

Reacciones autopropagadas a alta temperatura: Fundamentos y aplicaciones

J. BERMUDO, M.I. OSENDI

Departamento de Cerámica. Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C. Arganda del Rey, Madrid.

Se describen los fundamentos básicos de los procesos de auto combustión. Se hace mención de los grupos de investigación a nivel mundial, que desarrollan su labor profesional en el campo científico y tecnológico de las reacciones SHS (Shelf-Propagating High Temperature Synthesis). Se describen las aplicaciones más novedosas y con mejores perspectivas que hacen uso de esta tecnología. Finalmente se hace un breve análisis económico de las síntesis de polvos cerámicos mediante la ruta SHS, comparando con otras vías comerciales de síntesis.

Palabras clave: Teoría SHS, aplicaciones, síntesis de polvos.

Self-Propagated High-Temperature Synthesis: fundamentals and applications

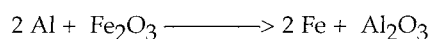
The basic concepts related to Shelf-combustion process are revised. The most important groups in the world related to SHS technology are cited, making reference to their developments or interests in this emerging technology. Some useful applications based on the SHS process are also analyzed. The economic savings obtained by using this commercial instead of a commercial route for the synthesis of nitride powders are described.

Key words: SHS theory, applications, powders synthesis.

1. INTRODUCCION

Hace aproximadamente 2000 años, se producía un descubrimiento en China de fundamental importancia, el descubrimiento de la mezcla química compuesta por $\text{KNO}_3 + \text{C} + \text{S}$ vulgarmente conocida por POLVORA[1], que marcaría las bases de lo conocido hoy por **Reacciones de Auto combustión**

Tuvieron que pasar casi veinte siglos, para que a finales del siglo XIX se comenzara a dar un nuevo enfoque a las ya conocidas reacciones exotérmicas. El hecho que marcó esta etapa fué el descubrimiento de la aluminotermia, descrita por la reacción:



Con el descubrimiento de esta reacción en estado sólido por Hans Goldschmidt (1895) se empezaron a vislumbrar posibles aplicaciones tecnológicas de las reacciones exotérmicas.

A este tipo de reacciones de combustión fuertemente exotérmicas, se las ha agrupado en la actualidad con el término de SHS (Shelf-Propagating High Temperature Synthesis)[2,3]. Esta tecnología de auto combustión para la síntesis de materiales se ha desarrollado de forma intensa en los países de la antigua Unión Soviética [4].

El proceso SHS, se basa en el aprovechamiento de la energía procedente de una reacción exotérmica, la cual se propaga a través de una mezcla en verde compactada. Los mecanismos por los cuales se puede producir la propagación son dos:

a) « **Reacción mediante un frente de onda** ». El inicio de la reacción se produce en un punto de la mezcla, propagándose a toda la mezcla con un frente de ondas estacionario.

b) « **Reacción mediante explosión térmica** ». Se produce el inicio de la reacción en toda la mezcla a la vez, siendo la temperatura homogénea en la mezcla.

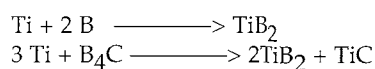
2. TIPOS DE REACCIONES S.H.S.

En una primera clasificación general podemos encontrar tres tipos de reacciones diferentes :

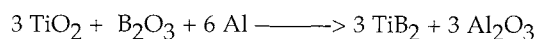
a) Reacción térmica del tipo oxidación-reducción.



b) Reacción de formación de compuestos a partir de los elementos y compuestos iniciales.



c) Reacción mixta: reacciones térmicas y de formación de compuestos.



Si se atiende al estado físico de los reactivos que intervienen en el proceso, se puede hacer la siguiente clasificación:

- Sólido-Gas $3 \text{ Si} + 2 \text{ N}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$
- Sólido-Líquido $3 \text{ Si} + 4 \text{ N}(\text{l}) \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$
- Sólido-Sólido $3 \text{ Si} + 4/3 \text{ NaN}_3 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 4/3 \text{ Na}$

3. CONCEPTOS BASICOS DE AUTOCOMBUSTION

Todo proceso de síntesis SHS, está gobernado por un transporte de masa y un transporte de calor generado en el seno de la mezcla en verde.

Suponiendo un sistema adiabático, la temperatura máxima alcanzada (T_{ad}) determina la capacidad de automantenerse de una determinada reacción. En algunas ocasiones se puede utilizar una reacción de elevada exotermicidad paralela a la reacción principal, que ayuda a elevar la energía del sistema hasta conseguir el nivel de autocombustión. Merzhanov [5] ha propuesto un criterio empírico para estimar si una determinada reacción química podría alcanzar el régimen de autocombustión: cuando $T_{ad} < 1500 \text{ }^\circ\text{K}$ el régimen de autocombustión no se alcanzaria, mientras que si $T_{ad} > 2500 \text{ }^\circ\text{K}$ el régimen de autocombustión es viable. De este modo, existe un intervalo de temperaturas de $1500 \text{ }^\circ\text{K} < T_{ad} < 2500 \text{ }^\circ\text{K}$, en el que solo se conseguiría el régimen de autocombustión haciendo uso de técnicas especiales, como puede ser el calentamiento inicial de los reactivos o la combinación de reacciones químicas con la reacción principal, que hagan elevar la T_{ad} del proceso. En la TABLA I se recogen las T_{ad} y los puntos de fusión (T_m) de reacciones posibles en varios sistemas químicos binarios.[6]

Un parámetro termodinámico importante es la entalpía de reacción H_{298}^r (Entalpía de reacción a temperatura ambiente) el cual determina la T_{ad} y, por tanto, la posibilidad de automantenerse que la reacción posee.

A partir de cálculos termodinámicos es posible calcular dichas entalpías de reacción, teniendo en cuenta dos hipótesis:

- a) Todo el calor generado se invierte en elevar la temperatura del sistema, constituyendo un sistema cerrado.
- b) Las diferencias en las C_p (Capacidad calorífica combinada) de reactivos y productos, debido a la elevación de las temperaturas es cero.

Considerando dichos supuestos, es posible obtener el valor de H_T^r (a la temperatura T)[6] en dos supuestos:

- 1º) Si no hay cambio de fase durante el proceso.

$$\Delta H_T^r = \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p dT$$

TABLA I: TEMPERATURAS ADIABÁTICAS Y PUNTOS DE FUSIÓN PARA SISTEMAS BINARIOS

REACCIONES	$T_{ad} (^\circ\text{K})$	$T_m (^\circ\text{K})$
$\text{Ti} + \text{B} \rightarrow \text{TiB}$	3350	2500
$\text{Ti} + 2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$	3190	3190
$\text{Zr} + 2\text{B} \rightarrow \text{ZrB}_2$	3310	3473
$\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$	3210	3210
$\text{W} + \text{C} \rightarrow \text{WC}$	1000	3058
$\text{W} + 2\text{Si} \rightarrow \text{WSi}_2$	1500	2433

- H_T^r \longrightarrow Entalpía de reacción a la temperatura T.
- C_p \longrightarrow Capacidad calorífica combinada de los productos.

2º) Si durante el proceso se da algún cambio de fase a una temperatura, T, menor que la temperatura adiabática, T_{ad} , entonces, la H_T^r asociada al proceso ha de recalcularse, haciendo uso de la expresión siguiente:

$$\Delta H_{T_0}^r = \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p dT + f \Delta H_m$$

- f \longrightarrow Fracción de fase en estado fundido.
- H_m \longrightarrow Entalpía de fusión del compuesto en cuestión.

En la TABLA II [6] se han recogido valores de T_{ad} calculados teóricamente y los correspondientes valores experimentales para diversos sistemas de reacción. Comparando dichos valores puede apreciarse una considerable correlación entre ambos resultados.

TABLA II: TEMPERATURAS ADIABÁTICAS CALCULADAS Y EXPERIMENTALES PARA SISTEMAS BINARIOS

REACCIONES	$T_{ad} \text{ (calc)} (^\circ\text{C})$	$T_{ad} \text{ (exp)} (^\circ\text{C})$
$\text{Ni} + \text{Al} \rightarrow \text{NiAl}$	1910	1910
$\text{Co} + \text{Al} \rightarrow \text{CoAl}$	1900	1880
$\text{Ti} + \text{Si} \rightarrow \text{TiSi}$	2000	1850
$\text{Ti} + 2\text{Si} \rightarrow \text{TiSi}_2$	1800	1770
$\text{Nb} + 2\text{Si} \rightarrow \text{NbSi}_2$	1900	1880
$\text{Mo} + 2\text{Si} \rightarrow \text{MoSi}_2$	1900	1920
$3\text{Ti} + 3\text{Si} \rightarrow \text{Ti}_3\text{Si}_3$	2500	2350

Otro parámetro importante a conocer en las reacciones SHS es la «Temperatura de ignición», ó temperatura a partir de la cual el flujo de energía generado en la propia reacción química sobrepasa las pérdidas por radiación, convección y conducción, alcanzándose el régimen de autocombustión.

Este balance energético puede expresarse en el diagrama de flujo recogido en la Figura 1.

Para alcanzar esta temperatura se necesita una fuente energética externa que debe cumplir dos requisitos fundamentales:

- a) Debe elevar la temperatura de la mezcla de reacción hasta la temperatura de ignición.

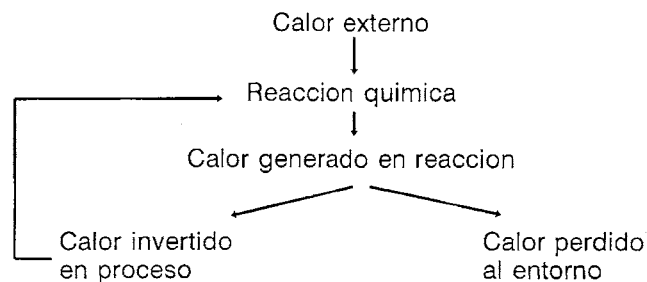


Fig. 1: Flujo de calor en un proceso SHS.

b) Un aporte energético lo bastante rápido para prevenir que un porcentaje significativo de los reactivos reaccionen antes de que la temperatura de ignición se alcance.

4. PARAMETROS EXPERIMENTALES

Existen cinco parámetros fundamentales [6], propios de cada reacción, que van a condicionar la naturaleza del propio proceso de autocombustión, así como los productos obtenidos. Dichos parámetros se analizan a continuación:

a) Proporción de reactivos.

La T_{ad} del sistema se verá reducida siempre que la composición estequiométrica del sistema no se cumpla, es decir, cuando existan reactivos o productos en exceso siendo lo que se conoce con el nombre de **dilución química**. Este proceso conlleva la introducción en la mezcla en verde de una fracción del compuesto final. De este modo, se aumenta la proporción de materia en la mezcla en verde que no va a combustionar y se retira de la misma un porcentaje equivalente de reactivos, cuya combustión aportaría energía al sistema. El resultado es una disminución global de la T_{ad} del proceso. Un ejemplo ilustrativo de tal hecho se recoge en la **TABLA III**, para la siguiente reacción de formación de Si_3N_4 [6,11]:

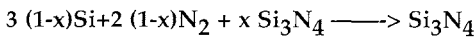


TABLA III: RELACIÓN MOLAR EN MEZCLA

MUESTRA	Si(moles)	Si ₃ N ₄ (moles)	T _{ad} (°K)
0.0SN	3	0	4400
0.25SN	2.4	0.2	3700
0.35SN	2.1	0.3	3300
0.45SN	1.8	0.4	3000

b) Diámetro de la mezcla a combustionar.

Considerando que el compacto en verde ocupa un espacio cilíndrico, la velocidad de la reacción aumentará con el diámetro de la pieza, hasta un valor límite a partir del cual la velocidad no crece más[2]. A diámetros pequeños de la mezcla de reactivos (Figura 2), la velocidad de la reacción disminuye al aumentar h/r (h = altura del cilindro y r = radio del mismo) al aumentar las pérdidas radiales de energía.

c) Densidad del compacto en verde.

La conductividad térmica, así como el calor específico de la mezcla varían con la densidad de esta y por lo tanto el calor transferido a la zona de combustión depende de la densidad[6].

Cuando la densidad es baja, el calor en el frente de combustión no se transfiere correctamente y se puede originar un frente de combustión oscilante o incluso llegar a extinguir la reacción. Si la densidad es muy alta, el calor se transfiere muy rápidamente y nuevamente se puede conseguir un frente de combustión oscilante. Es obligado estudiar las características

COMPACTO EN VERDE

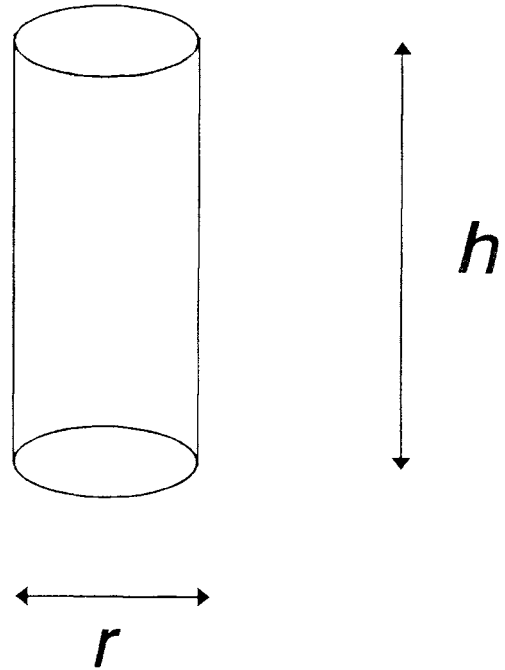
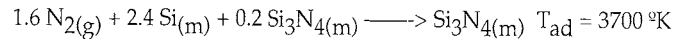


Fig. 2: Geometría del compacto en verde. Parámetros principales.

del sistema que permita conseguir un frente de ondas estacionario.

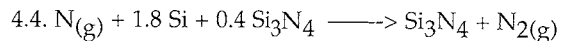
Miyamoto et al. [3] han estudiado la velocidad del frente de combustión para la reacción:



en la que, la transferencia de calor desde la zona de ignición hasta las partículas adyacentes no reaccionadas se realiza por radiación y conducción térmica a través del flujo de $N_{2(g)}$.

d) Presión del compuesto en fase gaseosa en la mezcla de reacción.

Cuando uno de los reactivos se encuentra en fase gaseosa, la presión del mismo condicionará la T_{ad} [7]. En la Figura 3 se han representado los termogramas de combustión a diferentes presiones de $N_{2(g)}$ para el caso de una mezcla de una Si y $N_{2(g)}$ con la siguiente estequiometría:



A medida que aumenta la presión de N_2 se aprecia un incremento en la temperatura máxima alcanzada y una disminución en la duración del mantenimiento de esa temperatura máxima.

e) Tamaño de partícula.

El tamaño de partícula de los reactivos que entran en juego en una determinada reacción influye en dos factores principalmente. Por un lado, en la T_{ad} del proceso. Subrahmanyam et al. [4] informan de una disminución en la T_{ad} para las reacciones sólido-sólido al aumentar el tamaño de las partículas.

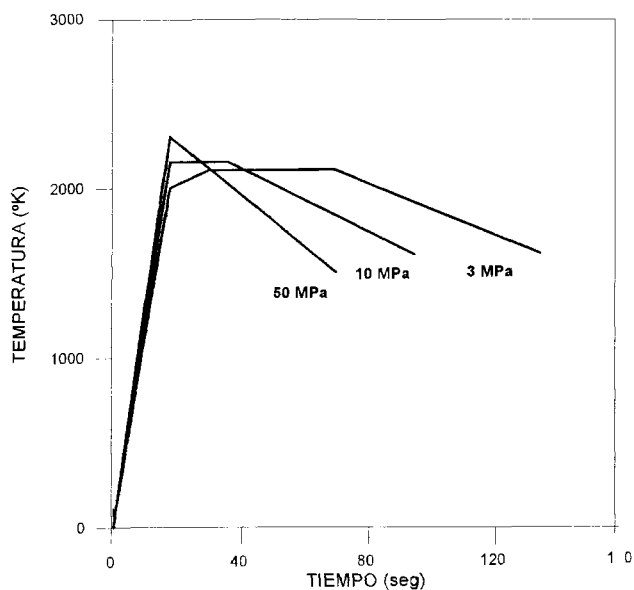
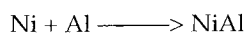


Fig. 3: Perfiles térmicos alcanzados en la síntesis, función de las presiones de N_2 utilizadas.

La fracción de partículas de mayor diámetro actúan como un compuesto inerte, produciéndose un fenómeno de dilución en la mezcla, manteniendo parte de los reactivos sin combustionar. De este modo, la homogeneidad de los productos obtenidos en las reacciones sólido-sólido no es completa, existiendo inhomogeneidades y partes de la mezcla de reacción sin combustionar[8]. En el caso de la reacción entre el Ni y el Al se han estudiado los cambios en la velocidad de reacción en función del tamaño de las partículas de Al en dos situaciones con tamaños gruesos y finos de Ni. Se puede ver como, para tamaños pequeños de las partículas de Ni, se consiguen velocidades del frente de combustión mas altas que con tamaños mayores y como para ambas situaciones, un tamaño de Al pequeño origina mayores velocidades.

Por otro en las reacciones sólido-líquido, un incremento en el diámetro de las partículas en estado sólido, conlleva una reacción incompleta y una caída en la velocidad del frente de combustión (Figura 4)[9].



5. APLICACIONES EN DESARROLLO DEL SHS .

El creciente y cada vez mas extendido interés en el proceso SHS, radica principalmente en el ahorro energético obtenido globalmente, respecto a procesos de síntesis convencionales. Por otro lado, las características de la propia síntesis, permiten ir descubriendo posibilidades y ventajas que los procesos normales no contemplan.

Fueron los científicos rusos en la década de los años 60, liderados por A.MERZHANOV y N. BOROVINSKAYA, los que iniciaron el estudio sistemático de los procesos de auto-combustión. Mas recientemente Y.MIYAMOTO, científico Japonés de la Universidad de OSAKA, ha logrado obtener unos resultados muy interesantes desarrollando estudios completos de la síntesis autopropagada a alta temperatura de polvos de nitruros y carburos y en el desarrollo de técnicas de densificación complejas, usando la tecnología SHS como es el

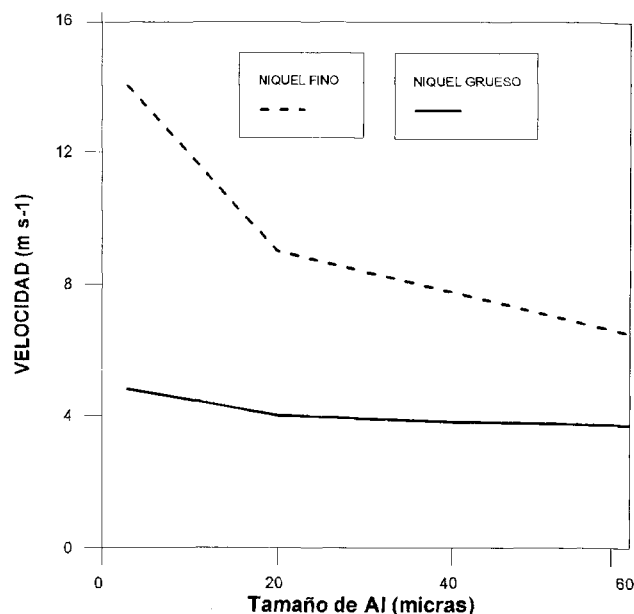


Fig. 4: Velocidad del frente de onda en función del tamaño de los reactivos empleados.

caso del Gas Pressure Combustion Sintering (GPCS) [10,11,12].

Un desarrollo de gran importancia ha sido la obtención de recubrimientos cerámicos en el interior de tuberías metálicas mediante reacciones SHS, ó el recubrimiento de bloques de grafito con SiC [13].

Dentro de la línea de polvos cerámicos se encuentra la asociación de empresas SHS-España, dedicada a la síntesis de polvos de SiAlON, Si_3N_4 y AlN mediante reactores que operan con tecnología SHS.

A continuación se describen, algunos sistemas concretos en las que se está empleando la tecnología SHS, a nivel de I+D :

a) Síntesis de polvos.

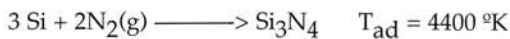
Una de las aplicaciones mas inmediatas de los procesos de auto-combustión, es la síntesis de polvos cerámicos. El uso de la tecnología SHS aporta ventajas económicas y técnicas. Entre los polvos cerámicos que se pueden citar: mezclas en polvo de $ZrO_2-Al_2O_3$ [14], polvos de AlN [15] ó la obtención de soluciones sólidas de Si_3N_4 con AlN y Al_2O_3 para obtener SiAlONES ($Si_{6-z} Al_z O_z N_{N-z}$; $z=0.3,0.6$) de diverso valor de Z [16].

Así por ejemplo, el uso de reacciones exotérmicas automantenidas para la obtención de polvos cerámicos de SiC [17] permiten obtener soluciones sólidas supersaturadas de Boro en el SiC sintetizado. Datos de la literatura informan de los límites alcanzados en solución sólida para el Boro en la red del SiC, dichos valores se sitúan en el 0.2 % wt [18]. Sin embargo, las cantidades de Boro introducidas en el SiC durante la síntesis autopropagada alcanzan valores de hasta un 19 % wt. La sinterabilidad de los polvos de SiC preparados con Boro mediante reacciones automantenidas a alta temperatura se ha demostrado que es mucho mayor que la conseguida utilizando polvos de Boro como aditivos de sinterización pero mezclados mecánicamente [19].

Científicos Rusos han obtenido materiales sintetizados vía reacciones S.H.S. con propiedades y comportamiento superior a los materiales convencionales [20]. Uno de estos materiales es

el TiC utilizado como polvo abrasivo. Para las mismas condiciones de trabajo, el consumo de TiC, cuando ha sido sintetizado vía reacción SHS, es del orden de 3 ó 4 veces menor al utilizado cuando el polvo se ha sintetizado convencionalmente para las mismas condiciones de trabajo [20]. Por otro lado el TiB₂ y TiC, presentan excelentes propiedades de dureza, resistencia al desgaste, resistencia al choque térmico y buena estabilidad química, que hace que sean considerados como materiales con muy buenas respuestas para su aplicación en la fabricación de piezas para el motor de turbina de gas, o en la fabricación de herramientas de corte o piezas sometidas a alto desgaste.

Otros de los polvos cerámicos, sintetizados mediante el uso de reacciones exotérmicas SHS, con perspectivas tecnológicas prometedoras es el Si₃N₄. La reacción química de síntesis es la siguiente:



Dada la alta temperatura adiabática generada, se produciría la fusión de los productos obtenidos. Como consecuencia inmediata, las partículas del material de partida de Si se recubren de una capa de fundido que impediría el contacto con el N₂ gas, anulándose la nitruración del metal. Junto a este inconveniente, se debe señalar que la temperatura para el equilibrio de descomposición del Si₃N₄, a la presión de 1 atmósfera es de 2170 °K, con lo que el Si₃N₄ se descompondría en las condiciones de trabajo.

SHS España ha logrado ajustar las variables del proceso, presión de N₂ en el reactor y temperatura generada en la síntesis, obteniendo una T_{ad} que permita la síntesis de Si₃N₄ mediante reacción de autocombustión sin que se de la aglomeración del material de partida de un modo perjudicial y la descomposición del Si₃N₄ obtenido. En las TABLAS IV y V se recogen las características físicas y químicas del Si₃N₄ obtenido por el equipo de técnicos de la empresa SHS España, haciendo uso de reacciones autopropagadas a alta temperatura.

b) Síntesis-sinterización de materiales.

El uso de reacciones SHS, combinadas con diseños tecnológicos permite la obtención de materiales de TiB₂/TiC con densidades de hasta el 99 % de la teórica, como por ejemplo la síntesis con compactación dinámica (SHS/DC)[21]. En la técnica de SHS/DC los materiales porosos obtenidos durante la reacción SHS, se densifican por la acción de una onda de presión, generada por el impacto de una superficie (lanzada por una detonación) sobre la mezcla en verde combustionada. La técnica tiene como principal ventaja la baja inversión en equipa-

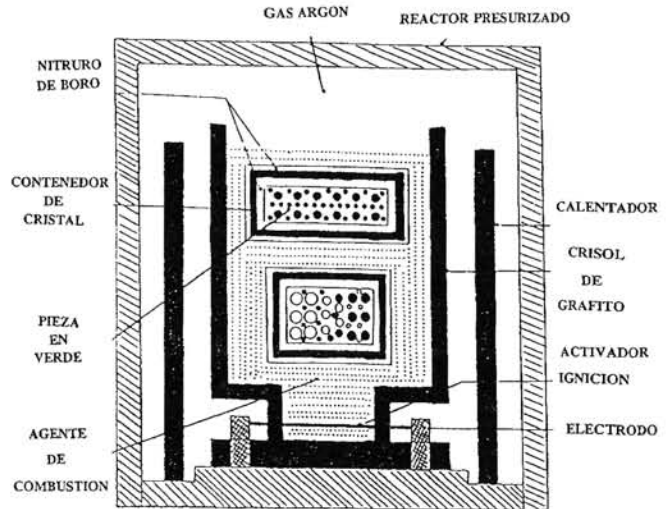
TABLA IV: PROPIEDADES FISICAS TRAS EL PROCESO DE MOLIENDA

ASPECTO	FASE α %	S _{BET} (m ² /gr)	d ₅₀ (µm)
BLANCO	> 90	11.7	0.4

TABLA V: COMPOSICION QUIMICA

Si %	O ₂ %	Ti %	N %	Al %	Fe %	Ca %	Mg %
59.39	2.4	0.0005	38.09	0.06	0.007	0.004	0.004

* % wt



ESQUEMA DE REACTOR DE GAS-PRESSURE COMBUSTION SINTERING

Fig. 5: Esquema del reactor de combustion-densificado GPCS.

miento necesitada frente a técnicas de densificado como el Prensado en Caliente.

Combinando la técnica de autocombustión (SHS) y del prensado isostático en caliente (HIP), se obtiene lo que en siglas y nomenclatura Inglesa se conoce como GPCS - GAS PRESSURE COMBUSTION SINTERING - que permite obtener materiales densos, los cuales son de difícil obtención por otras rutas.

En la Fig. 5 [22] se recoge un tipo de reactor GPCS, con las distintas partes de que consta. Dentro de la cápsula de vidrio, y envuelto en polvo de BN, se haya la masa a combustionar. Rodeando tal cápsula, se encuentra una mezcla química, llamada **horno químico**, cuya característica fundamental es la de aportar la energía necesaria en forma de calor al reaccionar lo mas rápido posible, de forma que la mezcla en verde dentro de la cápsula de vidrio alcance el régimen de autocombustión. Dicho agente de combustión lo integran diferentes mezclas de Ti y C de naturaleza exotérmica, activadas por un agente que puede ser un arco eléctrico ó electrodo. Todo el sistema queda encerrado dentro de un contenedor presurizado, que permite solventar los problemas aparecidos en la densificación de materiales covalentes por otras rutas.

c) Compuestos laminados.

Existen grupos que han trabajado en la síntesis, mediante la técnica SHS, de compuestos laminados- FGM -[10]. En estos, los gradientes de composición entre ambas caras del material se pueden controlar debido, principalmente, a que la difusión de especies es limitada frente a la velocidad de propagación del frente de combustión. Estos materiales laminados presentan unas características excelentes en cuanto a su resistencia a la oxidación a alta temperatura, su resistencia al desgaste y a la corrosión, su buena resistencia a la propagación de grietas y sus bajas tensiones internas.

d) Materiales superconductores.

Abarcando un nuevo campo tecnológico, los procesos de autocombustión se han utilizado para obtener superconducto-

res de NbN [23]. Estos superconductores se han obtenido en dos formas, en placa fina y en cable, con una pureza elevada dada la volatilización de gran parte de las impurezas metálicas consecuencia de las altas temperaturas desarrolladas durante el proceso. Los parámetros característicos del material obtenido fueron prometedores, al tiempo que los costes asociados son inferiores a los que acarrearía la técnica CVD para obtener materiales de similares características.

e) Recubrimientos de sustratos.

Quizás una de las últimas aplicaciones por destacar, desarrolladas con gran éxito por los Japoneses, sea la utilización de las reacciones autopropagadas para obtener recubrimientos cerámicos sobre sustratos metálicos- forrado interior de tuberías [24]-, o para para recubrir materiales fácilmente degradables por las condiciones de trabajo en las que se han de desarrollar su función, como es el caso de recubrimientos de SiC de varias micras de grosor (2-10 μm) sobre materiales de grafito[26]. Estos recubrimientos, obtenidos en pocos segundos, permiten operar a los materiales de grafito en regímenes de temperaturas de 600-1000 $^{\circ}\text{C}$ sin que se produzcan oxidaciones detectables.

6. VENTAJAS DEL PROCESO.

Entre las múltiples ventajas que parecen aflorar en el nuevo método de síntesis para materiales cerámicos, quizás sea el aspecto económico el que permita el desarrollo y expansión a corto-medio plazo frente a las rutas actualmente en vigor.

Como parte interesada, en la viabilidad industrial de esta tecnología se encuentra la empresa americana UNITED TECHNOLOGIES CORP. que junto con TGI y EMPRESA NACIONAL SANTA BARBARA (INI), ha iniciado la puesta a punto de una planta de producción de polvos cerámicos mediante tecnología SHS, con una participación mayoritaria española a través de SHS-ESPAÑA.

Se han elaborado diversos estudios económicos sobre la viabilidad e interés económico del proceso SHS, haciéndose un análisis desde distintas perspectivas y referencias. De entre ellas, caben citarse las llevadas a cabo por M.SPRIGGS y GREGORY C.STANGLE [27,28]. En él, se aborda el coste económico de todos los pasos necesarios, para la obtención de diferentes materiales cerámicos (Si_3N_4 , AlN) usando rutas convencionales y los costes generados para la obtención de los mismos usando reacciones de autocombustión. Las principales diferencias, quedan recogidas en la Tabla VI, en la que se muestran los costes económicos de las tres etapas principales, para la producción de Si_3N_4 y AlN por la ruta SHS y la ruta comercial.

El ahorro global sería función de los Kg/año producidos y del valor del reactor de nitruración elegido. A través de este análisis, se intenta computar el ahorro económico que puede ayudar a implementar industrialmente el naciente método.

TABLA VI: COSTES DE PRODUCCION PARA Si_3N_4 y AlN

ETAPA	COMERCIAL	SHS	UNIDADES
Sistema de nitruración	140.000	0	\$/Kg
Reactor	0	87.000	\$
Energía de Nitruración	40	0	KW/Kg

TABLA VII: DISTRIBUCIÓN DE COSTES ASOCIADOS A LAS DIFERENTES ETAPAS DE LA PRODUCCION DEL Si_3N_4

CATEGORIA	COMERCIAL		SHS	
	\$/Kg	%	\$/Kg	%
Materia Prima	9.38	27.85	9.42	33.6
Costes Fijos	7.72	22.92	4.36	15.56
Utilidades	0.76	2.25	0.66	2.37
Material Desechable	13.5	44.65	11.25	40.15
Mano de obra	2.33	2.33	2.33	8.32
Total	33.69	100	28.02	100

Un desglose pormenorizado de los costes asociados a la síntesis de Si_3N_4 expuesto en la TABLA VII, permite establecer tres grupos en los costes de fabricación.

De todos los costes reflejados, se puede extraer que es en el porcentaje asociado con los costes fijos así como los gastos por material desechable son las dos fuentes principales de ahorro frente a una ruta de síntesis comercial. El ahorro producido por los costes fijos en el polvo SHS, se debe a la falta de un sistema de nitruración indispensable para la obtención del polvo comercial y no necesitado en las reacciones de autocombustión. Junto con ello se deben señalar que cualquiera de las etapas restantes, aportan un ahorro económico a considerar puesto que suponen un porcentaje de una cantidad total menor en el caso del polvo SHS (28.02 \$/Kg) que en el caso del polvo comercial (33.69 \$/Kg). El ahorro neto sobre un Kg de polvo producido es de 5.67 \$/Kg, lo cual representa un 16.8 % mas barato por Kg producido el polvo obtenido vía SHS que el polvo comercial.

Analizando mas en profundidad los costes debidos al material desechable, y enfocando el estudio sobre el medio de molienda, se puede analizar los factores que pueden afectar en uno u otro sentido los costes de esta etapa. Por un lado como se ve en la Figura 6, un aumento en la vida del medio de molienda, acarrea una disminución de los costes asociados. Otro parámetro importante, es la duración del tiempo de molienda requerido para disminuir el tamaño de partícula lo suficiente para que el material pueda sinterizar. En la figura 7 se observa que a medida que tal tiempo se reduce, el coste total del proceso productivo cae. Estos criterios son válidos para el procesamiento de ambos tipos de polvos, no obstante el material producido por la ruta SHS posee siempre unos costes asociados menores como se puede ver en las gráficas, al localizarse las curvas siempre en posiciones inferiores. Estos resultados quedan avalados por los gráficos recogidos en la Figura 8 donde se exponen los costes asociados con la evolución del precio de molienda empleado con ambos materiales.

En el apartado de costes fijos, seguiríamos teniendo un claro ahorro en el proceso SHS, dado que la inversión en el sistema de nitruración así como el consumo energético del mismo no existiría.

Un análisis paralelo de la producción de AlN TABLA VIII, nos muestra las mismas tendencias que en el Si_3N_4 , con una distribución de costes casi paralela, salvo un incremento considerable en el capital invertido en equipamiento, al incluirse un aparato de HOT-PRESS destinado al proceso de densificación del material.

Cuando lo producido es AlN, los costes por etapas están mas igualados para ambos métodos de síntesis. Es la inversión en un equipo de prensado en caliente par el procesamiento del polvo SHS, el que eleva considerablemente los costes par esta ruta. El ahorro neto por Kg producido ha sido de 2.16 \$/Kg,

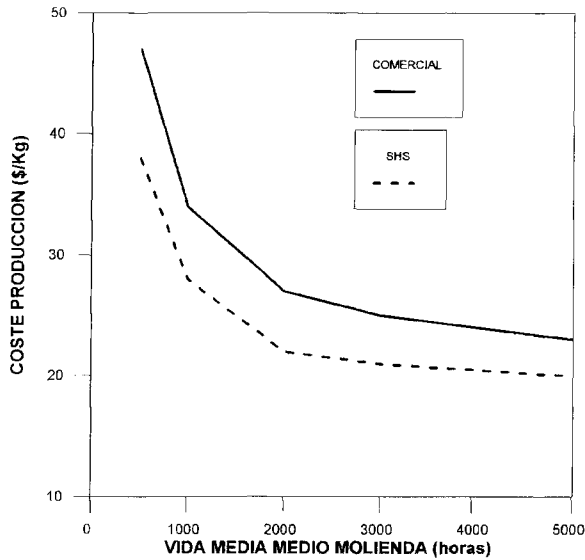


Fig. 6: Evolución de los costes de producción con la vida media del medio de molienda.

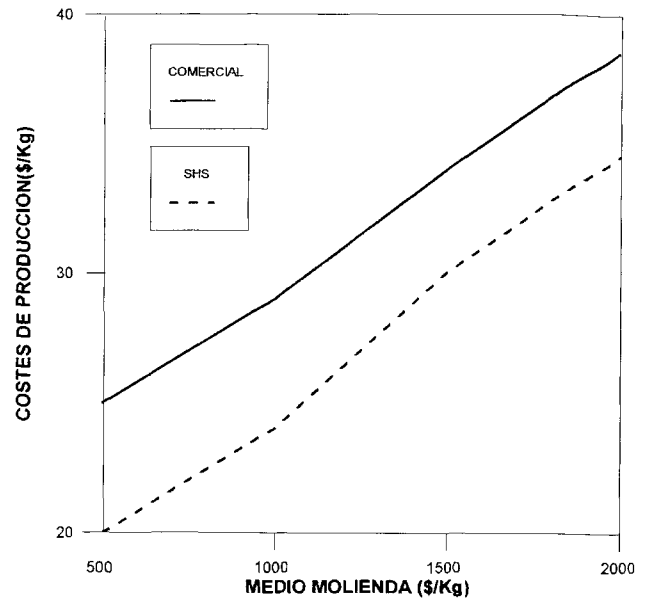


Fig. 8: Influencia en los costes de producción del precio del medio de molienda utilizado.

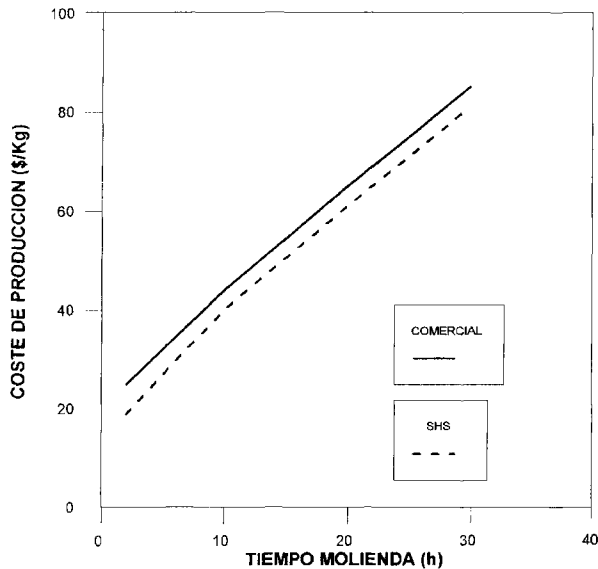


Fig. 7: Evolución de los costes de producción con el tiempo de molienda.

suponiendo un 8 % mas barato la síntesis de AlN en el caso de la ruta SHS que la ruta comercial.

7. CONCLUSIONES

Las reacciones de auto combustión, se han conseguido controlar desde un punto de vista tecnológico y se las conoce

TABLA VIII: COSTES DE PRODUCCION PARA Si₃N₄ y AlN

CATEGORIA	COMERCIAL		SHS	
	\$/Kg	%	\$/Kg	%
Materias primas	8.17	32.02	8.17	34.94
Costes fijos	6.70	26.24	4.60	19.66
Utilidades	1.85	7.23	1.81	7.72
Material desechable	7.36	28.81	7.36	31.45
Mano de obra	1.46	5.70	1.45	6.22
Totales	25.54	100	23.39	100

como procesos SHS. El desarrollo de estos procesos permite la síntesis de polvos y productos en condiciones muy beneficiosas desde un punto de vista económico.

Como resumen de las singularidades propias de la tecnología SHS se pueden enunciar las siguientes:

- * Capacidad de la utilización eficiente de energía liberada en la reacción.
- * Productos resultantes purificados.
- * Requerimientos energeticos reducidos para la obtención de materiales y piezas finales densificadas.
- * Simplicidad y velocidad en la producción de polvos y materiales cerámicos.
- * Obtención de polvos activados de difícil obtención por otras vías.

Existen diversos grupos en el mundo trabajando en diversos campos de la tecnología SHS. En España, el denominado proyecto PROMETHEUS, en el que colaboran diversas industrias y organismos públicos, tiene como objetivo el desarrollo a nivel de producción de la tecnología SHS para la obtención de polvos cerámicos especiales.

8. NOMENCLATURA

Dado lo peculiar del proceso S.H.S., resulta útil definir algunos de los parámetros que intervienen en el mecanismo de reacción [4]. Posteriormente se podrá entender la influencia de las distintas variables sobre los resultados en el proceso de síntesis.

- H_T^r ———> Entalpía de reacción a la temperatura T.
- T_{ad} ———> Temperatura adiabática del sistema.
- T₀ ———> Temperatura inicial del sistema.
- T_m ———> Temperatura de fusión de un determinado compuesto.
- T_b ———> Temperatura de ebullición de un determinado compuesto.
- C_p ———> Capacidad calorífica de la mezcla de reactivos.

REFERENCIAS

1. J. W. McCauley, «An Historical and Technical Perspective on SHS». *Ceramics Engineering Science Proceedings* ,11 [9-10] pp,1137-1181 (1990).
2. A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya, « Self-Propagated High Temperature », *Dokl., Akad. Nauk. SSSR. Vol. 204, (Nº 2) 1972 p. 429-432.*
3. A.G. Merzhanov, *Theory of Gasless Combustion. Arch. Procesow. Splania, vol 5 (Nº1), 1974, p. 17-39.*
4. A.G. Merzhanov, *Self-Propagating High-Temperature Synthesis: Twenty Years of Search and Findings, Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials, Z.A. Munir and J.B. Holt, Ed. VCH Publishers, 1990 p. 1-54.*
5. A.G. Merzhanov «Fizik. Khim. Soverem. Problem. (1983),7».
6. J. Subrahmanyam, M. Vijayakumar, « Review Self-Propagating High-Temperature Synthesis», *Journal of Materials Science* 27 (1992) 6249-6273.
7. K. Hirao, M.Koizumi, Y. Miyamoto, « Combustion Reaction characteristics in the Nitridation of Silicon», *Advanced Ceram. Materials* 2[4]780-783 (1987).
8. Y.S. Naiberdenko, V.I. Itin, *Comb. Explos. Shock, Waves USSR* 11(1975)293.
9. A.R. Serkiyan, S.K. Dolukhanyan, I.P. Borovinskaya, *Sov. Pow. Met. Met. Cer.* 17 (1978) 424.
10. Y.Miyamoto, K. Tanihata, Y. Matsuzaki, X. Ma, «HIP in SHS -technology», *International Journal of Self-Propagating High Temperature Synthesis, Vol 1 Nº 1* 1992.
11. K. Hirao, Y. Miyamoto, M. Koizumi, « Combustion Synthesis of Nitride Powders under High Nitrogen Pressure», *Advances in Ceramics, V 21: Ceramic Powder Science.*
12. Xianfeng Ma, K. Tanihata, Y. Miyamoto, « A New Route for New Composites : Gas-Pressure Combustion Sintering», *Proc. of the 1º International Symposium on the Science of Engineering Ceramics. October 21-23 Koda, Japan, 1991.*
13. M.Ohyanagi, M.J.Koizumi, Y. Miyaji, H. Izawa, N.Inumaru, «SiC Coating on Carbon Block by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis Method», *Journal of Materials Science Letters* 12 (1993) 513-515.
14. N. Arul Dhas & K.C. Patil, « Combustion Synthesis and Properties of Zirconia-Alumina Powders», *Ceramics International* 20 (1994) 57-66.
15. J. Zeng, Y. Miyamoto, O. Yamada, « Combustion Synthesis of SiAlON Powders ($Si_{6-z} Al_z O_z N_{8-z}$; Z= 0.3,0.6)», *J. Am. Ceram. Soc.*73 [12] 3700-3702 (1990).
16. T.Tsuchida, T.Hasegawa, M.Inagaki, « Self-Combustion Reactions induced by Mechanical Activation: Formation of Aluminum Nitride from Aluminum-Graphite powder mixture», *J.Am.Ceram.Soc.* 77[12]3227-31(1994).
17. L. Stobierski, E. Ermer, R. Pampuch & J. Lis, « Supersaturated Solid Solutions of Boron in SiC by SHS», *Ceramic International* 19 231-234 (1993).
18. Y.Talima , W.D. Kingery , J. Amer. Ceram. Soc. 65(1982) C27-9.
19. R.Pampuch, L.Stobierski, J.Lis & M.Raczka , *J.Am.Ceram.Soc.* 72C 1434-5 (1989).
20. « Soviet SHS Technology: A Potential U.S. Advantage in Ceramics», *Ceram. Bull. V 68 Nº 6, 1165-1167, (1989).*
21. L.Wang, M.R.Wixon, L.T.Thompson. «Structural and Mechanical Properties of TiB₂ and TiC prepared by Self-Propagating High-Temperature Synthesis/Dynamic Compaction», *Journal of Material Science* 29(1994) 534-543.
22. X. Ma, K. Tanihata, Y. Miyamoto, « A new route for new composites: Gas-Pressure Combustion Sintering», *Proc. of the 1º International Symposium on the Science of Engineering Ceramics. October 21.23 Koda, Japan, 1991.*
23. M. Ohyanagi, M. Koizumi, O. Yamada, I. Matsubara, « Production of Superconducting NbN Thin Plate and Wire by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis Method», *Journal of Materials Science Letters* 12 (1993) 500-501.
24. J.W. McCauley, «An Historical and technical Perspective on SHS», *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 11[9-10] p. 1137-1181 (1990).
25. O.Odawara, J. Ikeuchi, *Jpn. Inst. Metals Sendai* 45 (1981)316.
26. T.Tsuchida, T.Hasegawa, M.Inagaki, « Self-Combustion Reactions induced by Mechanical Activation: Formation of Aluminum Nitride from Aluminum-Graphite powder mixture», *J.Am.Ceram.Soc.* 77[12]3227-31(1994).
27. K. A. Golubtnikov, G.C. Stangle, R.M. Spriggs, « The Economics of Advanced Self-Propagating High-Temperature Synthesis Materials Fabrication». *Am.Ceram.Soc.Bull. Vol 72[12]1993.*
28. K.A. Golubtnikov, G.C. Stangle, R.M. Spriggs, «Cost Performance Goals for Advanced SHS Materials», *International Journal Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Vol 1 Nº2* 1992.

Recibido: 12-9-95.

Aceptado: 10-11-95.

Caracterización eléctrica de FeNbO₄

M. A. TENA, G. GARCIA-BELMONTE, J. BISQUERT

Departament de Ciències Experimentals; Universitat Jaume I, 12080 Castelló, Espanya

M. T. COLOMER Y J. R. JURADO

Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Madrid, España

En este artículo se presentan los resultados de la caracterización eléctrica del compuesto FeNbO₄ con estructura ortorrómbica. El material se preparó por diferentes vías: la vía cerámica convencional y la vía sol-gel (gel polimérico y gel coloidal). Se han efectuado medidas de impedancia compleja en aire y se ha establecido un circuito equivalente que ajusta correctamente los resultados experimentales. Estas medidas, junto con las curvas características I-V, apuntan la existencia de una resistencia de interior de grano (*bulk*) muy pequeña, que se estabiliza con la temperatura, y asimismo la existencia de una gran resistencia debida a fenómenos interfaciales en el contacto metálico.

Palabras clave: Niobato de hierro, inmitancia compleja, caracterización eléctrica, procesamiento cerámico y sol-gel.

Electrical characterization of FeNbO₄

In this paper, results on the electrical characterization of the compound FeNbO₄ (with orthorhombic structure) are reported. Different synthesis routes, ceramic and sol-gel (colloidal and polymeric) were used. The complex plane impedance analysis was applied to the impedance measurements, and an equivalent circuit that fits correctly the results was established. These measurements, together with those yielding the I-V characteristics curves, indicate the existence of a very low bulk resistance, that, according to a typical semiconductor response, achieves, at a certain temperature, a stable value with respect to the temperature. Also, a large electrical resistance was noted, and it was ascribed to an interfacial effect in the metal contact.

Keywords: Iron-niobate, complex immitance, electrical characterization, ceramic and sol-gel processing.

1. INTRODUCCION

Algunos óxidos mixtos de fórmula ABO₄, que contienen metales de transición (como en el caso A = Fe) son semiconductores, debido fundamentalmente a la existencia de distintos estados de oxidación en dichos elementos, dando lugar a electrones que pueden ocupar fácilmente a la banda de conducción. Así ocurre en el material que tratamos en este estudio, en el que presentamos los resultados acerca de la síntesis y caracterización eléctrica del compuesto FeNbO₄ con estructura ortorrómbica. Este trabajo es parte de una investigación general de disoluciones sólidas con interés en varias aplicaciones (sensores de oxígeno; vidriados de recubrimiento de aislantes de alto voltaje; catalizadores de eliminación de gases tóxicos en procesos industriales).

El objetivo de la investigación es la aplicación de técnicas eléctricas (inmitancia compleja y curvas características I-V, en función de la temperatura) para determinar los mecanismos de conducción y las características microestructurales del material. Como resultados preliminares dentro de la investigación general, presentamos en este trabajo el circuito equivalente que describe la respuesta eléctrica de las muestras y las curvas características I-V, así como la discusión del origen físico de algunos de los comportamientos que se observan en el experimento.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se preparó el compuesto FeNbO₄ por los métodos cerámico y sol-gel.

Mediante el método cerámico, se mezclaron las cantidades adecuadas de Nb₂O₅ (BDH) del 99,5% y Fe₂O₃ (Panreac) del 99,5% de riqueza. La mezcla se homogeneizó con acetona en un molino planetario durante 20 minutos, eliminando posteriormente la acetona por evaporación, y secando el polvo en estufa.

Mediante el método sol-gel se prepararon dos tipos de geles: gel coloidal y gel polimérico. Se utilizaron TiCl₄ (Merck), NbCl₅ (Merck) y FeCl₃·6·H₂O (Panreac) como materiales de partida para los geles coloidales e isopropóxido de Ti(IV) (Janssen), de riqueza 98%, NbCl₅ (Merck) de calidad analítica y Fe(III) acetilacetato (Merck) >98% para los geles poliméricos.

En la vía gel coloidal se dispersó NbCl₅ en agua con agitación continua y se añadieron TiCl₄ y FeCl₃·6·H₂O a la suspensión a 70 °C. Posteriormente se añadió poco a poco una disolución de hidróxido amónico hasta la gelificación (pH = 5-6). El gel obtenido se secó en lámpara infrarroja.

Para la obtención del material por vía gel polimérico, a una disolución de NbCl₅ en etanol, mantenida en reflujo a 70 °C durante 15 horas, se añadió acetilacetato de Fe(III) mante-

niendo el reflujo a 70 °C durante 24 horas y acidificando con HNO₃ 3M. Posteriormente se añadió el isopróxido de Ti(IV) manteniendo la mezcla en reflujo durante 6 días con agitación continua. Las relaciones molares utilizadas fueron: H₂O/isopróxido de Ti(IV) 1,5:1 y H⁺/isopropóxido de Ti(IV) 0,09:1. El material obtenido por esta vía se secó lentamente en un recipiente sellado con una película plástica. Esta película se perforó con una aguja para controlar la velocidad de evaporación del disolvente.

Los diferentes polvos así obtenidos se colocaron en crisoles refractarios y se calcinaron a temperaturas entre 300 y 1.000 °C, manteniendo cada temperatura durante 12 horas. Con las muestras policristalinas calcinadas se prepararon pastillas (con 0,8 cm. de diámetro y un espesor entre 2 y 5 mm.) que fueron sinterizadas durante 2 horas a temperaturas entre 1.400-1.450 °C, teniendo en cuenta los datos de la literatura¹ (diagrama de fases), y de acuerdo con los resultados obtenidos por microscopía de calefacción. Se examinaron los materiales resultantes mediante un difractor (Philips) y se determinaron los parámetros de red. La densidad se sitúa en el intervalo del 93-95%.

Las muestras fueron electrodadas empleando platino, sintetizando a 800 °C/2 horas, y en algunos casos oro (800 °C/2 h.) y plata (100 °C/24 h.), a fin de observar el efecto de la dispersión de la función de trabajo para cada contacto y su implicación en la medida eléctrica concreta.

Para las medidas de inmitancia compleja se empleó un analizador de frecuencia (HP-4192A), en el rango de frecuencias entre 10-10⁷ Hz. Las curvas características I-V se obtuvieron con una fuente Keithley 228A y un multímetro HP-34401A. Las muestras se colocaron en un horno regulado mediante un controlador de temperatura, y se analizaron en el rango de temperaturas comprendido entre 20 y 800 °C, a presión atmosférica.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X realizados indican la presencia de FeNbO₄ (ortorrómbico) como fase única a partir de 1.000 °C. La fase ortorrómbica se mantiene en las muestras sinterizadas a 1.400-1.450 °C, no detectándose fase rutilo en ninguna de ellas.

3.2. Caracterización microestructural por inmitancia compleja

Los resultados de las medidas de impedancia compleja muestran que, en una primera aproximación, la forma de los gráficos de IC es similar para todas las muestras, independientemente del método de preparación, si el material eléctrico es el mismo. Lo mismo ocurre con los valores de la resistencia total (corte del gráfico de IC con el eje real, a baja frecuencia), como se comprueba en el gráfico de la Fig. 1, donde mostramos los valores de conductividad total, para muestras preparadas por los tres métodos indicados anteriormente, en el intervalo de temperatura entre 25 y 300 °C. Dada esta similitud, en lo que sigue analizamos con detalle los resultados de IC de una de las muestras, dejando para un futuro trabajo el estudio sistemático de los valores resultantes del ajuste de los gráficos correspondientes a muestras preparadas por los diferentes métodos.

Mediante un método de mínimos cuadrados no lineal se ha

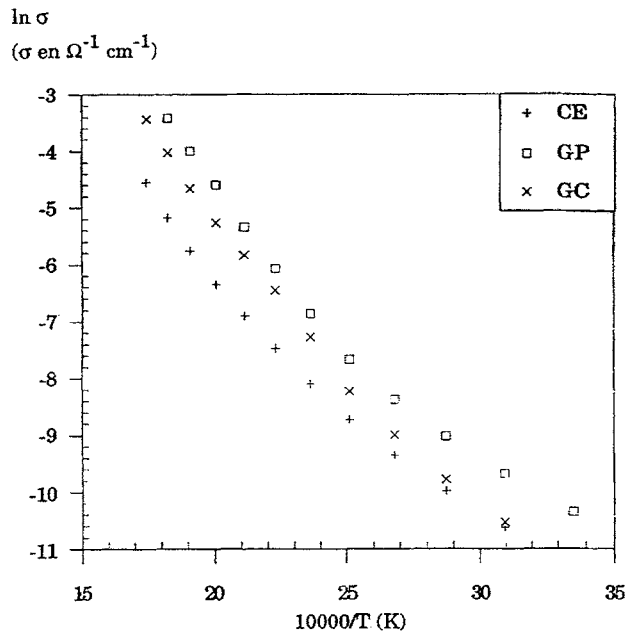


Fig. 1: Representación de los valores de la conductividad total en aire de muestras preparadas por vía cerámica (CE), gel polimérico (GP) y gel coloidal (GC), en función de la temperatura.

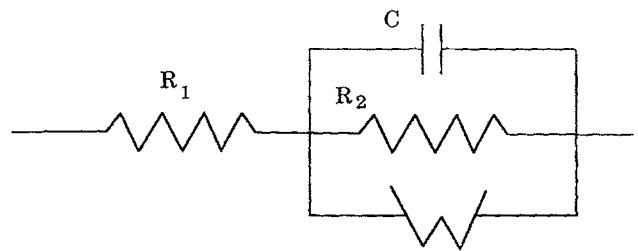


Fig. 2: Circuito equivalente.

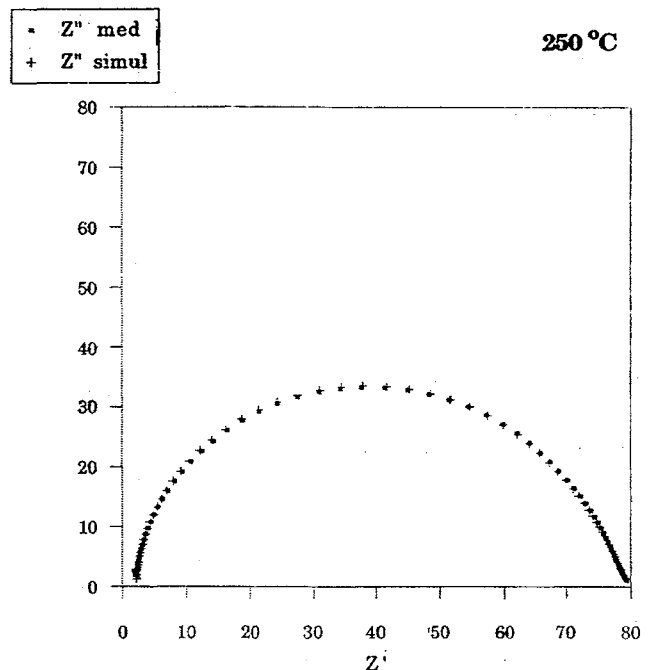


Fig. 3: Diagrama Cole-Cole de la medida de impedancia compleja para la muestra preparada por el método de gel coloidal, con electrodos de platino.

encontrado que los valores de impedancia del circuito de la Fig. 2 ajustan con gran exactitud los gráficos experimentales de IC de las muestras electrodadas con platino. En la Fig. 3 se muestran los valores de impedancia compleja de la muestra preparada mediante el método de gel coloidal, con electrodos de platino. Indicamos, superpuestos, los puntos experimentales y el resultado de una simulación con el circuito de la Fig. 2, con valores óptimos de los parámetros según el resultado del ajuste no lineal. En la Fig. 4 se muestra el bode de impedancia de los mismos datos, y su simulación con el circuito equivalente, para confirmar la bondad del ajuste.

Se observa, en la Fig. 3, que la parte de baja frecuencia se desvía de un semicírculo perfecto; de ahí que sea necesario el subcircuito en paralelo (R₂CW) en lugar de un simple (RC) para ajustar los datos. La impedancia de Warburg da cuenta de esta distorsión.

Para identificar el origen físico de las diferentes contribuciones al circuito equivalente, se han efectuado medidas preliminares con diferentes electrodos que muestran que los elementos R₂ y W deben asociarse a la interfase metal-semiconductor, puesto que estos dos elementos experimentan modificaciones drásticas cuando se cambia el material de electrodo, mientras que la modificación consiguiente del resto de elementos es pequeña.

La representación en la Fig. 5 pone de manifiesto que la conductividad superficial debida a R₂ está activada térmicamente. Los puntos, en representación logarítmica, siguen aproximadamente una recta entre 100 y 425 °C. La energía de activación que se deduce del ajuste lineal es de 0,42 eV.

Son elementos típicos de fenómenos de interfase en semiconductores tanto la capacidad pura como el elemento difusivo de Warburg que aparecen en el circuito equivalente.

El desplazamiento del corte a alta frecuencia en la Fig. 3 es debido a la pequeña resistencia R₁. Esta se ha asociado al interior de material, sin que sea posible separar, de la medida eléctrica, las diferentes fases (grano, borde de grano...). Esta resistencia tiene el comportamiento con la temperatura que se muestra en la Fig. 6: decrece paulatinamente, hasta estabilizarse a unos 250 °C. Este fenómeno es característico de los semiconductores extrínsecos (como el que consideramos aquí), y puede deberse tanto a una estabilización del número de portadores (si aún no se ha activado suficientemente la generación de portadores intrínsecos) como a una estabilización del valor de la movilidad².

Se han efectuado medidas de corriente/tensión en dc, cuyas curvas características a diferentes temperaturas se presentan en la Fig. 7 para la muestra preparada por el método cerámico, con electrodos de platino. Las curvas I-V sugieren un fenómeno de avalancha en el contacto. Presentan una zona lineal (óhmica) a bajo voltaje, que no se aprecia en la Fig. 7. Las resistencias que se obtienen a partir de la pendiente de la curva en esta zona, a cada temperatura, coinciden aproximadamente con los resultados de impedancia compleja (en cuyo caso se determina por el valor del corte con eje real a baja frecuencia). Asimismo, dichas resistencias están activadas térmicamente.

4. CONCLUSIONES

Se preparó el material FeNbO₄ por los métodos cerámico y sol-gel (mediante gel coloidal y gel polimérico). Las muestras policristalinas calcinadas se sintetizaron, a temperaturas entre 1.400 y 1.450 °C, en pastillas que posteriormente se electrodaron con platino, oro y plata.

Las medidas de impedancia compleja ponen de manifiesto que la respuesta eléctrica de las muestras preparadas por los

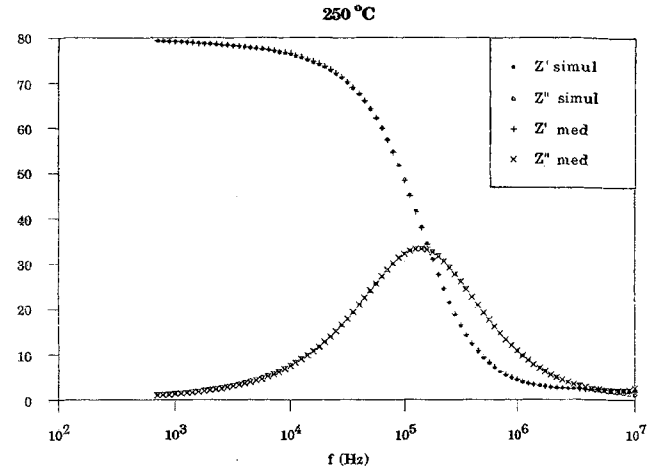


Fig. 4: Bode de impedancia de la medida de impedancia compleja para la muestra preparada por el método de gel coloidal, con electrodos de platino (datos de la Fig. 2).

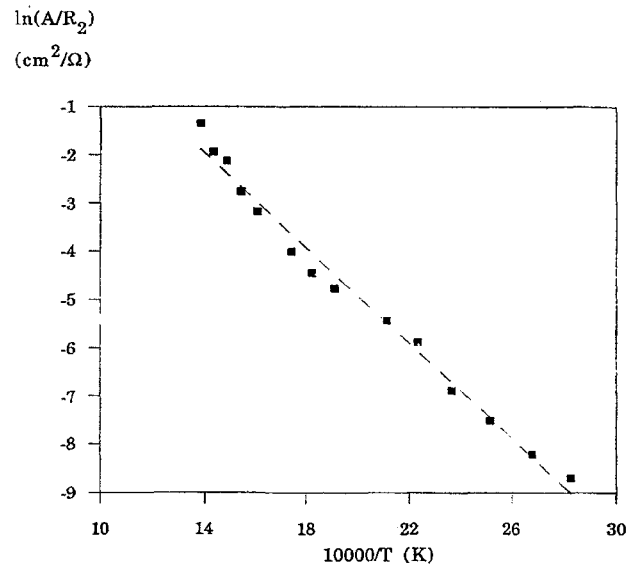


Fig. 5: Representación logarítmica de la resistencia R₂ de la Fig. 2, según los resultados del ajuste no lineal, frente a la temperatura. La recta de ajuste permite establecer una energía de activación de 0,42 eV.

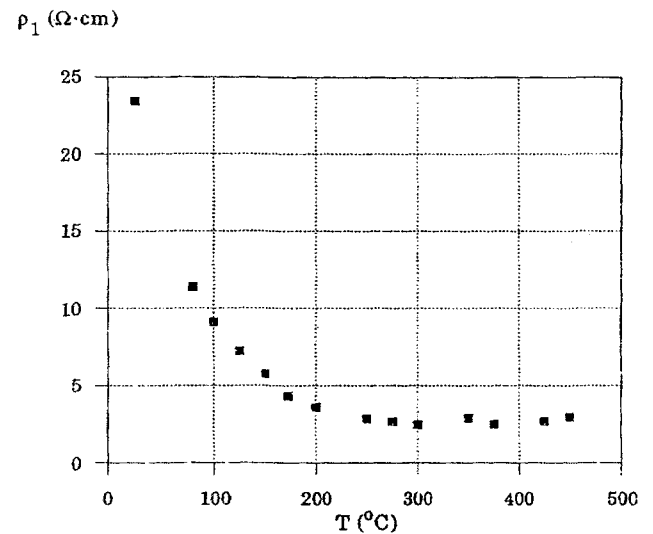


Fig. 6: Representación de la resistividad asociada a la resistencia R₁ (Fig. 2), según los resultados del ajuste no lineal, en función de la temperatura.

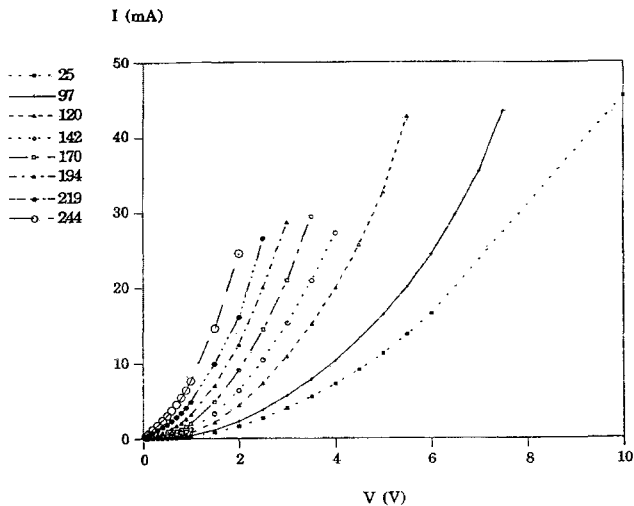


Fig. 7: Curva característica I-V de la muestra preparada por el método cerámico, con electrodos de platino.

tres métodos señalados es muy similar. Sin embargo, aparecen diferencias notables al variar el material electrodico en una misma muestra, lo que indica que el contacto metálico es determinante en el comportamiento eléctrico de las pastillas.

Se ha encontrado un circuito equivalente que ajusta con mucha exactitud los datos de impedancia compleja. Aparece una pequeña resistencia de *bulk*, que se estabiliza, respecto de la temperatura, a partir de 250 °C. La interfase metal-semiconductor presenta una gran resistencia eléctrica, que puede asociarse a una barrera de potencial en la interfase, un comportamiento capacitivo (probablemente asociado a una zona evacuada de portadores adyacente a la interfase), así como fenómenos difusivos a baja frecuencia.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado en parte por la Fundació Caixa-Castelló. ♦

BIBLIOGRAFIA

1. R. S. Roth and J. C. Warring. «Ixiolite and other polymorphic types of FeNbO₃». *The American Mineralogist* 49 242-246 (1964).
2. G. Roberts, N. Apsley and R. W. Munn. «Temperature Dependent Electronic Conduction in Semiconductors» *Phys. Rep.* 60 59-150 (1980).

Recibido: 21-10-94

Aceptado: 1-2-95

Relación de revistas recibidas regularmente en la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

- ◆ Acta Geológica Hispánica
- ◆ Afinidad
- ◆ Anales de Química
- ◆ Analytical Chemistry
- ◆ Arquitectos
- ◆ Boletín Geológico y Minero
- ◆ British Ceramic Transactions
- ◆ Bulletin of the American Ceramic Society
- ◆ Casastile
- ◆ Cemento-Hormigón
- ◆ Ceramic Abstracts
- ◆ Ceramic Review
- ◆ Cêramica
- ◆ Cerámica Acta
- ◆ Cerámica Información
- ◆ Cerámica y Cristal
- ◆ Cêramicas
- ◆ Ceramics Japan
- ◆ Ceramics Silikat
- ◆ CIC Información. Revista de la Construcción
- ◆ CIC Información. Vidrio
- ◆ Comercio Industria
- ◆ Correo de la Construcción
- ◆ Equipos Productos Industriales
- ◆ Faenza
- ◆ Glass
- ◆ Glass Physics and Chemistry
- ◆ Glass Review
- ◆ Glass Technology
- ◆ Glastechnische Berichte
- ◆ Glasteknisk Tidskrift
- ◆ Global Ceramics Review
- ◆ Industrials Minerals
- ◆ Informática y Automática
- ◆ Interceram
- ◆ Journal of the American Ceramic Society
- ◆ Journal of the Canadian Ceramic Society
- ◆ Journal of the Ceramic Society of Japan
- ◆ Journal of the European Ceramic Society
- ◆ Keramische Zeitschrift
- ◆ L'Industrie Céramique
- ◆ La Brocha
- ◆ La Céramique Moderne
- ◆ Le Vide. Les Couches Minces
- ◆ Mapfre Medicina
- ◆ Mapfre Seguridad
- ◆ Materialy Ogniotrwale
- ◆ Mundo Cerámico
- ◆ Ogneupory
- ◆ Optica Pura y Aplicada
- ◆ Política Científica
- ◆ Powder Metallurgy International
- ◆ Química e Industria
- ◆ Químicos del Sur
- ◆ Reports Gov. Ind. Research Inst., Nagoya
- ◆ Revista de Construcción
- ◆ Revista de Metalurgia
- ◆ Revista de Vidrio Plano
- ◆ Silicates Industriels
- ◆ Sklář a Keramik
- ◆ Smalto e Smaltadura-Tecnologia e Mercati
- ◆ Steklo i Keramika
- ◆ Tableware International
- ◆ The Vitreous Enameller
- ◆ Tile and Brick
- ◆ Une
- ◆ Verre. Bulletin d'information
- ◆ Vidrio Latinoamericano
- ◆ Vitriotecnia
- ◆ World Ceramics Abstracts
- ◆ Zeiss Information with Jena Review
- ◆ Ziegelindustrie International

Vocabulario para la Industria de los Materiales Refractarios

ISO/R 836-1968

190 páginas, 50 figuras

Precio:

Socio 4.500 ptas.

No socios 6.000 ptas.



- I. Terminología general.
- II. Materias primas y minerales.
- III. Fabricación.
- IV. Tipos de refractarios.
- V. Los hornos y la utilización de productos refractarios:
 - Metalurgia.
 - Industria del coque y gas.
 - Generadores de vapor. Calderas.
 - Industria vidriera
 - Cales y cementos.
 - Cerámica.
- VI. Características y métodos de ensayo:

- *Contiene cuatro índices alfabéticos en castellano, francés, inglés y ruso; con un código numérico que permite la localización de cada uno de los términos en los otros tres idiomas.*
- *Incorpora más de 1.100 términos relativos a la industria de refractarios e industrias consumidoras.*

Materiales Refractarios y Siderurgia

160 páginas

Precio:

Socio 4.500 ptas.

No socios 6.000 ptas.



I. Experiencias y perspectivas de la utilización de materiales refractarios en la industria siderúrgica.

- D. *Ernesto Badía Atucha*, Jefe de obras y refractarios de Altos Hornos de Vizcaya, y D. *Ignacio Larburu Ereño*: Refractarios para hornos altos en AHV.
- D. *Gabino de Lorenzo* y D. *Francisco Egea Molina*: Revestimientos refractarios en horno alto de Ensidesa.
- D. *Jesús María Valerio*, de S.A. Echevarría: Cucharas de tratamiento secundario de acero.
- D. *Jesús Valera*, Ensidesa-Veriña: Evolución de la duración de revestimientos en las acerías de Ensidesa.
- D. *J.A. Pérez Romualdo*, Jefe de colada continua de Altos Hornos del Mediterráneo: Refractarios en cucharas de acero y colada continua de slabs.

II. Investigaciones en el campo de materiales refractarios en el Instituto de Cerámica y Vidrio.

- Prof. Dr. *Salvador de Aza*, Director del ICV: El Instituto de Cerámica y Vidrio. Estructura y objetivos.
- D. *Emilio Criado Herrero*: El sector español de refractarios y la industria siderúrgica. Evolución y perspectivas.
- Dr. *Francisco José Valle Fuentes*: Tendencias en el análisis de materiales refractarios.
- Dr. *Serafín Moya Corral*: Materiales cerámicos tenaces basados en mullita-circón.
- Dra. *Pilar Pena Castro*: Materiales refractarios basados en circón.
- D. *Angel Caballero Cuesta*: Evolución de las propiedades refractarias y termomecánicas de las bauxitas.
- Dr. *Rafael Martínez Cáceres*: Cementos refractarios.

■ La reserva de ejemplares y los pedidos deben dirigirse a:

Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.

Ctra. Antigua de Valencia, Km. 24,300. 28500 Arganda del Rey (Madrid)

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio
INSTRUCTIONS FOR PAPERS

SUBMISSION OF PAPERS

The original paper and two copies, as well as a copy on computer diskette, should be sent to: Redacción del Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, antigua Carretera de Madrid-Valencia, Km. 24,300, 28500 Arganda del Rey, Madrid.

1. TITLE

It should be as concise as possible and accurately reflect the contents of the publication. In case the article is to be published in separate numbers or sections, each part, apart from the title, ought to bear an additional subheading.

2. AUTHORS

Underneath the title author's (author's) full name(s) will be indicated, as well as the name of the institution where the research was conducted.

3. ABSTRACT

The text will be preceded by a short summary or abstract, no longer than 200 words, indicating briefly but clearly the aims and purpose of the research, the methodology used and the results obtained.

4. KEY WORDS

The abstract should be followed by a maximum of five key words accurately describing the paper contents.

5. TEXT

The text will be submitted in Spanish or English, typewritten with double line spacing and using the front page only, the page being adjusted to UNE Standard A4 (21 x 29,7 cm) with a 2-3 cm left hand margin.

The total length of the article should not exceed 12 pages of the specified format. In case this length is surpassed, the publication has to be broken down into two or more parts.

For greater ease of comprehension and orderly presentation, it is recommended to structure the text into logical sections provided with a short heading and sequential numbering in arabic figures. Such sections may have any number of subsections or chapters, identified according to the example below:

1. INTRODUCTION

2. EXPERIMENTAL

2.1. Identification of raw materials

2.1.1. CHEMICAL ANALYSES

2.1.1.1. Granulometry

The text should be condensed to a maximum, avoiding unnecessary descriptions and superfluous experimental detail, as well as procedural explanations described elsewhere, so that a simple quote of the bibliographical reference is sufficient.

The use of symbols, abbreviations or acronyms of physical magnitudes should follow the International Unit System.

6. TABLES, GRAPHS AND PHOTOGRAPHS

Tables and figures (graphs and photographs) have to adjust in any case to the scope and requirements of the research reported. However, the number of these illustrations should be reduced to the necessary minimum.

Unless to the detriment of clarity, it is recommended to juxtapose graphs referring to the same representational system. Except for exceptional cases, tables and graphs should not be used simultaneously to represent identical data.

Tables will be numbered in Roman figures and provided with a short legend.

They will be presented on separate sheets at the end of the article.

Figures (graphs and photographs) will be numbered correlatively and in the order of quotation in the text. The legends to the figures should in themselves suffice to explicate their contents. According to their numbering, they will be added on a separate sheet at the end of the text, together with the tables.

Tables as well as figures will have to be expressly mentioned in the text, indirect reference does not qualify for inclusion in the publication.

The author will indicate on the left hand margin the approximate and desired site of incorporation into the text for each table or figure. Definitive incorporation will, however, depend on composition and setting.

Graphs and drawings should be presented on separate sheets as camera-ready originals or with quality enough to ensure clear reproduction.

The permissible width of figures and tables is that of a column (8,2 cm), only in exceptional cases a double column (17 cm) can be admitted. If it is desired to differentiate several curves in one and the same graphic, differentiation will be made by means of a fat black line, dotted line and a line consisting of dots and dashes.

Graphical representation of experimental findings will be indicated by means of symbols ○ ● □ ■ △ ▲ in the preferential order mentioned in the text.

Photographs will be supplied in black and white and on glossy paper, minimum dimensions 9 x 12 cm, indicating, where required, the graphical scale reference.

In order to allow for easy identifications of this material, each item will be marked in pencil and on the margining (photographs on the verso) with its current number, the name of the author and an abridged reference to the title.

7. REFERENCES

References (as well as footnotes) should be listed in the order in which they appear in the paper. The order numbers in the text should be in brackets.

All references should be listed together on a separate page. References to periodical papers must include the authors' names, paper title, periodical title, volume number, page range and year (as applicable). Papers from proceedings should include, apart from the author's names and the title of the paper, the location and date of the meeting, name and location of the publisher and the year of publication. Book references should include authors' names, chapter/section title, page range, book title, editors' names, publisher's name registration, the title of the patent, country, number and date.

When original titles are written with non-latin letters, the title should be translated into Spanish and followed by indication of the original language between brackets.

Formats of typical references are as follows:

1. D.P.H. Hasselman. «Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics». *J. Am. Ceram. Soc.* **52** [11] 600-604 (1969).
2. J.M. Fernández Navarro. «Fundamentos de la fabricación del vidrio», pp. 127-329 en *El Vidrio*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid (España) 1991.
3. K.T. Faber. «Microcracking Contributions to the Toughness of ZrO₂ Based Ceramics», pp. 293-305 en *Advances in Ceramics vol. 12: Science and Technology of Zirconia II*, Second International Conference on the Science and Technology of Zirconia (Zirconia'83), Stuttgart (Alemania), Junio 1983. Ed. N. Claussen, M. Rhule, A.H. Heuer, The American Ceramic Society Inc., Columbus, Ohio (USA) 1984.
4. E.W. Babcock, R.A. Vascik. Libbey-Owens-Ford Glass Co. «Glass Sheet Support Frame». USA num. 334765 (17-10-1967).

8. GALLERY PROOFS

The authors will receive the respective printer's slips for proof reading, which are expected to be returned within one week. After this time, the gallery will be proofed by the Bulletin's editorial staff with no liability for errata remaining in the text.

Upon gallery proofs, no modifications of the original text can be accepted, unless the author bears the charges.

9. REPRINTS

The authors will receive, free of charge, 25 reprints plus a copy of the issue in which the article is published. Additional reprints may be ordered at the current price scales.

10. REVIEW AND PUBLISHING

The Editorial Committee will select two reviewers for any original manuscript received and will return to the authors the reviewer's comments, recommending to introduce the suggested changes.

Only original manuscripts will be accepted.

When your paper has been refereed, revised if necessary and accepted, send a disk containing the final version with the final hard copy. Make sure that the disk and hard copy match exactly. Instructions will be supplied once a manuscript has been reviewed and accepted.