros dispersantes, como mantenerlos todos por debajo de un cierto tamaño. Como regla aproximada se puede establecer que los defectos deben ser menores que un factor $\lambda/10$, donde λ es la longitud de onda en el vacío de la radiación incidente. Así, en el rango visible, en donde las longitudes de onda consideradas se extienden de 400 a 750 nm, el tamaño del defecto deberá ser como máximo de varias decenas de nanómetros.

Se ha intentado buscar materiales adecuados para aplicaciones como: pantallas de dispositivos electrónicos, relojes, blindajes y ventanas de radiación para la guía de satélites, así como una posterior funcionalización de los mismos para su uso en aplicaciones láser y se ha visto que en la actualidad se dispone de unas pocas sustancias. Son varios los requisitos que debe de cumplir un material para ser empleado como componente óptico. En primer lugar no debe de ser absorbente, debe ser homogéneo, es decir, sin la presencia de segundas fases con diferente índice de refracción e isotrópico, es decir, que no presente birrefringencia.

Con las condiciones anteriormente expuestas, el empleo de sílice amorfa y cristalina es muy habitual entre los materiales tradicionales transparentes. Sin embargo, este material es estable solamente a temperaturas bastante bajas, y aún en condiciones de temperatura ambiente no presenta buenas propiedades mecánicas.

Los materiales obtenidos en forma de monocristales tallados son ampliamente empleados como componentes transparentes. Existen varios métodos de crecimiento de monocristales (método Bridgman, método Czochralski, etc.) para su uso industrial, como láseres o relojes mecánicos. Sin embargo, existen inconvenientes que dificultan su empleo: la dificultad de fabricación de los monocristales, su alto coste, las reducidas dimensiones, etc.,

La mayoría de estos problemas pueden solventarse con el empleo de materiales policristalinos. Dentro de los mismos, sólo un reducido número de materiales, tales como MgF_2 , ZnS y ZnSe , se emplean para aplicaciones ópticas, pero generalmente su empleo se reduce a recubrimientos como películas delgadas^{3,4} y su comportamiento mecánico no es óptimo. Estas limitaciones son las responsables del alto precio que poseen los materiales para aplicaciones ópticas y en general, el de cualquier componente óptico. Este número limitado de materiales ópticos disponibles en el mercado se pone de manifiesto de forma crítica en el caso de requerirse componentes que funcionen en ambientes hostiles o bajo condiciones de trabajo extremas.

En lo expuesto anteriormente se encuentra la razón que ha impulsado a intentar desarrollar materiales ópticos transparentes basados en cerámicas policristalinas. Debido a las dificultades asociadas a los materiales ópticamente anisótropos (diferente índice de refracción en función de la orientación cristalográfica), durante años el desarrollo de materiales transparentes se ha centrado fundamentalmente en los materiales con estructura cúbica. Así, la espinela (MgAl_2O_4) es un material cerámico con una excelente transmitancia en línea y puede emplearse en un amplio rango de aplicaciones ópticas, electrónicas y estructurales incluyendo ventanas en la región del IR^{5, 6} y lentes. Diferentes autores han trabajado en la obtención de materiales de espinela transparente, como el caso de R. Cook y colaboradores⁷. Estos autores sintetizan polvos de MgAl_2O_4 , que posteriormente se conforman mediante un prensado isostático en frío (CIP) y sinterizan en un equipo de prensado en caliente (Hot Press)

aplicando una presión mecánica de 4 MPa obteniéndose un material de espinela transparente. T. C. Lu y colaboradores⁸ han obtenido un material de espinela transparente tras una sinterización a baja temperatura y altas presiones (2-5 GPa). K. Morita y colaboradores⁹ han obtenido un material de espinela transparente tras una sinterización a 1300 °C en un equipo de sinterización por plasma (Spark Plasma Sintering, SPS) alcanzando una transmitancia del 47% a 550 nm.

El oxinitruro de aluminio o Alon ($\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$)¹⁰ es otro de los materiales cúbicos que se emplea en aplicaciones ópticas entre las que se destaca el uso en componentes para aviones militares, componentes de misiles, armaduras transparentes, ventanas de IR, ventanas láser, etc¹¹. T. M. Hartnett y colaboradores¹² han obtenido un material de $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ con unos elevados valores de transmitancia en las regiones del UV e IR a partir de la sinterización de un oxinitruro de aluminio en un horno de grafito a 1880 °C. Sin embargo, bajo pequeñas presiones de N_2 este material no es estable a temperaturas superiores a 1640 °C y se oxida a temperaturas superiores a 1200 °C en atmósfera de aire lo que limita su uso en lámparas de proyección¹³.

La circona (ZrO_2) es un material que presenta una estructura cúbica que puede ser empleada como material transparente en distintos campos: doméstico, industrial y militar. El primer material fase cúbica (c- ZrO_2) transparente fue obtenido por Tsukuma¹⁴ (TOSOH CORP.), que estudió el potencial de dopar la circona estabilizada con itria con óxido de titanio. El material se conformó por prensado isostático en frío a 300 Mpa y se sinterizó en aire y posteriormente se sometió a un prensado isostático en caliente (HIP). U. Peuchert y colaboradores¹⁵ han obtenido un material de ZrO_2 cúbica transparente con una transmitancia del 68% a 600 nm empleando una sinterización en atmósfera de vacío seguida de un prensado isostático en caliente utilizando óxido de titanio como ayuda a la sinterización.

La itria (Y_2O_3) es otro material con estructura cúbica que puede emplearse en los tubos de las lámparas de descarga o en ventanas resistentes al calor debido a su resistencia a la corrosión, estabilidad térmica y transparencia en un amplio rango del espectro electromagnético. Igualmente, cuando se introducen tierras raras en su estructura, puede funcionar como medio activo en láseres. E. S. Lukin y colaboradores¹⁶ consiguieron un material de Y_2O_3 transparente tras una sinterización a 1900 °C en vacío.

En 1972, R. C. Anderson¹⁷ desarrolló un material cerámico de Nd:Y₂O₃ mediante sinterización convencional. En 1973, C. Greskovich y colaboradores¹⁸ crearon un láser de Y₂O₃:ThO₂ dopado con Nd³⁺ a partir de óxidos cerámicos, donde el ThO₂ es un aditivo que ayuda a la sinterización del material. J. Zhang y colaboradores¹⁹ han obtenido un material de Yb³⁺:Y₂O₃ transparente empleando una ruta de coprecipitación inversa como método de síntesis y una sinterización bajo atmósfera de hidrógeno.

El granate de itrio y aluminio o YAG (Y₃Al₅O₁₂) es un material policristalino que presenta una estructura cúbica que puede emplearse en dos tipos distintos de aplicaciones; aplicaciones estructurales y aplicaciones funcionales. El interés del YAG para aplicaciones estructurales comenzó en los años 80. Dada su resistencia a altas temperaturas se consideró un candidato perfecto para emplearse como matriz en compuestos óxido-óxido en los motores de turbinas de gas²⁰. En cuanto a otras posibles aplicaciones funcionales, se emplea como sustrato para componentes dieléctricos, prismas y espejos, como componente de lámparas de descarga de alta intensidad, así como medio activo para la obtención de láseres²¹, ya que es capaz de aceptar cationes trivalentes, especialmente tierras raras y metales de transición. Entre las tierras raras empleadas en el dopaje del Y₃Al₅O₁₂ se destaca el Yb³⁺ (Yb:YAG) empleado como diodo-láser²²; el Er³⁺ (Er:YAG) ampliamente empleado en aplicaciones médicas²³ o el Eu³⁺ (Eu:YAG) empleado como tubo catódico²⁴. Por último, el YAG dopado con Nd³⁺ (Nd:YAG) es uno de los materiales láser más conocidos. Debido a su elevada conductividad térmica ha sido ampliamente utilizado en aplicaciones comerciales, médicas (oftalmología, cosmética, dental, etc)^{25, 26} militares e industriales desde su descubrimiento en 1964²⁷.

Existen distintas rutas de síntesis de Y₃Al₅O₁₂ entre las que destaca la reacción en estado sólido^{28,29}, la síntesis solvo-térmica^{30,31}, la ruta sol-gel^{32,33}, métodos de combustión³⁴ y métodos de coprecipitación³⁵⁻³⁸. La reacción en estado sólido requiere temperaturas muy altas (>1600 °C) y tiempos de calcinación muy prolongados lo que dificulta el control de la homogeneidad de fases y la pureza del producto final. Un ejemplo de esta ruta de síntesis es la de L. Wen y colaboradores³⁹ que han obtenido un material de Y₃Al₅O₁₂ policristalino transparente con una transmitancia del 63% en la región del visible y un 70% en la región del IR, mediante una reacción en estado sólido de alúmina e itria comerciales y tras una sinterización a 1750 °C en atmósfera de vacío.

Uno de los métodos de síntesis más empleado para el $Y_3Al_5O_{12}$ es la coprecipitación inversa (reverse-strike precipitation⁴⁰). Es un método muy adecuado cuando se trabaja en sistemas multicatiónicos⁴¹, ya que asegura la homogeneidad de los cationes en el precipitado. J-G. Li y colaboradores⁴² han sintetizado un material de $Y_3Al_5O_{12}$ mediante una ruta de coprecipitación inversa empleando nitratos de aluminio e itrio como precursores. El material se ha sinterizado a 1700 °C en atmósfera de vacío.

Tradicionalmente, la alúmina en fase alfa (α - Al_2O_3) se ha considerado una de las cerámicas estructurales más empleada como matriz básica en muchas aplicaciones industriales⁴³⁻⁴⁵, debido a sus buenas propiedades mecánicas⁴⁶, su carácter refractario y su estabilidad química en ambientes agresivos. El único problema adicional que presenta la alúmina es su carácter birrefringente lo que genera una dispersión de la luz y una pérdida de transmitancia. Sin embargo, desde el trabajo de Coble en los años 60⁴⁷, se ha abierto la posibilidad de utilizar otros materiales cerámicos diferentes a los cúbicos para aplicaciones ópticas.

Una forma de evitar el crecimiento de grano durante la sinterización y conseguir materiales más densos con una reducida porosidad, consiste en la modificación de los mecanismos de difusión a alta temperatura mediante la introducción de segundas fases en borde de grano o bien mediante dopaje con diversos elementos que cambien el estado de cargas del borde de grano.

Así, en el caso de la alúmina son numerosos los aditivos que pueden ser empleados, principalmente óxidos metálicos (NiO, CoO, ZnO, SnO₂, Y₂O₃, MgO, ...) ⁴⁸. La magnesia (MgO) es uno de los agentes dopantes más empleados en el caso de la alúmina ya que inhibe el crecimiento de grano y promueve el desarrollo de una estructura de grano más uniforme. El papel del MgO ha sido ampliamente estudiado desde los trabajos de Coble en los años 60, indicando que pequeñas adiciones de MgO ($\leq 0.25\%$) permitían obtener alúmina con una densidad cercana a la teórica⁴⁹. Investigadores como Bennison y Harmer⁵⁰ han estudiado también el papel del MgO en la sinterización de alúmina, destacando el efecto que ésta tiene sobre todos los parámetros que controlan la sinterización de la misma. Handwerker y colaboradores⁵¹ también han propuesto que la adición de magnesia a la alúmina reduce la heterogeneidad química debida a la presencia de impurezas, especialmente Si⁴⁺,

aumentando la solubilidad de las mismas y reduciendo o eliminando la fase líquida que genera el crecimiento anormal de grano. Jiping Cheng y colaboradores⁵² estudiaron la influencia de la presencia de MgO sobre la transparencia de la alúmina y observaron que el MgO ayuda a la sinterización de la alúmina obteniéndose muestras con un tamaño de grano más uniforme (equiaxial) y sin porosidad tras una sinterización por microondas.

Para obtener materiales cerámicos policristalinos transparentes de naturaleza birrefringente, resulta crítico disponer de una técnica que permita densificar el material, sin que el tamaño de grano aumente hasta el régimen micrométrico. Actualmente, existen pocas técnicas de sinterización capaces de obtener altas densidades, manteniendo un reducido tamaño de grano y poros pequeños. Recientemente Srdic y col.⁵³ obtuvieron discos de circonita (ZrO_2) pura transparentes partiendo de polvos con tamaño inferior a 4 nm, sinterizando en un vacío de 10^{-5} mbar. Mediante procesos similares se han obtenido algunas cerámicas transparentes tales como el YAG^{54,55} o translúcidas como la alúmina^{56,57}. Sin embargo, empleando métodos de sinterización convencionales no ha sido posible obtener un material con una elevada transparencia. Por este motivo, es necesario recurrir al empleo de técnicas de sinterización no convencionales tales como la sinterización por microondas^{58,59}, sinterización por prensado isostático en caliente⁶⁰, técnicas de sinterización por plasma^{61-67,59}. Dentro de las técnicas anteriormente mencionadas, la técnica de sinterización por plasma (Spark Plasma Sintering, SPS)⁶⁸ se presenta como la más prometedora para obtener materiales densos, con poros pequeños y manteniendo el tamaño de grano a escala nanométrica.

La sinterización mediante SPS es un proceso de sinterización desarrollado recientemente y que permite sinterizar materiales de alta densidad en cortos intervalos de tiempo tal y como se muestra en la figura 2.1, mediante el paso de pulsos de corriente muy intensos (~ 10 kA) a través de las partículas de polvo y una elevada presión de sinterizado. El empleo de sucesivas aplicaciones de voltaje y corriente entre las partículas del material, la descarga producida y el calentamiento por efecto Joule, se transfieren y dispersan sobre todas las especies de forma homogénea, lo que mejora la sinterización del material. Por ello, esta técnica ofrece muchas ventajas tales como sinterización rápida, sin aditivos, uniforme, reproducibilidad, y facilidad de operación

frente a otros sistemas convencionales tales como prensado en caliente, prensado isostático en caliente y hornos atmosféricos. Esta técnica de sinterización se puede aplicar a una gran variedad de sistemas: Este tipo de métodos de sinterización se emplean tanto en la sinterización de materiales conductores^{69- 72} como de materiales aislantes^{73- 77}.

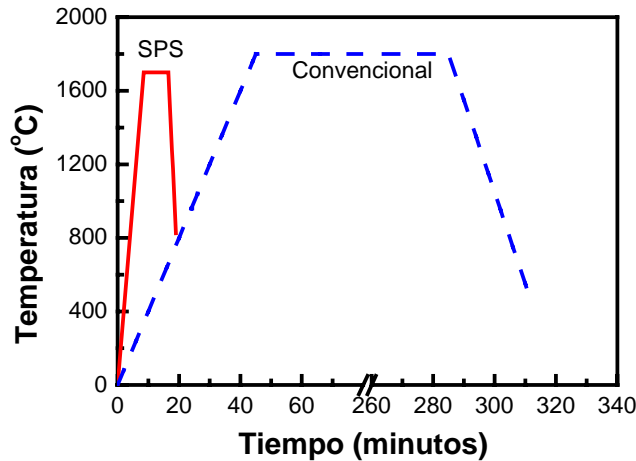


Figura.- 2.1. Tiempos de sinterizado mediante SPS (línea roja) y sinterizado convencional (línea azul).

Este método de sinterización posee 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, de modo que la densificación y el crecimiento de grano se producen casi simultáneamente (figura 2.2a). La ventaja que aporta este método reside en que permite lograr una elevada densidad en un corto periodo de tiempo y a temperaturas más reducidas, de modo que se abre una ventana de tiempos y temperaturas en los que se puede densificar el material, evitando el crecimiento de grano (figura 2.2b).

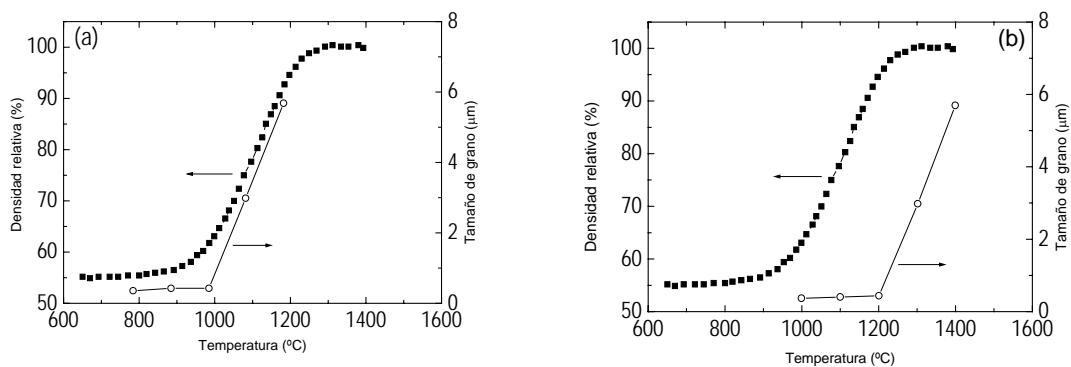


Figura.-2.2. Evolución de la densidad relativa y el tamaño de grano empleando sinterización convencional (a) y SPS (b).

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. Sin embargo, la naturaleza de los efectos de activación, especialmente en lo relacionado con los procesos difusivos, no está claramente establecida. En diversos trabajos de investigación^{78,79} se alude a la presencia de un plasma debido a la aplicación del pulso de corriente. Sin embargo, dicha presencia de un plasma durante la sinterización es un asunto aún controvertido⁸⁰. Por este motivo, aún no está claro si los materiales conductores y los aislantes deben considerarse por separado para explicar la sinterización por SPS. Es un hecho que se necesita aún mucho trabajo para comprender adecuadamente el proceso de sinterización por SPS y para establecer unas bases sólidas que permitan un empleo industrial más generalizado de esta técnica. Entre otros aspectos, debe resolverse la dinámica de la distribución de temperaturas y los problemas asociados a la producción de muestras de gran tamaño.

En esta tesis se va a trabajar con dos compuestos cerámicos: la alúmina y el YAG con el fin de preparar cerámicas transparentes al infrarrojo cercano y visible. Estos materiales no absorben en el rango visible ni en el infrarrojo cercano, de modo que en forma densa son transparentes siempre que la dispersión debida a poros y/o fronteras de grano sea despreciable.

Si bien la mayor parte de los estudios realizados sobre la alúmina se centran fundamentalmente en el dopaje de la misma con magnesia, en este trabajo se propone una vía alternativa original para evitar el crecimiento de grano de la misma. En este caso se han empleado dos alcóxidos de aluminio como precursores del agente dopante, con el objetivo de que la única fase presente tras la etapa de sinterización sea α -alúmina, que debido a procesos de modificación del borde de grano permitirá mantener tras la sinterización un tamaño de grano del orden nanométrico, un índice de refracción homogéneo en toda la muestra (idéntico índice de la matriz y del dopante), evitando con ello la pérdida de transmisión de luz en línea y por lo tanto obteniendo materiales transparentes. Se ha estudiado la influencia del dopante sobre los mecanismos de

difusión atómica, así como la sinterización de la alúmina no dopada o modificada y la alúmina modificada por métodos no convencionales de sinterización, obteniendo muestras de alúmina pura transparente.

En el caso del YAG, se ha realizado la síntesis del material, su estabilización y posterior consolidación en materiales densos empleando técnicas de sinterización no convencionales. Se ha dado al YAG una funcionalización adicional: la emisión laser, mediante el dopaje del mismo con el 1% atómico de Nd^{3+} empleando un método de procesamiento coloidal.

2.1. BIBLIOGRAFÍA.

¹ **C. F. BOHREN, D. R. HUFFMAN.** *Absorption and Scattering of Light by Small Particles.* John Wiley & Sons, New York (1983).

² **K. NIIHARA.** *Journal of the Ceramic Society of Japan,* **99** 974 (1991).

³ **H. KRÜGER, E. KEMNITZ, A. HERTWIG, U. BECK.** *Transparent MgF₂ films by sol-gel coating: Synthesis and optical properties.* *Thin Solid Films,* **516** 12 4175-4177.

⁴ **H. J. LEE, S. I. LEE,** *Deposition and optical properties of nanocrystalline ZnS thin films by a chemical method.* *Current Applied Physics,* **7** [2] 193-197 (2007).

⁵ **D.S. TSAI, C.T. WANG, S.J. YANG, S.E. HSU.** *Hot Isostatic Pressing of MgAl₂O₄ Spinel Infrared Windows.* *Materials and Manufacturing Processes,* **9** [4] 709-719 (1994).

⁶ **A. KRELL, J. KLIMKE, T. HUTZLER.** *Advanced spinel and sub- μ m Al₂O₃ for transparent armour.* *Applications. Journal of the European Ceramic Society,* **29** 2 275-281 (2009).

⁷ **R. COOK, M. KOCHIS, I. REIMANIS, H.-J. KLEEBE.** *A new powder production route for transparent spinel windows properties: powder synthesis and windows properties.* *Proceedings of the Defense and Security Symposium,* (2005).

⁸ **T. C. LU, X. H. CHANG, J. Q. QI, X. J. LU, Q. M. WEI, S. ZHU, K. SUN, J. LIAN, L. M. WANGA.** *Low-temperature high-pressure preparation of transparent nanocrystalline MgAl₂O₄ ceramics.* *Applied Physics Letters,* **88** 213120 (2006).

⁹ **K. MORITA, B.-N. KIM, K. HIRAGA, H. YOSHIDA.** *Fabrication of transparent MgAl₂O₄ spinel polycrystal by spark plasma sintering processing.* *Scripta Materialia,* **8** 1114-1117 (2008).

-
- ¹⁰ **J. M. WAHL, T. M. HARTNETT, L. M. GOLDMAN, R. TWEDT, C. WARNER.** *Recent advances in ALON optical ceramics.* Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering, ISSN 0277-786X CODEN PSISDG
- ¹¹ **J. W. MCCAULEY, P. PATEL, M. CHEN, G. GILDE, E. STRASSBURGER, B. PALIWAL, K. T. RAMESH, D. P. DANDEKAR.** *Alon: A brief history of its emergence and evolution.* Journal of the European Ceramic Society, **29** 223-236 (2009).
- ¹² **T.M. HARTNETT, S.D. BERNSTEIN, E.A. MAGUIRE, R.W. TUSTISON.** *Optical properties of ALON_aluminum oxynitride.* Infrared Physics & Technology, **39** 203–211 (1998).
- ¹³ **G. C. WEI.** *Transparent ceramis for lighting.* Journal of the European Ceramic Society, **29** 237-244 (2009).
- ¹⁴ **K. TSUKUMA.** *Transparent titania-yttria-zirconia ceramics.* Journal of Material Science Letters, **5** 1143-1144 (1986).
- ¹⁵ **U. PEUCHERT, Y. OKANO, Y. MENKE, S. REICHEL, A. IKESUE.** *Transparent cubic-ZrO₂ ceramics for application as optical lenses.* Journal of the European Ceramic Society, **29** 283-291 (2009).
- ¹⁶ **E. S. LUKIN, A. S. VLASOV, M. A. ZUBAKHINA, A. M. DATSENKO.** *Effect of γ radiation on the optical properties of transparent yttrium-oxide ceramics.* Glass and Ceramics, **37** 5 255-258 (1980).
- ¹⁷ **R. C. ANDERSON.** *Transparent Yttria-based ceramics and method for producing same.* U. S. Patent 3545987.
- ¹⁸ **C. GRESKOVICH, J.P. CHERNOCH.** Journal of Applied Physics, **44** 4599 (1973).

-
- ¹⁹ **J. ZHANG, L. AN, M. LIU, S. SHIMAI, S. WANG.** *Sintering of $Yb^{3+}:Y_2O_3$ transparent ceramics in hydrogen atmosphere.* Journal of the European Ceramic Society, **20** 305-309 (2009).
- ²⁰ **T-I. MAH, T.A. PARTHASARATHY, H. D. LEE.** *Polycrystalline YAG; structural of functional?.* Journal of Ceramic Processing Research, **5** [4] 369-379 (2004).
- ²¹ **A. IKESUE, I. FURUSATO.** *Fabrication of polycrystalline transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method.* Journal of the American Ceramic Society, **78** [1] 225-28 (1995).
- ²² **K. TAKAICHI, H. YAHI, J. LU, A. SHIRAKAWA, K. UEDA, T. YANAGITANI, A. A. KAMINSKII.** *Yb^{3+} -doped $Y_3Al_5O_{12}$ ceramics- A new solid-state laser material.* Physics State Solid A, **200** [1] R5-R7 (2003).
- ²³ **G. QIN, J. LU, J. F. BISSON, Y. FENG, K.-I. UEDA, H. YAGI, T. YANAGITANI.** *Upconversion luminescence of Er^{3+} in highly transparent YAG ceramics.* Solid State Communications, **132** 103-106 (2004).
- ²⁴ **S. SHIKAO, W. JIYE.** *Combustion synthesis of Eu activated $Y_3Al_5O_{12}$ phosphor nanoparticles.* Journal of Alloys and Compounds, **327** 82–86 (2001).
- ²⁵ **S. WALFISCH, H. MNITENTAG, A. M. BARUCHIN, A. SAGI.** *Nd:YAG and CO_2 Lasers for the Treatment of Pilonidal Sinuses: Advantages over Traditional Techniques.* Applied Laser Medicine, **19** 155–159 (2004).
- ²⁶ **D. SAVASTRU, S. MICLOS, C. COTÎRLAN, E. RISTICI, M. MUSTATA, M. MOGÎLDEA, G. MOGÎLDEA, T. DRAGU, R. MORARESCU.** *Nd:YAG Laser system for ophthalmology: Biolaser-1.* Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **6** [2] 497 – 502 (2004). *TECHNICAL NOTE.*
- ²⁷ **E. GUESIC ET AL.** Applied Physics Letters, **4** [1] 182 (1964).

-
- ²⁸ **Q. ZHANG, F. SAITO.** *Mechanochemical solid reaction of yttrium oxide with alumina leading to the synthesis of YAG.* Powder Technology, **129** 86-91 (2003).
- ²⁹ **C-Q LI, H-B ZUO, M-F ZHANG, J-C HAN, S-H MENG.** *Fabrication of transparent YAG ceramics by traditional solid-state-reaction method.* Transnational Nonferrous Metallic Society of China, **17** 148-153 (2007).
- ³⁰ **X. ZHANG, HO. LIU, W. HE, J. WANG, X. LI, R. I. BOUGHTON.** *Synthesis of monodisperse and spherical YAG nanopowder by a mixed solvothermal method.* Journal of Alloys and Compounds, **372** 300-303 (2004).
- ³¹ **X. ZHANG, HO. LIU, W. HE, J. WANG, X. LI, R. I. BOUGHTON.** *Novel synthesis of YAG by solvothermal method.* Journal of Crystal Growth, **275** e1913–e1917 (2005).
- ³² **G. GOWDA.** *Synthesis of yttrium aluminates by the sol-gel process.* Journal of Materials Science Letters, **5** 1029-1032 (1986).
- ³³ **R. MANALERT, M. N. RAHAMAN.** *Sol-gel processing and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders.* Journal of Materials Science Letters, **31** 1029-1032 (1986).
- ³⁴ **J-J. ZHANG, J-W. NING, X-J. LIU, Y-B. PAN, L-P. HUANG.** *A novel synthesis of phase-pure ultrafine YAG:Tb phosphor with different Tb concentration.* Materials Letters, **57** 3077– 3081 (2003).
- ³⁵ **X. LI, H. LIU, J. WANG, H. CUI, X. ZHANG, F. HAN.** *Preparation of YAG:Nd nano-sized powder by co-precipitation method.* Materials Science and Engineering A, **379** 347-350 (2004).
- ³⁶ **A. K. PRADHAN, K. ZHANG, G. B. LOUTTS.** *Synthesis of neodymium-doped yttrium aluminum garnet (YAG) nanocrystalline powders leading to transparent ceramics.* Materials Research Bulletin, **39** 1291-1298 (2004).

-
- ³⁷ **Z-H. CHEN, Y. YANG, Z-G. HU, J-T. LI, S-L. HE.** *Synthesis of highly sinterable YAG nanopowders by a modified co-precipitation method.* Journal of Alloys and Compounds, **433** 328-331 (2007).
- ³⁸ **B. HOGHOOGHI, L. HEALEY, S. POWELL, J. MCKITTRICK.** *Synthesis of YAG:Cr phosphors by precipitation from aluminum and yttrium sulfate solutions.* Materials Chemistry and Physics, **38** 175-180 (1994).
- ³⁹ **A. IKESUE, I. FURUSATO.** *Fabrication of Polycrystalline, Transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method.* Journal of the American Ceramic Society, **78** [1] 225-28 (1995).
- ⁴⁰ **P. PALMERO, C. ESNOUF, L. MONTANARO, G. FANTOZZI.** *Influence of the co-precipitation temperature on phase evolution in yttrium-aluminum oxide materials.* Journal of the European Ceramic Society, **25** 1565-1573 (2005).
- ⁴¹ **J-G. LI, T. IKEGAMI, J-H. LEE, T. MORI, Y. YAJIMA.** *Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant.* Journal of the European Ceramic Society, **20** 2395-2405 (2000).
- ⁴² **J-G. LI, T. IKEGAMI, J.-H. LEE, T. MORI.** *Low-temperatura fabrication of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics without additives.* Journal of the American Ceramic Society, **83** [4] 961-63 (2000).
- ⁴³ **J. P. PARIMAL, G. A. GILDE, P. G. DEHMER, J. W. MCCAULEY.** *Transparent armor.* Advanced Materials and Processes Technology, **4** 3 (2000).
- ⁴⁴ **G. C. WEI.** *Transparent Ceramic Lamp Envelop Materials.* Journal of Physics D: Applied Physics, **38** 3057–3065 (2005).
- ⁴⁵ **T. G. M. M. KAPPEN.** *Status quo of ceramic material for metal halide discharge lamps.* Journal of Physics D: Applied Physics, **38** 3033–3039 (2005).

⁴⁶ **A. KRELL, T. HUTZLER, J. KLIMKE.** *Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications.* Journal of the European Ceramic Society, **29** 207-221 (2009).

⁴⁷ **R. L. COBLE.** U.S. Pat. No.3 026 210 (1962).

⁴⁸ **D. W. BUDWORTH.** *The selection of grain-growth control additives for the sintering of ceramics.* Mineralogical magazine, **37** [291] 833-838 (1970).

⁴⁹ **L. SHUZH, Z. BANGWEI, S. XIAOLIN, O. YIFANG, X. HAOWEN, X. ZHONGYU.** *The structure and infrared spectra of nanostructured MgO-Al₂O₃ solid solution powders prepared by the chemical method.* Journal of Materials Processing Technology, **89-90** 405-409 (1999).

⁵⁰ **S. J. BERNNISON, M. P. HARMER.** *A history of the role of MgO in the sintering of alfa-alumina.* Department of Materials Science and Engineering Sintering of Advanced Ceramics.

⁵¹ **C. A. HANDWERKER, P. A. MORRIS, R. L. COBLE.** *Effects of Chemical Inhomogeneities on Grain Growth and Microstructure in Al₂O₃.* Journal of the American Ceramic Society, **72** [1] 130-36 (1989).

⁵² **J. CHENG, D. AGRAWAL, Y. ZHANG, R. ROY.** *Microwave sintering of transparent alumina.* Materials Letters, **56** 587– 592 (2002).

⁵³ **V. V. SRDIC', M. WINTERER, H. HAHN.** Journal of the American Ceramic Society, **83** [4] 729–36 (2000).

⁵⁴ **A. IKESUE, I. FURUSATO, K. KAMATA.** *Fabrication of polycrystalline, transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method.* Journal of the American Ceramic Society, **78** [1] 225-228 (1995).

-
- ⁵⁵ **A. IKESUE, T. KINOSHITA, K. KAMATA, K. YOSHIDA.** *Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers.* Journal of the American Ceramic Society, **78** [4] 1033-1040 (1995).
- ⁵⁶ **A. KRELL, P. BLANK, H. MA, T. HUTZLER, M. P. B. VAN BRUGGEN, R. APETZ.** *Transparent sintered corundum with high hardness and strength.* Journal of the American Ceramic Society, **86** 12 (2003).
- ⁵⁷ **R. APETZ, M.P.B.V. BRUGGEN.** *Transparent alumina: a light-scattering model.* Journal of the American Ceramic Society, **86** 480-86 (2003).
- ⁵⁸ **J. CHENG, D. AGRAWAL, Y. ZHANG, R. ROY.** *Microwave sintering of transparent alumina.* Materials Letters, **56** 587-592 (2002).
- ⁵⁹ **K. H. BROSNAN.** *Sintering of alumina parts with microwave energy.* A Thesis in Materials Science and Engineering, (2002).
- ⁶⁰ **H. MIZUTA, K. ODA, Y. SHIBASAKI, M. MAEDA, M. MACHIDA, L. OHSHIMA.** *Preparation of High- Strength and Translucent Alumina by Hot Isostatic Pressing.* Journal of the American Ceramic Society, **72** [2] 469-73 (1992).
- ⁶¹ **R.-G. DUAN, G.-D. ZHAN, J. D. KUNTZ, B. H. KEAR, A. MUKHERJEE.** Spark plasma sintering (SPS) consolidated ceramic composites from plasma-sprayed metastable Al_2TiO_5 powder and nano- Al_2O_3 , TiO_2 and MgO powders. Materials Science and Engineering A, **373** 180–186 (2004).
- ⁶² **M. OMORI.** *Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS).* Materials Science and Engineering A, **287** 183-188 (2002).
- ⁶³ **R. CHAIM.** *Superfast densification of nanocrystalline oxide powders by spark plasma sintering.* Journal of Material Science, **41** 7862–7871 (2006).

-
- ⁶⁴ **R. S. DOBEDOE, G. D. WEST AND M. H. LEWIS.** *Spark plasma sintering of ceramics: understanding temperature distribution enables more realistic comparison with conventional processing.* *Advances in Applied Ceramics*, **104** [3] (2005).
- ⁶⁵ **M. NYGREN, Z. SHEN.** *On the preparation of bio-, nano-and structural ceramics and composites by spark plasma sintering.* *Solid State Sciences*, **5** 125–131 (2003).
- ⁶⁶ **D. JIANG, D. M. HULBERT, J. D. KUNTZ, U. ANSELMITAMBURINI, A. K. MUKHERJEE.** *Spark plasma sintering: A high strain rate low temperature forming tool for ceramics.* *Materials Science and Engineering A*, **463** 89-93 (2007).
- ⁶⁷ **J. CHENG, D. AGRAWAL, Y. ZHANG, R. ROY.** *Microwave sintering of transparent alumina.* *Materials Letters*, **56** 587-592 (2002).
- ⁶⁸ **Y. J. WU, R. KIMURA, N. UEKAWA.** *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **41 (2B)**: L219-L221 (2002)
- ⁶⁹ **J. YE, L. AJDELSZTAJN, J. M. SCHOENUNG.** *Bulk Nanocrystalline Aluminum 5083 Alloy Fabricated by a Novel Technique: Cryomilling and Spark Plasma Sintering.* *Metallurgical and Materials Transactions*, **37A** 2569-2579 (2006).
- ⁷⁰ **K. MATSUGI, H. KURAMOTO, O. YANAGISAWA, M. KIRITANI.** *A case study for production of perfectly sintered complex compacts in rapid consolidation by spark sintering.* *Materials Science and Engineering A*, **354** 234-242 (2003).
- ⁷¹ **O. YANAGISAWA, H. KURAMOTO, K. MATSUGI, M. KOMATSU.** *Observation of particle behavior in copper powder compact during pulsed electric discharge.* *Materials Science and Engineering A*, **350** 184- 189 (2003).
- ⁷² **S.W. WANGA, L.D. CHENA, Y.S. KANG, M. NIINO, T. HIRAIA.** *Effect of plasma activated sintering (PAS) parameters on densification of copper powder.* *Materials Research Bulletin*, **35** 619–628 (2000).

⁷³ **Z. SHEN, M. JOHNSON, Z. ZHAO, M. NYGREN.** *Spark plasma sintering of alumina.* Journal of the American Ceramic Society, **85** [8] 1921-27 (2002).

⁷⁴ **R. CHAIM, M. KALINA, J. Z. SHEN.** *Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering.* Journal of the European Ceramic Society, **27** 3331-3337 (2007).

⁷⁵ **S.W. WANG, L.D. CHEN, AND T. HIRAI.** *Densification of Al₂O₃ powder using spark plasma sintering.* Journal of Material Research, **15** [4] (2000).

⁷⁶ **L. GAO, Z. SHEN, H. MIYAMOTO, M. NYGREN.** *Superfast densification of oxide/oxide ceramics composites.* Journal of the American Ceramic Society, **82** [4] 1061-63 (1999).

⁷⁷ **V.Y. KODASHA, J.R. GROZA, K.C. CHOB, B.R. KLOTZ, R.J. DOWDING.** *Field-assisted sintering of Ni nanopowders.* Materials Science and Engineering A, **385** 367–371 (2004).

⁷⁸ **M. OMORI.** Materials Science and Engineering A, **287**, p. 183 (2000).

⁷⁹ **R.W. BOESEL, M.I. JACOBSON, I.S. YOSHIOKA.** Materials Engineering, **70**, pp. 32–35 (1969).

⁸⁰ **V. MAMEDOV.** Powder Metallurgy, **45** [4] 322-328 (2002).

3.- OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

Los objetivos que se han propuesto en esta tesis son:

- Desarrollar materiales cerámicos nanoestructurados policristalinos (Al_2O_3 , YAG) transparentes en el infrarrojo cercano y visible, empleando rutas de procesamiento cerámico y evitando la introducción de segundas fases. En el caso de materiales birrefringentes como la alúmina, se ha propuesto como objetivo desarrollar métodos de procesamiento que permitan obtener materiales con tamaño de grano inferior a los 300 nm, para lo que se han empleado técnicas de sinterización no convencionales, principalmente, Spark Plasma Sintering (SPS).
- Dotar al YAG policristalino de una funcionalidad adicional: la emisión láser, mediante el dopaje con tierras raras como el Nd^{3+} en su estructura.

Para conseguir los objetivos anteriormente indicados se ha seguido la siguiente metodología de trabajo:

1. Modificación superficial de la alúmina mediante un dopaje coloidal con alcóxidos de aluminio para evitar la presencia de segundas fases distintas a la matriz.
2. Obtención de YAG nanométrico a partir de precursores de tipo alcóxidos, nitratos y cloruros siguiendo dos rutas de síntesis: sol-gel y coprecipitación inversa.
3. Estudiar condiciones de desaglomeración de barbotinas y su posterior secado empleando métodos de freeze-drying para conseguir una distribución de poros homogénea en el intervalo nanométrico en el cuerpo en verde.
4. Estudio de las condiciones de sinterización mediante métodos de sinterización no convencionales basados en la tecnología de Spark Plasma Sintering (SPS)

que permitan obtener materiales cerámicos policristalinos nanoestructurados transparentes.

5. Una vez lograda la transparencia óptica, se ha estudiado la posibilidad de dar una funcionalización al YAG mediante la introducción de tierras raras como es el Nd^{3+} para su aplicación en sistemas láser. Para introducir el Nd^{3+} en el sistema $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ se ha dopado el YAG con un alcóxido de Nd^{3+} siguiendo una ruta de procesamiento coloidal.

4.- CONCEPTOS TEÓRICOS

4. CONCEPTOS TEÓRICOS.

4.1. GENERALIDADES SOBRE LA ALÚMINA: PROPIEDADES Y APLICACIONES.

La α -alúmina es un compuesto químico formado por oxígeno y aluminio cuya fórmula molecular es Al_2O_3 y con una estructura romboédrica. Cada ión de aluminio está enlazado a seis iones de oxígeno en la forma de un octaedro distorsionado y cada ión de oxígeno está enlazado a cuatro iones de aluminio en la forma de un tetraedro distorsionado. Cada ión de aluminio ocupa dos tercios de los intersticios octaédricos¹. Las figuras 4.1 y 4.2 muestran la estructura hexagonal compacta de la α -alúmina.

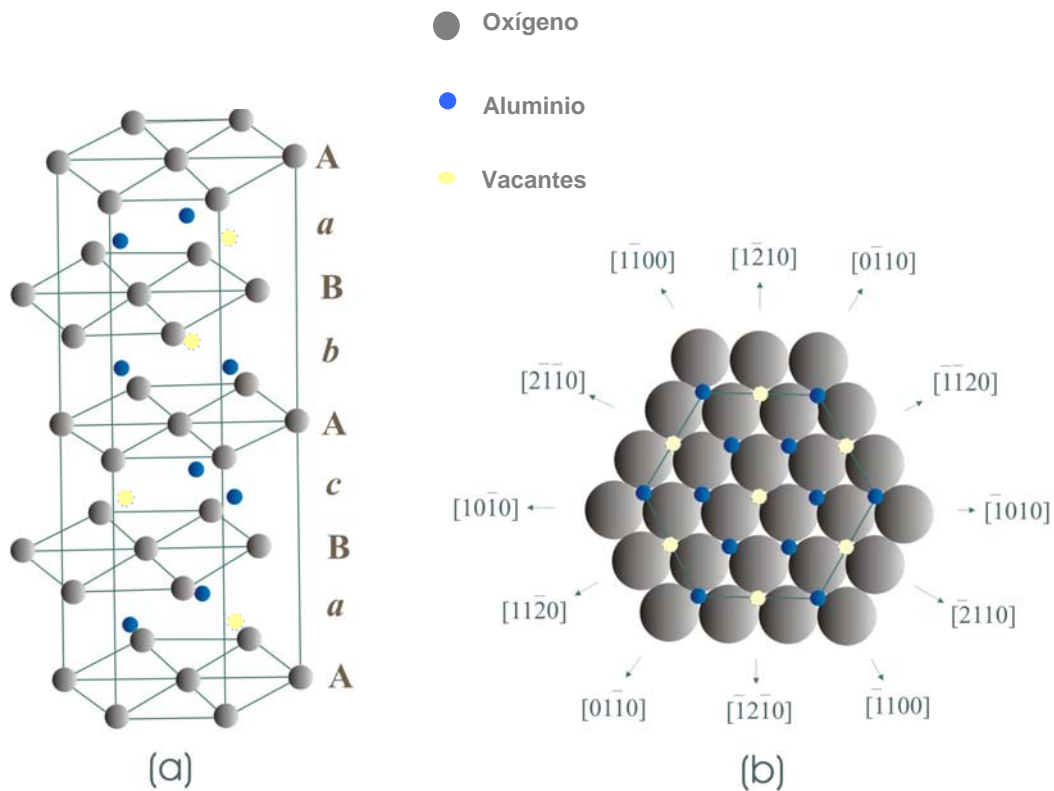


Figura.-4.1. Estructura de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. (a) Secuencia de apilamiento AaBbAcBaA (b) Plano basal presentando la subred aniónica hexagonal compacta y los cationes ocupando 2/3 de los intersticios octaédricos.

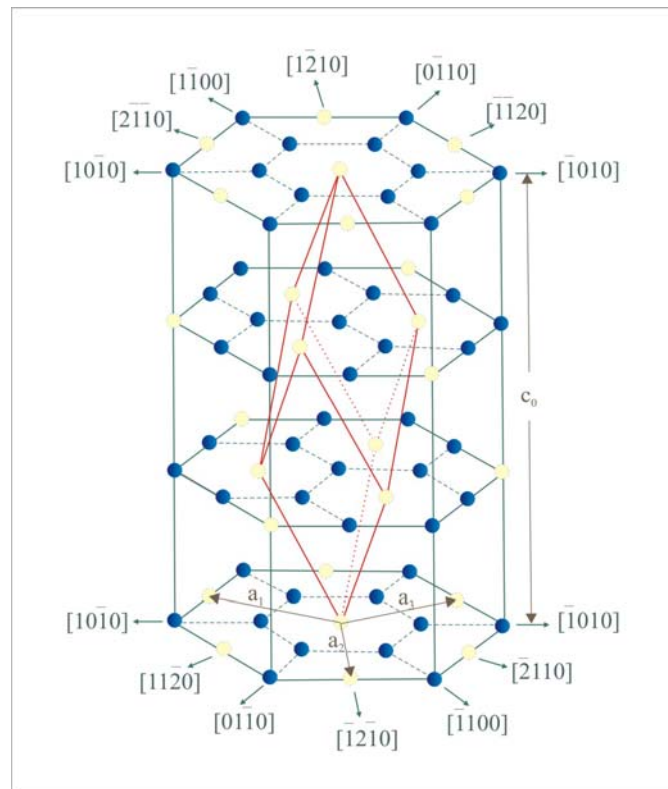


Figura.-4. 2. Subred catiónica de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la que se resalta la celda romboédrica.

Las capas A y B representan los iones de O^{2-} , mientras que las capas a, b y c representan a los iones de Al^{3+} y posiciones vacantes. En las capas a, b, c están llenos sólo los dos tercios de los intersticios octaédricos, para cumplir la neutralidad de carga. Por otra parte, según Xu y colaboradores, en las capas catiónicas la mitad de los cationes Al^{3+} están en realidad ligeramente encima y la otra mitad ligeramente debajo del plano. Mientras que todos los aniones están dentro de cada plano basal (A y B), sus proyecciones a lo largo del eje c no coinciden. Por esto, se toman 12 capas de aniones y cationes en la secuencia de apilamiento $aAbBcAaBbAcB\dots$ para repetir esto mismo a lo largo de la dirección del eje c.

Existen otras formas de alúmina que corresponden a las estructuras metaestables y pueden ser divididas en dos categorías: con empaquetamiento cúbico centrado en las caras (*fcc*) ó con empaquetamiento hexagonal compacto (*hcp*) de los aniones de oxígeno. De la distribución de cationes dentro de cada subgrupo resultan diferentes formas polimórficas. Las estructuras de Al_2O_3 basadas en el empaquetamiento *fcc* de oxígenos incluyen las alúminas de transición γ (cúbica), η (cúbica), θ (monoclínica), y δ

(tetragonal u ortorrómbica), mientras que las estructuras de Al_2O_3 basadas en el empaquetamiento *hcp* están representados por las alúminas de transición α (romboédrica), κ (ortorrómbica), y χ (hexagonal). La secuencia de las *alúminas de transición* que se forman depende fuertemente de la materia prima de partida. En la figura 4.3 se muestran los diferentes polimorfos de la alúmina.

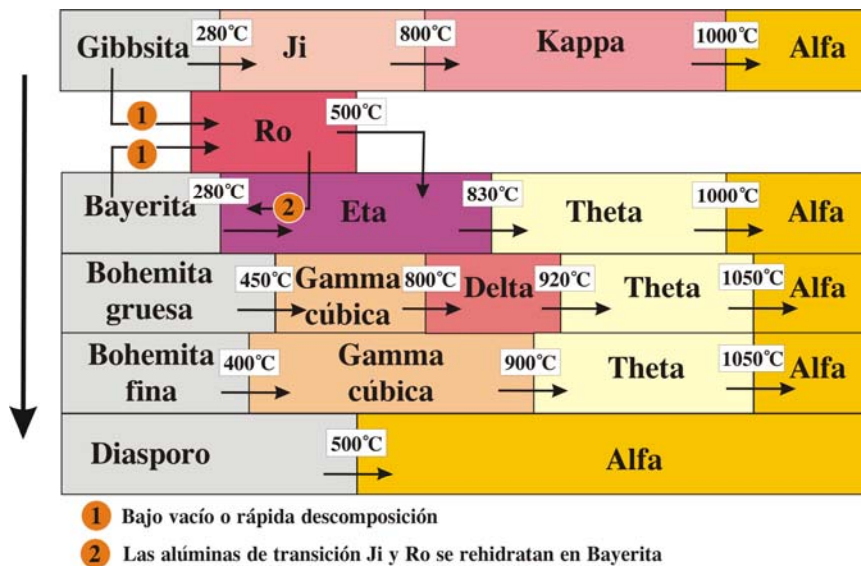


Figura.-4.3. Rutas de formación de α -alúmina en función del precursor empleado².

La estructura de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la única forma estable a temperaturas superiores a 1200 °C. Algunas de las propiedades más destacadas de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ son su alta dureza (15-20 GPa), su elevada temperatura de fusión (2100 °C), su resistencia a la abrasión, su alta resistencia mecánica, química (elevada resistencia ante ácidos y bases), eléctrica (buen aislante eléctrico) y finalmente su alta conductividad térmica (30 W/m K a 100 °C) comparado con otras cerámicas tales como la circonita estabilizada (2 W/m K a 100 °C), mullita (5.9 W/m K a 100 °C) o la espinela (15 W/m K a 100 °C).

En la tabla 4.1 se muestran las propiedades características de la α -alúmina.

PROPIEDAD	VALOR
Color	Transparente
Densidad (g cm ⁻³) (25 °C)	3.987
Punto de Fusión (°C)	2100
Dureza – Vickers (GPa)	15-20
Módulo de Young (GPa)	300-400
Resistencia a la Compresión (MPa)	2200-2600
Resistencia a la Tracción (MPa)	260-300

Tabla.- 4. 1. Propiedades de la α -alúmina

Son muchas las aplicaciones en las que se puede emplear la alúmina. Así, las alúminas de transición, especialmente la forma γ , tienen aplicaciones industriales como absorbentes³, catalizadores o soportes de catalizadores^{4,5,6}, recubrimientos^{7,8,9}, y abrasivos suaves¹⁰, debido al tamaño de partícula fino, a su elevada área superficial y a la actividad catalítica de su superficie. En función de la densidad, la alúmina con una densidad alrededor del 99.8%, se emplea como material refractario en aplicaciones que requieran una elevada temperatura dado su elevado punto de fusión (2100 °C). La alúmina con densidades del 80-94.5% se emplea generalmente como aislante eléctrico o como componente mecánico en aplicaciones a bajas temperaturas. Dada su elevada dureza, la alúmina es el mejor candidato para su uso en herramientas de corte, rodamientos, sellos, válvulas, componentes de bombas, etc. En 1913, La empresa Thomson-Houston Company ya había patentado un material de alúmina sinterizada para este tipo de aplicaciones¹¹.

La alúmina es un prototipo de cerámica conocida como biocompatible y por ello es ampliamente empleada en aplicaciones biomédicas, destacándose su uso en implantes (cerámica dental, prótesis de huesos, etc.)^{9, 12}. En los últimos años, la alúmina está

empezando a sustituir a distintos materiales metálicos como el titanio debido a que la interacción entre el titanio y el tejido óseo no es de tipo químico y ello puede generar un desligamiento del implante en un futuro. Existen observaciones de tipo clínico¹³ que han demostrado un significativo rayado y desgaste de las cabezas femorales de cadera totalmente hechas con aleación de titanio. Estos resultados sugieren que las aleaciones de titanio que no han sido sujetas a procesados superficiales adicionales como la implantación iónica, no deberían ser usadas en superficies articulares y promueven la búsqueda de nuevos materiales para este fin.

Los materiales ópticamente transparentes son ampliamente demandados en muy diversas aplicaciones como sensores de temperatura, fibra óptica empleadas en la comunicación, etc. El problema que presentan los materiales que se usan en la actualidad como los vidrios, polímeros o los monocristales, es que son muy caros, blandos y frágiles. Esto hace necesario la búsqueda de materiales que presenten mejores propiedades mecánicas, químicas, térmicas, etc. Dentro de dichos materiales, la alúmina se ha propuesto como material para ventanas en los vehículos acorazados y materiales para la industria aeroespacial, como las ventanas de infrarrojos de larga vida para la guía de satélites,¹⁴⁻¹⁶ en los que se debe combinar la resistencia y dureza de los materiales cerámicos con la transmisión de luz en el rango visible. También se ha empleado en el desarrollo de lámparas de alumbrado de alta eficiencia¹⁷⁻¹⁹, ventanas para aplicaciones láser de alta potencia, cerámicas translúcidas para tubos catódicos, ya que es transparente en un amplio rango de longitudes de onda (400-700 nm para el visible y 700-1400 nm para el infrarrojo), posee buenas propiedades mecánicas (resistencia a la fractura, elevada dureza, etc) y elevada estabilidad química.

4.2. GENERALIDADES SOBRE EL YAG: PROPIEDADES Y APLICACIONES.

Dentro del sistema binario $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, del cual el YAG forma parte, existen otros compuestos intermedios estables de fusión congruente con radios molares 1:1 y 2:1 correspondientes a los compuestos YAP (YAlO_3) y YAM ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) respectivamente²⁰ (figura 4.4). El YAP (yttrium aluminum perovskite) tiene una estructura tipo perovskita distorsionada ortorrómbica y el YAM (yttrium aluminum monoclinic) presenta una estructura tipo monoclinica²¹.

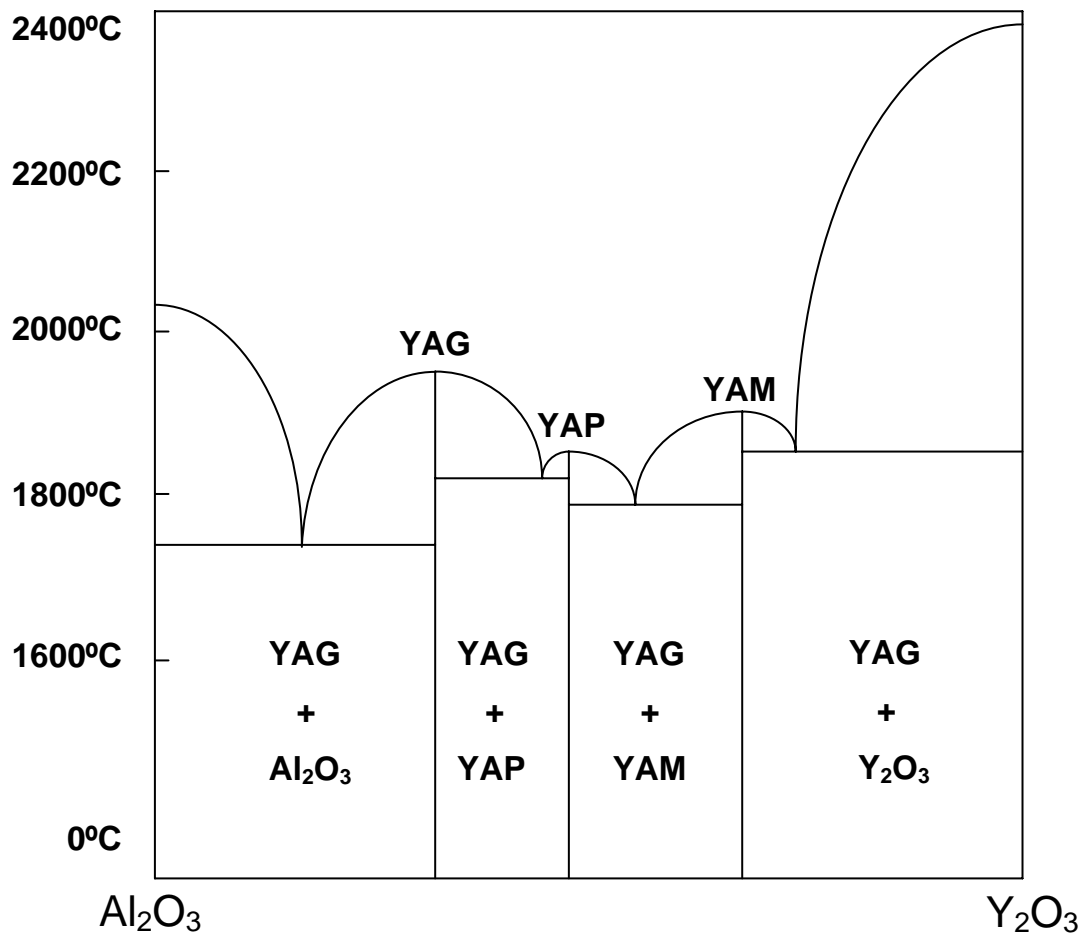


Figura.- 4.4. Diagrama de fases binario del sistema Al_2O_3 - Y_2O_3

Existe otra fase YAH (YAlO_3) presente en forma hexagonal. Esta fase ha sido encontrada en polvos sintetizados químicamente^{22- 25} y su aparición también depende de la temperatura de síntesis del material²⁶. La información estructural del sistema Al_2O_3 - Y_2O_3 se resume en la tabla 4.2.

Fases	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	YAlO_3	$\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$	Y_2O_3
U. F. / Celda	2	8	4	4	8
Const. reticulares (Å):					
a	5.128	12.000	5.179	7.375	
b			5.329	10.507	
c			7.370	11.113	
ángulo	$\alpha=55.333^\circ$			$\beta=108.58^\circ$	
Nº átomos / Celda	10	80	20	60	40
Densidad (g/cm^3)	3.987	4.552	5.352	4.525	5.032
Razón Al:Y	1:0	5:3	1:1	1:2	0:1
Coordinación catiónica:					
Y	-	8	6	7.6	6
Al	6	6.4	6	4.4	-

Tabla.- 4.2. Información estructural de las fases del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$

El YAG (granate de itrio y aluminio) es un óxido mixto de itrio y aluminio cuya fórmula molecular es $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Presenta una estructura cúbica (bcc) conteniendo 80 átomos/celda primitiva (160 átomos/celda cúbica). La estructura cristalina del YAG se representa en la figura 4.5.

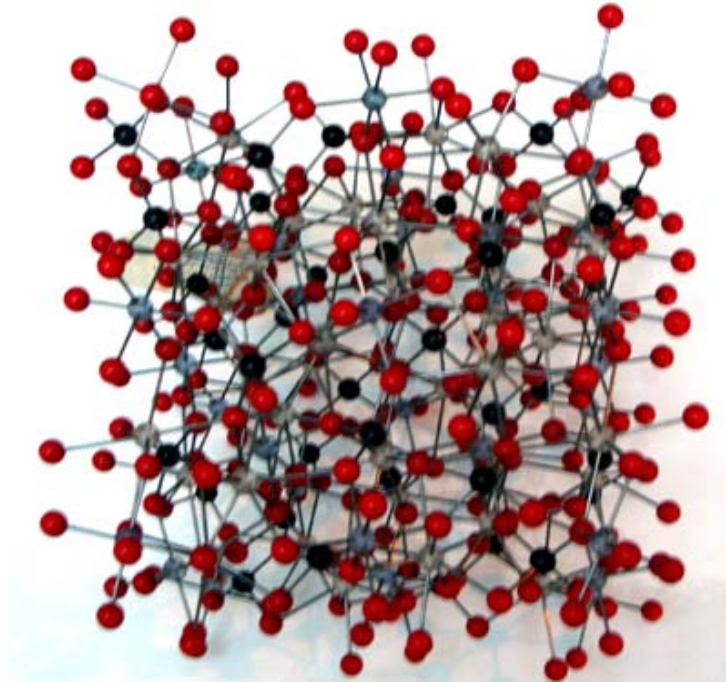


Figura.-4.5. Estructura cristalina del YAG. Las esferas rojas representan los átomos de oxígeno, las esferas negras representan los átomos de Y, y las esferas grises representan los átomos de Al.

Cada átomo de itrio está dodecahédricamente coordinado a 8 oxígenos. Las localizaciones exactas de los átomos de oxígeno dependen de los tres parámetros estructurales x , y , z , y varían para distintos óxidos tipo granate. En la celda, los átomos de Al se encuentran en dos posiciones diferentes: el Al_{oct} con una simetría puntual octaédrica y el Al_{tet} con una simetría puntual tetraédrica. La estructura tipo granate puede ser vista como octaedros, tetraedros y dodecaedros interconectados con átomos de oxígeno compartidos en las esquinas²⁷. Cada oxígeno es miembro de dos dodecaedros, un octaedro, y un tetraedro.

Según Euler y Bruce²⁸ la constante de red es 12.000 Å. Los cationes están en posiciones fijas mientras que la subred de oxígenos está ligeramente distorsionada dependiendo de los parámetros internos. Para el cristal de YAG, los parámetros del oxígeno son $x = -0.0306$, $y = 0.0512$, y $z = 0.1500$. Hay que destacar que las separaciones Y-O son 2.303 y 2.432 Å (promedio 2.367 Å), lo cual significa que son más grandes que en el Y_2O_3 (2.282 Å). Las separaciones Al-O son 1.937 y 1.761 Å (promedio 1.849 Å) y por lo tanto son ligeramente más pequeñas que en la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, las

cuales son 1.969 y 1.857 Å (promedio 1.913 Å). Las separaciones O-O están en el intervalo de 2.658 a 2.917 Å²⁹.

El YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) es un óxido con una alta importancia tecnológica que puede ser empleado en muchas aplicaciones³⁰. Su resistencia a elevada temperatura y su compatibilidad y carencia de reacción con la alúmina también sugiere aplicaciones cerámicas de ingeniería, ya sea en forma monolítica, como un recubrimiento, como fibras o como precipitados en compuestos cerámicos reforzados³¹. El YAG también ha sido utilizado para aplicaciones cerámicas de alta temperatura debido a su alta estabilidad térmica³². El interés por emplear YAG policristalino para aplicaciones a temperaturas elevadas surgió en los años 80 cuando un equipo de las fuerzas del aire (U.S Air Force) tuvo la iniciativa de desarrollar un material que resistiera altas temperaturas para usarse en las turbinas de gas, y se consideró que el YAG era un candidato perfecto para esta aplicación³³.

Por otro lado, cuando se introducen tierras raras en su estructura se le dota de una nueva funcionalidad que es la actividad láser. El YAG es un candidato perfecto para este tipo de aplicaciones láser debido a su baja expansión térmica, alta transparencia óptica, dureza, y estabilidad general contra cambios químicos y mecánicos³⁴, alta conductividad térmica y excelentes propiedades físicas y químicas³⁵⁻³⁷. Así, el YAG es habitualmente dopado mediante la introducción de tierras raras. Entre las tierras raras empleadas en el dopaje del YAG se destaca el Yb^{3+} (Yb:YAG) empleado como diodo-láser^{34,38}; el Er^{3+} (Er:YAG) ampliamente empleado en aplicaciones médicas³⁹ o el Eu^{3+} (Eu:YAG) empleado como tubo catódico⁴⁰.

El YAG dopado con Nd^{3+} (Nd:YAG) es uno de los materiales láser más conocidos. Debido a su elevada conductividad térmica ha sido ampliamente utilizado en aplicaciones comerciales, médicas (oftalmología, cosmética, dental, etc)^{41, 42} militares e industriales desde su descubrimiento en 1964⁴³.

4.3. SÍNTESIS Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL.

4.3.1. PROCESO SOL-GEL.

El proceso Sol-Gel es una técnica de síntesis que ha sido empleada en los últimos años en la preparación de un amplio rango de materiales. Se trata de una ruta química que permite obtener un producto final con una alta homogeneidad, una elevada pureza y un reducido tamaño de partícula.

En un proceso típico, los precursores están sometidos a una serie de reacciones de hidrólisis y polimerización para formar una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol). Según el procesamiento del sol, se pueden obtener materiales cerámicos con formas diferentes. La hidrólisis y condensación de dichas partículas permite formar un material sólido lleno de disolvente (gel). El disolvente se extrae del gel dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel contraerá expulsando el disolvente residual. Dependiendo de las condiciones en las que se elimina el disolvente, tendremos un producto u otro tal y como se muestra en la figura 4.6.

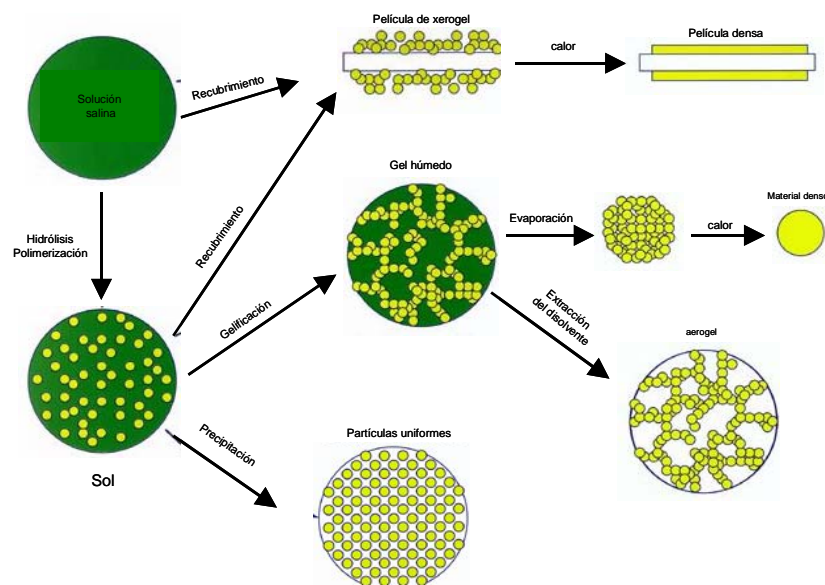


Figura.- 4.6. Rutas del proceso Sol-Gel⁴⁴

Una de las variantes de la ruta sol-gel es la coprecipitación inversa. Esta vía de síntesis se emplea habitualmente cuando se trabaja con sistemas multicatiónicos⁴⁵, ya que permite una homogeneidad en el precipitado, asegurando la completa precipitación de todos los metales presentes en el sistema. La diferencia fundamental entre la ruta sol-gel y la coprecipitación inversa es que en esta última el pH de trabajo se fija con anterioridad a la adición de los precursores, de forma que los dos cationes precipitan inmediatamente en el medio de reacción.

4.3.2. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LOS MATERIALES CON ALCÓXIDOS DE ALUMINIO SIGUIENDO UNA RUTA DE PROCESAMIENTO COLOIDAL.

Los materiales nanoestructurados engloban un nuevo tipo de materiales con propiedades únicas que no pueden ser alcanzadas por otros materiales con microestructuras de mayor escala^{46, 47}. Así, desde el punto de vista de las propiedades ópticas para obtener materiales transparentes o translúcidos es necesario controlar varios parámetros como el tamaño de partícula en el caso de materiales birrefringentes, la distribución de tamaños de poro, la porosidad, etc. Centrándonos en el control del tamaño de grano dentro del rango nanométrico, una forma de evitar el crecimiento de grano durante la sinterización, consiste en la modificación de los mecanismos de difusión a alta temperatura mediante la introducción de segundas fases en borde de grano o bien mediante dopaje con diversos elementos que cambian el estado de cargas del borde de grano.

La capacidad de controlar la morfología y el tamaño de las nanopartículas depositadas como segunda fase sobre la matriz resulta de gran importancia. Por ello, los métodos de procesamiento convencionales por mezcla de polvos utilizados tradicionalmente quedan descartados y es necesario recurrir a métodos de síntesis química que permiten el control de las reacciones así como la nucleación y crecimiento de nanocristales a nivel molecular.

En esta tesis se ha empleado una vía de procesamiento coloidal para realizar la modificación superficial de los polvos cerámicos con alcóxidos. Esta ruta presenta

muchas ventajas sobre las rutas de procesamiento clásicas destacando la posibilidad de obtener nanocomposites con una segunda fase de tamaño nanométrico y obtener distribuciones homogéneas de nanopartículas sobre la superficie empleada como matriz.

El procesamiento coloidal se basa en el hecho de que en la superficie de la alúmina existen, desde el punto de vista electrostático, dos tipos de centros reactivos: el aluminio con huecos electrónicos y carácter electropositivo, y el oxígeno con pares de electrones libres y carácter fuertemente electronegativo. Los grupos hidroxilo superficiales de la alúmina tienen un carácter fuertemente nucleófilo lo que permite preparar suspensiones de alúmina en medios alcohólicos a las que adicionar un alcóxido muy diluido en su alcohol parental. En presencia de un alcóxido se produce el ataque de los pares de electrones libres del oxígeno de los grupos hidroxilo de la alúmina, de carácter nucleófilo, sobre el centro metálico del precursor, de carácter electrófilo, desplazando a uno de los grupos del alcóxido.

4.4. PROCESO DE LIOFILIZACIÓN.

La liofilización es un método de secado en el cual el agua se elimina por congelación del producto húmedo y posterior sublimación del hielo en condiciones de vacío, evitando el paso por la fase líquida. Para que tenga lugar este proceso es necesario trabajar en condiciones de baja presión y baja temperatura, es decir, es necesario trabajar en condiciones que estén por debajo del punto triple del agua, tal y como se muestra en el diagrama de fases del agua de la figura 4.7. La liofilización involucra varias etapas:

- ✓ Congelación a bajas temperaturas.
- ✓ Secado por sublimación del disolvente congelado, generalmente a baja presión.

Durante el proceso de secado se distinguen tres fases o etapas:

Fase 1: Llamada etapa conductiva. Inicialmente, por el calentamiento de la muestra, la velocidad de sublimación crece rápidamente hasta llegar a un máximo. El tiempo para agotar esta fase es relativamente corto; en ella se lleva a cabo la mayor parte de la eliminación de agua del producto (entre un 75-90%), siendo el mecanismo preponderante la transferencia de calor por conducción.

Fase 2: Primera etapa difusiva. Muestra un descenso importante de la velocidad de sublimación debido a la formación de una capa porosa de material seco que opone resistencia creciente al flujo de calor y al vapor a medida que procede el secado.

Fase 3: Segunda etapa difusiva. La velocidad de sublimación continúa decreciendo de forma que se aproxima a cero. Esto debido a que el calor necesario para retirar el agua ligada es más alto que el calor de sublimación.

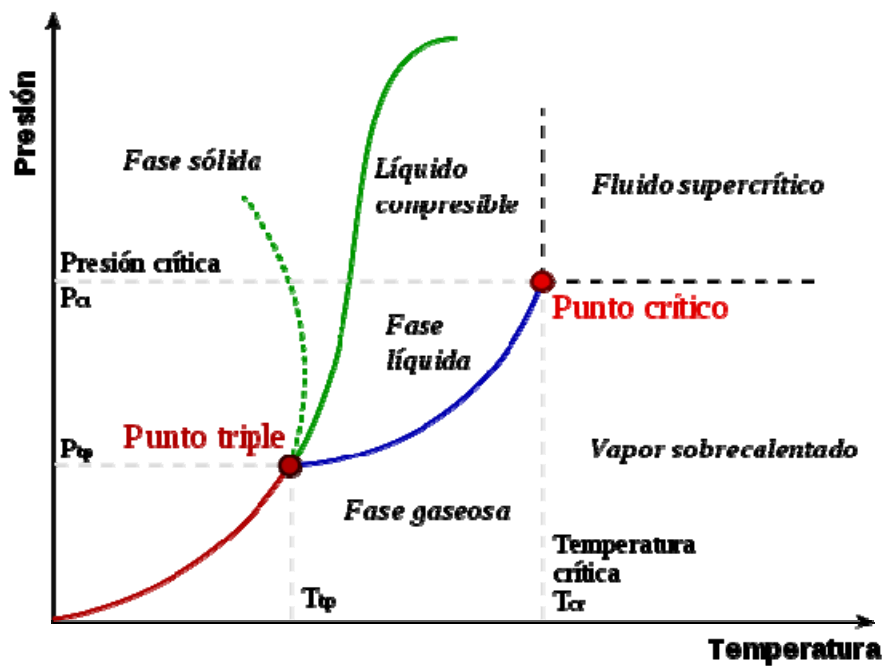


Figura.- 4.7. Diagrama de fases del agua.

Una variación de dicho proceso consiste en la formación de un spray a partir de una barbotina, previamente estabilizada a un determinado valor de pH, sobre nitrógeno líquido y posteriormente realizar el secado de la misma empleando la liofilización. Este proceso permite mantener las partículas separadas unas de otras, evitando la aglomeración de las mismas y, de este modo, obtener una suspensión con una distribución uniforme de tamaños de partícula que mejore el empaquetamiento del material (cuerpo en verde).

4.5. REOLOGÍA

La reología se define como la ciencia de la deformación y flujo de la materia. El comportamiento reológico de los distintos materiales es un indicativo del nivel de interacción o de agregación que existe entre las partículas y se puede explicar con ecuaciones que involucran relaciones entre esfuerzo de cizalla, deformación relativa y tiempo⁴⁸. En la figura 4.8 se presenta esquemáticamente un flujo laminar y las ecuaciones que lo modelan.

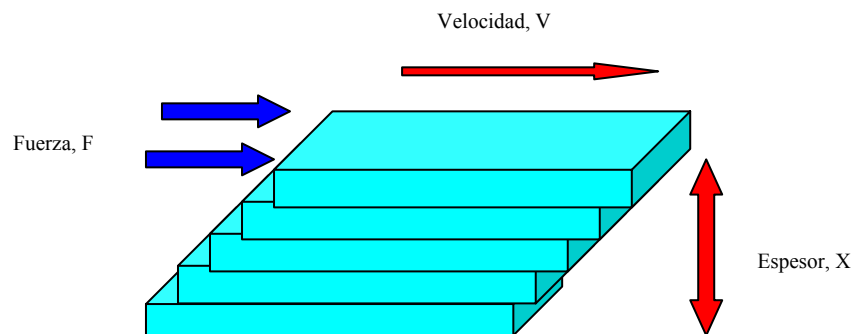


Figura.- 4.8. Esquema de un flujo laminar y fórmulas empleadas en reología.

La viscosidad es el parámetro reológico característico que mide la resistencia interna que un líquido ofrece al movimiento de sus distintas partes. Dicho concepto es introducido en la Ley de Newton, que relaciona el esfuerzo cortante con la velocidad de deformación (gradiente de velocidad).

$$\tau = \eta \cdot D \quad (4.1)$$

donde,

τ : esfuerzo cortante [mPa].

η : viscosidad [mPa·s]

D: velocidad de deformación [s^{-1}]

Las unidades de viscosidad más utilizadas son los *milipascales por segundo* [mPa·s]. Además, se sigue usando el sistema cegesimal, siendo la unidad de medida el *centiPoise* [cP]. La relación entre milipascal y centiPoise es 1 mPa.s equivale a un cP.

4.5.1 CLASIFICACIÓN DE LOS FLUÍDOS.

Un fluido se define como una sustancia que se deforma continuamente bajo la aplicación de esfuerzos cortantes.

Las propiedades reológicas se definen a partir de la relación existente entre fuerza o sistema de fuerzas externas y su respuesta, ya sea como deformación o flujo. Dicho sistema de fuerzas se representa matemáticamente mediante el esfuerzo cortante “ τ_{xy} ”, mientras que la respuesta dinámica del fluido se cuantifica mediante la velocidad de deformación “D”.

En función de la variación del esfuerzo y la viscosidad con la velocidad de deformación los fluidos se clasifican en:

4.5.1.1. Fluidos Newtonianos.

En el caso de los fluidos newtonianos, la viscosidad, η , es constante, es decir que la viscosidad no depende del gradiente de velocidad. Hay que tener en cuenta también que la viscosidad de un fluido newtoniano no depende del tiempo de aplicación del esfuerzo, aunque sí puede depender tanto de la temperatura como de la presión a la que se encuentre sometido.

Para una mejor comprensión de este tipo de fluido se representan dos tipos de gráficas, la “*Curva de Fluidéz*” y la “*Curva de Viscosidad*”. En la Curva de Fluidéz se representa el esfuerzo cortante frente a la velocidad de deformación (τ vs D), mientras que en la Curva de Viscosidad se representa la viscosidad en función de la velocidad de deformación (η vs D). Para un fluido newtoniano se obtienen las siguientes curvas indicadas en la figura 4.9.

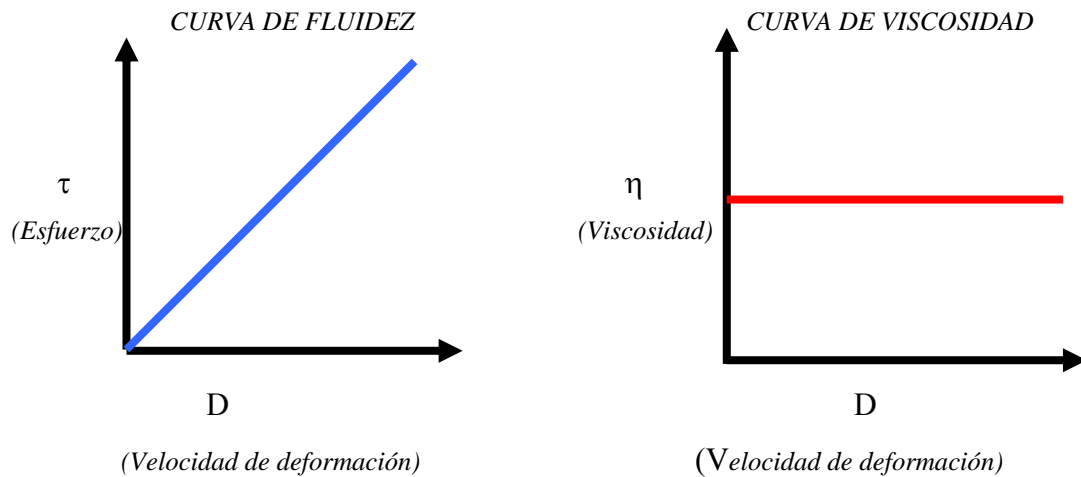


Figura.- 4.9. Curvas de fluidez y de viscosidad para un fluido newtoniano.

Como se puede observar en la curva de fluidez, el valor de la viscosidad, η , que sería la tangente del ángulo que forman el esfuerzo de corte y la velocidad de deformación es constante para cualquier valor aplicado lo que se aprecia en la curva de viscosidad.

4.5.1.2. Fluidos no Newtonianos.

Los fluidos no newtonianos son aquellos en los que la relación entre esfuerzo cortante y la velocidad de deformación no es lineal. La mayoría de las sustancias presentan este tipo de comportamiento. Estos fluidos se diferencian en dos grandes grupos según haya o no variación en el tiempo:

a) Fluidos independientes del tiempo de aplicación.

- ✓ Fluidos pseudoplásticos: (shear-thinning)

Este tipo de fluidos se caracterizan por una disminución de su viscosidad, y de su esfuerzo cortante, con la velocidad de deformación. Su comportamiento se puede observar en las curvas que se muestran en la figura 4.10.

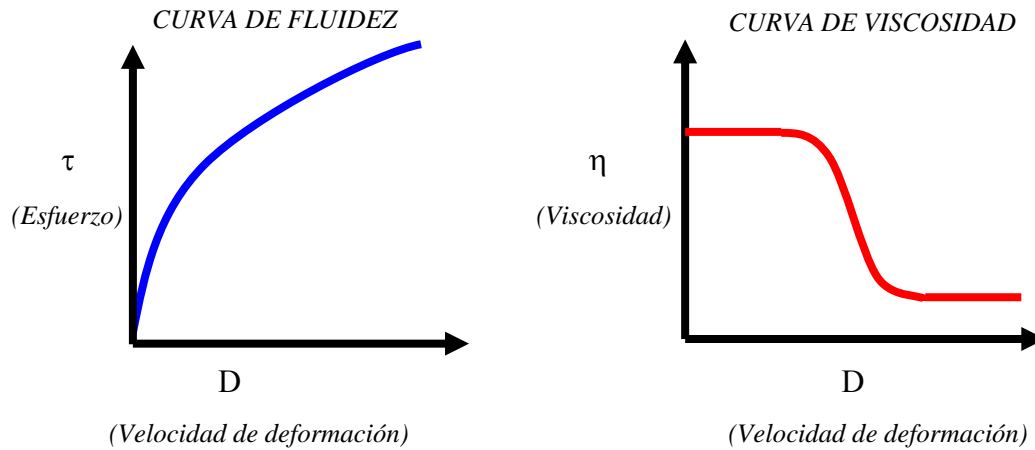


Figura.- 4.10. Curvas de fluidez y de viscosidad para un fluido pseudoplástico.

La plasticidad es similar a la pseudoplasticidad con la diferencia de que el sistema plástico no empieza a fluir hasta que la tensión de cizalladura no supera un cierto valor que corresponde al llamado valor de fluencia.

✓ Fluidos dilatantes: (shear-thickening)

Los fluidos dilatantes son aquellos en las que se produce un aumento de la viscosidad con la velocidad de deformación, es decir, un aumento del esfuerzo cortante con dicha velocidad. La figura 4.11 representa las curvas de fluidez y viscosidad para este tipo de fluidos.

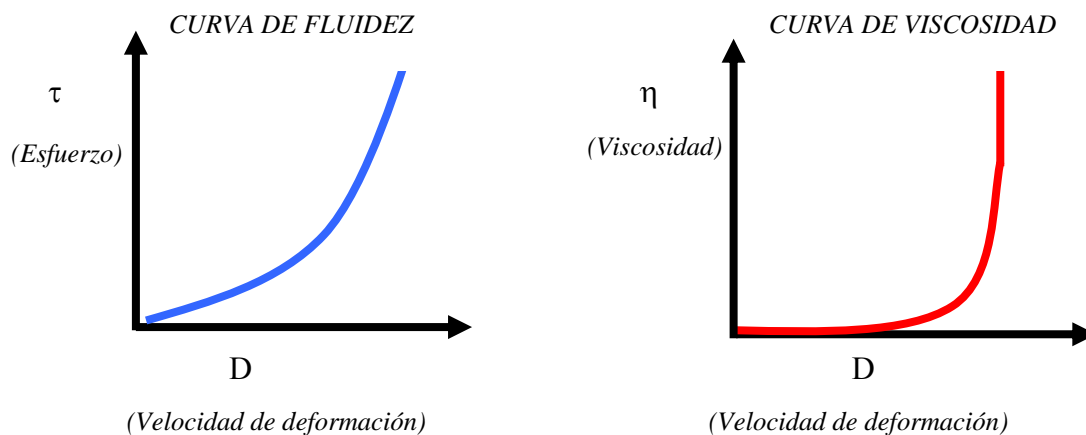


Figura.- 4.11. Curvas de fluidez y de viscosidad para un fluido dilatante.

b) Fluidos dependientes del tiempo de aplicación.

Este tipo de fluidos se clasifican en dos tipos: los fluidos *tixotrópicos*, cuya viscosidad disminuye al aumentar el tiempo de aplicación del esfuerzo cortante, recuperando su estado inicial después de un reposo prolongado, y los fluidos *reopéxicos*, en los cuales su viscosidad aumenta con el tiempo de aplicación de la fuerza y vuelven a su estado anterior tras un tiempo de reposo.

4.6. SINTERIZACIÓN.

La sinterización es un proceso por el que un polvo prensado, denominado cuerpo en verde, es transformado en un cuerpo cerámico denso y resistente, después de ser calentado a una temperatura suficiente para estimular los mecanismos de transporte de materia, pero inferior al punto de fusión del material.

La sinterización puede ocurrir tanto en presencia como en ausencia de una fase líquida. En el primer caso, se llama *sinterización en presencia de fase líquida*, donde las composiciones y temperaturas de calentamiento son elegidas de tal forma que se origine un líquido durante el procesamiento. En ausencia de una fase líquida, el proceso es conocido como *sinterización en estado sólido*, y será el tipo de sinterización con el que nos encontraremos en este trabajo.

4.6.1. SINTERIZACIÓN EN ESTADO SÓLIDO.

La sinterización en estado sólido es la unión y densificación de las partículas cuando se les aplica un tratamiento térmico a una temperatura inferior a su punto de fusión. La fuerza motriz para la sinterización es la reducción de la energía total del sistema⁴⁹. Durante el proceso de sinterización las interfases sólido-vapor se transforman en interfases sólido-sólido, según la ecuación (4.2):

$$\Delta(\gamma A) = (\Delta\gamma)A + \gamma (\Delta A) \quad (4.2)$$

Donde,

γ : energía superficial

A: área superficial

$\Delta(\gamma A)$: cambio de energía debido a la densificación

$\gamma(\Delta A)$: cambio de energía debido al crecimiento y coalescencia de granos, como se muestra en la figura 4.12.

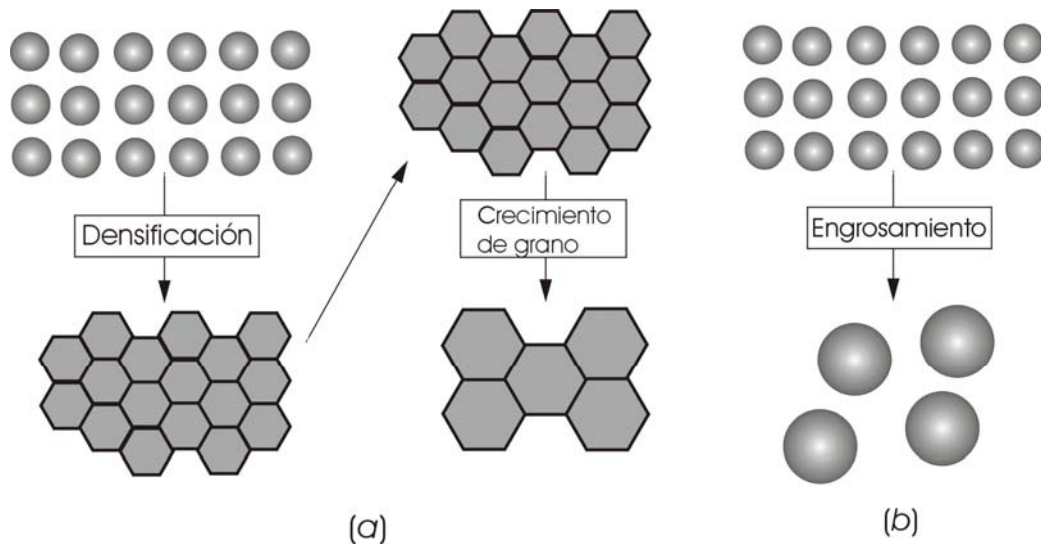


Figura.- 4.12. Dos de los caminos posibles por los que un conjunto de partículas puede disminuir su energía: (a) Densificación seguido de crecimiento de grano. En este caso ocurre contracción. (b) Aumento del tamaño de grano, donde los granos crecen a expensas de los más pequeños.

En el caso de la *densificación*, las partículas, inicialmente supuestas esféricas, cambian de forma, los centros de las partículas se acercan y el volumen de la muestra decrecerá. El área superficial tiende a convertirse en área de borde de grano. La energía de un borde de grano es menor que la energía de las dos superficies libres que son eliminadas cuando se forma el borde y, por lo tanto, la energía total del sistema se reduce.

Una condición necesaria para que la densificación ocurra es que la energía de borde de grano γ_{bg} sea menor que dos veces la energía superficial sólido/vapor γ_{sv} . Esto implica que el ángulo diedro de equilibrio, que es el ángulo que forman dos granos cuando se unen (ver figura 4.13) tiene que ser menor que 180° . Este ángulo está relacionado con la energía del borde de grano definida por la ecuación (4.3):

$$\gamma_{bg} = 2 \gamma_{sv} \cos (\phi/2) \quad (4.3)$$

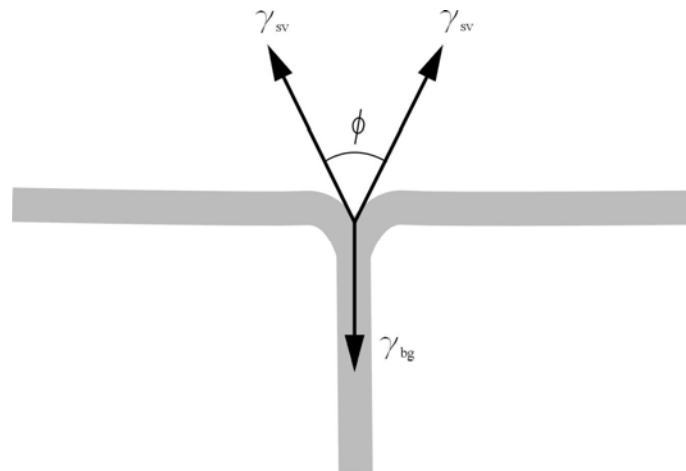


Figura.- 4.13. Ángulo diedro de equilibrio entre el borde de grano y la interfase sólido/vapor.

Es útil representar el comportamiento resultante tras la sinterización de un material en gráficas conocidas como curvas tamaño de grano versus densidad, tal como se representa en la figura 4.14. Típicamente un material seguirá el camino denotado por la *curva* y, donde la densificación y el crecimiento de grano ocurren simultáneamente. Sin embargo para obtener densidades cercanas a la teórica, el crecimiento de grano tiene que ser suprimido hasta que la mayor parte de la contracción haya ocurrido; es decir, el sistema debe seguir la trayectoria denotada por la *curva* z. Un material que sigue la *trayectoria* x, sin embargo, no densificará lo suficiente y tendrá una microestructura final porosa y compuesta por granos grandes. Una vez formados los poros, éstos son cinéticamente muy difíciles de eliminar, e incluso pueden ser termodinámicamente estables en cuyo caso sería imposible eliminarlos definitivamente⁵⁰.

Por esta razón, para obtener un cuerpo con una densidad próxima a la teórica es necesario modificar los mecanismos de difusión durante la sinterización, favoreciendo aquellos que mejoran la densificación y evitando los que generan un crecimiento de grano. Son varias las posibilidades que permiten modificar los mecanismos de difusión durante el proceso de sinterización entre las que destaca: (1) la introducción de segundas fases en borde de grano o el dopaje con diversos elementos que cambian el

estado de cargas del borde de grano; (2) la sinterización en dos etapas (two-step sintering); y (3) el empleo de métodos de sinterización no convencionales.

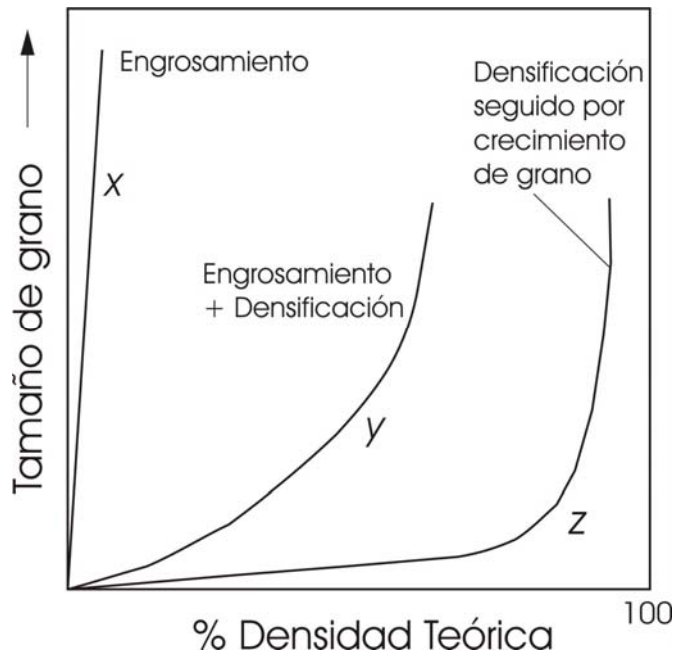


Figura.-4.14. Evolución de tamaño de grano versus densidad para densificación (curva z) y crecimiento de grano (curva x). La curva y presenta un polvo para el cual el crecimiento de grano y la densificación están ocurriendo simultáneamente.

4.6.2. MECANISMOS DE TRASPORTE DURANTE LA SINTERIZACIÓN.

Tal y como se muestra en la figura 4.15, los principales procesos que tienen lugar durante la sinterización del material son los que se citan a continuación:

1. *Evaporación-condensación o transporte en fase gaseosa*, representado como camino 1 en la figura 4.15a.
2. *Difusión superficial o transporte superficial*, camino 2 en la figura 4.15a.
3. *Difusión volumétrica o transporte en red*. En este caso hay dos posibles caminos. La materia puede ser transferida de la superficie al área del cuello – camino 3 en la figura 4.15a – o del área del borde de grano al área del cuello – camino 5 en la figura 4.15b.

4. *Difusión en borde de grano o transporte en borde de grano*, del área del borde de grano al área del cuello – camino 4 en figura 4.15b.
5. *Flujo viscoso o creep*. Este mecanismo supone la deformación plástica o el flujo viscoso de partículas desde zonas de alto potencial químico a zonas de bajo potencial químico y pueden conducir a densificación.

A continuación se clasifican los diferentes mecanismos en función de si conducen al crecimiento de grano o a la densificación del material.

4.6.2.1. Mecanismos que conducen al crecimiento de grano.

Es importante destacar, en principio, que cualquier mecanismo donde la fuente de materia sea la superficie de las partículas y el sumidero el área del cuello no puede conducir a una densificación, porque tal mecanismo no permite que los centros de las partículas se acerquen. Por este motivo, los mecanismos de evaporación-condensación, difusión superficial y difusión volumétrica, cuando los átomos fluyen desde la superficie del grano al área del cuello, no pueden conducir a la densificación. Éstos, sin embargo, generan un cambio en la forma de los poros, un crecimiento en el tamaño del cuello, y un incremento simultáneo de la resistencia del compuesto.

La fuerza motriz en todos los casos es la diferencia en la presión que está asociada con las variaciones locales en curvatura. Por ejemplo, la presión en el punto *s* de la figura 4.15a con una curvatura positiva, es más grande que la del punto *n* con una curvatura negativa, que a su vez resulta en una transferencia de masa de la superficie convexa a la cóncava.

4.6.2.2. Mecanismos que conducen a densificación.

Si la transferencia de masa de la superficie al área del cuello o de la superficie de granos más pequeños a granos más grandes no conduce a una densificación, otros mecanismos tienen que ser los responsables para poder explicar esto último. Para que la densificación ocurra, la fuente de material tiene que ser los bordes de grano o región entre las partículas de polvo, y el sumidero tiene que ser el cuello o región del poro. El esquema de la figura 4.15c ilustra por qué se produce la densificación. Por esta razón, aparte del flujo viscoso o deformación plástica, los mecanismos que conducen a una densificación, son la difusión por borde de grano y difusión volumétrica del área de borde de grano al área del cuello (figura 4.15b).

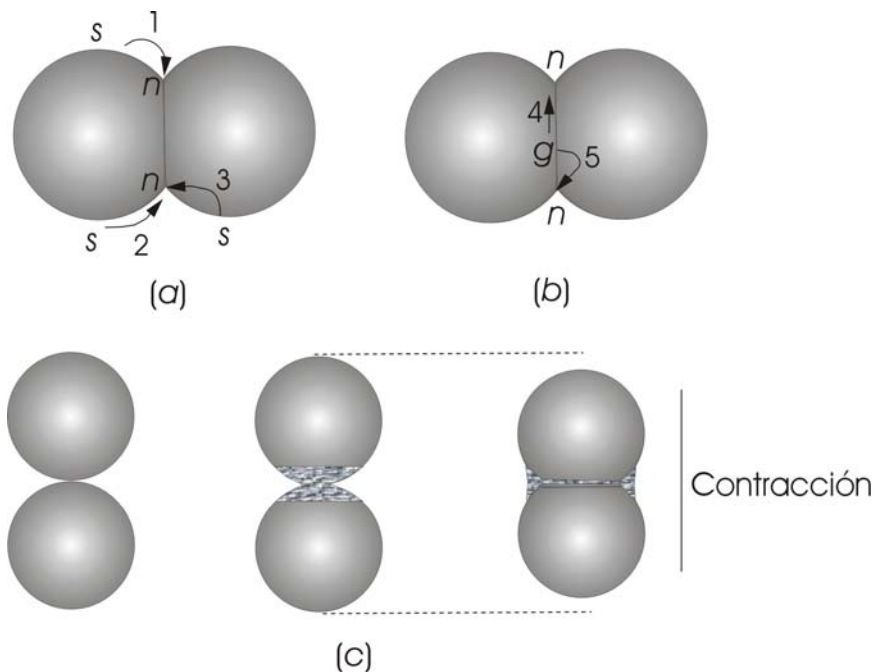


Figura.- 4.15. Mecanismos atómicos básicos que pueden conducir a: (a) crecimiento de grano y cambio de la forma del poro (b) densificación. (c) Esquema que ilustra cómo el movimiento del material desde el área entre las partículas hacia el poro conduce a contracción y densificación.

Atomísticamente, estos mecanismos conllevan la difusión de iones de la región de borde de grano hacia el área del cuello, por lo tanto la fuerza motriz es la concentración de vacantes inducida por curvatura. Debido a que hay más vacantes en el área del cuello que en la región intergranular, el flujo de vacantes progresa desde la superficie del poro hacia el área del borde de grano, donde las vacantes son

eventualmente aniquiladas; un flujo atómico igual difundirá en la dirección opuesta, llenando los poros⁵¹.

4.6.3. CINÉTICA DE SINTERIZACIÓN.

Es importante conocer la cinética del proceso para determinar cuál es el fenómeno predominante durante la sinterización. Las teorías clásicas de sinterización manejan cinco mecanismos: difusión superficial, evaporación-condensación, difusión por borde de grano, difusión volumétrica y difusión por flujo. La difusión superficial y la evaporación-condensación producen el crecimiento de cuellos entre las partículas, mientras que el resto de los mecanismos genera una contracción del material y por lo tanto una densificación del mismo⁵².

Frenkel (1945) fue el primero que propuso un modelo para la etapa inicial del proceso de sinterización. Este autor asumía que un cuerpo sólido no podía fluir como un líquido a menos que se le aplicase una tensión superficial. Frenkel aplicó este modelo también a materiales cristalinos, considerando que las vacantes en las redes cristalinas estaban en equilibrio térmico. Sin embargo, no tuvo en cuenta que dichas vacantes pueden migrar dentro de la estructura cristalina e incluso ser ocupadas por la introducción de otros átomos dentro de la estructura. Por ello, las predicciones de este modelo no coincidían con los resultados experimentales cuando se empleaban materiales cristalinos⁵³.

Kuczynski (1949) desarrolló una teoría estadística sobre la sinterización y demostró que ésta ocurría mediante un proceso de difusión bajo la acción de una fuerza capilar y desarrolló distintos modelos que describían los procesos que tenían lugar durante las primeras etapas de la sinterización.

Más tarde, Coble (1961)⁵⁴, propuso una división del proceso de sinterización en estado sólido en tres etapas:

Inicial: En esta etapa se emplea el modelo de las dos esferas tal y como se muestra en la figura 4.16. La premisa básica de este modelo es que la materia se transporta desde regiones de alto potencial químico a regiones de bajo potencial químico. Son varios los

mecanismos de transporte que tienen lugar, algunos de ellos contribuyen al crecimiento de grano mientras que otros favorecen la densificación del material. La fuerza motriz de la sinterización en esta etapa es el gradiente de potencial químico que existe entre la superficie de la partícula y la región del cuello⁵⁵.

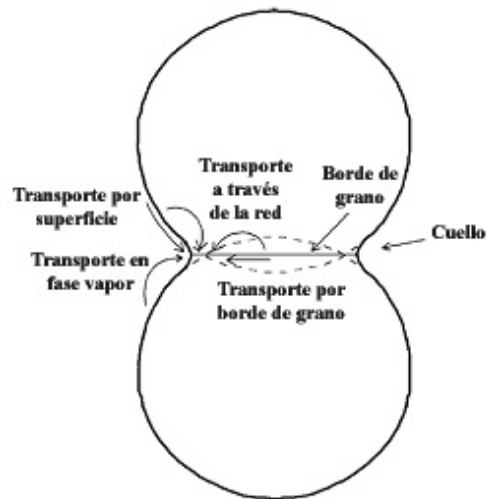


Figura.-4.16. Modelo de dos esferas para la etapa inicial de la sinterización.

Intermedia: En esta etapa los granos empiezan a crecer y se establecen canales entre los poros. Se produce la mayor densificación y cambio microestructural. Esta etapa finaliza cuando empiezan a aparecer poros aislados y los límites de grano forman una red continua (figura 4.17).

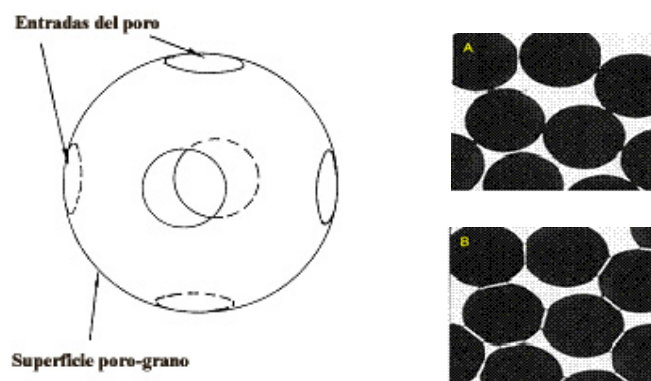


Figura.-4.17. Etapa intermedia de la sinterización

Final: En la etapa final del proceso los poros aislados pueden localizarse en los límites de grano, en la unión de tres o cuatro granos o bien quedarse atrapados dentro de los

mismos. Es la etapa más decisiva de la sinterización ya que determina las propiedades del material, ver figura 4.18.

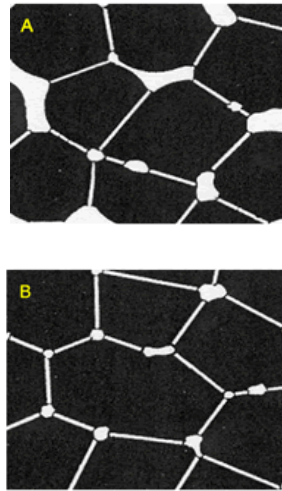


Figura.-4.18. Etapa final de la sinterización

En las dos primeras etapas del proceso se asume que el ángulo diedro del límite de grano es de 180° , lo que supone que la energía del límite de grano es menor que la energía de la superficie de la partícula. Como se muestra en la figura 4.19, muchos poros tienen ángulos diedros menores de 180° .

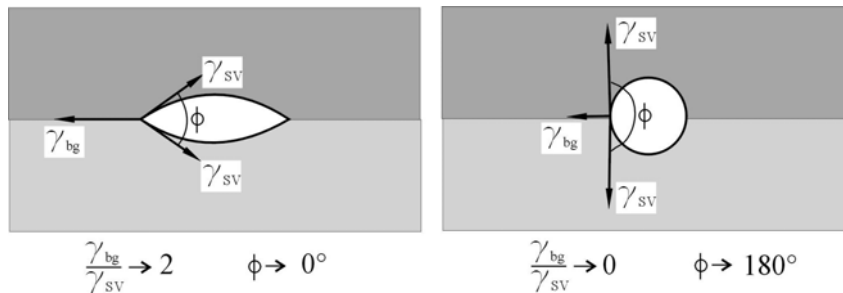


Figura.- 4.19. Variación del ángulo diedro debido a la relación entre γ_{bg} y γ_{sv} (ecuación 4.3)

Según la figura 4.19, ángulos diedros bajos ($<180^\circ$) dan lugar a poros elongados, mientras que ángulos diedros ($\geq 180^\circ$) dan lugar a poros esféricos. El valor del ángulo diedro es crítico para la contracción de los poros y por lo tanto para la densificación del material debido a que cuando el ángulo diedro es demasiado bajo, los poros serán estables en la estructura de forma que existe un valor de densidad límite. Por otra parte, a medida que el grano crece el número de granos que intersectan un poro decrecerá así que los poros serán inestables y contraerán. Sin embargo, hay que tener en cuenta que a

medida que el tamaño de grano aumenta, la distancia de difusión se incrementa y la velocidad de contracción decrece, haciendo que la eliminación de poros se ralentice, tal y como se muestra en la figura 4.20 donde se representa el ángulo diedro crítico en función del número de granos que lo rodean⁵⁶.

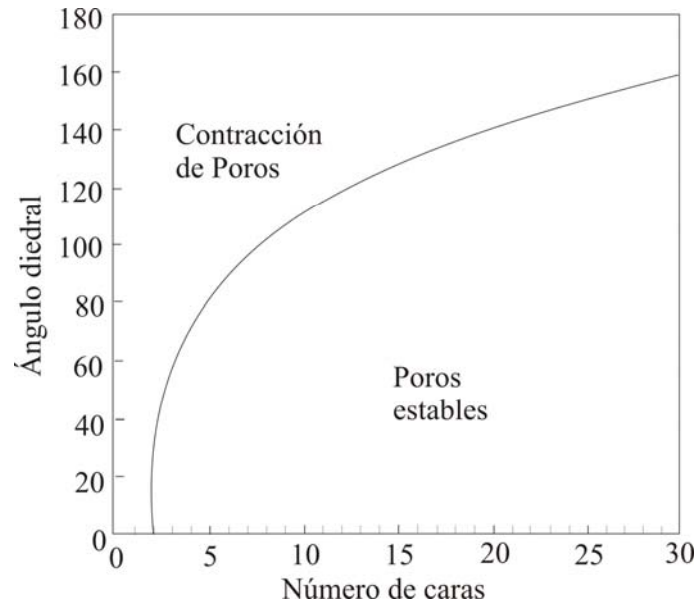


Figura 4.20. La estabilidad de los poros en el estado final de la sinterización en función del número de granos que los poros contactan. Los poros con números de lados altos tenderán a ser estables y permanecerán en la estructura

En la mayoría de los casos no se alcanza una situación de equilibrio con una configuración de mínima energía, ya que los bordes de grano tienden a seguir moviéndose, haciendo que el grano crezca, y decreciendo, por lo tanto, su área hasta alcanzar un estado de mínima energía que correspondería a unos bordes de grano planos. En el caso ideal, los bordes de grano continuarán migrando hasta que todas las superficies internas sean eliminadas obteniéndose un monocristal. Sin embargo, en los sistemas reales se obtienen densidades menores que la teórica debido a que quedan poros aislados dentro de los granos, como consecuencia de la movilidad de los bordes de grano.

4.6.4. VARIABLES QUE AFECTAN A LA SINTERIZACIÓN.

Los factores más importantes que intervienen en el proceso de sinterización pueden dividirse en dos categorías; una son las variables relacionadas con el material y otras las relacionadas con el propio proceso de sinterización. En la tabla 4.3 se recoge un resumen de dichas variables.

VARIABLES RELACIONADAS CON EL MATERIAL	VARIABLES RELACIONADAS CON EL PROCESO
Forma de las partículas	Temperatura
Tamaño de las partículas	Tiempo
Distribución de tamaños	Presión
Grado de dispersión	Atmósfera
Composición	Rampa de calentamiento y de enfriamiento
Grado de pureza	
Grado de homogeneidad	

Tabla.-4.3. Variables que afectan a la sinterización y la microestructura.

Las variables relacionadas con el material influyen fundamentalmente en la compactación y sinterización, es decir, en la densificación y crecimiento de grano. El resto de variables son de carácter termodinámico y su efecto ha sido ampliamente estudiado sobre el proceso de sinterización⁵⁶⁻⁵⁸.

4.6.5. CRECIMIENTO DE GRANO.

Durante el estado final de la sinterización, junto con la eliminación de los poros o densificación, se produce un crecimiento de grano modificando la microestructura (ver figura 4.15a). Durante este proceso el tamaño de grano promedio se incrementa con el tiempo a medida que los granos más pequeños son absorbidos por los granos más grandes, lo que se conoce como efecto *Ostwald ripening*. Debido a que el volumen del material permanece constante, para que un grano crezca otro tiene que contraer. Los granos crecen por movimiento de los bordes de grano y aunque sí pueden desaparecer,

en general no se forman nuevos granos. El crecimiento da lugar a una disminución del área total de los bordes, y por lo tanto en una reducción de la energía de borde de grano total. Así, el crecimiento de grano es un proceso favorable termodinámicamente y siempre ocurrirá a menos que esté limitado cinéticamente.

El transporte de masa paralelo a los bordes de grano durante la sinterización favorece la densificación, mientras que el transporte perpendicular, a través de los bordes de grano, conduce a la migración del borde de grano y al crecimiento del mismo. El crecimiento de grano puede incrementar la distancia de transporte para el flujo de masa que contribuye a la densificación y por lo tanto disminuir la velocidad de densificación. Velocidades de crecimiento de grano altas pueden promover el aislamiento de los poros dentro de los granos – llamado separación poro-borde – y de ese modo impedir adicionalmente la densificación (figura 4.21).

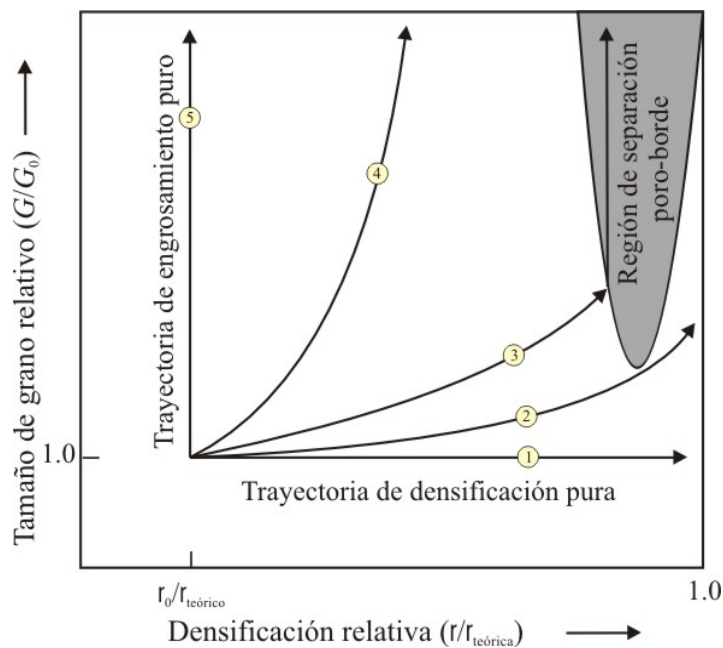


Figura.- 4.21. Ilustración de las curvas de densidad relativa-tamaño de grano normalizado que pueden surgir durante el procesamiento.

La mayor parte de las propiedades de los materiales cerámicos depende críticamente del tamaño de grano, de la porosidad, y de la textura que se desarrolla

durante el crecimiento de grano. Por este motivo es muy importante controlar el crecimiento de grano para lograr las propiedades del material deseadas.

4.6.5.1. Fuerza motriz y movilidad.

La fuerza motriz para el movimiento de un borde de grano individual es proporcional a la diferencia de presión a través del borde de grano curvado. Para energías de borde de grano isotropas, la geometría estipula que granos que tengan 6 lados (en dos dimensiones) tendrán bordes de granos rectos, granos con menos de 6 lados tendrán los centros de curvatura en el interior del grano, y para granos con más de 6 lados los centros de curvatura estarán en el exterior del grano (figura 4.22a). Sabiendo que un ángulo diedro de 120° está en equilibrio, los granos con más de seis lados tenderán a crecer, mientras aquellos con menos de seis lados tenderán a contraer. Esto ocurre por migración de bordes de grano en la dirección de las flechas mostrado en la figura 4.22a. Un átomo sobre el lado convexo del borde tiende a difundir hacia el lado cóncavo debido a que tendría una energía potencial menor. Por lo tanto, los átomos difundirán de derecha a izquierda (figura 4.22b), lo que quiere decir que los bordes de grano se moverán de izquierda a derecha. Considerando el problema en este nivel, se puede entender porque los bordes de grano rectos, es decir, no curvados, son estables y no se moverán.

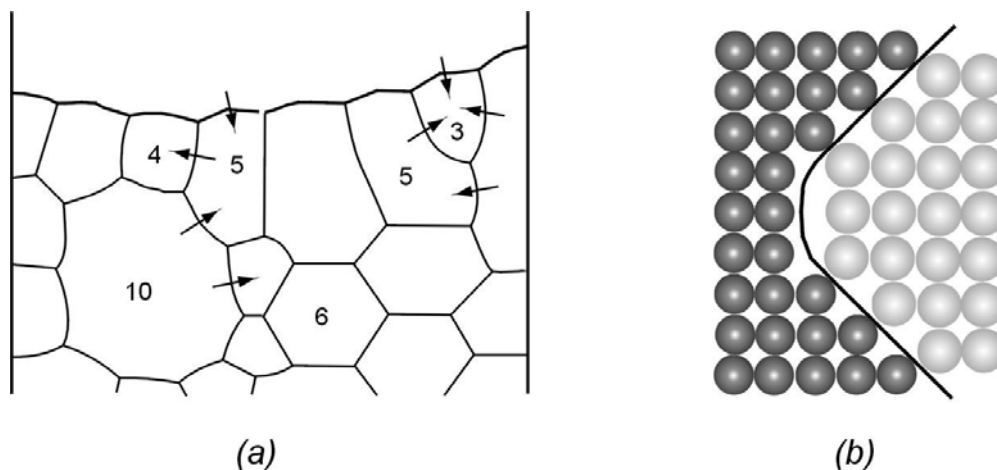


Figura.- 4.22. (a) Equilibrio entre la forma de grano y la dirección de movimiento de los bordes de grano. Notar que los granos con seis lados son estables, mientras aquellos con menos de seis lados contraen y aquellos con más de seis lados crecerán. (b) Disposición a nivel atómico de un borde curvado. Los átomos saltarán de derecha a izquierda, y el borde de grano se moverá en la dirección opuesta.

Para un grano, el radio de curvatura es proporcional a su diámetro, de modo que la fuerza motriz, y por lo tanto, la velocidad de crecimiento de grano, es inversamente proporcional al tamaño del mismo, tal y como se indica en la ecuación (4.4)⁵⁹.

$$d = d(d)/d(t) = k/d \quad (4.4)$$

Integrando la ecuación (4.4), se obtiene la ecuación (4.5) que se muestra a continuación:

$$d_t^n - d_0^n = kt \quad (4.5)$$

Donde,

d_t : tamaño de grano a tiempo t

d_0 : tamaño de grano a tiempo 0

t : tiempo

n : factor pre-exponencial relacionado con el mecanismo de sinterización

k : constante; $k = k_0 \exp(-Q/RT)$. Donde:

Q : Energía de activación

R : Constante de los gases

T : temperatura

La movilidad atómica se ve afectada por varios factores: estructura de los bordes de grano, presencia de poros, de precipitados o impurezas/dopantes a lo largo de los bordes de grano y también la temperatura. El movimiento de un borde de grano es un proceso activado térmicamente, de forma que la movilidad se incrementa exponencialmente con la temperatura siendo proporcional a $\exp(-Q/KT)$, donde Q es la energía de activación para los saltos de átomos a través de los bordes de grano, K es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura en kelvin.

4.6.5.2. Crecimiento normal de grano

Durante el crecimiento “normal” de grano todos los bordes se mueven a velocidades aproximadamente iguales. Hay un rango relativamente estrecho de tamaños

de grano y formas, y la distribución de tamaño de grano es independiente del tiempo y por lo tanto de la escala.

4.6.5.3. Crecimiento anormal de grano.

El crecimiento anormal de grano (*Abnormal Grain Growth, AGG*) está caracterizado por el crecimiento de un pequeño número de granos a una velocidad mucho más alta que la velocidad promedio, resultando unos pocos granos grandes en una matriz de grano más fino. En este caso la distribución de tamaños de grano es bimodal de forma que los granos grandes pueden coalescer resultando, de nuevo, en un crecimiento normal de grano.

El crecimiento anormal de grano no es una propiedad intrínseca del material sino que se debe, generalmente, a la presencia de impurezas que se segregan en los bordes de grano. Cuando la concentración de dichas impurezas supera el límite de saturación, se forma una película líquida que produce un aumento de la movilidad de los bordes de grano generando un crecimiento anormal de grano^{60, 61}.

4.6.6. EFECTO DE LOS DOPANTES SOBRE LA SINTERIZACIÓN.

Según Glaeser⁶², la adición de ciertos agentes dopantes a los sistemas monofásicos reduce la movilidad del borde de grano. Las primeras teorías sobre el efecto de dopantes, especialmente la adición de MgO sobre la alúmina, señalan tres tipos de mecanismos que pueden tener lugar:

1. segregación del soluto en el borde de grano
2. Unión de una segunda fase al borde de grano
3. Cambio de la estructura debido a la introducción de cationes de distinta carga que la que el catión presenta inicialmente en la red (solutos aliovalentes)⁶³.

La microestructura de la alúmina policristalina y, por tanto, sus propiedades depende tanto de la presencia de agentes dopantes como de la existencia de impurezas^{64- 66}. Para conseguir materiales con una elevada densidad y una distribución de tamaño de grano homogéneo es muy importante evitar el crecimiento anormal de

grano (AGG) durante la etapa final de sinterización. Se cree que la presencia de impurezas como CaO y SiO₂ (en concentraciones superiores al 0,1%) puede producir la aparición de una fase líquida en el borde de grano que promueve el crecimiento anormal de grano^{65, 66}. Según Bae y Baik el contenido mínimo de SiO₂ y CaO para generar un crecimiento anormal de grano en la alúmina es de 300 y 30 ppm respectivamente, que se aproxima al límite de solubilidad de los mismos en la alúmina.

Son muchos los efectos que se han observado en función del agente dopante empleado. Así, se ha descubierto que el dopaje con MgO inhibe el crecimiento de grano, promueve el desarrollo de una estructura de grano más uniforme y permite alcanzar un valor de densidad próximo al teórico^{67,68}. El dopaje con MgO reduce la movilidad del límite de grano en la alúmina y permite que los poros estén en los límites de grano durante el proceso de sinterización, hasta que posteriormente sean eliminados por mecanismos de difusión por límite de grano y/o por difusión volumétrica⁶⁹.

Akio Ikesue y colaboradores⁷⁰ mostraron que la adición de pequeñas cantidades de tetaetil ortosilicato (TEOS), ayuda a la sinterización del YAG^{70- 76}. El TEOS se descompone en SiO₂ y actúa como inhibidor del crecimiento de grano, evitando el crecimiento anormal de grano que normalmente aparece en la etapa final de la sinterización. Para que se produzca un control del tamaño de grano es importante introducir una cantidad adecuada de este compuesto; así un 0.5% TEOS es el porcentaje óptimo ya que rellena los poros existentes dentro del material, permitiendo alcanzar elevadas densidades (figura 4.23a). Cuando la cantidad de TEOS es inferior al 0.05%, los poros quedan atrapados entre los granos, dificultando la sinterización (figura 4.23b). Sin embargo, cuando el porcentaje de TEOS es superior al 3%, el exceso precipita en los bordes de grano como una película líquida que produce un aumento de la movilidad de los bordes de grano generando un crecimiento anormal de grano (figura 4.23c).

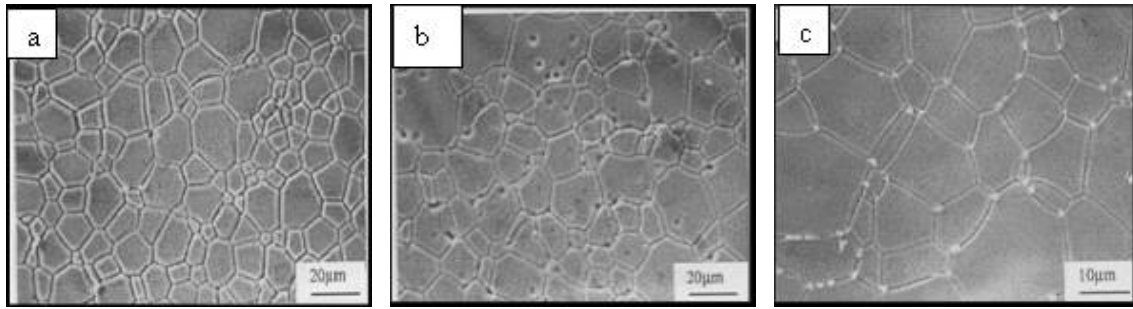


Figura.-4.23. Efecto de la adicción de 0.5% (a), 0.05% (b) y 3% (c) de TEOS en la sinterización del YAG.

Ninguna explicación es suficiente para todas las observaciones. La formación de una fase líquida parece poco probable en al menos algunos de estos experimentos. Así, parece que las impurezas y la atmósfera de sinterización, por su influencia en la concentración de defectos puntuales, pueden conducir a variaciones complejas en la difusión del soluto que controla la velocidad y por tanto ejerce un efecto complejo sobre la movilidad del borde de grano. Los materiales que presentan defectos intrínsecos pueden, por sí mismos, causar un arrastre del soluto sobre los bordes de grano mayor que cualquier impureza presente⁷⁷.

4.7. SINTERIZACIÓN POR DESCARGA DE PLASMA.

Dada la importancia que supone el empleo de nanomateriales y el interés por controlar el tamaño de grano, se están desarrollando nuevas técnicas de sinterización no convencionales destacándose la sinterización por descarga de plasma (Spark Plasma Sintering, SPS).

La técnica SPS es un nuevo método de sinterización desarrollado entre la mitad de los años 80 y los 90. Esta técnica se aplica a la sinterización de diferentes tipos de materiales entre los que se incluyen óxidos^{78- 85}, carburos^{86,87}, nitruros⁸⁸ y composites⁸⁹⁻⁹¹. Este sistema permite la densificación del material a bajas temperaturas y con reducidos tiempos de sinterización mediante el empleo de una corriente eléctrica empleando pulsos de corriente continua. La configuración básica de un equipo de

sinterización por plasma es la que se muestra en la figura 4.24. Consiste en un sistema de prensado uniaxial, una cámara de refrigeración, un generador de corriente eléctrica y un pirómetro que regula la temperatura del sistema.

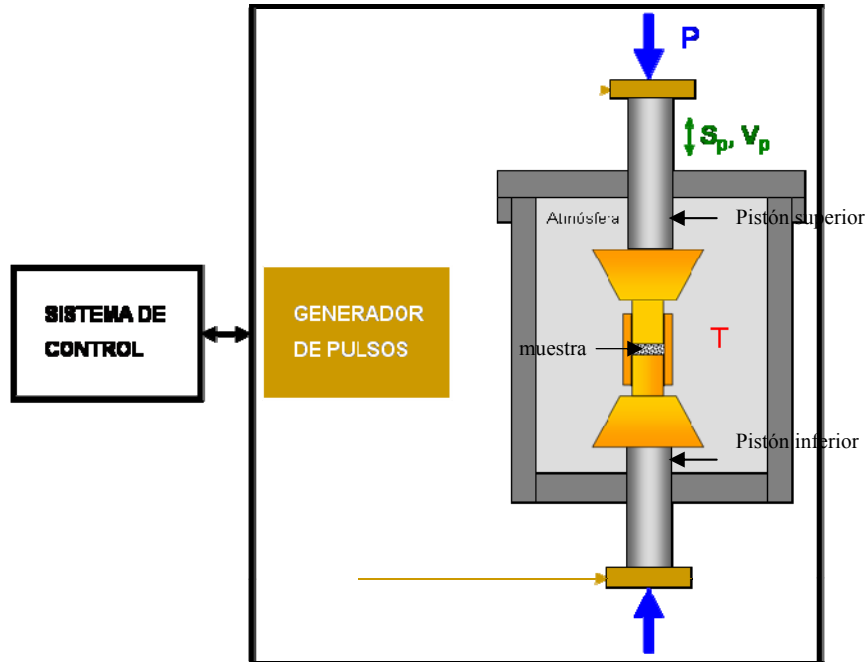


Figura.- 4.24. Configuración básica de un equipo de sinterización por plasma (SPS)

Se destacan tres factores que contribuyen a la rápida densificación del material: (1) la aplicación de una presión mecánica, (2) la posibilidad de emplear elevadas velocidades de calentamiento y (3) en el caso de materiales conductores la transferencia de calor es más eficiente. Las sucesivas aplicaciones de voltaje y corriente entre las partículas del material, la descarga producida y el calentamiento por efecto Joule, se transfieren y dispersan sobre todas las especies de forma homogénea, lo que mejora la sinterización del material (ver figura 4.25).

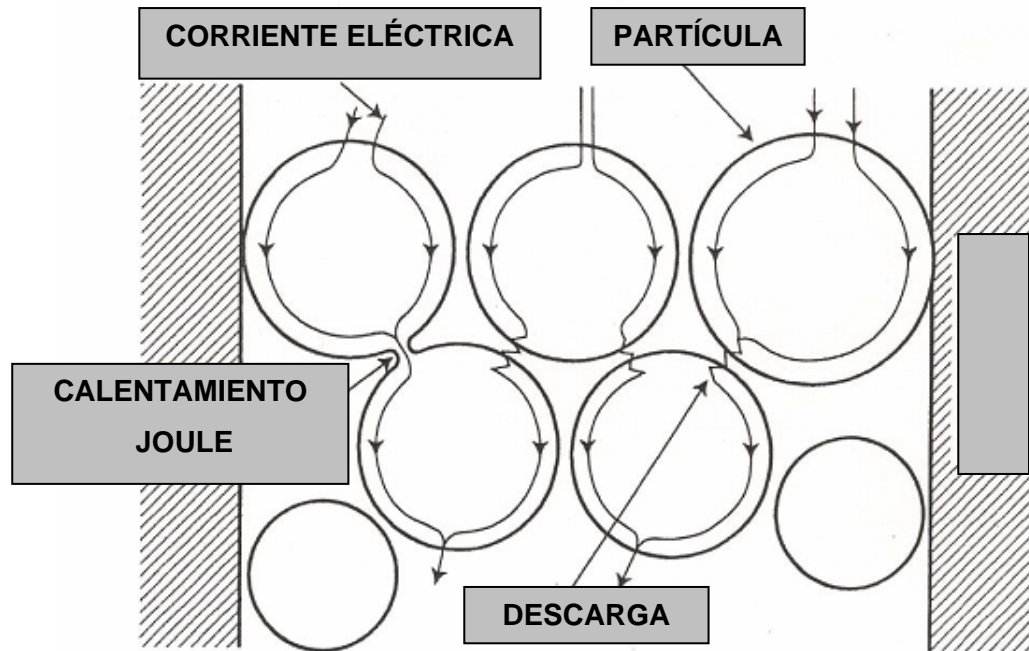


Figura.- 4.25. Esquema de la corriente fluyendo entre las partículas.

Para explicar estos resultados, es decir, elevadas densidades con reducido tamaño de grano, se han postulado diversas teorías en las que se decía que durante la etapa inicial del proceso de sinterización, los pulsos de corriente eléctrica aplicados generaban chispas, creándose un plasma entre las partículas, el cuál, eliminaba las especies adsorbidas de la superficie de las mismas, como CO_2 , H_2O , OH^- . Se proponía que esta limpieza mejorara los procesos de difusión (ver figura 4.26), favoreciendo con ello la densificación del material. Sin embargo, hasta la fecha no ha habido confirmación directa de la existencia de dicho plasma.

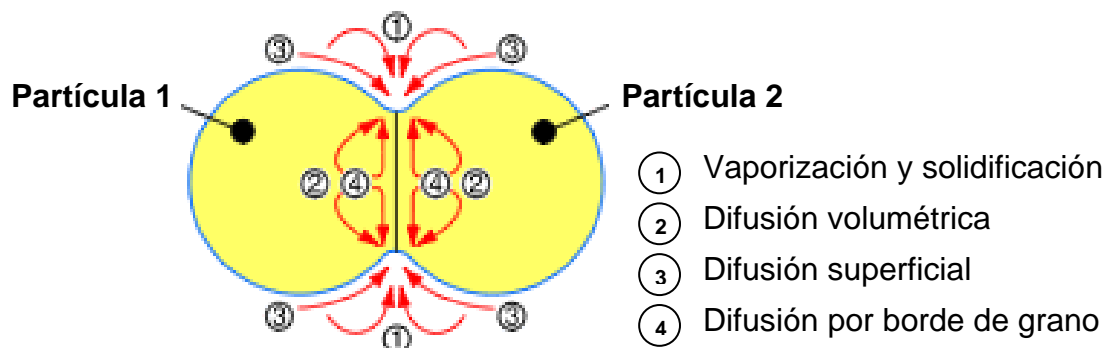


Figura.- 4.26. Transferencia de material durante el proceso de sinterización

Cuando tiene lugar una descarga entre las partículas del material, se produce momentáneamente un estado local de elevada temperatura, del orden de cientos de grados, que provoca la vaporización y fusión de la superficie de dichas partículas, de forma que se forman cuellos entre las mismas.

Tal y como se muestra en la figura 4.27, estos cuellos se van desarrollando y sufren una deformación plástica durante la sinterización, resultando finalmente en un material denso.



Formación de cuellos entre las partículas

Expansión del cuello

Comienzo del estado plástico

Figura.- 4.27. Etapas del proceso de sinterización en el SPS

4.7.1. VARIABLES QUE CONTROLAN LA SINTERIZACIÓN POR SPARK PLASMA SINTERING (SPS).

4.7.1.1. Efecto de la corriente.

La distribución de corriente en un equipo de sinterización por plasma es muy importante debido a que influye en la distribución del calor generado y, por lo tanto, tiene su efecto sobre el transporte de masa⁹². La distribución de corriente depende fundamentalmente de la geometría del molde de grafito empleado, así como de la conductividad eléctrica y térmica del molde y del material a sinterizar.

U. Anselmo-Tamburini y colaboradores han calculado la distribución de corriente que pasa por un material conductor, como el Cu, y otro aislante, como la alúmina a temperatura ambiente, aplicando un voltaje de 4V. En la figura 4.28 se muestran los resultados. En el caso de muestras no conductoras, no se espera que se

produzca un calentamiento por efecto Joule a temperatura ambiente. Por el contrario, en el caso del Cu, el calentamiento Joule se produce inmediatamente. En ambos casos, sin embargo, la mayor densidad de corriente se produce en la zona de contacto con los pistones.

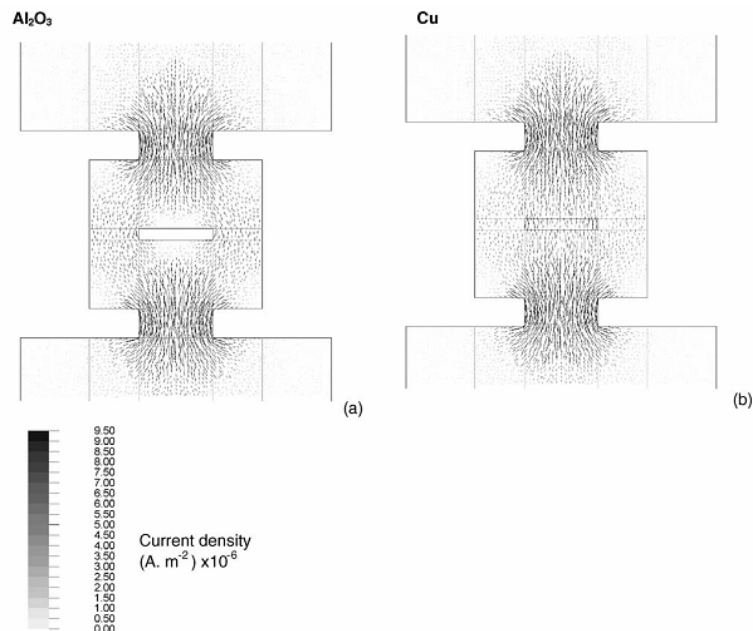


Figura.- 4.28. Distribución de corriente en el SPS para una muestra aislante alúmina (a), y una muestra conductora Cu, (b).

También estudiaron el efecto de los pulsos de corriente sobre la reactividad entre el Si y el Mo⁹³. Ensayaron distintos patrones de pulsos de forma que el valor promedio fuera siempre constante. A modo de ejemplo, en la figura 4.29 está representada una secuencia 8:2.

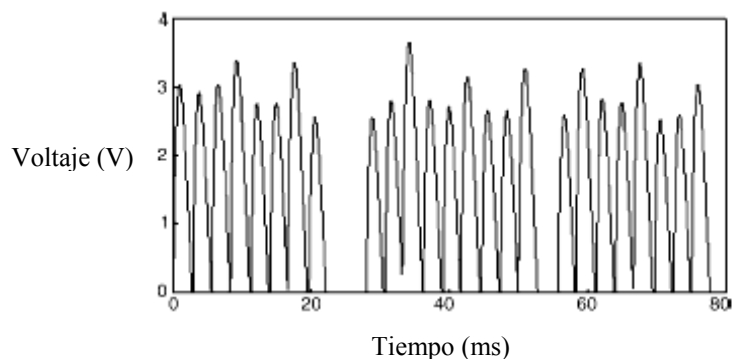


Figura.- 4.29. Patrón de pulsos 8:2 (on:off) en el SPS

Los resultados indicaron que la dirección de la corriente aplicada no tenía ningún efecto sobre el espesor de la capa MoSi_2 formada. Además, la velocidad de crecimiento de la capa en el rango de temperaturas estudiado (1070-1270 °C) resultó ser independiente del patrón de pulsos empleado.

Zhijian Shen y colaboradores han realizado un estudio de la influencia de los distintos parámetros del SPS sobre la sinterización de muestras de alúmina. Estudiando la influencia de la secuencia de pulsos aplicada (10:9, 3:1, 36:2), observaron que a pesar de que todas las muestras sinterizadas eran densas a 1200 ó 1300 °C, la secuencia de pulsos influía en la velocidad de densificación. A medida que la relación on:off de los pulsos aumentaba, el material densificaba a temperaturas más elevadas. Sin embargo, dicha secuencia de pulsos no tenía influencia en el tamaño de grano para muestras sinterizadas a 1200 °C, mientras que a 1300 °C se observaba un decrecimiento en el tamaño de grano a medida que la relación de pulsos aumentaba.

4.7.1.2.Efecto de la temperatura.

La técnica de sinterización por plasma permite obtener muestras densas a temperaturas mucho menores que la sinterización convencional, evitando con ello el crecimiento de grano que normalmente se produce a altas temperaturas. La aplicación de una presión permite completar la sinterización a temperaturas menores.

Sin embargo, uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta, especialmente cuando se trabaja con materiales no conductores, son los gradientes de temperatura. Para conseguir una homogeneidad en el material sinterizado es necesario evitar o minimizar esos gradientes de temperatura. Parámetros como el tamaño y la forma del molde y de los pistones empleados, su conductividad eléctrica y térmica, el espesor del mismo, la presión y velocidad de calentamiento empleadas, el contacto existente entre el molde y los pistones de grafito, las propiedades eléctricas y térmicas de la muestra que se quiere sinterizar así como la masa de la misma influyen drásticamente en la distribución de temperaturas.

Se han realizado estudios sobre la existencia de gradientes de temperatura en los moldes de grafito. Distintos autores^{78, 94} hicieron simulaciones numéricas sobre la distribución de temperaturas en el equipo de SPS. Wang y colaboradores observaron que la parte de la muestra que estaba más en contacto con el molde de grafito densificaba más rápido que la parte central de la muestra.

Otro aspecto a tener en cuenta para alcanzar una distribución homogénea de temperatura es la necesidad de un buen contacto entre el molde de grafito y los pistones, ya que a mayor contacto, menor gradiente de temperatura.

4.7.1.3. Efecto de la velocidad de calentamiento.

Una de las diferencias más significativas entre la sinterización por prensado en caliente (Hot-press) y el SPS es la velocidad de calentamiento. En el SPS se pueden alcanzar rampas de calentamiento de hasta 1000 °C/min.

El efecto de la velocidad de calentamiento ha sido ampliamente estudiado tanto en la sinterización convencional como en la sinterización con aplicación de presión.

L. A. Stanciu y colaboradores⁹⁵ han estudiado la influencia de la velocidad de calentamiento (entre 50 y 700 °C/min) sobre la sinterización de un material conductor, MoSi₂, y un material aislante, Al₂O₃. Observaron que la velocidad de calentamiento no influye sobre la densidad final del material sinterizado a la misma temperatura (1100 °C) y tiempo de estancia (2 min), pero sí tiene influencia en el tamaño de grano en el caso de materiales no conductores, de forma que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, disminuye el tamaño de grano.

Contrariamente a estas observaciones, Shen y colaboradores estudiaron la influencia de la velocidad de calentamiento en la sinterización de la alúmina. Observaron que la velocidad de calentamiento tiene un efecto negativo sobre la densificación del material ya que los valores de densidad decrecían bruscamente desde un 99% para velocidades bajas a valores menores del 96% cuando la velocidad de

sinterización era de 350 °C/min. El tamaño de grano, sin embargo, decrecía a medida que se aumentaba la velocidad de calentamiento (de 50 a 200 °C/min).

Estudios más recientes realizados por Byung-Nam Kim y colaboradores han analizado la influencia de la velocidad de calentamiento sobre la sinterización de la alúmina y sus propiedades ópticas finales. En estos estudios se ha demostrado que bajas velocidades de calentamiento permite obtener muestras de alúmina más densa y transparente tras una sinterización a 1150 °C. DongTao Jiang y colaboradores también estudiaron el efecto de la velocidad de sinterización en el SPS para la alúmina y observaron que velocidades de calentamiento menores permiten eliminar la porosidad residual y alcanzar mayores valores de transmitancia, lo que supone un mayor valor de densidad.

4.7.1.4. Efecto de la presión.

La presión es una de las variables más importantes en la sinterización por Spark Plasma Sintering, ya que la aplicación de una presión favorece una rápida densificación del material. En el caso particular de la alúmina, se puede conseguir un material completamente denso ($\rho \approx 99,9\%$) a temperaturas sensiblemente inferiores que las empleadas en la sinterización convencional y con un tiempo de estancia del orden de pocos minutos. Además, si se aplica una presión mayor, la temperatura de densificación del material se reduce aún más. El incremento de la presión aplicada puede hacer que cada partícula se rodee de muchas más partículas, aumentando el contacto entre ellas y favoreciendo los mecanismos de difusión. Además, la aplicación de una presión permite la ruptura de posibles aglomerados consiguiendo con ello un mejor empaquetamiento del material y, por lo tanto, un aumento en la velocidad de sinterización.

La presión aplicada tiene dos papeles distintos; por una parte tiene un papel mecánico en el empaquetamiento del cuerpo en verde y por otra un papel intrínseco en la sinterización⁹⁶. Mecánicamente la presión tiene un efecto sobre la reorganización de las partículas y la ruptura de los aglomerados, particularmente en el caso de materiales nanométricos. El efecto intrínseco de la presión está asociado con la fuerza motriz para la densificación como se expresa en la ecuación (4.6).

$$d\rho / (1-\rho)dt = B (g \gamma/x + P) \quad (4.6)$$

Donde:

ρ : densidad

B: constante que incluye el coeficiente de difusión y la temperatura

g: constante geométrica

γ : energía superficial

x: tamaño partícula

t: tiempo

P: presión externa aplicada

El primer término de la ecuación (5) representa la fuerza motriz intrínseca para la sinterización, mientras que la segunda parte de dicha ecuación hace referencia a la fuerza motriz según la presión externa aplicada. Cuando el tamaño de partícula es pequeño (relacionado con la energía superficial, γ) la contribución relativa de la presión es pequeña, pero ésta es más importante a medida que el tamaño de partícula aumenta. Según la ecuación (4.7):

$$P = g (\gamma / x) \quad (4.7)$$

La ecuación (4.7) permite calcular el tamaño crítico de partícula, x , a partir del cuál, la contribución de la presión en la densificación del material llega a ser dominante.

4.8. PROPIEDADES ÓPTICAS.

Cuando un haz de luz incide sobre la materia puede ser transmitido (refractado), reflejado, dispersado (sobre una superficie rugosa o por pequeñas partículas), absorbido o puede provocar la reemisión de luz.

4.8.1. Refracción y reflexión.

Cuando una haz de luz incide con un ángulo θ_1 sobre la superficie de separación entre dos medios con índices de refracción respectivos n_1 y n_2 , parte de la luz se refleja a

un ángulo igual al de incidencia (figura 4.30) y parte de la luz se transmite con un ángulo respecto a la normal θ_2 que viene dado por la ley de Snell (ec. 4.8).

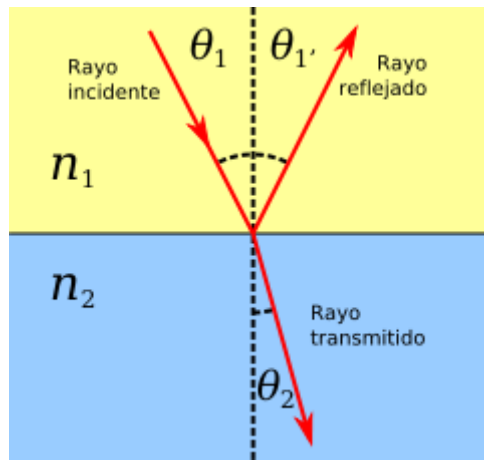


Figura.- 4.30. Transmisión y reflexión de un rayo de luz incidiendo sobre una superficie con índice n_2

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (4.8)$$

Donde,

n_1 = índice de refracción del primer medio

θ_1 = Ángulo de Incidencia

n_2 = índice de refracción del segundo medio

θ_2 = Ángulo de Refracción

En el caso particular de incidencia normal, que es el empleado en el presente trabajo de tesis para evaluar las propiedades ópticas de los materiales fabricados, la intensidad de luz reflejada viene dada por la ecuación (4.9).

$$R_s = 2R' / 1 + R' \quad (4.9)$$

Donde,

$$R' = (n - 1 / n + 1)^2 \quad (4.10)$$

Con n el índice de refracción y depende de la longitud de onda. Así, para el caso de la alúmina en incidencia normal, los valores de R_s en el visible e infrarrojo son 0.14 y 0.13, respectivamente.

4.8.2. Absorción.

La absorción de las ondas electromagnéticas requiere considerar que los electrones ocupan orbitales con niveles discretos de energía, separados entre ellos por cantidades discretas de energía. Cuando un medio es alcanzado por un haz de luz, la energía de la radiación puede excitar electrones de un nivel energético ocupado a uno vacío, pero permitido, de modo que la energía de la frecuencia correspondiente es absorbida.

4.8.3. Emisión.

La emisión de luz por parte de un medio puede ocurrir si cierta energía es absorbida por los electrones de los átomos del medio considerado, de modo que algunos de estos, son promovidos a niveles superiores y dejan un hueco en su posición original. En estas condiciones la configuración del átomo es inestable y electrones de niveles energéticos superiores pasan a ocupar el hueco, liberando parte de su energía en forma de radiación electromagnética de la energía correspondiente al salto efectuado.

El fenómeno recibe diversos nombres según la fuente de excitación y frecuencia emitida. Si se excita con radiación electromagnética de energía elevada como por ejemplo luz ultravioleta o rayos X, y se emite en el rango del visible, se denomina fotoluminiscencia. En el caso en que la emisión cesa en el momento que cesa la excitación recibe el nombre de fluorescencia y si persiste tras cesar la excitación se le llama fosforescencia. Otros casos serían la catodoluminiscencia si la excitación se produce mediante un haz acelerado de electrones o termoluminiscencia si la fuente de energía es calor, etc.

4.8.4. Dispersión de luz.

El fenómeno de la dispersión ocurre cuando un frente de ondas alcanza una partícula de tamaño igual o inferior a la longitud de onda de la radiación incidente. Debido al tamaño de la partícula, la onda reflejada no llega a tener una superficie plana, y se propaga casi como onda esférica.

Son varios los motivos que provocan una dispersión de luz entre los que se destaca: la presencia de la rugosidad superficial, los poros, las impurezas y, además, en el caso de materiales birrefringentes, la distinta orientación cristalográfica entre granos adyacentes (ver figura 4.31).

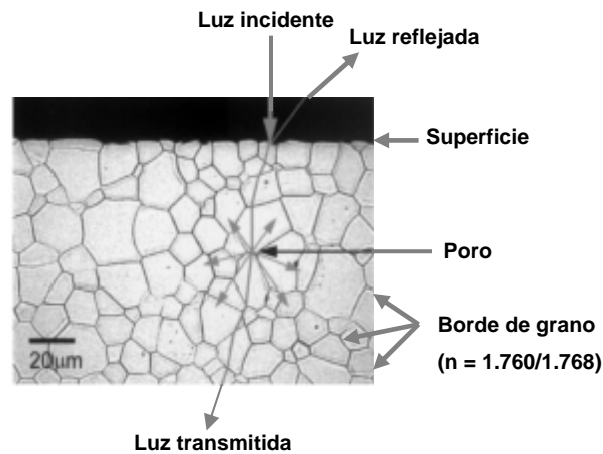


Figura.- 4.31. Mecanismos que originan la dispersión de luz en la alúmina⁹⁷.

Este fenómeno de la dispersión de luz fue estudiado por Lord Rayleigh, quien demostró que la intensidad de luz dispersada por una partícula de diámetro d es directamente proporcional a la sexta potencia del elemento dispersor e inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda de la luz incidente, tal como se muestra en la ecuación (4.11).

$$I = I_0 \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{2R^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \left(\frac{d}{2} \right)^6 \quad (4.11)$$

Donde,

I es la intensidad de luz dispersada
 I_0 es la intensidad de luz incidente
 R es la distancia de la partícula al punto de medida
 θ es el ángulo de dispersión
 n es el índice de refracción del elemento dispersor
 d es el diámetro del elemento dispersor

Sin embargo, resulta necesario diferenciar entre transparencia y translucidez. Un material se dice que es transparente cuando permite pasar la luz, de forma que los objetos pueden distinguirse nítidamente al otro lado. Por otra parte, un material traslúcido es el que deja pasar la luz pero no es posible resolver los objetos a través del mismo. De acuerdo a Apetz y Bruggen, el parámetro que está relacionado con la transparencia es la transmitancia real en línea (RIT, del inglés real in-line transmittance), o simplemente transmitancia en línea. En adelante, nos referiremos a este parámetro simplemente como “transmitancia” a menos que se especifique lo contrario. El valor de dicho parámetro decae exponencialmente (ec. 4.12) con el tamaño de los elementos dispersores que, en este tipo de materiales, son principalmente, los poros. Además, en el caso de materiales birrefringentes existe una fuente de dispersión adicional debido a la diferencia de índice de refracción entre granos adyacentes con distinta orientación cristalográfica.

$$\text{RIT} = (1-R_s) \exp(-\gamma d) \quad (4.12)$$

Donde,

R_s : Pérdida por reflexión; $R_s = (n-1)^2/(n^2+1)$

d : Espesor de la muestra

γ : Pérdida por dispersión, que tiene dos contribuciones:

$$\gamma = \gamma_{\text{poro}} + \gamma_{\text{grano}} \quad (4.13)$$

$$\gamma_{\text{grano}} = (3\pi^2 r_{\text{grano}} \Delta n_{\text{grano}}^2)/\lambda^2 \quad (4.14)$$

$$\gamma_{\text{poro}} = (6p\pi^2 r_{\text{poro}} \Delta n_{\text{poro}}^2) / \lambda^2 \quad (4.15)$$

Siendo:

γ_{poro} : coeficiente de dispersión asociado al tamaño del poro

γ_{grano} : coeficiente de dispersión asociado al tamaño de grano

p: porosidad

r_{poro} : tamaño del poro

r_{grano} : tamaño del grano

Δn_{poro} : diferencia de índice de refracción entre el poro y la matriz

Δn_{grano} : diferencia de índice de refracción entre el grano y la matriz

Desde un punto de vista experimental, la transmitancia real en línea se determina estableciendo una distancia de 1 m entre la muestra a caracterizar y el detector (ver “medidas ópticas: transmitancia” en el capítulo 8, apartado 8.14).

Las expresiones 4.14 y 4.15 son válidas para un único tamaño de poro y un único tamaño de grano. Dado que en los materiales reales, no existe un único tamaño de poro ni un único tamaño de grano, sino una distribución de los mismos, en la presente tesis se ha desarrollado un modelo que permite tener en cuenta distribuciones de tamaños de poro y de grano. En este caso, los coeficientes de dispersión se pueden escribir como sigue:

$$\gamma_{\text{poro}} = \sum_i \gamma_{\text{poro},i}$$

$$\text{donde, } \gamma_{\text{poro},i} = (6p_i \pi^2 r_{\text{poro},i} \Delta n_{\text{poro}}^2) / \lambda^2$$

siendo p_i la porosidad asociada a los poros de tamaño $r_{\text{poro},i}$

Análogamente,

$$\gamma_{\text{grano}} = \sum_i \gamma_{\text{grano},i}$$

$$\text{donde, } \gamma_{\text{grano},i} = (3\pi^2 r_{\text{grano},i} \Delta n_{\text{grano}}^2) / \lambda^2$$

Se ha asumido que las distribuciones de tamaños poro (grano) siguen una ley normal $N(\mu, \sigma)$, siendo μ el tamaño de poro (grano) promedio y σ su desviación típica. Según esto, se puede realizar una simulación, empleando el modelo teórico anteriormente mencionado, en la que se compara cómo influye el tamaño de poro manteniendo una dispersión de tamaños constante (figura 4.32) y viceversa (figura 4.33).

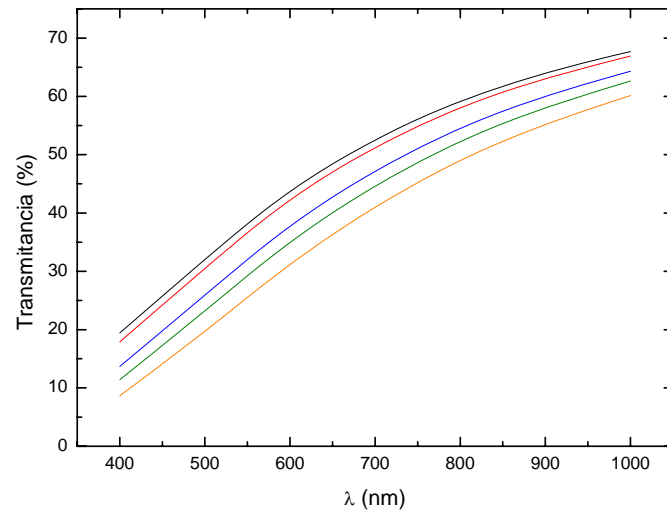


Figura.- 4.32. Espectro de transmitancia calculado para distintos tamaños de poro: 10 nm (línea negra), 20 nm (línea roja), 50 nm (línea azul), 70 nm (línea verde) y 100 nm (línea naranja) para una muestra de alúmina con un 99.95% de densidad con una distribución de poros constante.

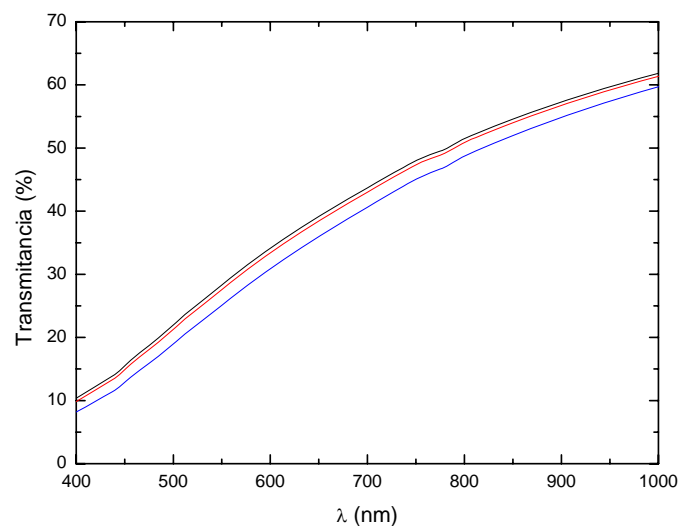


Figura.- 4.33. Espectro de transmitancia calculado en función de la longitud de onda para un tamaño de poro de 50 nm y distintas dispersiones de tamaño de poro: 0.1 nm (línea negra), 7 nm (línea roja) y 16 nm (línea azul) para una muestra de alúmina.

Tal y como se observa en las figuras 4.32 y 4.33 todas las curvas muestran la misma tendencia pero a medida que aumenta el tamaño de poro o la distribución de porosidad se produce una disminución en el valor de la transmitancia en línea. Se observa que dicha disminución es más acusada a longitudes de onda bajas que a longitudes de onda mayores, lo que indica que los parámetros tamaño de poro y desviación estándar, son más críticos a longitudes de onda menores.

Otro factor crítico que es necesario tener en cuenta, ya que afecta al valor de la transmitancia es el porcentaje de porosidad tal y como se muestra en la figura 4.34 donde se representa la transmitancia en función de la densidad para un tamaño de poro de 50 nm y un tamaño de grano de 300 nm. Es importante destacar que la tendencia de las curvas se modifica a medida que aumenta la porosidad, presentando dos pendientes completamente diferentes a medida que el valor de densidad disminuye. Se observa que cuando el valor de densidad es menor del 99.98%, el valor de transmitancia decrece bruscamente.

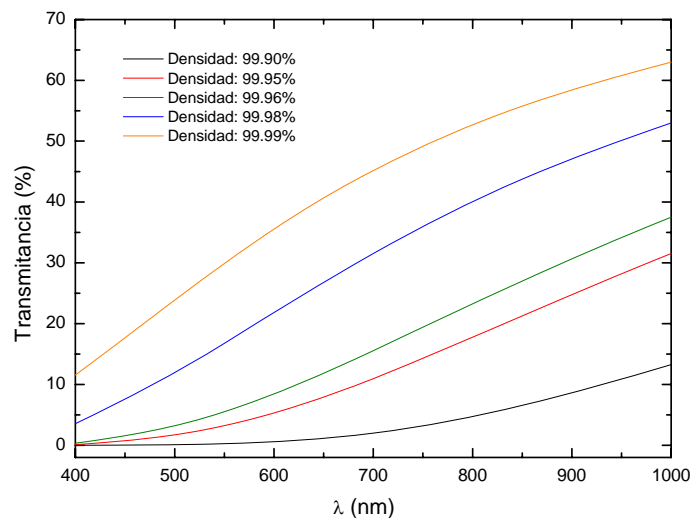


Figura.- 4.34. Transmitancia (%) en función de la densidad: 99.90% (línea negra), 99.95% (línea azul), 99.96% (línea roja), 99.98% (línea verde) y 99.99% (línea naranja).

La figura 4.35 muestra la variación de la transmitancia medida a 680 nm (línea roja) y 2 μm (línea negra) frente al tamaño de grano para un material birrefringente como la alúmina. Se observa que a medida que aumenta el tamaño de grano, el valor de transmitancia decae bruscamente. Se observa que cuando el tamaño de grano es del orden de 250 nm la transmitancia es del 71% aproximadamente a 680 nm, mientras que

cuando se duplica el tamaño de grano el valor de transmitancia a dicha longitud de onda decae en un 12%. Comparando el efecto del tamaño de grano en función de la longitud de onda, se observa que dicho parámetro tiene una mayor influencia en la región del visible, es decir, a longitudes de onda más pequeñas, como se espera a partir de la expresión para la dispersión de Rayleigh.

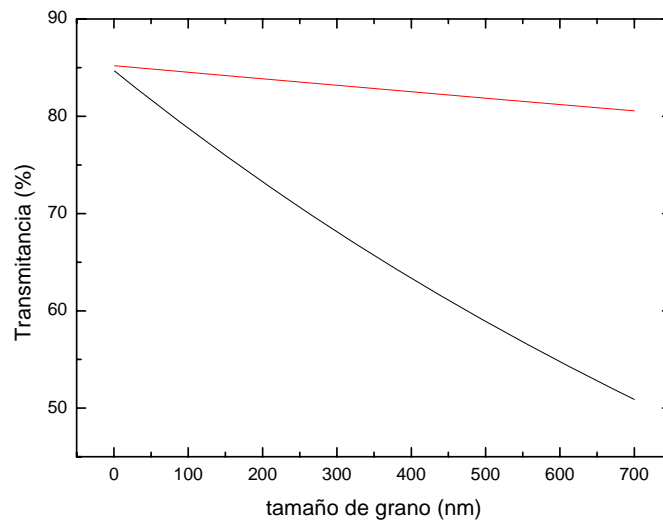


Figura.- 4.35. Cálculo del % de transmitancia en función del tamaño de grano para una muestra de alúmina con un 100% de densidad a 680 nm (línea negra) y 2 μm (línea roja).

4.9. BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ **J. D. CAWLEY.** *Binary Oxide Ceramics: Al₂O₃, ZrO₂. Structure and Properties.* Encyclopedia of Materials: Science and Technology, ISBN: 0-08-0431526. pp. 524-533.
- ² **I. LEVIN, D. BRANDON.** *Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences.* Journal of the American Ceramic Society, **81** [8] 1995-2012 (1998).
- ³ **J. THOMAS, ET AL.** *Mesostructured hydrated alumina-surfactant composite compositions and mesostructured transition alumina compositions derived therefrom.* United States Patent Application 20070152181.
- ⁴ **R. ZHANG, S. KALIAGUINE.** *Lean reduction of NO by C₃H₆ over Ag/alumina derived from Al₂O₃, AlOOH and Al(OH)₃.* Applied Catalysis B: Environmental, **78** 275–287 (2008).
- ⁵ **B. SHI, B. H. DAVIS.** *Alcohol dehydration: Mechanism of ether formation using an alumina catalyst.* Journal of Catalysis, **157**, 359-367 (1995).
- ⁶ **M. XU, J. H. LUNSFORD, D. W. GOODMAN, A. BHATTACHARYYA.** *Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts.* Applied Catalysis A: General, **149** 289-301 (1997).
- ⁷ **A. BUND, D. THIEMIG.** *Influence of bath composition and pH on the electrocodeposition of alumina nanoparticles and copper.* Journal of Applied Electrochemistry, **37** 345–351(2007).
- ⁸ **M. F. DE RICCARDIS, D. CARBONE, E. PISCOPIELLO, M. VITTORI ANTISARI.** *Electron beam treatments of electrophoretic ceramic coatings.* Applied Surface Science, **254** 1830–1836 (2008).
- ⁹ **R. S. LIMA, B. R. MARPLE.** *Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and*

Biomedical Applications: A Review. Journal of Thermal Spray Technology, **16** [1] 40-63 (2007).

¹⁰ **T. SORNAKUMAR, A. SENTHIKUMAR, A. RAJADURAI**. *Machining performance of alumina ceramic composite cutting tools*. International Conference on Advanced Materials and Composites (ICAMC-2007), Oct 24-26, (2007).

¹¹ British Patent No. 4887, February 27.

¹² **J. ANDERTO VÁ, R. TLÁSKAL, M. MARYSAKE, J. HAVRDA**. *Functional gradient alumina ceramic materials—Heat treatment of bodies prepared by slip casting method*. Journal of the European Ceramic Society, **27** 1325–1331 (2007).

¹³ <http://www.monografias.com/trabajos33/implantes-ortopedicos/implantes-ortopedicos.shtml#requis>

¹⁴ **P. J. PATEL, G. A. GILDE, P. G. D., J. W. McCAULEY**. *Transparent armor*. Advanced Materials and Processes Technology, **4** [3].

¹⁵ **A. KRELL, P. BLANK, H. MA, T. HUTZLER, M. P. B. VAN BRUGGEN, R. APETZ**. *Transparent Sintered Corundum with High Hardness and Strength*. Journal of the American Ceramic Society, **86** [1] 12–18 (2003).

¹⁶ **W. W. CHEN, N. H. HARRIS**. *Method of making thermal shock resistant sapphire for IR windows and domes*. US Patent Issued on December 30, (1997).

¹⁷ **R. TLEDT, H. WESKE, K. MACKAWA, J. DOI**. *High-Pressure Discharge Lamp Having a Ceramic Discharge Vessel, sintered body suitable therefore, and method for producing the sintered body*. United States Patent (1997).

¹⁸ **G. C. WEI**. *Transparent ceramic lamp envelope materials*. Journal of Physics D: Applied Physics, **38** 3057-3065 (2005).

-
- ¹⁹ **T. G. M. M. KAPPEN.** *Status quo of ceramic material for metal halide discharge lamps.* Journal of Physics D: Applied Physics, **38** 3033-3039 (2005).
- ²⁰ **W.Y. CHING, X.-N. XU.** *Nonscalability and nontransferability in the electronic properties of the Y-Al-O system.* Physical Review B, **59** [20] 12815- 12821 (1999).
- ²¹ **S.M. SIM, K.A. KELLER, T.I. MAH.** *Phase formation in yttrium aluminum garnet powders synthesized by chemical methods.* Journal of Material Science, **35** 713 (2000).
- ²² **E.F. BERTAUT , J. MARESCHAL.** *C.R. Acad. Sci., Paris* **257** 867 (1963).
- ²³ **O. YAMAGUCHI, K. TAKEOKA, A. HAYASHIDA,** Journal of Material Science Letters, **10** 101 (1990).
- ²⁴ **O. YAMAGUCHI, K. TAKEOKA, K. HIROTA, H. TAKANO AND A. HAYASHIDA,** Journal of Material Science, **27** 1261 (1992).
- ²⁵ **K.M. KINSMAN, J. MCKITTRICK, E. SLUZKY, K. HESSE,** Journal of the American Ceramic Society, **77** 2866 (1994).
- ²⁶ **P. PALMERO, C. ESNOUF, L. MONTANARO, G. FANTOZZI.** *Influence of the co-precipitation temperature on phase evolution in yttrium-aluminium oxide materials.* Journal of the European Ceramic Society, **25** 1565-1573 (2005).
- ²⁷ **F.S. GALASSO.** *Structure and Properties of Inorganic Solids.* Pergamon, New York, p. 244 (1970).
- ²⁸ **F. EULER, J.A. BRUCE.** *Acta Crystallographyca*, **19** 971 (1965).
- ²⁹ **X.-N. XU, W.Y. CHING.** Physical Review B, **59** 10530 (1999).

-
- ³⁰ **P. R. STODDART, P. E. NGOEPW, P. M. MJWARA, J. D. COMINS.** *High-temperature elastic constants of yttrium aluminum garnet.* Journal of Applied Physics, **73** [11] (1993).
- ³¹ **T. MAH, T. A. PARTHASARATHY, H. D. LEE.** *Polycrystalline YAG; structural of functional?.* Journal of Ceramic Processing Research, **5** [4] 369-379 (2004).
- ³² **X. LI, H. LIU, J.-Y. WANG, H.-M.CUI, F. HAN, X.-D. ZHANG, R. I. BOUGHTON.** *Rapid Synthesis of YAG nano-sized powders by a novel method.* Materials Letters, **58** 2377-2380 (2004).
- ³³ **T-I. MAH, T.A. PARTHASARATHY, H. D. LEE.** *Polycrystalline YAG; structural of functional?.* Journal of Ceramic Processing Research, **5** [4] 369-379 (2004).
- ³⁴ **R.C. POWELL.** *Physics of Solid State Laser Material* (AIP, New York, (1998).
- ³⁵ **X. XU, Z. ZHAO, P. SONG, J. XU, P. DENG.** *Growth of high-quality single crystal of 50 at % Yb:YAG and its spectral properties.* Journal of Alloys and Compounds, **364** 311-314 (2004).
- ³⁶ **M. VEITH, S. MATHUR, A. KAREIVA, M. JILAVI, M. ZIMMER, V. HUCH.** *Low temperature synthesis of nanocrystalline YAG and Ce-doped YAG via different sol-gel methods.* The Royal Society of Chemistry, **9** 3069-3079 (1999).
- ³⁷ **J.-G. LI, T. IKEGAMI, J.-H. LEE, T. MORI.** *Low-temperature fabrication of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics without additives.* Journal of the American Ceramic Society, **83** [4] 961-63 (2000).
- ³⁸ **K. TAKAICHI, H. YAH, J. LU, A. SHIRAKAWA, K. UEDA, T. YANAGITANI, A. A. KAMINSKII.** *Yb³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ ceramics- A new solid-state laser material.* Physics State Solid A, **200** 1 R5-R7 (2003).

-
- ³⁹ **G. QIN, J. LU, J. F. BISSON, Y. FENG, K.-I. UEDA, H. YAGI, T. YANAGITANI.** *Upconversion luminescence of Er³⁺ in highly transparent YAG ceramics.* Solid State Communications, **132** 103-106 (2004).
- ⁴⁰ **S. SHIKAO, W. JIYE.** *Combustion synthesis of Eu activated Y₃Al₅O₁₂ phosphor nanoparticles.* Journal of Alloys and Compounds, **327** 82–86 (2001).
- ⁴¹ **S. WALFISCH, H. MNITENTAG, A. M. BARUCHIN, A. SAGI.** *Nd:YAG and CO₂ Lasers for the Treatment of Pilonidal Sinuses: Advantages over Traditional Techniques.* Applied Medical Laser, **19** 155–159 (2004).
- ⁴² **D. SAVASTRU, S. MICLOS, C. COTÎRLAN, E. RISTICI, M. MUSTATA, M. MOGÎLDEA, G. MOGÎLDEA, T. DRAGU, R. MORARESCU.** *Nd:YAG Laser system for ophthalmology: Biolaser-1.* Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **6** [2] 497 – 502 (2004). *TECHNICAL NOTE.*
- ⁴³ **E. GUESIC ET AL.** Applied Physics Letters, **4** (10) 182 (1964).
- ⁴⁴ <http://www.chemat.com/html/solgel.html>.
- ⁴⁵ **J-G. LI, T. IKEGAMI, J-H. LEE, T. MORI, Y. YAJIMA.** *Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant.* Journal of the European Ceramic Society, **20** 2395-2405 (2000).
- ⁴⁶ **A. ZUPANCIC, R. LAPASIN, A. KRISTOFFERSSON.** *Influence of Particle Concentration on Rheological Properties of Aqueous α -Al₂O₃ Suspensions.* Journal of the European Ceramic Society, **18** 467-477 (1998).
- ⁴⁷ **A. J. MILLÁN, M. BRAVO, R. MORENO, M. I. NIETO.** *Rheological characterisation of Al₂O₃ slips for aqueous low pressure injection moulding.* British Ceramic Transactions, **99** [2] 92-95 (2000).

-
- ⁴⁸ **M. HE, Y. WANG, E. FORSSBERG.** *Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review.* Powder Technology, **147** 94-112 (2004).
- ⁴⁹ **S.-J. L. KANG.** *Sintering. Densification, grain growth and microstructure.*
- ⁵⁰ Ibid. p. 306-307.
- ⁵¹ **S.-J. L. KANG.** *Sintering, densification, grain growth and microstructure.* Elsevier.
- ⁵² **R. IKEGAMI, Y. KITAMI, M. TSUTSUMI.** *Reduction in specific surface area of an alumina powder at a relatively low temperature.* Ceramics International, **25** 183-190 (1999).
- ⁵³ **V. V. SKOROKHOD.** *Development of the ideas of YA. I. Frenkel in the contemporary rheological theory of sintering.* Powder Metallurgy and Metal Ceramics, **34** 9 10 (1995).
- ⁵⁴ **R. L. COBLE.** Journal of Applied Physics, **32** [5] (1961) 787-793.
- ⁵⁵ **Z. HE, J. MA.** *Grain-growth law during Stage 1 sintering of materials.* Journal of Physics D: Applied Physics, **35** 2217-2221 (2002).
- ⁵⁶ **W.D. KINGERY, B. FRANCOIS.** *Sintering of crystalline oxides.* In: G.C. KUCZYNSKI, N.A. HOOTON, C.F. GIBSON (eds.) Sintering and Related Phenomena. Gordon and Breach, New York. p. 471 (1967).
- ⁵⁷ **Z. ZUO, J. RÖDEL.** *Temperature dependence of constitutive behaviour for solid-state sintering of alumina.* Acta Materialia, **52** 3059-3067 (2004).
- ⁵⁸ **C. NINOT, F. VALDIVIESO, P. GOEURIOT.** *Nitrogen pressure effects on non-isothermal alumina sintering.* Journal of the American Ceramic Society, **26** 9-15 (2006).

⁵⁹ **M. N. RAHAMAN.** *Ceramic Processing and Sintering.* Marcel Dekker, NY., 540-619 (2003).

⁶⁰ **W. A. KAYSSER, M. SPRISLER, C. A. HANDWERKER, J. E. BLENDL.** *Effect of Liquid Phase on the Morphology of Grain Growth in Alumina.* Journal of the American Ceramic Society, **70** [5] 339–43 (1987).

⁶¹ **S. I. BAE AND S. BAIK.** *Determination of Critical Concentrations of Silica and/or Calcia for Abnormal Grain Growth in Alumina.* Journal of the American Ceramic Society, **76** [4] 1065–67 (1993).

⁶² **A. M. GLAESER.** *Grain Growth.* Encyclopedia of Materials. Elsevier, 3626-3634 (2001).

⁶³ **J. D. POWERS, A. M. GLAESER.** *Grain Boundary Migration in Ceramics.* Interface Science, **6** 23–39 (1998).

⁶⁴ **A. H. HEUER.** *The role of MgO in the sintering of alumina.* Journal of the American Ceramic Society, **62** [5-6] 317-318(1979).

⁶⁵ **SE-HYEON, D.-Y. KIM.** *Effect of liquid content on the abnormal grain growth of alumina.* Journal American Ceramic Society, **84** [7] 1597-600 (2001).

⁶⁶ **J. HYUCK AHN, J.-H. LEE, SEONG-HYEON, N.-M. HWANG, D.-Y. KIM.** *Effect of liquid- forming additive content on the kinetics of abnormal grain growth in alumina.* Journal of the American Ceramic Society, **86** [8] 1421-23 (2003).

⁶⁷ **M. SATHIYAKUMAR, F. D. GNANAM.** *Influence of MnO and TiO₂ additives on density, microstructure and mechanical properties of alumina.* Ceramics International, **28** 195-200 (2002).

⁶⁸ **K. S. HWANG AND C.C. HSIEH.** *Injection-Molded Alumina prepared with Mg-containing binders.* Journal of the American Ceramic Society, **88** [9] 2349-2353 (2005).

⁶⁹ **S. J. BERNNISON, M. P. HARMER.** *A history of the role of MgO in the sintering of alfa-alumin.* Department of Materials Science and Engineering. Sintering of Advanced Ceramics.

⁷⁰ **A. IKESUE, K. YOSHIDA.** *Influence of pore volume on laser performance of Nd:YAG ceramics.* Journal of Materials Science, **34** 1189-1195 (1999).

⁷¹ **G. DE UIT, H. J. A. VAN DIJK.** *Translucent $Y_3Al_5O_{12}$ ceramics.* Material Research Bulletin, **19** 1669-1674 (1984).

⁷² **S.-H. LEE, S. KOCHAWATTANA, G. L. MESSING, J. W. DUMM, G. QUARLES, V. CASTILLO.** *Solid-state reactive sintering of transparent polycrystalline Nd:YAG ceramics.* Journal of the American Ceramic Society, **89** [6] 1945-1950 (2006).

⁷³ **X. LI, Q. LI, J. WANG, S. YANG, H. LIU.** *Synthesis of Nd doped nano-crystalline yttrium aluminum garnet (YAG) powders leading to transparent ceramic.* Optical Materials, **29** 528–531 (2007).

⁷⁴ **Z.-H. CHEN, Y. YANG, Z.-G. HU, J.-TAO LI, S.-L. HE.** *Synthesis of highly sinterable YAG nanopowders by a modified co-precipitation method.* Journal of Alloys and Compounds, **433** 328–33 (2007).

⁷⁵ **A. IKESUE, K. YOSHIDA, T. YAMAMOTO, K. YOSHIDA, I. YAMAGA.** *Optical Scattering Centers in Polycrystalline Nd:YAG Laser.* Journal of the American Ceramic Society, **80** [6] 1517–22 (1997).

⁷⁶ **Y. A. BARNAKOV, I. VEAL, Z. KABATO, G. ZHU, M. BAHOURA, M. A. NOGINOV.** *Simple route to Nd:YAG transparent ceramics.*

-
- ⁷⁷ **Y.-M. CHIANG, W.D. KINGERY.** *Grain-Boundary Migration in nonstoichiometric Solid Solutions of Magnesium Aluminate Spinel: I, Grain Growth Studies.* Journal of the American Ceramic Society, **72** (1989) 271-277.
- ⁷⁸ **Z. SHEN, M. JOHNSON, Z. ZHAO, M. NYGREN.** *Spark plasma sintering of alumina.* Journal of the American Ceramic Society, **85** [8] 1921-27 (2002).
- ⁷⁹ **S. W. WANG, L. D. CHEN, T. HIRAI.** *Densification of Al₂O₃ powder using spark plasma sintering.* Journal Material Research, **15** [4] 982-987 (2000).
- ⁸⁰ **B.-N. KIM, K. HIRAGA, K. MORITA, H. YOSHIDA.** *Spark Plasma Sintering of transparent alumina.* Scripta Materialia, **57** 607-610 (2007).
- ⁸¹ **R.-G. DUAN, G.-D. ZHAN, J. D. KUNTZ, B. H. KEAR, A. K. MUKHERJEE.** *Spark plasma sintering (SPS) consolidated ceramic composites from plasma-sprayed metastable Al₂TiO₅ powder and nano-Al₂O₃, TiO₂ and MgO powders.* Materials Science and Engineering A, **373** 180–186 (2004).
- ⁸² **R. CHAIM.** *Superfast densification of nanocrystalline oxide powders by spark plasma sintering.* Journal of Material Science, **41** 7862–7871 (2006).
- ⁸³ **R. CHAIM, R. MARDER-JAECKEL, J. Z. SHEN.** *Transparent YAG ceramics by surface softening of nanoparticles in Spark Plasma Sintering.* Materials Science and Engineering A, **429** 74-78 (2006).
- ⁸⁴ **R. CHAIM, M. KALINA, J. Z. SHEN.** *Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering.* Journal of the European Ceramic Society, **27** 3331-3337 (2007).
- ⁸⁵ **A. SHLAYER, R. CHAIM, C. ESTOURNES.** *Spark Plasma Sintering of Nanocrystalline Yttrium Oxide Powder.*

-
- ⁸⁶ **F. GUILLARD, A. ALLEMAND, J.-D. LULEWICA, J. GALY.** *Densification of SiC by SPS- effects of time, temperature and pressure.* Journal of the European Ceramic Society, **27** [7] 2725-2728 (2007).
- ⁸⁷ **Y. LUO, S. LI, W. PAN, L. LI.** *Fabrication and mechanical evaluation of SiC-TiC nanocomposites by SPS.* Materials Letters, **58** [1-2] 150-153 (2004).
- ⁸⁸ **Y. XIONG, Z. Y. FU, H. WANG.** *Microstructural effects on the transmittance of translucent AlN ceramics by SPS.* Materials Science and Engineering B, **128** 7–10 (2006).
- ⁸⁹ **L. AO, H. WANG, H. KAWAOKA, T. SEKINO, K. NIIHARA.** *Fabrication of YAG-SiC nanocomposites by spark plasma sintering.* Journal of the European Ceramic Society, **22** 785-789 (2002).
- ⁹⁰ **R. HUANG, H. GU, J. ZHANG, D. JIANG.** *Effect of Y_2O_3 - Al_2O_3 ratio on intergranular phases and films in tape-casting α -SiC with high toughness.* Acta Materialia, **53** 2521-2529 (2005).
- ⁹¹ **A. K. SAMANTA, K. K. DHARGUPTA, A. K. DE, S. GHATAK.** *SiC-YAG sintered composites from hydroxy hydrogel powder precursors.* Ceramics International, **26** 831-838 (2000).
- ⁹² **U. ANSEMI-TAMBURINI, S. GENNARI, J. E. GARAY, Z. A. MUNIR.** *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process II. Modeling of current and temperature distributions.* Materials Science and Engineering A, **394** 139-148 (2005).
- ⁹³ **W. CHEN, U. ANSEMI-TAMBURINI, J. E. GARAY, J. R. GROZA, Z. A. MUNIR.** *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process I. Effect of dc pulsing on reactivity.* Materials Science and Engineering A, **394** 132-138 (2005).

-
- ⁹⁴ **K. MATSUGI, H. KURAMOTO, O. YANAGISAWA, M. KIRITANI.** *A case study for production of perfectly sintered complex compacts in rapid consolidation by spark sintering.* Materials Science and Engineering A, **354** 234-242 (2003).
- ⁹⁵ **L. A. STANCIU, V. Y. KODASH AND J. R. GROZA.** *Effects of Heating Rate on Densification and Grain Growth during Field-Assisted Sintering of α -Al₂O₃ and MoSi₂ Powders.* Metallurgical and Materials Transactions A, **32A**, 2633 (2001).
- ⁹⁶ **Z. A. MUNIR, U. ANSEMI-TAMBURINI, M. OHYANAGI.** *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method.* Journal of Material Science, **41** 763-777 (2006).
- ⁹⁷ **R. APETZ, M. P. B. VAN BRUGGEN.** *Transparent Alumina: A light-scattering model.* Journal of the American Ceramic Society, **86** [3] 480–86 (2003).

5.- MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LA ALÚMINA

5. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE NANOPOLVOS DE ALÚMINA CON ALCÓXIDOS DE ALUMINIO.

Actualmente existe la necesidad de obtener materiales cerámicos con un reducido tamaño de grano con el objetivo de mejorar las propiedades finales de los mismos, tales como la dureza, la tenacidad, la transmitancia, etc. Tanto los poros como los granos de gran tamaño son defectos en un componente cerámico, por lo que su presencia, en el caso de los poros, o su tamaño, en el caso de los granos, tienen un efecto perjudicial tanto sobre las propiedades mecánicas como sobre las propiedades ópticas. La presencia de aglomerados es también otro de los factores a tener en cuenta ya que genera defectos en la microestructura de los materiales, disminuyendo el valor de la densidad y afectando a dichas propiedades.

La adecuada selección de la materia prima, la obtención de un cuerpo en verde con un buen empaquetamiento y un reducido tamaño de partícula son factores a controlar como punto de partida, ya que influyen en la sinterización y por lo tanto en las propiedades ópticas finales.

Uno de los métodos de conformado que permite obtener cuerpos en verde con una elevada homogeneidad y una densidad adecuada es el colaje de barbotinas. En este capítulo se ha empleado el colaje como método de conformado, se han estudiado las condiciones reológicas que permiten obtener un cuerpo en verde con una adecuada densidad, así como la variación de la densidad y el tamaño de grano con la temperatura de sinterización, con el objetivo de elegir aquellas condiciones de sinterización que permitan obtener materiales densos y con un reducido tamaño de grano.

5.1. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE DISPERSIÓN DE LA ALÚMINA Y SINTERIZACIÓN EN ATMÓSFERA DE AIRE.

Las características del empaquetamiento de las partículas en el cuerpo en verde, en términos de densidad y homogeneidad, determinan la microestructura y propiedades finales de las cerámicas. Para conseguir un cuerpo en verde con un óptimo valor de densidad es necesario obtener una suspensión de alúmina adecuada para posteriormente ser colada, con un alto contenido en sólidos, baja viscosidad (130-300 cP¹), para facilitar su manipulación, y bajo contenido en dispersante o estabilizador. Considerando que el objetivo final es obtener un material de alúmina denso con un tamaño final de grano del orden de los nanómetros, es necesario emplear como materia prima un material de tamaño nanométrico. Por este motivo, se ha empleado la alúmina Taimei TM-DAR que tiene un tamaño promedio de partícula de 158 nm y se ha estudiado el comportamiento reológico de la misma.

El estudio reológico se ha dividido en dos partes. Inicialmente se ha fijado el porcentaje de agente defloculante, 0.5% Dolapix CE-64, y se ha variado el porcentaje de sólidos con el objetivo de determinar la concentración de sólidos más adecuada. El Dolapix CE-64 es un polimetacrilato libre de álcali y frecuentemente empleado como agente estabilizante en las suspensiones de óxidos (alúmina, zircona, etc)². Tras fijar el porcentaje de sólidos se ha modificado la cantidad de agente defloculante y se ha medido la viscosidad.

Las distintas barbotinas se prepararon con agua destilada en recipientes de polipropileno y al conjunto se le adicionó el doble de bolas de alúmina con respecto al peso de sólido añadido. A partir de aquí el recipiente que contiene la barbotina con las bolas se coloca en un molino de rodillos y se pone a girar lentamente para que toda la barbotina se homogenice durante 24 h. La velocidad de agitación no debe ser muy elevada para evitar que se formen burbujas dentro de la barbotina y también para conseguir que la fuerza de la gravedad sea mayor que la fuerza centrífuga. Trascorrido el tiempo de agitación, las posibles burbujas que se hayan formado en la barbotina se eliminaron mediante un sistema de vacío.

5.1.1. Variación del porcentaje de sólidos.

En primer lugar se ha estudiado el comportamiento reológico de una serie de barbotinas preparadas con la alúmina Taimei TM-DAR variando el contenido de sólidos y con un 0.5% de agente defloculante. Se ha observado que el máximo porcentaje de sólidos admitido es del 71% ya que para valores superiores las barbotinas no tenían fluidez suficiente para poder medir su viscosidad, dificultando el manejo de las suspensiones. En la figura 5.1 se muestra la variación de la viscosidad con la velocidad de deformación para la alúmina taimei con dos contenidos en sólidos 71 y 60%. No se han estudiado contenidos en sólidos menores al 60% ya que en todo proceso cerámico es importante que las suspensiones preparadas tengan un contenido en sólidos suficientemente elevado para reducir la contracción durante el proceso de secado, aumentar la resistencia y obtener cuerpos en verde con microestructuras homogéneas^{2,3,4}.

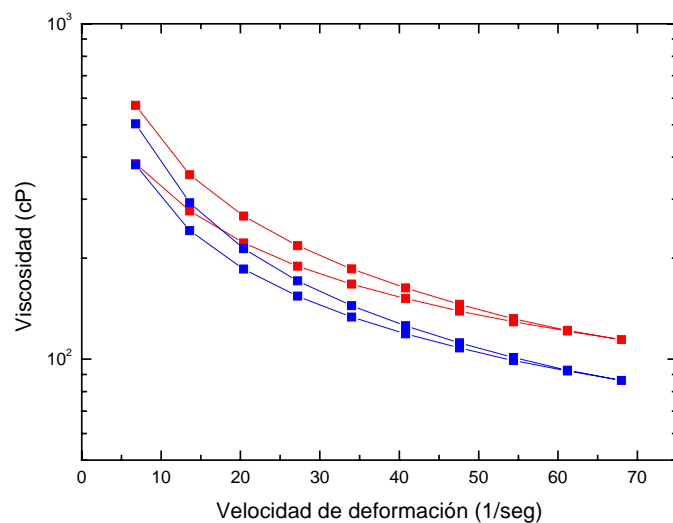


Figura.-5.1. Variación de la viscosidad con la velocidad de deformación en función del porcentaje de sólidos: 71% (línea roja) y 60% (línea azul) y 0.5% de dolapix.

Según la figura 5.1, el valor de la viscosidad depende del contenido en sólidos debido a que la interacción entre las partículas es inversamente proporcional a la distancia entre las mismas. Tal y como cabía esperar, se observa que el valor de la viscosidad se incrementa a medida que aumenta el contenido en sólidos debido a un aumento de la frecuencia de colisiones entre las partículas lo que genera una mayor resistencia al movimiento y por lo tanto un aumento de la viscosidad³. También se observa que la curva de viscosidad obtenida para ambos porcentajes de sólidos presenta

un comportamiento pseudoplástico, es decir, la viscosidad disminuye a medida que aumenta la velocidad de deformación con independencia del contenido en sólidos (comportamiento *shear-thinning*)^{4,5}. Esto se debe a que cuando tiene lugar una agitación progresiva en el seno del sistema, se consigue una disminución de la fricción interna y, por tanto, una disminución de la viscosidad del mismo.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la figura 5.1 se ha escogido un 60% en sólidos ya que proporciona valores de viscosidad menores lo que facilita el colaje de la barbotina. Por otro lado, un aumento en el contenido en sólidos disminuye la distancia entre las partículas haciendo que la contribución de las fuerzas de Van der Waals sean dominantes, generando una floculación de la suspensión⁶.

5.1.2. Variación del porcentaje de agente defloculante.

Una vez optimizado el porcentaje de sólidos se estudió la influencia del contenido de agente defloculante sobre la viscosidad de las barbotinas con un 60% en sólidos, tal y como se muestra en la figura 5.2.

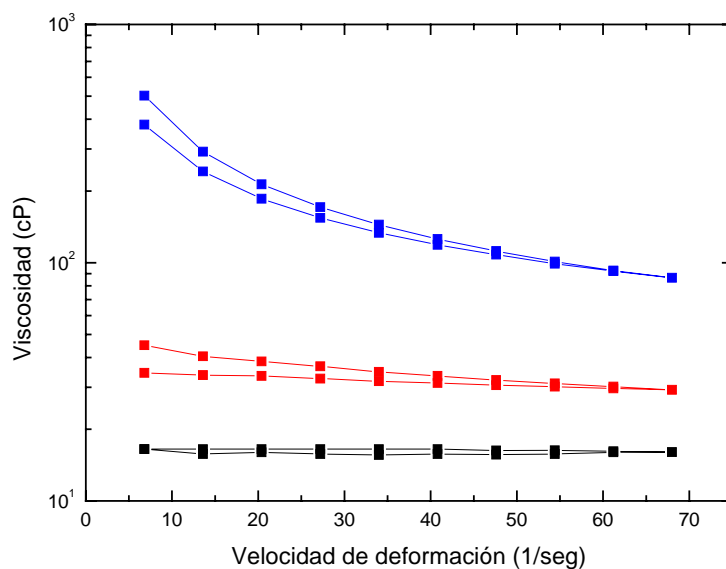


Figura.-5.2. Variación de la viscosidad con la velocidad de deformación en función del porcentaje de dolapix: 0.5% (línea azul), 0.7% (línea roja) y 0.9% (línea negra).

En la Figura 5.2 se puede observar que a medida que aumenta el porcentaje de dolapix disminuye el valor de la viscosidad para un mismo contenido en sólidos. Se observa que cuando el porcentaje es del 0.5% la curva presenta un comportamiento

pseudoplástico, mientras que al aumentar el contenido en agente defloculante el comportamiento es próximo a Newtoniano. Según los datos bibliográficos la condición reológica óptima se da cuando las suspensiones presentan un comportamiento pseudoplástico⁷, ya que en estos casos, la velocidad de ruptura para que la suspensión comience a fluir es la adecuada. Por esta razón, se ha seleccionado un 0.5% como contenido de agente defloculante.

La suspensión de alúmina con un 60% en sólidos y 0.5% de dolapix se ha colado en un molde de alúmina de una porosidad del 38% preparado por prensado isostático en frío (CIP) y sinterizado a 1400 °C durante 1 hora. Las placas se dejan secar 24 horas a temperatura ambiente, para luego completar su secado en primer lugar a 90 °C y finalmente a 120 °C con el objeto de eliminar todo el agua existente en las mismas.

El cuerpo en verde obtenido por colaje se ha sinterizado siguiendo distintos tratamientos térmicos mediante una sinterización convencional y en atmósfera de aire. El objetivo es encontrar el tratamiento que permita obtener la mayor densidad con el menor tamaño de grano. Inicialmente se ha realizado un análisis dilatométrico a 5 °C/min hasta 1600 °C (figura 5.3) para determinar las temperaturas de sinterización.

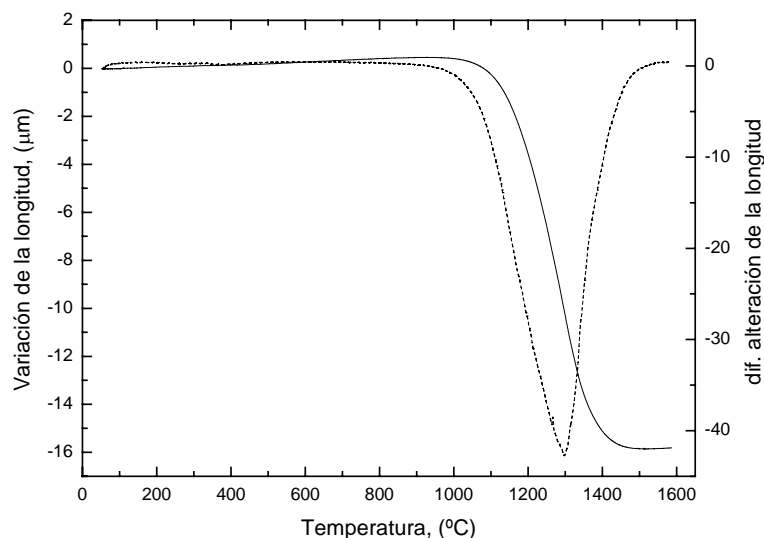


Figura.- 5.3. Curva dilatométrica de la alúmina Taimei a 5 °C/min hasta 1600 °C.

Los resultados de la figura 5.3 muestran que la alúmina Taimei comienza a contraer a 915 °C aproximadamente, completando la sinterización a 1500 °C. La

máxima velocidad de contracción tiene lugar a 1295 °C. A partir de la curva dilatométrica se han seleccionado distintas temperaturas: 1300, 1400, 1500 y 1600 °C para estudiar la variación de la densidad y el tamaño de grano con la temperatura de sinterización. Los distintos tratamientos se han realizado a una velocidad de 5 °C/min.

Para la medida del tamaño de grano, los materiales sinterizados se embutieron en caliente con una resina de metacrilato y se pulieron. Posteriormente la muestra pulida se desmonta de la resina y se le hace un ataque térmico a una temperatura un 15% inferior a la temperatura de sinterización durante 1 hora, empleando una rampa de temperatura de 10 °C/min en atmósfera oxidante, con el fin de revelar bordes de grano en las muestras de alúmina pulida y poder observarlos en el microscopio electrónico de barrido, sin ocasionar su crecimiento. Para hacer conductora la superficie de la muestra y poder ver su microestructura mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se depositó una capa nanométrica de oro por pulverización catódica.

Se ha calculado el tamaño de grano medio en función del tratamiento térmico realizado según el modelo de Mendelson⁸ que relaciona el tamaño de grano con el promedio de la intersección entre granos por una constante de proporcionalidad, según la expresión (5.1):

$$D = k L \quad (5.1)$$

Donde:

D: Promedio del tamaño de grano.

L: Promedio de la intersección entre granos.

k: Constante de proporcionalidad. Considerando granos esféricos se toma el valor de 1.5

En la figura 5.4 se han representado los valores de densidad y tamaño de grano para cada uno de los tratamientos estudiados.

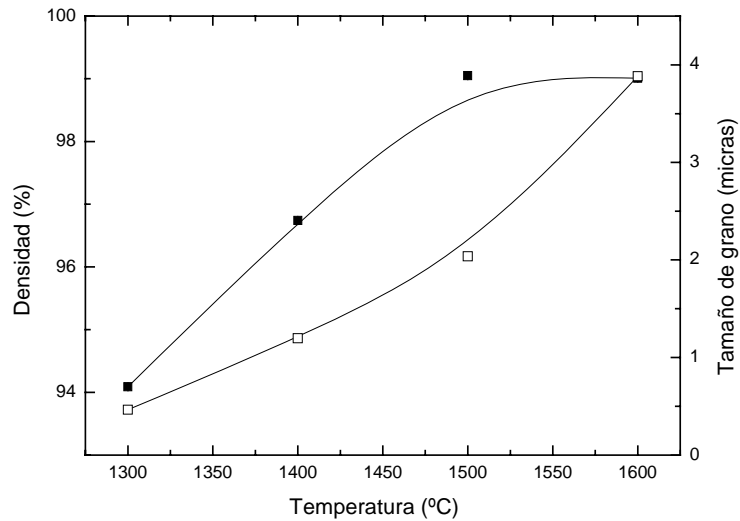


Figura.-5.4. Variación del % densidad teórica (■) y del tamaño de grano (□) con la temperatura de sinterización para la alúmina Taimei con un 60% de sólidos y 0.5% de dolapix.

Los resultados de la figura 5.4 muestran que en las condiciones de sinterización ensayadas y en una atmósfera de aire no es posible obtener un material con una densidad superior al 99%. Esto supone que la porosidad residual es superior al 0.05%, valor límite para conseguir un material transparente. Por otra parte, para conseguir estas densidades del 99% en una sinterización convencional en aire se requiere temperaturas elevadas lo que supone un crecimiento del grano, siendo éste muy superior a la micra.

En la figura 5.5 se muestran las microestructuras obtenidas por MEB de las muestras sinterizadas a los tratamientos térmicos indicados en la figura 5.4. Se observa una microestructura equiaxial con granos hexagonales típicos de la alúmina. Se aprecia un crecimiento de grano normal durante el proceso de sinterización. También se puede comprobar que al aumentar la temperatura de sinterización se obtienen materiales con una mayor densidad.

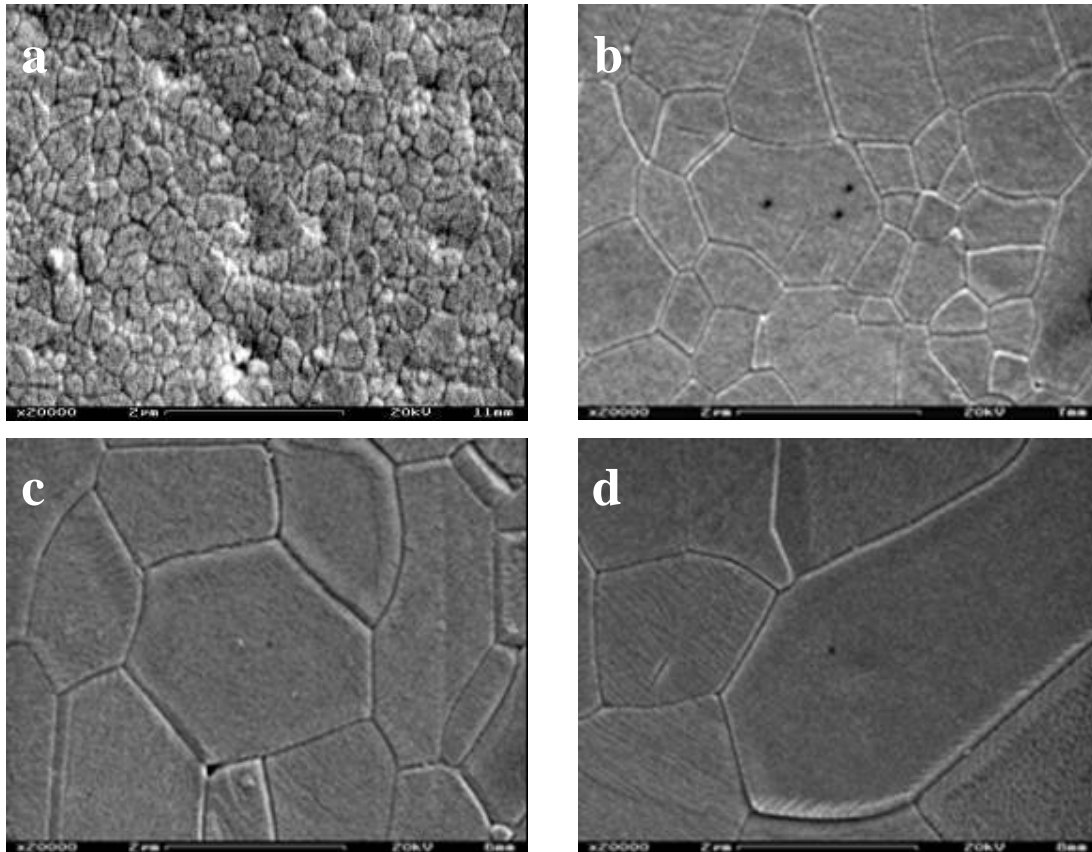


Figura.-5.5. Microestructuras obtenidas por MEB para la alúmina Taimei TM-DAR (columna derecha) sinterizadas distintas temperatura: 1300 °C (a), 1400 °C (b), 1500 °C (c) y 1600 °C (d) con una estancia de 1 h y una velocidad de 5 °C/min.

Con los resultados de densidad y tamaño de grano obtenidos tras una sinterización en atmósfera de aire, se observa que a pesar de que la alúmina taimei presenta un tamaño inicial de partícula pequeño y una estrecha distribución de tamaños de grano y siendo el colaje un método de conformado adecuado por obtener un cuerpo en verde con un buen empaquetamiento, tras una sinterización en aire no ha sido posible obtener materiales transparentes ya que no se alcanzan densidades superiores al 99%. Para obtener valores de densidad superiores se requieren temperaturas muy elevadas que producirían un importante crecimiento del grano. Por este motivo, se ha planteado recurrir a una modificación superficial de la alúmina de partida mediante un dopaje de la misma así como emplear nuevos métodos de sinterización, como la sinterización por plasma.

Una reducción del tamaño de grano a escala nanométrica permite obtener materiales más duros de acuerdo a la ley de Hall-Petch^{9,10} e incrementar el grado de

transparencia en la alúmina policristalina¹¹. Una vía para conseguir controlar el crecimiento de grano y obtener materiales nanoestructurados consiste en la modificación superficial de los mismos mediante la introducción de segundas fases en el rango nanométrico. En la literatura se han empleado frecuentemente agentes dopantes como MgO, Y₂O₃, SiC, etc., ya que dichos dopantes inhiben el crecimiento de grano de la alúmina^{12- 20}, situándose en los bordes de grano y controlando su crecimiento. No obstante, en este último caso, el dopaje de la alúmina con este tipo de aditivos, incluso a bajas concentraciones, implica la presencia de segundas fases con un índice de refracción distinto al de la matriz, y por lo tanto, este hecho produce una dispersión de luz, dificultando la obtención de materiales transparentes.

Por este motivo, en esta tesis se ha estudiado la posibilidad de utilizar alcóxidos de aluminio como agentes dopantes debido a que se transforman en una α -alúmina, lo que hemos denominado como “auto-dopaje”, consiguiendo que la segunda fase tenga el mismo índice de refracción que la matriz y evitando una de las causas que generan la pérdida de transparencia en el material.

Para llevar a cabo este proceso se ha empleado una ruta de procesamiento coloidal, que permite obtener una distribución homogénea de nanopartículas sobre la superficie de los nanopolvos empleados como matriz.

5.2. DOPAJE DE LA ALÚMINA CON UN ALCÓXIDO DE ALUMINIO MEDIANTE UNA RUTA DE PROCESAMIENTO COLOIDAL.

Para obtener los compuestos de matriz de alúmina dopados con los alcóxidos de aluminio, etóxido y secbutóxido de aluminio, se empleó un método coloidal ya descrito por Schehl y colaboradores²¹, que de forma general se muestra en la figura 5.6a y se describe a continuación: En primer lugar, el polvo de α -alúmina se dispersa en etanol absoluto (99.97%) bajo agitación magnética, para homogenizar y romper los aglomerados. Posteriormente, se adiciona gota a gota la cantidad adecuada del alcóxido de aluminio disuelto en etanol sobre la dispersión de alúmina sometida a agitación, para obtener finalmente contenidos de un 0.1, 1 y 10% de alúmina procedente del precursor sobre el material de partida. La reacción que tiene lugar consiste en un ataque nucleófilo

donde los pares de electrones del oxígeno del grupo hidroxilo presente en la superficie de la matriz atacan al centro metálico (electrófilo) del agente dopante, desplazando a uno de los grupos del alcóxido, tal y como se muestra en la figura 5.7. Una vez adicionada la solución dopante, se mantiene la mezcla bajo agitación magnética para conseguir una homogenización adecuada. El procedimiento comentado anteriormente se realiza bajo atmósfera de Ar para evitar el contacto con la humedad del ambiente e impedir la hidrólisis de los alcóxidos de aluminio.

Posteriormente, se evapora lentamente el etanol calentando la mezcla a una temperatura entre 60-70 °C. A continuación, la suspensión se seca en una estufa inicialmente a 60 °C y posteriormente a 120 °C durante 24 horas para terminar de evaporar el alcohol residual. Finalmente, el producto seco se desaglomera utilizando un mortero de alúmina, se atricciona en alcohol y se tamiza por debajo de 63 µm (figura 5.6b).

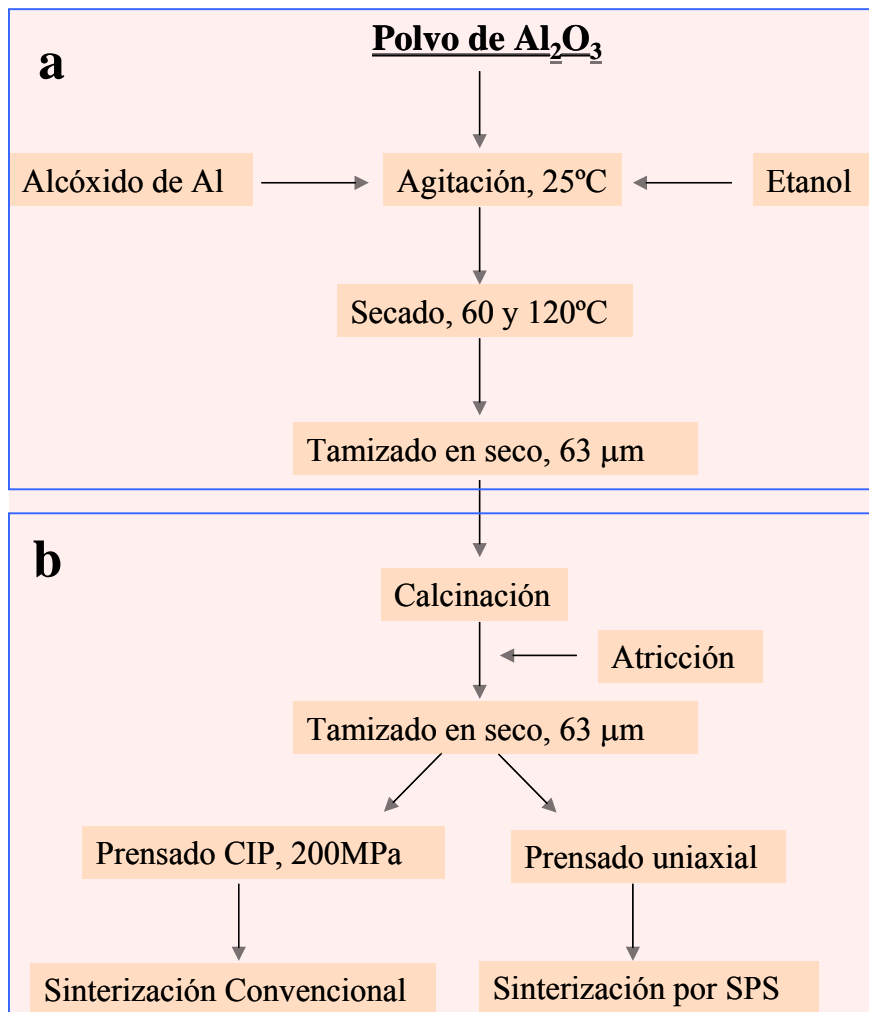


Figura.-5.6: Procedimiento experimental de dopaje de la alúmina con alcóxidos de aluminio

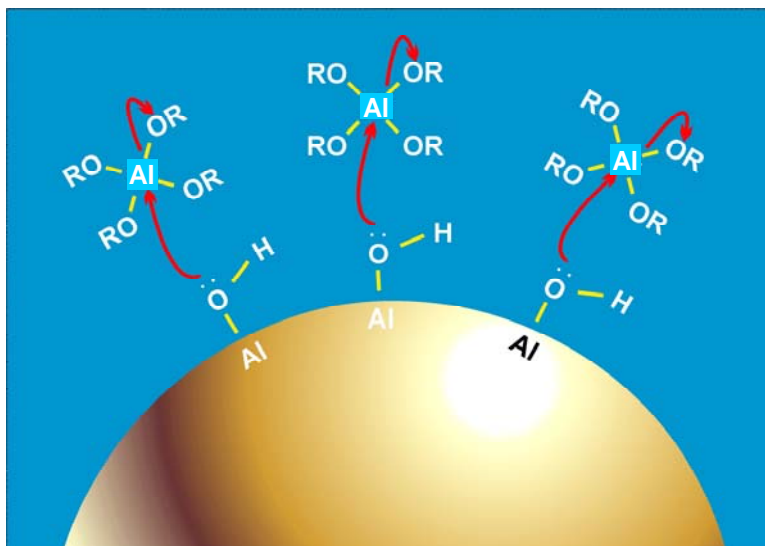


Figura.-5.7: Alcóxido de Al sobre la superficie de una partícula de alúmina.

Previo a la calcinación del material dopado, se ha realizado un análisis termogravimétrico para determinar la temperatura óptima de calcinación. Dichos análisis se han realizado a 5 °C/min hasta una temperatura final de 1000 °C, en una atmósfera de N₂:aire (50:100)(ver figura 5.8).

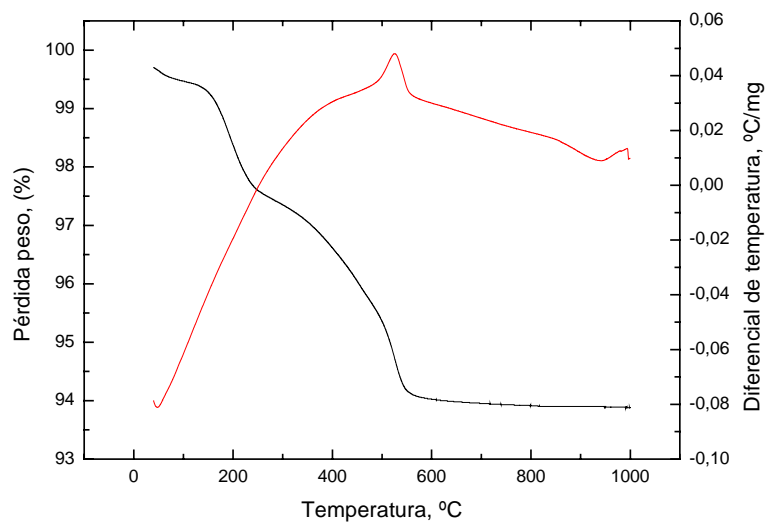


Figura.-5.8. TG y DTA alúmina Taimei TM-DAR dopada con 10% de etóxido de aluminio.

Tal y como se observa en la figura 5.8 aparecen dos pérdidas de masa; una pérdida de masa hasta aproximadamente 200 °C debida a restos de disolvente presentes en la muestra y otra hasta 560 °C aproximadamente que puede atribuirse a la combustión de los grupos orgánicos procedentes del alcóxido de aluminio, ya que lleva

asociado un pico exotérmico tal y como se aprecia en la curva DTA. A pesar de que según los resultados de la TG-DTA a partir de 600 °C no se pierde más masa, el material dopado con cada uno de los alcóxidos de aluminio se ha calcinado a 800 °C durante 2 h para asegurar la completa eliminación de todos los restos orgánicos procedentes del agente dopante. Después de la calcinación, el polvo se tamiza de nuevo por debajo de 63 μm para obtener una distribución uniforme de tamaños de partícula.

El material de alúmina dopado en estas condiciones se ha caracterizado mediante microscopía electrónica de transmisión (MET). La alúmina Taimei que hemos estado empleando hasta el momento presenta formas irregulares tal y como se puede ver en la figura 5.9 y, por lo tanto, dificulta poder distinguir las partículas procedentes del agente dopante de las partículas de la matriz.

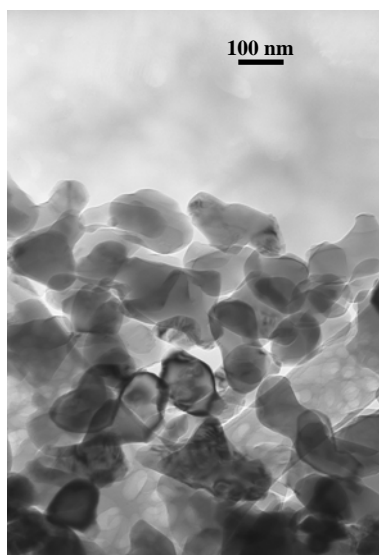


Figura.-5.9. Imagen de MET de la alúmina Taimei sin dopar.

Por este motivo, para estudiar la evolución del agente dopante sobre la superficie de la alúmina, se ha empleado otra α -alúmina, en esta ocasión de la casa Sumitomo, que presenta granos más regulares y uniformes (ver figura 5.10).

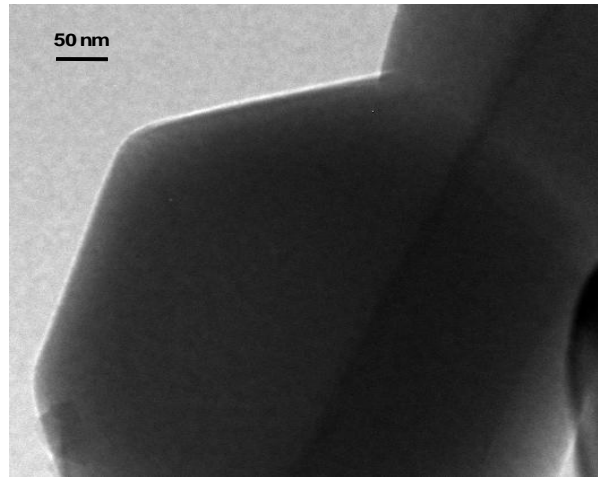


Figura.-5.10. Imagen de MET de la alúmina Sumitomo sin dopar.

Esta alúmina se ha dopado con etóxido de aluminio y con el secbutóxido de aluminio, siguiendo el procedimiento indicado anteriormente y se ha calcinado a 800 °C. La figura 5.11 muestra las imágenes de MET obtenidas para la alúmina Sumitomo dopada con un 10% de etóxido de aluminio (a) y secbutóxido de aluminio (b). Tal y como se observa en la figura 5.11a y 5.11b, las partículas de partida se han recubierto con nanopartículas de α -alúmina procedentes del etóxido de aluminio y del secbutóxido de aluminio (indicadas con círculos rojos en la figura 5.11b) con un diámetro promedio inferior a 10 nm. Estas nanopartículas están distribuidas homogéneamente sobre la superficie de la matriz de alúmina modificando la misma.

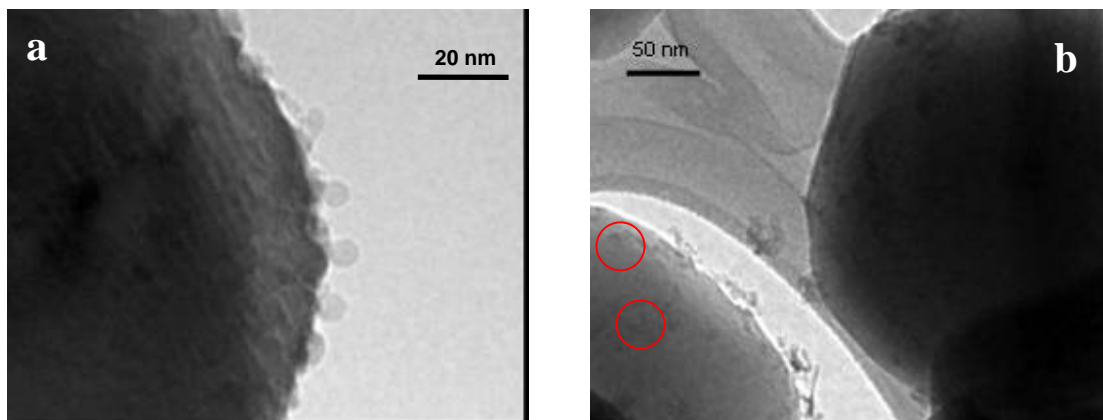


Figura.-5.11. Imagen de MET de la alúmina Taimei dopada con 10% etóxido de aluminio (a) y 10% de secbutóxido de aluminio (b) calcinadas a 800 °C/2 h.

En el caso de la alúmina dopada con el etóxido de aluminio (figura 5.11a) las nanopartículas depositadas presentan formas hexagonales, características de los granos de α -alúmina con una relación altura/base superior a las nanopartículas depositadas sobre la matriz que proceden del secbutóxido de aluminio. Esta diferencia en la deposición de las nanopartículas sobre la superficie de la alúmina a partir de los distintos alcóxidos puede ser debida a su diferente solubilidad. En el caso del secbutóxido de aluminio, el cual se disuelve mejor que el etóxido de aluminio, puede recubrir de manera más eficaz la superficie de la alúmina, en forma de película, para posteriormente dar lugar a la formación de partículas con menor relación altura/base.

El alcóxido de aluminio puro y el material de alúmina dopado calcinados en las mismas condiciones, se han caracterizado mediante difracción de rayos X (WAXS) en el ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) entre 10 y 65°. Se ha elegido uno de los alcóxidos de aluminio (etóxido de aluminio) para realizar dicha caracterización. Tal y como se observa en la figura 5.12, el etóxido de aluminio puro calcinado a 800 °C durante 2 horas se transforma en γ -alúmina. Normalmente, la transformación de una alúmina de transición a una α -alúmina ocurre por temperatura y a través de una serie de transformaciones polimórficas. Por lo general, la temperatura de transformación para llegar a tener una fase alfa es de 1200 °C aproximadamente, dependiendo del precursor de partida^{22,23}.

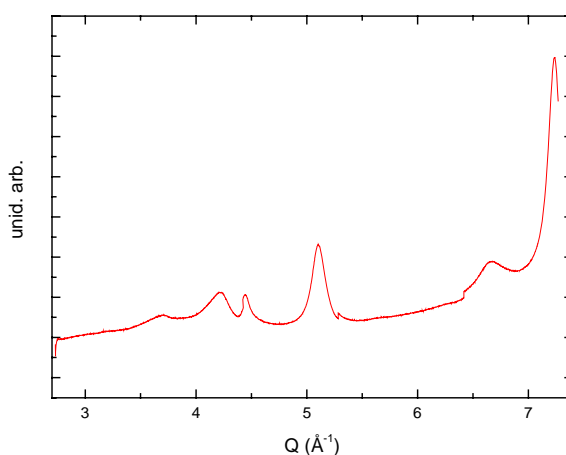


Figura.-5.12. Difractograma de rayos X del etóxido de aluminio calcinado a 800 °C/2 h.

Sin embargo, cuando se calcina el etóxido de aluminio a 800 °C en presencia de α -alúmina (10%), la única fase presente es la fase alfa (ver figura 5.13).

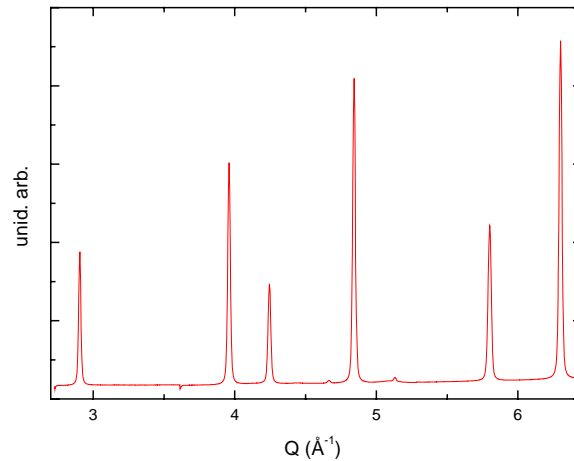


Figura.-5.13. Difractograma de rayos X de la alúmina dopada con un 10% etóxido de aluminio y calcinada a 800 °C/2 h.

Se ha simulado un difractograma de rayos X a partir de una mezcla de polvos que contenga un 90% de α -alúmina y un 10% de γ -alúmina procedente del etóxido de aluminio calcinado (figura 5.14 línea negra). Se observa que existen diferencias respecto al difractograma de rayos X obtenido en el caso de la alúmina dopada con un 10% de etóxido de aluminio (figura 5.14 línea roja). Comparando ambos difractogramas, hay que destacar que los picos más intensos corresponden en ambos casos a una α -alúmina. Sin embargo, hay dos picos que diferencian ambos difractogramas; el primero aparece a 4.5 \AA^{-1} y es visible en el difractograma perteneciente a la simulación pero no en el caso de la alúmina dopada. El segundo pico es el que aparece a 5.1 \AA^{-1} y presenta un hombro que no aparecía en el difractograma correspondiente a la alúmina dopada. Esta diferencia entre ambos difractogramas se debe a la presencia de la γ -alúmina ya que dichos picos coinciden con los picos de difracción perteneciente a la γ -alúmina (figura 5.12). Por ello, es evidente que en la alúmina dopada con el 10% de etóxido de aluminio no aparecen otras fases distintas de la fase alfa.

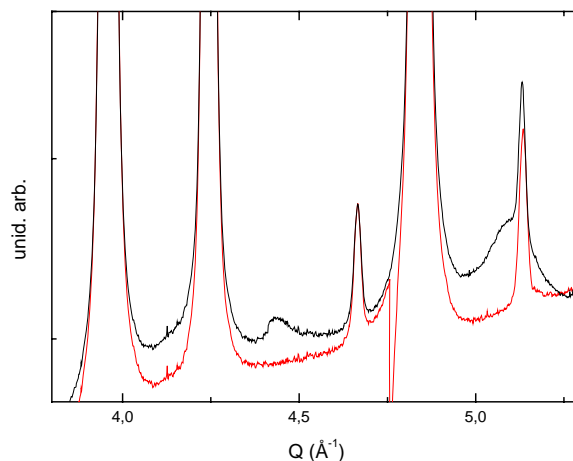


Figura.-5.14. Difractograma de rayos X para la alúmina dopada con 10% de etóxido de aluminio (línea roja) y una simulación de una mezcla de polvos que contiene 90% de α -alúmina y 10% de γ -alúmina procedente del etóxido de aluminio (línea negra) calcinados a 800 °C/2 h.

Una posible explicación a estos resultados es que cuando el etóxido de aluminio se descompone formando un óxido de aluminio y no tiene ningún patrón de alfa-alúmina donde fijarse, los aluminios y los oxígenos se agrupan formando una fase metaestable. Sin embargo, cuando hay un sustrato que sirve como patrón, los átomos de aluminio que proceden del agente dopante se depositarán con la misma estructura y orientación cristalográfica que los de la matriz y crecerá alfa-alúmina sobre alfa-alúmina directamente. Krell y colaboradores²⁴ habían obtenido nanopartículas de α -alúmina empleando un *seeding* de α -alúmina con un tamaño promedio inferior a 100 nm. Sin embargo, en este caso se formaban otras alúminas de transición antes de obtener la fase alfa a 900 °C.

Mediante la Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de sólidos (RMN sólidos) del ^{27}Al se ha estudiado la evolución del tipo de coordinación que tiene dicho catión en la estructura del etóxido de aluminio puro y de la alúmina dopada con 10% de etóxido de aluminio y calcinado a 800 °C.

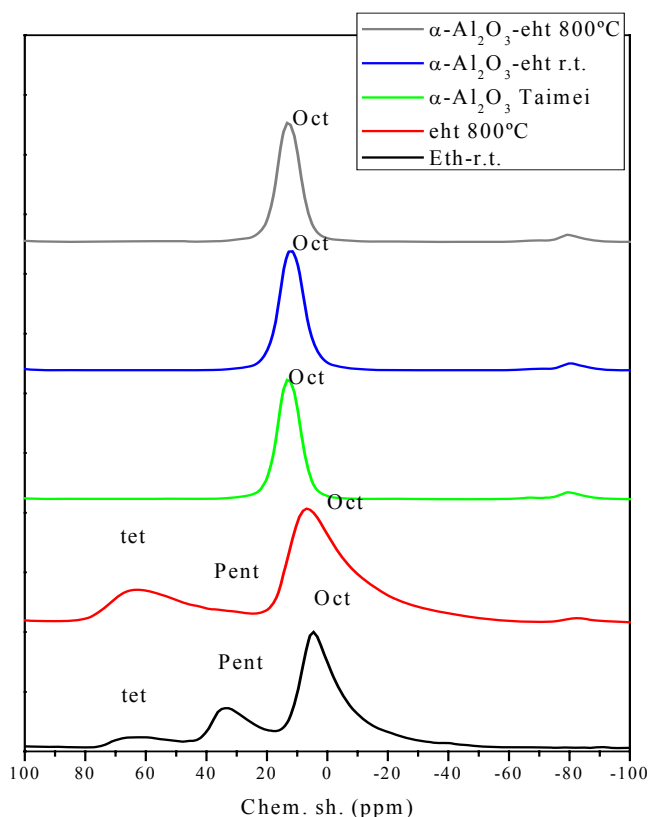


Figura.-5.15. Espectro de RMN sólidos de la α -alúmina (línea verde), etóxido de aluminio puro (línea negra), etóxido de aluminio calcinado a $800^\circ\text{C}/2\text{ h}$ (línea roja), alúmina dopada con 10% etóxido de aluminio sin calcinar (línea azul) y alúmina dopada con 10% etóxido de aluminio calcinada a $800^\circ\text{C}/2\text{ h}$ (línea gris).

Como se puede observar en los resultados de RMN indicados en la figura 5.15, cuando el etóxido de aluminio (línea negra) se descompone da lugar a una alúmina muy desordenada donde el catión Al^{3+} se encuentra en tres posiciones distintas dentro de la estructura; el Al^{3+} ocupando posiciones octaédricas distorsionadas (dada la asimetría del pico), el Al^{3+} en posiciones pentaédricas debido a la presencia de cationes Al^{3+} en la superficie de las partículas^{25, 26} y responsables de la actividad catalítica dada su pobre coordinación, y una pequeña proporción de Al^{3+} en posiciones tetraédricas.

Cuando el etóxido de aluminio se calcina a 800°C (línea roja) el Al^{3+} en posición pentaédrica prácticamente desaparece, pasando a convertirse en Al^{3+} octaédrico (el pico se hace aún más asimétrico y más ancho) y Al^{3+} tetraédrico, el cual es ligeramente más ancho que en el caso del etóxido sin calcinar. Este es precisamente un espectro característico de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una estructura espinela, en el que 2/3 de los aluminios aparecen en posiciones octaédricas y 1/3 en tetraédricas.

Cuando el etóxido de aluminio precipita sobre partículas de α -alúmina, no se aprecia ninguna evidencia de Al^{3+} en posiciones pentaédricas ni tetraédricas, a temperatura ambiente y, como cabría esperar, tampoco a 800 °C (líneas azul y gris, respectivamente), de modo que la única coordinación del Al^{3+} es la octaédrica, indicando que no existen otras fases de alúmina distintas a la fase alfa. Sin embargo, mientras que en la alúmina dopada calcinada a 800 °C los átomos de Al^{3+} tiene una estructura octaédrica ordenada, típica de una α -alúmina, en la alúmina dopada sin calcar, los átomos de Al^{3+} presentan una coordinación octaédrica distorsionada indicando que no existen otras fases distintas a la fase alfa aunque no tiene una estructura perfecta de alfa-alúmina, dada la distorsión del pico.

Para comprobar que la técnica de RMN de sólidos tiene una resolución suficiente se ha mezclado α -alúmina con un 10% de bohemita (γ -alúmina) y se ha estudiado por RMN de sólidos. Los resultados se muestran en la figura 5.16.

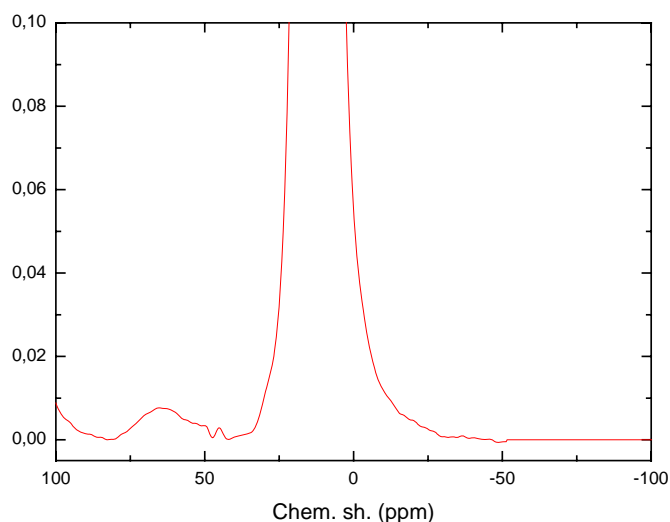


Figura 5.10. Espectro de RMN sólidos de la mezcla 90% α -alúmina y 10% γ -alúmina (bohemita).

Tal y como se observa en la figura 5.16 la técnica es capaz de discernir un 10% de la fase gamma en la alúmina respecto a la fase alfa, ya que se observa un pico tetraédrico entre 50 y 80 ppm correspondiente a la fase gamma. Este resultado nos confirma que el alcóxido de aluminio se coordina octaédricamente a temperatura ambiente debido a la presencia de un patrón de α -alúmina sobre el que fijarse.

5.3. SINTERIZACIÓN DE LA ALÚMINA PURA Y DOPADA.

El dopaje de la alúmina con un alcóxido de aluminio supone una modificación superficial de la misma y por esta razón se va a estudiar la influencia que tiene dicha modificación sobre la sinterización del material. La muestra de la alúmina Taimei TM-DAR dopada con un 10% del alcóxido de aluminio y calcinada a 800 °C para eliminar todos los componentes orgánicos presentes, ha sido prensada isostáticamente en frío (CIP) a 200 MPa y se ha sinterizado hasta una temperatura final de 1600 °C en atmósfera de aire y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, para realizar el estudio dilatométrico que permita seleccionar las condiciones de sinterización posteriores. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.17.

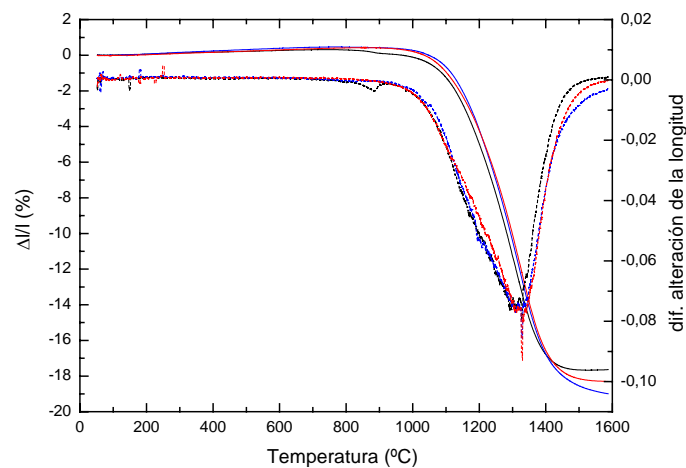


Figura.-5.17.- Curvas dilatométricas de la alúmina Taimei sin dopar (curva negra) y dopada con un 10% de etóxido de aluminio (curva roja) y un 10% de secbutóxido de aluminio (curva azul).

Según los resultados de la dilatometría indicados en la figura 5.17, en el caso de la alúmina Taimei TM-DAR sin dopar se produce una variación de la longitud a una temperatura un poco inferior que en el caso de la alúmina dopada con los dos alcóxidos de aluminio (900 °C vs 1000 °C). También se observa que a 1600 °C la muestra de alúmina dopada con el secbutóxido de aluminio no ha completado la sinterización y, por lo tanto, necesita temperaturas superiores en comparación con la alúmina pura, para su total densificación.

Se espera que esta diferencia observada en el comportamiento de sinterización entre la alúmina sin dopar y dopada tenga una fuerte influencia en la microestructura de las muestras sinterizadas. Por ello a partir de la dilatometría se han seleccionado las

temperaturas de sinterización de 1160, 1235, 1380, 1500 °C que nos permitan alcanzar densidades finales aproximadamente del 60, 80, 90, 100%, respectivamente para estudiar su microestructura. En la figura 5.18 se muestra la microestructura de la alúmina pura (figura 5.18a) y de la alúmina dopada con el 10% de etóxido de aluminio (figura 5.18b) y con el 10% de secbutóxido de aluminio (figura 5.18c), sinterizadas a 1380 °C durante 0.5 horas y con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

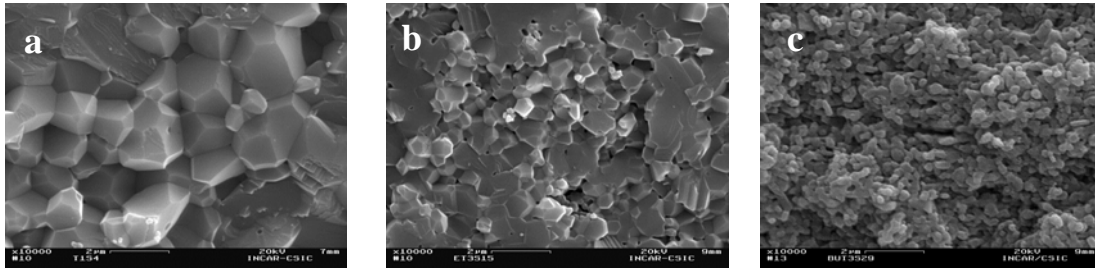


Figura.-5.18. Superficies de fractura obtenidas por MEB para la alúmina pura (a) y dopada con 10% de etóxido de aluminio(b) y 10% de secbutóxido de aluminio(c) sinterizadas a 1380 °C, 0.5h 10 °C/min.

Los resultados mostrados en la figura 5.18 indican que mientras que el tamaño de grano en el caso de la alúmina sin dopar es del orden de las micras (1.5 μm aproximadamente), la alúmina dopada presenta tamaños de grano en el rango submicrométrico (600 nm). La figura 5.19 muestra el valor de densidad frente al tamaño de grano para la alúmina pura y dopada con un 10% del etóxido de aluminio y un 10% del secbutóxido de aluminio, sinterizados a distintas temperaturas y con una estancia de 0.5h.

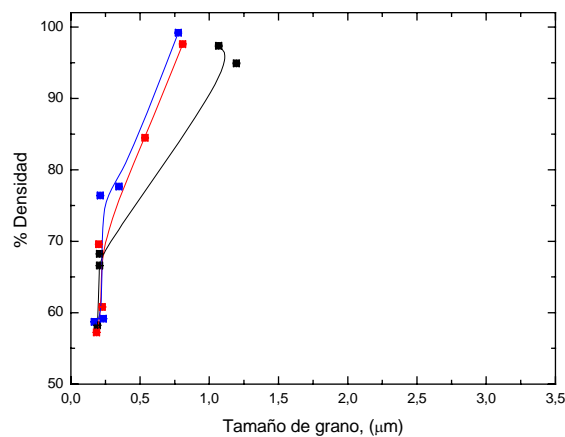


Figura.-5.19. Densidad vs tamaño de grano para alúmina pura (■) y dopada con 10% de etóxido de aluminio (■) y 10% de secbutóxido de aluminio (■) sinterizadas a distintas temperaturas y 0.5h de estancia.

Los datos obtenidos muestran que para valores de densidad muy similares, la alúmina dopada siempre presenta un tamaño de grano más pequeño que la alúmina pura, por lo que el autodopaje resulta un método prometedor en el objetivo de obtener materiales transparentes. A partir de los resultados obtenidos en la figura 5.19, se ha estudiado la variación de la densidad y el tamaño de grano para distintas temperaturas de sinterización y tiempos de estancia para la alúmina sin dopar y dopada con los dos alcóxidos (figura 5.20) y se ha puesto de manifiesto que el alcóxido de aluminio es efectivo en el control del tamaño de grano ya que en la alúmina pura el tamaño de grano es mayor que en la alúmina dopada. Comparando los dos tipos de alcóxidos empleados, se observa que con el secbutóxido de aluminio es difícil alcanzar densidades superiores al 80% en los tratamientos térmicos con 1 hora de estancia, aunque el tamaño de grano es pequeño. Esta diferencia sólo puede ser debida a que los granos de alúmina formados a partir del secbutóxido de aluminio presentan una distribución de poros más ancha que la que se obtiene a partir del etóxido de aluminio, dificultando la obtención de materiales densos a bajas temperaturas de sinterización tal y como M. May y colaboradores²⁷ habían observado en la síntesis de α -alúmina obtenida a partir de secbutóxido de aluminio y etóxido de aluminio.

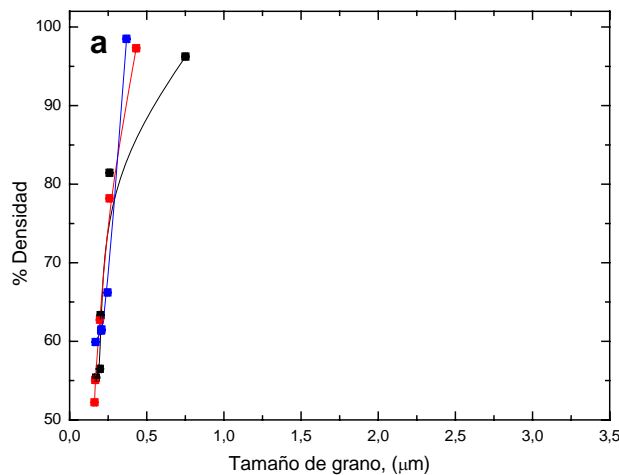


Figura.-5.20. Densidad vs tamaño de grano para alúmina pura (■) y dopada con 10% de etóxido de aluminio (■) y 10% de secbutóxido de aluminio (■) sinterizadas a distintas temperaturas y 0 h (a), 1 h (b) y 2 h (c) de estancia.

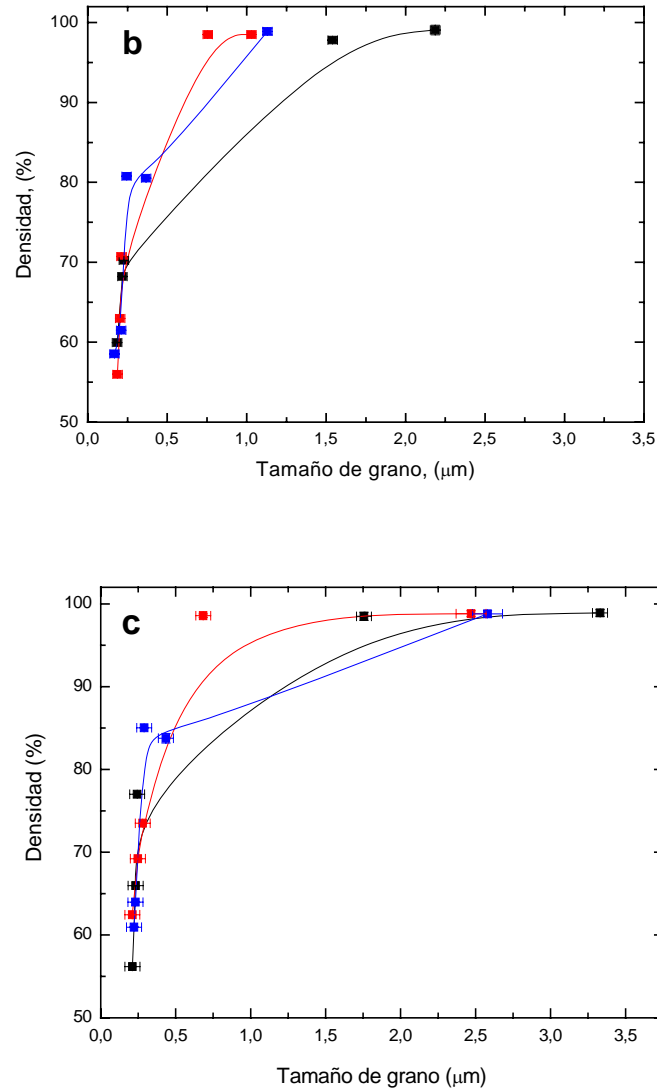


Figura.-5.20 (cont). Densidad vs tamaño de grano para alúmina pura (■) y dopada con 10% de etóxido de aluminio (■) y 10% de secbutóxido de aluminio (■) sinterizadas a distintas temperaturas y 0 h (a), 1 h (b) y 2 h (c) de estancia.

Cuando la estancia es de 2 horas, la densidad es elevada empleando ambos tipos de agentes dopantes ya que se ha dado tiempo suficiente para densificar, pero el control del crecimiento de grano con el secbutóxido de aluminio es menos eficaz que con el etóxido de aluminio. Estas diferencias en el tamaño de grano de las muestras sinterizadas pueden relacionarse con la diferencia en la distribución de las nanopartículas de α -alúmina sobre la alúmina empleada como matriz, tal y como se observa a partir de los resultados obtenidos mediante TEM de la alúmina dopada con el etóxido de aluminio (figura 5.11a) y dopada con el secbutóxido de aluminio (figura 5.11b). En el caso del etóxido de aluminio, las nanopartículas de α -alúmina se depositan

sobre los granos de alúmina de la matriz y presentan una relación altura/base mayor que las que se forman a partir del secbutóxido de aluminio, lo que justifica que éste último sólo sea efectivo en el control del tamaño de grano a temperaturas bajas. Estos resultados se ven reflejados en las superficies de fractura obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido y que se muestran en la figura 5.21.

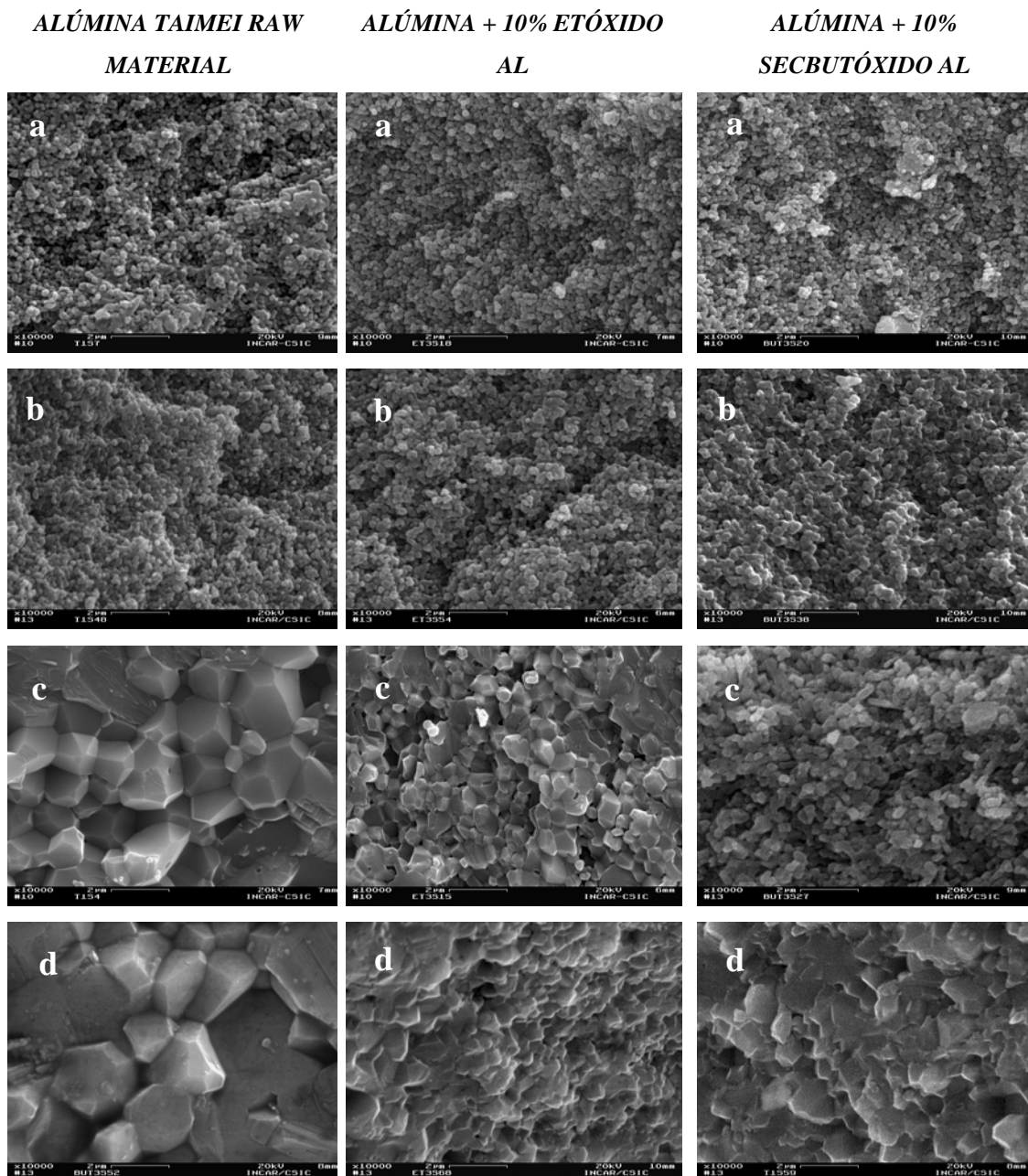
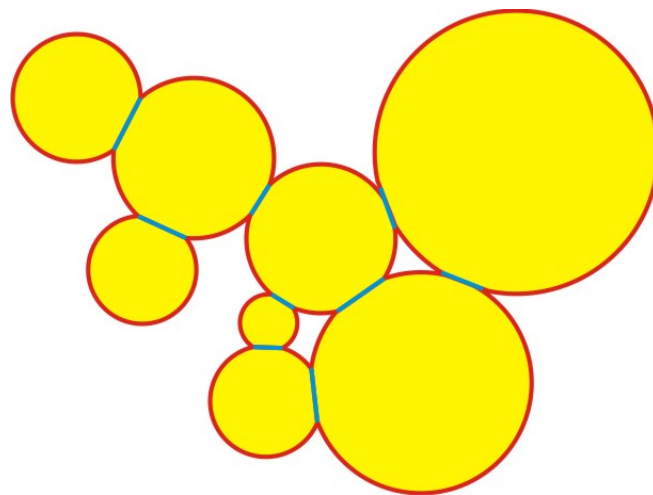


Figura.-5.21. Superficies de fractura obtenidas por MEB para la alúmina pura (izquierda), alúmina dopada con 10% etóxido de aluminio (centro) y alúmina dopada con 10% de secbutóxido de aluminio (derecha) sinterizadas a 1235 °C (a), 1300 °C (b), 1380 °C (c) y 1500 °C (d) con una estancia de 2 h y una velocidad de 10 °C/min..

Los resultados experimentales indicados en la figura 5.21, muestran que el crecimiento de grano en los distintos materiales se produce a temperaturas superiores a 1400 °C. Tal y como muestra los resultados dilatométricos de la figura 5.17, la contracción que se produce a bajas temperaturas puede atribuirse a una difusión en estado sólido, es decir, a mecanismos de difusión atómica. En el caso de la alúmina pura, la contracción comienza a temperaturas demasiado bajas para poder hablar de una difusión atómica. Para poder explicar esta contracción a temperaturas tan bajas es necesario tener en cuenta que los planos (0001) de la alúmina presentan una elevada energía superficial. A temperatura ambiente y durante una sinterización convencional en atmósfera de aire, estas superficies son muy activas y pueden disociar fácilmente moléculas de agua presentes en el ambiente. Como consecuencia de dicha disociación, aparecen grupos hidroxilo, OH⁻, en la superficie de la alúmina. Estos grupos OH⁻ son los responsables de la aglomeración de las partículas de alúmina debido a las fuerzas de Van der Waals que se generan. Cuando se aplica temperatura, se eliminan de la superficie de la alúmina los grupos OH⁻ presentes haciendo que se incremente la energía libre de estas superficies.

Si consideramos un material en 3D como una distribución homogénea de cristales con orientaciones aleatorias y contactos aleatorios entre los mismos, la energía total del sistema puede considerarse como la suma de tres contribuciones (figura 5.22): energía debida al volumen de la partícula, la energía de la interfase sólido/vapor y la energía de la interfase sólido/sólido.



$$G_{\text{Total}} = G_{\text{vol}} + G_{\text{surface sol/gas}} + G_{\text{surface sol/sol}}$$

Figura.-5.22. Distribución de energías que intervienen en la energía total de un sistema de partículas.

A bajas temperaturas de sinterización, cercanas a 900 °C, la única contribución para reducir la energía total del sistema es la reducción de la interfase sólido/vapor asociada a la superficie de la alúmina e incrementando los puntos de contacto sólido-sólido entre los cristales. Esta reducción se ve favorecida cuando las superficies que están en contacto presentan una elevada energía, como es el caso de los planos (0001). Por esta razón, el contacto de dos planos con simetría (0001) es la forma más efectiva para reducir la energía libre del sistema cuando la temperatura es demasiado baja para activar mecanismos de difusión. Según esto, a 900 °C las partículas de alúmina reducirán la energía total del sistema mediante la formación de agregados con la misma orientación. Estos agregados de granos con la misma orientación cristalográfica formarán uniones que desaparecerán rápido durante la sinterización del material, de forma que será necesaria una baja movilidad de átomos (cortos caminos de difusión) para que ocurra.

Según la teoría de sinterización, un tamaño de grano final tras el proceso de sinterización casi tres veces mayor que el tamaño de grano de partida es debido a la formación de aglomerados y no al crecimiento de granos individuales. La formación inicial de aglomerados con la misma orientación cristalográfica en el caso de la alúmina no dopada puede explicar el comienzo de la contracción a bajas temperaturas (900 °C) cuando la difusión atómica es despreciable.

Cuando la alúmina se dopa con un alcóxido de aluminio, las superficies de la alúmina de partida de mayor energía presentan una distribución homogénea de nanocristales de alúmina que están unidas fuertemente a la matriz. La presencia a baja temperatura de estos nanocristales de α -alúmina produce un anclaje que bloquea la acomodación de los granos durante las primeras etapas del proceso de sinterización anteriores a la difusión de los iones a través de los bordes de grano. Como consecuencia de ello, no es posible reducir la energía de los bordes de grano mediante la formación de contactos sólido-sólido, haciendo que los granos mantengan una orientación aleatoria a 900 °C sin producirse una contracción del material, lo que provoca que al final de la sinterización la alúmina dopada con el alcóxido de aluminio presente un menor tamaño de grano a valores de densidad muy próximos. En la figura 5.23 se muestran un esquema de los mecanismos anteriormente comentados.

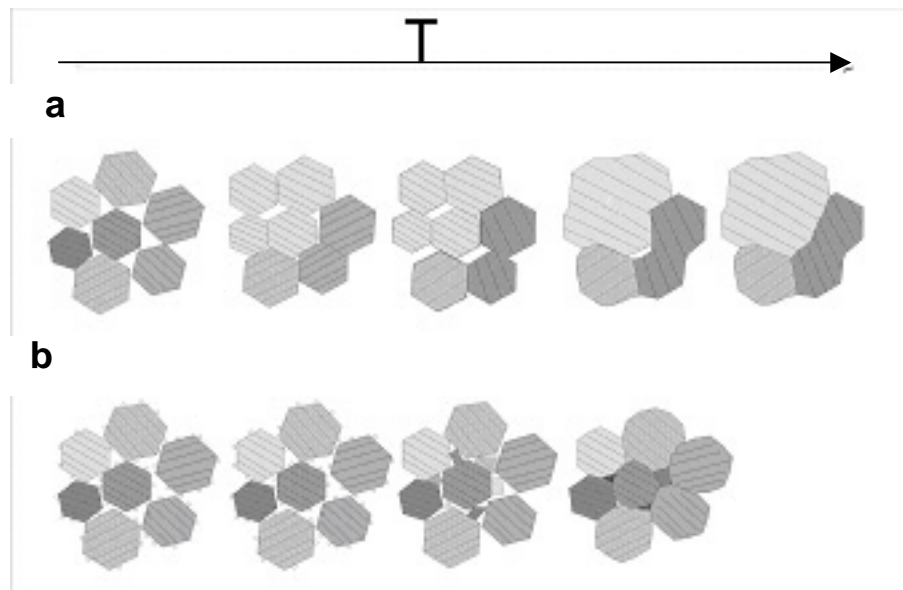


Figura.-5.23. Rotación de los granos de la alúmina pura (a) y la alúmina dopada (b) con la temperatura de sinterización

Entre los dos alcóxidos, se observa que el etóxido de aluminio es más efectivo en el control del tamaño de grano en todo el rango de temperaturas estudiado, y que además permite alcanzar densidades mayores que con el secbutóxido de aluminio. La microestructura de los granos de la alúmina dopada con el 10% de secbutóxido de aluminio es de tipo vermicular lo que dificulta la densificación del material²⁸.

Con el objetivo de verificar la explicación anterior, se ha empleado la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD, del inglés Electrón BackScattering Diffraction) con las dos muestras de alúmina, pura y dopada con etóxido de aluminio. En la figura 5.24a y 5.24b se muestra la distribución de orientaciones cristalinas representadas mediante los diagramas de polos de la alúmina pura y dopada con el etóxido de aluminio, respectivamente, sinterizadas a 1235 °C durante 1 hora de estancia. Se han estudiado tres orientaciones diferentes para cada una de las muestras: (1010), (1120) y (0001). Los distintos colores están relacionados con la variación de la correspondiente orientación con la distancia al eje de la muestra. Tal y como se observa la muestra de alúmina pura (a), aunque existen pequeñas desorientaciones, está más texturada que la alúmina dopada (b), presentando un máximo pronunciado para una orientación dada, es decir, un mayor número de granos están orientados en una misma dirección, presentando índices de textura de 8.73 y 1.15, respectivamente.

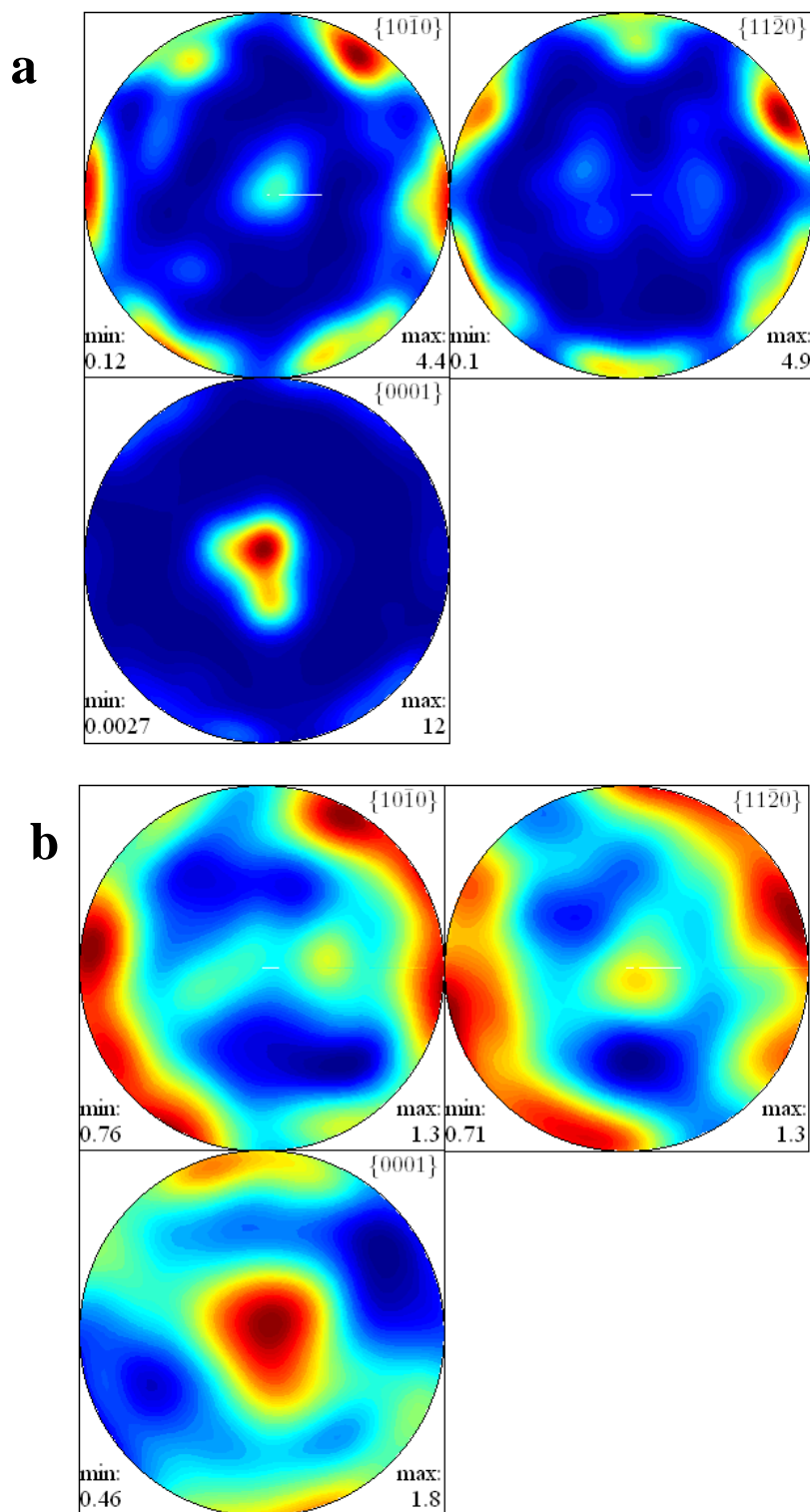


Figura.-5.24. Figuras de polo de la alúmina pura (a) y alúmina dopada con 10% de óxido de aluminio (b) sinterizadas a 1235 °C durante 1 h.

La mayor textura en la alúmina pura facilita la difusión atómica y el crecimiento del grano cuando se le aplica una temperatura más elevada, ya que los granos de alúmina con una cierta orientación tienden a crecer durante la sinterización a costa de los granos que no tienen una orientación tan favorable²⁹.

Respecto al tipo de fractura, tanto en la alúmina pura como dopada existe un tipo de fractura bimodal. La diferencia es que en el caso de la alúmina pura el tamaño del grano que ha roto mediante una fractura transgranular es mayor ya que en este material existían más granos que originalmente tenían la misma orientación cristalográfica y se unieron para formar agregados de granos de alúmina. Estos granos de alúmina con la misma orientación cristalográfica forman bordes de grano más fuertes durante las primeras etapas de sinterización dificultando la fractura intergranular.

Se ha demostrado que el dopaje con el alcóxido de aluminio produce un cambio en la morfología de los granos de alúmina dando lugar a un comportamiento de sinterización diferente y a un tamaño de grano menor en las muestras dopadas. Este diferente comportamiento en la sinterización sugiere que los mecanismos de difusión que actúan son distintos en el material dopado respecto al material no dopado. Por esta razón, se han estudiado los cambios que se producen desde el punto de vista cinético. Para ello, se han sinterizado las muestras a diferentes temperaturas finales (1160, 1235, 1300, 1380 y 1500 °C) y con distintos tiempos de estancia (0, 0.5, 1 y 2 h) en cada una de esas temperaturas y siempre con una misma rampa de calentamiento (10 °C/min). El crecimiento de grano depende de los mecanismos de difusión que tienen lugar durante la sinterización de acuerdo a las ecuaciones (5.2) y (5.3)³⁰:

$$d_t^n - d_0^n = kt \quad (5.2)$$

$$k = k_0 \exp(-Q/RT) \quad (4.3)$$

Donde,

d_t : tamaño de grano a tiempo t

d_0 : tamaño de grano a tiempo cero

n : exponente del crecimiento de grano

k_0 : factor pre-exponencial del coeficiente de difusión

Q: energía de activación para el crecimiento de grano

T: temperatura

R: constante de los gases

El valor de n , exponente del crecimiento de grano, determina el mecanismo de difusión dominante durante la sinterización; $n = 2$ corresponde a un crecimiento de grano controlado por una difusión por borde de grano, mecanismo que favorece la densificación, mientras que $n = 3$ supone un crecimiento de grano controlado por una difusión volumétrica, donde los átomos fluyen desde la superficie de las partículas al área del cuello, mecanismo que favorece el crecimiento de grano. Para cada una de las temperaturas estudiadas, se ha representado $d_t^n - d_0^n$ en función del tiempo de sinterización, obteniéndose los coeficientes de regresión lineal en cada caso.

En la figura 5.25 se muestra un ejemplo de los mejores ajustes para $n = 2$ (figura 5.25a) y $n = 3$ (figura 5.25b), en los que se obtienen coeficientes de regresión 0.996 y 0.998 respectivamente, correspondientes a la temperatura de 1235 °C para la alúmina pura. Estos resultados indican que el mecanismo dominante durante la sinterización para esta temperatura es la difusión volumétrica. Este proceso se ha repetido para cada una de las temperaturas estudiadas. Según los datos indicados en la tabla 5.1, se muestra que sistemáticamente la sinterización en el caso de las muestras dopadas con los dos alcóxidos está controlado por una difusión por borde de grano ($n = 2$), mecanismo que favorece la densificación, mientras que en la alúmina pura la difusión volumétrica ($n = 3$) es el mecanismo dominante. Esto es consistente con la observación experimental de que para un valor de densidad determinado el tamaño de grano en el caso de las muestras de alúmina dopada sea más pequeño, ya que la difusión volumétrica contribuye más al crecimiento de grano que a la densificación.

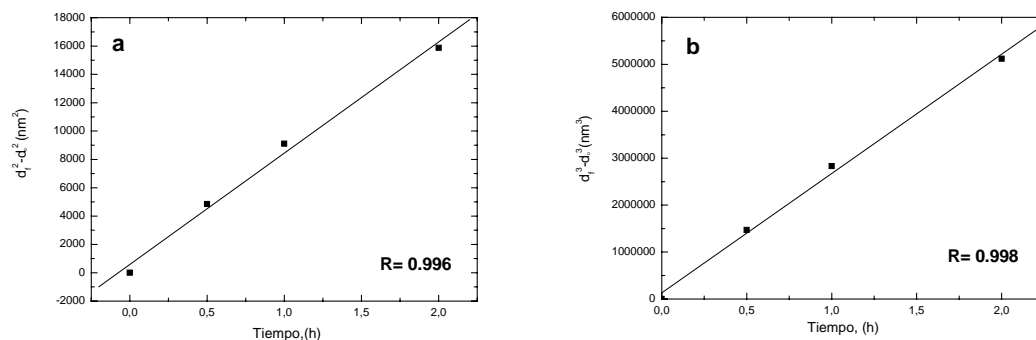


Figura.-5.25. Ajustes correspondientes a $n = 2$ (a) y $n = 3$ (b) empleados para determinar el mecanismo de difusión dominante para 1235 °C para la alúmina pura.

	1235°C	1300°C	1380°C	1500°C
Al ₂ O ₃ pura	3	3	3	3
Al ₂ O ₃ + 10% etóxido Al	2	2	2	2
Al ₂ O ₃ + 10% secbutóxido Al	2	2	2	2

Tabla.-5.1. Valores de n correspondientes a la mejor regresión lineal para la alúmina pura y dopada con los dos alcóxidos.

Por lo tanto, la presencia de una segunda fase, como son los alcóxidos de aluminio, controla la velocidad de crecimiento de grano haciendo que la difusión por borde de grano sea el mecanismo predominante en el proceso de sinterización y que el tamaño de grano final sea menor, sin introducir segundas fases con un índice de refracción distinto al de la matriz de alúmina.

Una de las propiedades mecánicas que está más relacionada con el tamaño de grano es la dureza. Para medir la dureza se ha aplicado una carga de 2 N con un tiempo de indentación de 10 segundos. En la tabla 5.2 se muestran los resultados obtenidos para la alúmina pura y dopada con un 10% de los dos alcóxidos de aluminio con densidades cercanas o superiores al 99%. A partir de los resultados mostrados, es importante destacar que a valores de densidad muy próximos, la alúmina dopada presenta mayores valores de dureza que la alúmina pura debido a que el tamaño de grano es más pequeño. Resulta destacable el descenso de los valores de dureza en el caso de las muestras en las

que ha tenido lugar un crecimiento de grano importante. También hay que tener en cuenta que la dureza es muy baja cuando el tamaño de grano es muy grande.

TRATAMIENTO TÉRMICO	MUESTRA	DUREZA, Hv (GPa)	DENSIDAD (%)	TAMAÑO DE GRANO (MICRAS)
1500°C/2h 10°C/min	Taimei raw material	12.1 ± 0.9	98.9 ± 0.5	3.33 ± 0.42
	Taimei + 10% etóxido Al	14.9 ± 0.8	98.8 ± 0.5	2.47 ± 0.36
	Taimei + 10% secbutóxido Al	16.0 ± 0.9	98.8 ± 0.5	2.58 ± 0.38
1500°C/1h 10°C/min	Taimei raw material	20.8 ± 0.9	99.1 ± 0.5	2.19 ± 0.60
	Taimei + 10% etóxido Al	22.0 ± 0.9	98.5 ± 0.5	1.03 ± 0.23
	Taimei + 10% secbutóxido Al	22.2 ± 0.9	98.9 ± 0.5	1.13 ± 0.42
1380°C/2h 10°C/min	Taimei raw material	21.0 ± 1.0	98.5 ± 0.5	1.76 ± 0.49
	Taimei + 10% etóxido Al	21.2 ± 0.9	98.6 ± 0.5	0.48 ± 0.22

Tabla.-5.2. Valores de dureza de la alúmina pura y dopada con 10% de etóxido de aluminio y 10% secbutóxido de aluminio.

5.4. CONCLUSIONES.

- El dopaje de la alúmina con un alcóxido de aluminio permite recubrir los granos de la alúmina nanométrica TM-DAR con nanopartículas de α -alúmina de diámetro inferior a 10 nm, modificando su morfología.
- El dopaje con el etóxido de aluminio permite recubrir las partículas de alúmina de la matriz con nanopartículas de α -alúmina con una relación altura/base mayor que con el secbutóxido de aluminio.

- El alcóxido de aluminio se transforma a temperatura ambiente directamente en una alúmina con los átomos de Al^{3+} en posiciones octaédricas distorsionadas, no formando ningún tipo de alúmina de transición. Tras una calcinación a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ se transforma directamente a α -alúmina gracias a la presencia de un patrón de α -alúmina sobre la que fijarse.
- La modificación superficial debida al dopaje modifica los mecanismos de difusión atómica durante la sinterización, pasando de una difusión volumétrica, que favorece el crecimiento de grano, como mecanismo predominante en el caso de la alúmina sin dopar, a una difusión por borde de grano que favorece la densificación en el caso de la alúmina dopada.
- Los materiales dopados presentan durezas mayores que los de la alúmina pura debido a su menor tamaño de grano.

5.5. BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ **A. J. MILLÁN, M. BRAVO, R. MORENO, M. I. NIETO.** *Rheological characterisation of Al₂O₃ slips for aqueous low pressure injection moulding.* British Ceramic Transactions, **99** No.2 (2000).
- ² **A. TSETSEKOU, C. AGRAFIOTIS, A. MILIAS.** *Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications. Part I: Slip-casting.* Journal of the European Ceramic Society, **21** 363-373 (2001).
- ³ **C. LI, M. AKINC, J. WIENCH, M. PRUSKI, C. H. SCHILLING.** *Relationship Between Water Mobility and Viscosity of Nanometric Alumina Suspensions.* Journal of the American Ceramic Society, **88** [10] 2762-2768 (2005).
- ⁴ **B. P. SINGH, S. BHATACHARJEE, L. BESRA.** *Influence of surface charge on maximizing solids loading in colloidal processing of alumina.* Materials Letters, **56** 475-480 (2002).
- ³ **G. TARI, J. M. F. FERREIRA AD O. LYCKFELDT.** *Influence of the Stabilising Mechanism and Solid Loading on Slip Casting of Alumina.* Journal of the European Ceramic Society, **18** 479-486 (1998).
- ⁴ **M. HE, Y. WANG, E. FORSSBERG.** *Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review.* Powder Technology, **147** 94-112 (2004).
- ⁵ **Z. ZHOU, P. J. SCALES, D. V. BOGER.** *Chemical and physical control of the rheology of concentrated metal oxide suspensions.* Chemical Engineering Science, **56** 2901-2920 (2001).
- ⁶ **S. LOPEZ-ESTEBAN, M. DÍAZ, J. S. MOYA.** *Rheology of zirconia/nickel particulate system and microstructure of composites.* Composites Science and Technology, **67** 2303–2310 (2007).
- ⁷ **R. R. KLIMPEL.** *The selection of wet grinding chemical additives based on slurry rheology control.* Powder Technology, **105** 430-435 (1999).

-
- ⁸ **M. I. MENDELSON.** *Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics.* Journal of the American Ceramic Society, **52** [8] 443-446 (1969).
- ⁹ **E. O. HAL.** Proceedings of the Physical Society of London. Section B, **64** 747 (1957).
- ¹⁰ **N. J. PETCH.** The Journal of Iron and Steel Institute, **173** 25 (1953).
- ¹¹ **C. BOHREN, D. HUFFMAN.** *Absorption and scattering of light by small particles.* Wiley, New York., (1983).
- ¹² **S. J. BENNISON, M. P. HARMER.** *Effect of MgO Solute on the Kinetics of Grain Growth in Al₂O₃.* Journal of the American Ceramic Society, **66** [5] C90–C92 (1983).
- ¹³ **S. J. BENNISON, M. P. HARMER.** *Grain-Growth Kinetics for Alumina in the Absence of a Liquid Phase.* Journal of the American Ceramic Society, **68** [1] C22–C24 (1985).
- ¹⁴ **R. C. McCUNE, W. T. DONLON, R. C. KU.** *Yttrium segregation and YAG precipitation at surfaces of Yttrium-doped Al₂O₃.* Journal of the American Ceramic Society, **69** [8] C196–C199 (1986).
- ¹⁵ **H. ERKALFA, Z. MISIRLI, T. BAYKARA.** *Effect of additives on the densification and microstructural development of low-grade alumina powders.* Journal of Material Processing Technoly, **62** 108–115 (1996).
- ¹⁶ **L. N. SATAPATHY.** Interceramic, **48** [3] 188–193 (1999).
- ¹⁷ **S. I. BAE, S. BAIK.** Journal of Material Science, **28** 4197–4204 (1993).
- ¹⁸ **S. I. BAE, S. BAIK,** *Critical concentration of MgO for the prevention of abnormal grain growth in alumina.* Journal of the American Ceramic Society, **77** [10] 2499–2504 (1994).
- ¹⁹ **I. J. BAE, S. BAIK.** *Abnormal Grain Growth of Alumina.* Journal of the American Ceramic Society, **80** [5] 1149–1156 (1997).

-
- ²⁰ **L.C. STEARNS, M. P. HARMER.** *Particle-Inhibited Grain Growth in Al_2O_3 -SiC: I, Experimental Results.* Journal of the American Ceramic Society, **79** [12] 3013–3019 (1996).
- ²¹ **M. SCHEHL, L. A. DÍAZ, R. TORRECILLAS.** *Alumina nanocomposites from powder-alkoxide mixtures.* Acta Materialia, **50** 1125-1139 (2002).
- ²² **JI GUANG LI AND XUDONG SUN.** Synthesis and sintering behavior of a nanocrystalline α -alumina powder. Acta Materialia, **48** 3103-3112 (2000).
- ²³ **X. YANG, A. C. PIERRE, D. R. UHLMANN.** *TEM study of boehmite gels and their transformation to α -alumina.* Journal of Non-Crystalline Solid, **100** [1-3] 331-337 (1988).
- ²⁴ **M. A. HONGWEI, A. KRELL.** Engineering Materials, 206-213 43-46 (2002).
- ²⁵ **C. PECHARROMÁN, I. SOBRADOS, J. E. IGLESIAS, T. GONZÁLEZ-CARREÑO, J. SANZ.** *Thermal evolution of transitional aluminas followed by NMR and IR spectroscopies.* Journal of Physical Chemistry B, 103 6160-6170 (1999).
- ²⁶ **LAWRENCE B. ALEMANY, GARRY W. KIRKER.** *First observation of 5-coordinate aluminium by MAS 27Al NMR in well-characterized solids.* Journal of the American Chemical Society, **108** 6158-6162 (1986).
- ²⁷ **M. MAY, J. NAVARRETE, M. ASOMOZA, R. GÓMEZ.** *Tailored mesoporous alumina prepared from different aluminum alkoxide precursors.* Journal of Porous Materials, **14** 159-164 (2007).
- ²⁸ **C. SCOTT NORDAHL1, GARY L. MESSING.** *Sintering of α - Al_2O_3 -seeded nanocrystalline γ - Al_2O_3 powders.* Journal of the European Ceramic Society, **22** 415–422 (2002).
- ²⁹ **M. S. JENSEN, M-A. EINARSRUD, T. GRANDE.** *Preferential grain orientation in hot pressed TiB_2 .* Journal of the American Ceramic Society, **90** [4] 1339-1341 (2007).

³⁰ **M. N. RAHAMAN.** *Ceramic processing and sintering.* Marcel Dekker, NY., 540-619 (2003).

**6.- SINTERIZACIÓN DE LA ALÚMINA POR SPARK
PLASMA SINTERING**

6. OBTENCIÓN DE ALÚMINA TRANSPARENTE MEDIANTE SINTERIZACIÓN POR SPARK PLASMA SINTERING (SPS).

En el capítulo anterior se ha estudiado la influencia que tiene el empaquetamiento del cuerpo en verde y la modificación superficial de la alúmina mediante el dopaje con un alcóxido de aluminio en la sinterización y, en consecuencia, en las propiedades finales del material. Se ha observado que empleando un alcóxido de aluminio como agente dopante, y tras una sinterización convencional en aire se obtienen materiales con menor tamaño de grano alcanzando valores de densidad muy similares. Sin embargo, siguiendo métodos de sinterización convencionales no ha sido posible obtener un material con una elevada transparencia. Para conseguir este objetivo, es necesario recurrir al empleo de técnicas de sinterización no convencionales tales como la sinterización por microondas^{1,2}, sinterización por prensado isostático en caliente³, técnicas de sinterización por descarga de plasma^{2,4-10}. Dentro de las técnicas anteriormente mencionadas, la técnica de sinterización por plasma (*Spark Plasma Sintering*, SPS) se está empleando frecuentemente en la consolidación de polvos nanométricos con un mínimo crecimiento de grano. Shen y colaboradores¹¹ obtuvieron materiales de alúmina con densidades próximas al 100%, con un tamaño de grano de 500 nm y tras una sinterización a 1200 °C, empleando velocidades de sinterización superiores a 150 °C/min, con cortas estancias a dicha temperatura, del orden de pocos minutos, y aplicando presiones de 100 MPa. Otros autores como Byung-Nam y colaboradores¹² han obtenido materiales de alúmina transparente tras una sinterización por SPS a 1150 °C y empleando velocidades de calentamiento muy lentas (2 °C/min).

Este capítulo de tesis tiene como objetivo estudiar las condiciones de preparación y sinterización mediante SPS, tales como tratamiento del material de partida, rampas de sinterización, temperatura final, etc, que nos permitan obtener un material transparente. Un segundo objetivo consistirá en determinar los mecanismos de difusión atómica que tienen lugar durante la sinterización por plasma de la alúmina pura y de la alúmina modificada superficialmente con alcóxido de aluminio comparándolos con los resultados obtenidos para la sinterización convencional indicados en el capítulo 5.

6.1. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE SINTERIZACIÓN MEDIANTE SPARK PLASMA SINTERING (SPS) EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE LA ALÚMINA.

6.1.1. CONFORMADO DEL CUERPO EN VERDE

Tal y como se ha comentado en el capítulo de conceptos teóricos, tanto las características del material de partida como las condiciones de procesamiento son dos factores a tener en cuenta de cara a obtener un material con unas características determinadas, ya que influyen en la sinterización del mismo. Krell y colaboradores¹³ mostraron que para obtener un material de alúmina con una elevada densidad, es importante que exista una homogeneidad de tamaños de partícula en el material de partida.

En el procesamiento de los nanomateriales se requiere el manejo de nanopartículas que por lo general tienen tendencia a aglomerar debido a la importancia que adquieren las fuerzas de Van der Waals¹⁴ entre las mismas. La presencia de aglomerados dificulta la obtención del cuerpo en verde con un buen empaquetamiento y, por lo tanto, influye en el comportamiento durante la sinterización¹⁵. En este caso, en particular, se ha empleado una estabilización electrostática como método de dispersión, modificando la carga superficial de las partículas mediante una variación del pH de la suspensión. Para ajustar el pH al valor deseado se ha empleado ácido nítrico para valores ácidos e hidróxido amónico para valores de pH básicos. Inicialmente se ha estudiado la variación del potencial zeta con el pH de trabajo tal y como se muestra en la figura 6.1.

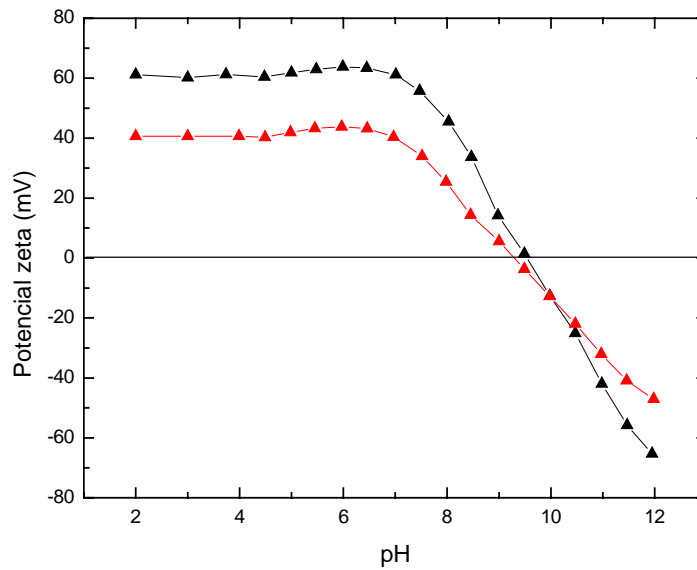


Figura.-6.1. Variación del potencial zeta con el pH para la alúmina pura (curva negra, ▲) y dopada con un 10% del etóxido de aluminio (curva roja, ▲).

La movilidad de las partículas en una suspensión, es decir, el valor del potencial zeta está directamente relacionado con el grado de dispersión de dichas partículas en la misma, de modo que según los estudios electroforéticos, cuanto mayor es el valor del potencial zeta, más dispersas están las partículas en una suspensión. Los resultados de la figura 6.1 indican que la alúmina pura y la alúmina dopada con un 10% de etóxido de aluminio presentan un punto isoeléctrico a valores de pH muy próximos, 9.5 aproximadamente. Sin embargo, se observa que la alúmina pura presenta valores de potencial zeta, tanto a pH ácido como básico, superiores a la alúmina dopada con el etóxido de aluminio. Dado que la medida de potencial zeta proporciona una estimación de la carga superficial de las partículas¹⁶ y a pesar de que la naturaleza química de ambas muestras es la misma puesto que ambas son α -alúmina, la presencia de nanopartículas de α -alúmina ha modificado superficialmente las partículas de alúmina de la matriz generando más impedimentos estéricos que dificultan la entrada de iones H^+ en el caso de valores de pH ácidos y de iones OH^- en el caso de valores de pH básicos. Esta modificación superficial de la alúmina hace que la alúmina dopada siempre presente valores de potencial zeta menores a los que presenta la alúmina pura.

Los datos indicados en la figura anterior muestran que a partir de un pH menor o igual a 6.5 se alcanza una meseta, permaneciendo el valor del potencial zeta prácticamente constante tanto para la alúmina pura como dopada con el etóxido de

aluminio. A valores de pH inferiores a 6.5, el potencial zeta es superior a 20 mV, lo que confirma la estabilización de las suspensiones¹⁷.

Considerando los resultados obtenidos en los estudios de potencial zeta se han preparado suspensiones de alúmina pura y dopada con 0.1, 1 y 10% de óxido de aluminio conteniendo un 50% de sólidos y a un pH inferior a 4 para asegurar la completa dispersión de las partículas. Estas suspensiones se han agitado durante una hora en un molino de rodillos con bolas de alúmina para conseguir una buena dispersión del material. Seguidamente, el material se ha secado de dos formas distintas con el objetivo de determinar la influencia del secado en la formación de aglomerados. Por una parte, se ha realizado un secado en estufa en dos etapas: 24 h a 60 °C y otras 24 h a 120 °C. Por otra parte, tras una hora en agitación, se ha formado un spray a partir de las suspensiones que se congela sobre nitrógeno líquido y posteriormente se seca por liofilización a una temperatura de -50 °C y una presión inferior a 0.1 mbar. En la figura 6.2 se muestra la morfología de los granos de alúmina secados en estufa (figura 6.2a) y de aquellos obtenidos tras el proceso de congelación del spray obtenido a partir de la barbotina y posterior liofilización del mismo (figura 6.2b). Por simplicidad, en adelante, nos referiremos al spray formado a partir del polvo que se ha congelado y liofilizado simplemente como polvo liofilizado. Se observa que en el caso del material liofilizado los granos de alúmina presentan una distribución uniforme de tamaños, con un tamaño promedio de 200 nm aproximadamente y sin aglomerados. Sin embargo, en el caso del material secado en la estufa, a pesar de que el tamaño de la unidad es muy pequeño y del mismo orden que en el material liofilizado, dichas unidades presentan una gran aglomeración, observándose la presencia de agregados con diámetros superiores a 3 micras.

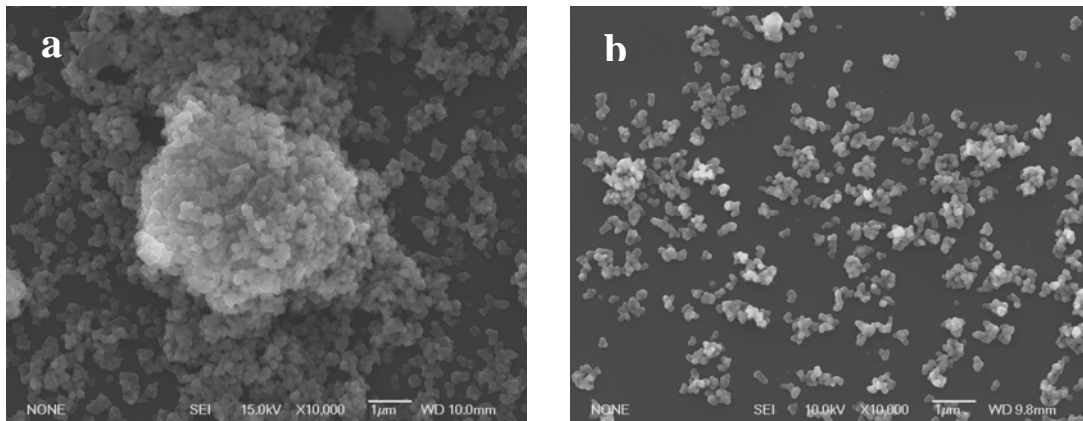


Figura.-6.2. Morfología del polvo obtenida por MEB de la alúmina, secado en estufa (a) y liofilizado (b).

La presencia o ausencia de aglomerados influye en la distribución de poros del cuerpo en verde. La ventaja de emplear el freeze-drying como método de secado en lugar de una estufa es que dicho método permite mantener las partículas dispersas una vez que se hayan secado evitando la aglomeración de las mismas.

6.1.2. SINTERIZACIÓN POR SPARK PLASMA SINTERING (SPS).

Una vez conformados los cuerpos en verde, se realiza una sinterización hasta 1400 °C empleando una rampa de calentamiento de 50 °C/min y aplicando una presión de 50 MPa a lo largo de todo el proceso. Para ello, se introducen 3 gramos de cada uno de los polvos de alúmina en un molde de grafito de 20 mm de diámetro interno y se aplica una presión uniaxial previa de 30 MPa para conformarlo. Los resultados relativos al movimiento del pistón durante la sinterización así como su velocidad en función de la temperatura de sinterización se muestran en la figura 6.3.

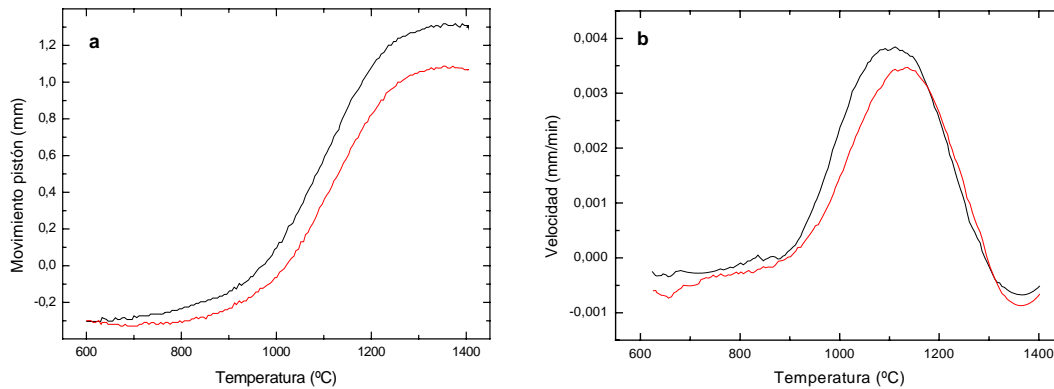


Figura.-6.3. Variación del movimiento del pistón (a) y la velocidad de contracción (b) en función de la temperatura para la alúmina secada en estufa (línea negra) y liofilizada (línea roja).

Se puede ver la influencia del proceso de freeze-drying sobre la densificación del material. El perfil mostrado en las curvas de la figura 6.3a indica que el recorrido del pistón en el caso de las muestras sin liofilizar es mayor que en el caso de las liofilizadas debido a que la densidad del cuerpo en verde en el material secado en la estufa es menor (un 4% aproximadamente) ocasionado por un peor empaquetamiento debido a la presencia de aglomerados. La curva de velocidad de sinterización (figura 6.3b) de los polvos liofilizados presenta un perfil más estrecho que la de los polvos secados en estufa. Esto puede deberse a que la distribución inicial de tamaños de partículas en el caso de las muestras sometidas a freeze-drying es más uniforme y por lo tanto, todas las partículas empiezan a contraer en un mismo intervalo de temperaturas haciendo que la curva de sinterización sea más estrecha.

Empleando el material obtenido a partir del proceso de freeze-drying se ha realizado una dilatometría hasta 1400 °C, con una presión máxima de 80 MPa y a una velocidad de 4 °C/min con el objetivo de identificar las condiciones de sinterización idóneas para este tipo de materiales. Para realizar los ensayos se introducen 3 gramos del material obtenido por freeze-drying en un molde de grafito de 20 mm de diámetro. En la figura 6.4a se muestra el movimiento del pistón (mm) en función de la temperatura de sinterización para la alúmina pura, así como la derivada de dicha curva (figura 6.4b).

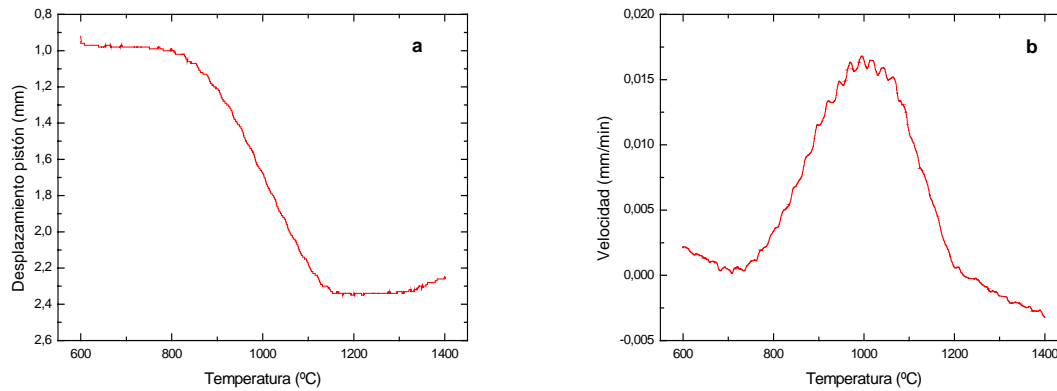


Figura.-6.4. Variación del movimiento del pistón (a) y la velocidad de contracción (b) con la temperatura de sinterización para la alúmina pura sinterizada a 1400 °C con una velocidad de calentamiento de 4 °C/min.

A partir de los resultados dilatométricos obtenidos en la figura 6.4a y b, se observa que la sinterización finaliza alrededor de 1250-1300 °C. Según R. Chaim y colaboradores¹⁸ para eliminar la porosidad residual resulta más efectivo emplear una temperatura inferior a la temperatura a la que termina la sinterización e incrementar el tiempo de estancia en la sinterización en el SPS. A partir de estos resultados, se ha seleccionado 1200 °C como temperatura final, empleando una estancia de 20 minutos a la máxima temperatura y una presión de 80 MPa.

Fijada una temperatura final de 1200 °C, una presión de 80 MPa y un tiempo de estancia de 20min, se ha estudiado la influencia de la velocidad de sinterización sobre la transmitancia de la alúmina. Para ello, se han sinterizado muestras de alúmina empleando distintas rampas de calentamiento, 4, 8, 25 y 100 °C/min. Tal y como se observa en la figura 6.5 y en la tabla 6.1, el tamaño de grano aumenta ligeramente a medida que aumenta la velocidad de calentamiento. En todos los casos, se pueden ver granos con bordes rectos, indicando que, aparentemente, se ha completado la sinterización. Distintos autores como Byung-Nam Kim y colaboradores han observado que el tamaño de grano de la alúmina aumentaba desde 0.3 a 0.6 micras cuando la velocidad de sinterización aumentaba de 2 a 100 °C/min respectivamente, aplicando presiones de 80 MPa. Murayama y Shin¹⁹ explicaban que el aumento del tamaño de grano con la velocidad de sinterización era debido a la concentración de defectos que se producía cuando se trabajaba a velocidades de sinterización rápidas y que estaba asociado a una rápida deformación durante la sinterización del material. La corriente

eléctrica aplicada durante la sinterización a altas velocidades puede hacer que aparezcan defectos dentro del material, favoreciendo el crecimiento dinámico del tamaño de grano. Los defectos generados tanto por el calentamiento como por la deformación podrían acelerar el crecimiento de grano durante la sinterización del material mediante SPS.

TRATAMIENTO TÉRMICO	TAMAÑO DE GRANO (MICRAS)	DUREZA (GPa)
1200 °C/20'/80 MPa 4 °C/min	0.55 ± 0.10	23.4 ± 0.6
1200 °C/20'/80 MPa 8 °C/min	0.55 ± 0.10	23.2 ± 0.9
1200 °C/20'/80 MPa 25 °C/min	0.65 ± 0.10	23.8 ± 0.4
1200 °C/20'/80 MPa 100 °C/min	0.70 ± 0.10	24.0 ± 0.8

Tabla.-6.1. Datos de tamaño de grano y dureza en función de la velocidad de sinterización.

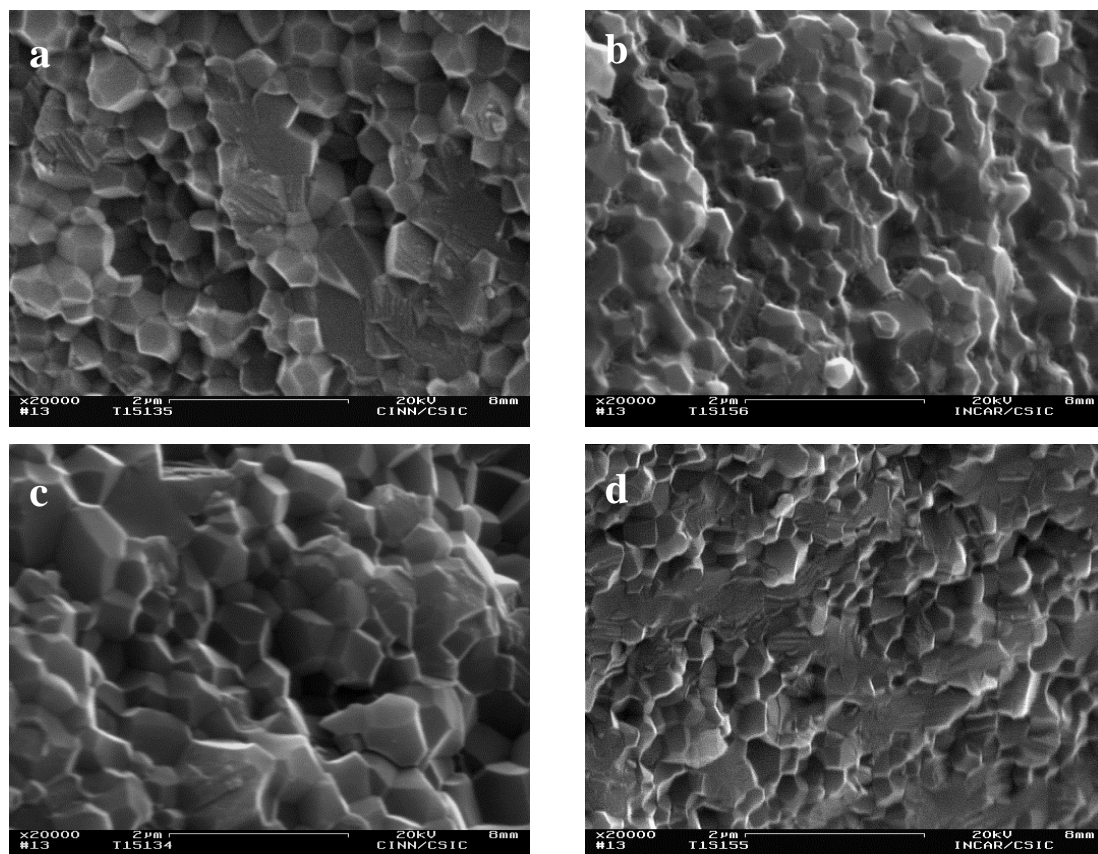


Figura.-6.5.- Superficies de fractura obtenidas por MEB para la alúmina pura sinterizadas a 1200 °C/20'/80 MPa y distintas velocidades de sinterización: 4 °C/min (a), 8 °C/min (b), 25 °C/min (c) y 100 °C/min (d).

En la figura 6.6 se muestran las curvas de transmitancia medidas en el intervalo 400-7500 nm obtenidas para la alúmina sinterizada a distintas velocidades y normalizadas a un espesor de 0.8 mm empleando la ecuación (6.1). Se observa que a mayor velocidad de calentamiento, menor es el valor de la transmitancia.

$$T = (1-R_s) * (T_{medida}/(1-R_s))^{t/d} \quad (6.1)$$

Donde,

T : Transmitancia corregida

$R_s = (n-1)^2/(n^2+1)$; n: índice de refracción

t: 0.8 mm

d: espesor de la muestra

Para obtener un material transparente es necesario que la porosidad sea inferior a un 0.05%²⁰. Dado que el método de Arquímedes es un método que no permite distinguir diferencias de 0.02% en valores de densidad debido al propio error en la medida, es necesario recurrir a técnicas de dispersión de luz para poder cuantificar la densidad en materiales muy próximos a la densidad teórica. Por esta razón y con el objetivo de cuantificar la porosidad y la distribución de poros en estos materiales, se han simulado los espectros experimentales en base a un modelo teórico, explicado en el capítulo de conceptos teóricos (apartado 4.8d) y dando como parámetros de entrada, los valores de tamaño de grano promedio y de dispersión obtenidos experimentalmente e indicados en la tabla 6.1. En la tabla 6.2 se presentan los valores de porosidad y tamaño de poro promedio obtenidos a partir de la simulación que mejor se ajusta a los datos experimentales.

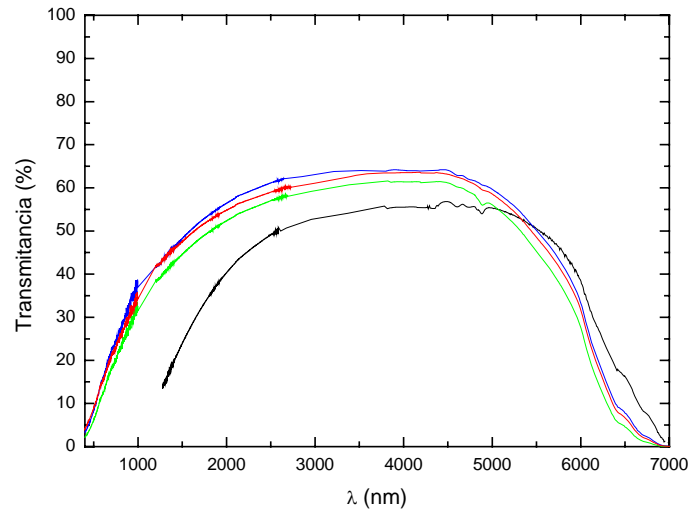


Figura.-6.6. Espectros de transmitancia en línea para la alúmina pura sinterizada a 1200 °C/20'/80 MPa a distintas velocidades de sinterización: 4 °C/min (línea roja), 8 °C/min (línea verde), 25 °C/min (línea azul) y 100 °C/min (línea negra).

TRATAMIENTO TÉRMICO	TAMAÑO DE GRANO (MICRAS)	TAMAÑO DE PORO (nm)	POROSIDAD (%)	DISPERSIÓN DE TAMAÑO DE PORO	DENSIDAD (%)
1200 °C/20'/80 MPa 4 °C/min	0.55 ± 0.10	60	0.02	20	99.98
1200 °C/20'/80 MPa 8 °C/min	0.55 ± 0.10	70	0.02	23	99.98
1200 °C/20'/80 MPa 25 °C/min	0.65 ± 0.10	60	0.02	20	99.98
1200 °C/20'/80 MPa 100 °C/min	0.70 ± 0.10	50	0.15	17	99.85

Tabla 5.2. Datos tamaño de poro, porosidad y distribución de tamaños de poro obtenidos a partir del modelo teórico.

La observación más relevante es que empleando rampas de temperaturas de 100 °C/min el valor de porosidad es muy superior al de las muestras sinterizadas con rampas más lentas, es decir, no se da tiempo a lograr una densificación completa. El empleo de velocidades de calentamiento muy rápidas (100 °C/min), dificulta la difusión atómica alcanzando densidades finales menores lo que implica mayores defectos^{12,19} y, en consecuencia, mayor porosidad en los materiales sinterizados. Esto se debe a que el

tiempo de calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura de sinterización es demasiado corto para alcanzar una completa densificación. Sin embargo, a velocidades de calentamiento más bajas se alcanzan densidades finales muy próximas a la teórica, siendo el tamaño de grano la única diferencia relevante entre la muestra sinterizada a 25 °C/min y las sinterizadas a 4 y 8 °C/min. Las diferencias entre las muestras sinterizadas a 4 y 8 °C/min son mínimas, aunque la tendencia a la reducción del tamaño de poro promedio en la muestra sinterizada a menor velocidad es la esperada.

Con el objetivo de obtener materiales con mayores valores de transmitancia, es necesario eliminar la porosidad residual existente. You Zhou y colaboradores^{21,22} han estudiado la influencia de la velocidad de calentamiento sobre la sinterización de la alúmina por SPS y concluyeron que durante las etapas iniciales del proceso de sinterización, justo al inicio de la densificación, el empleo de rampas de calentamiento rápidas permite alcanzar densidades más altas debido a que se favorece la formación de cuellos entre las partículas y, por lo tanto, la contracción comienza a temperaturas menores. Sin embargo, en la etapa final del proceso de sinterización, donde se ha alcanzado un alto grado de densificación, es necesario emplear velocidades lentas para conseguir cerrar la porosidad existente y obtener una mayor densidad en el material. Durante la sinterización en estado sólido son varios los mecanismos que pueden tener lugar: difusión superficial, difusión por borde de grano, evaporación-condensación y difusión volumétrica. Algunos contribuyen a la contracción y densificación del material mientras que otros favorecen el crecimiento de grano. Por tanto, para conseguir una densificación sin crecimiento de grano es necesario evitar unos, como la difusión superficial y la difusión volumétrica, y favorecer otros, como la difusión por borde de grano. Por otra parte, es bien conocido que cada uno de los mecanismos de difusión atómica gobierna en una etapa determinada del proceso de sinterización. Así, la difusión superficial domina a bajas temperaturas y al comienzo de la sinterización²³. Este mecanismo favorece la formación de aglomerados y no densifica el material, retardando la sinterización y haciendo que se necesite una mayor temperatura o mayor tiempo para conseguir un material denso, mientras que la difusión por borde de grano es el principal mecanismo de densificación durante la etapa intermedia de la sinterización²⁴.

Por lo tanto, se ha planteado estudiar cómo afecta una modificación de la velocidad de calentamiento sobre los valores de transmitancia, empleando una

combinación de velocidades, rápida al principio de la sinterización y una velocidad lenta a partir de la temperatura a la que se produce la máxima velocidad de contracción, 1000 °C según la figura 6.4b. Se ha elegido este estadio de la sinterización para realizar este cambio de velocidad debido a que en este momento se han formado prácticamente la totalidad de cuellos entre los granos²⁵, de forma que existe un número suficiente de bordes de grano y se inicia la etapa intermedia de la sinterización, comenzando a gobernar la difusión por borde de grano, mecanismo que favorece la densificación.

En la tabla 6.3 se muestran las condiciones de sinterización ensayadas, así como los datos obtenidos de dureza y tamaño de grano para cada una de ellas. Se observa que todas las muestras presentan valores de dureza muy elevados ya que la densidad es muy alta y el tamaño de grano es pequeño.

TRATAMIENTO TÉRMICO	TAMAÑO DE GRANO (MICRAS)	DUREZA (GPa)
1200 °C/20'/80 MPa 100 °C/min	0.70 ± 0.10	24.0 ± 0.8
1200 °C/20'/80 MPa 100 y 4 °C/min	0.60 ± 0.10	24.1 ± 0.7
1200 °C/20'/80 MPa 100 y 8 °C/min	1.10 ± 0.10	24.3 ± 0.9
1200 °C/20'/80 MPa 4 y 100 °C/min	1.15 ± 0.10	24.0 ± 0.7
1200 °C/20'/80 MPa 25 y 8 °C/min	0.68 ± 0.10	243.1 ± 0.9

Tabla.-6.3. Datos de tamaño de grano y dureza en función de la velocidad de sinterización para la alúmina sin dopar.

En la figura 6.7 se muestran las superficies de fractura de las muestras sinterizadas con diferentes velocidades de sinterización. Se puede ver granos equiaxiales, con bordes rectos y un modo de fractura bimodal en todos los casos.

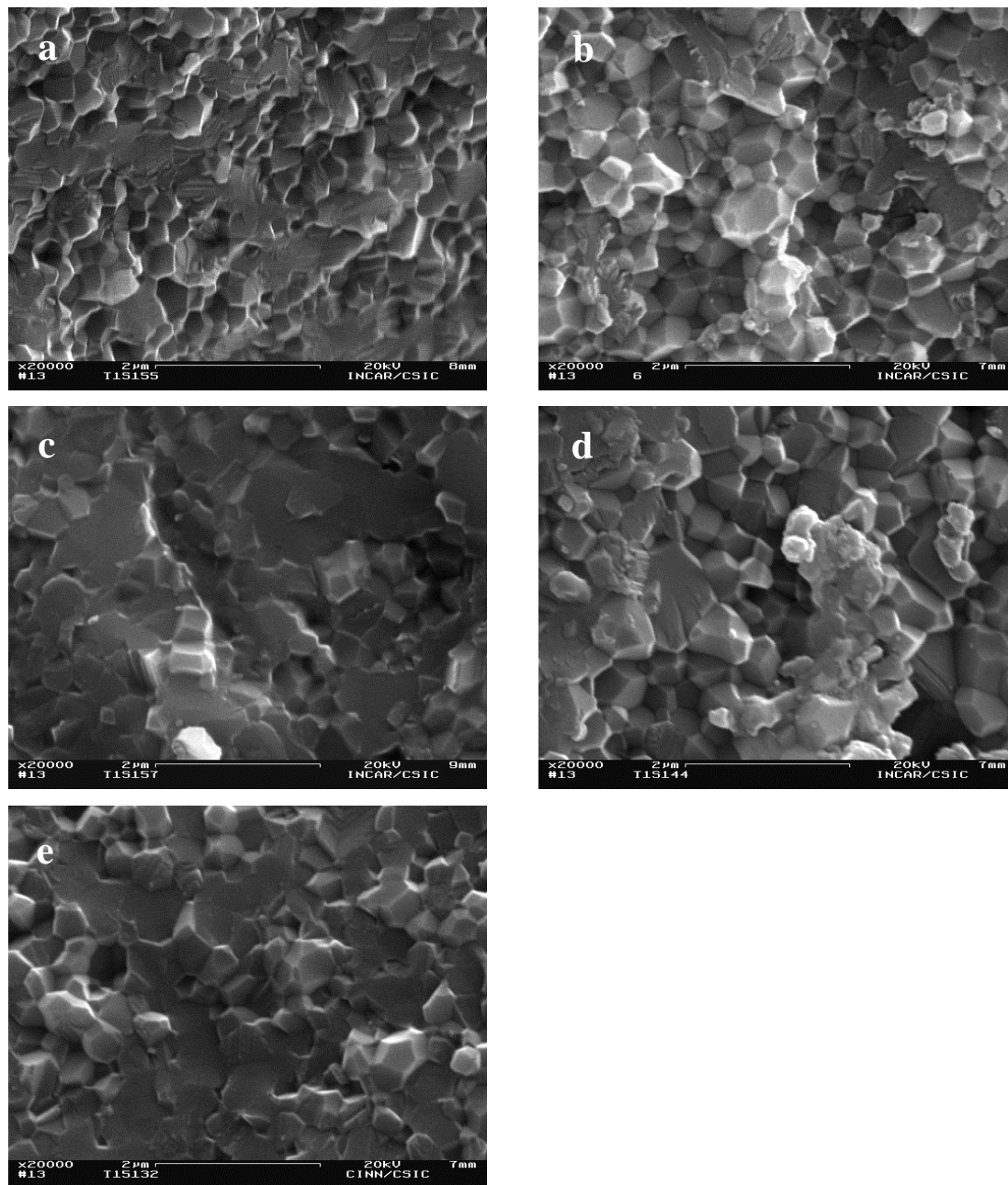


Figura.-6.7.- Superficies de fractura obtenidas por MEB para la alúmina pura sinterizadas a 1200 °C/20' /80 MPa y distintas velocidades de sinterización: 100 °C/min (a), 100 y 4 °C/min (b), 100 y 8 °C/min (c), 4 y 100 °C/min (d) y 25 y 8 °C/min (e).

En la figura 6.8 se muestran las curvas de transmitancia medidas en el intervalo 400-7500 nm obtenidas para la alúmina sinterizada a distintas velocidades y normalizadas a un espesor de 0.8 mm según la ecuación 6.1, anteriormente indicada.

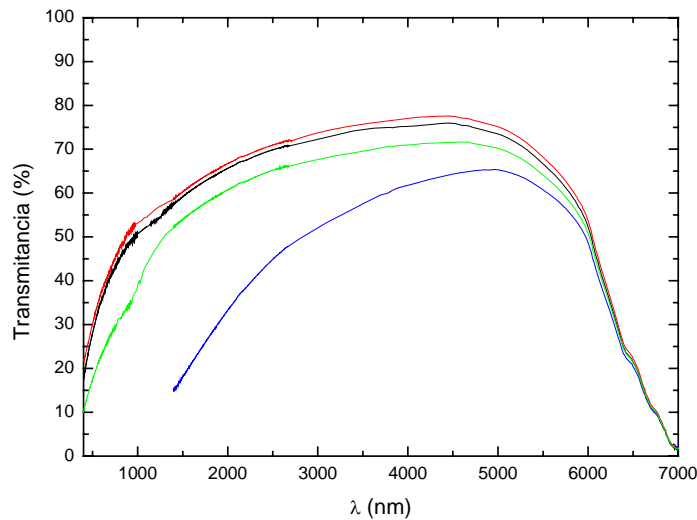


Figura.-6.8. Espectros de transmitancia en línea para la alúmina pura sinterizada a 1200 °C/20'/80 MPa a distintas velocidades de sinterización; 25 y 8 °C/min (línea negra), 100 y 4 °C/min (línea roja), 100 y 8 °C/min (línea verde) y 4 y 100 °C/min (línea azul).

Los resultados de la figura 6.8 muestran que este cambio de velocidad permite mejorar los valores de transmitancia notablemente debido a que el material pasa rápido por el régimen de baja temperatura donde dominan los mecanismos de crecimiento de grano y alcanza rápido la etapa intermedia donde comienzan a gobernar los mecanismos de densificación. Con este tipo de tratamiento se observa un aumento en el valor de la transmitancia de un 20% respecto de las muestras sinterizadas a velocidad constante, alcanzándose transmitancias del 78% en la región del IR y del 37% a 640 nm. En la tabla 6.4 se comparan los resultados de tamaño de poro, porosidad y distribución de tamaños de poro obtenidos para las muestras anteriores. Comparando los resultados de porosidad obtenidos en este caso con los que se muestran en la tabla 6.3 para muestras de alúmina sinterizadas a velocidad constante durante todo el proceso, se puede confirmar que el cambio de velocidad ha permitido reducir el intervalo donde gobiernan los mecanismos de crecimiento de grano y dar más tiempo a que gobiernen los mecanismos de densificación mediante el empleo de velocidades de sinterización rápidas al principio y lentas al final, reduciendo aún más la porosidad, alcanzando densidades superiores al 99.99% y reduciendo el tamaño de poro promedio a 30 nm.

TRATAMIENTO TÉRMICO	TAMAÑO DE GRANO (MICRAS)	TAMAÑO DE PORO (nm)	POROSIDAD (%)	DISPERSIÓN DE TAMAÑO DE PORO	DENSIDAD (%)
1200 °C/20'/80 MPa 100 y 4 °C/min	0.60 ± 0.10	30	0.005	10	99.995

Tabla.-6.4. Datos tamaño de poro, porosidad y distribución de tamaños de poro obtenidos a partir del modelo teórico.

Una vez fijada la rampa de velocidad que permite alcanzar los valores de transmitancia más elevados se ha estudiado el efecto del tiempo de estancia a la máxima temperatura de sinterización. En la tabla 6.5 se muestran las condiciones de sinterización ensayadas, así como los datos obtenidos de dureza y tamaño de grano para cada una de ellas.

TRATAMIENTO TÉRMICO	TAMAÑO DE GRANO (MICRAS)	DUREZA (GPa)
1200 °C/5'/80 MPa 100 y 4 °C/min	0.40 ± 0.20	24.1 ± 0.9
1200 °C/20'/80 MPa 100 y 4 °C/min	0.60 ± 0.10	24.1 ± 0.7
1200 °C/40'/80 MPa 100 y 4 °C/min	1.40 ± 0.20	23.6 ± 0.7

Tabla.-6.5. Datos de tamaño de grano y dureza en función del tiempo de estancia durante sinterización para la alúmina sin dopar.

En la figura 6.9 se muestra las superficies de fractura de las muestras sinterizadas a distintos tiempos de estancia. Se observa que tras 5 y 20 minutos de estancia (figura 6.9a y b, respectivamente) el tamaño de grano es del mismo orden e inferior a la micra. En el caso de una estancia de 40 minutos (figura 6.9c), se ha producido un importante aumento del tamaño de grano, siendo superior a la micra debido a que el último mecanismo de difusión atómica que tiene lugar durante la sinterización, la difusión por volumen o volumétrica, tiene una gran relevancia en esta etapa de la sinterización.

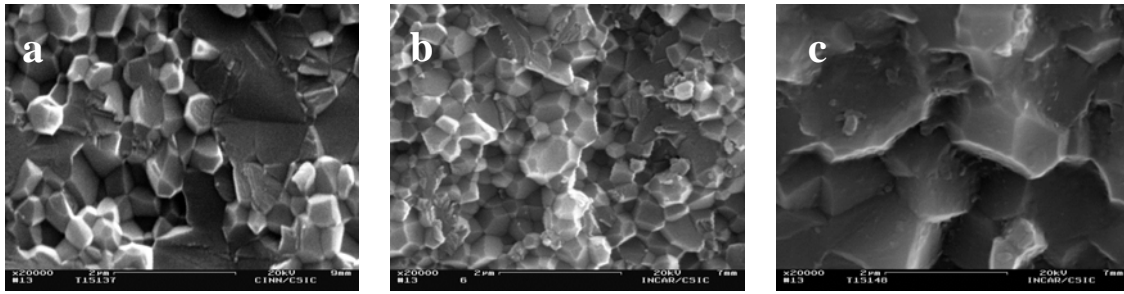


Figura.-6.9. Superficies de fractura obtenidas por MEB para la alúmina sinterizada a 1200 °C y con distintos tiempos de estancia (a) 5 minutos, (b) 20 minutos y (c) 40 minutos.

En la figura 6.10 se muestran los resultados de transmitancia normalizados a un espesor de 0.8 mm en función del tiempo de estancia tras una sinterización a 1200 °C y con una velocidad de calentamiento de 100 y 4 °C/min, cambiando la rampa de calentamiento a 1000 °C.

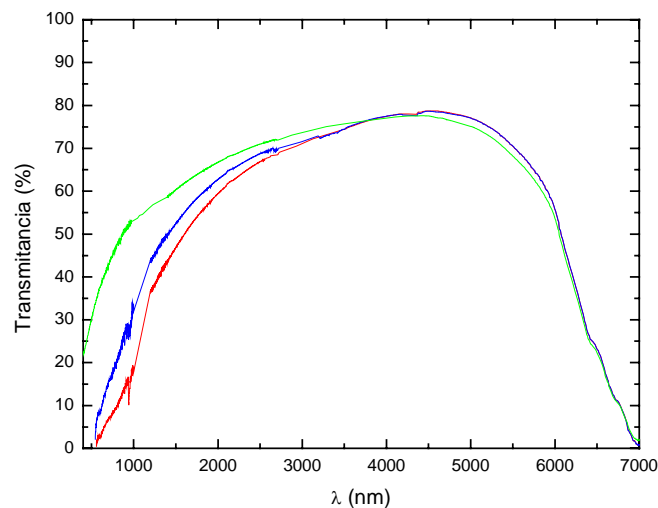


Figura.-6.10. Espectros de transmitancia en línea para la alúmina pura sinterizada a 1200 °C, con una presión de 80 MPa, con una rampa de calentamiento de 100 y 4 °C/min a distintos tiempos de estancia; 5 min (línea roja), 20 min (línea verde) y 40 min (línea azul).

Se observa que una estancia de 20 minutos a la máxima temperatura de sinterización permite alcanzar el mayor valor de transmitancia. El empleo de estancias demasiado cortas (5 minutos) o demasiado largas (40 minutos) a la máxima temperatura de sinterización hace que la transmitancia decaiga casi un 30% aproximadamente a 640 nm.

En la tabla 6.6 se proporcionan los datos que corresponden al mejor ajuste a las curvas experimentales (figura 6.10), siguiendo el modelo descrito en el capítulo de conceptos teóricos. Se observa que la muestra obtenida tras una estancia de 5 minutos a la máxima temperatura presenta una porosidad residual superior (0.06%) a la obtenidas tras 20 y 40 minutos de estancia y un mayor tamaño de poro, 60 nm, indicando que dicha estancia no es suficiente para alcanzar una completa densificación, haciendo incluso que en el visible la transmitancia sea muy baja. Por otra parte, cuando las estancias son de 20 y 40 minutos, la porosidad es muy similar, del orden del 0.01%, las diferencias siendo debidas posiblemente al propio error experimental durante el procesamiento. La principal diferencia entre estas muestras radica en el tamaño de grano, que, al pasar de 20 a 40 minutos de estancia, duplica su valor promedio, superando la micra. Esto da lugar a que la transmitancia en el visible sea prácticamente nula a un espesor de 0.8 mm.

TRATAMIENTO TÉRMICO	TAMAÑO DE GRANO (MICRAS)	TAMAÑO DE PORO (nm)	POROSIDAD (%)	DISPERSIÓN DE TAMAÑO DE PORO	DENSIDAD (%)
1200 °C/5'/80 MPa 100 y 4 °C/min	0.40 ± 0.20	60	0.06	20	99.94
1200 °C/20'/80 MPa 100 y 4 °C/min	0.60 ± 0.10	30	0.005	10	99.995
1200 °C/40'/80 MPa 100 y 4 °C/min	1.40 ± 0.20	30	0.02	10	99.98

Tabla.-6.6. Datos tamaño de poro, porosidad y distribución de tamaños de poro obtenidos a partir del modelo teórico.

Una vez determinadas las mejores condiciones de sinterización que permiten obtener una muestra transparente, se aplican dichas condiciones a los materiales alúmina dopada con 0.1, 1 y 10% de etóxido de aluminio y secados mediante el empleo de freeze-drying. Al igual que con la alúmina pura, con estos materiales se ha realizado una dilatometría hasta 1400 °C, aplicando una presión de 80 MPa y con una velocidad de 4 °C/min, con el objetivo de determinar la temperatura a la que termina de contraer el material. En la figura 6.11 se muestra el movimiento de pistón y la velocidad en función

de la temperatura de sinterización para la alúmina dopada con 0.1, 1 y 10% de etóxido de aluminio.

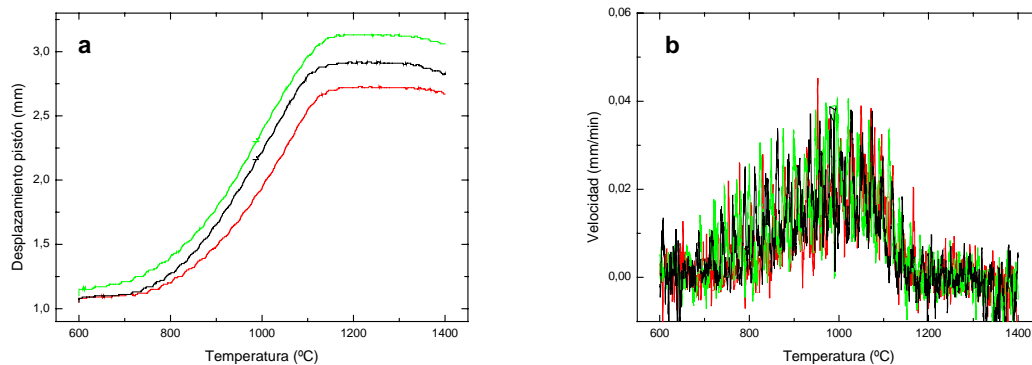


Figura.-6.11. Relación entre el desplazamiento del pistón (a) y la velocidad de contracción (b) con la temperatura de sinterización para la alúmina dopada con 0.1 (línea roja), 1 (línea verde) y 10% (línea negra) de etóxido de aluminio secada mediante freeze-drying sinterizadas a 1400 °C/0'/80MPa.

La figura 6.11b muestra la velocidad de contracción en función de la temperatura de sinterización. Comparando los resultados obtenidos en la figura 6.11 con los obtenidos en la figura 6.4 para la alúmina pura, se observa que la contracción en el caso de la alúmina dopada con 1 y 10% de etóxido de aluminio comienza a temperaturas menores que en el caso de la alúmina pura y dopada con 0.1% de etóxido de aluminio, de forma que la máxima velocidad de contracción ocurre a temperaturas más bajas; sin embargo esto no significa necesariamente que las muestras comiencen a densificar primero. Las muestras de alúmina dopada presentan una densidad en verde menor que la alúmina pura y esta diferencia corresponde más a una reorganización de los granos de la alúmina en el cuerpo en verde que al proceso de sinterización.

También se aprecia que la alúmina dopada termina de contraer a temperaturas ligeramente superiores a la alúmina pura, indicando que el auto-dopaje aumenta la barrera energética para la difusión atómica, ya que la deposición de nanopartículas de α -alúmina ha modificado la morfología de los granos dificultando la difusión atómica y haciendo que ésta ocurra a mayores temperaturas.

Tras los resultados dilatométricos se observa que a 1200 °C las muestras de alúmina dopada con los distintos porcentajes de agente dopante han completado la

sinterización. Siguiendo el ciclo óptimo que se ha obtenido para la alúmina pura, se han sinterizado las muestras de alúmina dopada.

En la tabla 6.7 se muestran las condiciones de sinterización ensayadas, así como los datos obtenidos de dureza y tamaño de grano para cada una de ellas.

MUESTRA	TAMAÑO DE GRANO (MICRAS)	DUREZA (GPa)
Al ₂ O ₃ pura	0.60 ± 0.10	24.1 ± 0.7
Al ₂ O ₃ + 0.1% etóxido de aluminio	0.60 ± 0.10	23.9 ± 0.6
Al ₂ O ₃ + 1% etóxido de aluminio	0.55 ± 0.20	23.3 ± 0.6
Al ₂ O ₃ + 10% etóxido de aluminio	0.60 ± 0.20	23.1 ± 0.9

Tabla 6.7. Datos de tamaño de grano y dureza para la alúmina pura y dopada con 0.1, 1 y 10% de etóxido de aluminio.

En la figura 6.12 se muestran las superficies de fractura de la alúmina dopada con 0.1, 1 y 10% de etóxido de aluminio obtenidas por microscopía electrónica de barrido. Se obtiene un material con granos equiaxiales y bordes rectos. Hay un tipo de fractura bimodal en el caso de la alúmina dopada con el 1 y 10% y predomina la fractura intergranular en el caso de la alúmina dopada con el 0.1% de etóxido de aluminio. Comparando estas fotografías con la obtenida para la alúmina pura sinterizada en las mismas condiciones (ver figura 6.7b), el tamaño de grano que ha roto mediante fractura transgranular en el caso de la alúmina pura es mucho mayor que en la alúmina dopada, lo que indica que en la alúmina pura existían mayor número de agregados de granos con la misma orientación cristalográfica.

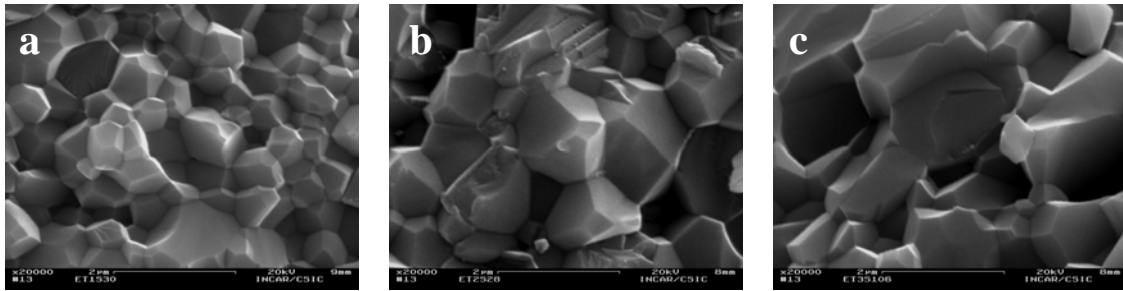


Figura.-6.12. Superficies de fractura obtenidas por MEB para la alúmina dopada con 0.1 (a), 1 (b) y 10% (c) de etóxido de aluminio y sinterizadas a 1200 °C con una presión de 80 MPa, una estancia de 20 minutos y una velocidad de 100 y 4 °C/min.

Las imágenes de la figura 6.12 muestran que el 0.1% de etóxido de aluminio es el porcentaje más adecuado ya que permite el mejor control del tamaño de grano. Esto conduce a una mayor transmitancia tal y como se muestra en la figura 6.13. Como en los apartados anteriores, los valores de transmitancia han sido normalizados a un espesor de 0.8 mm.

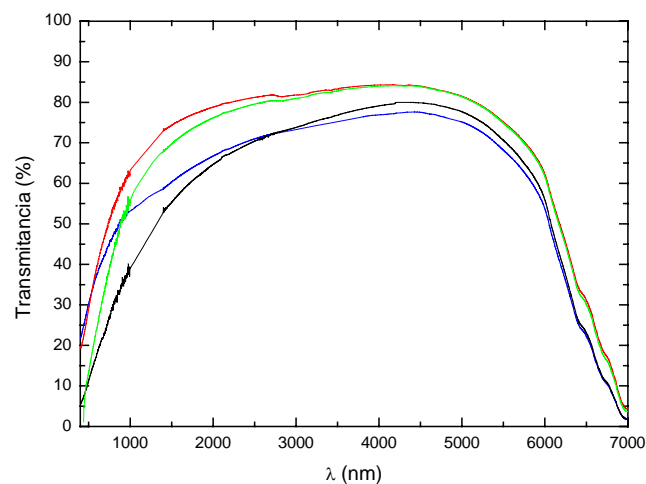


Figura.-6.13. Espectros de transmitancia en línea para la alúmina pura (línea azul) y dopada con 0.1% (línea roja), 1% (línea verde) y 10% (línea negra) de etóxido de aluminio y sinterizadas a 1200 °C/20'/80 MPa con una velocidad de 100 y 4 °C/min.

Los datos de transmitancia mostrados en la figura 6.13 indican que el dopaje mejora el valor de transmitancia frente a la alúmina pura. Sin embargo, en la región del visible el valor de la transmitancia de las muestras dopadas decae más rápidamente, a excepción de la alúmina dopada con el 0.1%.

En la tabla 6.8 se muestran los resultados calculados a partir del modelo teórico que mejor reproducen las curvas de transmitancia de la figura 6.14.

MUESTRA	TAMAÑO DE GRANO (MICRAS)	TAMAÑO DE PORO (nm)	POROSIDAD (%)	DISPERSIÓN DE TAMAÑO DE PORO	DENSIDAD (%)
Al ₂ O ₃ pura	0.60 ± 0.10	30	0.005	10	99.995
Al ₂ O ₃ + 0.1% etóxido de aluminio	0.60 ± 0.10	10	0.001	3.3	99.999
Al ₂ O ₃ + 1% etóxido de aluminio	0.55 ± 0.20	50	0.01	16.7	99.99
Al ₂ O ₃ + 10% etóxido de aluminio	0.60 ± 0.20	40	0.02	13.3	99.98

Tabla.-6.8. Datos tamaño de poro, porosidad y distribución de tamaños de poro obtenidos a partir del modelo teórico.

La alúmina dopada con el 0.1% de etóxido de aluminio presenta una transmitancia superior a la alúmina no dopada ya que tiene una menor porosidad (0.001%) y un menor tamaño de poro (10 nm), mientras que el tamaño de grano es muy parecido. Los materiales dopados con el 1 y 10% de etóxido de aluminio presentan porosidades de 0.01% y 0.02% respectivamente, que son ligeramente superiores a la porosidad de la alúmina pura, lo que explica que el valor de transmitancia decaiga rápidamente en el visible para estos porcentajes de agente dopante. Una explicación a este resultado es que el dopaje de la alúmina con etóxido de aluminio permite controlar el crecimiento del tamaño de grano, obteniendo tras el proceso de sinterización muestras con un tamaño de partícula más pequeño. Sin embargo, el dopaje retrasa la sinterización necesitando temperaturas más altas para conseguir muestras densas y/o modificar las condiciones de sinterización para conseguir eliminar la porosidad residual existente.

Para conseguir una mayor densidad en el caso de las muestras dopadas especialmente con el 1 y 10% de etóxido de aluminio, se han incrementado las condiciones de sinterización en términos de vacío y presión. Para ello, se ha empleado un equipo de sinterización denominado Dr. Sinter 2050 (Sumitomo Coal Mining Co. Ltd, Japón) que permite trabajar en alto vacío (10^{-6} mbar) y altas presiones (la máxima presión permitida es de 600 MPa aproximadamente) en colaboración con la Universidad

de Estocolmo. Se espera que en estas condiciones de alto vacío y elevada presión permitan reducir aún más la porosidad residual existente.

Para realizar los ensayos, se han introducido 0.9 gramos de material sometido a freeze-drying en un molde de grafito de 12 mm de diámetro interno y se ha realizado un estudio dilatométrico hasta 1400 °C, con una rampa de calentamiento de 50 °C/min y una presión de 50 MPa, con el objetivo de determinar la ventana de temperaturas adecuada para la sinterización de los materiales. En la figura 6.14a y b se muestran las curvas de sinterización dinámica y de velocidad en función de la temperatura de sinterización, respectivamente para la alúmina pura y dopada con el etóxido de aluminio (0.1, 1 y 10% de etóxido de aluminio) tras el proceso de freeze-drying.

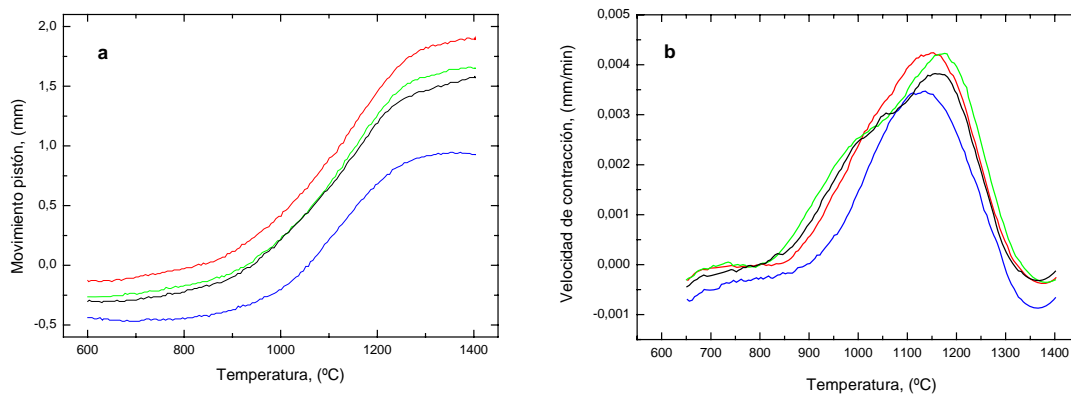


Figura.-6.14. Movimiento del pistón (a) y velocidad de contracción (b) en función de la temperatura de sinterización para la alúmina pura (línea azul) y dopada con 0.1 (línea roja), 1 (línea verde) y 10% (línea negra) de etóxido de aluminio con freeze-drying sinterizadas a 1400 °C/0'50 MPa.

Los resultados mostrados en la figura 6.14b indican que la contracción de la alúmina pura y dopada con los distintos porcentajes del etóxido de aluminio comienzan a distintas temperaturas. Aparentemente, la alúmina dopada comienza a contraer a menores temperaturas. Sin embargo, esto no significa que las muestras dopadas empiecen a sinterizar sino que es debido a que las densidades en verde de las muestras de alúmina dopada (56.33, 53.90 y 56.63% para el 0.1, 1 y 10% de etóxido de aluminio, respectivamente) son menores que la de la alúmina pura (72.10%). Esta contracción está relacionada con una reorganización de los granos en el cuerpo en verde debido a un peor empaquetamiento y una distribución no homogénea de las partículas, más que con una sinterización del material.

A partir de los resultados dilatométricos mostrados en la figura 6.14 es posible determinar la temperatura final de sinterización definida como la temperatura mínima a la que se completa el ciclo de sinterización. Esta temperatura se ha determinado para cada una de las muestras. En la tabla 6.9 se indican los tratamientos térmicos realizados para las muestras de alúmina pura y dopada con el etóxido de aluminio así como las densidades de la muestra sinterizada para cada uno de los tratamientos térmicos realizados. También se muestran los datos de tamaño de grano y dureza medidos. Se observa que los valores de dureza de los materiales obtenidos tras una sinterización mediante SPS son superiores a los obtenidos en la sinterización convencional, debido a que las tensiones generadas tras la sinterización por plasma suponen un reforzamiento en el material que mejora las propiedades mecánicas.

MUESTRA	TRATAMIENTO TÉRMICO	TAMAÑO DE GRANO (MICRAS)	DUREZA (GPa)
Al ₂ O ₃ pura	1150 °C/5'/125 Mpa 100 °C/min	0.65 ± 0.15	24.2 ± 0.1
Al ₂ O ₃ + 0.1% etóxido de aluminio	1250 °C/3'/125 Mpa 100 °C/min	0.60 ± 0.10	24.0 ± 0.2
Al ₂ O ₃ + 1% etóxido de aluminio	1275 °C/3'/125 Mpa 100 °C/min	0.55 ± 0.20	24.7 ± 0.5
Al ₂ O ₃ + 10% etóxido de aluminio	1300 °C/5'/125 Mpa 100 °C/min	0.70 ± 0.20	23.6 ± 0.6

Tabla.-6.9. Datos de densidad, tamaño de grano y dureza para la alúmina pura y dopada con 0.1, 1 y 10% de etóxido de aluminio.

En la figura 6.15 se muestran las superficies de fractura de las muestras de alúmina pura y dopada con 0.1, 1 y 10% de etóxido de aluminio obtenidas por MEB.

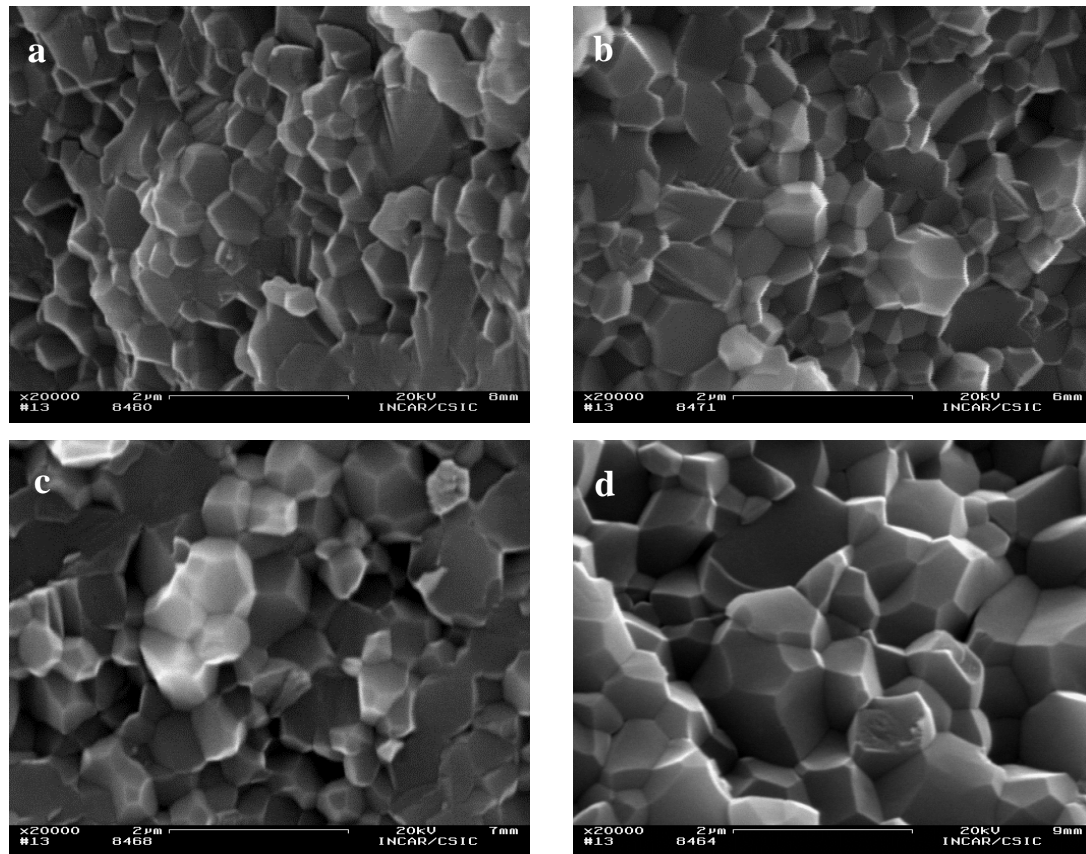


Figura.-6.15. Superficies de fractura obtenidas por MEB para la alúmina pura (a) y dopada con 0.1 (b), 1 (c) y 10% (d) de etóxido de aluminio con freeze-drying y tras un ataque térmico a 1100 °C/2 h 10 °C/min

Tal y como se muestra en la figura 6.15, tanto la alúmina pura como dopada con 0.1, 1 y 10% de etóxido de aluminio presenta granos equiaxiales, con bordes de grano rectos formando ángulos de 120° aproximadamente, indicando que se ha llegado a una situación de equilibrio termodinámico. Respecto al tipo de fractura, tanto en el caso de la alúmina pura como dopada existe un tipo de fractura bimodal, es decir, hay granos que rompen de forma transgranular mientras que otros rompen intergranularmente. Este tipo de fractura bimodal es más evidente en el caso de la alúmina pura.

Con el objetivo de poder determinar la porosidad existente se ha revelado el borde de grano de las muestras de alúmina pura y dopada con 0.1, 1 y 10% de etóxido de aluminio sometidas a freeze-drying, se ha realizado un ataque térmico de las mismas a 1100 °C durante 2 h de estancia y una velocidad de 10 °C/min. Las microestructuras obtenidas por MEB se muestran en la figura 6.16.

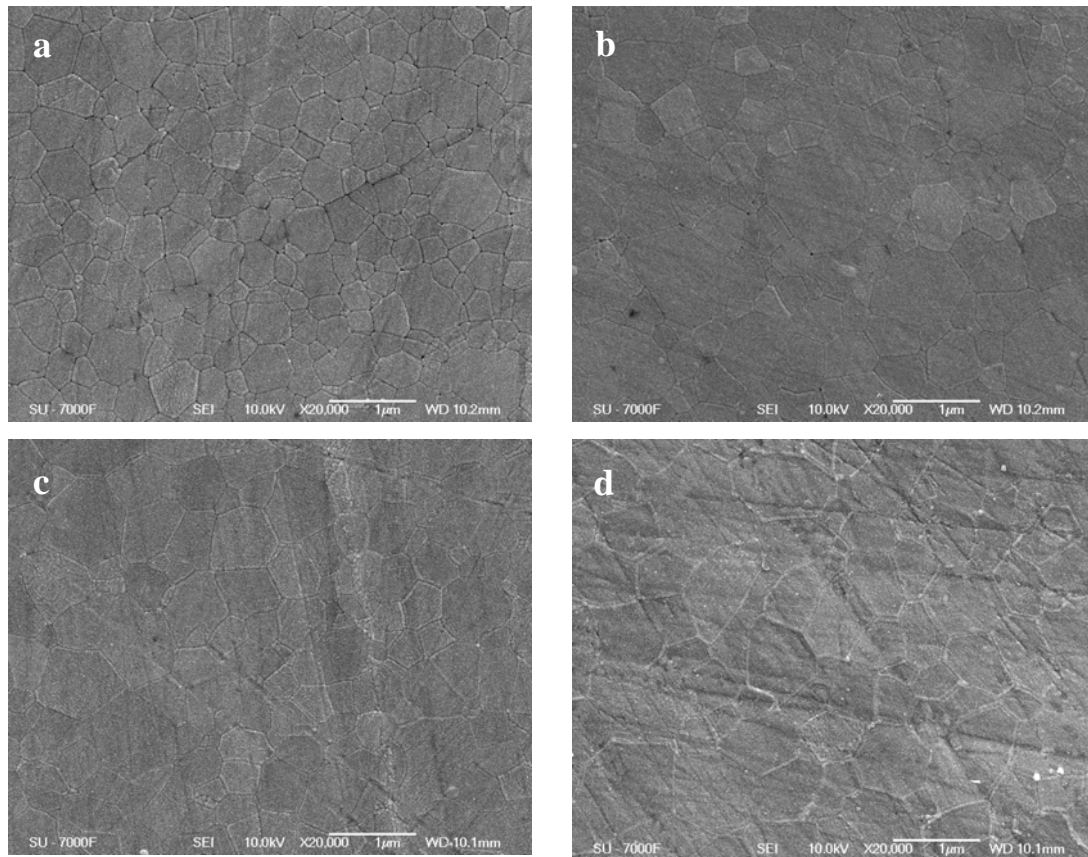


Figura.-6.16. Microestructuras obtenidas por MEB para la alúmina pura (a) y dopada con 0.1 (b), 1 (c) y 10% (d) de etóxido de aluminio con freeze-drying y tras un ataque térmico a 1100 °C/2 h 10 °C/min

La alúmina dopada presenta menor porosidad residual que la alúmina pura y se puede concluir que el 1% de etóxido de aluminio es el porcentaje de dopante más adecuado ya que las muestras presentan una menor porosidad residual.

La figura 6.17 muestra el espectro de transmitancia de las muestras sinterizadas de acuerdo a los tratamientos indicados en la tabla 6.9 con su espesor normalizado a 0.8 mm. Se observa que, principalmente en el visible y hasta 1000 nm, las muestras dopadas presentan todas valores de transmitancia muy similares, mientras que la alúmina no dopada tiene una transmitancia menor.

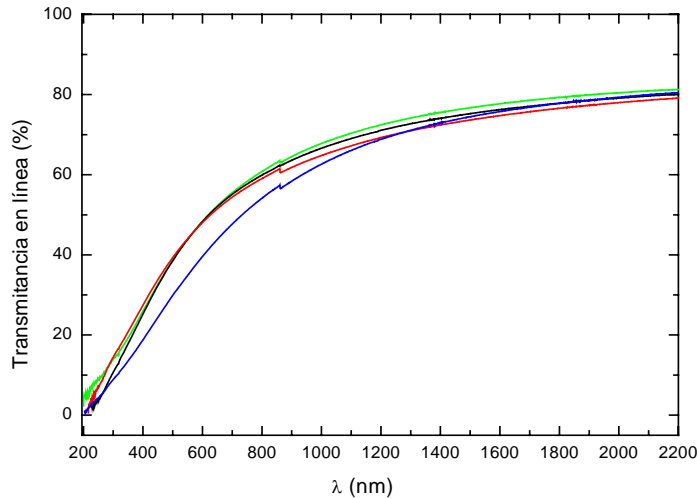


Figura.-6.17. Espectro de transmitancia en línea para la alúmina pura (línea azul) y dopada con 0.1 (línea roja), 1 (línea verde) y 10% (línea negra) de etóxido de aluminio sometidas a freeze-drying.

Análogamente a los casos anteriores, se ha cuantificado la porosidad de cada una de las muestras. En la tabla 6.10 se muestran los resultados obtenidos según el modelo previamente descrito.

TRATAMIENTO TÉRMICO	TAMAÑO DE GRANO (MICRAS)	TAMAÑO DE PORO (nm)	POROSIDAD (%)	DISPERSIÓN DE TAMAÑO DE PORO	DENSIDAD (%)
Al ₂ O ₃ pura	0.65 ± 0.15	10	0.003	3.3	99.997
Al ₂ O ₃ + 0.1% etóxido de aluminio	0.60 ± 0.10	10	0.001	3.3	99.999
Al ₂ O ₃ + 1% etóxido de aluminio	0.55 ± 0.20	10	0.0005	3.3	99.9995
Al ₂ O ₃ + 10% etóxido de aluminio	0.70 ± 0.20	10	0.0005	3.3	99.9995

Tabla.-6.10. Datos tamaño de poro, porosidad y dispersión de tamaños de poro obtenidos a partir del modelo teórico.

Es importante destacar el efecto de las nuevas condiciones de sinterización (alto vacío y alta presión) sobre la densificación y eliminación de la porosidad residual. Se observa que la alúmina dopada con el 0.1% de etóxido de aluminio presenta una

transmitancia superior a la alúmina pura, tal y como ya se había obtenido con las condiciones de sinterización anteriores. Sin embargo, al emplear un alto vacío y una elevada presión ha ayudado a densificar y reducir la porosidad en el caso de la alúmina dopada con el 1 y 10%, potenciando el efecto del agente dopante en el control del crecimiento de grano.

Los datos numéricos obtenidos a partir de las simulaciones muestran que en el caso de la alúmina pura se obtiene una porosidad superior a la de los materiales dopados que, a su vez, presentan valores de porosidad residual mínimos y muy próximos entre sí. De los resultados obtenidos se puede concluir que el 1% de óxido de aluminio es el mejor porcentaje ya que permite obtener valores de transmitancia ligeramente superiores a los otros porcentajes.

Con objeto de mostrar la sensibilidad de la técnica para determinar los valores de porosidad y tamaño de poro promedio, se ha tomado un espectro experimental y se han realizado cambios en estos parámetros alrededor de los mejores ajustes obtenidos. En la figura 6.18 se muestra un ejemplo del ajuste obtenido para la alúmina dopada con el 0.1% de óxido de aluminio y sinterizada a 1200 °C/20'/80 Mpa 100 y 4 °C/min empleando una porosidad de 0.001%, un tamaño de poro de 10 nm y una dispersión en el tamaño de poro de 1/3 del tamaño de poro promedio (curva de cuadros negros). Se observa que si aumentamos la porosidad a 0.03%, con el mismo tamaño de poro y la misma distribución de tamaños de poro, la curva obtenida a partir del modelo (curva de cuadros azules) se aleja de la curva de transmitancia experimental. Esto implica que empleando este formalismo es posible distinguir diferencias en densidad del orden de 0.02%.

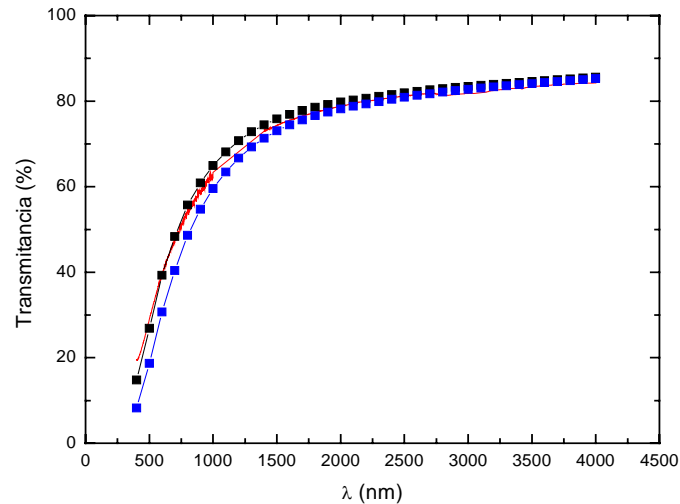


Figura.- 6.18. Espectro de transmitancia en línea obtenida experimentalmente para la alúmina dopada con el 0.1% de óxido de aluminio y sinterizada a 1200 °C/20'/80 Mpa 100 y 4 °C/min (línea roja) y espectros calculados (curvas de puntos).

6.2. MECANISMOS DE DIFUSIÓN ATÓMICA DURANTE LA SINTERIZACIÓN POR PLASMA.

En el capítulo 5 se ha observado que los mecanismos de difusión atómica que predominan durante la sinterización convencional de la alúmina pura, son distintos a los que tienen lugar en el caso de la alúmina dopada con alcóxidos de aluminio. Esta modificación de los mecanismos de difusión permite obtener materiales de alúmina dopada con densidades parecidas a los obtenidos con la alúmina pura, pero con un tamaño de grano más pequeño. Por lo tanto, con el fin de comprobar si la modificación superficial influye en las características finales de la alúmina sinterizada por SPS, se ha hecho un tratamiento térmico de la alúmina pura y dopada con un 10% de óxido de aluminio, hasta 1100 °C con 0 y 30 minutos de estancia y con una mínima presión de contacto de 30 MPa. En la figura 6.19 se muestran las superficies de fracturas de cada una de las muestras obtenidas por microscopía electrónica de barrido.

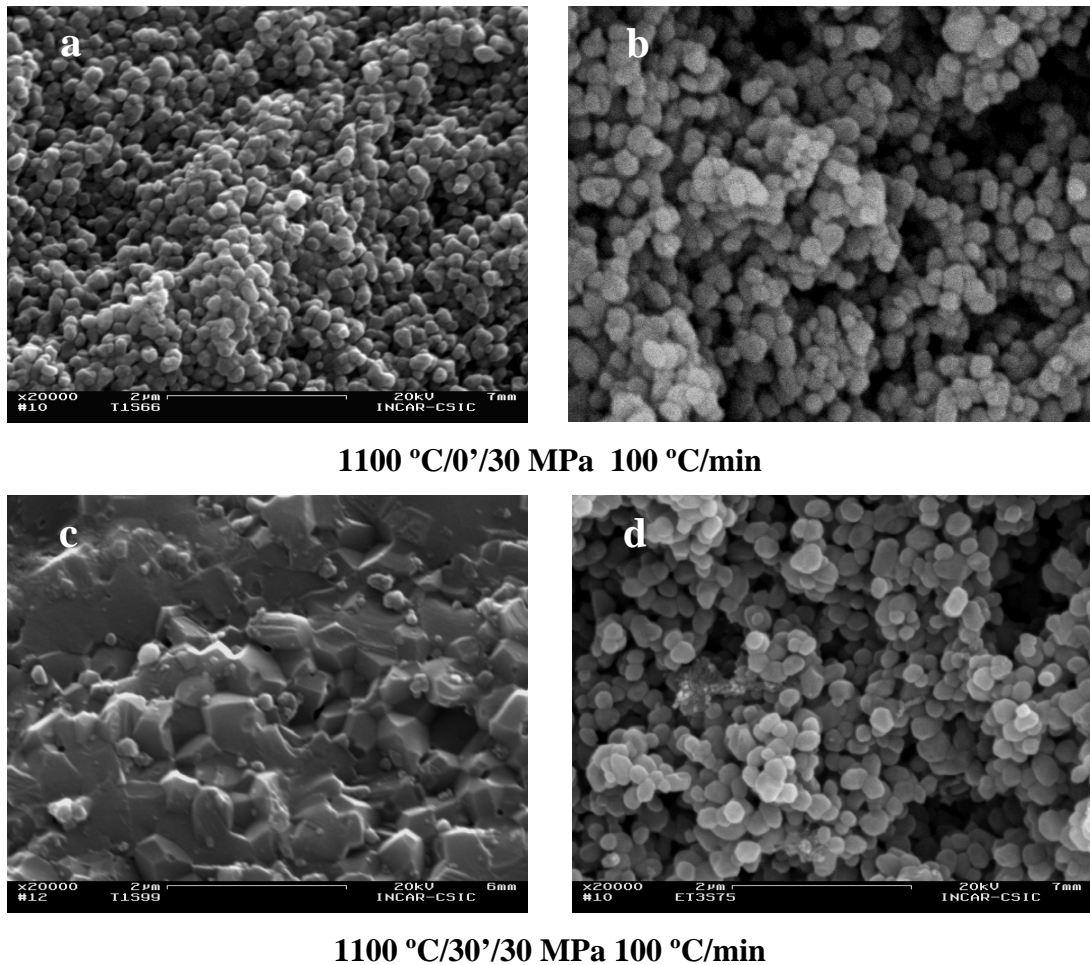


Figura.-6.19.- Superficies de fractura obtenidas por MEB para la alúmina pura (a, c) y la alúmina dopada con 10% de etóxido de aluminio (b, d) sinterizadas por SPS a 1100 °C sin estancia y con estancia de 30'.

En la figura 6.19a y b se observa que la morfología de los granos en el caso de las muestras de alúmina pura y dopada, sinterizadas a 1100 °C sin estancia es muy similar. En este caso se está produciendo la formación de cuellos entre los granos con bordes curvados, lo que indica que no han alcanzado una situación de equilibrio y que son activos para continuar sinterizando. Sin embargo, tras una estancia de 30 minutos (figuras 6.19c y d) se observan diferencias significativas entre las microestructuras. En el caso de la alúmina pura, los granos claramente modifican su forma, con bordes de grano más rectos y con mayores ángulos diedrales significando un mayor grado de densificación del sistema, correspondiendo con la etapa final del proceso de sinterización^{26, 27}. Esta densificación en el caso de la alúmina pura está acompañada de un crecimiento de grano. Por otra parte, la alúmina dopada con el 10% de etóxido de aluminio no muestra cambio en la morfología de los granos y se observa que tras una

estancia de 30 minutos, el tamaño de grano es más pequeño que en el caso de la alúmina pura. En este caso los bordes de grano no son rectos y forman ángulos diedrales menores de 120° , indicando que todavía son reactivos para continuar sinterizando.

Estos resultados demuestran que el etóxido de aluminio empleado como agente dopante retrasa la sinterización de la alúmina. Por una parte, la densidad del cuerpo en verde es menor (55.1% y 49.2% para la alúmina pura y dopada con el 10% de etóxido de aluminio, respectivamente), y por otro lado, tal y como se observa en la figura 6.20 y en las fotos de MET (indicadas en el capítulo 5), el dopaje de la alúmina con etóxido de aluminio modifica la morfología de los granos mediante la deposición de nanopartículas de α -alúmina, haciendo que exista una menor superficie de contacto entre los mismos (figura 6.20b) y, por lo tanto, un menor camino para la difusión atómica, a diferencia de la alúmina sin dopar (figura 6.20a).

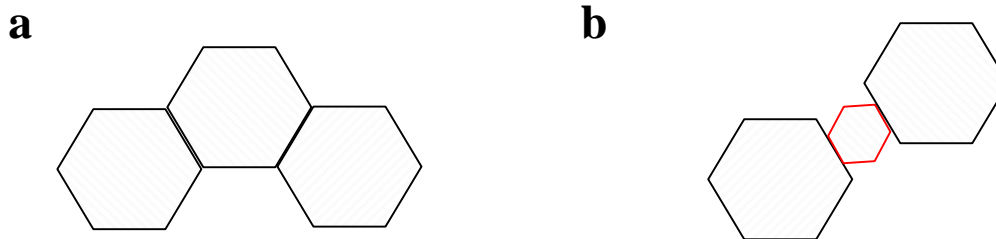


Figura.-6.20. Representación esquemática de la superficie de contacto entre granos de α -alúmina pura (a) y alúmina dopada con 10% de etóxido de aluminio (b).

A la vista de este resultado, se ha estudiado la influencia de la temperatura final de sinterización y el tiempo de estancia en la densidad y tamaño de grano de las muestras de alúmina pura y dopada obtenidas mediante SPS. La figura 6.21 muestra el valor de densidad frente al tamaño de grano para la alúmina pura y la alúmina dopada con un 10% del etóxido de aluminio y ambos sinterizados a distintas temperaturas durante 5 minutos. Los datos obtenidos demuestran que el dopaje de la alúmina con el etóxido de aluminio permite obtener materiales con menor tamaño de grano y densidad comparable.

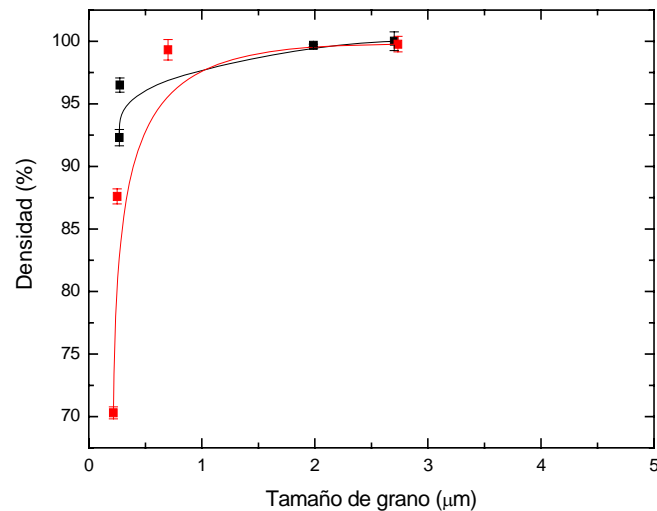


Figura.-6.21. Variación de la densidad en función del tamaño de grano con 5 minutos de estancia para la alúmina pura (■) y dopada con 10% de óxido de aluminio (■).

A partir de los resultados obtenidos en la figura 6.21, se ha completado el estudio de la variación de la densidad y el tamaño de grano en función de la temperatura de sinterización y del tiempo de sinterización tanto para la alúmina sin dopar como dopada con el óxido de aluminio.

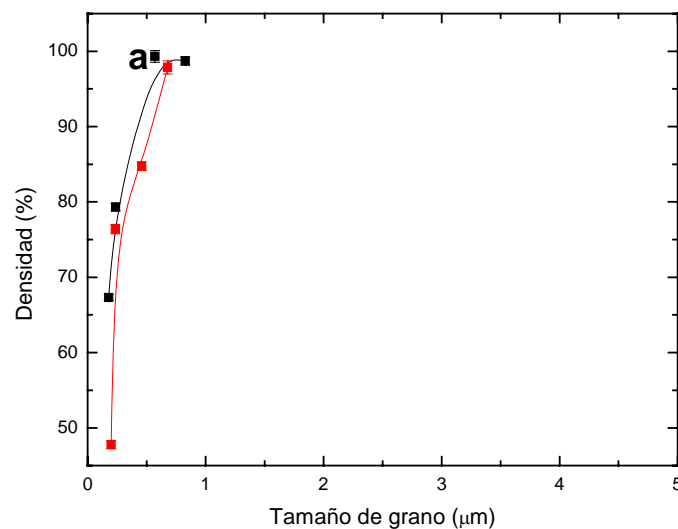


Figura.-6.22. Variación de la densidad en función del tamaño de grano para 0 (a) y 30 (b) minutos de estancia para la alúmina pura (■) y dopada con 10% de óxido de aluminio (■).

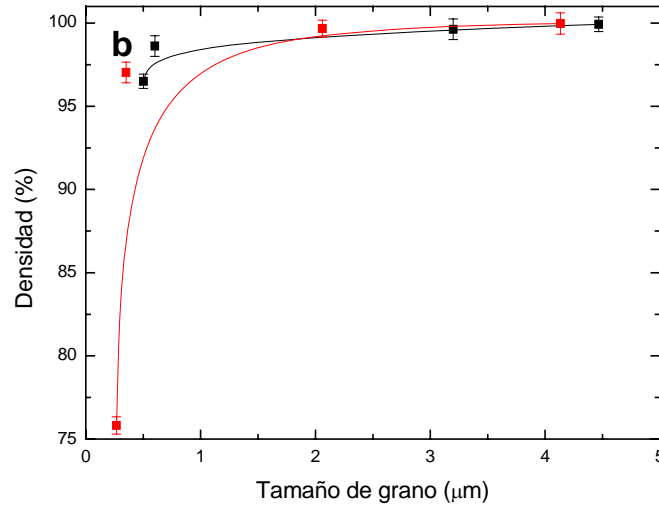
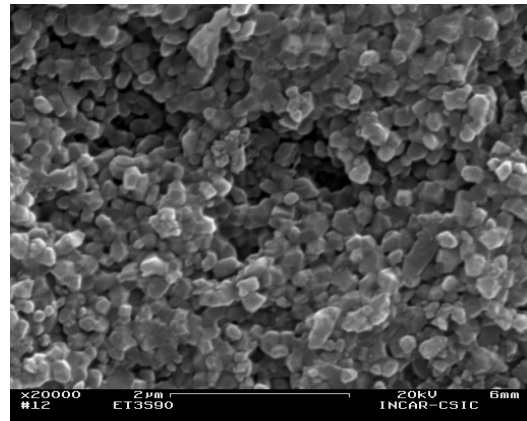
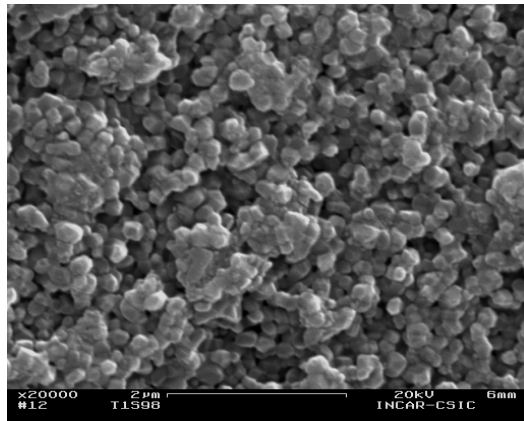


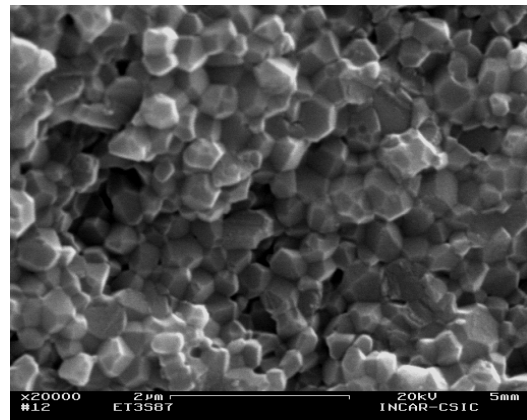
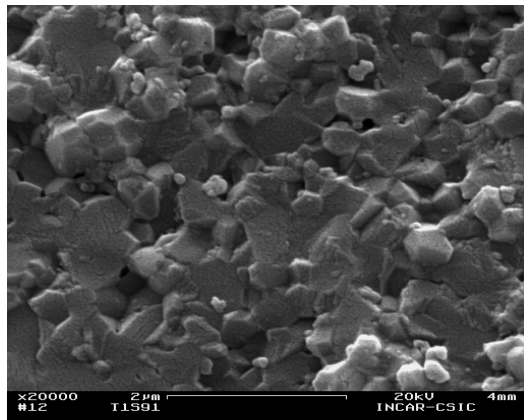
Figura.-6.22 (cont.). Variación de la densidad en función del tamaño de grano para 0 (a) y 30 (b) minutos de estancia para la alúmina pura (■) y dopada con 10% de óxido de aluminio (■).

Para muestras con densidades muy próximas y superiores al 99% tanto en la alúmina pura como dopada se puede observar que en el caso de la alúmina dopada el tamaño de grano es mucho menor, siendo de 700 nm en el caso de la alúmina dopada y de 2 micras aproximadamente en la alúmina pura, tal y como se puede observar en la figura 6.22. Esto demuestra que el dopaje de la alúmina con el óxido de aluminio es una vía efectiva para controlar el crecimiento de grano durante la sinterización de los materiales de alúmina. Este resultado también sugiere que el agente dopante modifica los mecanismos de difusión durante la sinterización.

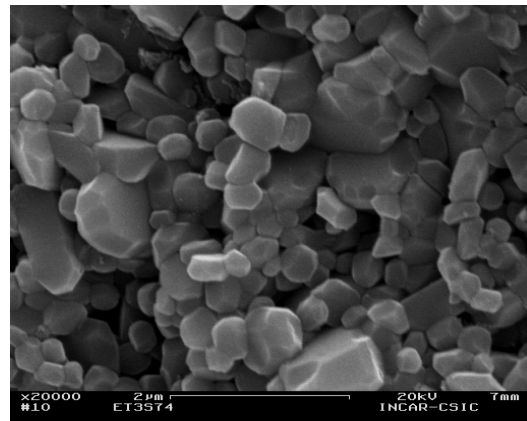
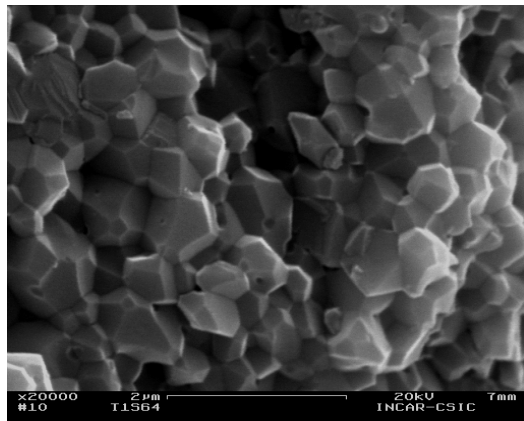
En la figura 6.23 se muestra la evolución microestructural para la alúmina pura y dopada con el 10% de óxido de aluminio sinterizadas a distintas temperaturas (1200, 1300 y 1400 °C) y distintos tiempos de estancia (0 y 30 minutos).



1200 °C/0'/30 MPa 100 °C/min

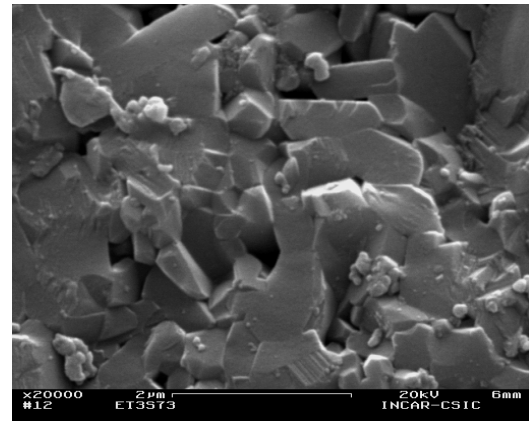
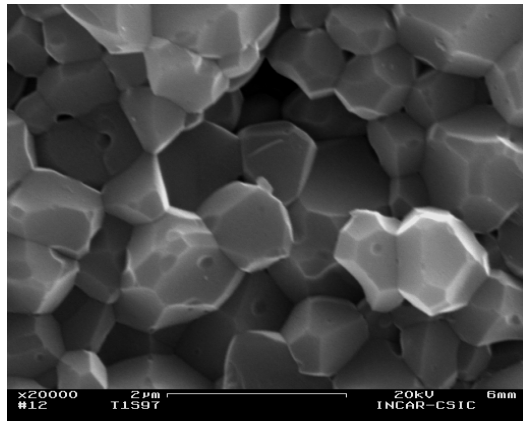


1200 °C/30'/30 MPa 100 °C/min

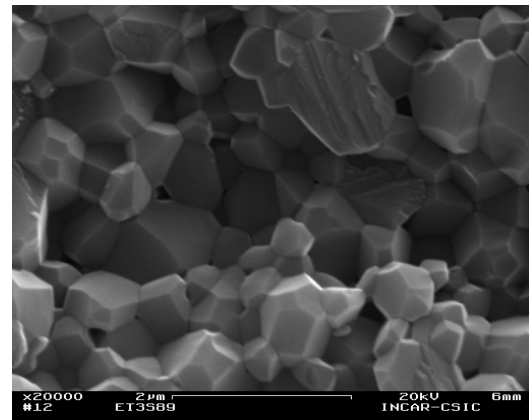
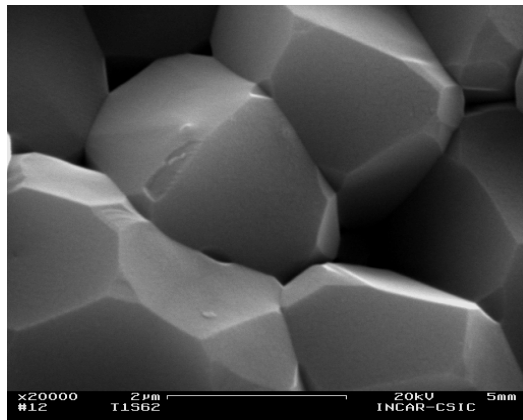


1300 °C/0'/30 MPa 100 °C/min

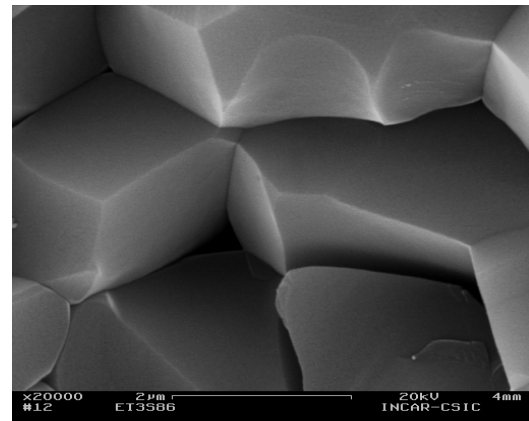
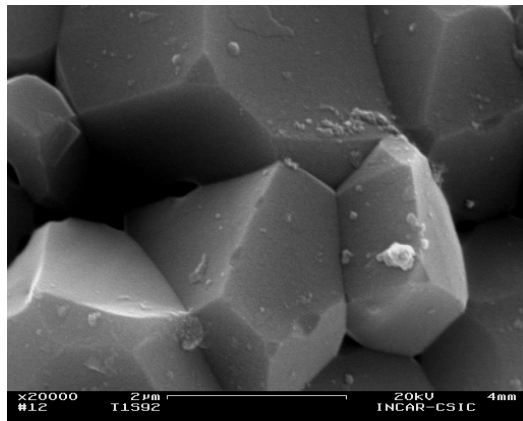
Figura.-6.23. Superficies de fractura obtenidas por MEB para la alúmina pura (columna izquierda) y la alúmina dopada con 10% de óxido de aluminio (columna derecha) sinterizadas a 1200, 1300 y 1400 °C tras una estancia de 0 y 30 minutos de estancia.



1300 °C/30'/30 MPa 100 °C/min



1400 °C/0'/30 MPa 100 °C/min



1400 °C/30'/30 MPa 100 °C/min

Figura.-6.23 (cont.). Superficies de fractura obtenidas por MEB para la alúmina pura (columna izquierda) y la alúmina dopada con 10% de etóxido de aluminio (columna derecha) sinterizadas a 1200, 1300 y 1400 °C tras una estancia de 0 y 30 minutos de estancia.

Se observa que el tamaño de grano en el caso de los materiales de alúmina dopados con el óxido de aluminio es siempre menor que en la alúmina pura, siendo este efecto más visible en los materiales sinterizados con 30 minutos de estancia, lo que demuestra la eficacia del agente dopante en el control del crecimiento de grano.

La modificación superficial de la alúmina ha permitido controlar el crecimiento de grano en la sinterización por SPS. Por ello, se va a estudiar la influencia que tiene dicha modificación superficial en la sinterización, comparando los resultados con los obtenidos en la sinterización convencional. Para ello, se han analizado los resultados de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas (1000, 1200, 1300 y 1400 °C) y con distintos tiempos de estancia (0, 5 y 30min) a cada una de esas temperaturas y siempre con una misma presión (30 Mpa) y rampa de calentamiento (100 °C/min). El crecimiento de grano depende de los mecanismos de difusión atómica de acuerdo a las ecuaciones (6.2) y (6.3).

$$d_t^n - d_0^n = kt \quad (6.2)$$

$$k = k_0 \exp(-Q/RT) \quad (6.3)$$

Donde,

d_t : tamaño de grano a tiempo t

d_0 : tamaño de grano a tiempo cero

n : exponente del crecimiento de grano

k_0 : factor pre-exponencial del coeficiente de difusión

Q : energía de activación para el crecimiento de grano

T : temperatura

R : constante de los gases

En la Figura 6.24 se muestra un ejemplo de los mejores ajustes para $n = 2$ y $n = 3$, con coeficientes de regresión 0.962 y 0.992 respectivamente, obtenidos para la alúmina pura y sinterizada a 1400 °C. Este proceso se ha repetido para cada una de las temperaturas estudiadas.

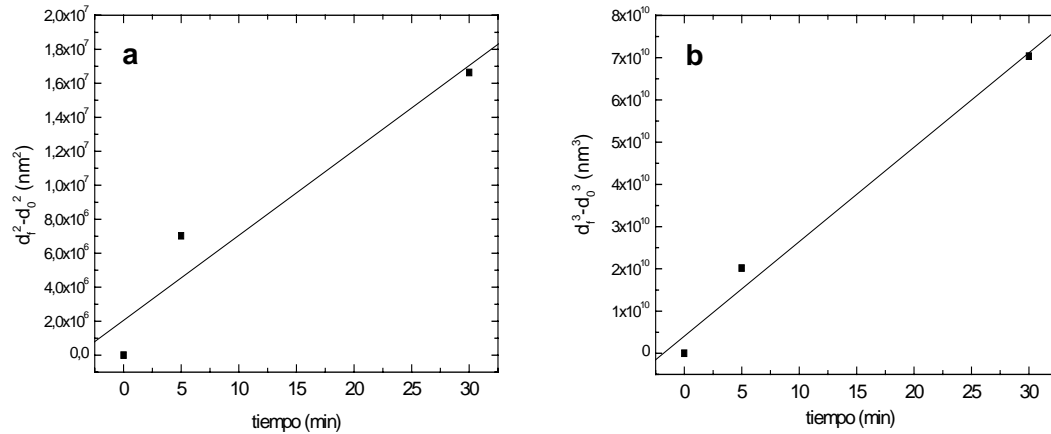


Figura.-6.24 Ajustes correspondientes a $n=2$ (a) y $n=3$ (b) empleados para determinar el mecanismo de difusión dominante para 1400 °C

En la Tabla 6.11 se muestran los coeficientes de regresión lineal de la alúmina pura y dopada con el etóxido de aluminio para cada una de las temperaturas estudiadas.

	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C
Al ₂ O ₃ pura	2	3	3	3
Al ₂ O ₃ + 10% etóxido Al	2	2	2	2

Tabla.-6.11.- Valores de n correspondientes a la mejor regresión lineal para la alúmina pura y dopada con etóxido de aluminio.

Según los datos indicados en la tabla 6.11, se muestra que sistemáticamente en el caso de las muestras de alúmina dopada el crecimiento de grano está controlado por la difusión por borde de grano ($n = 2$), mientras que en el caso de la alúmina pura la difusión volumétrica es el mecanismo dominante ($n = 3$) para temperaturas mayores o iguales a 1200 °C. Teniendo en cuenta que la difusión volumétrica es un mecanismo que favorece más el crecimiento de grano que la densificación del material, los resultados indicados en la tabla 6.11 justifican que para un valor de densidad determinado, el tamaño de grano en las muestras de alúmina dopada es siempre menor que en la alúmina pura.

Con los resultados obtenidos se ha demostrado que la sinterización de la alúmina pura y dopada con el alcóxido de aluminio mediante SPS está gobernada por los mismos

mecanismos de difusión que en la sinterización convencional. Comparando los dos tipos de sinterización, se podría pensar que el comportamiento de sinterización fuera distinto, pero realmente cuando se sinterizan materiales aislantes como la alúmina, la diferencia entre una sinterización convencional y por SPS es la fuente de calor empleada y la velocidad de calentamiento que es posible aplicar, consiguiendo con ello una mayor rapidez en cuanto a sinterización y consecuentemente un menor tamaño de grano.

Tal y como se observa en la figura 6.25, el dopaje con el etóxido de aluminio ha modificado la velocidad de crecimiento de grano y, por lo tanto, la energía de activación. A partir de las ecuaciones (6.2) y (6.3) se ha calculado la energía de activación para la alúmina pura y dopada con el etóxido de aluminio. Los resultados indican que los valores de energía de activación son 200 ± 70 kJ/mol y 470 ± 40 kJ/mol para la alúmina pura y dopada, respectivamente. El valor de energía de activación en la alúmina pura es muy similar al obtenido por otros autores, 230 kJ/mol aproximadamente²⁸, que han sinterizado la alúmina por SPS. Comparando el valor de energía de activación, Q , para la alúmina pura y dopada, la alúmina dopada presenta un valor de Q que es el doble que el que se ha obtenido para la alúmina pura. Esta diferencia demuestra numéricamente la efectividad del agente dopante para bloquear la transferencia de material y controlar el crecimiento de grano.

La explicación a estos resultados es la misma que la que se propuso en el capítulo 5. La presencia de nanopartículas de α -alúmina sobre la superficie de la matriz de alúmina, bloquea el movimiento de los granos y acomodación de los mismos durante las primeras etapas de la sinterización hacia una dirección preferente, haciendo que el tamaño de grano final sea más pequeño.

La dureza es una propiedad mecánica que está relacionada con el tamaño de grano y la densidad de las muestras sinterizadas. Por esta razón se ha estudiado esta propiedad para las muestras de alúmina pura y dopada con el 10% de etóxido de aluminio y que tienen densidades cercanas o superiores al 99%. Los resultados se indican en la tabla 6.12.

TRATAMIENTO TÉRMICO	MUESTRA	DUREZA, Hv (GPa)	DENSIDAD (%)	TAMAÑO DE GRANO (MICRAS)
1400 °C/30 min 30 MPa 100 °C/min	Taimei rm	21.7 ± 0.8	99.7 ± 0.3	4.5 ± 0.4
	Taimei + 10% etóxido Al	22.0 ± 0.1	99.8 ± 0.2	4.1 ± 0.6
1400 °C/5 min 30 MPa 100 °C/min	Taimei rm	22.1 ± 0.7	99.8 ± 0.2	2.7 ± 0.8
	Taimei + 10% etóxido Al	22.7 ± 0.2	99.8 ± 0.2	2.7 ± 0.6
1300 °C/30 min 30 MPa 100 °C/min	Taimei rm	20.7 ± 0.7	99.7 ± 0.3	3.2 ± 0.6
	Taimei + 10% etóxido Al	21.3 ± 0.2	99.7 ± 0.3	2.1 ± 0.5
1300 °C/5 min 30 MPa 100 °C/min	Taimei rm	23.4 ± 0.4	99.7 ± 0.3	2.0 ± 0.9
	Taimei + 10% etóxido Al	22.2 ± 0.4	99.3 ± 0.5	0.7 ± 0.6

Tabla.-6.12. Valores de dureza de la alúmina pura y dopada con 10% de etóxido de aluminio

Se observa que los valores de dureza obtenidos tras una sinterización en el SPS son muy elevados para todas las muestras. A densidades y tamaños de grano muy próximos, los valores de dureza de las muestras sinterizadas mediante SPS son muy superiores a los obtenidos en la sinterización convencional. Esta diferencia podría ser debida a que las tensiones generadas tras la sinterización por plasma suponen un reforzamiento en el material que mejora las propiedades mecánicas.

6.3. CONCLUSIONES.

- El freeze-drying es un método efectivo de secado de polvos nanométricos ya que evita la aglomeración y permite obtener una distribución de tamaños de partícula más uniforme, lo que conduce a una mejora en el empaquetamiento del cuerpo en verde y permite alcanzar mayores valores de densidad.
- Es posible controlar los mecanismos de difusión mediante el ajuste de la velocidad de sinterización. Un cambio en la velocidad de sinterización a partir de la máxima velocidad de contracción, permite controlar los mecanismos de difusión, favoreciendo la difusión por borde de grano y mejorando los valores de transmitancia de las muestras sinterizadas, permitiendo alcanzar un 82% en el IR y un 45% a 680 nm.
- El empleo de mayores presiones y alto vacío en la sinterización mediante SPS permite obtener alúmina transparente con velocidades de sinterización mayores, optimizando el proceso de sinterización mediante una reducción del tiempo del ensayo.
- El dopaje de la alúmina con etóxido de aluminio minimiza el crecimiento de grano para valores de densidad similares lo que permite mejorar las propiedades ópticas del material final, alcanzándose valores de transmitancia mayores que los obtenidos para la alúmina pura.
- El dopaje de la alúmina con un alcóxido de aluminio modifica los mecanismos de difusión atómica durante la sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS), pasando del predominio de una difusión volumétrica, mecanismo que favorece el crecimiento de grano, en el caso de la alúmina pura, a una difusión por borde de grano, mecanismo que favorece la densificación, en el caso de la alúmina dopada con el etóxido de aluminio.

- Los mecanismos de difusión que gobiernan durante la sinterización por Spark Plasma Sintering son los mismos que los que actúan durante la sinterización convencional de estos materiales.
- La sinterización por SPS es solamente un proceso térmicamente más eficiente que la sinterización convencional, presentando valores de energía de activación superiores en el caso de la alúmina dopada con el alcóxido de aluminio que la alúmina pura.

6.4. BIBLIOGRAFÍA.

¹ **J. CHENG, D. AGRAWAL, Y. ZHANG, R. ROY.** *Microwave sintering of transparent alumina.* Materials Letters, **56** 587-592 (2002).

² **K. H. BROSANAN.** *Sintering of alumina parts with microwave energy.* A Thesis in Materials Science and Engineering, (2002).

³ **H. MIZUTA, K. ODA, Y. SHIBASAKI, M. MAEDA, M. MACHIDA, L. OHSHIMA.** *Preparation of High- Strength and Translucent Alumina by Hot Isostatic Pressing.* Journal American Ceramic Society, **72** [2] 469-73 (1992).

⁴ **R.-G. DUAN, G.-D. ZHAN, J. D. KUNTZ, B. H. KEAR, A. MUKHERJEE.** *Spark plasma sintering (SPS) consolidated ceramic composites from plasma-sprayed metastable Al_2TiO_5 powder and nano- Al_2O_3 , TiO_2 and MgO powders.* Materials Science and Engineering A, **373** 180–186 (2004).

⁵ **M. OMORI.** *Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS).* Materials Science and Engineering A, **287** 183-188 (2002).

⁶ **R. CHAIM.** *Superfast densification of nanocrystalline oxide powders by spark plasma sintering.* Journal of Material Science, **41** 7862–7871 (2006).

⁷ **R. S. DOBEDOE, G. D. WEST, M. H. LEWIS.** *Spark plasma sintering of ceramics: understanding temperature distribution enables more realistic comparison with conventional processing.* Advances in Applied Ceramics, **104** [3] (2005).

⁸ **M. NYGREN, Z. SHEN.** *On the preparation of bio-, nano-and structural ceramics and composites by spark plasma sintering.* Solid State Sciences, **5** 125–131 (2003).

⁹ **D. JIANG, D. M. HULBERT, J. D. KUNTZ, U. ANSEMI-TAMBURINI, A. K. MUKHERJEE.** *Spark plasma sintering: A high strain rate low temperature forming tool for ceramics.* Materials Science and Engineering **A**, **463** 89-93 (2007).

¹⁰ **J. CHENG, D. AGRAWAL, Y. ZHANG, R. ROY.** *Microwave sintering of transparent alumina.* Materials Letters, **56** 587-592 (2002).

¹¹ **Z. SHEN, M. JOHANSSON, Z. ZHAO, M. NYGREN.** *Spark plasma sintering of alumina.* Journal of the American Ceramic Society, **85** [8] 1921-1927 (2002).

¹² **B-N. KIM, K. HIRAGA, K. MORITA, H. YOSHIDA.** *Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina.* Journal of the European Ceramic Society, **29** [2] 323-327 (2009).

¹³ **A. KRELL, P. BLANK, H. MA, T. HUTZLER, M. NEBELUNG.** *Processing of high-density submicrometer Al_2O_3 for new applications.* Journal of the American Ceramic Society, **86** 546-553 (2003).

¹⁴ **B. J. BRISCOE, N. OZKAN.** *Compaction behaviour of agglomerated alumina powders.* Powder Technology, **90** 195-203 (1997).

¹⁵ **D. CHAKRAVARTY, S. BYSAKH, K. MURALEEDHARAN, T. N. RAO, R. SUNDARESA.** *Spark plasma sintering of magnesia-doped alumina with high hardness and fracture toughness.* Journal of the American Ceramic Society, **00** [0] 1-6 (2007).

¹⁶ **A. B. GARCÍA, A. MARTÍNEZ-ALONSO, C. A. LEON Y LEON, J. M. D. TASCÓN.** *Modification of the surface properties of fan activated carbon by oxygen plasma treatment.* Fuel, **77** [6] 613-624 (1998).

-
- ¹⁷ **S. VALLAR, D. HOUIVET, J. EL FALLAH, D. KERVADEC, J.-M. HAUSSONNE.** *Oxide Slurries Stability and Powders Dispersion: Optimization with Zeta Potential and Rheological Measurements.* Journal of the European Ceramic Society, **19** 1017-1021 (1999).
- ¹⁸ **R. CHAIM, M. KALINA, J. Z. SHEN.** *Transparent yttrium aluminium garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering.* Journal of the European Ceramic Society, **27** 3331-3337 (2007).
- ¹⁹ **N. MURAYAMA, W. SHIN.** *Effect of rapid heating on densification and grain growth in hot pressed alumina.* Journal of the Ceramic Society of Japan, **108** 799-802 (2000).
- ²⁰ **A. KRELL, P. BLANK, H. MA, T. HUTZLER.** *Transparent sintered corundum with high hardness and strength.* Journal of the American Ceramic Society, **86** 12-18 (2003).
- ²¹ **Y. ZHOU, K. HIRAO, Y. YAMAUCHI, S. KANZAKI.** *Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina.* Scripta Materialia, **48** 1631-1636 (2003).
- ²² **Y. ZHOU, K. HIRAO, Y. YAMAUCHI, S. KANZAKI.** *Densification and grain growth in pulse electric current sintering of alumina.* Journal of the European Ceramic Society, **27** 3331-3337 (2007).
- ²³ **H. SU, D. L. JOHNSON.** *Master Sintering Curve: A practical approach to sintering.* Journal of the American Ceramic Society, **79** [12] 3211-17 (1996).
- ²⁴ **C. NIVOT, F. VALDIVIESO, P. GOEURIOT.** *Nitrogen pressure effects on non-isothermal alumina sintering.* Journal of the European Ceramic Society, **26** 9-15 (2006).

-
- ²⁵ **G. BERNARD-GRANGER, C. GUIZARD.** *Apparent activation energy for the densification of a commercially available granulated zirconia powder.* Journal of the American Ceramic Society, **90** [4] 1246-1250 (2007).
- ²⁶ **M. SATHIYAKUMAR, F. D. GNANAM.** *Influence of additives on density, microstructure and mechanical properties of alumina.* Journal of Materials Processing and Technology, **133** 282-286 (2003).
- ²⁷ **D. GOUVÊA, R. H. R. CASTRO.** *Sintering: the role of interface energies.* Applied Surface Science, **217** 194-201 (2003).
- ²⁸ **L. STANCIUW, D. QUACH, C. FACONTI, J. R. GROZA, F. RAETHER.** *Initial Stages of Sintering of Alumina by Thermo-Optical Measurements.* Journal of the American Ceramic Society, **90** [9] 2716–2722 (2007).

**7.- SINTESIS, SINTERIZACIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN
DEL YAG**

7. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y SINTERIZACIÓN DEL GRANATE DE YTRIO Y ALUMINIO (YAG) Y SU FUNCIONALIZACIÓN PARA APLICACIONES LÁSER.

Los aluminatos de itria son compuestos que destacan por sus interesantes propiedades ópticas debido a que no absorben en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 300 nm y 4 μm y además, no son birrefringentes dada su estructura cúbica. Desde los años 60 existe un gran interés por el empleo de monocristales de YAG para aplicaciones ópticas, existiendo distintos métodos de crecimiento de monocristales entre los que se pueden citar el método Bridgman o el método Czochralski. Sin embargo, la fabricación de monocristales tiene numerosas dificultades como pueden ser la lentitud del proceso, la restricción dimensional y la limitación en el máximo contenido en dopantes sin que se produzcan heterogeneidades en el monocristal y por último su alto coste. Sin embargo estos monocristales poseen una transparencia excelente. Durante los últimos años se persigue a nivel internacional el desarrollo de materiales de YAG policristalinos que debido a la ausencia de defectos permitan mediante diversos métodos de sinterización la obtención de cuerpos transparentes. Esta técnica permitiría resolver los problemas mencionados anteriormente, reduciendo los costes de fabricación. Además los materiales policristalinos poseen mejores propiedades mecánicas que los monocristalinos en lo que se refiere a tenacidad y resistencia mecánica, parámetros que influyen en otras propiedades como la resistencia al impacto, la abrasión o el choque térmico entre otros. De hecho, el interés en la utilización del YAG en aplicaciones estructurales comenzó en los años 80 cuando un equipo de las fuerzas del aire (U.S Air Force) tuvo la iniciativa de desarrollar un material que resistiera altas temperaturas para emplearse en los motores de las turbinas de gas. El YAG era un candidato perfecto para emplearse como matriz en compuestos óxido-óxido¹.

El YAG también puede emplearse en aplicaciones funcionales tales como componente de lámparas de descarga de alta intensidad o como medio activo² para la obtención de láseres, ya que es capaz de aceptar cationes trivalentes, especialmente tierras raras y metales de transición. Una ventaja adicional del empleo de materiales

policristalinos en lugar de monocristales es que la técnica de sinterización de polvos de YAG dopados con neodimio (Nd: YAG), admite una mayor concentración de átomos de Nd^{3+} , sin que se produzcan problemas derivados de la inhomogeneidad en el medio del agente dopante como ocurre durante el crecimiento de monocristales, mejorando con ello la capacidad del medio activo y por lo tanto la potencia de salida en láseres de estado sólido.

Según el diagrama de fases del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ existen tres compuestos intermedios: **YAG** ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), **YAP** ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) y **YAM** (YAlO_3), de los cuales los dos primeros son estables y el último es metaestable. Existen distintas rutas de síntesis del YAG entre las que destaca la reacción en estado sólido²⁻⁴, la síntesis solvo-térmica^{5,6}, la ruta sol-gel^{7,8}, métodos de combustión⁹ y métodos de coprecipitación¹⁰⁻¹². La reacción en estado sólido requiere temperaturas muy altas (> 1600 °C) y tiempos de calcinación muy prolongados. El empleo de estas temperaturas tan elevadas dificulta el control de la homogeneidad de fases y la pureza.

En esta tesis se ha estudiado:

1. la síntesis del YAG por dos vías distintas en función de los precursores que se han empleado: una ruta sol-gel y un método de coprecipitación inversa (reverse-strike precipitation¹³). Este último es el método más empleado cuando se trabaja en sistemas multicatiónicos¹⁴, ya que asegura la homogeneidad de los cationes en el precipitado.
2. Las condiciones de dispersión de los polvos sintetizados en una suspensión con el fin de obtener un material bien disperso con un tamaño uniforme de partícula sin la presencia de aglomerados durante el secado.
3. Los parámetros de sinterización de los polvos obtenidos mediante SPS con el fin de obtener un material de YAG transparente.
4. La posibilidad de sintetizar YAG dopado con Nd^{3+} con el fin de conseguir un material de YAG policristalino transparente con la funcionalidad de emisión láser.

7.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL GRANATE DE YTRIO Y ALUMINIO (YAG).

El granate de itrio y aluminio (YAG, $Y_3Al_5O_{12}$) ha sido sintetizado empleando distintos precursores de aluminio y de itrio siguiendo dos vías de síntesis distintas: sol-gel y una coprecipitación inversa, con la finalidad de seleccionar aquellos precursores que nos proporcionen un mejor producto, entendiendo como tal el que presente características como menor tamaño de partícula, mejor cristalinidad, mayor rendimiento en el producto final, etc.

7.1.1. Procesamiento sol-gel a partir de alcóxidos metálicos.

Se ha seguido un proceso sol-gel consistente en la hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos, para producir un material cristalino a temperatura ambiente. El sol-gel es una ruta química que comienza con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y polimerización o policondensación de éste sol para formar una red tridimensional llena de solvente (gel). El gel se deja reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel contrae y expulsa el solvente y el agua residual. Tras el tiempo de envejecimiento, el material se seca para eliminar el agua que todavía queda retenida en el mismo. El esquema del proceso sol-gel se muestra en la figura 7.1.

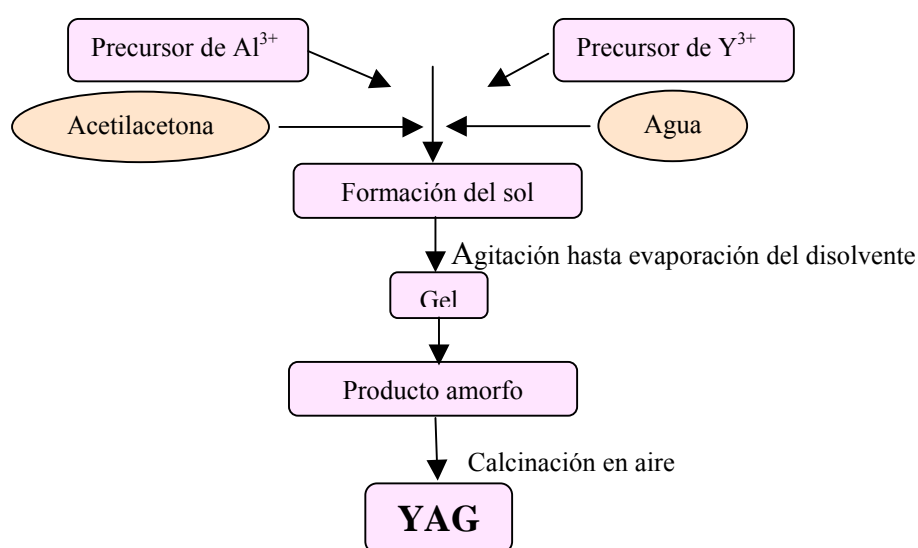


Figura.-7.1. Diagrama de flujo de la síntesis del YAG mediante una ruta sol-gel.

Inicialmente se ha empleado esta ruta como método de síntesis utilizando alcóxidos de aluminio y de itrio como precursores y empleándose la acetilacetona como agente complejante. Para obtener 15 g del producto final se han disuelto 31.13 g de trisebutóxido de aluminio y 23.82 g de metoxietóxido de itrio en etanol. La mezcla se agita y posteriormente se le adiciona 10.12 g de acetilacetona para complejar el metal y conseguir una homogeneización en la velocidad de hidrólisis de ambos metales tras la adición de 3.64 g de agua. La mezcla se agita y se calienta formándose un líquido transparente de color marrón. El compuesto formado se deja reposar y se seca en una estufa a 60 °C obteniéndose finalmente un gel de color amarillento debido a los restos orgánicos procedentes de la acetilacetona. El material se tamiza por una malla de 63 micras para conseguir una distribución uniforme de tamaños de partícula y posteriormente se calcina en atmósfera de aire. Para determinar la temperatura de calcinación que permita eliminar la parte orgánica se ha realizado un análisis termogravimétrico que se muestra en la figura 7.2.

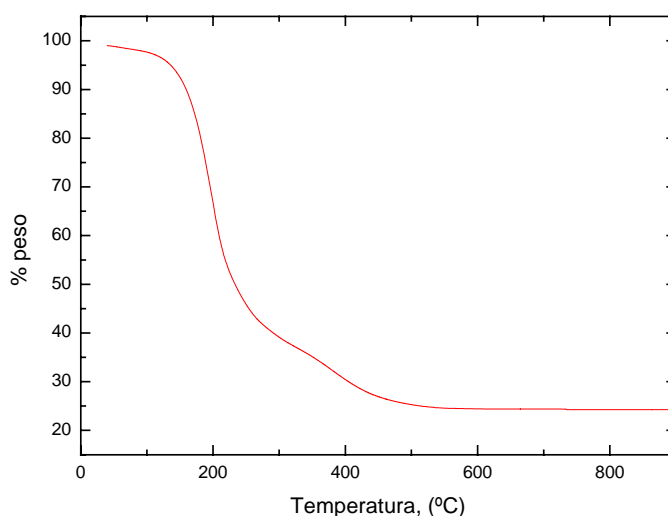


Figura.-7.2. Análisis TG síntesis del YAG mediante una ruta sol-gel.

Tal y como se observa en la figura 7.2 hay una pérdida de masa total de un 80% en peso. La primera pérdida de masa que tiene lugar entre 40-200 °C aproximadamente, debida a la pérdida de disolvente que se encuentra adsorbida a la superficie de la muestra así como a restos de disolvente presente en la misma. La segunda pérdida de masa entre 260-540 °C aproximadamente puede atribuirse a la combustión de los grupos orgánicos procedentes del alcóxido de cada uno de los metales¹⁵. Se observa que a partir de 800 °C no hay más pérdida de masa, y tampoco se aprecian picos

correspondientes a la transformación del material en un producto cristalino a temperaturas menores o iguales a 900 °C. Para poder determinar la temperatura de transformación mediante el análisis TG-DTA se ha recurrido a la espectroscopía Raman para estudiar la evolución de las fases y determinar la temperatura a la cuál el producto ha cristalizado como YAG. Para ello el material amorfo se ha calcinado a distintas temperaturas y empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Los resultados se muestran en la figura 7.3.

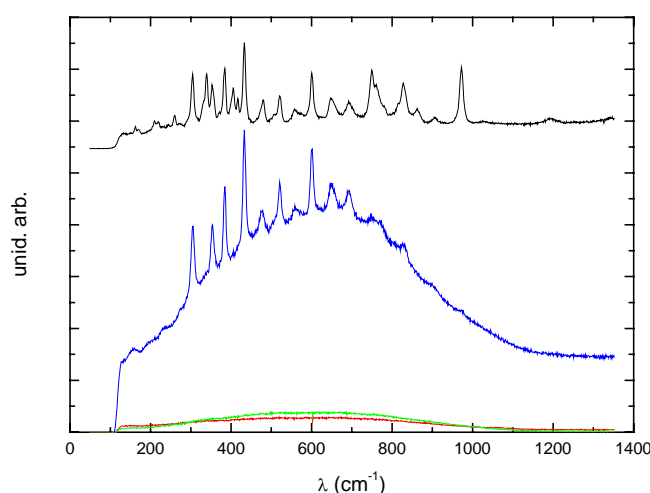


Figura.-7.3. Estudio de la evolución de fases por RAMAN tras una calcinación a 1000 °C (línea roja), 1050 °C (línea verde), 1100 °C (línea azul) y 1200 °C (línea negra) durante 2 horas de estancia.

Según los resultados de la figura 7.3 cuando el material se calcina a temperaturas inferiores a 1100 °C, el compuesto resultante presenta un fondo plano y no aparece ningún pico debido a que el material es aún amorfo. A partir de 1100 °C aunque ya comienzan a aparecer los primeros picos característicos del YAG, todavía existe una parte del material en estado amorfo, que se refleja en el fondo que aparece en la curva. Igualmente, por encima de 800 cm^{-1} no se identifican bien los picos. Tras una calcinación del material a 1200 °C, no existe parte amorfa y se identifican claramente todos los picos correspondientes al YAG.

7.1.2. Ruta de coprecipitación.

Este método es similar a un proceso sol-gel ya que inicialmente se forma una suspensión coloidal (sol) que después de una etapa de envejecimiento da lugar al gel. La diferencia fundamental entre la ruta sol-gel y el método de coprecipitación inversa es

que en este último, el pH de trabajo se fija previamente de forma que los dos cationes precipitan inmediatamente en el medio de reacción. La ruta de coprecipitación inversa se emplea habitualmente cuando se trabaja con sistemas multicatiónicos ya que permite una homogeneidad en el precipitado, asegurando la completa precipitación de todos los metales presentes en el sistema. Se ha trabajado con dos familias de precursores: “ruta de nitratos” y “ruta de cloruros”. Para llevar a cabo la síntesis se ha seguido el esquema mostrado en la figura 7.4: Inicialmente se prepara la disolución salina, disolución reguladora y disolución precipitante. La *solución salina* se obtiene disolviendo 47.41 g nitrato de aluminio nonahidratado y 29.04 g del nitrato de itrio hexahidratado en el caso de la ruta de nitratos y 30.49 g de cloruro de aluminio hexahidratado y 22.99 g de cloruro de itrio hexahidratado para la ruta de cloruros, con una relación molar de 3:5 ($Y^{3+}:Al^{3+}$) en agua destilada hasta un volumen final de 500 ml para obtener 15 g, aproximadamente, de producto final.

La *solución de hidróxido amónico* con una concentración final 8 M se prepara disolviendo aproximadamente 500 ml de una disolución 16 M de hidróxido amónico en un litro de agua destilada. La *solución precipitante* se prepara disolviendo una cantidad adecuada de la disolución 8 M de hidróxido amónico en un litro y medio de agua destilada con el objetivo de alcanzar una disolución final con un pH de 9.

Durante el proceso de síntesis la solución salina debe adicionarse gota a gota sobre la disolución precipitante sometida a agitación mecánica. Es importante en todo el proceso mantener un valor de pH constante (8.8-9.2) para asegurar la formación de los hidróxidos de aluminio e itrio¹⁶. Si el valor del pH oscila demasiado, los cationes Y^{3+} y Al^{3+} pueden segregarse haciendo que la relación 3:5 ($Y^{3+}:Al^{3+}$) no sea constante en toda la estructura¹⁷, dando lugar a la formación de otras fases. Una vez completada la reacción se mantiene bajo agitación durante 2 horas aproximadamente. Transcurrido este período se deja envejecer durante 24 horas para que sedimente el precipitado, obteniendo finalmente un gel. El gel se filtra por centrifugación (30 min a 3300 rpm) y se seca en una estufa convencional entre 60-70 °C.

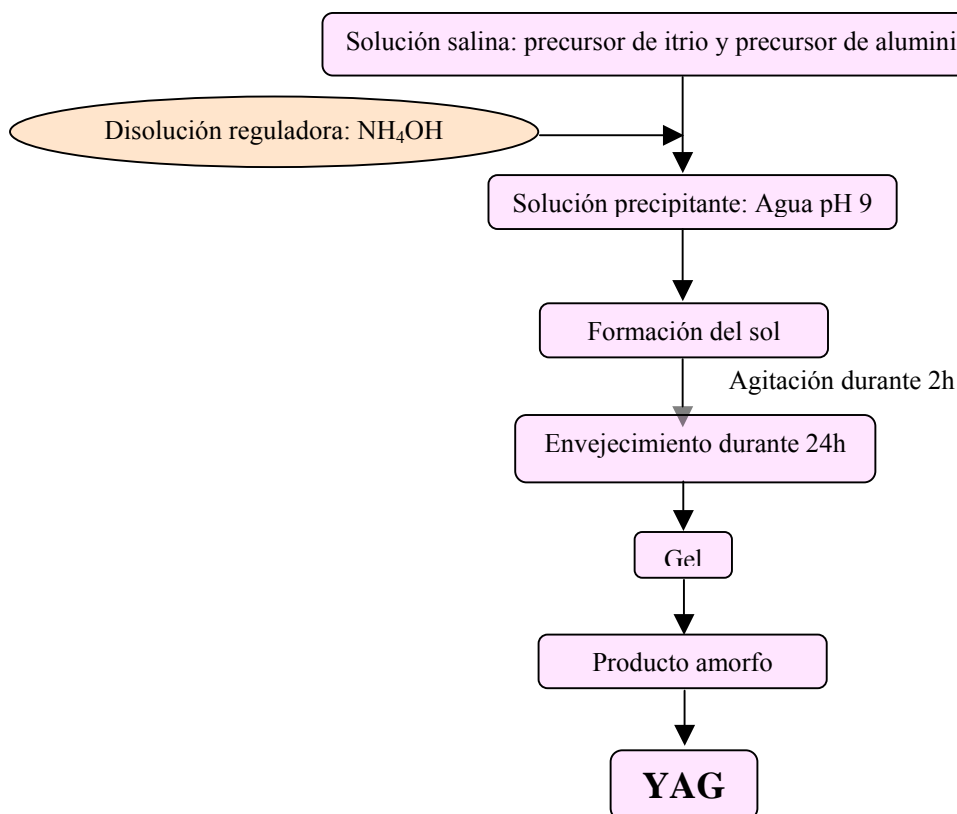


Figura.-7.4. Diagrama de flujo de la síntesis del YAG mediante una ruta de coprecipitación inversa.

Tal y como se había realizado en la síntesis del YAG a partir de alcóxidos, en este caso se ha realizado también un análisis termogravimétrico del YAG amorfo sintetizado a partir de ambos precursores. En la figura 7.5 se muestran los resultados obtenidos.

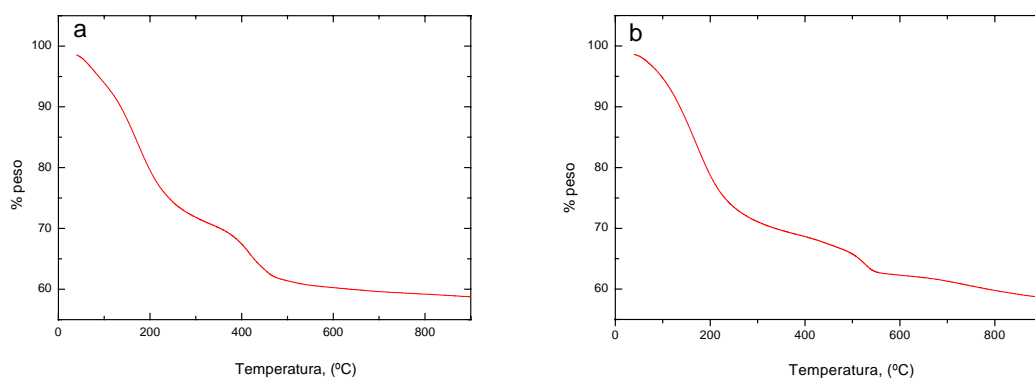


Figura.-7.5. Análisis TG síntesis del YAG mediante una ruta de coprecipitación inversa con nitratos (a) y con cloruros (b).

En la figura 7.5 se observa como tanto en la síntesis a partir de nitratos como en la que se emplean cloruros hay una pérdida de masa total de un 40% aproximadamente. La primera pérdida de masa entre 50-200 °C aproximadamente puede atribuirse a la deshidratación de monohidratos y trihidratos de aluminio¹⁸ e hidróxidos de itrio¹⁹. La segunda pérdida de masa hasta 500 °C en el caso de emplear nitratos como precursores y 560 °C en el caso de que se empleen cloruros puede atribuirse a la pérdida de grupos $\text{NH}_4(\text{NO}_3)$ y NH_4Cl respectivamente, que se forman como subproductos durante la síntesis del YAG. El producto amorfo se ha calcinado a distintas temperaturas con el objetivo de determinar aquella temperatura que permita obtener el YAG cristalino. El material calcinado a las distintas temperaturas se ha caracterizado por Espectroscopía Raman y los resultados se muestran en la figura 7.6.

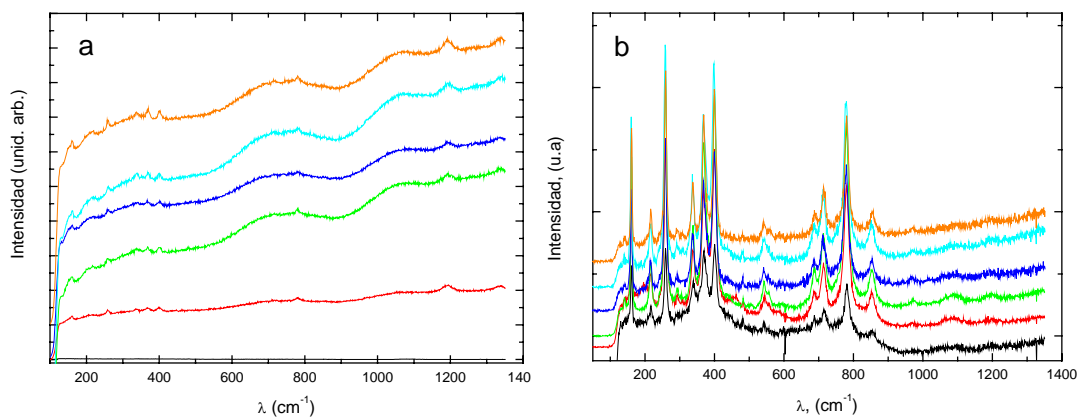


Figura.-7.6. Estudio de la evolución de fases por RAMAN tras una calcinación a 800 °C (línea negra), 900 °C (línea roja), 1000 °C (línea verde), 1050 °C (línea azul oscura), 1100 °C (línea azul claro) y 1200 °C (línea naranja) durante 2 horas de estancia para el YAG sintetizado a partir de una ruta de nitratos (a) y una ruta de cloruros (b).

Tal y como se observa en la figura 7.6a, la síntesis del YAG empleando nitratos como precursores hace que se necesiten temperaturas de calcinación muy altas para cristalizar el YAG, ya que a 1200 °C todavía no se han identificado sus picos característicos, lo que nos lleva a descartar dicha ruta como método de síntesis. Yasuo Iida y colaboradores²⁰ indicaron que la presencia de impurezas, como los restos de nitratos, afecta mucho a la cinética de transformación de fase y al grado de cristalinidad y homogeneidad del material, dificultando el proceso de formación del YAG. Sin

embargo, cuando se emplean los cloruros como precursores es posible obtener los picos característicos del YAG a temperaturas muy bajas. Así, a 800 y 900 °C aparecen algunos picos cristalinos aunque todavía parte del material está amorfo, como se refleja en el fondo que aparece en la curva. A temperaturas superiores, aparecen picos que son debidos a una mezcla de fases, YAM, YAP y YAG, mientras que a temperaturas del orden de 1200 °C o superiores la única fase presente es el YAG.

Teniendo en cuenta los datos anteriores, se ha seleccionado la “ruta de cloruros” para sintetizar YAG. Esta elección se ha hecho considerando distintos factores. Por un lado, permite obtener polvos de YAG con buena cristalinidad a temperaturas relativamente bajas. La posibilidad de reducir la temperatura de calcinación facilitará la conservación del carácter nanométrico de los polvos sintetizados. Además, el rendimiento en producto tras el proceso de calcinación es elevado, a diferencia de la síntesis empleando alcóxidos donde existe una pérdida de masa de un 80% aproximadamente. Este factor es especialmente importante desde el punto de vista del escalado y economía del proceso.

Siguiendo el diagrama de flujo mostrado en la figura 7.4, el gel amorfo se seca en una estufa convencional a 60 °C. En la figura 7.7 se muestra la morfología del gel secado en una estufa convencional obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) (a) y de transmisión (MET) (b).

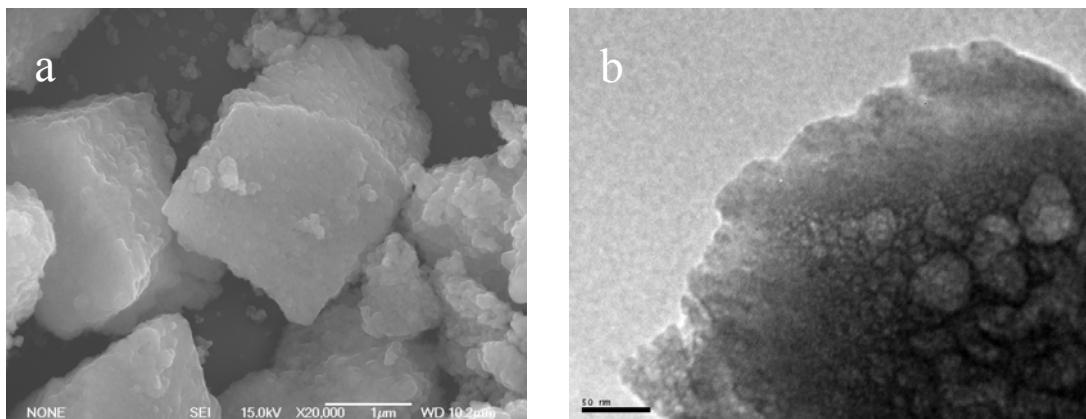


Figura.-7.7. Morfología del polvo obtenida por MEB (a) y MET (b) del YAG amorfo sintetizado mediante una ruta de cloruros y secado en una estufa.

Tras el secado en estufa el material presenta una gran aglomeración, con tamaños de partícula superiores a las 4 micras. El grado de dispersión de un material influye en el empaquetamiento del mismo, es decir, en la densidad del cuerpo en verde y, por lo tanto, en el comportamiento durante la sinterización²¹. Con el objetivo de conseguir un material con una adecuada dispersión y evitar la formación de aglomerados durante el proceso de secado que dificulten su manipulación y posterior calcinación, se ha secado el gel directamente en un equipo de liofilización a una temperatura de -50 °C y presión inferior a 0.1 mbar, es decir, condiciones inferiores a las del punto triple del agua. En la figura 7.8 se muestra la morfología de los granos de YAG directamente obtenido del liofilizador, mostrando un tamaño de grano promedio inferior a 50 nm formado por unidades estructurales de 10 nm aproximadamente. Comparando este resultado con el obtenido a partir del secado en una estufa convencional (figura 7.7) se puede concluir que la liofilización es un método de secado efectivo para evitar la formación de aglomerados y obtener un material con una distribución homogénea de tamaños de grano.

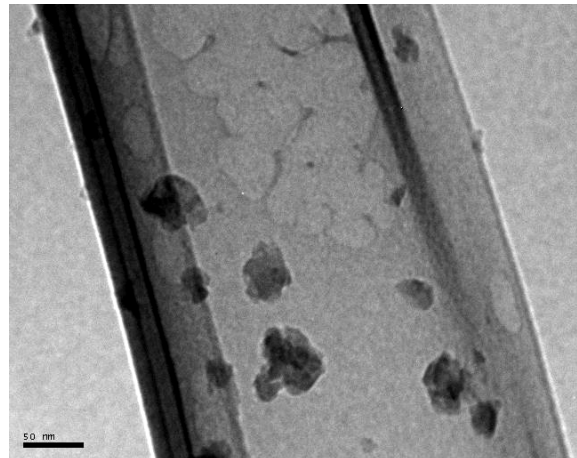


Figura.-7.8. Morfología del polvo obtenida por MET del YAG amorfo liofilizado.

Durante la síntesis del YAG mediante una ruta de cloruros es posible que parte de esos cloruros permanezcan retenidos en el material final afectando a la sinterización de los polvos. Distintos autores²² han estudiado la influencia de la presencia de cloruros en la sinterización tanto en aire como vacío de los materiales y han observado que cuando se trabaja en vacío la presencia de cloruros dificulta la densificación y produce un crecimiento en el tamaño de los poros debido a que el cloro se segrega en la

superficie de los granos y dificulta la transferencia de masa. Es por ello que resulta necesario eliminar los cloruros residuales antes de la sinterización del material. Se ha estudiado la posibilidad de eliminar los restos de cloruros mediante calcinación a 900 °C. Este método de purificación resultaría especialmente interesante desde el punto de vista industrial. Para evaluar el contenido en cloruros en la muestra tras la calcinación, se ha procedido a su determinación mediante potenciometría de electrodo selectivo de iones, en este caso un electrodo selectivo de cloruros. Para realizar la determinación se pesa un gramo de la muestra calcinada y se le adiciona un 2% de una disolución de Na₂CO₃ debido a que los halógenos se recogen en disoluciones básicas. Se homogeniza la mezcla quedando el cloruro residual disuelto, que posteriormente se recoge y determina. En la tabla 7.1 se muestra el contenido en cloruros residual en la muestra tras el proceso de calcinación a distintos tiempos de estancia.

TRATAMIENTO TÉRMICO	CONTENIDO EN CLORUROS (%)
900°C/2h 5°C/min	0.27 ± 0.01
900°C/3h 5°C/min	0.16 ± 0.01
900°C/4h 5°C/min	0.05 ± 0.01
900°C/5h 5°C/min	0.05 ± 0.01
900°C/6h 5°C/min	0.06 ± 0.01

Tabla.-7.1: Relación entre el contenido en cloruros y el tiempo tras una calcinación a 900 °C.

A la vista de los resultados expuestos en la tabla 7.1, se puede concluir que 4 horas de estancia a 900 °C es un tratamiento eficaz para la eliminación de los cloruros presentes en el material. Se aprecia una disminución progresiva del contenido en cloruros conforme se aumenta el tiempo de tratamiento a 900 °C, hasta quedar reducido a 0.05% tras cuatro horas de calcinación. Hay que tener en cuenta que valores de contenido en cloruros inferiores al 0.05% están en el límite de sensibilidad del equipo de medida. Tal y como se ha indicado en la figura 7.6b para obtener YAG policristalino es necesario una temperatura mayor o igual a 1200 °C. Según estos resultados el

material de YAG amorfo se ha calcinado a 900 °C durante 4 horas de estancia y a 1300 °C con una hora de estancia empleando una velocidad de 5 °C/min. En este caso, se ha calcinado el material a 1300 °C para garantizar la completa cristalización del material en la fase YAG. Además, una temperatura ligeramente superior a los 1200 °C garantiza que se produce la cristalización en todo el material cuando se procede a la calcinación de mayores cantidades de material. Mediante DRX se ha comprobado que en estas condiciones la única fase presente es el YAG (figura 7.9).

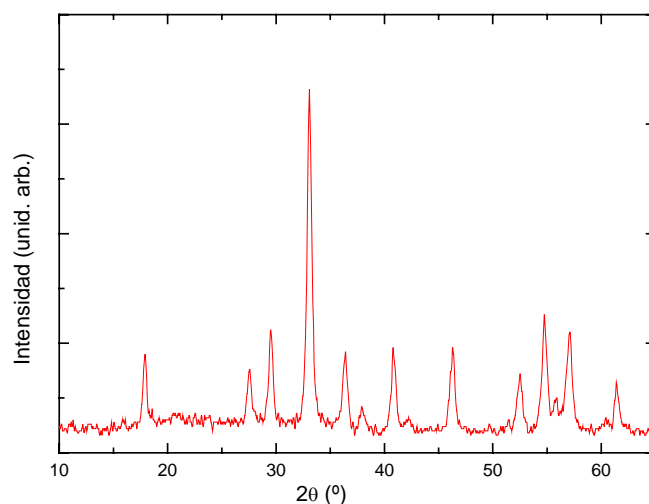


Figura.-7.9. Diffractograma de rayos X del YAG calcinado a 900 °C/4 h-1300 °C/1 h.

La morfología del material se ha caracterizado por microscopía electrónica de transmisión (figura 7.10). Se observa que el tamaño de grano del YAG tras el proceso de calcinación a 1300 °C sigue siendo nanométrico y de un tamaño promedio de 100 nm.

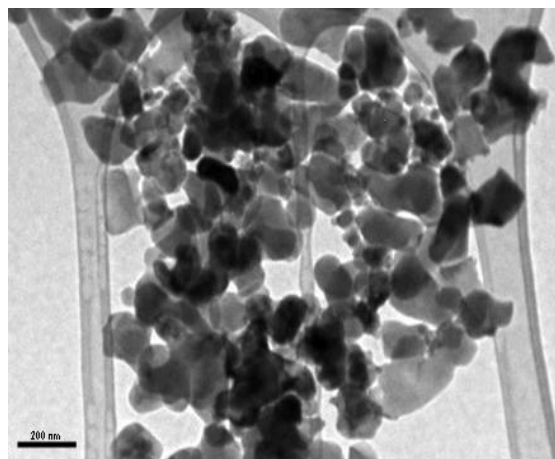


Figura.-7.10. Morfología del polvo de YAG obtenido tras secado por liofilización y calcinado a 1300 °C.

1300 °C.

Con el objetivo de determinar las condiciones óptimas de sinterización, el YAG se ha sinterizado mediante SPS hasta 1700 °C, bajo una presión máxima de 50 MPa y una velocidad de calentamiento de 4 °C/min. Este ciclo se ha utilizado a modo de dilatometría para estudiar la contracción del material en función de la temperatura. El ensayo se ha realizado con 3 g de YAG policristalino, utilizando un molde de grafito de 20 mm de diámetro interno. En la figura 7.11 se muestra el desplazamiento de pistón así como su derivada en función de la temperatura. Se puede observar que el material comienza a contraer a 1250 °C aproximadamente, alcanzando la máxima velocidad de contracción a 1400 °C y termina a una temperatura de aproximadamente 1580 °C. Según los resultados de la dilatometría y siguiendo el mismo protocolo que en el caso de la alúmina (ver capítulo 6, apartado 6.1.2) se ha escogido un rango entre 1500-1550 °C como temperatura final de sinterización ya que para eliminar la porosidad residual resulta más efectivo emplear una temperatura inferior a la correspondiente al final de la sinterización y permanecer un tiempo de estancia a dicha temperatura, tal y como han observado R. Chaim y colaboradores²³.

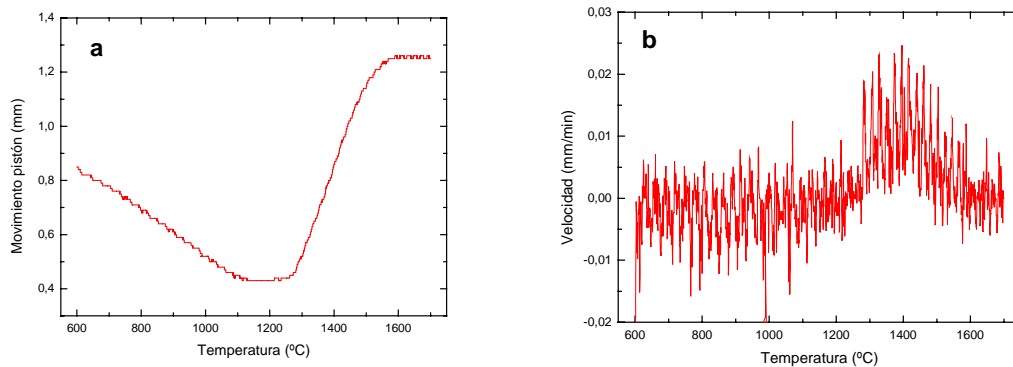


Figura.-7.11. Variación del movimiento del pistón (a) y la velocidad de contracción (b) con la temperatura de sinterización a 1700 °C a una velocidad de calentamiento de 4 °C/min y una presión de 50 MPa.

Según estos resultados el material se ha sinterizado a 1500 y 1550 °C, con una velocidad de sinterización de 100 °C/min, una estancia de 3 minutos a la máxima temperatura y una presión de 50 MPa. En el caso del YAG se está empleando una presión de 50 MPa para evitar problemas de difusión de grafito durante la sinterización

del mismo. Se ha comprobado experimentalmente que el empleo de presiones mayores hace que las muestras obtenidas sean completamente negras.

En la figura 7.12 se muestra la microestructura de las muestras de YAG sinterizadas a 1500 y 1550 °C, respectivamente obtenidas por microscopía de barrido electrónico.

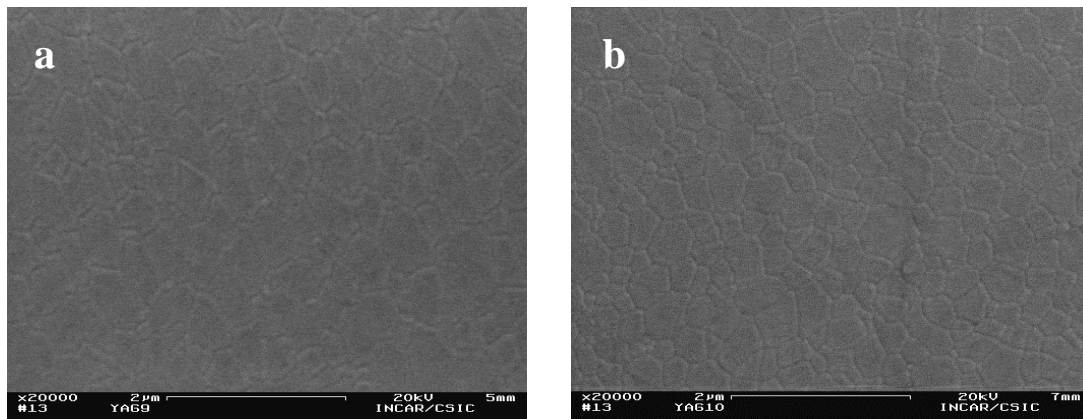


Figura.-7.12. Microestructuras obtenidas por MEB para el YAG sinterizado a 1500 °C (a) y 1550 °C (b) tras una estancia de 3 minutos a la máxima temperatura, una presión de 50 MPa y una velocidad de 100 °C/min.

En ambas microestructuras se observa que la muestra está completamente densa, no apreciándose porosidad residual, con granos de morfología equiaxial y cuyo tamaño medio es de 320 (\pm 100) nm y 380 (\pm 90) nm para el YAG sinterizado a 1500 y 1550 °C, respectivamente.

Las muestras de YAG sinterizadas se han pulido previamente a la determinación de su transmitancia en línea y el resultado se ha normalizado a un espesor de 0.8 mm empleando la ecuación mostrada en el capítulo 6 (apartado 6.1.2). En la figura 7.13 se muestran los espectros de transmitancia obtenidos entre 400 y 7500 nm para el YAG liofilizado y secado en una estufa. Se observa que mientras que el material de YAG sinterizado a partir del polvo liofilizado presenta valores de transmitancia del 82% en la región infrarroja y el 56% a 680 nm, cuando el polvo de YAG se ha preparado mediante secado en estufa presenta un 50% menos en el valor de transmitancia tanto en la región del IR como a 680 nm. Estas diferencias son debidas a la porosidad residual existente debida a un peor empaquetamiento del material en el cuerpo en verde, y que se reflejan en las propiedades finales del material tras la sinterización.

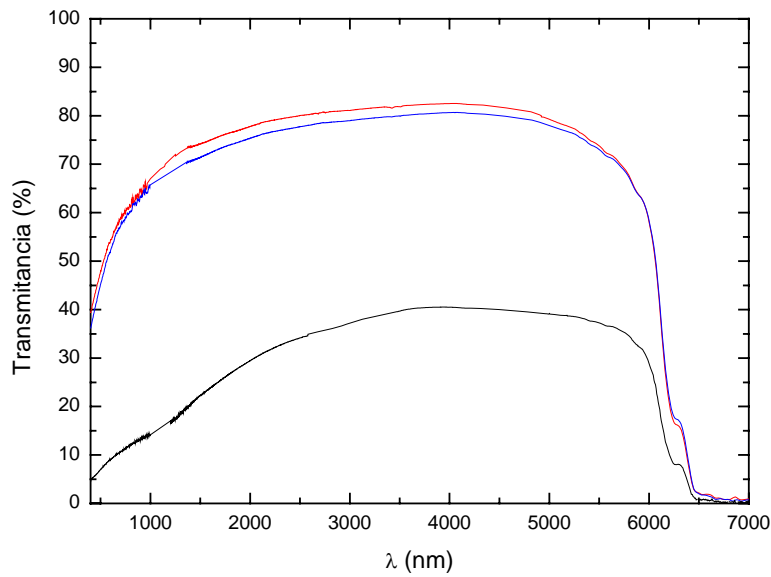


Figura.-7.13. Relación entre la transmitancia en línea y la longitud de onda para el YAG liofilizado y sinterizado a 1500 °C (línea roja) y 1550 °C (línea azul) y el YAG seco en una estufa (línea negra) sinterizado a 1500 °C con una estancia de 3 minutos a la máxima temperatura, una presión de 50 MPa y una velocidad de sinterización de 100 °C/min.

Al igual que se ha realizado en el capítulo 6, se han simulado los espectros experimentales con el modelo descrito en el capítulo de conceptos teóricos apartado 4.8d con el objetivo de cuantificar la porosidad residual existente. En la figura 7.14 se muestran los resultados obtenidos de este modelo que simulan las curvas de transmitancia de la figura 7.13.

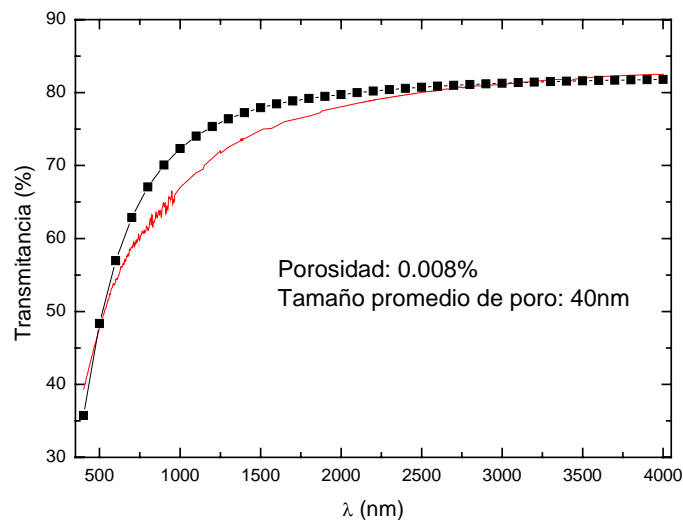


Figura.-7.14. Espectros de transmitancia en línea experimental (línea sólida) y teórico (línea punteada) para el YAG sinterizado a 1500 °C/3'/50 MPa a 100 °C/min.

La curva teórica reproduce correctamente los datos experimentales. Las diferencias más importantes se observan entre 1000 y 2000 nm y puede ser debido a la absorción del grafito residual que queda en las muestras sinterizadas por SPS. Hay que destacar que en la región del visible (400-900 nm) ambas curvas se solapan y que la curva teórica sigue una tendencia muy próxima a la experimental.

Se ha medido la dureza Vickers de las muestras de YAG sinterizadas en las condiciones descritas aplicando una carga de 2 N con un tiempo de indentación de 10 segundos. Los valores obtenidos han sido 16.5 (± 0.3) y 16.4 (± 0.4) GPa para el YAG liofilizado y sinterizado a 1500 °C y 1550 °C, respectivamente. Los valores de dureza obtenidos para estas muestras son superiores a los encontrados en la literatura²⁴ donde se citan valores alrededor de 14.7 (± 0.8) GPa aplicando una carga de 300 g. Esta diferencia es debida a que las muestras que se sinterizan mediante SPS presentan un refinamiento microestructural, lo que supone un aumento en los valores de la dureza.

7.2. FUNCIONALIZACIÓN DEL GRANATE DE YTRIO Y ALUMINIO MEDIANTE EL DOPAJE CON METOXIETOXIDO DE NEODIMIO.

La incorporación de tierras raras tales como Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , etc. a la estructura del YAG permite dotar de una funcionalidad adicional al sistema: la emisión láser. La introducción de Nd^{3+} proporciona un cuarto nivel de energía²⁵, permitiendo la emisión láser a 1064 nm, en el IR cercano tal y como se muestra en la figura 7.15. Los láseres de Nd-YAG se encuentran entre los dispositivos láser más empleados, aplicándose en el tratamiento oftalmológico de las cataratas, en medicina estética o en procesos industriales, como tratamientos de superficie y mecanizados.

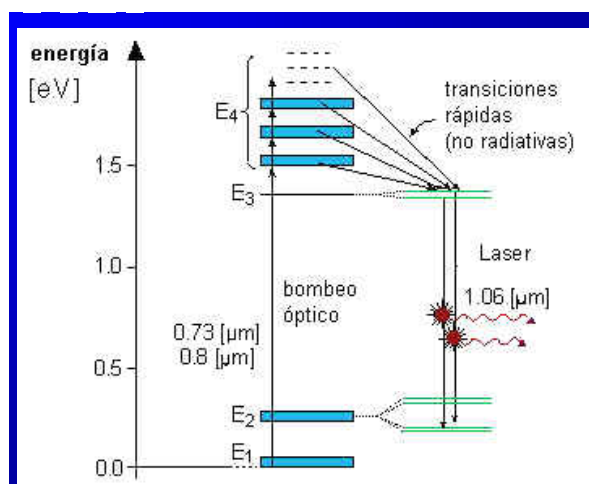


Figura.-7.15. Diagrama de niveles de energía del láser de Nd:YAG

El dopaje del YAG se llevó a cabo siguiendo el método coloidal²⁶ empleando un metoxietóxido de neodimio como agente dopante. En primer lugar, el polvo de YAG fue dispersado en etanol absoluto (99.97%). Posteriormente se adicionó gota a gota la cantidad adecuada del alcóxido de neodimio disuelto en etanol sobre la dispersión de YAG sometida a agitación, para tener finalmente un 1% atómico de Nd procedente del precursor sobre el material de partida.

Una vez adicionada la solución dopante, se mantiene la mezcla bajo agitación magnética para conseguir una homogeneización adecuada. El procedimiento comentado anteriormente se realiza bajo atmósfera de Ar para evitar el contacto con la humedad del ambiente e impedir la hidrólisis del alcóxido de neodimio.

Posteriormente se evapora el etanol calentando la mezcla a una temperatura entre 60-70 °C. A continuación, la suspensión se seca en una estufa inicialmente a 60 °C y finalmente a 120 °C durante 24 horas para terminar de evaporar el alcohol residual. Finalmente, el producto seco se desaglomera utilizando un mortero de alúmina y se tamiza por debajo de 63 μm.

Para determinar la temperatura óptima de calcinación del polvo dopado se ha realizado un análisis termogravimétrico. Dicho análisis se realizó a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta una temperatura final de 900 °C, empleando una

atmósfera de N_2 :aire (50:100). Tal y como se observa en la figura 7.16, la pérdida de masa es muy pequeña debido a que el contenido en Nd^{3+} (1% atómico) y, en consecuencia, la cantidad de alcóxido añadido son muy bajos. Hay una pérdida de masa hasta aproximadamente 200 °C debida a los restos de disolvente presentes en la muestra y posteriormente una ligera pérdida de masa que continúa hasta 800 °C, que puede atribuirse a la combustión de los grupos orgánicos procedentes del alcóxido de neodimio. Considerando los resultados de las medidas de TG se ha escogido una temperatura de calcinación de 800 °C durante 2h para eliminar todos los restos orgánicos procedentes del agente dopante. Después de la calcinación, el polvo se tamiza de nuevo por debajo de 63 μm para tener una distribución uniforme de tamaños de partícula.

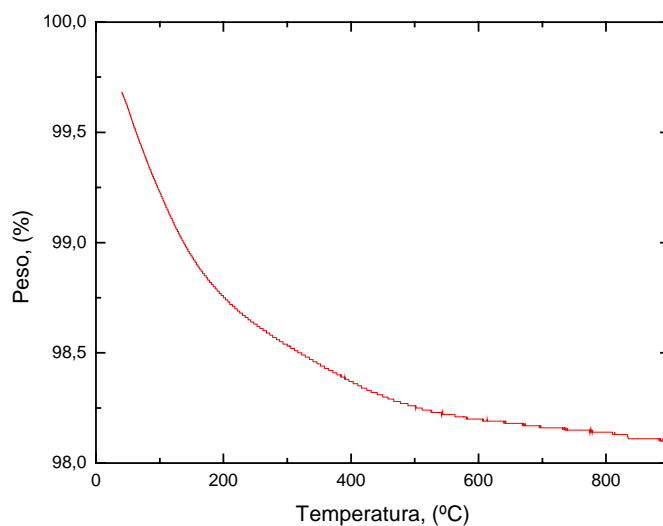


Figura.-7.16. TG del YAG dopado con el 1% atómico de Nd^{3+} .

El material de YAG dopado en estas condiciones se ha caracterizado mediante Microscopía electrónica de barrido (figura 7.17).

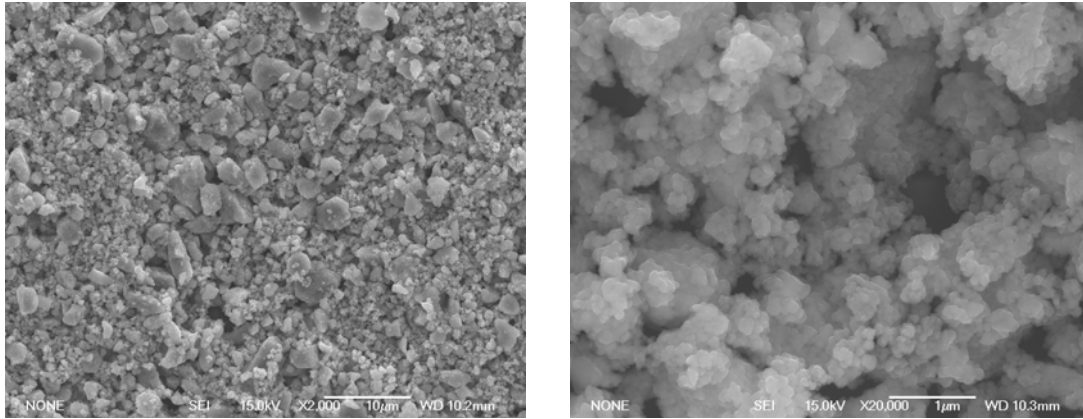


Figura.-7.17. Imagen obtenida por MEB para el Nd:YAG calcinado a 800 °C durante 2 h.

Se observa que tras el proceso de dopaje y calcinación, el polvo presenta una gran aglomeración con tamaños de aglomerado que oscilan entre 3 y 10 micras. Para evitar la formación de estos aglomerados es necesario encontrar unas condiciones de dispersión adecuadas para el material. Para encontrar estas condiciones de dispersión se ha estudiado la variación del potencial zeta en función del pH de trabajo. Para ajustar el pH al valor deseado se ha empleado ácido nítrico para valores ácidos e hidróxido amónico para valores de pH básicos.

Los datos indicados en la figura 7.18 muestran que el Nd:YAG presenta su punto isoeléctrico a un pH de 9. A valores de pH inferiores o iguales a 5 el valor del potencial zeta permanece prácticamente constante, por lo que se considera que a valores de pH inferiores a 5 la suspensión está estabilizada.

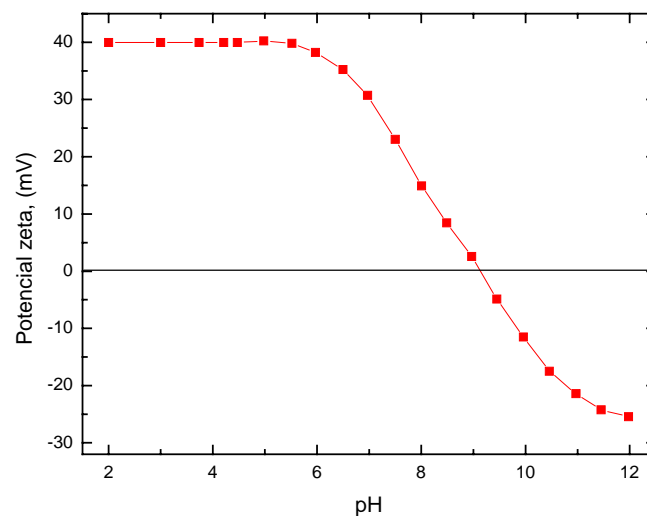


Figura.-7.18. Variación del potencial zeta con el pH.

Con los resultados obtenidos a partir de las curvas de potencial zeta se ha preparado una suspensión de YAG dopado con Nd^{3+} conteniendo un 40% de sólidos. A dicha suspensión se le ha adicionado un 3% en peso de ácido poliacrílico (PAA) como agente dispersante para aumentar la estabilidad de la suspensión. Se ha ajustado el pH a 4 para asegurar la completa dispersión de las partículas y aumentar la adsorción del PAA sobre la superficie de las partículas de Nd:YAG^{27} . Esta suspensión se ha agitado durante cuatro horas en un molino planetario a 300 rpm con bolas de circona para conseguir una buena dispersión del material.

Tras 4 horas en agitación se ha formado un spray a partir de la suspensión de Nd:YAG que se ha congelado sobre nitrógeno líquido y se ha secado por liofilización. En la figura 7.19 se muestra la morfología del material secado mediante freeze-drying obtenida por MEB. Se observa que los granos de Nd:YAG presentan una distribución uniforme de tamaños, con un tamaño promedio de 100 nm aproximadamente y sin aglomerados.

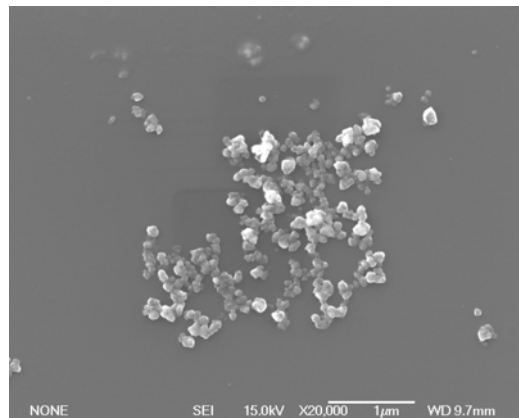


Figura.-7.19. Morfología del polvo obtenida por MEB del Nd:YAG secado por freeze-drying

7.2.1. SINTERIZACIÓN DEL YAG DOPADO CON Nd^{3+} .

Tras el proceso de freeze-drying, el YAG dopado con el 1% atómico de Nd^{3+} se ha sinterizado en atmósfera de aire. El material de Nd:YAG ha sido preconformado en discos de 10 mm de diámetro mediante un prensado uniaxial y posteriormente se ha prensado isostáticamente en frío (CIP) a 200 MPa. Inicialmente se ha realizado una

dilatometría hasta 1800 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min para determinar la temperatura idónea de sinterización (ver figura 7.20).

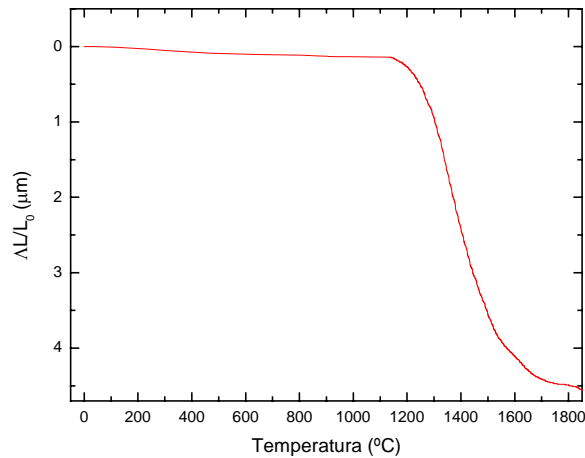


Figura.-7.20: Variación de la longitud en función de la temperatura para una muestra de Nd:YAG prensada en CIP.

A partir de los resultados dilatométricos de la figura 7.20 se observa que el material comienza a contraer a 1140 °C aproximadamente y completa la curva a 1750 °C. La máxima velocidad de contracción tiene lugar a 1350 °C aproximadamente. Tal y como se había visto en el capítulo 5, no es posible obtener materiales transparentes empleando únicamente una sinterización convencional, debido al aire que queda atrapado en los poros, por ello se hace necesario emplear tratamientos de prensado isostático en caliente posteriores a la sinterización para eliminar la porosidad cerrada residual. Considerando los resultados de la curva dilatométrica se han seleccionado como temperaturas de sinterización 1650 y 1680 °C ya que estas temperaturas permiten obtener un valor de densidad entre 92-96% que es adecuado para un tratamiento post-HIP²⁸. En la tabla 7.2 se muestran las condiciones de sinterización empleadas así como la densidad y el porcentaje de densidad teórica, empleando un valor de densidad teórica de $4.55^{29} \text{ gcm}^{-3}$.

TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN	DENSIDAD (gcm^{-3})	DENSIDAD (%)
1650 °C/4 h 5 °C/min	4.18 g/cm^3	91.9 \pm 0.5
1680 °C/4 h 5 °C/min	4.39 g/cm^3	96.5 \pm 0.5

Tabla.-7.2. Condiciones de sinterización del Nd:YAG y valores de densidad

En el tratamiento post-HIP, las muestras se sinterizan en atmósfera de Ar, a temperaturas iguales o un poco superiores a la de sinterización en aire. Las temperaturas seleccionadas han sido 1650 y 1700 °C y se ha aplicado una presión de 200 MPa (ver Tabla 7.3).

TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN	TEMPERATURA POST-HIP	DENSIDAD (%) POST-HIP	TAMAÑO DE GRANO (μm)
1650 °C/4 h 5 °C/min	1700 °C/4 h	99.7 \pm 0.3	8.0 \pm 1.5
	1650 °C/4 h	99.7 \pm 0.3	7.0 \pm 2.0
1680 °C/4 h 5 °C/min	1700 °C/4 h	99.0 \pm 0.5	5.0 \pm 1.5
	1650 °C/4 h	98.8 \pm 0.5	5.0 \pm 1.5

Tabla 6.3. Condiciones de post-sinterización en HIP, densidad y tamaño de grano del Nd:YAG

Comparando las muestras obtenidas tras los tratamientos post-HIP, se aprecia que se alcanza una mayor densidad cuando la muestra ha sido sinterizada a una temperatura menor en el horno convencional. Este resultado nos indica que la eficacia del tratamiento post-HIP, para la completa densificación de los materiales de Nd-YAG, depende en gran medida de la densidad alcanzada durante la sinterización en aire. En este caso, tras la sinterización en aire a 1680 °C se obtiene una muestra cuya densidad es 96.5% de la densidad teórica. Sin embargo, resulta difícil eliminar la porosidad residual, no siendo posible obtener muestras con una densidad superior al 99% ni siquiera tras un tratamiento post-HIP a 1700 °C.

En la figura 7.21 se puede observar la microestructura de dichas muestras obtenida por microscopía de barrido electrónico. Dichas microestructuras presentan granos equiaxiales, con bordes de grano rectos formando ángulos de 120° aproximadamente, indicando que se ha llegado a una situación de equilibrio termodinámico y, por lo tanto, que se ha completado la sinterización. En las microestructuras 7.21c y d es posible apreciar la porosidad residual comentada previamente, en especial en el caso de la muestra 7.21c con numerosos poros situados en los puntos triples.

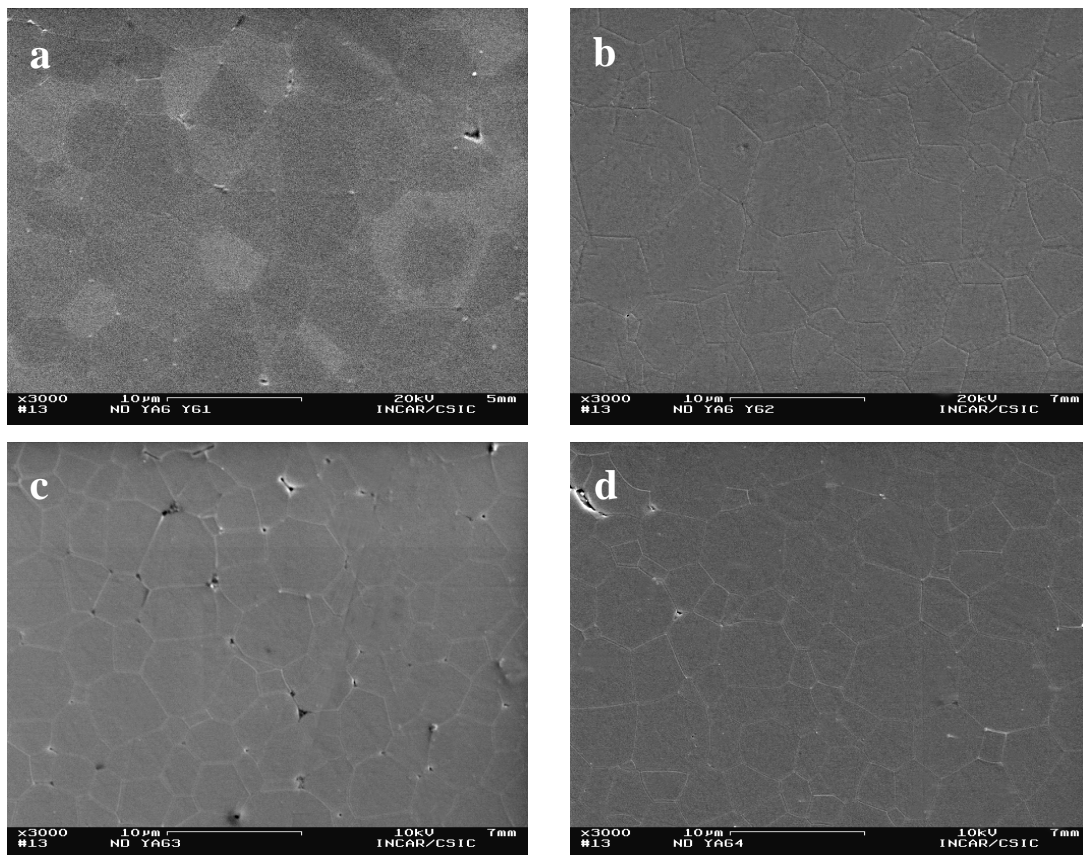


Figura.-7.21. Microestructuras obtenidas por MEB para el YAG sinterizado a 1650°C en aire y 1700°C en Ar (a); 1650°C en aire y 1650°C en Ar (b); 1680°C en aire y 1700°C en Ar (c) y 1680°C en aire y 1650°C en Ar (d).

Estas diferencias en el porcentaje de porosidad se ven reflejadas en las propiedades ópticas del material. Así, en la figura 7.22 se representan las curvas de transmitancia medidas en el intervalo de longitudes de onda 400-7000 nm obtenidas para las muestras de Nd:YAG sinterizadas y sometidas a tratamientos de post-HIP en las condiciones indicadas en la tabla 7.3, así como unas fotografías de las muestras que

tienen los mejores valores de transmitancia. Los valores de transmitancia han sido normalizados a un espesor de 0.8 mm según la ecuación indicada en el capítulo 6 (apartado 6.12).

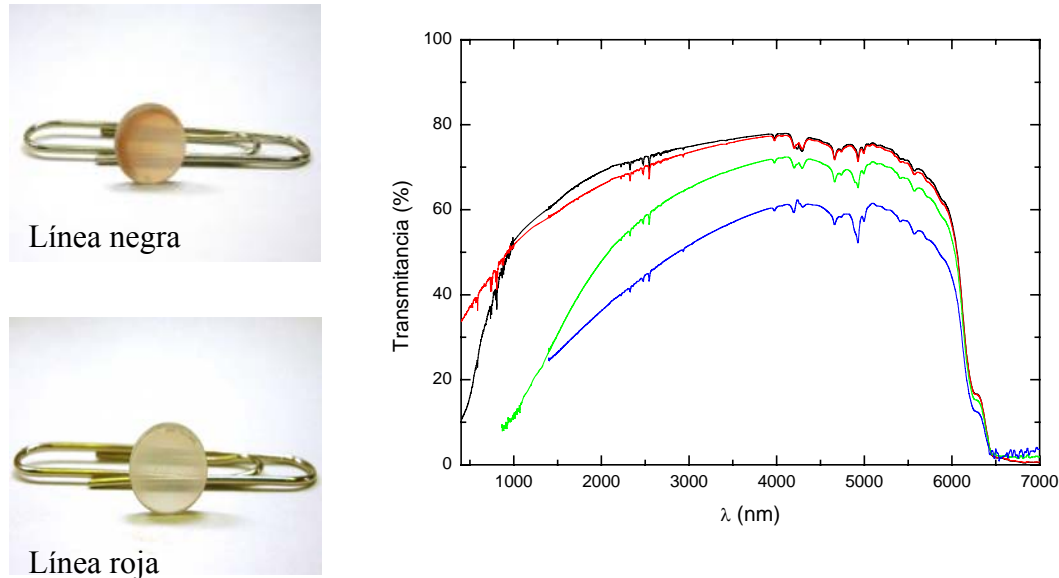


Figura.-7.22. Relación entre la transmitancia en línea y la longitud de onda para el Nd:YAG sinterizado a 1650 °C en aire y 1700 °C en Ar (línea negra); 1650 °C en aire y 1650 °C en Ar (línea roja); 1680 °C en aire y 1700 °C en Ar (línea verde) y 1680 °C en aire y 1650 °C en Ar (línea azul).

Los datos de transmitancia mostrados en la figura 7.22 indican que la sinterización del Nd:YAG a 1650 °C en aire seguida de un tratamiento post-HIP a 1650 °C permite alcanzar los mayores valores de transmitancia, alcanzándose una transmitancia del 78% en la región del IR y del 34% a 680 nm, aproximadamente. El descenso en la curva de transmitancia para bajas longitudes de onda correspondiente a la muestra 7.21a en comparación con la muestra 7.21b, no está ocasionada por la porosidad, ya que ambas muestras tienen la misma densidad, sino a la absorción ocasionada por el color que presenta la muestra, tal y como puede apreciarse en las fotografías de la figura 7.22. Este color está ocasionado por la distribución de los iones de Nd^{3+} dentro de la estructura del YAG. Por tanto, el tratamiento post-HIP a una temperatura superior a la temperatura de sinterización parece modificar dicha distribución. Por otro lado, la porosidad residual que se observa en las muestras 7.21c y d, aún tras el tratamiento post-HIP hace que dichas muestras no sean transparentes, por lo que no fue posible medirles la transmitancia en el visible.

Los picos que se observan en la región del visible se atribuyen a las absorciones debidas a la presencia de átomos de Nd^{3+} . Se observa también una absorción de alta intensidad a 588nm que puede ser asignada a distorsiones de los átomos de Nd^{3+} dentro de la estructura del YAG^{30} .

Se han realizado estudios de emisión para las muestras de Nd:YAG sinterizadas en las condiciones indicadas anteriormente. Las muestras han sido excitadas con una radiación de longitud de onda de 532 nm. Los espectros de luminiscencia mostrados en la figura 7.23 son idénticos al de un monocristal de YAG dopado con el 1% de Nd^{3+} y corresponden con la transición entre el nivel excitado, $^4\text{F}_{3/2}$, a un nivel de menor energía, $^4\text{I}_{11/2}$. Esta transición tiene una alta probabilidad de emisión láser³¹. El espectro anterior muestra que la emisión del YAG dopado con el 1% de Nd está centrada en 1064.2 nm. Se observa que la anchura de las bandas es prácticamente la misma en todas las muestras.

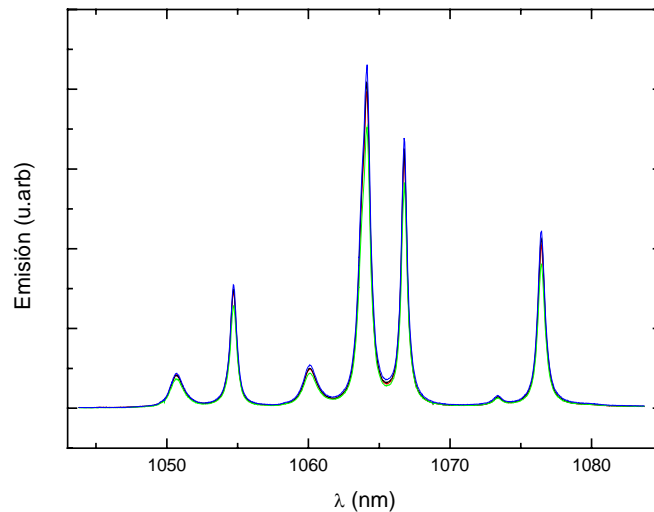


Figura.-7.23. Espectro de luminiscencia para el Nd:YAG sinterizado a 1650 °C en aire y 1700 °C en Ar (línea negra); 1650 °C en aire y 1650°C en Ar (línea roja); 1680 °C en aire y 1700 °C en Ar (línea verde) y 1680 °C en aire y 1650 °C en Ar (línea azul).

Según los datos de transmitancia de la figura 7.22, el tratamiento que permite obtener una muestra de Nd:YAG más transparente, es decir, con la mayor transmitancia en línea es una sinterización a 1650 °C en aire seguida de un tratamiento por prensado isostático en caliente (HIP) a 1680 °C en atmósfera de Ar.

7.3. CONCLUSIONES.

- Se han sintetizado nanopulvos de YAG con un tamaño promedio de grano de 100 nm empleando una ruta de coprecipitación inversa y la liofilización como método de secado del gel.
- Una adecuada dispersión de las suspensiones ha permitido obtener un material con una distribución uniforme de tamaños de grano que tras una sinterización por plasma (SPS) se ha obtenido una muestra de YAG transparente con una transmitancia del 82% en el infrarrojo (próxima a la máxima teórica) y del 56% a 680 nm.
- Se han dopado los polvos de YAG con un 1% atómico de Nd empleando un procesamiento de dopaje coloidal, lo que abre la posibilidad de diseñar materiales con una funcionalidad adicional: la emisión láser.
- Mediante sinterización convencional seguida de un tratamiento post-HIP se han obtenido materiales de Nd:YAG con una buena transmitancia, próxima a la máxima teórica en el rango infrarrojo y del 34% a 680 nm.

7.4. BIBLIOGRAFÍA.

¹ **T-I. MAH, T.A. PARTHASARATHY, H. D. LEE.** *Polycrystalline YAG; structural of functional?.* Journal of Ceramic Processing Research, **5** [4] 369-379 (2004).

² **A. IKESUE, I. FURUSATO.** *Fabrication of polycrystalline transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method.* Journal of the American Ceramic Society, **78** [1] 225-28 (1995).

³ **Q. ZHANG, F. SAITO.** *Mechanochemical solid reaction of yttrium oxide with alumina leading to the synthesis of YAG.* Powder Technology, **129** 86-91 (2003).

⁴ **C-Q LI, H-B ZUO, M-F ZHANG, J-C HAN, S-H MENG.** *Fabrication of transparent YAG ceramics by traditional solid-state-reaction method.* Transnational Nonferrous Metals Society of China, **17** 148-153 (2007).

⁵ **X. ZHANG, HO. LIU, W. HE, J. WANG, X. LI, R. I. BOUGHTON.** *Synthesis of monodisperse and spherical YAG nanopowder by a mixed solvothermal method.* Journal of Alloys and Compunds, **372** 300-303 (2004).

⁶ **X. ZHANG, HO. LIU, W. HE, J. WANG, X. LI, R. I. BOUGHTON.** *Novel synthesis of YAG by solvothermal method.* Journal of Crystal Growth, **275** e1913–e1917 (2005).

⁷ **G. GOWDA.** *Synthesis of yttrium amluminates by the sol-gel process.* Journal of Materials Science Letters, **5** 1029-1032 (1986).

⁸ **R. MANALERT, M. N. RAHAMAN.** *Sol-gel processing and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders.* Journal of Materials Science Letters, **31** 1029-1032 (1986).

-
- ⁹ **J.-J. ZHANG, J.-W. NING, X.-J. LIU, Y.-B. PAN, L.-P. HUANG.** *A novel synthesis of phase-pure ultrafine YAG:Tb phosphor with different Tb concentration.* *Materials Letters*, **57** 3077–3081 (2003).
- ¹⁰ **X. LI, H. LIU, J. WANG, H. CUI, X. ZHANG, F. HAN.** *Preparation of YAG:Nd nano-sized powder by co-precipitation method.* *Materials Science and Engineering A*, **379** 347-350 (2004).
- ¹¹ **A. K. PRADHAN, K. ZHANG, G. B. LOUTTS.** *Synthesis of neodymium-doped yttrium aluminum garnet (YAG) nanocrystalline powders leading to transparent ceramics.* *Materials Research Bulletin*, **39** 1291-1298 (2004).
- ¹² **Z.-H. CHEN, Y. YANG, Z.-G. HU, J.-T. LI, S.-L. HE.** *Synthesis of highly sinterable YAG nanopowders by a modified co-precipitation method.* *Journal of Alloys and Compounds*, **433** 328-331 (2007).
- ¹³ **P. PALMERO, C. ESNOUF, L. MONTANARO, G. FANTOZZI.** *Influence of the co-precipitation temperature on phase evolution in yttrium-aluminum oxide materials.* *Journal of the European Ceramic Society*, **25** 1565-1573 (2005).
- ¹⁴ **J.-G. LI, T. IKEGAMI, J.-H. LEE, T. MORI, Y. YAJIMA.** *Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant.* *Journal of the European Ceramic Society*, **20** 2395-2405 (2000).
- ¹⁵ **M. VEITH, S. MATHUR, A. KAREIVA, M. JILAVI, M. ZIMMER, V. HUCH.** *Low temperature synthesis of nanocrystalline $Y_3Al_5O_{12}$ (YA) and Ce-doped $Y_3Al_5O_{12}$ via different sol-gel methods.* *Journal of Materials Chemistry*, **9** 3069-3079 (1999).
- ¹⁶ **H. WANG, L. GAO, K. NIIHARA.** *Synthesis of nanoscaled YAG powder by the co-precipitation method.* *Materials Science and Engineering A*, **288** 1-4 (2000).

-
- ¹⁷ **X. LI, H. LI, J. WANG, X. ZHANG, H. CUI.** *Preparation and properties of YAG nano-sized powder from different precipitating agent.* *Optical Materials*, **25** 407-412 (2004).
- ¹⁸ **A. B. CAREL, D. K. CABBINESS.** *Analysis of alumina by combined TG/X-ray diffraction.* *Journal of the American Ceramic Society Bulletin*, **64** 716–719 (1985).
- ¹⁹ **E.A. IVANOVA, V.G. KONAKOV AND E.N. SOLOVYEVA.** *The synthesis of nano-sized powders in the ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3 system.* *Reviews on Advanced Materials Science*, **4** 41-47 (2003).
- ²⁰ **Y. IIDA, A. TOWATA, T. TSUGOSHI, M. FURUKAWA.** *In situ Raman monitoring of low-temperature synthesis of YAG from different starting materials.* *Vibrational Spectroscopy*, **19** 399-405 (1999).
- ²¹ **D. CHAKRAVARTY, S. BYSAKH, K. MURALEEDHARAN., T. N. RAO, R. SUNDARESA.** *Spark plasma sintering of magnesia-doped alumina with high hardness and fracture toughness.* *Journal of the American Ceramic Society*, **91** [1] 203-208 (2008).
- ²² **N. SAITO, T. IKEGAMI.** *Influence of chlorine on sintering of yttria-doped zirconia.* *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **109** [9] 739-741 (2001).
- ²³ **R. CHAIM, M. KALINA, J. Z. SHEN.** *Transparent yttrium aluminium garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering.* *Journal of the European Ceramic Society*, **27** 3331-3337 (2007).
- ²⁴ **L. MEZEIX, D. J. GREEN.** *Comparison of the Mechanical Properties of Single Crystal and Polycrystalline Yttrium Aluminum Garnet.* *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **3** [2] 166–176 (2006).

-
- ²⁵ **V. LUPEI.** Efficiency enhancement and power scaling of Nd lasers. *Optical Materials*, **24** 353-368 (2003).
- ²⁶ **M. SCHEHL, L. A. DÍAZ, R. TORRECILLAS.** *Alumina nanocomposites from powder-alkoxide mixtures.* *Acta Materialia*, **50** 1125-1139 (2002).
- ²⁷ **S. J. JEON, W. H. HONG.** *Effects of poly(acrylic acid) and poly(ethylene oxide) adsorption on the stability of alumina suspension.* *Journal of Chemical Engineering*, **20** [5] 916-921 (2003).
- ²⁸ **H. MIZUTA, K. ODA, Y. SHIBASAKI, M. MAEDA, M. MACHIDA, K. OHSHIMA.** *Preparation of High-Strength and Translucent Alumina by Hot Isostatic Pressing.* *Journal of the American Ceramic Society*, **75** [2] 469-473 (1992).
- ²⁹ **R. CHAIM, R. MARDER-JAECKEL AND J. Z. SHEN.** *Transparent YAG ceramics by surface softening of nanoparticles in spark plasma sintering,* *Materials Science and Engineering A*, **429** 74–78 (2006).
- ³⁰ **Y. A. BARNAKOW, I. VEAL, Z. KABATO, G. ZHU, M. BAHOURA, M. A. NOGINOV.** *Simple route to Nd:YAG transparent ceramics.*
- ³¹ **G. A. TORCHIA, M. DOMENECH, G. V. VÁZQUEZ, E. CANTERLAR, G. LIFANTE, F. CUSSÓ.** *Potoacoustic detection of heat generation in proton-implanted Nd:YAG waveguides with and without laser operation.* *Applied Physics B*, **79** 477-483 (2004).

8.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES

8. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

8.1. Determinación de la densidad.

La densidad de un material puede determinarse de distintas formas dependiendo del grado de porosidad existente en el mismo. Así, podemos hablar de densidad teórica o verdadera que corresponde a la del material sin poros, densidad aparente que se basa en el principio de Arquímedes y densidad global o “bulk” empleada en materiales porosos.

8.1.1. Densidad real (picnometría de gas).

La densidad real de un sólido se define como la relación existente entre la masa del mismo frente al volumen que ocupa. Ahora bien, en todo sólido, y sobre todo en muestras particuladas, es preciso tener en cuenta la existencia de poros, fisuras, tipo de empaquetamiento, etc., que modificarán el volumen a medir, por lo que será necesario emplear líquidos o gases que sean capaces de penetrar en dichos poros o huecos (porosidad no cerrada) y así poder obtener el volumen más próximo a la realidad del material analizado.

En este trabajo, los análisis se han efectuado en un picnómetro de la casa Micromeritics® modelo "Accupyc 1330" que emplea el helio en sus medidas ya que es capaz de introducirse en los microporos de la muestra sin ser adsorbido por la misma. El principio de operación del equipo se basa en relacionar tanto los volúmenes como las presiones de dos recintos complementarios entre sí. Uno de dichos recintos es el de la celda de medida, donde va alojada la muestra (V_{celda}) y otro es un volumen conocido y calibrado de expansión (V_{exp}), estando ambos recintos comunicados por una válvula. Mediante la ecuación de los gases perfectos se consigue calcular el volumen de la muestra (ecuación 8.1), y dado que su peso es conocido, se obtiene la densidad.

$$V_{muestra} = V_{celda} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_1 - P_a}{P_2 - P_a} - 1} \quad (8.1)$$

Donde:

P_1 : Presión del gas dentro de la celda de medida.

P_2 : Presión existente cuando se comunican los recintos de medida y de expansión.

P_a : Es la presión dentro del volumen de la celda de expansión.

Las muestras en polvo fueron previamente secadas a 110 °C y desgasificadas a 120 °C y en condiciones de vacío. A continuación fueron introducidas en la celda de medida.

8.1.2. Densidad aparente por el principio de Arquímedes.

La densidad relativa o aparente expresa la relación entre la densidad de una sustancia y la densidad del agua, resultando una magnitud adimensional. Existen varios métodos para determinarla dependiendo de factores como por ejemplo la presencia de poros o el tipo de porosidad.

Los poros son las cavidades o canales que presenta un material y se pueden encontrar de varios tipos, tal como indica la figura 8.1.

- a : Poros totalmente aislados ó cerrados.
- b, c, d, e, f : Poros comunicados con la superficie externa del sólido ó abiertos.
- b, f : Abiertos sólo en un extremo.
- e : Poros abiertos en ambos extremos.
- g : Normalmente es rugosidad, pero se entiende como porosidad cuando la profundidad de las irregularidades que la forman es mayor que el ancho.

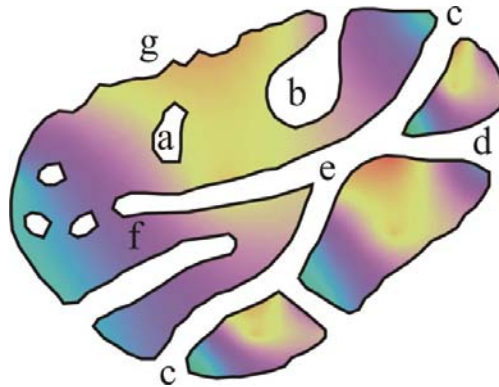


Figura.-8.1. Tipos de poros en un material.

Para determinar la densidad aparente en las muestras sinterizadas, se ha recurrido a la norma ASTM C 373-88, que se basa en el principio de Arquímedes. La densidad aparente de un material sólido es el cociente de su masa seca dividida por el volumen aparente, que es la suma del volumen del sólido más el volumen de los poros cerrados.

El procedimiento seguido ha sido el siguiente: La muestra se pone a hervir en agua desionizada durante 5 horas, se deja reposar otras 24 horas más y luego se determina el peso sumergido (M_2) en una balanza analítica con una precisión de ± 0.0001 g. Posteriormente, se seca al menos durante 5 horas a $120\text{ }^\circ\text{C}$ y se pesa (M_1). La densidad aparente se calcula con la fórmula 8.2.

$$D_{\text{aparente}} = \frac{M_1}{M_1 - M_2} \cdot D_L \quad (8.2)$$

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

8.1.3. Densidad global o “Bulk”.

Se emplea esta técnica para medir la densidad de envoltura de las muestras sólidas en verde, bien preparadas por colaje o por CIP, así como las muestras que tienen porosidad abierta y no es posible determinar su densidad por el método de Arquímedes.

Este método se emplea cuando los materiales son porosos y el espacio ocupado por los poros dentro del material está incluido en la medida del volumen.

Para la medida de la densidad se usa un picnómetro de la casa MICROMERITICS[®], modelo “GeoPyc 1360”. La densidad se calcula a partir de la masa determinada previamente en la balanza analítica y el volumen en el picnómetro; el volumen que se mide es el exterior e incluye los poros y las pequeñas cavidades de la muestra.

El equipo consta de una cámara de vidrio que se llena con el polvo estándar DryFlo[®] del que se sabe su compactación. Durante la prueba la cámara gira y periódicamente el polvo es sometido a compresión y descompresión, permitiendo encontrar el volumen inicial en el valor de la presión máxima. Luego se introduce la muestra dentro del polvo y se determina de la misma manera que el volumen inicial, el volumen final. La diferencia entre estos dos volúmenes equivale al volumen del material sólido. Para cada muestra se realizan 20 ciclos que proporcionan 20 medidas.

En este trabajo, los datos de densidad de envoltura se expresan como porcentaje de la densidad teórica.

8.2. 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 direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos (ver figura 8.2) y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado.

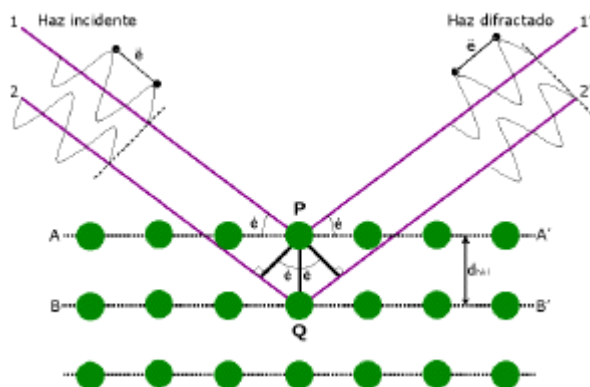


Figura.-8.2. Interacción de los rayos X con los átomos

La geometría que se presenta en el proceso de difracción de los rayos X cuando se analizan sustancias cristalinas es análogo al de la reflexión de la luz por un espejo plano, y la condición para que una familia de planos paralelos, separados regularmente, difracte un haz incidente de rayos X, se conoce como ecuación de Bragg y se expresa como lo indica la ecuación 8.3.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (8.3)$$

En el presente trabajo se ha utilizado un difractómetro de polvo, con una geometría denominada “Bragg-Brentano” (figura 8.3), donde los rayos X filtrados divergen desde una línea origen (1) e inciden sobre la muestra en polvo (2). Los rayos difractados por los planos cristalinos son recogidos por un detector (3) y los mismos son convertidos en unos impulsos eléctricos que se traducen en un gráfico característico.

El equipo de análisis empleado en este estudio es un difractómetro de la casa SIEMENS® modelo D 5000, empleando las siguientes condiciones de trabajo: Anticátodo de cobre refrigerado por agua, con una intensidad de 30 mA y un voltaje de 40 kV. El tamaño de paso de la medida es de 0.01° y el tiempo de lectura de 0.3 segundos. El barrido angular (2θ) se efectuó entre 2 y 65° . Las rendijas de apertura y de dispersión de 2 mm (equivalente a 1°), la apertura de la rendija del detector de 1 mm (equivalente a 0.18°). Se ha empleado la radiación $K\alpha$ del cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

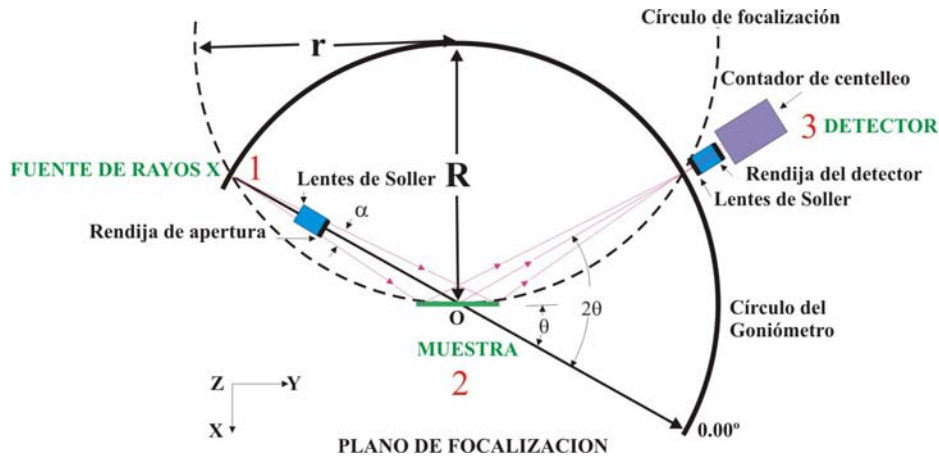


Figura.-8.3. Esquema de la geometría Bragg-Brentano en un difractómetro de polvo.

8.3. Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. La excitación espectral se realiza con radiación cuya longitud de onda está muy alejada de la de los picos de absorción del analito. Durante la irradiación, se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, por lo general 90 grados, con un espectrómetro adecuado. La radiación emitida es de tres tipos:

- ✓ *Dispersión Stokes*: Las moléculas absorben la energía. El fotón resultante es de inferior frecuencia y genera una línea de Stokes en el lado rojo del espectro incidente.
- ✓ *Dispersión anti-Stokes*: La molécula pierde energía. Los fotones incidentes son desplazados a frecuencias más elevadas (azul) del espectro, y generan por lo tanto una línea que se denomina anti-Stokes.
- ✓ *Dispersión Rayleigh*: La longitud de onda coincide con la fuente de excitación, es significativamente más intensa que cualquiera de las otras dos.

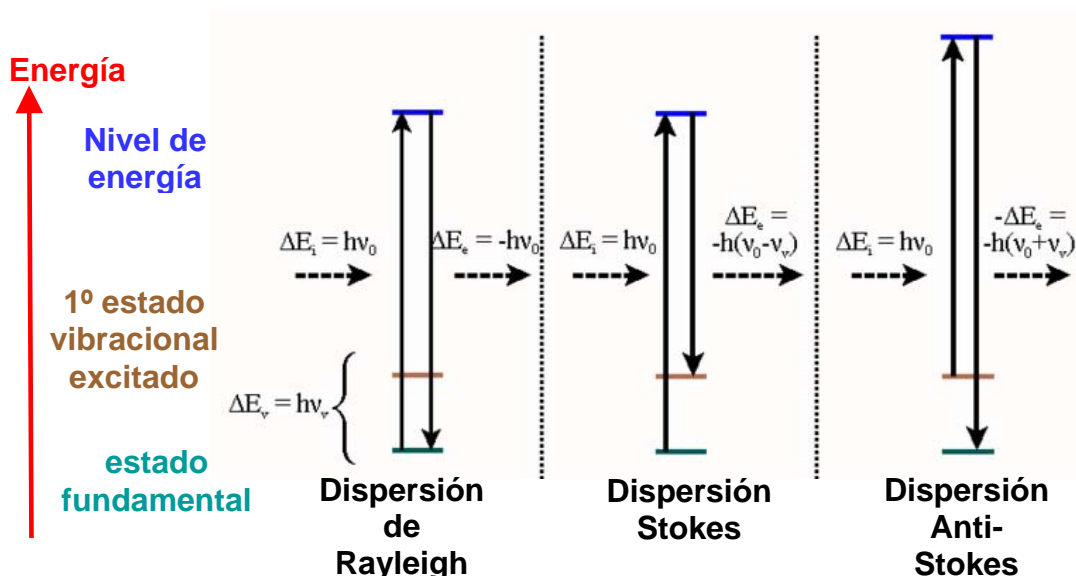


Figura.-8.4. Las diferentes posibilidades de una luz dispersada: dispersión de Rayleigh (sin efecto Raman), la dispersión Stokes (la molécula absorbe energía) y la dispersión anti-Stokes (la molécula pierde energía)

En los espectros Raman, se representa la intensidad frente al número de ondas $\Delta\nu$ (cm^{-1}), que se define como la diferencia entre la radiación observada y la de la fuente de luz. Es importante apreciar que la magnitud de los desplazamientos Raman es independiente de la longitud de onda de excitación.

Las diferencias fundamentales entre la espectroscopia de IR y la espectroscopia Raman es que en el IR se requiere que un modo de vibración de la molécula experimente un cambio en el momento dipolar, o en la distribución de carga asociada a él. Sólo entonces, la radiación de la misma frecuencia puede interactuar con la molécula y promocionarla a un estado vibracional excitado. Por el contrario, en el Raman se produce una distorsión momentánea de los electrones distribuidos alrededor de un enlace de la molécula, seguida por la reemisión de la radiación cuando el enlace vuelve a su estado normal. En su forma distorsionada la molécula está temporalmente polarizada, es decir, desarrolla momentáneamente un dipolo inducido que desaparece cuando se produce la relajación y reemisión.

Esta técnica se empleó para estudiar las transformaciones de fase y los cambios químicos que sufre el polvo de YAG sintetizado desde el precursor hasta el producto

crystalino, así como para estudiar la intensidad de emisión en las muestras de Nd:YAG, utilizando un equipo (Jobin Yvon) de la casa HORIBA. El software empleado es un Labspec Beta 2 version.

8.4. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico.

El análisis térmico diferencial (ATD), es una técnica en la que se miden las variaciones de temperatura entre dos sustancias cuando se someten ambas a un calentamiento programado. Una es la muestra problema y la otra un material inerte de referencia que suele ser corindón calcinado ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) o platino. En el material inerte las variaciones de temperatura no se manifiestan, mientras que en la muestra problema se producen reacciones endotérmicas o exotérmicas que vendrán reflejadas en la gráfica correspondiente.

Tanto el material inerte como la muestra a ensayar, se colocan en sus respectivos portamuestras (crisoles de alúmina, de Pt/Rh 18%, etc.) que llevan en su base un termopar de platino tipo S que convierte esas variaciones de temperatura en señales eléctricas. Al comenzar el ensayo, la señal que envían ambos termopares es la misma, pero en el momento en que en la muestra tiene lugar un proceso que involucre transferencia de calor, se manifiesta una diferencia de señal respecto al termopar del material inerte. Así, si la temperatura registrada en la muestra problema está por encima de la del material inerte significa que están teniendo lugar procesos exotérmicos mientras que, por el contrario, si está por debajo los procesos son endotérmicos.

La termogravimetría (TG) es una técnica que determina las variaciones de masa de una muestra en función del tiempo o de la temperatura, en una atmósfera específica. En el registro de una curva termogravimétrica la ordenada representa la variación de masa mientras que la abscisa refleja el incremento de temperatura o la variación del tiempo del ensayo.

El análisis térmico diferencial y termogravimétrico se realizó en un equipo TA, INSTRUMENTS® Modelo SDT 2960, que analiza ambos fenómenos simultáneamente

y trabaja en atmósfera controlada y en aire. La temperatura final del ensayo alcanzó los 900 °C, la velocidad de calentamiento para ambos materiales fue de 5 °C/min. La cantidad de muestra que fue pesada para cada ensayo efectuado fue de aproximadamente 20 mg. Se utilizaron crisoles de platino tanto para la alúmina como el YAG y Nd:YAG.

8.5. Dilatometría. Estudio dinámico de la sinterización.

La dilatometría es una técnica termo-analítica utilizada para medir la expansión o contracción de los materiales durante su calentamiento o enfriamiento. Dicha técnica da información de cambios dimensionales sobre una amplia región de temperaturas (desde T ambiente hasta 2000 °C) y en varios ambientes como por ejemplo atmósfera inerte, aire o vacío.

La variación de la expansión y/o contracción se representa frente a la temperatura en lo que se denomina, curva dilatométrica. Esta representación nos da información de la temperatura a la cuál un material ha completado la sinterización, es decir, ha terminado de contraer.

La influencia en la dilatación que ejerce tanto el soporte como el palpador de alúmina del equipo, se minimiza efectuando una corrección mediante la realización de una dilatometría, en las mismas condiciones en las que se efectuar el ensayo de la muestra problema, con una probeta de alúmina estándar.

Para los materiales de alúmina se empleó un dilatómetro horizontal Bahr® DIL 802. La atmósfera de trabajo fue de aire. En un ensayo tipo, las muestras se prensan isostáticamente en frío a 200 MPa y se calientan a una velocidad de 10 °C/min hasta una temperatura final de 1600 °C.

8.6. Síncrotrón.

El síncrotrón es un acelerador de partículas cargadas inicialmente en un recipiente de configuración toroidal. A diferencia del acelerador lineal, los síncrotrones aumentan la energía cinética de los electrones manteniéndolos en trayectorias circulares. Si se logra mantener un electrón en trayectoria circular se tienen dos componentes de la aceleración: la aceleración relacionada con el aumento de velocidad y la relacionada con el cambio de dirección del movimiento. El electrón, debido a los cambios de dirección, emite radiación tangencialmente a su trayectoria circular. En la figura 8.5 se muestra el esquema de un acelerador de partículas.

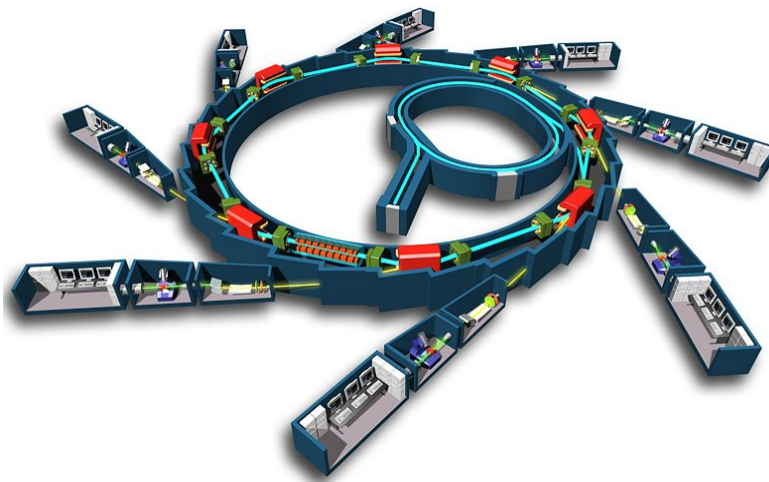


Figura.-8.5. Esquema de un acelerador de partículas, síncrotrón.

Los síncrotrones no son realmente circulares, sino que alternan tramos circulares con tramos rectos hasta cerrar la trayectoria. Se usan varios tipos de imanes. La primera clase, constituida de imanes multipolares, produce un campo magnético no uniforme que actúa como una lente y no deja que el haz de electrones se salga de una región bien restringida. Otro tipo de imanes produce un campo uniforme que es perpendicular al plano de la trayectoria y obliga al cambio de trayectoria de los electrones.

La radiación síncrotrón es la radiación electromagnética característica de alta intensidad producida por partículas cargadas que se mueven a alta velocidad en un campo magnético. La radiación síncrotrón cubre un amplio rango de energías o longitudes de onda que abarca desde el infrarrojo hasta los rayos X.

Algunas propiedades de la radiación de sincrotrón la convierten en una valiosa herramienta para realizar estudios con rayos X de la disposición atómica en moléculas y cristales. La radiación está colimada naturalmente. Esta radiación presenta una intensidad muy elevada y un espectro con amplio ancho de banda y con un contorno suave y homogéneo, al contrario que otras fuentes, que presentan picos o líneas de emisión a determinadas frecuencias. Por último, posee una alta polarización y una dimensión de haz reducida, con un diámetro típico de alrededor de 1 milímetro cuadrado.

Esta técnica se ha empleado para caracterizar mediante difracción de rayos X (WAXS) el alcóxido de aluminio puro y el material de alúmina dopado en polvo, calcinados en las mismas condiciones en ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) entre 10 y 65°.

8.7. Microscopia electrónica de barrido, MEB

El microscopio electrónico de barrido es una técnica de análisis de observación 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. Este 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. La fenomenología básica en que se fundamenta esta técnica reside en que en el momento en que los electrones, dotados de una energía de algunos kilovoltios, chocan contra una muestra sólida se emiten electrones de energías diversas así como también una cierta radiación. En el proceso de observación se generan una variedad de señales tales como:

- *Electrones secundarios*: son emitidos por el material y provienen de capas situadas en la superficie hasta una profundidad que no excede algunos nanómetros y se utilizan preferentemente para las observaciones morfológicas del mismo.
- *Electrones retrodispersados*: son empleados para la discriminación de fases existentes dentro del material observado, dado que su producción es proporcional y está íntimamente relacionada con el número atómico Z .
- *Electrones Auger*: se producen cuando un electrón de una capa interna de un átomo es expulsado por un aporte exterior de energía, como por ejemplo por un electrón primario, y reemplazado por un electrón de una capa más exterior. La energía disponible puede disiparse en forma de radiación o cederse a otro electrón del átomo. Este electrón Auger es emitido con una energía característica del material irradiado y el fenómeno puede servir al microanálisis de la muestra o para reconstruir las imágenes de repartición de los elementos químicos en los primeros nanómetros de la superficie (técnica de microanálisis de capas finas).
- *Rayos X*: los electrones producidos en el filamento del microscopio electrónico se hacen incidir sobre la superficie de un material, se produce una excitación de éste y una emisión de radiación. Parte de esta radiación es de tipo rayos X, con una energía y longitud de onda propias del material, lo que nos permite deducir y cuantificar los elementos químicos que lo componen, EDX.

En la figura 8.6 se expone un diagrama en donde se detallan las señales anteriormente mencionadas.

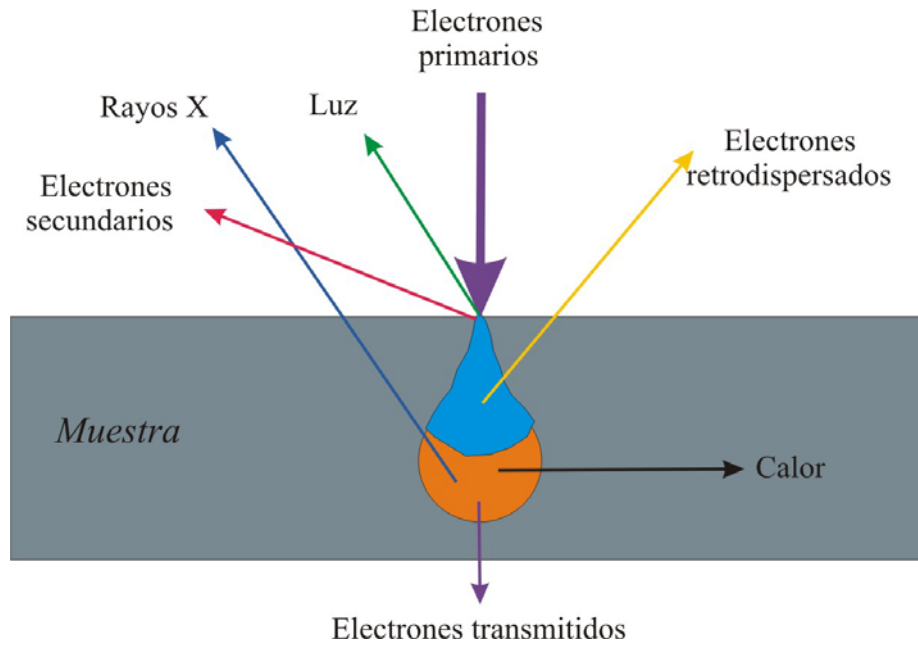


Figura.-8.6. Incidencia y efectos del haz de electrones sobre un material en microscopía MEB.

Mediante la técnica MEB, se observó la microestructura y la superficie de fractura de los materiales sinterizados así como la morfología de algunos polvos sintetizados. El microscopio empleado fue un microscopio electrónico de barrido de la casa ZEISS® modelo DSM 942 cuya fuente de electrones es generada por un filamento de wolframio de aproximadamente 120 micras de diámetro, excitado por una corriente continua capaz de calentarlo hasta una temperatura próxima a los 2700 °C. El equipo lleva también acoplada una unidad de microanálisis Oxford Link acoplada, mediante la cual se captan y se representan los rayos X emitidos como un espectro EDX, que está conformado por picos que son característicos de cada elemento de la tabla periódica y que varían de altura acorde a las diferentes concentraciones.

Para muestras aislantes es necesario recubrirlas con una película de oro, mediante evaporación y deposición en vacío para hacer observaciones de este tipo.

8.8. Microscopía electrónica de transmisión, TEM

El microscopio electrónico de transmisión es uno de los equipos más apropiados para llevar a cabo un buen estudio de la red cristalina y los defectos de los materiales.

Como todos los microscopios electrónicos, utiliza un haz de electrones que se caracteriza por tener una longitud de onda mucho menor que la de la luz y con ello se logra aumentar la resolución. Con este equipo se pueden observar estructuras mucho más pequeñas, logrando aumentar la imagen hasta un millón de veces. Además, tiene un poder de resolución de unas fracciones de nm.

Las partes principales de un microscopio electrónico son (ver figura 8.7):

- Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan contra la muestra y crean una imagen aumentada.
- Lentes magnéticas, para 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 electrones por las moléculas del aire.
- Sistema de registro mediante una 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. La imagen es ampliada aún más con las lentes proyectoras, con las cuales se controla el tamaño de la imagen en la pantalla fluorescente.

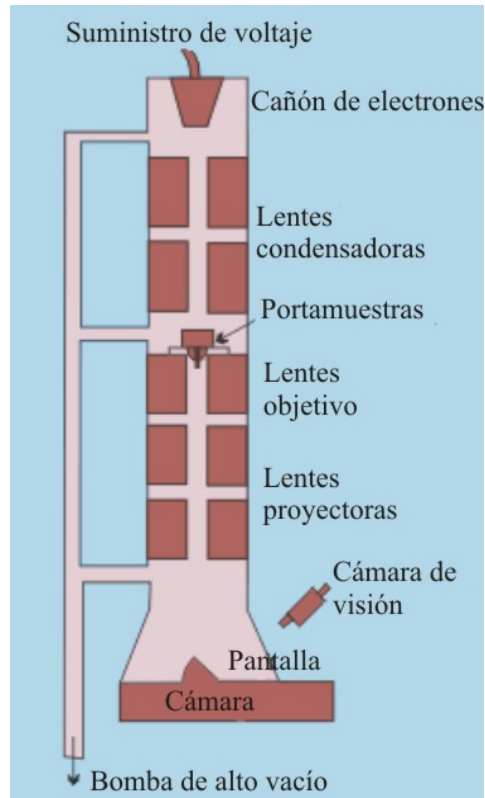


Figura.-8.7. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

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. 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 (figura 8.8).

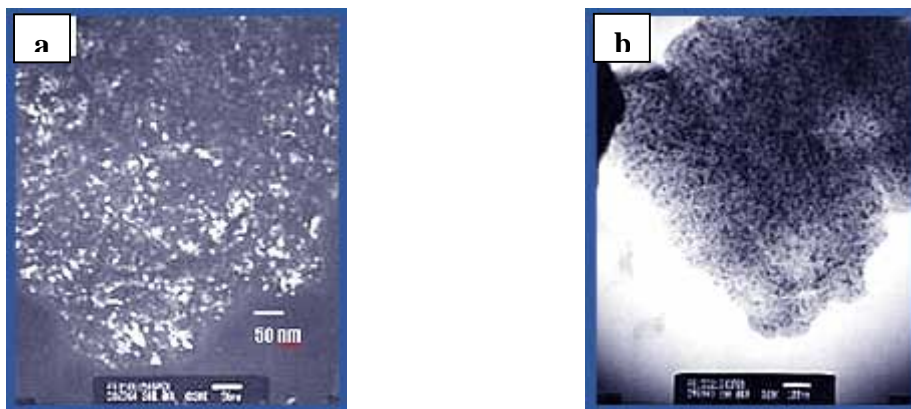


Figura.-8.8. Imágenes de MET a) campo oscuro y b) campo claro.

El microscopio electrónico de transmisión que se empleó fue un JEOL 2000 FX, de 200 kV de voltaje.

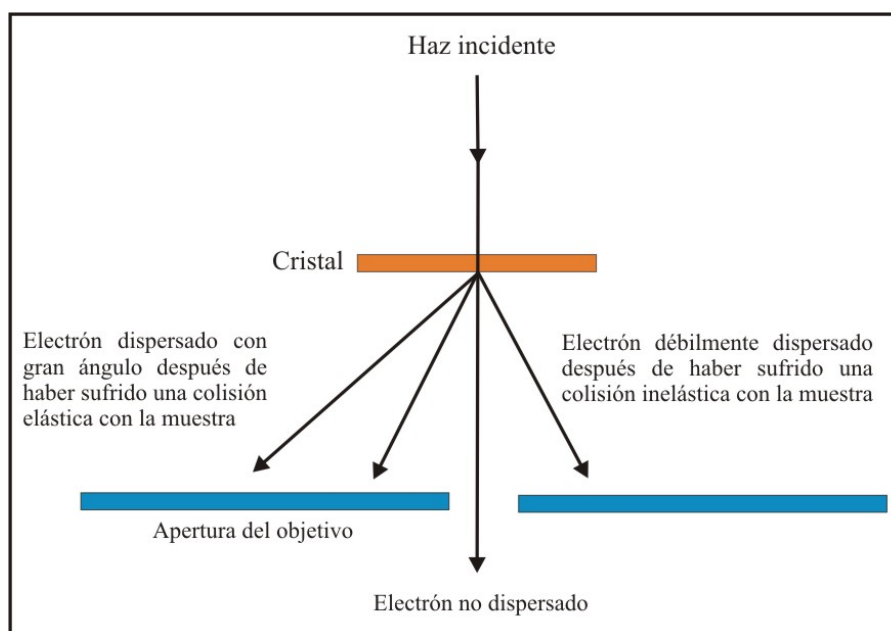


Figura.-8.9. Formación de una imagen mediante microscopía electrónica de transmisión, de campo claro.

8.9. Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos, RMN de sólidos.

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es la herramienta analítica que proporciona mayor información estructural y estereoquímica en un tiempo asequible. Se trata de una técnica no destructiva que tiene aplicaciones en todas las áreas de la química y en algunas de la biología. Esta técnica también se puede emplear con fines cuantitativos.

La Resonancia Magnética Nuclear es una espectroscopía de absorción cuyo fundamento es la absorción de energía (radiofrecuencias) por un núcleo magnéticamente activo, que está orientado en el seno de un campo magnético, y que por efecto de esa energía cambia su orientación. Las partes fundamentales de un espectrómetro de RMN son un imán, una bobina superconductora, que suministra el campo magnético principal, un oscilador de radiofrecuencias que suministra la energía necesaria para cambiar la orientación de los núcleos, una bobina detectora que recibe las señales y un sistema

informatizado que gobierna todo el aparato y que incluye un sistema de amplificación y registro.

Para que se pueda emplear la técnica los núcleos atómicos deben tener un momento magnético distinto de cero. Se prefieren los núcleos de número cuántico de espín nuclear igual a $1/2$, ya que carecen de un momento magnético cuadrupolar que da lugar a un ensanchamiento de las señales de RMN. También es mejor que el isótopo sea abundante en la naturaleza, ya que la intensidad de la señal dependerá de la concentración de esos núcleos activos.

Es posible determinar distintos núcleos atómicos en muestras sólidas. Las cantidades de muestra necesarias oscilan entre 1 y 50 mg. Dependiendo del núcleo a observar, del tipo de experiencia y del peso molecular de la muestra.

Los espectros más comunes son representaciones de la intensidad de absorción frente a la frecuencia de resonancia y presentan señales cuya posición, forma y tamaño están íntimamente relacionadas con la estructura molecular. El análisis detallado de estos espectros proporciona valiosa información estructural y estereoquímica.

Se ha empleado la Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de sólidos (RMN sólidos) del ^{27}Al para estudiar la evolución del tipo de coordinación que tiene el Al^{3+} desde el etóxido de aluminio puro hasta la alúmina dopada con 10% de etóxido de aluminio y calcinado a 800 °C. Para realizar el estudio se ha empleado un equipo de la casa Bruker MSL-400.

8.10. Prensado isostático en frío, CIP.

Un paso previo a la sinterización convencional de los materiales es su *prensado isostático en frío (CIP)*. Para ello, los polvos se compactan manualmente en moldes de látex, se sellan por sus extremos y se sumergen en una cámara de prensado que se cierra herméticamente. Posteriormente se les aplica una presión de 200 MPa. La prensa empleada es de la casa ASTURSINTER. Las probetas obtenidas “en verde” tienen una

geometría cilíndrica y son uniformemente densas, con una densidad en torno al 50-60 % de la densidad total del material, y con diámetros de 5 – 6 mm.

8.11. Sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS).

El proceso es similar a una sinterización convencional por Prensado en Caliente (Hot Press), donde el material se compacta en un molde de grafito y se aplica una presión externa durante la sinterización. Sin embargo, a diferencia del Prensado en Caliente, en lugar de la aplicación de una fuente externa de calor, una corriente eléctrica pulsada, empleando secuencias de pulsos de corriente continua, pasa a través del molde y, en el caso de materiales conductores, también a través de la muestra. Esto supone que el propio molde actúa como fuente de calor. La configuración básica de un equipo de sinterización por plasma es el que se muestra en la Figura 8.10. Este consiste en un sistema de prensado uniaxial, una cámara de refrigeración, un generador de corriente eléctrica y un pirómetro que regula la temperatura del sistema.

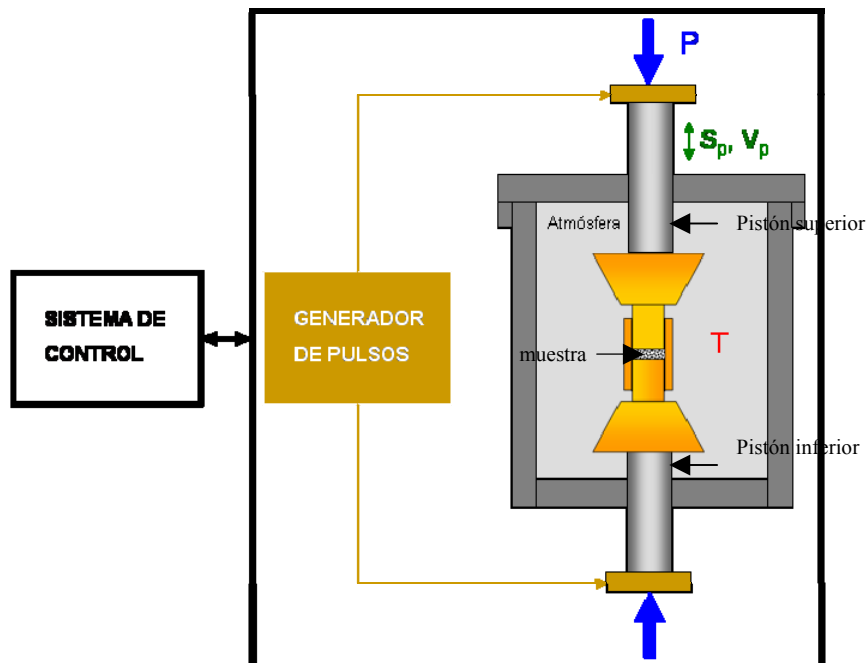


Figura.-8.10. Configuración básica de un equipo de sinterización por plasma (SPS)

Se destacan tres factores que contribuyen a la rápida densificación del material: (1) la aplicación de una presión mecánica, (2) la posibilidad de emplear elevadas

velocidades de calentamiento y (3) en el caso de materiales conductores la transferencia de calor es más eficiente. Las sucesivas aplicaciones de voltaje y corriente entre las partículas del material, la descarga producida y el calentamiento por efecto Joule, se transfieren y dispersan sobre todas las especies de forma homogénea, lo que mejora la sinterización del material.

Para explicar las elevadas densidades obtenidas con un reducido tamaño de grano, se han postulado diversas teorías en las que se aludía a la formación de un plasma entre las partículas durante la etapa inicial del proceso de sinterización, generado por pulsos de corriente eléctrica que eliminaba las especies adsorbidas de la superficie de las mismas, como CO_2 , H_2O , OH^- . Sin embargo, hasta la fecha no ha habido confirmación directa de la existencia de dicho plasma.

Las ventajas más conocidas del proceso de SPS incluyen:

- ✓ Cortos tiempos de sinterización.
- ✓ Posibilidad de aplicar una presión externa que ayuda a la completa densificación del material.
- ✓ Velocidades de sinterización elevadas.

Para realizar la sinterización se han empleado dos equipos de sinterización por plasma; uno de ellos es de la casa FCT - HP D 25/1 y el otro equipo es de la casa Dr. sinter 2050 (Sumitomo Coal Mining Co. Ltd., Japan).

8.12. Difracción de electrones retrodispersados.

La difracción de electrones retrodispersados (EBSD, del inglés Electron BackScatter Diffraction), es una técnica que permite correlacionar la textura y la microestructura de los materiales midiendo ambas simultáneamente. De entre los distintos tipos de procesos que tiene lugar cuando un haz de electrones interactúa con

la materia están los electrones retrodispersados, que son aquellos dispersados en un ángulo mayor de 90° con respecto al haz incidente. La mayoría de estos electrones sufre una o varias interacciones elásticas de origen electrostático y también, interacciones de tipo inelástico. Si colocamos algún tipo de medio sensible a los electrones, como una película fotográfica especial o una pantalla de fósforo acoplada a una cámara digital, en la trayectoria de los electrones difractados de manera que intercepte a los conos de difracción generados, observaremos un par de secciones cónicas, que aparecerán como dos líneas paralelas debido al gran ángulo de los conos. Son las líneas de Kikuchi, y es fácil comprobar usando la ley de Bragg que su distancia angular es $2\theta_B$, que es a su vez proporcional al espaciado interplanar de la familia de planos que lo generó. De esta forma, el diagrama de Kikuchi completo consiste en un conjunto de pares de líneas paralelas en el que cada par (banda) tiene una anchura distinta que se corresponde con distintas familias de planos cristalográficos. Las intersecciones entre bandas corresponden a ejes de zona o polos, y la intersección de varias bandas permite identificar los ejes de zona más importantes. Así, el diagrama de Kikuchi contiene todas las relaciones angulares de la red cristalina, incluidos los ángulos interplanares e interzonales, y por tanto contiene los elementos de simetría del cristal.

Esta técnica se ha empleado para determinar la orientación cristalográfica y, por lo tanto, la textura de los materiales. El equipo empleado ha sido un Microscopio Electrónico de Alta Resolución LEO (Carl Zeiss), mod. GEMINI-1530, dotado de:

- Fuente de electrones por emisión de campo tipo Schottky (cátodo caliente).
- Tensión de aceleración de 0.1 kv a 30 kV.
- 3 Rangos de aumentos de 20x a 500x.
- Imágenes de alta calidad y resolución a bajos voltajes de operación y control digital de todas las funciones.
- Detector de SE in-lens, con resolución de 3 nm a 1 kV y WD de 2 mm.
- Sistema de Microanálisis por EDX, INCA-200 de OXFORD.
- Sistema de Difracción por EBSD, CRYSTAL-300 de OXFORD.

8.13. Medidas de dureza: Indentación Vickers

Una de las técnicas más comunes en la caracterización de las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos es el ensayo de microdureza Vickers. En este tipo de ensayo, un penetrador que consta de una punta de diamante de geometría piramidal con un vértice de 136° (Figura 8.11) indenta la superficie pulida de la muestra por la aplicación de una carga.

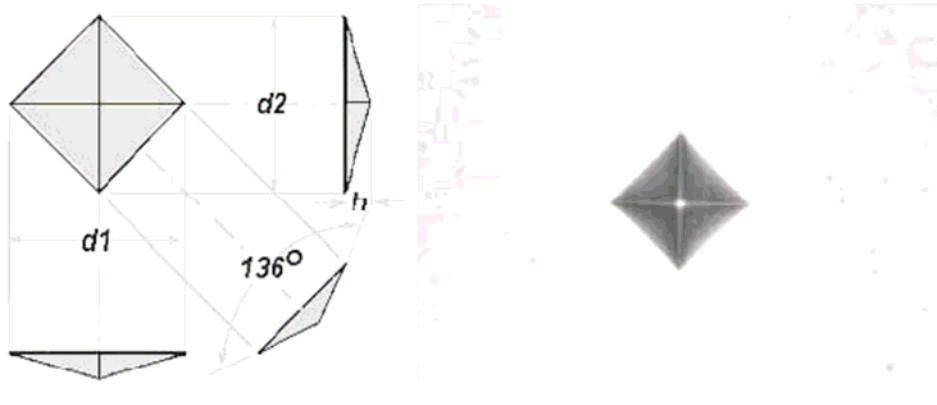


Figura.-8.11. A la izquierda se presenta el esquema de un penetrador Vickers. A la derecha se puede observar una micrografía de una huella tras la indentación.

La marca resultante se observa al microscopio óptico donde se miden las diagonales d_1 y d_2 de la huella. La dureza Vickers HV se calcula a partir de la carga aplicada P (en N) y las diagonales de la huella d_1 y d_2 en m según la ecuación 8.4.

$$H_v = 1,8544 * \frac{P}{d^2} \quad (8.4)$$

Donde,

P : Carga aplicada, N.

d : Media aritmética de las diagonales de la huella de indentación, mm.

Los ensayos de dureza en los materiales cerámicos suelen presentar algunos problemas debido a su naturaleza frágil, que lleva a la formación de grietas que se propagan por debajo de la superficie e incluso a que el material se “desconche” bajo cargas de indentación altas, destruyendo la muestra. Esto ocurre debido a que se supera

el límite elástico del material, produciéndose una deformación irreversible. Sin embargo, controlando la carga utilizada en el ensayo, es posible conseguir tanto huellas libres de grietas como grietas locales, que surgen de los vértices de la impronta, a partir de las cuales es posible determinar la tenacidad.

El indentador usado para la obtención de las medidas de dureza fue un microindentador BUEHLER modelo Micromet 5103, en muestras pulidas hasta 1 μm , aplicando cargas de $\sim 2 \text{ N}$ (200 g) con un tiempo de indentación de 10 s. Para cada muestra, se realizaron 20 indentaciones, por lo tanto se midieron las longitudes de 40 diagonales para asegurar una buena media de valores representativos de la dureza del material.

8.14. Medidas ópticas: Transmitancia

La transmitancia óptica que se define como la fracción de luz incidente a una determinada longitud de onda que pasa a través de una muestra tal y como se indica con la ecuación 8.5.

$$T = I/I_0 \quad (8.5)$$

Donde,

I_0 : intensidad del rayo incidente

I : intensidad de la luz a través de la muestra

En general para determinar la transmitancia de una muestra se emplea la transmitancia en línea (RIT) colocando la muestra en línea con el detector a una distancia de 1m aproximadamente. La transmitancia en línea (RIT) puede calcularse según la ecuación (8.6).

$$\text{RIT} = (1-R_s) \exp(-\gamma d) \quad (8.6)$$

Donde,

R_s : Pérdida por reflexión; $R_s = (n-1)^2/(n^2+1)$

d : Espesor de la muestra

γ : Pérdida por dispersión.

Así, es posible calcular el porcentaje de transmitancia en línea (RIT) de un material para una longitud de onda dada y con un determinado tamaño de grano. Se ha determinado la transmitancia en línea (RIT) de distintas muestras entre 400-6500 nm, es decir entre el visible y el infrarrojo.

En el caso de la región del visible se ha empleado un equipo AvaSpec-USB1 y AvaSpec-USB2 versión 7.0 que es un espectrómetro miniaturizado con entrada por fibra óptica. Este equipo se basa en un diseño de óptica integrada, sin partes móviles, que consta de un espejo colimador y una fibra óptica que recoge la luz y la dispersa por medio de una red de difracción, en un detector lineal CCD con 2048 píxel (figura 8.12). Proporciona una resolución inferior al nanómetro. Para realizar las medidas, las muestras se pulen por ambas caras hasta 1 micra.

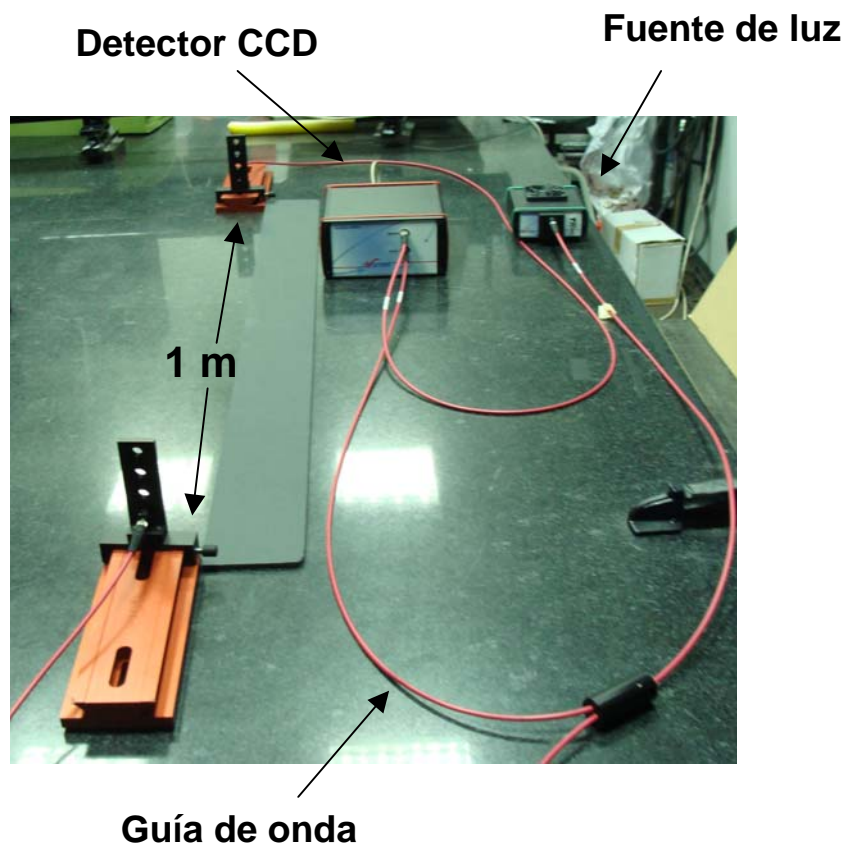


Figura.-8.12. Configuración del equipo de medida óptica en el rango del visible.

En la región del IR se ha medido la transmitancia entre 1400-9100 nm, es decir, en el IR medio y cercano empleado un equipo Nicolet Magna IR-560[®] con un detector de telurio de cadmio y de mercurio y el software utilizado fue EZ OMNIC E.S.P. 5.1.

El espectro que proporciona el equipo en cada uno de las regiones es esencialmente un gráfico de absorbancia o transmitancia de luz frente a la longitud de onda, λ .

9.- CONCLUSIONES FINALES

9. CONCLUSIONES.

Del presente trabajo de tesis, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. La modificación superficial de la alúmina de partida con alcóxidos de aluminio empleando un método de dopaje coloidal ha demostrado ser un procedimiento simple e innovador para controlar y limitar el crecimiento de grano, tanto durante el proceso de sinterización convencional como durante la sinterización por descarga de plasma, mediante la modificación de los mecanismos de difusión atómica operantes a altas temperaturas hacia mecanismos de difusión por borde de grano que permiten la densificación y limitan el crecimiento de grano.
2. El alcóxido de aluminio empleado como agente dopante se transforma a temperatura ambiente directamente en una alúmina con los átomos de Al^{3+} en posiciones octaédricas distorsionadas, no formando ningún tipo de alúmina de transición. Tras una calcinación a 800 °C se transforma directamente a α -alúmina debido a la presencia de un patrón de α -alúmina sobre el que fijarse, en un proceso que podríamos catalogar de epitaxial.
3. El control de los parámetros del proceso de freeze-drying como método de secado ha permitido obtener polvos nanométricos completamente desaglomerados. A partir de estos nanopolvos es posible conseguir un adecuado empaquetamiento del cuerpo en verde con una distribución uniforme de tamaños de poro, lo que ha resultado imprescindible para obtener muestras sinterizadas con una porosidad inferior al 0.05%.
4. Ha sido posible diseñar ciclos de sinterización de nanopolvos mediante SPS que favorecen los mecanismos de densificación frente a los mecanismos de crecimiento de grano lo que ha permitido conservar la nanoestructura. De esta manera es posible obtener muestras de alúmina transparente pura y alúmina dopada con alúmina (auto-dopaje), alcanzándose transmitancias del 82% en

el IR y del 45% a 680nm, sin la inclusión de segundas fases distintas de la matriz.

5. El empleo de la coprecipitación inversa como método de síntesis y posterior liofilización del gel obtenido, ha permitido sintetizar nanopulvos de YAG con un tamaño de grano promedio de 100 nm. La sinterización por SPS ha permitido obtener un material de YAG policristalino transparente con una transmitancia del 82% en el infrarrojo y del 56% a 680 nm.
6. Se ha dotado al YAG de una funcionalidad adicional para emisión láser, mediante la introducción de un 1% atómico de Nd^{3+} siguiendo una ruta coloidal. La sinterización de este material en aire y posterior prensado isostático en caliente (HIP) ha permitido obtener un material de Nd:YAG transparente con una transmitancia del 78% en el infrarrojo y del 34% a 680 nm.

10.- APÉNDICE

10. LISTADO DE PUBLICACIONES

- i. M. Suárez, A. Fernández, J. L. Menéndez, C. Pecharromán, R. Torrecillas. Título: Procedimiento de dopaje para la sinterización de α -alúmina y material de α -alúmina policristalina. Patente P200702690 (España).
- ii. M. Suárez, A. Fernández, J. L. Menéndez, R. Torrecillas. Título: Relación entre los mecanismos de difusión atómica y las propiedades ópticas en la sinterización por Spark Plasma Sintering (SPS) de la alúmina. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (en revisión).
- iii. Marta Suárez, Adolfo Fernández, Ramón Torrecillas, José Luis Menéndez, Santiago García-Granda, Francois Fauth. Título: Self-doping and Spark Plasma Sintering of alumina powders. International Journal of Material Research (enviado).
- iv. M. Suárez, A. Fernández, J. L. Menéndez, R. Torrecillas. Título: Modification of the diffusion sintering mechanisms in alumina-doped alumina materials. Journal of the European Ceramic Society (enviado).
- v. M. Suárez, A. Fernández, J. L. Menéndez, R. Torrecillas. Título: Atomic diffusion mechanisms during spark plasma sintering of alumina and self-doped alumina materials. Journal of the American Ceramic Society (enviado).
- vi. M. Suárez, A. Fernández, J. L. Menéndez, Z. Zhao, M. Nygren, R. Torrecillas. Título: Hot Isostatic pressing of optically active Nd:YAG powders doped by a colloidal route. Journal of The European Ceramic Society (en preparación).