



Integración de la tecnología cerámica multicapa

Francisco Manuel Ramos Pérez

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

FACULTAT DE FÍSICA
DEPARTAMENT D'ELECTRÒNICA
PROGRAMA DE NANOCIÈNCIES

INTEGRACIÓN DE LA TECNOLOGÍA CERÁMICA MULTICAPA

Francisco Manuel Ramos Pérez

Director i tutor:

Dr. Albert Cirera Hernández

Barcelona, Setembre de 2014



FACULTAT DE FÍSICA
DEPARTAMENT D'ELECTRÒNICA
PROGRAMA DE NANOCIÈNCIES

INTEGRACIÓN DE LA TECNOLOGÍA CERÁMICA MULTICAPA

Memòria de Tesi doctoral presentada per Francisco Manuel Ramos
Pérez per optar al títol de Doctor per la Universitat de Barcelona

Director i tutor:

Dr. Albert Cirera Hernández

Barcelona, Setembre de 2014

Si no conozco una cosa, la investigo...

Agradecimientos

Nuestra vida es el resultado de múltiples combinaciones de las cuales escasamente controlaremos una. En la infancia vagamente sabemos que queremos ser y como lo vamos a conseguir, a medida que pasan los años vamos tomando decisiones, viviendo experiencias que nos acercan a lo que seremos en el futuro. Yo quería ser ingeniero y estudié ingeniería gracias a mis padres. Cuando en el 1999 fui contratado por Francisco Alberro, S.A. (FAE) no imaginaba que estas combinaciones del azar iban a cambiar lo que hoy soy y aquí definiendo. Las personas que nos acompañan y los colectivos a los que pertenecemos nos afectan más de lo que uno piensa, decisiones que toman otros y no nosotros pueden ser las que más marquen nuestro día a día. Una de esas decisiones es la que tomó mi primer jefe en FAE, el Sr. Gabriel Renom, al asignarme al proyecto de desarrollo de Sondas Lambda. Este proyecto lo ha significado todo en mi carrera profesional durante estos años y me ha permitido conocer a casi todas las personas a las que dedico un agradecimiento hoy. El día a día de este proyecto me llevó a plantearme la posibilidad de continuar mis estudios por la vía de un doctorado científico. La oportunidad del momento y la implicación del Dr. Albert Cirera, mi director de la tesis y mi compañero en todos estos años, lo han hecho posible. Él me ha dado su ayuda y en él he encontrado un apoyo incondicional. Juntos hemos construido un vínculo entre la universidad y la empresa estrecho y muy fructífero para ambos, ejemplo para muchos de cómo debería relacionarse el mundo industrial con el mundo académico y del que me siento muy orgulloso. Espero que este enriquecimiento mutuo continúe por muchos años.

Todo este cóctel de combinaciones posibles sólo se pueden dar en un ecosistema que lo permita, este ecosistema es FAE. En esta empresa se ha apostado por la investigación, por esta ciencia que tan difícil es de verle el beneficio para la empresa. Un departamento de 13 personas, entre ingenieros y doctores, dos doctores formados en la empresa durante estos años y tres más en camino son muestras inequívocas de esta apuesta.

Mi admiración es para el Sr. Francisco Marro, gerente en todos estos años de FAE, por convertir FAE en lo que es hoy en día. También mi más sincero agradecimiento por creer en mí y por permitirme colaborar en esta transformación de su empresa. También mi recuerdo al Sr. Francisco Alberó, que nos ha acompañado durante estos años y con el que pudimos compartir nuestros pequeños éxitos del día a día. Descanse en paz.

A todos mis colaboradores, los que están y los que han estado estos años compartiendo conmigo su conocimiento, su esfuerzo, su trabajo, con los que he mantenido interesantísimos debates científicos que tanto me han enriquecido. A Josep Maria Fernández, a Carlos López, a Mireia Blanes, a Yesli Silvera y a Paula Martínez gracias por soportarme todos estos años de colaboración. A Jose Carlos Casado, a Nuria Bonet, a Xavier García, a Tomás Castillo, a Radostin Stefanov, a David Rodríguez, a Beatriz Medina, a Pau Benet, a Jesus García y a Isabel Burdallo muchas gracias por ayudarme en el esfuerzo final de estos dos últimos años. Y gracias a Toni Fullana, a Beatriz Pina, a Georgina Padilla, a Alba Galtés y a Anna Amell que durante algunos años estuvieron con nosotros dando lo mejor.

No quiero olvidarme de otros compañeros de centros tecnológicos con los que he colaborado estrechamente y que me enseñado tanto. Al Prof. Dr. Ramón Torrecillas un agradecimiento muy especial por tantos años que nos unen. Sin él no sabría nada de cerámicas. También a todo su equipo (en especial al Dr. Luís Antonio Díaz y al Dr. Adolfo Fernández) También agradecerles al Prof. Dr. José María López-Villegas, al Dr. Javier Sieiro, al Prof. Dr. Tiberio Ezquerro, al Prof. Dr. Alejandro Pérez, al Dr. Edgardo Saucedo y al Dr. Víctor Izquierdo por tener siempre su puerta abierta para colaborar conmigo y ayudarme.

Cómo expresar mi agradecimiento a mis padres y a mi familia, por todo lo que significan para mí y por su ayuda en los momentos que hizo falta. Espero que este camino de esfuerzo y constancia que ahora ve sus frutos les llenen de orgullo. Gracias por su cariño.

A mi esposa Montse y a mi hija Emma, vosotras lo sois todo, mil perdones por fastidiaros fines de semana y fiestas enteras para poderme concentrar en este objetivo. Gracias por todos vuestros sacrificios, este trabajo es tan vuestro como mío.



Resumen

En esta tesis doctoral se estudia la problemática existente en la aplicación de los nanomateriales y la nanotecnología para la preparación de dispositivos basados en tecnología cerámica multicapa. Un punto clave de la tecnología cerámica multicapa, debido a la complejidad de su obtención, es la preparación del sustrato cerámico o sustrato en verde, "green tape". Sobre los sustratos se conforman las diferentes capas que constituyen la estructura monolítica. Los primeros sustratos obtenidos son de materiales "convencionales" o sub-micrométricos sobre los que hemos empleado técnicas de crecimiento de materiales nanoestructurados como nanohilos y nanofilms. El conocimiento adquirido con estos sustratos se aplicado en la preparación de sustratos de nanomateriales, como nanofibras de carbono o nano SiC. Con todo ello, este trabajo pretende demostrar la enorme capacidad de la tecnología cerámica multicapa desarrollada, tanto para trabajar con materiales tan diversos, como son los metales, las cerámicas o los polímeros, como del enorme potencial de campos de aplicación que nos abre.

A lo largo de la tesis se ha explicado su caracterización por diferentes técnicas así como el desarrollo de una pauta de validación de la formulación que se ha desarrollado. Dos etapas son básicas en su preparación: la dispersión del sólido en el solvente y la adición sobre la dispersión de diferentes aditivos orgánicos que darán al sustrato en verde las prestaciones mecánicas (flexibilidad, resistencia) y de otras propiedades muy deseables como la homogeneidad, la estabilidad o la laminabilidad. Durante la etapa de dispersión se aplican técnicas de caracterización como el potencial Z de las partículas, ya que permite conocer el entorno de estabilidad de la dispersión, su dependencia con el pH o la cantidad del aditivo dispersante. También se utiliza BET para determinar la superficie específica del sólido y las técnicas de dispersión de luz para el análisis del tamaño de partícula. Estas dos propiedades son muy importantes para predecir la proporción de componentes de la formulación.



Estos sustratos han demostrado su compatibilidad con técnicas de crecimiento de nanomateriales para hacer sensores o dispositivos. Técnicas como el crecimiento de nanohilos para CVD, tradicionalmente relacionadas con sustratos de Si, y técnicas de deposición de films, como el sputtering para crecimiento de capas de nanométricas de Molibdeno para celdas fotovoltaicas, desarrolladas habitualmente sobre vidrio flotado, están desarrolladas sobre sustratos cerámicos. Por su parte los sustratos basados en compuestos de nanomateriales han sido preparados tanto para dispositivos calefactores como para materiales graduales para aplicaciones tribológicas. Aparte de la preparación de los sustratos, para la consolidación de los materiales se han utilizado procesos de sinterización convencional, sinterización en fase líquida y sinterización reactiva, en hornos de mufla hasta 1650°C y en hornos de Spark Plasma Sintering o "SPS". Tanto los materiales como sus propiedades se han caracterizado con técnicas como el Raman, XRD, DSC, TEM o SEM además de la caracterización funcional de los diferentes materiales. Se han preparado dispositivos calefactores basados en las composiciones de nanofibras de carbono donde, aparte de alguna de las técnicas de caracterización antes descritas, se ha utilizado la termografía de infrarrojos.

Con todo este trabajo se ha profundizado en el conocimiento de la tecnología cerámica multicapa y se han explorado algunos de sus límites aplicados a los nanomateriales y con las nanotecnologías.



Abstract

In this thesis we study the existing problems in the application of nanomaterials and nanotechnology for the preparation of multilayer ceramic technology based devices. A key point of the multilayer ceramic technology, due to the complexity of their preparation is the preparation of the ceramic green substrate or "green tape". The different layers that form part of the monolithic structure are made of this substrates. The first substrates are obtained from "conventional" materials or sub-micrometer on which we have employed growth techniques and nanostructured materials such as nanowires or nanofilms. The obtained knowledge from these substrates is applied in the preparation of substrates of nanomaterials, such as carbon nanofibers or nanoSiC. Whit all, this study aims to demonstrate the enormous capability of the developed multilayer ceramic technology, both to work with such diverse materials, just for instance, such as metals, ceramics or polymers, and the huge potential of application fields that opens.

The characterization is explained by various techniques and the development of a pattern of validation of the formulation is developed during Thesis. Two stages are essential in the preparation: The dispersion of the solid in the solvent and the addition of the dispersion of various organic additives that give the green substrate in the mechanical properties (flexibility, strength) and other highly desirable properties such as homogeneity, stability or lamination capability. During the dispersion step characterization techniques are applied as the Z potential of the particles, since it shows the environment stability of the dispersion, the pH dependency, or the amount of the dispersant additive. BET is also used to determine the specific surface of the solid and light scattering techniques for particle size analysis. These two properties are very important to predict the ratio of components in the formulation.

These substrates have shown their support growth techniques nanomaterials for sensors or devices using techniques such as the growth of nanowires for CVD, traditionally associated with Si substrates, are grown on ceramic substrates or deposition techniques films such as



sputtering of the layer growth of nanometric molybdenum for photovoltaics cells usually grown on float glass. Meanwhile based substrates made of nanomaterials have been prepared for both heating devices and tribological applications. Moreover, the preparation of the substrates for the materials consolidation have been used in conventional processes sintering, liquid phase sintering and reaction sintering in box furnaces to 1650 ° C and in spark plasma sintering furnaces ("SPS").The materials and their properties have been characterized using techniques such as Raman, XRD, DSC, TEM or SEM besides the functional characterization of the different materials. Heating devices have been developed based on the compositions of carbon nanofibers which, besides some of the previously described characterization techniques, have been used infrared thermography.

With all of this work, we have got deeply knowledge of the multilayer ceramic technology and we have explored some of the limits applied to nanomaterials and with the nanotechnologies.

Índice de Contenidos

Agradecimientos	7
Resumen	11
Abstract	13
Índice de contenidos.....	15
Capítulo 1	23
Objetivos y estructura de la memoria	23
1.1 Introducción	23
1.2 Objetivos.....	25
1.3 Estructura de la memoria	26
Referencias	29
Capítulo 2.....	33
La tecnología cerámica multicapa y la formulación de barbotinas	33
2.1 La tecnología cerámica multicapa	33
2.1.1 El procesado de la cerámica en verde.....	36
2.1.1.1 Corte de hojas	36
2.1.1.2 Troquelado de cavidades y vías	37
2.1.1.3 Llenado de vías.....	38
2.1.1.4 Serigrafía.....	39
2.1.1.5 El Apilamiento.....	46
2.1.1.6 El Laminado	46
2.1.2 El Sinterizado	48
2.1.3 Obtención de la cinta en verde.....	51
2.2 Principios de las barbotinas	54
2.2.1 Suspensiones coloidales.....	55
2.2.1.1 Interacciones de Partículas.....	55
2.2.1.2 La estabilización coloidal	57
2.2.1.3 Dependencia de la carga eléctrica con la naturaleza de la partícula.....	61
2.2.1.4 Estabilización estérica.	62
2.2.1.5 Teoría DVLO	63



2.2.2	Proceso de elaboración de barbotinas.....	66
2.2.3	Los diferentes aditivos y su rol en las formulaciones.....	72
2.2.3.1	El solvente.....	73
2.2.3.2	El dispersante.....	74
2.2.3.3	El ligante.....	76
2.2.3.4	El plastificante.....	78
2.2.3.5	Otros aditivos.....	79
	Referencias.....	80
Capítulo 3.....		85
	Técnicas de caracterización de coloides.....	85
3.1	Potencial Zeta.....	85
3.1.1	Principios del potencial Zeta.....	85
3.1.1.1	Efectos electrocinéticos.....	89
3.1.1.2	Electroforesis.....	90
3.1.2	Medición del potencial Zeta.....	91
3.1.3	Equipo de Potencial Zeta Empleado en este trabajo.....	96
3.2	Análisis TOC.....	97
3.2.1	El carbono presente en los líquidos.....	97
3.2.2	Aplicación en el campo cerámico.....	98
3.2.3	Sistemas de determinación del carbono.....	99
3.3	La Reología de las suspensiones.....	103
3.3.1	Introducción a los tipos de comportamientos.....	104
3.3.1.1	Tipos de comportamiento.....	106
3.3.1.2	Diferencia entre viscosidad y viscosidad aparente:.....	108
3.3.1.3	Fluidos viscoelásticos.....	109
3.3.1.4	Comportamientos tixotrópicos y reopépticos.....	110
3.3.2	Tipos de equipos de medida.....	110
3.3.2.1	Reómetro o viscosímetros rotacionales.....	110
3.3.2.2	Otros viscosímetros.....	113
3.3.3	Reología de las suspensiones concentradas.....	115
	Referencias.....	118
Capítulo 4.....		123
	Desarrollo de sustratos cerámicos para el crecimiento in-situ de materiales nanoestructurados.....	123
4.2	Desarrollo experimental.....	125
4.2.1	Fabricación de la cinta en verde de Alúmina.....	125
4.2.1.1	Medidas de la estabilidad electrostática.....	126
4.2.1.2	Medidas de absorción del dispersante.....	127

4.2.1.3	Medidas de viscosidad de las barbotinas.....	128
4.2.2	Formulación de tintas.....	130
4.2.3	Fabricación del sustrato sensor.....	131
4.2.4	Siembra del coloide.....	134
4.2.5	Crecimiento de los nanohilos de ZnO.....	137
4.2.6	Zócalo de Conexión TO.....	137
4.3	Caracterización.....	138
4.3.1	Sustrato sensor.....	139
4.3.2	Crecimiento de los nanohilos de ZnO.....	141
4.4	Discusión.....	144
4.5	Conclusiones.....	146
	Referencias.....	147
Capítulo 5.....		151
	Sustratos de mullita para aplicaciones fotovoltaicas.....	151
5.1	Introducción.....	151
5.1.1	Células fotovoltaicas de capa fina.....	154
5.1.2	Sustrato de mullita para aplicaciones electrónicas.....	155
5.2	Experimental.....	156
5.2.1	La Sinterización reactiva: Preparación basada en polvo de diferentes materiales: Kaolines + alúmina.....	158
5.2.1.1	Utilización de aditivos para reducir la temperatura de sinterización de la mullita.....	158
5.2.2	Preparación de la celda fotovoltaica de capa fina.....	163
5.2.2.1	Células de silicio amorfo.....	163
5.2.2.2	Células de CIGS.....	165
5.3	Discusión y resultados.....	166
5.3.1	Caracterización de las barbotinas.....	166
5.3.1.1	Potencial Zeta de la mullita: Potencial zeta en función de la concentración de dispersante.....	166
5.3.1.2	Medidas de absorción.....	167
5.3.1.3	Medidas de sedimentación.....	168
5.3.1.4	Medidas de viscosidad.....	170
5.3.2	Estudio del proceso de sinterización reactiva de la mullita.....	172
5.3.2.1	Medidas termogravimétricas y de flujos de calor.....	172
5.3.2.2	Dilatometría.....	175
5.3.2.3	Medidas de difracción de rayos X, DRX.....	177
5.3.2.4	Imágenes de microscopía electrónica de barrido, SEM.....	184
5.3.3	Las probetas de Sinterización reactiva de la mullita.....	189



5.3.3.1 Resistencia mecánica de las probetas de diferentes materiales	189
5.3.3.2 Densidad y porosidad	190
5.3.3.3 Rugosidad superficial	192
5.3.3.4 Propiedades térmicas	193
5.3.4 Celdas fotovoltaicas.....	194
5.4 Conclusiones.....	195
Referencias.....	196
Capítulo 6.....	203
Composites Polímero Nanofibras de carbono para sistemas térmicos autorregulados	203
6.1 Introducción	203
6.1.1 Las matrices poliméricas.....	205
6.1.2 La carga conductora grafitica-carbonosa	206
6.1.3 El fenómeno NTC	207
6.1.4 Tecnologías de preparación de los composites.....	208
6.2 Experimental	208
6.2.1 Los materiales.....	210
6.2.1.1 La carga carbonosa.....	210
6.2.1.2 La matriz polimérica.....	214
6.2.2 Preparación de las muestras	217
6.2.2.1 Aditivos dispersantes.....	218
6.2.2.2 Molturación de las nanofibras.....	221
6.2.2.3 La elaboración de las formulaciones.....	224
6.3 Caracterización de la muestras.....	225
6.3.1 Medidas de DSC	225
6.3.2 Ensayos de cámara climática.....	226
6.3.3 Ensayos eléctricos.....	227
6.4 Resultados y discusión	228
6.4.1 Resultados de calorimetría.....	228
6.4.2 Resistividad de las cintas	233
6.4.3 Efecto PTC de las cintas.....	235
6.4.4 Estabilidad de las cintas.....	237
6.5 Conclusiones.....	239
Referencias.....	241
Capítulo 7	249
Compuestos nanoestructurados de Carbono y Carburo de Silicio	249
7.1 Introducción	249

7.1.1	Compuestos para sistemas de fricción.	253
7.1.2	Compuestos para sistemas de protección térmica.....	257
7.2	Experimental.....	260
7.2.1	Materiales.....	260
7.2.2	Preparación de las barbotinas.....	262
7.2.2.1	El sistema de dispersión.....	263
7.2.2.2	La estabilización.....	263
7.2.3	Sinterizado mediante SPS.....	265
7.3	Discusión y resultados.....	267
7.3.1	Caracterización de las barbotinas.....	267
7.3.1.1	Potencial Zeta.....	267
7.3.1.2	Comportamiento reológico.....	268
7.3.2	Los procesos de Sinterización reactiva, RMS.....	272
7.3.2.1	Microscopía electrónica de barrido.....	272
7.3.2.2	Estudios de DRX.....	272
7.3.2.3	Análisis por Raman.....	276
7.3.2.4	Imágenes de Microscopía electrónica de transmisión, TEM.....	280
7.3.3	Las probetas de RMS.....	282
7.3.3.1	Estudios de la densidad.....	283
7.3.3.2	Propiedades mecánicas.....	285
7.3.4	Las probetas de LFS.....	288
7.3.4.1	Microscopía electrónica de Barrido.....	288
7.3.4.2	Propiedades mecánicas:.....	289
7.3.4.3	Estudio de las propiedades tribológicas.....	291
7.4	Conclusiones.....	296
	Referencias.....	298
Capítulo 8.....		305
	Conclusiones, revisión crítica y trabajos futuros.....	305
8.1	Conclusiones.....	305
8.2	Revisión crítica.....	307
8.3	Trabajos futuros.....	309
	Vitae.....	311
	Artículos científicos y participaciones congresos.....	317



Capítulo 1	23
Objetivos y estructura de la memoria	23
1.1 Introducción	23
1.2 Objetivos.....	25
1.3 Estructura de la memoria	26
Referencias.....	29

Capítulo 1

Objetivos y estructura de la memoria

1.1 Introducción

A lo largo de la historia del hombre los materiales cerámicos han formado parte de su día a día. Desde las ánforas de la antigüedad que se usaban para el almacenaje de aceite y otros alimentos y que surcaban el Mediterráneo en las bodegas de barcos fenicios, griegos y romanos, o las excelentes vasijas decoradas griegas o etruscas, pasando por la exquisita porcelana china, hasta los vitrales de las grandes catedrales europeas son ejemplos de este servicio cotidiano. La revolución industrial y los avances en la técnica, no han desbancado a los materiales cerámicos sino que le han dado nuevas oportunidades en los campos de aplicación más diversos. Una de estas tecnologías es la “tecnología cerámica multicapa”. Bajo este término englobamos el conjunto de procesos y materiales que permiten obtener dispositivos compuestos por múltiples capas de circuitos impresos (procesados por técnicas de “printing”) que quedan contenidos en una estructura cerámica monolítica hermética tras un proceso final de consolidación de todos los materiales al unísono. El origen histórico de esta tecnología se remonta más allá de la segunda mitad del pasado siglo, sobre el año

1945 cuando se desarrolla el primer equipo de colado en cinta. Un repaso por los diferentes hitos nos lleva a que los primeros dispositivos fabricados fueron los condensadores multicapa por el año 1947, que en el 1961 se presentan los primeros encapsulados cerámicos multicapa “multilayered ceramic packages” y no es hasta los años 80 y 90 cuando se encuentran nuevas aplicaciones a la tecnología más allá de la electrónica [1, 2]. Una de las características más atractivas de esta tecnología es la facilidad de estructuración en 3D, partiendo de hojas de cerámica en 2-D y apilando en un monolito. Las cintas de cerámica en verde pueden ser cortadas fácilmente en las formas deseadas y obtener funciones eléctricas y estructurales bajo un simple sistema. Estructuras tridimensionales como membranas, canales, circuitos multicapa o simplemente materiales graduales “graded materials” se pueden conseguir punzonando, apilando, cortando y laminando un conjunto de hojas [2, 3].

A nivel general, no sólo pensando en el universo cerámico, la explosión científica y tecnológica de la segunda mitad del siglo XX, y en concreto algunos de estos avances tecnológicos y algunos de estos descubrimientos han abierto el camino de lo que hoy en día hemos acuñado como Nanociencia y Nanotecnología. Posiblemente desde que Richard P. Feynman, en su memorable charla de 1959: “*Hay mucho lugar al fondo*” se es más consciente de la nanoescala. Entendemos Nanociencia como estudio de los materiales a escala nanométrica y nanotecnología como las técnicas para el estudio y la obtención de los materiales a escala nanométrica. Desde los años 80 del pasado siglo y lo que llevamos de este siglo se caracteriza a nivel científico por la intensidad de la investigación en este campo y la proliferación de aplicaciones comerciales tanto de estos materiales como de sus tecnologías, no solo en campos como la electrónica (recordemos los avances realizados y predichos por G. Moore [4]) sino en ciencias de la salud, ciencias de los materiales, etc [5].

Al igual que en otras disciplinas, las tecnologías cerámicas, y entre ellas la tecnología cerámica multicapa, también puede avanzar y superar inconvenientes presentes a través de la nanociencia. Los nanomateriales y los dispositivos basados en éstos pueden ofrecer mejores propiedades y nuevas aplicaciones en las que ser comercialmente competitivos con otros materiales y otras tecnologías.

La superación de los inconvenientes, la búsqueda de soluciones originales y rentables y el entendimiento de los procesos y las reacciones que tienen lugar tan sólo se pueden alcanzar por medio del trabajo de investigación en su combinación.

La empresa Francisco Albero, S.A., centro que ha soportado y en el que se ha realizado esta tesis, viene apostando por el desarrollo de know-how propio en la tecnología cerámica multicapa desde 2002. Muestra de este esfuerzo en investigación y en el apoyo a la formación de investigadores son las tesis también realizadas en la propia empresa de los doctores Carlos López Gándara [6] y Josep María Fernández Sanjuán [7] en las que se explican los avances realizados y los conocimientos adquiridos en dispositivos ya establecidos como son las sondas lambda de circonia y titania y los sensores de presión capacitivos en tecnología LTCC. Esta tesis es un paso más en este avance del conocimiento de la empresa profundizando en los procesos de obtención de los sustratos multicapa y abordando la manipulación y el trabajo con materiales nanométricos.

1.2 Objetivos

En esta tesis doctoral se estudia la problemática existente en la aplicación de los nanomateriales y las nanotecnologías para la preparación de dispositivos basados en la tecnología cerámica multicapa. Un punto clave de la tecnología cerámica multicapa, debido a la complejidad de su obtención, es la preparación del sustrato cerámico o sustrato en verde, "green tape". Sobre los sustratos se conforman las diferentes capas que constituyen la estructura monolítica. A lo largo de la tesis se explica su caracterización por diferentes técnicas así como el desarrollo de la pauta de validación de la formulación que ha sido desarrollada. Dos etapas son básicas para su preparación: La dispersión de la carga sólida (los sólidos) en el solvente y la adición sobre la dispersión de diferentes aditivos orgánicos que darán al sustrato en verde las prestaciones mecánicas (flexibilidad y resistencia) y otras propiedades muy necesarias como la homogeneidad, la estabilidad o la "laminabilidad" o facilidad de laminarse. Durante la etapa de dispersión se aplican diferentes técnicas de caracterización como el potencial Zeta de las partículas, ya que permite conocer el entorno de estabilidad de la dispersión, su dependencia con relación al pH o la cantidad de aditivo dispersante.

También se utiliza el BET para determinar la superficie específica del sólido y las técnicas de difracción láser para el análisis del tamaño de partícula y su distribución. Estas dos propiedades son muy importantes para predecir la proporción de componentes de la formulación. Los primeros sustratos obtenidos han sido de materiales “convencionales”, es decir, a partir de materias primas de tamaño de partícula micro o submicrométrico y posteriormente se ha aplicado el conocimiento adquirido con éstos a la preparación de sustratos de nanomateriales como las nanofibras de carbono o nanocarburo de silicio.

Las aplicaciones que se han buscado van desde los sensores o los dispositivos fotovoltaicos con los materiales preparados y que han sido procesados por diferentes tecnologías y tratados por diferentes nanotécnicas, como el crecimiento de nanohilos por CVD o como el depósito de capas finas por Sputtering, para conseguir los sensores o los dispositivos. Materiales dopados con nanopartículas o materiales compuestos por nanopartículas, mezclas de nanopartículas con materiales submicrométricos han sido caracterizados empleando diferentes técnicas como el DRX, Raman, TEM o SEM además de la caracterización funcional de los diferentes materiales. Con éstos se han buscado dispositivos calefactores basados en nanofibras de carbono donde, a parte de alguna de las técnicas de caracterización antes descritas se han utilizado la calorimetría de flujo (DSC) o la termografía de infrarrojos. Y por último, buscando materiales para sistemas de frenado como aplicación, se han estudiado las propiedades tribológicas y mecánicas de materiales nanoestructurados C/SiC basados en el procesado cerámico multicapa a partir de técnicas de consolidación o sinterizado como la sinterización en fase líquida (LFS) o la sinterización reactiva (RMS).

Con todo esto este trabajo pretende demostrar la enorme capacidad de la tecnología cerámica multicapa desarrollada, al mismo tiempo trabajando con materiales tan diversos, como son los metales, las cerámicas o los polímeros, como una muestra, no diremos infinita, pero sí del enorme potencial de campos de aplicación que se nos abre.

1.3 Estructura de la memoria

Los trabajos realizados para la defensa de esta candidatura a tesis doctoral se han distribuido en 7 capítulos. Estos capítulos van a tratar

desde breves introducciones para la comprensión de los trabajos a cada uno de los trabajos de investigación desarrollados organizados en los distintos capítulos.

En los dos siguientes capítulos, capítulos 2 y 3 se repasan la tecnología y algunas técnicas de caracterización de coloides. El capítulo 2 se centra en la introducción a la tecnología utilizada en los trabajos de investigación, la tecnología cerámica multicapa, he considerado importante para la comprensión posterior de la investigación ya que, aunque ya es conocida, ha tenido en nuestro entorno escaso desarrollo y en general la escasa difusión. Recuerdo que en nuestro sistema público de investigación existen varios centros de microelectrónica por todo el país (como el CNM en Barcelona, Sevilla y Madrid) y en cambio ningún centro focalizado en la tecnología cerámica multicapa. Por su parte el capítulo 3, explica las técnicas de caracterización de coloides que se han utilizado y que por su singularidad en relación a otros trabajos y su relevancia en el desarrollo de la investigación se ha considerado importante una breve explicación de las mismas. Estas técnicas son la técnica del potencial Zeta (ζ) para la medición de la carga electrostática de las partículas, la medición del Carbono orgánico total, habitual en las investigaciones medioambientales y en general bio, pero de escasa aplicación en los trabajos cerámicos y la medición de la reología de las suspensiones y más concretamente las suspensiones concentradas que son las habituales en la tecnología cerámica multicapa.

A partir del capítulo 4 y hasta el capítulo 7 se han distribuidos los diferentes trabajos de investigación separados en las diferentes aplicaciones investigadas. Los capítulos 4 y 5 explican el desarrollo de cerámicas y sustratos compatibles con los requerimientos nanotecnológicos de dos aplicaciones concretas. Estando en el capítulo 4, la investigación centrada en los dispositivos basados en sustratos de alúmina para el crecimiento de nanoestructuras sensibles a gases para el desarrollo de detectores de gases contaminantes. Y en el capítulo 5, el trabajo enfocado en el desarrollo de sustratos de cerámica para la implementación de celdas fotovoltaicas de capa fina basada en materiales nanoestructurados de CIGS o de Silicio amorfo. Por su parte, los dos últimos dos capítulos explican los desarrollos de compuestos nanoestructuras procesados con la tecnología cerámica multicapa y basados en nanomateriales de carbono y carburo de silicio. En el capítulo 6 se desarrollan materiales con comportamiento PTC para

aplicaciones calefactoras y basados en nanofibras de carbono. Y finalmente, el capítulo 7 se explican los trabajos en compuestos de C/SiC para aplicaciones tribológicas como los sistemas de frenado y basados en nanofibras de carbono ni nanocarburos de silicio. Estos compuestos se han comparado con otros compuestos de carburo de silicio y carbono preparados a partir de materiales convencionales para poder reportar las ventajas y avances respecto a éstos.

Por último, el capítulo 8, recoge las principales conclusiones de cada uno de los campos de aplicación trabajados y a su final, una valoración conjunta del trabajo.

Referencias

- [1] C. A. Harper, *Electronic materials and processes handbook*, McGraw-Hill HANDBOOKS, 2004.
- [2] R.C. Buchanan, *Ceramic materials for electronics*, Marcel Dekker, Inc., 1991.
- [3] H. Birol et al., "3-D structuration of LTCC for sensor micro-fluidic applications", *European Microelectronics and packaging symposium Prague 16th to 18th June 2004*.
- [4] Gordon E. Moore. *Cramming more components onto integrated circuits*. *Electronics*, Volume 38, Number 8, April 19, 1965.
- [5] Michael F. Hochella Jr. *Nanoscience and technology: the next revolution in the Earth sciences*. *Earth Planet. Sci. Lett.* 203 593–600, (2002).
- [6] C. López-Gándara, *Comprehensive study of YSZ-based electrochemical gas sensors for automotive applications*. *Memòria de Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona*, 2012.
- [7] J.M. Fernández, *Noves estructures LTCC i HTCC per a sensors de pressió capacitius i per a sensors lambda de tipus resistiu*. *Memòria de Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona*, 2013.

Capítulo 2.....	33
La tecnología cerámica multicapa y la formulación de barbotinas....	33
2.1 La tecnología cerámica multicapa	33
2.1.1 El procesado de la cerámica en verde.....	36
2.1.1.1 Corte de hojas	36
2.1.1.2 Troquelado de cavidades y vías	37
2.1.1.3 Llenado de vías.....	38
2.1.1.4 Serigrafía.....	39
2.1.1.5 El Apilamiento.....	46
2.1.1.6 El Laminado	46
2.1.2 El Sinterizado	48
2.1.3 Obtención de la cinta en verde.....	51
2.2 Principios de las barbotinas	54
2.2.1 Suspensiones coloidales.....	55
2.2.1.1 Interacciones de Partículas.....	55
2.2.1.2 La estabilización coloidal	57
2.2.1.3 Dependencia de la carga eléctrica con la naturaleza de la partícula.....	61
2.2.1.4 Estabilización estérica.	62
2.2.1.5 Teoría DVLO	63
2.2.2 Proceso de elaboración de barbotinas.....	66
2.2.3 Los diferentes aditivos y su rol en las formulaciones.....	72
2.2.3.1 El solvente.....	73
2.2.3.2 El dispersante.....	74
2.2.3.3 El ligante	76
2.2.3.4 El plastificante	78
2.2.3.5 Otros aditivos.....	79
Referencias.....	80

Capítulo 2

La tecnología cerámica multicapa y la formulación de barbotinas

En este capítulo se describen los aspectos fundamentales de la tecnología cerámica multicapa más relevantes en esta tesis. A la hora de decidir el contenido del capítulo, se ha tenido en cuenta que se trata de una tecnología conocida, aunque no tan extendida como otras, y existe ya multitud de publicaciones que la describen en menor o mayor grado [1-4]. También hemos considerado las descripciones tecnológicas ya realizadas en las tesis doctorales del Dr. C. López-Gándara [5] y del Dr. J. M. Fernández [6]. De esta forma se ha centrado esta explicación en los aspectos científicos a nuestro entender claves más que en generalidades tecnológicas. Así pues se han destacado aspectos fundamentales como la formulación de tintas, el proceso de sinterizado y especialmente la formulación de barbotinas.

2.1 La tecnología cerámica multicapa

Bajo el término de “tecnología cerámica multicapa” englobamos el conjunto de procesos y materiales que permiten obtener dispositivos compuestos por múltiples capas de circuitos impresos (procesados por

técnicas de "printing") que quedan contenidos en una estructura cerámica monolítica hermética tras un proceso final de consolidación de todos los materiales. Este término no incluye la tecnología de capa gruesa o "thick film" ya que en este caso no existe una estructura monolítica sino un sustrato rígido base sobre el que se han dispuesto diferentes capas de circuitos impresos separados entre sí por un segundo aislante material diferente del sustrato. Normalmente en la tecnología "thick film" el sustrato es alúmina y el material aislante son vidrios de puntos de fusión sobre los 700-900°C [1]. Dos importantes ventajas de esta tecnología son: en primer lugar: la flexibilidad del diseño que permite obtener estructuras pseudo 3D o 2D y medio que incluyen cavidades de formas diversas abiertas o cerradas. En segundo lugar: la integración de componentes tanto en superficie como enterrados que permite reducir el tamaño y reduce los postprocesos de conexión y acoplamiento como el proceso SMD "Surface mount devices".

Sin pretender un estudio exhaustivo de la evolución histórica de esta tecnología y sobre los hitos que se ha ido pasando a lo largo de estos años, sí merece la pena recordar algunos hechos relevantes, tabla 1. El origen histórico de esta tecnología se remonta más allá de la segunda mitad del pasado siglo, sobre el año 1945 cuando se desarrolla el primer equipo de colado en cinta, es por tanto una tecnología relativamente moderna. Cabe también destacar que los primeros dispositivos fabricados son los condensadores multicapa por el año 1947, o que ya en el 1961 se presentan los primeros encapsulados cerámicos multicapa "multilayered ceramic packages" y que no es hasta los años 80 y 90 cuando se encuentran nuevas aplicaciones a la tecnología más allá de la electrónica.

En una descripción más amplia se ha de mencionar que existen dos variantes de la tecnología cerámica multicapa. Estas son: la HTCC (High Temperature Cofired Ceramic), la explicación a estas siglas proviene por tanto de la "alta" temperatura de sinterizado y de la capacidad de sinterizar a la vez la cerámica junto con los circuitos; y la LTCC (Low Temperature Cofired Ceramic). Las tecnologías HTCC y LTCC son similares, comparten los todos los procesos de fabricación y tan solo se diferencian en las temperaturas de sinterizado, entre 1400-1650°C en el caso de HTCC y alrededor de 850-900°C para LTCC. Como consecuencia de esta diferencia los materiales en LTCC y en HTCC son diferentes, tanto para la base cerámica como para las

metalizaciones[4]. Mientras en LTCC se utilizan composiciones cerámica-vidrio como sustrato, y plata y oro como metales, en HTCC el sustrato está basado óxidos metálicos o en nitruros (Al_2O_3 , ZrO_2 , AlN ,...) y los circuitos son de metales son Pt, Mo o W.

Año	Hito
1943-1945	Primer trabajo y primera máquina de "tape casting" diseñada y construida en el "Fort Monmouth Signal Laboratory" de New Jersey
1947	Primera empresa establecida para producir condensadores por "tape casting", Glenco Corp., Metuchen, New Jersey, G.N. Howatt, fundador y propietario.
1952	Primera patente: G. N.Howatt, "Method of producing High-Dielectric High-Insulation Ceramic Plates", US Patent 2.582.993
1961	Primera presentación de "multilayered ceramic packages" basados en materiales obtenidos por "tape casting": H. Stetson y B. Schwartz, "Laminates, New approach to ceramic metal manufacture: Part 1: Basic Process". American Ceramic Society Bulletin, 40 [9] 584 (1961)
1965	Primera patente sobre cosinterización de metales y cerámicas: H. W. Stetson de RCA: "Method of making multilayer circuits", US patent: 3.189.978
1967	IBM informa del trabajo en "multilayered ceramic packages" basados en cerámicas preparadas por "tape casting" para ordenadores.
1980-1990	Multitud de trabajos de desarrollo de materiales y mejoras en el proceso. Exploración de nuevas aplicaciones como pilas de combustible, sensores o escudos de blindaje.
1996	Primera cinta de 5 micras de espesor desarrollada para un condensador en un laboratorio japonés.

Tabla 1. Hitos en el desarrollo de la tecnología cerámica multicapa [2]

Una de las características más atractivas de estas tecnologías es la facilidad de estructuración en 3D, partiendo de hojas de cerámica en 2-D y apilando en un monolito. Las cintas de cerámica en verde pueden ser cortadas fácilmente en las formas deseadas y obtener funciones eléctricas y estructurales bajo un simple sistema. Estructuras tridimensionales como membranas, canales, circuitos multicapa se pueden conseguir punzonando, apilando, cortando y laminando un conjunto de hojas [3-4].

Este conjunto de posibilidades y variantes hacen que la tecnología haya encontrado aplicaciones muy diversas. Ejemplos de sensores fabricados por esta tecnología están disponibles comercialmente hoy en día, la última generación de sensores lambda para los gases de escape de los automóviles está hecha en materiales HTCC [7] y meso "hot-plates" para sensores de gases utilizan tecnología LTCC [8].

2.1.1 El procesado de la cerámica en verde

La cinta en verde es el material base para el proceso HTCC o LTCC, ya que la cinta en verde va a ser manipulada a lo largo de todo el proceso. La figura 1 muestra un esquema de los principales procesos que se siguen a lo largo de todo el procesado de la cinta hasta la obtención del dispositivo sinterizado. Antes de empezar a enumerarlas me parece importante destacar que las denominaciones de todas las fases del proceso son originariamente en inglés, en concreto parten de EE.UU., y la traducción al español en algunos casos carecen de rigor lingüístico, llegando incluso a imponerse en los círculos técnicos palabras que no se corresponden a la traducción exacta del inglés o a traducirse con palabras que no existen en la lengua española.

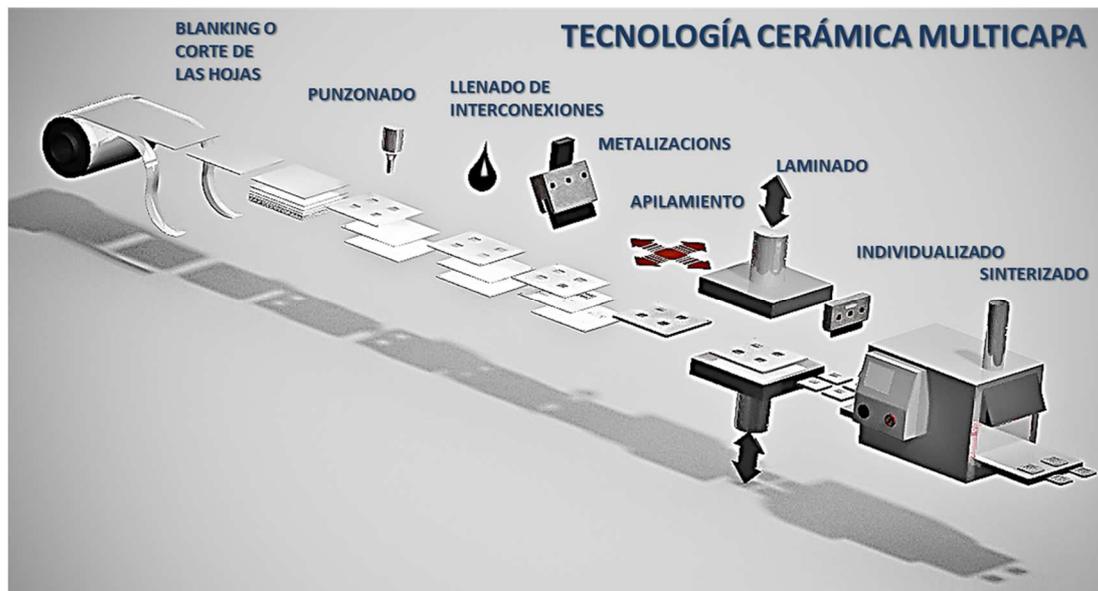


Figura 1. Representación gráfica de la tecnología cerámica multicapa.

2.1.1.1 Corte de hojas

El primer proceso es el denominado en inglés "tape Blanking"[4] y corresponde a la obtención de las hojas del tamaño deseado. Este tamaño es el adecuado para su procesado en el resto de equipamientos que intervienen y dependerá de sus características del dispositivo y la capacidad productiva que se esté buscando. En general tecnológicamente se suele basar en un corte con guillotinas aunque también podemos encontrar equipos en los que se troquelea de un golpe el perfil de la hoja. Esta operación permite formas más complejas,

esquinas achaflanadas, escotes, registros,... que las que se consiguen con la guillotina donde las hojas tendrán una forma cuadrada o rectangular. La figura 2 muestra detalles de un equipo de corte de hojas con cuchillas de corte. Se puede observar las cuchillas longitudinales y la cuchilla transversal. Con este juego de cuchillas se consiguen la forma cuadrada de la hoja.

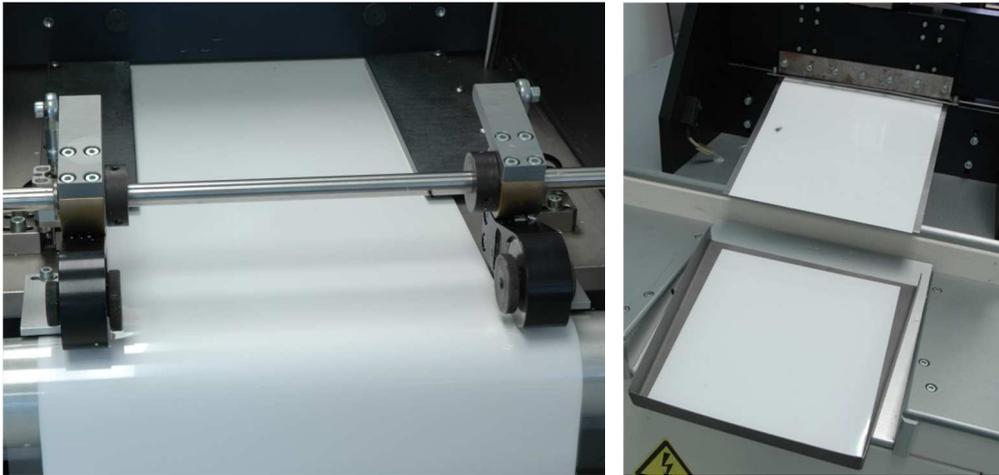


Figura 2. Imágenes de una cinta en verde durante el proceso de corte en hojas.

2.1.1.2 Troquelado de cavidades y vías

La segunda operación tras el blanqueado es el troquelado de cavidades y vías o también conocido como punzonado, traducción muy libre de "punching process". Esta operación generalmente realizada con troqueles de formas simples (redondos o cuadrados) permite la obtención de cavidades o vías para la comunicación eléctrica entre las diferentes capas. A fin de obtener cavidades de diferentes formas o tamaños sin necesitar una infinidad de punzones distintos, se utiliza la técnica conocida como "nibbling" que consiste en reseguir la forma de cavidades grandes con sucesivas operaciones de troquelado a partir de punzones de menor tamaño. Esta técnica ralentiza el proceso pero resulta muy económico desde el punto de vista de inversión. Otra posibilidad podría ser el corte de cavidades y agujeros con un equipo de láser de corte. Su principal ventaja es la independencia de la forma de las cavidades con la disponibilidad de punzones, sin embargo es un proceso mucho más difícil de preparar y requiere de un desarrollo previo para determinar los parámetros de corte como la potencia del láser, el enfoque, la distancia entre pulsos o el tiempo de cada pulso, entre otros parámetros.

2.1.1.3 Llenado de vías

El proceso de llenado de vías o "via filling" consiste en el llenado de los agujeros de interconexión eléctrica de capas con una pasta metálica. Éste se realiza con una máscara metálica en una máquina de serigrafía o en una máquina de inyección de tinta. La reología de la tinta y la geometría de las vías condicionan el tipo de equipamiento que se use. La inyección es necesaria para pastas de gran viscosidad como son las de Molibdeno o Tungsteno que se utilizan en los dispositivos módulos multichip "MCM" y para vías muy esbeltas, es decir, de diámetro pequeño y gran altura. Vías con ratios de altura/diámetro de 2 o más se pueden considerar vías esbeltas y complicadas de llenar. El sistema de inyección gracias a la presión que ejerce sobre la pasta permite impulsarla a través de los orificios y rellenar toda la vía. Para el resto de vías, las que podríamos denominar normales y para tintas poco viscosas la alternativa al equipo de inyección es el equipo de serigrafía con cliché metálico. Las aperturas en el cliché coinciden sobre los orificios y permiten que con el paso de la rasqueta de metálica pase la pasta y rellene la vía. En el caso que no se consiga un buen relleno, una ayuda es la utilización de una base porosa con vacío sobre la que se apoya la hoja en verde. El vacío ayuda a fluir a la pasta y a rellenar las cavidades. Un aspecto importante de esta operación es el diseño del cliché: en concreto el sobrediámetro de las cavidades del cliché, aspecto relacionado con la precisión del proceso y del espesor del mismo, cuya selección va en relación con la altura de la vía.

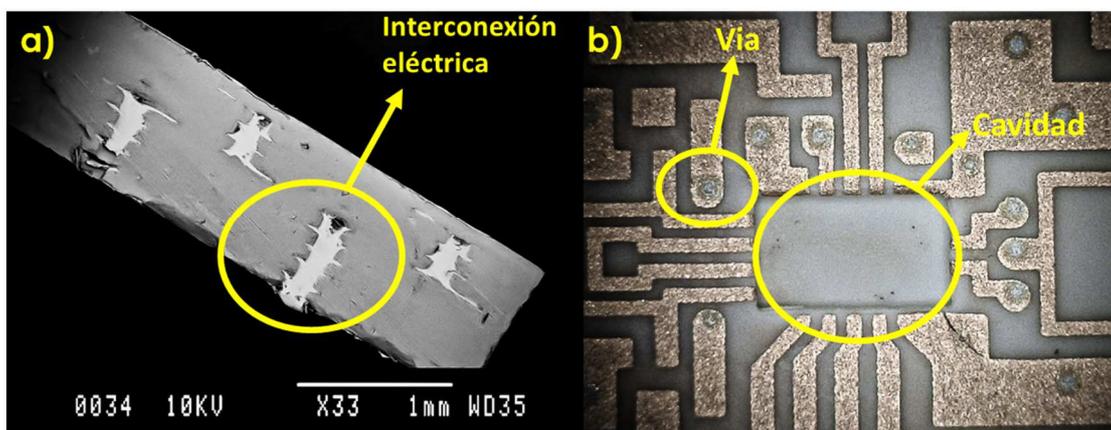


Figura 3. Imágenes de las diferentes ejemplos del procesado de cavidades e interconexiones. A la izquierda, corte transversal de vías de interconexión eléctrica. A la derecha, vista superficial de una cavidad para el alojamiento de un circuito integrado "IC".

Alternativamente a la rasqueta convencional se puede utilizar un sistema cerrado a presión. Esta presión ayuda al llenado de las vías. La figura 4 muestra un ejemplo de cabezal cerrado a presión. Este sistema se usa tanto para el llenado de vías como para la dispensación de pasta de soldar. El depósito de pasta de soldar se realiza sobre los pads de soldadura. Se emplean clichés como en el llenado de vías aunque se deposita un gran volumen de pasta.

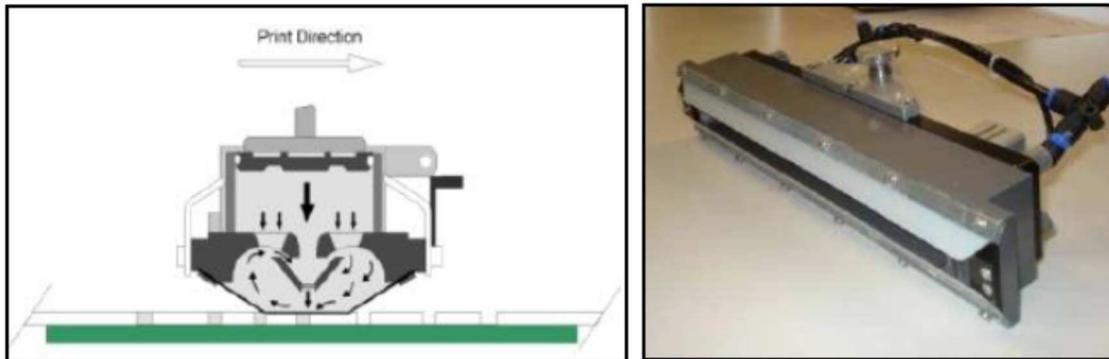


Figura 4. Esquema de funcionamiento (izquierda) y foto (derecha) de un cabezal cerrado a presión de la empresa DEK, denominado comercialmente como cabezal Proflow.

2.1.1.4 Serigrafía

La serigrafía o printing es uno de las fases clave de la tecnología. Este proceso se aplica sobre materiales tan variados como los textiles, los polímeros, las cerámicas o los vidrios, con fines decorativos, y en aplicaciones como etiquetas, estampados, azulejos, botellas de vidrio o lunas de automóvil. En la tecnología de capa gruesa o "thick film" es el proceso básico, ya que se serigrafía todas las metalizaciones y los dieléctricos que los separan. En la deposición de la pasta de soldar en el montaje de SMD sobre placas de PCB se hace con equipos de serigrafía. La diferencia en las aplicaciones electrónicas radica en el grado de sofisticación de los equipamientos y en los materiales de mallas y marcos de pantallas [4].

Ante tanta diversificación es posible encontrar multitud de equipos con especificaciones muy distintas, desde equipos totalmente manuales, a sistemas semimanuales o semiautomáticos, o equipos totalmente automáticos. Con sistemas de alineación mecánicos, sistemas manuales asistidos por visión, a sistemas automáticos de ajuste con visión artificial.

Equipos con precisiones en torno al mm, a otros equipos de alta precisión que garantizan hasta las 10micras de repetitividad. En general, para la tecnología cerámica multicapa deberemos ser lo más exigentes posibles con este equipo, esto nos permitirá la mayor compactación de los dispositivos y la mejor reproducibilidad del proceso.

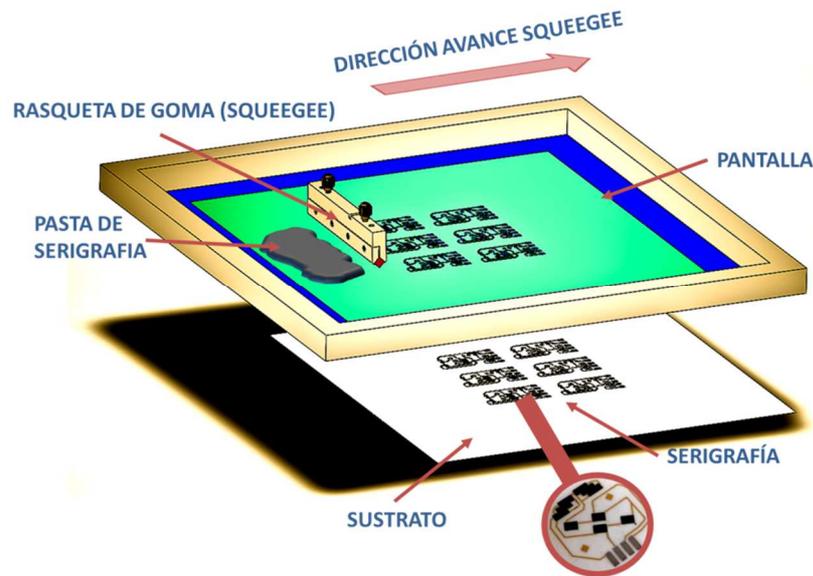


Figura 5. Esquema del proceso de printing

El proceso de printing consiste en que una rasqueta de goma (squeegee) avance sobre la pantalla ejerciendo una presión sobre la pasta o tinta la cual es ve forzada a pasar por las oberturas del patrón con la forma que se va a imprimir y se deposita en el sustrato (Figura 5). Una pantalla de serigrafía consta de una malla de tejido, montada sobre un marco con una cierta tensión y sobre la que se ha perfilado el patrón que se desea depositar. Los tejidos pueden ser de acero inoxidable, de poliéster o de nilón. La elección del material depende de la precisión y cantidad de tinta que se tenga que imprimir. En general los tejidos de acero mantienen mejor las proporciones ya que son menos elásticos pero son mucho más delicados. Por su parte los tejidos poliméricos son más económicos y más resistentes a la manipulación. Los tejidos, con independencia del material, se pueden escoger de diferente tramado, tanto por el número de hilos por cm, como por el diámetro del hilo, como por la forma en que se ha tejido (tabla 2). Todos estos parámetros van a determinar lo que se denomina “el porcentaje de abertura” que es el porcentaje de área abierta respecto a la cubierta por los hilos y “la cantidad teórica en volumen de tinta imprimible” (Figura 6). Estos parámetros nos van a afectar tanto a la

definición de la serigrafía como a la cantidad. La malla se puede montar en el marco a diferentes inclinaciones. En el caso de los circuitos se suele buscar que la malla este a 45° respecto a la mayor parte de líneas para evitar efectos de contorno en el perfilado de la impresión que vienen causados por el tejido. La tensión de montaje de la malla viene recomendada por el fabricante y cada tejido tendrá una tensión diferente. Es muy importante para mantener las proporciones del patrón durante el proceso de impresión que la malla tenga una tensión alta y sobre todo homogénea en todo su área.

HB Code	Mesh	Aperture width	Wire diameter	Open Area	Cloth thickness	Cloth thickness tolerance	Theoretical Ink Deposit		Theoretical max. tension
		w μm	d μm	Ao %	μm	μm	cm^3/m^2	$\text{inch}^3/\text{ft}^2$	N/cm
Tensile Bolting Cloth TBC									
VA 250-15	635	25	15	39	30	-/+ 3	12	0.066	23
VA 200-18	500	34	18	43	36	-/+ 3	15	0.087	25
VA 160-20	400	45	20	48	40	-/+ 3	19	0.109	25
VA 160-24	400	38	24	38	48	-/+ 3	18	0.102	38
VA 140-25	350	48	25	43	50	-/+ 3	22	0.123	35
VA 130-29	325	50	29	40	58	-/+ 3	23	0.132	43
VA 120-29	300	56	29	43	58	-/+ 3	25	0.143	40
VA 115-20	290	67	20	59	40	-/+ 3	24	0.134	19
VA 110-25	280	67	25	53	50	-/+ 3	27	0.150	28
VA 100-30	250	71	30	49	60	-/+ 3	30	0.168	36
VA 110-32	280	60	32	43	64	-/+ 3	27	0.154	45
VA 108-36	270	56	36	37	72	-/+ 3	27	0.151	58
VA 100-36	250	63	36	40	72	-/+ 3	29	0.165	53
VA 80-40	200	85	40	46	80	-/+ 3	37	0.210	52

Tabla 2. Principales especificaciones para tejidos de pantallas de serigrafía. Tejidos de Acero Inoxidable. Fuente: Haver & Boecker

En algunas aplicaciones concretas las pantallas de tejido se encuentran al límite de sus prestaciones. Es el caso de depósitos grandes o muy grandes, de más de 30 micras y con resoluciones de alta precisión, de anchuras de pistas incluso inferiores a 100 micras. Existen entonces alternativas a la pantalla de tela. Estas alternativas se basan en la utilización de unos clichés metálicos especiales. Hay diferentes sistemas patentados como el de DEK o como el de Christian Koenen, La figura 7 muestran los dos ejemplos. Ambos utilizan un cliché "multicapa", teniendo ubicados los agujeros de paso de tinta en la primera capa, la que se encuentra en contacto con la rasqueta y, definidos las pistas de los circuitos en la segunda capa, la que se contacta con el sustrato. En

el caso de DEK esta capa es del mismo metal de la primera capa y se consigue con un proceso de ataque químico mientras que la capa de Christian Koenen es de film polimérico y se prepara por procesos de fotograbado convencionales. Con estas pantallas se consigue reducir en número de ciclos para obtener el espesor buscado ya que permiten mucho más paso de tinta y excelentes resoluciones laterales ya que no exhiben los problemas de sombra que generan las mallas de tejido en las pantallas convencionales.

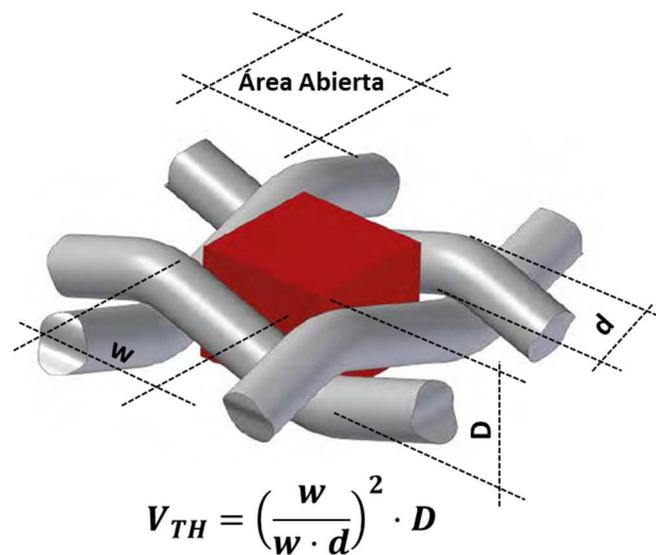


Figura 6. Esquema del método de cálculo del volumen teórico de deposición y de determinación del área abierta.

El marco en aplicaciones electrónicas es metálico aunque en otros casos se pueden encontrar de madera. Los marcos metálicos pueden ser de acero o de aluminio. Los marcos de acero son fabricados con tubos cuadrados soldados, y los de aluminio son marcos macizos obtenidos por fundición. El marco debe aportar la rigidez suficiente para que la tensión de montaje de la malla no deforme el marco y se pierda parte de esta tensión. Por último el patrón de impresión se consigue cubriendo la malla con una resina o emulsión fotosensible sobre la que se revela el positivo del patrón, impreso en un plástico, y la cual se expone a los UV. La emulsión que queda expuesta cura, mientras la que queda en la zona positiva del patrón, oculta a los UV, no cura. Esta emulsión no curada es soluble en agua i puede ser eliminada fácilmente dejando la malla abierta para el paso de la pasta que adoptará la forma del patrón. Gran parte de la calidad de la pantalla reside en el cuidado del fotograbado. Un fotograbado cuidadoso se realiza en

instalaciones limpias con ausencia de partículas de polvo que puedan generar defectos en el grabado, limpios de grasa, que afecta a la adhesión en la malla y con fotolitos de alta calidad para obtener perfiles de alta definición.

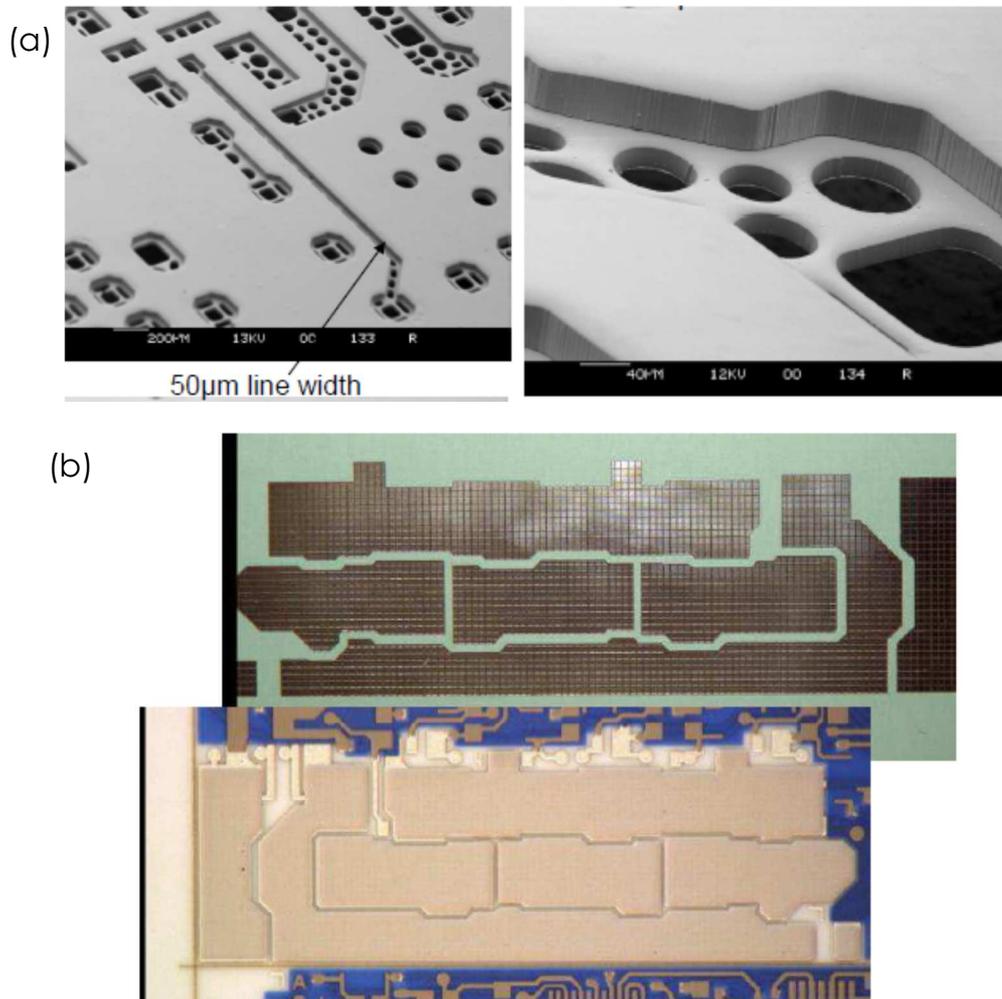


Figura 7. Imágenes de clichés para serigrafía. (a) Sistema Dual Stencil de DEK. (b) Stencil M-Teck de Christian Koenen y resultado obtenido.

Los parámetros de máquina como pueden ser la presión que la rasqueta ejerce sobre la pantalla, la velocidad de avance de la rasqueta, la distancia de la pantalla al sustrato (GAP o snap off) y la velocidad de separación de la pantalla también juegan un papel crucial en el resultado final del proceso. Si bien hemos visto que algunos parámetros de la pantalla nos permitían ajustar la cantidad de tinta impresa, los parámetros de máquina, aunque también afectan en un segundo orden, sobre todo afectan a la calidad de la definición y a la

homogeneidad de espesores. No existen unos parámetros buenos para todas las pantallas y todas las tintas, principalmente son las propiedades de las tintas las que nos van a condicionar estos valores y, en segundo término, la pantalla y el patrón a imprimir.

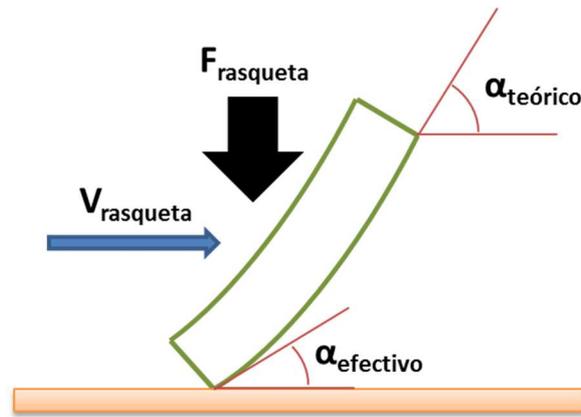


Figura 8. Esquema de trabajo de una rasqueta durante la serigrafía. Se muestra como la conjugación de fuerzas verticales (presión de la rasqueta) y horizontales (fricción sobre la pantalla) provocan la deformación de la rasqueta. Al tratarse de un elastómero esta deformación será mayor o menor en función de la dureza del mismo.

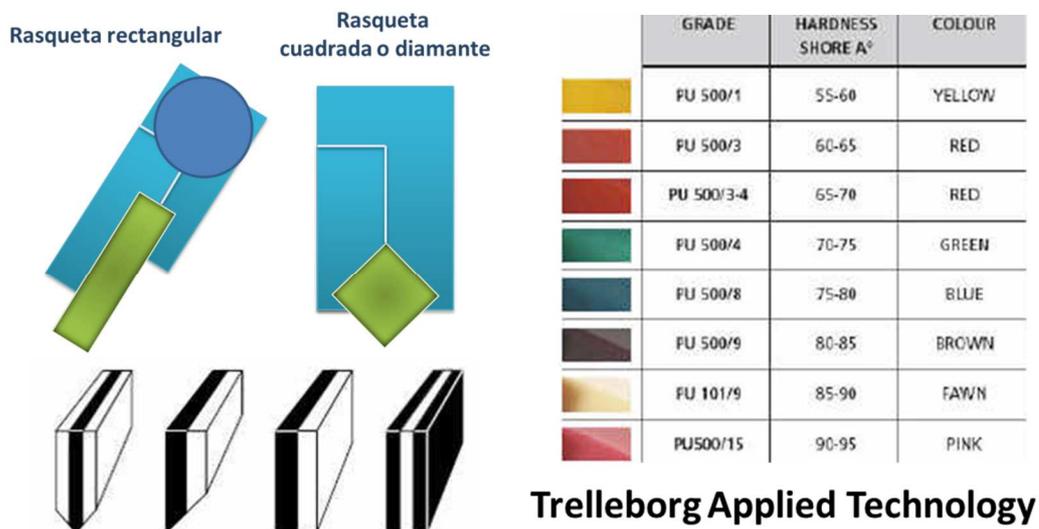


Figura 9. Tipos de rasquetas y de filos existentes (izquierda). Codificación de las durezas de las rasquetas en colores (derecha).

La impresión depende de parámetros dependientes de la máquina y de la pantalla como hemos visto pero también de la rasqueta de goma. En general las rasquetas, en el momento de la impresión se deforman con

la presión ejercida, llegando a cambiar incluso el ángulo de ataque sobre la pasta y la dirección de la fuerza que ejercen sobre ésta (Figura 6). Además el filo puede llegar a deformarse y penetrar por las cavidades de la impresión. Por todo esto en la elección de las rasquetas de goma hemos de tener en cuenta tanto la dureza como la forma. Las gomas se pueden seleccionar de diferentes durezas, desde 60 shores hasta 90 shores. Existen en el mercado rasquetas multicapa que combinan materiales con diferente dureza para conseguir un mejor efecto (Figura 9). Las formas más habituales son las de diamante y las rectangulares. Para estas últimas es importante el diseño del sistema montaje de la rasqueta ya que afecta a como va trabajar esta.

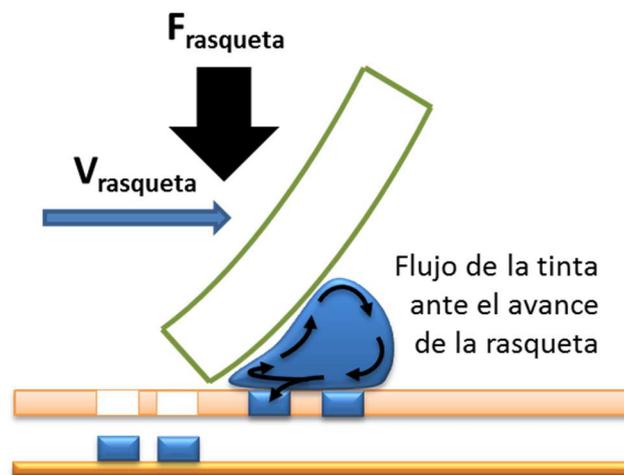


Figura 10. Esquema del comportamiento de la tinta de serigrafía durante el proceso de impresión.

Por último y no menos importante, otro factor del proceso de impresión es la tinta o pasta de serigrafía. Como ya hemos explicado la tinta se ve desplazada y forzada a pasar por las cavidades abiertas en la pantalla. La figura 10 nos muestra como es el comportamiento fluídico de la tinta. Se puede ver como el flujo de la pasta por la acción de la rasqueta va desde la parte posterior a la parte delantera de la masa y desde allí pasa a ser introducida en las cavidades o a iniciar el ciclo. Este movimiento de "rulo" es crucial para un buen proceso de impresión. Para conseguirlo es necesario, por un lado, la cantidad adecuada, y por otro lado, el correcto comportamiento reológico. Las pastas de serigrafía exhiben un comportamiento pseudoplástico, es decir, que aumenta la fluidez de la pasta con la velocidad de cizalla, más adelante explicaremos este concepto en detenimiento. Este

comportamiento viene dado por la formulación y por los parámetros de máquina: presión y velocidad.

2.1.1.5 El Apilamiento

Una vez procesada capa hoja individualmente, se puede realizar en un primer paso el apilado de las capas. Temperatura y una pequeña presión ayudada por las propiedades adhesivas de la formulación de las hojas permiten mantener las juntas. Sin embargo, para conseguir una unión homogénea y permanente a lo largo de toda la hoja, es necesario añadir una segunda etapa, el laminado. Es normal que algunos comportamientos del tape sean anisotrópicos debido al propio proceso de colado que condiciona cierta orientación preferencial del material, como es el caso del coeficiente de contracción en el sinterizado, para compensar este comportamiento indeseado en dispositivos multicapa se suele girar 90 grados cada una de las hojas [4].

2.1.1.6 El Laminado

La fase de laminado es el proceso de consolidación de la estructura monolítica del dispositivo en el que las diferentes capas se unen íntimamente. De forma práctica a partir de este momento es inviable separar las capas sin provocar destrozos irreparables en el dispositivo. Los parámetros más importantes del proceso son la temperatura de laminado y la presión. Estos dos parámetros son específicos para cada formulación de barbotina, aunque los rangos de ambos son muy parecidos para casi todas las formulaciones, es necesario estudiarla en cada formulación. Los rangos de temperatura están rondando los 65-85°C y la presión puede situarse sobre los 150-300 bares. Esta fase se suele realizar principalmente con dos tipos de máquinas: prensas uniaxiales o prensas isostáticas. Ambos sistemas tienen ventajas e inconvenientes que los hacen más adecuados en unos casos y en otros.

La geometría de los dispositivos hace que esta etapa tecnológicamente pueda ser muy compleja. En el caso de dispositivos sin cavidades el proceso es muy sencillo y tanto puede valer una prensa uniaxial como una máquina isostática, pero en el caso de que los dispositivos tengan cavidades, y estas puedan ser interiores o exteriores el proceso se complica. Un prensado uniaxial en estos casos tenderá a distribuir de manera inhomogénea la presión, siendo mayor en las partes más altas.

Por su parte, el prensado isostático, por su principio de trabajo repartirá siempre la presión homogéneamente, pero puede conducir a colapsar las cavidades. El reto tecnológico está en evitar que las cavidades colapsen, mantengan sus proporciones y que la distribución de la fuerza sea uniforme en todo el material para evitar crear problemas en el sinterizado. Tecnológicamente existen varias soluciones: El uso de materiales sacrificiales que se eliminan en la etapa posterior de sinterizado. Estos materiales pueden ser conformados previamente o añadirse al dispositivo en procesos de serigrafía o en procesos especiales de dispensado y llenado de las cavidades; Por último, la otra alternativa es el uso de pastillas o moldes con la forma de la cavidad que se retirar tras el laminado y por tanto se pueden reutilizar.

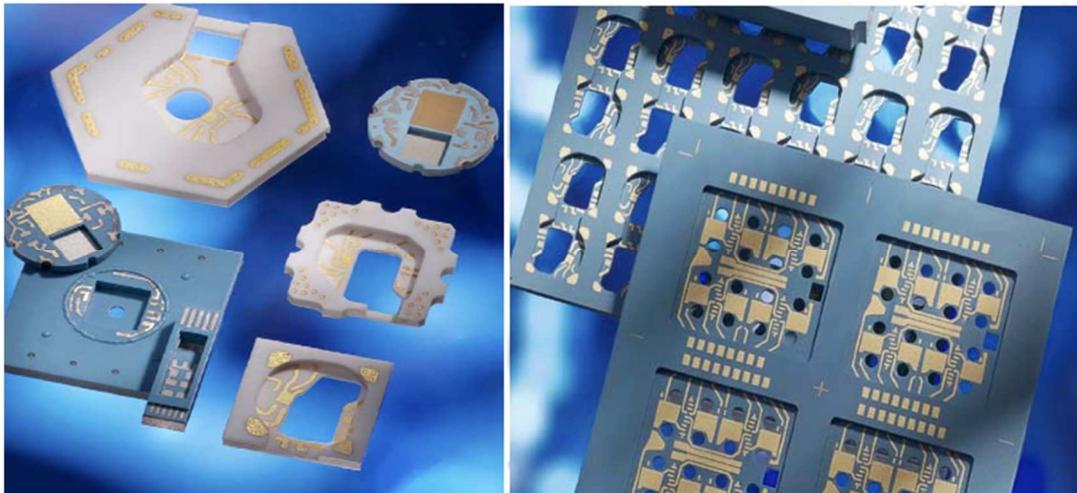


Figura 11. Imágenes de dispositivos fabricados en LTCC. Se puede observar la complejidad de cavidades y diferencias de altura que ha de superar el proceso de laminado.

Los materiales sacrificiales generalmente están compuestos de materiales carbonosos. Es preciso tener en cuenta el proceso de eliminación de estos materiales a la hora de definir el perfil térmico de sinterizado y la posible el residuo que puede quedar y la contaminación que se puede derivar. Por su parte, los moldes reutilizables suelen estar basados en compuestos elastómeros, como las siliconas. En su elección tendrán importancia sus propiedades mecánicas y la facilidad que ser retirarse tras el laminado, ya que no puede engancharse al sustrato.

2.1.2 El Sinterizado

El sinterizado es un proceso complejo, diferentes procesos suceden a lo largo de todo el ciclo térmico y es necesario conocerlo y adecuarlo para cada formulación para obtener el éxito esperado. Los estudios de Termogravimetría (TG), barrido diferencial calorimétrico (DSC) y las dilatometrías de alta temperatura son técnicas de caracterización muy necesarias para su conocimiento.

Durante el ciclo el primer proceso que tiene lugar es el eliminado o quemado de los aditivos orgánicos. Se eliminan todos los aditivos orgánicos que han mantenido la cohesión de la cerámica en la hoja y que formaban parte de la barbotina así como los aditivos de las tintas o del material sacrificial que rellenaba las cavidades y mantenía su estructura durante el laminado. Este eliminado se denomina en inglés "debinding" o "binder burn out" y consiste en un quemado con una atmosfera oxidante de estos componentes. Las temperaturas a las que sucede dependen de los propios aditivos aunque las temperaturas más habituales oscilan entre los 400 y los 500°C. El proceso de "debinding" es muy crítico y se ha de controlar perfectamente. Por un lado, el aporte de oxígeno es importante para el correcto quemado, y por otra parte, la estabilidad de la temperatura es crucial para evitar un proceso precipitado y descontrolado. En si todo este control está destinado a regular la gasificación de los aditivos ya ésta que puede crear fisuras o roturas de los especímenes. Además, a partir de este momento la cerámica y las partículas metálicas se encuentran sin su elemento cohesionador y por tanto, el espécimen se podría desmoronar ante cualquier exigencia mecánica. A partir de los resultados de caracterización de TG y DSC se puede determinar las temperaturas a las que se ha de realizar el quemado. Estas temperaturas no son las mismas para cada aditivo y dependen de la naturaleza del mismo. Las medidas de TG además nos aportan la concentración de cada uno de los aditivos presentes en el material.

El ciclo prosigue alcanzando las temperaturas necesarias para el sinterizado de todos los materiales en un monolito multicapa perfectamente cohesionado, sin fisuras ni marcas que permitan delaminar las diferentes capas debido al indeseado estrés mecánico que se pueden originar cuando los diferentes materiales son cosinterizados.

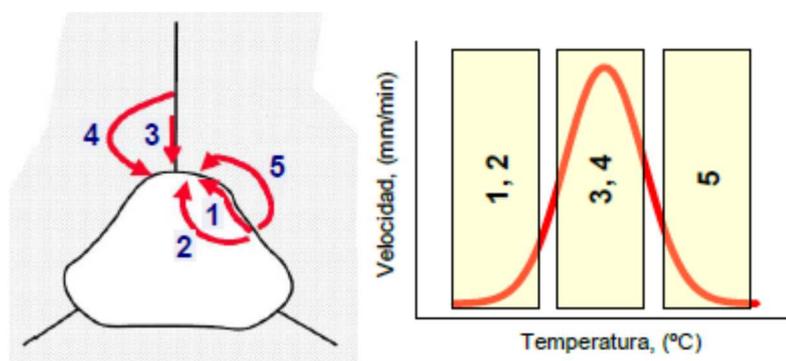


Figura 12. Mecanismos de difusión durante el sinterizado. [10]

Durante la sinterización en estado sólido son varios los mecanismos que pueden tener lugar: difusión superficial, difusión reticular desde la superficie, evaporación-condensación, difusión por borde de grano, difusión reticular desde el borde de grano y flujo plástico [11], en la figura 12 se pueden observar estos mecanismos. Algunos contribuyen a la contracción y densificación del material mientras que otros favorecen el crecimiento de grano y del poro. Se considera el proceso de sinterizado como una competición entre el proceso de crecimiento de grano y poro ("coarsening") y el proceso de densificación ("densification"). 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 sinterización [12]. 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 sinterización [13].

En esta parte del proceso es cuando se produce el mayor cambio volumétrico del material. En torno a un 20% de contracción se produce en la sinterización. Este valor puede ser variable en función de las características del material de partida, de la formulación de la barbotina como de parámetros de procesos previos. Así por ejemplo la presión del laminado puede cambiar esta contracción o la concentración del ligante puede aumentarlo o disminuirlo.

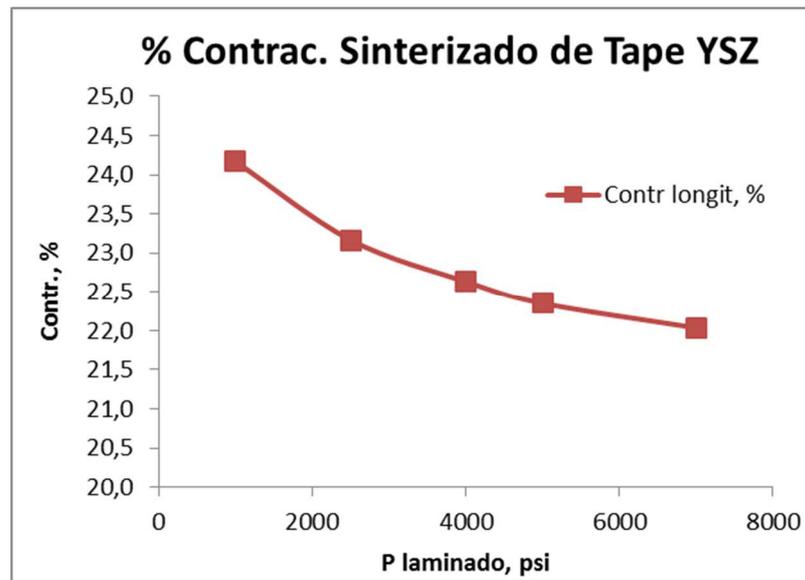


Figura 13. Gráfico de la correlación entre las presiones de laminado y la contracción en el sinterizado muestran una clara dependencia entre estos dos procesos.

Existen numerosos estudios sobre el proceso de sinterizado en estado sólido, desde modelos analíticos para cada una de las fases de sinterizado hasta simulaciones numéricas [11], el crecimiento de grano y el control de la microestructura ha llevado a estudiar cada uno de los materiales y a desarrollar diferentes principios de fabricación para su control. Estos principios, fruto del estudio experimental, pueden servir como base para diseñar la estrategia a seguir en el desarrollo del proceso de sinterizado de nuestro material. Estos principios son:

1. Sinterización con presión: En comparación con la sinterización libre “free sintering” el prensado en caliente “hot pressing” conduce a materiales más densos y con microestructuras más finas y controladas.
2. El uso de dopantes: En algunos casos la adición de algunos elementos dificulta los mecanismos de crecimiento de grano favoreciendo la densificación. Es conocido que el uso de MgO inhibe el crecimiento anormal de grano en la Al_2O_3 .
3. Uso de polvos de partida finos y de empaquetado uniforme: Los polvos finos y con distribución de tamaño estrecha permite un proceso de sinterizado homogéneo con lo que controlarlo es más efectivo podemos favorecer la densificación.
4. El control del perfil de sinterizado: El equilibrio de los mecanismos de crecimiento de grano y de densificado dependen de la

temperatura por lo que un control de la misma nos permite desplazar su equilibrio y favorecer uno respecto al otro.

5. El sinterizado en fase líquida: La aparición de fases líquidas en el proceso de sinterizado provee un camino rápido de difusión para la densificación aunque por el contrario también puede favorecer los mecanismos de crecimiento de grano por procesos de maduración de Ostwald [11]. En estos casos se producen ambos procesos: densificación y crecimiento de grano.

Por último, el ciclo finaliza con el enfriado de los materiales. Durante esta fase se produce un cambio de tamaño debido a la dilatación térmica del material. Para materiales como la circona con coeficientes de dilatación en torno a 11 o $12 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, para un salto térmico de 1500°C puede equivaler a un nada despreciable $1-2\%$. Esta parte es tan crítica cuando hablamos de sinterizado de materiales con CTE muy distintos que podemos llegar a resolver todas las dificultades de cosinterizar pero que en el enfriamiento se nos presente el problema de fisuras en la estructura o faltas de planitud en el dispositivo debido a la disposición de materiales descompensada o asimétrica.

2.1.3 Obtención de la cinta en verde

Materiales obtenidos por "tape casting" principalmente son para aplicaciones electrónicas tal y como hemos descrito hasta ahora. Sin embargo en algunas ocasiones se ha utilizado para aplicaciones mecánicas [14], pese a la homogeneidad del material y a las altas prestaciones mecánicas que se consiguen. Además, se ha mostrado viable la obtención de materiales compuestos gradados [15-17]

La cinta cerámica en verde se puede obtener por diferentes técnicas, si bien la más común y la empleada en este trabajo es el colado en cinta, que se realiza mediante la técnica del "doctor blade"[2,4]. La barbotina es colada sobre un soporte portador. Este soporte puede ser de un amplio espectro de materiales en equipamientos tanto de laboratorio como de producción, la cinta metálica generalmente de acero inoxidable y el film polimérico o de papel, que en nuestro caso es un film de poliéster "PET" siliconado, son utilizados comúnmente en los equipamientos de producción. Algunos equipamientos de laboratorio se han diseñado para el colaje sobre una superficie de vidrio [2]. En general el principal inconveniente de los soportes rígidos es la

separación de la cinta una vez se ha secado, especialmente en cintas muy finas, 25-50micras de espesor. Para esto suele ser necesario el uso de cuchillas para retirar la cinta o el empleo de recubrimientos con aditivos de desmoldeo. En el caso de los films de PET el recubrimiento de silicona da al film una propiedad antiadherente que es necesaria para poder retirar la cinta en verde cerámica del film polimérico con facilidad al final de todo el proceso de colaje.



Figura 14. Imágenes de equipamientos y cintas en verde de cerámica

Muchos parámetros se deben controlar para el proceso de colaje en cinta: la reología de la barbotina, que es tal vez uno de los más importantes, junto con la apertura y la forma del Dr. Blade, la velocidad de colado y la presión de la barbotina detrás del Dr. Blade son los parámetros que ajustan el espesor de la cinta de colaje. El espesor final de la cinta en verde se puede calcular fácilmente como del espesor de colaje por la relación de cerámica polvo de la suspensión. Este cálculo da un resultado aproximado muy útil para aproximarse desde un principio al espesor deseado, así una barbotina con el 60% en sólidos dará un 60% de la altura de colado. Una parte muy importante del equipo de colado es el secado. El aire caliente, la calefacción por infrarrojos o la calefacción de la mesa inferior son diferentes maneras de secar la barbotina. Estos sistemas se pueden aplicar por separado o en combinación. La energía calorífica final es controlada por las diferentes temperaturas fijadas y todo junto determinará el tiempo de secado. Un proceso económico debe ser rápido, pero debe evitar defectos en las cintas como orificios, burbujas, grietas, "crow feet" o patas de pájaro y otros tipos de defectos que pueden aparecer en el secado debido a un proceso de secado inapropiado [2,4,18]. La figura 15 muestra algunos

de estos defectos. En la tabla 3 se muestran algunos de los defectos asociados a parámetros del procesado y la carga de sólidos como hemos comentado.

Parámetro	Efecto					
	Contenido en sólidos	Viscosidad	Generación de defectos			Tiempo de secado
Aum. Cant. Solvente	Disminuye	Menor	Burbujas residuales	Piel nuevas burbujas	y Grietas	Incremento
Aum. Temperatura colado	NA	Menor	Reduce	Posible Incremento	NA	Dismin
Inc. Veloc. secado	NA	NA	NA	Posible Incremento	Posible Incremento	Dismin
Inc. Veloc. Colado	NA	Aumenta cizalla	NA	NA	NA	NA
Aum. Flujo de aire	NA	NA	NA	NA	Posible Incremento	Incremento
Dispersión inorgánicos	NA	Menor	NA	Menor	NA	NA

Tabla 3. Efecto de los parámetros de colado en su entorno. [4]

Otros problemas de la cinta, que la hacen inadecuado para su posterior procesado sólo aparecen durante en las siguientes etapas como son el rápido envejecimiento, la alta contracción de la cinta tras el secado en el colaje, rigidez, fragilidad, escaso desmoldeo, la falta de cualidades para el laminado o la falta de homogeneidad en el sinterizado [2,4,19].

Atendiendo al medio solvente, existen dos tipos de barbotinas: las basadas en agua y las basadas en solventes orgánicos. En este trabajo se ha escogido el sistema basado en agua ya que son formulaciones menos contaminantes y menos peligrosas que las formulaciones basadas en medios orgánicos, como el tolueno o la metilo etilo acetona (MEK)[2,4], dos de los solventes más comúnmente utilizados. Sin embargo, las barbotinas acuosas son más complejas, requieren procesos de secado más cuidadosos y largos y la densidad de la cinta en verde es ligeramente inferior. Desde finales de los años 90 se han realizado numerosos trabajos científicos e industriales encaminados en traspasar formulaciones orgánicas a formulaciones acuosas, las atractivas ventajas de los sistemas acuosos [2,20-21], junto con legislaciones medioambientales más severas han sido catalizadores de estos trabajos. Otra ventaja es la posibilidad de utilizar equipos menos complejos sin certificación ATEX (antiexplosión) que requieren los

equipos para trabajar en medios orgánicos y sin sistemas de extracción de gases tan estrictos para la protección de los operarios que se encuentran en las instalaciones de los equipos de colado.

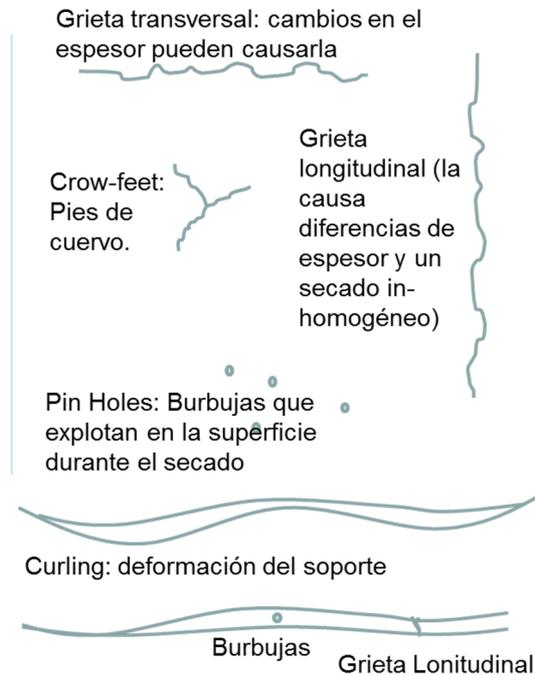


Figura 15. Defectos en la cinta durante el proceso de tape casting

2.2 Principios de las barbotinas

Como ya hemos comentado la barbotina es la base de la tecnología sobre la que se asienta el producto final. Su formulación y la comprensión de los principios físico-químicos que tienen lugar es fundamental para poder modelar, adaptar y configurar las propiedades adecuadas para alcanzar los resultados esperados. La ciencia en la que se fundamentan las formulaciones de las barbotinas es la química coloidal, es por tanto básico entenderla para poder aplicarla. En este apartado vamos a explicar los fundamentos básicos de la química coloidal aplicada a las formulaciones, el proceso de obtención de las barbotinas y por último los diferentes aditivos que se van incorporando y su razón de ser.

2.2.1 Suspensiones coloidales

Un coloide es típicamente un sistema de dos fases: una fase continua (el medio de dispersión) y la fase dispersa (las partículas o minigotas de emulsión). El tamaño de partícula de la fase dispersa oscila típicamente de 1 nanómetro a 1 micrómetro. Ejemplos de dispersiones coloidales incluyen: sólido en líquido (suspensión), líquido en líquido (emulsiones), y el gas en líquido (espumas). Una gama más completa de dispersiones coloidales se muestra en la tabla 4.

Teniendo en cuenta esta clasificación podemos clasificar a las barbotinas en sistemas de fase continua líquida y fase dispersa sólida. Por lo tanto una barbotina es una suspensión. En nuestro caso una suspensión de polvo cerámico en medio acuoso.

		Fase dispersa		
		Gas	Líquido	Sólido
Fase continua	Gas	No hay	Aerosol	Aerosol
		Los gases son miscibles	Niebla	Humo (calima)
	Líquido	Espuma	Emulsión	Suspensión
		Crema	Vinagreta	Pintura
	Sólido	Espuma	Gel	Solución
		Espuma de PE	gelatina	Vidrio

Tabla 4. Esquema de las posibles combinaciones de sistemas coloidales

2.2.1.1 Interacciones de Partículas

En nuestras barbotinas el material sólido de partida para las dispersiones de polvo en medios líquidos está formado por partículas primarias y por aglomerados, principalmente por aglomerados compuestos de multitud de partículas primarias de diferentes tamaños. Los aglomerados son estructuras caóticas de granos sin ningún tipo de ordenación y con baja densidad, es decir, bajo grado de compactación. La persistencia de los aglomerados en los procesos de conformado afectan a los procesos de consolidación de los materiales en el sinterizado y a las propiedades finales de la pieza [22]. Denominamos granos a las partículas primarias. A su vez las partículas primarias pueden estar formadas por diversos cristales, de ahí que digamos que se trata de granos policristalinos. Cuando se habla de tamaño de partícula o de grano y de su

distribución hacemos referencia a estas partículas primarias y no al tamaño de los cristales que lo forman.

Los aglomerados se pueden clasificar en dos tipos en función de la fuerza de enlace de los granos: Los aglomerados blandos y los aglomerados duros [23]. En los aglomerados blandos las fuerzas de enlace son fuerzas de Van der Waals o fuerzas de capilaridad. El proceso de desaglomeración es sencillo y con una simple dispersión se consiguen obtener las partículas primarias. Por su parte los aglomerados duros provienen de enlaces de reacciones químicas, fusiones o calcinaciones. Estos aglomerados se crean durante los propios procesos de síntesis u obtención del material, como también el propio proceso de secado. La formación de estos aglomerados y el tamaño de los mismos es una de las propiedades más difíciles de controlar en los procesos de síntesis. Estos aglomerados son realmente difíciles de romper y requieren procesos mucho más energéticos como por ejemplo, procesos de molturación. En nuestro proceso de dispersión será necesario desaglomerar estas partículas y para ello existen diferentes sistemas de molturación, pero esto ya lo explicaremos en el apartado de preparación de barbotinas.

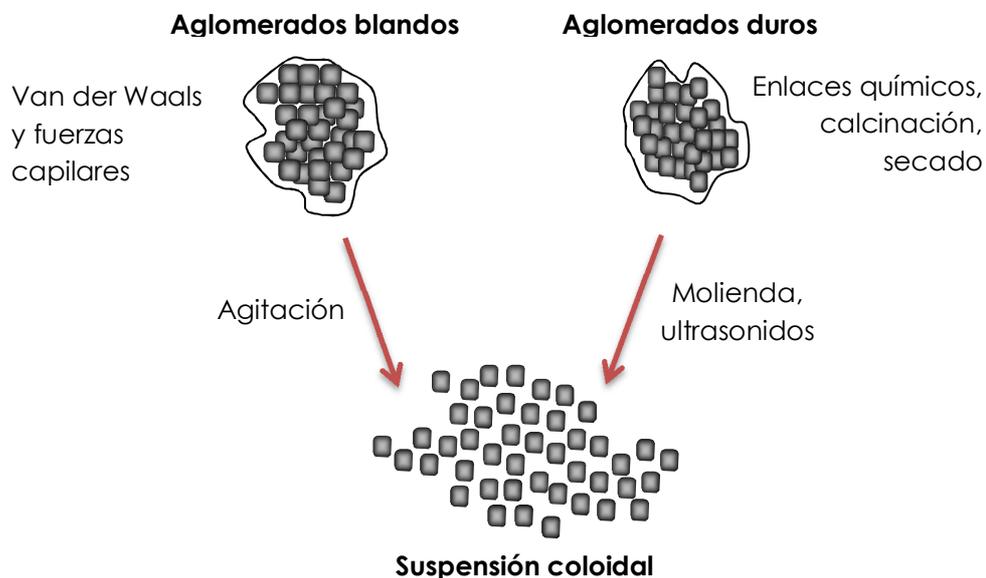


Figura 16. Estructura de los polvos cerámicos.

La utilización de materiales de menor tamaño, submicrónico o nanométrico, obliga a tener muy en cuenta las interacciones partícula-partícula. Coloides con partículas menores aumentan la relación superficie-volumen y la relación tamaño de partícula-energía superficial.

Nuevos problemas se añaden respecto a sistemas de partículas mayores debido a la mayor reactividad de las superficies, como por ejemplo: disolución en el medio, precipitación o hidrólisis. Esta reactividad de la superficie también puede afectar a las condiciones en almacenaje al reaccionar con el propio entorno y cambiando las propiedades del producto. Por ejemplo, la absorción de humedad del ambiente y los cambios en la concentración de humedad en el material. Todos estos procesos van a afectar a la estabilidad de mi suspensión [24].

2.2.1.2 La estabilización coloidal

Como ya hemos visto las interacciones entre partículas se producen en su superficie. En las suspensiones coloidales cuando el tamaño de las partículas disminuye, el área superficial aumenta como una función del volumen total. Existe mucho interés en las interacciones partícula-partícula por el tamaño que poseen los coloides. Esta interacción provoca cambios en el sistema coloidal que afectan a las propiedades del sistema. En el propio sistema coloidal es necesario conocer el tamaño de las partículas, la fracción remanente de aglomerados y su tamaño y como este afecta a las interacciones entre partículas respecto a las fuerzas brownianas, hidrodinámicas, centrífugas o gravitatorias del propio fluido. La mayoría de los productos comerciales coloidales están diseñados para permanecer en una condición estable durante una vida útil definida. La leche es un ejemplo donde se usa la homogeneización para reducir el tamaño de gota para retrasar la aparición de la separación de fases (es decir, que la formación de crema con la grasa salga a la superficie). Se pueden formular suspensiones comerciales para mantener las partículas en suspensión sin sedimentar en el fondo.

En determinadas circunstancias, las partículas en una dispersión se pueden adherir unas a otras y forman agregados sucesivamente de tamaño cada vez mayor, que pueden depositarse bajo la influencia de la gravedad. Un agregado formado inicialmente se llama un flóculo y el proceso de su formación de floculación. El flóculo puede o no puede sedimentar en una fase separada. El caso de las partículas dispersas en un medio se caracteriza la estabilidad de la dispersión a través de la medida del tiempo medio de vida o tiempo en el que se reduce a la mitad el número de partículas original (1).

$$t_{1/2} = \frac{3 \cdot \eta}{4k_B T N_0} \quad (1)$$

Dónde: N_0 es la concentración original de partículas expresada en partículas/cm³.

η es la viscosidad del medio líquido

T es la temperatura

k_b es la constante de Boltzmann

En el caso de una dispersión en agua esta medida de vida media se puede aproximar a:

$$t_{1/2 \text{ en agua}} \approx \frac{1 \cdot 10^{11}}{N_0 (\text{cm}^{-3})} \quad (2)$$

Si los cambios de agregación llevan a una gran forma más densa, se dice que se ha producido coagulación. Un agregado generalmente se separa ya sea por sedimentación (si es más denso que el medio) o por formación de nata (si es menos denso que el medio). Los términos de floculación y coagulación han utilizado a menudo indistintamente. Por lo general, la coagulación es irreversible, mientras que la floculación puede ser revertida por el proceso de defloculación. La figura 17 representa esquemáticamente algunos de estos procesos.

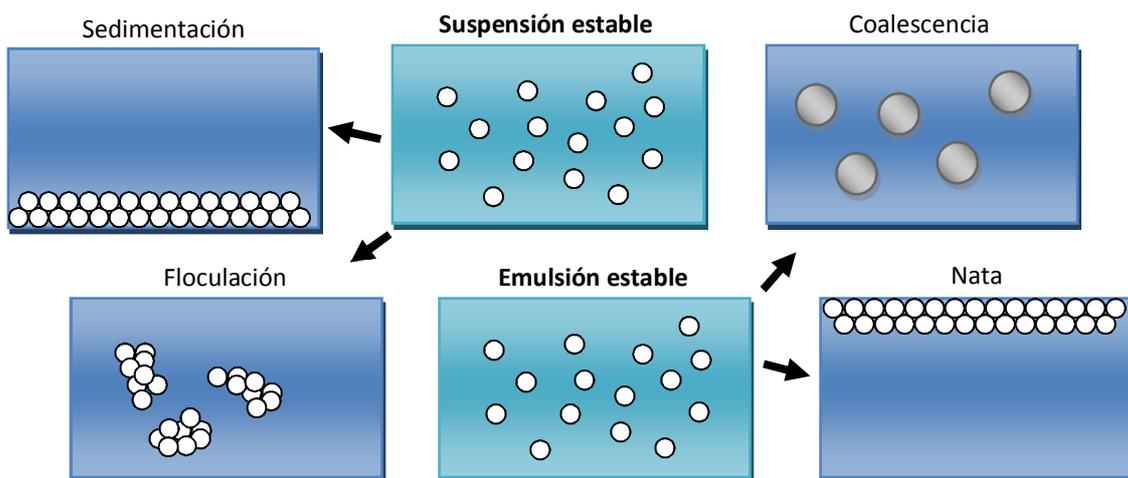


Figura 17. Ejemplos de mecanismos de separación de fases se muestra a continuación.

La estabilización sirve para proteger a los coloides de agregación y / o separación de fases. Los dos principales mecanismos de estabilización coloidal implican modificaciones estéricas y electrostáticas. La

estabilización electrostática se basa en la mutua repulsión de cargas eléctricas. Mediante la alteración de la química de superficie para inducir una carga en la superficie de las partículas que es capaz de mejorar la estabilidad de la dispersión coloidal.

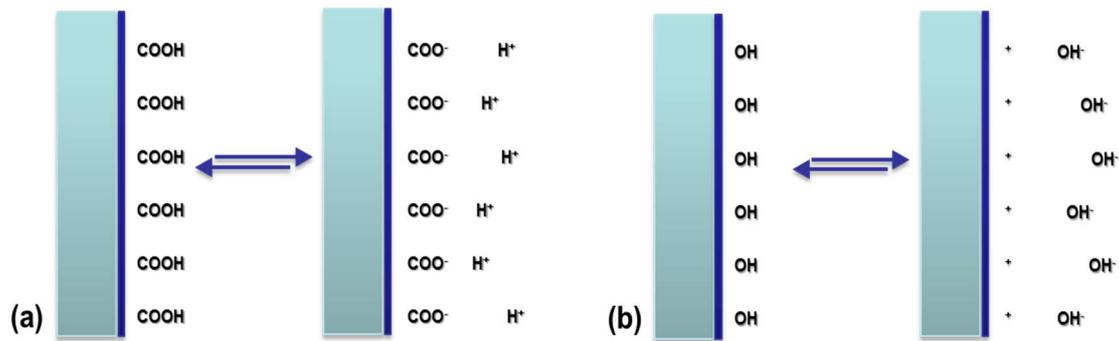


Figura 18. (a) Superficie cargada negativamente por la ionización de grupos ácidos.
(b) Superficie con carga positiva por la ionización de grupos básicos

Las dispersiones coloidales en su mayoría en medio acuoso conllevan carga eléctrica en su superficie. Los orígenes de la carga eléctrica de superficie dependen de la naturaleza de la partícula y del medio que lo rodea, pero vamos a considerar los mecanismos más importantes.

- Ionización de grupos de superficie. La disociación de los grupos ácidos en la superficie de la partícula dará lugar a una superficie cargada negativamente. Por el contrario, una superficie básica se carga positivamente (figura 18). En ambos casos, la magnitud de la carga de superficie depende de las fortalezas ácida o básica de los grupos superficiales y del pH de la solución. La carga superficial se puede reducir a cero al suprimir la ionización de la superficie disminuyendo el pH en caso de partículas cargadas negativamente (figura 18 (a)) o mediante el aumento del pH en la caso de partículas cargadas positivamente (figura 18 (b)).
- Diferencial de pérdida de iones desde la red cristalina. En algunos casos las partículas pueden llegar a disolverse parcialmente en el medio, como un ejemplo, el yoduro de plata. La disolución de iones de la partícula puede darse en partes iguales o puede que preferencialmente se disuelva una de las especies respecto al resto de componentes de la estructura cristalina. Si se disuelven cantidades iguales, por ejemplo de iones de Ag^+ y de iones de I^- , la superficie permanecería sin carga. Sin embargo, si de hecho iones de plata se disuelven preferentemente, en este caso la superficie quedará cargada negativamente (figura 19). Si se añaden iones Ag^+ a la solución en la proporción adecuada la carga caerá a cero. La adición de más iones Ag^+ conducirá a

una carga positiva superficial. Además esta solubilidad es también dependiente de la temperatura, como es el caso de gibsita $\text{Al}(\text{OH})_x$, especie soluble de la Al_2O_3 , cuya solubilidad depende fuertemente de la temperatura y del pH. Estas variaciones de la solubilidad afectan a la propia estabilidad de la suspensión y por tanto de la doble capa electrostática EDL. De esta forma, una suspensión estable a temperatura ambiente (25°C) puede llegar a flocular a alta temperatura ($60 - 80^\circ\text{C}$) debido al incremento de la fuerza iónica. Hoy en día estos mecanismos de floculación se están aprovechando para la preparación de gelificaciones en procesos de colado directo conocidos como "temperature induced forming" o TIF [25].

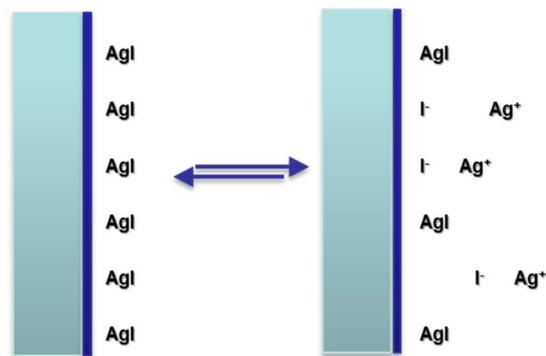


Figura 19. Superficie cargada debido a la diferente solubilidad de los iones de Ag de la superficie de Agl.

- La adsorción de especies cargadas (iones y agentes tensioactivos iónicos) Iones de tensioactivo puede ser específicamente adsorbidos sobre la superficie de una partícula, que conduce, en el caso de tensioactivos catiónicos, a una carga positiva superficial (figura 20 (a)) y, en el caso de tensioactivos aniónicos, a una superficie cargada negativamente (figura 20 (b)).

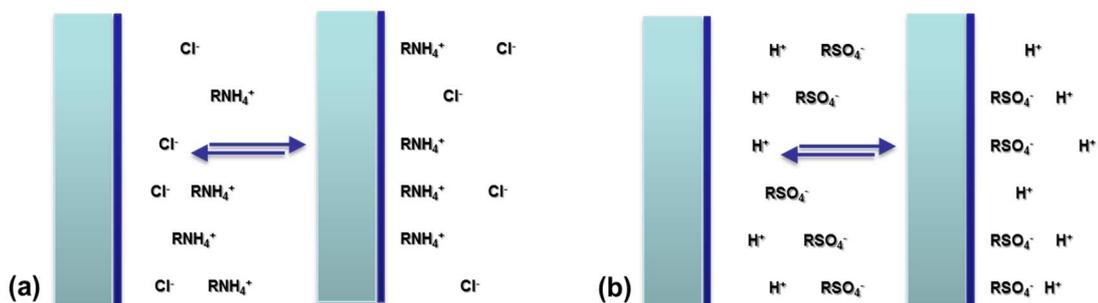


Figura 20. (a) Superficie cargada positivamente debido a la absorción de tensioactivos catiónicos. (b). Superficie con carga negativa por la absorción de tensioactivos iónicos.

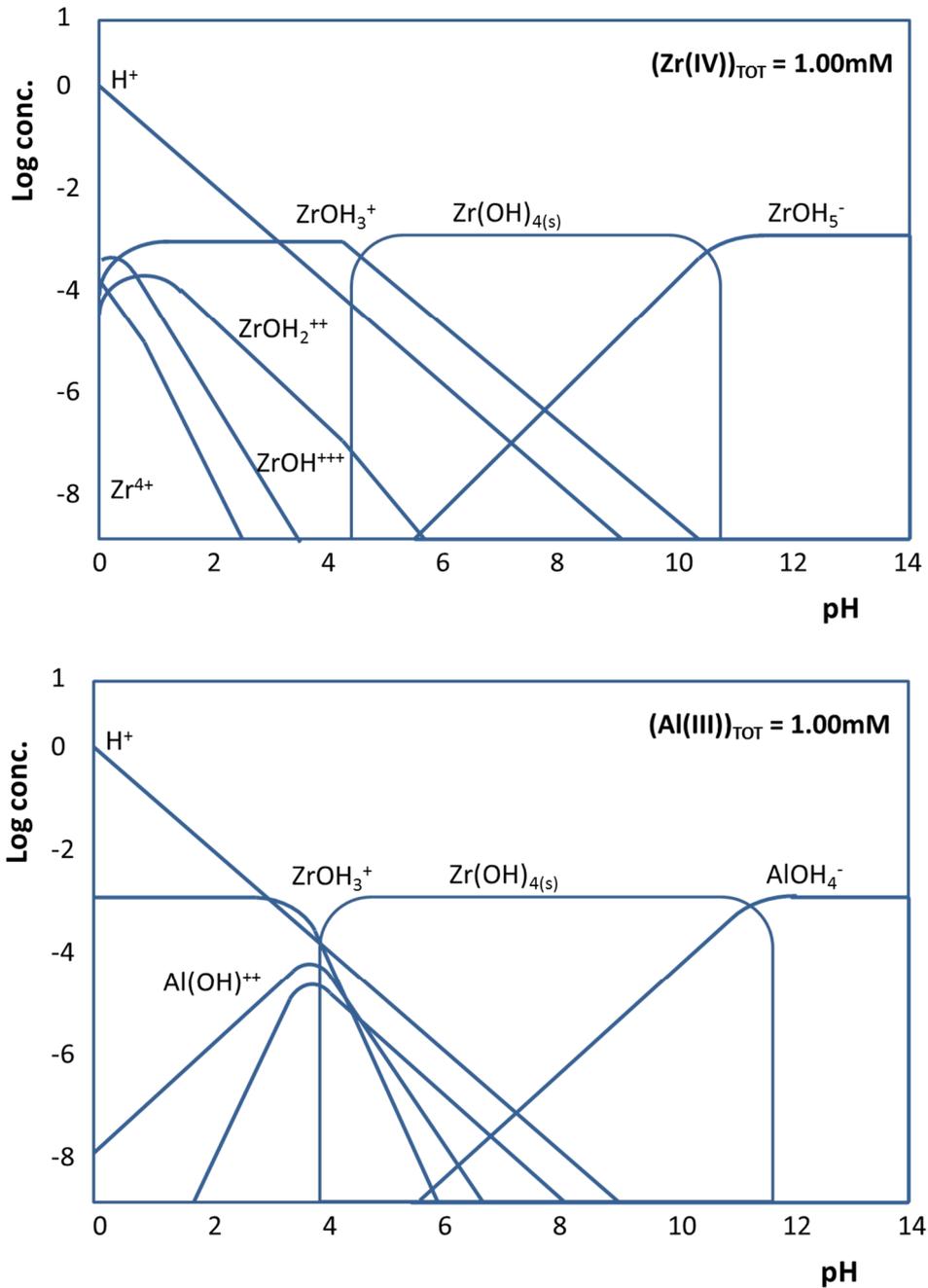


Figura 21. Diagramas de distribución de las especies en concentraciones 10^{-3}M [18].

2.2.1.3 Dependencia de la carga eléctrica con la naturaleza de la partícula

Tal y como he comentado la carga eléctrica en la superficie de la partícula depende de la propia constitución de la partícula y las diferencias de solubilidad de cada uno de sus elementos. Algunos materiales la carga de la superficie se debe a una disolución

preferencial de algunas especies iónicas que forman el material. Esto sucede especialmente en medios acuosos donde pueden formar complejos hidróxidos en solución. Además, para mayor complejidad la formación de estos iones es dependiente del pH del medio y por tanto la carga de la superficie. Algunos materiales que exhiben este comportamiento son por ejemplo la Alúmina y la Circona, ambos muestran un comportamiento anfótero, es decir que se comportan como ácidos o bases en función del pH del medio. Esta dependencia del medio hace que la solubilidad se incremente tanto para valores altos de pH como para valores bajos [26]. Otro ejemplo, aún más complejo, es la Circona estabilizada parcialmente con Ytria (Y-PSZ), en el que se mezclan las propiedades de la circona junto con los de la Ytria se ha podido observar como los iones de Ytrio son disueltos en medios ácidos [24,27] y actuando como un potente floculante [24]. La figura 21 muestra algunos de estos ejemplos. Se puede observar como la solubilidad del polvo cerámico y las diferentes especies solubles dependen del pH.

Material	Constantes de Hamaker (10^{-20}J)		Material	Constantes de Hamaker (10^{-20}J)	
	Aire	Agua		Aire	Agua
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	15.2	3.67	BeO	14.5	3.35
BaTiO ₃	18.0	8	SiO ₂ (cuarzo)	8.86	1.02
CaCO ₃	10.1	1.44	SiO ₂ (silica)	6.5	0.46
CaF ₃	6.96	0.49	SrTiO ₃	14.8	4.77
CdS	11.4	3.40	TiO ₂	15.3	5.35
MgO	12.1	2.21	Y ₂ O ₃	13.3	3.03
Mica	0.86	1.34	ZnO	9.21	1.89
PbS	8.17	4.98	ZnS (cub.)	15.2	4.8
$\delta\text{H-SiC}$	24.8	10.9	ZnS (Hex.)	17.2	5.74
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	18	5.47	3Y-ZrO ₂	20.3	7.23

Tabla 5. Valores calculados de la constante de Hamaker para diferentes materiales cerámicos [30].

2.2.1.4 Estabilización estérica.

La estabilización estérica es junto con la estabilización electrostática los dos mecanismos de estabilización de las partículas. La estabilización estérica depende, por una parte del tipo de surfactante y por otra del medio. Al contrario que en los sistemas de vehículos polares, en los medio apolares, es el principal mecanismo de estabilización. Esto es

debido a la naturaleza no disociaría del medio. La repulsión estérica requiere capas densas y fuertemente ligadas de los polímeros surfactantes.

2.2.1.5 Teoría DVLO

Los científicos Derjaguin, Verwey, Landau y Overbeek desarrollaron una teoría en la década de 1940 que trataba de la estabilidad de sistemas coloidales [28,29]. La teoría DVLO sugiere que la estabilidad de una partícula en solución se caracteriza por su función energía potencial total o V_T . Esta teoría reconoce que V_T es el balance de varias contribuciones en competencia:

$$V_T = V_A + V_R + V_S \quad (3)$$

V_S es la energía potencial debida a la disolvente, por lo general sólo tiene una contribución marginal al total energía potencial alrededor de los últimos nanómetros de separación. Mucho más importante es el equilibrio entre el V_A y V_R , estos son las contribuciones de las fuerzas atractivas y repulsivas. Usualmente estos potenciales son mucho más grandes y con un alcance sobre mayores distancias.

$$V_A = -A / (12 \pi D^2) \quad (4)$$

Donde A es la constante de Hamaker y D es la separación de partículas. El potencial repulsivo V_R es una función de medida más compleja.

$$V_R = 2 \pi \epsilon a \zeta^2 \exp(-\kappa D) \quad (5)$$

Donde a es el radio de la partícula, π es la permeabilidad del disolvente, κ es una función de la composición iónica y ζ es el potencial zeta. La teoría DVLO sugiere que la estabilidad de un sistema coloidal es determinada por la suma de las fuerzas van der Waals atractivas (V_A) y doble capa eléctricas repulsivas (V_R) que existen entre las partículas como se aproximan entre sí debido a la Movimiento browniano que están pasando.

Esta teoría propone que una energía barrera resultante de la fuerza repulsiva impide que dos partículas aproximen uno al otro y adherirse (figura 22 (a)). Pero si las partículas colisionan con suficiente energía para superar esta barrera, la fuerza de atracción los pone en contacto y los adhieren fuerte e irreversiblemente. Por lo tanto, si las partículas

tienen una repulsión suficientemente alta, la dispersión se resistirá a la floculación y el sistema coloidal será estable. Sin embargo, si el potencial de repulsión es débil la desestabilización por floculación o coagulación finalmente aparecerá.

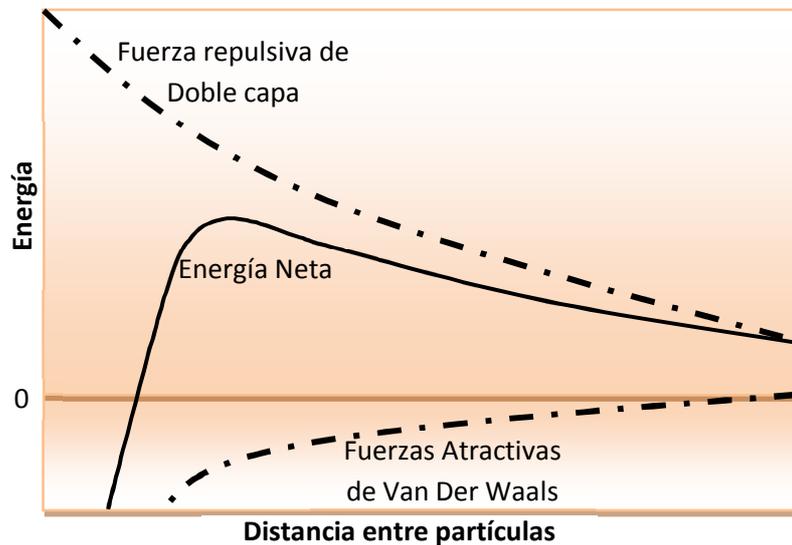


Figura 22 (a): Diagrama esquemático de la variación de la energía libre de partículas con la distancia entre partículas de acuerdo con la teoría DVLO.

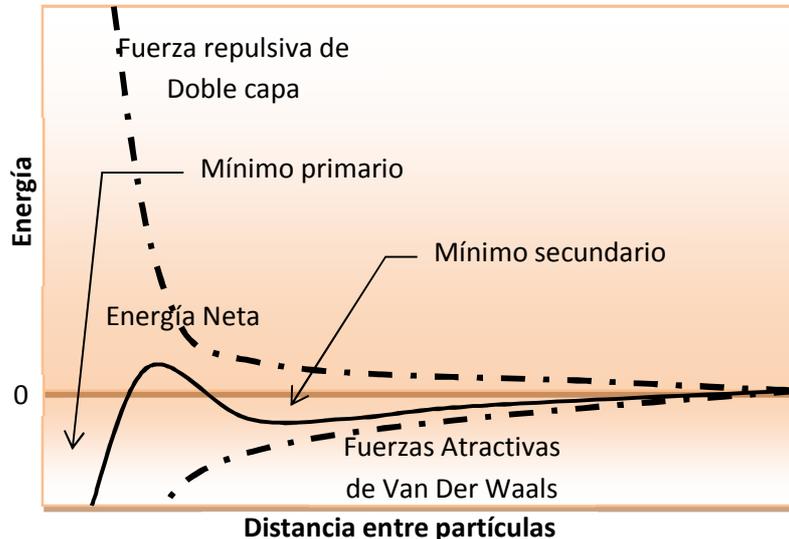


Figura 22 (b): Diagrama esquemático de la variación de la energía libre con la distancia entre partículas a altas concentraciones de sales exhibiendo la posibilidad de un mínimo secundario. Estos flóculos débiles son lo suficientemente estables para no ser separados por el movimiento browniano, pero pueden dispersarse bajo una fuerza aplicada externamente tal como una agitación vigorosa.

Si el potencial zeta se reduce (por ejemplo, en altas concentraciones de sal), hay una posibilidad que se cree un "mínimo secundario", donde

existe un potencial reversible de adhesión entre las partículas una mucho más débil (figura 22 (b)).

Por lo tanto, para mantener la estabilidad de los sistemas coloidales, el potencial repulsivo debe ser dominante. Hay dos mecanismos fundamentales que afectan a la estabilidad de la dispersión (figura 23):

- La repulsión estérica - se trata de polímeros añadidos al sistema que se adsorben sobre la superficie de la partícula y previenen que estas superficies de las partículas entren en el contacto. Si el polímero absorbido es suficiente, el espesor del revestimiento es suficiente para mantener partículas separadas por repulsiones estéricas entre las capas de polímero, y en esas separaciones las fuerzas de van der Waals son demasiado débiles para provocar que las partículas floquen.
- La repulsión electrostática o estabilización por cargas eléctricas- este es el efecto sobre partículas debido a la interacción de especies cargadas distribuidas en el sistema. Cada mecanismo tiene sus beneficios para sistemas de partículas. Estabilización estérica es simple, requiriendo sólo la adición de un polímero adecuado. Sin embargo puede ser difícil de floccular posteriormente el sistema si así se requiere, el polímero pueden ser caro y en algunos casos el polímero es indeseable, por ejemplo, cuando una barbotina cerámica se funde y se sinteriza, el polímero tiene que ser 'quemado'. Esto provoca la contracción y puede conducir a defectos [23].

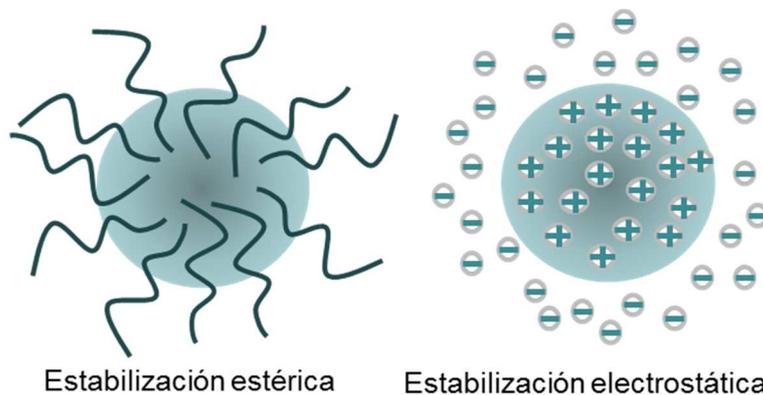


Figura 23. Mecanismo de estabilización coloidal de dispersiones.

Estabilización electrostática o de carga tiene los beneficios de estabilizar o floccular un sistema simplemente alterando la concentración de iones en el sistema. Esto es un proceso reversible y es potencialmente barato.

Desde hace tiempo es sabido que el potencial zeta es un indicador muy bueno para determinar la magnitud de la interacción entre las partículas coloidales. Es por eso que las mediciones de potencial zeta son utilizadas habitualmente para evaluar la estabilidad de los sistemas coloidales.

2.2.2 Proceso de elaboración de barbotinas

El proceso de elaboración de barbotinas no es un proceso estrictamente fijado con pautas detalladamente descritas. En muchos casos variaciones del proceso marcado conducen a resultados similares y en otros casos las variaciones en el proceso vienen impuestas por los propios aditivos que se incorporan, ya que estos condicionan el mismo. Toda definición del proceso buscará varios objetivos: alcanzar la homogeneidad, la reproducibilidad del producto y maximizar el ratio eficacia-coste. Las diferentes tecnologías aplicadas y los parámetros que intervienen van a perseguir este difícil equilibrio.

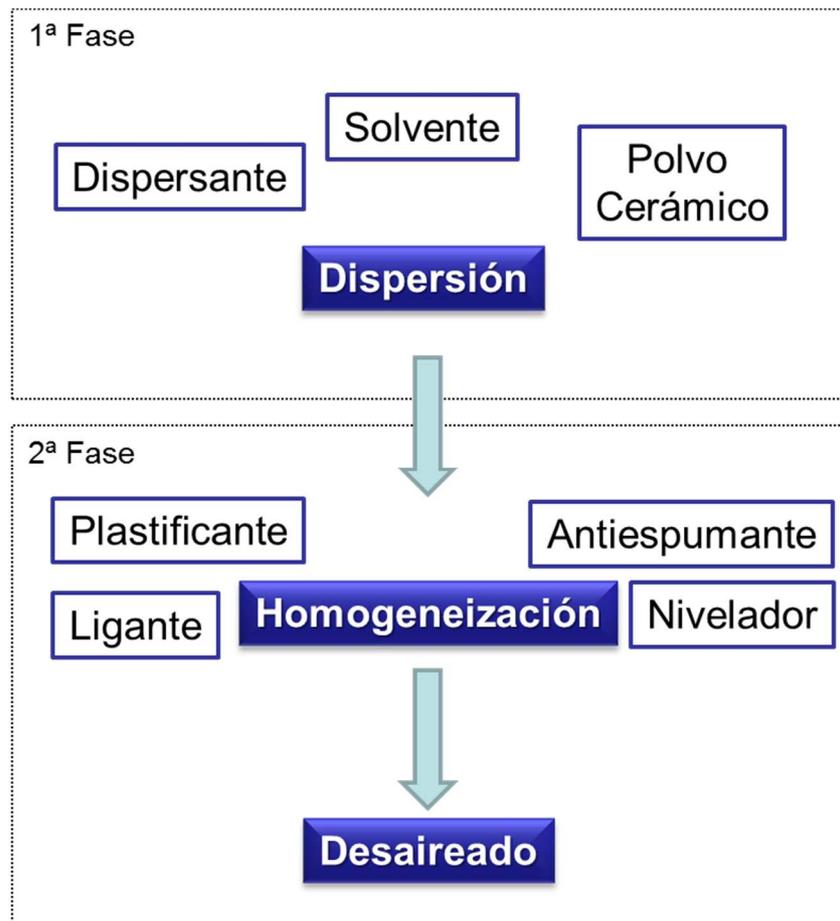


Figura 24. Esquema del proceso de preparación de barbotinas.

En general el proceso de preparación de las barbotinas se suele componer de dos etapas: La etapa de dispersión y la de homogeneización.

En la etapa de dispersión, el polvo de cerámica, el agua y el dispersante son mezclados. El proceso tiene que proporcionar la energía suficiente para romper los aglomerados y ayudar a que el dispersante se fije o “moje” las partículas de polvo separándolas entre sí.

Hay muchos factores alrededor la dispersión coloidal: Características de los materiales como la densidad del polvo, su superficie específica, su tamaño de partícula y su dispersión, el tipo de surfactante y la cantidad; y parámetros de proceso como la cantidad del medio de dispersión, el tamaño de bolas, el tiempo de molienda o la velocidad de giro del recipiente. Todos estos parámetros de proceso van estrechamente ligados con la energía que se suministra y la forma en la que se hace. La reología juega un importante papel en muchos aspectos del procesado cerámico y en el caso del colaje en cinta es importante mantener, en general, baja viscosidad para conseguir una buena dispersión y evitar la introducción de aire en la suspensión.

Tal y como hemos aprendido, las barbotinas son suspensiones coloidales de polvo cerámico en un medio líquido, por lo tanto, las tecnologías aplicadas van a buscar dispersar este polvo en el líquido. Una de las particularidades de los polvos utilizados es su facilidad para aglomerarse. Las cerámicas técnicas como la alúmina o la circonita son materiales muy refractarios y por tanto fáciles de desaglomerar. El principal problema proviene del tamaño de grano utilizado, que al ser submicrónico <1 tiene una alta superficie específica lo cual hace que se suministre muy aglomerado. En general las fuerzas que mantienen las partículas aglomeradas son débiles (fuerzas de Van der Waals), pero la alta superficie hacen que sean relativamente altas. En algunos casos, como alúminas calcinadas o caolines calcinados, los aglomerados también se originan en el propio procesado para la obtención de la cerámica. En definitiva, el proceso que se emplee ha de suministrar suficiente energía para conseguir romper todos estos desaglomerados. En el mercado están disponibles diferentes tecnologías de moliendo por multitud de diferentes fabricantes por lo que no es difícil encontrar alternativas. En la figura 25, se muestran algunas de estas técnicas, las cuales han sido probadas a lo largo de la presente tesis. En general se

caracterizan por el uso de bolas para obtener la dispersión y la desaglomeración.

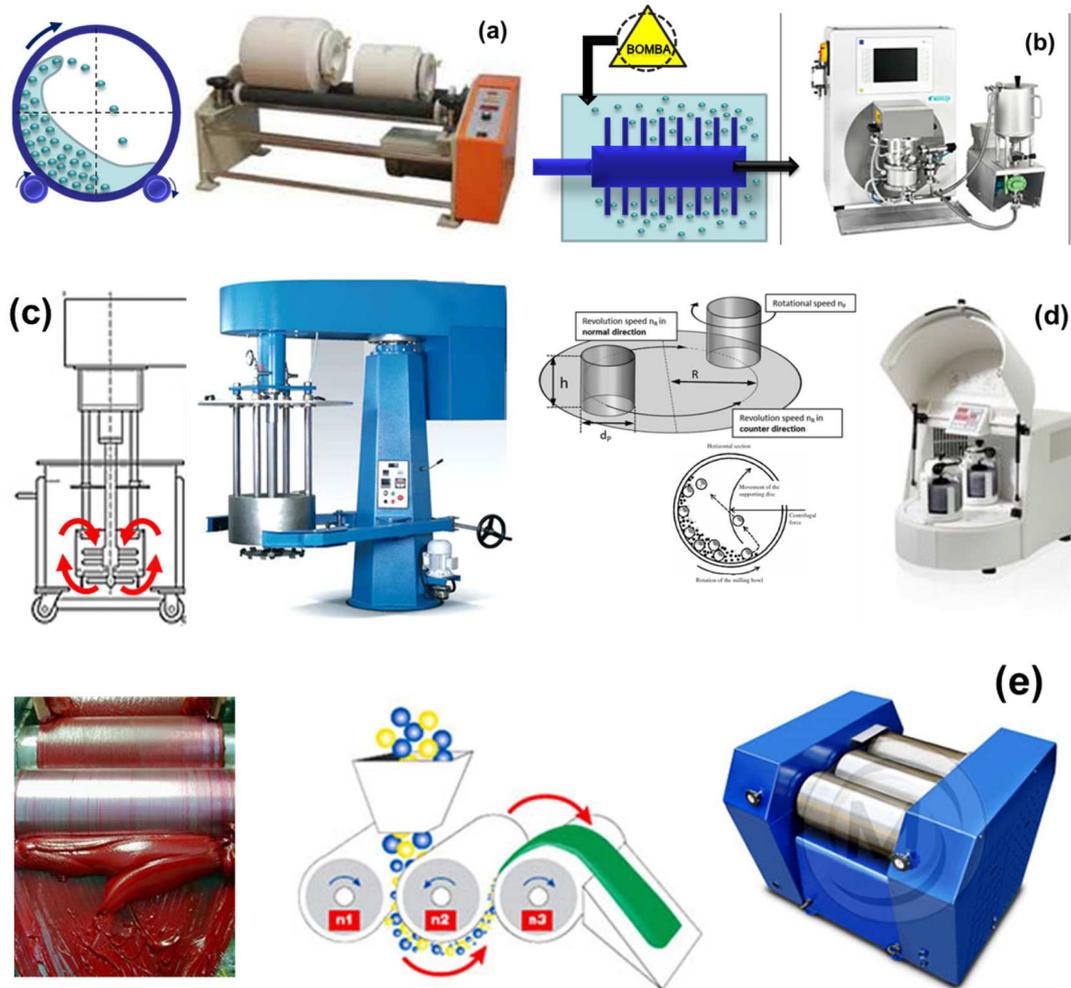


Figura 25. Diferentes técnicas de molienda y dispersión.

El molino de bolas gravitatorio es el método más tradicional para la dispersión de cerámicas. El jarro contiene el material a dispersar y el medio de molienda, "grinding media", éste sube por la pared del recipiente en su giro debido a la fuerza centrífuga y precipita sobre el fondo del mismo en tras alcanzar la altura máxima de su ciclo. Esta energía junto con todos los impactos en el medio de molienda permite la desagregación de las partículas. La velocidad de giro del jarro es determinante para optimizar el proceso y depende del diámetro del jarro y del tamaño del medio de molienda. El jarro suele ser de cerámica aunque los jarros de plásticos dan resultados muy similares en dispersión y son mucho más económicos. La ventaja del jarro cerámico es que al impactar las bolas en su caída éste no absorbe la energía como en el

caso del de plástico. El medio de molienda suelen ser bolas de diámetros entre 3mm y 10mm.

El molino de perlas o "microbeads" es el método más efectivo y más energético de todos. Esto no quiere decir que sea el más práctico para el desarrollo de materiales. Es un sistema compuesto por un rotor, eje que gira y el estator, camisa que define la cavidad de molienda. Los rotores pueden estar formados por discos o por paletas que impactan sobre el material y el medio de molienda. A mayor velocidad de giro mayor energía proporcionada. Gran parte del volumen libre de la cavidad se rellena del medio de molienda, cuyo diámetro puede ser mucho más pequeño que en el molino gravitatorio, entre 0,5mm y 3mm. Con todas estas características se consiguen dispersar materiales mucho más finos y por tanto es muy adecuado para los nanomateriales. El material es suministrado desde un recipiente a la cavidad de molienda o por gravedad o por sistemas de bombeo. El caudal de bombeo y el tamaño de la cavidad determinan el tiempo de residencia del material en el molino. Este tiempo es un parámetro clave en la definición del proceso. Si la salida del material del molino está conectada con el recipiente de alimentación se puede establecer un sistema de recirculación del material que le permite pasar por el molino tantas veces como se quiera y acumular el tiempo de molienda que se necesite. Al tratarse de una técnica mucho más energética, necesita de sistemas de refrigeración que mantenga tanto en la cavidad de molienda como como en el recipiente del material la temperatura en condiciones estables.

El molino de cesta de bolas es un sistema muy similar al de perlas. En este caso, la cavidad de molienda está sumergida en el propio material de molienda. El rotor de molienda es solidario a un disco de dispersión que genera la agitación necesaria del material para que circule por el interior de la cesta, a través del medio de molienda. La velocidad de giro del rotor determina la energía de dispersión que se suministra y se basa en el mismo principio de funcionamiento que en el molino de perlas. El medio de molienda puede llegar a ser del mismo tamaño que en el molino de perlas, de 0,5mm a 3mm. También, como en el molino anterior es necesario añadir un sistema de refrigeración tanto para la cesta como para el recipiente del material.

Los molinos planetarios o "planetary grinding mills" son molinos en los que el giro simultáneo del recipiente alrededor de su eje y de un eje del

centro de la base del molino permite proyectar el medio de molienda desde la pared a otro extremo del recipiente con un energía proporcional a la masa de la bola y a la velocidad de giro. Estos molinos suelen trabajar con bolas o cilindros de 6 a 12mm. Pese a ser un sistema muy energético, el tamaño del medio de molienda no permite alcanzar los niveles de finura que se consiguen con otros sistemas. Estos molinos son principalmente de laboratorio y se utilizan para cantidades relativamente pequeñas. La elevada energía con la que se agita el medio de molienda los hace adecuados para sistemas de relativa alta viscosidad como es el caso de las tintas de serigrafía.

Como hemos visto en todos estos sistemas de molienda el medio de molienda se basa en bolas o perlas o cilindros que se agitan por diferentes medios y en todos la masa y su tamaño son factores claves. Por esta razón se buscan materiales de alta densidad que aumente la masa sin incrementar el tamaño. La circonita es un material muy utilizado por su elevada densidad y por sus buenas propiedades mecánicas. Los recipientes o jarros, las camisas de las cestas de bolas, los rotores de agitación o las camisas de la cavidad de molienda también se hacen de este material. En casos donde la circonita puede llegar ser contaminantes, como en la preparación de dieléctricos de alta pureza, o para reducir costes la alternativa es la alúmina, menos densa y por tanto menos efectiva, pero hasta un orden de magnitud más económica. En aplicaciones en donde la contaminación carece de relevancia se emplean medios de acero, acero inoxidable u otros metales más económicos con gran densidad pero con tasas de desgaste también muy altos.

Para caracterizar los resultados del trabajo de esta primera etapa es fundamental el estudio de la viscosidad de la barbotina junto con el potencial Zeta, el análisis del Carbono orgánico total y el estudio del proceso de sedimentación, ya que nos indicarán lo bien o mal disperso que se encuentra el sólido. Pero además, la viscosidad es fundamental para realizar un buen proceso de colado, ya que es necesario mantener los valores de viscosidad relativamente bajos, en torno a 2000cps para velocidades de cizalla de 5rpm. Considerando que la barbotina es estable, el parámetro clave para regular el valor de viscosidad es la concentración de sólidos.

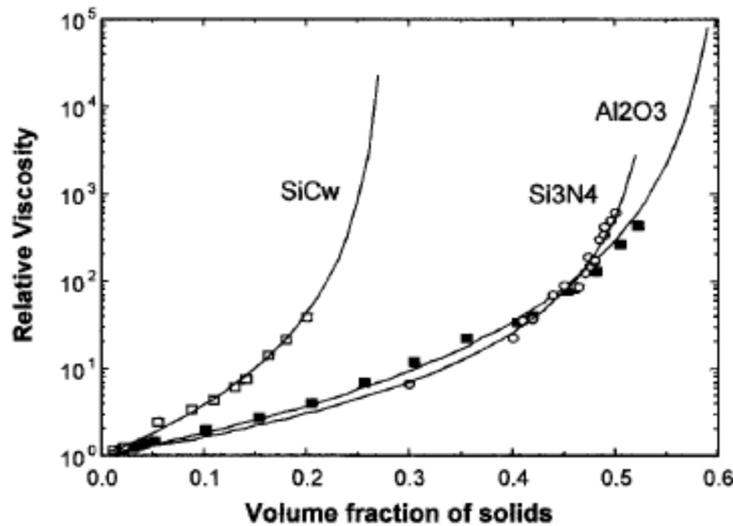


Figura 26. Relación para diferentes cerámicas entre la viscosidad y la carga de sólidos[31].

La carga sólida depende de varios factores como el tamaño de partícula, la densidad, la superficie específica o la forma de las partículas. Las partículas de forma esférica permiten una mayor carga en sólidos que las no esféricas. Esto es debido a la mayor exclusión de volumen como resultado de los movimientos Brownianos de las no esféricas [32]. Existen modelos como el de Krieger–Dougherty [25] que ajustan la viscosidad en relación a la carga de sólidos. En un modelo de suspensión formado por partículas esféricas la densidad máxima de empaquetamiento (se considera máximo cuando la viscosidad tiende a infinito, $\eta \rightarrow \infty$) depende del tamaño de las partículas y de la distribución de tamaños de partículas. Muchos modelos se realizan en distribuciones monodispersas o de dos tamaños o de tres. Otro factor que modifica la concentración de sólidos del espesor de la capa de adsorción [22,25]. Si este es entre 5 y 20 nm, la densidad máxima es 40-55 vol. %. (Para partículas monodispersas de tamaño 300 μm con empaquetamiento *RCP*, *Random Close Packing* la densidad máxima teórica es del 64 %). Este valor se considera concentración máxima teórica y es un valor de referencia para saber hasta qué punto estamos cerca de la situación ideal. La concentración volumétrica se calcula mediante la fórmula:

$$C_{vol \%} = \frac{m_s}{m_s + d m_{H_2O}} 100 \quad (6)$$

donde m_s y m_{H_2O} son el peso de sólido y de agua respectivamente en la fórmula; d es la densidad del sólido.

$$\text{Derivación: } C_{vol\ \%} = \frac{\sum V_{part}}{V_{tot}} 100 = \frac{\frac{1}{d} \sum m_{part}}{V_{H_2O} + \sum V_{part}} 100 = \frac{m_s}{d m_{H_2O} + m_s} 100 \quad (7)$$

La densidad de la barbotina (D) se calcula a partir de la densidad de las partículas cerámicas (d) mediante la fórmula de Brognard:

$$D = \frac{1}{1 - \frac{C_{\%}}{100} \frac{d-1}{d}} \quad (8)$$

La segunda etapa se llama de homogeneización. Es ahora cuando se adicionan el resto de aditivos orgánicos que otorgan a la barbotina todas las propiedades necesarias. Esta es una fase poco energética pues ya tenemos la dispersión estable y dispersa. Se puede realizar esta operación con un simple agitador mecánico y un disco de atrición. Hay dos razones principales para que estos aditivos no se han añadido en la etapa previa: evitar la competencia entre aditivos a la hora de surfactar la superficie del polvo y evitar que alguno de estos aditivos sufra una degradación debido a que la primera etapa es un proceso muy energético. Esta segunda etapa finaliza con un proceso de desaireado. Durante las dos etapas de agitación nuestra barbotina se ha ido llenando de burbujas más o menos grandes. La viscosidad, la velocidad de agitación hacen que se introduzca más o menos cantidad aire que queda retenido en su interior. Estas burbujas son el origen de gran parte de los posibles defectos que aparecerán en la cinta durante el proceso de secado: inicio de grietas, "crow-feet", "pin-holes", o cavidades en la propia cinta, que no detectamos pero que pueden afectar a su comportamiento en etapas posteriores como el laminado o el sinterizado o a las propiedades del producto final como la resistencia mecánica.

2.2.3 Los diferentes aditivos y su rol en las formulaciones

Al igual que en otros procesados cerámicos, como el colado, el atomizado o el prensado, en el colado en cinta la selección de los aditivos es una decisión delicada en el desarrollo de las formulaciones al influir en el control del espesor, el acabado superficial, la flexibilidad de la cinta por lo que incluso se podría considerar más crítico que en los otros. Existen multitud de trabajos científicos, desde artículos en revistas, presentaciones en congresos hasta manuales o libros que se centran en los resultados de la utilización de diferentes aditivos, en la influencia de

diferentes concentraciones, en la comparación entre varios o en las propias características de estos. Como ya hemos explicado las barbotinas se formulan con diferentes aditivos: solventes, dispersantes, ligantes, plastificantes, homogeneizadores, antiespumantes, agentes de mojado, y autonivelantes. En este apartado vamos a describirlos de uno en uno y vamos a presentar diferentes ejemplos de cada tipo.

2.2.3.1 *El solvente*

La primera decisión, que va a condicionar el resto, va a ser la selección del medio solvente. Todos ellos tienen que tener una propiedades que los hacen aptos para la formulación de barbotinas para el colado en cinta. Estas propiedades son:

- Capacidad para disolver los otros aditivos
- Baja viscosidad con altas cargas de sólidos
- Baja tendencia a retener aire en su interior durante los procesos de dispersión. Esta propiedad está muy relacionada con una baja tensión superficial.
- Alta volatilidad y bajo punto de evaporación.
- Seguro, desde los puntos de vista de toxicidad e inflamabilidad
- Nulo o bajo ataque químico al polvo cerámico.
- Bajo coste

Es evidente que ningún solvente va a ser capaz de cumplir con todos estos requerimientos, sin embargo vamos a poder seleccionar solventes que cumplan la mayor parte, con ventajas en uno u otro caso en distintos requerimientos.

En función del solvente podemos hablar de dos tipos de barbotinas: las barbotinas base agua cuando el medio solvente es agua y las barbotinas de base orgánico cuando el medio es disolvente orgánico como alcoholes, tolueno, MEK (metilo etilo acetona) u otros aceites. Dentro de los solventes orgánicos podemos hacer dos distinciones más: atendiendo a la polaridad del medio, en este caso podemos hablar de solventes polares como los alcoholes (metanol, etanol, acetona,...) o solventes apolares como hexano, tolueno o tricloroetileno; y atendiendo al número de componentes del solvente: elementales (como los enunciados con anterioridad) o de mezclas binarias azeotrópicas, en los que la mezcla de ambos en una proporción concreta permite que ambos se evaporen simultáneamente. Esto quiere decir que a pesar

que la temperatura de ebullición de los elementos por separado sea distinta, la combinación posee su propia temperatura de ebullición. Algunos ejemplos de mezclas azeotropicas están descritas en la tabla 5.

La mayor parte de los solventes orgánicos son tóxicos o muy tóxicos, esto es un problema para las instalaciones de colado y procesado de barbotinas, su otro gran inconveniente es el coste de la mayoría. Sin embargo, sus principales virtudes son la alta volatilidad de muchos (60°C - 110°C), incluso excesiva en algunos casos, otra característica común es la baja tensión superficial (20 - 50erg/cm) que reduce el número de burbujas retenidas y, por último, la baja viscosidad para altas cargas de sólidos.

Por su parte el agua es el mejor solvente en aquellas características en que los solventes son peores: la toxicidad y el coste. En cambio, no posee alta volatilidad (100°C) y la tensión superficial (78erg/cm) es en general dos y tres veces mayor que la de muchos solventes. Otro inconveniente del agua es que es solvente capaz de disolver total o parcialmente algunas cerámicas: este es el caso del AlN, cerámicas ferroeléctricas, los materiales vitrocerámicos en los que disuelve NaO, B_2O_3 , o MgO, CaO. En otros casos como Carburos o Nitruros llega a oxidar las superficies [18,19]. Para algunos casos se han encontrado soluciones de compromiso como proteger el polvo cerámico con una capa absorbida de un agente hidrofóbico, el control del pH en un rango de menor disolución [18,33,34].

2.2.3.2 El dispersante

En muchos procesos de cerámicas tradicionales, la propia agua actúa a la vez como medio y como dispersante, sin embargo para las cerámicas avanzadas, mucho más refractarias, y con polvos de tamaño de partícula medio entorno o inferior a la micra, es necesario el uso de dispersantes, o también denominados defloculantes. El dispersante es el encargado de mantener las partículas separadas durante el proceso de dispersión y estables en la suspensión. Ya hemos comentado la importancia de la estabilidad de la barbotina, de la teoría que hay detrás y de los diferentes mecanismos para conseguirlo. La selección del dispersante depende de la naturaleza del polvo cerámico así como del medio solvente. Hemos de tener en cuenta que el punto de partida es que el medio sea capaz de disolver el dispersante, a partir de este

momento hemos de seleccionar el dispersante más adecuado o más eficaz para estabilizar la suspensión.

Hay dos principales técnicas para evaluar la eficacia del dispersante: los test de sedimentación y las medidas de viscosidad. También, como hemos ya explicado, la medida del potencial zeta de la suspensión nos es muy útil a la hora de medir la eficacia, pero en este caso tan solo en aquellas suspensiones en las que el mecanismo de estabilidad es la repulsión electrostática. Otra técnica, que ya hemos comentado y que explicaremos más adelante, aunque menos común, es la medida de TOC ("Total organic carbón") presente en la suspensión sin que se haya absorbido en las superficies del polvo cerámico.

En medios acuosos los dispersantes más comunes son polímeros polielectrolíticos, aniónicos en el caso de cargarse negativamente o catiónicos en el caso cargarse positivamente. Generalmente los materiales cerámicos son óxidos con carácter básico por lo que es más usual en estos casos el uso de los aniónicos, como por ejemplo la Al_2O_3 o la ZrO_2 . Sin embargo, para materiales como el SiC o el SiO_2 , de carácter ácido resultan más eficaces los dispersantes polielectrolíticos catiónicos. El mecanismo de absorción de estos dispersantes envuelve dos etapas: Una primera etapa de disociación de las especies ionizables en el agua; Y una segunda fase de absorción preferencial del ion en la superficie de la partícula. La fuerza de la carga electrostática y por tanto de la estabilidad de las partículas depende del pH en estos casos del medio, por lo que es necesario controlar y mantener los pH en rangos adecuados.

Otro tipo de dispersantes son los llamados surfactantes, término con el cual también se llama en general a los dispersantes. Los surfactantes están constituidos por una parte polar o hidrofílica y otra parte apolar o hidrofóbica. La parte apolar está formada por una larga cadena de hidrocarburo y la parte polar por un grupo iónico. Los surfactantes se utilizan en medios acuosos para poder dispersar materiales poco polares que difícilmente se disuelven en agua como puede ser el grafito y los materiales carbonosos en general (negro de humo, nanotubos de carbono "CNT", nano fibras de carbono "CNF" o grafenos). En estos materiales la cadena de hidrocarburo es absorbida sobre la superficie y la cabeza polar queda orientada hacia el medio que lo solvata mucho más afín a ella. Los surfactantes se pueden clasificar en cuatro grupos dependiendo de la carga de la parte de superficie activa de la

molécula: (1) No iónicos, (2) Aniónicos, (3) Catiónicos y (4) Zwitteriónicos, con cargas negativas y positivas a la vez.

En el caso de los medios no acuosos, al tratarse de medios generalmente poco polares o totalmente apolares, la estabilización electrostática es menos eficaz y por tanto, menos utilizada. Los mecanismos que tienen lugar en la carga de las partículas en estos casos se componen de tres pasos: Primero, absorción de la cadena de hidrocarburo, generalmente ácidos, en los puntos básicos de la superficie; Segundo, la disociación de los ácidos por transferencia a la superficie; Y tercero, un proceso en el cual algunos ácidos se desabsorben en el medio dejando en la partícula una carga negativa.

En medio orgánico se prefiere la estabilización estérica, ya que exhibe la misma eficacia en medio orgánicos y medios acuosos. La estabilización estérica se consigue con moléculas poliméricas de alto peso molecular. En muchos casos estas moléculas poliméricas son copolímeros, es decir, combinaciones repetidas de dos cadenas distintas de polímeros. La repulsión estérica se ha reportado que se consigue con dos mecanismos distintos: (1) Estabilización estérica, donde el surfactante es absorbido en la superficie de la partícula, y (2) estabilización por depleción, en la cual el surfactante se encuentra libre en el medio. Este último mecanismo aún no se encuentra muy bien entendido.

2.2.3.3 El ligante

Después del dispersante, el ligante (binder en inglés) es el aditivo más importante. La función principal del ligante es dar resistencia mecánica a la cinta en verde para su almacenamiento y todo su manipulado posterior. El ligante permanece en la cinta, tras la evaporación del solvente, formando puentes entre las partículas que les da una fuerte adhesión. A parte de la resistencia mecánica que se obtiene, otros requerimientos tanto o más importantes son: su compatibilidad con el sistema (solvente, dispersante, polvo cerámico), no incrementar la viscosidad del sistema, la facilidad de quemado sin dejar residuos (burn-out), no interferir en la evaporación del solvente ni atrapar aire, dar alta resistencia mecánica con bajas concentraciones.

Para conseguir buenas propiedades mecánicas el aditivo tiene que ser un polímero de cadena larga, de alto peso molecular. Esto dará a la cinta más resistencia mecánica en menores concentraciones. Si

además queremos que la cinta posea flexibilidad y no sea frágil el ligante tendrá que tener una temperatura de transición vítrea " t_g " inferior a las temperaturas de procesamiento y almacenamiento. La temperatura de transición vítrea marca el cambio entre un estado plástico o elástico a un estado rígido y frágil. Si la t_g es muy alta nuestro tape será rígido y frágil y poco manipulable. Hay diferentes mecanismos para conseguir modificar el t_g del ligante: (1) el uso de grupos de cadenas menos rígidas, (2) la reducción del número de grupos polares, (3) la reducción del peso molecular, y (4) la reducción de contactos intermoleculares.

Materiales naturales y sintéticos son utilizados como ligantes en los diferentes procesos cerámicos tanto para formulaciones en vía orgánica como para las preparaciones en vía acuosa: desde almidones, celulosas, polivinilos, resinas acrílicas, glicoles o ceras son algunos ejemplos. Sin embargo, para el proceso de colado en cinta, las mejores opciones quedan más reducidas con los requerimientos que hemos enumerado. El ligante más común en las formulaciones de "tape casting" es el polivinilo de butiral "PVB" y podemos encontrarlo en numerosas publicaciones y aplicaciones industriales de Alúmina o circonita [1,2,4,19,21]. Es un ligante soluble en los medios no polares, se obtiene a partir de la reacción de un butiraldehído con polivinilo de alcohol "PVA". La reacción nunca es completa por lo que el PVB es en realidad un copolímero de PVB y PVA en diferentes proporciones en función del fabricante o del grado que se adquiera. El principal inconveniente del PVB es la persistencia de residuos carbonosos, tras el proceso de "burnt-out", especialmente en los tratamientos de nitrógeno. Esto sucede en el caso de utilizar materiales en los que es necesario mantener atmósferas protectoras [19,21].

En las rutas acuosas tenemos principalmente dos alternativas: el PVA, soluble en agua, y las suspensiones de resinas acrílicas que pese a tratarse de polímeros insolubles en agua se preparan en emulsiones acuosas. Al igual que con las resinas acrílicas, algunos fabricantes de PVB (Solutia, por ejemplo) en los últimos años han desarrollado suspensiones acuosas que permite este ampliamente utilizado polímero como alternativa en las rutas acuosas.

La cantidad de ligante a utilizar en la formulación depende de varios factores: las propiedades del polvo cerámico y del propio ligante, y además, el espesor de tape que se quiere alcanzar. Así, a mayor espesor requerido mayor cantidad de aditivo. Ligantes con peso

molecular mayor, dan mayor resistencia mecánica con menor concentración y preparación de polvo de tamaño de partícula muy pequeño requieren de mayor cantidad de ligante para dar la consistencia en verde.

2.2.3.4 El plastificante

El plastificante se añade a las formulaciones para dar flexibilidad mecánica al material en verde. Sin embargo, según otros autores, el plastificante también debe aportar plasticidad al material[2]. Entendemos como flexibilidad a "ser flexible" sin romper, como una hoja de papel o un film, y a plasticidad a la capacidad de deformarse permanentemente, como una pasta de arcilla. Los plastificantes pueden aportar ambas propiedades o tan sólo una de ellas. Generalmente la adición de estos aditivos, además de la ganancia en flexibilidad, conlleva una pérdida de resistencia mecánica por lo que es necesario buscar un punto de compromiso óptimo entre las ventajas y los inconvenientes.

Los plastificantes de tipo I son los que aportan flexibilidad[2]. En el apartado anterior ya hemos explicado la importancia de la temperatura de transición vítrea del ligante y como este valor es inherente al polímero. Sin embargo, es posible modificarlo a través de la adición de plastificantes a la formulación. Considerando un modelo en el que el ligante forma una malla en la cual se encuentran las partículas de polvo retenidas, estos aditivos reblandecen las cadenas de polímeros de la malla dándole flexibilidad. Se les puede considerar como un solvente del polímero.

Los segundos plastificantes o de tipo II son los que aportan plasticidad. Actúan sobre el sistema permitiendo la fricción. Considerando el modelo de malla de ligante, este aditivo permite el movimiento de las partículas en su interior. Estos plastificantes también son denominados lubricantes por este mecanismo antifricción que se les asume.

Los plastificantes más comunes del tipo I son de la familia de ftalatos y los más comunes del tipo II son de la familia de los glicoles. En algunas formulaciones es posible encontrar otros compuestos, como por ejemplo el carbonato de propileno como plastificante del carbonato de polipropileno.

2.2.3.5 Otros aditivos

Otros aditivos, como ya hemos enunciado, pueden estar o no presentes en las formulaciones en determinadas ocasiones. La explicación de su función y sus mecanismos en general no están tan claros como en los aditivos anteriores.

1. Los agentes de mojado o "wetting agents" suelen añadirse a las dispersiones en base acuosa debido a la alta tensión superficial. Su función es promover el mojado del polvo y ayudan a reducir los tiempos de primera fase. Algunos ejemplos son el glicol de polietileno o el éter de alquilo.
2. Los homogeneizadores o "homogenizers" se utilizan para mejorar la homogeneidad de la barbotina, aparentemente trabajan como los dispersantes y ayudan a prevenir la aparición de la piel de secado durante la evaporación del solvente. La ciclohexanona es un ejemplo.
3. Los Antiespumantes o "antifoaming" se utilizan para prevenir la retención de burbujas en la barbotina en los procesos de dispersión y homogeneización. En general la composición de los antiespumantes está protegido por los propios fabricantes de los aditivos, conociéndose tan sólo su nombre comercial, no obstante muchos están basados en o emulsiones de cera, fluorocarbono o silicona.
4. Los Biocidas, tanto fungicidas como alguicidas son empleados en las barbotinas acuosas para prevenir la aparición de algas en los tanques de almacenamiento. En numerosos casos se trata de sales cuaternarias o compuestos organometálicos.

Referencias

- [1] C. A. Harper, *Electronic materials and processes handbook*, McGraw-Hill HANDBOOKS, 2004.
- [2] R.E. Mistler, E.R. Twiname, *Tape casting, Theory and Practice*, The American Ceramic Society, 2000.
- [3] H. Birol et al., "3-D structuration of LTCC for sensor micro-fluidic applications", *European Microelectronics and packaging symposium Prague 16th to 18th June 2004*.
- [4] R.C. Buchanan, *Ceramic materials for electronics*, Marcel Dekker, Inc., 1991.
- [5] C. López-Gándara, *Comprehensive study of YSZ-based electrochemical gas sensors for automotive applications*. Memòria de Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 2012
- [6] J.M. Fernández, *Noves estructures LTCC i HTCC per a sensors de pressió capacitius i per a sensors lambda de tipus resistiu*. Memòria de Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, 2013
- [7] John Heun Lee, "Review of zirconia air-fuel ratio sensors for automotive applications", *J. of Materials Science*, vol.38, pp-4247-4257, 2003.
- [8] Ralf Moss et al. "Ceramic meso hot-plates for gas sensors", *Sensors and Actuators B*, vol.103, pp. 91–97, 2004.
- [9] N. M. White, J. D. Turner, *Thick film sensors: past, present and future*, *Meas. Sci. Technol.* 8 (1997) 1-20.
- [10] Coble, R.L.. *Initial sintering of alumina and hematite*. *Journal of the American Ceramic Society* 41, 55, 1958.
- [11] N.M. Rahaman. *Ceramic Processing and Sintering*. Ed. Marcel Dekker Inc. (2003)
- [12] H. Su, D. L. Jonson, *Master Sintering Curve: A practical approach to sintering*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 12, 3211-17 (1996).

- [13] C. Nivot, F. Valdivieso, P. Goeuriot, Nitrogen pressure effects on nonisothermal alumina sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26,1-2, 9-15 (2006).
- [14] T. Chartier, J. L. Besson, and P. Boch, "Mechanical Properties of ZrO₂-Al₂O₃-Laminated Composites"; pp. 1131-1138 in *Advances in Ceramics, Vol. 24, Science and Technology of Zirconia 111*. Edited by S. Somiya, N. Yamamoto, and H. Yanagida. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
- [15] L. Besson, P. Boch, and T. Chartier, 'Al₂O₃-ZrO₂ Layer Composites"; pp. 172-176 in *Materials Science Monographs, Vol. 38, High Technology Ceramics.-* Edited by P. Vincenzini. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1987.
- [16] F. Amateau and G. L. Messing, "Laminate Ceramics"; pp. 11-16 in *International Encyclopedia of Composites Vol. 3*. Edited by S. M. Lee. Verlag Chemie, New York, 1990.
- [17] G. Geiger, *Progress Continue in Composite Technology, Am. Ceram. Soc. Bull.* 70 [2], pp.212-18 (1990).
- [18] R. Moreno, The role of slip additives in tape casting technology: Part I--Solvents and dispersants, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71 (10) (1992) 1521-1531.
- [19] D.J. Shanefield, *Organic additives and ceramic processing*. Kluwer academic publishers 1996.
- [20] D. Hotza, P.Greil. Review: Aqueous tape casting of ceramic powders. *Mat. Science & Engineering A202*, p.206-217 (1995).
- [21] R. Moreno, The role of slip additives in tape casting technology: Part II--Binders and plasticizers, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71 (11) (1992) 1647-1657.
- [22] *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, Ed. Krister Holmberg, Wiley, 2002
- [23] MRK654-01. Malvern Instruments Ltd. Información técnica 2014.

- [24] Robert J. Pugh. Surface and Colloid Chemistry in Advanced ceramics Processing, Cap. 4. Marcel Dekker Inc. 1994
- [25] Sigmund, W. M., Bell, N. S. and Bergstrom, L., Novel powder processing methods for advanced ceramics, J. Am. Ceram. Soc, 83, 1557-1574 (2000).
- [26] A.E. Martel and R.M. Smith, Critical Stability Constants, Vol.5, Inorganic Complexes, 1st Suppl. Plenum Press, New York, 1982.
- [27] J.C. Farinas, R. Moreno, J. Requeno y J.S. Moya, Mat. Sci. Eng. A 109, 97. (1989).
- [28] Russel, W. B., Saville, D. A. and Schowalter, W. R., Colloidal Dispersions, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1989.
- [29] Israelachvili, J. N., Intermolecular and Surface Forces, 2nd Edn, Academic Press, London, 1992.
- [30] Bergstrom, L., Hamaker constants of inorganic materials, Adv. Colloid Interface Sci, 70, 125-169 (1997).
- [31] Bergstrom, L., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, vol. 133, 151-155 (1998).
- [32] Bergstrom, L. Handbook of applied surface and colloid chemistry, Chapter 9, Colloidal processing of ceramics. Ed. K. Holmberg, John Willey & sons, (2001)
- [33] M. Oliveira, S. Olhero, J. Rocha, and J.M.F. Ferreira, Controlling hydrolysis and dispersion of AlN powders in aqueous media, Journal of Colloid and Interface Science 261, 456–463 (2003).
- [34] Xiao-Jun Luo, Bao-Lin Zhang, Wen-Lan Li, Han-Rui Zhuang, Preparation of aluminum nitride green sheets by aqueous tape casting, Ceramics International 30, 2099–2103 (2004).

Capítulo 3.....	85
Técnicas de caracterización de coloides.....	85
3.1 Potencial Zeta	85
3.1.1 Principios del potencial Zeta.....	85
3.1.1.1 Efectos electrocinéticos.....	89
3.1.1.2 Electroforesis	90
3.1.2 Medición del potencial Zeta	91
3.1.3 Equipo de Potencial Zeta Empleado en este trabajo	96
3.2 Análisis TOC	97
3.2.1 El carbono presente en los líquidos.....	97
3.2.2 Aplicación en el campo cerámico.....	98
3.2.3 Sistemas de determinación del carbono	99
3.3 La Reología de las suspensiones.....	103
3.3.1 Introducción a los tipos de comportamientos	104
3.3.1.1 Tipos de comportamiento.....	106
3.3.1.2 Diferencia entre viscosidad y viscosidad aparente:.....	108
3.3.1.3 Fluidos viscoelásticos	109
3.3.1.4 Comportamientos tixotrópicos y reopépticos	110
3.3.2 Tipos de equipos de medida	110
3.3.2.1 Reómetro o viscosímetros rotacionales.....	110
3.3.2.2 Otros viscosímetros	113
3.3.3 Reología de las suspensiones concentradas.....	115
Referencias.....	118

Capítulo 3

Técnicas de caracterización de coloides.

En este capítulo se van a explicar tres técnicas de caracterización de coloides que aplicamos en el desarrollo de las formulaciones de barbotinas y también en la elaboración de las formulaciones de tintas. Estas técnicas son el potencial Zeta, el análisis TOC y la reología de suspensiones concentradas. Las tres son útiles para la caracterización de la eficacia de los dispersantes y la optimización de la dispersión, si bien la reología es también indispensable para la optimización de las propiedades de procesado de la barbotina en el colado en cinta.

3.1 Potencial Zeta

3.1.1 Principios del potencial Zeta

Cuando una partícula es introducida en un medio líquido, ésta adquiere una carga en la superficie a través de la disociación de los grupos funcionales de la superficie o el enlace de iones en la superficie. La carga en la superficie estará equilibrada por una carga imagen equivalente en el medio. Se puede considerar que la capa de líquido que rodea la partícula debido a su polarización está formada de dos partes: una región interna (capa de Stern) donde los iones están

fuertemente atados y una exterior (difusa) región en la que son menos firmemente asociado, ver figura 1. Este modelo denominado modelo de doble capa es conocido como modelo de Stern-Grahame-Gouy-Chapman (SGGC) [1]. El potencial zeta se refiere al potencial de la capa doble interfacial en la ubicación del plano de deslizamiento (DL) frente a un punto en el líquido alejado de la interfaz. Dentro de la capa difusa hay un límite teórico dentro del cual los iones y partículas forman una entidad estable [2, 3]. Cuando una partícula se mueve (por ejemplo, debido a la gravedad), los iones dentro de estos límites se mueven. En cambio, aquellos iones que se encuentran más allá de la frontera quedarán no ligados a las partículas. El potencial en este límite (superficie de cizallamiento hidrodinámico) es el potencial zeta (Figura 1). En otras palabras, el potencial zeta es la diferencia de potencial entre el medio de dispersión y la capa estacionaria de fluido unido a la partícula dispersada

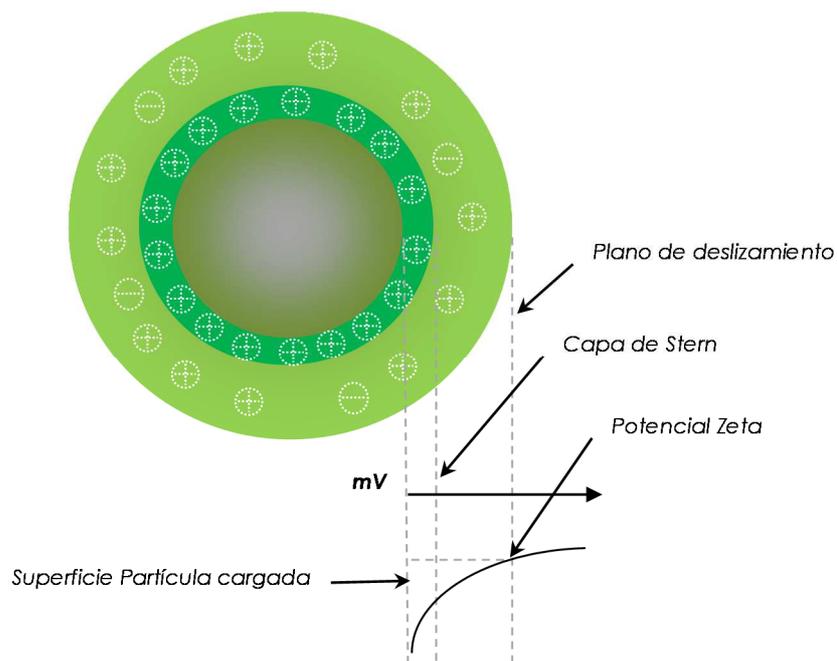


Figura 1. Representación esquemática del potencial zeta.

El concepto de plano de deslizamiento es generalmente aceptado a pesar del hecho de que no hay manera inequívoca de localizarlo. También se acepta que ζ se define completamente por la naturaleza de la superficie, su carga (determinada a menudo por el pH), la concentración de electrolito en la solución, y la naturaleza del electrolito y del disolvente. Se puede decir que para cualquier interfaz con todos estos parámetros fijados, ζ es una propiedad bien

definida. Así la magnitud del potencial zeta da una indicación de la potencial estabilidad del sistema coloidal. Si todas las partículas en suspensión tienen un gran potencial zeta negativo o positivo entonces se tienden a repelerse entre sí unas a otras y no tendrán tendencia a juntarse. Sin embargo, si las partículas tienen bajos valores de potencial zeta entonces no habrá fuerza para evitar que las partículas se junten y floculen.

La línea divisoria entre suspensiones estables e inestables de forma genérica se puede considerar para un potencial zeta de +30mV o -30 mV. Las partículas con potenciales zeta mayores de +30 mV o menores de -30 mV son normalmente considerados estables. No obstante, en general, la magnitud del potencial ζ proporciona información acerca de la estabilidad de las partículas, cuanto mayor es la magnitud de potencial de repulsión que presentan mayor estabilidad electrostática.

- 0-5mV: Las partículas tienden a aglomerarse
- 5-20mV: Las partículas son mínimamente estable
- 20-40mV: Las partículas son moderadamente estable
- >40 mV: Las partículas son muy estables

Material	Medio	pH _{iep}
α -SiC	KNO ₃	2,5 \pm 0,2
α -SiC	NaCl	~3
β -SiC	-	~3
SiO ₂	-	~3
Si ₃ N ₄	KNO ₃	6,5 \pm 0,5
Si ₃ N ₄	NaCl	4,2~7,6
α -Al ₂ O ₃	-	9,2 \pm 0,2
α -Al ₂ O ₃	NaCl	8,8
MgO	-	12,5 \pm 0,5
t-ZrO ₂	NaCl	6,5
3mol Y-ZrO ₂	NaCl	7,7
m-ZrO ₂	-	5
Y ₂ O ₃	KNO ₃	10,6
Y ₂ O ₃	NaCl	8,8

Tabla 1. Puntos Isoeléctricos de materiales cerámicos [1]

Hay diferentes factores que afectan al valor del Potencial Zeta:

- EL pH. En medio acuoso, el pH de la muestra es uno de los más importantes factores que afectan al potencial zeta. El valor de potencial zeta por sí mismo es un valor prácticamente insignificante sin la definición de las condiciones en las que se encuentra la solución. Así, por ejemplo, para una suspensión con potencial zeta negativo, la adición de un álcali hará incrementar la carga negativa de las partículas, y sin embargo, la adición de un ácido, lo reducirá, llegando un momento a conseguir neutralizar la carga e incluso a cambiar la carga de las partículas volviéndola positiva. Por lo tanto la curva de potencial zeta frente al pH será positivo a baja pH y baja o negativa a pH alto, pasando en un punto en el que la trama pasa por cero potencial. Este valor de pH en el que la carga de la partícula se hace cero "pzc" se considera por definición punto isoeléctrico "iep" o de movilidad electroforética cero, es decir $pzc \approx iep$. La consideración práctica de este punto es muy importante ya que es el punto en el que el sistema coloidal es normalmente menos estable. Ejemplos de los diferentes iep de varios cerámicos se pueden ver en la Tabla 1.

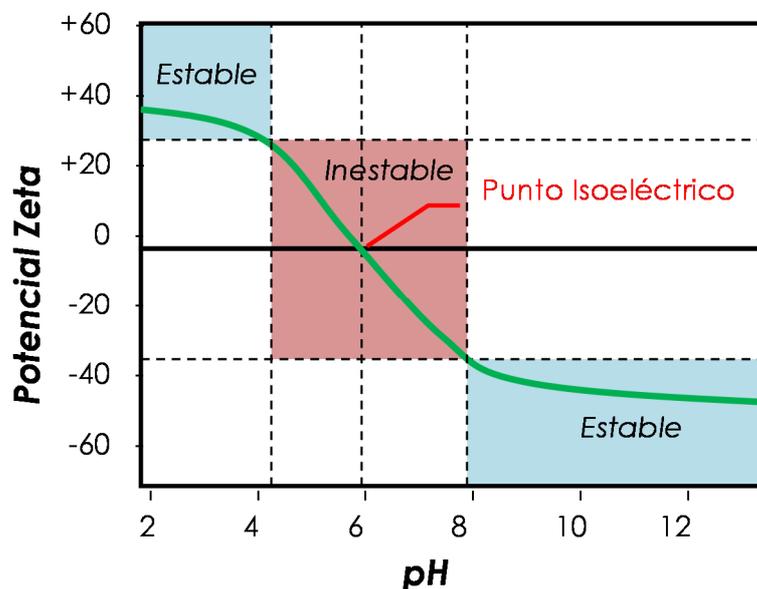


Figura 2. Curva de potencial Zeta de una suspensión en función del pH.

- La naturaleza del medio en el que se realiza la medida. Hemos afirmado que pzc es equivalente a iep, pero esto sólo es cierto en ausencia de absorción de iones en la capa de Stern, esto es

habitual para electrolitos simples como el NaCl con moderadas fuerzas iónicas. La presencia de estos iones comporta un ensanchamiento o una compresión de la doble capa. Sin embargo esto no sucede para polielectrolitos donde el iep depende de la concentración del electrolito. La absorción de estos iones en la doble capa en función de la concentración se traduce en un desplazamiento del iep a mayor o menor pH. Un diagrama típico de potencial zeta frente pH se muestra en la Figura 1. En este ejemplo, el punto isoeléctrico de la muestra se encuentra a aproximadamente pH 5,5. Además, se puede predecir que la muestra debería ser estable en valores de pH menores de 4 (la carga positiva presente es suficiente) y en pH mayores de 7,5 (la carga negativa presente es suficiente). Problemas con la estabilidad de dispersión serían de espera a valores de pH entre 4 y 7.5 como los valores de potencial zeta son entre +30 y -30 mV. Recordemos que estos valores son orientativos.

- La Conductividad. El espesor de la capa doble interfacial (κ^{-1}) depende de la concentración de iones en la solución y se puede calcular a partir de la fuerza iónica del medio. Cuanto mayor es la fuerza iónica, más comprimida está la capa doble. La valencia de los iones también influye espesor de la capa doble. Un ion trivalente tal como Al^{3+} comprime la capa doble en una mayor medida en comparación con un ion monovalente como Na^{+} . Los iones inorgánicos pueden interactuar con las superficies cargadas de dos maneras distintas: (1) si no hay adsorción de iones en la superficie de la partícula, no hay ningún efecto en el punto isoeléctrico. (2) En cambio, cuando el ion sí es absorbido, se provoca cambio en el valor del punto isoeléctrico. La adsorción específica de iones sobre una superficie de la partícula, incluso a bajas concentraciones, puede tener un dramático efecto sobre el potencial zeta de las partículas de la dispersión. En algunos casos, la adsorción específica de iones puede llevar a la inversión de la carga de la superficie.

3.1.1.1 Efectos electrocinéticos

Una consecuencia importante de la existencia de cargas eléctricas en la superficie de las partículas es que éstas pueden interactuar con un campo eléctrico aplicado. Estos efectos se definen colectivamente

como efectos electrocinéticos. Hay cuatro efectos distintos en función de la forma en que se induce el movimiento. Estos son:

- (1) Electroforesis: el movimiento relativo de una partícula cargada con el líquido se reduce o elimina bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado.
- (2) La electroósmosis: el movimiento relativo de un líquido con una superficie cargada estacionaria bajo la influencia de un campo eléctrico.
- (3) Potencial de corriente: el campo eléctrico generado cuando un líquido es obligado a fluir junto a una superficie cargada estacionaria.
- (4) Potencial de sedimentación: la electricidad campo generado cuando las partículas cargadas sedimentan.

3.1.1.2 *Electroforesis*

Cuando un campo eléctrico se aplica a través de un electrolito, partículas cargadas en suspensión en el electrolito son atraídas hacia el electrodo de carga opuesta. Las fuerzas viscosas que actúan sobre las partículas tienden a oponerse este movimiento. Cuando entre estas dos fuerzas se alcanza el equilibrio, las partículas se mueven con velocidad constante. La velocidad depende de la fuerza del campo eléctrico o diferencia de potencial, la constante dieléctrica del medio, la viscosidad del medio y el potencial zeta. La velocidad de una partícula en una unidad de campo eléctrico que se conoce como su movilidad electroforética. El potencial zeta está relacionado con la movilidad electroforética por la ecuación de Henry:

$$UE = 2 \varepsilon z f(\kappa a) / 3\eta \quad (1)$$

Dónde UE = movilidad electroforética, z= Potencial zeta, ε = constante dieléctrica, η = viscosidad y $f(\kappa a)$ = Función de Henry.

Las unidades de κ , denominada longitud de Debye, son inversa de la longitud y κ^{-1} es a menudo considerado como una medida del "Espesor" de la capa doble eléctrica. El parámetro "a" se refiere a la radio de la partícula y por lo tanto κa mide la relación del radio de la partícula y del espesor de la capa doble eléctrica (Figura 3). Las determinaciones

electroforéticas del potencial zeta son más habituales en medios acuosos y en electrolitos de concentración moderada. En este caso la Función de Henri, $F(\kappa a)$, es 1,5 y esto se conoce como la aproximación Smoluchowski. Por lo tanto, el cálculo del potencial zeta a partir de la movilidad es sencillo para los sistemas que se ajustan al modelo de Smoluchowski. Este modelo es válido para partículas mayores de aproximadamente 0,2 micrómetros dispersadas en electrolitos con concentración de sal superior a $10^{-3}M$. Para las partículas pequeñas en medios de baja constante dieléctrica (por ejemplo, medios no acuosos), $f(\kappa a)$ se convierte en 1,0 y permite igualmente un cálculo simple. En este caso el modelo es conocido como la aproximación de Huckel.

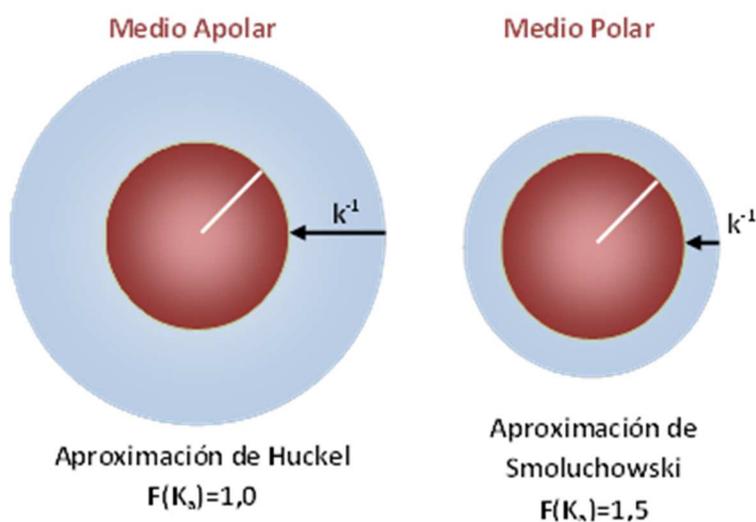


Figura 3. Ilustraciones esquemáticas de las aproximaciones de Huckel y Smoluchowski utilizadas para la conversión de la movilidad electroforética en potencial zeta.

3.1.2 Medición del potencial Zeta

El potencial ζ no es un parámetro directamente medible, como ya hemos comentado. Debe calcularse a partir de otras propiedades medibles experimentalmente del sistema utilizando la teoría apropiada. No hay analizador de potencial ζ que sea capaz de trabajar con todos los posibles líquidos basados en sistemas heterogéneos. Todos ellos tienen limitaciones. Puede ser muy difícil encontrar un dispositivo óptimo para su aplicación particular. Las diferencias en los dispositivos se

encuentran en las dos partes fundamentales del mismo. Por un lado, todos los dispositivos deben tener medios para mover líquido con relación a la superficie sólida de doble capa perturbadora y, por otro lado, tienen que poder monitorizar las señales generadas.

- El movimiento relativo del líquido puede ser inducido por un campo eléctrico externo o campo de presión mecánica.

Los instrumentos que dependen de campo eléctrico para este fin se basan en el fenómeno de Electroforesis para sistemas diluidos o Amplitud electrosónica (ElectricSonic Amplitude: ESA) para sistemas concentrados. El umbral aproximado entre el sistema diluido y concentrado se puede considerar que se encuentra entono al 1% vol. Instrumentos basados en electroforesis aplican o corriente continua o corriente alterna de baja frecuencia (<10 KHz). Por el contrario, los instrumentos basados en ESA aplican campos de corriente alterna de alta frecuencia, en la escala de MHz, por lo general por debajo de 10 MHz. Prácticamente todos estos dispositivos son especialmente adecuados para sistemas de partículas líquidas, aunque no son válidos para los cuerpos porosos [2].

Por su parte, los instrumentos de campo de presión mecánica son más adecuados para sistemas de partículas y cuerpos porosos. En el caso de las partículas, los equipos con ultrasonidos de alta frecuencia (rango de MHz) se utilizan para mover las partículas en relación con el líquido. La propagación de los ultrasonidos a través de un cuerpo poroso genera una señal eléctrica, así, conocido como el efecto Seísmo eléctrico. Las técnicas electroacústicas tienen la ventaja de ser capaces de realizar mediciones en muestras intactas, sin dilución, en fracciones de volumen de hasta el 50% [3]. El cálculo del potencial zeta, sin embargo, requiere información sobre las densidades de las partículas y líquidos. Además, para partículas más grandes 300nm de tamaño, la información sobre el tamaño de partícula también necesaria [4].

Gracias al efecto electroforético y a los modelos existentes, esta propiedad se ha aprovechado para medir el potencial zeta. La esencia de un sistema clásico de micro-electroforesis es una célula capilar con electrodos en cada extremo sobre los que se aplica un potencial. Las partículas se mueven hacia el electrodo, se mide su velocidad y se expresa en unidades de intensidad de campo como

su movilidad. Los primeros métodos se refieren al proceso de la observación directa de las partículas individuales usando sofisticadas técnicas de microscopía y con seguimiento manual de su avance para en una distancia definida. Este procedimiento, aunque todavía se está utilizando por muchos grupos de todo el mundo, sufre de varias desventajas, no tan solo el extenuante esfuerzo requerido para hacer una medición, en particular con partículas pequeñas o escasamente dispersas.

La experiencia demuestra que los diferentes investigadores a menudo encuentran diferentes potenciales ζ para superficies supuestamente idénticas. A veces, las superficies no son de hecho idénticas: la alta superficie específica y reactividad de la superficie de los sistemas coloidales hacen ζ muy sensible a incluso pequeñas cantidades de impurezas en la solución [5]. Esto en parte puede explicar las variaciones en las determinaciones electrocinéticas de un laboratorio a otro. Adicionalmente, puesto que el potencial ζ no es una propiedad medible directamente, es necesario que un modelo apropiado sea utilizado para convertir la señal electrocinética en un potencial ζ . El nivel de sofisticación necesario (para el modelo) depende de la situación y de los fenómenos particulares investigados. La elección de la técnica de medición y de la teoría electrocinética utilizada depende en gran medida de la finalidad de la investigación.

No obstante hay que tener en cuenta que hay un número de situaciones donde las mediciones electrocinéticas, sin interpretación adicional, proporcionan información muy útil, inequívoca y de gran valor para fines tecnológicos. La más importante de estas situaciones es la determinación del punto isoeléctrico o punto cero de potencial ζ , esta determinación puede ser muy útil en casos como:

- En las titulaciones con iones de determinación de potencial, dpi (por ejemplo, la valoración del pH);
- En titulaciones con otros reactivos iónicos tales como surfactantes o polielectrolitos;

Las titulaciones ácido-base métodos de determinación que necesitan unas condiciones mínimas de ensayo que cumplir para asegurar la precisión de los resultados [6].

1. En primer lugar, las partículas deben ser insolubles, sino los iones solubles van a competir con las especies de la superficie por los iones de determinación de potencial.
2. Las cargas de la superficie tienen que alcanzar el equilibrio en cortos periodos de tiempo sino la precisión se verá afectada.
3. El electrolito en el que se realice la titración debe ser inerte y no absorberse en la superficie. Por ejemplo el NaCl es buen electrolito para la alúmina [7]

Otra determinación muy útil es la identificación de una meseta en la adsorción de una especie iónica que indican dosificación óptima para un agente dispersante.

En estos casos, las complicaciones son esencialmente irrelevantes. La propiedad electrocinética (o el potencial ζ estimado) es entonces cero o constante y el hecho de que solo es de valor.

- El monitoreo se puede lograr utilizando medios ópticos, eléctricos o mecánicos.

Los dispositivos ópticos utilizan cualquier sistema de difracción dinámica de luz (DLS) o análisis de imágenes para extraer información sobre la velocidad del movimiento de las partículas en el campo eléctrico. Estos instrumentos son adecuados sólo para sistemas de partículas diluidas. El diseño del instrumento debe evitar que el líquido tenga movimiento térmico, que normalmente restringe el límite superior de la fuerza iónica. El posible flujo electrosmótico en las paredes de la cámara de medición es otro factor complicado, especialmente para los dispositivos de análisis de imagen.

La salida eléctrica se utiliza en dispositivos de transmisión de corriente / potencial de cuerpos porosos y en la sonda de potencial Zeta tipo CVI para ambos, partículas y cuerpos porosos. La transmisión de corriente se controla normalmente en el modo de corriente continua o con una frecuencia muy baja. En la CVI, en el otro lado es de alta frecuencia de corriente alterna, que requiere la medición de la magnitud y la fase.

Salida mecánica se utiliza en forma de señal de ultrasonidos generada por los dispositivos de medición ESA.

Los científicos trabajan para mejorar la medida de la estabilidad coloidal de tamaño de partícula, del potencial zeta, o ambos. Varias

técnicas son ahora capaces de medir el tamaño de partícula en la región coloidal. Estas incluyen la dispersión de luz dinámica (DLS) y difracción de láser. Con los sistemas DLS puede medir el tamaño de partícula y potencial zeta de las dispersiones coloidales mientras que los sistemas de difracción láser se utilizan para analizar el tamaño de partícula. Cuando en el sistema de partículas pueden estar presentes partículas por encima de 1 micrómetro, ésta es la mejor opción.

La medición de potencial zeta mediante dispersión de luz electroforética permite evaluar los efectos de diversas estrategias para la manipulación de potencial zeta. La dispersión de luz electroforética explota el hecho de que una partícula cargada responde a un campo eléctrico aplicado.

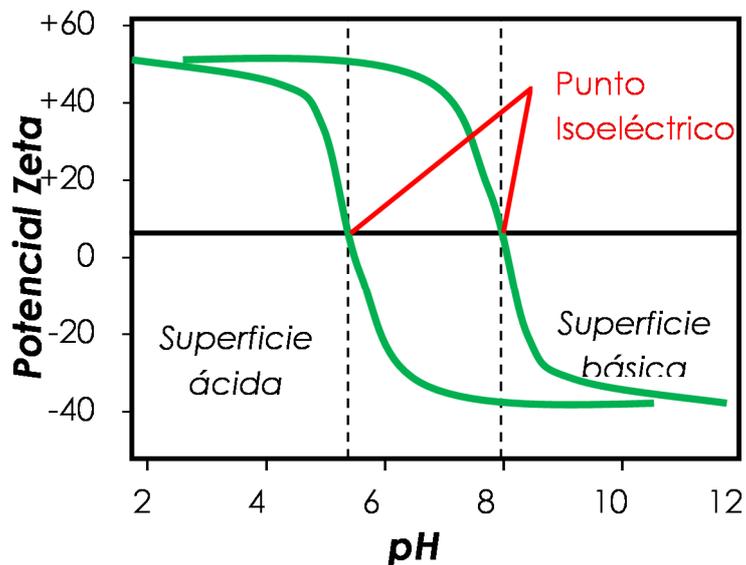


Figura 4. Muchos factores ambientales que afectan el potencial zeta incluyendo pH.

Una valoración del pH manual o automático puede identificar tanto el punto isoeléctrico y rangos de máximo potencial zeta, y por extensión, predijo estabilidad.

El movimiento de las partículas debido al campo eléctrico aplicado se mide por dispersión de luz. Las partículas se iluminan con luz de láser y por lo tanto la dispersión de la luz partículas. La frecuencia de la luz dispersada es una función de la velocidad de las partículas debido al desplazamiento Doppler. Esto explica otro nombre de esta técnica: la electroforesis láser Doppler [8]. Un segundo haz de luz (haz de referencia) se mezcla con el haz dispersado con el fin de extraer sensiblemente el desplazamiento de frecuencia en la luz dispersada. La

magnitud medida del desplazamiento de frecuencias y utiliza para determinar la velocidad de la partícula.

Desde el conocido campo eléctrico aplicado y la velocidad de partícula medida, la movilidad de partícula se determina fácilmente. El potencial zeta se calcula entonces a partir de la movilidad mediante el uso de un modelo, el más común de los cuales es el modelo de Smoluchowski. Los únicos parámetros necesarios para la determinación del potencial zeta son líquidos constantes de índice dieléctrico, de refracción y viscosidad. Esto hace que la técnica rápida y confiable.

En la práctica, las mediciones se realizan mediante la adición de una pequeña cantidad de suspensión o emulsión de la célula de medición y la inserción de la cubeta en el instrumento. El software del instrumento determina automáticamente la intensidad de campo eléctrico apropiado, se ajusta la intensidad del haz de referencia para asegurar la óptima de la señal a ruido, recoge y analiza los datos, y presenta los resultados al usuario. A menudo, el efecto de H^+ o de otros iones en el potencial zeta es importante. En el primer caso, una valoración del pH se puede realizar, y en el último, la concentración de iones es variada (por lo general en una escala logarítmica) y una serie de mediciones de potencial zeta se realizan. Ahorros significativos de trabajo puede ser realizado mediante el uso de un titulador automático para ajustar el pH de la muestra.

3.1.3 Equipo de Potencial Zeta Empleado en este trabajo

Mediciones de potencial zeta se han realizado usando un Malvern Zetasizer Nano ZS instrumento equipado con un láser de HeNe operativo a 632,8 nm y un detector de dispersión en 173 grados.

La técnica utilizada en Malvern Zetasizer Nano gama de instrumentos es láser Doppler electroforesis en combinación con M3-PALS.

El Zetasizer Nano utiliza una combinación de velocimetría de luz láser Doppler y el análisis de dispersión de fase (PALS) en un sistema patentado de técnica denominada M3-PALS para medida electroforética de movilidad de partículas [2]. La aplicación de M3-PALS permite que incluso las muestras de muy baja movilidad se analice y su distribución de movilidad se calcule. Esto permite la medición de muestras de alta conductividad, más la capacidad de precisión de

muestras de medida que tienen bajas movilidades de partículas, tales como muestras dispersas en solventes no acuosos.

El sistema de medición de potencial zeta consta de seis componentes principales (Figura 10). En primer lugar, un láser se utiliza para proporcionar una fuente de luz para iluminar las partículas dentro de la muestra. Para mediciones de potencial zeta, esta fuente de luz se divide para proporcionar un haz incidente y el haz de referencia. La luz incidente del haz láser pasa a través el centro de la celda de la muestra y se detecta la luz dispersada en un ángulo de aproximadamente 13° .

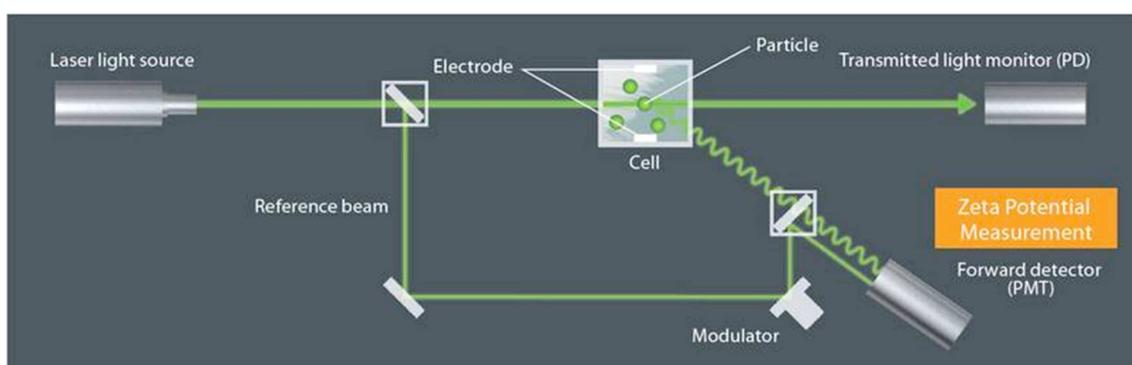


Figura 5. Configuración óptica de dispersión de luz dinámica (DLS) del medidor de potencial zeta.

3.2 Análisis TOC

3.2.1 El carbono presente en los líquidos

El análisis de carbono orgánico total (TOC) es una técnica que relativamente moderna, ya que se empieza a utilizar a finales de los años 80. El método está tradicionalmente ligado al análisis de la calidad del agua, de hecho gran parte de los equipos comerciales de análisis del Carbono total (TC) se denominan o se comercializan como analizadores de calidad del agua. Una de las grandes industrias usuarias de estos sistemas de valoración de la calidad del agua es la industria farmacéutica en sus controles de calidad de las aguas empleadas en sus procesos productivos. Pensemos que la presencia de materia orgánica en las agua no es solo causada por los organismos vivos sino que puede provenir de los mismos sistemas de purificación y distribución de estas. Su interés se basa en la correlación entre las concentraciones de TOC existente en las aguas y los niveles de endotoxinas y microbios

presentes en las mismas y en el reconocimiento por parte de los organismos de control público de esta técnica de análisis para garantizar la calidad del proceso [9].

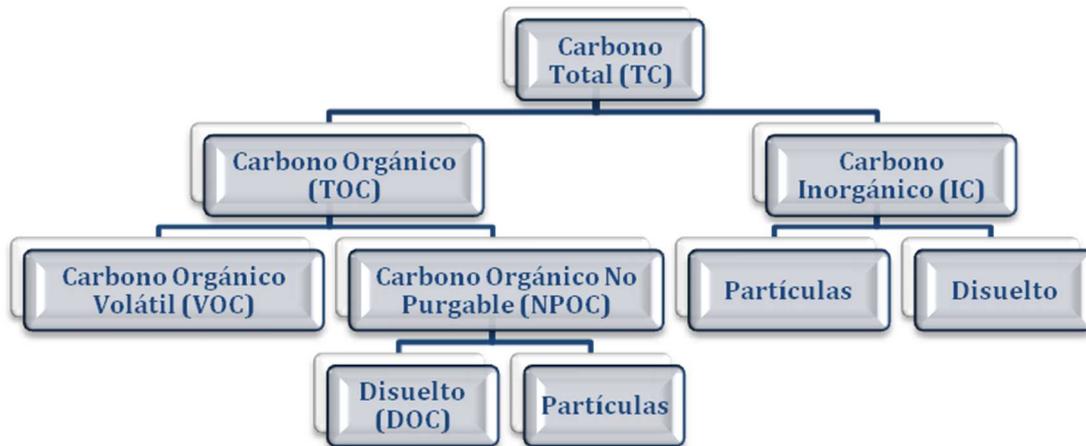


Figura 6. Despliegue de los tipos de carbono.

3.2.2 Aplicación en el campo cerámico

Este tipo de análisis no es habitual en el campo cerámico aunque existen diferentes referentes: Z. Lu et al o J.X. Zhang et al [10, 11] denominándolo "solution depletion method". Con este análisis pretendemos estudiar cómo se comportan nuestros polímeros de dispersante en la mezcla. El procedimiento de medida consiste en la preparación de dispersiones con diferentes concentraciones de dispersantes, posteriormente son sometidas a un proceso de centrifugación para poder extraer la solución sobrenadante que será la muestra sobre la que se analizará la concentración de carbono presente (TOC).

Cabe esperar que si el polímero actúa de una forma correcta éste se adsorba al 100% en las superficies de las partículas de sólidos. De esta forma si nuestro dispersante es efectivo, de una muestra del sobrenadante extraído de la mezcla el análisis del TOC nos debería dar cantidades mínimas de carbono proveniente del polímero. Para muestras con diferentes concentraciones de este dispersante, a medida que vayamos aumentando la concentración del surfactante deberíamos encontrar concentraciones muy pequeñas aunque cada

vez mayores. Pero a partir del momento en que toda la superficie de las partículas se encuentren recubiertas por surfactante, es decir: estabilizadas en el medio, la presencia de carbono orgánico debería aumentar en proporción al exceso de este surfactante. De este modo podremos determinar por otro método la cantidad óptima de surfactante a aplicar.

Existen otros métodos, S. Baklouti et al [12] han elaborado otro método de evaluación de la absorción del dispersante en la superficie de la carga sólida basado una técnica gravimétrica de la carga sólida antes y después de añadir el dispersante. Por su parte, S. Boufi et al [13] evalúa la absorción del dispersante a través de la medida de viscosidad de la solución sobrenadante.

Oxidación	Técnica Detección	Rango de análisis	Método oficial
UV/persulfato	NDIR	0.002 a 10,000 mg/L	EPA 415.1, 9060A Standard Methods 5310C ASTM D2579, ISO (Draft) 8245, AOAC 973.47, USP 643
Persulfato calefactado	NDIR	0.002 a 1,000 mg/L	EPA 415.1, 9060A Standard Methods 5310C ASTM D2579, ISO (Draft) 8245, AOAC 973.47, USP 643
Combustión	NDIR	0.004 a 25,000 mg/L	EPA 415.1, 9060A Standard Methods 5310B ASTM D2579, ISO (Draft) 8245, AOAC 973.47, USP 643
UV/persulfato	Membrana/ conductividad	0.0005 a 50 mg/L	Standard Methods 5310C, USP 643
UV	Conductividad NDIR	0.0005 a 0.5 mg/L	USP 643

Tabla 2. Diferentes tipos de analizadores en función de los métodos de oxidación y detección empleados [14].

3.2.3 Sistemas de determinación del carbono

Existen diferentes determinaciones de la cantidad de carbono en el agua en función de su origen o de su forma y que se pueden relacionar de una forma jerárquica entre sí (Figura 6), algunos de ellos ya los hemos comentado:

- Carbono Total (TC): Todo el carbono presente en la muestra, incluyendo tanto el de origen orgánico como inorgánico.
- Carbono Inorgánico Total (TIC): También referenciado como Carbono Inorgánico (IC): Proviene de los carbonatos, bicarbonatos y del dióxido de carbono disuelto en el agua.
- Carbono Orgánico Total (TOC): carbono proveniente de material orgánico, vegetal, del crecimiento bacteriano y de la actividad metabólica de organismos vivos.
- Carbono Orgánico No Purgable (NPOC): Carbono orgánico restante en una muestra acidificada después de purgar la muestra con gas.
- Carbono Orgánico Purgable (VOC): también denominado carbono orgánico volátil. Es el carbono que ha sido extraído de la muestra por una purga con gas inerte. Los VOC son determinado por cromatografía.
- Carbono Orgánico Disuelto (DOC): Es el carbono orgánico remanente en la muestra tras filtrarla.
- Carbono Orgánico Suspendido (POC): También denominado: carbono orgánico en partículas. Son las partículas de carbono que debido a su tamaño son retenidas en el filtro.

Los equipos de análisis presentes en el mercado pueden ser de diferentes fabricantes: General Electric Analytical Instruments, Endress+Hauser Inc., Hach Company, Mettler Toledo Process Analytics, Shimadzu Scientific Instruments, TeledyneTekmar-Dohrmann, etc. Cada uno de ellos ha desarrollado equipos con soluciones propias y protegidas por patentes contra sus competidores. Los métodos de determinación del contenido de carbono son varios y dependen de cada uno de los diferentes fabricantes del equipo. En general el concepto básico que se emplea consiste en la combustión de la materia orgánica y la determinación del CO₂ emitido en dicha combustión. Un ejemplo de este concepto básico de determinación es el que muestra la Figura 7. Siguiendo el concepto explicado, este consiste en dos etapas: Una primera etapa para la formación de CO₂ a partir del carbono presente, esta etapa puede ser más o menos compleja y utilizar diferentes técnicas en función de los rangos de análisis y del tipo de muestra, muestra individual o de un flujo constante, y una segunda etapa para la determinación de la cantidad de CO₂

formado. La Tabla 2 muestra diferentes técnicas empleadas en los analizadores y los rangos de medición.

Aplicación	Método de oxidación 12	Comentarios
Agua de alta pureza	UV o UV/persulfato	Muestras con < 50 ppb TOC. UV o UV/persulfato Proporciona una operativa sin mayores problemas y la factibilidad de detectar niveles muy bajos de TOC
Agua para inyección	UV o UV/persulfato	Muestras con < 500 ppb TOC. La tecnología de combustión puede medir en este rango, pero UV o UV/persulfato es aún un método mas fácil.
Agua potable	UV/persulfato o combustión	Para alcanzar los requerimientos de precisión y exactitud, UV/persulfato es la mejor tecnología. La combustión se debería usar si la captura de las partículas de carbono orgánico como parte del valor TOC es importante.
Agua salada	Combustión	La tecnología de combustión no se ve afectada por los cloruros presentes en el agua de mar y en otras matrices saladas.
Aguas residuales industriales	Combustión	La tecnología de combustión fue diseñada para manipular partículas, cloruros, y compuestos difíciles de oxidar típicos de los residuos industriales

Tabla 3. Aplicaciones para los analizadores en función de los métodos de oxidación y detección empleados [14]

Como podemos observar en la Tabla 2, no está claro que siempre una técnica sea mejor que otra. En muchos casos la técnica que se utiliza tiene una mejor utilidad en función de la aplicación para la que se usa.

En la Tabla 3 se muestran algunas aplicaciones y las técnicas más adecuadas en cada caso.

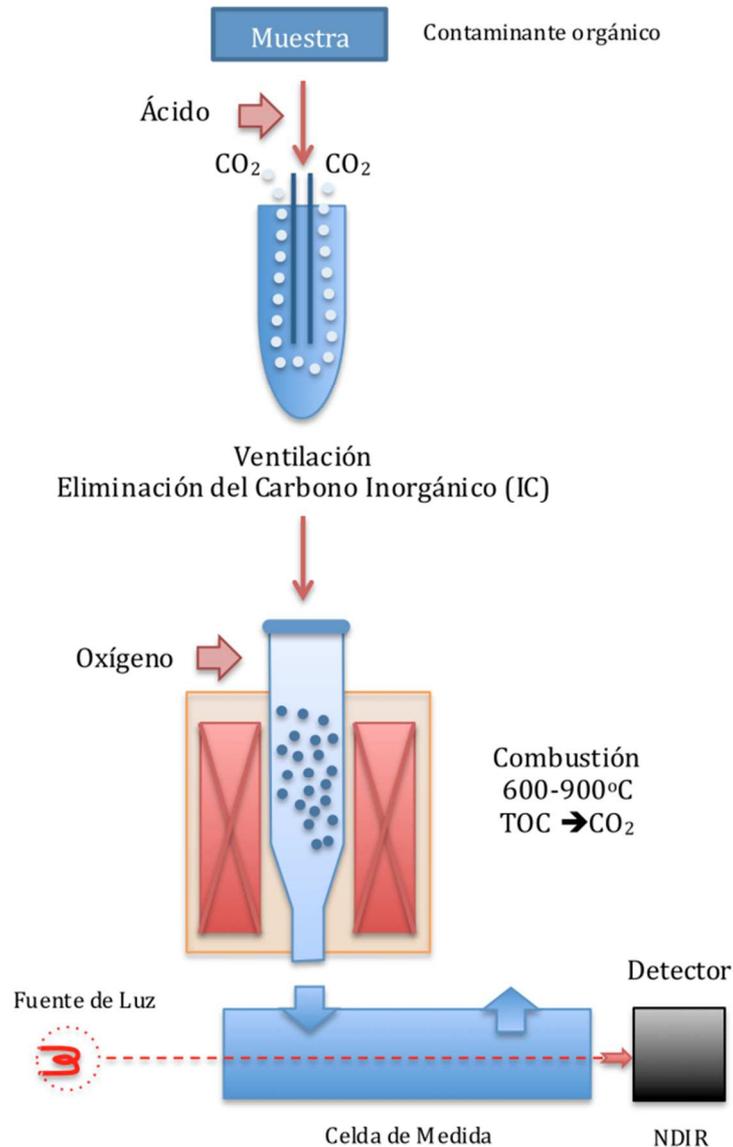


Figura 7. Esquema de funcionamiento de un analizador de carbono [2].

Como podemos ver en las tablas existen diferentes métodos de oxidar los compuestos carbonosos presentes en el agua. El método más fiable y fácil de mantener es la oxidación por luz ultravioleta UV en el caso de las aguas muy puras. En este caso la acción de los UV se ve mejorada por la presencia en la muestra de oxidantes químicos como los persulfatos ($S_2O_8^{2-}$). Otra variante de estos métodos es la oxidación con persulfatos calefactados. La acción de los reactivos oxidantes, los persulfatos, se ve acelerada y mejorada con el aporte de calor. Este método es interesante respecto al anterior en aquellas aguas que por su

turbidez los métodos UV no son efectivos, ya que éstos son muy poco eficientes en aguas poco cristalinas. Por contra, el método de persulfatos calefactados requiere calibraciones constantes ya que la línea de base es tan sensible a los reactivos que no se puede aplicar en concentraciones muy bajas de carbono. Dentro de los métodos de descomposición por combustión existen dos alternativas: la combustión catalítica (HTCO) y la combustión a alta temperatura. La combustión catalítica se lleva a cabo en torno a los 700°C en portamuestras de cuarzo recubiertos por un catalítico de platino que consigue la oxidación de todos los carbonos. Este método es muy eficaz para compuestos orgánicos de altos pesos moleculares y difíciles de oxidar. Los problemas de este método residen en la inestabilidad de la línea de base debida a la acumulación de residuos no volátiles en el portamuestra que hacen necesario su continua recalibración. Estos residuos acaban por estropear el portamuestras y obligando a su sustitución. Por su parte, la combustión a alta temperatura se lleva a cabo a más de 1000°C en una atmósfera rica en oxígeno [15].

3.3 La Reología de las suspensiones

La reología describe la deformación de un cuerpo bajo la influencia de una fuerza. Los “cuerpos” en este contexto pueden ser tanto sólidos como líquidos o gases [16]. La intención de incluir casos de cuerpos sólidos, no muy habituales, hace que esta definición sea tan genérica. En general los cuerpos sólidos “ideales” vuelven a su estado original cuando cesa la fuerza: deformación elástica; y los líquidos o gases, “ideales” se deforman inelásticamente, fluyen y por tanto la fuerza aplicada no se recupera de ninguna forma. Esto es lo ideal, aunque a la práctica pocos cuerpos exhiben estos comportamientos ideales. Sin embargo las aproximaciones ideales son válidas en muchos casos. En los últimos 30 años las técnicas de medición de la reología han experimentado significativos avances que han permitido tener en consideración estas no idealidades tan extendidas de los cuerpos y que con anterioridad habían pasado inadvertidas.

Dentro de esta retrospectiva histórica se trata de una disciplina estudiada a lo largo del tiempo sin que se llegara a una homogeneización del concepto, hasta que a principios del siglo

pasado. El término Reología fue acuñado por E.C. Bingham en 1929, dentro del 3º symposium de Plasticidad y en el cual se definió Reología como el estudio del flujo y la deformación de toda clase de materia [17]. Otra definición más convencional y posterior a ésta es la que define la reología como el estudio del flujo de materia, primeramente en estado líquido, pero también como “sólidos blandos” o sólidos bajo condiciones en las cuales responden como un fluido plástico más que una deformación elástica en respuesta a una fuerza aplicada [18].

El estudio de las características reológicas de los cuerpos es una disciplina fundamental en multitud de aplicaciones, por ejemplo en la fundición de metales, la inyección o extrusión de plásticos o pastas, en las pinturas y los procesos serigráficos y en general de recubrimientos, en los que condicionan los parámetros de proceso, y en materiales, en especial en los materiales compuestos como los geles, las emulsiones, los fluidos biológicos como la sangre, comidas o aditivos, para los cuales es una característica principal.

3.3.1 Introducción a los tipos de comportamientos

Como hemos comentado, la reología es el estudio del fluido de los materiales ante una fuerza aplicada. Por tanto la expresión matemática que la represente relacionará la fuerza con la velocidad aplicada al material. Esta expresión es la análoga a la fuerza cortante aplicada sobre un sólido (7), donde el módulo de Young es el característica intrínseca del material que las relaciona, en este caso la característica del material es la viscosidad (8).

$$\tau = G \cdot \frac{dL}{dy} \quad (7)$$

donde τ es la fuerza cortante, G es el módulo de Young y $\frac{dL}{dy}$ es la deformación

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (8)$$

donde τ es la fuerza cizalla, η es la viscosidad y $\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy}$ es la velocidad de cizalla

En la ecuación (8) η es conocido como viscosidad dinámica y las unidades son [Pa·s] en el sistema internacional, aunque más habitual es la unidad cP (centipoise) y equivale $1\text{cP} = 1\text{mPa}\cdot\text{s} = 10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$. En general la viscosidad es una propiedad dependiente de varios parámetros:

$$\eta = \text{función de } (S, T, p, \dot{\gamma}, t, E) \quad [18] \quad (9)$$

Dónde:

- S equivale a la naturaleza físico-química del material, siendo ésta su principal influencia.
- T la temperatura, muchos materiales muestran fuertes cambios en la viscosidad a pequeñas variaciones en la temperatura. Es por tanto un parámetro de control muy importante en la medición de la viscosidad.
- P la presión, los incrementos en la presión conllevan procesos de compresión de los materiales y por tanto variación de la viscosidad. No obstante, en general no es un parámetro muy tenido en cuenta.
- $\dot{\gamma}$, la velocidad de cizalla es un factor clave. Incrementos en la velocidad suele conllevar cambios en la viscosidad en la mayor parte de materiales.
- t , el tiempo es un factor también muy importante y relacionado con la historia de cizalla del material.
- E , campo eléctrico, es el caso de los fluidos electroviscosos (EVF), como es el caso de los materiales compuestos por finas partículas dieléctricas en medios polares. Por analogía podríamos también hablar de los fluidos magnetoviscosos, en cuyo caso son los campos magnéticos los afectan.

	mPa s		mPa s
Agua	1	Crema de Café	≈ 10
Gasolina	0.65	Miel	$\approx 10^4$
Mercurio	1.5	Polímeros fundidos	$\approx 10^3 - 10^6$
Zumo de uva	2-5	Betún	$\approx 10^8$
Sangre (37°C)	4-25	Vidrio	$\approx 10^{23}$

Tabla 4. Algunos valores de viscosidad a 20°C de diferentes materiales.

La representación gráfica de esta expresión (8) nos representa el comportamiento del material. Cuando en el eje x está representado la velocidad de cizalla y en la ordenada la fuerza de cizalla, esta curva se denomina "curva de flujo". Pero cuando la ordenada representa la variación de la viscosidad dinámica se denomina "curva de viscosidad".

De todos los factores antes mencionados, la dependencia de la viscosidad con la velocidad de cizalla da lugar a que las formas de estas curvas, o lo que es lo mismo, la variación de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla configuren diferentes comportamientos de los materiales y con ello una clasificación de los mismos:

3.3.1.1 Tipos de comportamiento

Los materiales pueden exhibir distinto comportamiento ante una fuerza de cizalla. Los diferentes tipos están representados en la Figura 8.

Materiales Newtonianos: Son aquellos materiales cuya viscosidad es constante e independiente de la velocidad de cizalla. Es característico de los líquidos como el agua, aceites minerales, el betún...

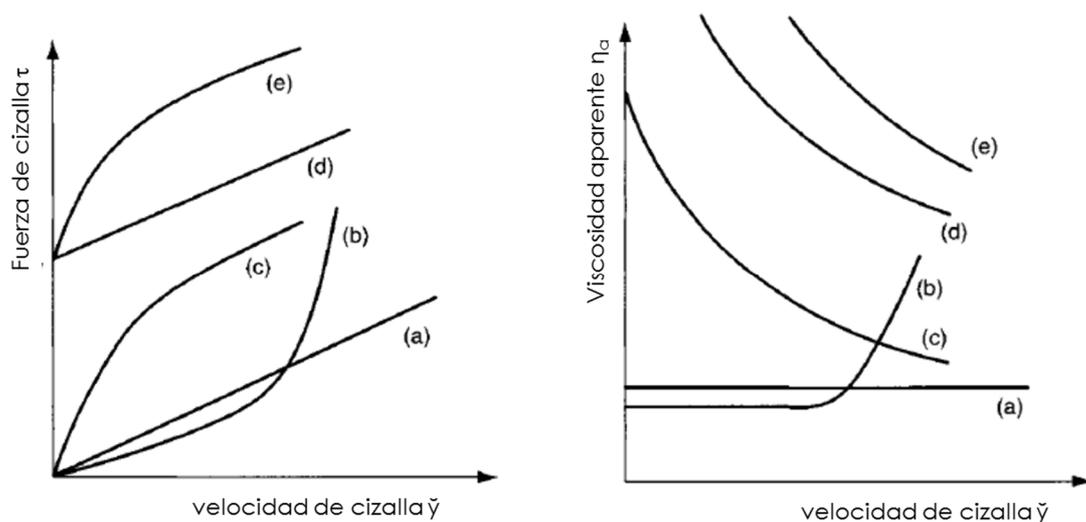


Figura 8. Clasificación de los materiales atendiendo a su comportamiento reológico bajo condiciones de cizalla constante: (a) Newtoniano, (b) dilatante, (c) pseudoplástico, (d) plástico de Bingham (e) plástico no lineal.

- **Materiales pseudoplásticos o "shear thinning":** muchos materiales experimentan un fuerte descenso de la viscosidad a medida que aumenta la velocidad de cizalla, esto significa en otras palabras que la energía necesaria para que fluya es cada vez menor. Esta característica es típica de muchos materiales aparentemente homogéneos pero que en realidad son una compleja composición de varios elementos. Ejemplos son las emulsiones, las suspensiones o las dispersiones, ver Figura 11. En todos estos casos

lo que está sucediendo es que la resistencia interna al movimiento de los elementos va disminuyendo a medida que se aumenta la cizalla. En función del tipo de partícula, tamaño y forma el mecanismo concreto que permite que pase esto será diferente, así podremos tener fenómenos de alineación con el flujo, orientación, deformación, ruptura, etc. En general todos estos efectos son reversibles y las partículas vuelven a sus estados iniciales por el principio de movimiento Browniano.

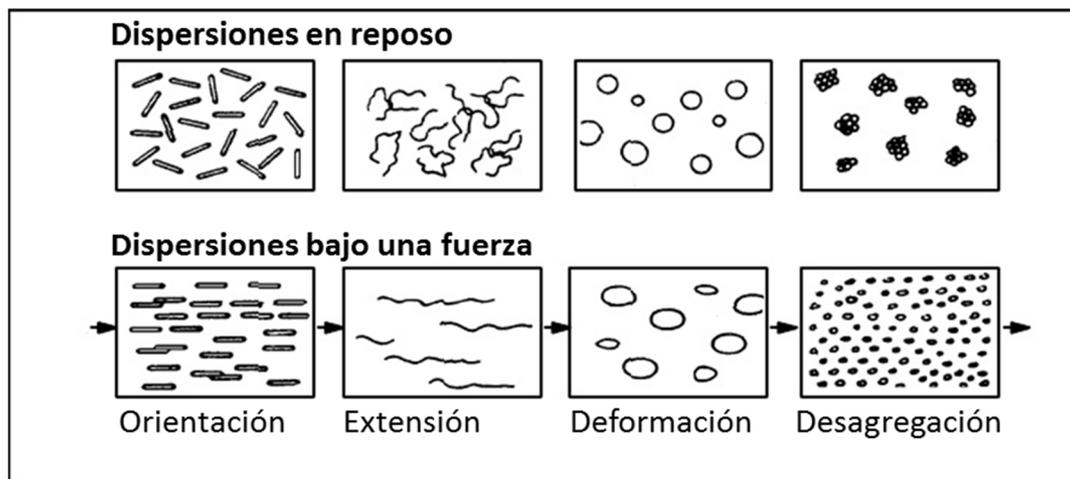


Figura 9. Dispersiones en reposo y bajo una fuerza de cizalla. Ejemplos de mecanismos de disminución de la resistencia al flujo.

- Materiales dilatantes o "Shear thickening": el comportamiento de estos materiales es el opuesto al de los anteriores o pseudoplásticos, es decir, ante incrementos en la velocidad de cizalla el material aumenta su viscosidad. Por lo tanto, la resistencia al flujo del material incrementa al aumentar la velocidad del flujo. Esto suele suceder en suspensiones de muy alta concentración de partículas sólidas mezcladas con líquidos plastificantes y donde éstos tan sólo alcanzan a cubrir los espacios entre las partículas.
- Materiales plásticos: Cuando las suspensiones muestran un comportamiento plástico sin respuesta hasta que no se ha excedido una tensión de fluencia limitante, τ_y . Si la curva por encima de la tensión de fluencia es lineal, el sistema se dice que es un plástico de Bingham, que modelizo su comportamiento según la expresión (10).

$$\tau = \tau_y + \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma} \quad (10)$$

y donde η_{pl} la viscosidad plástica se define como el salto de la curva de fluido por encima de la tensión de fluencia. En algunos en los que la tensión no es lineal, caso(e) de la Figura 8, ya no podemos hablar de plásticos de Bingham sino de plásticos no lineales.

3.3.1.2 Diferencia entre viscosidad y viscosidad aparente:

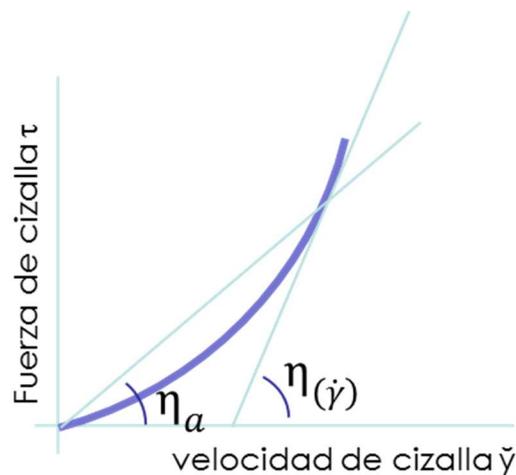


Figura 10. Representación de la viscosidad y de la viscosidad aparente

Atendiendo a la expresión (8) es claro que la pendiente de la curva Fuerza-velocidad es la viscosidad. Sin embargo, hemos de considerar una pequeña matización. Esta afirmación sólo es cierta en el caso de fluidos newtonianos, para el resto de casos la viscosidad que nos suelen dar los equipos y que solemos considerar no es precisamente la viscosidad, sino la viscosidad aparente. En la definición de la viscosidad para que equivalga a la pendiente ésta debe provenir de la derivada primera de la curva en esa velocidad de cizalla. Las siguientes expresiones muestran la diferencia entre ambos valores.

$$\text{Viscosidad:} \quad \eta(\dot{\gamma}) = \frac{\partial \tau}{\partial \dot{\gamma}} \quad (11)$$

$$\text{Viscosidad aparente:} \quad \eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (12)$$

Para entender mejor la diferencia entre ambas expresiones la representación sobre una curva fuerza-velocidad de cizalla se puede observar la diferencia de valores que vamos a obtener.

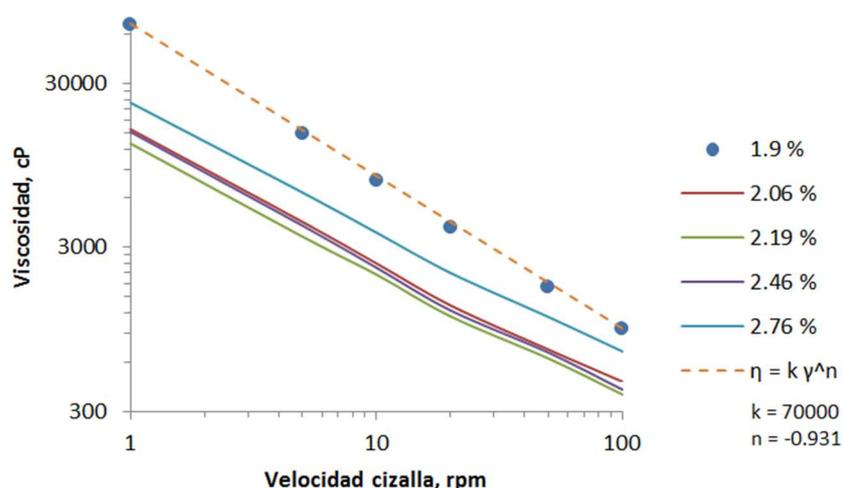


Figura 11. Gráfico viscosidad-velocidad evidenciando la pseudoplasticidad de las barbotinas de YbScSZ con diferentes concentraciones de dispersante. Ajuste con la ley de potencia para la barbotina con 1.9 % de dispersante

Todas estas barbotinas, tal y como es de esperar son pseudoplásticas (*shear-thinning*), siguiendo la ley de potencia de Ostwald de Waele con un factor $n < 0$:

$$\eta = k \gamma^n \quad (13)$$

γ aquí es la velocidad de cizalla que es proporcional al gradiente de velocidad ($\dot{\gamma}$)

3.3.1.3 Fluidos viscoelásticos

Son los formados por la suma de un componente elástico que absorbe la energía aplicada, transformándola durante la deformación en energía potencial, de forma que cuando esta cesa, la deformación vuelve a su estado inicial, y un componente viscoso, que absorbe la energía aplicada transformándola en calor y fluyendo.

Las emulsiones concentradas o con alto contenido de fase interna presentan una cierta rigidez y pueden por lo tanto exhibir un comportamiento algo semejante a la elasticidad de los sólidos. Los fluidos viscoelásticos presentan a la vez un comportamiento viscoso (newtoniano o no) y un comportamiento elástico (hookeano o no). En

régimen transitorio, como por ejemplo en las operaciones de bombeo, tales fenómenos pueden volverse determinantes [18].

3.3.1.4 *Comportamientos tixotrópicos y reopépticos*

El fenómeno en el cual la viscosidad aparente continuamente decrece con el tiempo bajo una fuerza de cizalla y que al cesar se produce la recuperación de la viscosidad se conoce como tixotropía. Los materiales que muestran un comportamiento opuesto se denominan reopépticos. La tixotropía no se debe confundir con el “Shear Thinning” cuyo efecto es independiente del tiempo. Tampoco se debe identificar como tixotropía a los fenómenos irreversibles de disminución de la viscosidad, ya que en ese caso estamos hablando de cizalla destructiva. La medida de la tixotropía va asociada a la histéresis obtenida en las curvas de medida de la viscosidad. Cierta comportamiento tixotrópico que modifique la viscosidad es muy importante para un adecuado comportamiento de las tintas de serigrafía [19]. Se suele asociar este comportamiento de las tintas a su capacidad para atravesar la pantalla cuando se aplica una fuerza de cizalla (por medio de la rasqueta de serigrafía) y mantener la forma del patrón una vez se ha dejado de aplicar la fuerza de cizalla.

3.3.2 Tipos de equipos de medida

Hoy en día existen en el mercado diferentes tipos de dispositivos de medida de la viscosidad, desde equipamientos sumamente simples en los que incluso los valores se toman manualmente a dispositivos altamente sofisticados y caros en los que todas las medidas al lleva a cabo el propio equipo y en el que se pueden programar diferentes tipos de ensayo para cada uno de los materiales o propósitos.

3.3.2.1 *Reómetro o viscosímetros rotacionales*

Los viscosímetros o reómetros rotacionales pueden variar ampliamente tanto en precio como sofisticación. Existen dos principales tipos de viscosímetros rotacionales: los de cilindros coaxiales y los de planos paralelos. En este último tipo podemos considerar como una variante los viscosímetros de cono-plato. Todas estas geometrías se pueden asimilar a los dos platos planos paralelos del modelo de Newton en el cual se

produce un flujo laminar y por tanto se le puede realizar un tratamiento matemático que nos permita calcular la tensión de cizalla, la velocidad y la viscosidad en las unidades físicas apropiadas.

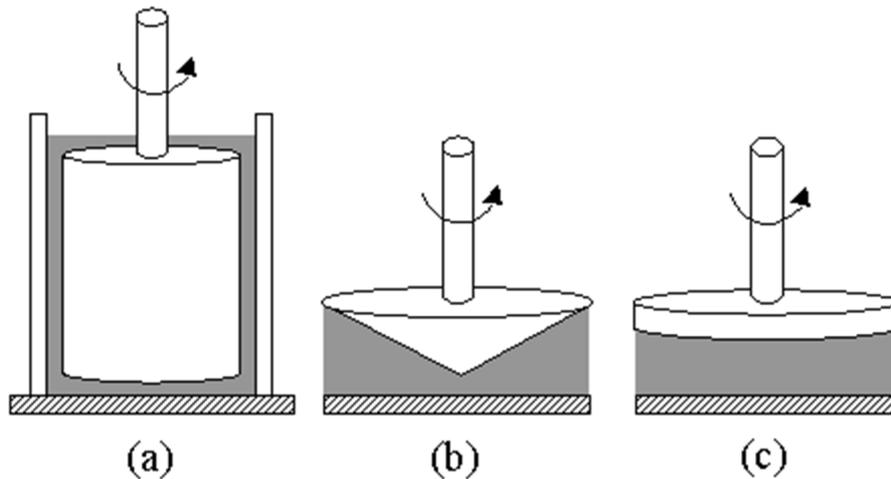


Figura 12. Tipos de viscosímetros rotacionales. (a) cilindros coaxiales. (b) cono-plato. (c) platos paralelos.

Hay dos alternativas para provocar el giro (desplazamiento relativo) entre las dos caras de las geometrías descritas:

- Los de tensión controlada (denominados reómetros CS según Haake [16]) que nos proporciona la velocidad de cizalla, y
- Los de velocidad controlada (denominados reómetros CR [16]) que nos proporciona la tensión de cizalla.

Los resultados que se consiguen con estos dos tipos de viscosímetros son ligeramente distintos y los hacen más adecuados para diferentes propósitos:

- La mayor parte de los reómetros CS están diseñados para conseguir mayor sensibilidad para diferenciar muestras a valores muy bajos de velocidad de cizalla.
- Las medidas de los viscosímetros CS en comparación con CR distinguen mejor los fluidos marcadamente no newtonianos.
- Los reómetros CS superan los viscosímetros CR cuando se ensayan muestras con comportamientos reológicos como semisólidos los cuales exhiben comportamientos viscosos y sólidos en función de la velocidad de cizalla y del historial de cizalla.
- Los viscosímetros CS están especialmente diseñados para determinar las propiedades visco-elásticas de fluidos y sólidos, los

cuales sometidos a pequeñas amplitudes de oscilación en ensayos mecánicos, son tan sólo deformados elásticamente pero no son forzados a fluir.

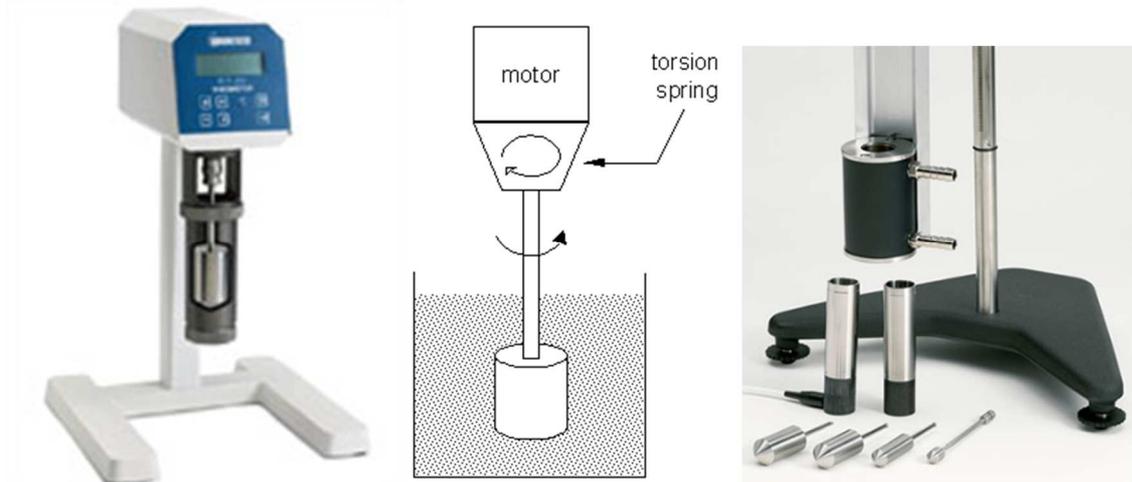


Figura 13. Ejemplos de viscosímetros de cilindros coaxiales.

Viscosímetro de cilindros coaxiales: Usualmente en los viscosímetros de cilindros coaxiales la cizalla se produce por el giro del cilindro interior, ver Figura 13. Ejemplos de viscosímetros de cilindros coaxiales.. La forma del cilindro interior puede variar tanto en diámetro, altura como en la forma de las bases haciendo que las medidas obtenidas puedan variar sensiblemente y que usualmente las medidas de viscosidad vengan referenciadas al modelo de cilindros utilizado. Estas variaciones en el diseño vienen motivadas por los tipos de fluido, las viscosidades que se esperan o el tamaño de muestra con el fin de facilitar la medida y reducir el error en la aproximación matemática del cálculo de la viscosidad. En estos viscosímetros el control de temperatura está limitado y tan sólo se puede conseguir a través de las paredes del cilindro exterior por medio de unas camisas de climatización. El rango de viscosidades que se pueden medir es muy amplio aunque depende de la configuración del equipo adquirido, desde muy bajas viscosidades próximas al agua a altas viscosidades similares a la de los asfaltos. Por sus posibles configuraciones se pueden medir desde fluidos muy homogéneos hasta disoluciones de materiales bastos como áridos o morteros.

Viscosímetro de cono-plato o platos paralelos: Los viscosímetros de platos paralelos se suelen utilizar para la medida de viscosidades altas

donde, además, pueda ser necesario el uso de una muestra muy pequeña. Los fluidos de baja viscosidad están limitados a altas velocidades de cizalla donde la fuerza centrífuga puede hacer que se desprenda parte del fluido y la medida sea entonces errónea. Usualmente el giro se ejerce sobre el plato superior o cono. La variante de cono-plato está pensada por el hecho de aumentar la distancia entre platos de forma proporcional al incremento de velocidad tangencial entre platos que se produce con el incremento del diámetro. El control de temperatura es muy exacto. Esto se debe a la poca masa de la muestra y de los propios platos que reducen su inercia y los gradientes térmicos. Normalmente se controla la temperatura a través del plato inferior, o plato fijo. Adicionalmente, en algunos casos de extrema precisión se monta una cámara que envuelve los dos platos y controlan la temperatura junto con el plato fijo. Los fluidos que se miden tienen que ser muy homogéneos y de tamaños de partículas muy finas ya que sino no se pueden preparar incluso se puede llegar a dañar los platos con fluidos bastos y abrasivos.

3.3.2.2 *Otros viscosímetros*

Viscosímetros capilares: Los viscosímetros capilares son capaces de medir viscosidades pero no propiedades elásticas ni tan sólo de las muestras viscoelásticas. Se basan en hacer pasar un fluido por un capilar con una determinada fuerza. Para que las mediciones y los modelos matemáticos tengan sentido los fluidos se han de comportar en su paso por el capilar como fluido laminar, ver la Figura 14 .

Existen diferentes configuraciones de viscosímetros capilares en función de la viscosidad del fluido, que hacen que cambien parámetros tan fundamentales como el diámetro y la longitud del capilar o la forma de aplicar la presión, pudiendo ser estos de control variable de presión o simplemente de fuerza gravitatoria. Los resultados entre diferentes viscosímetros capilares pueden variar hasta un 30% del valor real obtenido [16].

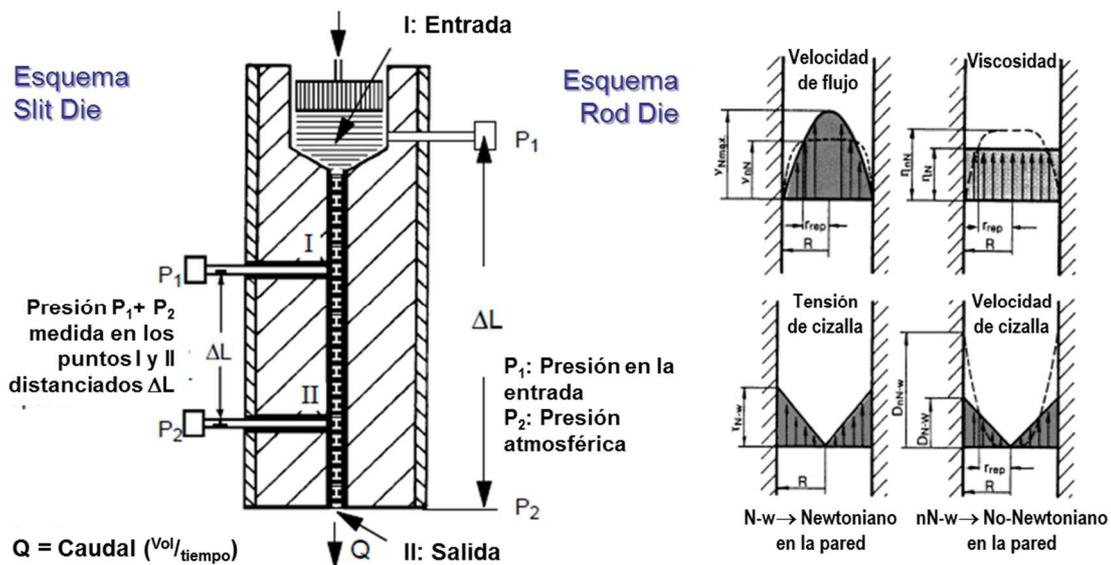


Figura 14. Principios de medida en los viscosímetros capilares

Los viscosímetros de orificio son también viscosímetros capilares que se pueden utilizar para ensayar fluidos newtonianos, aunque en algunos casos como la Copa-Ford no son buenos viscosímetros ni para éstos. El capilar de estos viscosímetros es tan corto como un simple orificio. Han sido utilizados durante muchos años por la industria de pinturas. Algunos instrumentos típicos de viscosímetros son los modelos Engler, Saybolt o vasos Redwood. Copa Ford o DIN son otros ejemplos.

Viscosímetros de caída de bola: El más común es el viscosímetro de caída de bola Hoesppler, nombrado así después de que el químico de Haake lo inventara en los años treinta. Aunque simple, es un viscosímetro muy preciso para la medida de la viscosidad de fluidos transparentes como gases o líquidos de baja o media viscosidad. La variación del diámetro como de la densidad de la bola permite la medida en diferentes rangos de viscosidad. Un ángulo de 10° sobre la perpendicular al suelo permite garantizar que la bola siempre esté en contacto con una pared del tubo. En la actualidad existen algunas variantes más avanzadas que permiten medir fluidos no transparentes o que utilizan campos magnéticos para controlar la caída de la bola [16].

3.3.3 Reología de las suspensiones concentradas

Tanto las tintas de serigrafía como las barbotinas son suspensiones concentradas. Es por eso que las características de ambas van a ser muy parecidas y lo que consideremos de ellas comportamientos deseables o no. En general las suspensiones concentradas presentan un comportamiento viscoelástico. Esto hace que si bien algunos procesos como la extrusión o la inyección sean muy parecidos a los sistemas de medida capilar, éstos no se utilicen en la industria cerámica y en cambio sea extendido el uso de viscosímetros rotacionales por su capacidad de detectar los comportamientos viscoelásticos. Idealmente las suspensiones cerámicas deberían ser plásticas sin embargo su comportamiento habitualmente es pseudoplástico lo que no supone ningún inconveniente relevante [20]. Además de la viscosidad, otra característica reológica muy importante en las suspensiones concentradas es la tixotropía. Las suspensiones concentradas además comúnmente muestran un comportamiento viscoelástico.

Hoy dos métodos de estudiar las suspensiones concentradas: Los estudios basados en modelos de sistemas de esferas rígidas y los modelos de sistemas de esferas blandas. Los modelos de sistemas de esferas rígidas son los más simples y el flujo está afectado sólo por las interacciones hidrodinámicas y el movimiento browniano.

La concentración de la carga sólida tiene un efecto directo sobre la viscosidad, a mayor carga sólida mayor viscosidad llegando a un extremo de viscosidad infinita el cual se asocia con la fracción máxima de volumen admisible " ϕ_m ". Igualmente, tanto el tamaño de partícula, la forma, como la distribución de tamaños afectan a la viscosidad y a esta fracción de volumen máximo. La viscosidad se puede ajustar a partir de la ecuación de Kriger-Dougherty (14) donde " ϕ_m " y " n " son parámetros ajustables con los datos experimentales [21].

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-n} \quad (14)$$

Cuando la concentración de sólidos se aproxima al empaquetado máximo, el rango y la magnitud de las fuerzas repulsivas devienen relevantes en el control de la reología más allá del origen estérico o electrostático de las mismas. El espesor de la barrera repulsiva que previene la floculación ocupa una fracción de volumen que se tiene

que sumar al tamaño de las partículas. En el caso de partículas monoesféricas la fracción de volumen efectivo " ϕ_{ef} " se puede definir según (15) donde " δ " es el espesor de la barrera repulsiva y " R " es el radio de la partícula esférica.

$$\phi_{ef} = \phi \cdot \left(1 - \frac{\delta}{R}\right)^3 \quad (14)$$

Según esta estimación a menor barrera mayor capacidad de empaquetado y a mayor tamaño de partícula más proximidad al empaquetado máximo teórico. Sin embargo, la reducción suficiente de la fuerzas repulsivas hasta que dominen las fuerzas atractivas de Van der Waals y se formen flóculos y utilizando valores típicos de las constantes Hamaker nos indican que la estabilidad será más difícil con tamaños de partícula más grandes y con barreras más finas, lo cual nos lleva, a buscar soluciones de compromiso entre tamaños de partícula y espesores de barrera.

El ratio entre dos viscosidades medidas a alta y baja velocidad de cizalla puede ser un indicador de la presencia de flóculos [20]. Esto se debe a que los flóculos como aglomerados débilmente enlazados se rompen con la propia energía de cizalla y una reducción de la viscosidad. Otro indicador de la presencia de flóculos es el comportamiento tixotrópico, es decir, la reducción de la viscosidad después de aplicar cizalla durante un tiempo. La desaglomeración de los flóculos no se debe confundir con cambios irreversibles en la suspensión, ya que entonces no hablaríamos de tixotropía. Esta defloculación es reversible y el polvo se vuelve a flocular en un tiempo más o menos breve. Por otra parte los sistemas fuertemente floculados presentan agregados fuertemente enlazados y el comportamiento reológico no es reversible y por tanto, como hemos comentado antes, no se debe confundir con la tixotropía.

Suspensiones con altas cargas de sólidos (muy concentradas), podríamos decir que muy cercanas al empaquetamiento máximo teórico se muestran como fluidos dilatantes. Los modelos que explican este comportamiento se simplifican al imaginar que filas de cargas sólidas capicuidas ante la fuerza de cizalla se elevan unas sobre otras. Una solución habitual para este problema es la reducción de la carga sólida (se aumenta la cantidad de líquido libre) y otra, también muy empleada, es la utilización de dispersantes o lubricantes efectivos. En este caso se supone que el dispersante aporta un recubrimiento

deformable permitiendo que deslicen entre si las cargas sólidas. Según Barnes [1] este comportamiento dilatante sucede con todas las suspensiones concentradas si están sujetas a las condiciones de cizalla adecuadas. En estudios posteriores se ha determinado que a mayores cargas de sólidos menores velocidades de cizalla son necesarias para evidenciar este comportamiento dilatante.

Referencias

- [1] Robert J. Pugh. Surface and Colloid Chemistry in Advanced ceramics Processing, Cap. 4. Marcel Dekker Inc. 1994.
- [2] Ltd., MRK654-01 Malvern Instruments. Información técnica 2014.
- [3] Dukhin, A.S. and Goetz, P.J. "Ultrasound for characterizing colloids", Elsevier, 2002.
- [4] A. V. Delgado, F. Gonzalez-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, J. Lyklema. Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena" (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. 77 (10): 1753–1850 (2005).
- [5] Dukhin, A.S. and Goetz, P.J. "Method and device for characterizing particle size distribution and zeta potential in concentrated system by means of Acoustic and Electroacoustic Spectroscopy", patent USA, 6,109,098 (2000).
- [6] Lennart Bergström. Surface and Colloid Chemistry in Advanced ceramics Processing, Cap. 3. Marcel Dekker Inc. 1994.
- [7] J. Cesarano III, I.A. Aksay and A. Bleier, J. Am. Ceram. Soc. 71, 250 (1988).
- [8] Hunter, R.J. Potencial Zeta en Colloid Science: Principios y Aplicaciones, Academic Press, Reino Unido. (1988)
- [9] Thomas O, El Khorassani H, Touraud E et al. Talanta, 50: 743. 1999,
- [10] Zhihiu Lv, Tao Zhang, Dongliang Jiang, Jiangxian Zhang, Qingling Lin. Aqueous tape casting process for SiC. Ceramics Internacional 35 (2009) 1889-1895.
- [11] J.X. Zhang, D.L. Jiang, S.H. Tan, L.H. Gui, M.I. Ruan. Aqueous processing of SiC green Sheets I: Dispersant.. J. Mater. Res. Vol 17. N 8.(2002) 2012-2018.

- [12] S. Baklouti, C. Pagnoux, T. Chartier & J. F. Baumard. Processing of Aqueous α -Al₂O₃, α -SiO₂ and α -SiS Suspensions with Polyelectrolytes. *Journal of the European Ceramic Society* 17, (1997) 1387-1392.
- [13] S. Boufi, S. Baklouti, C. Pagnoux, J. F. Baumard. Interaction of cationic and anionic polyelectrolyte with SiO₂ and Al₂O₃ powders. *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 1493–1500.
- [14] Tekmar-Dohrmann. Información técnica 2014.
- [15] Online Total Organic Carbon (TOC) Analyzers for Industrial Waste water: A Performance Evaluation. PERITOC-IND.2009 Instrumentation Testing Association (ITA). 2009.
- [16] G. Schramm. A Practical Approach to Rheology and Rheometry. Haake (1998).
- [17] D. Dorayswamy. The Origins of rheology: A short historical excursion. Dupont Technologies, Experimental station, Wilmington, DE 19880-0334. www.rheology.org. 2014
- [18] W. R. Schowalter. *Mechanics of Non-Newtonian Fluids* Pergamon (1978), ISBN 0-08-021778-8.
- [19] Ken Gilleo, *Rheology and Surface Chemistry for Screen Printing*, Screen Printing 128-132. (1989)
- [20] D.J. Shanefield, *Organic additives and ceramic processing*. Kluwer academic publishers 1996.
- [21] Krister Holmberg. *HANDBOOK OF APPLIED SURFACE AND COLLOID CHEMISTRY*. John Wiley & Sons, Ltd, 2002.
- [22] R.O. James and G.A. Parks, in *Surface and Colloid Science* (E. Matijevic, ed.). Plenum Press, New York, 1982, pp. 119-216.
- [23] Verway, E.J.W. y Overbeek, J. Th.. *G. Teoría de la Estabilidad de Coloides líofobos*, Elsevier, Amsterdam. (1948)
- [24] Derjaguin, B.V. y Landau, L. (1941) *Acta Physiochim. URSS*, 14, 633.

- [25] MRK656-01. Malvern Instruments Ltd. Información técnica 2014.
- [26] Horiba Scientific. Información técnica 2014.

Capítulo 4.....	123
Desarrollo de sustratos cerámicos para el crecimiento in-situ de materiales nanoestructurados	123
4.1 Introducción	123
4.2 Desarrollo experimental	125
4.2.1 Fabricación de la cinta en verde de Alúmina	125
4.2.1.1 Medidas de la estabilidad electrostática.....	126
4.2.1.2 Medidas de absorción del dispersante.....	127
4.2.1.3 Medidas de viscosidad de las barbotinas.....	128
4.2.2 Formulación de tintas.....	130
4.2.3 Fabricación del sustrato sensor	131
4.2.4 Siembra del coloide.....	134
4.2.5 Crecimiento de los nanohilos de ZnO	137
4.2.6 Zócalo de Conexión TO	137
4.3 Caracterización	138
4.3.1 Sustrato sensor.....	139
4.3.2 Crecimiento de los nanohilos de ZnO	141
4.4 Discusión	144
4.5 Conclusiones.....	146
Referencias.....	147

Capítulo 4

Desarrollo de sustratos cerámicos para el crecimiento *in-situ* de materiales nanoestructurados

4.1 Introducción

Las tendencias actuales en el campo de los sensores de gas incluyen importantes esfuerzos para la integración del sensor en circuitos integrados, aprovechando el uso de sensores sobre membranas calefactables de silicio. Estos sensores son bien conocidos desde principios de los años 90. Los sustratos para sensores de gases son fabricados combinando tecnologías microelectrónicas con micromecánicas en silicio "MEMS" [1]. Sensores de gases en láminas calefactadas de silicio "Silicon hot plate gas sensors" pueden ser caracterizadas por un consumo de energía muy bajo (<100 mW), una excelente constante térmica (< 100 ms), y dimensiones reducidas. Sin embargo, la tecnología de silicio también se caracteriza por un relativo alto coste del equipamiento y por unos procesos tecnológicos caros [1]. En la Tabla 1 se muestra una comparación entre el coste comercial de la tecnología LTCC (low temperature cofiring ceramics) y la

Material	Coste	Fabricante
Silicon Wafer^a	0.14 €/cm ² (25 €/wafer)	Okmetic
Silicon Wafer SOI (silicon on Insulator)	1.9 €/cm ² (340 €/wafer)	SOITEC
LTCC^b	0.04 €/cm ² (1000 €/26.000cm ²)	Dupont
^a Wafer area of 7.6 cm diameter: 180 cm ²		
^b LTCC Coil: 50' x 6.625''		

Tabla 1. Comparativa del coste de materiales

Tecnología microelectrónica de silicio [2]. A pesar de la menor miniturización y el mayor consumo energético, para ciertas aplicaciones con exigencias no tan restrictivas y para prototipos, o lotes de fabricación pequeños y medios, la reducción de coste de la tecnología cerámica puede ser una interesante alternativa. Otras ventajas de los sustratos cerámicos son su resistencia térmica y su estabilidad química. Además, tanto las cerámicas de baja temperatura como las de alta, ofrecen la posibilidad de estructurar fácilmente hojas coplanares sin sinterizar. Por lo tanto, el sustrato sensor puede ofrecer casi cualquier forma monolítica deseada.

Por otro lado, el ZnO es un material ampliamente investigado; diferentes nanoestructuras se han crecido: capas finas, "nanorods", "nanobelts", nanohilos son algunos ejemplos [3, 4]. El ZnO tiene propiedades opto-electrónicas muy interesantes. Su estructura de bandas exhibe una gran energía de gap, $E_g = 3.3$ eV, en el mismo rango que el GaN, e igualmente gran Energía de enlace, $E_b = 0.60$ meV. Las propiedades ópticas han sido ampliamente estudiadas; diferentes nanoestructuras y diferentes procesos de fabricación determinan emisiones de diferentes longitudes de onda, tanto en el rango azul, verde como en el rango azul UV [3]. Estructuras de tamaño nano muestran propiedades muy distintas al material en "bulk" [5]. Finalmente, propiedades sensibles a los gases han sido estudiadas como quimiresistor [6, 7, 8, 9, 10, 11], ondas acústicas de superficie [5] o resonancia de plasmones de superficie [12]. Además, ZnO es un material sensible utilizado en el primer sensor de gas basado en metalóxidos [13]. Si el quimiresistor es de nanohilos, se podría reducir la resistencia eléctrica del sensor en comparación con los preparados a partir de nanopartículas, y mostrar gran superficie específica expuesta al gas. El crecimiento de estos nanohilos sobre el sustrato de medida con electrodos ya emplazados evitan una compleja manipulación de los

nanohilos con sofisticados y caros equipamientos. Esta es una gran ventaja para reducir el coste de fabricación del sensor de gas, tanto para prototipos como para productos comerciales, y manteniendo las ventajas de los nanohilos.

4.2 Desarrollo experimental

En este apartado vamos a describir el procedimiento experimental que se ha seguido para la fabricación del sustrato sensor para la preparación de los nanohilos ZnO crecidos por CVD. El sustrato se ha fabricado con la tecnología HTCC, desde el material en polvo hasta la conexión en el zocalo TO.

4.2.1 Fabricación de la cinta en verde de Alúmina

La mezcla de polvo de Al_2O_3 en un solvente con diferentes aditivos orgánicos permite obtener una barbotina que es apta para el colaje en cinta por el método del “doctor blade” sobre un film polimérico que actual de “carrier” o soporte de colado y finalmente conseguir un sustrato flexible hecho de cerámica. Este sustrato es también llamado “green tape” y está preparado para ser utilizado a lo largo del proceso de fabricación de “high temperatura co-fired ceramics” (HTCC).

Material	Partes	Fabricante
Dispersión		
Alumina AES 11	68,2	Sumitomo
Agua (<i>solvente</i>)	14	-
D3005 (<i>surfactante</i>)	0,4	Rohm&Haas
PEG 400 (<i>plastificante</i>)	2	Panreac
k-1012 (<i>antiespumante</i>)	0,1	Z&S
Homogenización		
B1000 (<i>Ligante</i>)	15	Rohm&Haas
T5000 (<i>espesante</i>)	0,3	Rohm&Haas

Tabla 2. Composición de la barbotina

La formulación de la barbotina como ya hemos explicado es compleja; muchos aditivos diferentes están presentes en la formulación. Dispersantes, ligantes, plastificantes, lubricantes, agentes antiespumantes, espesantes y homogeneizadores se pueden presentar en la formulación. La barbotina de Alumina se ha realizado siguiendo un proceso de dos etapas: una primera etapa de dispersión y una segunda etapa de homogeneización.

En la etapa de dispersión, el polvo de alúmina, el agua y el dispersante son mezclados en un molino de bolas gravitatorio. El dispersante que se ha escogido es un polimetilacrilato de amonio comercial de la marca Rohm and Haas. Este compuesto es un polielectrolito aniónico a lo largo de toda la cadena y que por tanto se pliega a lo largo de la superficie partícula recubriéndola. La doble capa de carga que genera entorno a la partícula y la repulsión estérica mantienen las partículas en suspensión en el medio solvente.

4.2.1.1 Medidas de la estabilidad electrostática

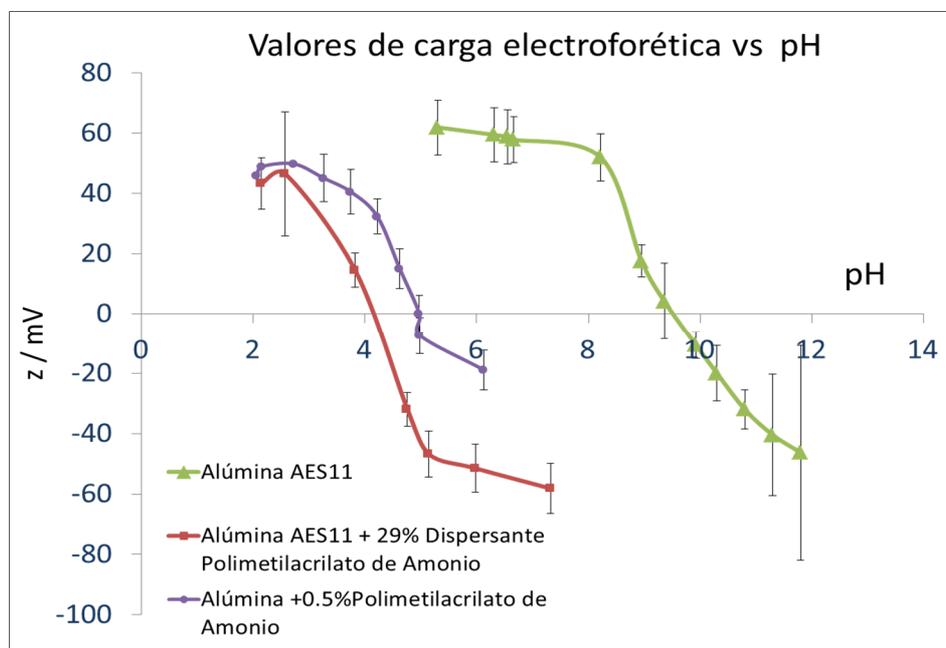


Figura 1. Curvas de potencial zeta para diferentes suspensiones de polvo de alúmina en agua.

Las medidas de potencial zeta permiten evaluar la eficacia del dispersante y ayuda a determinar la cantidad óptima del mismo. Para interpretar estos resultados y trasladarlos a la la barbotina hemos de conocer el medio en el que se encuentra. Las barbotinas de Alúmina que se han realizado presentan un pH alrededor de 9. En este pH, según nos muestran los valores de carga electroforética se puede deducir que el polvo por si mismo no es estable. En cambio la adición del dispersante desplaza la curva y si extrapolamos las curvas para los valores de pH de trabajo, vemos que ya con pequeñas adiciones de dispersante la barbotina ya es estable. Si comparamos las distintas concentraciones de dispersante, éstas afectan en dos sentidos, desplazando más la

curva has un valor que podríamos denominar iep de la partícula totalmente recubierta de dispersante, y aumentando la carga de la superficie. Por tanto la adición de cantidades mayores de dispersante no va a producir ningún efecto.

4.2.1.2 Medidas de absorción del dispersante

Las medidas de absorción se han evaluado empleando el método de separación de soluciones [14]. Para estas medidas se han estabilizado suspensiones de la alúmina con diferentes concentraciones de dispersante, una vez estabilizadas se han centrifugado y se han analizado los sobrenadantes a través de un analizador de concentraciones orgánicas en el medio, Total Organic Carbon, técnica realizada con un TOC analyzer DC190 Rosemont analytical Co. La comparación de los resultados obtenidos con blancos de las mismas concentraciones nos permite determinar el porcentaje de polielectrolito absorbido en la superficie de la carga sólida. Esto a su vez nos permite conocer la cantidad de dispersante disuelto en el agua y por tanto el rendimiento para cada una de las concentraciones.

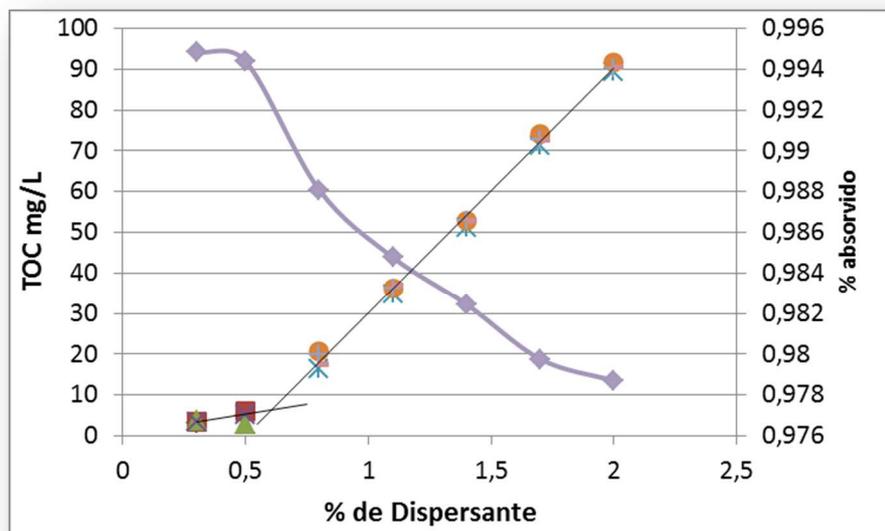


Figura 2. Medidas de absorción del dispersante en las suspensiones de alúmina.

La Figura 2 muestra los resultados obtenidos y como a partir de 0,5% de dispersante el rendimiento empieza a descender de una forma más pronunciada. Este resultado es bastante consistente con los resultados

de potencial Z y con los resultados como veremos más adelante de viscosidad y sedimentación.

4.2.1.3 Medidas de viscosidad de las barbotinas

El aumento de la caga en superficie y el desplazamiento de la curva se pueden relacionar con los descensos abruptos en la viscosidad de la barbotina hasta el mínimo que se puede asociar al recubrimiento total o prácticamente total de la superficie. Por su parte el exceso de dispersante conlleva una suave subida de la viscosidad relacionada con la interacción estérica de las partículas y el exceso de dispersante.

Estos efectos nos permiten conseguir suspensiones coloidales con una gran carga de sólido manteniendo una respuesta reológica similar a la del agua. Con esta alúmina la relación polvo/agua es 83/17 partes. Los parámetros más importantes para mantener baja viscosidad que se tienen que estudiar son la concentración de surfactante y la carga de sólidos.

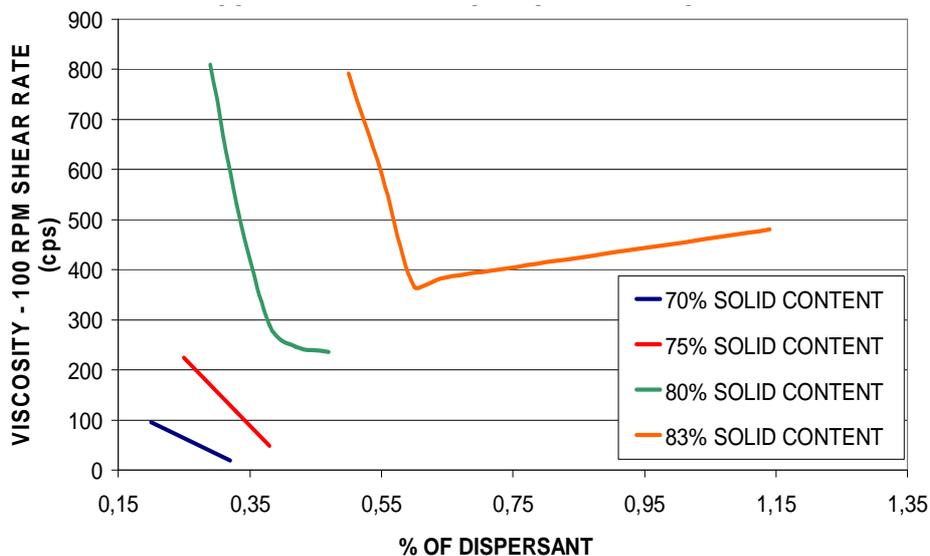


Figura 3. El gráfico muestra la influencia del dispersante y contenido en sólidos en la viscosidad de la barbotina.

Los medidas de potencial zeta y viscosidad con plenamente consistentes entre si. Con una pequeña adición de dispersante ya se consigue la dispersión de la alumina. Observamos que las curvas de potencial zeta con 0,5% de dispersante ya son prácticamente idénticas a la del 29% de dispersante (una auténtica exageración para las propiedades de la alúmina).

En la etapa de homogeneización hemos añadido a la formulación el resto de componentes. La naturaleza del ligante es el factor más importante del resto de aditivos. En esta formulación hemos escogido una emulsión en agua de un polímero poliacrílico. La selección de este polímero se basa en su baja temperatura de transición vítrea (T_g), por debajo de 0°C y la posibilidad de entrecruzarse "crosslinkability". La baja T_g proporciona flexibilidad a la cinta en verde de cerámica y la posibilidad de entrecruzarse proporciona resistencia mecánica. Por tal de preservar las propiedades del ligante el proceso debe realizarse en unas condiciones muy delicadas de baja energía por las que es conveniente retirar el medio de bolas y reducir la velocidad de rotación. Tan importante como la energía es el pH de la barbotina, la estabilidad de la emulsión del ligante se mantiene en un rango de pH y por tanto el de la barbotina ha de estar dentro. Al final de esta segunda etapa la formulación de la barbotina mantiene cerca de un 65% en peso de carga de sólidos, es decir, de alúmina.

Finalmente, justo antes del colado, se añade un proceso de desaireado que permite retirar el aire introducido en la borbotina en los procesos previos.

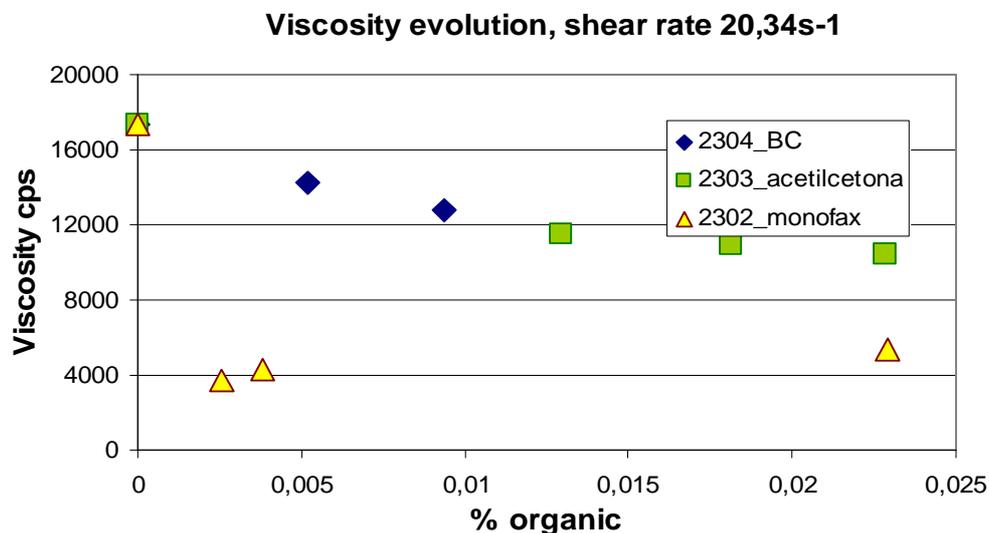


Figura 4. Influencia del dispersante y el solvente en la viscosidad de la tinta.

Cuando esta formulación ha sido colada satisfactoriamente se pueden obtener más de 100m de largo por 250mm de ancho y con espesores de 50 micras a 250micras.

4.2.2 Formulación de tintas

Al igual que en la formulación de las barbotinas, en las formulaciones de tintas, la reología es uno de los parámetros de diseño más importantes. La cantidad de componentes en las tintas es usualmente menor que en las babotinas. El disolvente, el ligante junto con algún dispersante son los tres elementos básicos a añadir al polvo de tinta.

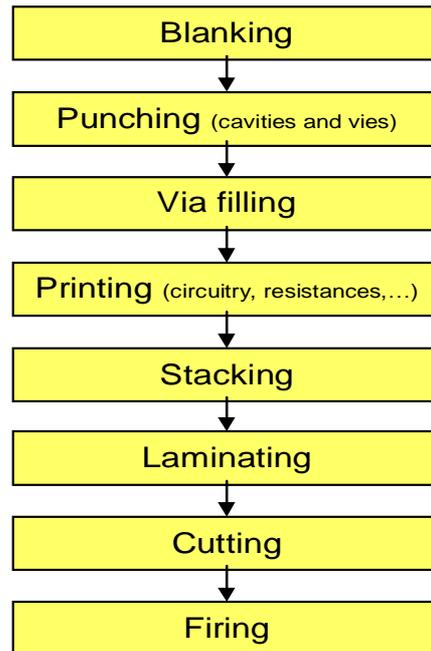


Figura 5. Etapas del proceso de HTCC.

Las propiedades buscadas en el solvente para tintas son completamente diferentes de las de los solventes para barbotinas, mientras los solventes para barbotinas tienen que evaporar fácilmente, los solventes en las tintas se seleccionan por la alta temperatura de su punto de evaporación o "flashpoint temperature", puesto que el proceso serigráfico implica largos tiempos de exposición de las tintas a la evaporación de los solventes y es necesario mantener sus propiedades reológicas a fin de mantener un proceso estable. Solventes como el terpineol o el butil carbitol son ejemplos muy comunes en las formulaciones comerciales. El ligante en estas formulaciones tiene que ser soluble a los solventes orgánicos, su función es proveer resistencia y adhesión después del secado, pero también juega un papel relevante en la obtención de las óptimas propiedades reológicas, ya que

modifica la viscosidad, principalmente para altos regímenes de cizalla. En este caso el ligante empleado es la etil celulosa. Por último, el dispersante permite alcanzar altas cargas de sólidos al igual que en las barbotinas. Para nuestras tintas, estamos añadiendo un tipo de fosfato ester, es un dispersante aniónico anfifílico, es decir con una parte polar, que se une a las partículas y una parte apolar que se disuelve en el solvente orgánico.

Para los dispositivos HTCC hemos formulados dos tintas diferentes: una para la metalización de los circuitos y otra para las conexiones intre capas. Ambos están basados en platino pero las proporciones de los componentes son muy distintas debido a las diferentes necesidades de cada aplicación.

4.2.3 Fabricación del sustrato sensor

Una vez hemos obtenido el sustrato en verde y se han elaborado las tintas podemos empezar la fabricación del sustrato sensor. La tecnología aplicada es la HTCC, ya que el material base es la alúmina y necesita ser sinterizada a más de 1500°C.

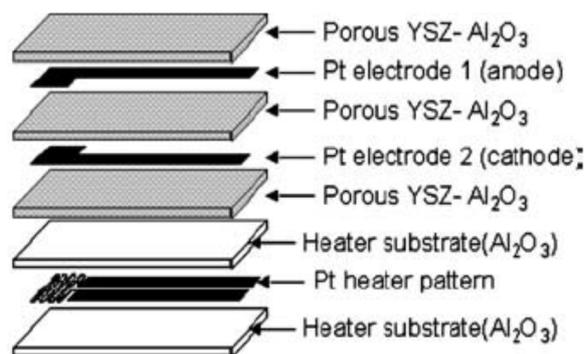


Figura 6. Estructura multicapa de un sensor lambda fabricado por la tecnología HTCC.

En el presente trabajo, los sensores se han fabricado a partir del siguiente proceso: La bobina de "tape" se ha cortado en hojas cuadradas de tamaño 8"x8", con un programa de dibujo asistido por ordenador CAD se han definido las vías, los fiduciales (marcas de alineación de la

máscara) así como los circuitos que se han de serigrafiar para cada una de las capas. En cada sustrato se compone de 36 sensores. Las vías de interconexión eléctrica entre capas son de 0,1mm de diámetro y se han troquelado con un sistema de mecánico de punzonado. El proceso de llenado de vías es llevado a cabo con una máscara metálica en una máquina de serigrafía. Hemos usado un cermet (compuesto cerámica-metal) compuesto por Pt y alúmina para llenar vías. El calefactor, el sensor de temperatura y los electrodos han sido serigrafados con una máquina de pantallas de serigrafía. Con las hojas ya procesadas se ha realizado el apilado de cada una de las hojas con un equipo de apilado asistido por visión artificial que garantiza el éxito del proceso y el posterior laminado del conjunto. Para el laminado se ha utilizado una prensa isostática, la presión con la que se ha procesado ha sido 4500 psi y la temperatura 75°C. El siguiente paso es el corte de los sensores individualmente o singularización de los dispositivos. Como la cerámica no ha sido aún sinterizada es fácil cortarla o precortarla hasta la profundidad justa para que tras el sinterizado se puedan separar manualmente con una simple fuerza de flexión. Finalmente la última etapa es el sinterizado o cocido a alta temperatura. La temperatura de sinterizado al tratarse de alúmina de alta pureza ha sido de unos 1550°C.

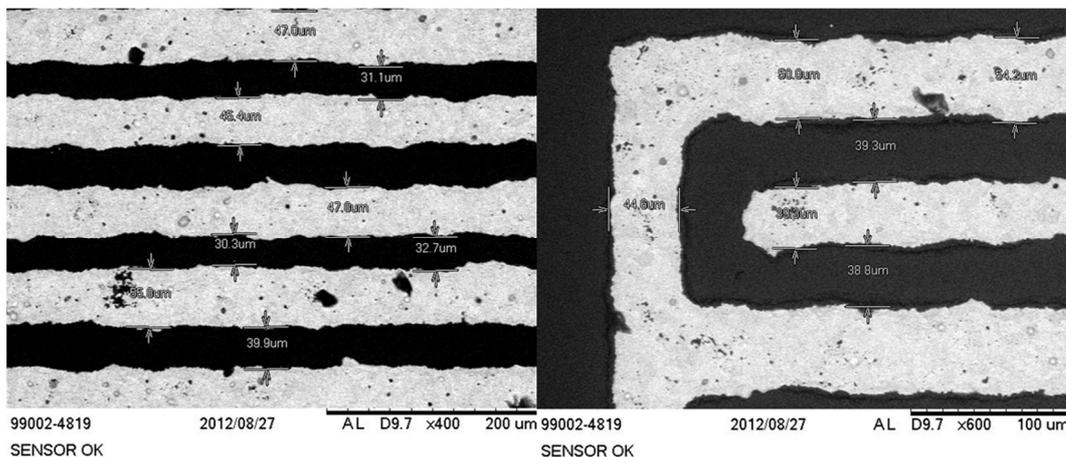


Figura 7. Imágenes de SEM con Retrodispersados. Detalles de la calidad de la serigrafías de los circuitos. En este caso de los electrodos interdigitados.

La estructura del sensor está compuesta por 4 capas: La capa externa es el circuito que forma los electrodos y los pads para las conexiones, esta capa esta hecha de Pt. La segunda capa es la primera hoja en verde de Alúmina. La hoja está taladrada por unas interconexiones

metálicas que permiten transmitir la señal y la corriente a la capa interior de circuitos, que es la tercera capa. Esta tercera capa está compuesta por los circuitos calefactores y de medida de la temperatura. La forma de meandros del calefactor se ha diseñado para conseguir una mayor homogeneidad de la temperatura en el centro del sustrato, Este circuito también está realizado en Pt. La última capa es la segunda hoja de alúmina, su función es aislar el calefactor y mejorar la durabilidad de este elemento.

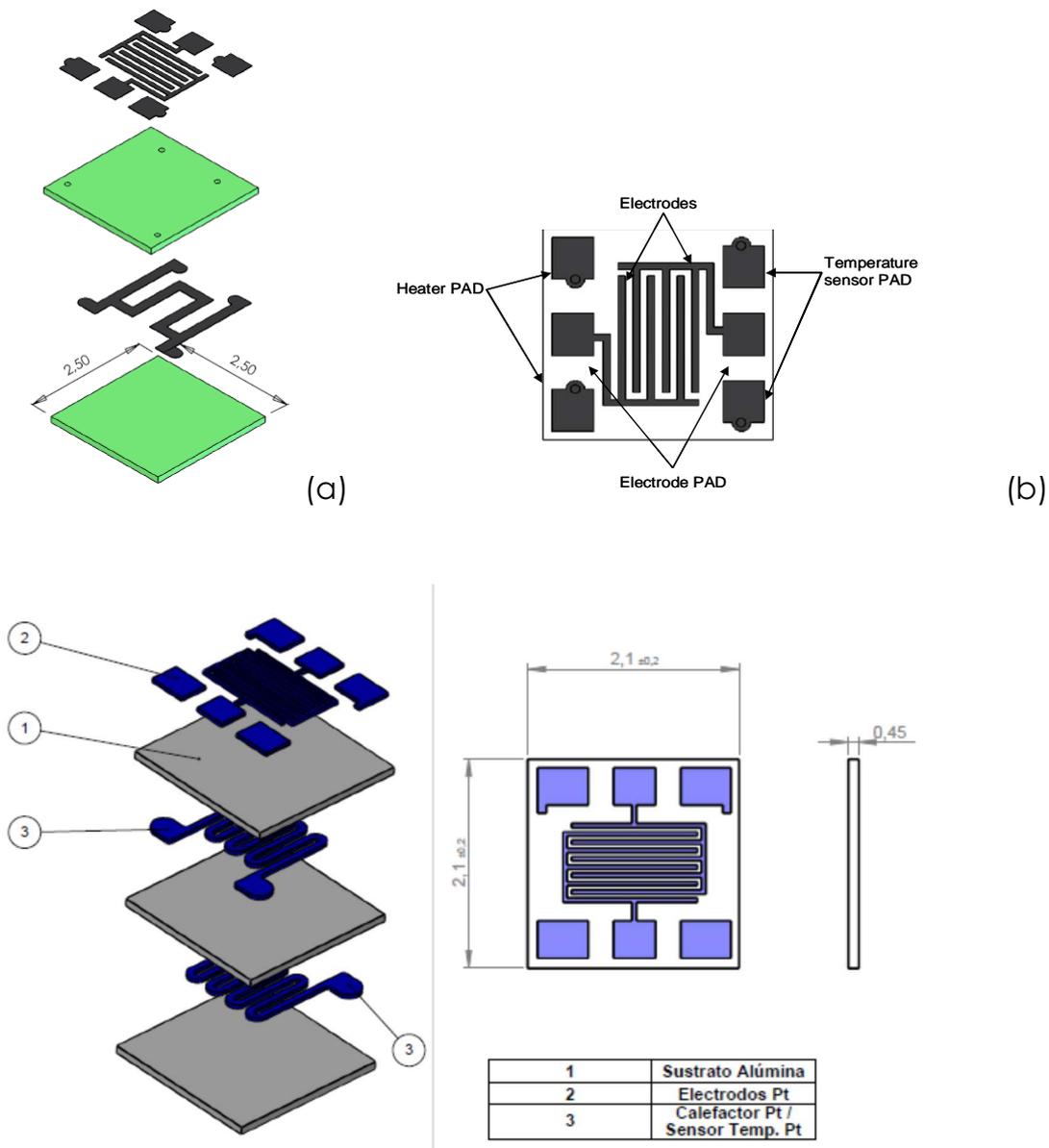


Figura 8. (a) Estructura del sensor, dos capas de "tape" y dos circuitos serigrafados. Dimensiones del sustrato antes de sinterizar. (b) Descripción funcional de la capa externa. (c) Estructura de un segundo diseño más avanzado del sustrato. Se han separado los circuitos calefactor y de medida de la temperatura.

La medida de la temperatura está basada en la diferencia de voltaje que tengo en una parte del meandro del calefactor y, como el material es Pt y es conocido el coeficiente térmico de la resistividad, podemos fácilmente estimar la temperatura del sustrato. Esta forma de determinar la temperatura de trabajo ya ha sido utilizada por otros investigadores [15].

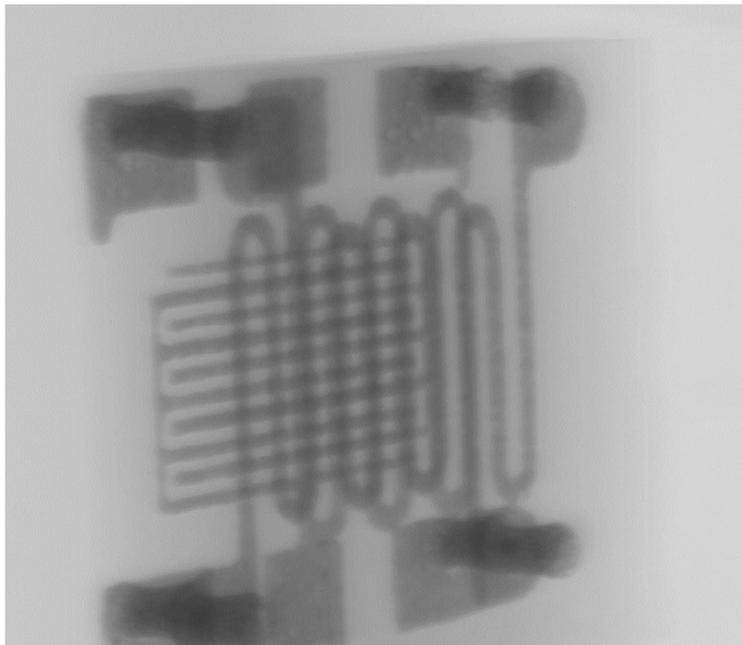


Figura 9. Imagen de RX de un sustrato versión avanzada. Se observan las diferentes pistas y las vía metalizadas de conducción eléctrica. Imagen obtenida con un equipo de inspección de Rayos X (Metris 160KV).

4.2.4 Siembra del coloide

La siembra de las nanopartículas puede ser realizada por diferentes métodos, más o menos complejos y más o menos precisos. Uno de ellos puede ser la siembra con un breve sputtering de Au, pero este método no permite controlar ni el tamaño de las partículas ni la posición. Aunque si añades una máscara puedes determinar el área de siembra. Otra posibilidad la utilización de un equipo de Focused ion beam (FIB) [16], este proceso es mucho más preciso pero también mucho más complejo y caro. El método que nosotros hemos escogido para la siembra de Au es el micro dispensado de una suspensión coloidal de nanopartículas de Au. Este procedimiento no es en absoluto complejo, requiere de un equipo extremadamente sencillo y económico, permitiendo determinar un área más o menos precisa de siembra,

siendo esta baja precisión lateral una de las mayores desventajas observadas del método. Sin embargo el control del tamaño de las nanopartículas es muy preciso ya que viene dado por la propia suspensión coloidal. En nuestro estudio, hemos utilizado dos suspensiones de tamaños diferentes: 20nm and 5nm.

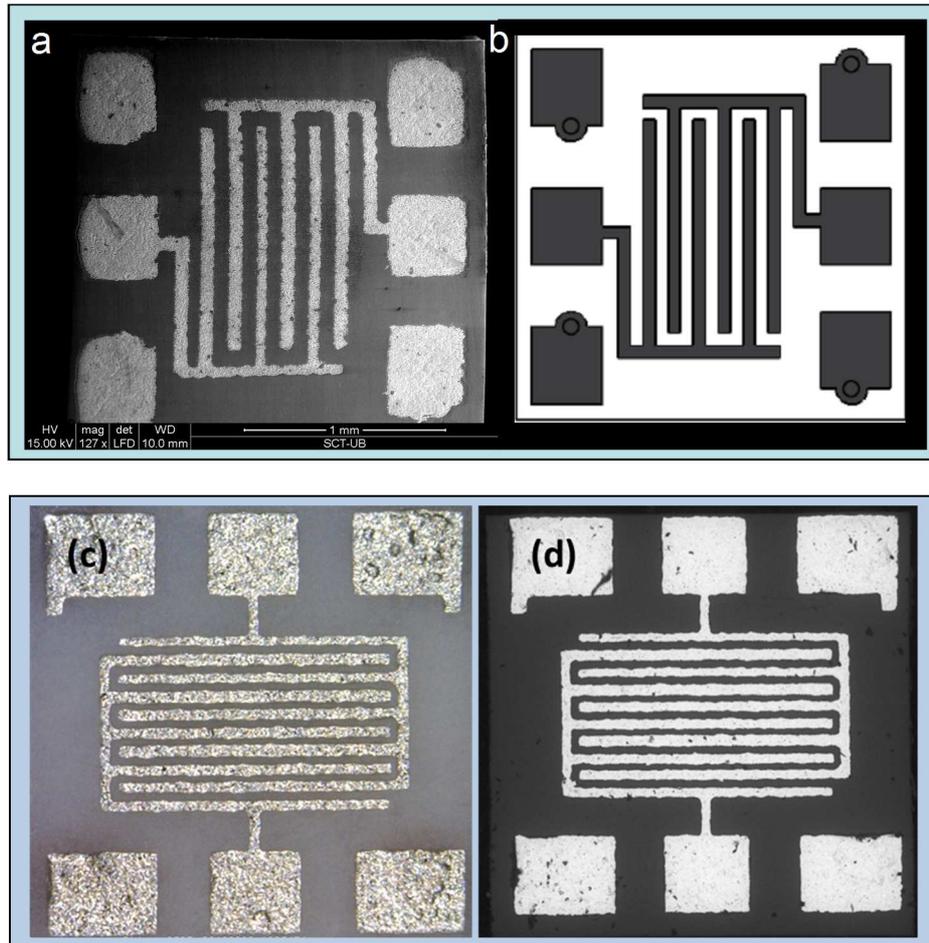


Figura 7. (a) Imagen SEM de un sustrato sensor SEM. Quanta 200 – FEI. En condiciones de bajo vacio y sin preparación superficial. (b) Diseño CAD del sustrato. (c) Imagen òptica diseño avanzado (d) Imagen de Retrodispersados de un SEM.

La suspensión coloidal de Au se ha mezclado con diferentes solventes: etanol, polietilen glicol 200 y 1,2-propanodiol. Y en diferentes proporciones: 1:10 coloide-solvente, 1:2 y 1:1. El tamaño de las gotas dispensadas puede ser controlado por el dispensador microfluídico [17]; se han dispensado gotas de tamaños entre 300micras hasta 1mm. El equipo de dispensación microfluídica está compuresto por un microscopio óptico, que ayuda a la selección de la zona de dispensación, y un dispensador microfluídico manual. La gota es dispensada a través de una aguja capilar. El proceso de secado

depende del solvente, para coloides con etanol, el secado se ha realizado a temperatura ambiente, para el 1,2-propanodiol ha sido necesario subir la temperatura de secado hasta los 75°C y para el polietilen glicol 200 esta temperatura ha alcanzado los 150°C. Esta temperatura es un problema ya que el coloide seca más rápido que el solvente.



Figura 10. Equipo de dispensación microfluídica.

El uso de etanol y 1,2-propanodiol modifica la reología de la mezcla coloidal y su tensión superficial. El 1,2-propanodiol incrementa esta característica respecto al etanol.



Figura 11. Zocalo de conexión y "wire ball bonding" sobre los pads de Platino.

4.2.5 Crecimiento de los nanohilos de ZnO

El método de crecimiento de los hilos de ZnO es la deposición en fase vapor o, como es conocido en inglés, chemical vapour deposition (CVD). Una mezcla de polvo de ZnO junto con polvo de grafito en una relación de 7:1 es introducida en un horno tubular y calentado hasta 900°C. Los sustratos con las semillas de Au son previamente emplazados en la zona central del horno donde la temperatura es 900°C. Durante el tratamiento una atmósfera de Argón (400ml/min) inunda el tubo de cuarzo del horno. El Argón tiene dos funciones: es el gas portador y es la atmósfera protectora [5]. La temperatura descompone el polvo de ZnO, los elementos son transportados por el flujo de Argón hasta los sustratos, donde las nanopartículas de Au actúan como semillas para el crecimiento de las nuevas estructuras nanométricas del ZnO. El rol del grafito es fundamental, ya que modifica el equilibrio termodinámico de las reacciones concurrentes que suceden durante la sublimación favoreciendo el crecimiento de ZnO.

El crecimiento del ZnO empieza en la interfase vapor-liquido-sólido del sustrato-Au. Esta interpretación viene corroborada por el hecho de que los nanohilos exhiben en el extremo superior una nanopartícula de Au. El crecimiento de los nanohilos se ha realizado sobre tres materiales diferentes, dos cerámicas y un metal: YSZ 5%M (Yttria Stabilized Zirconia), Alúmina y Platino. Todos estos materiales se han preparado en dos texturas, una lisa y otra rugosa. La principal razón era evaluar la posibilidad de controlar la siembra y controlar el crecimiento a través de las propiedades del sustrato, pero los primeros resultados sugieren que es necesario investigar con mucho más detenimiento el material y la rugosidad de sus superficies y como ellos podrían modificar el crecimiento de los nanohilos.

4.2.6 Zócalo de Conexión TO

El sustrato sensor se ha ubicado en un zócalo de conexión de tipo TO para poderlo probar, por ejemplo en un banco de test de sensores de gases. La conexión eléctrica entre los PADs del sensor y los pines del zócalo se ha realizado con hilos de oro de 25micras de diámetro. La tecnología utilizada ha sido la denominada "wire ball bonding" que está ampliamente extendida para la conexión de circuitos integrados en sus encapsulados. Los principales parámetros de las técnicas de

“wire bonding” son la presión, la energía de ultrasonidos y el tiempo de aplicación. La fricción provocada por movimiento por ultrasonidos genera la suficiente temperatura en la zona de contacto para fundir los metales en contacto. En el caso del “ball wire bonding” el extremo del hilo es fundido tomando una forma de bola en la punta del cabezal antes de poner en contacto con el metal del pad del sustrato. En este caso la temperatura es también un importante parámetro a determinar para conseguir una buena unión.

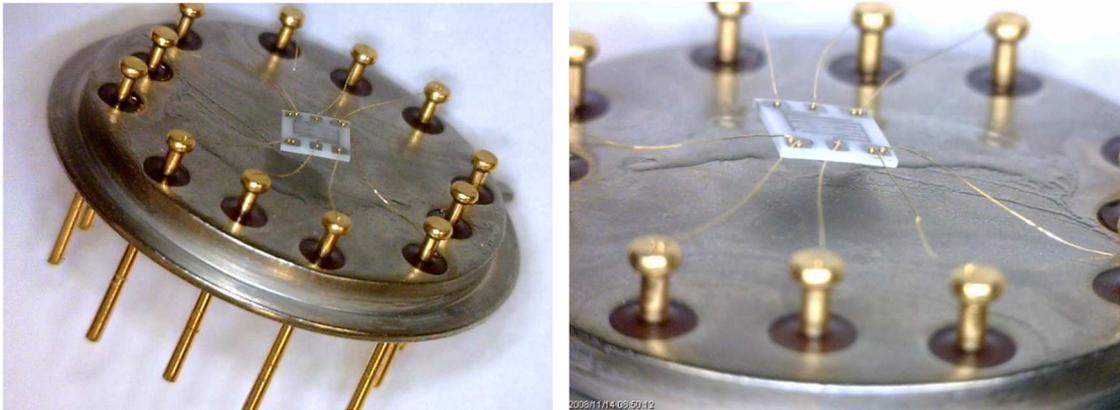


Figura 12. Imágenes del montaje de los sensores sobre el zocalo TO. Los sensores están suspendidos en el aire a través de los hilos de oro de bonding.

4.3 Caracterización

Los resultados se pueden dividir en dos partes: El sustrato sensor, mostrando sus características; y el crecimiento de los nanohilos en función de las diferentes condiciones de crecimiento.

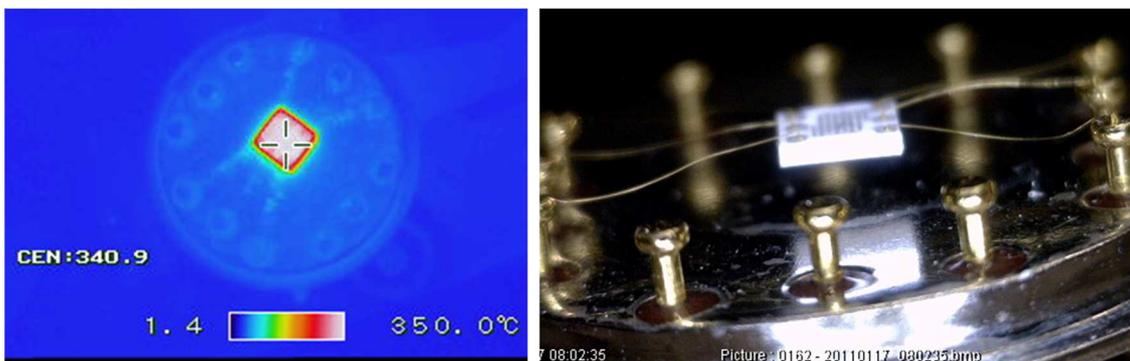


Figura 13. Imágenes del sensor montado en el zocalo. En la imagen de la izquierda de infrarrojos.

4.3.1 Sustrato sensor

El sustrato sensor ha sido fabricado satisfactoriamente: 2mm x 2mm x 0.3mm son las dimensiones finales, los electrodos tienen 65 micras de ancho de pista y el espacio entre dos pistas es de la misma dimensión. El diámetro de las vías de conexión eléctrica es de 80 micras después del sinterizado y el área de los pads es de 300micras.

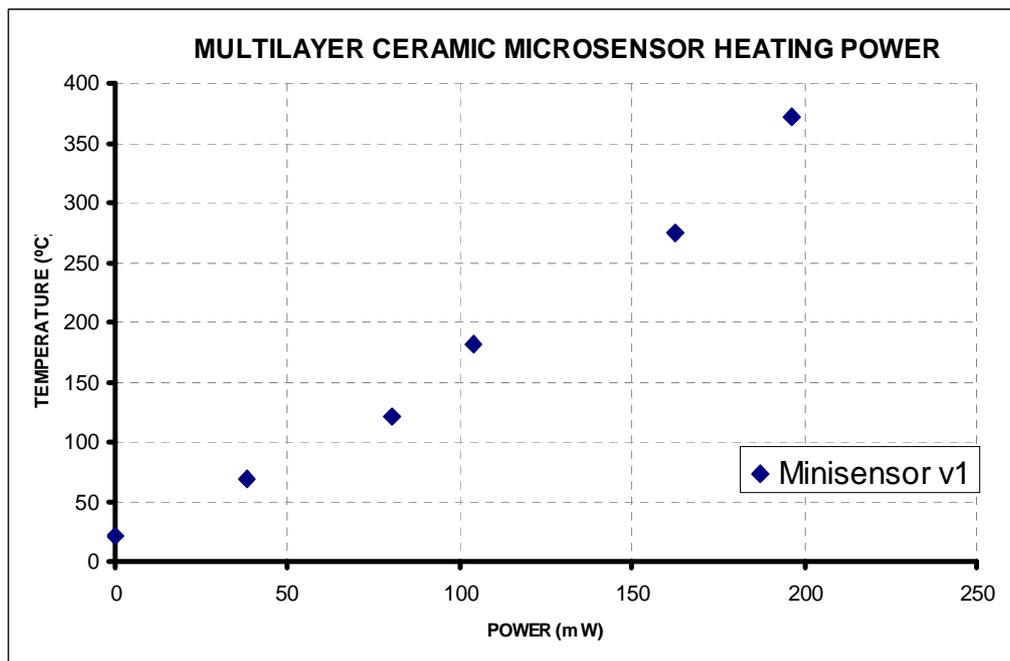


Figura 14. El gráfico muestra la relación entre las temperaturas alcanzadas por los sustratos sensores y la potencia aplicada.

Una vez fabricados los sensores y montados sobre zócalos TO se han caracterizado termoeléctricamente. Para ello, se han aplicado diferentes potencias y se ha comprobado la temperatura alcanzada en el centro del sustrato a través del sensor de temperatura integrado en los sustratos. Los resultados muestran un consumo de 200mW para alcanzar los 400°C. Este consumo se puede considerar bajo, y adecuado para ciertas aplicaciones no muy críticas, aunque por encima de los sensores fabricados con tecnologías microelectrónicas y de menor tamaño.

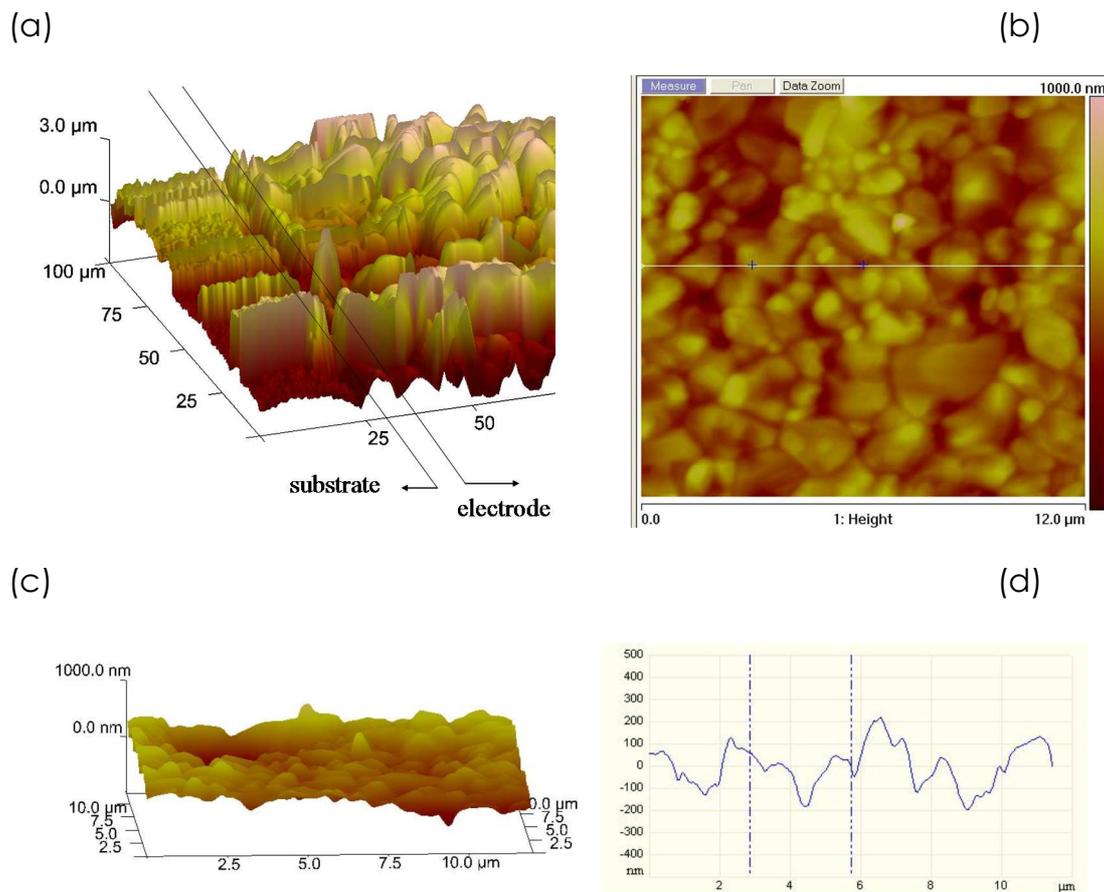


Figura 15. Imágenes de AFM. (a) Escalón de la transición entre el sustrato de alúmina y la pista de platino. (b,c) Sustrato de alúmina (d) Perfil de rugosidad del sustrato de alúmina.

Hemos estudiado la rugosidad superficial del sustrato y especialmente la etapa de serigrafía de los electrodos. El estudio ha sido realizado con un microscopio de fuerzas atómicas (AFM), ver la figura 9. Se han comprobado diferentes áreas del sustrato, los electrodos y las transiciones entre electrodos y el sustrato. Existen diferentes parámetros para definir la rugosidad, hemos escogido dos valores: Ra o rugosidad absoluta que determina la máxima profundidad desde un nivel medio, el valor Ra obtenido es de 208nm; y el segundo parámetro es Rms o rugosidad media que cuantifica la desviación media del perfil a la línea media, en este caso el valor de Rms obtenido es 49nm. Estos resultados muestran una rugosidad nanométrica, y por tanto parece posible afirmar que la alumina posee una superficie lisa.

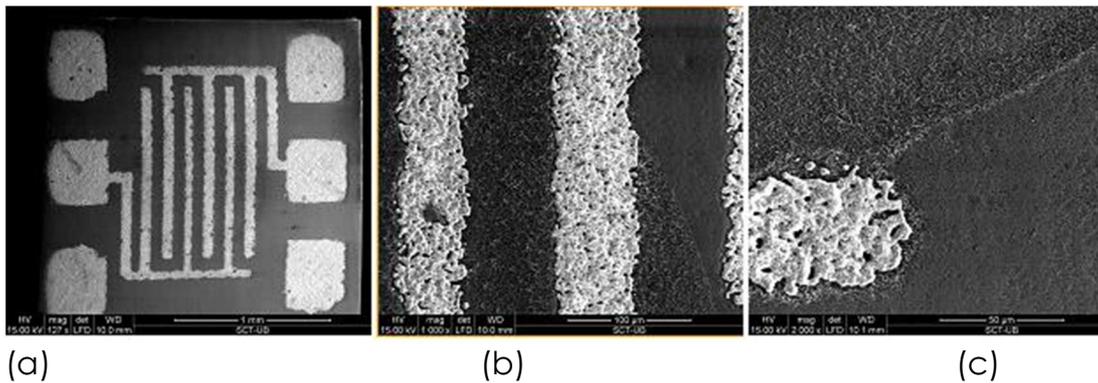


Figura 16. Imágenes de SEM images del sustrato sensor. El coloide utilizado es 1:1 nanopartículas de 5nm de Au: etanol. (a) Vista general. (b) Detalle a 1.000 aumentos. (c) Detalle a 2.000 aumentos.

4.3.2 Crecimiento de los nanohilos de ZnO

Fuera del objetivo de este trabajo está el estudio y la caracterización de los parámetros que controlan el proceso de CVD y cómo ellos afectan al resultado final. En realidad se ha aprovechado el trabajo que ha desarrollado previamente en este campo el grupo de investigación EME (Enginyeria i Materials Electrònics) de la Universitat de Barcelona. Ellos han puesto a punto el proceso de CVD para el crecimiento de nanohilos de ZnO que nos asegura unos resultados satisfactorios.

El crecimiento de los nanohilos que hemos realizado sobre el sustrato sensor muestra una area definida de crecimiento que corresponde a la extensión de la gota dispensada de coloide (figura 13). El crecimiento de los nanohilos se puede observar en los dos materiales de sensor, el platino y la alumina, sin un borde marcado entre ambos materiales. La densidad de los nanohilos depende de la relación solvent-coloide, tan y como cabe esperar segun los trabajos previos del grupo de investigación EME. Los coloides más disueltos obtienen menores densidades de crecimiento de nanohilos.

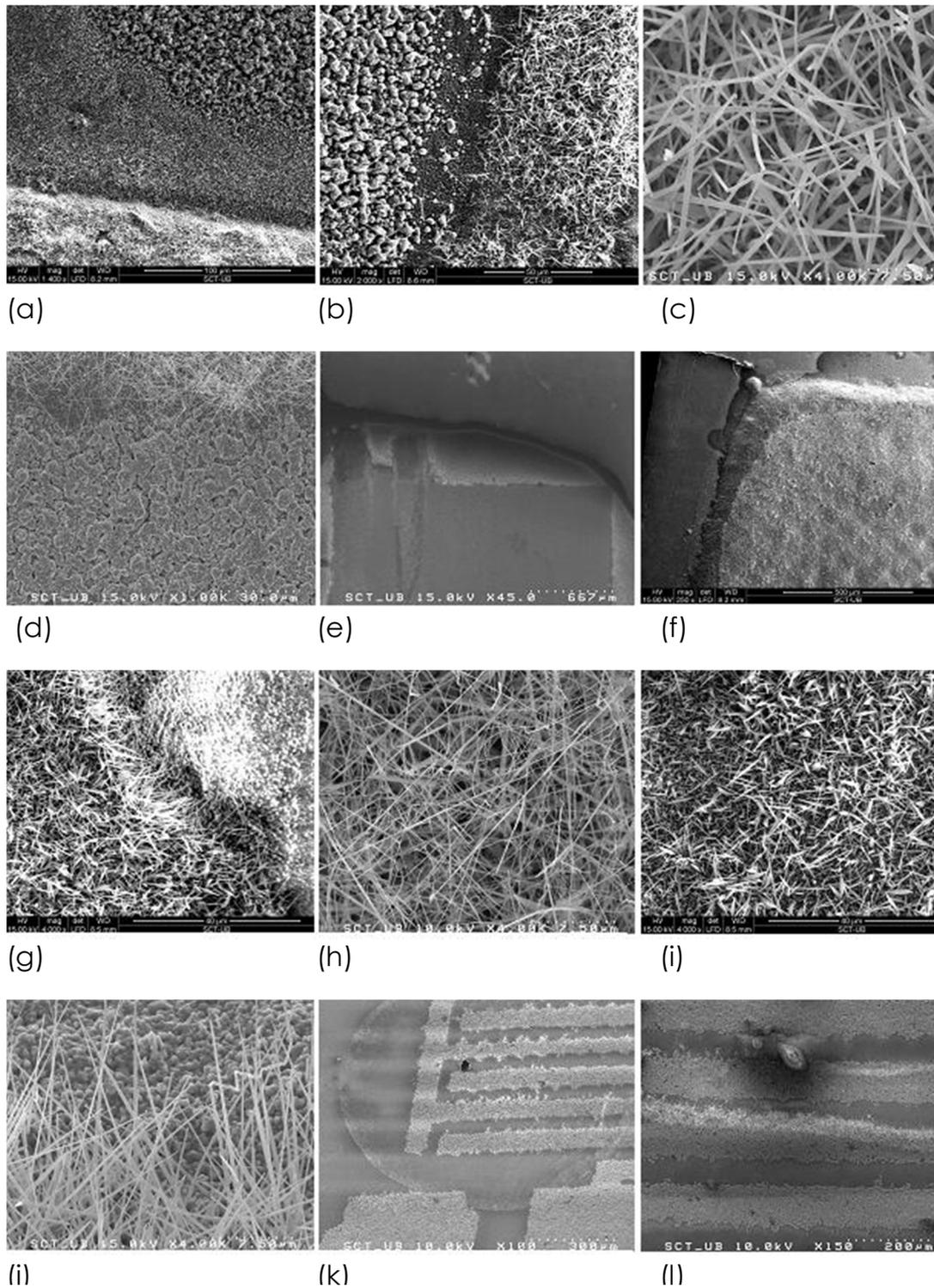


Figura 17. Imágenes de SEM de pruebas de crecimiento. (a) Crec. en tres materiales: Pt rugoso, YSZ rugosa e YSZ liso. (b) Det. del borde de crec. en el Pt rugoso (c) Crec. corresp. a 1:2 de coloide 20nm:1,2 propanodiol en YSZ rugoso. (d) Crec. corresp. a 1:2 de coloide 20nm:1,2 propanodiol. (e) Vista gen. del Pt rugoso. (f) Vista gen. del YSZ rugoso. (g) Det. del borde de crec. en YSZ rugoso. (h) Crecimiento corresp. a 1:2 sobre YSZ rugoso. de col. 20nm:1,2 propanodiol en YSZ rugoso. (i) Crec. corresp. a 1:1 col. de

5nm: etanol (k) Crec. corresp. a 1:2 de col. 20nm:1,2 propanodiol en sustrato sensor (Pt liso y alúmina lisa). (l) Det. del crec. en el extremo de la gota dispensada.

En referencia a la suspensión coloidal de Au, las nanopartículas de 5nm y 20nm muestran resultados similares sobre las superficies rugosas de Alúmina o YSZ, pero en las superficies lisas de estos materiales las nanopartículas de 20nm han dado resultados muy inhomogeneos. Una gran densidad de crecimiento de está presente en los bordes de la gota dispensada y va descendiendo su densidad a medida que nos desplazamos al área central de la gota. Teniendo en cuenta el tamaño de la gota, el crecimiento de los nanohilos ha exhibido resultados inhomogeneos y menor densidad cuando hemos dispensado gotas pequeñas que cuando se trataba de gotas grandes.

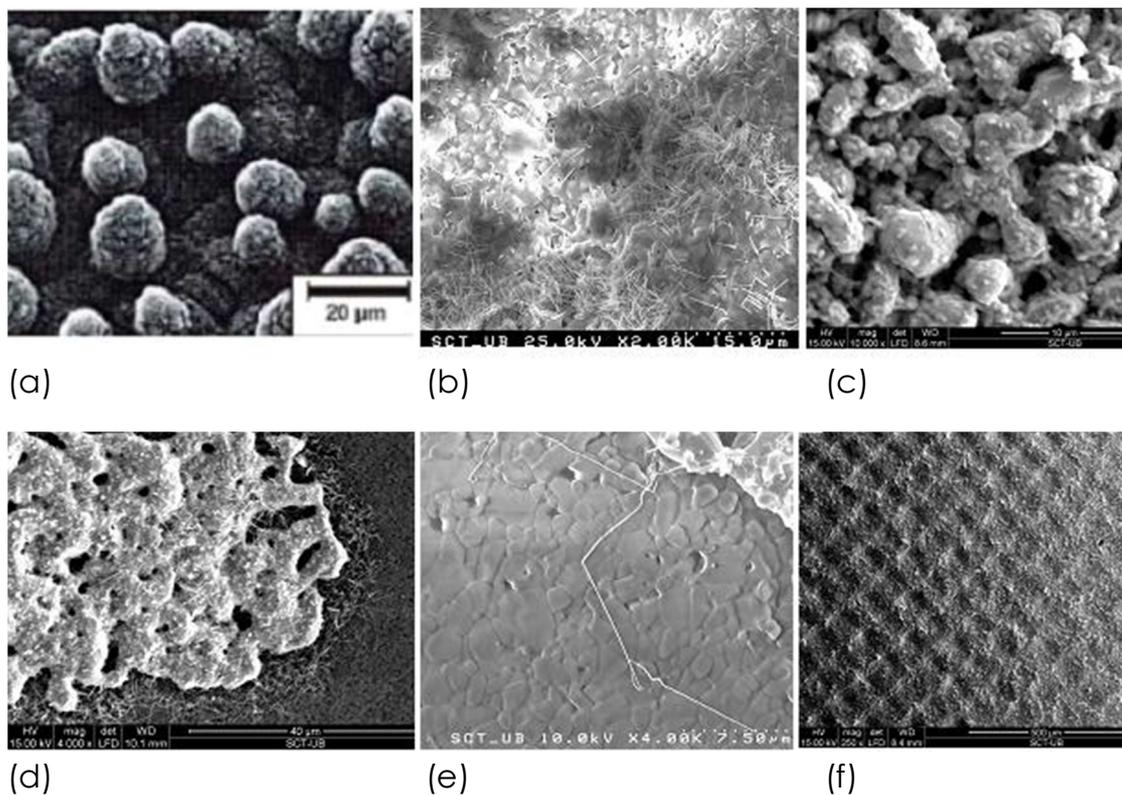


Figura 15. (a) Imagen de SEM image de una flor de loto. (b) Imagen de FE-SEM de la superficie rugosa de YSZ. (c) Imagen de SEM de la superficie rugosa de Pt. (d) Imagen de SEM de la superficie lisa del Pt. (e) Imágen de FE-SEM las superficie lisa de la Alúmina. (f) Textura de la superficie de YSZ obtenida por serigrafía.

El diámetro de los nanohilos no muestran clara relación con el tamaño del diámetro de las nanopartículas de Au, incluso cuando las siembras

son de gran densidad las nanoestructuras de ZnO son diferentes, obteniéndose nanorods y nanoestructuras lamelares.

En el caso de los sustratos de platino con una textura rugosa no hemos observado el crecimiento de nanohilos de ZnO en el área en el que se ha dispensado la gota, sin embargo, un crecimiento muy vigoroso de nanohilos es presente fuera de los bordes de platino, fuera incluso del área dónde se había dispensado la gota. Por último se han dispensado gotos sobre sustratos con tres diferentes superficies: YSZ liso, YSZ rugoso y platino ruoso. El crecimiento de los nanohilos sobre las superficies de YSZ, en estructuras similares con independencia de la textura, pero, al igual que antes, no se han observado nanohilos sobre el platino rugoso.

4.4 Discusión

El crecimiento de los nanohilos ha mostrado diferentes resultados modificando algunos parámetros. En referencia al coloide de Au: el ratio de solvente, la naturaleza del mismo y la gota dispensada son parámetros que han modificado los resultados.

Respecto a la textura de la superficie del sustrato es interesante discutir sobre su efecto: El coloide, con independencia del solvente, moja moja muy bien la superficie del platino liso y el crecimiento posterior de los nanohilos es homogéneo sobre éste. Teniendo en cuenta estos resultados proponemos el bien conocido efecto de “flor de loto” para explicarlos. El efecto de “flor de loto” se basa en la interacción entre la superficie de un sólido y líquido, y es en conclusión un fenómeno de interfaces. Cuando una gota de agua toca la superficie de una hoja de loto, ambos, la hoja y el agua son envueltos por aire al mismo tiempo. Por tanto hay tres fases en contacto con cada uno – un sólido, un líquido y un gas. Las interacciones en el límite de la tres fases determinan la forma de la gota y como de bien o mal el liquido de extiende sobre la superficie del sólido, en otras palabras, la facilidad con la que se moja el sustrato sólido. Una forma de medir esto es el ángulo de contacto [18]. Atendiendo la teoría de mojado de superficies sólidas corrugadas, Johnson and Drettel (1964), para las superficies de baja energía la rugosidad promueve el secado. Por otra parte, para alta energía libre interfacial, la rugosidad en este caso facilita el mojado y el líquido se acumula en las rugosidades del sólido. Nuestros experimentos son explicados por la baja energía superficial del platino, cuando el

crecimiento de los nanohilos se consigue desde el borde del platino rugoso hasta fuera del área de dispensación.

En el caso de los otros materiales, Alúmina o YSZ, con superficies rugosas, la misma explicación puede darse si consideramos que la rugosidad alcanzada es menor que la del platino e insuficiente para considerarla de formas corrugadas. La figura 14 muestra como la rugosidad del platino es bastante similar a la superficie de la flor de loto, y sin embargo, como las superficies rugosas de la Alúmina y el YSZ son bastante diferentes.

El diagrama muestra una mancha de café con una línea de contacto. Se presentan las siguientes ecuaciones:

$$\nabla^2 \Phi = 0$$

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right|_{r=R} = 0, \quad \left. \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right|_{z=h} = 0$$

$$+ \dot{Z}_0 \eta - \frac{\partial \Phi}{\partial t} - \frac{\sigma}{\rho} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \tilde{X}_0 \cos \theta = 0,$$

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial z} = \frac{\partial \eta}{\partial t} - \frac{\partial \eta}{\partial r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \frac{\partial \eta}{\partial \theta} \frac{\partial \Phi}{\partial \theta}, \quad \text{en } z = \eta(r, \theta)$$

Figura 16. Imagen de una mancha de café. La mancha se ha obtenido de una taza de café sobre un papel.

El último resultado a discutir es la anormal homogeneidad en el crecimiento de nanohilos presente en algunos experimentos. El efecto de “mancha de café” podría explicar los resultados de estos experimentos. El efecto de la “mancha de café” es causado por las fuerzas que empujan las pequeñas partículas durante la evaporación de la gota a las fronteras de la misma en contacto con la superficie. La evaporación sucede más rápidamente en la línea de contacto del sólido-líquido, creando un flujo convectivo que expulsa las partículas suspendidas del líquido y las concentra en esta línea. Como el líquido que envuelve las partículas en la línea de contacto se evapora, las fuerzas capilares tienden a tirarlas juntas en una capa densa [19]. La física que está detrás de estos experimentos es esencialmente la misma, ver las figuras 10(k) y 10(l), y compare con la figura 15. Como estos resultados principalmente suceden en las superficies lisas y con las mezclas de coloide de 20nm: solvente, mientras que las mezclas de coloide de 5nm: solvente consiguen deposiciones distribuidas

homogéneamente sin los efectos de “mancha de café”, sugieren que la adición de solventes podría afectar la estabilidad coloidal en frente del proceso de secado.

4.5 Conclusiones

Este trabajo ha diseñado y provisto un sustrato sensor cerámico por la tecnología de fabricación HTCC, desde la formulación de la barbotina, las tintas hasta el cosinterizado y todo el proceso de definición. La plataforma de sustrato sensor puede ser una buena solución para muchas aplicaciones y pequeñas modificaciones pueden hacer la plataforma adecuada para otros tipos de materiales sensores y principios de medida, como por ejemplo sensores amperométricos. Nuevos trabajos de investigación basados en este diseño deberían explorar plataformas de materiales LTCC que podrían integrar componentes pasivos para la calibración y la medida, como divisores de voltaje o materiales compensadores de la temperatura ptc o ntc.

Una segunda meta, materiales nanoestructurados, en este caso nanohilos de ZnO han sido crecidos directamente sobre el sustrato sensor, en un área seleccionada del sustrato y sin diferencias de crecimiento en los dos materiales del sustrato. Dos efectos interesantes han sido analizados: La modificación de la textura del platino hacen que pase de un material con superficie fácilmente mojable a otra no mojable, efecto “flor de loto”. Y el tamaño de las nanopartículas de Au del coloide pueden condicionar los resultados de la siembra, efecto “mancha de café” presente con las nanopartículas de 20nm de diámetro.

Referencias

- [1] Jaroslaw Kita, "Hot plate gas sensors- Are ceramics better" *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 2, no.5, pp. 383–389, 2005.
- [2] Núria Ibáñez García, PhD. Thesis "Miniaturización de analizadores químicos mediante la tecnología LTCC", UAB, 2007.
- [3] M. Willander et al., "Fundamentals and properties of zinc oxide nanostructures: Optical and sensing applications", *Superlattices and Microstructures*, vol.43, pp. 352–361, 2008.
- [4] C. Ge et al., "Preparation and gas-sensing properties of Ce-doped ZnO thin-film sensors by dip-coating" ,*Materials Science and Engineering B* vol. 137, pp. 53–58, 2007.
- [5] W.L.Hughes, "Synthesis and characterization of ZnO Nanostructures for piezoelectric applications", These, Georgia Institute of Technology, 2006.
- [6] Korotcenkov, G. Metal oxides for solid gas sensors: what determines our choice? *Materials Science and Engineering B* 139, pp. 1–23, 2007.
- [7] G. Kenanakis et al. Ozone sensing properties of ZnO nanostructures grown by the aqueous chemical growth technique. *Sensors and Actuators B* 124 pp. 187–191, 2007.
- [8] Ge, C. et al. Preparation and gas sensing properties of Ce-doped ZnO thin-film sensors by dip-coating. *Materials Science and Engineering B* 137, pp. 53–58, 2007.
- [9] Rout, C.S., *Chem. Phys. Lett.* 2006, 418, 586-590 y 10.1016/j.cplett.2005.11.040., DOI.
- [10] Tien, L.C, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005, 8, G230-G232 y 10.1149/1.1979450., DOI.
- [11] Wang, H.T., *Appl. Phys. A.* 2005, 81, 1117-1119 y 10.1007/s00339-005-3310-5, DOI.

- [12] 12. C. de Julian Fernandez et al., *Sensors and Actuators B* 130 , pp. 531–537, 2008.
- [13] T.Seiyama, et al., “A new detector for gaseous components using semiconductive thin film”, *Anal. Chem.*, 34, pp. 1052-1053, 1964.
- [14] N.M. Rahaman. *Ceramic Processing and Sintering*. Ed. Marcel Dekker Inc. (2003)
- [15] R. Kulke et al.: “LTCC- Multilayer ceramic for sensor and wireless applications”, IMST GmbH, December 2001 pp. 1–8.
- [16] A.L. Giermann and C.V. Thompson, *APL* 86, 121903 (2005).
- [17] Cerdà Belmonte, et al., “Micromachined twin gas sensor for CO and O₂ quantification based on catalytically modified nano-SnO₂. *Sensors and actuators, B – Chemical*, 114, pp. 881-892, 2006.
- [18] Martin Baumann, et al, *Ferro Color Glass & Performance Materials* “Learning From The Lotus Flower –Selfcleaning Coatings On Glass”, *Glass processing days*, ses. 15, pp. 330-333, 2003.
- [19] Alexander Liddle, “Nanostructures available in print”, *Nature Nanotechnology* VOL 2, pp. 533-534 ,2007.

Capítulo 5.....	151
Sustratos de mullita para aplicaciones fotovoltaicas.....	151
5.1 Introducción	151
5.1.1 Células fotovoltaicas de capa fina.....	154
5.1.2 Sustrato de mullita para aplicaciones electrónicas.....	155
5.2 Experimental	156
5.2.1 La Sinterización reactiva: Preparación basada en polvo de diferentes materiales: Kaolines + alúmina.....	158
5.2.1.1 Utilización de aditivos para reducir la temperatura de sinterización de la mullita.	158
5.2.2 Preparación de la celda fotovoltaica de capa fina.....	163
5.2.2.1 Células de silicio amorfo.....	163
5.2.2.2 Células de CIGS.....	165
5.3 Discusión y resultados	166
5.3.1 Caracterización de las barbotinas.....	166
5.3.1.1 Potencial Zeta de la mullita: dependencia con la concentración de dispersante.	166
5.3.1.2 Medidas de absorción	167
5.3.1.3 Medidas de sedimentación.....	168
5.3.1.4 Medidas de viscosidad.	170
5.3.2 Estudio del proceso de sinterización reactiva de la mullita .	172
5.3.2.1 Medidas termogravimétricas y de flujos de calor	172
5.3.2.2 Dilatometría	175
5.3.2.3 Medidas de difracción de rayos X, DRX	177
5.3.2.4 Imágenes de microscopía electrónica de barrido, SEM	184
5.3.3 Las probetas de Sinterización reactiva de la mullita	189
5.3.3.1 Resistencia mecánica de las probetas de diferentes materiales	189
5.3.3.2 Densidad y porosidad	190
5.3.3.3 Rugosidad superficial	192
5.3.3.4 Propiedades térmicas	193

5.3.4 Células fotovoltaicas	194
5.4 Conclusiones.....	195
Referencias.....	196

Capítulo 5

Sustratos de mullita para aplicaciones fotovoltaicas

5.1 Introducción

La fabricación de células fotovoltaicas tradicionalmente se ha realizado sobre silicio policristalino de calidad electrónica. De hecho esta tecnología hoy en día sigue poseyendo una mayor cuota de mercado. Sin embargo el coste de los sustratos de silicio siempre ha supuesto una parte muy importante del coste total de la célula. Es por esta razón que desde hace muchos años se viene trabajando en el desarrollo de células de silicio sobre sustratos "extraños", es decir, diferentes al silicio y que permitan una importante reducción del coste. La tecnología de crecimiento de las capas finas de silicio policristalino (thin film polycrystalline silicon) comúnmente empleada es la deposición química en fase vapor o CVD "Chemical Vapor Deposition". Este proceso se lleva a cabo entorno a los 1000°C o a mayor temperatura para conseguir un crecimiento rápido (>1 micras/min) y de la calidad adecuada [1]. Es por esto que el sustrato candidato a de tener numerosos requerimientos, como la estabilidad química y mecánica a alta temperatura,

compatibilidad con el crecimiento y la nucleación del silicio en su superficie, poseer un coeficiente de expansión térmica próximo al del Si ($\sim 4 \times 10^{-6}/K$) y tener un coste bajo. A todos estos requerimientos podemos añadir el rol del sustrato en el diseño de la célula fotovoltaica para mejorar su eficiencia. Con todos estos requisitos no es fácil encontrar candidatos, aunque se pueden encontrar trabajos sobre Sílica, SiAlON, Alúmina, Grafito, Carburo de Silicio a partir de Si infiltrado (SiSiC), Nitruro de Silicio SiN o Mullita ($3Al_2O_3-2SiO_2$) [2, 3], y en los últimos años podemos añadir a estas cerámicas los azulejos de porcelana [4]. De todos estos el material menos estudiado ha sido la mullita. Sin embargo, sus propiedades lo hacen especialmente interesante para esta aplicación: Es un sustrato muy económico, su coeficiente de expansión térmica es muy parecido al del silicio (mucho más que la alúmina), es muy estable químicamente y mecánicamente soporta muy altas temperaturas ($>1300^\circ C$) y por último la reflectancia óptica está por encima del 80% para sustratos (>900 micras) lo cual puede mejorar la eficiencia del dispositivo [2]. Por otra parte un estudio comparativo de diferentes sustratos [3], muestra como el parámetro IQE (Internal Quantum Efficiency) es superior en los sustratos de mullita que en los de SiN o SiSiC. Según los autores esto es debido a la cantidad de defectos que presentan las capas activas en el caso de los sustratos de SiSiC, mientras que las capas de Si activo sobre SiN adolecen de grietas. Pese a todo esto los resultados de los trabajos sobre sustratos de mullita no siempre ha sido esperanzadores. En un trabajo comparativo entre diferentes materiales cerámicos, entre los que se encontraba la mullita, la alúmina y el SiAlON [5], los mejores resultados se consiguieron con este último, especialmente a partir de introducir una capa de Si por Plasma Spray sobre el sustrato y recristalizar posteriormente.

La tecnología de obtención del sustrato cerámico de bajo coste para la aplicación fotovoltaica en la mayoría de casos estudiados ha sido el tape casting. No es necesario volver a enumerar las ventajas de esta tecnología que han atraído a los científicos en su utilización para esta aplicación, aunque sin duda su alta capacidad productiva y el bajo coste de procesado son las principales razones existentes.

Aunque hemos comentado que la tecnología para el crecimiento de las capas finas de silicio policristalino comúnmente empleada es la deposición química en fase vapor o CVD "Chemical Vapor Deposition", esta posee varias variantes utilizadas: el RT-CVD o rapid thermal vapor deposition que se desarrollo a temperaturas superiores a los $1000^\circ C$ [2],

el APCVD o Atmospheric pressure high thermal CVD, que trabaja a las mismas temperaturas y que se diferencia del anterior en la fuente de calor, mientras en el RTCVD son lámparas halógenas en el APCVD son hilos de tungsteno. Ambos sistemas obtienen resultados muy mejorables por medio de un proceso de recristalización en fase líquida o hidrogenación [2], ya que se consigue un aumento del tamaño de grano y una gran disminución las fronteras de grano, de los defectos cristalinos y dislocaciones que en el caso de las células fotovoltaicas son causa de procesos de recombinación y, en consecuencia, pérdida de eficiencia. Por otra parte, podemos encontrar el AIC o Aluminium induced crystallization [6]. Este método es muy diferente de los anteriores, el proceso consta de varias etapas: En primer lugar se deposita una capa de aluminio por sputtering u otra técnica de capa fina, sobre esta se crece una capa de α -Si (silicio amorfo) o con el mismo sputtering o mediante PECVD [7]. Posteriormente el sustrato se somete a un tratamiento térmico por debajo de la temperatura del eutéctico del Al-Si y que active la cristalización del silicio amorfo gracias al aluminio, que este caso actúa como semillas de cristalización. Por último se ha reportado también crecimiento de Si a partir del "thermal spray" del silicio sobre sustratos cerámicos [8].

Para células fotovoltaicas se ha trabajado con diferentes tipos de mullita [1], mullitas de bajo grado, mullitas de alta pureza obtenidas por sol-gel y mullitas obtenidas a partir de polvos de alumina y silica [2]. En diversos trabajos se ha demostrado que si bien la presencia de impurezas en las mullitas son fuente de contaminación de la capa de silicio y que por tanto trabajar con mullitas de alta pureza reduce esta contaminación esta no es la principal causa para una baja eficiencia. Se ha demostrado que depositando sobre las mullitas una barrera de difusión [1, 3] la pureza de la mullita no es un factor primordial.

Pese a todos estos esfuerzos, los resultados en términos de eficiencia energética de la célula fotovoltaica sobre sustrato cerámico distan mucho de satisfacer a los mercados. En el 2002 [1] los mejores resultados reportados nos revelan un exiguo 2,8% de eficiencia sobre sustrato de mullita, si bien este resultado tras el proceso mencionado previamente de recristalización es mejorado hasta el 8,2%. Este último resultado es relevante y esperanzador aunque dista del 14% de eficiencia obtenido sobre sustrato Si por el mismo grupo de investigación o de la eficiencia del 17% de silicio policristalino ya reportado por Faller et al 1997. Por otra parte, sobre sustratos de bajo coste con los que competirían los sustratos

cerámicos, se han desarrollado células de silicio policristalino alcanzando una eficiencia de 16,2% [6]. Posteriores trabajos en 2008 [9] por el mismo grupo de investigadores alcanzan tan sólo un 3,3% de eficiencia sobre sustratos de mullita con capas barrera de boro silicatos. Con todo esto se puede concluir que no se ha encontrado una solución satisfactoria para el desarrollo de sustratos cerámicos para células solares de capa fina.

Varios son los inconvenientes que se pueden deducir:

1. La rugosidad superficial del sustrato. La presencia de poros en la superficie es causa de defectos en la capa activa y cortocircuitos en la célula solar.
2. Las impurezas del sustrato. Las impurezas del sustrato obligan a la deposición de capas barrera que en su conjunto no aprovechan las ventajas ópticas que podrían generar los sustratos de mullita [2, 1]
3. Ajuste del coeficiente de dilatación térmico. Pese a haber obtenido capas finas de Si policristalino, la necesidad de un gran crecimiento de grano, para mejorar la eficiencia de la célula a través de la reducción de los procesos de recombinación, genera graves problemas de grietas y fracturas debido al desajuste del coeficiente.

5.1.1 Células fotovoltaicas de capa fina

Como hemos visto hasta ahora todos los estudios sobre la aplicabilidad del sustrato cerámico en células fotovoltaicas se ha centrado en las células de capa fina de Si-policristalino. Sin embargo, en nuestro trabajo pretendemos utilizar el sustrato cerámico en células de capa fina tanto de silicio amorfo como de CIGS. D. Iencinella et al [4] en 2009 presentan un trabajo de célula solar de Si amorfo sobre sustrato cerámico. En este caso el sustrato se trata de un azulejo de porcelana. Al igual que en los estudios previos sobre Si-cristalino se menciona el problema de las irregularidades presentes en la superficie del orden de 10-50 micras y de poros del tamaño de 1 micra.

No obstante, las impurezas no son un problema [10]. Esto está justificado por la diferente configuración de una célula de Si-amorfo respecto a la de Si-cristalino, en el que una capa conductora se deposita

directamente sobre el sustrato y ella en sí misma supone una barrera a la difusión de contaminantes desde el sustrato.

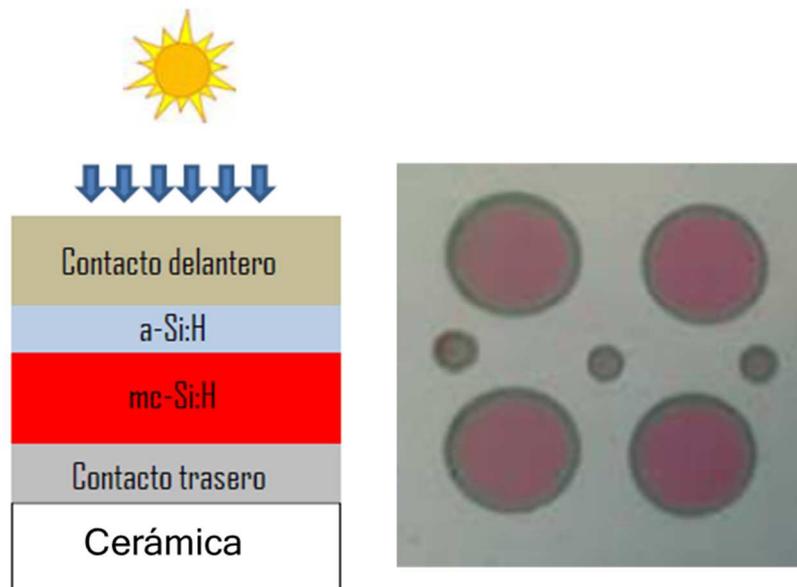


Figura 1. Izquierda, ejemplo de estructura de célula solar de capa fina (célula tándem de silicio policristalino y silicio amorfo). Derecha, ejemplo implementado.

5.1.2 Sustrato de mullita para aplicaciones electrónicas

La fabricación de componentes electrónicos también requiere el desarrollo de encapsulados, “packages”, como por ejemplo: los “PGA packages” o “Pin grid Array packages”, y sustratos con coeficientes de dilatación térmica (TCE) similares al del Si. Aunque en concreto para estas aplicaciones no es éste el único requerimiento, también es necesario baja constante dieléctrica, alta conductividad térmica y, por último, una buena resistencia térmica [11]. La posible elección de la mullita para estas aplicaciones también viene marcada por el precio del material, ya que se trata de una cerámica relativamente económica, más si la comparamos con otras candidatas como podrían ser AlN, BeO o SiN.

Con estas potenciales aplicaciones es evidente el interés que tiene el desarrollo de un sustrato de mullita.

5.2 Experimental

Aunque existen publicadas y desarrolladas mullitas de alta pureza, obtenidas por método sol-gel [12, 13, 14, 15] o por otras rutas como las mullitas electrofundidas [16, 17, 18], existe una ruta alternativa, conocida como síntesis reactiva y por tanto la mullita obtenida en este proceso se denomina mullita reactiva. Esta ruta, se genera el material objetivo, la mullita, durante el propio proceso de consolidado de la pieza, el sinterizado. La síntesis reactiva se procesa a partir de mezclas de Al_2O_3 y SiO_2 [1, 5], en las proporciones adecuadas. Atendiendo a las materias primas empleadas en la síntesis de mullitas por rutas reactivas se pueden encontrar diversas rutas. Rutas que parten de los óxidos de Al y Si como ya hemos comentado, otras que parten de Al_2O_3 y Si metálico [19], otras que utilizan Al metálico, Al_2O_3 y SiC como se comenta en [20] u otros que parten de sales de Al o gamma alumina o bohemitas como fuentes de Al más tetraetilsilanos (TEOS) como fuente de Si [21].

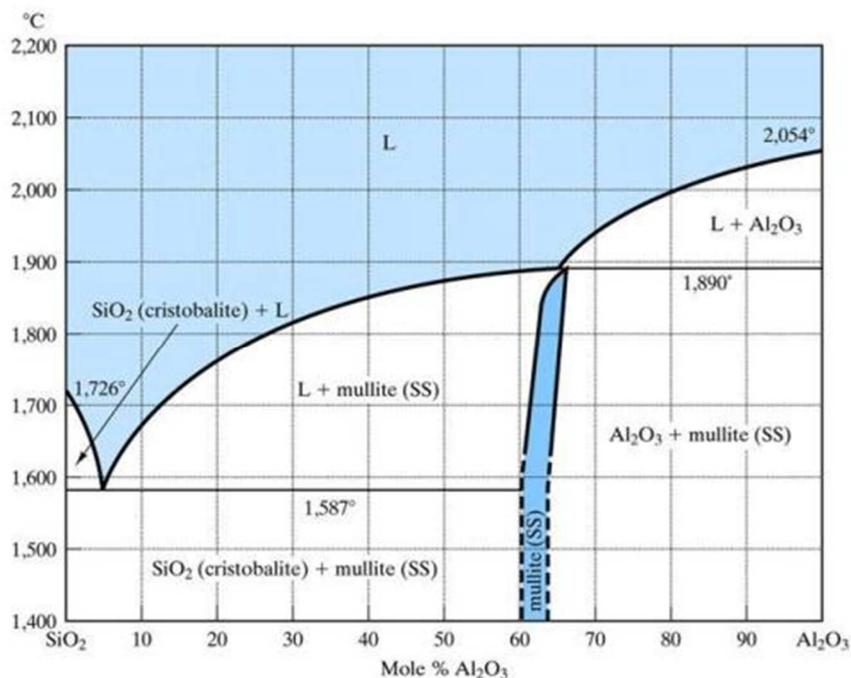


Figura 2. Diagrama de fases del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Todos estos procesos tienen en común partir de materiales sintéticos. Mucho más económico, que utilizar materiales sintéticos, es partir de materias primas como los filosilicatos [22]. Algunos filosilicatos son el caolín, la silimanita [23] o la andalucita [24]. Tanto el caolín como la andalucita o la silimanita o la kyanita son materias primas muy comunes

y de fácil acceso. La principal diferencia entre el caolín y el resto es que el caolín es un hidrato aluminosilicato ($2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2H}_2\text{O}$) y el resto son minerales polimórficos de anhídrido aluminosilicatos con la misma composición ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$). Una importante diferencia entre ambos tipos de materiales es la tasa de transformación en mullita. El caolín alcanza el 64% en peso mientras que los otros llegan al 88%. Esto es debido a la mayor concentración relativa de SiO_2 presente en el caolín. Otro material sobre el que también se ha estudiado la transformación en mullita son las porcelanas [25], éstas son una mezcla de diferentes materias primas entre las que destacan: una arcilla como el caolín que aporta plasticidad a la materia para el conformado de la pieza, un fundente como los feldespatos alcalinos (KAlSi_3O_8 o $\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$) y un relleno como el cuarzo o la alúmina.

Por su parte el caolín es un material ampliamente usado en las cerámicas basadas en aluminosilicatos. Pese a su menor ratio de transformación con la adición de alúmina se pueden compensar el exceso de Si y obtener mullitas de ratio estequiométrico ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$). La transformación del caolín en mullita, se denomina mullita primaria [23], se produce por encima de 1050°C [17], esta transformación ha sido estudiada recientemente por varios investigadores [23, 17, 16, 26] por medio de DRX, TEM, MAS-NMR y TG-DTA. El caolín al transformarse en mullita posee un exceso de sílice, que forma fases vítreas o cristalinas en función del tratamiento térmico o de la presencia de otros elementos. Esta mullita primaria principalmente presenta la relación $2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, es decir, posee un exceso de Al_2O_3 [18, 25]. Si en el polvo de partida se ha introducido una importante cantidad de alúmina, es decir que es una mezcla de caolín + alúmina, la alúmina a partir de los 1400°C comienza a disolverse por la fase líquida de la sílice y a formar mullita, denominada ahora mullita secundaria [23]. En este caso la mullita sí presenta la composición teórica: $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$. Mediante la técnica de Espectroscopia de difracción de rayos X (DRX) se ha podido comprobar la diferencia de ratio entre las intensidades de pico del Al y el Si asociadas a la mayor o menor presencia del elemento en las mullitas secundarias y las primarias. La velocidad de esta transformación de la mullita primaria es muy lenta hasta los 1500°C y no es hasta alcanzar los 1600°C que se acelera de forma considerable. El tipo de materia prima y la concentración de impurezas, principalmente de óxidos que puedan actuar como fundentes, pueden acelerar este proceso e iniciarlo entorno a los $1200\text{-}1300^\circ\text{C}$ [27]. Por lo tanto, el sinterizado final de la

mullita y la consolidación de la transformación de la mullita dependen de las materias primas pero por lo general es necesario alcanzar más 1600°C.

5.2.1 La Sinterización reactiva: Preparación basada en polvo de diferentes materiales: Kaolines + alúmina...

5.2.1.1 Utilización de aditivos para reducir la temperatura de sinterización de la mullita.

En el coste de fabricación de las cerámicas una parte importante son las materias primas y el grado de pureza de las mismas, pero otro factor importante es el gasto energético de procesado del material. Una manera de reducir este coste es reducir temperatura de sinterizado de la mullita. Aunque las materias primas, los diferentes tipos que se utilicen y las propiedades de éstas influyen en la sinterización del material final [21]. Por ejemplo el tamaño de partícula de los polvos de partida o la superficie más o menos reactiva pueden reducir la temperatura de sinterización. Un método para obtenerlo es el uso de molienda de bolas de alta energía (high-energy ball milling) [28] con el que incluso se pueden obtener aleaciones, como es el caso de los titanatos de plomo. No obstante, las mullitas normalmente necesitan entorno a los 1600-1700°C de temperatura máxima de sinterizado. Este es el caso de mullitas obtenidas a partir de caolín + alúmina [23, 3] de las obtenidas a partir de mezclas de Al_2O_3 y SiO_2 [1], y de la sinterización reactiva de andalucita [24]. La adición a los materiales de partida de pequeñas cantidades de otros componentes pueden tener el efecto de reducir la temperatura de sinterizado del material. Estos materiales comúnmente denominados fundentes han sido muy estudiados en el caso de la mullita. Su adición además de facilitar el sinterizado comporta otros efectos a veces no deseados. Es por todo esto que su adición se ha de estudiar detenidamente. Los fundentes habitualmente han sido óxidos alcalinoterreos u óxidos de tierras raras. En el caso de la mullita se han estudiado numerosos fundentes como el MgO , CaO , SrO , BaO , Y_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , B_2O_3 y La_2O_3 [11, 29, 22, 30, 28]. Los efectos de cada compuesto son diferentes e incluso pueden variar en función del proceso utilizado. Pese a reducir las temperaturas de sinterización los resultados de densificación no son similares en todos los casos, ni las

propiedades mecánicas obtenidas. A tenor de los resultados de las mullitas aditivadas con Y_2O_3 , el Y_2O_3 se convierte en un buen candidato [1]. El rol de los fundentes es muy similar en todos los casos. En primer lugar disminuyen la viscosidad de la fase líquida rica en sílice. Además forman compuestos que actúan como nucleadores para la cristalización de la mullita. Así, por ejemplo, el B_2O_3 reacciona con la Al_2O_3 para formar borato de aluminio ($9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$) [30]. El rol de la Y_2O_3 en el proceso de sinterizado, es muy similar, se considera que controla la formación de la fase líquida. El Y_2O_3 modifica la reología de la fase líquida reduciendo su viscosidad y forma compuestos de Y_2SiO_5 y $Y_2Si_2O_7$ acelerando los procesos de nucleación y crecimiento en el vidrio ytrio-aluminosilicato de la mullita [19].

Los estudios previos realizados sobre la adición de Y_2O_3 en la mullita se han basado en la síntesis reactiva de alúmina + Si [19] o alúmina + sílice [11, 29]. En estos trabajos las concentraciones de Y_2O_3 han variado desde el 1% en peso al 15% Molar respecto a la mullita. Un aspecto muy interesante que remarcan estos estudios es la reducción de la porosidad que se ha conseguido con la adición de la ytria y para nuestra aplicación esta propiedad es muy valorable.

Alúmina CT-3000 SG:						
% Peso	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Na_2O
Alúmina	99.78	0.02	0.03	0.02	0.07	0.08

Alúmina AKP-50:						
% Peso	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CuO	MgO	Na_2O
Alúmina	99.99	0.004	0.011	0.001	0.002	0.002

Caolin BZ:								
% Peso	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
Caolin BZ	54.0	32.5	0.32	0.17	0.18	0.23	0.01	0.23

Caolin calcinado AS-45								
% Peso	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
Caolin AS-45	54.9	42.4	0.5	0.3	0.03	0.15	0.03	1.4

Tabla 1. Composición de los principales Componentes de las mullitas

En nuestro trabajo se decide que para la preparación de la mullita se va a seguir un proceso de sinterización reactiva. Las fuentes de la mullita van a ser por el relativo bajo coste de estos: caolines y alúminas. Los materiales que vamos a utilizar son: alúmina CT3000 SG de Alcoa (Almatis) y AKP50 de Sumitomo, el caolín BZ de Amwenger Kaolinwerke y alternativamente un caolín calcinado o "chamota" AS-45 también de Amwenger Kaolinwerke. Como fundentes vamos a utilizar Óxido de Zinc de VWR de grado 99,5% de pureza y Carbonato Cálcico (CaCO_3) de Sigma Aldrich con una pureza del 99%. Las composiciones de los principales materiales que vamos a utilizar en este trabajo son los la que se presentan en las tablas siguientes, Tabla 1. Cabe destacar de los caolines que no poseen la misma relación entre Al y Si, teniendo el caolín BZ una relación 0,60 y el caolín AS45 0,77, por tanto, el caolín BZ Necesitará de un mayor aporte de alúmina para alcanzar la conversión en total en mullita. La justificación a estas variantes se basa en los estudios previos en los que se estudia la evolución microestructural y transformación de fase en diferentes caolines [26]. Se explica que no todos los caolines son iguales. Al tratarse de materias naturales siempre existen pequeñas diferencias en la composición. El principal constituyente es la caolinita, cuya relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.178$. Junto a la caolinita se pueden encontrar concentraciones variables de cuarzo, de moscovita o de illita. Los caolines con concentraciones de moscovita y de illita mayores presentan una densificación mayor a bajas temperaturas debido a la formación de una fase líquida muy pronunciada a menor temperatura. Por lo tanto las micas actúan como fundentes y como reductores de la viscosidad de la fase líquida. Los caolines con cuarzo, se comportan diferente, les cuesta más densificar y la fase líquida no aparece antes de 1300°C . El proceso de formación de la mullita puede ser diferente, a través de los resultados obtenidos del Si MAS-NMR, con señales en -87ppm, cuando la silimanita es -86,1ppm se ha deducido que la mullita se alcanza en una ordenación cristalina similar a la de la silimanita y más rica en SiO_2 . Por todo esto se quiere ver si los procesos de ambos caolines es similar o presentan sustanciales diferencias.

Con estos elementos se puede conseguir una mullita estequiométrica. El % en peso necesario de cada componente se detalla en la siguiente tabla.

Además de trabajar con una mullita estequiométrica y Siguiendo el trabajo de Horiuchi et al [11], se decide modificar la mullita $\text{KM}_{3/2}$ y

aditivarla con distintos porcentajes molares de Y_2O_3 con el fin de estudiar la formación de mullita a bajas temperaturas y caracterizar las propiedades de los materiales finales obtenidos. A diferencia de Horiuchi que trabajaba con sílice y alúmina nosotros bajos a partir de caolín por lo que no se tienen porque conseguir los mismos resultados.

Materia Prima	% en peso
CT-3000 SG	29.44
Caolin BZ	18.53
AS-45	21.54
ZnO	0.139
CaCO ₃	0.348

Tabla 2. Composición estequiométrica utilizada en la elaboración de las mullitas.

Estas variaciones se han trabajado con los dos tipos de caolines: el AS-45 y el BZ. En todas las fórmulas, se ha adicionado Al_2O_3 en la proporción estequiométrica en función del exceso de SiO_2 presente para cada caolín y buscando mullitas con un exceso de sílice, se ha trabajado sólo con el caolín sin proporcionarle la alúmina. Los porcentajes molares de Y_2O_3 se han calculado respecto a la mullita teórica formada. Las composiciones analizadas se detallan a continuación:

1. Caolín AS-45- Al_2O_3 (AKP50)- 5% Y_2O_3 /10% Y_2O_3 /15% Y_2O_3
2. Caolín BZ- Al_2O_3 (AKP50)- 5% Y_2O_3 /10% Y_2O_3 /15% Y_2O_3
3. Caolín BZ
4. Caolín BZ +5% Y_2O_3

Previo a la preparación de las barbotinas, debido al tamaño de partícula de los caolines ($D_{50} > 90$ micras).

Sustratos en verde que han sido elaborados a partir de soluciones en base acuosa por ser "World friendly". Para la preparación de las barbotinas y el colado de las cintas se va a seguir el procedimiento conocido y aplicado anteriormente para la alúmina, es decir: dispersión en dos etapas con desaireación en la segunda y colado en cinta por Dr. Blade. La dispersión se va a realizar en un molino gravitatorio en jarros de plástico de PE de 100mm de diámetro y con bolas de TZP-3Y de 3mm de diámetro. Este sistema de dispersión es poco energético por lo que se va a estudiar en detenimiento los tiempos de dispersión necesarios.

El dispersante que se va a utilizar es un polímero polielectrolítico aniónico, básicamente un poliacrilato de amonio, de la marca Z&S,

denominado comercialmente Dolapix PC75. El ligante, como principal aditivo de los sustratos por ser el que le proporciona la consistencia mecánica es, también del fabricante Z&S. La tabla nos muestra las proporciones empleadas en las barbotinas.

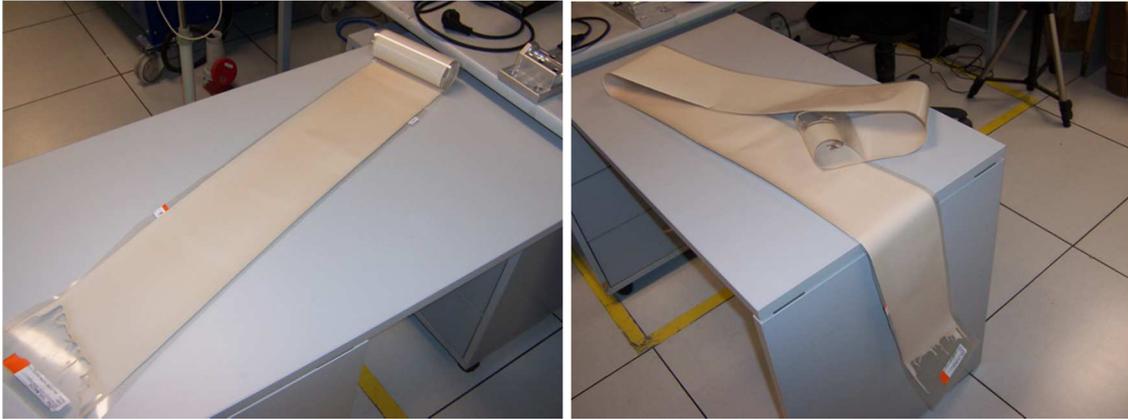


Figura 3. Imágenes de cintas de mullita coladas durante este trabajo

Tras el colado de las barbotina se procesan las cintas, cortándolas en verde en tamaños de 30x30mm y de 65x65mm, laminándolas a unos 300 Bar y 70°C y finalmente sinterizándolas. Para el corte se ha utilizado un equipo de corte mecánico por cuchilla cuya principal particularidad es que calefacta tanto la base soporte del sustrato en verde como la cuchilla de corte, de esta forma el corte necesita menor fuerza al reblandecerse los ligantes de la cinta.



Figura 4. Imagen de cinta de mullita colada durante este trabajo

Por su parte el sinterizado se ha realizado en hornos de mufla convencionales en tratamientos térmicos que han ido de 1100°C hasta 1650°C para poder estudiar la sinterización reactiva de la mullita y caracterizar las propiedades de los materiales a las diferentes temperaturas. El perfil de sinterizado ha tenido en cuenta el quemado de los orgánicos, por lo que ha sido de 1°C/min hasta 450°C con una estabilización a esta temperatura para después alcanzar la temperatura de sinterizado con velocidades de 5°C/min.

5.2.2 Preparación de la celda fotovoltaica de capa fina

La preparación de las células solares se han realizado en distintos centros tecnológicos, al células de silicio amorfo las ha realizado personal técnico de Tecniker en sus propias instalaciones mientras que las células basadas en CIGS se han elaborado en el Institut de recerca en energia de Catalunya (IREC).

5.2.2.1 Células de silicio amorfo.

En los anteriores trabajos realizados con mullita como sustrato para células fotovoltaicas, éste sustrato se había utilizado para el desarrollo de células de capa fina de silicio policristalino. En estos casos la rugosidad Ra del sustrato obtenido en todos los casos era superior a 0,5micras [1] incluso de 1 micra [5], aunque no se ha podido encontrar información del valor de la rugosidad Pico-Valle obtenida en esos casos. Tanto la porosidad, como la rugosidad se ha comprobado que no es impedimento para la correcta adhesión de la capa aunque se ha constatado que el crecimiento de la capa de silicio es tremendamente sensible a la composición del sustrato entre otros parámetros. La homogeneidad de las capas se ha conseguido en los sustratos de alta pureza mientras que en los sustratos de bajo grado con impurezas metálicas como Fe, Mn, Mg, Cr y Co, las capas presenta una superficie imperfecta, con agujeros y con granos con forma de whiskers [1]. Además existe el peligro de difusión sólida de las impurezas en el silicio. Por medio de SIMS y Deep-Level transient spectroscopy [1, 31] para diferentes materiales se ha observado que los materiales de alta pureza y de gran estabilidad térmica como la Alúmina y la mullita de alta pureza presentan muy poca difusión sólida de impurezas hacia la capa de Si activa mientras que se han observado muchos más picos y de

mayor intensidad en los sustratos de baja pureza que en los de alta pureza. Pese a que no se ha podido confirmar se sospecha que son las impurezas de Mg y Fe las que se difunden. Para poder evitarla, se han desarrollado dos estrategias para obtener una capa aislante que evite la difusión. La primera es barrera se compone de tres capas de 2 micras cada una de oxide-nitride-oxide (ONO) depositadas por PECVD a 350°C y posteriormente son tratados con un proceso de limpieza consistente en HNO₃ hirviendo, Agua DI, IPA y secados a 200°C. La segunda barrera consiste en una capa de vidrio de silicato (SOG), que se ha obtenido por Spin Coating de una solución del SOG. Con ambas barreras se ha conseguido reducir drásticamente las impurezas observadas.

Comparando estos resultados con los obtenidos con otros sustratos cerámicos de SiSiC o de SiN, los sustratos de SiSiC han dado resultados igualmente satisfactorios mientras que los de SiN, debido seguramente a las diferencias de Coeficiente de Expansión térmica presenta grietas y defectos en la capa a través de las cuales se ha contaminado la capa de Silicio [3]

Para la preparación de las celdas fotovoltaicas de silicio amorfo a partir de sustratos de mullita, al tratarse de un soporte opaco, se inician por las capas posteriores a diferencia de las celdas sobre vidrio que se construyen a partir del contacto delantero. La mullita al ser aislante no necesita de capas aislantes y por la estabilidad del material no creemos necesario la utilización de barreras antidifusión por lo que pueden ser recubiertas directamente el contacto trasero compuesto de Al y ZnO:Al, siendo los espesores nominales de 250 nm y 250 nm para las capas de Al y ZnO:Al respectivamente. Los sustratos que se han trabajado son de 5cmx5cm.

Las celdas evaluadas están basadas en Silicio amorfo (α -Si:H) tipo n-i-p de áreas aproximadas de 0,08 cm² y 1 cm². Los crecimientos de los recubrimientos de α -Si:H se realizaron mediante un equipo de deposición química en fase vapor asistido por plasma (PECVD) y el contacto frontal (ZnO:Al o ITO) ha sido realizado mediante un equipo de deposición física en fase vapor (PVD). Los espesores han sido de 900 nm para el ZnO:Al, 500 nm para el ITO y 300 nm para el α -Si:H.

Los depósitos de las distintas capas basadas en α -Si:H se realizaron en el sistema de multi-cámaras PECVD y el contacto delantero de ZnO:Al ha sido depositado en el PVD-sputter.

5.2.2.2 Células de CIGS.

Las células CIGS se basan en un absorbedor compuesto por cristales de calcolpitas de diferentes composiciones de cobre, indio y alternativamente Galio, selenio o azufre en diferentes proporciones o relaciones. Genéricamente se denominan a todas estas composiciones CIGS, aunque también para diferenciar unas composiciones de otras las encontraremos denominadas CIGSe, CIS o CIGSe. Todas estas composiciones se realizan tanto por rutas físicas (PVD) como por rutas húmedas (electrodeposición o printing [32]). Para la realización de estas células se han empleado rutas húmedas basadas en serigrafía de nanopartículas de Cu e In (ver Figura 5a) a los que se le han sometido tratamientos de eliminación de orgánicos, de reducción y posterior sulfurización. Tras estos tratamientos los sustratos son recubiertos con las capas buffer y de contactos delanteros, tal y como muestra la figura (Figura 5b). Previa a la deposición del absorbedor de CIS el sustrato se tiene que recubrir con el contacto trasero. Estas células el contacto trasero se realiza en Molibdeno, a través de un proceso de sputtering. El recubrimiento de molibdeno es de aproximadamente unos 500 nanómetros, aunque el espesor puede variar en función de la conductividad eléctrica que se consiga en el proceso.

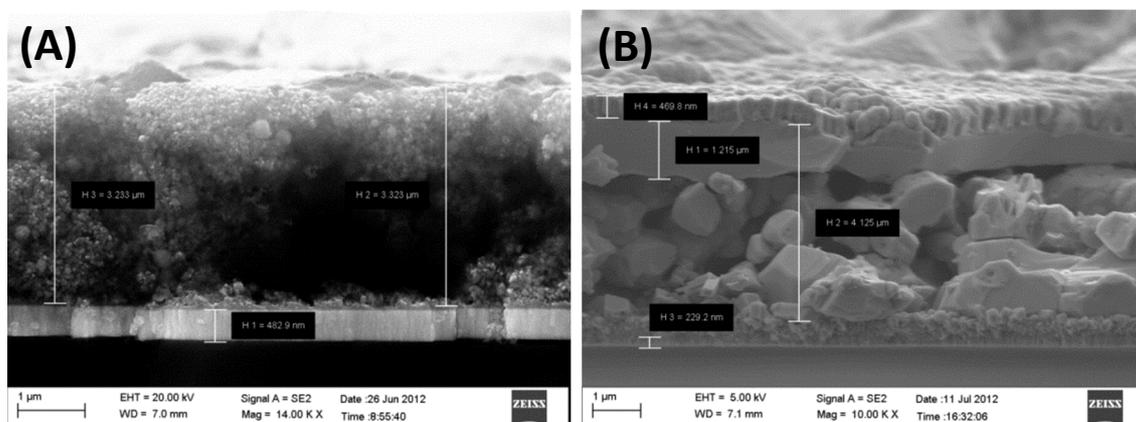


Figura 5. Imágenes SEM de sección transversal de un precursor de 3.3 μm de espesor (A), y del dispositivo final con el absorbedor resultante luego de los tratamientos (B).

térmicos (B). La región superficial en (B) corresponde a las capas de ZnO(i): ZnO(Al) de ventana y la capa buffer de CdS

5.3 Discusión y resultados

5.3.1 Caracterización de las barbotinas

5.3.1.1 Potencial Zeta de la mullita: dependencia con la concentración de dispersante.

Se ha realizado medidas de potencial Zeta del caolín a diferentes valores de pH para conocer su punto isoeléctrico, Figura 6. Se puede ver que se trata de un material ácido a diferencia de la alúmina, esto se debe a la presencia en la superficie de sílice. A pesar de no alcanzar el punto isoeléctrico en las medidas parece por la forma de la curva que pueda encontrarse entre los pH de 1 y 2, resultado que es consistente con la sílice.

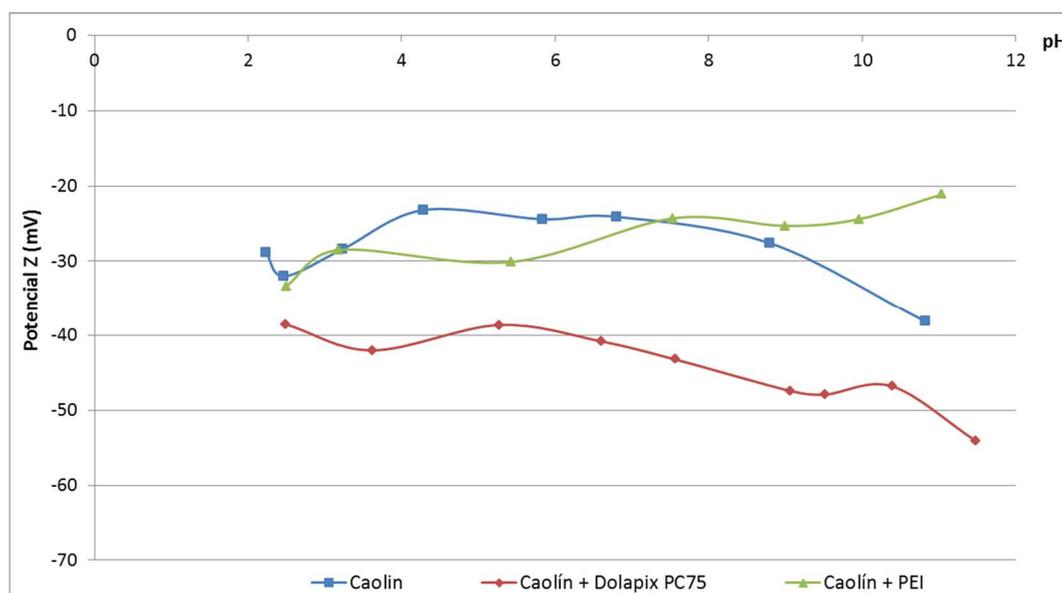


Figura 6. Carga electrostática del caolín y de la suspensión estabilizada con dos tipos de dispersantes en función del pH.

La adición del dispersante, en este caso un dispersante aniónico, consigue desplazarnos la curva. Conocido este comportamiento y sabedores que la alúmina, el otro principal componente de las composiciones de mullita reactiva tiene el punto isoeléctrico entorno a pH 9, pero que surfactado con un dispersante este disminuye a pH 5, hemos de asegurarnos que nuestras barbotinas estén en todo momento

en pH básicos para que ambos componentes se encuentren estabilizados.

Con las mezclas de todos los componentes hemos vuelto a medir la carga electrostática de las suspensiones para diferentes concentraciones de dispersante y poder determinar inicialmente la concentración de dispersante que nos estabilice la suspensión. En la Figura 7 se puede observar como los valores de carga a partir del 2% de concentración son bastante constantes y no parece necesario añadir más dispersante pues no mejora sustancialmente la estabilidad.

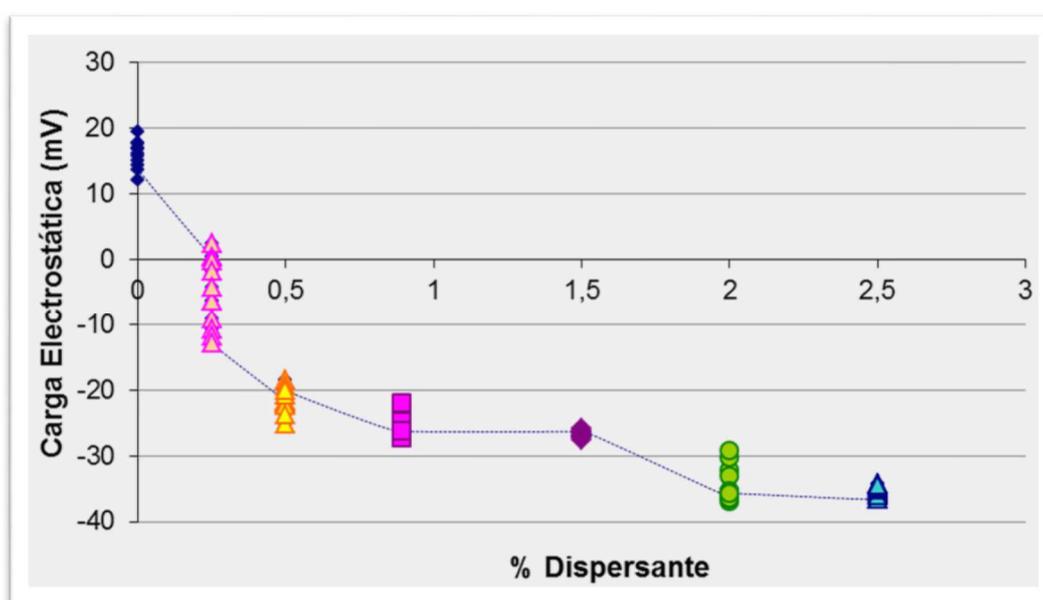


Figura 7. Evolución de la carga electrostática de la suspensión en función del % de dispersante

5.3.1.2 Medidas de absorción

Las medidas de absorción se han evaluado empleando el método de separación de soluciones [33]. Para estas medidas se han estabilizado suspensiones de mullita con siguiendo el mismo procedimiento que se ha explicado en el capítulo 4. La Figura 8 muestra los resultados obtenidos y como a partir de 1% de dispersante el rendimiento empieza a descender de una forma más pronunciada. Este resultado es bastante consistente con los resultados de potencial Z y con los resultados como veremos más adelante de viscosidad y sedimentación.

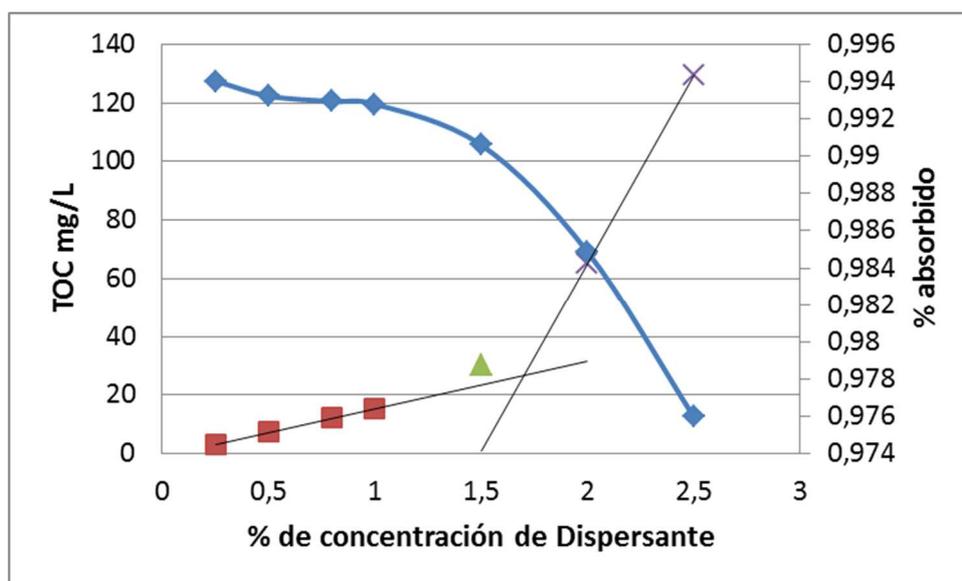


Figura 8. Medidas de absorción del dispersante en las suspensiones de mullita.

Otras técnicas para determinar de una manera indirecta el grado de adsorción del dispersante en el soluto es la medida de la viscosidad del sobrenadante extraído de las muestras de dispersión tras una etapa de centrifugación. La relación entre ambos valores se basa en que el radio hidrodinámico del polímero cargado es mucho mayor que el polímero no cargado. Esto sucede porque las cargas de cadenas adyacentes de polímeros se repelen y provocan su expansión. Como consecuencia, la viscosidad de la solución se reduce en función de la concentración de la solución y por tanto tenemos una medida de la cantidad de polímero adsorbido [25].

5.3.1.3 Medidas de sedimentación

Las medidas de sedimentación, y en general el estudio del proceso de sedimentación, son ampliamente valoradas como técnicas para caracterizar la estabilidad de las barbotinas [34, 35, 36], considerándose incluso como la medida "definitiva". En la sedimentación de la carga sólida, la capacidad de empaquetamiento del sedimento se encuentra directamente relacionado con su grado de defloculación. Materiales bien defloculados dejarán sedimentos bien empaquetados y por tanto más compactos, mientras que los materiales con flóculos y mal estabilizados no tendrán esa capacidad de empaquetarse y darán sedimentos menos compactos. Los estudios de sedimentación no se basan únicamente en la observación del sedimento final, sino del seguimiento de todo el proceso [36]. Para ello existen equipos de

barrido de toda muestra por dispersión de luz "light scattering", como el Turbiscan de la casa Malvern Instruments o el Lumifuge de la casa Lum. El seguimiento del proceso de sedimentación permite ver qué suspensión es más estable con el tiempo o la temperatura y qué ritmo de sedimentación sigue.

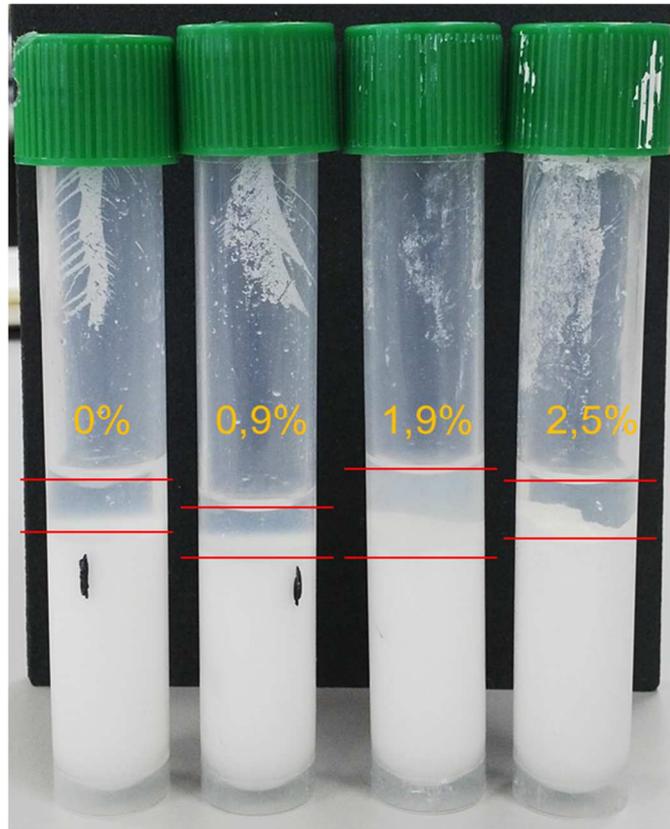


Figura 9. Imagen del ensayo de sedimentación de suspensiones de mullita.

Para realizar este ensayo se han preparado suspensiones con diferentes concentraciones de dispersante, tal y como muestra la Figura 10, entre 0% y 2,5%. El proceso de sedimentación se podría haber realizado en condiciones naturales (sólo actuando la gravedad), pero esto supondría varios días o incluso semanas para ver los resultados. En su lugar se ha utilizado una centrifugadora y se han ido midiendo los sobrenadantes (agua en la figura) para diferentes tiempos de centrifugación.

De estos cuatro ensayos se aprecia que el mejor empaquetado, y por tanto mejor disperso en comparación con el resto, es la suspensión con una concentración de 1,9% de dispersante. Las suspensiones sin dispersante y con falta de dispersante son las que peor compactan y además las que de una forma más abrupta se sedimentan. Por último, la suspensión sobredefloculada, es decir con exceso de dispersante, es la

que se resiste más a la sedimentación, necesitando más energía que el resto pero empaquetando mejor que las menos defloculadas.

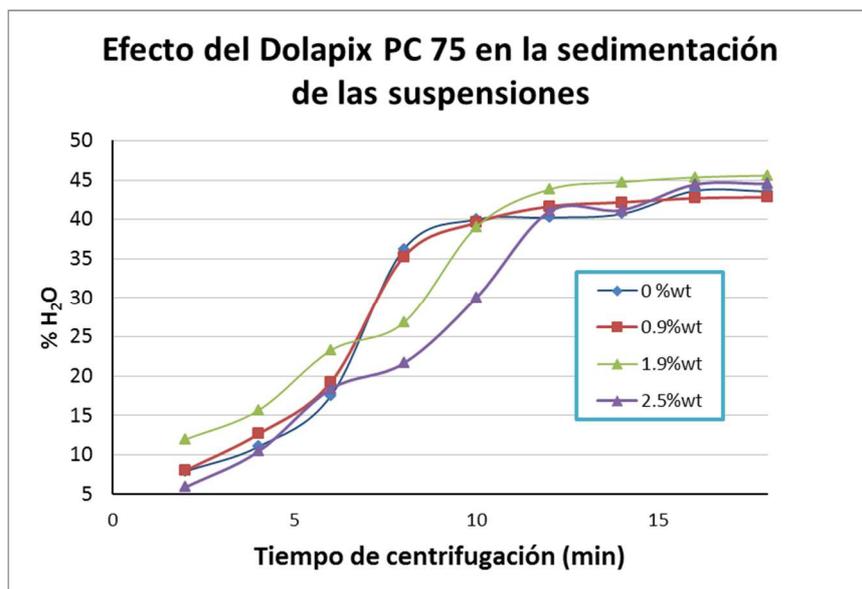


Figura 10. Evolución del proceso de sedimentación con el tiempo de centrifugado

5.3.1.4 Medidas de viscosidad.

La medida de la viscosidad de las suspensiones de cerámicas es muy eficaz al tratarse de suspensiones concentradas, ya que estas presentan variaciones de la viscosidad muy sensibles a la estabilidad de las mismas. A partir de los valores óptimos de dispersantes que nos han dado las anteriores técnicas de caracterización se ha estudiado la evolución de la viscosidad para diferentes concentraciones de dispersantes y se ha estudiado la cantidad de energía necesaria en el proceso de dispersión conseguir romper todos los aglomerados y obtener la suspensión más homogénea posible. Las medidas de viscosidad se han realizado con un viscosímetro brookfield LVDV-II para bajas viscosidades.

La Figura 11 y la Figura 12 muestran un ejemplo de los resultados obtenidos para una de las composiciones estudiadas, de estos resultados se puede deducir que con el sistema de dispersión utilizado 4-5 horas de dispersión no es suficiente y que no ha conseguido romper todos los aglomerados. Se puede ver que las viscosidades descienden para tiempos mayores y que tan sólo sube la viscosidad para la muestra con menor contenido de dispersante. Esto se debe a la activación de nuevas superficies y la escasez de dispersante para estabilizarlas.

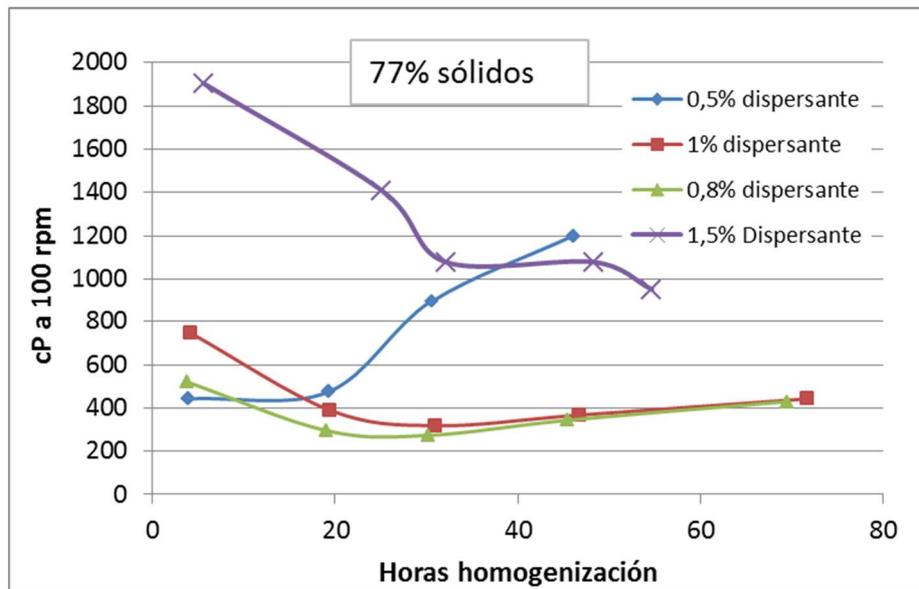


Figura 11. Gráfico de la evolución de la viscosidad en función de la concentración de dispersante con las horas de dispersión de mullitas basadas en chamotas.

Las dispersiones con 0,8 y 1% de dispersante exhiben un comportamiento similar, donde el mínimo de viscosidad se alcanza a partir de las 20-30 horas manteniéndose prácticamente constante a partir de ese momento, eso demuestra que estos valores están muy cerca del óptimo. Por último la concentración de 1,5% de dispersante muestra valores más altos de viscosidad debido a un exceso de dispersante, al igual que las concentraciones anteriores a partir de 30 horas prácticamente no varía.

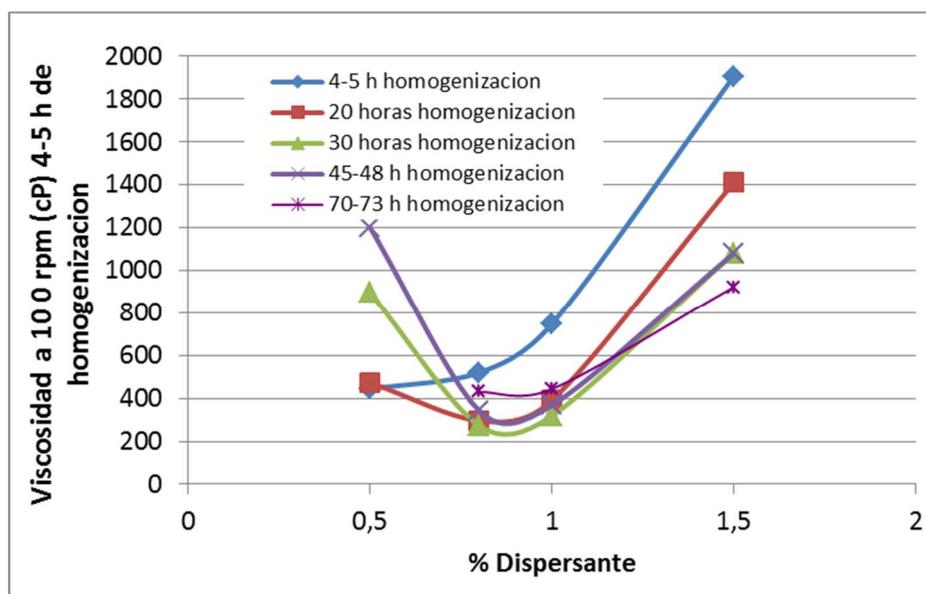


Figura 12. Gráfico de la evolución de la viscosidad de las dispersiones con las horas de dispersión de mullitas basadas en chamotas.

Al igual que con esta composición, el resto de composiciones han mostrado comportamientos similares por lo que los tiempos de la fase de dispersión se ha fijado en 24 horas para todas las barbotinas desarrolladas.

5.3.2 Estudio del proceso de sinterización reactiva de la mullita

5.3.2.1 Medidas termogravimétricas y de flujos de calor

Para poder estudiar el proceso de sinterizado se han realizado medidas termogravimétricas y de flujo de calor "DSC" de los diferentes compuestos. Con estas caracterizaciones se pueden observar los procesos exotérmicos y endotérmicos que se producen en cada una de las reacciones en el proceso de sinterización reactiva de la mullita. De todos los termogramas realizados destacamos los resultados obtenidos del caolín BZ, Figura 13, del caolín con alúmina e ytria, Figura 14, la mullita reactiva estequiométrica, Figura 15 y por último los compuestos a partir del caolín calcinado AS45, Figura 16.

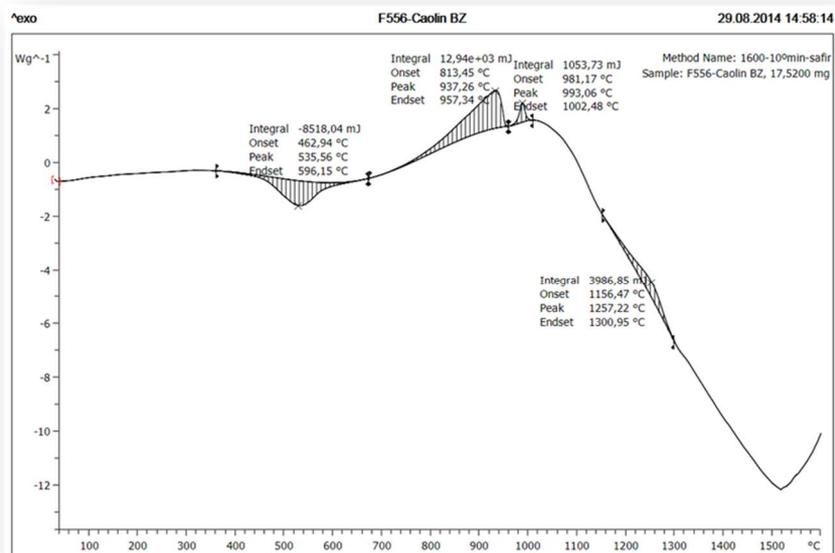
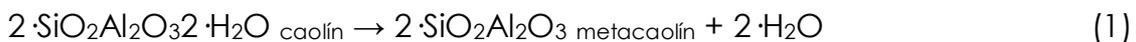


Figura 13. Termograma de DSC de Caolín BZ.

Gracias a los trabajos previos de Chen [37] y Brindley [38] entre otros, en los que explican las transformaciones de caolines a mullita se ha intentado interpretar los diferentes puntos o picos singulares de los

termogramas con las reacciones en nuestras muestras. En primer lugar destacamos la reacción endotérmica que aparece sobre los 500°C, este flujo térmico va acompañado de una pérdida de masa y corresponde a la deshidratación del caolín (1), pasando de caolín a metacaolín, resultados concordantes con [27, 38]. Este pico aparece en todos los compuestos con caolín BZ, incluida la mullita reactiva. Por su parte las composiciones de caolín calcinado, al haber sido este sometido a un tratamiento previo de 1380°C de calcinación ya no exhibe la deshidratación.



La siguiente temperatura a destacar es 937°C donde encontramos el primer pico exotérmico no proveniente de la combustión de orgánicos. Este punto está presente en la composición de caolín y, aunque difícil de interpretar, parece también presente en la mullita reactiva. Según estudios previos [38] se indica que alrededor de los 950°C se pasa del metacaolín a una espinela de alúmina y sílice + sílice (amorfa) o a una alúmina disuelta en sílice (2), que al ofrecer el mismo patrón de DRX que la espinela no se puede diferenciar, tal y como explica Ghorbel [26], resultado muy concordante con los nuestros.

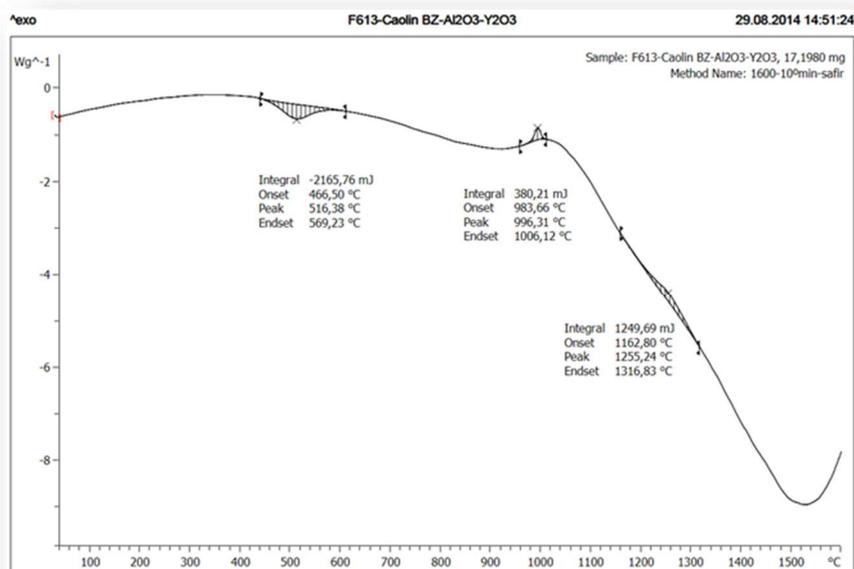
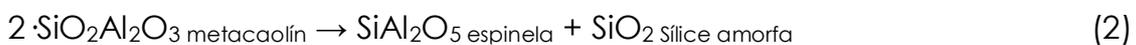


Figura 14. Termograma de DSC de Caolín BZ + Al₂O₃ + 10%Y₂O₃.

Muy próximo a este punto encontramos otro punto singular sobre los 1000°C, en este caso en todas las muestras con caolín BZ y con pequeñas variaciones entre sí. A través de los resultados de los termogramas y la literatura existente no hemos encontrado una explicación que aclare esta reacción exotérmica. Una posibilidad, acorde con Y.F. Chen [17], que observa en 1006°C un pico exotérmico y contrastando los resultados de DSC con los de DRX deduce que corresponde a la transformación de espinela en una mullita primaria. Este podría ser nuestro caso, por tanto es posible que el análisis de los resultados de DRX o dilatometría permitan aclarar a qué puede deberse este resultado.

El siguiente punto singular de los termogramas de flujo de calor, aunque muy sutilmente remarcado, encontramos una pequeña reacción exotérmica entorno a los 1250°C que se inicia por debajo de los 1200°C. Posiblemente se trate de la transformación de la espinela en mullita primaria (3). Esta interpretación se basa en los estudios de las transformaciones de otros caolines en mullita, como [27, 26], y también en el trabajo de Bai [39], si bien en su caso este pico le aparece alrededor de los 1300°C.

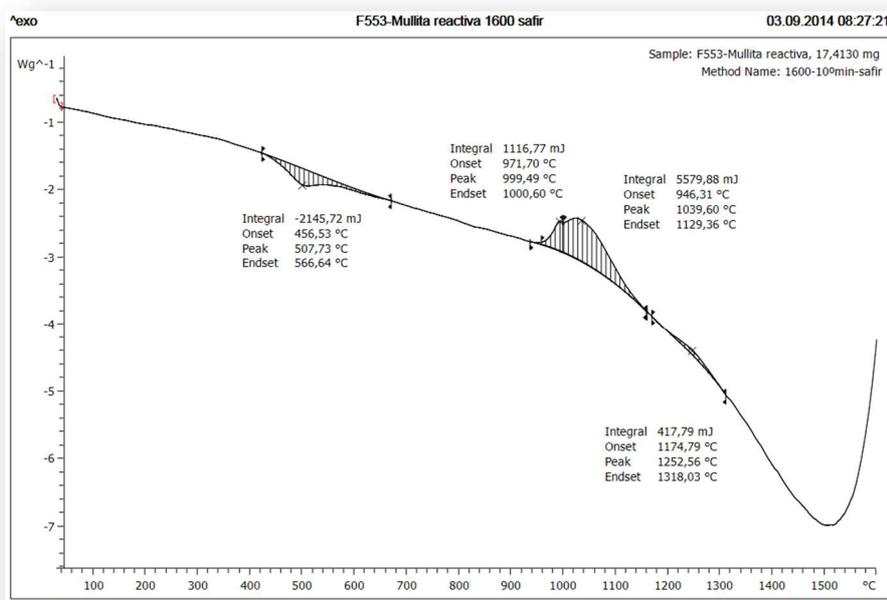


Figura 15. Termograma de DSC de Mullita reactiva RSM32.

La última reacción exotérmica, que parece iniciarse sobre los 1500°C y aunque no bien reflejada en los termogramas debido a que estos acaban a 1550°C antes de que concluya la reacción, podría deberse a la transformación en mullita secundaria. Esta reacción también es presente en los termogramas de los caolines calcinados.

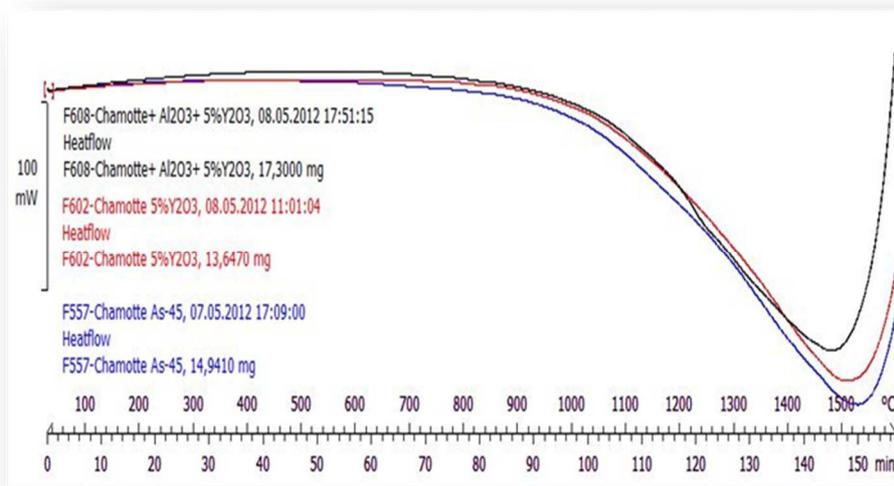


Figura 16. Termogramas de DSC de diferentes composiciones basadas en caolín calcinado AS45.

Como es lógico, todas estas reacciones explicadas como transformaciones del caolín no nos han aparecido en las muestras del caolín calcinado (tratado térmicamente a 1380°C), lo cual refuerza nuestra interpretación de cada uno de ellas. También hay que destacar que en todos estos análisis no ha aparecido ninguna reacción que se pueda asociar exclusivamente a la presencia de la ytria en parte de los compuestos ensayados.

5.3.2.2 Dilatometría

En el proceso de sinterización del caolín se puede apreciar la pérdida de agua, "Lost of ignition" entorno a los 400-500°C, el producto resultante se denomina metacaolín. La siguiente transformación, también detectado por dilatometría y, como ya hemos visto por DSC, es a formación de la mullita primaria [17] o según por otros trabajos corresponde a una espinela [38, 27] con composición SiAl_2O_4 , diferente de la mullita. Sea un material u otro en las observaciones de dilatometría no se puede apreciar nuevas transformaciones, para desvelar de qué

transformaciones se trata es necesario el estudio por DRX de muestras tratadas a diferentes temperaturas. En nuestro caso, la curva de dilatometría del sinterizado del caolín coincide con los resultados obtenidos por C. Chen et al [37].

A partir de 1500°C se observa un pequeño aumento de volumen que se puede asociar a una pérdida de densidad. Este crecimiento podría deberse a la presencia de Fe_2O_3 que pasa a Fe_3O_4 y desprende O_2 formando poros en la pieza [40]. Esta pérdida de densidad trae como consecuencia la pérdida de resistencia mecánica de las piezas sinterizadas a 1500°C respecto a las sinterizadas a 1600°C [37]. También se ha observado que la formación de la mullita secundaria no aporta un incremento de la densidad [27] a lo largo del proceso de nucleación de la mullita en el vidrio rico en SiO_2 .

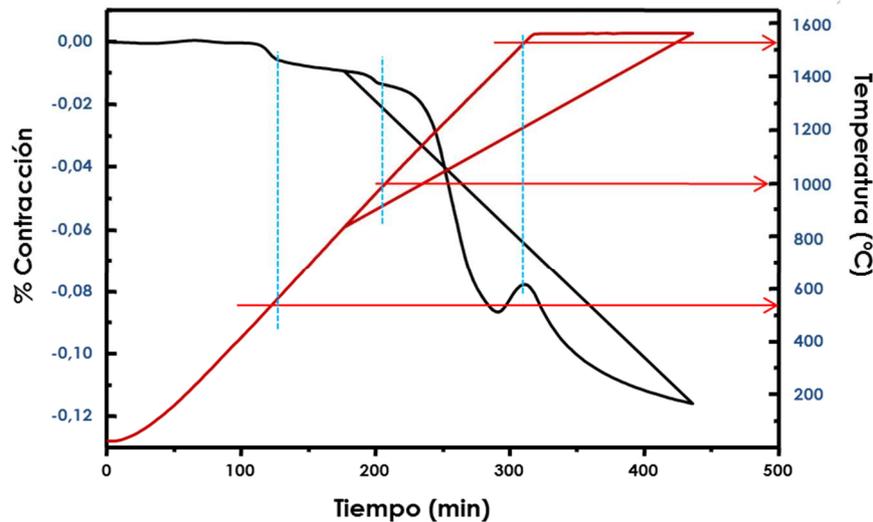


Figura 17. Dilatometría del proceso de sinterizado de mullita reactiva.

La sinterización de la mullita reactiva se puede ver en la siguiente gráfica, Figura 17. En esta gráfica está representado la contracción del material en función del tiempo de sinterizado y a su vez con la temperatura alcanzada en cada momento. Como se puede apreciar, nos presenta un pico a los 300 minutos de ensayo, es decir, se produce a los 1600 °C aproximadamente, este pico podría corresponder a la formación de mullita secundaria si atendemos el trabajo de M.A.Sainz et al [23] en el que se muestra el inicio de esta transformación a los 1500°C hasta los 1600°C. La mullita secundaria se define como la mullita formada a partir de mullita + alúmina, el cual coincide plenamente en nuestro experimento. Por otro lado se puede observar como la densificación no ha sido completa ya que no se observa una

estabilización de la contracción. Esto es debido a que la temperatura máxima alcanzada ha sido de 1600 °C y pese a un mantenimiento de 120 min no es suficiente para consolidar el sinterizado.

5.3.2.3 Medidas de difracción de rayos X, DRX

Las muestras de cintas de colado se han sometido a tratamientos térmicos a 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C y 1600°C y se han estudiado las transformaciones cristalinas a lo largo de estas temperaturas mediante DRX. Los principales efectos que se esperan observar son las transformaciones en mullita y las diferencias entre los materiales con o sin ytria.

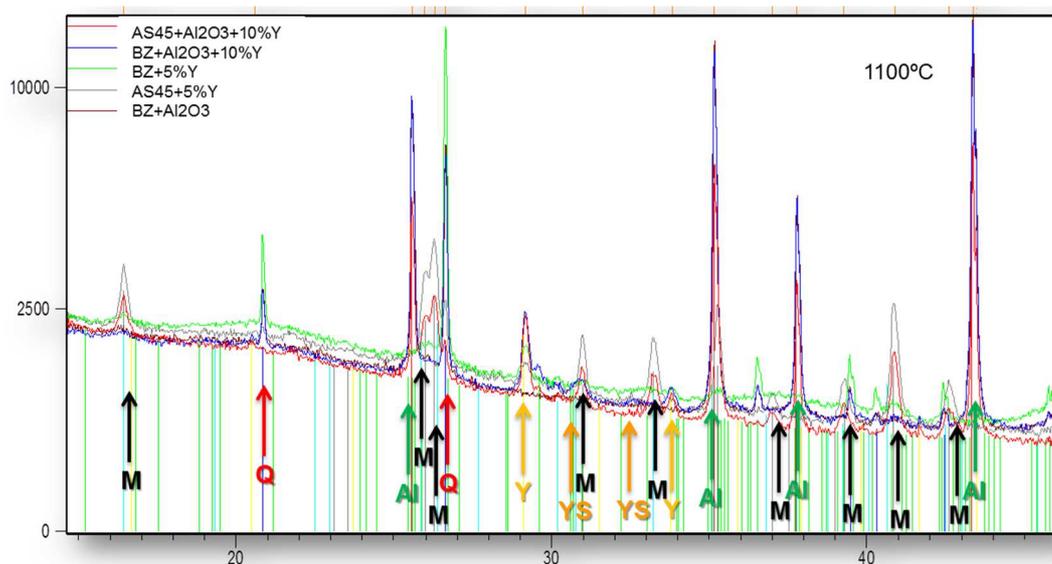


Figura 18. Patrón de DRX de diferentes composiciones tratadas a 1100°C. M: Mullita; Q: Cuarzo; C: Cristobalita; YS: Silicatos de Ytrio; Al: Alúmina; Y: Ytria

El análisis comparativo de los materiales tratados a 1100°C nos permite observar las primeras transformaciones ya reflejadas en los resultados de DSC y de dilatometría. Destaca que las muestras con caolín no está presente el patrón de la mullita y en cambio sí, y muy claro, el patrón del cuarzo. Las muestras con alúmina añadida reflejan la alúmina así como las muestras con ytria también tienen presente el patrón de la ytria. En las muestras de caolín BZ con un contenido de ytria del 10% o superior aparecen picos muy débiles sobre 31 y 32,5 que posiblemente se trate de Y₂SiO₅ [19]. Por el contrario, en el caolín calcinado con ytria da la impresión que no llega a formarse este silicato de ytrio ya que no

aparecen estos patrones de DRX. Estos resultados demuestran que hasta 1100°C las reacciones entre los diferentes componentes de la composición son escasas o muy débiles a excepción de las transformaciones inherentes al caolín. Por su parte las muestras basadas en caolín calcinado ya muestran los patrones de la mullita aunque aún estos no son muy intensos, lo que nos hacen pensar en que se trata de mullitas primarias.

Por su parte, los materiales tratados a 1600°C, Figura 19, como materiales completamente evolucionados, salvo en pequeños detalles nos muestran las diferencias definitivas entre las distintas composiciones. Sus patrones, en realidad, muestran que a nivel cristalino se transforman en materiales iguales en los que la única fase presente es la mullita salvo el caolín BZ que retiene sílice en fase cristobalita mayoritariamente y algo en fase cuarzo. Por el contrario, el otro caolín (el caolín calcinado) la sílice se encuentra al igual que en el resto de compuestos en fase amorfa. La diferencia entre ambos puede deberse a la diferente concentración de alúmina, siendo superior en el caso del caolín calcinado, recordar Tabla 1. Los compuestos con ytria tratados a esta temperatura no presentan ninguna estructura cristalina permaneciendo en el espécimen dentro de las fase vítreas remanentes.

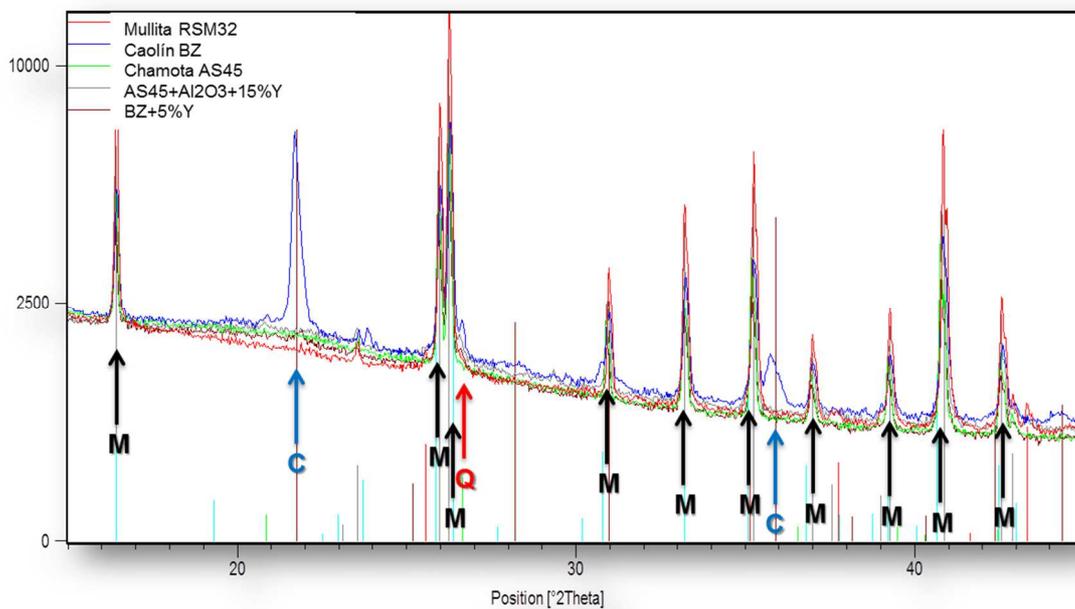


Figura 19. Patrón de DRX de diferentes composiciones tratadas a 1600°C. M: Mullita; Q: Cuarzo; C: Cristobalita; YS: Silicatos de Ytrio; Al: Alúmina; Y: Ytria

A fin de determinar a partir de que temperatura se producen las últimas transformaciones podemos comparar los patrones previos con los

obtenidos a temperaturas inferiores. Se puede observar que ya ha a 1500°C, Figura 20, los materiales en todos los casos tienen dos características diferentes: alúmina cristalina está todavía presente y no ha reaccionado totalmente para formar mullita o no se ha disuelto en la fase vítrea. Esto nos coincide con los resultados de Sainz et al [23]; y, sólo en el caso de las muestras con ytria, se conservan fases cristalinas de silicatos de ytria, especialmente los picos entorno a 27,5° que corresponden a $Y_2Si_2O_7$. Estos patrones son más intensos cuanto mayor es la concentración de ytria añadida. L.B. Kong [29] habla de la coexistencia de dos estructuras cristalina para el $Y_2Si_2O_7$, una triclinica y otra monoclinica con diferentes patrones identificativos y correspondiendo tanto nuestros patrones a 1500°C como sus conclusiones a la fase monoclinica.

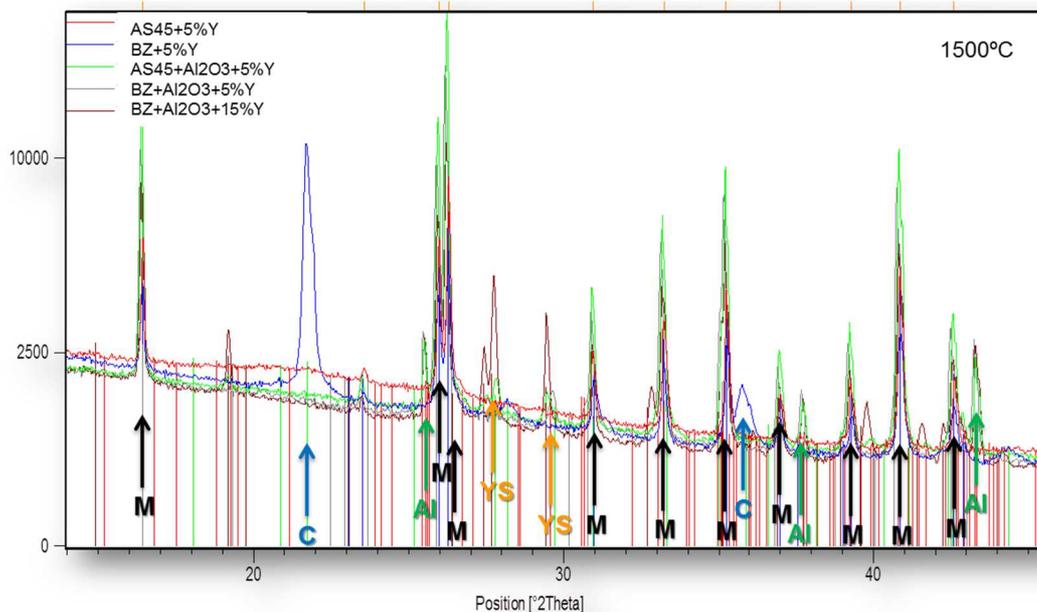


Figura 20. Patrón de DRX de diferentes composiciones tratadas a 1500°C. M: Mullita; Q: Cuarzo; C: Cristobalita; YS: Silicatos de Ytrio; Al: Alúmina; Y: Ytria

Respecto al efecto que tiene la ytria sobre los caolines, por ejemplo Figura 21. No se observa ninguna fase con Ytria. El pico de la Ytria mantiene su valor en todas las temperaturas. Entre 1200 y 1300 se inicia la formación de Cristobalita. En ningún caso se observa formación de alúmina cristalina, por lo tanto toda la alúmina del caolín está formando mullita o se encuentra en fase vítrea. Entre 1300 y 1400 desaparece la Ytria, en ausencia de fases cristalinas que la contenga parece que se disuelva en las fases vítreas del compuesto. El cuarzo desaparece entre

1400 y 1500 y la cristobalita se mantiene muy presente hasta los 1500, pasando a fase amorfa entre 1500 y 1600.

En el caso de los caolines con alúmina e yttria, como por ejemplo el patrón de DRX de la , se observa la aparición de las formas cristalinas de Y_2SiO_5 y $Y_2Si_2O_7$ en los rangos de temperatura entre 1100°C y 1300°C. El Y_2SiO_5 se distingue desde 1100°C, siendo sus picos más evidentes a 1200°C incluso en las muestras con 5%Y, mientras que a partir de 1200°C el $Y_2Si_2O_7$ es visible más claramente con el 15% de yttria. A partir de 1300°C y hasta los 1500°C se observan $Y_2Si_2O_7$. En cuanto a si las formas cristalinas presentes del $Y_2Si_2O_7$ corresponden a las estructuras monoclinicas o triclinicas, fijándonos en el desplazamiento de los picos entorno a 29,5° se comprueba que a partir de 1200°C tenemos triclinica y que esta se transforma en monoclinica a partir de 1300°C. En vista de estos resultados parece que sea necesario la presencia de alúmina, muy probablemente en la fase líquida, para que se llegue a formar las fases cristalinas de los silicatos sódicos.

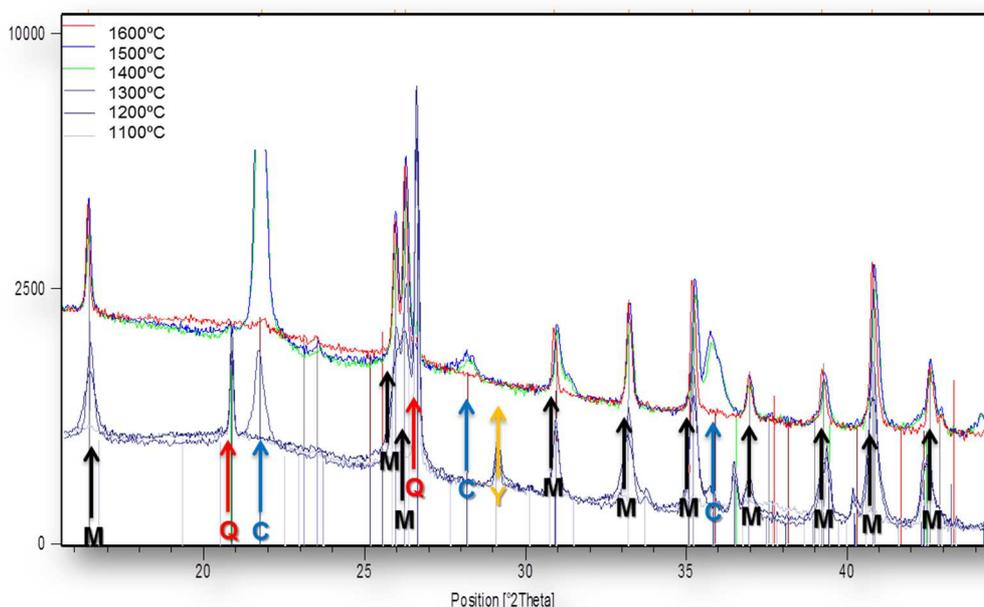
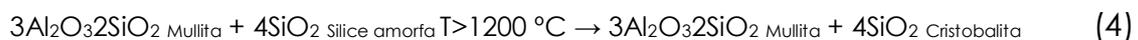


Figura 21. Patrón de DRX de Caolín BZ+5%Y a diferentes temperaturas. M: Mullita; Q: Cuarzo; C: Cristobalita; YS: Silicatos de Yttria; Al: Alúmina; Y: Yttria

Por su parte, las muestras preparadas con chamotas, alúminas e ytria, con ejemplo de su evolución en la , se produce también la formación de las fases cristalinas de los silicatos de ytrio. Tan sólo en los patrones de 1100°C de la composición del 15%Ytria se aprecia la presencia del Y_2SiO_5 coexistiendo con la forma triclínica del $Y_2Si_2O_7$. Siendo ya evidente su presencia en el resto de patrones a partir de 1200°C. La transformación del $Y_2Si_2O_7$ triclínica en monoclínica se hace visible en los patrones de 1300°C a la vez que ya no se encuentra la fase Y_2SiO_5 .

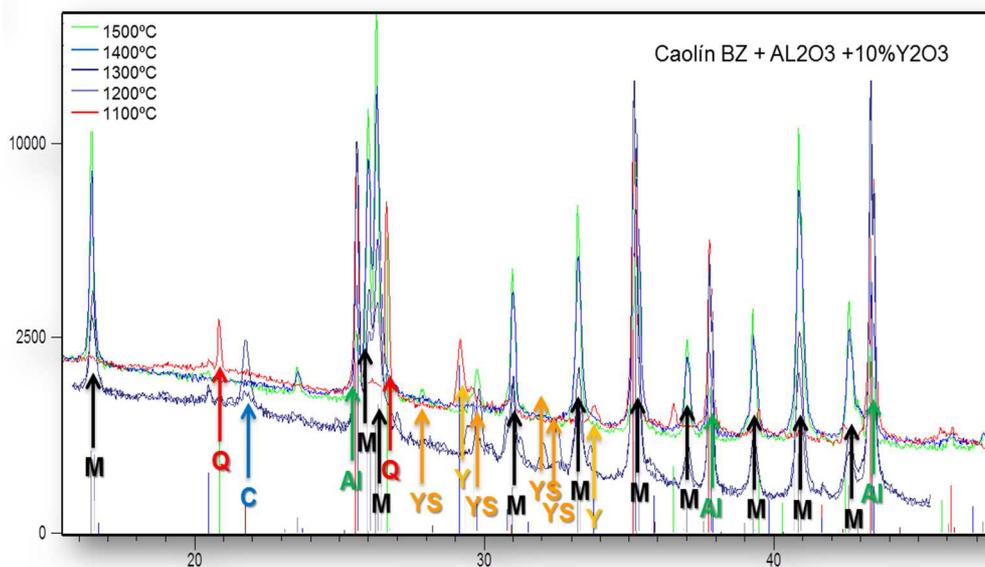


Figura 22. Patrón de DRX de Caolín BZ+Al₂O₃+10%Y. M: Mullita; Q:Cuarzo; C: Cristobalita; YS: Silicatos de Ytrio; Al: Alúmina; Y:Ytria

La alúmina tanto en las composiciones de ytria con caolín como en las de ytria con chamotas no llega a formar fases cristalinas con la ytria, aunque es muy probable que se encuentren en fase líquidas por los diagramas e fase Si-Al-Y [41] en los que se reporta la formación de fases líquidas de los tres elementos ya a temperaturas de 1400°C. El inicio de la formación de las alúminas secundarias, por los resultados de DSC no parecen verse favorecidos por la presencia de la ytria. Sin embargo, por los resultados de DRX, cualitativamente estimados por los cambios en las proporciones de los picos de mullita y alúmina, se observa que se han iniciado a 1400°C con un sustancial incremento de la mullita respecto a la alúmina y de las proporciones de estos con los resultados de 1300°C. Pese a iniciarse la transformación a 1400°C no termina hasta superar los 1500°C tanto en las muestras con ytria como sin ella, ya que en todas las muestras a 1500°C aún se observa la presencia de alúmina en más o menos concentración.

Es destacable que la formación de cristobalita, tanto en chamotas como en caolines (4), sucede a diferentes temperaturas en las muestras de caolines. Esta transformación solo aparece claramente en los patrones de 1300°C, siendo casi inapreciable en 1200°C y desapareciendo a 1400°C. La recombinación de la cristobalita en amorfa o en la fase vítrea a 1400 ya ha sido observada en otros caolines [27] al igual que los casos en que se disuelve a 1500 [16, 37]. La formación de la cristobalita por encima de 1200°C es similar a trabajos previos en los que se obtienen las mismas temperaturas de formación [26, 37] y son 100°C de temperatura lo que se retrasa su formación respecto a las composiciones basadas en caolín calcinado sólo, con ytria o con alúmina e ytria. El caso de los fundentes de BaO y SrO al 10% molar se retrasa a lo largo del proceso de sinterizado la cristalización de la sílice en cristobalita. En cambio para las mismas adiciones molares de MgO y CaO la formación de cristobalita aparece 100°C antes. En nuestro caso parece que parte de los componentes de la chamota sean los causantes de este adelanto.

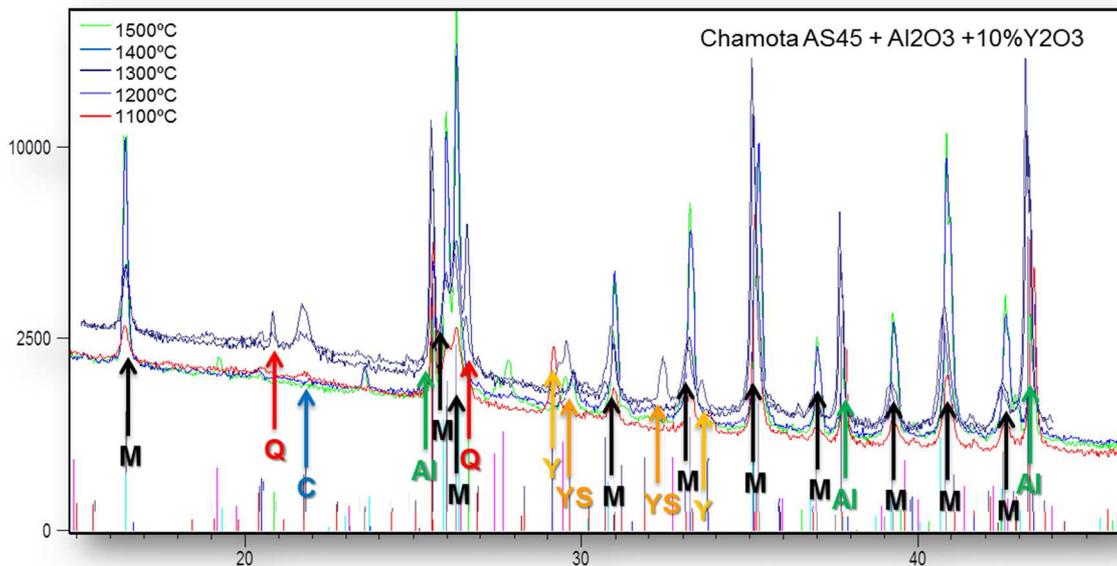


Figura 23. Patrón de DRX de Caolín calcinado AS45+Al₂O₃+10%Y.

Las fases cristalinas de cuarzo son ya presentes en los patrones de 1100°C y según literatura y los resultados de DSC estos podrían provenir de las sílices formadas en la primeras reacciones de los caolines y manteniéndose como fase prácticamente hasta los 1400°C sólo en aquellas composiciones sin alúminas. Esto se debe a la capacidad de inhibición de la cristalización de la sílice que posee la alúmina y que será

la semilla para la formación de las mullitas secundarias por disolución de la alúmina en la sílice.

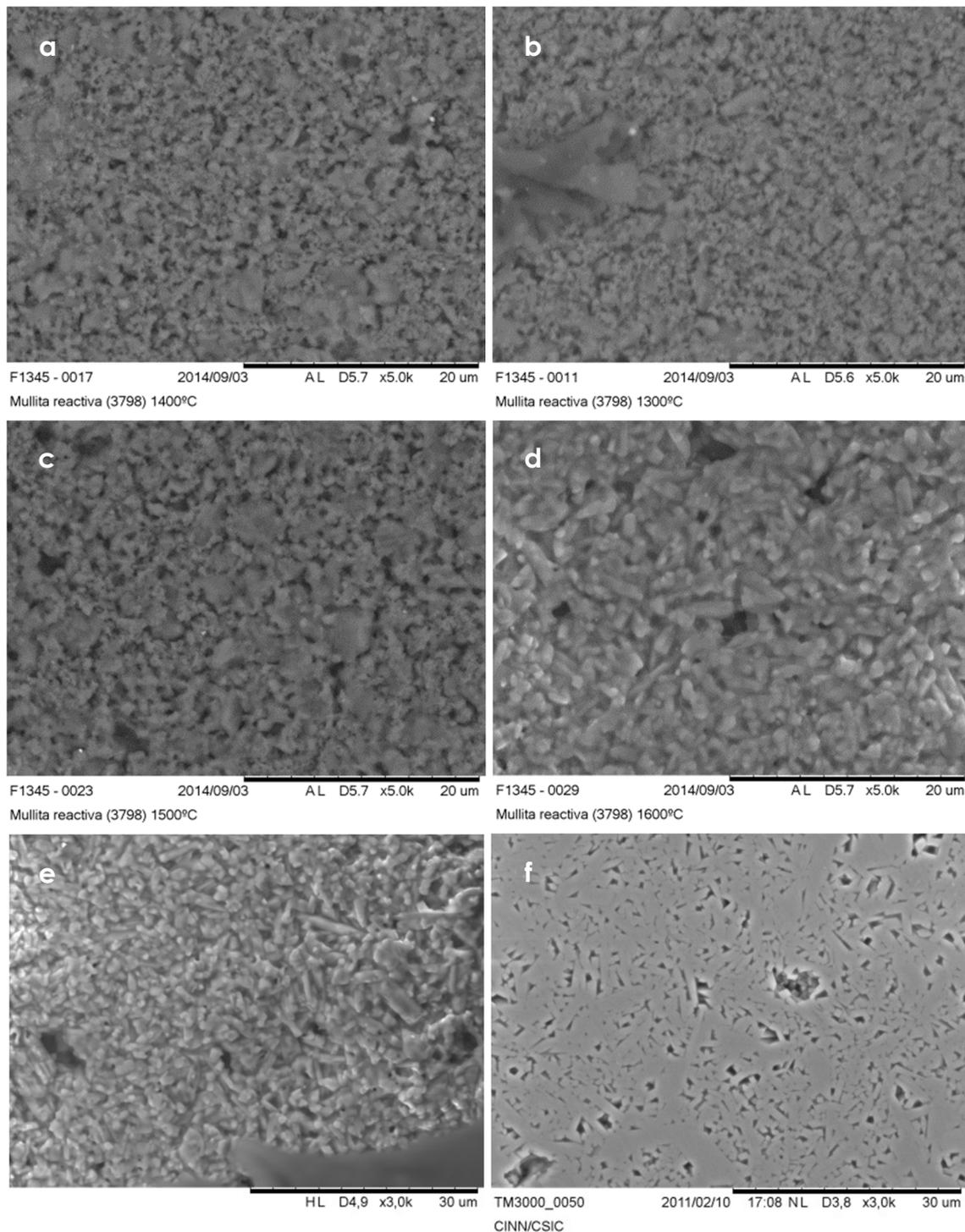


Figura 24. Imágenes de la mullita reactiva a diferentes temperaturas de procesado. (a) 1300°C, (b) 1400°C, (c) 1500°C, (d) 1600°C, (e) 1650°C y (f) 1650°C pulida.

5.3.2.4 Imágenes de microscopía electrónica de barrido, SEM

Un complemento muy importante y necesario para una correcta interpretación de todos los resultados, tanto de DSC, como de DRX y como de las propiedades de los materiales (rugosidad, densidad o resistencia mecánica) es el análisis de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido. Las imágenes nos van a permitir observar los cambios microestructurales, morfológicos y de tamaño.

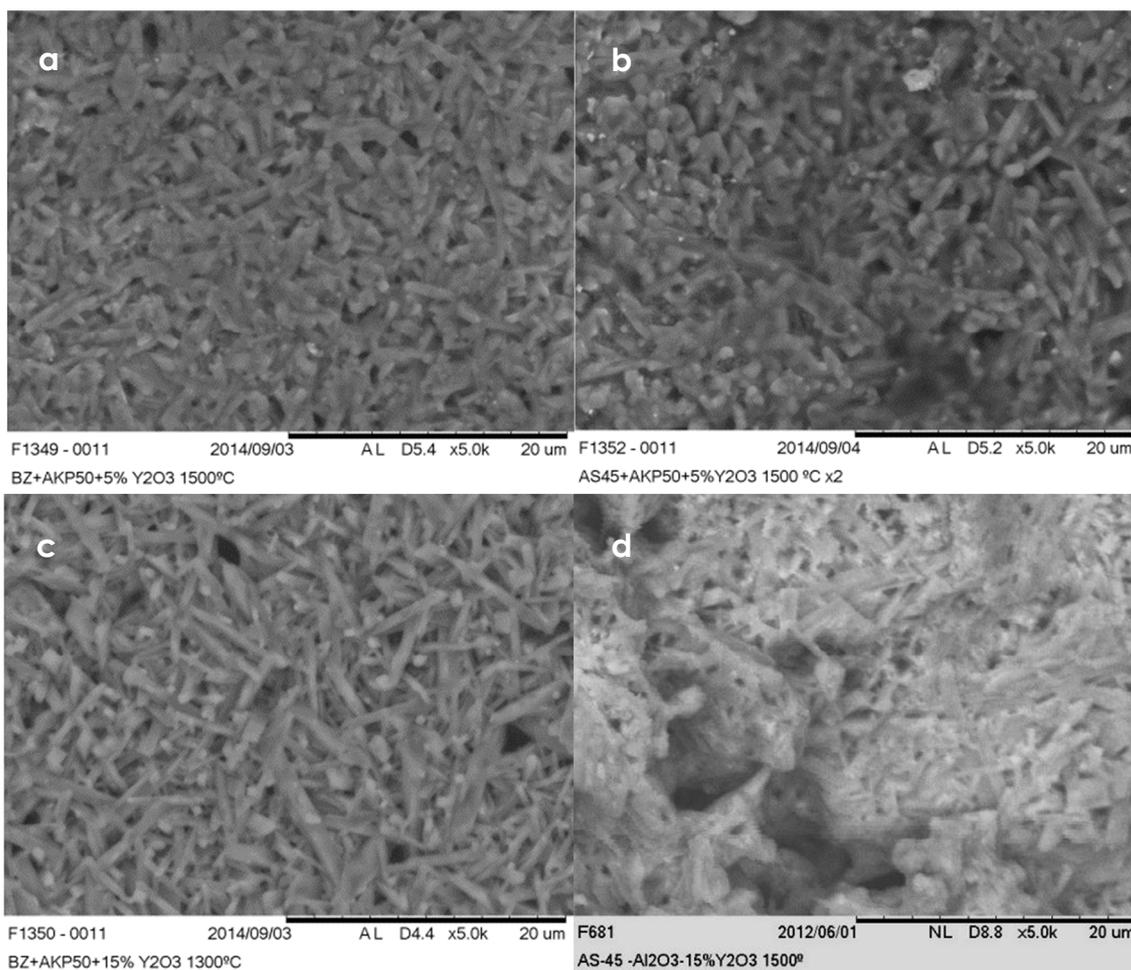


Figura 25. Compuestos tratados a 1500°C. (a) BZ+Al₂O₃+5%Y₂O₃, (b) AS45+Al₂O₃+5%Y₂O₃, (c) BZ+Al₂O₃+15%Y₂O₃ y (d) AS45+Al₂O₃+15%Y₂O₃

Las imágenes de SEM de la mullita reactiva (Figura 24) reafirman las interpretaciones de los análisis previos y se ajustan a la literatura [37, 23]. Podemos comprobar como a bajas temperaturas no se observan cambios significativos y que no es hasta 1600°C cuando se ven cambios morfológicos y la densificación del material. La muestra de 1650°C pulido exhibe la morfología de la mullita bien formada. Se puede ver como el crecimiento de grano no consigue la densidad total y deja un

porcentaje porosidad intergranular. También se observa cierta cantidad de vidrio entre los granos de mullita.

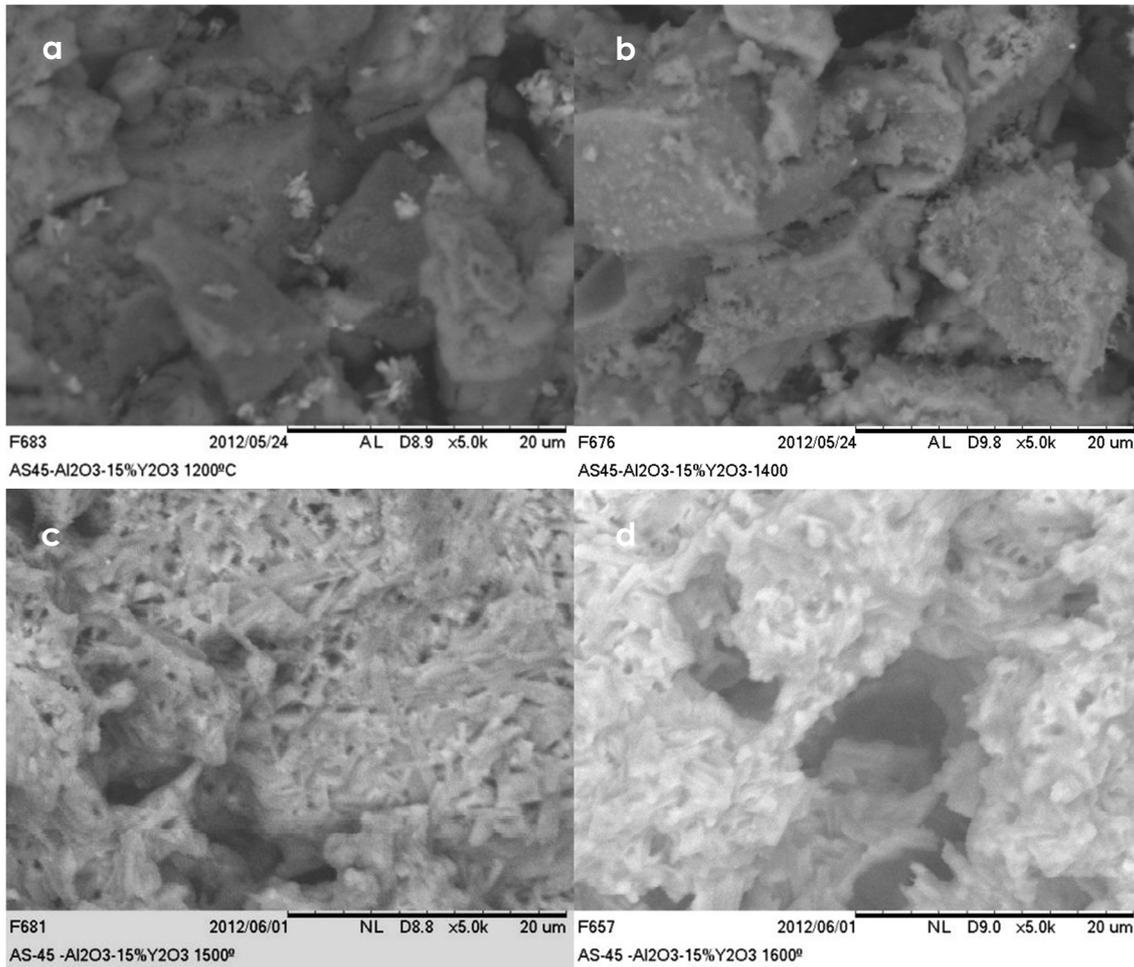


Figura 26. Evolución morfológica con la temperatura de los compuestos de chamota AS45+Alúmina+15%Ytria. (a) 1200°C, (b) 1400°C, (c) 1500°C y (d) 1600°C.

En los patrones de DRX se había observado como la ytria parecía favorecer la formación de la mullita a menor temperatura. La observación de las distintas combinaciones de caolín, alúmina e ytria a diferentes temperaturas nos reafirman esas primeras interpretaciones, ver Figura 25 y Figura 26. Se puede ver que la morfología de los compuestos a 1500°C ya es muy parecida con independencia del tipo de caolín o de la concentración de ytria. Las formas alargadas de los granos ya son muy presentes a esta temperatura, cosa que como hemos visto en la mullita no sucede hasta superar los 1600°C. Con mayores concentraciones de ytria se observa que la forma alargada de los granos es más acusada.

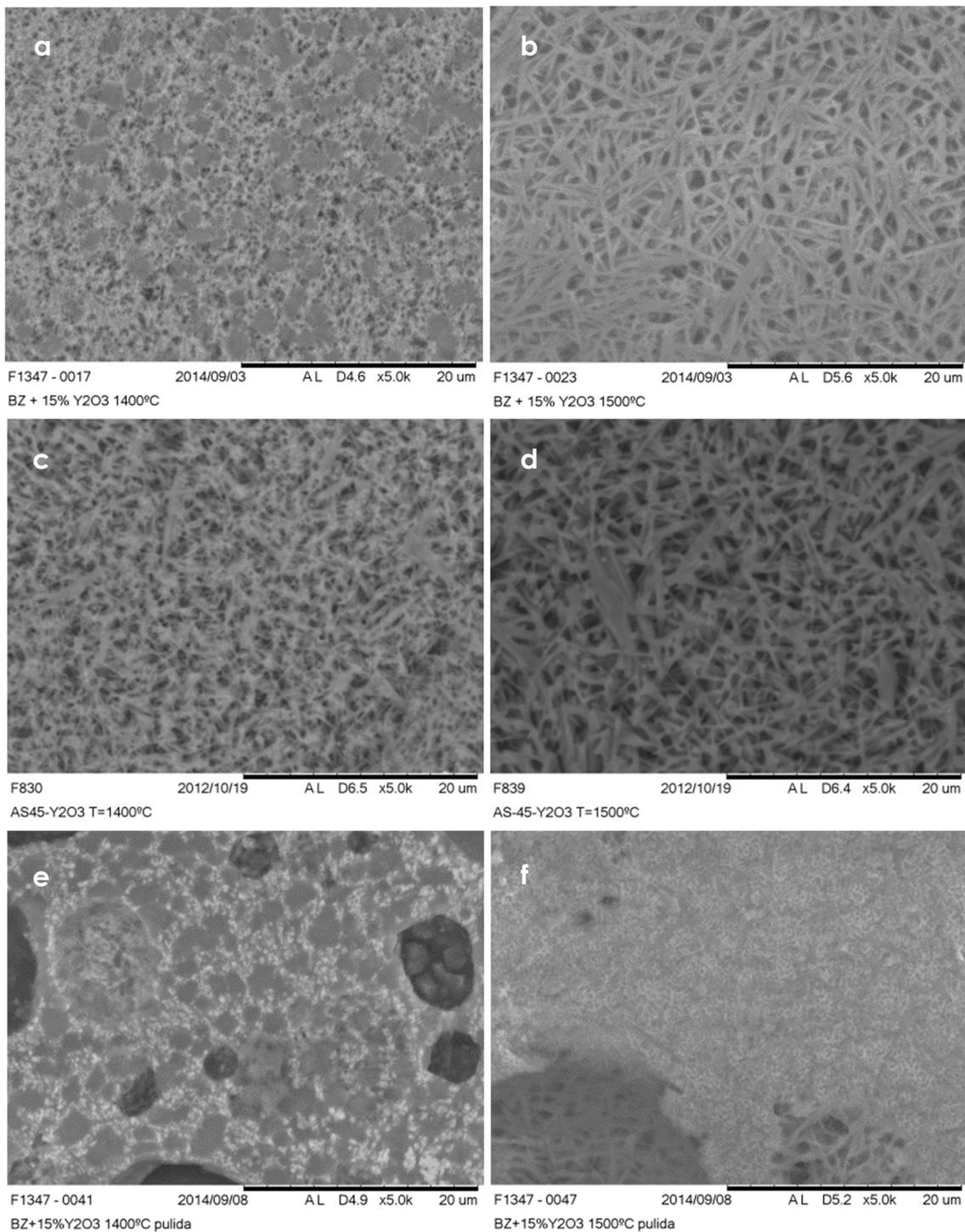


Figura 27. Imágenes de Caolines con Ytria en diferentes condiciones. (a) BZ +15%Y₂O₃ a 1400°C, (b) BZ +15%Y₂O₃ a 1500°C, (c) AS45 +15%Y₂O₃ a 1400°C, (d) AS45 +15%Y₂O₃ a 1500°C, (e) BZ +15%Y₂O₃ a 1400°C pulida y (f) BZ +15%Y₂O₃ a 1500°C pulida.

Este mismo efecto se ha observado en las muestras de BZ o AS45 con 15% ytria, ver Figura 27. Se puede ver una marcada morfología

filamentar en los compuestos, en menor medida a 1400°C y muy acentuada a 1500°C. Esta morfología está causada por la ytria, ya que tanto en los caolines, como los caolines con alúmina sinterizados a las mismas temperaturas no se observan estas estructuras. La muestras de caolines con concentraciones de 5% ytria también presentan esta morfología aunque en mucho menor grado. Cabe destacar que al aplicar una operación de pulido de la superficie, esta estructura queda sustituida por una estructura bifásica de vidrio en una matriz posiblemente de mullita. Por lo tanto parece que esta morfología sólo es presente en las superficies donde no hay fase vítrea.

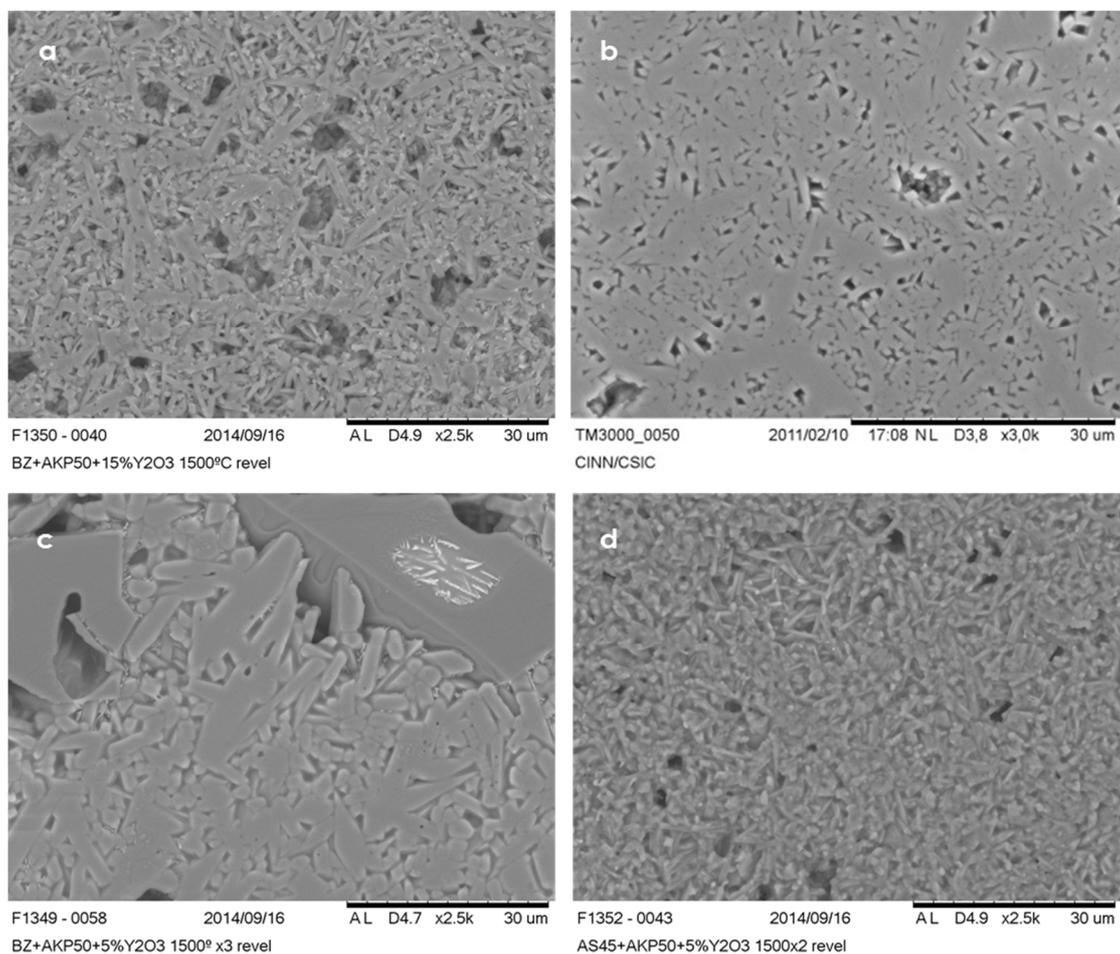


Figura 28. Morfología de los granos de diferentes compuestos tras el tratamiento de revelado de grano. (a) BZ + Al_2O_3 + 15% Y_2O_3 a 1500°C, (b) Mullita sinterizada a 1650°C, (c) BZ + Al_2O_3 + 5% Y_2O_3 a 1600°C, (d) AS45 + Al_2O_3 + 5% Y_2O_3 a 1500°C

Los cambios morfológicos del caolín con alúmina y con ytria se inician a los 1500°C no observándose a temperaturas inferiores, donde se observan los grandes granos de caolín envueltos de pequeños granos

correspondientes a la alúmina, esto contrasta con los resultados del caolín con la ytria donde ya a 1400°C se observa un profundo cambio morfológico en donde han desaparecido los grandes granos del caolín.

En las muestras de caolines con alúmina e ytria se observa crecimientos de grano importantes entre los 1500°C y los 1600°C y hacen que las muestras tratadas a 1600°C sean muy semejantes a las de mullita reactiva, ver las imágenes de la Figura 28. Para mejorar la observación de los granos las muestras han estado tratadas con un proceso de "revelado" consistente en corte, pulido y tratamiento térmico de 1400°C durante 30min. Esta temperatura es inferior a la de procesado inicial de la muestra para no altera la muestra en la medida de lo posible. Básicamente este proceso afecta a la fase vítrea ubicada entre los granos y a las fronteras de grano. Esta observación de las imágenes de microscopía nos lleva a interpretar que los resultados de DRX que nos predecían mismas estructuras cristalinas tanto de la mullita reactiva como de las composiciones de caolines con alúmina e ytria a esta temperatura se vean confirmadas por las imágenes.

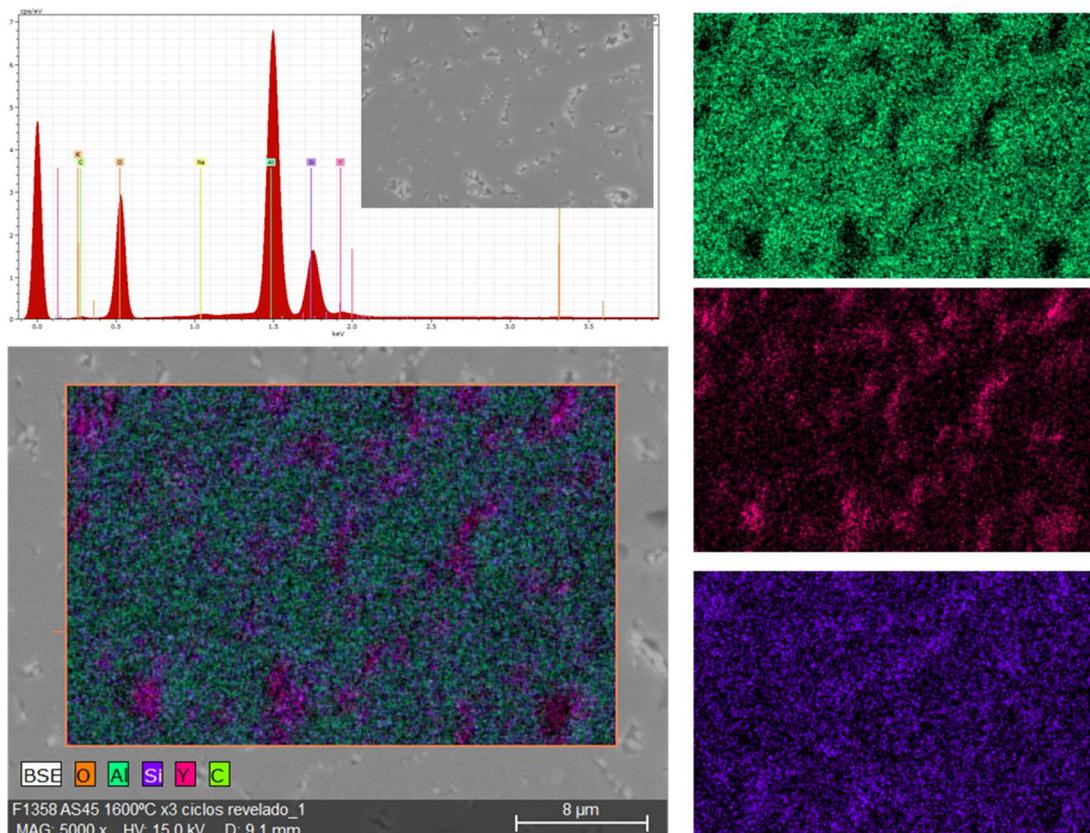


Figura 29. Mapas de composición de BZ + Al₂O₃+5%Y₂O₃ tratados a 1600°C.

Para cada uno de los tratamientos térmicos se han realizado mapas composicionales y valoraciones semicuantitativas de las muestras por medio de las medidas de EDX. Un ejemplo de todos estos análisis podemos ver en la Figura 29. De todos estos análisis cabe destacar que se mantienen las relaciones atómicas en todos los casos, por lo que se puede afirmar que no hay pérdida de ninguno de los elementos. Respecto a las distribuciones de los elementos, la presencia silicio es bastante homogénea en todo el mapa mientras que las distribuciones de la alúmina y la ytria se muestran apreciablemente opuestas. Esto parece indicar que el ytrio se combina preferentemente con el silicio antes que con la alúmina. Este resultado nos confirma las observaciones de los difractogramas en los que se observaban patrones correspondientes a compuestos de silicatos de ytrio. En las muestras de 1500°C la distribución del ytrio parece concentrada en las fronteras de grano especialmente observable en las zonas de poros. Esto podría deberse a que a esta temperatura parece estar en fase vítrea y que se ha ido adaptando al crecimiento de los granos de mullita.

5.3.3 Las probetas de Sinterización reactiva de la mullita

5.3.3.1 Resistencia mecánica de las probetas de diferentes materiales

Las propiedades mecánicas de la mullita pueden variar sensiblemente en función de la granulometría final, la densidad relativa, la fracción vítrea residual y su composición. En composiciones basadas en caolines + alúminas se ha podido observar las variaciones sus propiedades en función de la proporción de alúmina y fracción vítrea residual en la mullita sinterizada [27]. En general se consideran valores estándar de la mullita una resistencia a flexión de 160-180 MPa aunque se han conseguido valores que rondan los 300 MPa al añadir como fundente el óxido de Ytrio [11]. Este último lo hacen comparable que las Alúmina y lo destacan enormemente del vidrio flotado con unos escasos 10 MPa.

Para las muestras elaboradas las resistencias mecánicas obtenidas, los valores más destacables se encuentran en la Tabla 3. En general los resultados obtenidos han sido muy dispersos y de valores absolutos poco destacables en relación a otros trabajos, en especial en las muestras de ytria añadida donde nuestros resultados no se aproximan a los valores en esos estudios reportados.

	BZ-AKP50- 5% Y2o3	Mullita Reactiva	BZ-AKP50- 15% Y2o3	AS-45- AKP 50 15%Y2O3
Tª Sinterización (°C)	R (MPa)	R (MPa)	R (MPa)	R (MPa)
1200	80	45±2	45±6	18±2
1300	140	85±13	106±30	82±6
1400	225	208±30	144±11	146±8
1500	220	150±23	132±16	170±19

Tabla 3. Valores de resistencia mecánica de algunas de los compuestos ensayados

5.3.3.2 Densidad y porosidad

Como ya se había reportado en trabajos previos [19] el contenido de Ytria afecta a la porosidad y a la densidad final de la mullita. Con el aumento de la ytria se reduce la porosidad, sin embargo en nuestro trabajo, si bien es cierto que se observan fase vítreas intergranulares más abundantes en las muestras con ytria no podemos observar una sustancial reducción de la porosidad, ni a través de la medida de la rugosidad ni por medio de las imágenes de SEM. Los procesos de pulido que eliminarían la porosidad superficial, como defectos superficiales, en cambio revelan nuevos poros que demuestran que se trata de porosidad asociada a todo el material y no tan solo a la superficie.

En trabajos previos con materiales procesados por tape casting [5] a partir de Al_2O_3 y SiO_2 consiguen una porosidad abierta del orden del 10-15%. Tanto ellos como en nuestro caso esta porosidad está muy lejos del objetivo necesario para la aplicación.

Es claro que al ser el crecimiento de la mullita dendrítico, la reducción de la porosidad es sumamente difícil ya que esta se produce entre granos adyacentes lejos de los planos preferentes de crecimiento. La porosidad depende del equilibrio entre crecimiento y nucleación de granos de mullita, según autores [42], semillas de mullita o precursores de aluminosilicatos modifican este equilibrio cinético del lado de la nucleación y obteniendo granos sensiblemente menores. Esta reducción del tamaño de grano y el incremento de su número facilita que la fase vítrea rellene los espacios intergranulares y por tanto disminuya su porosidad. Es reseñable como la forma de los granos influye en la densidad y en la porosidad que se obtiene. En dos rutas diferentes que desarrollan procesos de sinterización muy distintos, en los que se pueden

observar formas de grano muy opuestas se consiguen densidades superiores en la que el crecimiento no presenta formas más homogéneas [21]. En estos casos, los materiales obtenidos con estructuras cristalinas de granos alargados y grandes de 5-10micras de tamaño con alta porosidad, y los materiales de granos equiaxiales y finos de tamaño <1micra con muy poca porosidad. Comparando estos resultados con los resultados morfológicos de los materiales desarrollas a partir de la adición de la ytria se observa que se ha promovido la nucleación de mayor número de estructuras dendríticas de mullita a menor temperatura y por tanto más difíciles de cerrar la porosidad.

Otro factor comentado en trabajos previos [43] estudia la velocidad de calentamiento en el sinterizado obteniendo las mayores densidades y menor porosidad para velocidades altas de sinterizado, sin embargo debido a las limitaciones de los hornos utilizados con velocidades de calentamiento entre 5 y 10°C como máximo nosotros no hemos podido observar estas mejoras.

	BZ-AKP50-5% Y2o3	BZ+5%YSZ	BZ-AKP50-15% Y2o3	AS-45- AKP 50 15%Y2O3
Tª Sinterización (°C)	Densidad (g/cm³)	Densidad (g/cm³)	Densidad (g/cm³)	Densidad (g/cm³)
1200	3,13	2,49	3,06	3,16
1300	3,14	2,53	3,04	3,21
1400	2,94	2,49	2,99	2,97
1500	2,77	2,22	2,94	2,75

Tabla 4. Densidades obtenidas para diferentes composiciones de mullita.

En relación a las diferencias entre los materiales de mullita 3/2 y los preparados con caolines + ytria, pero sin la adición de alúmina se a podido observar una mayor porosidad que en los materiales de mullita 3/2. Estos resultados son coherentes con estudios previos [20] donde la densidad y la porosidad que se obtiene con diferentes concentraciones relativas de Al y Si. Se observa que el exceso de Si conduce a peores resultados no muy destacables. Por otra parte no se observa cambios en la cinética ni en las temperaturas de transformación. Cuando los valores de coeficiente de difusión en borde de grano y "lattice" son muy bajos, la densificación no aumenta al extender el tiempo de permanencia a la determinada temperatura.

5.3.3.3 Rugosidad superficial

Por lo que respecta a la rugosidad de los materiales se han observado tanto los materiales obtenidos directamente del sinterizado como tras un proceso de pulido de la superficie. La Figura 30 es un ejemplo del resultado que se observa tras el pulido de la mullita. Hay que tener en cuenta las diferentes maneras de expresar la rugosidad, como rugosidad media, o como rugosidad máxima entre otras formas, ya que nos pueden dar valores muy diferentes y entre si poco comparables. Podemos incluso considerar que varias de estas expresiones de la rugosidad nos proporcionan informaciones complementarias entre sí.

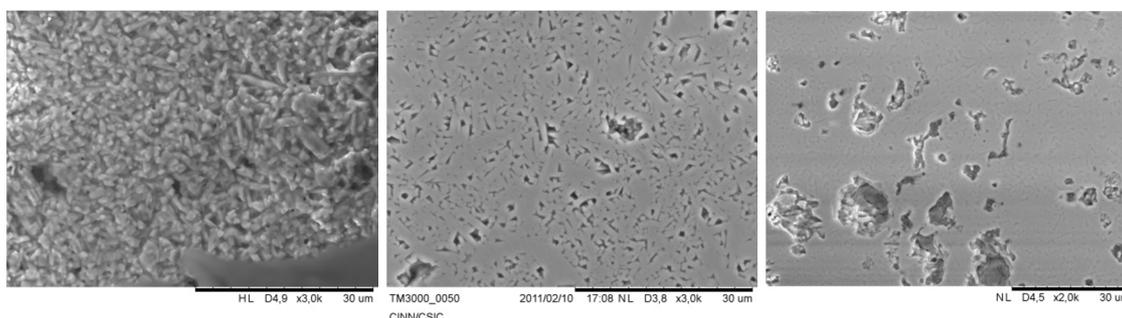


Figura 30. Imágenes de SEM de las superficies de mullita RSM32. Sin pulir, pulida 2h y pulida 4h.

En general los materiales procesados no presentan una rugosidad media elevada, Ra de 0,5 micras, sin embargo la rugosidad pico-valle o Rt en todos los casos se encuentre por encima de la micra y habitualmente por encima de 2 o 3. Los efectos del pulido no parecen ser muy eficaces a tenor de los resultados obtenidos, con el que se consigue reducir escasamente la rugosidad media y la pico-valle.

Temperatura	1300			1500			1600			
	Descripción	Estado	Ra	Rt	Estado	Ra	Rt	Estado	Ra	Rt
	Bz+15%Y2O3	Sin pulir	0.54	2.84	Sin pulir	0.65	3.5	Sin pulir	0.65	3.5
	Bz+15%Y2O3	pulida	0.48	2	pulida	0.61	3.64	pulida	0.61	3.64
	Bz+AKP50+15%Y2O3	pulida	0.45	2.16	pulida	0.4	2.02	pulida	0.43	1.86
	AS45+AKP50+5%Y2O3	Sin pulir	0.51	3.20				Sin pulir	0.35	2.24
	AS45+AKP50+5%Y2O3	pulida	0.39	1.99				pulida	0.29	1.97
	AS45							Sin pulir	0.43	2.62
	AS45							pulida	0.3	1.94
	Mullita reactiva							pulida	0.44	2.3
	Mullita reactiva + Mo							pulida	0.20	1.11

Tabla 5. Tabla de rugosidades para diferentes composiciones de mullita.

Los valores de rugosidad pico-valle son bastante elevados y posiblemente estén lejos de los requerimientos de la aplicación. Estos

valores se deben principalmente a la presencia de la porosidad en toda la pieza por lo que parece difícil conseguir por este método mejorar sensiblemente la rugosidad pico-valle.

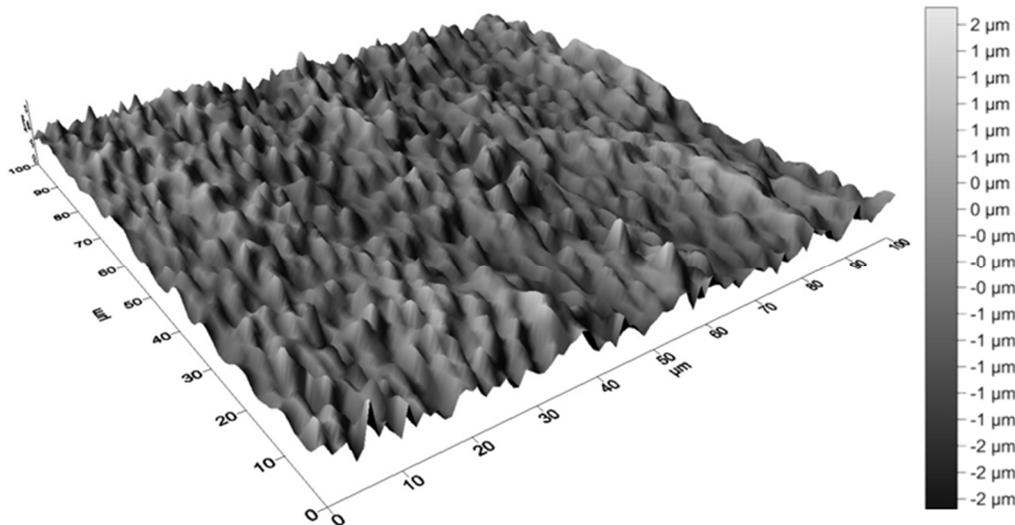


Figura 31. Imagen 3D de la rugosidad de un sustrato de mullita recubierto de Mo.

Por su parte, el recubrimiento de Molibdeno, no consigue mejorar drásticamente la rugosidad, aunque sí parece que sea mucho más eficaz que el método de pulido (Figura 31).

5.3.3.4 Propiedades térmicas

La mullita es un excelente material en comparación con sus competidores más económicos como el vidrio flotado "sodalime glass". El calor específico es 0.2 J/gK y la conductividad térmica tan solo 1 W/mK. Por su parte la mullita tiene un calor específico de 0.9 J/gK y la conductividad térmica está entorno a 6 W/mK [18].

Por último otra propiedad muy importante es el coeficiente de dilatación térmica, que como ya se encuentra sobre $4,5 \cdot 10^{-6}$ m/K, si bien este valor se puede ajustar modificando ligeramente la composición final añadiendo SiO_2 o Al_2O_3 desde 3,5 a $6 \cdot 10^{-6}$ m/K en los casos extremos [11]. Por su parte el vidrio flotado está mucho más desintonizado del Si que la mullita ya que presenta un coeficiente de $8,5-9 \cdot 10^{-6}$ m/K. Las medidas que hemos realizado de las diferentes muestras preparadas muestran que la adición de ytria sube de forma

generalizada el CTE, un ejemplo de estos resultados se encuentra en la Tabla 6. Se puede ver que los valores se sitúan alrededor de los $7-8 \cdot 10^{-6}$ m/K y son claramente superiores a los de la mullita 3/2. Por su parte los caolines con ytria, como es el BZ+5%Ytria similares a la mullita y por tanto mejor sintonizados con las dilataciones del silicio amorfo.

	BZ-AKP50-5% Y ₂ O ₃	BZ+5%YSZ	BZ-AKP50-15% Y ₂ O ₃	AS-45- AKP 50 15%Y ₂ O ₃
Tª Sinterización (°C)	CTE ($\cdot 10^{-6}$ K ⁻¹)	CTE ($\cdot 10^{-6}$ K ⁻¹)	CTE ($\cdot 10^{-6}$ K ⁻¹)	CTE ($\cdot 10^{-6}$ K ⁻¹)
1200	7.81	5.53	8.17	8.26
1300	7.57	6.26	8.49	7.82
1400	7.13	6.35	7.38	6.76
1500	7.09	5.56	7.30	7.16

Tabla 6. Coeficientes de expansión térmica para diferentes composiciones de mullita

5.3.4 Células fotovoltaicas

En un principio, los sustratos de cerámica tipo mullita sinterizada parecen poder ser empleados como base para el crecimiento de células solares tanto desde un punto de vista de la rugosidad superficial como en cuanto a la adherencia de las capas. No obstante, las células de α -Si:H de área 1,2 cm² depositadas no funcionaron, obteniéndose en todos los casos corto-circuitos. Eso podría ser debido al alto grado de porosidad de dichos sustratos.

Con el objetivo de solucionar el problema anterior, la adecuación del sustrato de cerámica se ha realizado a posteriori mediante la aplicación de una capa de alrededor de 1 micra de Al₂O₃. Las células de α -Si:H de área 1,2 cm² depositadas tampoco funcionaron, obteniéndose en todos los casos cortocircuitos.

Por su parte las células solares de CIGS, partiendo de sustratos recubiertos de molibdeno parecen haber soportado bien todos los tratamientos y pese a que la rugosidad del sustrato con el recubrimiento de molibdeno se ha mantenido en los mismos valores que los sustratos de partida, los resultados han sido iguales que en las células de α -Si:H, células cortocircuitadas. La porosidad existente debe ser posiblemente la causa de este tipo de fallo.

5.4 Conclusiones

Con todos estos trabajos se ha podido obtener barbotinas que han sido coladas y con las que se han conseguido cintas en verde. Las dispersiones se han optimizado con dispersante aniónico tras evaluar que era más efectivo con el caolín que el dispersante catiónico y a su vez ya estaba comprobada su eficacia con la alúmina.

El proceso de sinterización reactiva de la mullita nos ha dado mullitas según se ha comprobado por DRX consiguiéndose buenos resultados a partir de 1600°C. Por lo que respecta a la adición de ytria, se ha confirmado que adelanta la formación de mullita, obteniéndola a partir de 1400°C aunque sin terminar el proceso de transformación hasta los 1600°C según los resultados de DRX.

Las propiedades de las probetas obtenidas, como son la resistencia mecánica, la densidad o la rugosidad se ven muy determinados por la presencia en todas las probetas de porosidad, reduciendo la densidad y la resistencia mecánica y aumentando la rugosidad de las mismas. La falta de una dispersión más eficaz y el tamaño grande de grano de los caolines se apuntan como las causas más probables. La adición de ytria y los ratios diferentes de alúmina y sílice se ha observado que hacen variar los coeficientes de dilatación térmica, permitiendo conseguir un mejor ajuste del sustrato a los materiales que se depositen sobre éste.

No se ha conseguido montar células que funcionaran correctamente por lo que los sustratos no han demostrado su viabilidad técnica para la aplicación que se estaba buscando. La principal razón se encuentra en la porosidad del material que provoca discontinuidades en la capas de la células y cortocircuitos en las mismas. A la vista que la porosidad del material es el factor más limitante se podría solucionar este problema mediante dos vías de investigación; mejora de la dispersión y reducción del tamaño de grano de los materiales de partida que redundaría en la mejora superficial del sustrato y aplicación de un recubrimiento nivelador (p.e. sol-gel) de varias micras de espesor.

Referencias

- [1] A. Slaoui, S. Bourdais, G. Beaucarne, J. Poortmans, S. Reber. Polycrystalline silicon solar cells on mullite substrates. *Solar Energy Materials & solar Cells* 71 (2002) 245-252.
- [2] S. Bourdais, F. Mazel, G. Fantozzi and A. Slaoui. Silicon Deposition on Mullite Ceramic Substrates for thin-film Solar cells. *Prog. Photovoltaics: Res. And Applic.* 7, (1999) 437-447.
- [3] A. Slaoui, A. focsa, S. Bau, S. Reber, T. Kieliba, A. Gutjahr, R. Bilyalov, J. Poormans. Silicon films on ceramic substrates (SOCS) : Growth and solar cells. *World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (3, 2003, Osaka) Proceedings Vol. B.
- [4] D. Iencinella, E. Centurioni, M.G. Busana. Thin-film solar cells on commercial ceramic tiles. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 206-210.
- [5] A. von Keitz, J.A.M. van Roosmalen, C.J.J. Tool, S.E.A. Scheirmeier, A.J.M.M. van Zutphen, F.Fung, G.M. Christie. Improvement of low cost ceramic substrates for use in thin film silicon solar cells. *2nd WCEPV* (1998) Vienna 1998.
- [6] W. Fuhs, S. Gall, B. Rau, M. Schmidt, J. Schneider. A novel route to a polycrystalline silicon thin film solar cell. *Solar Energy* 77 (2004) 961-968.
- [7] A. Slaoui, E. Pihan, A. Focsa. Thin-Film silicon solar cells on mullite substrates. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 1542-1552.
- [8] E. DelleDonne, A. Ingram, R. Jonczyk, J. Yaskoff, P. Sims, J. Rand. Thin silicon-on-ceramic solar cells. In : *Photovoltaic specialist conference, 2002. conference record of the 29th IEEE, New Orleans, 2002*, p. 82-5.
- [9] A. Focsa, I. Gordon, J.M. Auger, A. Slaoui, G. Beaucarne, J. Poortmans, C. Maurice. Thin-film polycrystalline silicon solar

cells on mullite ceramics. *Renewable Energy* 33 (2008) 267-272.

- [10] D. Iencinella, E. Centurioni, A. Salomoni, b. Mazzanti, M.G. Busana, A. Fregni, S. Facio. Solar Cells on porcelain stoneware tiles, in: *Proceedings of the 21st European photovoltaic Solar energy conference, Dresden, 2006* pp1697-1699.
- [11] M. Horiuchi, K. Mizushima, Y. Takeuchi y S. Wakabayashi. New Mullite Ceramic Packages and Substrates. *IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing technology*, vol. II, N° 4, Dec. 1988.
- [12] M. Imose, Y. Takano, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi. Novel Synthesis of Mullite Powder with High Surface Area. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [6] 1537–40 (1998).
- [13] L. Téllez Jurado, R. M. Arévalo Hernández, E. Rocha-Rangel. Sol-Gel Synthesis of Mullite Starting from Different Inorganic Precursors. *Journal of Powder Technology Volume 2013* (2013). Article ID 268070
- [14] S. Kumar Saha, P. Pramanik. Aqueous sol-gel synthesis of mullite powder by using aluminium oxalate and tetraethoxysilane. *Journal of Materials Science Volume 29, Issue 13* (1994), pp 3425-3429.
- [15] M.SALES y J.ALARCON. Evolución estructural de geles de mullita. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 33[5] 273-278(1994).
- [16] N. Tezuka, I.M. Low, I.J.Davies, M.Prior, A.Studer. In situ neutron diffraction investigation on the phase transformation sequence of kaolinite and halloysite to mullite. *PhysicaB* 385-386 (2006) 555-557.
- [17] Y.F. Chen, M.C. Wang, M.H. Hon. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *Journal European Ceramic Society*. 24 (2004) 2389-2397.
- [18] H. Schenider, J. Schreuer, B. Hildmann. Structure and properties of mullite- A review. *Journal European Ceramic Society*. 28 (2008) 329-344.

- [19] J. She, P. Mechnich, M.Schmücker, H. Schneider. Low-temperature reaction-sintering of mullite ceramics with an Y₂O₃ addition. *Ceramics International* 27 (2001) 847-852.
- [20] J. She, T. Ohiji, P. Mechnich, M. Schmücker, H. Schneider. Mullitization and densification of Y₂O₃-doped reaction-bonded mullite ceramics with different compositions. *J.Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 88-91.
- [21] H. Ivankovic, E. Tkalcec, R. Nass, H. Schmidt. Correlation of the precursor type with densification behavior and microstructure of sintered mullite ceramics. *J.Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 283-292.
- [22] S. Deniel, N. Tessier-Doyen, C. Dublanche-Tixier, D. Chateigner, P. Blanchart. Processing and characterization of textured mullite ceramics from phyllosilicates. *J.Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2427-2434.
- [23] M.A. Sainz, F.J. Serrano, J.M. Amigo, J. Bastida, A. Caballero. XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures. *Journal European Ceramic Society.* 20 (2000) 403-412.
- [24] F. Mazel, M.Gonon, G.Fantozzi. Manufacture of Mullite substrates from andalusite for the development of thin film solar cells. *Journal European Ceramic Society.* 22 (2002) 453-461.
- [25] W.E. Lee, G.P. Souza, C.J. McConville, T. Tarvorpanich, Y.Iqbal. Mullite Formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. *J.Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 465-471.
- [26] A. Ghorbel, M. fourati, J. Bouaziz. Microstructural evolution and phase transformation of different sintered kaolins powder compacts. *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 876-885.
- [27] C.Y. Chen, G.S. Lan, W.H. Tuan. Preparation by reaction sintering of kaolinite and alumina. *J.Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 2519-2525.

- [28] L.B. Kong, Y.Z. Chen, T.S. Zhang, J. Ma, F. Boey, H. Huang. Effect of alkaline-earth oxides on phase formation and morphology development of mullite ceramics. *Ceramics International* 30, (2004) 1319-1323.
- [29] L.B. Kong, T.S. Zhang, J. Ma, F. Boey, R.F. Zhang. Mullite phase formation in oxide mixtures in the presence of Y₂O₃, La₂O₃ and CeO₂. *J. of Alloys and Compounds* 372 (2004) 290-299.
- [30] S. Hong, W. Cermignani, G.L. Messing. Anisotropic grain growth in seeded and B₂O₃-doped diphasic mullite gels. *J.Eur. Ceram. Soc.*16 (1996) 133-141.
- [31] G. Beaucarne, S. Bourdais, A. Slaoui, J. Poortmans. Impurity diffusion from uncoated foreign substrates during high temperature CVD for thin-film Si solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 61 (2000) 301-309.
- [32] F.A. Pulgarin, M. Placidi, A. Fairbrother, X. Fontané, V. Izquierdo Roca, P.J. Sebastian, F. Ramos, B. Pina, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo. Synthesis of CuInSe₂ nanopowders by microwave assisted solvothermal method, *Journal of Nanotechnology*. Vol 13, N°12,pp1029-1044 (2013)
- [33] N.M. Rahaman. *Ceramic Processing and Sintering*. Ed. Marcel Dekker Inc., (2003)
- [34] R.E. Mistler, E.R. Twiname, *Tape casting, Theory and Practice*, The American Ceramic Society, 2000.
- [35] D.J. Shanefield, *Organic additives and ceramic processing*. Kluwer academic publishers 1996.
- [36] Robert J. Pugh. *Surface and Colloid Chemistry in Advanced ceramics Processing*, Cap. 4. Marcel Dekker Inc. 1994.
- [37] C. Chen, G. Lan, W. Tuan. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. *Ceramics International* 26, (2000) 715-720.
- [38] Brindley, G. W. and Nakahira, M., The kaolinite–mullite reactionseries: III. The high temperature phases. *J. Am. Ceram. Soc.* 42,(1959), 319–324.

- [39] J. Bai. Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and α -Al₂O₃. *Ceramics International* 36 (2010), 673–678.
- [40] D. Papargyris, R.D. Cooke. Structure and mechanical properties of kaolin based ceramics. *Brit. Ceram. Trans* 95 (1996) 107-120.
- [41] Levin, E. M., Robbins, C. R. and McMurtie, H. F., Fig. 2586. In *Phase Diagram for Ceramists*. American Ceramic Society, Columbus, 1969.
- [42] M.D.Sacks, Y.J. Lin, G.W. Scheiffele, K. Wang, N. Bozkurt. Effect of the seeding on phase development, densification behaviour and microstructure evolution in mullite fabricated from micro-composite particles. *J.Am.Ceram. Soc.* 78 (1995) 2897-2906.
- [43] J. She, P. Mechnich, M. Schmücker, H. Schneider. Reaction-bonding behaviour of the mullite ceramics with Y₂O₃ addition. *J.Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 323-328.

Capítulo 6.....	203
Composites Polímero Nanofibras de carbono para sistemas térmicos autorregulados	203
6.1 Introducción	203
6.1.1 Las matrices poliméricas.....	205
6.1.2 La carga conductora gráfica-carbonosa	206
6.1.3 El fenómeno NTC	207
6.1.4 Tecnologías de preparación de los composites.....	208
6.2 Experimental.....	208
6.2.1 Los materiales.....	210
6.2.1.1 La carga carbonosa.....	210
6.2.1.2 La matriz polimérica.....	214
6.2.2 Preparación de las muestras	218
6.2.2.1 Aditivos dispersantes.....	219
6.2.2.2 Molturación de las nanofibras.....	221
6.2.2.3 La elaboración de las formulaciones.....	225
6.3 Caracterización de la muestras.....	226
6.3.1 Medidas de DSC.....	226
6.3.2 Ensayos de cámara climática.....	227
6.3.3 Ensayos eléctricos.....	228
6.4 Resultados y discusión	229
6.4.1 Resultados de calorimetría.....	229
6.4.2 Resistividad de las cintas	234
6.4.3 Efecto PTC de las cintas.....	236
6.4.4 Estabilidad de las cintas.....	238
6.5 Conclusiones.....	240
Referencias.....	242

Capítulo 6

Composites Polímero Nanofibras de carbono para sistemas térmicos autorregulados

6.1 Introducción

En las últimas décadas la obtención de materiales con un comportamiento PTC ha sido objeto de estudio científico y tecnológico. El interés que suscitan estos materiales tanto para la protección de dispositivos electrónicos como para la generación de calor a través de dispositivos autorregulables en temperatura ha atraído no sólo a la comunidad científica sino al mundo empresarial. Varias tecnologías y diversos tipos de materiales han sido utilizados con este propósito. El primero que reporta este fenómeno es Harman [1] en 1957, que trabajando con Titanato de Bario dopado con Samario, encuentra que este material en temperaturas próximas a la temperatura de Curie exhibe un brusco incremento de la resistencia eléctrica. Este fenómeno lo acuña como "The positive temperature coefficient phenomenon", abreviado en nuestros días como comportamiento PTC. Más adelante, en 1969, Andrich [2], demuestra la utilidad de este fenómeno y despierta el interés de la industria tanto en USA, como en Japón o

Europa. A pesar de que se desarrollan múltiples aplicaciones a partir de estos PTC cerámicos, su progreso se ve frenado por el alto coste de fabricación y por la baja conductividad eléctrica que muestran. Similares cambios en la conductividad eléctrica al de las cerámicas, y por tanto una alternativa, es detectada en matrices poliméricas con cargas conductoras. Entre estos materiales se encuentra el desarrollo de compuestos polímero-carbono por Kolher [3] cuando estudiaba la conductividad de las cargas carbonosas en matrices de polietileno de alta densidad (HDPE) o en los compuestos polímero-metal, como Littlewood [4], que utiliza matrices de epoxi con cargas de aleaciones Cobre-Plata. Estudios posteriores han ampliado el rango de polímeros en los que las cargas carbonosas exhiben el comportamiento PTC: Vernet [5], Wargotz [6] y Ohe [7]. A pesar de todos estos trabajos, no hay consenso en el principio de funcionamiento de estos materiales compuestos, existiendo diferentes teorías para su interpretación: Kolher, al igual que Xiau-Su [8] muchos años después, postula que el cambio de resistencia se debe a la diferencia en los coeficientes de dilatación entre las cargas carbonosas y la matriz polimérica. Él establece su teoría en sus estudios de las matrices de HDPE que se trata de un polímero semicristalino, pero esta teoría no se sustenta cuando en los polímeros amorfos no se observan efectos similares para valores de dilatación equivalentes ni tampoco explica porque hay un cambio tan brusco de la resistencia en torno a la temperatura de cristalización del polímero. Ohe, por su parte, considera un mecanismo de percolación donde la resistividad del material es principalmente causada por la dificultad del electrón a atravesar los huecos intergranulares entre las partículas de la carga conductora. Propone que el fenómeno PTC se debe a que a alta temperatura los huecos intergranulares crecen debido a la expansión térmica del polímero de forma aleatoria aunque con suficiente intensidad como para cortar la posibilidad de los electrones de atravesar gran parte de estos espacios intergranulares y, por tanto, aumentando su resistividad. A pesar de su elegancia, esta teoría no es capaz de explicar porque en materiales amorfos no se exhibe este incremento de resistencia ni por qué en los polímeros cristalinos con comportamiento PTC, una vez superada la temperatura de fusión la resistencia del material vuelve a descender de manera abrupta, fenómeno NTC (negative temperature coefficient). Por último, J. Meyer [9] sostiene que la conductividad en los films finos (300Å) de polímeros cristalinos es mucho mayor que en la de los films de polímeros amorfos. Explica que en el proceso de obtención de los composites polímero-

carga conductora; ésta queda retenida en las fases amorfas y separadas por finas capas cristalinas y que la baja resistencia asociada por debajo de la temperatura de fusión se debe a un efecto túnel a través de las capas cristalinas similar a la emisión Schottky [10]. Pero esta teoría no explica el fenómeno NTC que exhiben estos composites y entra en contradicción con el fenómeno PTC que exhiben polímeros termoestables no cristalinos como los polímeros epoxídicos. Con todo esto, si bien esta teoría está muy aceptada, o al menos la correlación entre los fenómenos de fusión y de cristalización con el fenómeno PTC sigue existiendo una corriente científica que prefiere las teorías basadas en la dilatación del material ya que esta se ajusta mejor en otros casos. Posteriormente, T. Kimura et al [11] encuentra una interesante correlación de la respuesta eléctrica del composite con la temperatura y las propiedades dieléctricas del Polietileno glicol. Esta correlación entre la constante dieléctrica del material y la resistencia eléctrica ya fue apuntada por Heywang, W. [12, 13] a mediados de los años sesenta para el titanato de bario, pero no es hasta Kimura que se constata una correspondencia semejante en una mezcla polímero-carbonosa. La controversia entre las diferentes teorías no acaban aquí, los estudios para intentar dar una explicación de este comportamiento se han prologado incluso a los primeros años de siglo, M. Hindermann-Bischoff [14], vuelve a centrar su estudio en matrices de PE con cargas carbonosas. En su estudio complementa las medidas en DC con medidas en AC a temperaturas próximas a las de fusión de la matriz para intentar explicar el rol de la red de interconexiones de las cargas carbonosas en la conductividad durante el efecto PTC.

6.1.1 Las matrices poliméricas

Por lo que respecta al uso de diferentes matrices poliméricas, se han desarrollado composites con todo tipo de polímeros: desde termoestables, termoplásticos semicristalinos hasta elastómeros y siliconas, también se han desarrollado con copolímeros o mezclas de polímeros. Todos los primeros trabajos se centran en polímeros termoplásticos semicristalinos, destacando entre ellos el polietileno (PE). Sin embargo el estudio del fenómeno PTC también se extiende a otros polímeros termostables [10, 15]- (18-32). Los trabajos de Boiteux en los compuestos epoxídicos los muestran como excelentes candidatos para estos dispositivos, con la ventaja añadida de no presentar el indeseable fenómeno NTC por encima de la temperatura de fusión que, a su pesar,

presentan los polímeros termoplásticos semicristalinos. No queda clara una explicación teórica de su comportamiento que además sea consistente con las teorías hasta el momento descritas por Meyer, Ohe u otros. También han sido estudiadas mezclas de matrices poliméricas, como UHMWPE/LMWPE [16, 17] o HDPE y copolímeros de etileno y etiloacrilato [18], en ésta última la matriz es estabilizada a posterioridad, eliminando el fenómeno NTC, al entrecruzar (crosslinking) el copolímero a través de dos métodos: reacción por condensación de silanos o por irradiación. Por último, el fenómeno PTC, se ha estudiado en los elastómeros [19], se trabaja con la goma de silicona de metilovinilo.

Meyer estudia las propiedades de los composites de diferentes polímeros termoestables semicristalinos. Destaca la dependencia entre la temperatura de Tg del polímero con la resistividad y con la intensidad del efecto PTC que exhiben los composites. Meyer concluye que para polímeros con temperatura de Tg menor, los composites muestran mayor intensidad del efecto PTC y mayor conductividad, por el contrario, los composites realizados con polímeros con temperatura de Tg mayor, la intensidad del efecto PTC es menor y la también su conductividad. Polímeros con Tg a más temperatura tienen un salto menor y una resistencia inicial mayor (A priori estos polímeros son menos interesantes). Por tanto, estas conclusiones se pueden tener en cuenta como una excelente guía para la selección del polímero sobre el que realizar el composite.

6.1.2 La carga conductora grafitica-carbonosa

Como ya hemos comentado, los trabajos se han centrado desde el principio en matrices grafiticas o de carbon black, para pasar, en los últimos años, a la sustitución de estas cargas o *fillers* de carbon black por diferentes cargas nanométricas como MWCNT [20, 19, 21, 22, 23, 24, 17] (Multi Wall Carbon NanoTubes) o grafenos [25] o *graphite nanoplateled* [15] o short carbon fibers [16], todos ellos mucho más novedosos. Al igual que la elección del polímero es una de las variables de diseño de estos composites, la carga carbonosa va a determinar las características del composite que obtengamos. En sus trabajos, Narkis [26], destaca estas diferencias en dos negros de carbón de diferente fabricante, es decir, que incluso para dos cargas nominalmente iguales, las diferencias en sus propiedades va a condicionar las propiedades del composite. Narkis muestra como la conductividad en los composites de cargas

carbonosas depende como factores de primer orden de la superficie específica, del tamaño de partícula de la carga carbonosa y de la mayor estructura y en segundo orden de la química de la superficie, siendo menor conductividad a mayor presencia de grupos oxigenados. Sus estudios también muestran que el ratio de salto en el efecto PTC, tan importante para la aplicación de estos dispositivos, también depende de la carga, destacando que la intensidad del efecto puede variar en varios órdenes de magnitud y que la dependencia de esta intensidad en función del porcentaje de carga presenta comportamientos muy diferentes para cada una de las cargas carbonosas.

6.1.3 El fenómeno NTC

Meyer [27] estudia la estabilidad de los composites y presenta una teoría sobre la absorción de oxígeno como causante de la pérdida de repetitividad en el efecto PTC. Narkis [28] corrobora esta teoría. El trabajo de Meyer correlaciona la oxidación del composite con los resultados de DSC en Aire y N₂, deduce que la pérdida de cristalinidad conduce a una pérdida en la expansión térmica del composite. Estudia el proceso de entrecruzamiento, en el que muestra que se producen similares resultados de envejecimiento en función del grado de entrecruzamiento inducido, a priori, esto parece malo, pero supone un avance a la hora de estabilizar el material al avanzar el posible proceso de envejecimiento en la propia matriz. Por su parte Narkis [26] relaciona este aumento de la resistencia inicial a la oxidación de la superficie de las partículas de grafito, si bien este efecto se puede reducir en aquellas partículas con gran superficie específica. Por último, estudió el uso de antioxidantes como método para evitar el envejecimiento de material y, pese a la gran dificultad que encuentra en aplicar productos comerciales consigue con uno probar que este aditivo retrasa el envejecimiento aunque no lo inhibe. Justifica que no se consigue por el consumo de antioxidante que se va produciendo.

Narkis afirma que el proceso de crosslinking elimina el fenómeno NTC presente en el comportamiento PTC a partir de la temperatura de fusión, Narkis relaciona esta mejora con el hecho de que las partículas de filler quedan atrapadas en el polímero entrecruzado impidiendo su movimiento a temperaturas superiores a la temperatura de fusión [28, 29].. Xiau-Su [30] obtiene materiales con comportamiento PTC en los que ha inhibido el fenómeno NTC a partir de la temperatura de fusión a

través de entrecruzar y de aditivar el material con Talco o ZnO. En el caso del polipropileno PP, Xiu Juan [31] consigue reducir el efecto NTC exponiendo el material a radiación juntamente con la adición de bisacrilamida de metileno.

6.1.4 Tecnologías de preparación de los composites

La tecnología habitualmente utilizada para la preparación de estos composites se basa en la mezcla en caliente del polímero fundido y la carga gráfica. Sin embargo, otros métodos han sido también estudiados. Por ejemplo: hot compactation [20, 32]. Este método consiste en el mezclado en seco del polvo de la matriz polimérica junto con la carga carbonosa y su posterior prensado a temperaturas por encima de la temperatura de fusión del polímero.

Otro método para la preparación de los composites menos utilizado es la gelificación y cristalización del composite, [33, 16, 34, 17]. Este método trabaja con una disolución de los polímeros. Los resultados de efecto PTC obtenidos por este método son mejores que los obtenidos por los tradicionalmente utilizados métodos de mezclado en caliente del polímero fundido con las cargas gráficas. Alternativamente se ha propuesto la coagulación de la carga gráfica en un primer polímero y posterior mezclado en caliente con un segundo polímero, esta tecnología es empleada para obtener composites poliméricos de conducción anisotrópica de PC/PE [24].

Por último, aunque poco frecuente en comparación con otros se encuentra el método de mezclado de la carga con la matriz polimérica disuelta. Por ejemplo en [19] ambos se disuelven en tetrahidrofuran THF, y posteriormente, a la suspensión estabilizada se deja evaporar el solvente.

6.2 Experimental

Basándonos en las teorías de Narkis y Meyer hemos diseñado nuestro trabajo. Respecto a los materiales finales del composite hemos seleccionado nanofibras de carbono (CNF) como material de carga y, como polímero, se van a estudiar óxido de polietileno (POE), alcohol

polivinílico (PVA) y copolímero de etileno y vinil acetato (VAE) por tratarse de polímeros semicristalinos.

En cuanto a la tecnología de preparación de la mezcla hemos optado por una alternativa como la mezcla en húmedo de las CNF y del polímero. En este caso el polímero, tanto el POE, como el VAE y el PVA son solubles en medio acuoso, aunque también podrían prepararse por la misma técnica polímeros que se encuentren en emulsión dentro del medio.

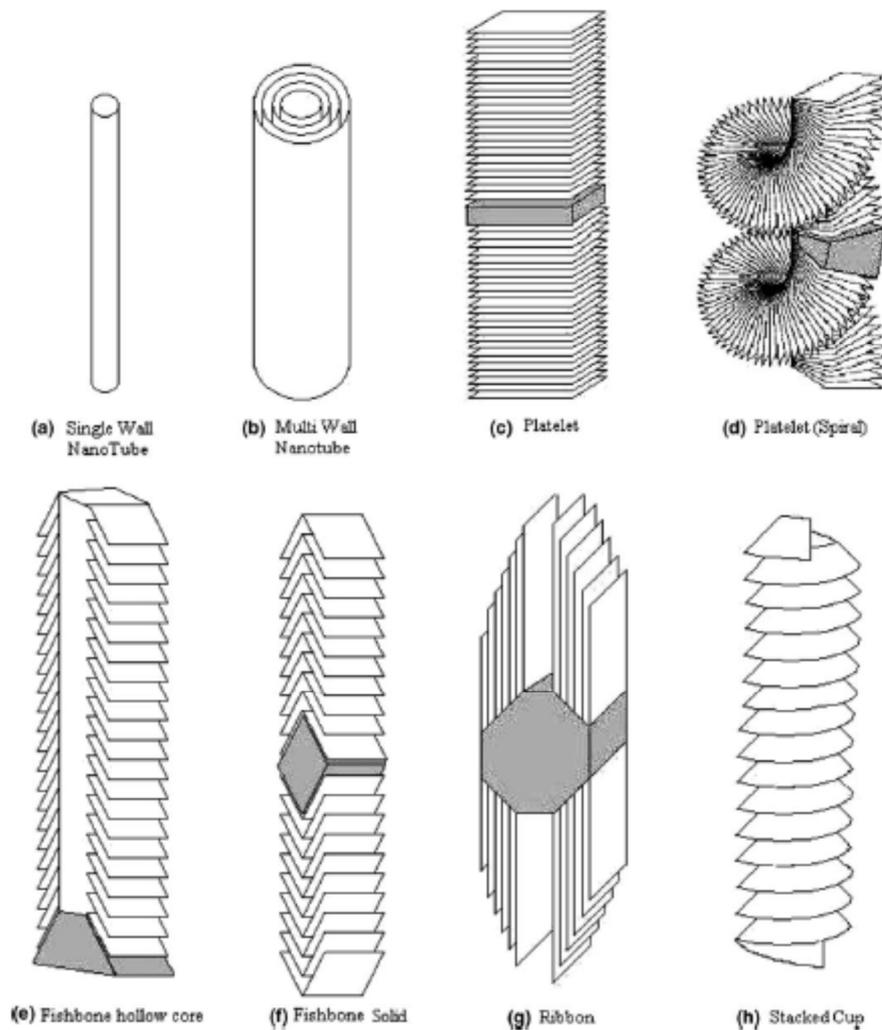


Figura 1. Diagrama de las diferentes estructuras de CNT y CNF [35].

6.2.1 Los materiales

6.2.1.1 *La carga carbonosa*

Las cargas carbonosas que hemos empleado para la fabricación de los composites son las nanofibras de carbono producidas por el Grupo Antolín Ingeniería en Burgos, con el nombre comercial GANF. Pese a la aparente novedad del material, ya en el siglo XIX se patenta un método para el crecimiento de filamentos de carbón a partir de semillas de Hierro como elemento catalítico [36], no obstante no es hasta la década de los 70 en el que renace el interés científico por estos filamentos [37, 38]. Las nanofibras GANF son producidas mediante un proceso continuo por deposición química en fase vapor con catalizador flotante. El crecimiento de filamentos de carbono a través de deposición química en fase vapor también se conoce como VGCF. Durante los años 80 se inician procedimientos de VGCF para obtener las fibras de carbono de forma continua [39]. Con este mismo procedimiento, CVD, es a principios de los 90 cuando se descubren los primeros nanotubos de carbono CNT [40] y se estudian sus propiedades con grandes expectativas de aplicación en diversos campos: almacenamiento de hidrógeno, soportes catalíticos, dispositivos de memoria, cargas para composites poliméricos o emisión de campo. A partir de este momento se ha generalizado el interés en las diferentes variedades de nanohilos de carbono: CNT o MWCNT y salvando las diferencias también las CNF. Los diferentes nanohilos se obtienen con semillas de Co, Fe, Ni o Cu. En el caso de las GANF, el elemento catalítico es níquel, siendo el único fabricante en utilizar este elemento como catalizador. La descripción detallada del proceso de fabricación puede encontrarse en la patente de dicho proceso [41]. Otros nanohilos hoy en día comercializados son también fabricados por este mismo procedimiento si bien utilizan como semilla catalizadora hierro. Esta diferencia en la semilla puede condicionar la morfología de los nanohilos y, además, tiene importancia en determinadas circunstancias de la aplicación por lo que se ha de tener siempre en cuenta a la hora de estudiar el uso de estos materiales [35].

Respecto a su morfología, a partir de estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión

(TEM), se ha podido observar su estructura. Dentro de las diferentes formas de nanohilos de carbono ampliamente aceptadas, Figura 1, las GANF corresponden a la estructura de tipo “stacked-cup” esta forma corresponde a una capa de grafeno continua enrollada en forma de helicoidal a lo largo del eje de la fibra. Éste es el último tipo de nanofibras de carbono descubiertas hasta la fecha [42]. La Figura 2, muestra imágenes de Microscopía electrónica de transmisión en alta resolución o HRTEM de las nanofibras de carbono (GANF) en las que se ve el extremo de una nanofibra con la espiral desenrollada, pero que da una idea de cómo es la nanofibra.

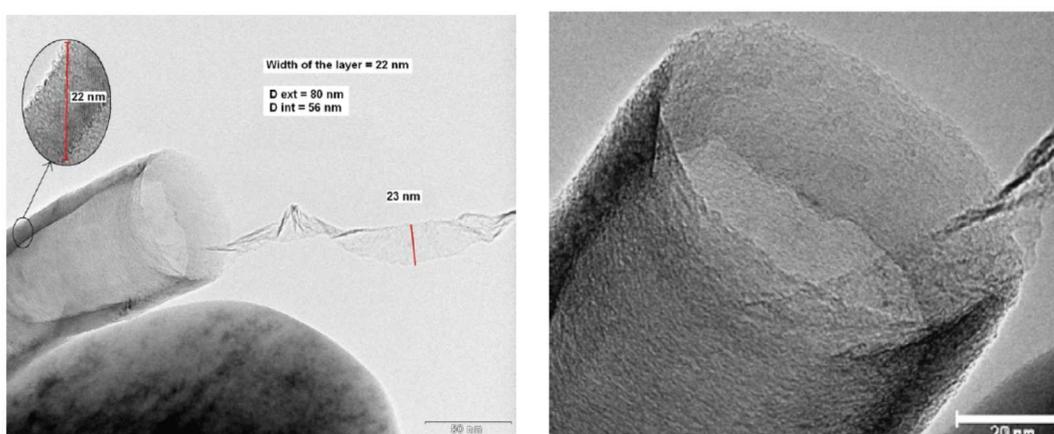


Figura 2. Imágenes de HRTEM de nanofibras de carbono (GANF de Grupo Antolín s.a.) [42].

En el crecimiento de la nanofibra se ha observado un papel fundamental de un aditivo que se añade durante el proceso de obtención, el H₂S. La caracterización mediante TEM y espectrometría dispersa de rayos X ha revelado que la semilla tiene dos dominios, una parte exterior en la que el Níquel es el elemento principal y en la parte interior de la semilla está compuesta a medias de Azufre y Níquel, formando NiS [42], la composición de estas partes de la semilla se encuentra en la Tabla 1.

Lado Izq. De la partícula (1)		Lado Der. De la partícula (2)	
Elemento	%At.	Elemento	%At.
C	80,36	C	61,43
S	9,18	S	0,58
Ni	10,56	Ni	37,99
S/(S+Ni)x100	46,5	S/(S+Ni)x100	1,5

Tabla 1. Tablas con los porcentajes atómicos presentes en ambas zonas de la semilla [42].

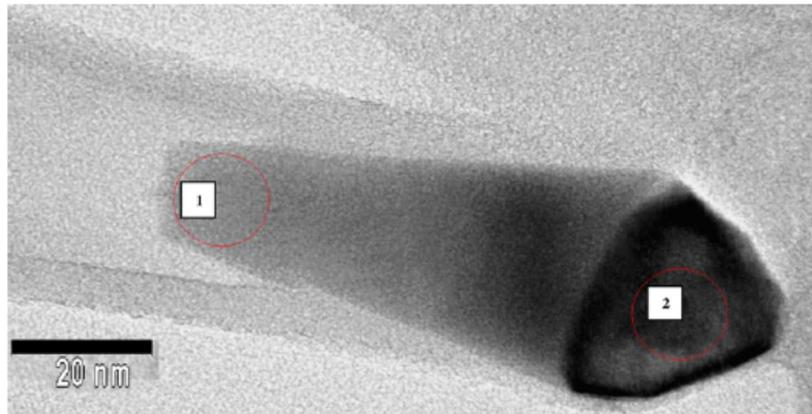


Figura 3. Imagen de HRTEM de la semilla de Níquel en la base de una nanofibra de carbono [42]

Las GANF son nanofibras de carbono con diámetros del orden de 20-80 nm, una gran relación de aspecto (>100), y con una estructura altamente gráfica ($>70\%$). Estas nanofibras han sido sometidas a un proceso de “stripped and debulked” que no es más que un proceso para desenmarañar las nanofibras y eliminar compuestos poliaromáticos depositados en su superficie. Las nanofibras fabricadas mediante este método se presentan como un producto bastante heterogéneo, como se puede ver en la gran dispersión de diámetros del histograma mostrado en la Figura 5.

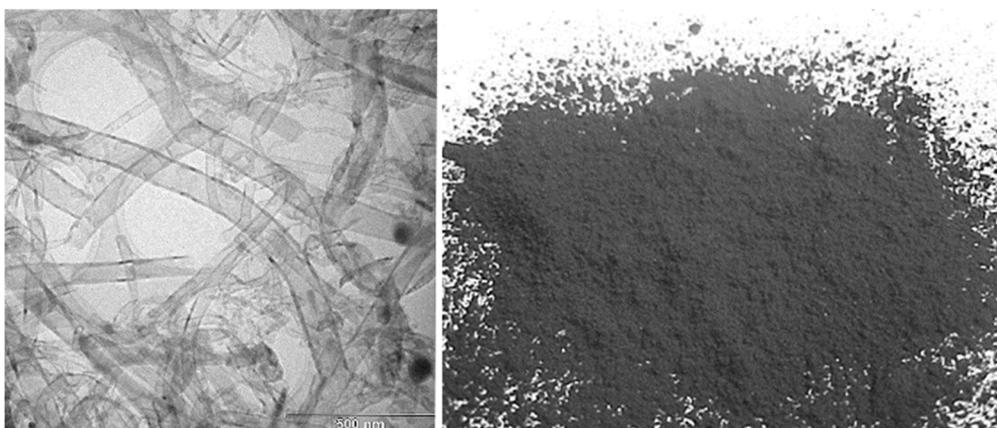


Figura 4. Izq. Imagen de TEM de la nanofibras de Carbono. Der. Foto del aspecto del polvo de nanofibras de carbono

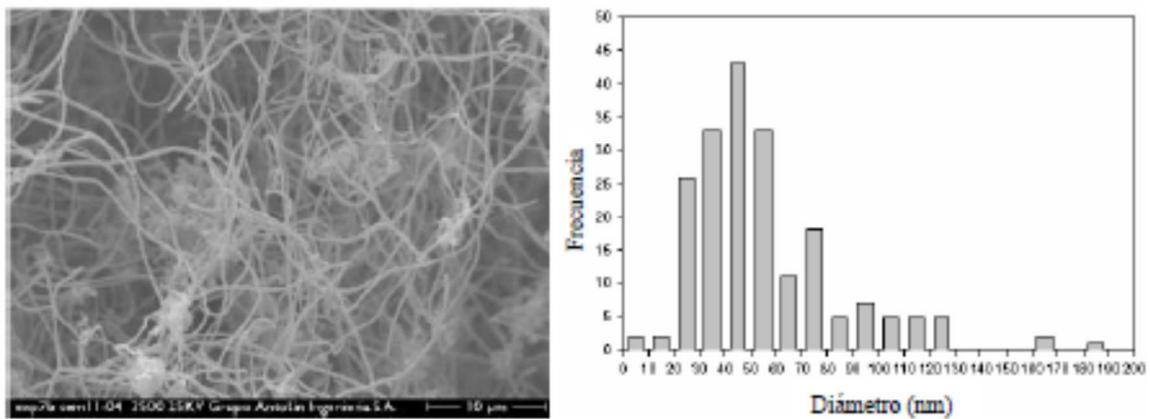


Figura 5. Morfología (izquierda) y relación de diámetros (derecha) de las GANF. [43]

Propiedad medida	Valores
Diámetro de la nanofibra (MET)	20-80 nm
Longitud de la nanofibra (MEB)	> 30 μm
Densidad	> 1.97 g/cm^3
Superficie específica BET (N_2)	150-200 m^2/g
Grado de grafitación	~ 70 %
Resistividad eléctrica	$10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$
Contenido en partículas metálicas (Ni)	6-8 % en peso
Módulo de Young (teórico)	230 GPa
Resistencia a tracción (teórico)	2.7 GPa

Tabla 2. Propiedades de las nanofibras de carbono (GANF) según el fabricante.

En cuanto a su composición química, en la Tabla 4.3 se muestran los resultados del análisis químico de las nanofibras GANF.

% ms	CNFs
C	88.33 ± 0.87
H	0.43 ± 0.07
N	0.20 ± 0.04
S	0.69 ± 0.12
O	2.11 ± 0.23
% peso Ni	8.00 ± 0.39

Tabla 3. Análisis químico de las GANF [43].

6.2.1.2 La matriz polimérica

A tenor de los estudios previos, se decide trabajar con matrices poliméricas termoplásticas solubles en agua y que la estructura sólida sea semicristalinidad. Entre los posibles candidatos se han seleccionado tres materiales a los que se tiene fácil acceso. Estos polímeros son el óxido de polietileno (POE), el copolímero de etileno y vinil acetato (VAE), y el alcohol polivinílico (PVA). Sin embargo existen varios interrogantes a resolver: ¿Los materiales comerciales a los que se tiene acceso presentan propiedades similares a los teóricos, o las formas en que se suministran han distorsionado tanto el polímero que pese a que se denomine de la misma forma no mantengan todas sus propiedades? ¿La forma en que se van a procesar estas mezclas van a permitir reconstruir la matriz semicristalina? ¿O su formación se va a ver inhibida por la presencia de las nanofibras de carbono?

Propiedad	Valor
Apariencia	Líquido entre amarillo pálido y blanco lácteo
pH	Aprox. 6,5 (±0,5)
Contenido en sólidos	Aprox. 20,0%(±0,5)
Viscosidad	10.000 mPas (± 4.000mPas)

Tabla 4. Propiedades del POE de la marca ALROKO.

El Óxido de Polietileno (POE) utilizado en el presente proyecto ha sido POE Alkox R, grados comerciales 150, 400, 1000, de Alroko GmbH & Co KG (Alemania). El Óxido de Polietileno es una resina termoplástica, soluble en agua de alto peso molecular, se obtiene a partir de óxido de etileno por un proceso de polimerización de anillo abierto, utilizando catalizadores especiales. Su peso molecular varía entre 100.000 y más de 8 millones, comercialmente se encuentra disponible en polvo granulado blanco y/o en solución. El peso molecular de estos grados comerciales se encuentran en torno a 150.000, 400.000 y 1.000.000. En este caso se ha elegido trabajar con la disolución directamente, esto se ha decidido pensando en una futura implementación del proceso a escala industrial. La solución comercial está preparada al 20% en sólidos. Las propiedades técnicas generales del polímero según información del fabricante se encuentran en la Tabla 4.



Figura 6. Imagen del polvo de POE

El PVA es un polímero sintético soluble en agua. Se obtiene a partir de una hidrólisis total o parcial del poliacetato de vinilo, esto es debido a la tautomería existente entre el monómero el PVA: Alcohol vinílico y el acetaldehído.

El polímero obtenido es atáctico pero aun así puede cristalizar porque el tamaño del grupo hidroxilo es pequeño y no entorpece la formación de cristales. Este polímero es totalmente degradable y se disuelve rápido. Tiene un punto de fusión de 230°C cuando está totalmente hidrolizado y entre 180 y 190°C cuando lo está parcialmente. Se descompone rápidamente por encima de 300°C mediante pirólisis.

Propiedad	Valor
Apariencia	Líquido amarillento
Materia activa	Aprox 35%
Solventes	Agua
Densidad (20°C)	Aprox 1,08 g/cm ³
pH	Aprox 6
Viscosidad (20° C)	Aprox 1300 mPas
Residuo de la ignición	Maximo 0,5%

Tabla 5. Tabla de propiedades del Optapix PAF35

El alcohol polivinílico destaca por ser un excelente “film former” y poseer buenas propiedades adhesivas. Es resistente a los aceites y solventes, inodoro y no tóxico. Tiene resistencia a la tracción y flexibilidad además de propiedades barrera. Es importante tener presente si se decide utilizar este polímero ya que absorbe humedad y por tanto sus propiedades se modifican en función de la cantidad absorbida. Este agua actúa como plastificante reduciendo la resistencia a la tracción y aumentando la elongación del polímero seco. Este hecho es una importante desventaja que es necesario contemplar.

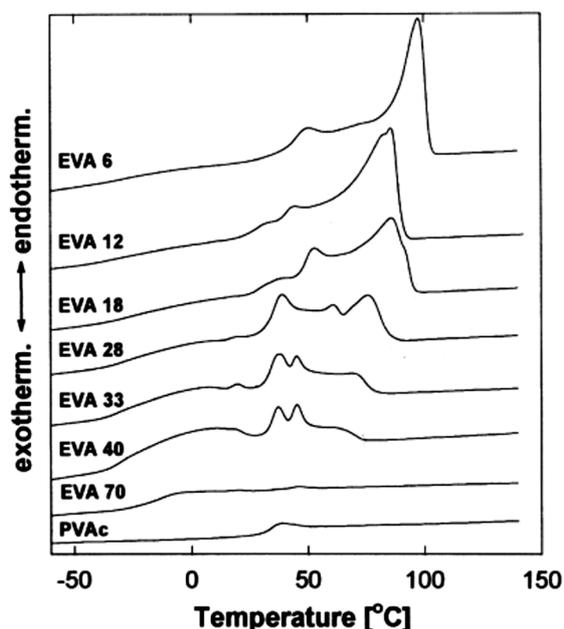


Figura 7. Termogramas de DSC para diferentes composiciones de EVA. [44]

La disolución comercial que se ha utilizado es de Zschimmer & Schwarz y su nombre comercial es OPTAPIX PAF 35. Las especificaciones del fabricante están en la

Propiedad	Valor
Apariencia	Clara
Materia activa	52-56%
Solventes	Emulsión en agua
Estabilización	Coloide /surfactante
pH	4.5-6.0
Viscosidad (25° C)	4500-9000 mPas
Temperatura de uso	110°C
Tg	-6°C

Tabla 6. Tabla de propiedades del Mowilith LDM 1081.

. La ficha técnica del producto además deja constancia que el producto comercial lleva una elevada cantidad de plastificante en la formulación.

Propiedad	Valor
Apariencia	Clara
Materia activa	52-56%
Solventes	Emulsión en agua
Estabilización	Coloide /surfactante
pH	4.5-6.0
Viscosidad (25° C)	4500-9000 mPas
Temperatura de uso	110°C
Tg	-6°C

Tabla 6. Tabla de propiedades del Mowilith LDM 1081.

Por último, el copolímero de etileno y vinilacetato, también denominado EVA o VAE, según como se presente. Los films se denominan EVA y las soluciones VAE. Estos copolímeros pueden tener diferente longitud de cadena etileno y de cadena vinílica. Los copolímeros con un elevado porcentaje de etileno son semicristalinos ya que el vinil acetato no cristaliza y por tanto hace que el copolímero sea amorfo, si miramos la Figura 7 podemos observar como los DSC de los EVA con mayor carga en polietileno muestran más marcados picos endotérmicos de fusión y como este se va desplazando y reduciéndose a medida que se sube el porcentaje de vinilo acetato. En este caso el polímero es una emulsión

de VAE procedente del fabricante Celanese. El nombre comercial es Mowilith LDM 1081, sus especificaciones se encuentran en la .

6.2.2 Preparación de las muestras

La preparación de las muestras ha consistido en la mezcla de las nanofibras de carbono con el polímero en agua. Para obtener una mezcla homogénea se ha utilizado un proceso de doble etapa de dispersión y homogeneización. En la primera etapa se han dispersado las nanofibras en agua con un molino de perlas. El proceso en el molino no pretende molturar las nanofibras sino optimizar la dispersión y maximizar la homogeneidad del producto. Se ha de tener especial cuidado para que esta etapa no suponga un deterioro de las nanofibras. Es por eso que este molido se realiza a bajas revoluciones, en el que no se proporcione excesiva energía al medio. En los estudios realizados por el grupo de investigación del CINN (Centro de investigación en nanociencia y nanotecnología en Oviedo) y mostrados en la tesis doctoral de Amparo Borrell [43] se demuestra cómo el proceso de atrición que realizan para dispersar las nanofibras lo que se consigue es la rotura de las nanofibras y una compactación de los ovillos que entre ellas forman. La segunda etapa de preparación de la barbotina consiste en la adición del polímero en la predispersión de las nanofibras. Esta etapa se realiza en un agitador mecánico con disco de cizalla que se hace trabajar a bajas revoluciones. El objetivo es conseguir una mezcla homogénea y evitar la introducción de aire.

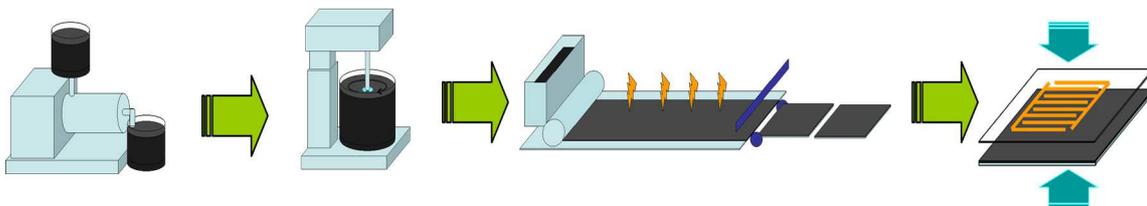


Figura 8. Esquema del proceso de preparación de las muestras. 1ªEtapa: Dispersión de las nanofibras, 2ªEtapa: adición del polímero y homogeneización, 3ªEtapa: colado en cinta y 4ªEtapa: laminado de los circuitos.

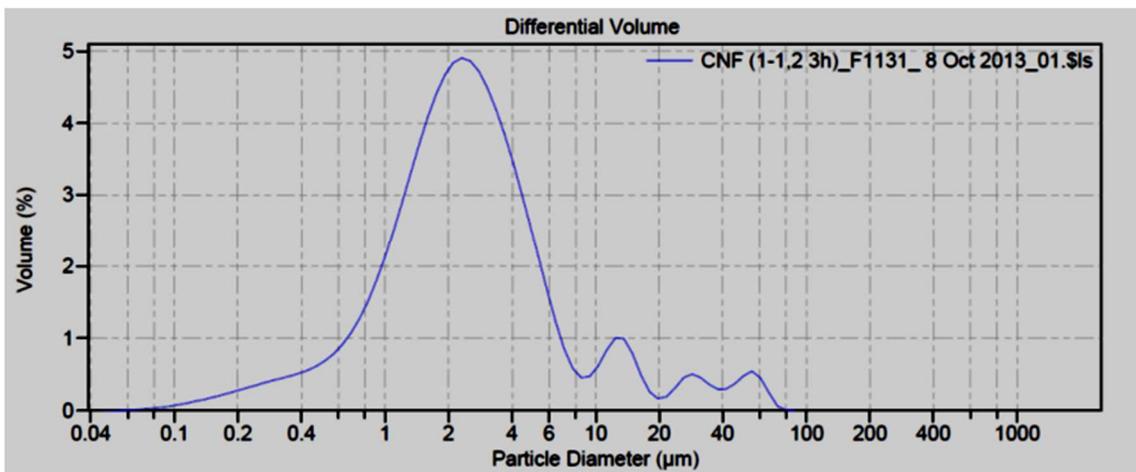
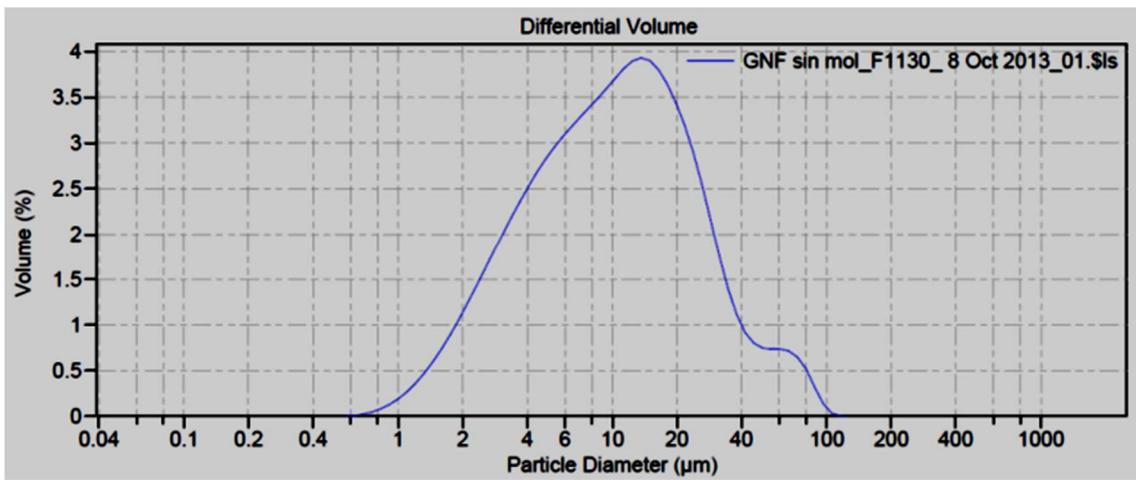
Una vez preparada la barbotina se ha depositado sobre un material portador o "carrier" para su secado. El proceso de secado, combina temperatura y flujo de aire adecuado, consiguiéndose un secado homogéneo y sin defectos en el compuesto obtenido. La cinta obtenida es cortada en partes con un tamaño de 4 x 7 cm y se han laminado sobre circuitos interdigitados de cobre o aluminio, como se discutirá posteriormente Figura 15. El laminado se ha realizado en una prensa isostática a un 150 Bar y a 70°C. Los circuitos interdigitados han sido diseñados con este fin y preparados por la empresa Cirart s.l., dedicada a la fabricación de circuitos electrónicos por ataque químico tanto en PCB como en sustrato flexible, como es el caso.

6.2.2.1 *Aditivos dispersantes*

Como ya hemos comentado en otros capítulos, la principal clave para obtener una buena dispersión de nuestro material es encontrar el aditivo dispersante más adecuado para éste y utilizarlo en la proporción adecuada. Las nanofibras de carbono a priori son materiales altamente apolares al tratarse de enlaces C-C principalmente. Sin embargo los innumerables defectos a lo largo de ellas pueden hacer que se comporten más como materiales polares. Se ha intentado el análisis por absorbancia de IR de las nanofibras pero los resultados quedan ocultos probablemente por la ausencia de dipolo, como sucede con el carbono grafito, y los espectros obtenidos han sido similares a los del mismo KBr. Sin embargo del análisis elemental de las nanofibras conocemos que hay hasta un 2 % de Oxígeno residente, Tabla 3, y los espectros de Raman de las nanofibras realizados en la Tesis de la Dr. Amparo Borrell muestran un alto grado de desorden estructural [45, 43], que pueden dar origen a una mayor polaridad de la esperada.

Se han seleccionado tres tipos de dispersantes, un polielectrolito catiónico, en este caso una imida de polietileno o PEI, un polielectrolito aniónico, un poliacrilato comercial de la casa Z&S denominado PC75 y un dispersante anfifílico, un fosfato ester de la casa BASF denominando Monafax. La caracterización de la estabilidad electrostática de las superficies se ha realizado a lo largo de diferentes pH y se ha comparado con las nanofibras de carbono sin aditivos. Los resultados

muestras buenos comportamientos de tanto del polielectrolito catiónico como del aniónico, destacando la constancia del primero para todos los pH. Por su parte el dispersante anfílico modifica sensiblemente la carga superficial de la nanofibras y aumenta su estabilidad sin alcanzar los niveles de los otros dos dispersantes. Este resultado es coherente ya que se trata de un dispersante con mucho menos cargas y por tanto con menos capacidad de estabilización eléctrica. Sin embargo, esta falta de carga eléctrica la compensa con estabilización estérica que introducen las cadenas de ésteres.



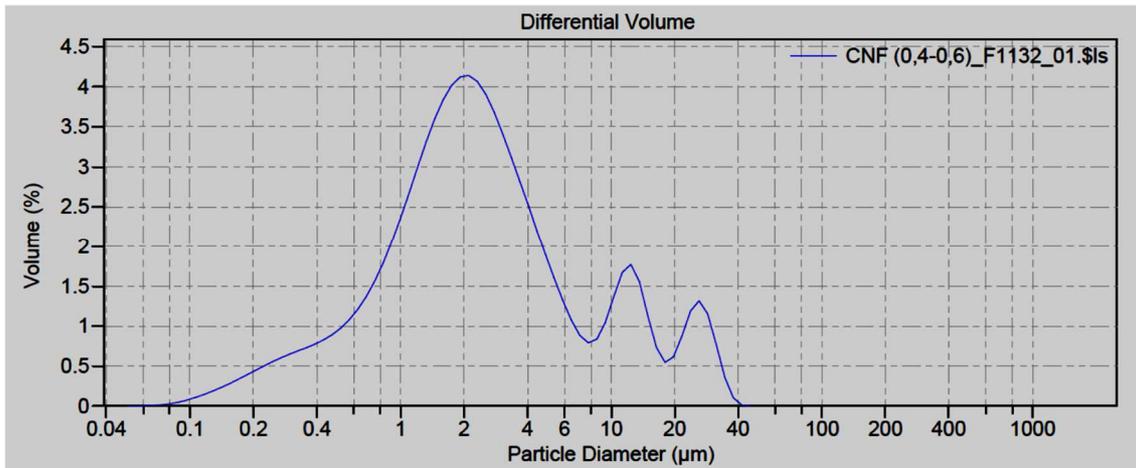


Figura 9. Gráficos de distribución de tamaño de partículas de las nanofibras RM, (a), molituradas con bolas de 1-2mm (b), molituradas con bolas de 0,4-0,6mm c).

6.2.2.2 Molturación de las nanofibras

Tal y como sea comentado, se ha podido contrastar con otros estudios [43, 35, 42], las nanofibras se encuentran en “ovillos” formados por enredos de muchas nanofibras, que no poseen una única dirección, sino que todo lo contrario, van cambiando de dirección constantemente a lo largo de su crecimiento. El estudio del tamaño de partícula por técnicas de difracción laser, tal y como hemos explicado, pese a no dar los tamaños reales de la partícula, y menos para partículas tan poco esféricas como las nanofibras, si nos puede dar una estimación del grado de “entrecruzamiento” en el que se encuentran. La Figura 9 nos muestra la distribución de tamaños de partícula de las nanofibras tal y como las suministra el fabricante (R.M.), se puede observar como el tamaño de partículas alcanza las 100 micras y que el tamaño medio está en las 14,78 micras. Estos valores muestran claramente que estamos ante unos enmarañamientos muy importantes y que si buscamos obtener films entre 20 y 100 micras con esta distribución de partículas difícilmente vamos a poder trabajar.

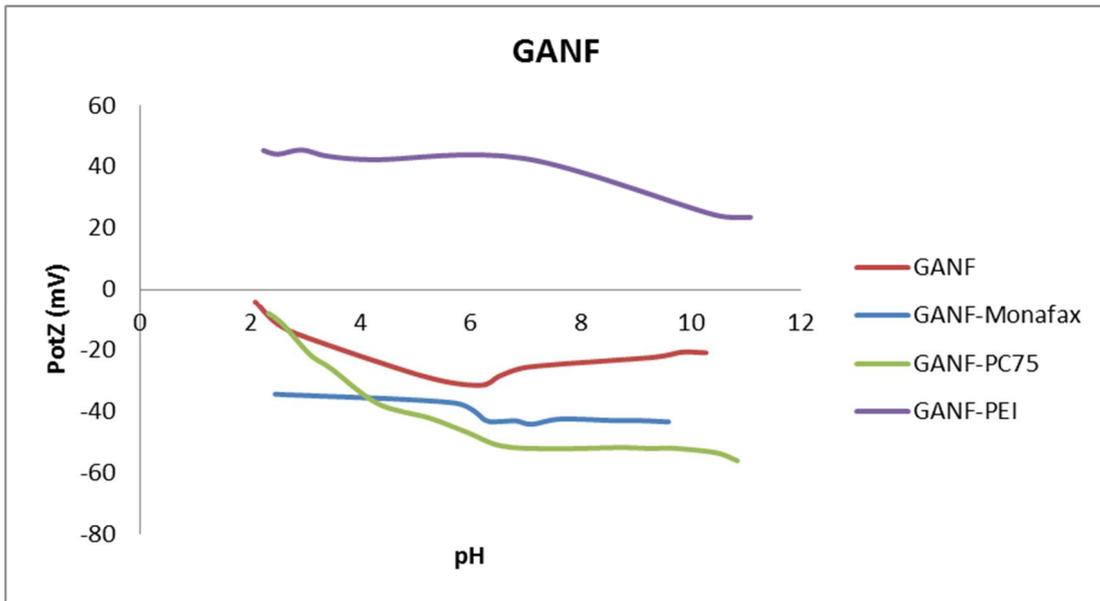


Figura 10. Potencial Z con respecto al pH del medio de las GANF con diversos agentes surfactantes

La Figura 12 de una dispersión de muy baja concentración se pueden observar los aglomerados que conforman el polvo de nanofibras y como estos pese a la dispersión, al tener las nanofibras enredadas como ovillos no se pueden reducir

Partiendo de esta hipótesis se ha planificado la molienda en molino de perlas, no con la finalidad de romper las nanofibras sino de romper los ovillos, que en el fondo también implica romper las nanofibras. La molienda se ha probado con dos tamaños de bolas: 1mm y 500micras, durante tiempos no superiores a los 150min. La misma figura nos muestra los cambios en el tamaño de partículas que se han conseguido con cada una de las moliendas. Se puede comprobar que la molienda aumenta la concentración de finos a la vez que disminuye el tamaño medio y principalmente el tamaño máximo que era el objetivo. La diferencia más destacable de las dos moliendas está precisamente aquí, las bolas de 500micras reducen el tamaño máximo dejándolo por debajo de las 40micras mientras que las bolas de 1mm dejan todavía restos de agregados casi del mismo orden del inicial. En el resto de parámetros, tamaño medio, finos etc., las dos moliendas nos ofrecen resultados muy similares.

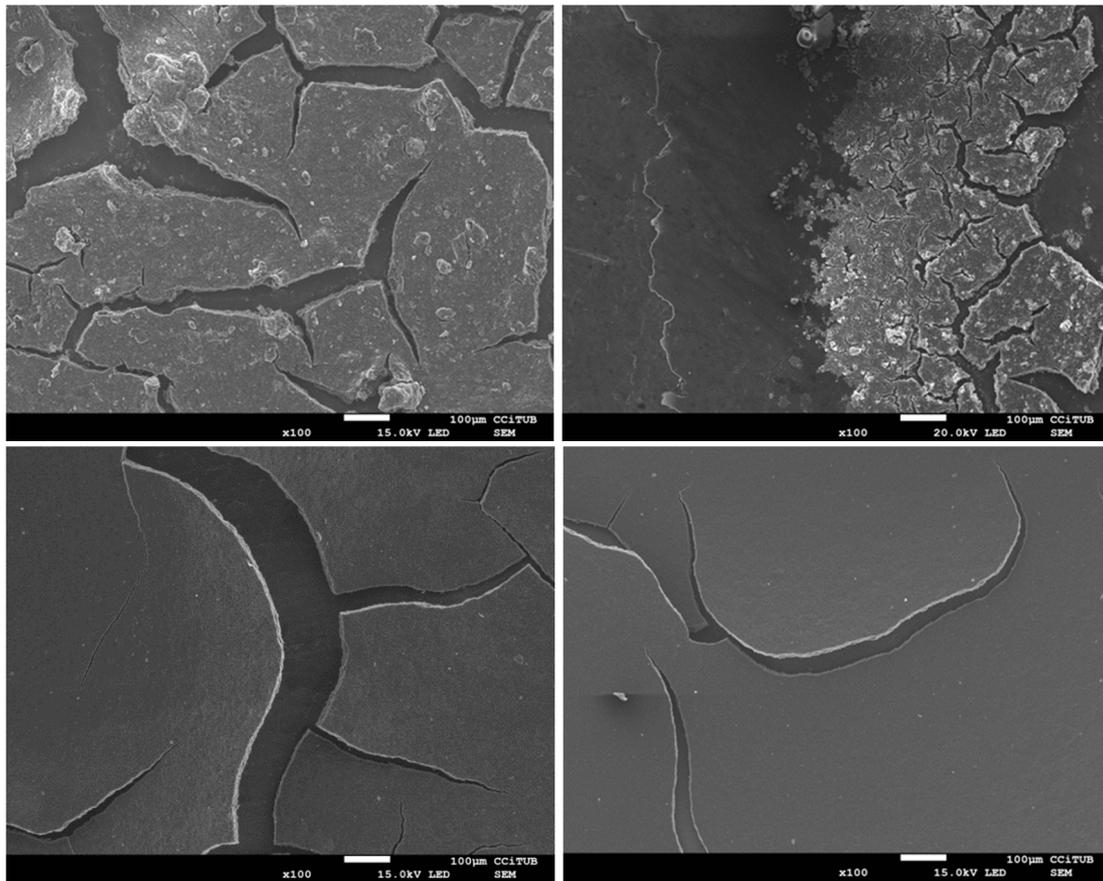


Figura 11. Imágenes FESEM de secado de gotas de suspensiones de GANF RM (superior izq.), molturadas por Dispermat con bolas de 1-1,2mm durante 150min (sup. der.), molturadas por Dispermat con bolas de 0,4-0,6mm durante 60min (inferior izq.) y 150min (inf. der.).

Otra comprobación que se ha hecho, es el secado gotas de suspensiones de nanofibras dispersadas para ver el aspecto superficial que nos ofrece el film, Figura 11. El aspecto a través de las imágenes de microscopía es muy revelador del efecto que podría tener estos aglomerados en los films finalmente colados. Podemos ver como la molturación, más allá de las grietas que aparecen al no llevar las formulaciones ningún ligante, consigue superficies cada vez más finas y con menor rugosidad.

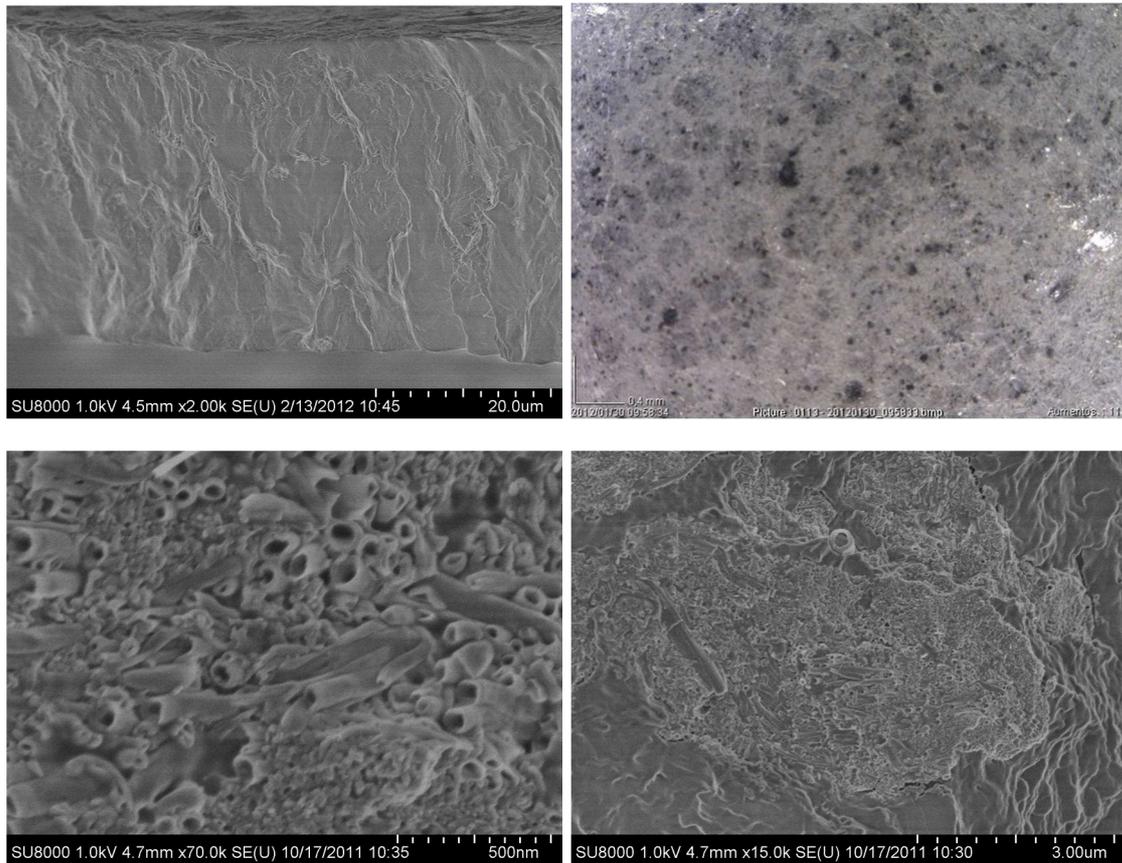


Figura 12. Imágenes de una composición de POE:GANF de baja concentración. Izq. Sup. Corte de sección. Der. sup. Imagen óptica superficial. Inferior: Detalles de uno de los ovillos de nanofibras.

A la vista de estos resultados el proceso de dispersión se ha realizado en molino de perlas y con bolas de 500 micras, no obstante, desconocedores del efecto en la conductividad eléctrica que pudiera tener se preparan probetas con la dispersión pensada inicialmente, poco energética, para poder comparar los efectos de la molienda.

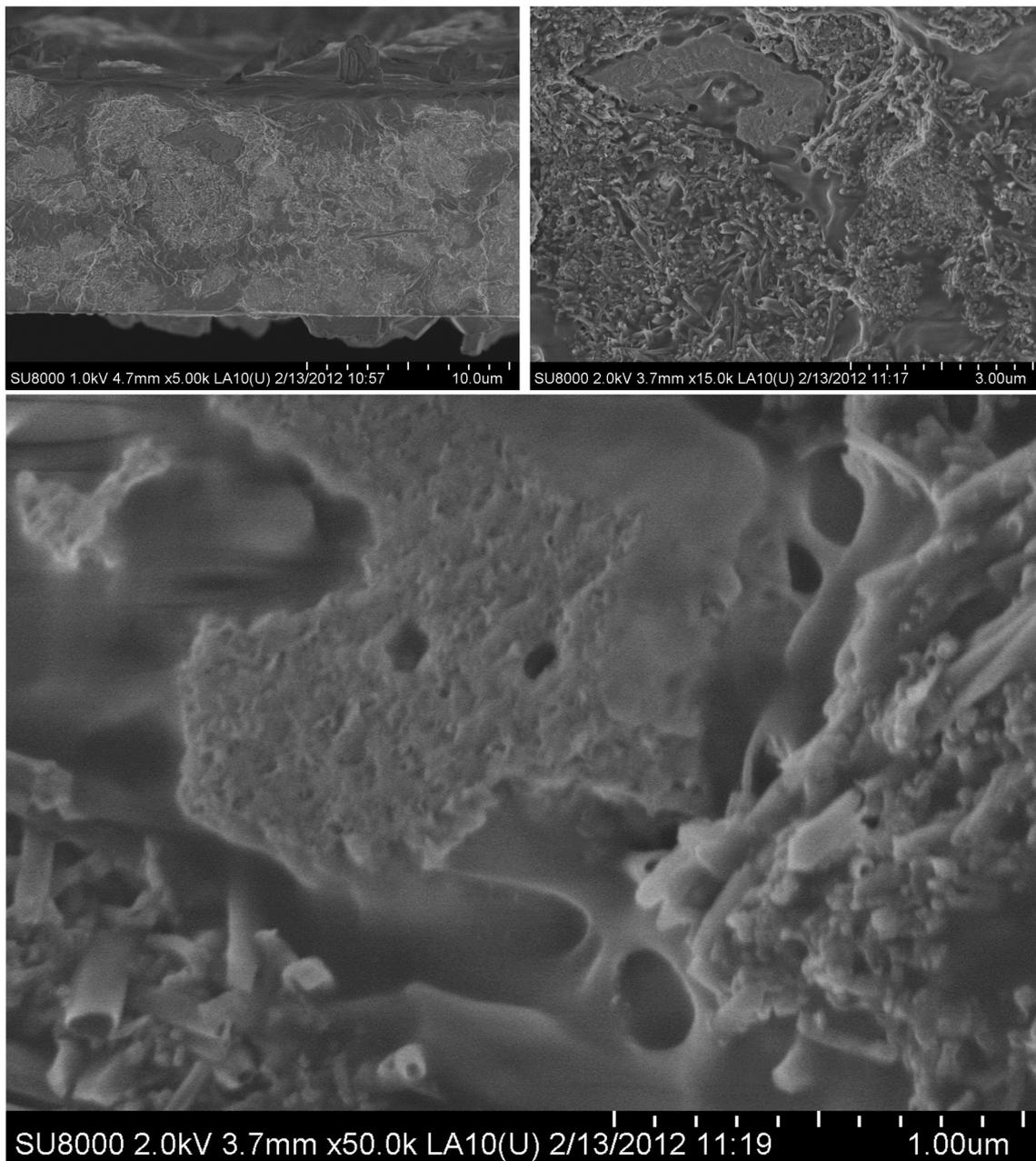


Figura 13. Imágenes de FESEM de una composición POE:GANF 3:1.

En la Figura 13 se ve como a pesar de la homogeneidad del composite se observan dominios en los que prevalece las nanofibras y otros en los que hay una mayor concentración de POE. También se observa como la superficie del composite es predominantemente de polímero.

6.2.2.3 *La elaboración de las formulaciones*

Para poder estudiar las propiedades termoeléctricas de las mezclas se han formulado diferentes relaciones de polímero y nanofibras. Las

formulaciones van desde mínimas cargas cercanas al punto de percolación a altas cargas en las que la mejora de la conductividad eléctrica ya no es significativa.

La selección de las diferentes formulaciones que se han elaborado se han basado en los siguientes criterios:

1. Materiales sin carga para comprobar: Cristalinidad por DSC.
2. Las matrices con diferente concentración de la carga de Nanofibras:
 - 1) Ratio de resistencia del efecto PTC versus la concentración.
 - 2) DSC del efecto de la carga en la cristalinidad de la matriz.
 - 3) Estabilidad del composite en ciclos térmicos.
3. Formulaciones con diferentes tipos de procesado: Efectos de la molienda en la resistencia del composite.
4. Formulaciones combinadas de polímeros:
 - 1) Efecto en la cristalinidad.
 - 2) Efecto en la estabilidad.
 - 3) Efecto en la eliminación del fenómeno NTC.

En estas formulaciones se van a estudiar el ratio de salto PTC frente a las concentraciones de nanofibras. Con estos estudios se puede comprobar la idoneidad de las nanofibras de carbono estudiadas para esta aplicación, teniendo presente el trabajo de Narkis [26], en el que comprobaba como diferentes fuentes carbonosas, pese a ser muy similares, nos pueden dar resultados muy diferentes respecto a la robustez del material a variaciones en el proceso.

6.3 Caracterización de la muestras

6.3.1 Medidas de DSC

La técnica de termocalorimetría diferencial o DSC es utilizada para determinar la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión de los compuestos preparados. La caracterización se ha realizado con un equipo Mettler Toledo DSC 1600. Los ensayos han consistido en barridos de 25 a 120°C o 200°C, en función de la matriz polimérica, con una rampa de subida de 5°C/min. Par poder ver la estabilidad de las formulaciones se ha realizado diversas repeticiones de los barridos y así

poder observar que el material pese a los cambios de temperatura no ha manifestado cambios.

6.3.2 Ensayos de cámara climática

Para caracterización termoeléctrica se han realizado varios ensayos: el primero ha consistido en la medición de la variación de la resistividad en función de la temperatura. Para ello se ha utilizado una cámara climática para la estabilización de la temperatura y la medición de la resistencia se ha realizado con un ohmímetro de cuatro puntas. Los ciclos de temperatura se han realizado desde temperatura ambiente hasta 70°C, aproximadamente 5° por encima de la temperatura de fusión del polímero.



Figura 14. Imagen de la cámara climática utilizada para los ensayos termoeléctricos.

Para la caracterización termoeléctrica de los compuestos se ha tenido en cuenta la dificultad de poder realizar medidas precisas. Los contactos óhmicos sobre superficies inhomogéneas de los materiales composites de polímero con cargas carbonosas son difíciles por lo que se han preparado circuitos de test. Los circuitos están formados por un sustrato flexible con electrodos de metal (cobre o aluminio) sobre los que se ha depositado el compuesto nanofibras-polímero secado. El

sustrato flexible con los electrodos se ha fabricado con la tecnología de ataque químico convencional la misma que se utiliza en la fabricación de circuitos de PCB o circuitos flexibles para electrónica. Los electrodos metálicos consisten en pistas equidistantes a lo largo de toda el área. La Figura 15 muestra el diseño utilizado.



Figura 15. Diseño de los circuitos interdigitados y muestra de uno de los prototipos preparados.

6.3.3 Ensayos eléctricos

Tras la caracterización en la cámara climática se ha aplicado una tensión a los circuitos de test y se ha registrado la temperatura y la corriente que el circuito ha alcanzado en función del tiempo. La temperatura del circuito se ha ido siguiendo por medio de una cámara termográfica de infrarrojos, Figura 16, a lo largo de todo el ensayo y la corriente se ha medido por medio de un sensor de corriente basado en campos inductivos y capturado por una tarjeta de adquisición de datos.

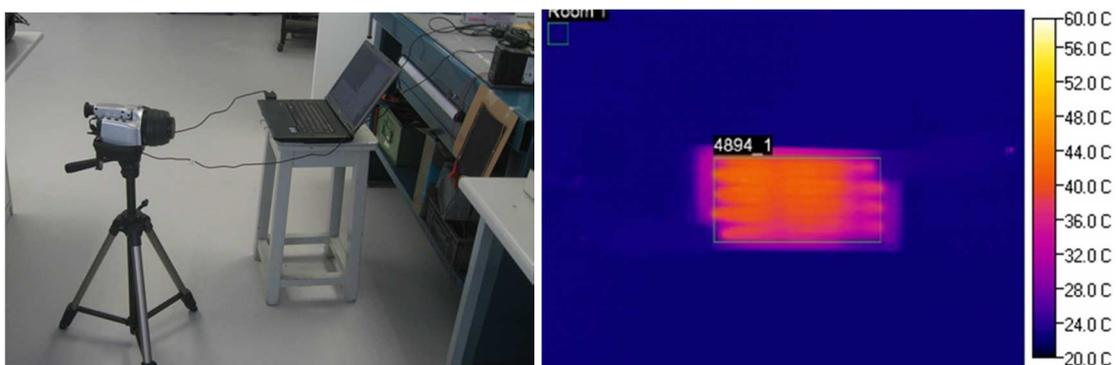


Figura 16. Imagen de la cámara termográfica y ejemplo de imagen de IR obtenida con la cámara sobre una muestra,

Se estudia la correlación entre la tensión aplicada y la corriente que pasa por el material, según Kimura [11] y otros [46] existe divergencias entre el comportamiento de estos materiales y la ley de Ohm.

Por último, con el mismo dispositivo se ha realizado un ensayo de ciclabilidad de los compuestos. Este ensayo ha consistido en aplicar tensión a los circuitos durante 90 segundos, tiempo en el cual el circuito se calienta, y después se retira la tensión durante 90 segundos para permitir su enfriamiento. Este ciclo se ha repetido hasta alcanzar un total de ensayo de 4500s y se han comparado parámetros como la temperatura alcanzada, el consumo final, y la resistencia a temperatura ambiente.

6.4 Resultados y discusión

6.4.1 Resultados de calorimetría

Los resultados de DSC han sido dispares desde el punto de vista de la investigación. En el caso del PVA, Figura 17, se puede observar la ausencia de estabilidad tras varios ciclados y que además no se observa ningún pico endotérmico que evidencie un proceso de fusión.

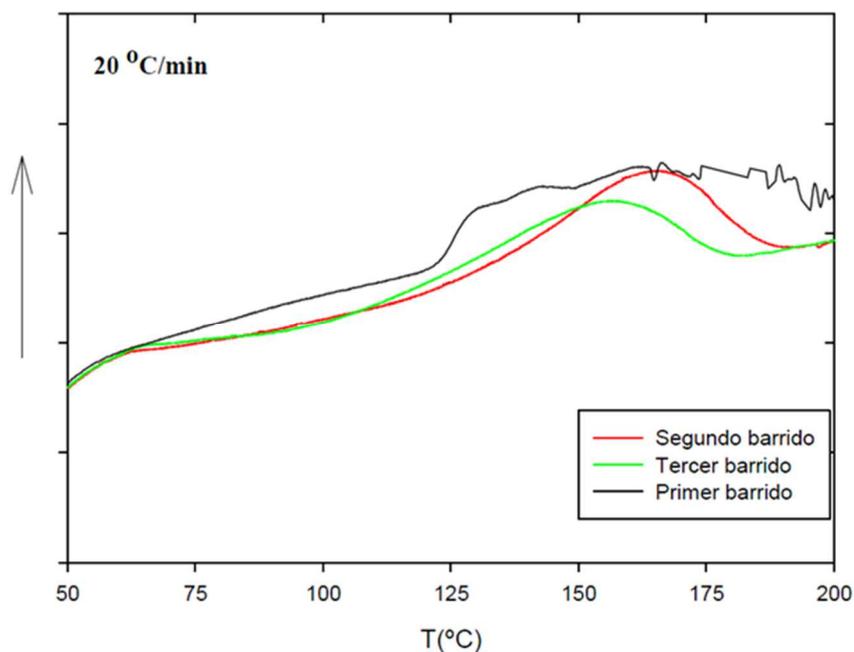


Figura 17. DSC del blanco de Polivinil alcohol de Z&S OPTAPIX PAF35

Con este resultado, se ha tomado una muestra ya procesada con nanofibras y se ha caracterizado por WAXS (difracción de rayos X de bajo ángulo) que nos muestra los elementos cristalinos en nuestra probeta. Esta caracterización ha revelado la presencia de las nanofibras, del aluminio del circuito pero no hay ninguna señal del PVA, corroborando de esta forma el resultado de calorimetría.

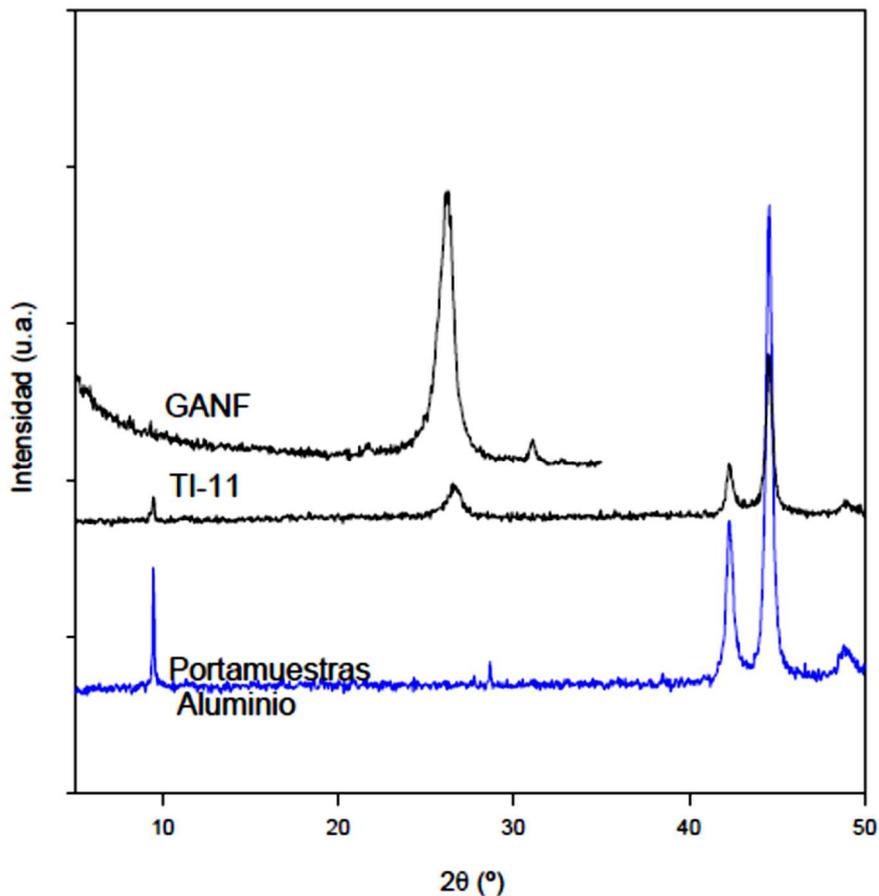


Figura 18. Espectro de difracción WAXS de una muestra de GANF:OPTAPIX PAF35.

Con estos resultados el PVA comercial OPTAPIX PAF 35 se debe descartar para este trabajo.

En los ensayos del POE, Figura 19, se ha comprobado que tras la disolución y el posterior secado el polímero es capaz de retomar su estructura semicristalina sin problemas y que tras varios ciclos de calentamiento y enfriamiento no se observan importantes variaciones en el mismo. Se trata por tanto de un candidato adecuado para el propósito del trabajo.

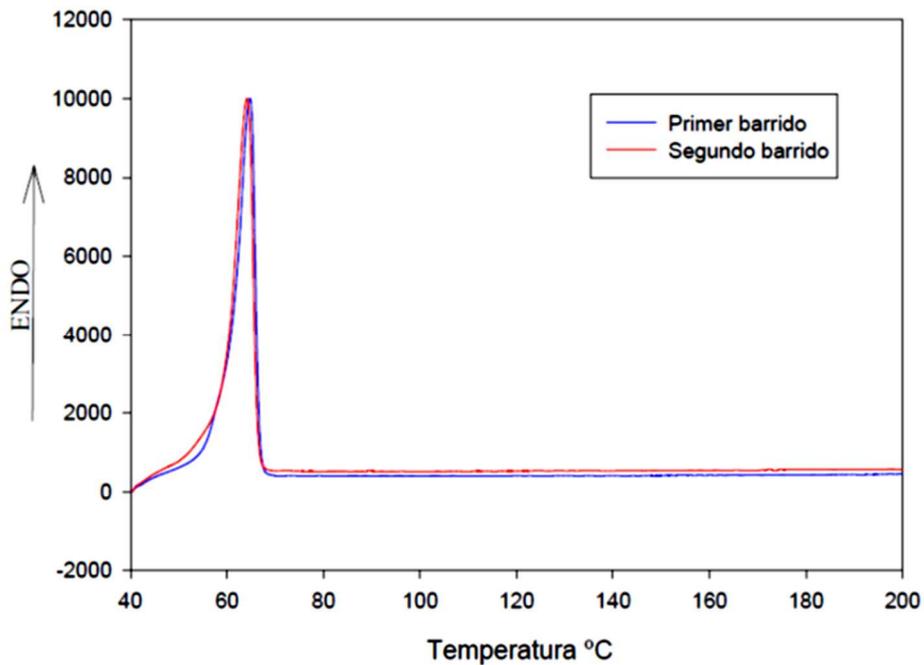


Figura 19. Termograma DSC del blanco de POE, Alroko Alkox R400.

Al igual que hemos realizado con el PVA, se ha caracterizado una muestra de POE por difracción de WAXS. Este resultado, al igual que ha pasado con el PVA, confirma los resultados obtenidos por calorimetría y muestran intensidades del espectro atribuibles a la cristalinidad del POE.

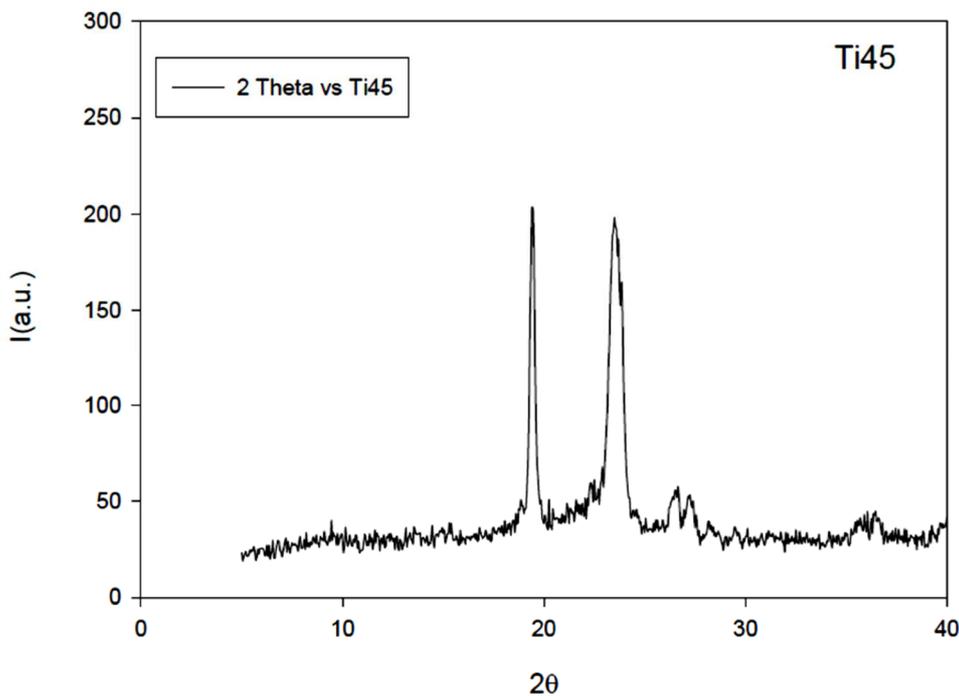


Figura 20. Espectro de difracción WAXS de una muestra de GANF:POE.

Por último, se ha analizado el blanco de VAE, el copolímero comercial de Celanese, Mowilith. El termograma, Figura 21, no muestra ninguna inflexión que se puede atribuir a una fusión posible que demuestre cristalinidad. Por tanto se trata de un copolímero totalmente amorfo y que no nos va ser adecuado para el trabajo.

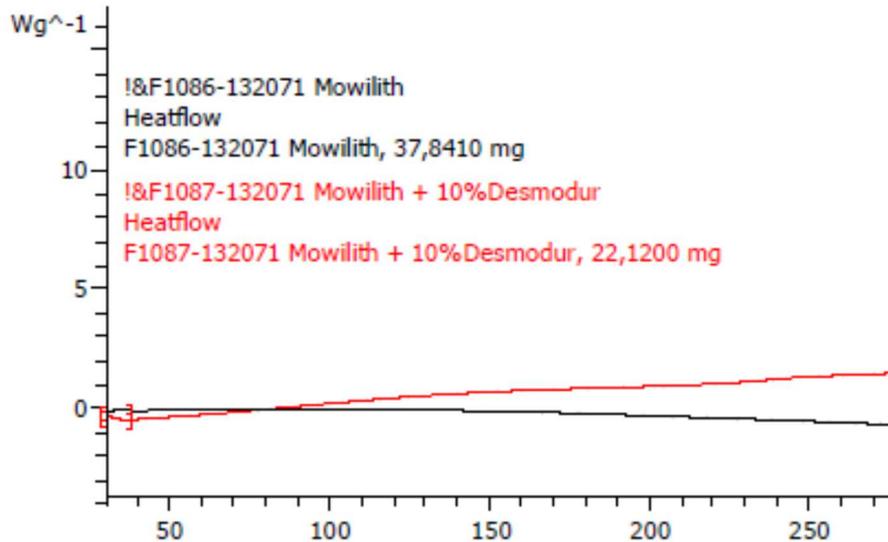


Figura 21. Termograma de DSC del blanco de VAE, de Celanese, Mowilith.

Con estos resultados de los blancos, el mejor candidato para desarrollar materiales conductores con comportamiento PTC es el POE.

La misma comprobación mediante DSC se ha realizado con varios de los compuestos preparados, polímero-nanofibras, observando especialmente aquellos de mayor contenido en nanofibras. Las concentraciones de nanofibras elevadas, al igual que sucede con otras cargas, pueden entorpecer el proceso de cristalización del polímero y por tanto cambiar el comportamiento del compuesto. De la caracterización de DSC de estos compuestos se ha observado que tampoco existen variaciones importantes en el comportamiento de las composiciones tras varios ciclos de calentamiento y enfriamiento, incluso en aquellos de altas cargas de nanofibras. Podemos tanto la Figura 22, con diversas concentraciones de GANF, como en la Figura 23 donde además del ciclo de calentamiento se puede observar el ciclo de enfriamiento y como ambos son muy similares.

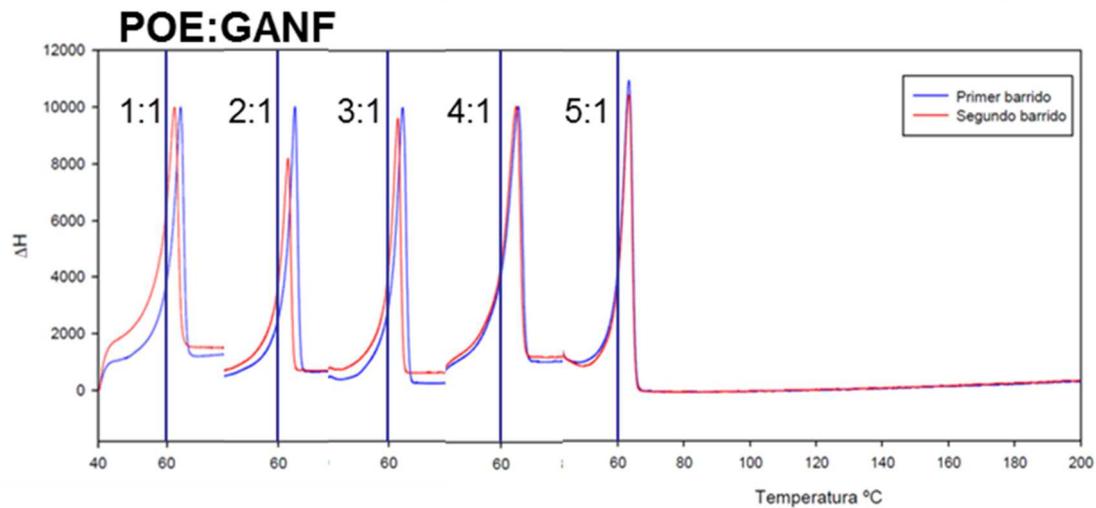


Figura 22. Termogramas de DSC de diversas concentraciones de POE:GANF.

En los termogramas de DSC de calentamiento y enfriamiento hemos comprobado como las temperaturas de fusión se mantienen en torno a los 64°C, presentando un leve corrimiento entre el primer y el segundo ciclo, mientras que las de recristalización en el enfriamiento como bajan hasta los 52°C manteniéndose mucho más estables entre los dos ciclos.

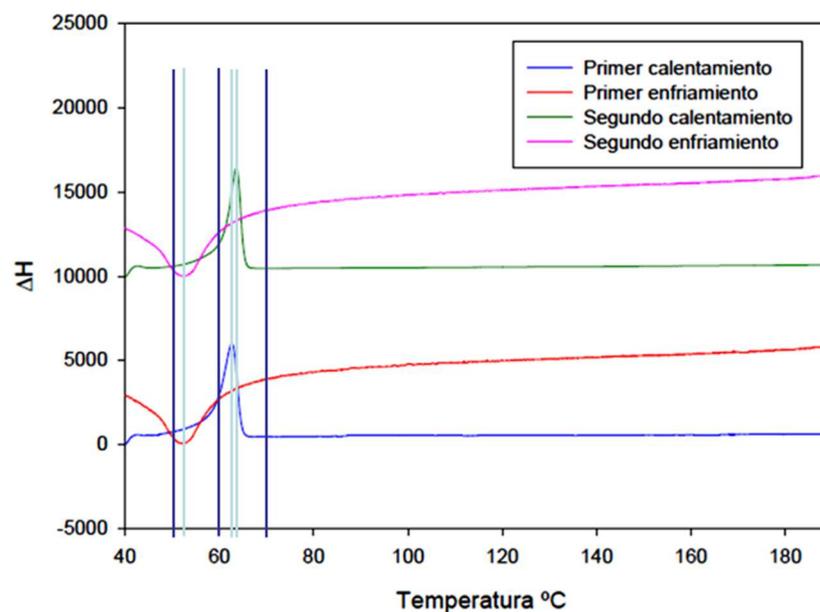


Figura 23. Termograma de DSC de una composición GANF:POE 1:3.

6.4.2 Resistividad de las cintas

La resistividad de los materiales se ha medido a temperatura ambiente y a partir de los valores geométricos se han estimado los valores de resistividad. Se han realizado dos tipos de medida: Medidas superficiales de las cintas, Figura 24, con las puntas de medida que se utilizan en las mediciones de superficies conductoras para celdas fotovoltaicas, medidas realizadas en IREC (Institut de Recerca en Energia de Catalunya); Y medidas de resistencia a través del circuito interdigitado diseñado para este trabajo. La precisión de estas medidas está muy condicionada por la homogeneidad del espesor de la cinta y por la precisión de su medida. Los otros valores geométricos son muy precisos y estables por lo que no generan incertidumbre alguna.

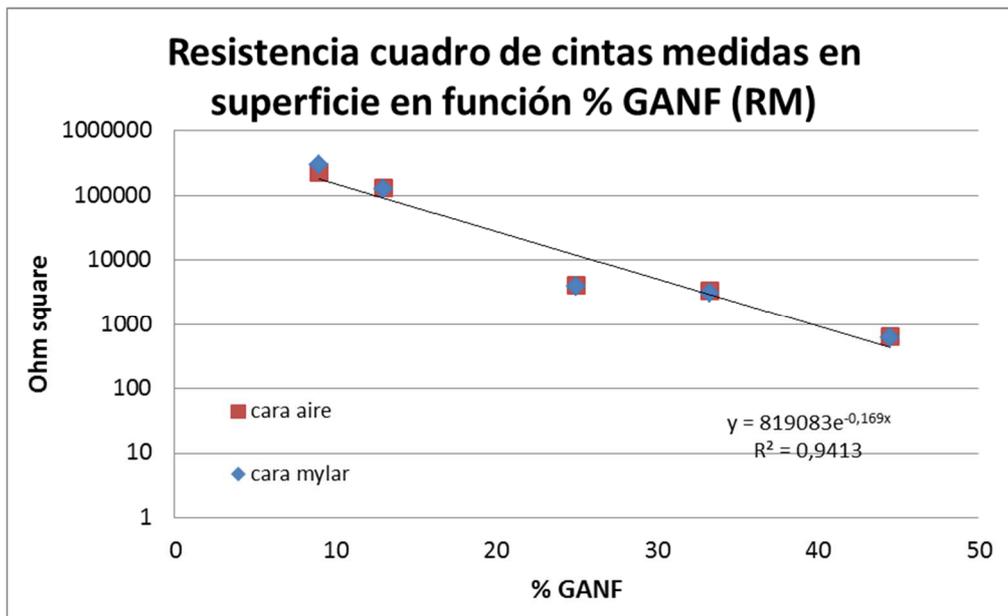


Figura 24. Resistividad de las cintas en función de la carga de GANF en medidas superficiales de las cintas.

Los resultados de las medidas superficiales son comparables a los de circuito contemplando las variables geométricas, aunque ligeramente superiores.. Esto se puede deber al propio sistema de medida, ya que al tratarse de materiales compuestos la superficie puede no ofrecer buenos contactos para las puntas de medida.

Se ha podido localizar la percolación de las nanofibras sobre el 5-7% de concentración. Para esta estimación se ha tenido en cuenta que a partir de 10^8 - 10^9 Ohm/m² se pueden considerar materiales dieléctricos.

En cuanto a los valores de resistividad conseguidos, Figura 25, no podemos considerar que se trate de materiales altamente conductores para ninguna de sus concentraciones. Los valores obtenidos permiten el desarrollo de aplicaciones resistivas, tal y como es el caso, o para aplicaciones capacitivas [47, 48] o de apantallamiento electromagnético. La aplicación de resistencias calefactoras requiere el uso del rango más alto de carga en nanofibras, mientras que para aplicaciones de interrupción térmica se pueden utilizar las concentraciones más bajas de nanofibras.

Comparando los mejores valores con las mismas nanofibras y sinterizadas a más de 1500°C [43] estos quedan 4 órdenes de magnitud por encima. Estos resultados son bastante razonables. No se ha podido comprobar si existe algún proceso de oxidación en el polímero que haga aumentar la resistividad tal y como se afirma en el estudio previo J. Meyer [49].

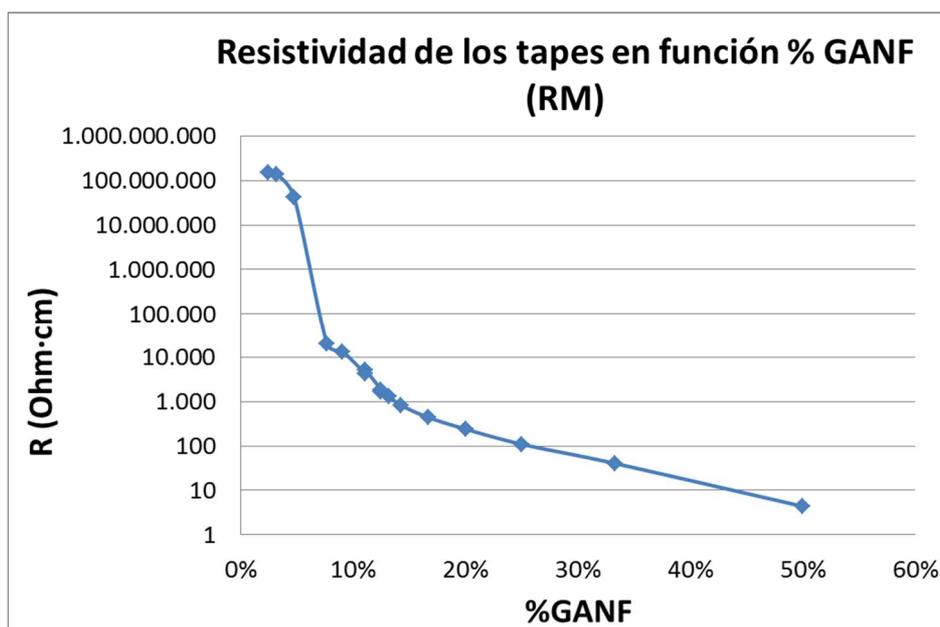


Figura 25. Resistividad de las cintas en función de la carga de GANF medidas a través del circuito diseñado.

M. Narkis [46], muestra en medidas eléctricas como los composites polietileno-grafitos exhibe un comportamiento que difiere de la ley de Ohm, $I=aV^b$ donde b dista más de la unidad, y por tanto de la ley de Ohm, a medida que el material tiene mayor resistencia. El comportamiento termoléctrico tiene fuerte correlación con el DSC del

compuesto y en concreto con las temperaturas de fusión y cristalización.

6.4.3 Efecto PTC de las cintas

El análisis de los ensayos de cámara climática ha permitido establecer correlaciones entre la concentración de nanofibras de carbono y la intensidad del efecto PTC presente en los composites. La Figura 26, muestra un ejemplo del tipo de ensayo realizado. El ensayo ha consistido en ciclos desde 20°C hasta 85°C y enfriamiento. La principal inexactitud de la medida está en la determinación de la temperatura de la cámara (medida de control del ensayo) y la posible divergencia con la temperatura real de la muestra.

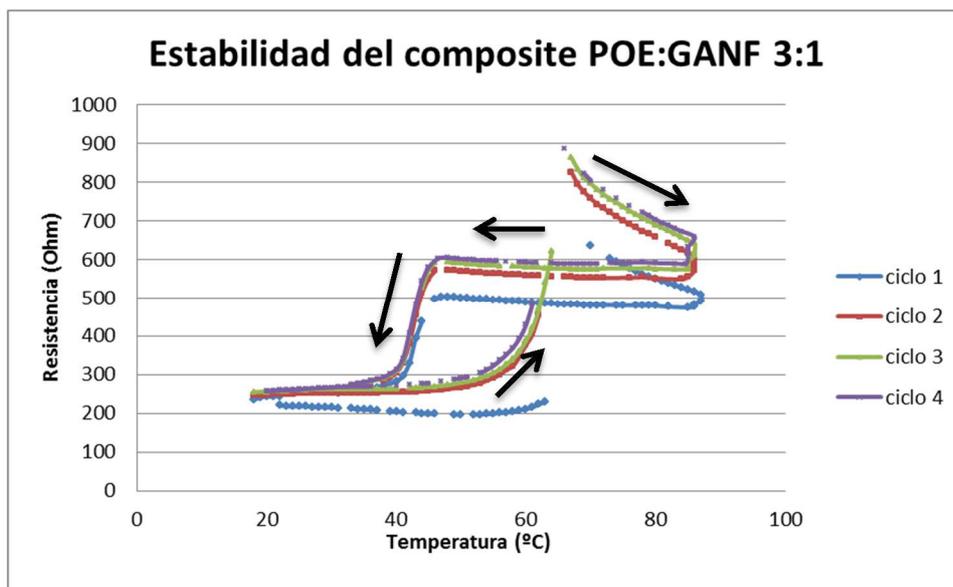


Figura 26. Ciclos de ensayo en cámara climática para la composición 3:1 (25% Nanofibras de carbono).

Se puede ver que el cambio en la resistencia se produce sobre los 60-65°C, la temperatura de fusión del polímero. A partir de esta temperatura se vuelve a producir un cambio de la resistencia, en este caso una variación negativa, muy brusca inicialmente y que con la temperatura se va estabilizando. Se trata del efecto NTC que ya hemos comentado en la introducción y que no es deseable que ocurra. Durante el enfriamiento se vuelve a producir el descenso de la resistencia hasta los valores originales. Este descenso se produce sobre

los 40-45°C, a las temperaturas de recristalización tal y como vimos en los termogramas del polímero. Hay unos grados de desfase, seguramente atribuibles a la imprecisión en la medida de la temperatura en el ensayo. Los valores de resistencia finales son bastante parecidos a los iniciales aunque no son los mismos. En la repetición de ciclos del ensayo se aprecia variación los valores de resistencia, denotando cierta estabilización mientras que la temperatura de transición se mantiene constante.

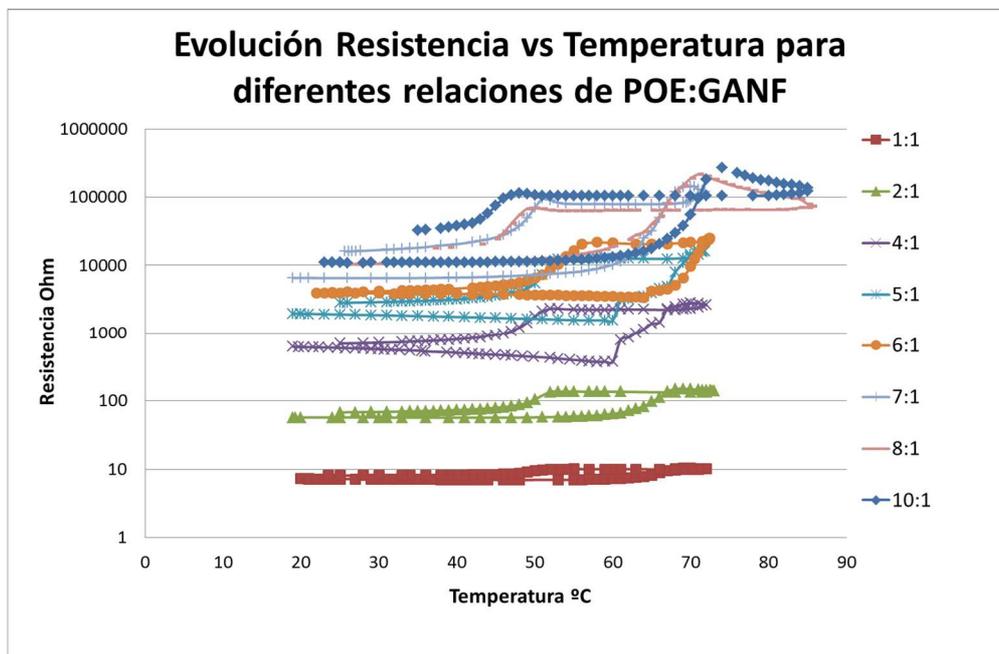


Figura 27. Curvas de ensayos en cámara climática para diferentes composiciones de POE:GANF.

Los ensayos realizados a todas las composiciones GANF:POE han exhibido el mismo comportamiento, Figura 27, manteniendo las mismas principales características: Temperatura en las que se produce el efecto PTC, temperaturas de recuperación de los valores de resistencia, y la persistencia del efecto NTC en temperaturas superiores a la de fusión del polímero. Las principales diferencias que se observan entre las diferentes composiciones son: los valores de resistencia mayores a medida que se reduce la proporción de nanofibras, y por otro lado, la intensidad del efecto PTC, que también está relacionado con la proporción de nanofibras, mostrando mayores intensidades a menores concentraciones de nanofibras, Figura 28.

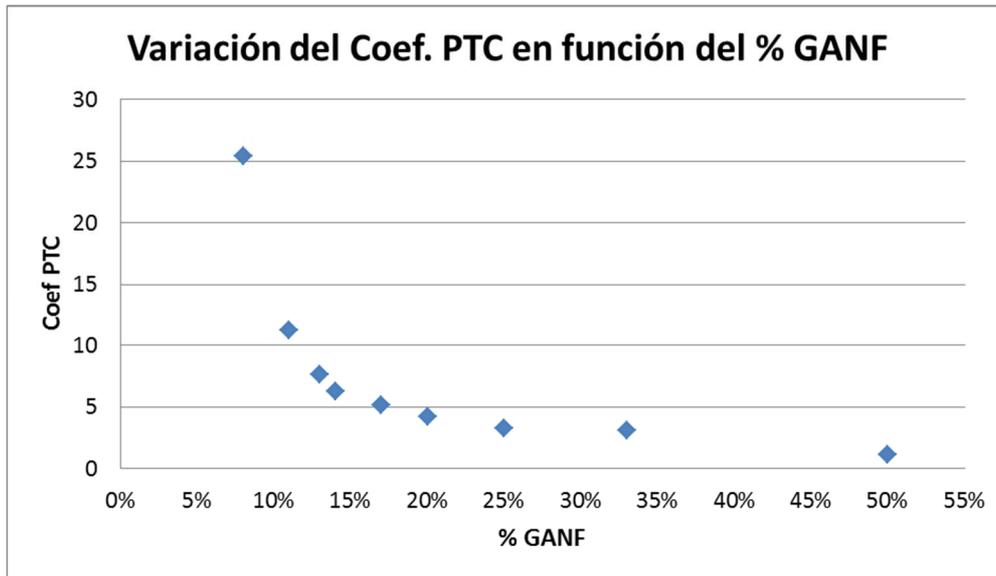


Figura 28. Intensidad del coeficiente PTC en función de la concentración de nanofibras

6.4.4 Estabilidad de las cintas

Tras los ensayos en cámara climática en los que se ha caracterizado el comportamiento de las diferentes composiciones se han realizado ensayos eléctricos a las composiciones POE:GANF 3:1, ya que por valores de resistencia inicial era susceptible de someterse a ensayos de autocalefacción, es decir, que con el propio efecto Joule se calentasen los materiales y exhibiesen el comportamiento PTC. Los resultados se muestran resumidos en la Figura 29 y en la Figura 30. En las composiciones de ensayo se han comparado tres grados distintos de POE: Alkox R400, Alkox R150 y Alkox R1000. La diferencia entre estos tres polímeros es el peso molecular de cada uno: aproximadamente 400.000, 150.000 y 600.000.

En los ensayos se ha podido ver que se produce un brusco descenso de la corriente acompañado de una estabilización hasta el final de ciclo. Pese a un inicial proceso de estabilización durante los primeros ciclos, especialmente en la muestra del R400, para el resto de los ciclos realizados se observa bastante estabilidad del material, tal y como se puede apreciar en las gráficas. El incremento de la temperatura es rápido a lo largo de todos los ciclos, con una estabilización al final del calentamiento y un enfriamiento natural con el que se alcanza prácticamente la temperatura inicial. Las variaciones de temperatura han sido muy parecidas para los tres materiales, con saltos térmicos entre 25°C y 30°C.

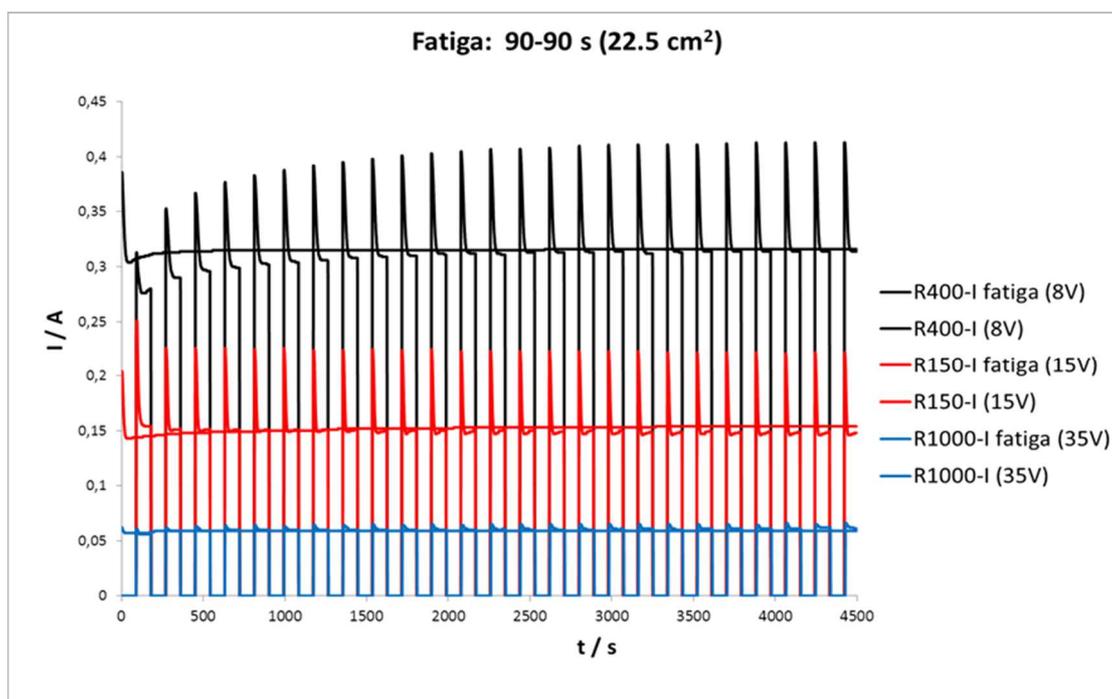


Figura 29. Variación de la corriente en ensayos de calefacción de diferentes composiciones de POE:GANF. Medidas a tensión alterna (fatiga) y a tensión constante.

La correlación entre las variaciones de corriente y temperatura, con bruscos cambios iniciales y estabilizaciones posteriores nos lleva a pensar en la confirmación del efecto PTC deseado. En estos ensayos, al no haber superado las temperaturas de fusión debido al descenso de la energía suministrada por el sistema, no se aprecia el efecto NTC, posiblemente también presente.

Junto con este ensayo se ha realizado otro a tensión constante durante los mismos 4500s. Los resultados se encuentran superpuestos en las mismas figuras. Entre los dos ensayos se observan muchas similitudes. Corrientes iguales, con el mismo descenso rápido inicial y correspondencia con las variaciones de temperatura y mismos saltos térmicos.

Con todo esto, pese a los buenos resultados de los ensayos eléctricos no podemos considerar estos materiales muy estables para la aplicación calefactora. Esto es debido a que no se han ensayado las muestras por encima de la temperatura de fusión en donde se podría haber visto el efecto NTC y no se ha podido comprobar si este comporta alguna variación irreversible a afectase a la viabilidad de la aplicación.

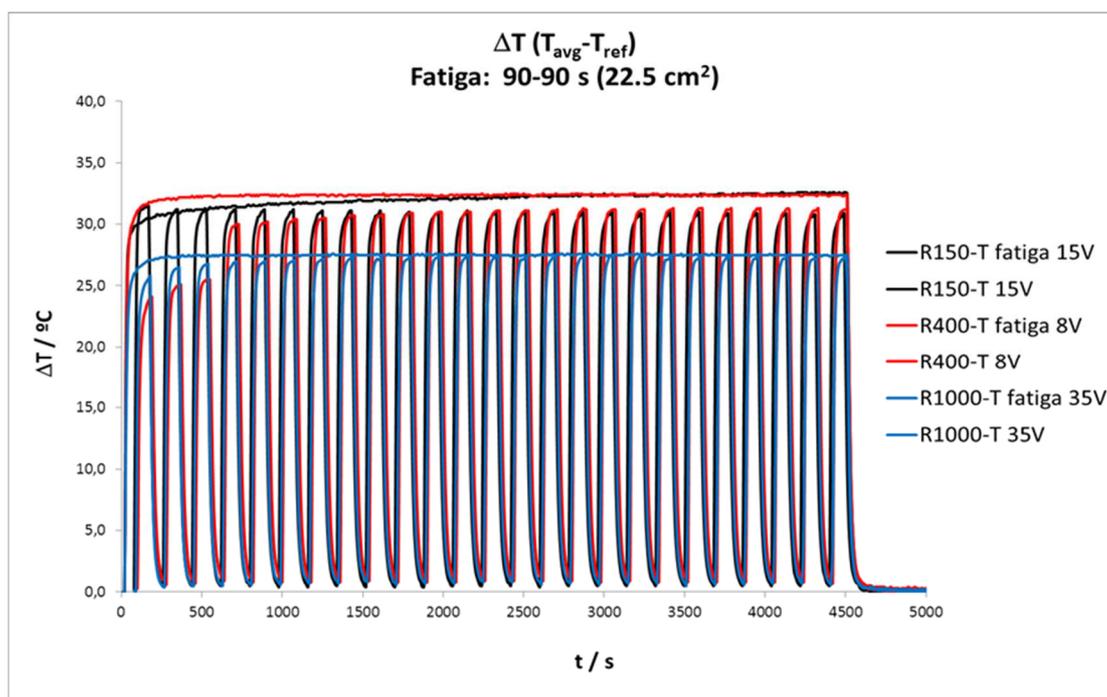


Figura 30. Saltos térmicos producidos en ensayos de calefacción de diferentes composiciones de POE:GANF.

6.5 Conclusiones

La preparación de suspensiones basadas en nanofibras de carbono se ha podido optimizar aditivando estas con diferentes dispersantes y aplicando un proceso de molienda para permite romper los grandes aglomerados de nanofibras. Con todo esto se han conseguido suspensiones estables y homogéneas.

En este trabajo se han podido realizar formulaciones de diferentes composiciones de polímero con nanofibras de carbono. Las formulaciones realizadas a partir de POE han exhibido efecto PTC y se ha podido comprobar que tanto la magnitud del cambio en resistencia como la resistividad del compuesto dependen de la concentración de nanofibras. Además se ha podido ver que estas composiciones mantienen la estructura semicristalina del polímero. Por su parte, los otros dos polímeros (VAE y PVA) no han presentado estructuras semicristalinas y sus composites no han mostrado ningún comportamiento PTC por lo que se han de descartar para esta aplicación.

Ensayos de estabilidad y fatiga han mostrado que estos materiales son estables si trabajan por debajo de la temperatura de fusión. Por encima

de esta temperatura no se han podido realizar ensayos por lo que queda pendiente determinar si el comportamiento NTC puede conducir a un deterioro o cambios de las propiedades iniciales del composite.

Los compuestos con POE por encima de la temperatura de fusión presentan además comportamiento NTC sin poderse evitar con ninguna de las concentraciones probadas.

Los siguientes trabajos han de centrarse en comprobar si entrecruzar la matriz de POE puede conllevar la eliminación del comportamiento NTC.

Referencias

- [1] G. Harman. Electrical properties of BaTiO₃, containing Samarium. *Phys. Rev.* 106, (1957) 1159-1358.
- [2] E. Andrich, *Philips Tech. Rev.*, 30, 170 (1969).
- [3] F. Kohler, US Patent 3,243,753,13/29/66.
- [4] S. Littlewoods, B. Briggs. Investigation of current interruption by metal filled epoxy resin. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 11, 1978.
- [5] Vernet et al, US Patent nº 2.978.665.
- [6] B. Wargotz, W.M.Alvino, *Polymer Engineering & Science* 7, 63, (1967).
- [7] K. Ohe and Y. Natio, A new resistor having an anomalously large positive temperature coefficient. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 10, 99 (1971).
- [8] X. Yi, L. Shen, Y. Pan. Thermal volume expansion in polymeric PTC composites a theoretical approach. *Composites Science & Technology*, vol. 61, pag. 949-956 (2001).
- [9] J. Meyer, quarterly report, Texas Instruments Inc. (1970).
- [10] G. Boiteux, J. Fournier, D. Issotier, G.Seytre, G. Marichy. Conductive thermoset composites: PTC effect. *Synthetic Metals* 102, pag. 1234-1235 (1999).
- [11] T. Kimura, S.Yasuda. Self-temperature-control heaters by graphite-poly(ethylene glycol) mixed systems: mechanism of electrical conduction. *Polymer*, Vol 29, pag 526-534 (1988).
- [12] W. Heywang, Barium titanate als sperschichthalbleiter. *Solid-State Electronics* (1961), 3, 51-58.
- [13] W. Heywang, Resistivity anomaly in doped barium titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* (1964), 47, 484-490.

- [14] M. Hindermann-Bischoff, F. Ehrburger-Dolle. Electrical conductivity of carbon black–polyethylene composites Experimental evidence of the change of cluster connectivity in the PTC effect *Carbon* 39, pag. 375–382 (2001).
- [15] C. Zheng, Z. Fan, T. Wei, G. Luo. Temperature Dependence of the Conductivity Behavior of Graphite Nanoplatelet-Filled Epoxy Resin Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 113, 1515–1519 (2009).
- [16] Y. Xi, H. Ishikawa, Y. Bin, M. Matsuo. Positive temperature coefficient effect of LMWPE–UHMWPE blends filled with short carbon fibers. *Carbon* 42, pag.1699–1706 (2004).
- [17] Setsuko Isaji, Yuezhen Bin, Masaru Matsuo. Electrical conductivity and self-temperature-control heating properties of carbon nanotubes filled polyethylene films. *Polymer* 50, pag. 1046–1053 (2009).
- [18] G. J. Lee, M.G. Han, S.C. Chung, K.D. Suh, S.S. Im. Effect of Crosslinking on the Positive Temperature Coefficient Stability of Carbon Black-filled HDPE/ Ethylene.ethylacrylate copolymer blend system- *Polymer engineering & Science*, Vol. 42, No. 8, pa. 1740-1747, 2002.
- [19] Mei-Juan Jiang, Zhi-Min Dang, Sheng-Hong Ya, Jinbo Bai. Effects of surface modification of carbon nanotubes on the microstructure and electrical properties of carbon nanotubes/rubber nanocomposites. *Chemical Physics Letters* 457, pag. 352–356 (2008).
- [20] M.O. Lisunova, Ye.P. Mamunya, N.I. Lebovka, A.V. Melezhyk. Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites. *European Polymer Journal* 43, pag. 949–958 (2007).
- [21] Yuezhen Bin, Mariko Mine, Ai Koganemaru, Xiaowen Jiang, Masaru Matsuo. Morphology and mechanical and

- electrical properties of oriented PVA-VGCF and PVA-MWNT composites. *Polymer* 47, pag. 1308–1317 (2006).
- [22] J.-F. Gao, D.-X. Yan, H.-D. Huang, K. Dai, Z.-M. Li. Positive Temperature Coefficient and Time-Dependent Resistivity of Carbon Nanotubes (CNTs)/Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) Composite. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 114, p. 1002-1010, (2009).
- [23] Fu Liu, X. Zhang, W. Li, J. Chen, X. Tao, Y. Li, L. Sheng. Investigation of the electrical conductivity of HDPE composites filled with bundle-like MWNTs. *Composites: Part A* 40 pag. 1717–1721 (2009).
- [24] Bo Li, Y.-C. Zhang, Z.-M. Li, S.-N. Li, X.-N. Zhang. Easy Fabrication and Resistivity-Temperature Behavior of an Anisotropically Conductive Carbon Nanotube-Polymer Composite. *J. Phys. Chem. B*, 114, 689–696 (2010).
- [25] H. Pang, Y.-C. Zhang, T. Chen, B.-Q. Zeng, Z.-M. Li. Tunable positive temperature coefficient of resistivity in an electrically conducting polymer/graphene composite. *Applied Physics Letters* 96, 251907 (2010).
- [26] M. Narkis, A. Ram, F. Flashner. Polyethylene/Carbon black switching materials. *Journal of applied Polymer Science* vol 22 p.1163-1165 (1978).
- [27] J. Meyer. Stability of polymer composites as positive-temperature-coefficient resistor. *Polymer engineering & Science*, Vol. 14, No. 10, p.706-716 (1974).
- [28] M. Narkis, A. Ram, Z. Stein. Electrical properties of carbon black filled crosslinked polyethylene. *Polymer engineering & Science*, Vol.21, No.76, pag. 1049-1054 (1981).
- [29] M . Narkis, A. Ram, and Z. Stein, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24,1515, 1980.
- [30] Xiau-Su Yi, G.Z. Wu, D. L. Ma. Property Balancing for Polyethylene-Based Carbon Black-Filled Conductive Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 67, 131–138 (1998).

- [31] X.J. He, F. Chen, X.F. Chen. PTC effect of carbon black filled polypropylene *Journal of Materials Science Letters* 20, pag. 589 – 590 (2001).
- [32] C. Zang, C.A. Ma, P. Wang, M. Sumita. Temperature dependence of electrical resistivity for carbon black filled ultra-high molecular weight polyethylene composites prepared by hot compaction. *Carbon* 43, pag. 2544–2553 (2005).
- [33] Bin Y, Xu C, Agari Y, Matsuo M. *Colloid Polym Sci*, 277;pag.452–461 (1999).
- [34] Yuezhen Bin, Mariko Mine, Ai Koganemaru, Xiaowen Jiang, Masaru Matsuo. Morphology and mechanical and electrical properties of oriented PVA–VGCF and PVA–MWNT composites. *Polymer* 47, pag. 1308–1317 (2006).
- [35] I. Martin-Gullon, J. Vera, J. A. Conesa, J. L. González, C. Merino. Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor. *Carbon* 44, 1572–1580 (2006).
- [36] Hughes TV, Chambers, CR. Manufacture of carbon filaments. US Patent 405480, 1889.
- [37] Oberlin A, Endo M, Koyama T. Filamentous growth of carbon through benzene. *J Crystal Growth* 1976 y 32(3):335–49.
- [38] Baker RTK, Barber MA, Harris PS, Feates FS, Waite RJ. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. *J Catal* 1972 y 26(1):51–62.
- [39] Endo M, Koyama T. Preparation of carbon fiber by vapor phase method. Japanese Patent 58-180615, 1983.
- [40] Ijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* y 56–8., 354:.

- [41] Patente EP04381014- Furnace for the manufacture of carbon fibers, procedure for obtaining using said furnace and the fiber thus obtained. 1991
- [42] J. Vera Agulló, H. Varela-Rizo, J. A. Conesa, C. Almansa, C. Merino, I. Martin-Gullon. Evidence for growth mechanism and helix-spiral cone structure of stacked-cup carbon nanofibers. *Carbon* 45, 2751–2758 (2007).
- [43] Tesis doctoral de Amparo Borrell, 2010.
- [44] I. Šics, T. A. Ezquerro, F. J. Baltá Calleja, V. Tupureina, M. Kalninš. Revisiting the Dielectric Relaxation of Ethylene-Vinylacetate Copolymers: Influence of Microstructure. *Journal of Macromolecular Science B39(5&6)*, 761–774 (2000).
- [45] Joe Hodkiewicz, Application Note: 51901 Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA. Información técnica 2014.
- [46] M. Narkis, A. Ram, F. Flashner. Electrical properties of carbon black filled polyethylene. *Polymer engineering & Science*, Vol.18, No.8, pag. 649-653, (1978).
- [47] Marin S. Halper, James C. Ellenbogen. Supercapacitors: A Brief Overview. MITRE Nanosystems Group (2006).
- [48] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources* 157 (2006) 11–27.
- [49] J. Meyer. Glass transition temperature as a guide to selection of polymers suitable for PTC materials. *Polymer engineering & Science*, Vol. 13, No. 6 (1973).

Capítulo 7	249
Compuestos nanoestructurados de Carbono y Carburo de Silicio	249
7.1 Introducción	249
7.1.1 Compuestos para sistemas de fricción.	253
7.1.2 Compuestos para sistemas de protección térmica.....	257
7.2 Experimental	260
7.2.1 Materiales.....	260
7.2.2 Preparación de las barbotinas.....	262
7.2.2.1 El sistema de dispersión	263
7.2.2.2 La estabilización	263
7.2.3 Sinterizado mediante SPS	265
7.3 Discusión y resultados	267
7.3.1 Caracterización de las barbotinas.....	267
7.3.1.1 Potencial Zeta	267
7.3.1.2 Comportamiento reológico.....	268
7.3.2 Los procesos de Sinterización reactiva, RMS.....	272
7.3.2.1 Microscopía electrónica de barrido	272
7.3.2.2 Estudios de DRX.....	272
7.3.2.3 Análisis por Raman	276
7.3.2.4 Imágenes de Microscopía electrónica de transmisión, TEM	280
7.3.3 Las probetas de RMS	282
7.3.3.1 Estudios de la densidad	283
7.3.3.2 Propiedades mecánicas	285
7.3.4 Las probetas de LFS.....	288
7.3.4.1 Microscopía electrónica de Barrido	288
7.3.4.2 Propiedades mecánicas	289
7.3.4.3 Estudio de las propiedades tribológicas	291
7.4 Conclusiones.....	296
Referencias.....	298

Capítulo 7

Compuestos nanoestructurados de Carbono y Carburo de Silicio

7.1 Introducción

La revolución industrial y los avances en la técnica, tanto en sistemas de procesado, tecnologías de síntesis como en caracterización de los materiales han dado a los materiales cerámicos nuevas oportunidades en los campos de aplicación más diversos, ver Figura 1. Aunque estas oportunidades han traído consigo nuevas exigencias cada vez más complejas que han hecho que aquellas primeras cerámicas, obtenidas básicamente de la tierra sin un preprocesado complejo, y que hoy conocemos como cerámica tradicional, no estén llamadas a cubrir esas necesidades. El desarrollo de nuevas cerámicas, cerámicas avanzadas, fruto de procesos de síntesis, han permitido ir cubriendo estos nuevos requerimientos.

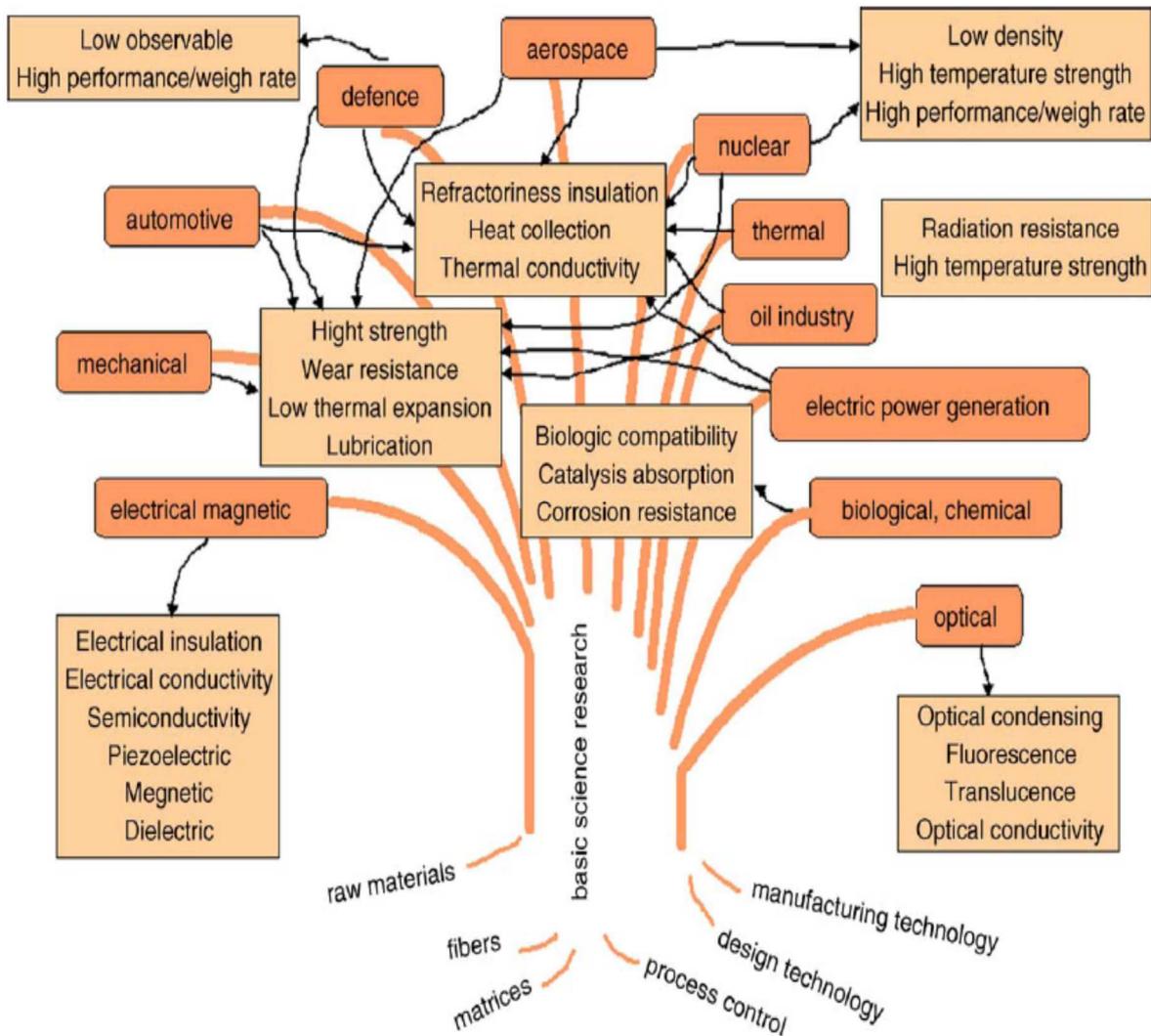


Figura 1. Árbol de aplicaciones de las cerámicas avanzadas. [1]

Habitualmente al pensar en materiales cerámicos uno piensa en las cerámicas compuestas por óxidos metálicos, con mayor o menor pureza o con mayor o menor complejidad en la composición. Sin embargo existe todo otro mundo de cerámicas que al igual que los óxidos metálicos se basan en enlaces covalentes pero que en su composición no está presente el oxígeno. Hay una importante variedad de estos compuestos, con propiedades muy diferentes entre sí que les permiten abarcar aplicaciones muy distintas. Por ejemplo, el Nitruro de Aluminio, AlN, se trata de un material con extraordinaria conductividad térmica que lo hace apto para la disipación térmica, y hoy en día se utiliza como disipador térmico de elementos electrónicos de potencia. Otro ejemplo, es el carburo de silicio, SiC, material con excelentes

propiedades mecánicas, buenas propiedades térmicas y en especial buena resistencia al choque térmico. Se utiliza como material refractario y de fricción. Un último ejemplo son los materiales Carbono-Carbono C/C, con excelentes propiedades mecánicas y también de conducción térmica además de una densidad muy baja que los hacen muy adecuados para las aplicaciones en las que el peso es un factor determinante. La figura 1 muestra diferentes aplicaciones de las cerámicas técnicas, muchas de las cuales son ocupadas por estos compuestos no oxidicos y se puede observar en cada campo de aplicación la variedad de requerimientos que conllevan.

Ruta de procesado	Matriz
Infiltración química en fase vapor "CVI"	Carburos, nitruros, óxidos, boruros
Prensado en caliente de fase viscosa (preformas 2D)	Vidrios, vitrocerámicas
Rutas Sol-gel (Preformas 2D o 3D)	Óxidos
Rutas de precursor polimérico (preformas 3D)	SiC, Si ₃ N ₄ , Si _x C _y N _z
Infiltración de metal líquido "LMI"	Si en SiC
Reacción Gas-Metal	Óxidos (Al, nitruros (AL, Zn, Ti))
Prensado en caliente de Estado sólido	SiC, Si ₃ N ₄ ,
Curado de prepregs y pirólisis	SiC, Si ₃ N ₄ ,
Prensado en caliente (Preformas 2D)	Óxidos

Tabla 1. Principales rutas de fabricación para compuestos de matrices cerámicas [2].

La variedad de aplicaciones con sus específicas formas y tamaños y los diferentes materiales empleados, en especial las cerámicas no oxidicas, han dado lugar a distintos procesos de obtención, ver Tabla 2. Estos procesos tanto se pueden distinguir en la singularidad de su fase de conformado de la pieza como en la fase de consolidado del material. Así tenemos procesos de conformado por prensado uniaxial, prensado isostático, preconformado en láminas y posterior laminado como procesos de consolidado en los que además de la sinterización se emplea reacciones químicas entre elementos en fase líquida o vapor o la fusión de alguno de los constituyentes en lo se denominan sinterizados convencionales, sinterizaciones reactivas conocidas como "reactive sintering" y sinterizaciones en fase líquida o, en inglés, "liquid fase sintering".

Proceso	Ventajas	Desventajas	Fibra	Matriz	Rango Temp. (°C)
I. Infiltración de suspensiones					
Matriz vitrocerámica	Desarroll. Comercial.	Temp. Máx. Limitada por la matriz	Grafito	vitrocerámica	800-1000°C
	Buenas prop. mecánicas	Hot Press. Formulaciones caras y difícil formas complejas	Nicalon	vitrocerámica	800-1000°C
Matriz cerámica					
Matriz sinterizada	Económica	Contracción en Sint y defectos		Alúmina	800-1400°C
	Formas complejas	Temp. Lím. De la fase vitrea		SiC	800-1600°C
				Si ₃ N ₄	800-1500°C
Cement bonded matrix	Económica	Bajas prop. mecánicas	Grafito	Cementos	400-1400°C
	Grandes formas complejas Baja temp. Proceso		Nicalon Nuevas fibras		
Reaction Bonded Matrix	Buenas prop. mecánicas	Hot Press de polvo Si en Si ₃ N ₄ antes de reacción.	Nicalon	Si ₃ N ₄	800-1500°C
	Densificación sin presión	Formas sencillas	Nuevas fibras	SiC	800-1600°C
II. Sol-Gel y proceso polimérico					
	Buen control comp. Matriz Fácil infiltrar fibras	Bajo rendimiento Gran contracción Múltiples pasos de infiltración-densificación. Resultados no prometedores	Nicalon	No óxidos Alúmina Silicatos	800-1600°C 800-1400°C
III. Infiltración fundida					
	Económica	Altas temp. Fusión dañan las fibras	Grafito	Alúmina	800-1100°C
Fusión cerámica	Fácil infiltrar las fibras Contracción pequeña		Nicalon Nuevas fibras	Óxidos	800-1100°C
Fusión metal + oxidación	Económica	Difícil control química y producir todo el sistema cerámico	Grafito		800-1200°C
	Compuestos cermet	Difícil imaginar en aplicaciones aeroespaciales grandes	Nicalon	Alúmina	800-1200°C
IV. Infiltración química en fase vapor					
	-	-	Nuevas Fibras	B ₄ C	800-1200°C
	Desarroll. Comercial. Mejores prop. mecánicas	Lenta y cara Procesos iterativos	Nicalon Nextels	SiC SiC	800-1600°C 800-1800°C
Aprox. General	Fibras y matrices flexibles	No alcanza densidad total		HfC	
	Matriz de alta calidad, muy pura y poco dañada Trat. Superficial in situ Capacidad de rellenar pequeños poros	Capital intensivo		Nitruros Óxidos Boruros	
	Complejas formas	Reacciones lentas y cinéticas de crecimiento	Grafito	Alúmina	800-1200°C
Proceso "Lanxide"	Prop. Dominadas por la Cerámica	Procesos lentos y altas temp.	Nicalon	AlN	800-1200°C
	Muy pocos límites de grano	Mojado y reacción limitados		TiN	800-1200°C
	Incluye sistemas: AlN/Al, TiN/Ti ZrN/Zr			ZrN	800-1200°C

Tabla 2. Algunos procesos de compuestos de matrices cerámicas reforzados por fibras continuas [3]

La principal singularidad de las cerámicas no oxídicas es la necesidad de realizar el proceso de consolidado en atmosferas protectoras, reductoras, inertes o en vacío. Esto se debe a que las temperaturas en las cuales se consigue el consolidado de la pieza, sus elementos fácilmente reaccionarían con el oxígeno dando lugar a procesos de oxidación o descomposición. La tabla 1 muestra algunos ejemplos de procesos de procesado para diferentes tipos de compuestos de matrices cerámicas "CMC".

7.1.1 Compuestos para sistemas de fricción.

Hoy en día los sistemas de frenado en aplicaciones de ingeniería y en vehículos están dominados por los compuestos de fundición de hierro. Su facilidad de fabricación y sus bajos costes son determinantes a la hora de copar estas aplicaciones a pesar de presentar algunos inconvenientes remarcables. Algunos de estos inconvenientes son el peso a causa de la alta densidad del hierro ($7,2\text{g/cm}^3$), la limitada resistencia a la corrosión y la fuerte dependencia de las propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción con la temperatura [4]. Sin embargo, los discos de freno no fallan por insuficiente resistencia a la tracción sino por las grietas inducidas por las temperaturas de uso. Mejoras en las aleaciones se han encaminado en mejorar las propiedades de conducción térmica y por tanto la mejora al choque térmico. Una alternativa a los discos de hierro son los Compuestos de matrices metálicas (MMC) basados en aluminio y partículas cerámicas. Estos materiales son más ligeros (con densidades entorno a $2,8\text{g/cm}^3$) y tienen mejor coeficiente de conducción térmica, aunque las aplicaciones de uso están limitas a un estrecho rango de temperaturas por debajo de los 400°C .

En aquellas aplicaciones que son muy sensibles al peso, como son los aviones y los coches de competición, los compuestos utilizados en los sistemas de frenado están basados en compuestos de carbono (C/C). Estos compuestos se han establecido por su ligereza y por su mayor estabilidad térmica. Sin embargo presentan inconvenientes, alto coste, inestabilidad del coeficiente de fricción en función de la temperatura y la humedad y su baja resistencia al desgaste. Estos inconvenientes los

han descartado en otras aplicaciones como los frenos de los vehículos de pasajeros, los trenes o los frenos de emergencia de ascensores.

Por último los compuestos de matrices cerámicas basados en estructuras de SiC reforzadas de fibras de carbono han superado los principales inconvenientes tribológicos de los sistemas de fricción C/C. Los compuestos de matrices cerámicas presentan propiedades como la baja densidad, la alta resistencia al choque térmico y la buena resistencia a la abrasión les hacen candidatos para sistemas avanzados de fricción [5]. Estos compuestos se denominan C/SiC o C/C-SiC. Las fibras de Carbono confieren menor fragilidad en comparación con el SiC monolítico, mientras que el SiC mejora la resistencia a la fricción del C/C. Estos compuestos se han desarrollado con pequeñas diferencias en los constituyentes y con diferentes condiciones de procesado. Esto ha llevado a obtener propiedades, densidad, conductividad térmica o resistencia, sensiblemente distintas. Otro de los retos a alcanzar en la elaboración de estos materiales es la mejora de la resistencia a la oxidación, debida a la alta porosidad abierta por la que progresa la oxidación por el interior de la pieza.

Los primeros materiales desarrollados se basaron en el uso de tejidos 2D apilados uno sobre otro hasta conseguir el espesor deseado a los que se somete a un proceso de infiltración de Si en fase vapor, "Chemical vapor infiltration" (CVI), para formar SiC [6]. En este proceso de infiltración el gas reactivo es craqueado en su paso a través de los poros de la preforma de C/C formando SiC. Como el resto de procesos de CVD, las tasas de crecimiento son muy bajas, por lo que requiere de su repetición para conseguir resultados óptimos, y por tanto, dispara sus costes. Estos materiales se pensaron inicialmente para protección térmica de transbordadores espaciales en la etapa de reentrada a la atmósfera y para los motores de aviación. El CVI consigue matrices muy puras de SiC [7], por lo que hoy en día sigue siendo el método de fabricación que ofrece mejor estabilidad térmica por encima de 1800°C. Por su parte, el uso en sistemas de frenado se vio impedido ya que los primeros productos desarrollados eran altamente costosos y las propiedades tribológicas no eran suficientemente estables. Otro inconveniente, inherente al tipo de C/C utilizado, era las extremadas diferencias en las propiedades mecánicas y de conducción térmica entre las direcciones interplanares y transversal. Los esfuerzos técnicos y económicos para superar estos inconvenientes se han centrado en el uso y desarrollo de fibras de carbono de mayor conductividad térmica y

el incremento del ángulo entre las fibras y la superficie de fricción. Sin embargo los mejores resultados se han obtenido con el aumento de la carga de SiC [8], estos materiales oscilan entre el compromiso de las mejoras de fricción y conductividad y el empeoramiento de las propiedades mecánicas.

La introducción de un proceso de infiltración de Si en una sola etapa a través de Si líquido (LSI) en vez de las etapas sucesivas de infiltración de Si por CVI establecidas hasta entonces ha conseguido reducir el coste de fabricación significativamente [4]. Alternativamente se ha propuesto un proceso de infiltración de Si en una sola etapa a partir de la modificación de polisilanos junto con organometálicos que actúen como catalíticos [9], sin embargo esta alternativa tiene dos importantes inconvenientes: el bajo rendimiento de los polímeros y la gran contracción en la pirólisis [10]. Ambos procedimientos no consiguen matrices puras de SiC por lo que están limitadas térmicamente y tienen desventajas respecto a los materiales fabricados por CVI. Otro cambio en el concepto del material compuesto es la sustitución del tejido 2D de C/C por fibra corta de C/C [11]. Gracias a la distribución aleatoria de las fibras de C/C la conductividad térmica presenta un comportamiento quasi isotrópico y en general alcanza mayor conductividad en comparación de los materiales basados en tejidos 2D. Por otra parte, la variación del proceso para emplear las fibras cortas supone una importante reducción del coste de fabricación y en consecuencia los habilita para aplicaciones en las que el coste les impedía la entrada.

A pesar de todas las bondades descritas hasta este momento, estos materiales tienen pendiente las propiedades tribológicas. En varios aspectos son mejorables y presentan importantes inconvenientes. Un primer inconveniente es la tasa de desgaste, la presencia de alta concentración de carbono en las superficies hace que esta tasa sea muy elevada, alcanzando incluso los $170\text{mm}^3/\text{MJ}$ en los frenos de alta energía [8]. Para muchas aplicaciones se trata de un valor poco admisible. Por otra parte, el coeficiente de fricción no presenta una gran estabilidad respecto a la temperatura. Para mejorar estos aspectos se han propuesto dos alternativas, ambas persiguen el mismo cambio, aumentar la concentración de SiC en la superficie. La primera de ellas, es el depósito por CVD de SiC, sin embargo esta etapa añadida encarece enormemente el producto debido a la baja tasa de deposición que se consigue. Y la segunda, desarrollada por el DLR, propone una capa superficial más pura en SiC obtenida durante el

mismo proceso de infiltración del silicio, por medio de la adición en estas capas exteriores de Silicio y Carbono. El espesor, y la calidad del SiC, se pueden ajustar modificando el tipo de carbono o cambiando las concentraciones de ambos componentes o variando los parámetros de proceso. Este proceso, al no añadir ninguna etapa extra es mucho más económico que su alternativa por deposición en fase vapor. Con este proceso se pueden obtener capas ajustables entre 0,2 y 2mm de espesor mientras que por CVD nos tenemos que conformar con capas de 0,1-0,2mm.

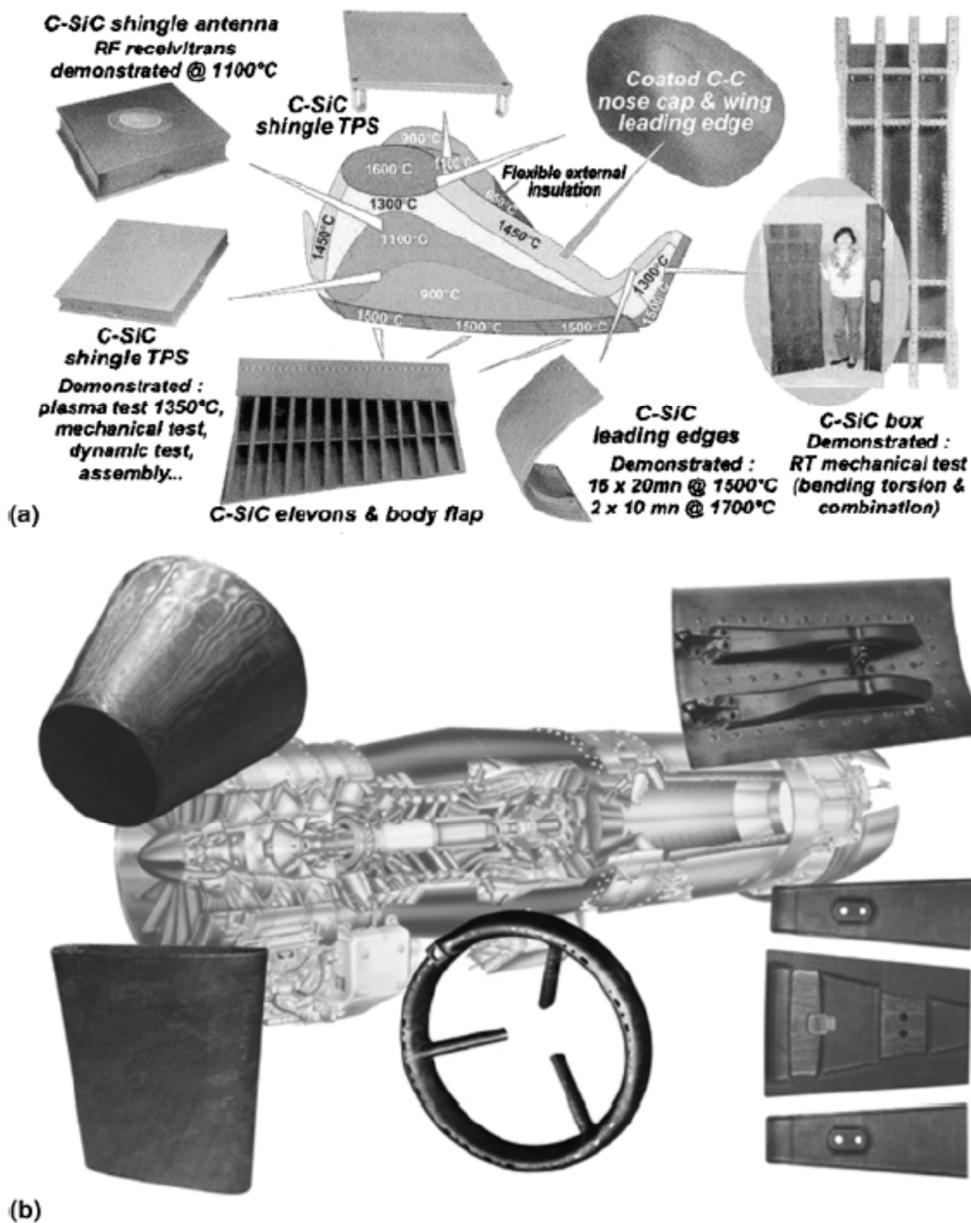


Figura 2. Imagen de diferentes aplicaciones de compuestos de C/C, C/SiC y de SiC/SiC. a) Estructuras calientes de aeronaves, b) Elementos de propulsores de aviación [16]

Estudios más recientes han buscado innovar en procesos y en estructuras, por ejemplo, estructuras 3D a través de laboriosas operaciones de apilado de capas de tejidos no tejidos 2D con capas de fibras cortas en el proceso de conformado y seguido de los procesos habituales de impregnación [12, 13, 14]. Otros trabajos han desarrollado nuevos procesos basados en la combinación de infiltración líquida de Si (LSI) junto con spark plasma sintering (SPS). El proceso incluye dos etapas, una primera infiltración de pitch en mesofase dopada con SiC en una matriz de C/C con una posterior grafitización, y una segunda etapa en la que se infiltra el Si por SPS. Los materiales son colocados en una matriz de grafito y cubiertos por Si en polvo [15]. Este proceso es interesante por la rapidez del proceso SPS en comparación con el los procesos tradicionales de infiltración líquida.

7.1.2 Compuestos para sistemas de protección térmica

Típicamente los materiales para sistemas de protección térmica son los denominados composites termoestructurales (TSC), estos composites están formados por combinaciones de C/C, de C/C-SiC o de SiC/SiC. Las principales características de los materiales TSC son: las altas propiedades mecánicas, la ligereza en comparación con los metales refractarios, la alta conductividad térmica, la excelente respuesta al choque térmico y la resistencia a muy altas temperaturas [7]. Los espesores de los materiales van desde 1mm hasta los 200mm. Existen múltiples aplicaciones en las que son necesarios estos materiales, ver Figura 2: las partes protectoras y deflectores de los motores de cohetes, partes internas de los motores turboreactores, conos de escape, flaps o deflectores exteriores (<700°C) e interiores o los suelos de los vehículos lanzadera reutilizables, también denominados RLV [7, 16]. Estos suelos son necesarios para las operaciones de reentrada en la atmósfera, en las que las temperaturas del exterior de la aeronave alcanza más de 1000°C, tal y como muestran los datos obtenidos por la empresa EADS en la misión Hopper [17].

La viabilidad de los RLV está muy ligada al desarrollo de un sistema eficaz de protección térmica de la aeronave en la operación de re-entrada en la atmósfera. Esta capa debe ser ligera y soportar altas temperaturas deflectando la temperatura en su superficie sin transmitirla al interior de la nave, donde los componentes son mucho menos resistentes a la temperatura. Los requerimientos de temperatura son

diferentes en todas las superficies del RLV. La figura siguiente muestra las máximas temperaturas alcanzadas en las diferentes partes de la aeronave en la operación de re-entrada [17]. En función de estas temperaturas se puede realizar una selección apropiada de los materiales, y por tanto en aquellas zonas de mayor exigencia térmica son aplicables los C/C-SiC.

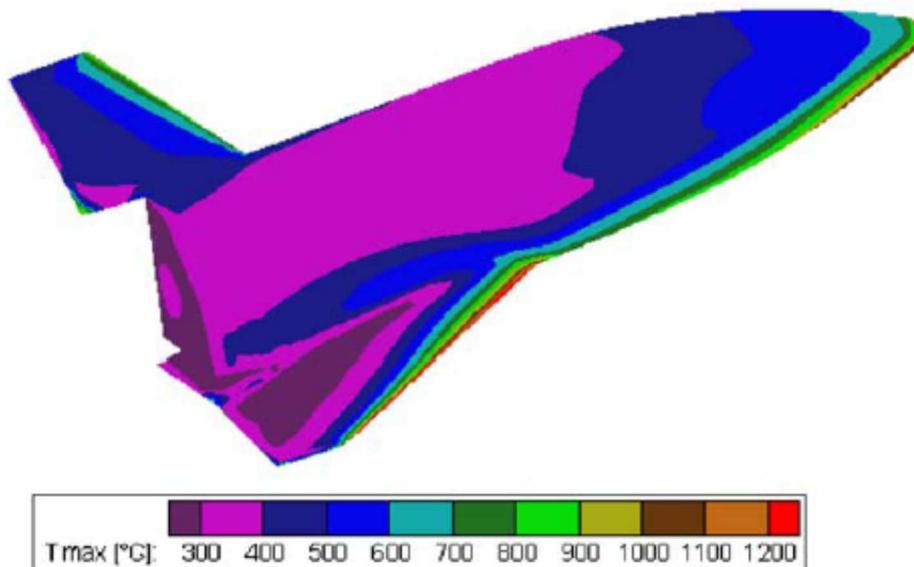


Figura 3. Simulación de Temperaturas máximas en la parte superior de un vehículo de re-entrada [17].

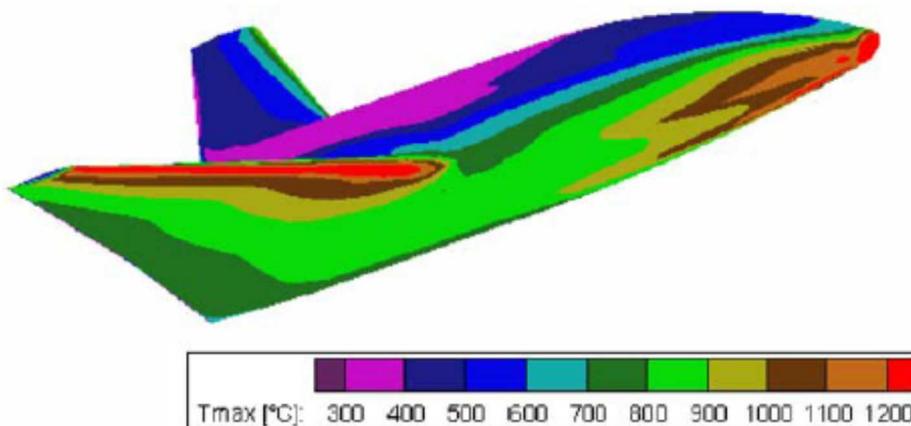


Figura 4. Simulación de Temperaturas máximas en la parte inferior de un vehículo de re-entrada [17]

Otras aplicaciones en las que pueden ser importantes estos materiales son los motores de turbinas de gas, "Turbine blade tip seals", "turbine nozzles" o "combustor liners".

Un factor clave en la definición del material es su resistencia a la oxidación en ambientes oxidantes, hemos de tener en cuenta que la resistencia a la oxidación del SiC es relativamente buena hasta los 1200 aproximadamente, cuando se descompone rápidamente en SiO₂ y CO₂. Sin embargo los compuestos de carbono se oxidan por encima de los 400-450°C, aunque dependiendo del grado de grafitización puede llegar a aguantar hasta los 900°C, y en todos los casos oxidándose en CO₂. Y por su parte el silicio se oxida rápidamente por encima de 870°C, formando SiO₂ [18].

A priori todos los compuestos C/C-SiC deberían soportar las mismas condiciones de entorno, sin embargo, el proceso de fabricación otorga ciertas características que les confieren comportamientos y límites de uso distintos. De esta forma, los compuestos obtenidos con el procedimiento de Infiltración química en fase vapor CVI son materiales con un alto grado de pureza de SiC y por tanto muy resistentes a la oxidación en alta temperatura. No obstante, la porosidad entorno al 15%, en los procesos estándar hace que la oxidación penetre en la matriz y afecte a las fibras carbonosas deteriorando el material. Pese a que se encarece el proceso, se han incluido etapas de recubrimiento de la superficie de cara a reducir la porosidad abierta y a bloquear el proceso de deterioro oxidativo. Por su parte los materiales obtenidos por fase líquidas, tanto por procesos de impregnación polimérica y pirolisis, PIP, como por procesos de infiltración por silicio líquido, LSI, son materiales con una mezcla de SiC y Si libre. Es este Si la parte débil de material en el proceso oxidativo y por donde primero se origina la degradación ya que, como hemos visto, la oxidación del Si se inicia a menor temperatura.

Por último, los materiales obtenidos por infiltración de colada "Slurry infiltration" y "Hot Pressing", SI-HP, presentan el riesgo de degradación de las fibras carbonosas al requerir altas temperaturas de procesado. Para evitarlo, la aditivación con óxidos de cara a la formación de una fase líquida, por ejemplo el proceso NITE [19], es una de las técnicas que mejores resultados ha logrado, consiguiendo materiales con gran densidad y muy resistente a la oxidación. Pese a aparentar gran resistencia a la oxidación a alta temperatura, la presencia de estas fases

líquidas limitan las propiedades mecánicas a alta temperatura de estos materiales.

El proceso de reentrada de los vehículos lanzadera (RLV) es un proceso bien caracterizado, tanto en el proyecto Hermes como en el proyecto Hopper [17]. A partir de estos datos es posible realizar en el laboratorio ensayos que simulen estas condiciones [20]. La simulación de la operación de reentrada con un equipo de Barrido Calorimétrico diferencial y termogravimetría de alta temperatura, DSC-TG hasta 1600°C es una de estas posibilidades. Con estos equipos es posible controlar la temperatura y hacer que reproduzca la operación de reentrada, además podemos controlar la atmósfera en la que se encuentra el material. La ventaja que nos ofrece este equipo es que podemos monitorizar las variaciones de peso durante el ensayo así como los flujos de calor que provengan de las reacciones de descomposición, oxidación o de transformación cristalina. Sin embargo, si lo que queremos ver son las variaciones en las propiedades mecánicas, por ejemplo, necesitaremos tratar piezas mayores y por tanto utilizar una cámara de mayores dimensiones. Sin embargo, en los perfiles de tratamiento establecidos en el programa Hermes podemos observar que se requiere de unas rampas de calentamiento de 1000°C en menos de 10min y que por tanto se trata de unos perfiles muy complicados para un horno convencional, incluso para un horno rápido.

Parece que no es fácil la elección, tanto del material como del proceso de fabricación y que nos hemos de conformar con soluciones de compromiso entre los diferentes requerimientos del componente.

7.2 Experimental

7.2.1 Materiales

En este trabajo se han experimentado dos rutas para la obtención de composites de SiC-compuestos carbonosos. La primera ruta es la que denominada, como hemos visto, Liquid phase sintering (LFS), en la que la formación de una fase líquida en el SiC gracias a unos aditivos de sinterizado van a facilitar a baja temperatura (1850°C) el crecimiento de

los granos de SiC y el sinterizado de la pieza. Existen diferentes variantes estudiadas de aditivos de sinterizado, TiN, AlN, Si₃N₄, Y₂O₃, Al₂O₃ [...] [21, 22, 23]. La Al₂O₃ y el Y₂O₃ son ayudantes al sinterizado con los que se han conseguido excelentes resultados [21, 23], en nuestro caso éstos son los aditivos de sinterizado que vamos a emplear. Alúmina AKP50 de Sumitomo (Japón) y el material en polvo de Ytria NTF-6A de Torrecid S.A. (España). En la tabla 3 se relacionan los materiales desarrollados con sus componentes.

La combinación de compuestos de SiC con cargas gráficas ya se ha realizado con anterioridad, existiendo trabajos como los de L. Fuso et al [24], en nuestro trabajo la principal novedad estriba en la combinación del proceso con el aporte de nanofibras de carbono. Los componentes elementales para el carbón y el SiC van a ser las nanofibras de carbono GANF de Grupo Antolín S.A. (España) y fibras cortas de carbono (CF) Tenax-A HT-M100 suministradas por Toho Tenax GmbH (Alemania) como fuentes carbonosas y como base del carburo de silicio se van a comparar dos materiales, SiC micrométrico, StarCeram UF-15 D50=0,55µm, de la marca HCStarck GmbH de Alemania y SiC nanométrico de la casa Nanoamor de EEUU.

Materiales	Componentes						
	micro SiC	nano SiC	Aditivos 6Al ₂ O ₃ :4Y ₂ O ₃	CNF	CF	Si _{metal}	Ligante
mSiC	100						
nSiC		100					
mSiC:nSiC	95	5					
nSiC:CF 60:40		60			40		
nSiC:CF 80:20		80			20		
nSiC:CF 95:5		95			5		
nSiC:CNF 99:1		99		1			
nSiC:CNF 89:11		89		11			
nSiC:CNF 50:50		50		50			
CNF				100			
mSiC+Aditivos	90		10				
nSiC+Aditivos		90	10				
nSiC+Aditivos:CNF 95:5		85,5	9,5	5			
CNF:Si 1:1				25	0	50	25
CNF:Si 4:1				25	0	25	50
CNF:Si 3:4				22	0	57	22
CNF:Si-5CF				38	5	19	38
CNF:Si-20CF				32	20	16	32

Tabla 3 Lista de muestras y los porcentajes de sus componentes.

La segunda ruta de trabajo va a ser la que se podría denominar RMS, "reactive melting sintering" o simplemente "reactive sintering" o sinterización reactiva. Para esta ruta el silicio que se va a utilizar es el Si de grado metalúrgico suministrado por HCStarck GmbH . A diferencia de otros trabajos de desarrollo de materiales basados en Infiltración fundida reactiva "RMI" [4, 9, 10] en los que el Si se encontraba fuera de la pieza al iniciar el tratamiento térmico, en nuestro trabajo el Si se va incorporar en el propio tape y por tanto estará en el interior de la pieza en el momento del sinterizado. Otra diferencia en nuestro proceso va a ser la fuente de Carbono para formar el SiC. Los trabajos previos basaban la fuente de carbono en la pirolisis de la resina, epoxis en muchos casos, con las que se había conformado la pieza. En este trabajo, la fuente de carbono va a ser de dos tipos, por un lado las nanofibras de carbono del tape y por otro el carbono remanente en la pirolisis del ligante con el que se ha formulado el tape. Los materiales desarrollados típicamente varían la relación entre C y el SiC entre el 55-30% del volumen [7], aunque en nuestro caso se va a trabajar desde 100% de SiC a compuestos que alcancen hasta un 30% en carbono.

La pirólisis de los polímeros dan matrices carbonosas amorfas de formas similares al carbón black, de esta forma el SiC que se obtiene en la síntesis reactiva tiene formas más o menos granulares. Por su parte el SiC que proviene de las nanofibras de carbono nos va a dar formas filamentosas similares a las que tenían las nanofibras de carbono.

7.2.2 Preparación de las barbotinas

Las láminas de SiC han sido obtenidas por tape casting, colado en cinta de dispersiones de polvos en medios acuosos [24, 21, 25] o en solventes orgánicos [24]. Las formulaciones basadas en medios acuosos solucionan parte de los graves inconvenientes de las formulaciones en base solvente, como la toxicidad o el respeto al medio ambiente. Sin embargo añaden importantes desventajas: menor velocidad secado, mayor dificultad para alcanzar altas cargas de sólidos [26], mayor sensibilidad a las grietas. Un estudio comparativo de ambas alternativas ya fue realizado por Nahass et al [27] a principios de los años 90.

7.2.2.1 *El sistema de dispersión*

Tanto para la dispersión de cerámicas como de materiales carbonosos han sido aplicados diferentes métodos de dispersión, desde métodos mecánicos como de ultrasonidos [24]. En nuestro caso se va a utilizar el molino de bolas gravitatorio. El medio de molienda va a ser barriletes de 8mm de diámetro de YSZ 3%M. El recipiente utilizado ha sido de polietileno de alta densidad de unos 15cm de diámetro. La velocidad de giro se ha ajustado entorno a los 125 rpm donde se apreciaba un correcto ciclo de las bolas en el recipiente. Los tiempos de dispersión han sido de 7 a 72 horas para su estudio ya que al tratarse de un sistema poco energético los efectos sólo son visibles con periodos largos de molienda.



Figura 5. Imagen de cinta de SiC procesada en este Trabajo.

7.2.2.2 *La estabilización*

La estabilización coloidal de SiC y de nano-SiC se ha llevado a cabo con la adición de un dispersante polimérico sintético. Los dispersantes polielectrolíticos son capaces de obtener muy buenos resultados de estabilización electrostática. Para la selección del dispersante más adecuado es necesario tener presente la naturaleza de la superficie del SiC compuesta principalmente por una fina capa de SiO₂ que se forma

de manera espontánea. La presencia del SiO₂ proporciona al SiC una carga superficial ligeramente negativa. Se ha reportado un punto isoeléctrico entorno a pH 2 [28]. Es entonces necesario el uso de un polielectrolito cargado positivamente en oposición a las cargas de SiO₂ de la superficie. En trabajos previos se han reportado excelentes resultados de la polietileno imina (PEI) [29, 30, 31], por lo que nosotros vamos a utilizar este dispersante. La adición de un ácido fuerte como el ácido nítrico (HNO₃) ofrece grupos positivos en las aminas secundarias de la cadena del polímero -NH-. La proporción de grupos positivos depende de la relación de ácido añadido. Además, la determinación de la eficiencia alcanzada es difícil de establecer a través de la medida del pH pues la variación que se produce es muy pequeña, por lo que es necesario ver su eficacia en la propia estabilización de las dispersiones.

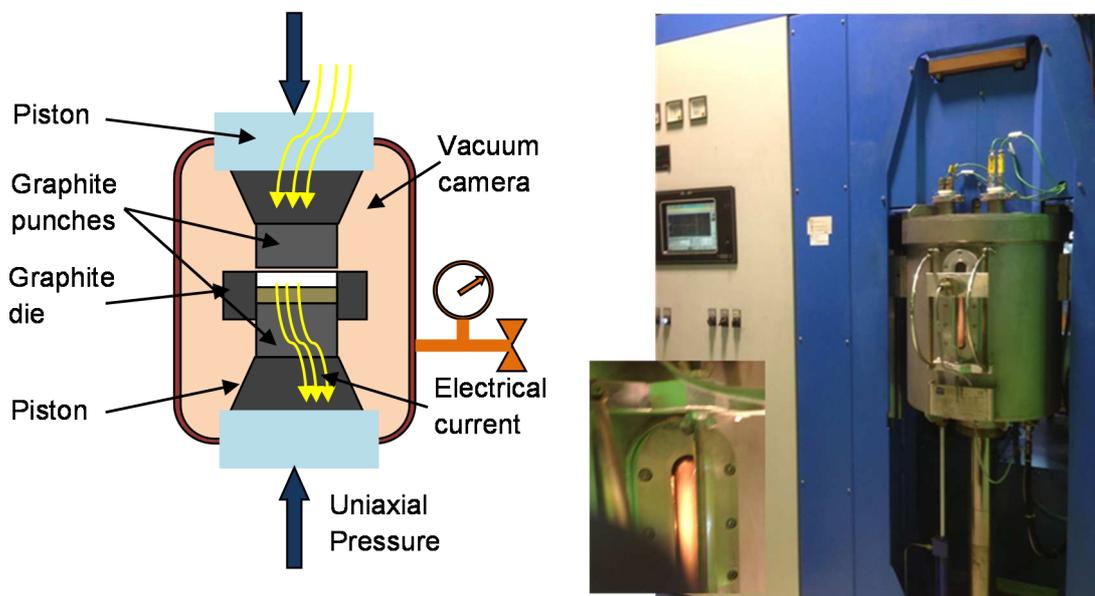
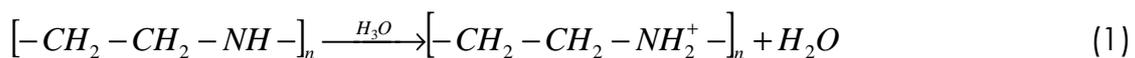


Figura 6. Izquierda, diagrama de funcionamiento de un equipo de SPS. Derecha, imagen del equipo utilizado en este trabajo. Cortesía de CINN (Asturias)

Como dispersante alternativo se ha trabajado con A88, nombre comercial de la marca Zschimmer & Schwarz (Alemania). Se trata de un dispersante desarrollado específicamente para las suspensiones de SiC.

Se han caracterizado dispersiones con diferentes concentraciones a fin de comparar la eficiencia de cada uno de los dispersantes y seleccionar el que mejores resultados nos proporcione.

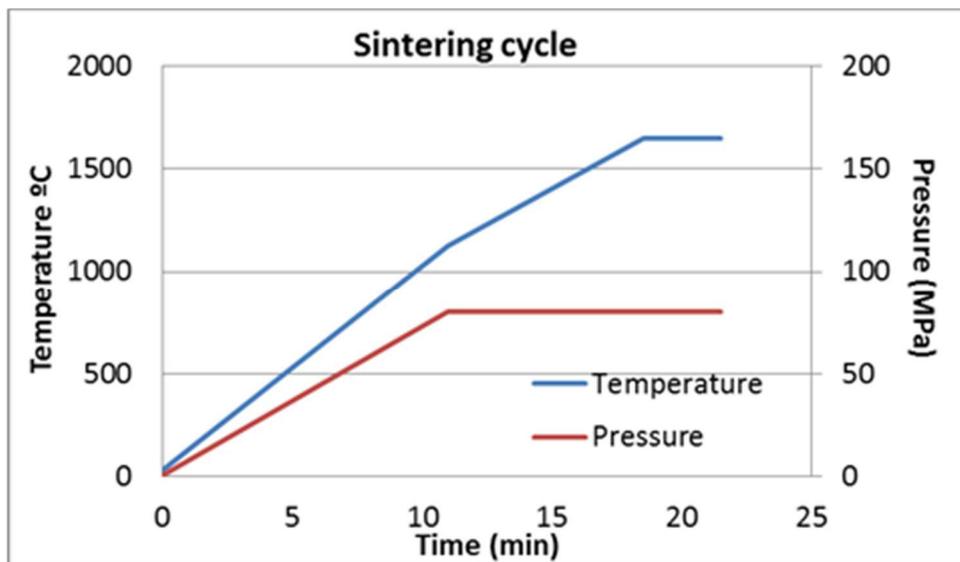


Figura 7. Ejemplo de perfil de sinterizado por SPS seguido en el trabajo.

7.2.3 Sinterizado mediante SPS

Todos los procesos de sinterizado han sido llevados a cabo en un equipo de SPS (Spark plasma sintering). El equipo utilizado es el modelo HPD25, fabricado por la empresa FCT System GMBH (Germany) e instalado en el Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología de Asturias (CINN). Los especímenes se han ubicado en el interior de una matriz de grafito según la . El tratamiento se ha realizado en vacío (10^{-2} mbar), ya que en estas condiciones se optimizan las pérdidas energéticas a la vez que se garantiza la conservación de los útiles de grafito. Previo a los sinterizados por sinterizado en fase líquida o Liquid phase sintering (LPS), las piezas se han sometido a una primera etapa de quemado de los ligantes orgánicos o "Burn out". Esta etapa se ha realizado en un horno convencional en aire a presión

atmosférica y a una temperatura de 400°C durante 2h. Este proceso es sustituido en las piezas sometidas a procesos de sinterización reactiva "RMS" por un tratamiento de pirólisis que descompone los aditivos orgánicos y preserva las nanofibras de carbono de cualquier tipo de degradación. Este tratamiento se ha realizado a 700°C en una atmósfera reductora compuesta por $N_2+5\%H_2$, comercialmente conocido como formigas 5%. Con este tratamiento los ligantes se transforman en negro de carbono o "carbon black".

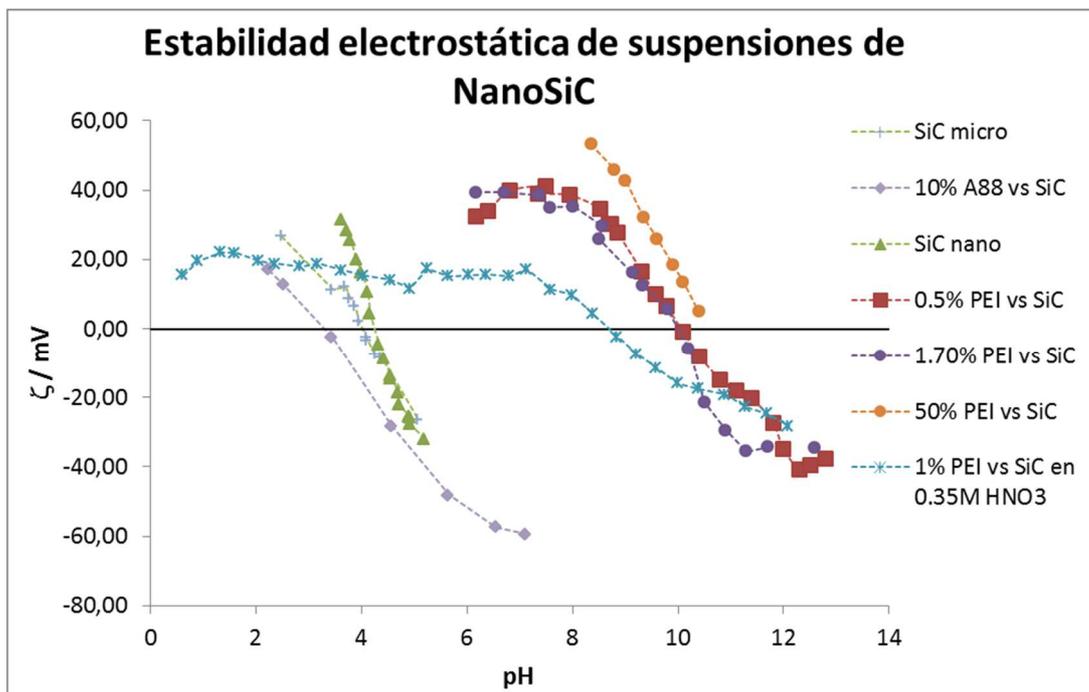


Figura 8. Valores de estabilidad electrostática para diferentes suspensiones de SiC.

Todos los perfiles de sinterizado se han optimizado siguiendo los conocimientos previos de los técnicos del CINN. La muestra el perfil de estos tratamientos. Las rampas de sinterizado son superiores a los 50°C/min y los ciclos totales de sinterizado inferiores a los 25 min. Durante el sinterizado se ha sometido a las piezas a 80 MPa de presión uniaxial. Esta presión se ha aplicado gradualmente hasta los 1100°C y a partir de esta temperatura se ha mantenido la presión.

7.3 Discusión y resultados

7.3.1 Caracterización de las barbotinas

7.3.1.1 Potencial Zeta

Se han caracterizado tanto el micro-SiC como el nano-SiC. A partir de la curva isoeléctrica de los dos materiales, se puede observar que, a pesar de la diferencia de tamaño, ambos tienen el mismo punto isoeléctrico. Esto quiere decir que las superficies de ambas tienen similares características eléctricas. Podemos encontrar valores del punto isoeléctrico del SiC en numerosos trabajos previos, estando estos entre $\text{pH}=2 - 4$ [32]. Esta diferencia, al no tratarse del mismo material, no es concluyente y demuestra que a pesar de la búsqueda bibliográfica siempre se ha de experimentar con el material propio.

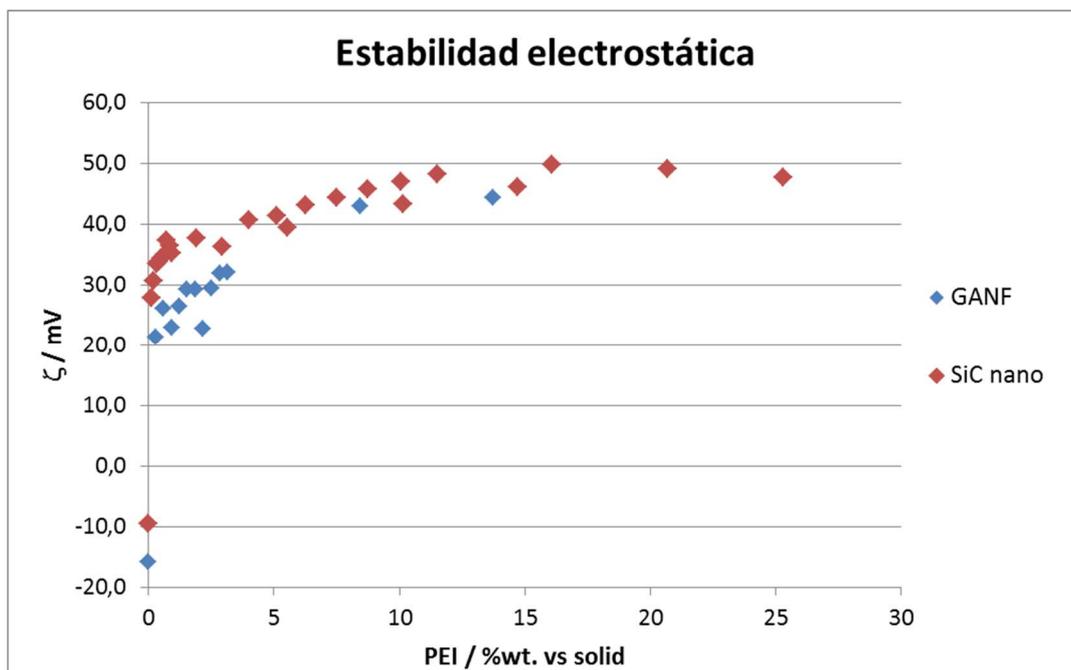


Figura 9. Comparativas de la estabilidad obtenida con diferentes concentraciones de PEI para las nanofibras de carbono (GANF) y para el SiC

La siguiente caracterización ha sido la obtención de las curvas isoeléctricas de las suspensiones de SiC con los dos dispersantes. A través de la misma figura se pueden observar las diferencias de

comportamiento de cada uno de los dispersantes. Como podemos observar el PEI ya en pequeñas concentraciones desplaza la curva, esto demuestra que interacciona con la superficie y la cambia y Como podemos apreciar ya es muy similar a la curva con grandes concentraciones de PEI. Por el contrario, A88 ni siquiera en grandes concentraciones de dispersante modifica sustancialmente la superficie. Con estos resultados parece más indicado el uso como dispersante del PEI para las dispersiones de SiC, tanto con SiC nano como con SiC micro.

También se ha estudiado la eficacia de la adición de ácido nítrico a las suspensiones y se ha comprobado que no mejora su estabilidad y que por tanto es mejor no emplearlo en la formulación de las suspensiones.

Por último se han aprovechado los trabajos de estabilización realizados en el capítulo anterior en los que se mostraba la eficacia del PEI como dispersante para las nanofibras de carbono. Comparando ambos resultados, se puede observar que en ambos casos el PEI se comporta muy similar y es un excelente dispersante para ambas matrices. Este similar comportamiento es muy positivo de cara a poder formular compuestos de ambos materiales, simplificando su complejidad y evitando efectos inesperados que podrían provenir de la adición de distintos complejos poliméricos que reaccionaran entre sí o que modificaran las características del medio.

7.3.1.2 *Comportamiento reológico*

El estudio del comportamiento reológico de las suspensiones es muy importante para la formulación de la barbotina, su ajuste nos permite conseguir procesos de colado en cinta adecuados. Una vez establecido el dispersante, se ha de determinar la concentración de sólidos de la barbotina, buscando maximizar ésta para reducir al mínimo la contracción en el proceso de secado tras el colado y evitar los defectos que se producen en esta etapa. Además del dispersante como factor clave en la viscosidad del medio, la carga en sólidos es el otro gran factor. La nos muestra como ambos factores afectan a la viscosidad. Se puede ver que ambos son factores principales para alcanzar los valores de viscosidad en las barbotinas. En este caso una carga de 80% en sólidos consigue una viscosidad dentro del rango que consideramos óptimo para el colado en cinta, mientras que las cargas

del 75% aun parecen muy poco viscosas. Respecto al dispersante se puede ver que se observa un mínimo entre 1 y 2% de PEI, se ve que la muestra con 1,6% de dispersante es mucho menos viscosa que las otras y por tanto muy próxima al óptimo.

Por último, la misma figura nos muestra una información muy valiosa. Como ya hemos comentado en anteriores capítulos tanto el control de la energía suministrada en la dispersión como el propio sistema de dispersión son determinantes en la calidad de la suspensión. El sistema de dispersión aquí utilizado es un molino gravitatorio de barriles de 8mm, que como también ya hemos comentado es poco energético y por tanto necesita de periodos largos de molienda. En este caso se consigue para las concentraciones probadas un mínimo de viscosidad a las 7h de molienda y que esta va subiendo más o menos proporcional al tiempo en molino. Esto se debe a la continua rotura de aglomerados y la aparición de nuevas superficies de material que quedan disponibles para el dispersante. Sin embargo, si nuestra concentración de dispersante es insuficiente para toda la superficie expuesta, la viscosidad no se mantiene si no que se multiplica todo un factor cómo se puede ver para los tiempos de 48 y 72 horas.

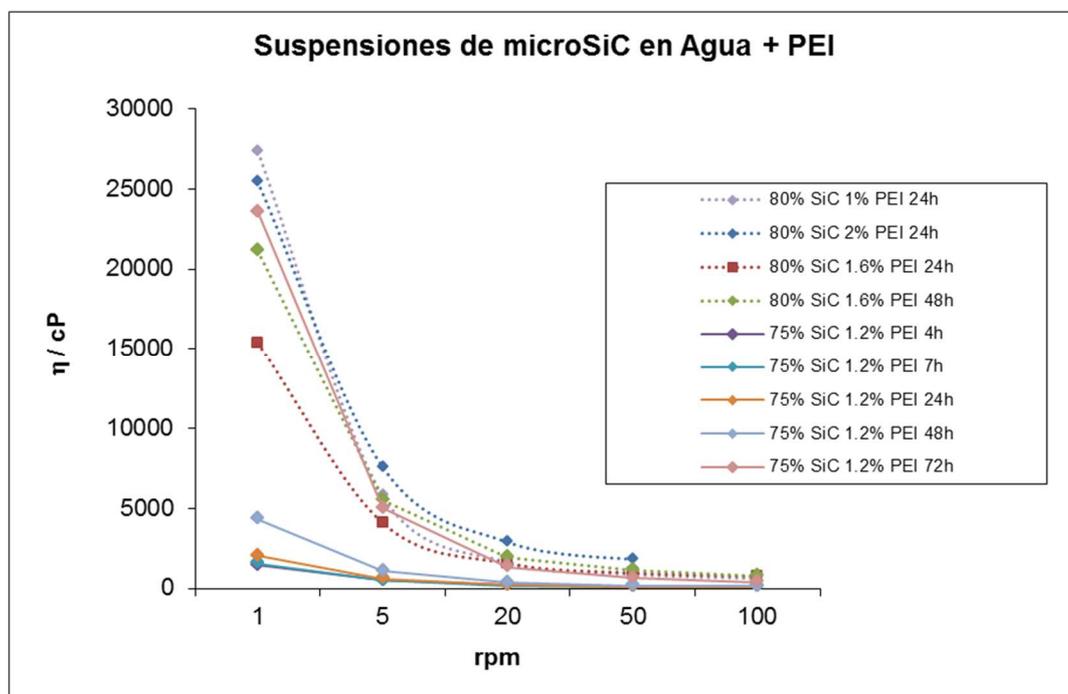


Figura 10. Evolución de la viscosidad con el tiempo de dispersión para diversas suspensiones de micro SiC.

Este efecto que explicamos aquí se ha observado tanto en materiales micro o submicro como en materiales nano y tanto para dispersantes catiónicos como el PEI como para los dispersantes aniónicos también utilizados en este trabajo.

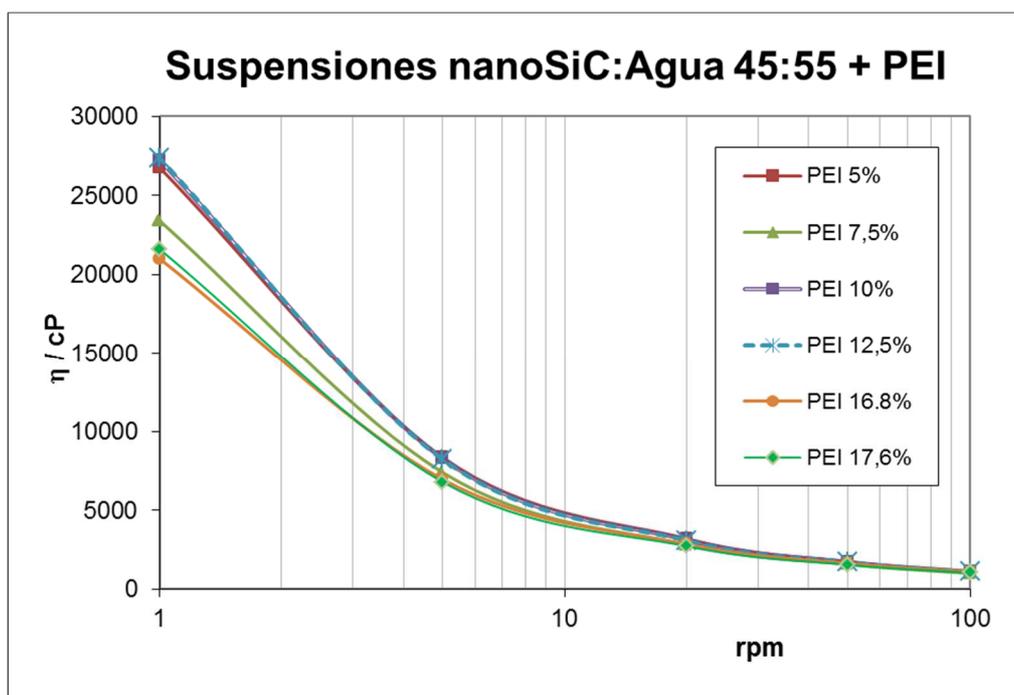


Figura 11. Diferencias de viscosidad entre diversas suspensiones de nano SiC.

Si bien las suspensiones de SiC micro las hemos podido cargar hasta el 80% en sólidos, como hemos visto, las suspensiones de SiC nano tan sólo hemos alcanzado el 45% manteniendo los valores de viscosidad dentro del rango adecuado. Esto se debe a la diferencia de superficie específica entre los dos polvos. La concentración de dispersante también se ve sensiblemente aumentada por este mismo motivo. En la Figura 11 se observa como le afecta el aumento de dispersante a la curva de viscosidad. En el trabajo realizado se observó cómo la misma suspensión con concentraciones inferiores de dispersante, se probó 1%, 2,5% i 4% los valores de viscosidad obtenidos se iban fuera del rango de medida del equipo, por lo que no se han podido representar. Cabe destacar que el descenso de viscosidad entre 5% y 7,5% puede atribuirse a la mejora en la dispersión y a la mayor estabilidad de las partículas. Este resultado es consistente con los valores obtenidos con las siguientes concentraciones de PEI del 10% y el 12,5%, sin embargo el leve descenso de que presenta para las concentraciones entorno al

17% se deben atribuir a la disminución en carga sólida final más que a los efectos de surfactación del dispersante.

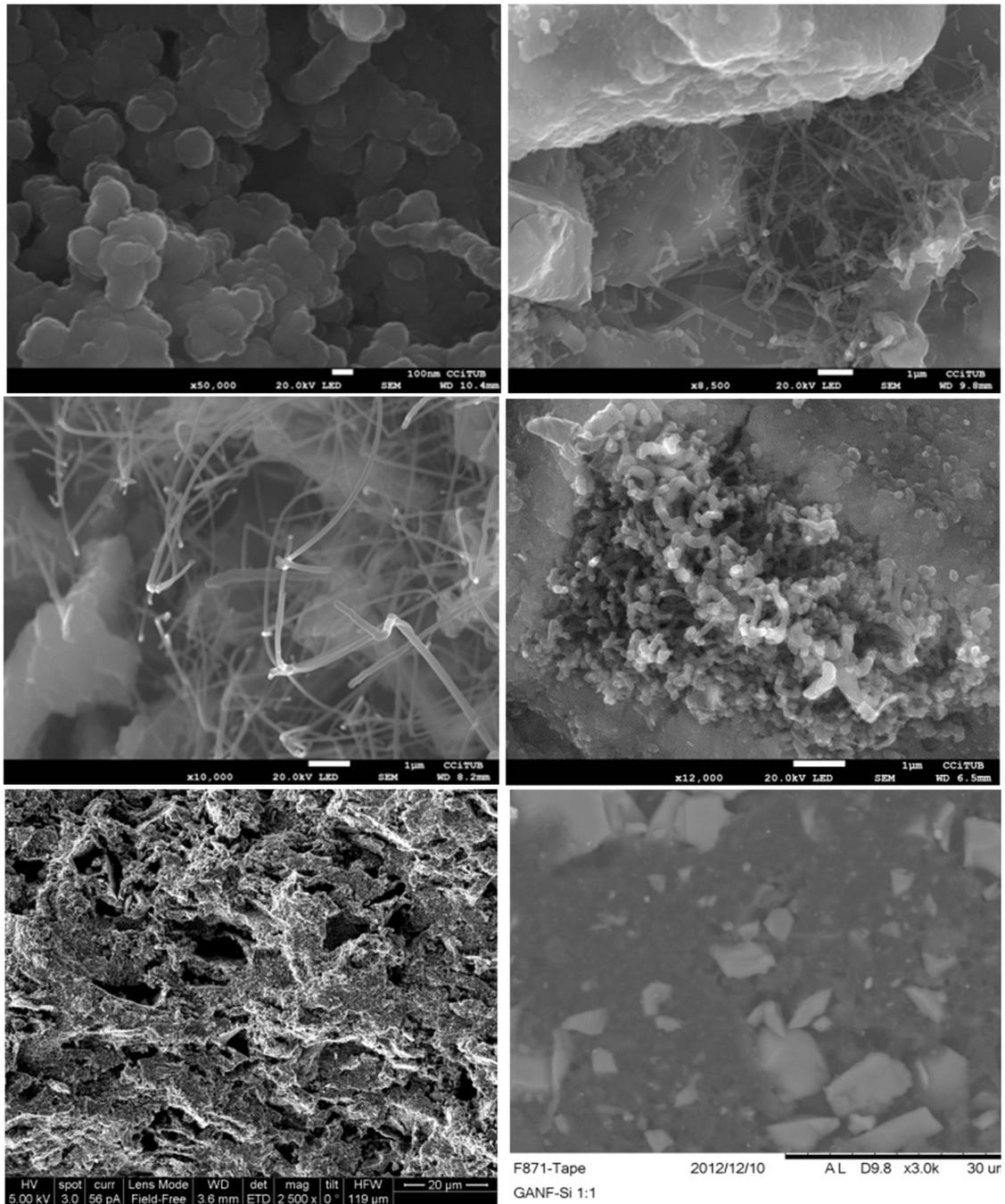


Figura 12. Imágenes de SEM. (a-d) :diferentes detalles observados en las piezas sinterizadas por SPS de CNF:Si 1:1. e: Cinta sinterizada Si_{metal}:CNF 1550°C. f: Cinta en verde Si_{metal}:CNF.

7.3.2 Los procesos de Sinterización reactiva, RMS

7.3.2.1 *Microscopía electrónica de barrido*

El proceso de sinterización reactiva, RM, propuesto en este trabajo nos ha permitido obtener materiales con una notable heterogeneidad. La Figura 12, muestra las diferentes formas y tamaños de partículas que se pueden encontrar en las piezas de CNF:Si_{metal}. Los materiales presentan numerosas cavidades del orden de 10-30µm. Este tamaño coincide con el tamaño de partida del polvo de Si metálico lo cual nos lleva a pensar que se originan en el proceso de fundición del Si y que la formación del SiC apenas llega a rellenarlos.

Las partículas formadas en el proceso presentan dos formas bien distintas: por un lado tenemos partículas de formas poligonales polidispersas, desde partículas de tamaño inferior a 10 micras (imágenes b y c) a granos del tamaño de 200 nanómetros (imágenes a y e). Estos granos se observan claramente ordenados en filas alargadas y retorcidas. Posiblemente siguen las nanofibras de carbono iniciales a partir de las cuales se han formado; y, por otro lado, nanohilos de diferentes tamaños. En la Figura 12 se pueden ver las diferentes formas tal y como se ha contemplado. Las imágenes de microscopía no pueden aclararnos las composiciones de las partículas, y, por su parte, las técnicas de EDX tampoco nos lo resuelven ya que sólo nos aportan valores semicuantitativo del análisis elemental de los compuestos presentes. Con ambas técnicas no podemos afirmar si se ha producido la sinterización reactiva y se ha conseguido generar in situ el SiC ni cuál de las diferentes estructuras corresponde al SiC formado y cuales al Si metal y al CNF.

7.3.2.2 *Estudios de DRX*

A fin de determinar si el proceso de sinterización reactiva ha tenido lugar se han realizado medidas de difracción de rayos X en las diferentes composiciones. Los difractogramas de rayos X muestran refracciones a diferentes ángulos de incidencia características de cada una de las estructuras cristalinas de los compuestos que se encuentran en la muestra, de esta forma los compuestos con estructura cristalina se pueden identificar. Sin embargo los compuestos amorfos o aquellos compuestos cuya concentración sea muy baja –típicamente inferior al

5%- quedan fuera del alcance de esta técnica. En nuestro caso, la principal información que estamos persiguiendo es la formación de SiC en nuestros composites y como estructura cristalina cabe esperar que con esta técnica se pueda determinar su formación. A priori, podemos esperar que aparezcan otros componentes como el grafito o el silicio o incluso los compuestos de Níquel y Sulfuro de Níquel que componen las semillas empleadas en la formación de las nanofibras de carbono, como ya hemos visto. No obstante para confirmar estas sospechas vamos a analizar un espécimen sin sinterizar y otro espécimen compuesto únicamente de nanofibras. Con esta información vamos a poder determinar claramente las transformaciones cristalinas presentes en los compuestos.

El patrón de RX del compuesto sin sinterizar, Figura 13, confirma todas nuestras predicciones. El difractograma muestra claramente las bandas correspondientes al silicio así como las provenientes de las nanofibras. También, aunque con una intensidad mucho menor, se pueden observar bandas pertenecientes a los compuestos de Níquel y de sulfuro de Níquel de las semillas de las CNF. En composiciones con concentraciones de Nanofibras inferiores, con las limitaciones de resolución de la técnica, es de esperar que estas bandas del Níquel y derivados ya no sean apreciables pese a que en realidad puedan estar presentes.

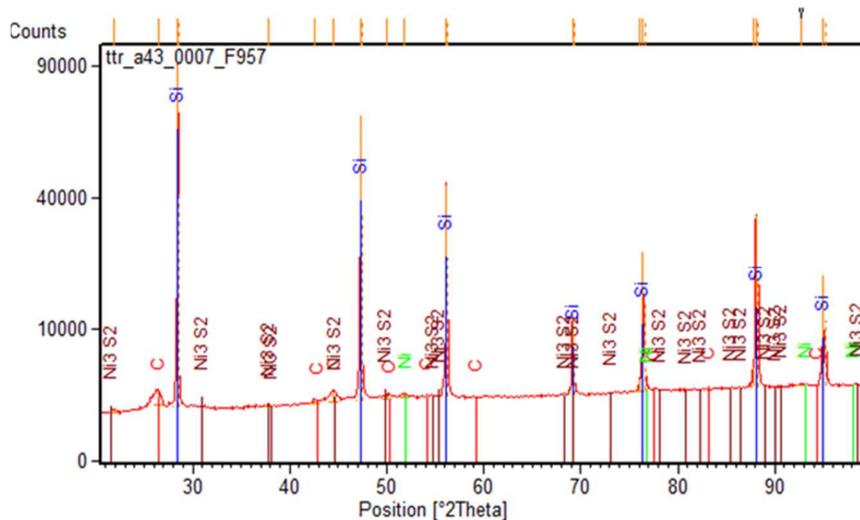


Figura 13. Patrón de DRX del compuesto de CNF:Si 1:1 sin sinterizar.

Por su parte el patrón de difracción de RX de la pieza de nanofibras de carbono sinterizada es consistente con nuestras expectativas, Figura 13. Las bandas de carbono son en este caso muy pronunciadas al igual

que las del Níquel y del Sulfuro de Níquel, esto es coherente ya que en esta pieza, donde las nanofibras de carbono suponen el 100% de la masa el porcentaje de los compuestos de Níquel ya empieza a ser relevante para la sensibilidad de la técnica (el níquel está en torno al 7-10% de masa de nanofibras según especificaciones). Comparando nuestro espectro con literatura previa [33] podemos confirmar que el proceso de sinterizado que se ha seguido, SPS en vacío a 1500°C, lleva asociado un proceso de grafitización similar a los realizados en dicho estudio. Respecto a este estudio, las bandas correspondientes al Níquel y al sulfuro de Níquel presentes en los materiales tratados a baja temperatura son bien visibles en nuestra muestra y por tanto no se produce una sublimación de estos elementos en altas temperaturas. Por su parte, el carbono presenta todas las bandas de los materiales grafiticos. Nuestro patrón es muy similar al de las nanofibras tratadas a 2000°C o 2400°C pese a que en nuestro caso tan solo se han alcanzado los 1500°C. Esto es probablemente sea debido al efecto de la presión uniaxial aplicada, 80Mpa, sobre las nanofibras.

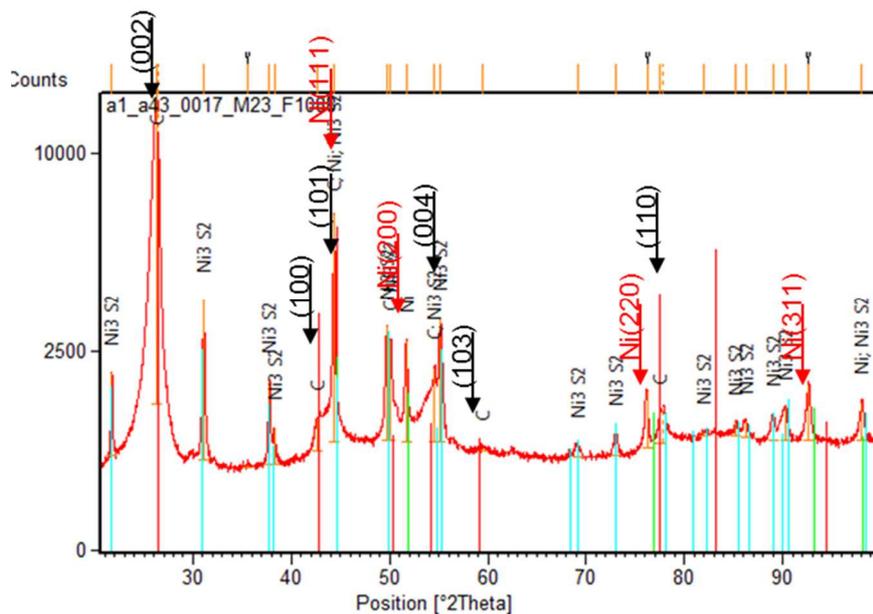


Figura 14. Patrón de DRX del espécimen de CNF sinterizado a 1550°C en SPS. Las anotaciones de números de coordinación corresponden a la identificación de bandas realizadas en el trabajo de M. Weisenberger [33] (en rojo cristal de Níquel y en negro cristal de Carbono)

Una vez analizados los espectros de los materiales de partida hemos seguido el estudio con el análisis de tres composiciones con diferentes fracciones de Si entre ellos, la Figura 15 muestra los resultados. El primer

resultado a reseñar y más importante es la presencia de las bandas que podemos identificar como SiC. Esto significa que en el proceso de sinterizado por SPS ha sido posible hacer reaccionar el Silicio con la matriz carbonosa y construir la estructura cristalina del SiC y en todas las concentraciones, la intensidad de la banda es muy relevante. También se puede observar la presencia de Si cristalino, aunque en este caso, la intensidad es bastante proporcional a la fracción de Si introducida en la muestra, siendo muy clara en las muestras de mayor contenido en Si y prácticamente inapreciable en la de baja concentración. Por lo que respecta a las bandas de carbono también identificadas en la muestra de CNF sinterizada, ahora son difíciles de identificar a excepción de la correspondiente al plano(002). Esta banda es mucho más intensa en la muestra menor fracción de Si que las de mayor concentración de Si, tal y como cabría esperar.

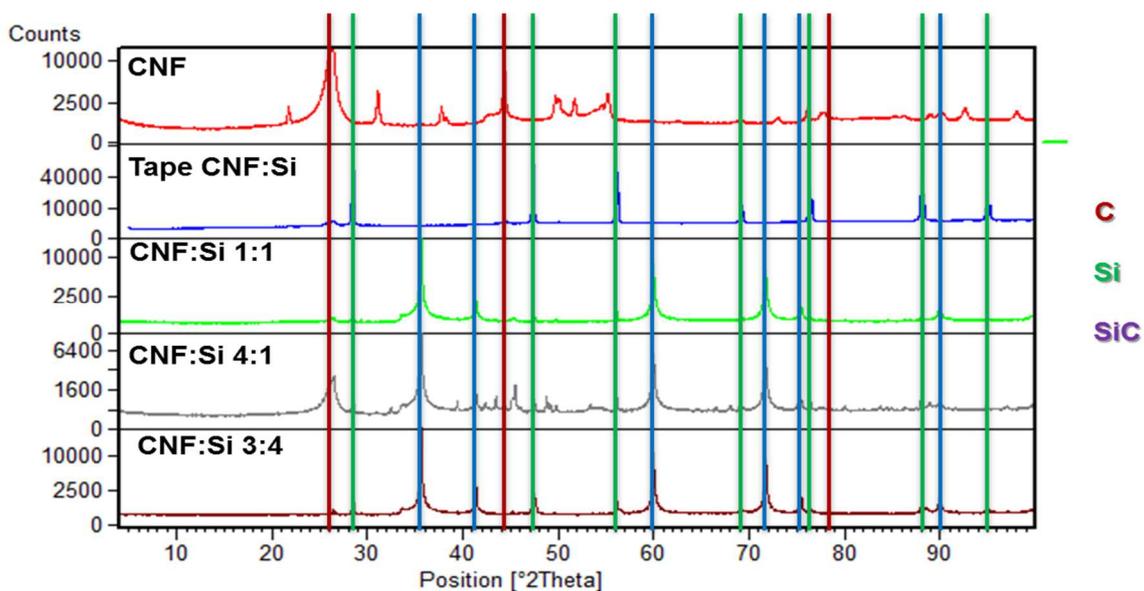


Figura 15. Comparativa de los diferentes patrones de DRX de los especímenes analizados.

Por último, en todas las composiciones de CNF:Si, las bandas de difracción correspondientes a los compuestos de Ni, Ni metal o sulfuro de Níquel, no son apreciables en los espectros, ni tan solo en aquella muestra con una mayor fracción de CNF.

Con todos estos resultados podemos concluir que a través del proceso de sinterización reactiva mediante SPS somos capaces de formar SiC. La reacción del silicio no es total pese al exceso de carbono, aunque no podemos aventurarnos a una explicación dar, podría tratarse de la falta

de tiempo ya que el proceso apenas está unos minutos a alta temperatura, o también podría ser determinante el tamaño de grano del silicio de partida, recordemos que partimos de un grano realmente grande. Para optimizar este proceso sería necesario diseñar toda una batería de nuevos experimentos que contemplase el efecto del tiempo de mantenimiento a temperatura de sinterizado y que considerara el uso de Si metal de diferentes tamaños de grano. Por otra parte, la participación de las nanofibras de carbono en la formación de SiC no queda nada clara, la presencia de grafito no desvela si estas han podido o no reaccionar.

7.3.2.3 *Análisis por Raman*

Como complemento a los análisis de difracción y teniendo en cuenta la heterogeneidad de las muestras se han realizado análisis de diferentes muestras mediante la técnica de espectroscopía de Raman. En esta técnica las diferentes longitudes de onda con las que dispersa un material un haz de luz incidente son características de cada estructura cristalina de los materiales y por tanto nos permite confirmar la presencia de SiC cristalino y otros compuestos. Además el equipo que se ha utilizado es capaz de enfocar en áreas de pocas micras con lo que nos es posible identificar las diferentes estructuras presentes en la muestra.

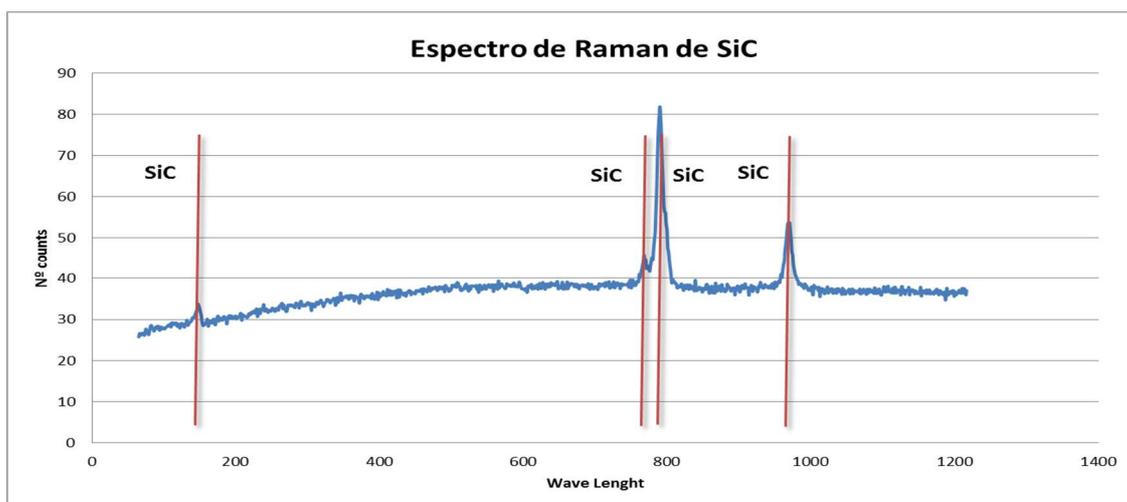


Figura 16. Espectro de Raman obtenido de una muestra de SiC.

En primer lugar se ha realizado el espectro Raman de una muestra de SiC, de tal forma que conozcamos las bandas que cabe esperar de este elemento, . El resultado obtenido es acorde con la literatura consultada [34], donde la banda propia del SiC en 145 cm^{-1} está claramente presente. Además aparecen otras bandas centradas en 780 con un pequeño doblete y la banda de 960 cm^{-1} . Según este autor, estas bandas corresponden a dislocaciones en la estructura cristalina del SiC y teniendo en cuenta que nuestro material es de grado metalúrgico, es decir de una pureza relativamente baja, la presencia de dislocaciones es muy probable.

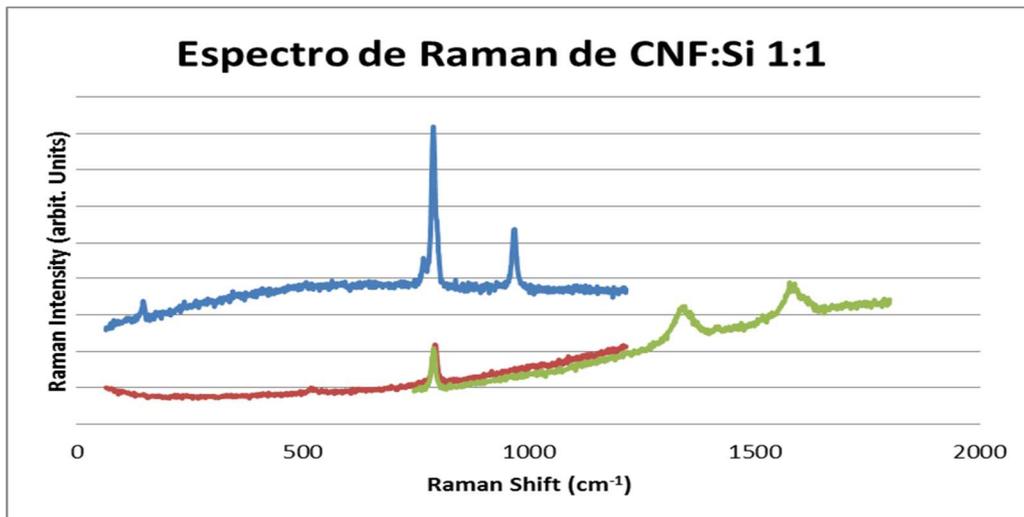


Figura 17. Espectro de Raman de una muestra procesada mediante RMS de CNF:Si 1:1

Una vez conocido el espectro de Raman que cabe esperar del SiC, hemos realizado el análisis espectroscópico a las diferentes muestras de CNF:Si, con sus diferentes concentraciones y procesadas a diferentes temperaturas. Los espectros obtenidos son muy similares, obteniendo variaciones sólo en las intensidades de los picos. Los resultados confirman las observaciones realizadas por difracción de rayos X, viéndose los picos relacionados con SiC, como en la muestra patrón a los que se les añaden el pico de Si entorno a los 520 cm^{-1} , los picos relativos a materiales carbonoso en las bandas de 1332 , 1582 y $2700\text{-}2600$ [35]. La banda correspondiente a 1332 , denominada banda D, está asociada a los enlaces sp^3 . En el caso de las nanofibras de carbono estos enlaces pueden venir de la cantidad de defectos que tienen en

su estructura, desde terminaciones OH, a estructuras que no acaban de grafitizar, estructuras amorfas o de negro de humo. De hecho una de los parámetros de caracterización de estos materiales es su grado de grafitización. Otro indicador de la presencia de enlaces sp^3 es también la pequeña banda en los 500 cm^{-1} . Teniendo en cuenta que la carga carbonosa proviene de las nanofibras y de la pirólisis del ligante es de esperar una intensidad grande de esta banda y con una dispersión acusada. La segunda banda, denominada G, es la asociada a los enlaces sp^2 . La presencia en esta banda de hombros entorno a los 1620 es debido a la presencia de defectos en la formas gráficas.

Las formas e intensidades relativas de las bandas D y G obtenidas son características de los nanotubos de carbono de multicapa [35]. Estos resultados no son de extrañar considerando las nanofibras como un enrollamiento helicoidal de los mismos planos grafénicos que se cierran sobre sí mismos en los nanotubos, tal y como se afirma en varios de los trabajos estudiados [33, XX] . Por último, la banda en 2600 , también conocida como G' (o 2D), muy útil para distinguir entre grafenos y grafitos no ha sido analizada en los espectros de Raman debido a limitaciones del equipo.

La utilización de un mapeo Raman por diferentes zonas nos muestra la heterogeneidad composicional del material además de la morfológica tal y como se había visto en la caracterización por microscopía electrónica de barrido. Los espectros de Raman de las diferentes formas muestran materiales composicionalmente distintos. Las formas cúbicas y tetraédricas dan como resultados principalmente SiC, mientras que en otras partículas octaédricas el material es Si. Respecto a los nanohilos, los resultados no son concluyentes en cuanto a su composición. Aun considerando que el haz solo incide en los nanohilos los resultados muestran una composición nuevamente heterogénea, compuesta por SiC y Carbonoso aparentemente bastante amorfo y con poco grado de grafitización.

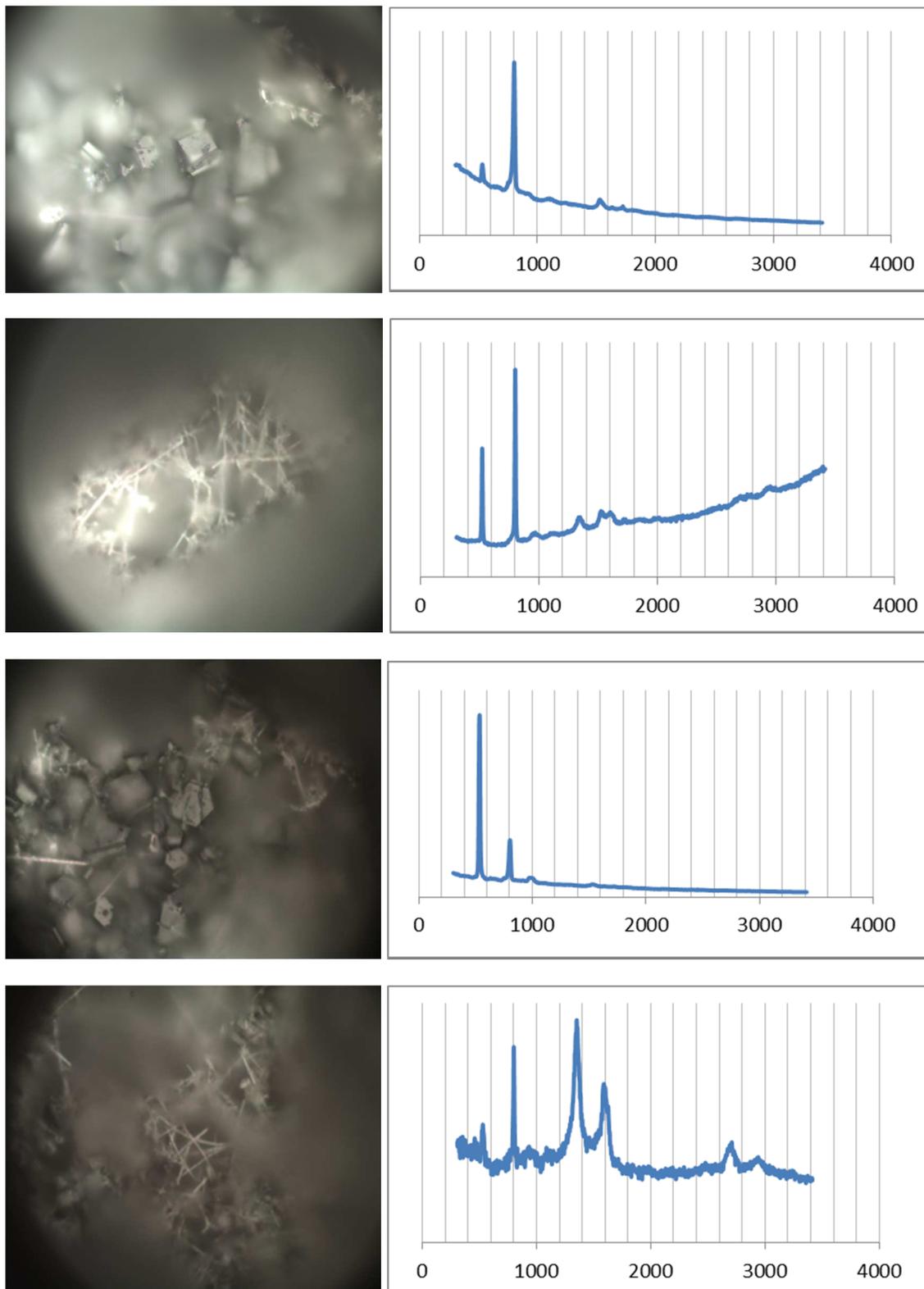


Figura 18. Imágenes ópticas de las zonas de medida y espectros Raman de cada una de las áreas analizadas en una muestra de CNF:Si 1:1

7.3.2.4 *Imágenes de Microscopía electrónica de transmisión, TEM*

El análisis de los diferentes espectros obtenidos de las muestras procesadas por RMS no nos consiguen despejar una de las grandes incógnitas del proceso: ¿Los nanohilos de carbono han participado en la síntesis reactiva? ¿Los nanohilos que están presentes en la muestra son los originales? A fin de poder desvelar estas dudas se ha decidido extraer un nanohilo de la muestra y analizarla por TEM. Para poder extraer la muestra se ha utilizado la técnica de corte mediante Focus Ion Beam (FIB), un equipo FEI Strata Dual Beam, con el que cuentan los Centros Científicos y Tecnológicos de la Universidad de Barcelona en la Sala Blanca de nanotecnología de la facultad de físicas de la UB.

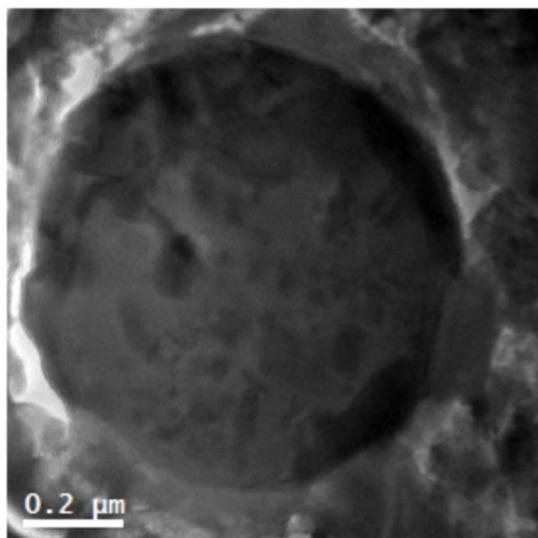


Figura 19. Imagen general del nanohilo.

La muestra seleccionada para analizar los nanohilos ha sido una probeta de composición CNF:Si 4:3 del cual se ha extraído el nanohilo perpendicular a la dirección de crecimiento. La selección del nanohilo ha sido complicada, no por la escasez de éstos, sino por la identificación del más idóneo. Se ha tenido que buscar un nanohilo muy cercano a la superficie, más o menos aislado y nada enmarañado con otros nanohilos, orientado más o menos horizontal y en dirección a la punta de la probeta para poder realizar la soldadura de Pt en la punta y el corte con el cañón de argón en el otro extremo del nanohilo ya que se necesita sitio para poder acercarse a la punta y el cañón y poder orientarlo sin que encuentre impedimentos físicos en el propio instrumento.

La adquisición de datos se ha realizado con un TEM, modelo J2010F, de los Centros Científicos y Tecnológicos de la UB, operando a un voltaje de aceleración de 200kV y acoplado a un filtro de imagen Gatan.

Tal y como muestra la el nanohilo observado es de 870nm de diámetro y presenta un contraste inhomogéneo. Para determinar la composición se ha realizado un análisis de plasmones EELS.

El espectro de pérdidas de energía presenta diferentes regiones de análisis en función de la energía. La región de bajas pérdidas, típicamente entre 2 eV y 50 eV, contiene información sobre la excitación y las propiedades ópticas [36]. Esta región se puede a su vez subdividir en tres regiones, la región de muy bajas pérdidas, cuya información se asocia a los plasmones de interfaces y de superficie, la región de pérdidas de Cherenkov, con información del bandgap del material, y la región de bajas pérdidas que es principalmente dominada por los plasmones de bulk y las transiciones de interbandas [37, 38, 39]. Los picos de plasmones de bulk provienen de las resonancias de plasmones que son excitados en el material, cuando el haz de electrones interactúa con los electrones débilmente enlazados con la corteza exterior.

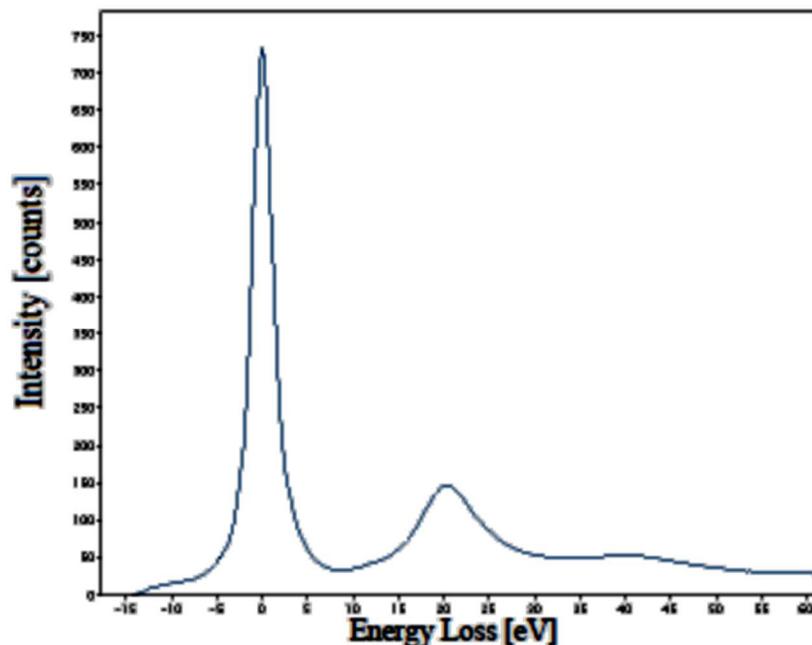


Figura 20. Espectro de low loss EELS del nanohilo .

El máximo plasmón se ha encontrado a 21,5eV, ver , considerando la bibliografía investigada, el pico máximo para el Si esta en 33,2eV y que para el C en 16,7eV y el SiC entorno a los 20-22eV con esta técnica podemos confirmar que se trata de nanohilos de SiC y por tanto se demuestra que en el proceso RMS las nanofibras de carbono participan y son capaces de generar a partir de ellas nanohilos policristalinos de SiC.

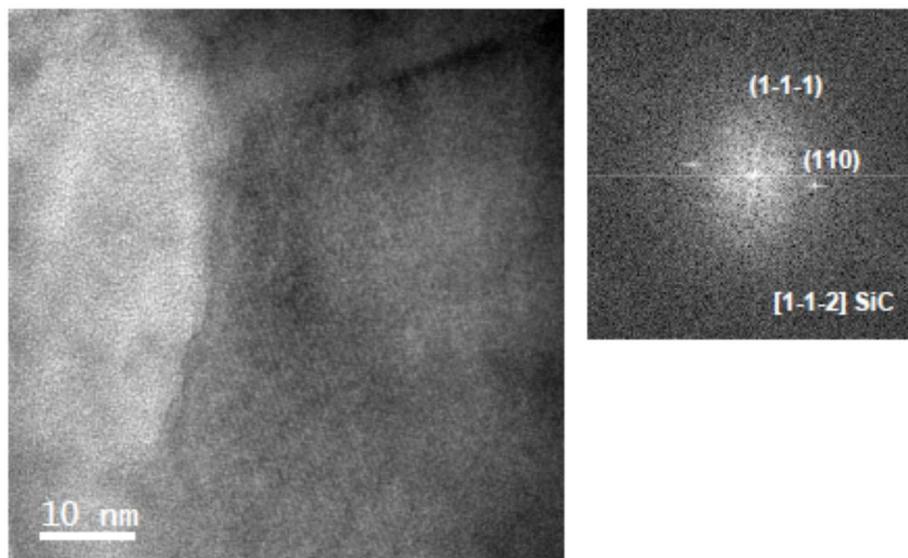


Figura 21. Imagen de TEM de alta resolución (HRTEM) de una región del Nanohilo y su correspondiente función de la transformada de Fourier (FFT).

El análisis del nanohilo por HRTEM, muestra que gran parte del nanohilo crece en la dirección (112) y que presenta varias regiones desorientadas. Estas regiones desorientadas nos dan la posibilidad de obtener imágenes en las que aparecen franjas de Moiré.

7.3.3 Las probetas de RMS

Una vez obtenidas las probetas de las diferentes composiciones y con diferentes tratamientos térmicos se ha procedido a su caracterización. Se han estudiado sus propiedades mecánicas, tribológicas y también, vistos los resultados de microscopía, se ha estudiado la densidad de las diferentes probetas.

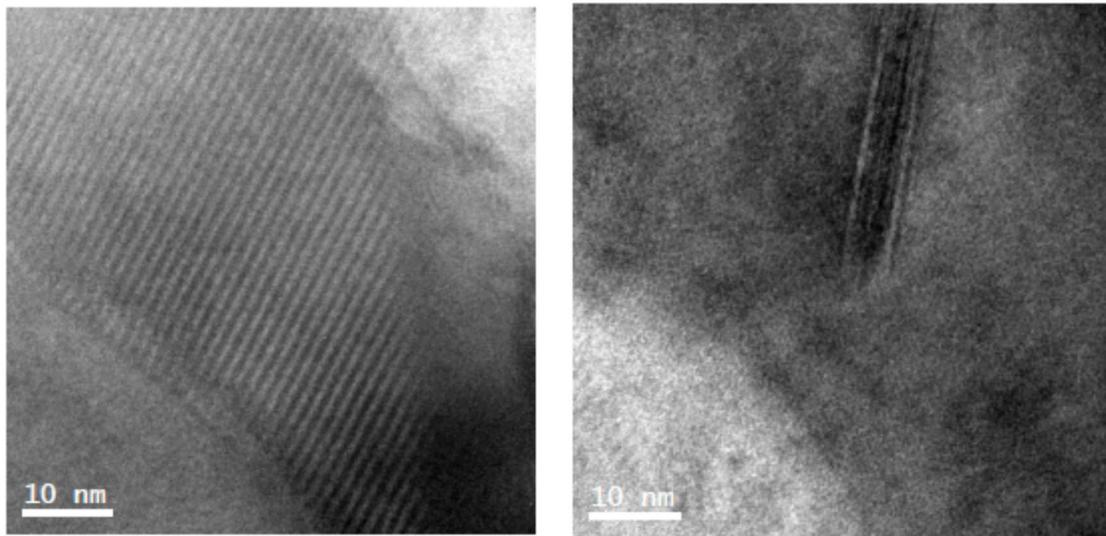


Figura 22. Imágenes de HRTEM de dos zonas del nanohilo. En la izquierda se observa una región desorientada sobre la orientación [1-1-2] del SiC, originando la aparición de los franjas de Moiré. En la imagen de la derecha se observan "twin defects"

7.3.3.1 Estudios de la densidad

Tal y como hemos visto en las imágenes de microscopía no se han conseguido materiales 100% densos. Tampoco se conocía a través de la literatura el proceso de sinterizado y sus claves tiempo y temperatura para que se produzcan las fases de sinterizado (ver capítulo 1) y la cinemática de la reacción del Si con el Carbono en la formación de SiC. Tampoco se conoce en qué proporciones el Si reacciona, de tal forma que se obtienen especímenes tanto pobres en C como pobres en Si.

De partida se sabe la estequiometría del SiC (relación 1:1), la temperatura de fusión del Si y que el tratamiento por SPS es un proceso muy rápido, ver , por lo que las temperaturas de procesado tienen que ser superiores a los 1450°C aunque no conozcamos en que magnitud.

A la vista de los resultados de los tratamientos a diferentes temperaturas, Figura 23, se puede observar que la densidad se incrementa con la temperatura hasta alcanzar un máximo a 1650°C y que temperaturas superiores de tratamiento no aportan ninguna mejora en el cierre de la porosidad.

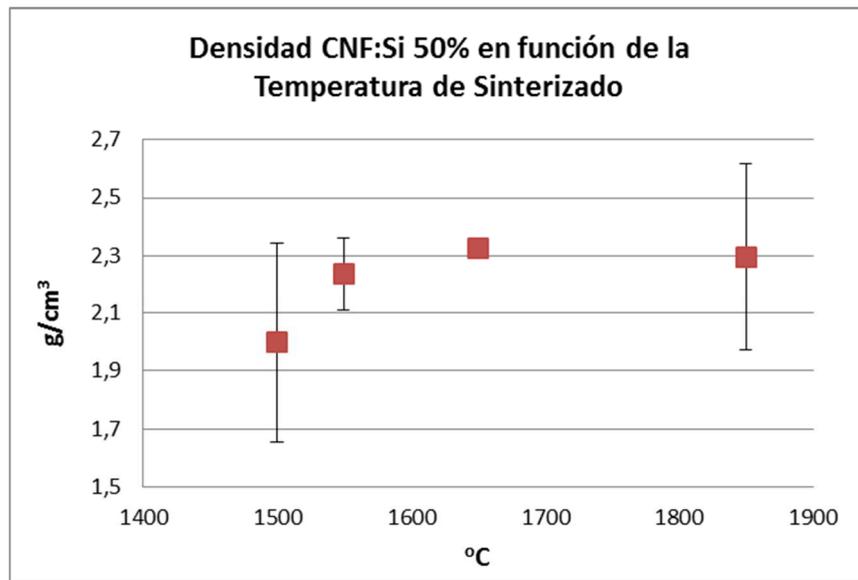


Figura 23. Dependencia de la densidad con la temperatura de sinterizado de las muestras de CNF:Si_{metal}.

Las diferentes composiciones de CNF:Si, como ya hemos visto en los análisis de DRX, proporcionan materiales similares que en ningún caso consiguen que el Si reaccione completamente con el Carbono. El estudio de densidad refleja una correlación lineal con la concentración de Si, . Este aumento de la densidad puede deberse tanto al incremento de SiC formado (mayor densidad que las nanofibras de carbono) como al propio aumento de Si metal en la composición sinterizada. La razón real de este incremento de la densidad no ha podido determinarse a lo largo de este trabajo.

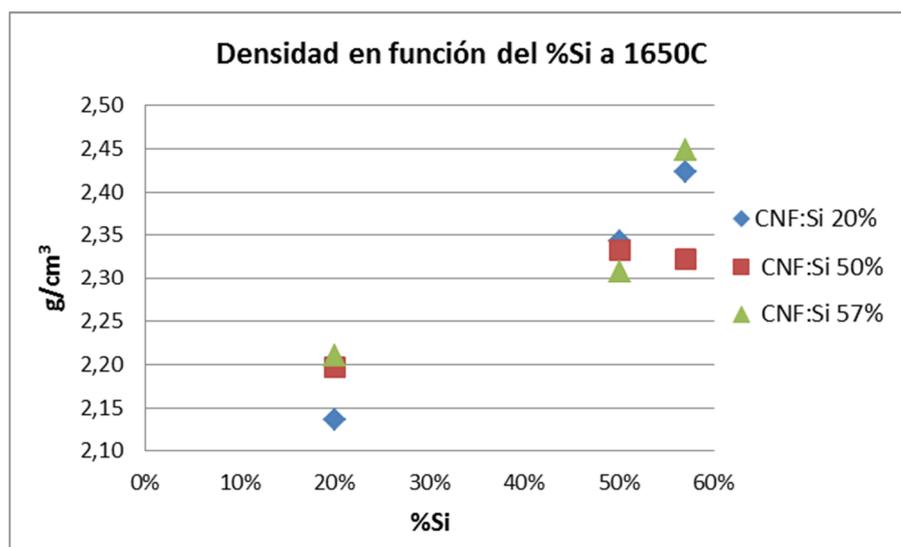


Figura 24. Dependencia de la densidad con la concentración de Si de las muestras de CNF:Si_{metal} obtenidas por RMS.

No obstante, las densidades alcanzadas se encuentran en el mismo rango de valores que la de numerosos materiales comerciales obtenidos por medio del proceso LSI (1,9-2,4 g/cm³), tal y como podemos comprobar en el trabajo de W. Krenkel et al [40] o de Y.D. Xu et al [14].

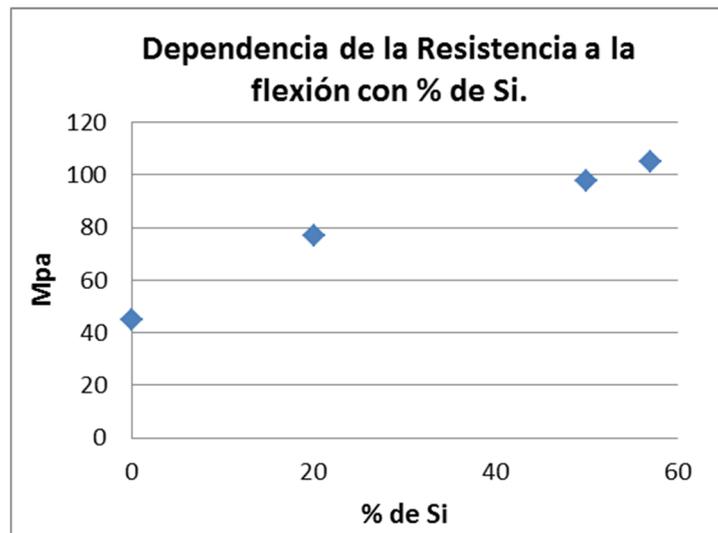


Figura 25. Dependencia de la resistencia a la flexión con la concentración de Si aportado en las muestras de CNF:Si_{metal} procesadas por RMS a 1650°C

7.3.3.2 Propiedades mecánicas

Junto con las medidas de densidad se han realizado ensayos de resistencia a la flexión con cada uno de los materiales procesados por RMS. Los ensayos se han realizado en el CINN, Centro de Investigaciones en Nanotecnología y Nanomateriales, en un equipo Instron con un útil de cuatro puntas. Los resultados de nuestros materiales, tal y como podemos comprobar en las siguientes figuras (, y), comparados con la literatura de los materiales obtenidos con distintas tecnologías de infiltración son muy parecidos, según W. Krenkel et al, la resistencia a la flexión alcanzada en compuestos donde la carga de fibra de carbono es fibra corta es de 60-100 MPa [40], mientras que para matrices de tejidos 2D de carbono aumenta a valores por encima de los 130 MPa (45-55% SiC) [8, 13].

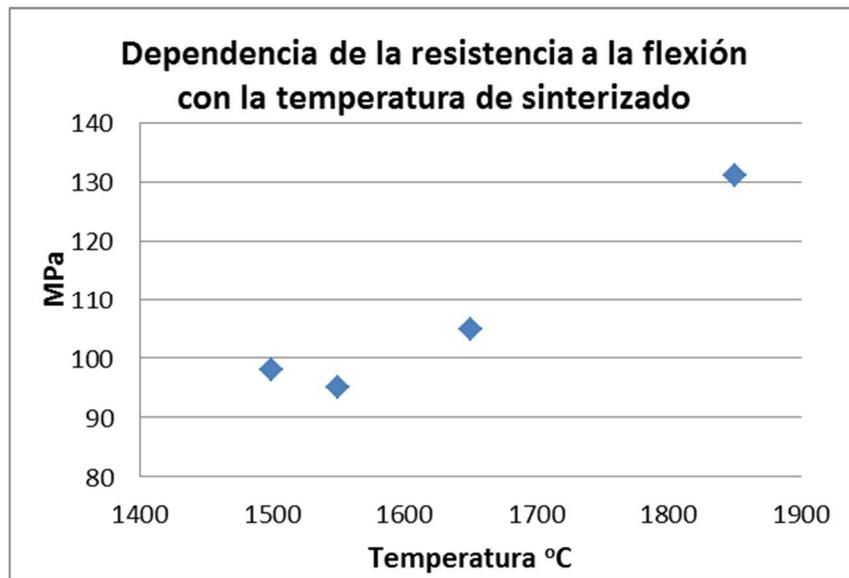


Figura 26. Dependencia de la resistencia a la flexión con la temperatura de sinterizado en las muestras de CNF:Si_{metal}.

La probeta de nanofibras de carbono es la que menor resistencia mecánica tiene de todas las probetas ensayadas. En la medida que se añade Si, y probablemente se forme mayor cantidad de SiC, la resistencia ha ido aumentando hasta superar los 100 MPa.

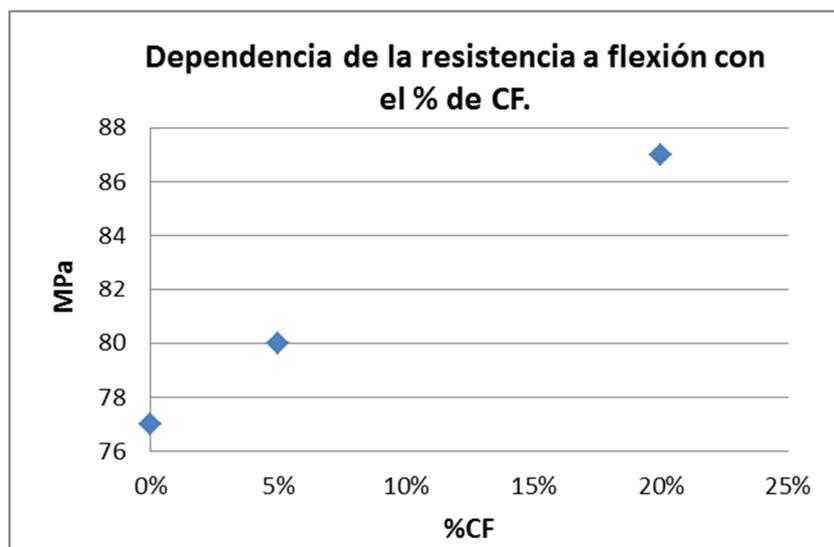


Figura 27. Dependencia de la resistencia a la flexión con la concentración de CF de refuerzo añadido en las muestras de CNF:Si_{metal} 1:4 procesadas por RMS a 1650°C.

Los ensayos de resistencia a la flexión de las probetas tratadas a diferentes temperaturas han mostrado una mayor resistencia en el tratamiento de 1850°C, temperatura a la que los materiales parecen consolidar sus uniones intergranulares. Por su parte, no se observaba ninguna densificación entre 1650°C y 1850°C en las medidas de densidad de las mismas probetas.

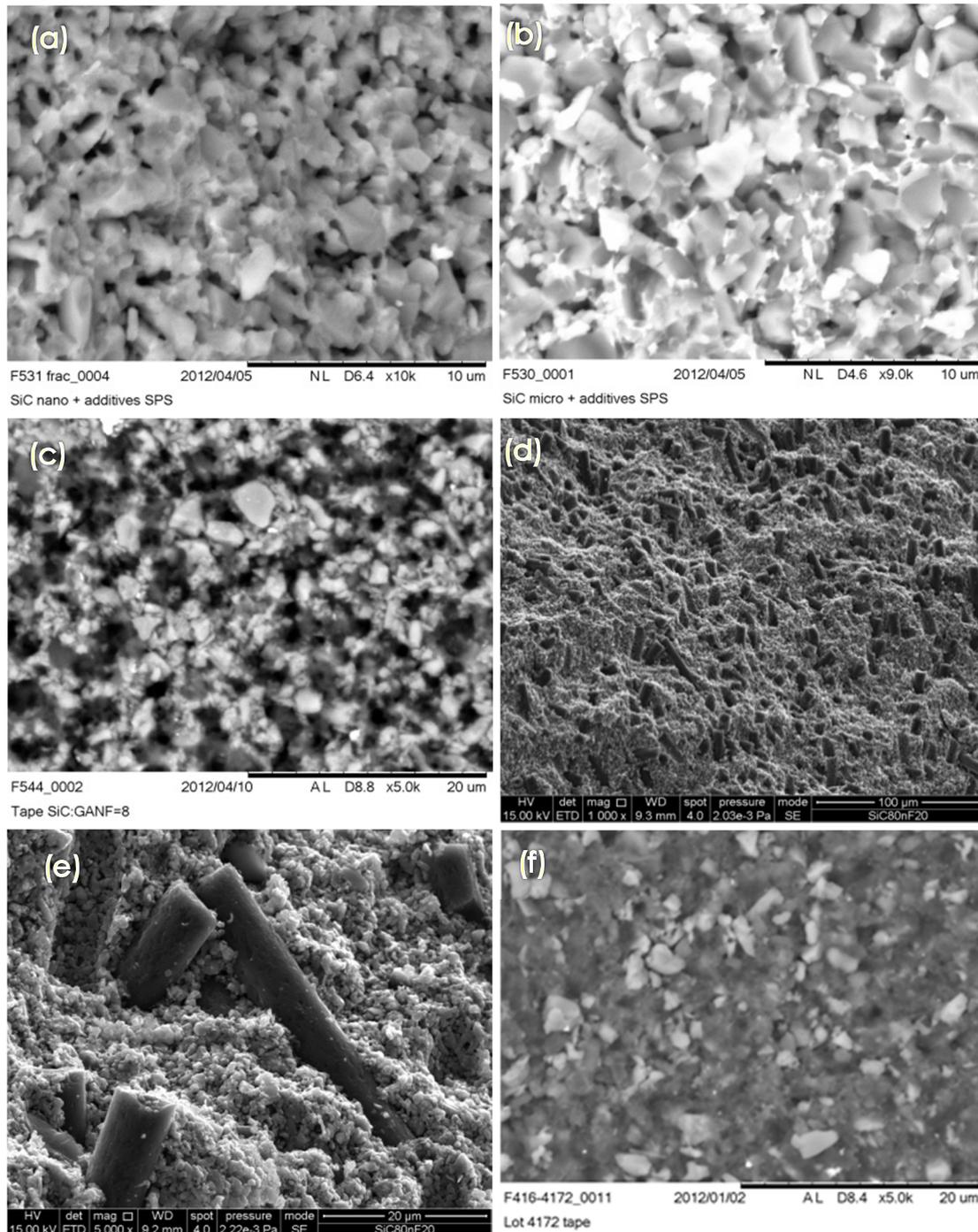


Figura 28. Imágenes de SEM de la superficie de fractura de diferentes especímenes. a: nSiC+Aditivos. b: mSiC+Aditivos. c: nSiC:CNF d: nSiC:CF e: nSiC:CF f: tape microSiC:CNF.

La adición de CF al compuesto aporta una clara mejora de la resistencia mecánica, con un 15% de aumento de la resistencia a la flexión para un 20% CF, que ha sido la carga máxima que se ha probado. Las probetas se han realizado con las composiciones CNF:Si_{metal}1:4.

7.3.4 Las probetas de LFS

Al igual que hemos estudiado las probetas de materiales procesados por RMS vamos en esta apartado a estudiar las probetas obtenidas por LFS. En primer lugar vamos a analizar las imágenes de microscopía electrónica y seguidamente los ensayos realizados de resistencia a la flexión y de tribología.

7.3.4.1 Microscopía electrónica de Barrido

Las imágenes de microscopía de las diferentes probetas ofrecen estructuras muy dispares en función de los materiales de partida. Las imágenes de la muestran la diversidad comentada. Como resumen de todos estos resultados destacar:

Por un lado que los materiales tanto de SiC micro como de SiC nano con aditivos fundentes presentan tamaños de grano de varias micras. En el caso del SiC micro es normal, ya que coincide con el material de partida, sin embargo en el caso del SiC nano, se observa un incremento muy significativo del mismo. Se pueden observar las diferencias de tamaño de grano entre las imágenes a y e. Este resultado no nos extraña, pues ya estaba documentado este efecto con la adición de los aditivos fundentes [21].

Los materiales realizados con nanofibras de carbono presentan mayor heterogeneidad que los realizados con fibras cortas de carbono. A pesar de tratarse de nanofibras su aspecto enmarañado y entrelazado entre ellas dificulta su dispersión y que en las probetas se encuentren en agrupaciones de diámetro superior a varias micras.

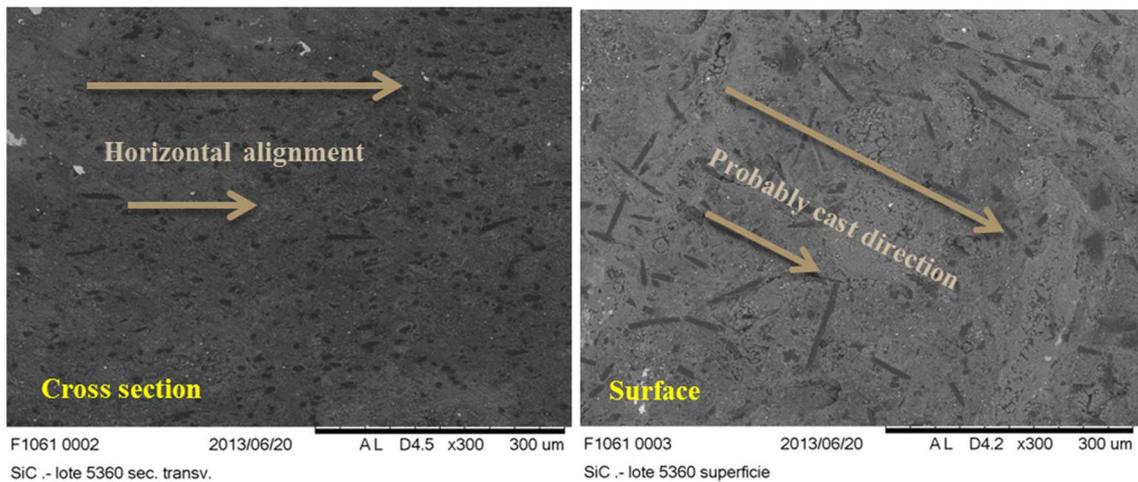


Figura 29. Imágenes de SEM de las cintas sinterizadas de SiC:CF.

Las imágenes d y e, de probetas de nSiC:CF, muestran claramente las fibras de carbono, se observa en las superficies de ruptura que la adhesión del SiC a las fibras es muy débil ya que las superficies gráficas son muy poco reactivas. Sin embargo, la adición de los aditivos fundentes también aumenta la adhesión de estas con el SiC.

Un estudio a pocos aumentos de estas probetas SiC:CF muestran clara orientación horizontal de las fibras de carbono, imagen de sección transversal de la , y cierta orientación de las fibras, probablemente en la dirección de colado, imagen de superficie de la misma figura.

7.3.4.2 *Propiedades mecánicas*

Las probetas procesadas por el proceso LFS han seguido el mismo ensayo de flexión que las probetas de RMS. Sin embargo, los resultados conseguidos han sido sensiblemente mejores en la mayor parte de los casos. Cabe destacar también que para los mejores materiales se han conseguido valores de resistencia muy similares a los mejores resultados reportados con anterioridad, unos 779 ± 39 MPa [21] o 754 ± 47 MPa [23].

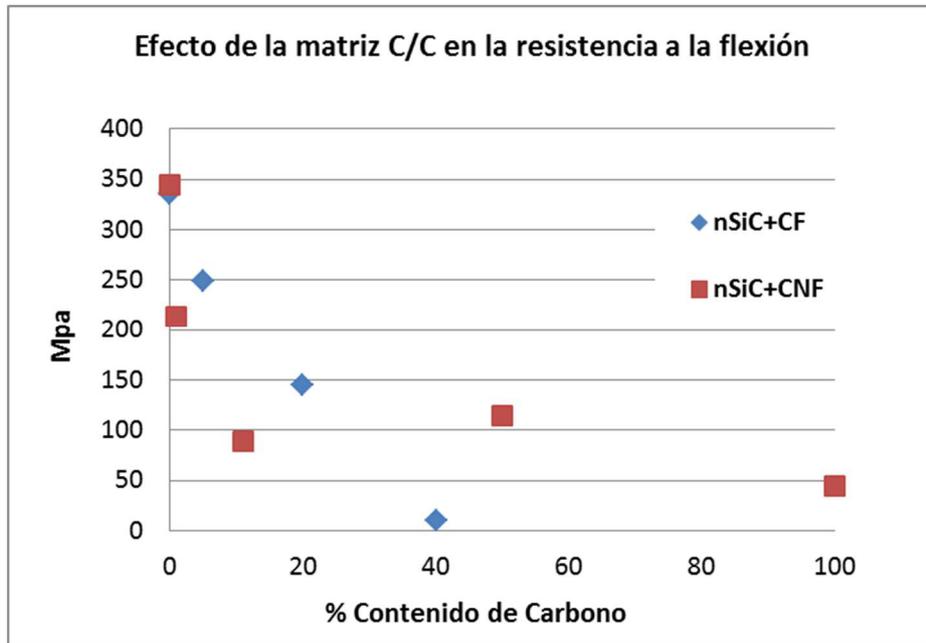


Figura 30. Efecto de la matriz CF y de matriz CNF en los compuestos C/C-SiC.

Los resultados se han agrupado en las siguientes figuras: Figura 30, y Tabla 5, mostrándose efectos del tamaño de partícula del SiC, la carga de la matriz carbonosa, de su diferente naturaleza y del efecto de los aditivos.

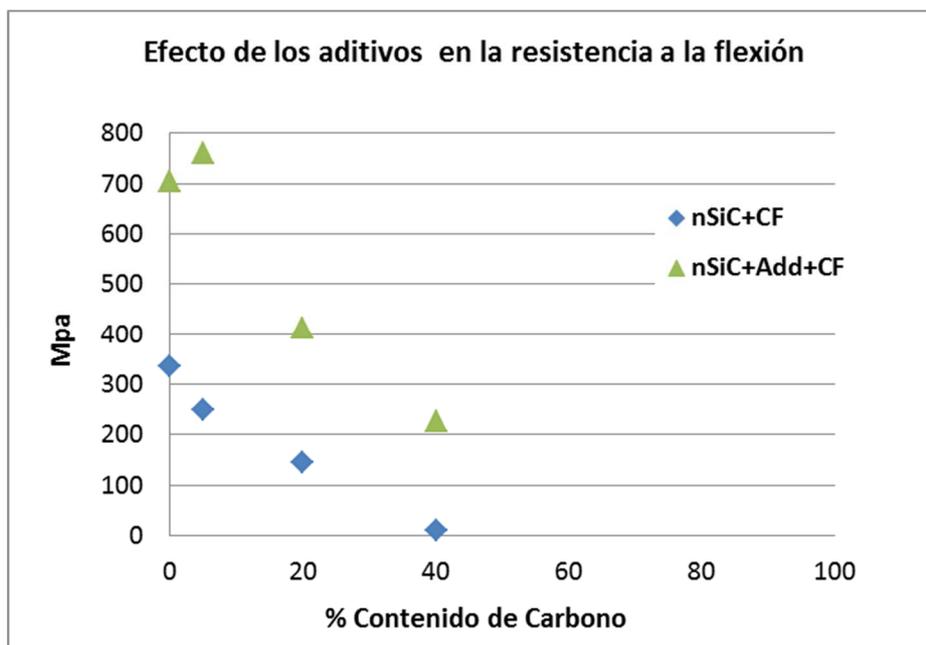


Figura 31. Resistencia a la flexión para las matrices de C-SiC con y sin aditivos para el sinterizado.

Atendiendo al tamaño del SiC y se ha visto que a las temperaturas de procesamiento de 1850°C las probetas de nanoSiC tienen el doble de

resistencia a la flexión que las de microSiC, unos 340 MPa frente a 150 MPa. Este resultado es coherente con la necesidad que tiene el SiC micro de alcanzar al menos 2000°C para un correcto sinterizado sin la adición de aditivos. Un tamaño de partícula nanométrico mejora su sinterizabilidad, aunque sigue sin la adición de aditivos de conseguir valores competitivos.

Sin embargo, la temperatura de procesado de 1850°C junto con los aditivos fundentes permiten conseguir: 709 MPa para el nanoSiC y 619 MPa para el microSiC, valores similares a los mejores resultados ya reportados. Los mejores resultados del nanoSiC puede estar relacionado con la microestructura de tamaño levemente menor.

En cuanto a la adición de cargas carbonosas, ni las fibras cortas ni las nanofibras parecen mejorar las propiedades mecánicas de las matrices de SiC, siguiendo en todos los casos patrones de reducción de la resistencia a la flexión con el aumento en la proporción de carga carbonosa. Esto es cierto salvo en un caso concreto. Las matrices de SiC con aditivos parecen tener una cierta mejoría de la resistencia, alcanzando 754 MPa para pequeñas adiciones de fibras cortas de carbono. La carga óptima no se ha encontrado por lo que sería necesario continuar los estudios entorno al 5% de CF tal y como se puede ver en la . Una explicación plausible es que la fase fundente del sinterizado sea capaz de mejorar la adhesión de las fibras de carbono a la matriz de SiC, cosa que ya no se observa en las siguientes concentraciones por la desproporción entre ambos componentes.

7.3.4.3 *Estudio de las propiedades tribológicas*

Si recordamos, los sistemas de frenos de C/C SiC presentan superficies modificadas para mejorar sus propiedades tribológicas y que para conseguirlo se han diseñado superficies con mayor pureza de SiC, algunos coeficiente de fricción (C.O.F.) publicados en algunos estudios alcanzan valores de 0,38 para materiales C/C-SiC [41, 42], valores que parecen razonables si los comparamos con los de fundición de hierro [42]. Sin embargo, debido a las diferencias en los coeficientes térmicos de expansión entre la matriz de C/C-SiC y la superficie de SiC ($3-4 \times 10^{-6}$ 1/K) y al espesor de esta capa, los materiales obtenidos presentan una mayor o menor concentración de microgrietas. Estas grietas son el resultado de la contracción del SiC de la superficie durante el

enfriamiento después del procesado. Esta superficie con microfracturas se denomina SiCralee y se produce en los composites reforzados con tejidos 2D, mientras que los materiales reforzados con fibras cortas, prácticamente no presentan estos defectos [7]. Por esto es también necesario el estudiar las tasas de desgaste, muy altas en algunos materiales, del orden de $170\text{mm}^3/\text{MJ}$ [8]. La tasa de desgaste se calcula a partir de la densidad de rendimiento que son los vatios absorbidos en la frenada partido por la superficie de frenada. Por tanto la tasa de desgaste será el volumen de disco perdido por la energía absorbida.

Test	Bola	Carga (N)	Nº de ciclos	Radio	V_{rot} (rpm)	Temp (°C)
Ball on disc	Al_2O_3 (D=6mm)	10	40.000	4	240	25
				6,8	140	

Tabla 4. Condiciones de los ensayos de desgaste.

Se ha utilizado un equipo CSEM, Tribometer CSM – HT (Figura 32), para realizar los ensayos de fricción/desgaste en los Laboratorios del centro tecnológico AIN (Asociación de la Industria Navarra). Las condiciones de ensayo son las descritas en la Tabla 4.



Figura 32. Imágenes del equipo de ensayos tribológicos empleado en el estudio.

Durante el ensayo se ha ido monitorizando el coeficiente de fricción así como la energía absorbida a lo largo de todo el ensayo. La monitorización del coeficiente de fricción es muy importante de cara a observar la estabilidad del material y su homogeneidad. La nos muestra un ejemplo de los datos del C.O.F. monitorizado a lo largo del ensayo.

No todos los materiales ensayados han exhibido comportamientos constantes, en algunos casos el C.O.F. ha ido fluctuando entre valores de 0,10 y 0,60 lo que nos daba una idea de la baja calidad del material.

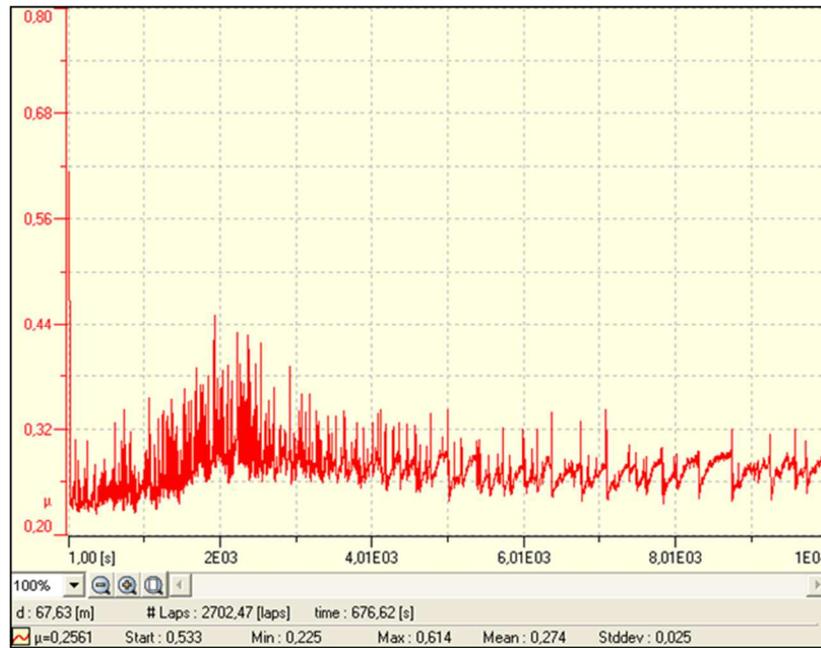


Figura 33. Gráfico con el coeficiente de fricción de uno de los materiales ensayados a lo largo de todo el ensayo.

Para el cálculo de la tasa de desgaste ha sido necesario medir la profundidad del surco provocado en la pieza de ensayo a lo largo de todo el ensayo. Por tanto tenemos un valor final promedio de todo el ensayo y no un valor instantáneo a lo largo del mismo. Para la medición del surco se ha utilizado un perfilómetro interferométrico. Un ejemplo de las imágenes que se han podido obtener con él es la .

En cuanto a los resultados que se han conseguido estos se encuentran resumidos en la y la Tabla 5. En referencia a los C.O.F. cabe destacar que dependen básicamente de dos factores: la rugosidad del material y la concentración de carga carbonosa que proporciona a los materiales un efecto lubricante que de forma generalizada reduce el coeficiente de fricción. Por su parte, las tasas de desgaste parecen ir muy vinculadas a los C.O.F., teniendo a mayor C.O.F. mayor tasa de desgaste de forma genérica. Aun así, podemos destacar algunas muy interesantes excepciones.

Specimen	Flexural strength σ (MPa)	C-O-F 25C	Wear Tax K (mm ³ /MJ)
mSiC	150	0.13-0.23	12.98
mSiC:nSiC	154	0.44-0.62	54.05
mSiC+additives	619	0.37-0.49	5.23
nSiC	342	0.667	970
nSiC+additives	705	0.508	294.65
nSiC+additives + CNF 95:5	635	0.36	11.88
Si _{metal} :CNF	95-125	0.450	15.32

Tabla 5. Propiedades mecánicas y tribológicas de diferentes muestras.

De esta forma podemos observar como el micro SiC, con una alta porosidad debida a su baja densificación proporciona bajos coeficientes y a su vez bajas tasas de desgaste. El mismo material pero sinterizado con aditivos con los que se reduce su porosidad ya nos proporciona unos coeficientes más altos, mientras que gracias a la tenacidad del material se consigue reducir la tasa de desgaste consiguiendo el valor más bajo de todas las probetas ensayadas.

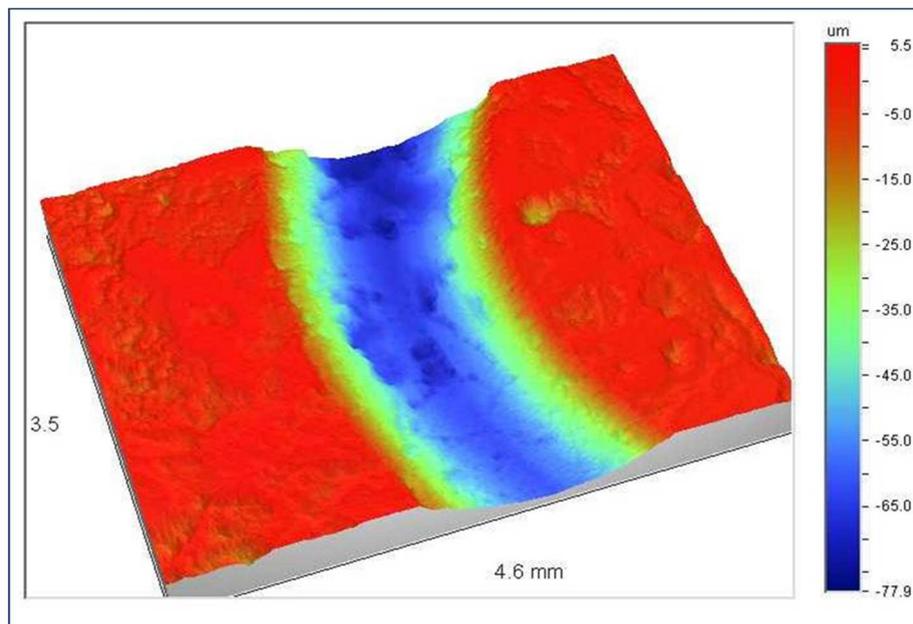


Figura 34. Imagen de perfilometría interferométrica del surco de desgaste obtenido de una de las probetas ensayadas.

Por su parte el nanoSiC, en sus diferentes composiciones tanto con aditivos como sin y con menores rugosidades proporciona los

coeficientes más altos mientras que las tasas de desgaste son las peores de todas. La adición de aditivos fundentes que proporcionan mayor tenacidad al material consiguen reducirla pero sin alcanzar resultados aceptables.

La composición mSiC:nSiC 95:5 presenta unos resultados acordes con los comentarios anteriores, la adición de SiC nano ha aumentado el C.O.F a valores parecidos a los de las probetas de nano SiC y a su vez ha empeorado la tasa de desgaste aunque sin llegar a valores catastróficos como los obtenidos con los materiales de nanoSiC.

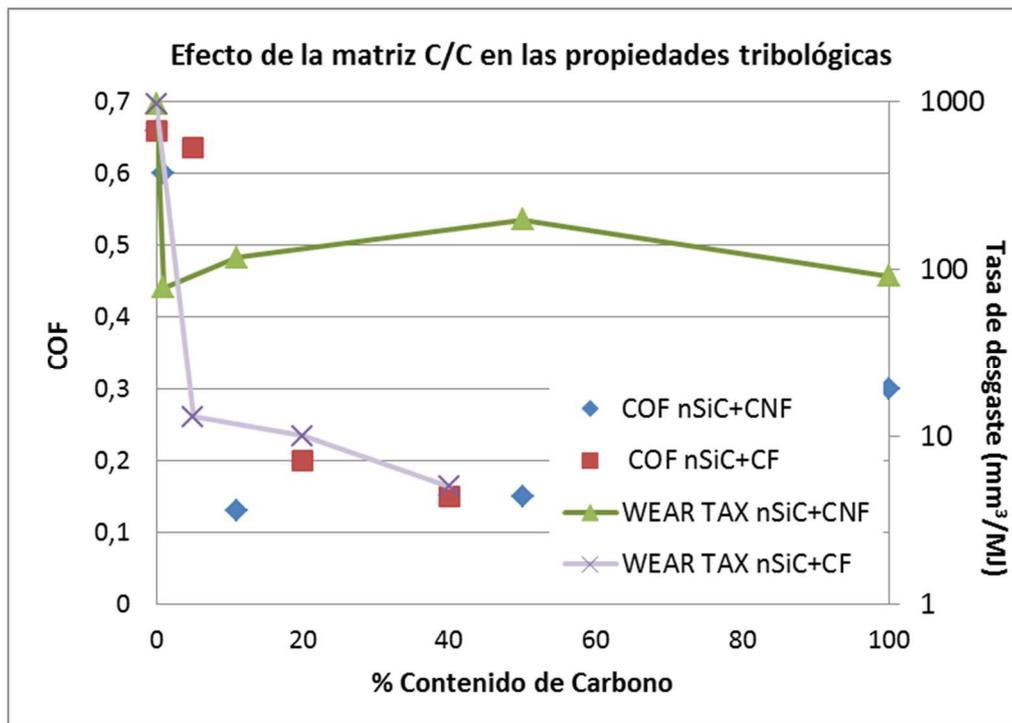


Figura 35. Efecto del contenido de carbono en las propiedades tribológicas de los compuestos C/C-SiC.

Por último, los SiC con cargas carbonosas han dado resultados dispares. El material obtenido mediante el proceso RMS, a través del cual se conseguía crear el SiC durante el mismo sinterizado, a pesar de tratarse de materiales porosos y con una carga carbonosa han dado C.O.F. relativamente alto, dentro de un rango muy adecuado para la aplicación de frenado. Por su parte la tasa de desgaste se ha conseguido mantener en valores muy bajos. En cambio los C/SiC

obtenidos por el proceso LFS en los que la carga de carbono eran CNF han dado bajos C.O.F. salvo en concentraciones muy bajas donde apenas se debe conseguir el efecto lubricante y las tasas en todo sus casos muy altos sobre 100 mm³/MJ o más. A su vez los C/SiC en los que la carga era CF, la capacidad lubricante de las fibras cortas es menor y no se consigue disminuir el C.O.F. hasta que no se han añadido cantidades muy superiores. Por el contrario, las tasas de desgaste han sido muy inferiores en todos los casos dentro del rango de los mejores resultados y muy aptos para las aplicaciones de frenado.

7.4 Conclusiones

En el presente trabajo se han conseguido formular con éxito diferentes barbotinas y con ellas se han podido realizar los colados en cinta correspondientes. Partiendo de la literatura existente se han estudiado diferentes dispersantes y se ha seleccionado el PEI para realizar las barbotinas. A partir de estas cintas de colado se ha podido realizar dos procesos de sinterizado distintos: la sinterización reactiva, RMS, y la sinterización en fase líquida, LFS.

En la sinterización reactiva se ha conseguido que en la formación de SiC participen las nanofibras de carbono, dando nanohilos de SiC y otras estructuras microcristalinas filares y convencionales. Los materiales obtenidos no alcanzan la reacción total del Si permaneciendo en la estructuras de todas las probetas. Tanto las propiedades mecánicas como las propiedades tribológicas de estos materiales han alcanzado los valores de referencia de materiales procesados por infiltración de Silicio líquido, LSI. La utilización de un polvo de partida de Si más fino, o su molturación, hasta alcanzar tamaños de partícula inferiores a la micra podría cambiar por completo los resultados obtenidos. Sin duda, los siguientes trabajos han de contemplar como partida esta consideración.

El proceso de LFS ha conseguido piezas sinterizadas a temperaturas de 1850°C con excelentes propiedades mecánicas en el caso de utilizar aditivos de sinterización, sin embargo tanto el SiC micro como el SiC nano no consiguen sinterizar en este rango de temperaturas. Pese a utilizar SiC de tamaño nanométrico la adición de fundentes hace que crezca el grano y se pierda la microestructura nanométrica de partida.

La adición de cargas carbonosas de nanofibras de carbono no aporta mejoras a las propiedades mecánicas aunque sí se consigue el efecto lubricante del carbón en el C.O.F. y una mejora en la tasa de desgaste del material. Por su parte, la carga de fibras de cortas de carbono en una pequeña cantidad mejora la resistencia a la flexión del SiC mientras que mantiene C.O.F. semejantes al SiC con tasas de desgaste muy exitosas. La carga óptima no se ha encontrado por lo que sería necesario continuar los estudios entorno al 5% de CF.

Referencias

- [1] Y. Liang, S.P. Dutta, Application trend in advanced ceramic technologies. *Technovation* 21 (2001) 61–65.
- [2] M. Rosso, A. Geminiani, Influence of sintering atmospheres and microstructures on properties of micrograin cemented carbides, *Metallwerk Plansee, Reutte*, in: G. Kneringer, P. Rödhammer, P. Wilhartitz (Eds.), *Proceedings of the 14th International Plansee*. (1997)
- [3] M.M. Schwartz, *Composite Materials, Volume II: Processing Fabrication and Applications*, Prentice Hall PTR, 1997.
- [4] M. Burckhardt. *Bremsdynamik und Pkw-Bremsanlagen, Fahrwerkstechnik*. Ed. J.Reimpell (1991).
- [5] B. Heidenreich, R. Renz, W. Krenkel. Short fibre reinforced CMC Materials for High Performance Brakes. In *proceedings of the 4th Int. Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC 4)*, Munich, Germany, October 1-3, 2001.
- [6] R. Naslain, F. Langlais. *Materials Chemistry at High Temperatures* (Ed. J.W.Hastic), Vol. 2, Humana Press Clifton, NS 1990, pp. 221-235.
- [7] F. Christin. Design, Fabrication, and Application of thermostructural Composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC Composites. *Advanced Engineering Materials*, 4, N°12 (2002) 903-912.
- [8] W. Krenkel, B. Heidenreich, R. Renz. C/C-SiC Composites for Advanced Friction Systems. *Advanced Engineering Materials*, 4, N°7 (2002) 427-436.
- [9] Weiss R, *Carbon fibre reinforced CMCs: manufacture, properties, oxidation protection, High Temperature Ceramic Matrix Composites* (Eds.: W. Krenkel, R. Naslain, H. Schneider), WILEY-VCH, Weinheim, Germany, pp. 440-456, 2000.

- [10] R. Gadow, Ceramic Engineering and Society Proceeding 21 (3) (2000) 15–29.
- [11] W. Krenkel, Cost effective procedding of CMC Composites by melt infiltration (LSI-Process). In Ceramic engineering and Science proceedings 2001, 22, 443.
- [12] P. Xiao, Z. Li, X. Xiong. Microstructure and tribological properties of 3D needle-punched C/C–SiC brake composites. Solid State Sciences 12 (2010) 617–623.
- [13] A.G. Odeshi, H. Mucha , B. Wielage. Manufacture and characterisation of a low cost carbon fibre reinforced C/SiC dual matrix composite. Carbon 44 (2006) 1994–2001.
- [14] YD Xu *, YN Zhang, LF Cheng, LT Zhang, JJ Lou, JZ Zhang. Preparation and friction behavior of carbon fiber reinforced silicon carbide matrix composites. Ceramics International 33 (2007) 439–445.
- [15] A. centeno, V.G. Rocha, A. Borrell, C. Blanco, A. Fernández. Fabrication of C/SiC composites by combining liquid infiltration process and spark plasma sintering technique. Ceramics international 38 (2012) 2171-2175.
- [16] R. Naslain. SiC-Matrix Composites: Nonbrittle Ceramics for Thermo-Structural Application. Journal of Applied Ceramic Technology, 2, 75-84 (2005).
- [17] B. Behrens, M. Müller. Technologies for thermal protection systems applied on re-usable launcher. Acta Astronautica 55 (2004) 529 – 536.
- [18] V.K. Srivastava. Micro-Structural characterization of Si-SiC Ceramic derived from C/C-SiC composite. American Journal of Materials Science 2012, 2(1): 1-4. (2012).
- [19] Y. Katoh, S-M Dong, A. Kohyama. A Novel processing technique of Silicon Carbide based ceramic composites for high temperature applications. Ceram. Trans. 144, 77-86 (2002).
- [20] S. Biamino, V. Liedtke, C. Badini, G. Euchberger, I. Huertas Olivares, M. Pavese, P. Fino. Multilayer SiC for thermal

protection system of space vehicles: Manufacturing and testing under simulated re-entry conditions. *Journal of the European Ceramic*.

- [21] Zhihiu Lv, Tao Zhang, Dongliang Jiang, Jiangxian Zhang, Qingling Lin. Aqueous tape casting process for SiC. *Ceramics Internacional* 35 (2009) 1889-1895.
- [22] G. Rixecker, K. Biswas, A. Rosinus, S. Sharma, I. Wiedmann, F. Aldinger. Fracture properties of SiC ceramics with oxynitride additives. *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 2669-2675.
- [23] J. Zhang, R. Huang, H. Gu, D. Jiang, Q. Lin, Z. Huang. High toughness in laminated SiC ceramics from aqueous tape casting. *Scripta Materialia* 52 (2005) 381-385.
- [24] L Fuso, D. Manfredi, S. Biamino, M. Pavese, P. Fino, C. Badini. SiC-based multilayered composites containing short carbon fibres obtained by tape casting. *Composites Science and Technology* 69 (2009) 1772-1776.
- [25] J.X. Zhang, D.L. Jiang, S.H. Tan, L.H. Gui, M.I. Ruan. Aqueous processing of SiC green sheets I: Dispersant. *J. Mater. Res.* Vol 17. N 8. (2002) 2012-2018.
- [26] J-M. Cho and F. Dogan. Processing and properties of carbon nanotubes-nano-SiC ceramic. *J. Mater. Sci.* 36. (2001), 2397.
- [27] P- Nahass, W.E. Rhine, R.L. Pober, H.K. Bowen and W.L. Robbins. Materials and processes in Microelectronic Systems. *Ceramic Transactions*, vol 15, (1990) 355-364.
- [28] Reed, J. S., Introduction to the Principles of Ceramic Processing. John Wiley and Sons, New York, 1988, p. 134.
- [29] S. Baklouti, C. Pagnoux, T. Chartier & J. F. Baumard. Processing of Aqueous α -Al₂O₃, α -SiO₂ and α -SiS Suspensions with Polyelectrolytes. *Journal of the European Ceramic Society* 17, (1997) 1387-1392.
- [30] S. Boufia, S. Bakloutia, C. Pagnoux, J. F. Baumard. Interaction of cationic and anionic polyelectrolyte with

SiO₂ and Al₂O₃ powders. *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 1493–1500.

- [31] J.X. Zhang, D.L. Jiang, S.H. Tan, L.H. Gui, M.I. Ruan. Aqueous processing of SiC green Sheets II: Binder and Plasticizer. *J. Mater. Res.* Vol 17. N 8.(2002) 2019-2024.
- [32] Lennart Bergström. *Surface and Colloid Chemistry in Advanced ceramics Processing*, Cap. 3. Marcel Dekker Inc. 1994.
- [33] M. Weisenberger, I. Martin-Gullon, J. Vera-Agullo, H. Varela-Rizo, C. Merino, R. Andrews, D. Qian, T. Rantell. The effect of graphitization temperature on the structure of helical-ribbon carbon nanofibers. *Carbon* 47 (2009) pag. 2211–2218.
- [34] H. Harima. Raman scattering characterization on SiC. *Microelectronic Engineering* 83 (2006), 126–129,.
- [35] Joe Hodkiewicz, Application Note: 51901 Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA. Información técnica 2014.
- [36] 36. H. Raether. *Excitations of plasmons and interband transitions by electrons*. Springer, Berlin, 1980.
- [37] Z. L. Wang. 'Valence electron excitations and plasmon oscillations in thin films, surfaces, interfaces and small particles' *Micron* 27, 265-299 (1996).
- [38] M. Stöger-Pollach. 'Optical properties and bandgaps from low loss ELS: Pitfalls and solutions' *Micron* 39, 1092-1110 (2008).
- [39] L. Gu et al. 'Correlating the structural, chemical, and optical properties at nanometer resolution' *Journal of Applied Physics* 107, 013501-013501-4 (2010).
- [40] W. Krenkel, F. Berndt. C/C–SiC composites for space applications and advanced friction systems. *Materials Science and Engineering A* 412 (2005) 177–181.

- [41] Z. Li, P. Xiao, X. Xiong, S.H. Zhu. Tribological characteristics of C/C-SiC braking composites under dry and wet conditions. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18(2008) 1071-1075.
- [42] P.J. Blau, H. M. Meyer. Characteristics of wear particles produced during friction tests of conventional and unconventional disc brake materials. *Wear* 255 (2003) 1261–1269.

Capítulo 8.....	305
Conclusiones, revisión crítica y trabajos futuros	305
8.1 Conclusiones.....	305
8.2 Revisión Crítica	307
8.3 Trabajos futuros	309

Capítulo 8

Conclusiones, revisión crítica y trabajos futuros

8.1 Conclusiones

En la revisión de los trabajos realizados, sustratos de alúmina por tecnología HTCC para sensores, sustratos de mullita para células fotovoltaicas, composites de polímero nanofibras de carbono y compuestos C/SiC podemos listar las siguientes conclusiones:

Se ha diseñado y provisto un sustrato sensor cerámico por la tecnología de fabricación HTCC, desde la formulación de la barbotina, las tintas hasta el cosinterizado y todo el proceso de definición.

Una segunda meta de los sustratos de alúmina, materiales nanoestructurados, en este caso nanohilos de ZnO han sido crecidos directamente sobre el sustrato sensor, en un área seleccionada del sustrato y sin diferencias de crecimiento en los dos materiales del sustrato. Dos efectos interesantes han sido analizados: La modificación de la textura del platino hacen que pase de un material con superficie fácilmente mojable a otra no mojable, efecto "flor de loto". Y el tamaño de las nanopartículas de Au del coloide pueden condicionar los resultados de la siembra, efecto "mancha de café" presente con las nanopartículas de 20nm de diámetro. Revisión crítica

El trabajo en el sustrato de mullita se han obtenido barbotinas que han sido coladas y con las que se han conseguido cintas en verde. Las dispersiones se han optimizado con dispersante aniónico tras evaluar que era más efectivo con el caolín que el dispersante catiónico y a su vez ya estaba comprobada su eficacia con la alúmina.

El proceso de sinterización reactiva de la mullita nos ha dado mullitas según se ha comprobado por DRX consiguiéndose buenos resultados a partir de 1600°C. Por lo que respecta a la adición de ytria, se ha

confirmado que adelanta la formación de mullita, obteniéndola a partir de 1400°C aunque sin terminar el proceso de transformación hasta los 1600°C según los resultados de DRX.

La adición de yttria y los ratios diferentes de alúmina y sílice se ha observado que hacen variar la los coeficientes de dilatación térmica, permitiendo conseguir un mejor ajuste del sustrato a los materiales que se depositen sobre éste.

En los composites de polímero con nanofibras de carbono, la preparación de suspensiones basadas en nanofibras de carbono se ha podido optimizar aditivando estas con diferentes dispersantes y aplicando un proceso de molienda para permite romper los grandes aglomerados de nanofibras. Con todo esto se han conseguido suspensiones estables y homogéneas.

Se han podido realizar formulaciones de diferentes composiciones de polímero con nanofibras de carbono. Las formulaciones realizadas a partir de POE han exhibido efecto PTC y se ha podido comprobar que tanto la magnitud del cambio en resistencia como la resistividad del compuesto dependen de la concentración de nanofibras. Además se ha podido ver que estas composiciones mantienen la estructura semicristalina del polímero. Por su parte, los otros dos polímeros (VAE y PVA) no han presentado estructuras semicristalinas y sus composites no han mostrado ningún comportamiento PTC por lo que se han de descartar para esta aplicación.

Ensayos de estabilidad y fatiga han mostrado que estos materiales son estables si trabajan por debajo de la temperatura de fusión. Los compuestos con POE por encima de la temperatura de fusión presentan además comportamiento NTC sin poderse evitar con ninguna de las concentraciones probadas.

Por último se han conseguido formular con éxito barbotinas y con ellas se han podido realizar los colados en cinta de diferentes composiciones de C/SiC. Se ha podido realizar dos procesos de sinterizado distintos: la sinterización reactiva, RMS, y la sinterización en fase líquida, LFS.

En la sinterización reactiva se ha conseguido que en la formación de SiC participen las nanofibras de carbono, dando nanohilos de SiC y otras estructuras microcristalinas filares y convencionales. Tanto las propiedades mecánicas como las propiedades tribológicas de estos

materiales han alcanzado los valores de referencia de materiales procesados por infiltración de Silicio líquido, LSI.

El proceso de LFS ha conseguido piezas sinterizadas a temperaturas de 1850°C con excelentes propiedades mecánicas en el caso de utilizar aditivos de sinterización, sin embargo tanto el SiC micro como el SiC nano no consiguen sinterizar en este rango de temperaturas. Pese a utilizar SiC de tamaño nanométrico la adición de fundentes hace que crezca el grano y se pierda la microestructura nanométrica de partida. La adición de cargas carbonosas de nanofibras de carbono consigue el efecto lubricante del carbón en el C.O.F. y una mejora en la tasa de desgaste del material. Por su parte, la carga de fibras de cortas de carbono en una pequeña cantidad mejora la resistencia a la flexión del SiC mientras que mantiene C.O.F. semejantes al SiC con tasas de desgaste muy exitosas. La carga óptima no se ha encontrado por lo que sería necesario continuar los estudios entorno al 5% de CF.

8.2 Revisión Crítica

Cuando se iniciaba este trabajo los objetivos eran estudiar las posibilidades de la tecnología cerámica multicapa que tiene combinada con las nanotecnologías y los nanomateriales, y establecer un procedimiento para la elaboración de formulaciones que fuera independiente de los materiales de partida.

Con cada uno de estos materiales se han elaborado formulaciones y se han obtenido cintas en verdes, las formulaciones se han optimizado para cada uno de los materiales con diferentes dispersantes y diferentes matrices poliméricas. También se ha podido comprobar que algunas nanotecnologías se ha podido implementar sobre los sustratos elaborados con la tecnología cerámica multicapa pese a las dificultades que plantean, por rugosidad, porosidad otras propiedades que necesitan ser optimizadas.

El conocimiento que se ha desarrollado permite establecer un protocolo para su elaboración independientemente del material con el que se quiere hacer la cinta en verde. Este proceso se compondría de los siguientes pasos:

1. La Caracterización del material de partida, consistente en conocer la distribución del tamaño de partícula así como la carga superficial o la superficie específica.
2. Determinación del dispersante más adecuado (medidas de potencial Z).
3. Determinación del proceso dispersión (equipo y tiempos de dispersado). Es necesaria la medida de la distribución de partículas para ver la presencia de aglomerados y como hemos visto, medidas de TOC.
4. Determinación de la cantidad de dispersante óptima, con medidas de viscosidad y complementariamente medidas de sedimentación.
5. Determinación de la carga de sólidos adecuada para el proceso de colado con medidas de viscosidad.
6. Determinación de la matriz polimérica. El polímero ligante junto con el o los plastificantes que aporten la flexibilidad al tape dependerán tanto del espesor de cinta como de las propiedades del material. Muy probablemente esta etapa requiera de un diseño de experimentos (DOE) que reduzcan el número de pruebas necesaria. En esta etapa también se determina los parámetros del proceso de homogeneización de la barbotina.
7. Optimización de la formulación. Propiedades como la mojabilidad, la inhomogeneidad, la tensión superficial o la presencia de aire, se pueden mejorar o eliminar con la adición de pequeñas cantidades de aditivos específicos.
8. Optimización del proceso de colado. Los parámetros del colado y más específicamente del secado van a depender de la formulación y de sus componentes. Estas pruebas se pueden combinar con los experimentos planteados en la fase anterior.

En cuanto a cada una de las aplicaciones tratadas, la plataforma de sustrato sensor puede ser una buena solución para muchas aplicaciones y pequeñas modificaciones pueden hacer la plataforma adecuada para otros tipos de materiales sensores y principios de medida, como por ejemplo sensores amperométricos.

Las propiedades de los sustratos de mullitas desarrollados para células fotovoltaicas, como son la resistencia mecánica, la densidad o la rugosidad se ven muy determinados por la presencia en todas las probetas de porosidad, reduciendo la densidad y la resistencia mecánica y aumentando la rugosidad de las mismas. La falta de una

dispersión más eficaz y el tamaño grande de grano de los caolines se apuntan como las causas más probables.

Sobre estos sustratos no se ha conseguido montar células solares que funcionaran correctamente por lo que no han demostrado su viabilidad técnica para la aplicación que se estaba buscando.

Los composites de POE y nanofibras no se han ensayado por encima de la temperatura de fusión del POE, por lo que queda pendiente determinar si el comportamiento NTC puede conducir a un deterioro o cambios de las propiedades iniciales del composite.

Por último, de los compuestos C/SiC, basados en el proceso RMI, los materiales obtenidos no alcanzan la reacción total del Si en ninguno de los casos permaneciendo en la estructuras de todas las probetas. Por su parte, en el proceso de sinterizado por LSF, la adición de cargas carbonosas de nanofibras de carbono no aporta mejoras a las propiedades mecánicas

8.3 Trabajos futuros

Nuevos trabajos de investigación basados en plataforma de sustrato sensor deberían explorar materiales LTCC que podrían integrar componentes pasivos para la calibración y la medida, como divisores de voltaje o materiales compensadores de la temperatura ptc o ntc.

Para los sustratos de células solares se considera que la principal razón de no funcionar los prototipos de células solares se encuentra en la porosidad del material que provoca discontinuidades en la capas de la células y cortocircuitos en las mismas. A la vista que la porosidad del material es el factor más limitante se podría solucionar este problema mediante dos vías de investigación: mejora de la dispersión y reducción del tamaño de grano de los materiales de partida que redundaría en la mejora superficial del sustrato y aplicación de un recubrimiento nivelador (p.e. sol-gel) de varias micras de espesor.

Los futuros trabajos en los composites de POE y nanofibras de carbono han de centrarse en comprobar si entrecruzar la matriz de POE puede conllevar la eliminación del comportamiento NTC.

Por último, en relación a los compuestos de C/SiC la utilización de un polvo de partida de Si más fino, o su molturación, hasta alcanzar tamaños de partícula inferiores a la micra podrían cambiar por completo los resultados obtenidos. Sin duda, los siguientes trabajos han de contemplar como partida esta consideración. También, puesto que la carga óptima CF en los materiales de C/SiC por LSF no se ha encontrado, sería necesario continuar los estudios entorno al 5% de CF.

Formación académica

1991-1996 Ingeniero Industrial especialidad mecánica. ETSEIB, UPC.

2006-2008 Master en Nanociencia y Nanotecnología. UB

Experiencia profesional

1998 Ingeniero matricería en Sintermetal, s.a. (empresa pulvimetalúrgica)

1999 Ingeniero en Francisco Albero s.a. (empresa de componentes electromecánicos para automoción)

- Entre 1999-2000 diseño del encapsulado y su proceso de fabricación.
- Durante 2001-2002 Desarrollo de tintas de TiO₂ y sensores de Oxígeno para automóviles.
- 2003 inicio de las investigaciones en tecnología HTCC y en sensores lambda basados en Circona.
- 2004 construcción de la 1ª sala blanca para la tecnología cerámica multicapa y adquisición de todo el equipamiento del proceso.
- Entre 2004-2006 Desarrollo de la primera sonda lambda planar basada en tecnología cerámica multicapa: Sonda de TiO₂ y comercialización
- 2007 Responsable del grupo de investigación en Tecnología cerámica multicapa.
- Entre 2006-2009 Desarrollo de la sonda lambda de circona de banda estrecha basada en tecnología cerámica multicapa: Sonda de circona y comercialización
- 2010 Director del departamento de I+D en materiales avanzados.
- Entre 2010-2014 Desarrollo de la sonda lambda de circona de banda estrecha basada en tecnología cerámica multicapa: Sonda de circona y comercialización

Habilidades técnicas

Técnicas de caracterización:

- Termogravimetría y calorimetría.
- Microscopía de alta temperatura y dilatometría.
- Microscopía electrónica de barrido.
- Inspección de rayos X y tomografía.
- Reología.
- Potencial Zeta y tamaño de partículas por medio de técnicas de dispersión de luz.
- Medición de perfiles y rugosidades por medio de interferómetros.
- Espectroscopía de fotoelectrones por Rayos X (XPS).
- Difracción de Rayos X (XRD).
- Espectroscopía Raman.
- Análisis y caracterización de sensores de gas.

Técnicas de preparación de materiales y fabricación:

- Técnicas de dispersión y molienda.
- Colado en cinta.
- Tratamientos térmicos en hornos convencionales, SPS y atmósferas controladas.
- Crecimiento de nanohilos por CVD.
- Punzonado o troquelado mecánico y laser.
- Serigrafía .
- Microdispensación.
- Diseño asistido por ordenador (CAD)

Proyectos dirigidos o participados

- Entidad financiadora: CDTI. Programa EUREKA (2014-2016) Título: SCAPE. – Scalable Processes for the Fabrication of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Stacks for Auxiliar Power Units. En este proyecto se desarrollará un proceso de producción de pilas de combustible con costes de producción reducidos y elevada densidad de energía. **Project manager.**

- Convocatoria 7PM. Topic NMP.2012-4.1-2: Innovative recycling technologies of key metals in high-tech applications. Collaborative Project (2013-2016). Title: RECLAIM- "Reclamation of Gallium, Indium and Rare-Earth Elements from Photovoltaics, Solid-State Lighting and Electronics Waste". FAE participa como socio dentro del consorcio. Coordinador: Nederlandse Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek (TNO- Nederland). FAE participa como socio dentro del consorcio. **Director Técnico.**
- Entidad financiadora: Programa EURIPIDES. CDTI. Título: LOCCIMIM –Circuladores de bajo coste para módulos microondas. EURIPIDES. EUR N° 11-127 (2013-2016). En este proyecto se desarrollan una nueva generación de circuladores de ferrita de bajo coste y tamaño reducido para aplicaciones en radar y telecomunicaciones, utilizando para su fabricación la tecnología LTCC. **Director Técnico.**
- Entidad financiadora: CDTI. (2014-2015) Título: FLEXART – Desarrollo de nuevas tecnologías fotovoltaicas de bajo coste sobre sustratos flexibles para aplicaciones arquitecturales. En este proyecto se desarrollarán nuevas tecnologías fotovoltaicas de bajo coste basadas en procesos de impresión, especialmente diseñadas para sustratos de bajo peso y flexibles, utilizando absorbentes de calcopiritas (CIGS-CuIn_{1-x}Ga_xSe₂) y su extensión a nuevos absorbentes formados por elementos abundantes en la corteza terrestre y de baja toxicidad (kesteritas, CZTS-Cu₂ZnSn(S,Se)₄). **Project manager.**
- Entidad financiadora: ACCIÓ. Título: IMOS – Intake Manifolds Oxygen sensors. (2014-2015) En este proyecto se desarrollará un sensor de oxígeno, fabricado con tecnología cerámica multicapa, que permita cumplir con normativas europeas de medio ambiente, mediante un buen control de la proporción de oxígeno en los sistemas EGR. **Director Técnico.**
- Entidad financiadora: MINECO. Título: DINNAMIC -Productos obtenidos por tecnologías de Depósito y laminado de Nanomateriales basados en Carbono y plata para elementos funcionales de automoción. INNFACTO 2012-2015. En este proyecto se desarrollarán suspensiones de nanohilos de plata y grafeno para la formulación de tintas conductoras transparentes para su aplicación en diferentes campos como sustituto de ITO o AZO, comúnmente depositados por sputtering con alto coste económico. Los grupos de investigación del

consorcio han obtenido importantes resultados iniciales basados en esta estrategia. Es importante señalar que actualmente no existen en el mercado tintas con este tipo de características. **Director Técnico**

- Entidad financiadora: ACCIÓ. Título: TRILOBITS -Detection and identification of Toxic Gases. Programa NUCLIS 2012-2015. FAE participa como socio dentro del consorcio. Coordinador: SENSOTRAN S.L. En este proyecto se desarrollará un equipo de protección personal portátil de identificación y medida del contenido de benceno y otros gases contaminantes en aire. **Director Técnico.**

- Entidad financiadora: MICINN. Título: KIT-ALZHEIMER- "Sistemas de detección y cuantificación de biomarcadores de la Enfermedad de Alzheimer". Programa INNPACTO-2011 (2011-2014). FAE participa como socio dentro del consorcio. En este proyecto se trabaja en el desarrollo de un KIT de bajo coste que permita la detección precoz de la enfermedad de Alzheimer a partir de una muestra de mínimo tamaño de líquido cefalorraquídeo. Los dispositivos de detección están fabricados con las tecnologías microelectrónica, de encapsulado cerámico y posteriormente se pretende pasar a encapsulado flexible. **Project Manager.**

- Entidad financiadora: MICINN. Título: DINRAPUC- "Detección de bajo coste para diagnóstico precoz de infecciones nosocomiales y racionalización del uso de antibióticos en pacientes críticos". Programa INNPACTO-2011(2011-2013). FAE participa como socio dentro del consorcio. Coordinador: iMicroQ. En este proyecto se va desarrollar tecnología flexible multicapa a analogía con la tecnología cerámica multicapa. Esto va a permitir crear dispositivos robustos con microfluídica a un coste de fabricación bajo. Los dispositivos se van a aplicar al diagnóstico precoz de las infecciones en enfermos crónicos durante su ingreso y estancia en los hospitales permitiendo un uso más racionalizado de antibióticos. **Director Técnico.**

- Entidad financiadora: CDTI. Título: NANOMAT- "Materiales Híbridos y Recubrimientos Basados en Nanopartículas". Programa CDTI, Proyectos Integrados. 2010-2012. FAE participa como socio dentro del consorcio. Coordinador: TORRECID, S.A. En este proyecto el consorcio busca la utilización de nanopartículas en diferentes aplicaciones y por diferentes tecnologías. En concreto FAE está trabajando en dos líneas: la primera consiste en el desarrollo de sensores de gases obtenidos

mediante electrospinning y funcionalizados con diferentes nanopartículas, y la segunda, pretende el desarrollo de materiales híbridos de NanoFibras de Carbono y NanoÓxidos Metálicos para aplicaciones tribológicas. **Director Técnico.**

- Entidad financiadora: Ministerio de Ciencia e Innovación. Título: INFINITEX- “Investigación de Nuevas Funcionalidades e Inteligencia Implementadas en Textiles”. Programa CENIT. 2009-2012. FAE actúa como socio dentro del consorcio. Coordinador: ITURRI, S.A. En este proyecto se persigue el desarrollo de nuevos materiales, nuevos tejidos, nuevas tecnologías de acabado que confieran a las prendas propiedades adicionales. Dentro de este proyecto FAE trabaja en las líneas de textiles electrónicos y textiles para el apantallamiento electromagnético. **Director Técnico.**

- Entidad financiadora: Ministerio de Ciencia e Innovación. Título: ATON- “Investigación y Desarrollo de Nuevas Tecnologías de Generación de Energía Basadas en Células Fotovoltaicas de Lámina Delgada”. Programa CENIT. 2009-2012. FAE participa como socio dentro del consorcio. Coordinador: GRUPO UNISOLAR, S.A. Dentro del consorcio FAE está orientando su investigación a: por una parte, la obtención de materiales cerámicos con propiedades adecuadas servir de sustratos de células fotovoltaicas, y por otra parte, en el desarrollo de células fotovoltaicas de tipo CIGS a partir de técnicas serigráficas. **Director Técnico.**

- Entidad financiadora: Ministerio de Ciencia e Innovación. Título: DOMINO- “Desarrollo y obtención de materiales innovadores con nanotecnología orientada”. Programa CENIT. 2008-2011. FAE participa como socio dentro del consorcio. Coordinador: TOLSA, S.A. En este proyecto se trabajó en el conocimiento de los procesos de consolidado de los materiales híbridos cerámica-carbono. **Investigador ppal.**

- Entidad financiadora: Generalitat de Catalunya- ACCIÓ. Programa Eureka – Proyecto Eureka Sensoban. Título: SENSOBAN- “Sensores cerámicos planares de banda ancha”. Expediente: RDITSIND06-1-0324. Ayuda concedida para la anualidad 2007 y 2008. FAE participa como socio dentro del consorcio. **Investigador ppal.**

- Entidad financiadora: Ministerio de Industria. Programa Eureka – Proyecto ECOSENSOR. Título: “Desarrollo de un sensor de gases exhaustos basado en tecnología planar de ZrO₂”. 2000-2003.

Investigador principal: J.R.Morante. FAE participa como socio dentro del consorcio. **Investigador.**

- Entidad financiadora: CDTI. Programa Iberoeka. Título: "Investigación y desarrollo de detectores de gases a alta temperatura basados en cerámicas electrónicas para aplicación en automóviles". 1998-2000. Investigador principal: J.R.Morante. FAE participa como socio dentro del consorcio. **Investigador.**

- Entidad financiadora: Ministerio de Industria. Programa Eureka – Proyecto ECOSENSOR. Título: "Desarrollo de un sensor de gases exhaustos basado en tecnología planar de ZrO₂". 2000-2003. Investigador principal: J.R.Morante. FAE participa como socio dentro del consorcio. **Investigador.**

- Entidad financiadora: CDTI. Programa Iberoeka. Título: "Investigación y desarrollo de detectores de gases a alta temperatura basados en cerámicas electrónicas para aplicación en automóviles". 1998-2000. Investigador principal: J.R.Morante. FAE participa como socio dentro del consorcio. **Investigador.**

Artículos científicos y participaciones en congresos

Participaciones en congresos

2013

Francisco Ramos, Mireia Blanes, Anna Amell, Joseba Esparza, Marta Martínez and Luis Antonio Díaz, Material and process characterization of Carbon - Silicon Carbide composites prepared by tape casting and sintered by field assisted sintering technique, ECERS, Limoges, Junio 2013.

M. Blanes, X. Garcia, Francisco M. Ramos, Free-sintering of anode supported NiO-8Y single cells obtained by aqueous Tape Casting (Poster), ECERS, Limoges, Junio 2013.

F. Ramos. FAE, I+D+i motor del cambio en una PIME. Barcelona Global Energy Challenges. Barcelona, Junio 2013.

C. López-Gándara, J.M. Fernández-Sanjuán, X.G. Capdevila, F.M. Ramos, A.Cirera, Influence of porous layers in the behaviour of YSZ-based electrochemical exhaust gas sensors, Euromat, Sevilla, septiembre 2013.

F. M. Ramos, M. Blanes, A. Amell, J. Esparza, M. Martínez, J.A. García, R. Rodríguez and L.A. Díaz. Tribological Properties of Nanostructured C/C-SiC Composites WTC 2013, Turín, Septiembre 2013

M. Blanes, X.G. Capdevila, R. Stefanov, F.M. Ramos, Obtaining YbScSZ substrates by aqueous tape casting for SOFC applications, Euromat, Sevilla, septiembre 2013.

X.G. Capdevila, C. López-Gándara, J.M. Fernández-Sanjuán, M.Blanes, A. Cirera, F.M. Ramos, Electrical performance of cermet electrodes for gas sensors, Euromat, Sevilla, septiembre 2013

2011

C.López-Gándara, J.M.Fernández-Sanjuán, F.M.Ramos, A.Cirera, Estimation of the triple phase boundary length in porous electrodes of

electrochemical cells before and after polarization, E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, Mayo 2012.

C.López-Gándara, J.M.Fernández-Sanjuán, F.M.Ramos, A.Cirera, How to test oxygen sensors? Influence of gas testing systems and experimental artifacts in exhaust gas sensors characterization, Eurosensors, Cracovia, Septiembre 2012.

C.F Gutiérrez-González, A. Fernandez, B.Pina, M.Blanes, F.Ramos, S.López-Esteban. Processing of mullite powders for solar cells substrates. Póster presentado en el V congreso internacional sobre materiales de mullita (Avilés, Mayo 2011)

Beatriz Pina, Francisco M. Ramos, Mireia Blanes, Tiberio Ezquerra, C.Merino, Albert Cirera, PTC behavior of carbon nanofiber composites prepared by tape casting technology, IV Jornada IN2UB, Col•legi de Metges de Barcelona 20 de Noviembre, Barcelona.

2009

F.M.Ramos, C.López-Gándara, A.Cirera, J.R.Morante, Monolithic Ceramic Technology for Sensing Devices, Conferencia de Dispositivos Electrónicos, 11-13/02/2009. Santiago de Compostela, Spain.

C.López-Gándara, F.M.Ramos, A.Cirera, A.Cornet, Modelling the response of limiting current ceramic oxygen sensors, European Materials Research Society Meeting, 08-12/06/2009, Strasbourg, France.

F.M.Ramos, C.López-Gándara, A.Cirera, J.R.Morante, Monolithic ceramic technology for gas sensor substrates: an alternative to silicon substrates, European Materials Research Society Meeting, 08-12/06/2009, Strasbourg, France.

C.López-Gándara, F.M.Ramos, S.Nazarpour, A.Cirera, A.Cornet, Quantitative Model of the Behavior of the Limiting Current Oxygen Sensors, Eurosensors, 07-09/09/2009, Lausanne, Switzerland.

F.M.Ramos, C. López, J.M. Fernández, M. Blanes, J. Sieiro, J.M. López-Villegas, A. Cirera, A Monolithic HTCC & LTCC Ceramic Technology for Embedded RadioFrequency Circuitry, Gas Sensing and Microfluidics , Ibernarn, 18-19/11/2009, Sevilla, Spain.

2008

F.M.Ramos, C.López-Gándara, A.Cirera, J.R.Morante, A monolithic ceramic technology for nanostructured material sensors, Ibernarn 2008, Tarragona, Spain.

F.M.Ramos, L.A.Díaz, A.Cirera, R.Torrecillas, Tecnología Cerámica Multicapa aplicada a Sensores para Gases de Combustión, Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2008, Oviedo, Spain.

M.I.Canal, F.M.Ramos, A.Fernández, R.Torrecillas, ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL ENVEJECIMIENTO DE LA CIRCONA EN EL FUNCIONAMIENTO DE LAS SONDAS LAMBDA, Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2008, Oviedo, Spain.

Artículos científicos

2012

C.López-Gándara, J.M.Fernández-Sanjuán, F.M.Ramos, A.Cirera, Estimation of the electrodes' three phase boundary sites in electrochemical exhaust gas sensors before and after electric polarization, *Sensors and Actuators B* 175 (2012) 225-223.

C.López-Gándara, J.M.Fernández-Sanjuán, A.Klaas, F.M.Ramos, A. Cirera, How to Test Exhaust Gas Sensors? Influence of Gas Testing Systems and Experimental Artifacts in Exhaust Gas Sensors Characterization, *Procedia Engineering* 47 (2012) 1105-1108.

C.López-Gándara, M.Blanes, J.M.Fernández-Sanjuán, F.M.Ramos, A.Cirera, Modeling and Optimization of Diffusive Layers in Potentiometric and Amperometric Electrochemical Gas Sensors, *Procedia Engineering* 47 (2012) 1295-1298.

2011

C.López-Gándara, J.M.Fernández-Sanjuán, F.M.Ramos, A.Cirera, Role of nanostructured WO₃ in ion-conducting sensors for the detection of NO_x in exhaust gases from lean combustion engines, *Solid State Ionics* 184, 1 (2011) 83-87.

S.Nazarpour, C.López-Gándara, F.M.Ramos, A.Cirera, Structural and electrical properties of Y-doped zirconia induced by electrical polarization, *Solid State Ionics* 184, 1 (2011) 19-22.

S.Nazarpour, C.López-Gándara, F.M.Ramos, A.Cirera, Modification of the oxygen diffusivity in limiting current oxygen sensors, *Sensors and Actuators B* 155, 2 (2011) 489-499.

S.Nazarpour, C.López-Gándara, F.M.Ramos, A.Cirera, An enhancement in thermal stability of alumina doped YSZ by applying an electric field, *Materials Science and Engineering A* 528, 16-17 (2011) 5400-5404.

2010

S.Nazarpour, C.López-Gándara, F.M.Ramos, A.Cirera, Phase transformation studies on YSZ doped with alumina. Part 1: Metastable phases, *Journal of Alloys and Compounds* 505, 2 (2010) 527-533.

S.Nazarpour, C.López-Gándara, F.M.Ramos, A.Cirera, Phase transformation studies on YSZ doped with alumina. Part 2: Yttria segregation, *Journal of Alloys and Compounds* 505, 2 (2010) 534-541.

C.López-Gándara, J.M.Fernández-Sanjuán, F.M.Ramos, A.Cirera, Effect of nanostructured WO₃ layers in the sensitivity to nitrogen oxide in YSZ-based electrochemical sensors for automotive applications, *Procedia Engineering* 5 (2010) 164-167.

2009

C.López-Gándara, F.M.Ramos, A.Cirera, A.Cornet, A model of the behavior of the limiting current oxygen sensors, *Sensors and Actuators B* 140, 2 (2009) 432-438.

C.López-Gándara, F.M.Ramos, A.Cirera, YSZ-based oxygen sensors and the use of nanomaterials: A review from classical models to current trends, *Journal of Sensors* 2009 (2009) ID 258489, doi:10.1155/2009/258489.

C.López-Gándara, F.M.Ramos, S.Nazarpour, A.Cirera, A.Cornet, Quantitative model of the behaviour of the limiting current oxygen sensors, *Procedia Chemistry* 1, 1 (2009) 1019-1022.

Artículos con participación menor

2014

Juan López-García, Co-Authors: Haibing Xie; victor izquierdo-roca; dioulde sylla; xavier fontane; mireia blanes-guardia; francisco ramos; moises espidola-rodriguez; simon lopez-marino; edgardo saucedo; alejandro perez-rodriguez. Synthesis of $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ quaternary alloys by screen printing and selenization-sulfurization sequential steps: Development of composition graded absorbers for low cost photovoltaic devices. Materials Chemistry and Physics. Submitted, under review

2013

J. M. Fernández-Sanjuán, N. Bonet, J G. Rodríguez, F M. Ramos, J. Sieiro, J. M. López-Villegas, N. Vidal, A. Cirera, Ceramic Capacitive Pressure Sensor based on LTCC Technology, IEEE, 2013 Spanish conference on electron devices (CDE)

F.A. Pulgarin, M. Placidi, A. Fairbrother, X. Fontané, V. Izquierdo Roca, P.J. Sebastian, F. Ramos, B. Pina, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo. Synthesis of CuInSe_2 nanopowders by microwave assisted solvothermal method, Journal of Nanoparticle Research. Submitted, under review

2012

N. Vidal, S. Curto, J. M. Lopez-Villegas, J. Sieiro, and F. M. Ramos. Detuning Study of Implantable Antennas Inside the Human Body. Progress In Electromagnetics Research, Vol. 124, 265-283, 2012.

Congresos con participación menor:

2014

B.Medina-Rodriguez, G.Vescio, E.Xuriguera, A.Varea, F.Ramos, A.Cirera, Device fabrication, performances and aging of flexible gas sensor platforms, EMRS 2014 Spring Meeting, Lille, France, May 2014.

B.Medina-Rodriguez, N. Bonet, F. Ramos, Fabrication of a flexible microfluidic sensor, EMRS 2014 Spring Meeting, Lille, France, May 2014.

E. Xuriguera, O. Monereo, C. López-Gándara, N. Bonet, F. M. Ramos, A. Cirera. Suitability of doped SnO₂ nanofibers for exhaust gas sensor. EMRS 2014 Spring Meeting, Lille, France, May 2014.

B. Medina-Rodriguez, G. Vescio, E. Xuriguera, A. Varea, N. Bonet, F. Ramos, A. Cirera, Fabrication of Flexible Sensor Platforms by Inkjet-Printing (poster), VI Jornada IN2UB, Barcelona, Jun 2014

B. Medina-Rodriguez, T. Castillo, J.M. García, F. Ramos, A. Cirera, Study of electrical and mechanical properties of silver nanowires-carbon nanofibers hybrid composites, The 3th International Conference on Competitive Materials and Technology Process (Ic-cmtp3), Miskolc, Hungría, Oct 2014.

2013

J. M. Fernández-Sanjuán, N. Bonet, J. G. Rodríguez, F. M. Ramos, J. Sieiro, J. M. López-Villegas, N. Vidal, A. Cirera, Ceramic Capacitive Pressure Sensor based on LTCC Technology, IEEE 2013 Spanish conference on electron devices (CDE), Valladolid, febrero 2013.

N. Vidal, J. M. Lopez-Villegas, S. Curto, J. Colomer, S. Ahyoune, A. Garcia, J.J. Sieiro, and F.M. Ramos. Design of an Implantable Broadband Antenna for Medical Telemetry Applications. EuCAP, Goteborg, Abril 2013

J. López-García, W. Ohm, X. Fontané, F. Ramos, W. Ludwig, S. Gledhill, M. Ch. Lux-Steiner, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez. CuInSe₂ thin films obtained by screen printing of nanoparticle based inks on sulfurized ZnO nanorod. E-MRS, Strasbourg, Mayo 2013.

J. López-García, H. Xie, D. Sylla, X. Fontané, F. Ramos, M. Espindola-Rodriguez, S. López-Marino, M. Placidi, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez. Influence of the sulfurization-selenization process on CuIn(S,Se)₂ thin film solar cells from screen printing of oxide nanoparticle based inks, EUPVSEC, París, Octubre 2013

2012

N. Vidal, S. Curto, J. M. Lopez-Villegas, J. Sieiro, and F. M. Ramos. Detuning Effects on Implantable Antenna At Various Human Positions. EUCAP 2012 (European Conference on antennas and propagation) 26-30 Marzo.

F.A. Pulgarín, A. Fairbrother, E. García-Hemme, V. Izquierdo-Roca, B. Pina, F. Ramos, A. Carreté, A. Cabot, P.J Sebastian, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante. "Printing of photovoltaic grade $\text{CuIn}(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_2$ layers from nanoparticle-based inks: understanding the crystallization of different printable precursors". MRS Spring Meeting, San Francisco, USA, Abril 2012.

C.López-Gándara, J.M.Fernández-Sanjuán, M.Blanes, F.M.Ramos, A.Cirera, Modelling and optimization of diffusive layers in potentiometric and amperometric electrochemical gas sensors, Eurosensors, Cracovia, Septiembre 2012.

J. M. Lopez-Villegas, N. Vidal, J. Colomer, S. Ahyoune, S. Curto, P. Miribel, J.J. Sieiro, and F. M. Ramos. LTCC antenna design for biomedical telemetry applications. Presentación oral. IMAPS (Diciembre): Advanced Technology Workshop on Microelectronics, Systems and Packaging for Medical Applications.

2011

F.Afsar, M.Blanes, T.Carrasco, A.Cirera, J.M.Fernández-Sanjuán, F.Giordano, C.López-Gándara, J.M.López-Villegas, J.G.Macias, F.M.Ramos, J.Sieiro, N.Vidal, A low temperature cofired ceramic (LTCC) technology platform for heterogeneous integrated systems, Conferencia de Dispositivos Electrónicos 9-11/02/2011, Palma de Mallorca.

C.López-Gándara, J.M.Fernández-Sanjuán, F.M.Ramos, A.Cirera, Effect of nanostructured WO_3 layers in the sensitivity to nitrogen monoxide in YSZ-based electrochemical sensors, Conferencia de Dispositivos Electrónicos 9-11/02/2011, Palma de Mallorca.

C. López-Gándara, S. Nazarpour, F. M. Ramos, A. Cirera, A ToF-SIMS analysis on the contamination of an exhaust gas sensor's protective coating after real ageing conditions, EMRS 2011 Spring Meeting, Nice, France, May 2011.

E. Saucedo, A. Shavel, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, B. Pina, A. Cabot, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, F. Ramos. Nanoparticle based inks for the synthesis of photovoltaic grade CuInS_2 : Comparative analysis of layers synthesized using different kinds of nanoparticles. Presentado como contribución oral en la Billateral E-MRS-MRS Energy Meeting (Nice, France, May 2011)

X. Fontané, A. Fairbrother, D. Sylla, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Cabot B. Pina, M. Blanes, F. Ramos, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante. New strategies for low cost CIGS PV technologies based on chemical processes. Aceptado (póster) en la "VI Conference Barcelona Global Energy Challenges" (Barcelona, Junio 2011)

C.López-Gándara, J.M.Fernández-Sanjuán, F.M.Ramos, A.Cirera, Can Three Phase Boundary Sites Be Quantified? a Theoretical and Experimental Approach to Validate Porous Electrodes, Eurosensors, 5-7/09/2011, Athens, Greece.

B.Pina Comportamiento PTC en composites de nanofibras de carbono preparados mediante tecnología tape casting, Winter Meeting SoftMatPol IEM (CSIC) 22 Diciembre 2011, Madrid.

2010

C.López-Gándara, J.M.Fernández-Sanjuán, F.M.Ramos, A.Cirera, Influence of electrode polarization and the interface electrode-electrolyte on the current-voltage response of YSZ-based sensors, European Materials Research Society Meeting, 09-13/06/2010, Strasbourg, France.

C.López-Gándara, J.M.Fernández-Sanjuán, F.M.Ramos, A.Cirera, Role of nanostructured WO₃ in ion conducting sensors for the detection of NO_x in exhaust gases from lean combustion engines, European Materials Research Society Meeting, 09-13/06/2010, Strasbourg, France.

S.Nazarpour, C.López-Gándara, F.M.Ramos, A.Cirera, Tetragonal metastable phases in YSZ doped with alumina, European Materials Research Society Meeting, 09-13/06/2010, Strasbourg, France.

C.López-Gándara, J.M.Fernández-Sanjuán, F.M.Ramos, A.Cirera, Effect of nanostructured WO₃ layers in the sensitivity to nitrogen monoxide in YSZ-based electrochemical sensors, Eurosensors, 08-10/09/2010, Linz, Austria.

