



## **1. Introducción**

El objetivo principal del proyecto es la puesta a punto de la técnica de espectroscopia de impedancia para la caracterización de materiales cerámicos. Para la consecución de este objetivo, nos planteamos realizar las siguientes tareas:

- Diseño y Construcción de una célula de medida para su uso en un amplio intervalo de temperaturas.
- Puesta en funcionamiento e integración de los diferentes equipos del Laboratorio de Propiedades Electromagnéticas del Grupo Especializado de Materiales de la Universidad de Extremadura.
- Caracterización preliminar de muestras de materiales cerámicos.

El estudio realizado en este trabajo se centra en los materiales electrocerámicos, materiales cerámicos que presentan propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas especiales.

La información resultante de la caracterización eléctrica de los materiales presenta dos aplicaciones diferenciadas (Macdonald 1987). En primer lugar, permite conocer directamente las propiedades de interés, ayudando a optimizar los procesos de fabricación y a proponer nuevos materiales (Florio et al. 1999). En segundo lugar, al estar las propiedades eléctricas de los materiales relacionadas con su microestructura (Pawlosky et al. 2002), ayuda a comprender otros comportamientos (mecánico, térmico, etc.). En particular, este trabajo pretende investigar la posible aplicabilidad de los materiales estudiados en la industria electrónica.

## **2. Metodología**

### **2.1. Equipo de medida**

En la figura 1 se muestra el sistema de medida completo, a continuación se destacan más detalladamente cada uno de sus componentes.



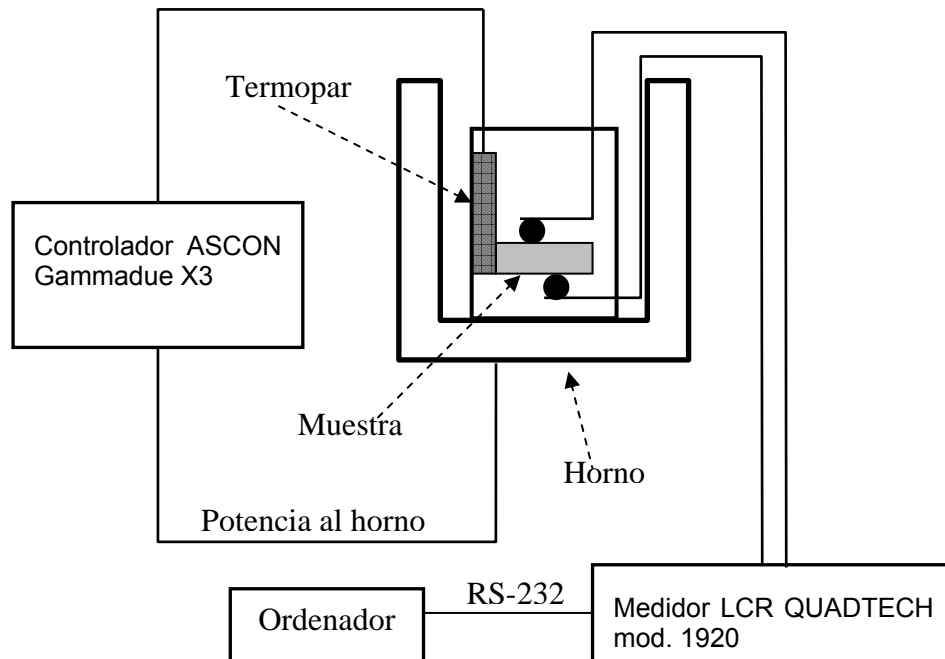
**Figura 1. Vista general de los equipos de medida**

### **2.1.1. Sistema de medida y control de la temperatura**

Dados los objetivos del estudio, es necesario disponer de un sistema de control de la temperatura. El sistema de control utilizado en este trabajo consta de una célula de medida (que contiene el portamuestras y un termopar), un dispositivo que controla la potencia enviada al horno para ajustar la temperatura (controlador ASCON Gammadue X3) y una sonda de temperatura (en este ensayo se ha usado un termopar tipo S).

Para que el horno esté a la temperatura deseada, se fija ésta en el programador. El programador compara la temperatura fijada con la que marca el termopar, enviando una señal al regulador de potencia para que la temperatura real se acerque a la requerida. Mediante la repetición del proceso de comparar y controlar la potencia se obtiene la temperatura deseada en la cámara.

En la figura 2 se muestra un esquema del sistema de medida y control de la temperatura, junto con el sistema de medida en corriente alterna (detallado en el siguiente punto).



**Figura 2. Esquema del sistema de medida en corriente alterna.**

### 2.1.2. Sistema de medida de la impedancia compleja en corriente alterna

En este estudio se ha utilizado un medidor LCR de precisión (QUADTECH mod. 1920), controlado por ordenador mediante una interfaz RS-232. Las características de este medidor se detallan a continuación:

- Intervalo de frecuencias: desde 20 Hz hasta 1 MHz, con un error de  $\pm 0,02\%$ .
- Velocidad de medición: 10 medidas/segundo.
- Señal en corriente alterna: de 20 mV hasta 1 V (circuito abierto) en pasos de 5 mV.
- Medida del módulo de la Impedancia Compleja: desde  $0.01 \mu\Omega$  hasta  $99.999 M\Omega$  con un error de  $\pm 0,25\%$ . En el caso del ángulo de fase  $\varphi$ , el intervalo es desde  $-180^\circ$  hasta  $179,99^\circ$  con un error de  $\pm 0,9\%$ .

Así mismo, se desarrolló un programa informático para controlar el proceso de medida mediante la selección de los siguientes parámetros:

- Frecuencias de medida: mediante este parámetro se fija la cantidad de frecuencias a medir. Para este estudio se ha optado por 140 frecuencias distintas.
- Número de lecturas por frecuencia: para cada frecuencia medida, el sistema realiza un número de lecturas arrojando el valor medio de todas ellas. En este caso, se han realizado 10 lecturas para cada una de las 140 frecuencias estudiadas.

- Parámetros a medir: en este caso se obtienen los valores del módulo de la impedancia  $Z$ , y el desfase entre el voltaje aplicado y la corriente resultante  $\varphi$ .

### 2.1.3. Sistema de medida de la resistencia en corriente continua

En este estudio se ha utilizado un multímetro digital Agilent mod. 34401-A. La medida de la resistencia se realizó a dos terminales en lugar de a cuatro. Dado el orden de magnitud de las medidas ( $\gg 1 \Omega$ ), no fue necesario realizar las mediciones a cuatro terminales. Para realizar la medida se ponen en contacto cada uno de los terminales con un electrodo. El error de medida del multímetro digital Agilent mod. 34401-A en el caso de medir resistencia es: (0,015% de la lectura + 0,001% del rango de medida).

El esquema del montaje para la medida de la resistencia en corriente continua es el mismo que el de medida de la impedancia en corriente alterna (fig. 2) cambiando el medidor LCR por el multímetro digital.

### 2.1.4. Célula de medida

En el interior de la célula de medida se coloca la muestra en contacto con los electrodos formados mediante una capa delgada de plata. La señal eléctrica de medida es transportada desde el exterior hasta los electrodos por dos hilos de platino. El conjunto electrodo-muestra-electrodo se coloca sobre un resorte de acero inoxidable, y es presionado por la parte superior por una barra de alúmina. Con esto De esta forma, se logra inmovilizar el conjunto y asegurar un contacto eléctrico adecuado (fig. 3), todo ello encapsulado en un cilindro de acero inconel que soporta temperaturas de hasta 1000 °C.



Figura 3. Detalle de la colocación de la muestra en célula de medida

Para lograr un buen control de la temperatura, el termopar se sitúa dentro de la célula de medida recubierto también por una camisa de alúmina en una posición cercana a la muestra. En todos los casos se trabajó con aire como atmósfera de medida.

## 2.2. Protocolo de medida

Una vez colocada la muestra en la célula de medida se procede a realizar caracterización eléctrica de la muestra. La primera medida se realiza a temperatura ambiente. Mediante el programa informático que controla el sistema, se mide la impedancia compleja en intervalo de frecuencias. También se mide la resistencia en corriente continua para obtener información de la conductividad eléctrica del material en un campo eléctrico estacionario.

Después de realizar las mediciones, se programa una temperatura de 50 °C en el sistema de control de temperatura, se espera a que se establezca la temperatura en el interior de la cámara, y se realizan las mediciones (tanto en corriente continua como en alterna) con los mismos parámetros. Se repite la misma operación cada 50 °C hasta una temperatura de 400 °C. Por encima de esta temperatura, los electrodos de plata se degradan y los resultados que se obtienen no son válidos.

Terminado el proceso de medida se obtienen el espectro de impedancias y la resistencia en corriente continua de cada muestra en el rango intervalo de temperaturas considerado.

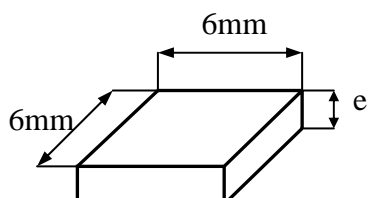
## 3. Resultados y discusión

Para la puesta a punto del sistema de medida se utilizaron muestras de titanato de aluminio. El titanato de aluminio ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , tialita) cristaliza en el sistema ortorrómbico, con grupo espacial Cmc<sub>2</sub>m. Los materiales basados en este compuesto se utilizan, fundamentalmente, en la industria del automóvil, en metalurgia y en la industria del vidrio debido a su baja conductividad térmica, bajo coeficiente de dilatación térmica y excelente resistencia al choque térmico. No obstante, la aplicabilidad de los materiales a base de titanato de aluminio está limitada por dos características fundamentales de este compuesto: la descomposición térmica espontánea y la microfisuración. Para aumentar la estabilidad térmica del material, se añadió un 10 % en peso de mullita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) durante el procesado de las muestras.

Los materiales utilizados fueron suministrados por la empresa CFI (Ceramics for Industry GMBH & Co., KG, Rödental, Alemania). La fabricación tuvo lugar mediante sinterización por reacción de una mezcla equimolar de polvos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  (para el material puro); para FeAT y MgAT, los aditivos óxidos se añadieron en este estadio. La mezcla de polvos fue homogeneizada mediante molienda: en este paso se añadió el 10 % de mullita. Tras este proceso, se obtuvieron los cuerpos verdes mediante “*slip casting*”. La sinterización tuvo lugar en aire, a 1460 °C durante 5 horas, obteniéndose una densidad final de  $3.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  para los tres materiales. Los detalles exactos del proceso de fabricación son propiedad de

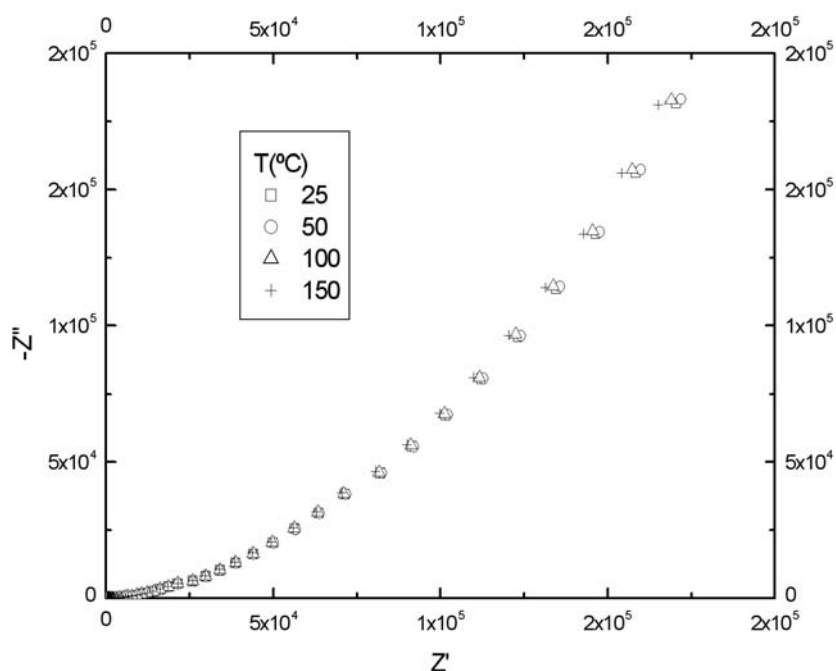
CFI. Un análisis previo de estos materiales ha revelado que el tamaño medio de grano para la fase principal de titanato de aluminio es de  $4.0 \mu\text{m}$ ,  $5.0 \mu\text{m}$  y  $5.5 \mu\text{m}$  ( $\pm 0.5 \mu\text{m}$ ), respectivamente, para AT, FeAT y MgAT. El tamaño promedio de los granos de mullita es de  $(1.2 \pm 0.5) \mu\text{m}$  en los tres casos (Meléndez-Martínez et al. 2001).

Debido a la geometría de la célula de medida, las muestras empleadas deben ser preparadas en pequeñas láminas planoparalelas de poco espesor (fig. 4). En este caso y tras el proceso de corte, devastado y pulido el espesor resultante fue de  $(0.575 \pm 0.005) \text{ mm}$ .



**Figura 4.1- Forma y tamaño de las muestras.**

Se obtuvieron en primer lugar y tal como se presentan a continuación, resultados preliminares sobre la respuesta eléctrica del material. Las figuras 5, 6 y 7 muestran los diagramas de Nyquist (parte imaginaria de la impedancia frente a la parte real) obtenidos para diferentes temperaturas para las muestras de titanato de aluminio.



**Figura 5. Gráfico de Nyquist ( $25^\circ\text{C} - 150^\circ\text{C}$ ;  $Z'$ ,  $Z''$  en  $\Omega$ )**

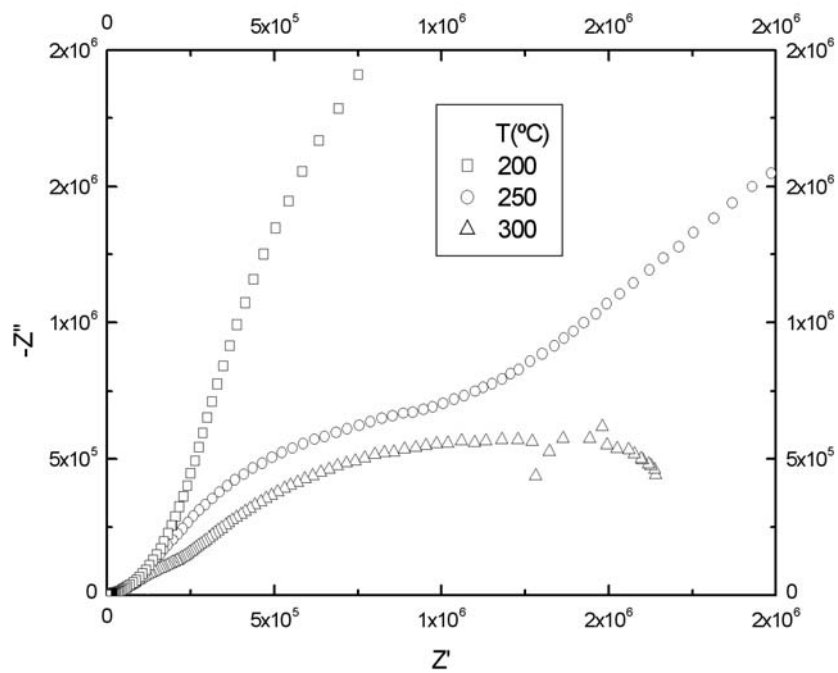


Figura 6. Gráfico de Nyquist (200 °C – 300 °C;  $Z'$ ,  $Z''$  en  $\Omega$ )

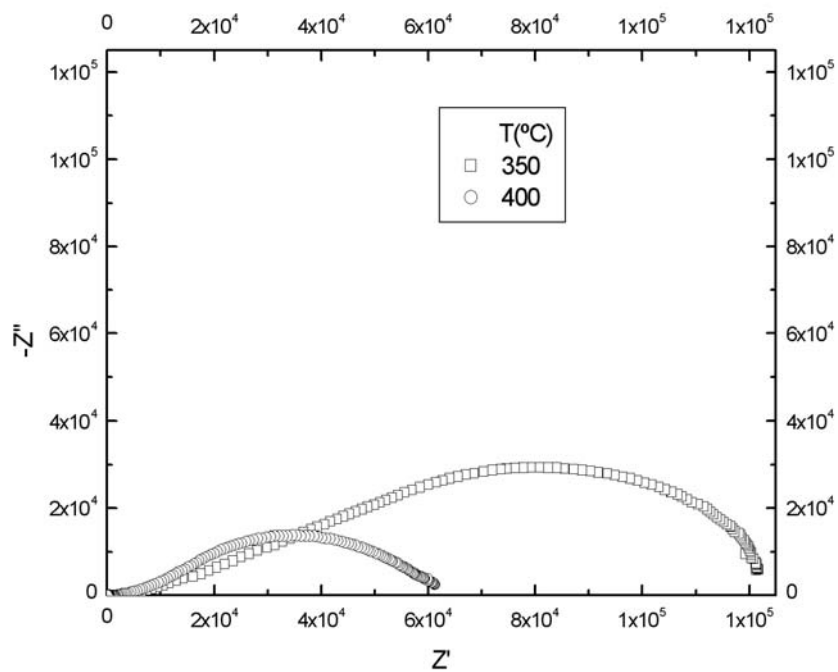


Figura 7. Gráfico de Nyquist (350 °C – 400 °C;  $Z'$ ,  $Z''$  en  $\Omega$ )



En el gráfico de Nyquist de la figura 5 se observa claramente la importancia del efecto del electrodo; de acuerdo con lo ya expuesto, este efecto se hace notar hasta frecuencias próximas a 100 Hz para temperaturas hasta 200 °C. El resultado es un comportamiento capacitivo a bajas frecuencias. A frecuencias superiores a 100 Hz (cuando el efecto del electrodo comienza a perder influencia en la respuesta eléctrica) aparece un arco del semicírculo deprimido, correspondiente al proceso de relajación. Este efecto no se aprecia en la figura 5 porque los valores de la impedancia a bajas frecuencias son varios órdenes de magnitud mayores que a altas frecuencias.

En las figuras 6 y 7 se observa la pérdida de importancia del efecto del electrodo a medida que aumenta la temperatura. Para las temperaturas 250 °C y 300 °C, los semicírculos deprimidos asociados al proceso de relajación son apreciables (fig. 6). Para una temperatura de 250 °C, las respuestas de los dos comportamientos (proceso de relajación y efecto electrodo) se interceptan para un valor de  $Z'$  aproximado de  $10^6 \Omega$ ; en el caso de 300 °C, este punto de corte corresponde a un valor de  $Z'$  aproximado de  $2,5 \cdot 10^5 \Omega$ . A temperaturas superiores a 350 °C se observa como el efecto del electrodo prácticamente ha desaparecido (fig. 7)

#### 4. Conclusiones

Como conclusión general podemos decir que se ha cumplido el objetivo principal propuesto para este trabajo, realizar la puesta a punto de los equipos de medida para el estudio de materiales mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Compleja. En concreto:

- Se ha diseñado y construido una célula de medida para materiales cerámicos apta para trabajar en un amplio intervalo de temperaturas, hasta 1000 °C.
- La calibración e integración del equipo de medida LCR en el conjunto del Laboratorio de Propiedades Electromagnéticas ha resultado satisfactoria.
- De forma preliminar, se han estudiado las propiedades eléctricas de un material cerámico, obteniendo una interpretación cualitativa de su comportamiento tanto con la temperatura como con la frecuencia del campo eléctrico aplicado.

#### Referencias

Florio, D.Z. and Muccilo, R. "Sintering of zirconia-yttria ceramics studied by impedance spectroscopy". *Solid State Ionics*, **123** (1999), 301-305.

MacDonald, J.R. "Impedance Spectroscopy. Empathizing Solid Materials and Systems". John Wiley and Sons, New York (1987).

Melendez-Martinez J.J., Jiménez-Melendo M., Domínguez-Rodríguez A. and Wötting G. "High temperature mechanical behavior of aluminium titanate-mullite composites". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** (2001) 63-70.

Pawlosky A., Bucko M.M. and Pedzich Z. "Microstructure evolution and electrical properties of yttria and magnesia stabilized zirconia". Material Research Bulletin, **37** (2002) 425-438.

**Correspondencia** (Para más información contacte con):

José Sánchez González.  
Departamento de Ingeniería Mecánica, Energética y de los Materiales  
Escuela de Ingeniería Industriales  
Av. de Elvas s/n 06071 Badajoz  
Phone: +34 924289600  
Fax: + 34 924289601  
E-mail : [jsg@unex.es](mailto:jsg@unex.es)  
URL : <http://materiales.unex.es>