



UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA INDUSTRIAL

TESIS DOCTORAL

**CIRCONA ESTABILIZADA CON ITRIA:
OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN**

ANGEL JAVIER VILLAVIEJA URZAINQUI

MÁLAGA, OCTUBRE 2015



Publicaciones y
Divulgación Científica

AUTOR: Ángel Javier Villavieja Urzainqui

 <http://orcid.org/0000-0001-6743-264X>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): riuma.uma.es



UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA INDUSTRIAL

TESIS DOCTORAL

**CIRCONA ESTABILIZADA CON ITRIA:
OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN**

ANGEL JAVIER VILLAVIEJA URZAINQUI

MÁLAGA, OCTUBRE 2015

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

Departamento de Ingeniería Civil, de Materiales y Fabricación

Tesis Doctoral

CIRCONA ESTABILIZADA CON ITRIA: OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN

Autor:

ANGEL JAVIER VILLAVIEJA URZAINQUI

Ingeniero Industrial por el Centro Politécnico Superior de la Universidad de Zaragoza

Directora:

D^a. MARÍA BELÉN MORENO MORALES

Tesis doctoral presentada en la
**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES de la UNIVERSIDAD DE MÁLAGA**
Para la obtención del Grado de Doctor

MÁLAGA, OCTUBRE 2015

D^a. María Belén Moreno Morales, Profesora titular de Universidad de la Universidad de Málaga, como Directora de la Tesis Doctoral

"CIRCONA ESTABILIZADA CON ITRIA: OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN"

Presentada por **D. Angel Javier Villavieja Urzainqui**

En la ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES de la UNIVERSIDAD DE MÁLAGA para la obtención del Grado de Doctor,

Hace constar que dicha tesis cumple las condiciones necesarias para su defensa ante el tribunal que designe la Comisión de Doctorado de la Universidad de Málaga.

En Málaga, a 30 de Octubre de 2015

Fdo. D^a. María Belén Moreno Morales

A Manuel, Lucía y Pilar

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a D^a. María Belén Moreno Morales, directora de esta tesis doctoral sus opiniones técnicas y científicas que han sido muy importantes para la redacción de esta tesis, así como sus consejos, comprensión y motivación.

Del mismo modo, no me puedo olvidar del apoyo recibido por D. José Pascual Cosp, con el que empecé los trabajos que han dado lugar a esta tesis doctoral, su amplio conocimiento de los materiales, sus consejos para la ejecución de las líneas de investigación que se han realizado, así como por su calidad humana la cual ha dejado huella en mí.

También debo agradecer a los compañeros del Área de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y a los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga el apoyo y la ayuda ofrecida para poder completar este trabajo.

Ya más en el plano personal debo agradecer a mis padres, José Lucio y María Asunción, y a mi hermana Lucía los valores y enseñanzas de la vida que he recibido de ellos, y que han culminado en la persona que soy y como una consecuencia de ello en la realización de esta Tesis Doctoral.

Por último, pero no sin ser menos importante, mi mujer, María Pilar que siempre ha estado a mi lado y me ha apoyado y comprendido, y mis hijos Manuel, Lucía y Pilar, a los que dedico este trabajo y que un día estoy seguro que comprenderán la importancia del trabajo y del esfuerzo, y lo pondrán en práctica superando cualquier expectativa que ahora mismo podamos imaginar.

Finalmente, también quiero recordar a mis amigos, José Luis Arjona y Antonio Fermín Castro, José Corral y Antonia Pino, que siempre han comprendido la importancia que esta tesis doctoral tiene para mí y continuamente me han animado en la realización del esfuerzo necesario.

ÍNDICES

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1:	
INTRODUCCIÓN, FINALIDAD Y OBJETIVOS	13
CAPÍTULO 2:	
LA CIRCONA: CARACTERÍSTICAS, COMPORTAMIENTO Y PROPIEDADES	17
1.- EL ZIRCONIO	19
1.1.- CARACTERÍSTICAS GENERALES, FASES Y SOLUBILIDAD	19
1.2.- TRANSFORMACIONES DE NO EQUILIBRIO EN EL ZIRCONIO	22
2.- EL ÓXIDO DE ZIRCONIO O CIRCONA (ZrO ₂)	23
2.1.- DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE FASES Zr-O	23
2.2.- TRANSFORMACIONES EN LA CIRCONA	26
3.- LA CIRCONA ESTABILIZADA	32
3.1.- LA ESTABILIZACIÓN DE LA CIRCONA	32
3.2.- EL EFECTO DE LA ESTABILIZACIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS	33
3.3.- CIRCONA ESTABILIZADA CON ITRIA (YSZ)	35
4.- CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE LA YSZ	41
4.1.- DIFUSIÓN Y CONDUCTIVIDAD IÓNICA EN LA CIRCONA	41
4.2.- DIFUSIÓN DE OXÍGENO EN CIRCONA YSZ	45
4.3.- INFLUENCIA DE LA MORFOLOGÍA	50
4.4.- DIFUSIÓN CATIONICA EN LA CIRCONA YSZ	53
4.5.- DIFUSIÓN EN BORDE DE GRANO Y SEGREGACIÓN	59
4.6.- LA SEGREGACIÓN EN LA CIRCONA YSZ	63
4.7.- DIAGRAMA DE EQUILIBRIO CIRCONA-ITRIA	67
4.8.- FASES METAESTABLES DE LA CIRCONA	69
4.9.- LA ITRIA EN LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA	71
CAPÍTULO 3:	
MATERIALES Y MÉTODOS	77
1.- INTRODUCCIÓN	79
2.- MATERIAL BASE UTILIZADO	80
3.- PREPARACIÓN DEL SUSTRATO	82
4.- CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO	87

CAPÍTULO 4:	
RESULTADOS EXPERIMENTALES	93
1.- RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS PASTILLAS	
AL 8% MOLAR DE Y_2O_3	95
1.1.- ANÁLISIS MORFOLÓGICO DEL MATERIAL SINTERIZADO	95
1.2.- ANÁLISIS MORFOLÓGICO DEL MATERIAL ACABADO	97
1.3.- ANÁLISIS COMPOSICIONAL	111
1.4.- ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL	126
1.4.1.- Análisis sobre la superficie de las pastillas acabadas	126
1.4.2.- Análisis de polvo molido de las pastillas acabadas	130
1.4.3.- Análisis del polvo original suministrado por el fabricante	131
1.4.4.- Análisis Rietveld de las pastillas acabadas	133
2.- RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS PASTILLAS	
AL 6% MOLAR DE Y_2O_3	136
2.1.- ANÁLISIS MORFOLÓGICO DEL MATERIAL SINTERIZADO	136
2.2.- ANÁLISIS MORFOLÓGICO DEL MATERIAL SINTERIZADO	137
2.3.- ANÁLISIS COMPOSICIONAL	142
2.4.- ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL	151
2.4.1.- Análisis sobre la superficie de las pastillas acabadas	151
2.4.2.- Análisis de polvo molido de las pastillas acabadas	154
2.4.3.- Análisis del polvo original suministrado por el fabricante	155
2.4.4.- Análisis Rietveld de las pastillas acabadas	158
CAPÍTULO 5:	
DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	163
1.- RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS	165
2.- DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	169
3.- DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL	179
3.1.- DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE EDX:	181
3.2.- DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE XPS:	187
3.3.- DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL:	192
4.- DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS	198
CAPÍTULO 6:	
CONCLUSIONES FINALES Y NUEVOS OBJETIVOS	203

ANEXOS	207
ANEXO I: DESCRIPCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL MATERIAL BASE SUMINISTRADO	209
ANEXO II: CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, FÍSICAS Y MECÁNICAS DEL MATERIAL BASE SUMINISTRADO	213
ANEXO III: INFORME TÉCNICO DE LOS LOTES DE POLVO DE CIRCONA SUMINISTRADO	227
ANEXO IV: EQUIPOS Y MAQUINARIA UTILIZADOS	231
ANEXO V: CÁLCULO DEL TAMAÑO DE GRANO	237
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	255

ÍNDICE DE TABLAS FIGURAS E IMÁGENES

TABLAS

Tabla 2.1:	Características del Zirconio Zr
Tabla 2.2:	Fases Sólidas del Zirconio Zr
Tabla 2.3:	Fases Sólidas de la Circona ZrO ₂
Tabla 2.4:	Estudios de Difusión de Oxígeno en Circona YSZ
Tabla 2.5:	Variación de la energía de activación del Oxígeno en función de la temperatura
Tabla 2.6:	Valores de energía de activación y factor pre-exponencial del Oxígeno en función del porcentaje de Itria en YSZ
Tabla 2.7:	Difusión de Zirconio en Circona YSZ
Tabla 2.8:	Difusión de Itrio en Circona YSZ
Tabla 2.9:	Difusión de otros elementos en Circona YSZ
Tabla 2.10:	Valores de difusión en borde de grano en Circona YSZ
Tabla 2.11:	Tabla de conversión de porcentajes molares YO _{1.5} - Y ₂ O ₃
Tabla 3.1:	Especificaciones estándar de la Circona utilizada
Tabla 3.2:	Especificaciones reales de cada lote de Circona
Tabla 4.1:	Densidades de Sinterizado de pastillas al 8% molar de Y ₂ O ₃
Tabla 4.2:	Densidades finales de pastillas al 8% molar de Y ₂ O ₃
Tabla 4.3:	Tamaño de grano final de pastillas al 8% molar de Y ₂ O ₃
Tabla 4.4:	Rugosidad Superficial de pastilla recocida al 8% molar de Y ₂ O ₃
Tabla 4.5:	EDX de Centro de Granos en pastillas al 8% molar de Y ₂ O ₃
Tabla 4.6:	EDX de Puntos Triples en pastillas al 8% molar de Y ₂ O ₃
Tabla 4.7:	EDX de Frontera de Grano en pastillas al 8% molar de Y ₂ O ₃
Tabla 4.8:	EDX desde el Borde al interior de Grano en pastillas al 8% molar de Y ₂ O ₃
Tabla 4.9:	Identificación de elementos en superficie mediante XPS
Tabla 4.10:	Cuantificación de elementos en superficie mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y ₂ O ₃
Tabla 4.11:	Cuantificación de elementos en profundidad mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y ₂ O ₃
Tabla 4.12:	Densidades de Sinterizado de pastillas al 6% molar de Y ₂ O ₃
Tabla 4.13:	Densidades finales de pastillas al 6% molar de Y ₂ O ₃
Tabla 4.14:	Tamaño de grano final de pastillas al 6% molar de Y ₂ O ₃
Tabla 4.15:	EDX de Centro de Granos en pastillas al 6% molar de Y ₂ O ₃
Tabla 4.16:	EDX de Puntos Triples en pastillas al 6% molar de Y ₂ O ₃
Tabla 4.17:	EDX de Frontera de Grano en pastillas al 6% molar de Y ₂ O ₃
Tabla 4.18:	EDX desde el Borde al interior de Grano en pastillas al 6% molar de Y ₂ O ₃
Tabla 4.19:	Cuantificación de elementos en superficie mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y ₂ O ₃
Tabla 4.20:	Cuantificación de elementos en profundidad mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y ₂ O ₃
Tabla 5.1:	Resumen de la Caracterización Morfológica
Tabla 5.2:	Resumen de la Caracterización Composicional de Itrio
Tabla 5.3:	Resumen de la Caracterización Composicional de Hafnio

Tabla 5.4:	Impurezas detectadas mediante EDX en pastillas al 8% molar de Y_2O_3
Tabla 5.5:	Impurezas detectadas mediante EDX en pastillas al 6% molar de Y_2O_3
Tabla 5.6:	Resultados de la Caracterización de las Fases Cristalinas
Tabla 5.7:	Factores de Segregación de Y_2O_3

FIGURAS

Figura 2.1:	Diagrama de equilibrio de fases del Zirconio Zr
Figura 2.2:	Diagrama de equilibrio de fases Ti-Zr
Figura 2.3:	Diagrama de equilibrio de fases Zr-ZrO ₂
Figura 2.4:	Diagrama de Presión – Temperatura de la Circona ZrO ₂
Figura 2.5:	Celdillas unidad de las tres fases de la Circona ZrO ₂ . En rojo se indican los átomos de Zirconio, de menor tamaño, y en azul los de Oxígeno, que son los de mayor tamaño.
Figura 2.6:	Histéresis de la temperatura de transformación martensítica
Figura 2.7:	Estabilización de las fases de la Circona en función del elemento estabilizador
Figura 2.8:	Difusión de Oxígeno en la Circona en función de la cantidad de dopante
Figura 2.9:	Diferencia de difusividad entre catión base y cationes estabilizadores
Figura 2.10:	Energía de activación vs. Densidad de Carga
Figura 2.11:	Densidad de concentración de una impureza en el borde de grano
Figura 2.12:	Modelos de Conductividad Iónica en los bordes de grano de la Circona
Figura 2.13:	Diagrama de equilibrio de fase ZrO ₂ -YO _{1,5}
Figura 2.14:	Diagrama de transformación de fases metaestables en ZrO ₂ -YO _{1,5}
Figura 2.15:	Variación de T_0^{t-m} según la cantidad de YO _{1,5} para valores hasta 0,1% molar
Figura 2.16:	Variación de T_0^{t-m} según la cantidad de YO _{1,5} para valores hasta 5% molar
Figura 2.17:	Variación de T_0^{t-m} según la cantidad de Y ₂ O ₃ para valores hasta 3% molar
Figura 2.18:	Curva C para ZrO ₂ -1,6% molar Y ₂ O ₃
Figura 3.1:	Proceso de Prensado del Polvo de Circona (Presión vs. tiempo)
Figura 3.2:	Proceso de Sinterizado del Polvo de Circona prensado (Temperatura vs. tiempo)
Figura 3.3:	Proceso de Recocido del Polvo de Circona sinterizado y pulido (Temperatura vs. tiempo)
Figura 4.1:	Espectro de superficie mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y ₂ O ₃
Figura 4.2:	Espectro de superficie mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y ₂ O ₃ eliminado el de ruido de fondo y los electrones satélite
Figura 4.3:	Espectro de superficie mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y ₂ O ₃ eliminado el ruido de fondo, los electrones satélite y centrado con el C1s (284.5eV)
Figura 4.4:	Detalle de la zona de energía mediante XPS en torno a 284.5eV correspondiente a C1s en pastillas al 8% molar de Y ₂ O ₃
Figura 4.5:	Identificación de elementos químicos en superficie mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y ₂ O ₃

- Figura 4.6: Detalle de las bandas de los elementos químicos en superficie mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3
- Figura 4.7: Cuantificación de elementos en superficie mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3
- Figura 4.8: Perfil de Profundidad de elementos químicos mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3
- Figura 4.9: Detalle de los perfiles de los elementos químicos mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3
- Figura 4.10: Perfiles 3D del Oxígeno y Silicio mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3
- Figura 4.11: Identificación de elementos químicos en profundidad mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3
- Figura 4.12: Cuantificación de elementos en profundidad mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3
- Figura 4.13: Detalle de las bandas de los elementos químicos en profundidad mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3
- Figura 4.14: Difracción de Rayos X en pastillas al 8% molar de Y_2O_3
- Figura 4.15: Comparación de la DRX de pastillas al 8% molar de Y_2O_3 (1° Diagrama) y los patrones 30-1468, 82-1244, 82-1245 y 82-1246
- Figura 4.16: Detalle del pico de máxima intensidad de la DRX en pastillas al 8% molar de Y_2O_3
- Figura 4.17: Segundo y tercer pico de la DRX en pastillas al 8% molar de Y_2O_3
- Figura 4.18: Segundo pico de DRX en pastillas al 8% molar de Y_2O_3
- Figura 4.19: Difracción de Rayos X de polvo de pastilla al 8% molar de Y_2O_3
- Figura 4.20: Comparativa de DRX de polvo de pastilla y pastilla al 8% molar de Y_2O_3
- Figura 4.21: DRX del polvo original al 8% molar de Y_2O_3
- Figura 4.22: Comparativa de DRX de polvo original y pastillas al 8% molar de Y_2O_3
- Figura 4.23: Ajuste de DRX del polvo original al 8% molar de Y_2O_3 vs. patrón 30-1468
- Figura 4.24: Ajuste de DRX del polvo original al 8% molar de Y_2O_3 vs. patrón 82-1244
- Figura 4.25: Análisis Rietveld con la carta 82-1246 de DRX de pastillas al 8% molar de Y_2O_3
- Figura 4.26: Análisis Rietveld con la carta 82-1244 de DRX de pastillas al 8% molar de Y_2O_3
- Figura 4.27: Identificación de elementos químicos en superficie mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y_2O_3
- Figura 4.28: Cuantificación de elementos en superficie mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y_2O_3
- Figura 4.29: Detalle de las bandas de los elementos químicos en superficie mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y_2O_3
- Figura 4.30: Perfil de Profundidad de elementos químicos mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y_2O_3
- Figura 4.31: Detalle de los perfiles de los elementos químicos mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y_2O_3
- Figura 4.32: Perfiles 3D del Oxígeno y Silicio mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y_2O_3

- Figura 4.33: Identificación de elementos químicos en profundidad mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y_2O_3
- Figura 4.34: Cuantificación de elementos en profundidad mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y_2O_3
- Figura 4.35: Detalle de las bandas de los elementos químicos en profundidad mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y_2O_3
- Figura 4.36: Difracción de Rayos X en pastillas al 6% molar de Y_2O_3
- Figura 4.37: Comparativa de DRX de pastillas al 6% (rojo) y 8% (azul) molar de Y_2O_3
- Figura 4.38: Comparación de la DRX de pastillas al 6% molar de Y_2O_3 (1° Diagrama) y los patrones 30-1468, 82-1241, 82-1244, 82-1245 y 82-1246
- Figura 4.39: Detalle del pico de máxima intensidad de la DRX de pastillas al 6% molar de Y_2O_3
- Figura 4.40: Segundo y tercer pico de la DRX de pastillas al 6% molar de Y_2O_3
- Figura 4.41: Segundo pico de la DRX de pastillas al 6% molar de Y_2O_3
- Figura 4.42: Difracción de Rayos X de polvo de pastilla al 6% molar de Y_2O_3
- Figura 4.43: Comparativa de DRX de polvo de pastilla y pastilla al 6% molar de Y_2O_3
- Figura 4.44: Difracción de Rayos X del polvo original al 6% molar de Y_2O_3
- Figura 4.45: Comparativa de las tres difracciones de Rayos X al 6% molar de Y_2O_3
- Figura 4.46: Comparativa de la DRX de polvo original al 6% molar de Y_2O_3 con la carta 82-1244
- Figura 4.47: Comparativa de la DRX de polvo original al 6% molar de Y_2O_3 con la carta 37-1484
- Figura 4.48: Picos del polvo original al 6% molar de Y_2O_3 que no pertenecen a la carta 82-1244 y coinciden con los de máxima intensidad de la carta 37-1484
- Figura 4.49: Análisis Cuantitativo de polvo original al 6% molar de Y_2O_3
- Figura 4.50: Detalle del pico de Difracción entre 70 y 75° para pastillas al 8% y 6% molar de Y_2O_3
- Figura 4.51: Comparación del pico de Difracción entre 70 y 75° de las pastillas al 8% y 6% molar de Y_2O_3 con los patrones 82-1241, 82-1242 y 82-1246
- Figura 4.52: Comparación de la Difracción de la pastilla al 6% molar de Y_2O_3 con el patrón 82-1241
- Figura 4.53: Comparación de la Difracción de la pastilla al 6% molar de Y_2O_3 con el patrón 82-1244
- Figura 5.1: Comparación del perfil de Silicio en superficie y en profundidad en las pastillas al 8% molar de Y_2O_3
- Figura 5.2: Resumen de los perfiles de profundidad para el Silicio en pastillas al 8% y al 6% molar de Y_2O_3 respectivamente
- Figura 5.3: Comparación del perfil de Oxígeno en superficie y en profundidad en pastilla al 8% molar de Y_2O_3
- Figura 5.4: Resumen 3D de los perfiles de profundidad para el Oxígeno en pastillas al 8% y al 6% molar de Y_2O_3 respectivamente
- Figura 5.5: Proceso real y equivalente de cálculo de un proceso de difusión

IMÁGENES

- Imágenes 4.1 y 4.2: SEM sobre pastilla Sinterizada al 8% molar de Y_2O_3 (x5.500 Aumentos)
- Imagen 4.3: SEM sobre pastilla Sinterizada al 8% molar de Y_2O_3 (x11.000 Aumentos) utilizada para el cálculo del tamaño de grano
- Imagen 4.4: SEM sobre pastilla pulida y recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x500 Aumentos)
- Imágenes 4.5 y 4.6: SEM sobre pastilla pulida y recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x1.000 Aumentos)
- Imágenes 4.7 a 4.11: Fotografías de Microscopio Óptico en pastillas pulidas y recocidas al 8% molar de Y_2O_3 (x1.000 Aumentos)
- Imagen 4.12: SEM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x2.000 Aumentos)
- Imagen 4.13: SEM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x1.600 Aumentos)
- Imagen 4.14: SEM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x2.300 Aumentos)
- Imágenes 4.15, 4.16 y 4.17: AFM superficial para pastillas al 8 % molar de Y_2O_3
- Imágenes 4.18 y 4.19: SEM y Composicional de pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x3.500 Aumentos)
- Imagen 4.20: SEM Composicional en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x3.500 Aumentos)
- Imagen 4.21: SEM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x2.700 Aumentos)
- Imagen 4.22: SEM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x9.500 Aumentos)
- Imagen 4.23: SEM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x6.000 Aumentos)
- Imagen 4.24: SEM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x5.000 Aumentos)
- Imagen 4.25: Análisis de Rugosidad mediante AFM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 para una superficie de $625 \mu m^2$
- Imagen 4.26: Análisis de Rugosidad mediante AFM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 para una superficie de $225 \mu m^2$
- Imagen 4.27: Perfil de una sección de grano y borde de grano mediante AFM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 para tamaño de grano de $3,5 \mu m$
- Imagen 4.28: Perfil de una sección de grano y borde de grano mediante AFM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 para tamaño de grano de $10 \mu m$
- Imagen 4.29: Zona de estudio seleccionada para el cálculo del tamaño de grano mediante AFM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3
- Imagen 4.30: Detalle de la zona de estudio seleccionada para la observación del Borde de Grano
- Imagen 4.31: Cálculo Topográfico de la zona de estudio seleccionada para la observación del Borde de Grano
- Imagen 4.32: SEM de pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 para realizar EDX (x3.300 Aumentos) de Centros de Grano y Puntos Triples
- Imagen 4.33: SEM de pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 para realizar EDX (x6.500 Aumentos) de Borde de Grano y de Línea de Centro a Borde de Grano
- Imagen 4.34: Cráter formado por el desbastado de XPS que se analiza mediante microscopía de fuerzas atómicas AFM.
- Imagen 4.35: Zona de estudio para el cráter realizado por la técnica XPS en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3
- Imágenes 4.36 y 4.37: SEM sobre pastilla sinterizada al 6% molar de Y_2O_3 (x5.500 Aumentos)

- Imagen 4.38: SEM sobre pastilla sinterizada al 6% molar de Y_2O_3 (x11.000 Aumentos) utilizada para el cálculo del tamaño de grano
- Imágenes 4.39 y 4.40: Fotografías de Microscopio Óptico en pastilla pulida y recocida al 6% molar de Y_2O_3 (x400 Aumentos)
- Imágenes 4.41 a 4.45: Fotografías de Microscopio Óptico en pastilla pulida y recocida al 6% molar de Y_2O_3 (x1.000 Aumentos)
- Imágenes 4.46 y 4.47: SEM sobre una pastilla pulida y recocida 6% molar de Y_2O_3 (x3.300 Aumentos)
- Imágenes 4.48 y 4.49: SEM sobre una pastilla pulida y recocida al 6% molar de Y_2O_3 (x2.000 y x3.300 Aumentos respectivamente)
- Imagen 4.50: SEM en una pastilla recocida al 6% molar de Y_2O_3 (x2.000 Aumentos)
- Imagen 4.51: SEM en una pastilla recocida al 6% molar de Y_2O_3 (x2.700 Aumentos)
- Imagen 4.52: SEM de pastilla recocida al 6% molar de Y_2O_3 en la que realiza EDX (x4.000 Aumentos) de Centros de Grano y Puntos Triples
- Imagen 4.53: SEM de pastilla recocida al 6% molar de Y_2O_3 en la que realiza EDX (x5.000 Aumentos) de Borde de Grano y de Centro a Borde de Grano
- Imagen V.1: Ajuste de escala con el patrón micrométrico

CAPÍTULO 1:

***INTRODUCCIÓN, FINALIDAD Y
OBJETIVOS***

El óxido de Zirconio, Circona o Zircona es una de las cerámicas de mayor interés tecnológico en la actualidad debido a sus múltiples propiedades, y como consecuencia de ello se utiliza en un amplio abanico de aplicaciones. A tal efecto, los dispositivos en los que se ha seleccionado este material para su uso requieren que sus procesos de fabricación y obtención sean lo más estables y fiables posibles para ofrecer una buena calidad final del producto, así como poder ser manufacturados de un modo optimizado en cuanto a la tecnología y los costes de fabricación se refiere.

La estabilización de la Circona proporciona unas características únicas que hacen de este material el más utilizado en una serie de aplicaciones muy concretas como son las de electrolito en pilas de combustible, como sensores de Oxígeno y como barrera térmica. Uno de los estabilizadores de mayor utilización es el óxido de itrio o Itria.

Entre las propiedades más notables de este material está su alta conductividad iónica, que le confiere un alto grado de interés tecnológico a la Circona estabilizada con Itria, o YSZ, como pueden ser en los ya reseñados electrodos de pilas de combustible (SOFC) y en los sensores de Oxígeno, y también como material refractario o como capa protectora de metales frente a la abrasión y desgaste, especialmente a altas temperaturas por su bajo coeficiente de conductividad térmica y un coeficiente de expansión térmica del mismo orden al de los aceros.

A día de hoy es patente el gran número de líneas de investigación respecto a este material, tanto en materia de caracterización de sus propiedades como en aplicaciones de muy diversa índole, lo que indica sin lugar a dudas la importancia que tiene en el ámbito científico e ingenieril y la motivación que este material genera en la comunidad científica.

El diseño de un proceso de obtención de piezas de este material así como su caracterización puede permitir abrir nuevos caminos en relación con los procesos de fabricación y con la calidad obtenida.

La finalidad de este trabajo consiste en definir un proceso de obtención de la Circona estabilizada con Itria YSZ extrapolable a escala industrial para la fabricación de este tipo de materiales de un modo razonable en cuanto a tecnología y costes de proceso.

Para poder alcanzar este objetivo, la definición del proceso debe llevar implícita la caracterización del material con el proceso de obtención empleado, de manera que los parámetros de cada proceso de fabricación den como resultado una Circona YSZ de altas prestaciones.

Para poder conseguir estos objetivos, el trabajo que aquí se documenta necesita de una base teórica así como de una parte experimental. A tal efecto, en el capítulo 2 se describen las propiedades y el comportamiento del material, definiendo el estado del arte en el campo de investigación llevado a cabo.

Posteriormente ha sido necesario el diseño de un proceso de fabricación y obtención de piezas de este material, para el cual se ha comenzado con un abanico de diferentes secuencias y parámetros de obtención hasta depurar un proceso de obtención del

material que es el que se describe en el capítulo 3. En dicho capítulo se ha descrito todo el proceso experimental de obtención de pastillas de Circona, además de una descripción detallada del método de preparación, y se han relacionado las técnicas que se van a usar para caracterizar dichas pastillas.

La justificación de que el proceso definido en el capítulo 3 es el adecuado para obtener las propiedades requeridas queda reflejada en el capítulo 4, en el que se muestran los resultados de la caracterización del material. La caracterización que aquí se describe incluye el cálculo de la densidad de las pastillas, un análisis morfológico de las mismas, el cálculo del tamaño de grano medio de cada tipo de pastilla y un análisis topográfico de la superficie así como la caracterización de los bordes de grano. También se ha realizado un análisis químico de composición y distribución de los elementos en el material, y del mismo modo la existencia de precipitados y segregaciones. Finalmente, se ha ejecutado el estudio de las fases presentes y las características estructurales de ellas.

Por último, es necesario analizar y discutir los resultados obtenidos y compararlos con el estado del arte, para lo cual en el capítulo 5 se realiza dicha discusión y se justifica la bondad del diseño del proceso de obtención aquí documentado.

Del mismo modo, este trabajo abre la posibilidad de realizar nuevas investigaciones sobre este material y sobre los procesos de fabricación utilizados, para lo cual en el capítulo 6 se recogen las conclusiones más importantes de este trabajo y se perfilan las nuevas líneas de investigación que se puedan llevar a cabo en un futuro próximo como continuación de éste.

CAPÍTULO 2:

LA CIRCONA: CARACTERÍSTICAS, COMPORTAMIENTO Y PROPIEDADES

1.- EL ZIRCONIO:

1.1.- CARACTERÍSTICAS GENERALES, FASES Y SOLUBILIDAD:

El Zirconio o Circonio (Zr), así como el Titanio (Ti) y el Hafnio (Hf), son metales de transición correspondientes al grupo IV de la tabla periódica de los elementos químicos, según la nomenclatura recomendada de la IUPAC 1988. La configuración electrónica del Zirconio es $[\text{Kr}]4d^25s^2$, es decir, posee la configuración del Kriptón además de cuatro electrones adicionales, dos en orbitales de tipo s y dos en orbitales de tipo d. Las características más importantes de este elemento se pueden ver en la tabla siguiente:

Tabla 2.1: Características del Zirconio Zr

Propiedad	Elemento Zr
Número Atómico (Z)	40
Nº isótopos naturales	5
Peso atómico	91.22
Configuración electrónica	$[\text{Kr}]4d^25s^2$
Densidad a 298 K (kg/m^3)	6510
Temperatura de fusión (K)	2128
Temperatura de ebullición (K)	4650
Entalpía de fusión (kJ/mol)	18.8
Electronegatividad	1.4
Radio metálico (nm)	0.160
Radio iónico Zr^{4+} (nm)	0.084

El Zirconio se extrae de su principal mineral, el silicato de Zirconio también denominado circón (ZrSiO_4), así como del mineral conocido como Badeleyita (ZrO_2 -monoclínica) [1]. Como principal impureza del Zirconio se encuentra el Hafnio (1-3% molar), y su separación resulta difícil y costosa. Es por este motivo por el que los materiales compuestos por Zirconio tienen un grado de impureza de Hafnio alrededor de ese porcentaje.

El Zirconio tiene una baja absorción de neutrones, y por esta razón es un elemento de gran aplicación en la industria nuclear, así como en aplicaciones de revestimiento de materiales utilizados como combustible en esa industria. Junto con el Niobio (Nb), el Zirconio es superconductor a bajas temperaturas. También se ha observado que aleado con Zinc posee propiedades magnéticas por debajo de 35K [2]. El Zirconio tiene 5 isótopos naturales, si bien se conocen en total 31 isótopos de este elemento.

En relación con las estructuras cristalinas en estado sólido del Zirconio, éste adopta diferentes estructuras en función de la temperatura y presión a las que esté sometido. El Zirconio posee por tanto polimorfismos inducidos bien por un cambio de presión, bien por un cambio de temperatura. En relación a las transformaciones en fase sólida en función de la variación de la temperatura, a altas temperaturas posee una estructura cristalina tipo bcc y es denominada fase β , mientras que a bajas temperaturas exhibe una fase denominada fase α que tiene una estructura hexagonal compacta, con una relación ligeramente inferior a la ideal (1.63) entre el radio axial y la altura de la celdilla unidad.

La temperatura de transición entre ambas fases se produce a 1139 K. La fase β funde a 2128K [3].

En función de la presión, se puede obtener una fase ω partiendo de la fase α y ejerciendo la presión necesaria, entre 2 y 6 GPa en función de la temperatura -Ver figura 2.1-. La estructura de esta fase ω es hexagonal, perteneciendo al grupo espacial P6/mmm [4], y dependiendo de las concentraciones de otros elementos que existan aleados con el Zirconio puede ser romboédrica, siendo su grupo espacial P3m1 [5]. En la estructura hexagonal, hay tres átomos por celdilla unidad. La relación de parámetros c/a en esta estructura es prácticamente $(3/8)^{1/2}$. El factor de empaquetamiento es de 0,57, siendo menor que el factor de empaquetamiento en una estructura bcc (0,68) y una hexagonal compacta hcp (0,74). Esta estructura tan poco compacta en metales con enlaces de electrones d es inusual, ya que este tipo de estructuras corresponden más a enlaces con electrones tipo p como sucede en los actínidos [6, 7]. Por tanto, la estabilidad de esta fase se puede atribuir a cierto carácter covalente entre los electrones s y d [8]. Por último, en el Zirconio se ha observado que para presiones superiores a 30 GPa la fase ω transforma a otra fase denominada fase ω' , con estructura bcc. En la siguiente tabla se describen las estructuras cristalinas del Zirconio y en la siguiente figura se observa su diagrama de equilibrio de fases en función de la temperatura y la presión hasta 10 GPa [11]:

Tabla 2.2: Fases Sólidas del Zirconio Zr

Fase	Red Cristalina	Elemento de referencia	Grupo Espacial	a	c	c/a
α -Zr	hcp	Mg	P6 ₃ /mmc	0.32316	0.51475	1.5929
β -Zr	bcc	W	Im3m	0.36090	-	1.0
ω -Zr	hex	ω -Ti	P6/mmm	0.5036	0.3109	0.617
ω' -Zr	bcc	W	Im3m	N/A	-	-

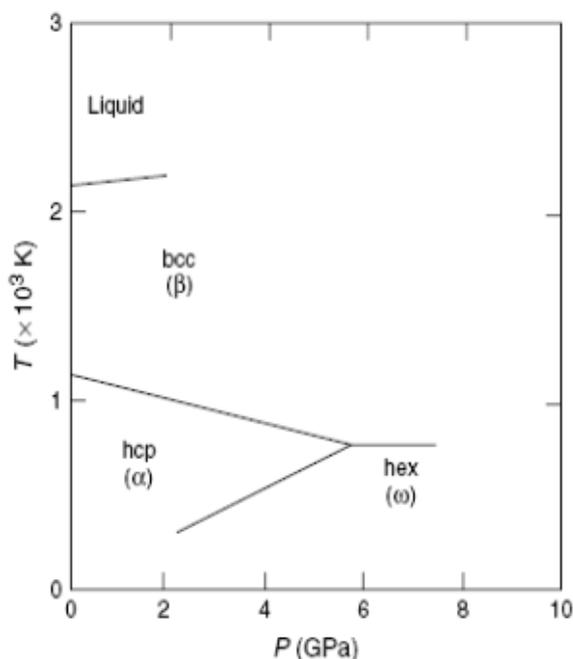


Figura 2.1: Diagrama de equilibrio de fases del Zirconio Zr

El hecho de la existencia de la fase ω a temperatura ambiente y altas presiones en Zirconio, que también se genera a temperatura y presión ambiente cuando éste está aleado con elementos como el Niobio (Nb), son indicativos de una hibridación entre los electrones tipo s y d [9] de las últimas capas electrónicas incompletas. El aumento del número de electrones tipo d, bien por un aumento de presión bien por aleación del Zirconio con otros elementos ricos en electrones d, hace que la estructura cristalina varíe hacia una red del tipo bcc, característica de elementos del siguiente grupo (Grupo V) como son el Vanadio (V) o el Niobio (Nb). La densidad de carga en la fase ω tiene un componente no esférico de relativa importancia [10] lo que refleja cierto carácter covalente, lo cual difiere de densidades de carga predominantemente esféricas como lo son las redes cristalinas tipo fcc, hcp y bcc.

A la hora de alear el Zirconio, el Zirconio en fase α no es susceptible de producir aleaciones con un margen amplio de solubilidad en estado sólido. Esto es debido a su relativamente alto radio atómico (0,160 nm). La mayoría de los elementos tienen una solubilidad limitada en esta fase α , con excepciones como el Titanio o Hafnio (elementos que pertenecen a su mismo grupo) y otros como el Escandio (Sc) y el Oxígeno (O). La fase β presenta sin embargo un mayor grado de solubilidad [11].

La clasificación de aleaciones del Zirconio es similar a la clasificación clásica que se realiza para el titanio, debido a su similitud en la distribución electrónica y en las fases sólidas, con la única excepción de que en el Zirconio no se producen aleaciones tipo β -isomorfa, existiendo únicamente aleaciones tipo α - β -isomorfa, β -eutectoide y α -estabilizada. En la siguiente figura se observa el diagrama de equilibrio de fases Ti-Zr (α - β -isomorfa) [11], que es similar en forma al diagrama Hf-Zr:

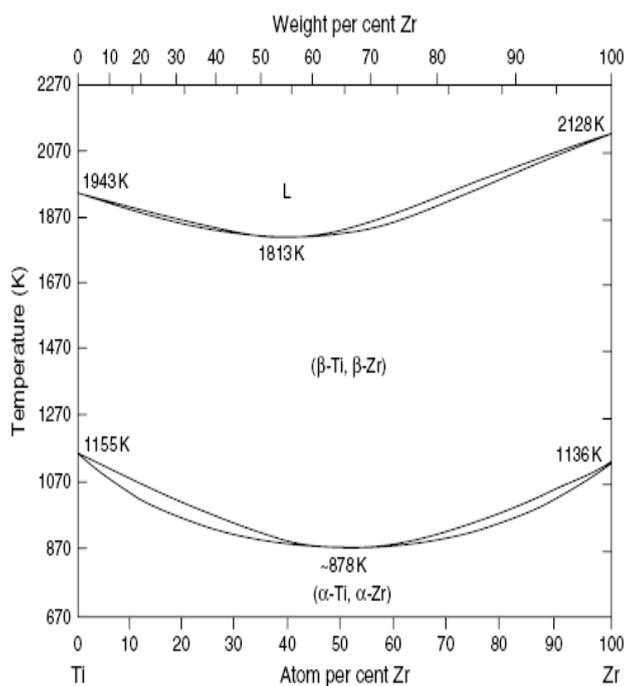


Figura 2.2: Diagrama de equilibrio de fases Ti-Zr

Otro diagrama de equilibrio de fases importante es el diagrama de fases Zr-O, que se tratará con posterioridad.

1.2.- TRANSFORMACIONES DE NO EQUILIBRIO EN EL ZIRCONIO:

Cuando se produce un enfriamiento a velocidades relativamente altas, se produce una transformación de tipo martensítica en las aleaciones de Zirconio desde la fase β de alta temperatura hasta la fase α de baja temperatura. Esta transformación consiste en una transformación atérmica debido a pequeños desplazamientos en la red cristalina de menor longitud que la distancia interatómica. Estos desplazamientos no requieren una energía de activación y por lo tanto no se pueden eliminar mediante un posterior calentamiento. La transformación martensítica, que no está activada por un proceso de difusión, implica un movimiento de átomos de manera coordinada, que se produce gracias a la propagación de un esfuerzo cortante a la velocidad del sonido en el material, y conlleva la generación de una fase metaestable denominada martensita.

En caso de aleaciones de Zirconio, la transformación martensítica de estas aleaciones dependerá del tipo de aleación que se tenga. Así, si tenemos un elemento estabilizante de fase α , un enfriamiento rápido desde la fase β producirá una fase de martensita la cual tendrá una estructura tipo hcp. Sin embargo, cuando el elemento de aleación estabiliza la fase β , esta fase β transforma espontáneamente a una martensita que puede también tener una estructura tipo hcp o bien ortorrómbica, dependiendo del elemento de aleación introducido.

A la hora de estudiar la transformación martensítica, el esfuerzo necesario que se debe aplicar sobre el material, analizándolo desde un punto de vista macroscópico, es la suma de los siguientes tres componentes: en primer lugar el esfuerzo cortante de la propia de red, o tensión de Bain el cual proporciona el esfuerzo cortante necesario para producir el cambio. En segundo lugar, un esfuerzo cortante no homogéneo e invariante que proporciona un plano no deformado, precisamente en los planos de mayor densidad planar, y por último una rotación de cuerpo rígido que asegura que el plano de mayor densidad planar no rote. Este plano debe ser común a la estructura inicial y a la final de la transformación martensítica, de tal manera que las direcciones y orientaciones en este plano de mayor densidad planar permanecen invariables durante la transformación. En concreto, para el Zirconio la transformación de bcc a hcp el plano de mayor densidad planar común en la transformación es el $\{569\}$ de bcc y $\{145\}$ de hcp, siendo las orientaciones (110) de bcc y (0001) de hcp paralelas. Existe por tanto una única correspondencia entre las celdas iniciales de bcc y las finales de hcp en la transformación martensítica del Zirconio [12].

Esta transformación martensítica, característica de metales como el Zirconio y Titanio así como en las aleaciones de Hierro (Fe) y otros como Cobalto (Co) y Litio (Li), surge también en el óxido de Zirconio o Circona (ZrO_2), en el enfriamiento entre las fases tetragonal y monoclinica, como se verá a continuación.

2.- EL ÓXIDO DE ZIRCONIO O CIRCONA (ZrO_2):

2.1.- DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE FASES Zr-O:

Debido al amplio rango de aplicaciones tecnológicas de cerámicas basadas en la Circona, el diagrama de fases de equilibrio binario Zr-O es de gran interés tecnológico. La revisión más completa la ofrecen Abriata y col. [13].

Como ya se ha comentado, el Zirconio metal posee dos fases sólidas alotrópicas, denominadas α -Zr (hcp) y β -Zr (bcc). Ambas fases disuelven el Oxígeno de manera intersticial, teniendo el α -Zr una solubilidad máxima de Oxígeno del 35% atómico [14] y la fase β -Zr disuelve un máximo de 10,5% atómico [15]. También se ha documentado la existencia de fases ordenadas, si bien de manera parcial, al 16,25% y 33,3% atómico de Oxígeno en la fase de baja temperatura α -Zr [16].

El óxido de Zirconio sólido, o Circona ZrO_2 , posee tres fases alotrópicas en estado sólido. La fase de baja temperatura que se denomina Circona monoclinica y posee simetría de cristal monoclinico. La fase inmediatamente superior es la fase tetragonal, la cual posee dicha simetría, y la fase de alta temperatura es la denominada Circona cúbica que tiene una estructura similar a la fluorita [17]. En la siguiente figura se observa el diagrama de equilibrio de fases Zr-O propuesto por Abriata y col. [13]:

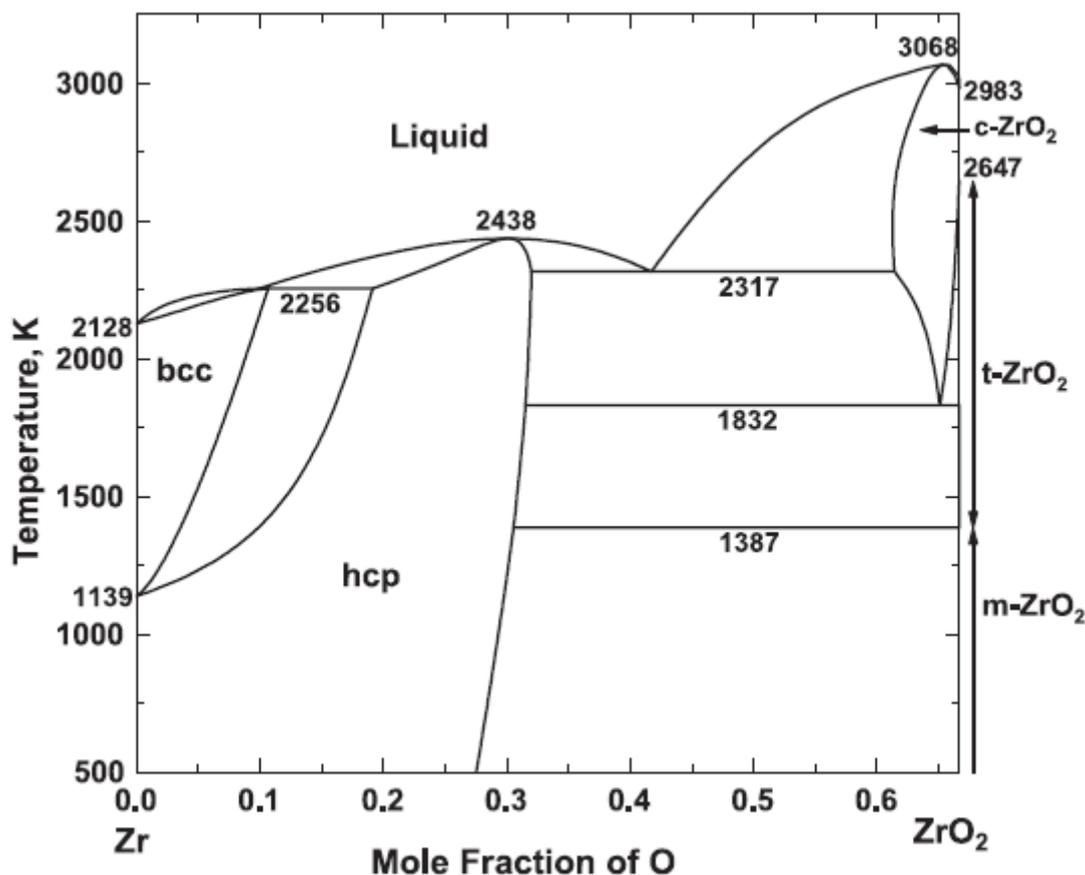


Figura 2.3: Diagrama de equilibrio de fases Zr-ZrO₂

Estas tres fases sólidas de la Circona tienen diferentes grados de no-estequiometría. La fase cúbica tiene una región homogénea con estructura de fluorita que se extiende del 61 al 66,7% atómico de Oxígeno mostrando una alta concentración de vacantes de Oxígeno. Esta fase es la que presenta un mayor desequilibrio estequiométrico. La fase tetragonal también muestra cierto grado de no-estequiometría teniendo un límite inferior de concentración de Oxígeno entre el 66,5 y el 65,7% atómico de Oxígeno. Finalmente la fase monoclinica prácticamente no presenta desequilibrio estequiométrico, aunque todavía no se ha establecido de forma fiable su grado de no-estequiometría [13]. En ninguna de estas tres fases se observa una oxidación mayor del 66,7% atómico de Oxígeno, que es la relación estequiométrica.

Kisi y Howard [18] han descrito todas las fases cristalinas que puede presentar la Circona así como las transformaciones que se producen entre fases en función de la temperatura y la presión a la que se someta el material. Stevens [19] y Massalski [20] han determinado los parámetros de las tres estructuras cristalinas de la Circona, que vienen reflejados en la siguiente tabla:

Tabla 2.3: Fases Sólidas de la Circona ZrO_2

Fase	Red Cristalina	Grupo Espacial	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Otros	PDF Card [21]
m- ZrO_2	monoclinica	$P2_1/c$ (14)	0.5156	0.5191	0.5304	$\beta=98.9^\circ$	37-1484
t- ZrO_2	tetragonal	$P4_2/nmc$ (137)	0.3624	-	0.5134	$c/a= 1.416$	84-1241
c- ZrO_2	cúbica	$Fm\bar{3}m$ (225)	0.5124 ⁽¹⁾	-	-	-	30-1468

También se ha documentado la existencia de una fase ortorrómbica en la Circona al estar sometida ésta a grandes presiones [22], de manera similar a lo descrito para el Zirconio. En concreto, se ha observado que para presiones en torno a 3-4 GPa a temperatura ambiente se forma una fase ortorrómbica [23, 24] con una estructura de grupo espacial $Pbca$ denominada fase δ' , también denominada ortho I -en el diagrama mostrado a continuación es la fase δ -. Esta fase se denomina de esta manera para diferenciarla de la fase δ , también ortorrómbica que se produce durante un enfriamiento a bajas temperaturas -criogénicas- de la Circona estabilizada parcialmente con Magnesio (Mg-PSZ), la cual pertenece al grupo espacial $Pbc2_1$. La diferencia de estas dos estructuras radica en la disposición de los átomos de Oxígeno tipo O_1 [25], si bien tanto el grupo espacial $Pbca$ como el $Pbc2_1$ son subgrupos no isomorfos del grupo $Pbcm$ [26].

Así mismo, se ha documentado la transformación de la Circona tetragonal y la fase ortorrómbica ortho I a otra fase, también de simetría ortorrómbica a partir de 12,5 GPa [27], habiendo sido documentada también a una presión de 20 GPa y a temperaturas en torno a 1.000°C [28, 29]. Esta fase se denomina ortho II y pertenece al grupo espacial $Pnma$, grupo espacial caracterizado por la contunita ($PbCl_2$). Esta fase ortho II se mantiene sin transformación hasta los 100 GPa [30]. En la siguiente figura se establece el diagrama Presión-Temperatura de la Circona hasta 7 GPa [31].

(1)El parámetro de red de la circona cúbica dependerá del tipo y cantidad de aleante introducido para estabilizar dicha fase a Temperatura ambiente. De esta manera, para una circona estabilizada con Itria al 8% molar, en la PDF Card no: 30-1468 se establece un parámetro de red $a=0,5139$ nm [21].

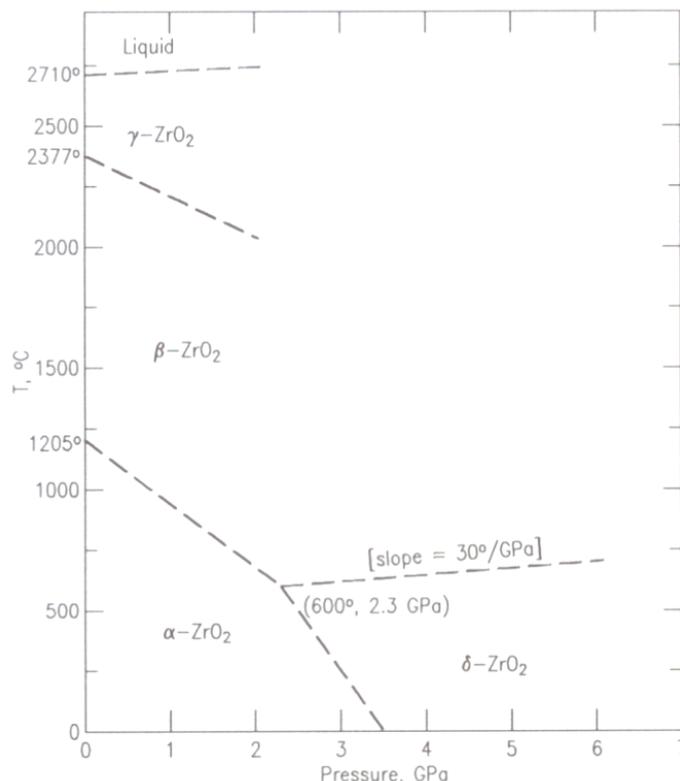


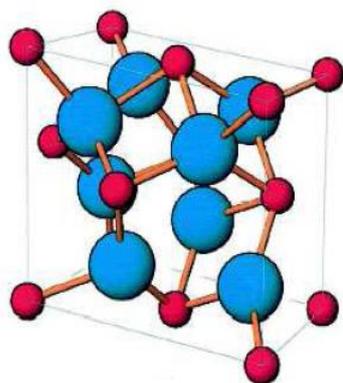
Figura 2.4: Diagrama de Presión – Temperatura de la Circona ZrO_2

En la Circona monoclinica ($m-ZrO_2$), el número de coordinación de Zr^{+4} con los iones Oxígeno es de 7, generando dos coordinaciones distintas, denominadas O_I y O_{II} , las cuales presentan un rango de longitudes y ángulos de enlace distintos. De esta manera el enlace con los átomos de Oxígeno que tienen una unión de tipo O_{II} , hace que los átomos de Oxígeno O_{II} configuren una estructura prácticamente tetraédrica con un ángulo de $134,3^\circ$ -que difiere sustancialmente del ángulo del tetraedro regular que es de $109,5^\circ$ -. Los otros tres átomos de Oxígeno que tienen una unión tipo O_I generan una estructura triangular. Los átomos de Zirconio están localizados en planos paralelos al (100), separados por átomos O_I y O_{II} en cada cara. Las distancias $Zr-O_I$ y $Zr-O_{II}$ son 0,207 y 0,221nm respectivamente [19].

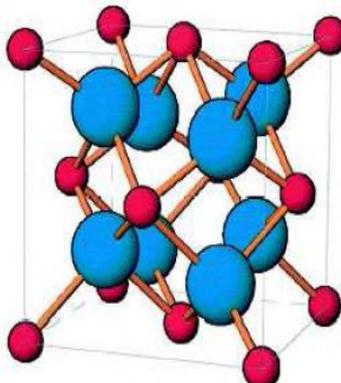
En la Circona tetragonal ($t-ZrO_2$), cada átomo de Zirconio está rodeado por ocho átomos de Oxígeno. Existe cierta distorsión en la coordinación entre átomos de Zirconio y Oxígeno, debido a que cuatro átomos de Oxígeno están a una distancia de 0,2065 nm y los otros cuatro a 0,2455 nm del átomo de Zirconio, es decir, estos átomos de Oxígeno están desplazados de su posición teórica ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) [32].

En el caso de la Circona cúbica ($c-ZrO_2$), nos encontramos con la estructura de fluorita, en donde el átomo de Zirconio está coordinado con ocho átomos de Oxígeno equidistantes generándose dos tetraedros iguales, y cada Oxígeno está coordinado tetraédricamente por cuatro átomos de Zirconio. En la siguiente figura [18] se observan las celdillas unidad de cada una de las tres estructuras cristalinicas de la Circona.

Estructura monoclinica



Estructura tetragonal



Estructura cúbica

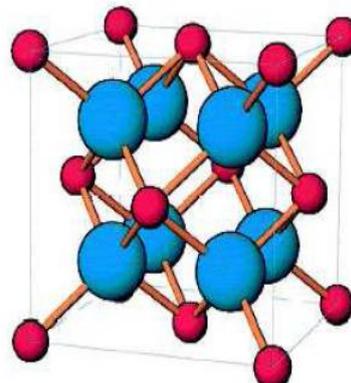


Figura 2.5: Celdillas unidad de las tres fases de la Circona ZrO_2 . En rojo se indican los átomos de Zirconio, de menor tamaño, y en azul los de Oxígeno, que son los de mayor tamaño.

2.2.- TRANSFORMACIONES EN LA CIRCONA:

El hecho de que la Circona sea un material polimórfico obliga a estudiar las diferentes transformaciones de fase sólida que se producen en el material, en especial durante el enfriamiento del mismo, y determinar los efectos que produce en el material y en sus propiedades. Las transformaciones de fase sólida que se producen durante el enfriamiento en la Circona son dos: de Circona cúbica a tetragonal, y de Circona tetragonal a monoclinica.

La caracterización de las transformaciones de fase en la Circona ha generado cierta controversia entre los diferentes estudios de investigación que se han realizado. El punto esencial para que se no se pueda determinar de manera clara el proceso por el que se produce una transformación de fase sólida se debe a la baja difusión de los cationes en el material. Yashima y col. [33] dan un ejemplo muy relevante de este hecho, citando que para producir un recorrido de los cationes de 3 μm mediante difusión a una temperatura de 1100°C se necesitarían 70 años y a 1200°C, 7 años. De esta manera, se pueden producir procesos de transformación mediante difusión de cationes y procesos de transformación de fase sin difusión de éstos.

La transición entre Circona cúbica $c\text{-ZrO}_2$ y tetragonal $t\text{-ZrO}_2$ se puede producir mediante un proceso de equilibrio, donde el fenómeno dominante de dicha transformación es la difusión y tendrá por consiguiente un periodo de nucleación y otro de crecimiento. La temperatura a la que se produce esta transformación se ha establecido en los $2645 \pm 50\text{K}$ [34]. La temperatura de fusión de la Circona cúbica se ha establecido en $2983 \pm 35\text{K}$ [35].

Sakuma [36] y Shibata y col. [37] han establecido que esta transformación de fase cúbica a tetragonal es una transformación de segundo orden. En relación con las transformaciones de equilibrio, éstas pueden ser de primer y de segundo orden –o superior-. En las transformaciones de primer orden, se observa una discontinuidad en la derivada primera de la energía libre de Gibbs ($G=H-T \cdot S$), mientras que en las transformaciones de segundo orden y superiores la discontinuidad se observa en la

derivada segunda de la energía libre, siendo la derivada primera continua. En ambos tipos de transformación, la estructura del material experimenta un cambio a la temperatura de transición. Esta discontinuidad en la estructura, en caso de que sea una transformación de primer orden, no tiene porqué guardar necesariamente una relación de simetría entre la fase inicial y la final. Sin embargo, en las transformaciones de segundo orden, siempre se puede encontrar una relación de simetría entre los grupos o subgrupos espaciales asociados a la fase inicial y a la final. Esto es lo que ocurre en la transformación de $c\text{-ZrO}_2$ a $t\text{-ZrO}_2$, donde se mantienen los ejes de simetría de ambas estructuras. Así mismo, esta transformación de segundo orden es consistente con la no estequiometría de la ZrO_2 , lo que sugiere que las vacantes de Oxígeno juegan un papel importante en la estabilidad de $c\text{-ZrO}_2$ y en la naturaleza de la transformación de $c\text{-ZrO}_2$ a $t\text{-ZrO}_2$. Esta transformación de segundo orden también concuerda con los datos experimentales que se han obtenido en el sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

Además de lo anterior, también se puede producir una transformación sin difusión catiónica de fase cúbica a tetragonal, dando una fase tetragonal que será metaestable, la cual se denomina $t'\text{-ZrO}_2$, también denominada “non-transformable” $t'\text{-ZrO}_2$. Esta fase tetragonal metaestable de la Circona se produce por un desplazamiento de los iones Oxígeno, los cuales se desplazan a lo largo del nuevo eje c de la fase tetragonal de manera alternativa, dando una relación $c/a > 1$. Sakuma [38] ha determinado que esta transformación se debe a una descomposición espinodal. Por último, y siempre en función del porcentaje de aleante que contenga la Circona, se ha documentado una segunda fase tetragonal de carácter metaestable, denominada $t''\text{-ZrO}_2$ que tiene una relación c/a tendente a la unidad ($c/a \rightarrow 1$) con los Oxígenos desplazados de su posición teórica en la matriz cúbica, teniendo una simetría similar a la fase tetragonal. Las tres fases tetragonales (t , t' y t'') pertenecen al grupo espacial $P4_2/nmc$. Estas fases metaestables se obtienen también en las aleaciones de la Circona, en especial en el sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ que será estudiado más adelante.

La fase cúbica será apreciable cuando exista una deficiencia de Oxígeno en el material, es decir, cuando no se den las condiciones estequiométricas, o bien mediante la adición de dopantes que la estabilicen, precisamente por la introducción de vacantes de Oxígeno [39]. De hecho, la inestabilidad de $c\text{-ZrO}_2$ está motivada por la repulsión de los iones O^{2-} que son de gran tamaño, y la generación de vacantes relaja estas fuerzas de repulsión [37]. La transición de fase cúbica a tetragonal se verá por tanto afectada por la presión parcial de Oxígeno a la que se produzca así como por las condiciones y naturaleza de la atmósfera en la que se realiza [40].

La transformación de fase entre Circona tetragonal $t\text{-ZrO}_2$ y monoclinica $m\text{-ZrO}_2$, tanto en un proceso de calentamiento como en uno de enfriamiento, se produce de manera martensítica [41] generando una brusca transformación cuya velocidad alcanza el valor de la velocidad de propagación del sonido en el material [42], y durante la cual se produce una gran variación de volumen. En concreto, la transformación de $t\text{-ZrO}_2$ a $m\text{-ZrO}_2$ produce una expansión volumétrica en torno al 3-5% [43] y un desplazamiento por cizalla del 8% siendo el valor establecido para la expansión volumétrica del 4,9% a temperatura ambiente [44]. Esta expansión es suficiente para superar el límite elástico del material así como sus límites de fractura, incluso en estructuras de ZrO_2 de pequeño

tamaño de grano. La estructura resultante sólo se puede obtener produciendo un agrietamiento en el material.

Sin embargo, y en especial en Circonas aleadas, esta transformación de fase conlleva un aumento de volumen el cual genera esfuerzos de compresión alrededor de las caras de las grietas existentes en el material, produciéndose un cierre de esa grieta y evitando su propagación. Por este motivo, si se controla este proceso se puede generar un aumento considerable de la resistencia y tenacidad del material [45] siendo estas cerámicas las que poseen una mayor tenacidad a la fractura. Dentro de las aplicaciones de la Circona que se basan en sus altas prestaciones mecánicas como la tenacidad a la fractura, el potencial interés tecnológico reside en mantener una Circona tetragonal -metaestable- a temperatura ambiente [46].

Para llevar a cabo esta transformación martensítica se produce un movimiento de átomos con unos desplazamientos menores que las distancias interatómicas. En la transformación martensítica de la Circona se observa como el movimiento de los átomos de Oxígeno es mucho mayor que los átomos de Zirconio para poder adoptar la estructura de la fase transformada. Al igual que ocurría para el Zirconio, existe una correspondencia entre las celdas iniciales de $t\text{-ZrO}_2$ y las finales de $m\text{-ZrO}_2$. En concreto ambas celdas unidad mantienen en común que el eje c de la $t\text{-ZrO}_2$ es paralelo a uno de los ejes de la celda monoclinica de $m\text{-ZrO}_2$ [47, 48]. Existe una relación entre las orientaciones de las redes cristalinas de las fases tetragonal y monoclinica, que se produce entre los planos de mayor densidad de las fases inicial y final [49, 50, 51]. Bansal y Heuer [50] han descrito las posibles transformaciones que se pueden producir. En concreto, han definido tres tipos de transformación martensítica, denominadas tipos A, B y C, según qué eje de la nueva celda monoclinica, bien sea a_m , b_m o c_m -cada uno tiene diferente longitud tal y como se indica en la Tabla 2.3-, sea paralelo al eje c de la celdilla unidad tetragonal original.

La transformación tipo A únicamente se ha observado en procesos de calentamiento, es decir cuando se produce inicialmente Circona monoclinica $m\text{-ZrO}_2$, y por calentamiento transforma a $t\text{-ZrO}_2$. La transformación tipo B puede dar lugar a dos relaciones de orientación diferentes denominadas B-1 y B-2. De la misma manera, la transformación tipo C da lugar a otros dos tipos de orientaciones posibles denominadas C-1 y C-2. La relación de correspondencia entre planos y ejes de la estructura tetragonal y la monoclinica fueron definidas por Bansal y Heuer [52]. Simha [53] definió el camino tipo 1 (B-1 ó C-1) aquel en el que en una cara rectangular de la celda unidad de la $t\text{-ZrO}_2$ se produce el esfuerzo cortante, mientras que el camino tipo 2 (B-2 ó C-2) el esfuerzo cortante lo soporta la base cuadrada. Todas estas correspondencias se deben al hecho ya descrito anteriormente de que la transformación martensítica se puede dividir en tres pasos: en primer lugar una distorsión de red generada por la tensión de Bain, seguido de un cortante simple y por último una rotación de cuerpo rígido [48]. Cabe resaltar que la transformación tipo B suele ocurrir cuando el tamaño de grano en fase tetragonal es grande [54], mientras que la de tipo C sucede cuando estamos ante pequeños tamaños de grano o fibras [55].

En relación con la temperatura de transformación martensítica, indicar que ésta es diferente para un proceso de enfriamiento que uno de calentamiento, teniendo una histéresis en la temperatura de transformación de 200K [56].

La temperatura de transformación se calcula como la media –semisuma- de las temperaturas de transformación para calentamiento y enfriamiento, quedando su expresión de la siguiente manera:

$$T_0^{t-m} = (M_s + A_s) / 2 \quad (2.1)$$

Donde M_s es la temperatura de transformación durante el enfriamiento y A_s es la temperatura de transformación durante el calentamiento ($M_s < A_s$). En la siguiente figura [11] se observa la histéresis que sufre la temperatura durante las transformaciones por calentamiento y enfriamiento:

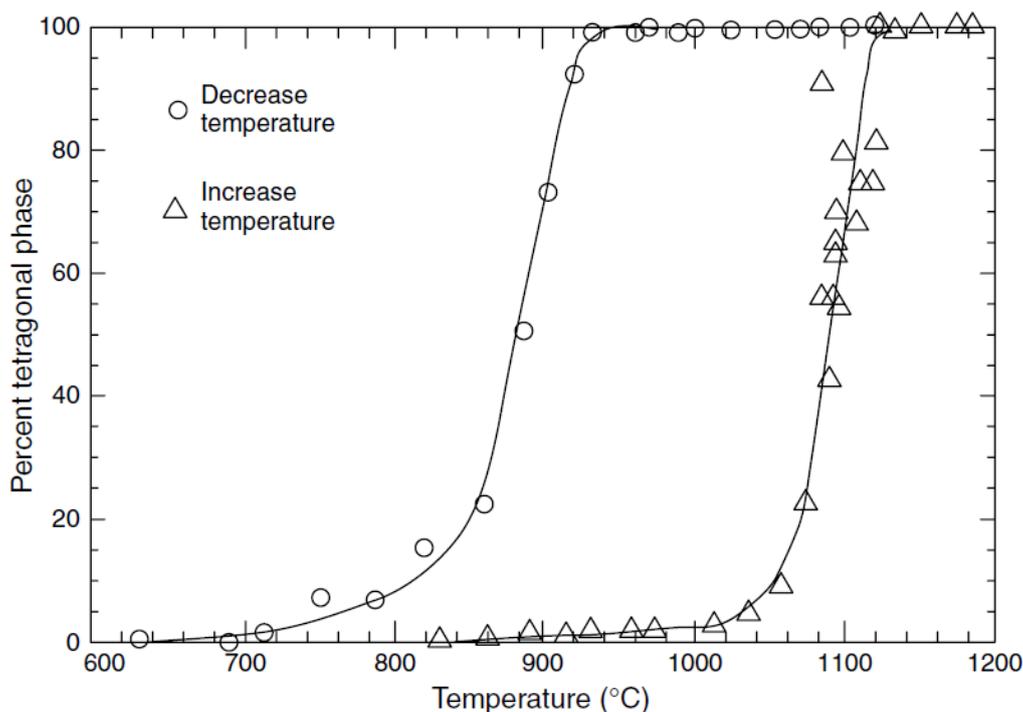


Figura 2.6: Histéresis de la temperatura de transformación martensítica

La temperatura de equilibrio de esta transformación martensítica ha sido estudiada por diferentes autores, la cual se ha establecido en el entorno de los $1367 \pm 5K$ [57], si bien algunos autores establecieron con anterioridad el valor de la temperatura en torno a los 1387K [58, 59], datos que concuerdan con los estudios experimentales realizados.

También se debe considerar que el tamaño de grano inicial de la $t\text{-ZrO}_2$ influye en la transformación martensítica durante el enfriamiento [60], siendo éste un factor extrínseco de la transformación. Estudios de Garvie [61] han conseguido $t\text{-ZrO}_2$ a temperatura ambiente sin que haya experimentado la transformación martensítica con tamaños de grano o de partícula del orden de 30 nm. Otros investigadores lo sitúan en el entorno de 45 nm [62], 50 nm [63] y 60 nm [64]. La razón de este fenómeno es que la barrera energética a superar se hace cada vez mayor a medida que disminuye el tamaño

de grano. Esto es debido a que la barrera energética corresponde a un proceso de nucleación [65]. No obstante, la barrera energética dependerá de la forma que tengan los tamaños de grano, ya que si estos tienen una forma predominantemente esférica, la concentración de tensiones será menor que en otros con formas poligonales más marcadas. Por tanto, el tamaño de grano crítico de t-ZrO₂ con forma esférica que no haya transformado a temperatura ambiente será mayor que el de tipo poligonal al no poseer esa energía residual que ayude a superar la barrera energética [66]. De ahí la variación en el tamaño de grano crítico recogida por diferentes autores.

Garvie [67] plantea que la energía que se pone en juego durante la transformación no sólo tiene el componente de energía libre, sino también el de energía superficial:

$$(g_m + \gamma_m \cdot A_m) - (g_t + \gamma_t \cdot A_t) < 0 \quad (2.2)$$

Esta ecuación nos da la condición de que la fase resultante a temperatura ambiente sea la fase tetragonal, es decir, cuando la suma de ambas energías para una fase sea menor, ésta fase será la que encontraremos a temperatura ambiente. La energía libre es menor en la Circona monoclinica, pero la energía superficial es menor en la Circona tetragonal. Holmes y col. [68] han determinado una energía superficial para la fase tetragonal de 500-600 erg/cm² y para la monoclinica de 1100 erg/cm².

Debido a esta circunstancia, otros autores han conseguido tamaños de partícula de 45 nm [69] mediante agregados de Circona que tienen una gran cohesión y es por esta diferencia energética que el límite en el tamaño de grano que hace estable la Circona tetragonal varíe. Nitsche y col. [70] han definido el tamaño crítico de manera teórica en 6 nm para la existencia de Circona tetragonal a temperatura ambiente. Por encima de este tamaño, el núcleo de 6 nm permanece como tetragonal y la zona exterior transforma a monoclinica. La parte exterior de la partícula ejerce una presión isostática en el interior que impide su expansión volumétrica y por tanto no transforma. De la misma manera, Tsunekawa y col. [71] han establecido el límite de estabilidad de la Circona cúbica a temperatura ambiente en un tamaño de partícula de 2 nm.

Se puede así mismo inducir la transformación martensítica con velocidades de enfriamiento altas, como se ha indicado, o bien con velocidades de enfriamiento lentas. En este último caso, el tamaño de grano debe ser lo suficientemente grande para que la temperatura de inicio de la transformación sea superior a la temperatura ambiente, ya que la barrera energética disminuye conforme aumenta el tamaño de grano. El efecto que produce el tamaño de grano también afecta al valor que se obtenga de la tenacidad a la fractura, variando el valor de ΔK_c [72, 73].

Del mismo modo, el tamaño de grano también influye en la temperatura de transformación M_s durante el enfriamiento, siendo más elevado el valor de M_s cuanto más grande es el tamaño de grano [72]. Sin embargo, al realizarse la transformación en un proceso de calentamiento, al calentar la Circona ocurre el efecto contrario, es decir, cuanto menor es el tamaño de grano, mayor es A_s [66]. La relación que se postula entre M_s y el tamaño de grano (d) es una función de $d^{-1/2}$ con pendiente negativa [74].

La cinética de la transformación martensítica está controlada por un proceso de nucleación (“nucleation-controlled”) [75]. Esta nucleación siempre se producirá por la existencia de esfuerzos (“stressed-induced”), los cuales son esfuerzos superficiales que se generan en las fronteras de grano (“shape strain”) [76, 77]. Estos esfuerzos, que suelen ser las tensiones residuales en bordes de grano -aunque pueden ser debidos también a otras causas como la energía existente en las intercaras con precipitados- facilitan la nucleación. Es decir, allá donde exista una concentración umbral de esfuerzos iniciales se producirá la nucleación. Además, las tensiones térmicas de expansión o contracción generarán el nivel de tensión interna suficiente para superar la barrera energética y producir la transformación [78].

Además de lo indicado, se ha observado también que el valor de M_s depende también de la velocidad de enfriamiento, es decir, si la velocidad de enfriamiento aumenta, M_s disminuye, lo que induce a pensar que de alguna manera esta transformación pueda deberse a un proceso activado térmicamente.

Finalmente, un aspecto importante a tener en cuenta en la estabilización de las fases de la Circona a temperatura ambiente es la cantidad de vacantes de Oxígeno que tiene el material. Livage y col. [79] y otros autores como Subbarao [80] han sugerido que las vacantes de Oxígeno juegan un papel importante en la estabilización de las fases de alta temperatura (tetragonal y cúbica), tanto en elementos dopados como en materiales no estequiométricos. De esta manera, se puede hablar de un mínimo y un máximo de concentración de vacantes suficiente para estabilizar cada una de las fases. La fase monoclinica puede ser estable hasta un máximo de 1,5% molar de vacantes de Oxígeno, mientras que la fase tetragonal oscila entre un mínimo de 1,7-2% molar y un máximo del 3%-3,3% molar de vacantes de Oxígeno. La fase cúbica se estabiliza a partir de un 8% molar de Y_2O_3 que genera a su vez un 8% molar de vacantes de Oxígeno O^{2-} . Una manera de conseguir estas vacantes de Oxígeno en la Circona consiste en partir de hidróxido de Zirconio y producir Circona, y a partir de ahí deshidratar el material consiguiendo que los grupos hidróxidos se evaporen en forma de vapor de agua y arrastren consigo Oxígeno de la red generándose las vacantes. Sin embargo, la estabilización de estas fases de alta temperatura se suele producir por la introducción de elementos dopantes los cuales tienen una valencia menor que el Zirconio y por tanto se introducen vacantes para así mantener la neutralidad eléctrica del material.

3.- LA CIRCONA ESTABILIZADA:

3.1.- LA ESTABILIZACIÓN DE LA CIRCONA:

Debido a la transformación martensítica antes comentada, las aplicaciones de la Circona pura son muy limitadas. Ruff y Ebert [81] concluyeron que la adición de ciertos dopantes a la Circona generaban en ésta una estabilización de las fases tetragonal y cúbica a temperatura ambiente. Los dopantes más utilizados son los óxidos metálicos de alcalinotérreos como MgO, CaO [80], óxidos de tierras raras como Sc₂O₃, Y₂O₃ [82] y óxidos de lantánidos y actínidos como CeO₂. Estos dopantes satisfacen el criterio de radio iónico y presentan la suficiente solubilidad en el estado sólido. Estos óxidos estabilizan la c-ZrO₂ paulatinamente a medida que se aumenta su porcentaje de aleación.

En los primeros estudios de estabilización de la Circona cúbica -como el indicado de Ruff y Ebert-, la característica común de todos estos dopantes es que su valencia sea inferior a la valencia del Zirconio metal (+4). Además de lo anterior, los cationes que se introducían para estabilizar la c-ZrO₂ debían tener como máximo un radio iónico inferior al 40% del tamaño del radio de Zr⁴⁺. En caso contrario, no forman solución sólida en la Circona y por tanto no la estabilizan [83].

Como ya se ha comentado, como conclusión principal se establece para este fenómeno que la adición de estos dopantes con una valencia menor introduce vacantes de Oxígeno en el cristal de la Circona para así mantener la neutralidad eléctrica. En relación con la carga eléctrica espacial existente dentro del material cerámico cabe señalar que esta debe estar compensada. La zona de compensación de la carga eléctrica dentro del material cerámico se extiende en una región de entre 10 y 100 espacios interatómicos del material [84, 85]. En los apartados 4.1 y 4.2 de este capítulo se analiza en detalle el efecto de la generación de vacantes en la red del Oxígeno de la Circona objeto de estudio.

Además del efecto de estabilización que se produce por vacantes de Oxígeno debido a la adición de dopantes de valencia inferior, también se puede estabilizar la Circona cúbica con dopantes de valencia +4 (Ce⁺⁴, Ge⁺⁴ y U⁺⁴). Lógicamente en estos casos no se produce una estabilización por vacantes de Oxígeno, sino por una modificación de los parámetros de red debido a que se introducen cationes de alto radio iónico, como son el Ce⁴⁺ (0,097 nm) o el U⁴⁺ (0,100 nm) y confieren una mayor rigidez a la red cristalina [86]. No obstante, en la estabilización de la c-ZrO₂ juega un papel importante la repulsión que existe entre los iones Oxígeno en ambos casos [87].

También se ha documentado que dopantes con valencia +4 (Sn⁺⁴, Ce⁺⁴, Ge⁺⁴, y Ti⁺⁴) son efectivos para estabilizar la t-ZrO₂ ya que forman redes catiónicas de alta energía que estabilizan el material [88, 89, 90]. Esto se debe a que se alteran los enlaces Zr-O, O-O y Dopante-O, quedando modificada la energía de estos enlaces así como la distancia entre ellos. El hecho de que se modifique esta longitud implica que la tetragonalidad (relación c/a) de la t-ZrO₂ dependerá del tipo de dopante que se utilice [91]. Incluso dopantes pentavalentes (valencia +5) como Nb⁺⁵ y Ta⁺⁵ también tienen un efecto estabilizante en la t-ZrO₂ [92].

En la siguiente figura se observa la variación de los parámetros de red en función del tipo y la cantidad de estabilizante añadida a la Circona [37]:

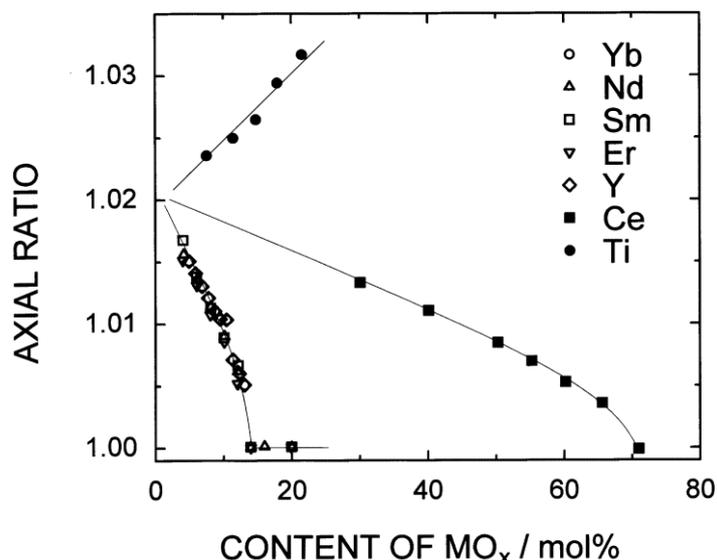


Figura 2.7: Estabilización de las fases de la Circona en función del elemento estabilizador

De esta figura se desprende que el Titanio estabiliza la fase tetragonal (el cociente c/a aumenta conforme aumenta la cantidad de Titanio) y tanto el Cerio como los elementos trivalentes (aquí están representados el Itrio y los Actínidos) estabilizan la fase cúbica (el cociente c/a tiende a la unidad). También se observa como el efecto estabilizador de los elementos trivalentes es mucho mayor que el del Cerio, que tiene valencia +4.

3.2.- EL EFECTO DE LA ESTABILIZACIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS:

Para el estudio como material base de la Circona aleada con Itria (Y_2O_3), se deben conocer las características de este material. Como ya se ha indicado, la Circona sin estabilizar posee estructura monoclinica a temperatura ambiente, la cual se genera por una transformación martensítica con un gran aumento de volumen que produce la rotura del material. Es necesario por tanto estabilizar el material para evitar esta transformación martensítica. El término estabilizar se refiere a la consecución de Circona con estructura tetragonal o cúbica a temperatura ambiente sin que se produzca transformación martensítica o bien lo haga de manera controlada. Según se aumenta la cantidad de Y_2O_3 añadida a la ZrO_2 se generan diferentes estructuras de la Circona, si bien el proceso de obtención de la Circona es importante para conseguir un tipo de microestructura u otro. Estas Circonas se clasifican de la siguiente manera:

- PSZ: Partial Stabilized Zirconia
- TZP: Tetragonal Zirconia Polycrystals
- YSZ: Ytria Stabilized Zirconia

Al dopar la ZrO_2 con una cantidad pequeña de Y_2O_3 (a partir del 3% molar) se produce un material que se denomina *Circona estabilizada parcialmente (PSZ)*. La Circona

estabilizada parcialmente consiste en una matriz cúbica en la que existe un precipitado fino (hasta 1 μm) de t-ZrO₂.

La gran aplicación de este material se debe a que posee una alta tenacidad a la fractura, siendo descrito este fenómeno por primera vez por Garvie [45], así como por Porter y Heuer [93], los cuales explicaron el mecanismo de endurecimiento. El aumento de la tenacidad a la fractura se produce por la transformación martensítica del precipitado fino de Circona tetragonal a Circona monoclinica, la cual se produce por esfuerzos internos en el material. En caso de que exista una grieta, se observa cómo el precipitado de t-ZrO₂ cercano a la grieta ha transformado en m-ZrO₂, quedando el resto del precipitado del material como t-ZrO₂. Estos precipitados que han transformado a m-ZrO₂ lo hacen debido a la absorción de los esfuerzos que se producen en el material, y la concentración de esfuerzos en la grieta queda disipada por la transformación martensítica. La Circona monoclinica aumenta su volumen y cierra la grieta. Para continuar propagando la grieta es necesario introducir mayores esfuerzos por lo que la tenacidad del material ha aumentado. El precipitado debe ser fino y su tamaño debe estar controlado (0,2 μm), ya que para tamaños menores la t-ZrO₂ no transforma como ya describió Garvie [61], y para tamaños mayores la t-ZrO₂ transformaría espontáneamente [94, 95].

La PSZ se obtiene mediante un calentamiento hasta Circona cúbica y a partir de ahí se debe hacer un enfriamiento lo suficientemente rápido que promueva una nucleación homogénea de fase tetragonal en el material. A partir de este proceso, se realiza un calentamiento isoterma del material para que se produzca el precipitado fino de fase tetragonal. Lógicamente en estos materiales también se consigue una alta resistencia al choque térmico que en la Circona pura es una mala propiedad debido a su alto coeficiente de expansión térmica y su bajo coeficiente de conductividad térmica, utilizándose también como materiales refractarios o como capa protectora a modo de recargue para metales.

Un tipo de PSZ muy utilizado también es la PSZ estabilizada con Magnesio (Mg-PSZ) con un porcentaje del 8% de Mg. Al estabilizar la PSZ con Y₂O₃ se ha comprobado que conforme aumenta la cantidad de Y₂O₃ aleada, disminuye la tenacidad a la fractura de la Circona [96], y en general las propiedades mecánicas. Se han obtenido valores de resistencia mecánica a la rotura de 2.000 MPa (2 GPa) en Mg-PSZ [97].

La TZP (policristales de t-ZrO₂) exhibe propiedades similares a la PSZ cuando el tamaño de grano oscila entre 0,2 y 1,0 μm . Con contenidos de 2,5-3% molar de Y₂O₃ obtenemos una fase tetragonal a temperatura ambiente en determinadas condiciones de procesado, si bien a partir del 1,8% molar se puede obtener Circona tetragonal metaestable, transformable y libre de fase monoclinica.

El procesado consiste en partir de polvos ultrafinos y sinterizar en el rango de 1.400-1.500°C controlando la precipitación (0,2 μm para 2% molar y 1,0 μm para 3% molar de Y₂O₃). Si se supera este tamaño crítico de grano, el material transforma espontáneamente y esto conlleva a una drástica disminución de los valores de resistencia y tenacidad. Se pueden obtener resistencias mecánicas del orden de 600-900 MPa y hasta 1 GPa. La tenacidad a la fractura es del orden de 4-5 MPa·m^{-1/2}. Por debajo

del 2,5% molar la resistencia mecánica disminuye debido a la transformación martensítica de manera espontánea, y por encima del 3% molar disminuye la tenacidad, por la aparición de fase cúbica y el aumento del tamaño de grano. Por tanto, los valores de estas propiedades mecánicas están muy influenciados por el tamaño de grano. En las Circonas TZP, se puede producir una fase vítrea la cual se encuentra en los bordes de grano, que es rica en Y_2O_3 . Esta fase puede generar algunas ventajas, como la limitación del crecimiento de los granos, además de poder evitar fisuras de origen térmico [98]. La existencia de Circona tetragonal se encuentra en aleaciones con Y_2O_3 entre el 1 y 6 % molar coexistiendo con la fase monoclinica o cúbica [99]. Otras Circonas con esta estructura son las dopadas con Ceria (CeO_2) denominadas Ce-TZP, las cuales admiten porcentajes de entre el 12 y el 20% molar de dopante y son capaces de obtener el mismo valor de tenacidad a la fractura con un mayor tamaño de grano. Así mismo, la adición de Al_2O_3 a la TZP conlleva un aumento de los valores de tenacidad a la fractura y resistencia mecánica de la TZP, dando lugar a la familia de Circonas tipo ZTA (Zirconia Toughened Alumina).

Si se continúa añadiendo Y_2O_3 , la fase que queda estabilizada es la fase cúbica, con lo que el material que se obtiene se denomina *Circona estabilizada con Itria (YSZ)*. Debido a su importancia se va a analizar este material con un mayor detalle.

3.3.- CIRCONA ESTABILIZADA CON ITRIA (YSZ):

La Circona estabilizada con Itria (YSZ) tiene una serie de propiedades que hacen de ella una cerámica tecnológica con importantes aplicaciones. Sus características principales son las siguientes:

- Alto punto de fusión.
- Alta estabilidad química incluso a altas temperaturas.
- Alta Conductividad Iónica del Oxígeno.
- Alta expansión térmica.
- Baja Conductividad Térmica.
- Baja Conductividad Eléctrica.
- Alta estabilidad mecánica.
- Buena Resistencia al desgaste y la erosión.
- Alto Índice de Refracción y bajo Índice de Absorción.
- Gran tolerancia al daño por radiación ionizante.

Como principal punto en contra de esta cerámica cabe citar las relativamente bajas propiedades mecánicas en comparación con los materiales metálicos, en especial si su tamaño de grano es grande, si bien respecto a otros materiales cerámicos tiene una buena resistencia mecánica y una alta tenacidad a la fractura. De las características anteriores resultan una serie de aplicaciones tecnológicas que se van a describir a continuación de menor a mayor importancia, indicando la razón de porqué surgen las características anteriormente citadas.

Propiedades Mecánicas:

Si bien no se puede considerar este apartado como una aplicación propiamente dicha de la YSZ, sí que es importante conocer las propiedades mecánicas básicas de este material. Como se ha indicado anteriormente, la mayor desventaja de la YSZ radica en sus propiedades mecánicas, Por dicho motivo, ésta no se puede implementar en muchas aplicaciones tal cual [100, 101]. Para ello es necesario aumentar su resistencia mecánica y su tenacidad. Una solución a este problema consiste en utilizar TZP al 3% molar como segunda fase en la matriz de YSZ [102], obteniéndose los valores máximos de resistencia mecánica y tenacidad a la fractura con una concentración del 20% en volumen de TZP [103].

Como referencia de las propiedades mecánicas de la YSZ, para una Circona Cúbica YSZ al 14% molar de Y_2O_3 , Jin et al. [104] dan un valor de Módulo de Elasticidad o de Young de 277 GPa y un Módulo de Elasticidad Transversal o de Cizalladura de 106 GPa. En base a estas propiedades, la Circona YSZ tiene una serie de aplicaciones en las que sus características mecánicas son suficientes para cumplir los requerimientos de resistencia mecánica deseados.

Aplicaciones Ópticas:

Como primera aplicación cabe citar las aplicaciones en el campo de la óptica. Debido a su alto Índice de Refracción y su bajo Índice de Absorción en un amplio rango del espectro de ondas electromagnéticas, la YSZ se utiliza como filtro óptico así como de recubrimiento óptico en espejos en los que es necesaria una alta reflectividad [105].

Aplicaciones Nucleares:

Las excelentes propiedades físico-químicas de la Circona YSZ y su tolerancia al daño por irradiación han hecho que este material cerámico sea utilizado de base para las matrices de combustible nuclear al tener un comportamiento como material inerte a la radiación ionizante [106, 107]. De hecho, es la segunda cerámica más resistente al daño por radiación ionizante después del óxido de Uranio UO_2 [108] y muy superior a otras cerámicas [109, 110].

Sistemas de Detección de Gases:

Los sensores basados en Circona cúbica han sido comercializados en la industria automotriz con gran éxito durante los últimos 50 años, los cuales pueden ser tipo HEGO (Heated Exhaust Gas Sensor) o de banda estrecha (tipo binario), o UEGO (Universal Exhaust Gas Oxygen Sensor) o de banda ancha, siendo ambos comúnmente conocidos como Sonda-Lambda. Su éxito se basa en la gran fiabilidad que aportan en la detección de la cantidad de Oxígeno que es expulsado del Motor de Combustión de los vehículos a gasolina [111]. Este hecho, unido a las excelentes propiedades de estabilidad química y mecánica en las condiciones ambientales y de temperatura de los gases de salida de

los vehículos, hacen de él el material idóneo para la medición del Oxígeno presente en los gases de combustión [112]. La posibilidad de medir ese Oxígeno presente con este material se debe a la conductividad iónica del Oxígeno en la Circona YSZ. Las condiciones estacionarias de funcionamiento de estos sensores están bien desarrolladas, estando en la actualidad en desarrollo líneas de investigación para un mejor entendimiento de las condiciones no estacionarias de funcionamiento [113].

Como se ha indicado en el apartado 3.1, la estabilización de la Circona cúbica con cationes que tienen menor valencia que el Zirconio hace que se generen una serie de vacantes de Oxígeno para mantener la estabilidad eléctrica del material. Estas vacantes de Oxígeno propician la posibilidad de movimientos del Oxígeno a través del material por medio de la difusión, que unido a una fuerza conductora externa, en este caso un potencial eléctrico, generan un flujo de iones de Oxígeno en la Circona cuya conductividad se puede medir.

La posibilidad de poder diseñar estos componentes en forma plana, cilíndrica o tubular mejora las posibilidades de diseño de los sensores [114]. Por este motivo, existe un gran potencial en la aplicación de Circona YSZ en sensores de medición de gases [115].

Del mismo modo, la Circona YSZ se puede utilizar también como conductor iónico y a su vez de sustrato para la deposición de los electrodos que servirán de sensor de gases, como el $MnCr_2O_4$ para la detección del NO_2 . En este tipo de aplicaciones se deben buscar superficies de sustrato de Circona YSZ rugosas con el objeto de aumentar el área de contacto [116]. Tanto el óxido de Cromo-Manganeso $MnCr_2O_4$ para la detección del NO_2 como el óxido de Cromo Cr_2O_3 para la detección de NO [117], se depositan sobre capas de Circona YSZ que sirven de sustrato y de conductor iónico [118].

Del mismo modo, la Circona YSZ también se considera como material candidato en aplicaciones de sistemas biomiméticos como narices electrónicas para la detección de diferentes concentraciones de NO_x y CO [119].

Aplicaciones como Barrera Térmica (Thermal Barrier Coating: TBC):

Para aplicaciones en las que se necesitan materiales que trabajen a altas temperaturas y que a su vez estén sometidos a condiciones de trabajo severas, en especial procesos de desgaste superficial, erosión o degradación química, es necesario implementar materiales que incrementen la durabilidad de las piezas sin disminuir sus propiedades mecánicas. A tal efecto la Circona YSZ se utiliza por ejemplo como recubrimiento en motores de la industria aeronáutica y álabes de turbina de gas [120], los cuales trabajan en ambientes como el descrito de altas temperaturas, elementos químicamente activos por procesos de combustión, presiones y velocidades elevadas.

La preparación de Barreras Térmicas para estos álabes se realiza ejecutando una estructura de dos capas, consistiendo la capa exterior en un recubrimiento que aisle térmicamente el álabe (TOP COAT: TC), y una segunda capa inferior resistente a la oxidación y que sirva de unión entre la mencionada Top Coat y el cuerpo del álabe (METALLIC BOND COAT: BC). Así mismo, para mejorar la resistencia a la corrosión

se incluye una capa de un óxido recocido térmicamente (TGO), generalmente alúmina [121-124], entre las dos capas mencionadas anteriormente. La Circona YSZ es el material más ampliamente utilizado como Top Coat por las características indicadas anteriormente de su alto punto de fusión, su alto coeficiente de expansión térmica, su baja conductividad térmica y su alta estabilidad a altas temperaturas en atmósferas oxidantes y combustibles tal y como se expone en la literatura analizada [125-127]. El coeficiente de expansión térmica de la Circona YSZ es muy similar al de los materiales utilizados como sustratos metálicos en este tipo de aplicaciones [128-131].

De la experiencia en el uso de este material para aplicaciones de recubrimiento se deduce que los fallos provienen de la generación de grietas en el material, exfoliación y desprendimiento del mismo en los procesos de enfriamiento hasta temperatura ambiente [126, 132]. La transformación martensítica de la Circona conlleva una expansión volumétrica que puede favorecer la formación de grietas y consecuentemente reducir las propiedades mecánicas y térmicas de estos materiales utilizados como Top Coat. Por ello, en este tipo de estructuras la cantidad de Circona en fase monoclinica debe estar controlada. La formación de Circona monoclinica se produce en la superficie del material debido a la disminución del contenido de itrio [133] y la eliminación de las vacantes de Oxígeno propias [134]. Por este motivo, la aplicación de tratamientos térmicos de la Circona YSZ de manera previa a su puesta en funcionamiento mejora la presencia de la fase cúbica y la eliminación de fases metaestables así como de Circona monoclinica, por lo que se mejora la respuesta del material [135].

La fabricación de estas barreras térmicas para incrementar la eficiencia y durabilidad de estos componentes en las turbinas de gas es una línea de investigación preferente en el campo de las aleaciones para alta temperatura [136-138]. Estos recubrimientos se pueden realizar por diferentes métodos como la Proyección Térmica por Plasma (atmospheric plasma spraying APS) [120, 133], Deposición Física de Vapor por columna de electrones (EB-PVD) [139], que pueden ser complementadas con tratamiento superficial mediante láser [140], así como con nuevas técnicas como el de Columna de Electrón Pulsado de alta corriente (HCPEB) [141].

Aplicaciones en Pilas de Combustible:

Esta es la aplicación principal de la Circona YSZ debido a su alta conductividad iónica de Oxígeno y su baja –prácticamente nula- conductividad eléctrica en la fase cúbica. Su uso se extiende en las pilas de combustible denominadas de Óxido Sólido (SOFC) como electrolito, siendo el más utilizado [142], y como consecuencia de esta aplicación también como soporte del ánodo de la pila de combustible [143-145]. Las razones de uso principales de estas pilas de combustible se deben a su alta eficiencia, que alcanza de manera estable el 60% en un rango de temperaturas entre 700 y 1.000°C [146-147], su alta densidad volumétrica de energía y alta potencia específica, pudiendo generar los mejores diseños hasta 100 KW, y también a la flexibilidad de uso de diferentes combustibles [148-151]. Para que la Circona YSZ sea eficiente como electrolito la conductividad iónica debe ser lo suficientemente elevada para garantizar el correcto funcionamiento de la pila de combustible, debiendo exceder el valor de conductividad iónica de 10^{-2} S/cm en todo el electrolito [152-155].

La temperatura de operación de estas pilas de combustible de óxido sólido está en el entorno de los 1.000°C, teniendo un valor mínimo de temperatura de operación que no puede descender de 700°C [156]. Esto es debido a que la conductividad iónica, al estar regulada por un proceso de difusión, aumenta con el incremento de temperatura resultando estas pilas un sistema muy eficiente de generación eléctrica a dichas temperaturas.

Diferentes estudios concluyen que se debe establecer una temperatura menor de 800°C para operar de manera eficiente la pila de combustible y a su vez no se produzca una rápida degradación del sistema [157]. Esto es debido al hecho de que trabajar a estas temperaturas obliga a establecer en primer lugar tiempos de arranque prolongados, además de tener que garantizar en segundo lugar un buen aislamiento térmico y la estabilidad de todos los materiales que formen el dispositivo [158, 159]. El funcionamiento de estos dispositivos a la temperatura de operación anteriormente indicada tiene como consecuencia una rápida degeneración de los componentes que deben ser reemplazados, incurriendo en costes de operación y mantenimiento adicionales [160-162]. Por todo lo anterior, el poder utilizar la Circona YSZ a menores temperaturas de operación permitiría una mayor flexibilidad en el diseño y selección de los materiales, diseños más compactos y una mejora de los procesos de arranque y parada.

Para poder disminuir la temperatura de operación, se deben establecer dos líneas de trabajo: en primer lugar, desarrollar electrolitos con una conductividad iónica mayor (basados principalmente en Circona estabilizada con Itria y dopados con diversos cationes), y en segundo lugar una disminución del espesor del electrolito [163], con el objeto de reducir la resistencia óhmica del material. Se han realizado diferentes líneas de investigación para disminuir la resistencia óhmica de la Circona YSZ, basándose fundamentalmente en la disminución del espesor, concluyéndose que un espesor pequeño de electrolito puede compensar la pérdida por resistencia óhmica y por lo tanto mejorar sus prestaciones [164-168], es decir, a menor espesor, menor resistividad.

Pero no sólo un espesor menor va a garantizar las buenas prestaciones del electrolito sino que además se requiere una buena densificación del material, debiendo estar el valor de densidad muy cercano a la densidad teórica [169], y una estructura libre de poros [170] para evitar cortocircuitos en el funcionamiento de la pila de combustible. La posibilidad de obtener en un proceso de fabricación un material bien densificado y que quede libre de poros y defectos se reduce al disminuir su espesor. El espesor de electrolito que se está consiguiendo en la actualidad está en torno a los 50 nm.

La conductividad iónica es proporcional al número de aniones de Oxígeno disponibles para migrar [171]. En sistemas basados en Circona cúbica, como es el caso de la Circona YSZ en la que el catión estabilizador que se utiliza es el Itrio, la máxima conductividad iónica se obtiene cuando la concentración del catión es la mínima posible siempre que se cumpla la condición de que la Circona esté completamente estabilizada en la estructura cúbica de tipo fluorita. No obstante, el catión estabilizador debe estar cumpliendo dicho cometido, es decir, encontrarse en disolución en la red cúbica y no aleado en forma de precipitado o segregación, o en el caso de la Circona YSZ formando pares Y-Y u otro tipo de uniones que no generen vacantes aniónicas libres en el

material. En la Circona YSZ se establece un máximo de conductividad iónica de Oxígeno en el entorno del 8-10% molar de Y_2O_3 [171].

Debido a la importancia de esta aplicación, se va a tratar más en detalle el estado del arte en relación con la conductividad iónica de la Circona YSZ así como la influencia de la presencia y distribución de otros elementos en esta cerámica y su influencia en la morfología, fases cristalinas y comportamiento de la Circona YSZ.

Por último, y como aplicación derivada del uso de la Circona YSZ como electrolito, mencionar que también se usa como material del ánodo en combinación con otros metales, principalmente el Níquel, que aunque tenga diferente coeficiente de expansión térmica respecto a al Circona YSZ, las partículas de Níquel forman un agregado que reduce la porosidad del ánodo, en especial en los puntos triples [172] y en una concentración entre el 40 y el 60% de estos agregados de Níquel se consigue un equilibrio adecuado entre la conductividad necesaria en el ánodo y un coeficiente de expansión térmica entre ambos materiales [173]. La conductividad de los ánodos tipo Ni-YSZ alcanzan los 250 S/cm [174].

La superficie del electrolito Circona YSZ en el cátodo así como la superficie de contacto entre el electrolito de YSZ y el material utilizado de electrodo juegan un papel muy importante en el funcionamiento de la pila de combustible, ya que influyen en la adsorción de Oxígeno así como en la formación de H_2O y en su caso en la oxidación de hidrocarburos en el ánodo así como en la disociación e incorporación de Oxígeno en el cátodo [175, 176].

Debido a la importancia de la Circona YSZ en las aplicaciones como electrolito de las pilas de combustible SOFC, a continuación se analizan en detalle las características y propiedades de la Circona YSZ.

4.- CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES DE LA YSZ:

4.1.- DIFUSIÓN Y CONDUCTIVIDAD IÓNICA EN LA CIRCONA YSZ:

Como ya se ha descrito, la Circona posee distintas fases sólidas así como una transformación martensítica que se produce al pasar de la fase tetragonal en fase monoclinica. Para evitar estos cambios de fase sólida, la Circona se estabiliza con diferentes cationes, manteniendo para la Circona cúbica la estructura básica de la fluorita, que consiste en una red cúbica en donde los iones de Circona están situados en los vértices del cubo y en las caras, formando por sí solo una red cúbica centrada en las caras (FCC); los iones de Oxígeno ocupan los huecos tetraédricos, que son ocho huecos para una estructura FCC, tal y como se puede observar en la figura 2.5. La subred aniónica del Oxígeno tiene una estructura cúbica simple. La estructura de fluorita se estabiliza añadiendo a la red cationes que sustituyan al Zirconio. Estos cationes son normalmente la Itria Y_2O_3 , y la Calcia CaO [17], aunque también es posible utilizar otros cationes para estabilizarla como Mg [177], Sc [178] y Ce [179] entre otros. Al añadir estos cationes, se debe compensar la carga eléctrica total del material, lo que genera una necesidad de desprenderse de iones Oxígeno. Al no tener todos los huecos tetraédricos de la red completos de iones Oxígeno, se generan vacantes de Oxígeno en el material, y el número de vacantes será mayor cuanto mayor cantidad de iones estabilizadores añadamos.

Una alta concentración de vacantes de Oxígeno unido con una energía de activación pequeña para el Oxígeno hace que la Circona sea un gran conductor iónico. En el caso de la Circona estabiliza con Itria Y_2O_3 , se aproxima la creación de media vacante de Oxígeno por cada ión Itrio (Y^{3+}), es decir, una vacante de Oxígeno por cada molécula de Y_2O_3 introducida. De esta manera, en una Circona estabilizada con un 12% atómico de Y_2O_3 se genera un 6% de vacantes en la red del Oxígeno –una vacante de Oxígeno por cada dos iones de Itrio- [180], o de manera similar, un 8% molar de Y_2O_3 genera un 8% molar de vacantes de Oxígeno.

Si se continuaran añadiendo cationes estabilizadores, el número de vacantes aumentaría y por consiguiente al tener más vacantes, el movimiento de iones Oxígeno se podría realizar con mayor facilidad y por tanto la energía de activación sería menor y la conductividad iónica mayor. Sin embargo, al realizar mediciones de conductividad frente a la concentración del estabilizador se observa que esto no es cierto, alcanzando la energía de activación un mínimo para una concentración del catión estabilizador y a partir de esa concentración, al elevarla, aumenta de nuevo la energía de activación, pareciendo este fenómeno una contradicción. Los mínimos de esta energía de activación están en 8-9% molar para Y_2O_3 , que generan una conductividad iónica mínima de 0,1 S/cm a 1.000°C [181, 182]. De las diferentes líneas de investigación que se han publicado hasta la fecha, se puede concluir que estos porcentajes de catión estabilizador, que son los mínimos necesarios para la estabilización de la estructura de fluorita de la Circona cúbica –denominado límite inferior de estabilización-, ofrecen la máxima conductividad y a partir de estos porcentajes –al aumentarlos- la energía de activación aumenta y la conductividad iónica disminuye [181].

La influencia del dopante en la conductividad iónica de la Circona cúbica se puede observar en la siguiente figura [183], poniéndose de manifiesto por ejemplo que para un 12% molar de Y_2O_3 la difusión de Oxígeno es mayor, y por tanto lo será la conductividad iónica, en comparación con una Circona cúbica estabilizada con un 30% molar de Y_2O_3 [184]:

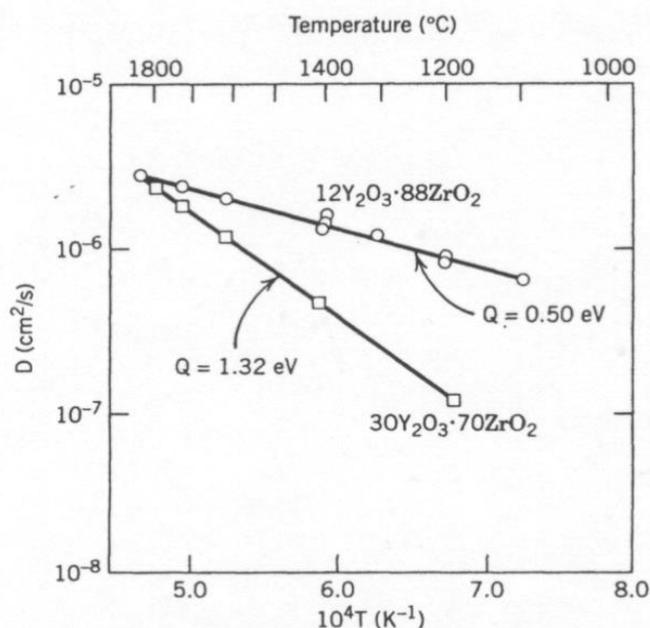


Figura 2.8: Difusión de Oxígeno en la Circona en función de la cantidad de dopante

La explicación de esta conducta hay que hallarla considerando el análisis de la estabilidad eléctrica del material. Bogicevic y Wolverton [185] estudiaron el máximo de conductividad iónica y concluyeron que tanto las fuerzas elásticas de la red cristalina como las electrostáticas contribuían a este fenómeno y se formaba un equilibrio en torno a esos porcentajes. Aunque las vacantes se puedan mover libremente dentro del material en función de parámetros estrictamente de la difusión, los iones Oxígeno deben mantener una resultante de carga eléctrica nula, no sólo en el material en conjunto, sino también de manera local en todos los puntos del material, de lo contrario se crearían unas tensiones por esfuerzos de naturaleza eléctrica dentro del material que lo llevarían al colapso. Es por este motivo que la movilidad de los iones Oxígeno está restringida a mantener una estabilidad eléctrica interna.

De esta manera, si nos encontramos con un estabilizador con menor valencia que el Zirconio (Zr^{4+}), como es el Itrio (Y^{3+}), se puede pensar que las vacantes tenderán a colocarse en las cercanías -no tiene porqué ser junto a los átomos del estabilizador- de estos cationes estabilizadores con el fin de compensar la carga eléctrica. El hecho de fijar las vacantes a los cationes estabilizadores hace que su movilidad se vea reducida, y consecuentemente disminuya la movilidad de los iones Oxígeno, que deberán obedecer al fenómeno descrito.

Por un lado Ho [186] estableció que la estabilización de la c-ZrO₂ con estos dopantes era atribuible a un descenso en el número de coordinación de los iones Zr^{4+} . Catlow y col. [187] y Li y col. [88] observaron que las vacantes de Oxígeno se posicionan

cercanas a los iones de Zr^{4+} en lugar de los iones Y^{3+} , para una Circona estabilizada con Itria. Esta distribución de vacantes de Oxígeno se ha corroborado también mediante simulación MD (Molecular Dynamics) para la estructura cristalina [188]. En el interior de los granos, diferentes trabajos concluyen que las vacantes de Oxígeno se localizan preferentemente en las cercanías del catión principal (Zr^{4+}) [187, 189, 190, 191].

Sin embargo, otras líneas de investigación más recientes sugieren que las vacantes se posicionan preferentemente alrededor del catión dopado, como en los trabajos de Yamamura et al. [192] y González-Romero et al. [193] entre otros. Este fenómeno es especialmente relevante en el caso en el que se aumente la presencia del catión estabilizador o bien que su distribución en la Circona YSZ no sea uniforme, ya que se pueden generar con mayor facilidad pares de dos átomos de itrio. Este par Y-Y retiene una vacante de Oxígeno y queda atrapada [192, 194, 195], por lo que dicha vacante no ofrece la posibilidad de ser ocupada por un ión Oxígeno, ya que se requiere más energía para poder mover un ión Oxígeno a esta vacante y por lo tanto aumentar la energía de activación.

Ambas configuraciones de distribución de las vacantes pueden coexistir en la Circona YSZ ya que la realidad de su microestructura es que es un material que está formado por granos cristalinos y consecuentemente existen fronteras de grano entre ellos, por lo que el comportamiento de las vacantes de Oxígeno se verá influenciado por la distribución catiónica, por un lado en el interior de los granos con una distribución catiónica uniforme –localización preferente cerca de Zr^{4+} -y por otro lado en las fronteras de grano y sus proximidades –localización preferente cerca de Y^{3+} - con un gradiente en las concentraciones catiónicas.

Por lo tanto, esta microestructura afecta a la conductividad iónica del material. Además de lo anterior, la distribución de los cationes presentes en el material bien como cationes principales o estabilizadores (Zr, Y) bien como elementos no controlados como pueden ser las impurezas, jugarán un papel importante en la conductividad iónica. En los apartados 4.4 y 4.5 de este capítulo se discutirá la importancia de ambos aspectos, las fronteras de grano y la distribución de los cationes en el material.

Además de lo anterior, es importante conocer la relación existente entre la difusividad del Oxígeno en la Circona y la conductividad iónica que tiene dicho material. A continuación se detalla esta relación.

En la mayoría de los casos estudiados en óxidos metálicos, la difusión del catión (metal) es mayor que la del Oxígeno. Sin embargo, existen casos, como por ejemplo en ZrO_2 y UO_2 , en donde se puede observar que los valores del coeficiente de difusión son mayores para el Oxígeno que para el catión. Estos casos son los de cerámicas con alta conductividad iónica, en donde la estructura cristalina es favorable para dicha difusión del Oxígeno, y en donde también se observa como los bordes de grano ralentizan dicha difusión -y por tanto la conductividad iónica- debido a su mayor desorden. En ambos casos, se tiene una estructura cristalina del tipo fluorita (CaF_2) y son óxidos estequiométricos, en donde la difusión está controlada por la composición química que debe mostrar la microestructura en todo momento, a diferencia de los óxidos metálicos no-estequiométricos.

La difusividad de iones Oxígeno a través de vacantes en la Circona estabilizada genera un desplazamiento de iones Oxígeno por la red y consecuentemente existirá una conductividad iónica. Por tanto, se puede relacionar a través de la ecuación de Nernst-Einstein la difusión y la conductividad iónica. Para ello, se analiza a continuación la relación entre difusión y la conductividad iónica del Oxígeno [196].

Realizando un análisis de difusión del Oxígeno desde el punto de vista microscópico de la Difusión y conjugando las ecuaciones de la difusión y de los coeficientes de difusión, se puede definir el coeficiente de difusión del Oxígeno como:

$$D_{O_x} = f \cdot [V_{O'}] \cdot \gamma \cdot \lambda^2 \cdot \Gamma \cdot \exp(-\Delta G/k \cdot T) \quad (2.3)$$

Siendo f el factor de corrección por el tipo de subred que presenta el Oxígeno -cúbica simple ($f=0,655$)-, $[V_{O'}]$ la concentración de vacantes de Oxígeno, y γ el factor geométrico que integra el índice de coordinación de la subred aniónica.

Por otro lado, se puede definir la conductividad como:

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu \quad (2.4)$$

Con q la carga y μ la movilidad de la especie analizada, en este caso el anión de Oxígeno. La densidad n se podrá expresar como:

$$n = [V_{O'}] \cdot Z \quad (2.5)$$

Siendo Z la cantidad de aniones por unidad de volumen. La movilidad del Oxígeno tiene la siguiente expresión:

$$\mu = (\gamma \cdot q / k \cdot T) \cdot \lambda^2 \cdot \Gamma \cdot \exp(-\Delta G/k \cdot T) \quad (2.6)$$

Combinando las ecuaciones 2.4 y 2.6 se tiene una expresión para la conductividad iónica del tipo:

$$\sigma = [V_{O'}] \cdot Z \cdot (\gamma \cdot q^2 / k \cdot T) \cdot \lambda^2 \cdot \Gamma \cdot \exp(-\Delta G/k \cdot T) \quad (2.7)$$

La conductividad iónica podemos asemejarla a un coeficiente de difusión aplicando la ecuación de Nernst-Einstein:

$$D_\sigma = f_c \cdot k \cdot T \cdot \sigma / Z \cdot q^2 \quad (2.8)$$

De lo anterior se concluye que si se midiera la conductividad iónica en una Circona estabilizada podríamos calcular el valor del coeficiente de difusión expresado en la ecuación anterior. Si el campo eléctrico aplicado fuera nulo, este coeficiente coincidiría con el coeficiente de autodifusión del Oxígeno, pero al aplicar una corriente eléctrica, debemos introducir un factor de corrección que es el factor f_c , dado que se producen en la red defectos que tienen carga eléctrica. Introduciendo la ecuación 2.7 en la 2.8 se obtiene la expresión que se indica a continuación.

$$D_{\sigma} = f_c \cdot [V_{O'}] \cdot \gamma \cdot \lambda^2 \cdot \Gamma \cdot \exp(-\Delta G/k \cdot T) \quad (2.9)$$

Si dividimos las expresiones 2.3 y 2.9 tenemos la siguiente relación:

$$D_{O_2} / D_{\sigma} = f / f_c = H_V \quad (2.10)$$

En esta ecuación se observa que la diferencia entre ambos coeficientes de difusión viene dada por el cociente de los factores de corrección de cada uno respecto a la autodifusión. La relación de dos coeficientes de difusión, denominada también como relación de Haven (Haven's ratio) H_V , resulta ser el cociente de los factores de corrección de ambos coeficientes de difusión. Resulta por tanto sencillo calcular el coeficiente de difusión de Oxígeno en la Circona sin más que medir su conductividad iónica y aplicar la relación de Haven, y viceversa.

En el próximo apartado se listan los trabajos más importantes que se han publicado en cuanto a la difusividad del Oxígeno, la relación de Haven y la conductividad iónica en la Circona YSZ.

4.2.- DIFUSIÓN DE OXÍGENO EN CIRCONA YSZ:

En la siguiente tabla se resumen los estudios más importantes de difusión de Oxígeno en la Circona YSZ:

Tabla 2.4: Estudios de Difusión de Oxígeno en Circona YSZ

Ref.	Sustrato	Estabilizador (% molar)	Temperatura de trabajo (°C)	$D_{O_2, bulk}$ (m^2/s)	Q_{bulk} (KJ/mol)
[197]	YSZ	8% Y_2O_3	$T^a < 800^{\circ}C$	---	110
[197]	YSZ	8% Y_2O_3	$T^a > 800^{\circ}C$	---	70
[198]	YSZ	8% Y_2O_3	850-1000°C	---	88
[199]	YSZ	9,4% Y_2O_3	$T^a < 360^{\circ}C$	---	111,7
[199]	YSZ	9,4% Y_2O_3	$T^a > 450^{\circ}C$	---	81
[196]	Monocristal YSZ	9.5% Y_2O_3	$T^a < 650^{\circ}C$	---	87,8
[196]	Monocristal YSZ	9.5% Y_2O_3	$T^a > 650^{\circ}C$	---	79,1
[200]	Monocristal YSZ	9,5% Y_2O_3	400-1100°C	$1,0 \cdot 10^{-7}$	86
[201]	Monocristal YSZ	10% Y_2O_3	400-900°C	$3,4 \cdot 10^{-7}$	95,52
[202]	Monocristal YSZ	10% Y_2O_3	400-900°C	$3,35 \cdot 10^{-7}$	95,52
[203]	Monocristal YSZ	10% Y_2O_3	400-900°C	$3,7 \cdot 10^{-7}$	97,45
[204]	YSZ	11,1% Y_2O_3	Cálculo Teórico	---	50
[184]	YSZ	11,1% Y_2O_3	1200-1700°C	---	47,7
[183]	YSZ	12% Y_2O_3	1100-1700°C	---	48,25
[202]	Monocristal YSZ	18% Y_2O_3	400-900°C	$1,96 \cdot 10^{-8}$	98,42
[203]	Monocristal YSZ	18% Y_2O_3	400-900°C	$3,8 \cdot 10^{-8}$	98,42
[201]	Monocristal YSZ	18% Y_2O_3	400-900°C	$2,0 \cdot 10^{-8}$	98,41
[183]	YSZ	30% Y_2O_3	1100-1700°C	---	127,36

De los datos de esta tabla se puede sacar una primera conclusión importante en relación a la difusión en YSZ, y es que existen estudios de difusión que discriminan el valor de

la energía de activación en dos, dando un valor de energía de activación para procesos a bajas temperaturas y otro valor para procesos a altas temperaturas. En concreto, la diferencia de energía de activación entre un proceso de difusión a altas temperaturas y otro a bajas temperaturas que obtienen Solier y col. [199] es de 30 KJ/mol, y la que obtienen Lakki y col. [197] es de 40 KJ/mol, siendo siempre mayor la energía de activación a bajas temperaturas. Manning y col. [196] observaron el mismo efecto que los dos estudios anteriores, aunque obtuvieron una diferencia de valores de la energía de activación menor, en concreto en torno a los 10 KJ/mol, si bien Manning y col. trabajan con monocristales. Las diferencias en valor absoluto pueden parecer pequeñas, sin embargo, si se considera la variación porcentual de la energía de activación, esta diferencia es muy significativa, en concreto los valores de energía de activación son entre un 11% y más de un 50% superior a bajas temperaturas frente a los valores de energía de activación a altas temperaturas. En la siguiente tabla se extraen estos valores de la tabla 2.4 y se relacionan estos valores en función de la temperatura donde se produce la discontinuidad en el comportamiento, así como su diferencia porcentual.

Cabe preguntarse a qué se debe esta diferencia en los valores de la energía de activación y qué valor de temperatura es la que delimita una energía de activación baja o alta. Para explicar este comportamiento se debe analizar con más detalle los resultados y conclusiones de los diferentes estudios realizados hasta la fecha:

Tabla 2.5: Variación de la energía de activación del Oxígeno en función de la temperatura

Ref.	Sustrato	Estabilizador (% molar)	Temperatura de trabajo (°C)	Q_{bulk} (KJ/mol)	Variación (%)
[196]	Monocristal YSZ	9.5% Y_2O_3	$T^a < 650^\circ\text{C}$	87,8	+11%
[196]	Monocristal YSZ	9.5% Y_2O_3	$T^a > 650^\circ\text{C}$	79,1	
[199]	YSZ	9,4% Y_2O_3	$T^a < 360^\circ\text{C}$	111,7	+38%
[199]	YSZ	9,4% Y_2O_3	$T^a > 450^\circ\text{C}$	81	
[197]	YSZ	8% Y_2O_3	$T^a < 800^\circ\text{C}$	110	+57%
[197]	YSZ	8% Y_2O_3	$T^a > 800^\circ\text{C}$	70	

Además de los valores expuestos en estas tablas, Mackrodt y col. [205] establecieron mediante cálculo teórico que la energía de activación necesaria para el movimiento de una vacante de Oxígeno en la Circona YSZ era de 82 KJ/mol. Este valor es por ejemplo similar al que obtienen Solmon y col. [200], que es de 86 KJ/mol.

De la misma manera, Solier y col. [199] establecen un valor de energía de activación para el Oxígeno de 81 KJ/mol para temperaturas mayores de 450°C en YSZ al 9,4% molar de Y_2O_3 . Para valores inferiores a 450°C establecen una energía de activación de 111,7 KJ/mol, el cual se obtiene de manera indirecta a través de la medición de la conductividad iónica y la posterior aplicación de la ecuación Nernst-Einstein. Por tanto, se puede establecer un cambio de comportamiento en torno a los $400\text{-}450^\circ\text{C}$, proponiéndose que por debajo de 400°C se produce la formación del defecto complejo ($Y'_{\text{Zr}}, V_{\text{O}}$) y por encima de esa temperatura, la difusión de Oxígeno estará controlada por el movimiento de las vacantes de Oxígeno (V_{O}'') [200].

Manning y col. [196] también han observado ese efecto en el cambio de la difusión de Oxígeno en YSZ en función de la temperatura. En su estudio se establece como

temperatura de transición el entorno de los 650°C, coincidente con la existencia de una transición a fase ordenada observada por Gibson y col. [206]. La explicación a este cambio de comportamiento en la difusión del Oxígeno es paralelo al ofrecido en otros estudios [199, 200], estableciéndose que por encima de la temperatura de transición de 650°C las vacantes de Oxígeno están libres en el material, es decir, tienen un comportamiento de solución sólida, y por debajo de esa temperatura parte de las vacantes de Oxígeno, que no todas, están formando una unión asociada a átomos de itrio Y^{+3} del tipo de defecto complejo descrito anteriormente (Y'_{Zr}, V'_O). Esto quiere decir que a bajas temperaturas, además de la entalpía de migración de la vacante, la cual tiene un valor en torno a 82 KJ/mol [205, 207], es necesario superar una barrera energética adicional correspondiente a la entalpía de asociación del defecto complejo mencionado, cuyo valor adicional es de 25,1 KJ/mol [207] siendo el valor total de 107,1 KJ/mol. Cuanto más baja es la temperatura más asociación de este tipo se produce, disminuyendo por tanto la difusión.

De la misma manera, Devanathan y col. [208] proponen que el método de medición utilizado, bien con medición directa de la difusión con SIMS, bien de manera indirecta a través de la conductividad iónica, puede influir en los valores obtenidos, ya que verdaderamente se están obteniendo diferentes parámetros, ya que se suele medir la difusión directamente a altas temperaturas, y a bajas temperaturas se obtiene por conductividad iónica. Así, al medir la energía de activación directamente de un proceso de difusión lo que se está midiendo realmente es la entalpía de migración (ΔH_m). Al hacerlo por conductividad iónica a bajas temperaturas, la energía de activación es la suma de la entalpía de migración y la entalpía de asociación (ΔH_s), relacionada ésta con la fracción de vacantes de Oxígeno que están libres y no unidas formando alguna asociación. Esta entalpía de asociación se ha calculado en 20 KJ/mol [185], que está en concordancia con los valores antes expuestos.

También Lakki y col. [197] establecen prácticamente los mismos valores que Solier y col. [199] para las energías de activación a baja y alta temperatura. Lo único que difiere es la temperatura de transición que divide los dos rangos de alta y baja conductividad, siendo en el primer caso de 800°C y en el segundo de 400-450°C. Este cambio de la temperatura de transición entre ambos estudios puede estar influenciada por las diferentes características de obtención del material base así como del método e implantación de isótopos de Oxígeno para su difusión, es decir, puede depender del proceso experimental llevado a cabo. En cuanto al material base utilizado, aun siendo ambos Circona YSZ, la primera está estabilizada al 8% y la segunda al 9,4% molar. La cantidad de dopante puede facilitar la transición a fases ordenadas, lo que influye de manera notable en la distribución de las vacantes de Oxígeno y consecuentemente en la conductividad iónica, si bien entre estos dos materiales la diferencia es pequeña.

Como conclusión de lo expuesto anteriormente y en base a los estudios existentes hasta la fecha, se puede considerar el entorno de los 600-650°C como la temperatura de transición que delimita el comportamiento de la difusión del Oxígeno como un movimiento libre de vacantes de Oxígeno por encima de esta temperatura, y una asociación de parte de las vacantes de Oxígeno con el catión estabilizador por debajo de esas temperaturas. El grado de asociación y por tanto la fracción de vacantes libres dependerá a su vez de la temperatura.

En relación al cambio brusco de valores de energía de activación a bajas y a altas temperaturas en los procesos de difusión de Oxígeno, cabe pensar en un cambio en los valores de conductividad iónica. No se observa sin embargo una diferencia en la conductividad iónica a bajas y altas temperaturas, lo que significa que la relación de Haven tiene diferentes valores a altas y bajas temperaturas. Concretamente, en el estudio de Manning y col. [196] los valores son de $H_V(T^a < 650^\circ\text{C}) = 0,33$ y $H_V(T^a > 650^\circ\text{C}) = 0,48$. Este cambio brusco en la relación de Haven invita a pensar que existe un cambio de fase o bien una transición a fase ordenada a la temperatura mencionada. Kilo y col. [202] también observan el mismo comportamiento, estableciendo una relación de Haven diferente a bajas y altas temperaturas - $H_V(T^a < 650^\circ\text{C}) = 0,5$ y $H_V(T^a > 650^\circ\text{C}) = 0,75$ - que es muy similar a la obtenida por Manning y col. [196], ya que también son similares los valores de energía de activación. Weller y col. [203] establecen el valor de la relación de Haven a baja temperatura en $H_V = 0,4$ y en $H_V = 1,3$ para altas temperaturas, siendo la temperatura de transición establecida en 730°C . Así mismo, Weller y col. [203] establecen un valor teórico de la relación de Haven en $H_V = 0,653$ en el caso de que exista una concentración de vacantes en disolución totalmente libres, con lo cual el hecho de tener dos valores diferentes para la relación de Haven implica que se producen dos mecanismos diferentes, que son los ya comentados de asociación de defectos a bajas temperaturas y de movimiento de vacantes a altas temperaturas.

Otra conclusión importante de los valores de energía de activación que se observan en la tabla 2.4 para la Circona YSZ es que éstos oscilan entre 80 y 100 KJ/mol. Se observan sin embargo algunos resultados en torno a los 50 KJ/mol [183, 184, 204]. Los valores dados por Oishi y Ando [184] son por ejemplo 1,7 veces inferiores a los de Manning y col. [196]. Esta diferencia de valores puede corresponder a los diferentes métodos de cálculo y a la propia experimentación que se haya realizado. En estos tres estudios mencionados la experimentación se realiza a muy altas temperaturas [183, 184] o bien se calcula mediante métodos numéricos [204] en donde variando por ejemplo las condiciones iniciales de las posiciones atómicas del Oxígeno [202] es necesario introducir un factor de corrección en la propia entalpía de migración de unos 20 KJ/mol. La propia experimentación y el cálculo que se realiza puede introducir esta desviación en los resultados obtenidos. Los valores de energía de activación entre 80 y 100 KJ/mol son los que están aceptados de manera mayoritaria, ya que han sido medidos experimentalmente y corroborados a su vez con cálculos teóricos por Kilo y col. [201], siendo similares a otros resultados como los de Manning y col. [196] y Solmon y col. [200, 209].

Otra consideración importante es la influencia del catión estabilizador Y^{3+} en la difusión de Oxígeno en la Circona YSZ. En la siguiente tabla se exponen los resultados experimentales de la difusión de Oxígeno en la Circona YSZ a altas temperaturas en función del contenido del catión estabilizador.

En la tabla se puede observar como los valores de la energía de activación varían de manera suave entre los 70-80 KJ/mol para bajos porcentajes molares de Y_2O_3 en YSZ, es decir, una vez la Circona está totalmente estabilizada –en torno al 8% molar-, y llega hasta los 100 KJ/mol para altos porcentajes de catión estabilizador como el 18% molar de Y_2O_3 . No obstante, Kilo y col. [226] establecen que no se produce tal variación y que

esta diferencia numérica está en la propia incertidumbre del proceso de medida y posterior cálculo. Además, a partir de estos datos, Kilo y col. [202] y Weller y col. [203] establecen que debido a la estabilidad del valor de la energía de activación existe sólo un mecanismo de difusión, en este caso el de difusión por vacantes.

Tabla 2.6: Valores de energía de activación y factor pre-exponencial del Oxígeno en función del porcentaje de Itria en YSZ

Ref.	Sustrato	Estabilizador (% molar)	Temperatura de trabajo (°C)	$D_{0,bulk}$ (m^2/s)	Q_{bulk} (KJ/mol)
[197]	YSZ	8% Y_2O_3	$T^a > 800^\circ C$	---	70
[198]	YSZ	8% Y_2O_3	850-1000°C	---	88
[199]	YSZ	9,4% Y_2O_3	$T^a > 450^\circ C$	---	81
[200]	Monocristal YSZ	9,5% Y_2O_3	400-1100°C	$1,0 \cdot 10^{-7}$	86
[196]	Monocristal YSZ	9.5% Y_2O_3	$T^a > 650^\circ C$	---	79,1
[201]	Monocristal YSZ	10% Y_2O_3	400-900°C	$3,4 \cdot 10^{-7}$	95,52
[202]	Monocristal YSZ	10% Y_2O_3	400-900°C	$3,35 \cdot 10^{-7}$	95,52
[203]	Monocristal YSZ	10% Y_2O_3	400-900°C	$3,7 \cdot 10^{-7}$	97,45
[201]	Monocristal YSZ	18% Y_2O_3	400-900°C	$2,0 \cdot 10^{-8}$	98,41
[202]	Monocristal YSZ	18% Y_2O_3	400-900°C	$1,96 \cdot 10^{-8}$	98,42
[203]	Monocristal YSZ	18% Y_2O_3	400-900°C	$3,8 \cdot 10^{-8}$	98,42
[183]	YSZ	30% Y_2O_3	1100-1700°C	---	127,36

Además de lo anterior, otros autores [204, 208] establecen una relación lineal entre el porcentaje molar de Y_2O_3 y el valor de la energía de activación, aumentando éste al aumentar el porcentaje de Y_2O_3 . Concretamente, Devanathan y col. [208] establecen la relación lineal:

$$\Delta H_m \text{ (KJ/mol)} = 48,25 + 1,93 \cdot [Y] \quad (2.11)$$

Siendo [Y] el porcentaje molar de Y_2O_3 . Los valores de esta relación teórica están en torno a los 20 KJ/mol por debajo de los resultados experimentales [208].

En cuanto al factor pre-exponencial, se observa una diferencia de un orden de magnitud entre la YSZ al 10% molar y la YSZ al 18% molar, lo que indica que una vez estabilizada la YSZ, a mayor porcentaje de estabilizador mayor factor pre-exponencial, es decir, mayor entropía, y por tanto menor difusividad del Oxígeno. Shimojo y col. [210] han observado que si existen dos iones de Y^{3+} en posiciones adyacentes formando el par Y-Y, el par formado imposibilita el salto del ión Oxígeno por la posición de la red que existe entre ambos átomos, es decir, si el par Y-Y capturara una vacante de Oxígeno ($V_O^{\cdot\cdot}$) se produce una asociación Y- $V_O^{\cdot\cdot}$ -Y con una gran cantidad de energía de enlace negativa ya que por cada dos iones de Y^{3+} se produce una vacante de Oxígeno, lo que da a esta configuración una gran estabilidad e impide un movimiento libre de la vacante de Oxígeno capturada. Mediante cálculos por Molecular Dynamics, Kilo y col. [201] establecen que la probabilidad de salto del Oxígeno, es decir, el movimiento de vacantes, es mucho mayor si los cationes adyacentes a la posición son de Zr^{4+} , es decir los dos átomos más cercanos son el par Zr-Zr, en vez de entre el par Zr-Y y sobre todo entre el par Y-Y, el cual es el par más desfavorable de todos. El comportamiento del Oxígeno está por tanto influenciado por dos efectos, por un lado a mayor porcentaje de

estabilizador -mayor concentración de Y_2O_3 - mayor número de vacantes, y por otro lado, a mayor porcentaje de estabilizador mayor probabilidad de formación de pares Y-Y y Zr-Y en los caminos de difusión del Oxígeno, es decir, los posibles caminos de difusión disminuyen y la energía de activación total en el material también aumenta. Al tener estos dos efectos contrapuestos se produce un máximo en la difusión y también en la conductividad iónica. Por tanto, conforme aumenta la cantidad de Itria introducida en la Circona, una vez estabilizada la Circona cúbica, el valor de la energía de activación aumenta conforme aumenta la cantidad de Itria.

4.3.- INFLUENCIA DE LA MORFOLOGÍA:

Como ya se ha establecido con anterioridad, para utilizar la YSZ como electrolito de SOFC, se deben cumplir las siguientes características en el material:

- Debe presentar una buena densificación, teniendo una densidad muy próxima a la teórica.
- Deben existir un número de vacantes de Oxígeno libres que faciliten una conductividad iónica mínima de 0,1 S/cm en todo el electrolito.
- El espesor del electrolito debe ser el menor posible con el objeto de reducir las pérdidas óhmicas.

Además de lo anterior, se deben considerar dos aspectos del funcionamiento de las SOFC que es necesario mejorar:

- Disminuir en la medida de lo posible la temperatura de trabajo, estando en el intervalo de 700-800°C.
- Mejorar el tiempo necesario para realizar el arranque y la parada del dispositivo.

La microestructura de estos materiales cerámicos está formada a base de granos cristalinos los cuales están separados por fronteras de grano. Estas fronteras de grano tienen una influencia muy importante en las propiedades de conductividad de la YSZ.

En relación con la superficie del material, una alta densidad de fronteras de grano en la superficie del material, así como una mayor segregación de cationes, en especial el catión estabilizador, inducen un mayor número de vacantes de Oxígeno en la zona superficial del material y por lo tanto se aumenta la cinética de las reacciones de reducción del Oxígeno, siendo más efectivo el aumento de las fronteras de grano que el aumento de la segregación del catión estabilizador [211].

La conductividad iónica del Oxígeno en las Circonas tiene valores altos en el interior de los granos. Sin embargo, en los bordes de grano esta conductividad disminuye debido a la falta de ordenamiento de la subred del Oxígeno, ralentizándose la difusión y verificándose un considerable aumento de la resistividad, fenómeno contrario al que se produce en los cationes, los cuales mejoran su difusión en los borde de grano. La conductividad iónica en borde de grano es de dos a tres órdenes de magnitud inferior a la del grano [212, 213] y la energía de activación es mucho mayor que la del interior del

grano [214, 215]. Este hecho puede ser un aspecto crucial cuando se trabaja a escala nanoscópica [216].

La variación en la conductividad iónica del Oxígeno disminuye rápidamente con la temperatura, pudiendo considerar que a 1.000°C la conductividad iónica del Oxígeno en un material policristalino es la que se produce en el interior de los granos [217], y por este motivo se utilizan temperaturas de operación en estas SOFC de 1.000°C.

Las propiedades de las fronteras de grano se van a ver influenciadas por las diferentes segregaciones catiónicas que en ellas y en sus zonas próximas se produzcan, por lo que en el próximo apartado se estudiará la influencia de dichas segregaciones, que se explica en base al modelo “space charge” o espacios de carga [218]. Básicamente, el modelo indica que se produce una alta concentración de vacantes de Oxígeno en las proximidades de las fronteras de grano en donde también se segregan iones de Itrio. Una vacante móvil de Oxígeno puede quedar atrapada en el espacio de carga que forman los iones de Itrio al cruzar la frontera de grano [219, 220], reduciéndose el número de vacantes móviles disponibles para la conductividad iónica del Oxígeno. No obstante, de manera un tanto sorprendente, se ha concluido que la segregación de Itrio en las propias fronteras de grano no afecta a la difusión de Oxígeno a través de ellas [221], y que es el efecto contrario al que se produce en el interior de los granos, en los cuales se observa un máximo en el entorno del porcentaje estabilizador -8% molar de Y_2O_3 .

En relación con la frontera de grano, la diferencia de orientación de los dos granos que forman dicha frontera y consecuentemente su tamaño también influye en la conductividad iónica de esa frontera. Cuando se produce una clara diferencia de orientación entre ambos granos se produce un desajuste grande, lo que facilita un aumento de la migración de iones Oxígeno hacia esa frontera [222]. Esto hace que se aumente la difusión en las fronteras de grano [223]. Sin embargo, en relación con la conductividad iónica del Oxígeno no se observa una mejora ya que esa diferencia de orientación entre los granos que forman una frontera facilita la segregación de iones Itrio en la frontera y sus proximidades, tal y como predice el modelo de espacios de carga, teniendo este efecto mayor importancia que el propio desajuste [224]. Por lo tanto, se debe tender a reducir el espesor del electrolito ya que cuanto menor sea el espesor de una frontera de grano, menor número de fronteras de granos encontrarán los iones Oxígeno en su tránsito y por ello mejor conductividad iónica presentará, pues de lo contrario las fronteras de grano pueden tener un efecto de bloqueo en la conductividad iónica [219, 225].

El tamaño de grano también es importante a la hora de conseguir una buena conductividad ya que a mayor tamaño de grano, menor número de fronteras de grano deben ser atravesadas por los iones Oxígeno las cuales pueden restar conductividad. Para la Circona cúbica, por ejemplo en materiales tipo YSZ, el tamaño de grano oscila entre 5 y 30 μm , mientras que en Circonas tetragonales TZP el tamaño de grano está entre 0,2 y 0,5 μm . Esto hace que aunque la TZP se haya considerado como candidata para la construcción de electrolitos de SOFC por sus mejores propiedades mecánicas, no tenga una conductividad tan alta como la Circona cúbica YSZ, especialmente a altas Temperaturas -a 1.000°C tiene una conductividad tres veces menor-. Además, en la TZP

existe la posibilidad de precipitación de Circona monoclinica, especialmente en borde de grano, la cual tiene baja conductividad y generaría por tanto mayor resistividad.

Ya se ha indicado que el aumento de Y_2O_3 en la Circona genera un aumento del número de vacantes aunque no de la conductividad iónica, pero también es importante considerar que la adición de este dopante introduce una velocidad de crecimiento de grano mayor, teniendo un aumento del tamaño de grano conforme se aumenta el porcentaje de Y_2O_3 aleado.

También cabe señalar que la conductividad iónica de la Circona YSZ puede verse modificada por diversos factores propios de los procesos de fabricación y obtención de estos materiales como electrolito. De esta manera, la conductividad iónica en capas delgadas y estructuras multicapa heterogéneas de Circona YSZ difiere fuertemente de la conductividad iónica de la Circona YSZ como material estándar, pudiéndose producir aumentos considerables de dicha conductividad [226, 227].

Del mismo modo, la conductividad iónica puede verse modificada por cuestiones mecánicas al introducir esfuerzos y deformaciones en el material. En caso de la Circona YSZ, W. Ariki y col. [228] han encontrado que aplicando esfuerzos uniaxiales, la difusión del Oxígeno se ve aumentada en la dirección del esfuerzo y disminuida en las otras dos direcciones perpendiculares, ya que estos esfuerzos introducen desplazamientos en las posiciones de red de los Oxígenos y por lo tanto se favorece su movilidad. En este estudio se ha conseguido un aumento máximo de la difusión de Oxígeno del 44% para una deformación del 1,8%. Del mismo modo, Tarancón et al. [229] han evaluado la influencia de la deformación a diferentes temperaturas, haciéndose patente a bajas temperaturas que hasta una deformación máxima del 4% se produce un aumento progresivo de la difusión de Oxígeno y a partir de esa deformación se produce una disminución muy acusada. Así mismo, para esfuerzos de compresión la difusión va disminuyendo conforme aumenta la deformación. Se observa que hasta una deformación por compresión del 4% la difusión va disminuyendo de manera progresiva, y a partir de ese valor se reduce la difusión en dos órdenes de magnitud.

Finalmente, es necesario mencionar la pérdida de conductividad iónica del Oxígeno por envejecimiento del material, esto es, por difusión de los cationes. Este proceso se observa a partir de temperaturas superiores a $700^{\circ}C$, ya que por debajo la cinética de difusión de los cationes es demasiado lenta para tener efectos reseñables. A mayores temperaturas el movimiento catiónico se hace mayor y pueden ocurrir diferentes fenómenos. En primer lugar se pueden formar fases ordenadas en la Circona YSZ, así como compuestos intermedios de valencia tal y como se desprende de su diagrama de fases. En segundo lugar también se puede producir una descomposición de fases de tipo metaestable, obteniéndose una fase cúbica con alto contenido del catión estabilizador y otra fase tetragonal con bajo contenido en dicho catión, lo que haría disminuir la conductividad. La Circona YSZ, a pesar de poder experimentar estos fenómenos, es la Circona que mejor se comporta a altas temperaturas en cuanto a fenómenos de envejecimiento, sin disminuir prácticamente su conductividad a lo largo del tiempo [198].

4.4.- DIFUSIÓN CATIONICA EN LA CIRCONA YSZ:

La conductividad iónica en sistemas basados en Circona se ve influenciada por el catión estabilizador ya que es el propio catión estabilizador el que fuerza a la generación de vacantes de Oxígeno en la red aniónica. El máximo de conductividad iónica del Oxígeno y por tanto el máximo en el coeficiente de difusión se produce en una concentración de vacantes de Oxígeno del 3,75% atómica para cationes estabilizadores del tipo M^{+2} y del 7-7,5% atómica para cationes del tipo M^{+3} [198], que se puede establecer como próximo a la cantidad mínima necesaria para estabilizar completamente la fase cúbica de la Circona. Así por ejemplo, en la Circona estabilizada con Itria los valores de conductividad iónica más elevados se presentan en torno al intervalo 8-10% molar de Y_2O_3 , existiendo ligeras variaciones en cuanto al máximo de conductividad iónica, ya que algunos autores lo determinan en el 8-8.5% molar de Y_2O_3 [198, 230] y otros en torno al 9,1% molar de Y_2O_3 [231] y 10% molar [201, 202].

El valor máximo de la conductividad iónica del Oxígeno dependerá del tamaño del dopante que estabiliza la Circona. De esa manera, cuanto más cercano sea el tamaño del catión al tamaño de la Circona, mejor conductividad habrá. La conductividad está por tanto relacionada con el tamaño del catión estabilizador [232]. Dicho de otra manera, a mayor tamaño del dopante, mayor energía de activación para las vacantes de Oxígeno debido a que la migración de vacantes se bloquea más efectivamente con dopantes más grandes, con lo que la conductividad iónica del Oxígeno disminuirá. Así, la conductividad máxima en las Circonas se ha observado utilizando como estabilizador el escandio Sc^{+3} (ScSZ) con un radio iónico de 87 pm [233] al 7,8% molar de Sc_2O_3 ($\sigma=0,32\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ a 1000°C), seguido por el itrio Y^{+3} (101,9 pm [233]), con una conductividad dos veces menor que la del escandio ($\sigma=0,164\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ a 1000°C) en una Circona al 8% molar Y_2O_3 [198]. En Circona estabilizada con Calcia (CSZ) al 12% molar de CaO la conductividad iónica es mucho menor que la anteriores ($\sigma=0,055\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ a 1000°C) [234] ya que el radio atómico del catión Ca^{2+} es también mayor (112 pm [233]). Esto va en paralelo con los datos relativos a la energía de activación de la difusión de vacantes de Oxígeno en estas Circonas estabilizadas, que es de 75 KJ/mol para ScSZ y de 88 KJ/mol para YSZ en el mismo estudio [198], siendo de 106,13 KJ/mol para CSZ [234]. Los lantánidos como el Yb^{+3} (98,5 pm [233]) que tienen radios iónicos próximos al de Zr^{+4} (84 pm [233]) tienen también una alta conductividad iónica en consonancia con lo aquí expuesto.

La Circona YSZ tiene una estructura de fluorita, y no se produce en ella ninguna transformación en estado sólido cuando está totalmente estabilizada. La Circona YSZ evita por tanto cualquier transformación de fase. El hecho de estabilizarla con Itria hace que se generen una serie de vacantes de Oxígeno que le dan una alta conductividad iónica tal y como se ha expuesto en la tabla 2.4.

La estructura cationica de la cerámica influye directamente en la durabilidad y en la vida útil de los componentes en los que entre a formar parte. Una distribución homogénea del catión estabilizador (Y^{3+}) asegura una distribución homogénea de las vacantes de Oxígeno para mantener la neutralidad eléctrica, teniendo un material duradero con una alta conductividad iónica. Si la difusión cationica se produce de manera rápida, la degradación del material será también rápida ya que los óxidos de

Zirconio y de Itrio tenderán a separarse, produciéndose un efecto de desmezcla – demixing- y modificando por tanto las propiedades del material. Además de lo anterior, no sólo las propiedades eléctricas se verían afectadas, sino también las mecánicas, produciéndose un fenómeno similar. En procesos de termofluencia en óxidos metálicos, la difusión de los cationes es la que controla el proceso. Una difusión rápida de los mismos significará una rápida degradación del material.

A continuación se relacionan los resultados obtenidos en diferentes estudios de los coeficientes de difusión en el interior de los granos del catión base (Zr^{4+}) así como del catión estabilizador (Y^{3+}). En ambas tablas se ordenan los resultados en función del porcentaje molar de estabilizador Y_2O_3 que tiene la Circona YSZ, ya que este es un factor importante en las propiedades mecánicas y eléctricas de la Circona YSZ:

Tabla 2.7: Difusión de Zirconio en Circona YSZ

Ref.	Sustrato	Estabilizador (%molar Y_2O_3)	Elemento difundido	Temperatura de trabajo ($^{\circ}C$)	$D_{0,bulk}$ (m^2/s)	Q_{bulk} (KJ/mol)
[235]	YSZ policristal	7,8%	^{96}Zr	1550-1950 $^{\circ}C$	---	492
[197]	YSZ policristal	8%	^{96}Zr	1125-1460 $^{\circ}C$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	460
[236]	Monocristal YSZ	8%	^{96}Zr	1125-1460 $^{\circ}C$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	434
[237]	Monocristal YSZ	9,4%	Zr	1100-1275 $^{\circ}C$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	511
[238]	Monocristal YSZ	9,5%	^{96}Zr	1300-1700 $^{\circ}C$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	477
[200]	Monocristal YSZ	9,5%	^{96}Zr	1200-1500 $^{\circ}C$	$0,93 \cdot 10^{-5}$	461
[239]	Monocristal YSZ	10%	^{96}Zr	1450 $^{\circ}C$	$1,12 \cdot 10^{-5}$	444
[236]	Monocristal YSZ	10,3%	^{96}Zr	1125-1460 $^{\circ}C$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	444
[238]	Monocristal YSZ	11%	^{96}Zr	1300-1700 $^{\circ}C$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	463
[240]	Monocristal YSZ	11%	Zr	1000-1720 $^{\circ}C$	$6 \cdot 10^{-7}$	453
[240]	Monocristal YSZ	11%	Zr	1000-1720 $^{\circ}C$	$8 \cdot 10^{-6}$	444
[241]	Monocristal YSZ	11,1%	Zr	1270-1600 $^{\circ}C$	$1 \cdot 10^{-5}$	453
[236]	Monocristal YSZ	12,4%	^{96}Zr	1125-1460 $^{\circ}C$	$8,3 \cdot 10^{-7}$	424
[236]	Monocristal YSZ	15,6%	^{96}Zr	1125-1460 $^{\circ}C$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	463
[238]	Monocristal YSZ	17,7%	^{96}Zr	1300-1700 $^{\circ}C$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	476
[237]	Monocristal YSZ	18%	Zr	1100-1300 $^{\circ}C$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	511
[236]	Monocristal YSZ	18,6%	^{96}Zr	1125-1460 $^{\circ}C$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	444
[236]	Monocristal YSZ	24%	^{96}Zr	1125-1460 $^{\circ}C$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	434
[239]	Monocristal YSZ	24%	^{96}Zr	1450 $^{\circ}C$	---	454
[236]	Monocristal YSZ	32%	^{96}Zr	1125-1460 $^{\circ}C$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	444

Tabla 2.8: Difusión de Itrio en Circona YSZ

Ref.	Sustrato	Estabilizador (%molar Y_2O_3)	Elemento difundido	Temperatura de trabajo ($^{\circ}C$)	$D_{0,bulk}$ (m^2/s)	Q_{bulk} (KJ/mol)
[200]	Monocristal YSZ	9,5%	^{89}Y	1200-1500 $^{\circ}C$	$2,48 \cdot 10^{-5}$	462
[240]	Monocristal YSZ	11%	Y	1000-1720 $^{\circ}C$	$9 \cdot 10^{-6}$	463
[240]	Monocristal YSZ	11%	Y	1000-1720 $^{\circ}C$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	405
[242]	Monocristal YSZ	11,1%	^{88}Y	1400-1676 $^{\circ}C$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	405
[243]	Monocristal YSZ	11,1%	^{88}Y	1400-1676 $^{\circ}C$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	405
[244]	Monocristal YSZ	11,1%	^{88}Y	1400-1676 $^{\circ}C$	$2,47 \cdot 10^{-6}$	405
[241]	Monocristal YSZ	11,1%	Y	1270-1600 $^{\circ}C$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	405

En relación a la difusión de Zirconio Zr^{4+} en YSZ, se puede observar cómo la energía de activación se mantiene prácticamente uniforme. El valor medio de la energía de activación es de $Q_{bulk}=453,56$ KJ/mol, con una desviación típica de $\pm 16,98$ -no se han considerado los valores de energía de activación del estudio realizado por Chien y Heuer [237] ya que en este estudio se mide el coeficiente de difusión mediante tratamientos térmicos de eliminación de dislocaciones, y no de manera directa el coeficiente de autodifusión. Esta uniformidad en los valores de la energía de activación con independencia del porcentaje de estabilizante indica que la difusión del catión base se produce por un único mecanismo de difusión [236, 237, 238].

Kilo y col. sugieren en estudios experimentales de manera preliminar [235] y más tarde lo establecen de manera concluyente [236, 242, 243] que el mecanismo de difusión de los cationes es vía vacantes, es decir, que se produce debido a un defecto tipo Schottky, hecho que se ha corroborado también en estudios mediante cálculos teóricos, ya que el valor de la energía de formación teórica de este defecto [245] concuerda con los datos obtenidos experimentalmente y no así con otros defectos como los de tipo Frenkel. Quedan por tanto descartados mecanismos como la difusión vía defectos intersticiales propuesto por Chien y Heuer [237] o como los defectos complejos por asociación de vacantes planteado por Solmon y col. [200].

El mecanismo de difusión por el que se produce la difusión del catión base Zr^{4+} , se puede concluir que es por vacantes catiónicas ($V_{Zr}^{4'}$), debido al valor relativamente bajo de la energía de activación que tiene este proceso. Cabe recordar que el mecanismo de difusión del Oxígeno también se producía por vacantes ($V_O^{\cdot\cdot}$) a altas temperaturas [200]. En Circona YSZ, las vacantes catiónicas ($V_{Zr}^{4'}$) no están unidas o asociadas con las vacantes de Oxígeno ($V_O^{\cdot\cdot}$) [241], sino que ambas vacantes están libres en disolución. De manera teórica se ha calculado que se produce como término medio una vacante catiónica por cada 2,7 vacantes de Oxígeno que existen en el material [245].

En relación al factor pre-exponencial del coeficiente de difusión se puede observar cómo si bien se mantiene en unos valores estables, el factor pre-exponencial disminuye conforme aumenta el porcentaje de Itria que actúa como estabilizante, es decir, si el porcentaje de Itria Y_2O_3 aumenta, el factor pre-exponencial disminuye y por tanto la difusión de Zirconio es cada vez menor [238, 239, 242]. Por ejemplo, Solmon [238] establece que el valor de la difusión en Circona YSZ al 9,5% molar es 5 veces mayor respecto a YSZ al 17,7% molar. Kilo y col. [239] establecen esa diferencia en torno a 3 veces y Chien y Heuer [237] en 15 veces para prácticamente los mismos porcentajes molares de Y_2O_3 . Esta disminución con el aumento de estabilizante se produce de manera suave, existiendo estudios teóricos mediante técnicas de cálculo como Molecular Dynamics [240] que incluso establecen que la difusión de Zr^{4+} no se ve influenciada por el porcentaje de estabilizante. No obstante, está mayoritariamente aceptado que la difusividad el catión base Zr^{4+} disminuye conforme aumenta el porcentaje de estabilizador Y_2O_3 que contiene la cerámica.

Los valores que se obtienen del factor pre-exponencial ($10^{-4} - 10^{-6}$ m²/s) implican que este proceso tendrá valores de entropía altos (la entropía asociada estaría en torno a $5 \cdot k_B$) [197, 239], lo que encaja de manera satisfactoria con la explicación dada por Philibert [246] que sitúa el rango del valor de la entropía de difusión entre 0 y $7 \cdot k_B$ que

soportaría un mecanismo de difusión por vacantes catiónicas en Circona YSZ. Solier y col. [247] sitúan el rango del valor de la entropía entre $1,2 \cdot k_B$ y $6 \cdot k_B$. Los valores de entropía calculados para una migración se sitúan en $3 \cdot k_B$ al igual que para la formación de vacantes, con lo que si se considera el proceso completo de migración y formación de la vacante, este valor estaría en $6 \cdot k_B$ y en los estudios experimentales está en $5 \cdot k_B$ [241], datos que se pueden considerar semejantes ya que el error asociado al cálculo de valores entrópicos es significativamente mayor que los que se generan en cálculos entálpicos.

En la tabla 2.8 se relacionan los valores de difusión del catión estabilizador Y^{3+} en YSZ. Como primera observación a los datos de la tabla se puede establecer que la energía de activación de Y^{3+} es ligeramente menor que la de Zr^{4+} [242, 244]. Debido a la uniformidad de los valores de energía de activación de Y^{3+} y de su similitud con los valores del Zr^{4+} en YSZ, la difusión de Y^{3+} también se produce por un único mecanismo, el de difusión por vacantes catiónicas, similar al catión base Zr^{4+} .

Si se establece una comparativa entre los valores de difusión en Circona YSZ de Zr^{4+} y los valores de Y^{3+} , se observa como la difusión del catión estabilizador es mayor que la del catión base, ya que el catión estabilizador presenta una menor energía de activación que el catión base, teniendo ambos factores pre-exponenciales parejos. Por ejemplo, Solmon y col. [200, 238] concluyen que la difusividad de Y^{3+} es 2,5 veces mayor que la de Zr^{4+} . Kilo y col. [242, 243] establecen una difusividad 3 veces mayor para Y^{3+} e incluso 4 veces superior [244]. También se han realizado cálculos teóricos mediante Molecular Dynamics [240] estableciendo una difusividad 5 veces mayor para Y^{3+} .

Lo expuesto anteriormente es debido a que aun siendo la difusión de ambos cationes por vacantes, el tamaño del catión Y^{3+} es mayor que el del catión base ($r_{Y^{3+}}=101,9\text{pm}$; $r_{Zr^{4+}}=84\text{ pm}$ [233]), generando mayor distorsión de la red cristalina y por tanto mayor facilidad en el movimiento. Los factores pre-exponenciales de ambos cationes son del mismo orden de magnitud, existiendo sin embargo una diferencia en la energía de activación alrededor de un 7% menor en el catión estabilizador (453,56 KJ/mol para el Zr^{4+} y 421,43 KJ/mol para el Y^{3+}). En la figura 2.9 [244] se observa la relación entre el tamaño del catión y su difusividad.

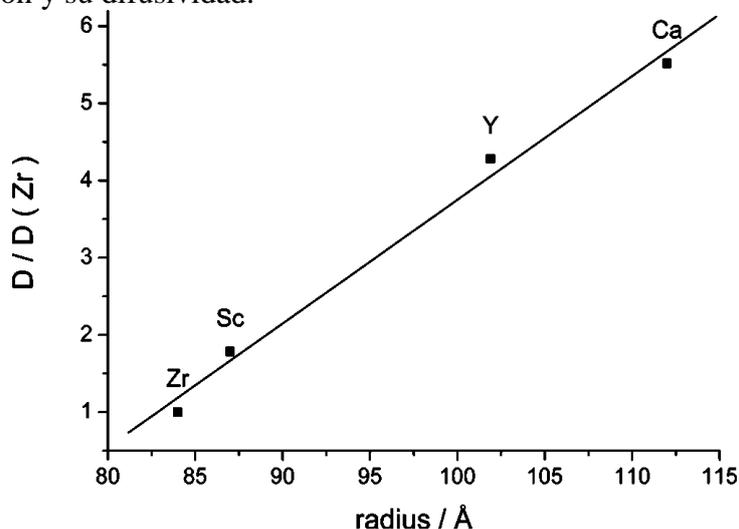


Figura 2.9: Diferencia de difusividad entre catión base y cationes estabilizadores

Kilo y col. [241, 244, 245] definen la densidad de carga de cada catión como el cociente entre la carga eléctrica del catión, dividido por el tamaño del catión (es decir, por su radio iónico al cubo), proponiendo la siguiente expresión [248]:

$$\text{Densidad Carga} = \text{Carga del catión}/(\text{Radio iónico})^3 [\text{C} \cdot \text{\AA}^{-3}] \quad (2.12)$$

En esta expresión los autores engloban el efecto de la carga del catión así como el tamaño del mismo, el cual hay que considerarlo en su estado de ionización e índice de coordinación correspondiente para lo cual hay que considerar los datos documentados por Shannon [233].

Si se establece una comparativa entre la diferencia de difusividad del catión base (Zr^{4+}) y de los cationes estabilizadores en varias Circonas estabilizadas (CSZ, YSZ y ScSZ con Ca^{2+} , Y^{3+} , Sc^{3+} respectivamente), se puede observar cómo la diferencia de difusividad entre ambos cationes es de 7 veces en CSZ, 3 veces en YSZ y de 2 veces en ScSZ [243].

Además de la difusión del catión estabilizador Y^{3+} , una impureza intrínseca de la Circona es el Hafnio. Se han realizado estudios de interdifusión para Circona YSZ, basados en la ecuación de Oishi e Ichimura [249] para el cálculo de difusión en un grano de tipo esférico en el interior del material. Los estudios realizados en policristales de Circona YSZ al 16% de Y_2O_3 por Sakka y col. [250] y Oishi y col. [251] dan el valor del coeficiente de interdifusión entre el catión base Zr^{4+} y el Hf^{4+} , con un factor pre-exponencial de $0,31 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ y una energía de activación de 391 KJ/mol. Comparando estos datos con los de la tabla 2.7 se puede considerar al Hafnio como un buen elemento traza a utilizar para medir la difusión del catión base en Circona YSZ [250].

En relación al resto de cationes que pueden estar presentes en la Circona YSZ, en la siguiente tabla se exponen los resultados de los diferentes estudios realizados hasta la fecha. Así mismo, también existen estudios de difusión de los lantánidos en YSZ [241, 252] los cuales no se citan en la siguiente tabla:

Tabla 2.9: Difusión de otros elementos en Circona YSZ

Ref.	Sustrato	Estabilizador (% molar Y_2O_3)	Elemento difundido	Temperatura de trabajo ($^{\circ}\text{C}$)	$D_{0,\text{bulk}}$ (m^2/s)	Q_{bulk} (KJ/mol)
[253]	YSZ policristal	8%	Ca^{2+}	1100-1400 $^{\circ}\text{C}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	333
[254]	YSZ policristal	10%	Ca^{2+}	800-1000 $^{\circ}\text{C}$	$4,58 \cdot 10^{-5}$	393,3
[241]	Monocristal YSZ	11,1%	Ca^{2+}	1270-1600 $^{\circ}\text{C}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	338
[241]	Monocristal YSZ	11,1%	Sc^{3+}	1270-1600 $^{\circ}\text{C}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	482
[248]	Monocristal YSZ	9,5%	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	1100-1400 $^{\circ}\text{C}$	$1,12 \cdot 10^{-11}$	261
[248]	Monocristal YSZ	9,5%	Co^{2+}	1100-1400 $^{\circ}\text{C}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$	376
[248]	Monocristal YSZ	9,5%	Ni^{2+}	1100-1400 $^{\circ}\text{C}$	$6,7 \cdot 10^{-7}$	367
[255]	YSZ policristal	8%	Ti^{4+}	1200-1400 $^{\circ}\text{C}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	505
[256]	YSZ policristal	10%	Mg^{2+}	800-1000 $^{\circ}\text{C}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	390
[257]	YSZ policristal	8%	Nb^{5+}	900-1300 $^{\circ}\text{C}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$	258
[257]	Ti-YSZ policristal	8%+5% TiO_2	Nb^{5+}	900-1300 $^{\circ}\text{C}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	232
[258]	Monocristal YSZ *	9,5%	Nb^{5+}	780-1000 $^{\circ}\text{C}$	$2,93 \cdot 10^{-3}$	377
[258]	Monocristal YSZ	9,5%	Nb^{5+}	780-1000 $^{\circ}\text{C}$	$3,15 \cdot 10^{-3}$	405

Una vez definida la densidad de carga según la expresión (2.12), Kilo y col. [245] obtienen la siguiente gráfica con diferentes cationes que difunden en Circona YSZ:

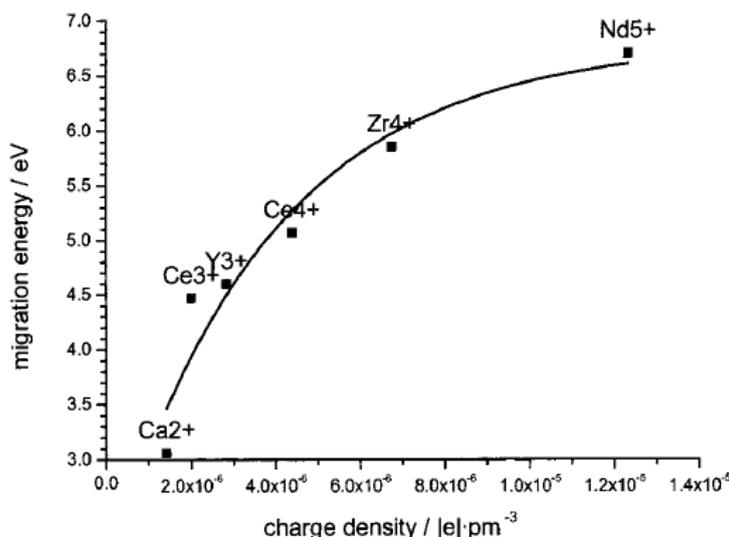


Figura 2.10: Energía de activación vs Densidad de Carga

En esta figura se puede observar como una densidad de carga pequeña está relacionada con una energía de activación pequeña, que es lo que le ocurre al catión Ca^{2+} en YSZ. Sin embargo, el catión estabilizador Y^{3+} y los lantánidos (representados por Ce^{3+}) tienen unas densidades de carga y a su vez unas energías de activación más cercanas a las del catión base Zr^{4+} . Finalmente, se proyecta en la gráfica el valor de la densidad de carga y de la energía de activación del catión Nb^{5+} . Se observa un comportamiento estable de la energía de activación en función de la densidad de carga. Esta gráfica ha sido realizada con datos obtenidos de manera teórica en una Circona cúbica que sea pura, es decir, no está considerado el efecto del catión estabilizador.

Del resto de cationes cabe destacar la difusión de los metales de transición como el hierro, el cobalto y el níquel, que también ha sido estudiada en la Circona YSZ. La energía de activación de los tres cationes es menor que la del catión base Zr^{4+} , hecho que concuerda con lo comentado anteriormente. El valor de la energía de activación obtenido para el hierro es particularmente bajo, y probablemente sea debido a que el estado de ionización del hierro varía de Fe^{3+} a Fe^{2+} (aunque no todos los iones de Fe^{3+} cambian su estado de ionización sí que lo podrán hacer buena parte de ellos). Este cambio de estado de ionización puede generar defectos sustitucionales de Fe en la subred catiónica y por eso la difusividad del hierro será mayor [248]. Este cambio del estado de ionización en el hierro también ha sido observado por otros autores como Waller y col. [259] y Kilo y col. [260] para el Manganese, el cual variaba su estado de ionización de Mn^{2+} a Mn^{3+} . Si se calcula las difusividades de los tres elementos con los datos expuestos en la tabla 2.9 el orden es $D(\text{Fe}) < D(\text{Co}) < D(\text{Ni})$.

El contenido descrito en este apartado ha analizado la difusión catiónica en el interior de los granos en la Circona YSZ. Sin embargo, las cerámicas de Circona YSZ tienen una microestructura policristalina, por lo que se debe tener en cuenta la existencia de fronteras de grano y los posibles cambios de composición entre granos y fronteras de grano, como se describe a continuación.

4.5.- DIFUSIÓN EN BORDE DE GRANO Y SEGREGACIÓN:

Las impurezas y el soluto difundido a través del material tiene una solubilidad baja dentro de los materiales cerámicos, lo que influye en la difusividad del material, al generar cambios en la concentración de los bordes de grano y modificar la difusión a través de ellos. El hecho de modificar la difusión en los bordes de grano hace que a la hora de calcular la difusión en borde de grano se introduzca un parámetro que es el factor de segregación (“s”). Este factor incluye la posible ralentización en la difusión a través de borde de grano por fenómenos como la precipitación, segregación, formación de nuevas fases, etc.

Los diferentes estudios de segregación en interfases y bordes de grano han sido realizados por autores como Wynblatt y McCune [261], y Egdell y Parker [262]. Kingery [263] ha realizado estudios sobre la química de los bordes de grano en cerámicas, y Nowotny [264, 265] ha tratado en sus investigaciones la segregación en borde de grano y en superficie.

En relación con la segregación que se produce en los materiales cerámicos, Li y Kingery [266] han observado cómo la naturaleza del soluto influye en la segregación en bordes de grano. La naturaleza del soluto viene caracterizada fundamentalmente por la diferencia de radios entre soluto y disolvente.

La energía de distorsión introducida por la diferencia de radios en el material se puede expresar así:

$$W = Cte \cdot (r_{\text{solute}} - r_{\text{disolvente}})^2 = Cte \cdot \epsilon^2 \quad (2.13)$$

Esta energía, introducida en la ecuación de McLean nos lleva a la siguiente expresión para una temperatura dada:

$$\log(C_b/C) \approx \epsilon^2 \quad (2.14)$$

Lo que lleva a concluir que la energía de distorsión debido a la diferencia de radios influye en el fenómeno de la segregación, es decir, cuanto más cercano sean los radios de disolvente y soluto, mayor solubilidad existirá y por tanto menor segregación. Del mismo modo, la energía de interacción o distorsión aumentará si aumenta la diferencia del tamaño de radio entre soluto y disolvente.

La carga iónica también es un factor influyente en el control de la difusión en borde de grano. Los elementos más influyentes serán aquellos que tengan mayor diferencia de valencia respecto al catión del material base, ya que tenderán a formar uniones con las vacantes, dejando estas vacantes fijadas y por tanto se generará un bloqueo al movimiento de estas vacantes.

Las impurezas pueden modificar esta difusión, en particular si hay una fuerte segregación, haciendo que la difusión se dificulte en los bordes de grano. En caso de que la concentración de impurezas sea elevada, puede llegar a ocurrir una precipitación de esa impureza. A veces se observa este fenómeno en los bordes de grano de las

cerámicas, donde se pueden observar pequeñas estructuras cristalinas. En el caso de la Circona YSZ esto puede ocurrir con elementos como el aluminio (Al_2O_3) y el silicio (SiO_2) que también pueden formar una fase vítrea alrededor de los granos, como se analiza más adelante.

Para estudiar la influencia de la segregación en la difusión de los materiales cerámicos, se debe definir el factor de segregación. En el caso de un estudio de autodifusión de un material, para definir el factor de segregación, una condición que se debe cumplir es la continuidad de concentración entre el interior de grano y el borde de grano, con lo que se debe cumplir la siguiente ecuación para la autodifusión:

$$C_b(\pm\delta/2, x, t) = C(\pm\delta/2, x, t) \quad (2.15)$$

Siendo δ el espesor del borde de grano y x la dirección longitudinal del borde de grano. En caso de que la difusión que se produzca en el material sea de una impureza o del soluto introducido en el mismo, la condición de continuidad debe introducir el factor de segregación de la siguiente forma:

$$C_b(x, t) = s \cdot C(x, t) \quad (2.16)$$

Siendo s el factor de segregación.

Como primera conclusión podemos concluir que el factor de segregación en la autodifusión es la unidad ($s=1$). La ecuación anterior 2.16 se basa en las siguientes dos hipótesis:

1. La segregación en borde de grano se encuentra en equilibrio de manera local a cualquier profundidad, es decir, los átomos de soluto (impureza) en el borde de grano se mantienen en equilibrio termodinámico con los átomos de la red cristalina del grano adyacente a la frontera. Se genera por tanto una diferencia de concentraciones a nivel de borde de grano y un equilibrio a nivel local, lo que genera en las zonas del grano adyacentes al borde una falta de iones –que serán vacantes- como se observa en la figura 2.11, hasta que la concentración del soluto se estabiliza en el interior de los granos. Wynblatt y col. [267] definen esta zona en donde se pueden generar esas vacantes de iones debido a la migración de la impureza al borde de grano como “space charge” o espacio con carga eléctrica no neutra.
2. La segregación cumple la Ley de Henry, la cual indica que la actividad termodinámica del soluto en el borde de grano y en el interior de grano son proporcionales a las concentraciones respectivas en cada zona. Esta Ley nos lleva a la expresión arriba relacionada 2.15 también conocida como isoterma de Henry, siempre y cuando C_b y C sean lo suficientemente pequeñas. Queda pues el factor de segregación como una variable dependiente únicamente de la temperatura.

El perfil de concentración del soluto se puede observar en la siguiente figura [267]:

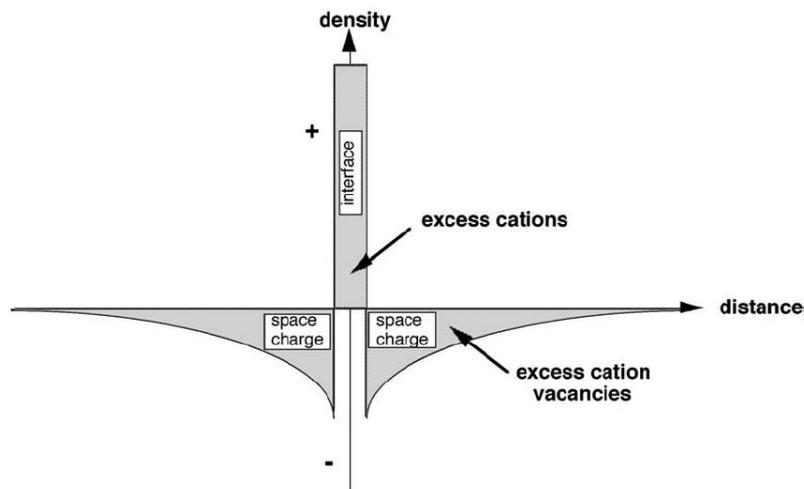


Figura 2.11: Densidad de concentración de una impureza en el borde de grano

Para calcular el valor del factor de segregación, se deben medir por tanto las concentraciones de los elementos difundidos en el interior $C(x, t)$ y en los bordes grano $C_b(x, t)$, obteniendo su concentración, y a partir de ahí el factor de segregación mediante la expresión 2.15 expresada de la siguiente manera:

$$s = C_b(x, t) / C(x, t) \quad (2.17)$$

Una vez definido el factor de segregación, se van a detallar los estudios de difusión catiónica en borde de grano que se han realizado para la Circona YSZ, que se resumen en la tabla 2.10.

En relación con esta tabla, cabe hacer las siguientes consideraciones:

- En primer lugar, en la columna donde se relaciona el factor pre-exponencial, el verdadero valor que está indicado es el producto de $s \cdot \delta \cdot D_{0,gb}$, es decir, el producto del factor de segregación, el espesor de borde de grano y el propio factor pre-exponencial. Para materiales cerámicos se acepta como valor correcto un espesor de $\delta = 1 \text{ nm}$ [253].
- En segundo lugar, se puede observar cómo en la tabla se ha introducido una última columna adicional en donde se muestra el cociente entre la energía de activación en borde de grano y la energía de activación en el interior de los granos calculados en cada estudio referenciado.
- Finalmente, se relacionan los coeficientes de difusión en materiales formados por monocristales y se calculan valores de difusión en borde de grano. Verdaderamente, en estos estudios se ha calculado la difusividad por una dislocación y no en borde de grano. Ambos casos se pueden considerar semejantes, teniendo en consideración las diferencias de cálculo que detallan autores como Philibert [246], tomando $\delta = 3 \text{ \AA}$.

Tabla 2.10: Valores de difusión en borde de grano en Circona YSZ

Ref.	Sustrato	Estabilizador (% molar Y ₂ O ₃)	Elemento difundido	Temperatura de trabajo (°C)	$s \cdot \delta \cdot D_{0,gb}$ (m ³ /s)	Q _{gb} (KJ/mol)	Q _{gb} /Q _{bulk}
[250]	YSZ policristal	16%	Zr-Hf	1584-2116°C	$1,5 \cdot 10^{-12}$	309	0.79
[251]	YSZ policristal	16%	Zr-Hf	1584-2116°C	$1,5 \cdot 10^{-12}$	309	0.79
[268]	c-Y ₂ O ₃	85%	Zr-Hf	1615-1822°C	$2,8 \cdot 10^{-8}$	519	0.75
[268]	c-Y ₂ O ₃	90%	Zr-Hf	1615-1822°C	$1,5 \cdot 10^{-6}$	586	0.81
[268]	c-Y ₂ O ₃	95%	Zr-Hf	1615-1822°C	$8,8 \cdot 10^{-5}$	653	0.86
[243]	Monocristal YSZ	11,1%	⁸⁸ Y	1400-1676°C	$0,6 \cdot 10^{-11}$	338	0.83
[244]	Monocristal YSZ	11,1%	⁸⁸ Y	1400-1676°C	$0,59 \cdot 10^{-11}$	337	0.83
[242]	Monocristal YSZ	11,1%	⁸⁸ Y	1400-1676°C	$0,6 \cdot 10^{-11}$	338	0.83
[251]	YSZ policristal	16%	Zr-Y	1584-2116°C	$1,2 \cdot 10^{-12}$	293	0.69
[268]	c-Y ₂ O ₃	90%	Zr-Y	1615-1822°C	$1,0 \cdot 10^{-4}$	696	0.86
[253]	YSZ policristal	8%	Ca	1100-1400°C	$5,9 \cdot 10^{-10}$	367	1.10
[254]	YSZ policristal	10%	Ca	800-1000°C	$4,85 \cdot 10^{-19}$	185,8	0.47
[255]	YSZ policristal	8%	Ti	1200-1400°C	$1 \cdot 10^{-11}$	340	0.67
[256]	YSZ policristal	10%	Mg	800-1000°C	$3,2 \cdot 10^{-21}$	121	0.31
[257]	YSZ policristal	8%	Nb	900-1300°C	$3,8 \cdot 10^{-17}$	226	0.87

El catión base Zr⁴⁺ no ha sido medido de manera directa como un coeficiente de autodifusión en borde de grano, sino como un coeficiente de interdifusión con el Hafnio [250, 251, 268, 269], o como coeficiente de difusión del Hafnio en borde de grano justificando ese coeficiente como válido para el catión base Zr⁴⁺ [270, 271].

Todos los valores de energía de activación en borde de grano del catión base Zr⁴⁺ están en consonancia con lo calculado para este mismo catión en el interior de los granos. Se puede observar como el cociente Q_{gb}/Q_{bulk} es muy regular para todos los estudios, variando entre 0,72 y 0,86, es decir, aquellas diferencias que se producían entre las energías de activación en el interior de los granos siguen estando presentes en el borde de grano. En relación al factor Q_{gb}/Q_{bulk}, en la literatura se indica una relación de 2/3 para metales [272]. En la Circona YSZ el valor medio del factor oscila entre 0,75 y 0,80.

Los valores del factor pre-exponencial sí que experimentan una mayor diferencia entre ellos. En primer lugar, cabe destacar que para el catión base Zr⁴⁺, el factor de segregación es la unidad ($s=1$), y se considera similar para el catión Hf⁴⁺ el cual tiene solubilidad total en la Circona. Los valores del factor pre-exponencial en la Itria cúbica [268] son claramente mayores a los medidos en YSZ [250], ya que la estructura cristalina es de diferente tipo aunque ambos materiales sean de estructura cúbica.

En base a los datos de difusión de Zr⁴⁺ en Circona YSZ de Sakka y col. [250] y de Oishi y col. [251], la diferencia entre la difusión en borde de grano y en el interior de los granos es de 5 órdenes de magnitud.

En relación al catión estabilizador Y³⁺, el factor Q_{gb}/Q_{bulk} oscila entre 0,69 y 0,83, valores muy similares a los calculados para el catión base Zr⁴⁺. La energía de activación de Y³⁺ en borde de grano es 0,7 eV -70 KJ/mol aproximadamente- menor que en el interior de los granos [242]. La difusividad de Y³⁺ en borde de grano oscila entre 5

órdenes de magnitud [242] y 6 órdenes de magnitud [243, 244] superior a la difusividad en el interior de los granos. Por último, destacar que el factor de segregación del Y^{3+} en YSZ, si bien es pequeño no es la unidad [273], como se describe en el siguiente apartado.

La variación de la relación entre los cationes Y^{3+} y Zr^{4+} influye considerablemente en el funcionamiento del electrolito en las pilas de combustible [274] al producirse una concentración elevada del catión Y^{3+} en la superficie y consecuentemente un descenso del catión Zr^{4+} así como del Oxígeno [275]. Por lo tanto, es importante analizar la segregación del catión estabilizador así como del resto de cationes que pueden estar presentes y cómo influirán en las propiedades del material.

4.6.- LA SEGREGACIÓN EN LA CIRCONA YSZ:

Respecto a la composición química que puede presentar la Circona YSZ, y en especial la posible existencia de impurezas y contaminaciones, es importante conocer cómo influirán estos elementos en sus propiedades.

Las posibles segregaciones influyen de manera notable en la resistividad eléctrica de los bordes de grano [276], que influirá en la resistividad global de la pieza. La resistividad de los bordes de grano aumenta conforme aumentan las impurezas y las segregaciones en los borde de grano, y a su vez, también aumenta conforme disminuye el tamaño de grano, ya que en ese caso existe un mayor volumen de frontera de grano y por lo tanto aporta una mayor resistividad al conjunto de la pieza. El tamaño de grano influye en la resistividad de los bordes de grano pero no en la resistividad del interior de los granos [277]. Las segregaciones en borde de grano producen una disminución de la conductividad en borde de grano [278]. Así, la conductividad en los granos permanece inalterada mientras que en los bordes de grano será de 10^3 a 10^2 veces menor en función de las impurezas. Cuanta menor sea la segregación más se tenderá a valores en torno a 10^2 veces menor para la conductividad en borde de grano respecto a la del interior de los granos [277].

En relación con las posibles segregaciones que se pueden producir en la Circona, la de mayor importancia debido a su concentración es la del catión estabilizador, el Itrio. Ya se ha indicado en el apartado anterior que el factor de segregación medido para este catión es de $s=2,3$ [273]. Badwal y col. [276] han establecido que este factor de segregación para la Itria es de 2,5 en Y-TZP en temperaturas hasta $1500^{\circ}C$. González-Romero y col [221] han calculado una factor de segregación para el itrio de $s=1,6$ que se asemeja más a los resultados obtenidos mediante simulaciones de Montecarlo [279, 280]. Otros autores como Kowalski y col. [285] han establecido un factor de segregación dependiente del porcentaje de estabilizador que contiene la Circona, dando como resultado un factor de segregación de 1,5 con Circonas al 26% molar de Y_2O_3 que aumenta linealmente hasta un factor de 7 en Circonas al 4% molar. De la misma manera se ha documentado [290] un factor de segregación de 1,7 con Circonas al 13% molar de Y_2O_3 que aumenta linealmente hasta un factor de 7 en Circonas al 2% molar. En cualquier caso, la concentración en borde de grano es un 60% superior a la existente en el interior de los granos. La segregación de Y_2O_3 en bordes de grano es un hecho que se

produce en la Circona de manera regular [278], estableciendo Steele y col. [291] una relación Y/Zr de 1/2 en borde de grano para una Circona al 7% molar de Y_2O_3 , y también en los puntos triples [278]. Guo [292] ha detectado una concentración del 17,5% molar de Y_2O_3 en superficie para una Circona con un contenido de estabilizador del 9% molar de Y_2O_3 . Esto hace en primer lugar que se genere una disminución de concentración del catión base –el Zirconio- así como una redistribución de las vacantes de Oxígeno para conseguir una estabilidad eléctrica del material [221]. Ambos efectos alcanzan un máximo dentro del propio borde de grano en torno a los 3-5 Å a ambos lados del eje medio del borde de grano.

La segregación de Itrio se puede producir por dos motivos diferentes. La diferencia de radios atómicos entre Y^{3+} y Zr^{4+} favorece la segregación [201, 281] ya que como se ha visto anteriormente la velocidad de difusión de Itrio es mayor que la del Zirconio, y además la posible presencia de otros cationes que debido a su carga eléctrica y las interacciones por fuerzas de Coulomb conducen a una segregación parcial de los cationes [282]. La segregación del catión estabilizador Y^{3+} en los bordes de grano tiene como consecuencia una disminución de la conductividad en la Circona YSZ [283].

No obstante, la segregación se produce en un periodo transitorio hasta que se alcanza un régimen estacionario en donde la concentración de los diferentes elementos en el borde de grano no varía. La segregación de Itrio no tiene un efecto apreciable en la difusión de Oxígeno a través del borde de grano [221], pero sí que afecta a la difusión en el interior de los granos [284]. Esto significa que si bien el valor de la difusión en borde de grano es inferior a la difusión en el interior, la difusión en borde de grano no tiene una dependencia clara con la concentración de Y^{3+} en borde de grano [193]. Ahora bien, la segregación en borde de grano de Y^{3+} genera una disminución del mismo en el interior del grano y consecuentemente un menor número de vacantes de Oxígeno en la red cristalina.

Además del efecto del catión estabilizador, cabe destacar la segregación de Silicio en forma de SiO_2 . El SiO_2 no tiene prácticamente solubilidad en la Circona, bien sea ésta pura, parcial o totalmente estabilizada con Itria (Y_2O_3). Esto hace que pequeñas cantidades de SiO_2 en la Circona YSZ generen segregaciones en los bordes de grano. Se ha documentado que el Silicio SiO_2 segrega de manera importante en los bordes de grano de la Circona ZrO_2 [285]. La existencia de segregaciones en borde de grano generará un aumento de resistividad y por tanto una disminución de la conductividad iónica en el conjunto del material. En especial, las segregaciones de SiO_2 en bordes de grano de materiales YSZ pueden generar una fina capa de tipo vítreo alrededor de los granos, teniendo esta capa una alta resistividad. En caso de que existan este tipo de impurezas se debe procurar que las segregaciones de SiO_2 no creen una película continua en torno a los granos. En este aspecto puede jugar un papel importante el Al_2O_3 , ya que pequeñas concentraciones del mismo mejoran notablemente la conductividad en borde de grano porque expulsan al SiO_2 hacia los puntos triples [198].

Esta segregación se puede evitar de dos maneras distintas [286]: en primer lugar, utilizando una Circona que contenga cantidades bajas de SiO_2 -cuanto menos SiO_2 haya menor probabilidad de que se produzca la segregación-. La otra opción es actuar en el proceso de obtención de la Circona de tal manera que no se produzca la segregación de

SiO_2 aunque esté presente en la muestra. Lógicamente, si se quiere tener una pieza de Circona libre de segregaciones de SiO_2 se deberán contemplar ambas posibilidades. En función de la cantidad de SiO_2 que contenga la pieza y el proceso de fabricación de la misma, podemos encontrar una capa continua de SiO_2 en todo el borde grano, o bien una capa intermitente y discontinua. En caso de que la cantidad sea muy pequeña, la segregación quedará recluida a los puntos triples o bien será prácticamente indetectable. La forma que se obtenga de dicha capa influirá de manera importante en la conductividad en borde de grano, tal y como se observa en la figura 2.12 [287].

Se ha observado que en Circonas con bajo porcentaje de SiO_2 no se produce una fase de este material en los bordes de grano, comenzando a producirse esa segregación en los puntos triples conforme aumenta el contenido de SiO_2 , por ejemplo para un 0,11% de peso inicial (0,2256% molar) de SiO_2 [278] se producen segregaciones de 2 a 10 nm en los puntos triples y con un 0,087% en peso (0,1784% molar) de SiO_2 se segregan silicatos en borde de grano para una Circona al 3% molar de Y_2O_3 [276].

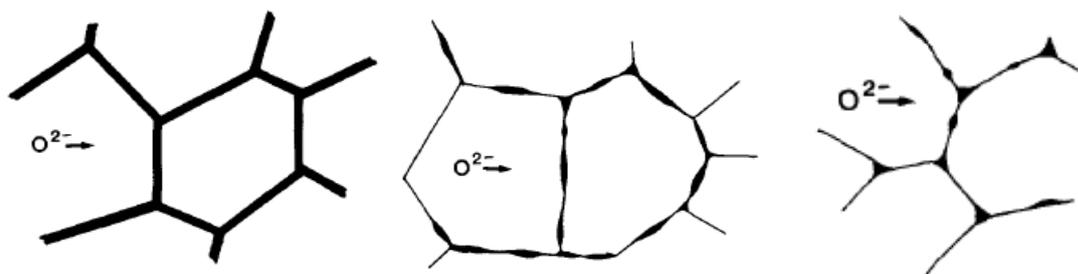


Figura 2.12: Modelos de Conductividad Iónica en los bordes de grano de la Circona

A mayor contenido de SiO_2 sí se observa la segregación en bordes de grano y se puede estudiar el factor de segregación y las diferentes fases que se producen. La fase segregada de SiO_2 en bordes de grano produce una capa de aproximadamente 5 nm que moja el borde de grano [287]. El mojado del borde grano, bien sea únicamente en los puntos triples, bien sea de manera intermitente en los bordes de grano, o bien sea de manera continua en los mismos, queda influenciado por la cantidad de SiO_2 inicialmente presente en la Circona y por el proceso de obtención de las pastillas de Circona, en especial por los tratamientos térmicos realizados. También influye el tamaño de grano, ya que a mayor tamaño de grano la frontera de grano es más larga y eso dificulta la formación de una capa continua de SiO_2 . Se ha observado cómo hasta un tamaño de grano de 3,5 a 4 μm la segregación de SiO_2 aumenta y a partir de estos tamaños se estabiliza ya que no hay cantidad suficiente de SiO_2 para seguir aumentando el segregado. Para estudiar este fenómeno se han introducido SiO_2 deliberadamente en muestras de Circona y se ha sinterizado el material para ver sus efectos en cuanto a segregación se refiere [287].

A la hora de analizar el diseño de los tratamientos térmicos que se apliquen con el fin de purgar posibles segregaciones en los bordes de grano y en los puntos triples, no sólo se debe analizar el SiO_2 , sino también otras posibles impurezas, ya que pueden existir sinergias entre todas las impurezas que hagan posible esa segregación. En el caso de las Circonas cobra especial fuerza el elemento estabilizador, que en la Circona YSZ será la Itria. La cosegregación de estos elementos de manera conjunta ha sido documentada por

diversos autores [276, 287, 288, 289]. No obstante, estos elementos también pueden segregarse por sí solos sin la existencia de SiO_2 , en especial la Itria (Y_2O_3), de la que se ha analizado su comportamiento.

Las impurezas como el Silicio y otras como el Sodio y el Hierro tendrán una concentración pico en los bordes de grano o puntos triples y decaerá de manera acusada esa concentración al alejarnos de dichos bordes de grano. Se han medido concentraciones en superficie de Sodio y Hierro hasta 2,5 nm de profundidad y de Silicio hasta 7,5 nm de profundidad, existiendo a partir de esa profundidad únicamente Itrio -a 10 nm la concentración aún tiene un ratio de 1,5-. La disminución de Itrio conforme nos alejamos del borde de grano se produce de manera suave [276].

Los ratios de concentración de los elementos en la superficie y por tanto la segregación de los mismos no sólo depende de la concentración de estos elementos, sino de su relación de concentración con el catión base, el Zirconio Zr^{4+} . En Circonas YSZ al 8% molar de Y_2O_3 [285] se ha encontrado como el catión base decrece en superficie con un máximo en 1.200°C y estabiliza su concentración a partir de 1.400°C, lo que influye en la concentración del resto de elementos. De esta manera, el Itrio Y^{3+} se mantiene constante a cualquier temperatura con un factor de segregación entre 1 y 1,4, y el Silicio aumenta su presencia en la superficie si aumenta la temperatura de sinterizado o recocido del material y la disminuye en el interior de los granos. Esto se puede deber a la fuerte repulsión Zr-Si, existiendo una mayor afinidad Si-Y que queda patente con la formación de silicatos de Itrio como se detalla a continuación.

Aunque la segregación de Y_2O_3 es independiente del contenido de SiO_2 -por tanto este fenómeno de segregación de Y_2O_3 tiene que estar influenciado por la migración de las fronteras de grano-, la combinación de Silicio e Itrio en la pieza genera una afinidad entre ambos elementos que produce una segregación conjunta, es decir, no se segrega Y_2O_3 y SiO_2 por separado, sino que el resultado es un silicato de Itrio. También la presencia de Sodio en forma de óxido (Na_2O) se combina para la formación de dichos silicatos, que pueden ser del tipo $\text{Na}_3\text{YSi}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ o $\text{Na}_3\text{YSi}_2\text{O}_5$ según la concentración que se aporte a los bordes de grano de cada elemento [293], ayudando el Na a la formación de silicatos. La presencia de Na_2O puede servir de flux en la formación de los silicatos de Itrio. De hecho, en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ la línea Liquidus del sistema está a 1450°C [293]. La existencia de estas interacciones y el estudio de las mismas llevan a pensar que existe una posibilidad de eliminar estas segregaciones mediante tratamientos térmicos. Badwal y Hughes [294] han documentado que en tratamientos térmicos con atmósfera de aire la descomposición de los silicatos de Sodio e Itrio comienza a partir de 1.350°C hasta los 1.450°C de la línea Liquidus del sistema, y para temperaturas mayores existe una eliminación en mayor profundidad.

La presencia de Aluminio también influye en la posible segregación de SiO_2 . Debido a la gran diferencia de tamaño entre los cationes Al^{3+} y Zr^{4+} , se producirá la segregación del catión Al^{3+} de manera preferencial. Se ha documentado [295, 296] que la conductividad en Circonas se ve favorecida por la existencia de Aluminio en la muestra y este aumento se ha explicado como una expulsión del SiO_2 por parte del Aluminio Al^{3+} hacia los puntos triples.

Tal y como ha quedado indicado, las segregaciones de óxido de Silicio SiO_2 en bordes de grano de Circonas YSZ pueden generar una fina capa de tipo vítreo alrededor de los granos, y que en caso de que existan este tipo de impurezas se debe procurar que las segregaciones de SiO_2 no creen dicha capa. El Al_2O_3 mitiga dichos efectos perjudiciales del SiO_2 [198].

En relación a la presencia del Aluminio Al^{3+} como impureza en la muestra, Chokshi y col. [297] han comprobado como pequeñas trazas de este material en Circonas al 2% molar de Y_2O_3 (2YTZP) aceleran de manera notable el crecimiento de grano debido a que se aumenta la movilidad de las fronteras de grano. En estas muestras no se observó la presencia de fases vítreas en borde de grano. Esto es provocado por un aumento global del coeficiente de difusión de borde de grano.

Del mismo modo se ha comprobado como una pequeña cantidad de Óxido de Hierro III (Fe_2O_3) en los bordes de grano de la Circona YSZ reduce la capacidad de mojado del Óxido de Silicio y sus fases se ven reducidas [298], por lo que el Óxido de Hierro puede considerarse un eliminador o reductor de la capa vítrea de SiO_2 , aunque los mecanismos por los que se produce no están completamente determinados [299].

Todo el conjunto de cationes que puedan segregar en las fronteras de grano del material influirán en el comportamiento del Oxígeno en lo relativo a su difusión y por lo tanto a la conductividad iónica del material. Los elementos segregados en las fronteras de grano provocan que su aumento de concentración traiga como resultado una deficiencia de Oxígeno o un exceso de las vacantes de Oxígeno de manera local.

Un exceso en la deficiencia de Oxígeno puede generar un aumento del potencial eléctrico local en un valor entre 0,3 y 0,5 V, lo que llevaría a una reducción importante e incluso un agotamiento de vacantes de Oxígeno en las proximidades de las fronteras de grano, resultando como consecuencia de este efecto una reducción en la conductividad iónica del Oxígeno dentro del grano [300].

4.7.- DIAGRAMA DE EQUILIBRIO CIRCONA-ITRIA:

Debido a la amplia gama de aplicaciones de la Circona YSZ resulta importante conocer el diagrama de equilibrio de fases $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. El diagrama de equilibrio de fases $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ha sido estudiado por diferentes autores, teniendo una primera versión del mismo en 1951, establecido por Duwez y col. [301], al que siguieron posteriores publicaciones de Degtyaev y Voronin [302], y Du y col. [303] que se han ido mejorando a partir de la década de los 90 [304, 305, 306]. En la actualidad ciertas zonas del diagrama no han sido establecidas de manera definitiva, ya que la información experimental genera aún controversia.

Ming Chen y col. [307] han realizado un modelado del diagrama de equilibrio de fases entre ZrO_2 y $\text{YO}_{1.5}$ el cual recoge todas las investigaciones realizadas hasta la fecha. Dada la importancia del conocimiento del diagrama de fases, se va a describir en detalle la parte del diagrama rico en ZrO_2 , es decir, la parte de la izquierda del diagrama de la siguiente figura. En primer lugar cabe destacar como se ha indicado anteriormente el

hecho de la baja difusividad de los cationes de Zirconio e itrio, lo que hace que los límites de las diferentes fases se puedan establecer sólo a altas temperaturas –a partir de los 1500 K- de manera fiable, y a más bajas temperaturas resulta más difícil, teniendo que recurrir tanto a ensayos experimentales como al cálculo teórico [305].

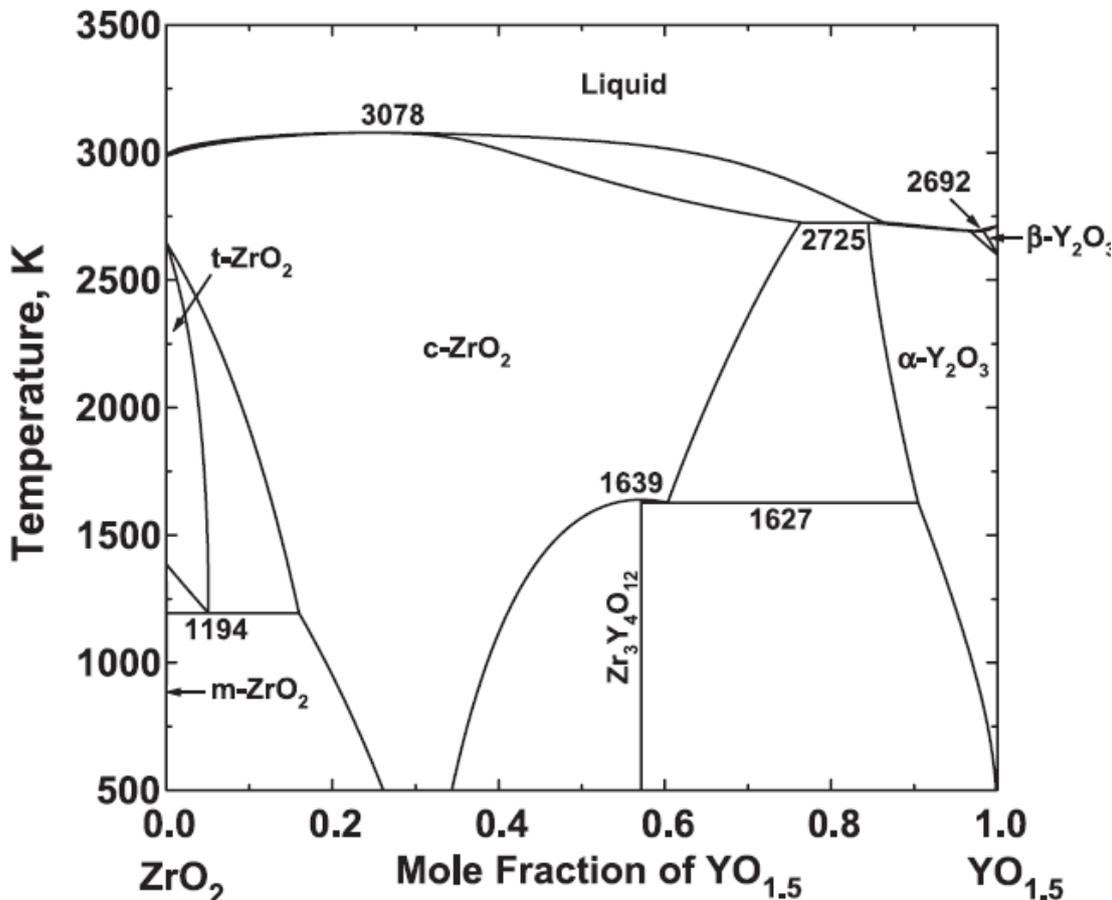


Figura 2.13: Diagrama de equilibrio de fase ZrO₂-YO_{1.5}

El diagrama de equilibrio de fases entre Circona e Itria mostrado [307] se da en porcentaje molar de YO_{1.5}. Sin embargo, en otros estudios se utiliza la Itria con la nomenclatura clásica Y₂O₃, por lo que se debe establecer la relación molar equivalente entre ambas expresiones de la Itria.

A continuación se relaciona la conversión del porcentaje molar entre YO_{1.5} e Y₂O₃, expresiones indistintas que se dan de la Itria en función de los estudios realizados.

Tabla 2.11: Tabla de conversión de porcentajes molares YO_{1.5}- Y₂O₃

Conversión de porcentaje molar entre YO _{1.5} e Y ₂ O ₃											
% molar YO _{1.5}	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00
% molar Y ₂ O ₃	0,00	0,50	1,01	1,52	2,04	2,56	3,09	3,63	4,17	4,71	5,26

Conversión de porcentaje molar entre $YO_{1.5}$ e Y_2O_3										
% molar $YO_{1.5}$	15,00	20,00	30,00	40,00	50,00	60,00	70,00	80,00	90,00	100,00
% molar Y_2O_3	8,11	11,11	17,65	25,00	33,33	42,86	53,85	66,67	81,82	100,00

La $c\text{-ZrO}_2$ es la fase que mayor proporción de $YO_{1.5}$ disuelve, en concreto se establece un máximo de solubilidad del 70% molar de $YO_{1.5}$ (54% molar de Y_2O_3) a 2725 K. La Circona tetragonal disuelve hasta un 5-6 % molar de $YO_{1.5}$ (2,6-3,1% molar de Y_2O_3) a 1194 K.

En cuanto a la solubilidad de $YO_{1.5}$ en $m\text{-ZrO}_2$, Ruh y col. [308] han establecido un máximo de solubilidad en torno al 3% molar de Itria $YO_{1.5}$ (1,52% molar de Y_2O_3), sin embargo, en el diagrama de equilibrio antes mostrado, la solubilidad máxima resultante -que se produce a la temperatura eutéctode- es mucho menor, en concreto $6 \cdot 10^{-4}$ % molar de $YO_{1.5}$.

Más allá de la fase $c\text{-ZrO}_2$, se observa la formación del compuesto ordenado $Zr_3Y_4O_{12}$, que fue descrito por Ray y Stubican [309] y Scott [310].

Entre las reacciones eutéctodes del diagrama de equilibrio de fases, en la zona rica en ZrO_2 existe una transformación de $t\text{-ZrO}_2$ a $c\text{-ZrO}_2$ y $m\text{-ZrO}_2$, la cual se produce a una temperatura de 1194 K [307] y a una concentración de 5,1% molar de Itria $YO_{1.5}$ (2,62% molar de Y_2O_3). De esta transformación eutéctode surge una $m\text{-ZrO}_2$ (con un $6 \cdot 10^{-4}$ % molar de $YO_{1.5}$) y una $c\text{-ZrO}_2$ (con un 16% molar de $YO_{1.5}$ u 8,7% molar de Y_2O_3). La transformación eutéctode no se producirá en caso de condiciones de enfriamiento rápido típicas del procesado de estos materiales, debido a la baja difusividad de los cationes. En caso de Circonas aleadas con otros dopantes, como el Mg (Cerámicas Mg-PSZ) sí puede ocurrir esta transformación eutéctode [311].

También existirá una transformación eutéctode a partir de $c\text{-ZrO}_2$, que se produciría a unos 200 K como resultado de la transformación Circona monoclinica y el compuesto antes citado $Zr_3Y_4O_{12}$. Esta transformación queda fuera del diagrama de equilibrio expuesto con anterioridad.

Además de lo anterior ocurren un elevado número de transformaciones complejas que dependen en gran parte del historial térmico del material y del tamaño de grano. Por tanto, es común que surjan estados metaestables, como describen Rühle y col. [47], y que no quedan reflejados en el diagrama de equilibrio.

4.8.- FASES METAESTABLES DE LA CIRCONA:

Como ya se ha descrito en la parte de las transformaciones de la Circona, se diferencian dos fases metaestables de la Circona ($t'\text{-ZrO}_2$ y $t''\text{-ZrO}_2$) además de las fases de equilibrio (tetragonal y cúbica). Al realizar el enfriamiento de no equilibrio desde temperaturas donde es estable la Circona cúbica $c\text{-ZrO}_2$, se puede obtener Circona tetragonal metaestable, bien sea $t'\text{-ZrO}_2$ o $t''\text{-ZrO}_2$.

Se debe por tanto establecer la curva de temperatura a la que se produce la transformación en función del porcentaje de aleante de la mezcla. Se definen las temperaturas de transición de fase $T_0^{c-t'}$ y $T_0^{c-t''}$ entre la fase cúbica y las respectivas fases tetragonales metaestables. Ambas temperaturas de transición de fases se definen por una misma línea, ya que la transformación de fase cúbica a t' -ZrO₂ o t'' -ZrO₂ depende del porcentaje de aleante que contiene. También resultará una zona de transformación en donde coexistan ambas fases metaestables.

En concreto, entre un 6-12% molar de YO_{1.5} (3,1-6,4% molar de Y₂O₃) la fase c-ZrO₂ transforma mediante un enfriamiento rápido a una Circona tetragonal de forma masiva, sin producirse la transformación martensítica posterior a m-ZrO₂. Esta Circona tetragonal no transformada se le denomina Circona (tetragonal) no transformable o Circona metaestable, y se denomina por t' -ZrO₂. La línea de transformación se define como una recta entre los puntos 0% molar de YO_{1.5} a 2645K (temperatura de transformación de cúbica a tetragonal) y 12% molar de YO_{1.5} a 1673K.

Conforme se incrementa el porcentaje de YO_{1.5} en el porcentaje de c-ZrO₂ mencionado, la t' -ZrO₂ va disminuyendo su característica de tetragonalidad para ir aproximándose a la estructura cúbica, si bien mantiene una simetría que es tetragonal, y a esta fase se le denomina t'' -ZrO₂, la cual se observa entre un 16% a 1350 K aproximadamente y un 20% molar de YO_{1.5} a temperatura ambiente (8,70% y 11,11% molar de Y₂O₃) y también se representa por una línea recta. Por encima de ese 20% molar de YO_{1.5} la fase c-ZrO₂ queda completamente estabilizada a temperatura ambiente.

El cociente axial c/a decrece con el incremento de Y₂O₃ [312]. Se considera que la relación c/a llega a la unidad (es decir, la transición de t' -ZrO₂ a t'' -ZrO₂) en torno al 14% molar de YO_{1.5} (7,53% molar de Y₂O₃) [38], aunque también se ha concluido que dicha relación c/a=1 se produce al 9% molar de Y₂O₃ [312]. Se establece una zona de transición entre el 12% y el 16% molar de YO_{1.5} (6,38% y 8,7% molar de Y₂O₃) en donde coexistirán las dos fases tetragonales metaestables, que queda señalada como la zona rallada B en la siguiente figura. El hecho de que coexistan ambas fases hace suponer que la transición entre ambas sea de primer orden. Todos estos porcentajes no se han establecido con exactitud, difiriendo los valores entre diferentes autores, tomando aquí como referencia los datos que aporta Sakuma [38]. En la siguiente gráfica se observan las líneas de transformación a las fases metaestables en función de la composición y la temperatura.

Por debajo del 6% molar de YO_{1.5} (3,09% molar de Y₂O₃), la Circona tetragonal, bien sea estable o metaestable, transformará a Circona monoclinica. La temperatura de transformación, definida como T_0^{t-m} , también dependerá del contenido de Itria.

Estas fases metaestables pueden no experimentar la transformación con un enfriamiento rápido, pero sí bajo la acción de esfuerzos. En concreto, por debajo del 6% molar de YO_{1.5} (3,1% molar de Y₂O₃) la Circona tetragonal transforma martensíticamente a Circona monoclinica tanto en enfriamiento como calentamiento, observándose también cierta histéresis. Incluso esta transformación puede no realizarse en caso de que el tamaño de grano sea lo suficientemente pequeño (0.2-1.0 μ m) y se produzca bajo una fuerte carga mecánica. Por ello, se pueden encontrar microestructuras que estén

formadas por la coexistencia de Circona tetragonal y monoclinica, lo que se representa en la siguiente figura [33] como la zona rallada A.

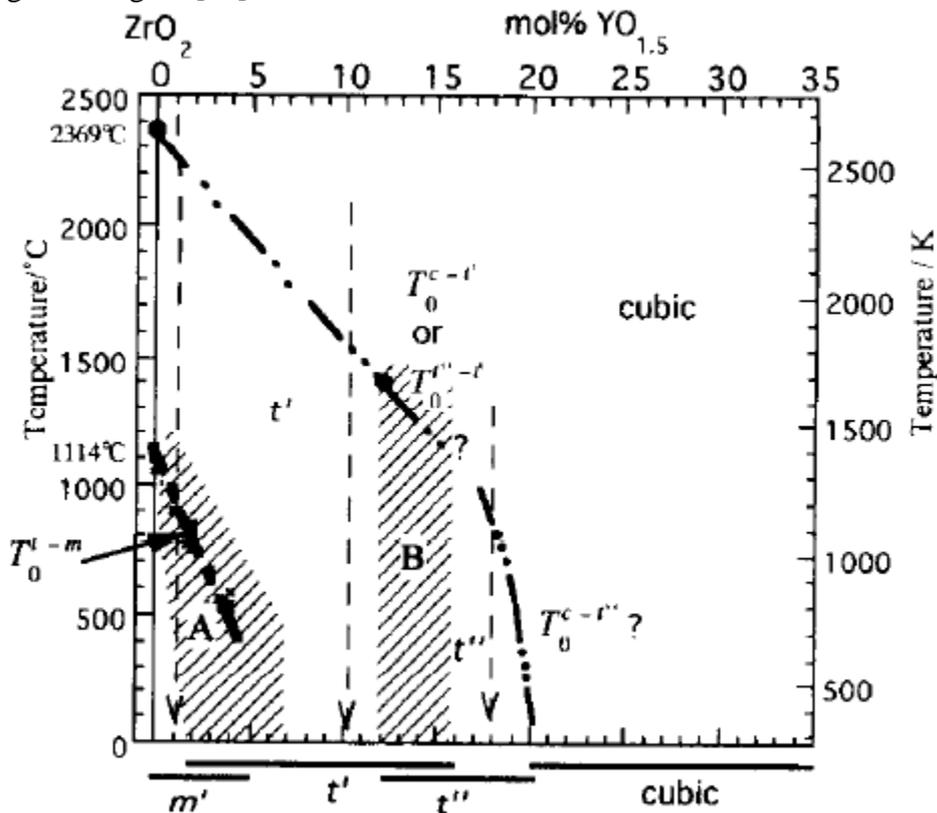


Figura 2.14: Diagrama de transformación de fases metaestables en ZrO₂-YO_{1,5}

4.9.- INFLUENCIA DE LA ITRIA EN LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA:

En este apartado se va a profundizar en la transformación martensítica que se produce en la Circona. La adición de Itria (Y₂O₃) a la Circona ZrO₂ disminuye la temperatura de transformación martensítica conforme aumentamos el porcentaje de adición de la misma. Yashima y col. [33] han evaluado esta disminución dando como resultado la siguiente ecuación:

$$T_0^{t-m} = 1387 - 159,44 \cdot [Y] \tag{2.18}$$

Donde [Y] es la concentración de Itria en porcentaje molar (Y₂O₃), y la temperatura viene dada en Kelvin. Esta ecuación coincide también con los diferentes resultados experimentales realizados hasta la fecha, como se observa en las figuras 2.15 [307] y 2.16 [33].

No hay que olvidar que la Circona tiene un porcentaje de Hafnia en torno al 1% molar pues resulta muy difícil de purificar, y por tanto este componente va a influir en la temperatura de transformación martensítica. En concreto, la temperatura de transformación puede verse aumentada en 8°C para cantidades del entorno del 1% molar de HfO₂ [313].

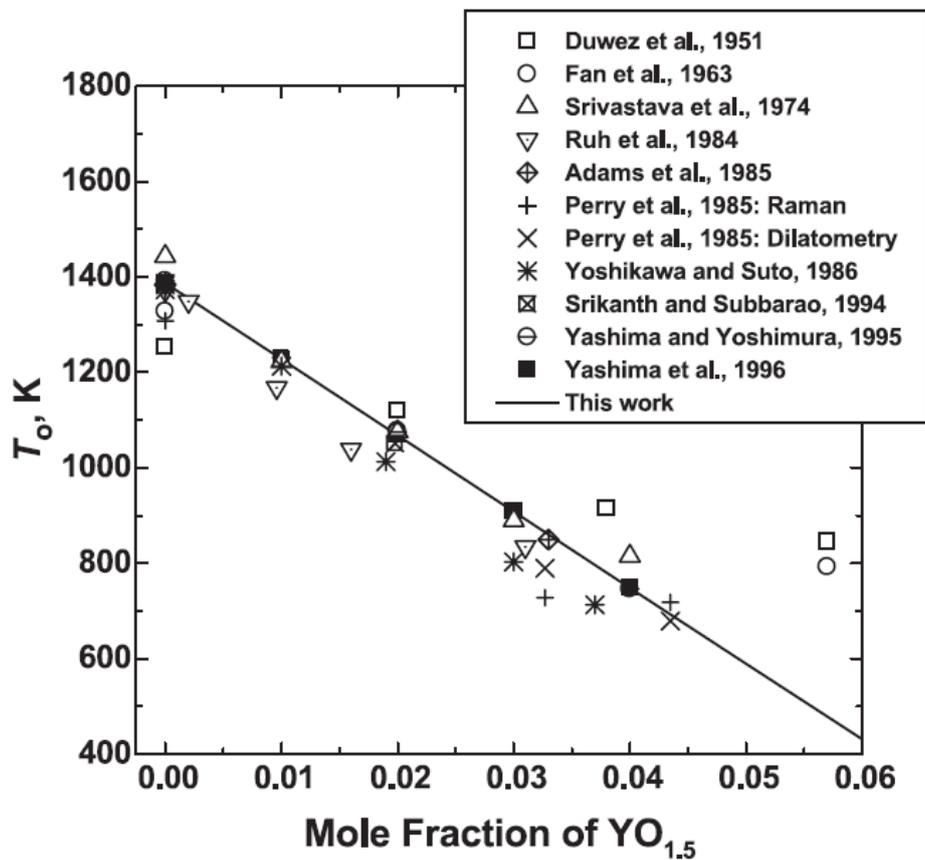


Figura 2.15: Variación de T_0^{t-m} según la cantidad de $YO_{1.5}$ para valores hasta 0,1% molar

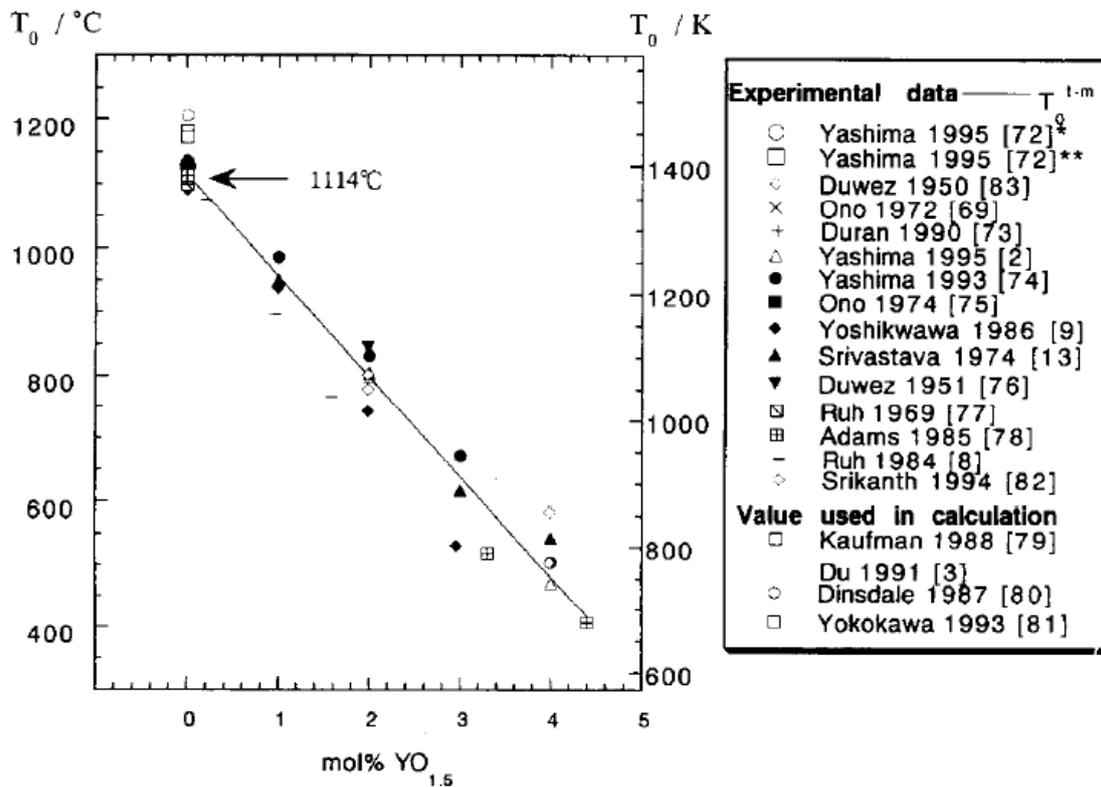


Figura 2.16: Variación de T_0^{t-m} según la cantidad de $YO_{1.5}$ para valores hasta 5% molar

El decrecimiento de M_s con el aumento de la concentración de Y_2O_3 se mantiene lineal, tal y como muestran las figuras anteriores, hasta unas concentraciones aproximadas del 4% molar de $YO_{1,5}$ (2,04% de Y_2O_3), siendo la transformación martensítica una transformación atérmica, si bien más allá de ese 2% molar de Y_2O_3 la transformación puede cesar si se realiza un enfriamiento lo suficientemente rápido -por ejemplo, enfriando las muestras al sumergirlas en un baño de agua-, formándose una $t-ZrO_2$ metaestable de baja estabilidad.

Además de la concentración del elemento dopante, debemos tener en cuenta que la temperatura de inicio de transformación martensítica decrece si disminuye el tamaño de grano. Se producen por tanto dos efectos contrapuestos con la adición de Y_2O_3 : por un lado, al aumentar la concentración la temperatura de inicio de transformación disminuye, y por otro lado, al aumentar dicha concentración el tamaño de grano de grano aumenta, lo que hace que aumente.

De la misma manera, se ha observado cómo muestras de TZP con unas concentraciones de 2,5-3% molar de Y_2O_3 sufren una transformación martensítica isoterma cuando se mantiene una temperatura entre 200 y 300°C [314, 315], habiéndose realizado estudios entre 0,5-4% molar de Y_2O_3 que corroboran dicha transformación [316]. Esto significa que la transformación martensítica se puede producir tanto por un proceso atérmico como isotérmico, es decir, la componente isoterma de transformación se produce además de la componente atérmica. La cinética de esta transformación está controlada por la nucleación de martensita, siendo esta nucleación activada térmicamente en el caso de la transformación isoterma o mediante esfuerzos térmicos inducidos en el material debido al brusco enfriamiento del mismo, teniendo en este caso una transformación atérmica.

Incluso si se enfría bruscamente y se obtiene una Circona tetragonal metaestable a temperatura ambiente, mediante esfuerzos introducidos en el material, ésta puede transformar martensíticamente [317]. Este proceso es el que se conoce como “transformation toughening”. Se debe pues pensar que la energía de activación necesaria para la nucleación de martensita se puede conseguir mediante activación térmica o mediante esfuerzos. Olsen y col. [318] han definido la energía de activación necesaria dependiendo de la temperatura y del estado tensional de la siguiente manera:

$$Q = A - B \cdot \Delta G - \sigma \cdot V^* \quad (2.19)$$

En la expresión anterior, A y B son constantes, ΔG es la energía libre de transformación (aquí es donde está el término de temperatura), σ es el esfuerzo introducido y V^* el volumen necesario de nucleación.

Para Circonas aleadas con Y_2O_3 se puede por tanto tener una transformación atérmica o isotérmica en función del porcentaje de Y_2O_3 , tal y como lo muestra la siguiente figura [319]. El hecho de tener una transformación isotérmica implica por tanto que dicha transformación se debe a un proceso activado térmicamente, lo que nos lleva a pensar que esta transformación posea una curva de tipo C en un diagrama TTT.

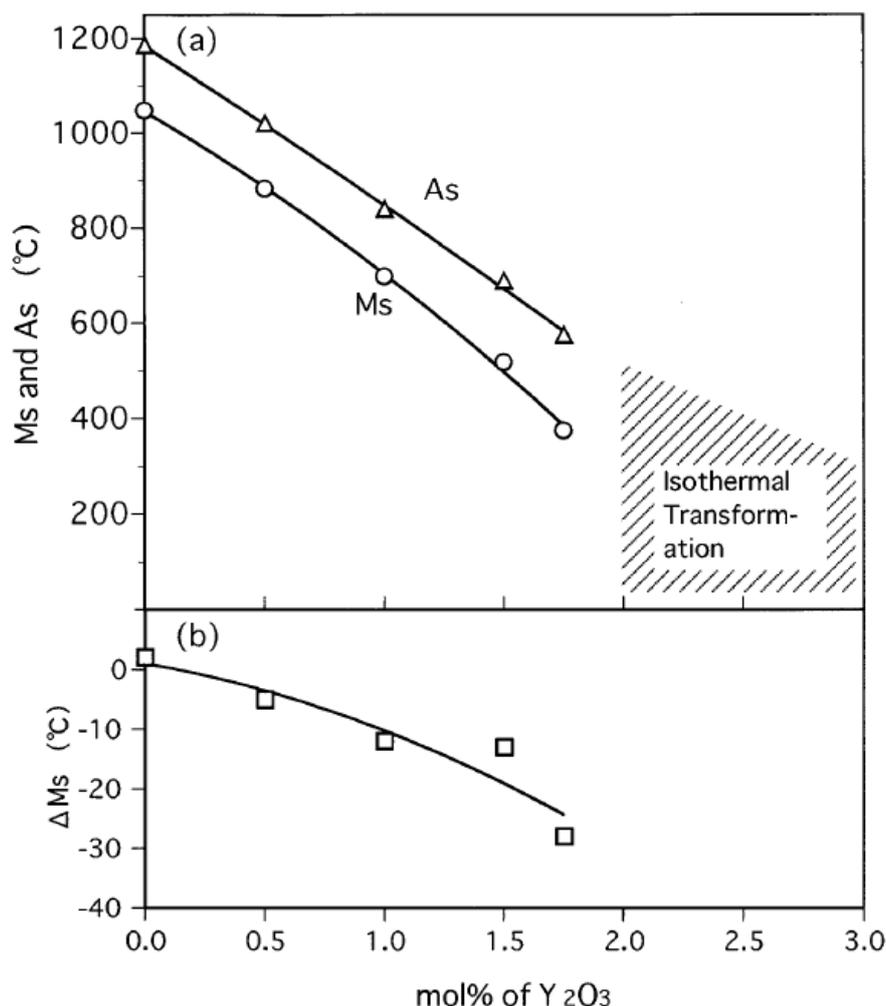


Figura 2.17: Variación de T_0^{+m} según la cantidad de Y_2O_3 para valores hasta 3% molar

Hayakawa y col. [319] han definido dicha curva C para el inicio de transformación de Circona estabilizada con 1,6% molar de Y_2O_3 tal y como se muestra a continuación. En la siguiente figura se puede observar que a partir de 400° C no se produce transformación isoterma, estableciendo los autores la línea asintótica en torno a los 450° C. Por debajo de ella podemos observar la línea de inicio de transformación. Tsubakino y col. [320] han observado como el inicio de transformación comienza en los bordes de grano y avanza hacia el interior de los mismos.

Por último, se observa en la figura 2.18 [319] la transformación martensítica en procesos de enfriamiento sub-cero estableciéndose M_s en $-108 \pm 8^\circ C$. Este fenómeno aquí descrito de transformación a térmica e isotérmica se observa en otro tipo de materiales como las aleaciones Fe-Ni-Mn [321]. De la misma manera, este fenómeno de transformación martensítica no se ha observado en Circonas aleadas con ceria (CeO_2), lo que lleva a pensar que la existencia de vacantes hace posible la existencia de la transformación martensítica isotérmica [322]. La difusión de iones Oxígeno así como la existencia de otros defectos como los de tipo Frenkel también influye en la

transformación martensítica de tipo isoterma, en la cual se puede producir una transformación similar a la transformación bainítica que ocurre en los aceros [323].

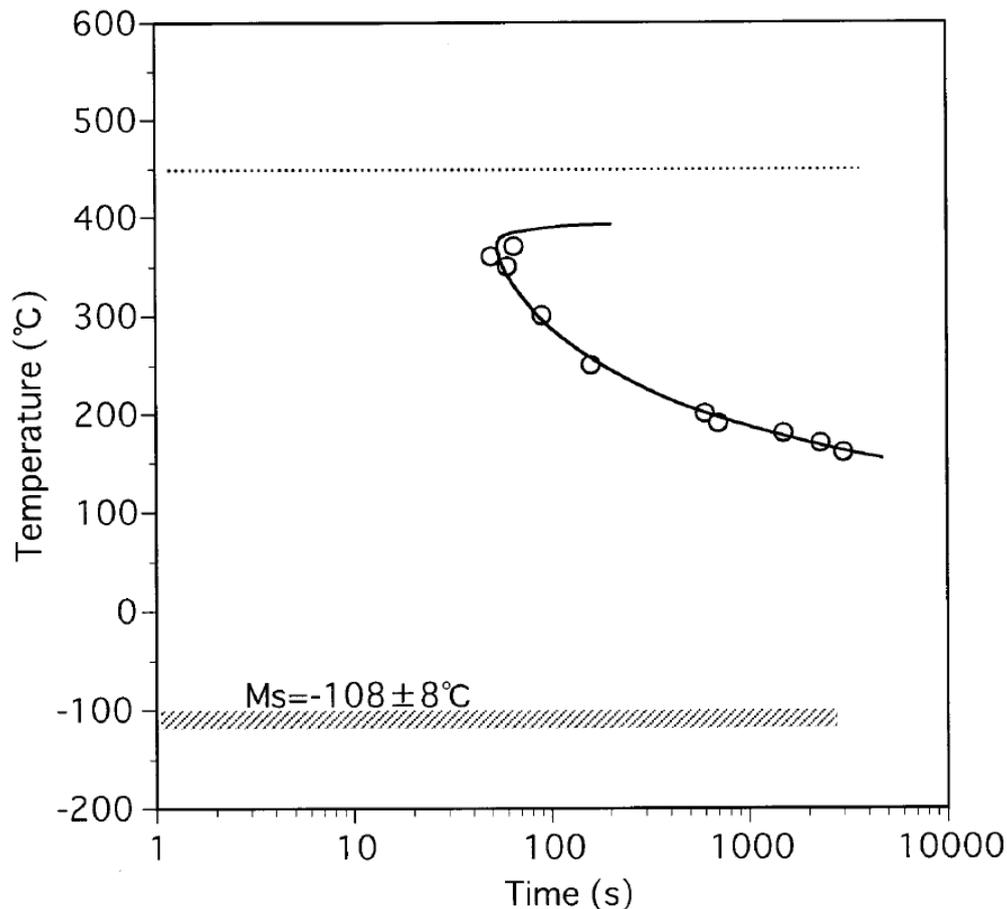


Figura 2.18: Curva C para ZrO₂-1,6% molar Y₂O₃

Si el tamaño de grano aumenta o el porcentaje de Y₂O₃ disminuye, la curva C se movería hacia la izquierda -menores tiempos de inicio de transformación- y hacia arriba -mayores temperaturas- [324, 325]. El porcentaje de Y₂O₃ también influye en la forma de la curva C, siendo ésta más pronunciada -más puntiaguda- cuanto menos aleada está y con mayor forma circunferencial cuanto mayor aleación de Y₂O₃ posee [316].

En relación con la distribución de Y₂O₃ dentro de los granos de ZrO₂, ésta también influye ya que dentro de un mismo grano del material se puede tener diferente concentración de Y₂O₃ en el interior del grano y en las zonas próximas al borde de grano. Rühle y col. [47] han determinado concentraciones de mayores en borde de grano que van disminuyendo conforme nos acercamos al centro del grano. Esta distribución local hace, por ejemplo, que se pueda originar martensita en la zona interior del grano sin llegar a alcanzar la superficie del grano debido a la alta concentración de Y₂O₃ en el exterior del grano [326]. Incluso la distribución interna de Y₂O₃ puede condicionar la forma de crecimiento de la martensita. También puede ocurrir que la velocidad de enfriamiento sea diferente en el interior del material -menor- que en la zona más superficial del mismo.

CAPÍTULO 3:

MATERIALES Y MÉTODOS

1.- INTRODUCCIÓN:

En este capítulo se va a describir en primer lugar todo el proceso de obtención del material en forma de pastillas, que va a ser el material que sirva de estudio y análisis en este trabajo, y que podrá establecerse como sustrato para aplicaciones avanzadas de este tipo de cerámicas. El material final serán pastillas de Circona dopadas a diferentes porcentajes molares de Itria -6 y 8% molar de Y_2O_3 -, con lo que las propiedades del material se verán influenciadas por ese porcentaje molar de Itria. Por un lado se detalla en el siguiente apartado qué tipo de material base se ha utilizado y a continuación se describe el proceso de obtención de las pastillas, esto es, la preparación y obtención de las mismas, indicando los procedimientos que se han llevado a cabo así como las variables de cada uno de estos procesos.

Una vez generadas todas las pastillas necesarias para poder realizar los análisis, se deberán caracterizar ambos materiales para conocer cuál es la composición química y su distribución, cuál es la microestructura, cuáles son las fases presentes y el tamaño de grano del material así como su morfología superficial y otros datos de interés. Las técnicas de caracterización se exponen en este capítulo, mientras que los resultados de dicha caracterización se describirán en el siguiente capítulo.

Para poder realizar una lectura más comprensiva y rápida del contenido, se han incluido en los anexos de este trabajo toda la información adicional que complementa el texto de este capítulo, como puede ser la información básica suministrada por el fabricante del material base, así como un listado de la maquinaria y equipos utilizados para la fabricación de las pastillas y su posterior caracterización.

2.- MATERIAL BASE UTILIZADO:

El material base con el que se harán las pastillas, se ha adquirido a la firma TOSOH CORPORATION. Este material consiste en una Circona estabilizada con Itria a diferentes concentraciones de dicho estabilizante denominado TOSOH ZIRCONIA POWDER ®. Los nombres comerciales del material y su respectiva concentración estándar de estabilizante son:

- TZ-6Y (6% molar de Y_2O_3)
- TZ-8Y (8% molar de Y_2O_3)

En el Anexo I se incluye una descripción detallada de la obtención del polvo y del tamaño de partícula que compone dicho polvo suministrado por el fabricante. En el Anexo II se indican las características técnicas estándar facilitadas para estos materiales por el fabricante.

De la información del Anexo I se desprende que el material se suministra en forma de polvo compuesto por gránulos de unas 60 μm de diámetro de media ($D_{g(50)}=60 \mu m$), el cual se ha formado mediante un proceso de spray en seco a partir de partículas con un tamaño medio de 600 nm ($D_{p(50)}=0,6 \mu m$). Estas partículas se componen a su vez de pequeños nanocristales de tamaño medio 27 nm. El material con el que se va a trabajar son los gránulos de 60 μm , que es la forma final en polvo del material que se recibe. En el Anexo II (ver “Appendix-2: Granule Size Distribution”) se puede observar como la distribución del tamaño –expresada mediante el peso acumulado- de estos gránulos sigue una distribución normal, situándose la media en las 60 μm . Por último, se detalla en el citado Anexo II los procesos de medida empleados para cada una de las caracterizaciones que se le realiza al material así como sus resultados.

Además de lo anterior, de cada lote suministrado el fabricante adjunta un informe sobre el tamaño de los nanocristales o cristalitas que forman esos gránulos, así como las especificaciones en cuanto a la composición química, pérdidas por calcinación y superficie específica. Estos informes están incluidos en el Anexo III. No obstante, en este trabajo se va a realizar una caracterización composicional de las pastillas acabadas, con el objeto de asegurar la composición química del material que forma el sustrato, y poder cuantificar la posible desviación en la composición química por contaminaciones que se produzcan en el proceso de obtención de las pastillas.

Estas verificaciones se realizarán sobre las pastillas una vez preparadas, con el objeto de analizar además de la posible contaminación por impurezas durante el proceso de preparación de las pastillas, la distribución de los elementos químicos en diferentes zonas de la pastilla (interior de los granos, bordes de grano, etc.), así como la posible existencia de segregaciones en el material, debido a la importancia que éstas tienen en los procesos de difusión.

En las siguientes tablas se detallan las especificaciones de cada material suministrado, así como el análisis específico de cada lote -Ver Anexos II y III-.

Tabla 3.1: Especificaciones estándar de la Circona utilizada

ESPECIFICACIONES ESTÁNDAR DEL FABRICANTE			
Material	Código	TZ-6Y	TZ-8Y
Estabilizante	% molar Y_2O_3	6%	8%
Y_2O_3	% peso	$9,70 \leq x \leq 10,90$	$12,70 \leq x \leq 13,90$
Al_2O_3	% peso	Max. 0,1	Max. 0,1
SiO_2	% peso	Max. 0,02	Max. 0,02
Fe_2O_3	% peso	Max. 0,01	Max. 0,01
Na_2O	% peso	Max. 0,12	Max. 0,12
Ignition-loss	%	Max. 1,2	Max. 1,5
Sup. Específica	m^2/g	$13 \leq x \leq 19$	$13 \leq x \leq 19$

Tabla 3.2: Especificaciones reales de cada lote de Circona

ESPECIFICACIONES REALES DE CADA LOTE SUMINISTRADO			
Material	Código	TZ-6Y	TZ-8Y
Estabilizante	% molar Y_2O_3	6%	8%
Lote	Nº Lote	X604492C	Z806625P
Y_2O_3	% peso	10,35	13,59
	% molar	5,92	7,90
Al_2O_3	% peso	Max. 0,005	Max. 0,005
	% molar	0,0063	0,0064
SiO_2	% peso	0,003	0,003
	% molar	0,0064	0,0065
Fe_2O_3	% peso	Max. 0,002	0,004
	% molar	0,0016	0,0035
Na_2O	% peso	0,052	0,078
	% molar	0,108	0,165
Ignition-loss	%	0,80	0,79
Sup. Específica	m^2/g	14,1	13,8
Tamaño cristalita	Å	240	230

En el próximo capítulo se analizará el estado composicional del interior de los granos así como de los bordes de grano y puntos triples para analizar la existencia o ausencia de posibles segregaciones.

También se compararán en el Capítulo 4 los resultados obtenidos en las pastillas respecto al material base aquí descrito.

3.- PREPARACIÓN DE LAS PASTILLAS:

Antes de comenzar con la descripción del proceso de preparación de las pastillas y la realización de las diferentes pruebas y caracterizaciones, cabe indicar que en el Anexo IV se encuentran identificadas todas las máquinas, equipos y aparatos utilizados. Durante la descripción del proceso de obtención de pastillas y en apartados posteriores se indicarán en el texto dichos equipos seguidos de la numeración del anexo y número de máquina con el que es citado en dicho anexo.

La secuencia de preparación de las pastillas es la siguiente:

PASO 1: PRENSADO DE PASTILLAS

Partiendo del polvo suministrado por TOSOH CORPORATION se prensan pastillas en frío en una prensa uniaxial (IV.2). El proceso de prensado se realiza al vacío mediante una bomba de vacío (IV.3), a una presión de vacío de -62 cm Hg. Esta presión se alcanza en 30 segundos y posteriormente se mantiene constante. El utillaje de prensado o pastillero (IV.2.1) tiene la posibilidad de conexión al vacío, y el diámetro interno del pastillero es de 13 mm.

Para obtener pastillas que una vez prensadas en frío y posteriormente sinterizadas den unas dimensiones de 10 mm de diámetro y un espesor de 1,5 mm, se parte de una cantidad de Circona en polvo de 0.75 g, cantidad ésta ligeramente superior a la masa teórica necesaria para realizar pastillas de esas dimensiones, que sin embargo debe verse incrementada debido a la pérdida de polvo durante el prensado y la posterior extracción del pastillero, así como por la pérdida de masa que se puede producir en los tratamientos térmicos. La cantidad de Circona en polvo utilizada para cada pastilla se mide en la balanza de precisión (IV.1).

Una vez pesado el material e introducido en el pastillero, éste se cierra y se coloca en la máquina de prensado uniaxial. Para realizar el proceso de prensado, se comienza con la creación de vacío de -62 cm Hg en su interior durante un minuto. A partir de ese momento se realiza la carga de presión sobre el polvo, que se produce en dos etapas: la primera se realiza a 100 MPa durante 3 minutos y la segunda se realiza a 300 MPa durante 5 minutos. Una vez prensada la pastilla, se retira primero el vacío y 1 minuto después se retira la carga de 300 MPa de la pieza. Las rampas de subida de presión a las que se va a someter la pieza se realizan de manera suave, con el objeto de ir desplazando los posibles gases que pudieran haber quedado ocluidos en el material fuera de la pieza. La primera rampa hasta los 100 MPa se realiza en 1 minuto y la segunda hasta los 300 MPa, partiendo de los 100 MPa anteriores, también en 1 minuto.

La gráfica de carga en función del tiempo es la que se muestra a continuación.

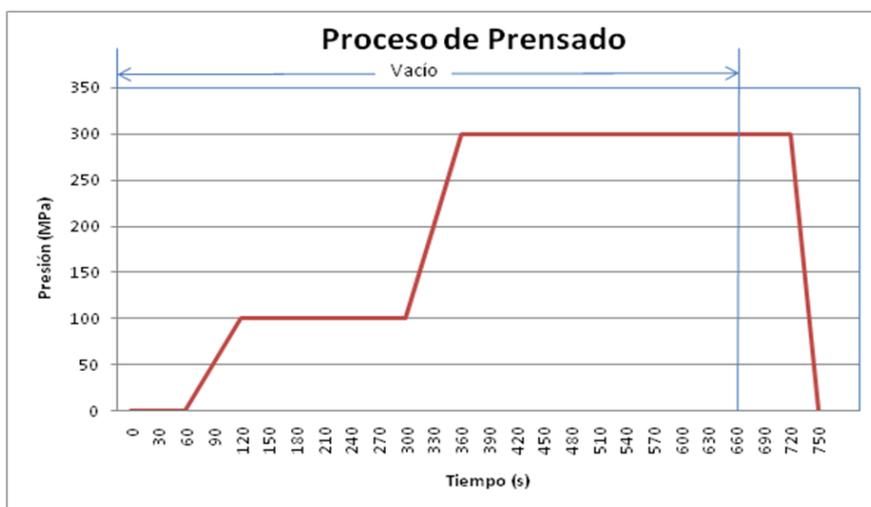


Figura 3.1: Proceso de Prensado del Polvo de Circona (Presión vs tiempo)

PASO 2: SINTERIZADO

El siguiente paso consiste en sinterizar las pastillas en el horno (IV.4), el cual es capaz de alcanzar y mantener de forma estable una temperatura hasta los 1700°C. Durante el proceso de calentamiento de las piezas en el sinterizado se van a realizar varios escalones.

En primer lugar, se va a someter a las piezas a una temperatura de 400°C durante 30 minutos con una rampa de calentamiento de 10 K/min, para de esta manera intentar homogeneizar la temperatura entre el interior y exterior de las pastillas y favorecer la eliminación de oclusiones gaseosas que pudieran existir en su interior. Posteriormente, se realizará un calentamiento hasta 1450°C, donde el material permanecerá 6 horas. Para evitar diferencias de temperatura en la pastilla y conseguir que la sinterización comience en el material de una forma homogénea evitando posibles diferencias en el crecimiento de grano, se realizará así mismo una rampa de calentamiento muy suave (3K/min) hasta conseguir los 1450°C. La gráfica de sinterizado es la siguiente:

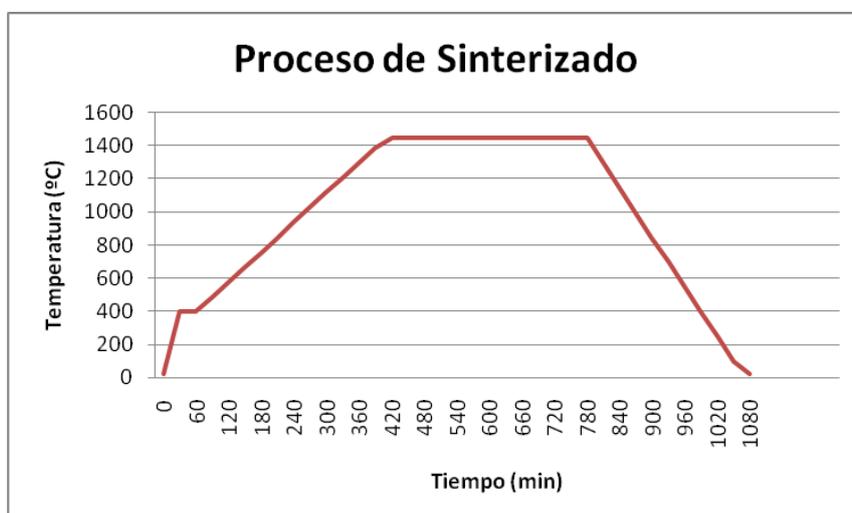


Figura 3.2: Proceso de Sinterizado del Polvo de Circona prensado (Temperatura vs tiempo)

La rampa de enfriamiento se establece en 5 K/min con el objeto de controlar dicho enfriamiento y también evitar posibles agrietamientos derivados del choque térmico.

PASO 3: PULIDO

Con las dos operaciones anteriores de prensado y sinterizado se puede considerar que las pastillas ya están formadas. El siguiente paso consiste en pulir la superficie hasta que se obtenga un pulido a espejo, para así poder tener una superficie de calidad para las aplicaciones posteriores. El proceso de pulido consta de las siguientes etapas: En primer lugar, se deben embutir las pastillas en resina para poder ser pulidas. Para ello se utiliza como resina una resina epoxy junto con su endurecedor (IV.6.2), en la relación de 5:1 indicada por el fabricante. Como paso previo al embutido de las pastillas, se impregna el molde de embutido con un desmoldeante (IV.6.2) para poder extraer las pastillas más fácilmente. Se introducen dos pastillas en cada molde de resina. Una vez curada la resina a temperatura ambiente durante 30-60 minutos, se colocan los moldes en el cabezal de la pulidora (IV.6 y IV.6.1) y comienza el proceso de pulido. Los pasos a seguir durante el pulido son los siguientes:

- Pulido fino con disco de diamante ULTRAPREP™ de 45 μm a una presión de 6 Lb (27 N) hasta que queden las piezas planas. La velocidad del disco de pulido se regula a 120 r.p.m. y el giro del cabezal y el disco de pulido son complementarios, esto es, ambos tienen el mismo sentido de giro. Se realizan diversas pasadas -entre 5 y 6- de 30 s y se controla visualmente la planitud de las piezas. Se utiliza como lubricación el fluido METADI® suministrado por el fabricante.
- Pulido con disco textil ULTRAPAD® y pasta de pulido de polvo de diamante de 9 μm , tipo 9UM METADI®. La presión utilizada son 6 Lb (27 N) y se realizan dos pasadas, la primera de 3 minutos y la segunda también de 3 minutos. La velocidad del disco de pulido se regula a 150 r.p.m., siendo el giro del cabezal y el disco complementarios. Se utiliza como lubricación el fluido METADI®.
- Pulido con paño TRIDENT® y pasta de pulido de polvo de diamante de 3 μm , tipo 3UM METADI®. La presión utilizada son 6 Lb (27 N) y se realizan dos pasadas, ambas de 4 minutos de duración. La velocidad del disco de pulido se regula a 150 r.p.m., siendo el giro del cabezal y el disco complementarios. Se utiliza como lubricación el fluido METADI®.
- Pulido con disco textil TRIDENT® y pasta de pulido de polvo de diamante de 1 μm , tipo 1UM METADI®. La presión utilizada son 10 Lb (44 N) y se realizan dos pasadas, ambas de 5 minutos de duración. La velocidad del disco de pulido es de 150 r.p.m., siendo el giro del cabezal contrario al del disco. Se utiliza como lubricación el fluido METADI®.

En ninguna de las cuatro etapas de pulido se utiliza agua destilada como fluido de lubricación.

La extracción de las pastillas del molde de resina que se ha preparado se realiza mediante la disolución de esta resina en Cloroformo. La duración de este tratamiento varía entre las 24 y las 48 horas, dependiendo de la cantidad de endurecedor que se haya proporcionado a la resina.

El aspecto superficial de las pastillas pulidas se puede observar a simple vista, poniéndose de manifiesto que la superficie ha quedado pulida a espejo. El hecho de haber realizado el pulido nos generará unas tensiones superficiales que deberán ser eliminadas. Esto se realizará mediante un recocido que producirá también una relajación de las tensiones internas (Ver Paso 6).

PASO 4: LIMPIEZA

Una vez extraídas las pastillas de los moldes, se someten a una limpieza superficial de las mismas. Para ello, se lavan mediante un equipo de ultrasonidos (IV.7) con la siguiente secuencia:

1. Un lavado durante 10 minutos en agua destilada, para eliminar cualquier posible contaminación por calcio y otros contaminantes del agua.
2. Dos lavados de 10 minutos de duración cada uno en alcohol.

PASO 5: SECADO AL VACÍO

Finalizada la limpieza en ultrasonidos, se introducen las piezas en una estufa de secado al vacío (IV.8) a 120°C durante 15 minutos y -55cm Hg.

PASO 6: RECOCIDO DE CRECIMIENTO DE GRANO

Por último, además de eliminar las tensiones superficiales producidas durante el pulido, se debe realizar un recocido con largos tiempos y altas temperaturas (mayores que los que se utilizarán en las aplicaciones finales de estas cerámicas) para introducir un proceso de homogeneización y crecimiento de grano, consiguiendo así que las pastillas no se vean afectadas por procesos posteriores que puedan afectar a sus propiedades. Durante este proceso se deberá conseguir adicionalmente la disolución de posibles precipitados y la estabilización de las fases constituyentes.

Este recocido se realizará en el mismo horno (IV.4) ya citado anteriormente a 1.600°C durante 24 horas. Se diseña este proceso de recocido con una parada de 30 minutos a 300°C durante el calentamiento y todas las rampas de calentamiento y enfriamiento se fijan en 5 K/min.

En la siguiente figura se puede observar la gráfica que representa el proceso de recocido.

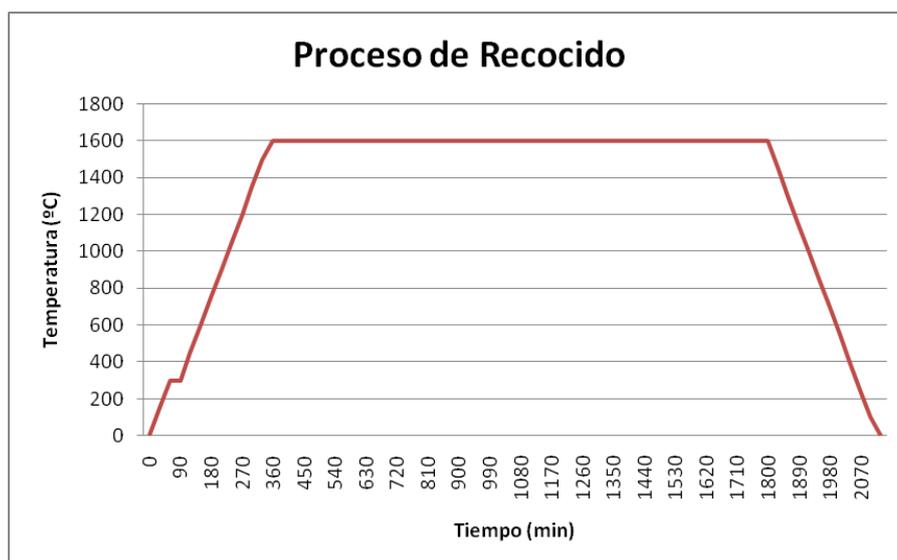


Figura 3.3: Proceso de Recocido del Polvo de Circona sinterizado y pulido (Temperatura vs tiempo)

PASO 7: PULVERIZADO EN MOLINO

Parte de las piezas realizadas hasta el paso 6, es decir, recocidas a alta temperatura para obtener el crecimiento de grano deseado, se someten a molturación en el molino (IV.9) utilizando carcasas y bolas de Carburo de Wolframio (CW). El hecho de molturar piezas y obtener polvo de las mismas se debe a que algunas técnicas de caracterización requieren que la muestra a analizar esté en forma de polvo. Se utilizan varias pastillas con un peso total en torno a los 2,5 gramos. El pulverizado en molino se realiza en tres etapas. Al final de cada etapa se observa la textura final del polvo obtenido, hasta que una vez finalizada la tercera etapa se considera que la granulometría final sea suficiente para la realización de las pruebas de caracterización. La primera etapa de pulverizado se ha realizado a una velocidad de 5 unidades -según el selector de velocidad del molino utilizado- durante 5 minutos, y la segunda y tercera etapa se han realizado a una velocidad de 6 unidades durante 10 minutos cada una. No obstante, el objetivo de este proceso es obtener polvo apto para la caracterización posterior, con lo que no se detendrá el proceso hasta que no se consiga tener toda la pastilla molida en forma de polvo.

El polvo final obtenido tiene un color con tonalidades grisáceas respecto al color que tenía antes de pulverizarlo en el molino – de color blanco-, lo que indica que durante el pulverizado se ha contaminado levemente con el carburo de wolframio de la carcasa y las bolas. Este hecho deberá considerarse cuando se realicen pruebas sobre la muestra de polvo.

4.- CARACTERIZACIÓN DE LAS PASTILLAS:

Una vez se ha preparado el material en forma de pastillas, se procede a su caracterización. Para ello se van a realizar una serie de medidas tanto en las pastillas como en el polvo que se ha obtenido al moler las pastillas, en función del tipo de técnica de caracterización que se utilice.

Las técnicas que se van a utilizar y las magnitudes o propiedades que se van a medir y caracterizar son las siguientes:

PASO 8: MEDIDA DE LA DENSIDAD

En una primera aproximación al cálculo de la densidad, ésta se puede realizar calculando el cociente entre el peso y el volumen de cada pastilla. El volumen se calcula midiendo el diámetro y el espesor mediante un micrómetro (IV.5). A su vez, este valor calculado de manera teórica se compara con el valor de la densidad correspondiente al que tendría si fuera monocristalino. El valor de la densidad calculando el volumen ideal de un cilindro mediante el diámetro y el espesor hace que la posible falta de material en determinadas zonas de las pastillas no quede contabilizado, en especial la que surge en los bordes de la pieza al desconcharse las pastillas durante su prensado, manipulación, pulido, y otras operaciones.

No obstante, el cálculo realizado de esta manera nos da una idea aproximada del grado de compactación y sinterizado de las pastillas pero no es una medición exacta de la densidad de las pastillas, sino que sólo sirve para tener una idea de la fiabilidad del proceso. Para obtener un valor de densidad real de las mismas, se van a medir 3 pastillas de cada tipo de material base una vez realizado el recocido (Paso 6) que es el último tratamiento térmico que se le da a la pastilla. Estas tres pastillas también se medirán de manera conjunta, es decir las 3 pastillas a la vez. Para realizar esta medición de la densidad se va a utilizar un picnómetro (IV.10). El proceso de medición es el que se detalla a continuación.

Se toma una pastilla y se pesa en la balanza de precisión (IV.1). Así mismo, se llena el picnómetro (IV.10) de agua destilada y se llena hasta la marca que tiene señalada, enrasando la parte inferior del menisco y limpiando minuciosamente el exterior del picnómetro de posibles restos de agua. A continuación, se pesa el picnómetro lleno de agua. Una vez realizado este primer paso, se mide la temperatura del agua destilada que se ha utilizado mediante un termómetro (IV.11).

Una vez realizado lo descrito con anterioridad, se abre el picnómetro y se introduce la pastilla dentro, se vuelve a cerrar el picnómetro, se limpia y se enrasa el menisco. Por último, se pesa en la balanza de pesaje el picnómetro enrasado con la pastilla en su interior. En caso de hacer la medición de tres pastillas a la vez el proceso es idéntico al aquí descrito.

Para realizar el cálculo de la densidad se deben hacer las siguientes operaciones. En primer lugar, una vez anotado el peso de la pastilla ya sólo queda saber el volumen de la

misma. Para ello, el volumen de la pastilla va a ser igual que el volumen de agua desplazado en el picnómetro. Este volumen de agua lo calcularemos a través del peso del agua desalojada en el picnómetro:

$$\Delta \text{Peso} = (\text{Peso Pastilla}) + (\text{Peso Picnómetro con agua}) - (\text{Peso Picnómetro con pastilla})$$

La diferencia de peso - Δ Peso- es el peso del agua desalojada. Para saber el volumen del agua desalojada utilizamos el dato de la densidad del agua a la temperatura de trabajo que se ha medido con el termómetro.

El volumen de agua desalojada coincide con el volumen de la pastilla, y a partir de este dato y el del peso se calcula la densidad y se compara con el dato teórico de las cartas de difracción (JCPDS Cards) [21].

PASO 9: MICROSCOPIO ELECTRÓNICO

Un aspecto importante en los materiales cerámicos que depende en gran medida del proceso de fabricación es la porosidad, tanto interna como externa. La medida de densidad que se ha descrito anteriormente ya nos da una idea de la posibilidad de existencia de poros internos en el material producidos por oclusiones gaseosas durante el proceso de sinterizado. El hecho de haber pulido la superficie también hace que la posible porosidad interna se pueda revelar como porosidad superficial. En este caso de estudio, se va a observar la porosidad superficial de las pastillas acabadas para poder verificar en primer lugar el estado superficial de la pieza, y por otro lado para extrapolar la porosidad obtenida al interior del material. Además de la porosidad, se observará el grado de compactación de la cerámica, el borde de grano, posibles poros, segregaciones en el material, etc. Estas observaciones se van a realizar mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) (IV.12) sobre unas pastillas metalizadas aplicando un proceso de sputtering (IV.13) con oro (Au), aunque de manera complementaria se puede observar la calidad superficial en las fotografías obtenidas mediante el microscopio óptico (IV.14).

La toma de fotografías se ha realizado tanto en piezas sinterizadas (hasta el paso 2) como en piezas recocidas las cuales además ya han sido pulidas (hasta el paso 6) para poder observar diferencias en cuanto a morfología superficial y variación del tamaño de grano. La caracterización mediante SEM se ha realizado a un voltaje de 20kV y una intensidad de 108 μ A, con un Spotsize de 40, y a una distancia del objetivo de 10 mm ó 15 mm, en función de la muestra y del tipo de Microscopio utilizado (IV.12 ó IV.16).

PASO 10: MICROSCOPIO ÓPTICO

El microscopio óptico (IV.14) utilizado tiene una resolución máxima de 1.000 aumentos, teniendo montadas también lentes que dan 100, 200 y 400 aumentos. La mayoría de las fotografías se han realizado a 1.000 aumentos ya que a esos aumentos es como se van a obtener fotografías en donde se puede observar la morfología superficial de las pastillas. El microscopio óptico tiene conectada una cámara digital (IV.14.1) de

alta resolución la cual transfiere la imagen a un Software de tratamiento de imagen OMNIMET® (IV.14.2) mediante el cual es posible calcular el tamaño de grano. Por tanto, la información más importante que se va a obtener del microscopio óptico (IV.14) es el tamaño de grano resultante en las pastillas de Circona. El tamaño de grano se va a realizar a piezas ya pulidas y recocidas, es decir, pastillas completamente acabadas (hasta el Paso 6). Para calcular el tamaño de grano es necesario calibrar la imagen para lo cual se utiliza un patrón micrométrico (IV.14.3). Sobre las fotografías se indica la escala. El Software de tratamiento de imagen calcula el tamaño de grano según la norma ASTM E-112 96.

Con estos tres pasos (8, 9 y 10) queda el material caracterizado en cuanto a su caracterización morfológica y verificada la calidad y fiabilidad del proceso aplicado para la obtención de pastillas.

PASO 11: ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X

Sobre las pastillas acabadas de Circona al 6 y 8% molar de Y_2O_3 se va a realizar un análisis de composición química en diferentes partes de dichas pastillas, con el objeto de verificar cambios en la composición química del material y posibles impurezas y segregaciones. Se analizará la composición química en los centros de grano, teniendo así una idea de la composición química del interior de los granos, así como la composición química de los puntos triples, que es la zona donde se pueden concentrar mayores impurezas y segregaciones. También se aplicará el análisis a las fronteras de grano, para poder observar en ellas también posibles impurezas y segregaciones. Por último se realizará un análisis de una línea que vaya desde el centro de grano hasta la frontera de grano, para discernir si existe un cambio composicional dentro de los granos en función de la cercanía o alejamiento al centro de los mismos.

La técnica se ha realizado en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) (IV.15) que tiene acoplada una Sonda de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) (IV.15.1) El microscopio trabaja a una tensión de 20 kV a una distancia de 10 mm, teniendo un Spotsize de 40. La intensidad del filamento es de 108 μA y el tiempo de adquisición de la sonda EDX de 120 segundos.

PASO 12: ESPECTROMETRÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

Con esta técnica se medirán las concentraciones de elementos en la superficie del material, en este caso en la superficie de las pastillas realizadas. Los elementos a medir se identificarán según cada uno de los patrones de energía de los electrones en sus capas electrónicas que están establecidos para cada elemento [2, 237] y también se pasará a cuantificar su concentración. Para ello, la técnica realiza un bombardeo de fotones sobre la muestra y se medirán los electrones desprendidos, los cuales tienen una energía específica para cada elemento y cada capa electrónica. Esta energía es la que mide el equipo. Como el elemento desprendido de la muestra es el electrón de cada elemento químico se considera una caracterización de carácter no destructiva.

Sin embargo, la técnica también permite medir concentraciones en profundidad convirtiéndose en una técnica de caracterización de carácter destructivo. Para ello, se debe arrancar material de la muestra para generar una nueva superficie y volver a medir la concentración de los elementos en esa superficie. El arranque de material se realiza con bombardeo de Argón Ar^+ a un potencial de 4KV, y que está integrado en el equipo.

El equipo de espectrometría (IV.16) realizará en primer lugar un barrido de limpieza sobre la superficie para eliminar posibles contaminaciones de la muestra y a partir de ahí se realiza la espectrometría. El perfil de energía obtenido, el cual refleja la respuesta de todos los elementos, se referencia al pico del Carbono y a partir de esa modificación se observa la presencia de los diferentes elementos químicos y se calcula su concentración. Posteriormente se realizan procesos alternos de bombardeo y de caracterización mediante espectrometría y se analiza la variación de concentraciones de los diferentes elementos.

La técnica XPS se realiza en el espectrómetro (IV.16) antes citado, con un haz de Rayos X de 300 W posicionado a 45° , con un tiempo de exposición y energía de banda en función del elemento a analizar (para el espectro global el tiempo es de 4,79 minutos), con intensidad en el portamuestras de $2 \mu\text{A}$ y máscara de $800 \mu\text{m}$ de diámetro, que es la superficie que se analiza con esta técnica.

Se ha utilizado el Software MULTIPAK® para el tratamiento de los datos recogidos (IV.16.1).

PASO 13: MICROSCOPIO DE FUERZAS ATÓMICAS (AFM)

Con el Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM) (IV.17) se van a medir las profundidades de cráter generadas por la técnica de XPS, así como el perfil superficial de las pastillas y la rugosidad obtenida en las mismas. Se aplica en modo contacto (Tapping Mode), realizando topografías de las superficies analizadas que van desde las $100 \times 100 \mu\text{m}$ para los resultados de la técnica de XPS hasta los $700 \times 700 \text{nm}$ para los cálculos relativos a la morfología superficial.

PASO 14: DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Sobre las pastillas recocidas y preparadas hasta el Paso 6, así como en el polvo de pastillas obtenido en el Paso 7 se realizarán pruebas de Difracción de Rayos X con el objeto de determinar su estructura cristalina y verificar si se corresponde con la estructura esperada de equilibrio o si por el contrario se han producido transformaciones durante los tratamientos térmicos de sinterizado y recocido que hayan podido influir en su estructura. También se realizará un difractograma del material base suministrado por el fabricante en forma de polvo. Los difractogramas obtenidos se validarán con las cartas de difracción -JCPDS Cards [21]- para determinar la estructura cristalina específica de cada muestra y el proceso de obtención. También se debe analizar la posibilidad de que las pastillas obtenidas tengan una estructura bifásica, ya que según el diagrama de equilibrio $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ los porcentajes de mezcla de ambos compuestos

indican esa posibilidad. En este caso se puede aplicar la técnica de Rietveld o bien realizar un análisis cuantitativo para determinar el porcentaje de cada una de las fases presentes.

En cada porcentaje de mezcla utilizado (6 y 8% molar de Y_2O_3) se realizarán las siguientes difracciones:

1. Difracción sobre el polvo original suministrado por el fabricante.
2. Difracción sobre el polvo que resulta de moler la pastilla recocida (Paso 7).
3. Difracción sobre la pastilla (Paso 6).

Entre la primera difracción y las otras dos, se podrá observar la diferencia que introduce en la microestructura el propio proceso de obtención de las pastillas aquí descrito, y entre las difracciones 2 y 3 se observará si se ha producido alguna diferencia por la posible contaminación con Carburo de Wolframio (CW) en el molino.

El proceso de Difracción de Rayos-X se ha realizado usando radiación $CuK\alpha_1$ (1,5406 Å) en un difractómetro (IV.18), en el cual el sistema óptico a través del cual pasa el haz incidente consta de un monocromador primario del tipo Johansson con cristal de Ge (111). Las rendijas de divergencia y antivergencia se fijan a medio grado y se utilizan rendijas Soller (haz incidente y difractado) de 0,04 rad. El sistema de detección (IV.18.1) está constituido por 128 detectores de Si colocados en línea con la longitud activa al máximo. Las medidas se van a realizar entre 10° y 80° (ángulo $2\cdot\theta$) durante 20 minutos y se va a trabajar con un potencial de 45kV y una intensidad de 40 mA. La calibración del difractómetro da una incertidumbre de $2\cdot\theta=0,0167^\circ$.

Al utilizar la técnica Rietveld, en caso de tener que discriminar el tipo de fase cristalina o querer realizar un análisis estructural, ésta se aplicará únicamente en los ángulos donde se generan los picos de mayor intensidad en los difractogramas iniciales, para de esta manera centrar el análisis en las zonas de interés y optimizar la técnica. En este caso, las rendijas de divergencia y antivergencia se fijarán a $1/4^\circ$ y se utilizan rendijas Soller (haz incidente y difractado) de 0,02 rad, con el tamaño de paso de $2\cdot\theta=0,0167^\circ$.

Se ha utilizado el Software XPERT High Score Plus® para el tratamiento de los datos recogidos en el proceso de Difracción así como para la técnica Rietveld (IV.18.2).

CAPÍTULO 4:

RESULTADOS EXPERIMENTALES

1.- RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS PASTILLAS AL 8% MOLAR DE Y_2O_3 :

En este apartado se van a caracterizar las pastillas de Circona estabilizadas al 8% molar de Y_2O_3 . Para ello, se van a describir los resultados obtenidos en base a los siguientes aspectos:

- Análisis Morfológico del material sinterizado.
- Análisis Morfológico del material acabado.
- Análisis Composicional del material acabado.
- Análisis Microestructural.

En un primer análisis se va a estudiar la morfología del material sinterizado, para observar en un estado intermedio de la producción de las pastillas que no existan poros ni grietas superficiales, así como segregaciones o precipitaciones, fundamentalmente en borde de grano. Este mismo análisis se realizará sobre el material acabado, en el que también se va a calcular la densidad, que unido a una buena calidad superficial de las pastillas y la ausencia de poros internos y externos hará concluir que la compactación y estructura de las pastillas conlleva una buena calidad del proceso de obtención de las mismas. Además de lo anterior, se analizará el fenómeno de crecimiento de grano y los movimientos de borde de grano, y se va a calcular el tamaño de grano medio, la topografía superficial así como los puntos triples y los bordes de grano.

Para completar la información necesaria de las pastillas de Circona YSZ, se procederá a un análisis de composición de los elementos químicos presentes en el sustrato, para obtener su distribución tanto en el interior de los granos como en los bordes de grano, así como la posible existencia de precipitados y determinar de igual modo el coeficiente de segregación en las pastillas.

Por último, se determinarán la fase o fases presentes en el material, así como sus parámetros de red, para poder conocer de esa manera sobre su fase cristalina.

1.1.- ANÁLISIS MORFOLÓGICO DEL MATERIAL SINTERIZADO:

Del procedimiento experimental descrito en el capítulo anterior, los pasos más relevantes del proceso de obtención de las pastillas son el prensado en frío, sinterizado, pulido superficial y por último el recocido de crecimiento de grano. Los cambios más importantes en cuanto a morfología y microestructura de las pastillas son los procesos donde se produce un tratamiento térmico, esto es, en el proceso de sinterizado y posteriormente en el proceso de recocido de crecimiento de grano. La mayoría de la caracterización se ha realizado en las pastillas obtenidas al final de todo el proceso, si bien se han analizado algunas pastillas una vez ha concluido el proceso de sinterizado con el objeto de determinar si el proceso de fabricación de las pastillas está bien diseñado con el fin de obtener un sustrato de calidad en cuanto a su morfología.

Para ello, una vez se han sinterizado las pastillas se procede a medir su densidad - relacionando directamente el peso y el volumen, que se calcula suponiendo la pastilla

un cilindro perfecto- y se realiza una microscopía electrónica para observar su morfología.

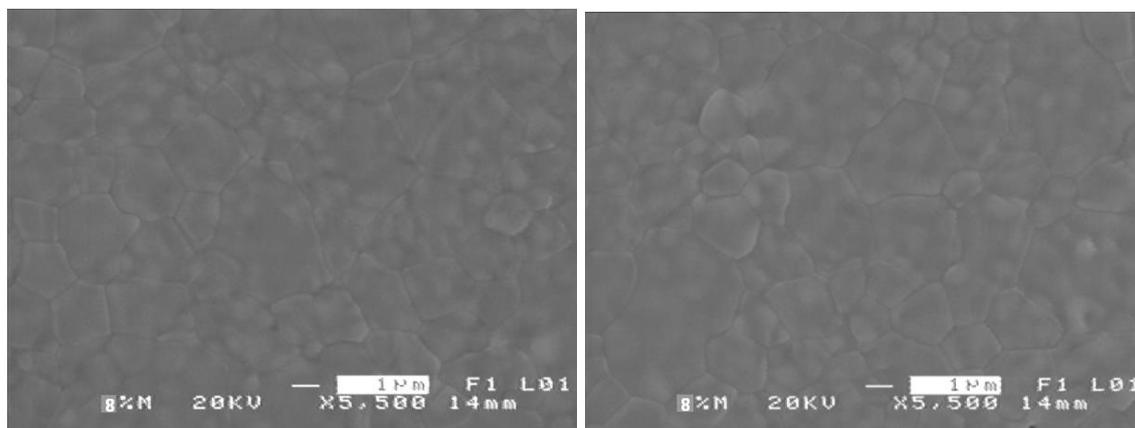
Los resultados de la densidad medida en las pastillas sinterizadas para un 8% molar de Y_2O_3 se adjuntan a continuación:

Tabla 4.1: Densidades de Sinterizado de pastillas al 8% molar de Y_2O_3

Pieza	Peso (g)	Espesor (mm)	Diámetro (mm)	Volumen (mm ³)	Densidad (g/cm ³)	Porcentaje
1	0,7280	1,46	10,32	122,062	5,964	100,103
2	0,7335	1,48	10,32	123,734	5,928	99,497
3	0,7163	1,46	10,32	122,062	5,868	98,495
4	0,7295	1,48	10,36	124,696	5,850	98,192
5	0,7290	1,50	10,34	125,893	5,791	97,191
Valor Medio	0,7273	1,476	10,332	123,690	5,880	98,695

A través de los resultados reflejados en la tabla se puede concluir como la densidad media obtenida en el proceso de sinterizado es superior al 98% respecto a la densidad teórica (5,96 g/cm³). El cálculo de esta densidad se ha realizado calculando el volumen como si fuera un cilindro perfecto, es decir, midiendo previamente el diámetro y el espesor. La densidad real de las pastillas es ligeramente superior a la calculada de esta manera ya que en las pastillas se produce un pequeño desconchado en sus bordes por la propia manipulación de las pastillas. Todo esto parece indicar que la densidad del sinterizado es buena. No obstante, esto no es suficiente para poder concluir que la morfología de la pastilla sea la adecuada y que su superficie está libre de grietas, poros u otros defectos superficiales.

Para poder asegurar que la morfología superficial es de buena calidad se va a proceder a realizar una microscopía electrónica a las pastillas sinterizadas. En la microscopía electrónica de barrido SEM realizada a estas piezas, tal y como se puede observar en las siguientes imágenes, la morfología superficial de la pastilla sinterizada a 1.450°C durante 6 horas presenta una superficie homogénea, compacta y libre de poros. El sinterizado se ha producido de manera correcta y la unión mecánica de los polvos prensados se ha traducido en la formación de granos y en la compactación del material.



Imágenes 4.1 y 4.2: SEM sobre pastilla Sinterizada al 8% molar de Y_2O_3 (x5.500 Aumentos)

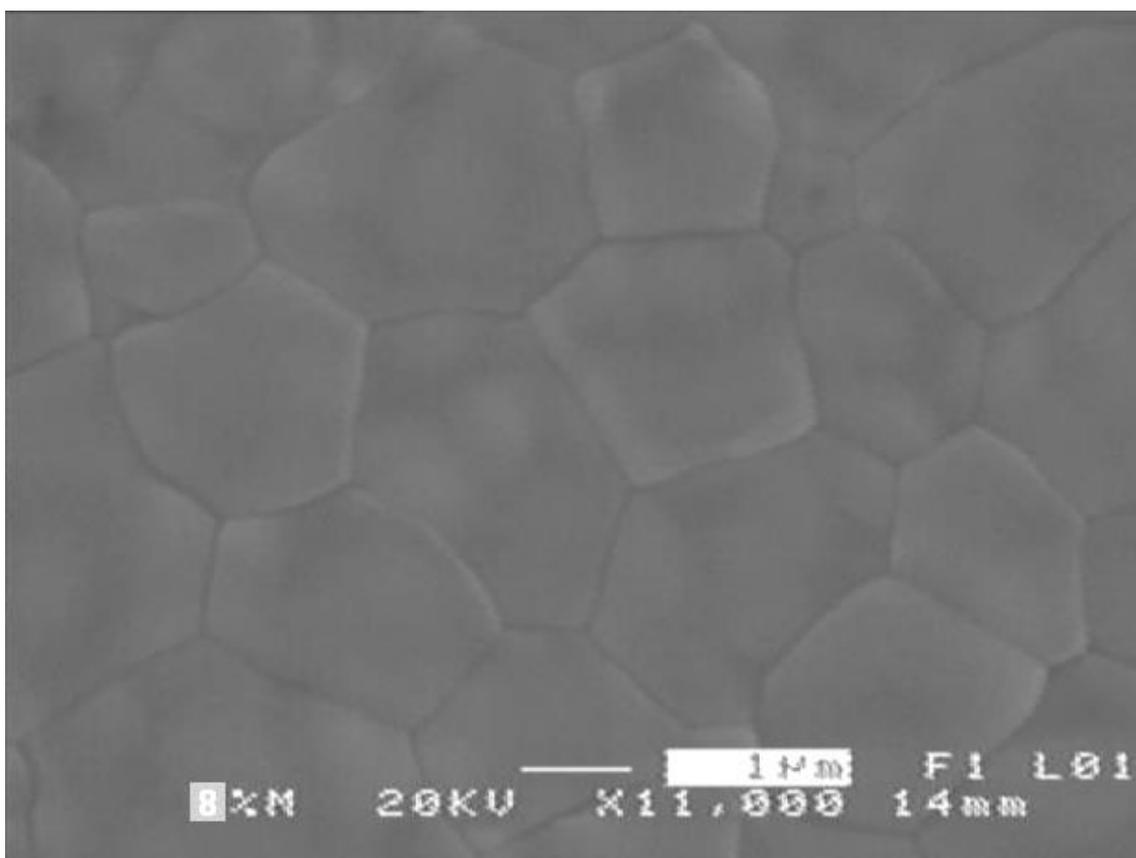


Imagen 4.3: SEM sobre pastilla Sinterizada al 8% molar de Y_2O_3 ($\times 11.000$ Aumentos) utilizada para el cálculo del tamaño de grano

Las variaciones en las tonalidades de grises y en el brillo en las micrografías expuestas se deben a que la superficie del material no es lisa, ya que no ha sido pulida. Aun así, se pueden observar los límites de grano producidos en el sinterizado y cómo todo el material es una sucesión de granos sin grietas, poros o separaciones entre ellos. El límite de grano es visible y hay una buena compactación. Los granos sinterizados son de tamaño pequeño, pudiéndose estimar el tamaño medio en torno a las 1,5-2,0 μm . En el Anexo V está justificado el cálculo del tamaño de grano realizado sobre la imagen 4.3, el cual arroja un tamaño de grano medio de 1,73 μm .

1.2.- ANÁLISIS MORFOLÓGICO DEL MATERIAL ACABADO:

Una vez sinterizadas las pastillas, se pule la superficie y posteriormente se realiza un recocido a alta temperatura durante un largo periodo de tiempo, en concreto a 1.600°C durante 24 horas. En este proceso se va producir una recrystalización completa del material y un posterior crecimiento de grano. En las siguientes microscopías SEM - imágenes 4.4 a 4.6-, realizadas a pocos aumentos con el objeto de observar un área más grande, se puede observar como todo el material está recrystalizado y está formando granos cristalinos. En estas micrografías la visión de la superficie es mucho más nítida que en las del apartado anterior ya que han sido pulidas antes de realizar el crecimiento de grano.

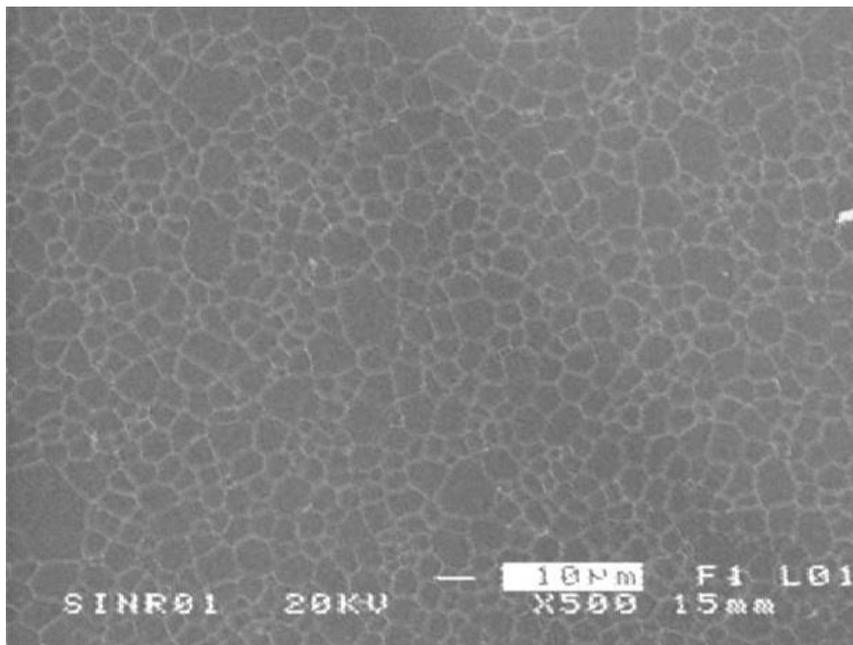
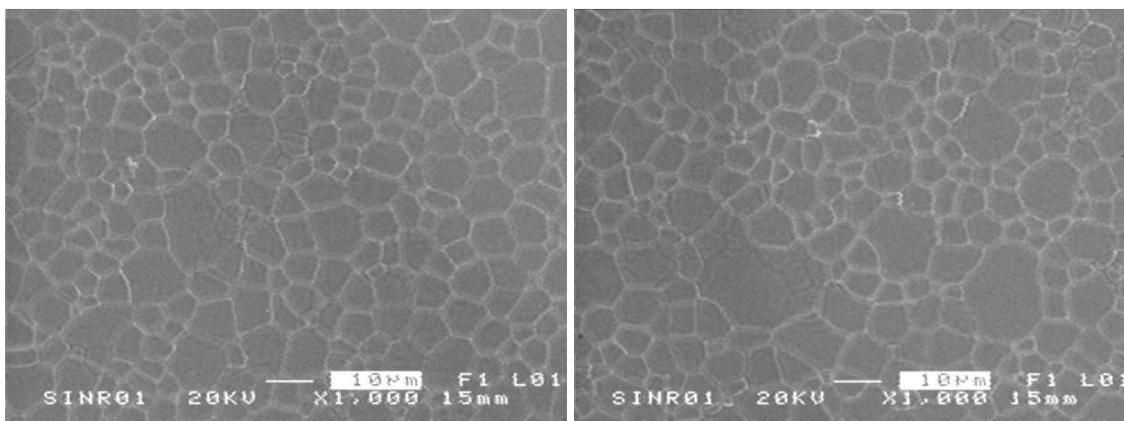


Imagen 4.4: SEM sobre pastilla pulida y recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x500 Aumentos)



Imágenes 4.5 y 4.6: SEM sobre pastilla pulida y recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x1.000 Aumentos)

El aspecto superficial de las pastillas es homogéneo, y no se observa la existencia de poros, grietas o defectos superficiales tras el recocido. En este punto y para verificar que las pastillas tienen una estructura interna también uniforme, se mide la densidad de las pastillas. Para tal objeto se miden mediante un picnómetro tres pastillas de manera individual y finalmente las tres juntas.

La incertidumbre de la balanza de precisión, cuya exactitud es de 1 mg (0,001 g) hace que la cuarta cifra decimal no sea significativa, siendo fiable el resultado hasta la tercera cifra, lo que implica que la densidad obtenida, al ser calculada realizando cocientes de los datos de la tabla anterior, pueda variar las dos últimas cifras decimales y por tanto la inexactitud de esta última cifra hace que el cálculo de la densidad oscile alrededor del valor teórico.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 4.2: Densidades finales de pastillas al 8% molar de Y_2O_3

Sustrato: $92ZrO_2 \cdot 8Y_2O_3$	Pastilla	1	2	3	Media
Peso Pastilla	g	0,6571	0,6777	0,6608	0,6652
Peso Picnómetro enrasado solo agua	g	96,4194	96,4194	96,4194	96,4194
Suma de pesos anteriores	g	97,0765	97,0971	97,0803	97,0846
Peso Picnómetro enrasado con pastilla	g	96,9663	96,9834	96,9691	96,9729
Diferencia de pesos (agua desalojada)	g	0,1102	0,1137	0,1111	0,1117
Densidad del agua desalojada (24°C)	g/cm^3	0,9974	0,9974	0,9974	0,9974
Volumen de agua desalojada	cm^3	0,1105	0,1140	0,1114	0,1120
Densidad Pastilla	g/cm^3	5,9459	5,9449	5,9301	5,9403
Densidad Teórica (30-1468)	g/cm^3	5,9600	5,9600	5,9600	5,9600
Densidad pastilla respecto a teórica	%	99,76	99,75	99,50	99,671

No obstante, los cálculos y los resultados obtenidos se pueden considerar correctos, indicando que las pastillas tienen prácticamente la densidad teórica. También se observa como el tamaño de grano en estas pastillas es superior al tamaño de grano obtenido durante el sinterizado. Mediante el microscopio óptico se pueden realizar una serie de fotografías y medir el tamaño de grano medio utilizando el Software OMNIMET®. Las fotografías utilizadas son las que se exponen a continuación:

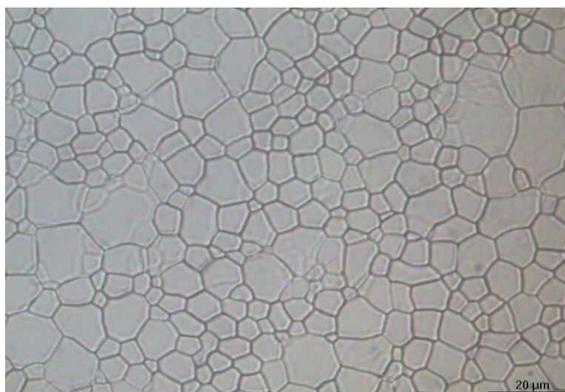


Imagen 4.7

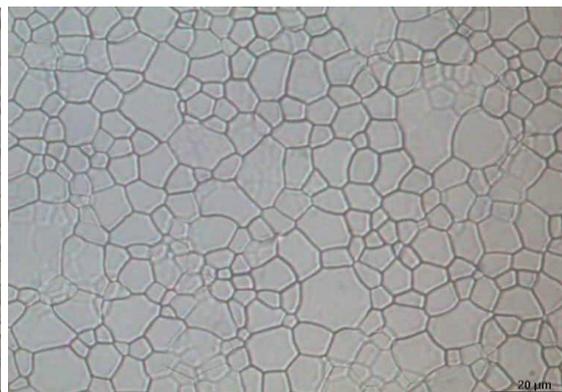


Imagen 4.8

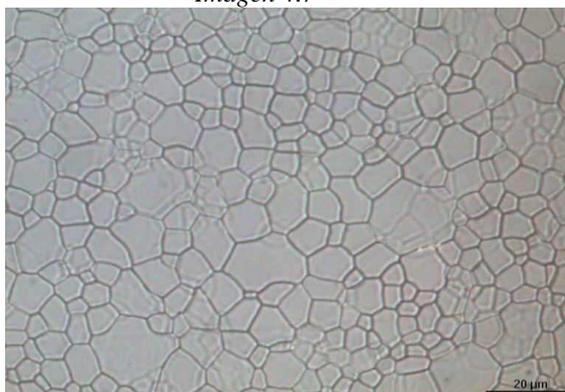


Imagen 4.9

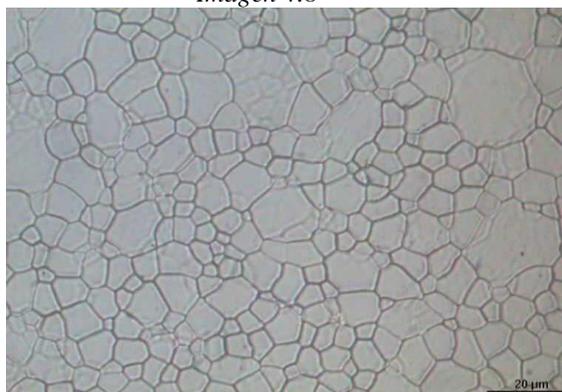


Imagen 4.10

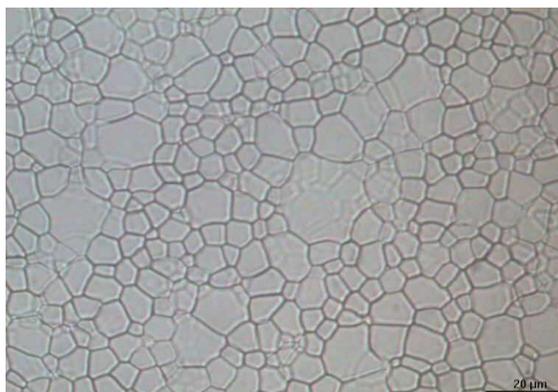


Imagen 4.11

Imágenes 4.7 a 4.11: Fotografías de Microscopio Óptico en pastillas pulidas y recocidas al 8% molar de Y_2O_3 ($\times 1.000$ Aumentos)

Estas fotografías se han realizado con 1.000 aumentos y tienen la escala indicada en el ángulo inferior derecho de cada fotografía ($20\mu\text{m}$). El tamaño de escala de estas fotografías realizadas con el microscopio óptico es el mismo tamaño de escala con las que se han realizado las microscopías de rayos X de las imágenes 4.5 y 4.6 en SEM, pudiéndose observar la misma morfología superficial.

El cálculo de tamaño de grano realizado mediante el Software OMNIMET® a las cinco fotografías antes expuestas nos da los siguientes resultados:

Tabla 4.3: Tamaño de grano final de pastillas al 8% molar de Y_2O_3

PASTILLA ZrO_2 8% MOLAR Y_2O_3 - MEDIDA DEL TAMAÑO DE GRANO SEGÚN NORMA ASTM E-112 96					
Id. Imagen	Nº ASTM	Nº Granos/ $\text{inch}^2 = 2^{N^{\circ}(\text{ASTM})-1}$	Nº Granos/ mm^2	Área Media Grano (μm^2)	Tamaño medio Grano (μm)
4.7	11,98539	20.273.648	31.424,22	31,8225	6,062
4.8	11,82141	18.095.434	28.047,98	35,6532	6,416
4.9	12,01195	20.650.343	32.008,10	31,2421	6,006
4.10	12,03061	20.919.172	32.424,78	30,8406	5,968
4.11	12,27174	24.724.746	38.323,43	26,0937	5,489
Tamaño Medio					5,988 μm

De la misma manera que anteriormente, se detalla en el Anexo V el cálculo del tamaño de grano. En la documentación incluida en dicho Anexo se puede observar una distribución normal para el tamaño de grano de las cinco fotografías anteriores, con una desviación típica de $\sigma=1,36$.

Si se observa la superficie de la pastilla a mayores aumentos de lo que se ha utilizado anteriormente, se pueden obtener varios resultados importantes en relación al proceso de recocido a la temperatura 1.600°C y 24 horas. Este es un proceso de recocido en donde se producirá una primera etapa de recristalización de los granos previamente sinterizados y posteriormente un crecimiento de estos granos. El aspecto general de la superficie se puede observar en las microscopías que se muestran a continuación. En la imagen 4.12 se observa con total claridad como el material está formado por cristales de aspecto poligonal, con un tamaño muy superior al producido en el sinterizado, lo que

indica que el material es totalmente cristalino y está formado por granos grandes con forma poligonal que han adquirido esa forma porque han tenido tiempo suficiente para crecer al haber sido generados en un proceso de nucleación y crecimiento de grano por tratamiento térmico a altas temperaturas y durante un largo periodo de tiempo.

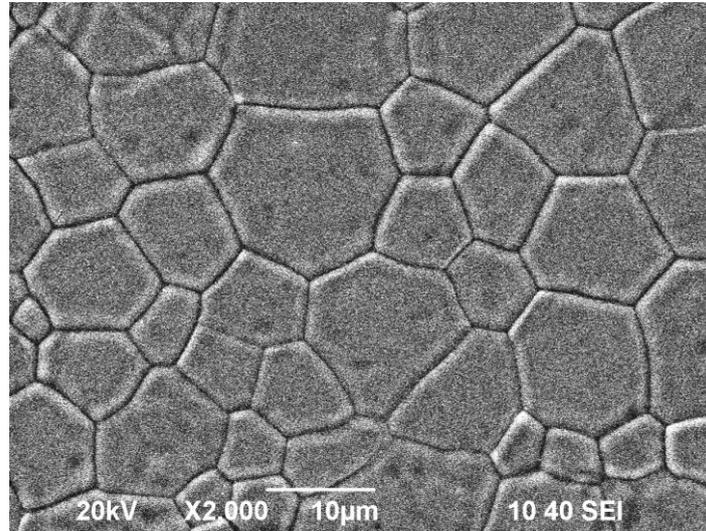


Imagen 4.12: SEM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x2.000 Aumentos)

En las dos micrografías siguientes -imágenes 4.13 y 4.14- se sigue observando la microestructura granular de la cerámica y los límites de grano. Sin embargo, también se pueden observar ciertas líneas de menor intensidad con forma también poligonal que representan los granos primarios que se produjeron durante el sinterizado —e incluso granos formados también durante la segunda etapa de recocido- y que ha ido desapareciendo debido al proceso de recristalización y posterior crecimiento de grano. El crecimiento de grano ha hecho que se generen granos de mayor tamaño que han ido absorbiendo las estructuras cristalinas primarias, dejando una pequeña huella superficial en los nuevos cristales formados. Esta huella, señalada con flechas rojas en las imágenes, es la antigua frontera de grano.

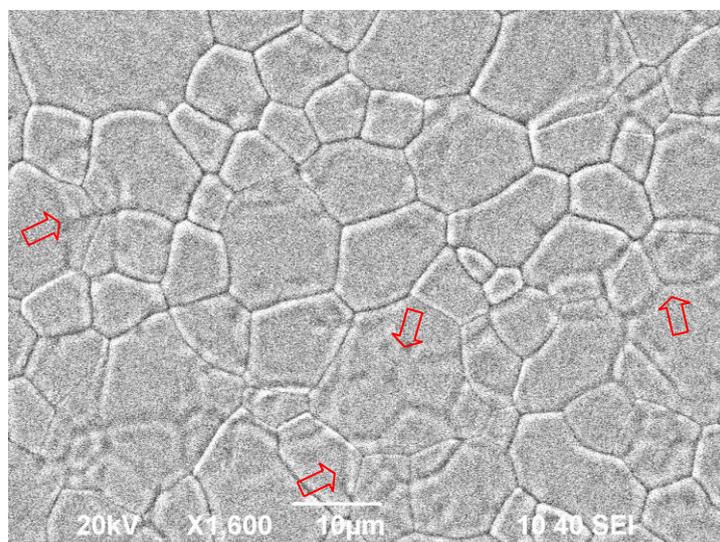


Imagen 4.13: SEM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x1.600 Aumentos)

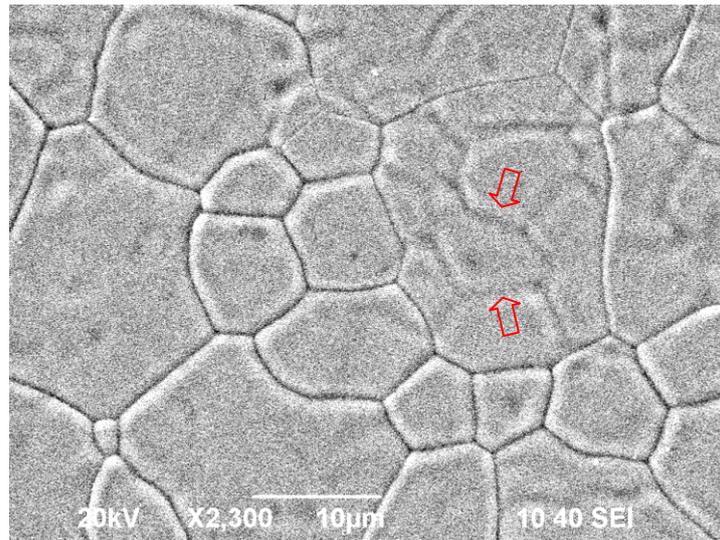


Imagen 4.14: SEM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x2.300 Aumentos)

Para poder verificar lo anteriormente indicado, se exponen a continuación los resultados obtenidos mediante el Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM) para la superficie de las pastillas acabadas:

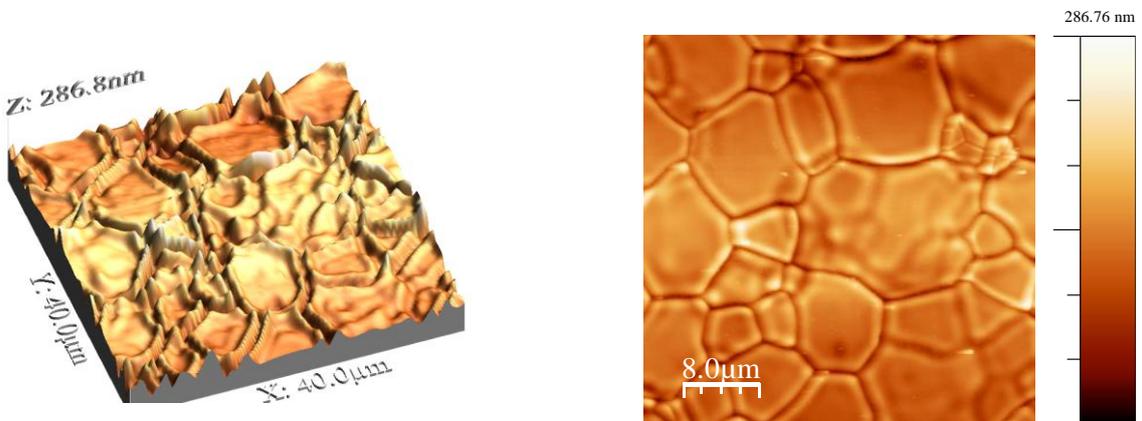


Imagen 4.15

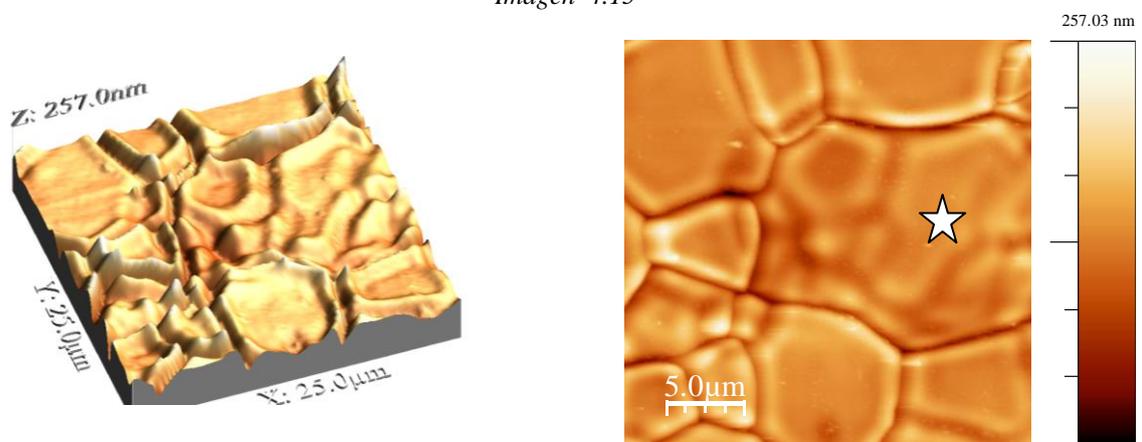


Imagen 4.16

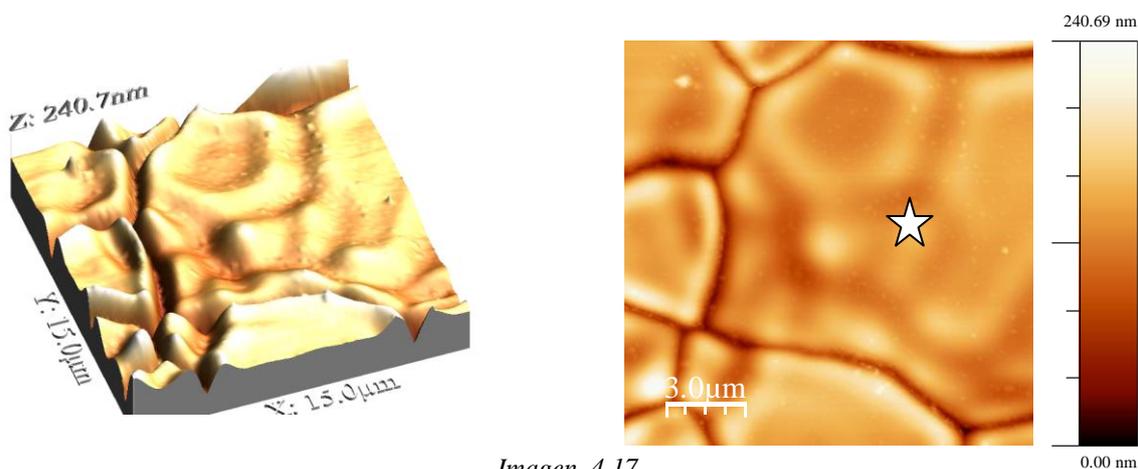


Imagen 4.17

Imágenes 4.15, 4.16 y 4.17: AFM superficial para pastillas al 8 % molar de Y_2O_3

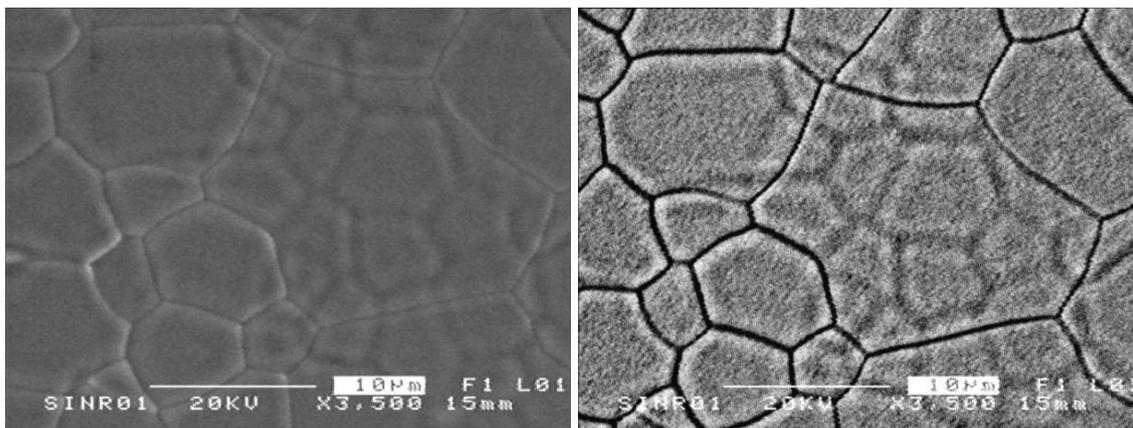
En las micrografías anteriores se puede observar cómo en la superficie del grano han quedado registradas las antiguas fronteras de grano que formaban los granos del material previos al recocido de larga duración que se ha ejecutado. La nucleación y posterior crecimiento de grano ha hecho que los granos formados durante el sinterizado hayan desaparecido por la recrystalización del material, pudiéndose manifestar exclusivamente en la superficie libre la estructura granular anterior, ya que dentro del grano se tiene la estructura cristalina del nuevo grano formado.

En las imágenes 4.16 y 4.17, el grano marcado con la estrella refleja lo anteriormente indicado, teniendo una rugosidad superficial claramente diferenciada respecto a otros granos y quedando también patente la diferencia de profundidad de las nuevas fronteras de grano frente a la rugosidad superficial que dejan en la superficie del grano las antiguas fronteras de grano.

En el siguiente apartado se va a estudiar la composición química del material. No obstante, con la técnica de microscopía SEM se han realizado micrografías composicionales en las cuales, aunque no se puede cuantificar la composición química en el material sí se puede observar una diferencia en la composición química de cada zona del material.

A tal efecto se muestran la micrografía 4.18 y junto a ella su micrografía composicional 4.19 en donde se observan claramente los nuevos granos surgidos de la recrystalización y crecimiento de grano con una frontera de grano totalmente nítida, así como los granos primarios cuyos contornos primitivos están difuminados.

La frontera de grano primitiva ha quedado marcada en la superficie del grano, no así en el interior del grano, junto con las posibles impurezas y/o segregaciones que tuvieran estos bordes de grano. La frontera de grano está normalmente sujeta a una mayor cantidad de impurezas y segregaciones, lo que hace que si no ha existido la posibilidad de tener una difusión perfecta de todos los componentes presentes en el material, especialmente los cationes, éstos no hayan podido difundir de manera correcta y hayan quedado parcialmente en posiciones cercanas a su posición inicial en la superficie, dejando esa huella difuminada de lo que anteriormente era una frontera de grano.



Imágenes 4.18 y 4.19: SEM y Composicional de pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x3.500 Aumentos)

En la imagen composicional queda claro cuál es la microestructura de la pastilla analizada: en primer lugar, las nuevas fronteras de grano aparecen de un color más oscuro, lo que indica que los elementos que conforman esta frontera de grano son por lo general elementos más ligeros que los que forman el interior del grano cuyo color es más claro y por tanto esa zona es más densa, de mayor peso específico que la frontera de grano. De la misma manera, las fronteras de grano primitivas también son de un color más oscuro que el resto del interior del grano, pero no tan intenso y bien perfilado como la frontera de grano actual, sino que queda más difuminado. Esto está en consonancia con lo analizado en las micrografías realizadas mediante AFM expuestas en las imágenes 4.16 y 4.17.

Además de lo anterior, también se puede apreciar un hecho claro en las dos micrografías anteriores: en la parte central aparece un grano de un tamaño mayor que el resto de los que están a su alrededor. Este grano tiene una clara forma poligonal y está formado por ocho lados los cuales están indicados en la siguiente imagen.

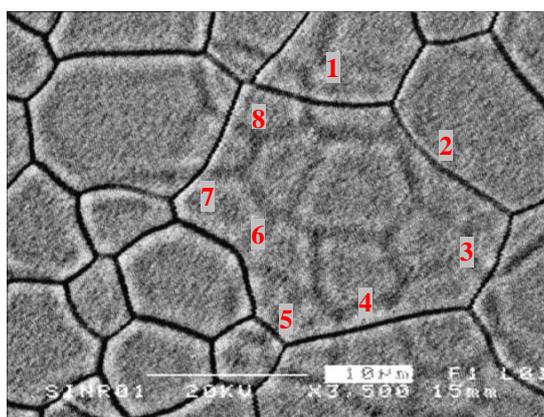


Imagen 4.20: SEM Composicional en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x3.500 Aumentos)

En la siguiente micrografía también se puede ver repetido el mismo fenómeno en un grano poligonal de 11 lados que ha ido integrando granos anteriormente formados mediante un proceso de recristalización y crecimiento de grano.

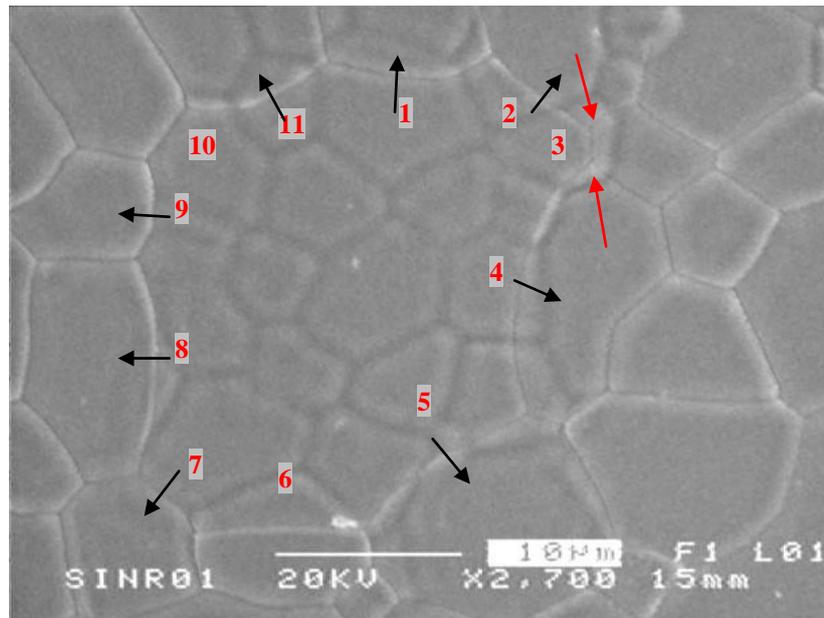


Imagen 4.21: SEM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x2.700 Aumentos)

Si analizamos como ejemplo la imagen 4.21, podemos observar que existen una serie de lados del grano central que tienen forma convexa -observados desde el interior de ese grano-, por ejemplo los lados numerados 1, 2, 4, 5, 7, 8, 9 y 11, es decir, todos a excepción de los lados 3, 6 y 10. Los bordes de grano que son convexos para el grano central, serán cóncavos para los granos que comparten estos bordes de grano.

Si dos granos adyacentes tuvieran la misma velocidad de crecimiento, la frontera de grano sería una línea recta y se formarían ángulos de 120° entre bordes de grano. Esto es lo que se observa por ejemplo en los dos extremos de la frontera de grano numerada con el 3 y señalados con flechas rojas. Si todos los ángulos fueran de 120° , tendría una figura el grano de hexágono. Para granos con un número menor de seis lados el ángulo sería mayor, y por tanto las fronteras de grano serían cóncavas para estos granos. Como la frontera de grano se mueve hacia su centro de curvatura, la parte convexa de la frontera es la que avanza, haciéndose ese grano cada vez más grande. Se observa como los granos adyacentes, más pequeños y con menor número de lados -en torno a 5 ó 6 lados- tienen un aspecto de forma más rectangular o trapezoidal, lo que indica que se irán haciendo cada vez más pequeños. En la imagen 4.21 se indica con flechas negras el avance de las fronteras de grano.

En la imagen 4.22 se observa por ejemplo un grano de forma totalmente hexagonal con fronteras de grano rectas y formando ángulos de 120° , indicando que las fronteras de grano poseen la misma energía y al no tener curvatura la velocidad de crecimiento de los dos granos que forman esa frontera de grano ha sido similar.

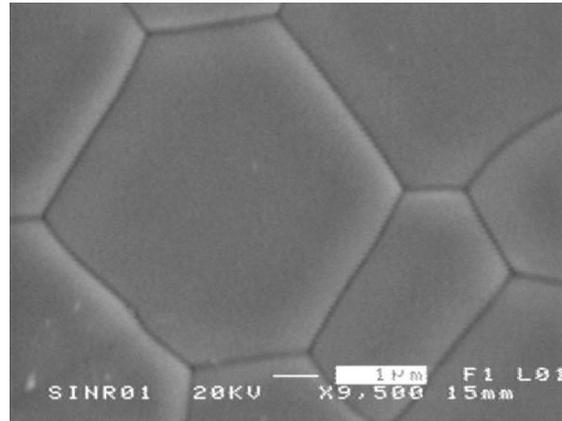


Imagen 4.22: SEM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x9.500 Aumentos)

En las siguientes imágenes (imágenes 4.23 y 4.24) se observa la forma curva o recta de las fronteras de grano. En la imagen 4.23 se observa por ejemplo un grano de 8 lados en donde varios de sus lados son rectos (1, 3 y 4) y otros tienen cierto grado de curvatura (2, 5 y 8) los cuales determinan el avance de la frontera de grano. Los lados numerados como 6 y 7 tienen una muy pequeña curvatura siendo prácticamente rectos.

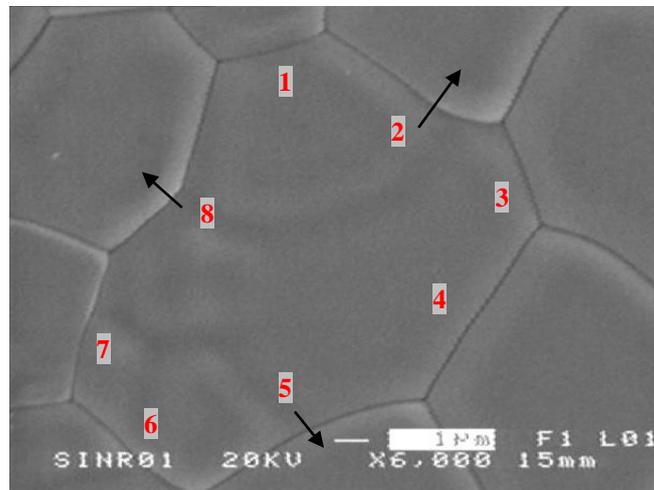


Imagen 4.23: SEM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x6.000 Aumentos)

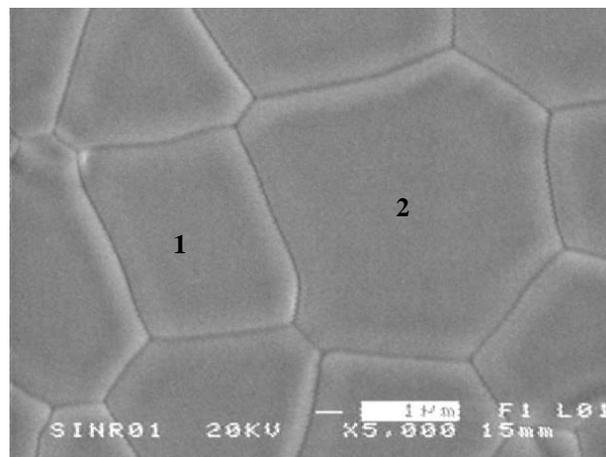


Imagen 4.24: SEM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 (x5.000 Aumentos)

En la imagen 4.24, el grano indicado como 1 tiene lados rectos y forma de paralelepípedo, mientras que el grano 2 tiene una forma más cercana a un hexágono y sus lados son convexos, siendo este grano el que más crezca. Además de todo lo anterior, no se observan precipitaciones en borde de grano, y los puntos triples de unión de fronteras de grano tienen un aspecto limpio y parecen alejados de cualquier posible concentración de elementos no pertenecientes a la matriz. No obstante, estas conclusiones no se pueden realizar de manera concluyente únicamente del hecho de observar la morfología de las pastillas, por lo que se realizará un análisis composicional del material acabado.

En relación con la rugosidad superficial, en las siguientes imágenes se muestran dos micrografías realizadas mediante AFM en las que se ha calculado la rugosidad de las mismas, para superficies de $25 \times 25 \mu\text{m}$ y de $15 \times 15 \mu\text{m}$.

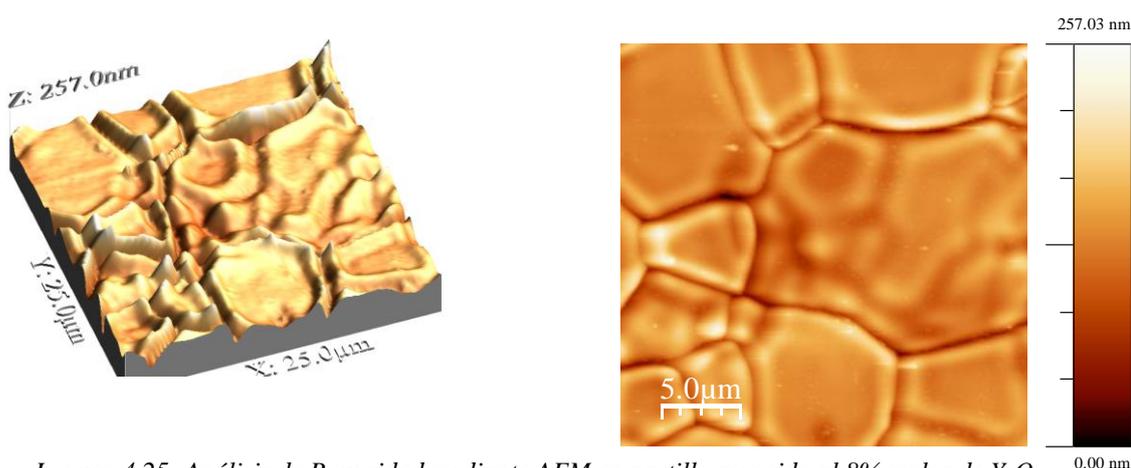


Imagen 4.25: Análisis de Rugosidad mediante AFM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 para una superficie de $625 \mu\text{m}^2$

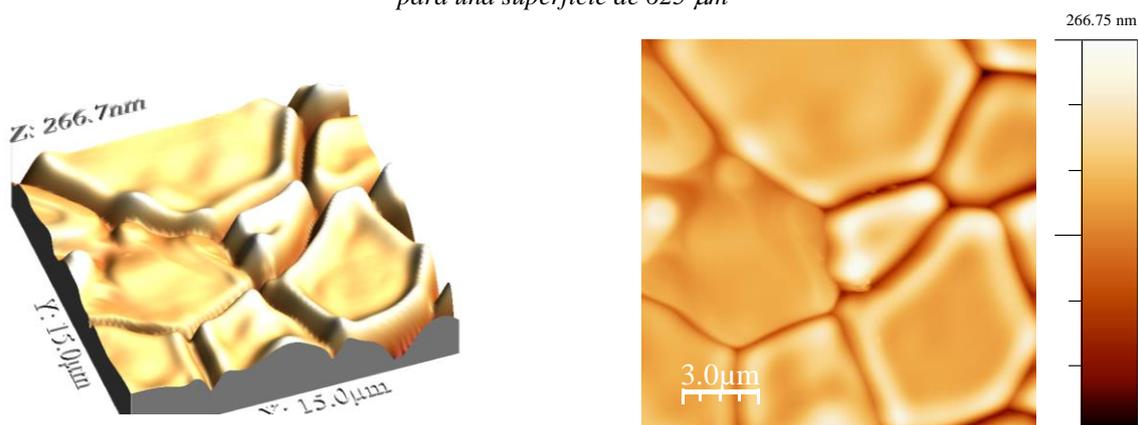


Imagen 4.26: Análisis de Rugosidad mediante AFM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 para una superficie de $225 \mu\text{m}^2$

Los valores calculados de rugosidad RMS para las dos zonas indicadas con anterioridad son muy pequeños, obteniéndose con este método de preparación de las pastillas, un valor calculado de rugosidad RMS oscila entre 24 y 29 nm. Para la rugosidad RMS es ligeramente mayor su valor cuando la superficie analizada es menor, comparando el valor dado en la imagen 4.25 frente al valor resultante en la imagen 4.26. No obstante,

ambos resultados indican que las superficies tienen muy poca rugosidad y se pueden considerar como superficies pulidas.

Tabla 4.4: Rugosidad Superficial de pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3

Parámetro	Imagen 5.25	Imagen 5.26
RMS Roughness (nm)	24,5	28,4
Average Height (nm)	155,8	168,2
Maximum Height (nm)	240	266,7
Minimum Height (nm)	50,1	40,2
Ironed surface (μm^2)	627,7	226,5

La rugosidad RMS es ligeramente superior al valor de RA (que es el valor utilizado en la escala de rugosidad), ya que en el cálculo de RMS se penaliza más las desviaciones del valor medio, y en las micrografías mostradas se observa la generación de crestas cercanas a la frontera de grano. No obstante, realizando un paralelismo con la escala de rugosidad, estos valores nos darían una rugosidad de N1, hasta 0,025 μm .

En relación con el análisis morfológico y dimensional de las fronteras de grano, se han realizado diferentes topografías mediante microscopía AFM:

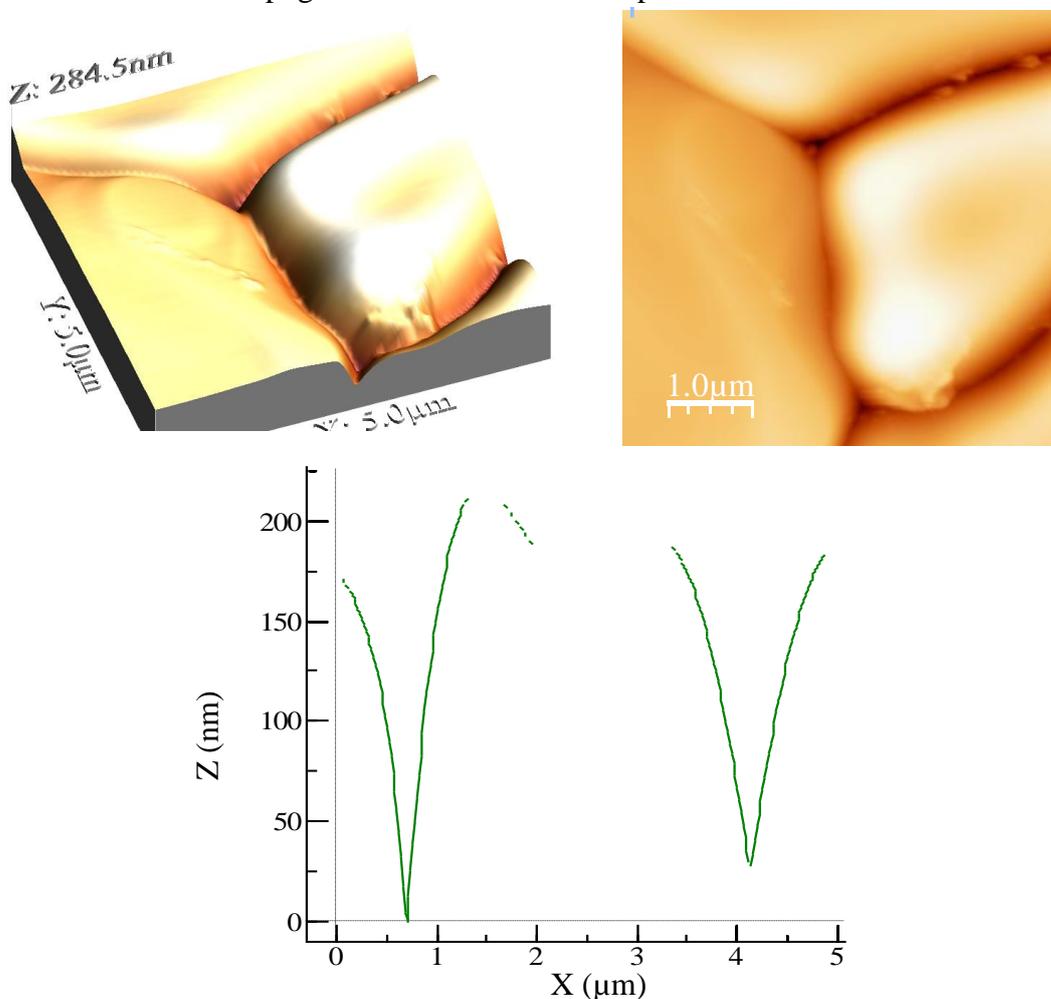


Imagen 4.27: Perfil de una sección de grano y borde de grano mediante AFM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 para tamaño de grano de 3,5 μm

Del análisis topográfico anterior se observa una sección del mismo en el que se ve la profundidad media de un borde de grano que está en torno a los 150 nm. No obstante, el tamaño de grano de la imagen anterior está en el entorno de las 3,5 μm , que es un tamaño de grano pequeño para el tamaño medio calculado anteriormente en este capítulo. Este hecho se puede apreciar en la curvatura de las caras del grano, ya que a menor tamaño de grano, mayor curvatura de la superficie del grano.

Si se analiza otra sección para un tamaño de grano mayor, en torno a las 10 μm , en donde el borde grano presenta una forma más rectilínea, la profundidad media de un borde de grano está en torno a los 40 nm. En la siguiente imagen se puede observar dicho resultado.

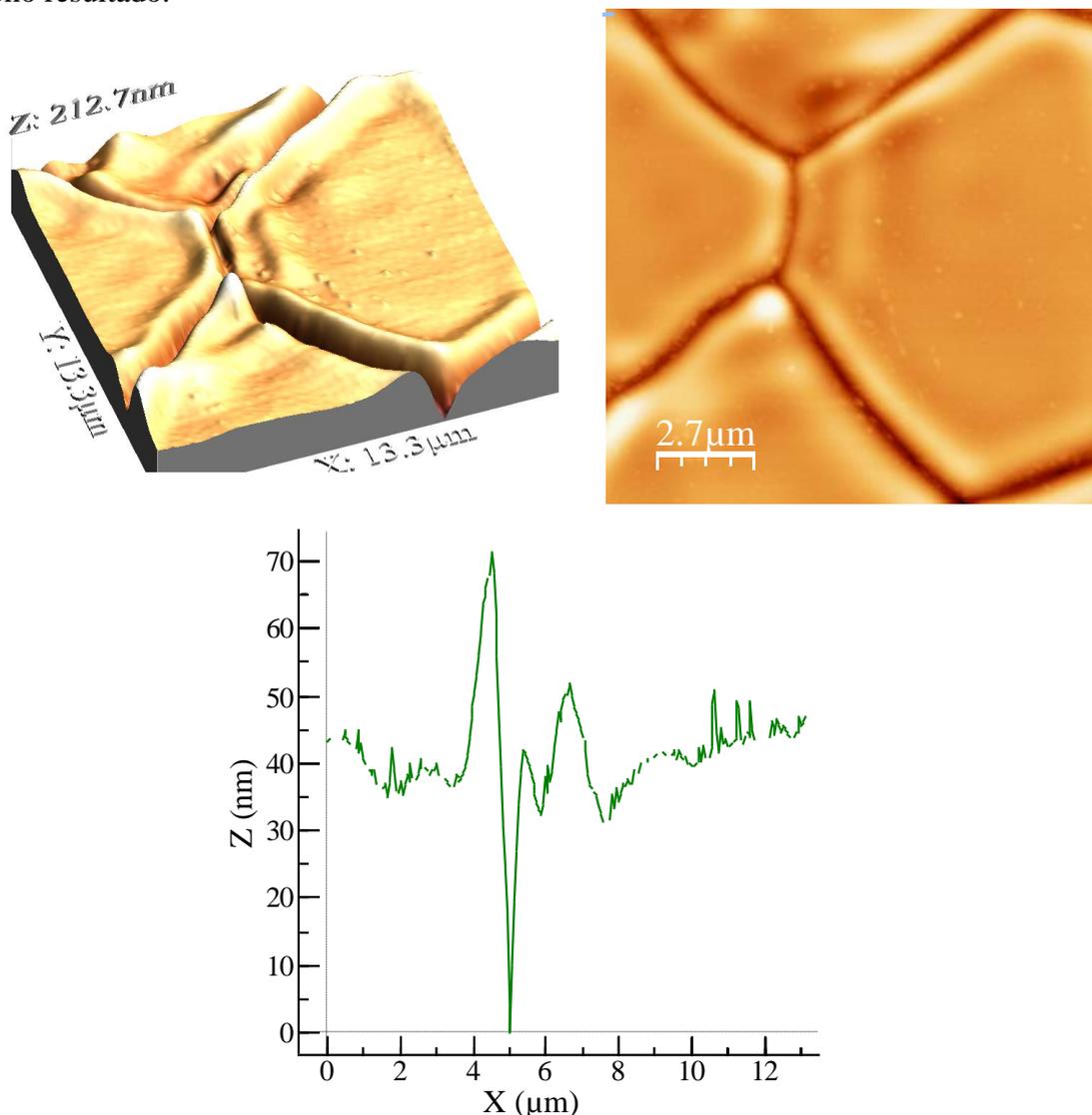


Imagen 4.28: Perfil de una sección de grano y borde de grano mediante AFM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 para tamaño de grano de 10 μm

Se ha calculado anteriormente un tamaño de grano medio en las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 de 6 μm , por lo que se puede establecer un valor intermedio entre los resultados que se han expuesto con anterioridad, en torno a los 90-100 nm como valor medio de la

profundidad de las fronteras de grano. En las siguientes micrografías AFM se observan las fronteras de grano del material.

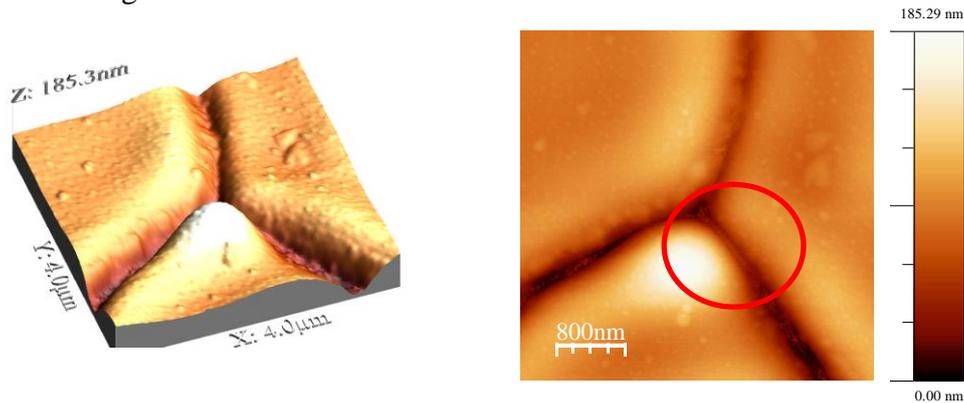


Imagen 4.29: Zona de estudio seleccionada para el cálculo del tamaño de grano mediante AFM en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3

En relación con el tamaño de Borde de Grano, a esa profundidad media de 90-100 nm comienza el borde de grano a manifestarse como una zona homogénea y diferenciada de los granos. En la micrografía de detalle de la zona señalada que se puede observar en la siguiente imagen, se ha realizado un análisis topográfico, que se puede ver en las curvas indicadas.

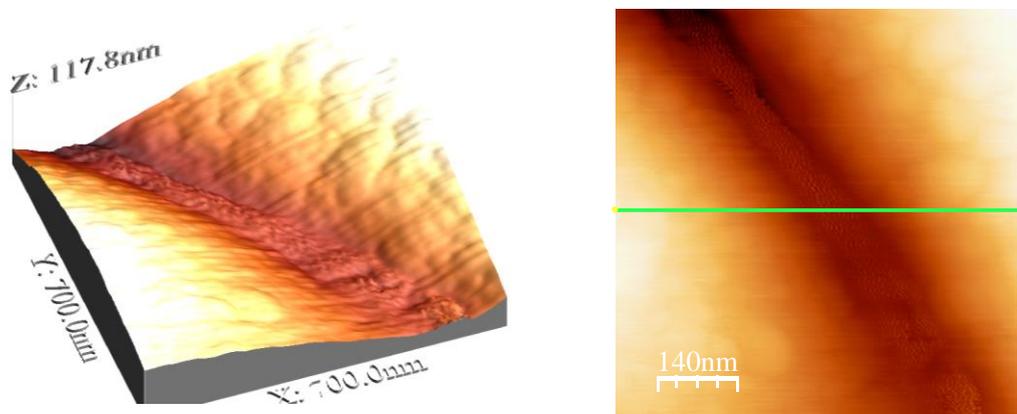


Imagen 4.30: Detalle de la zona de estudio seleccionada para la observación del Borde de Grano

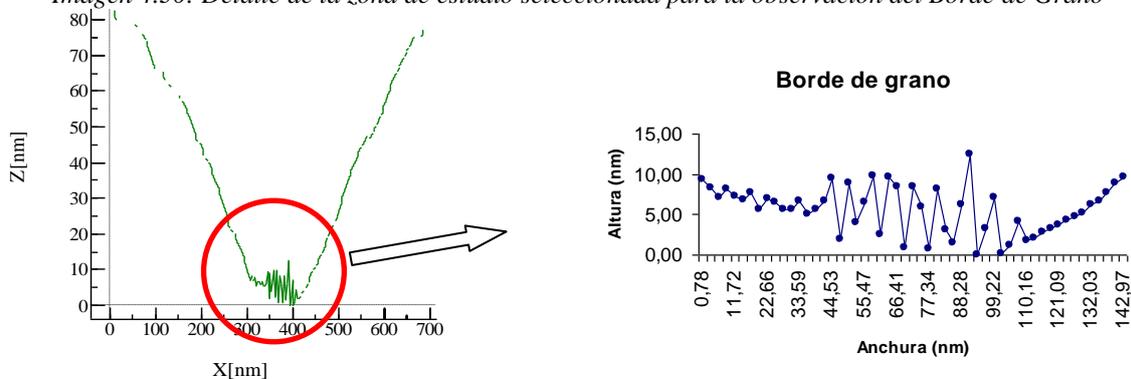


Imagen 4.31: Cálculo Topográfico de la zona de estudio seleccionada para la observación del Borde de Grano

Un estudio de detalle de la citada zona arroja un cálculo de 73,8 nm de separación entre los granos, pudiendo establecer un valor medio alrededor de unos 75 nm para fronteras de grano rectilíneas. Ese valor se irá reduciendo a medida que se profundiza en el material, hasta que se llegue al tamaño de grano del orden de 1 nm que se ha observado en este tipo de materiales [253].

1.3.- ANÁLISIS COMPOSICIONAL:

Para hacer el análisis de la variación composicional en el material, se va a utilizar en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) una sonda de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) y así obtener el análisis composicional de los puntos más interesantes y analizar las posibles segregaciones. Así mismo, se va a realizar un análisis de composición química mediante la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) tanto en la superficie del material como en profundidad. Con ambas técnicas se deducirá la composición química de las pastillas y su distribución en las diferentes zonas del material.

En relación a la composición química del material y los elementos que deben ser analizados, en primer lugar se deberán considerar para cualquier análisis los tres elementos base de la Circona YSZ, que son el Zirconio, el Oxígeno y el Itrio. Además de estos tres elementos, la impureza propia del Hafnio también se incluirá dentro de los análisis. Finalmente, las posibles impurezas que puedan tener las pastillas obtenidas se deducen en base a la literatura analizada en el Capítulo 2 además de la información dada por el fabricante de la materia prima y que se incluye en el Capítulo 3.

En relación con los porcentajes teóricos que a priori puede tener el material utilizado, además de la composición química del 92% de ZrO_2 y 8% de Y_2O_3 en porcentaje molar, cabe destacar por un lado la impureza propia de la Circona con Hafnia (HfO_2). El porcentaje de Hafnia que suele estar presente en la Circona oscila entre un 1% molar y un 3% molar en función de la pureza obtenida en los procesos de fabricación. A este respecto, el fabricante del material base señala en las especificaciones que el porcentaje en peso de Hafnia es menor del 3%, que correspondería con un máximo de 1,78% molar.

En relación con los elementos analizados por el fabricante, excluyendo el Óxido de Itrio (Y_2O_3) que realiza la función de estabilizador de las fases de alta temperatura, el que cuenta con una mayor presencia es el óxido de Sodio (Na_2O), con un porcentaje en peso de 0,078% (0,165% molar) en la Circona estabilizada al 8% molar de Itria (TZ-8Y) y con un porcentaje en peso de 0,052% (0,108% molar) en la Circona estabilizada al 6% molar de Itria (TZ-6Y). Se ha analizado la distribución de estos elementos en el interior de los granos y en los bordes de grano, ya que la existencia de impurezas condiciona el comportamiento del material en diferentes aplicaciones.

Además de la impureza intrínseca del Hafnio y de los elementos y compuestos indicados anteriormente, el Calcio va a ser también un elemento a tener en cuenta, por su efecto estabilizador de la fase cúbica. Aunque el fabricante no lo ha incluido en su estudio composicional, se va a caracterizar el porcentaje de Calcio que tiene la pastilla,

debido a que en el proceso de obtención de pastillas, este elemento está presente disuelto en agua, la cual se utiliza para la limpieza de los diferentes aparatos e instrumentos utilizados, que hace que no pueda descartarse su ausencia a priori. No obstante, los procesos de limpieza de pastillas así como de los utensilios utilizados se realizan con agua destilada para evitar en la medida de lo posible una potencial contaminación por calcio.

Con la técnica de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) se han analizado una serie de puntos sobre la superficie de las pastillas. El análisis de composición química de diferentes zonas en la pastilla se ha realizado en los conjuntos de puntos que se indican a continuación:

- Puntos Centrales de los Granos: Son seis centros de Grano numerados como “CG” (Centro de Grano) desde CG-1 a CG-6 respectivamente, y su análisis composicional se detalla en la tabla 4.5 -ver imagen 4.32-.
- Puntos Triples de Unión de tres Granos: Son seis Puntos Triples numerados como “PT” (Punto Triple) desde PT-1 a PT-6 respectivamente, y su análisis composicional se detalla en la tabla 4.6 -ver imagen 4.32-.
- Frontera de Grano: En la Frontera de Grano numerada como GB se han realizado siete puntos de muestreo -de GB-1 a GB-7- según la dirección de la flecha indicada en la imagen 4.33. Su análisis composicional se detalla en la tabla 4.7.
- Una Línea desde el Borde de Grano hasta el Centro de Grano: Esta línea está numerada como L, y está compuesta de 6 puntos de muestreo, numerados desde L-1 a L-6. Los análisis vienen descritos en la tabla 4.8 -ver imagen 4.33-.

En las siguientes imágenes se incluyen los puntos de análisis:

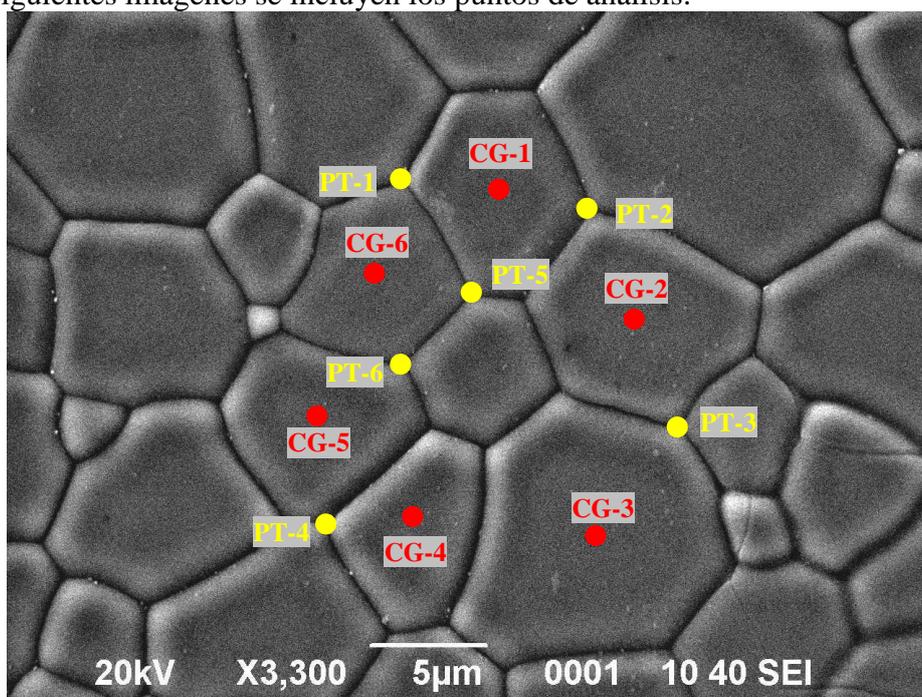


Imagen 4.32: SEM de pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 para realizar EDX (x3.300 Aumentos) de Centros de Grano y Puntos Triples

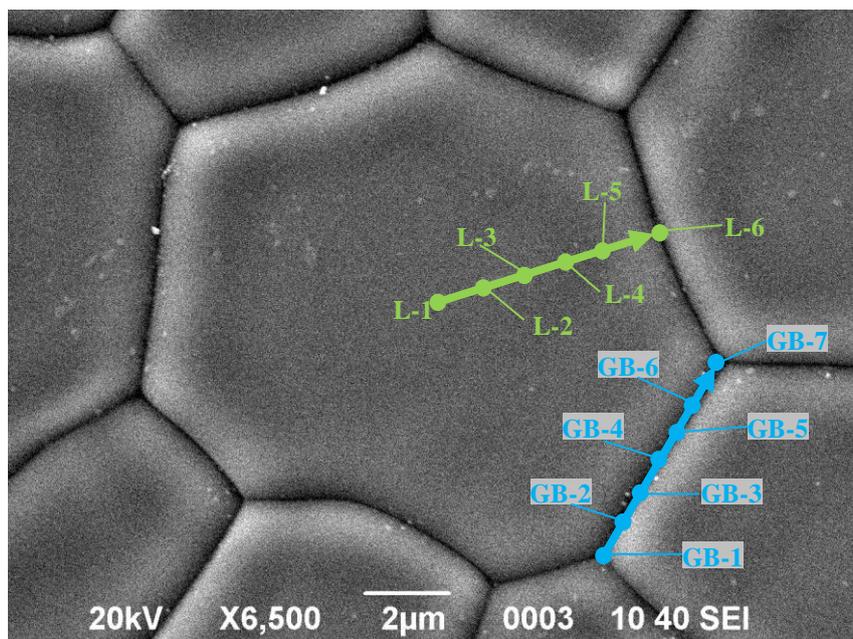


Imagen 4.33: SEM de pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3 para realizar EDX (x6.500 Aumentos) de Borde de Grano y de Línea de Centro a Borde de Grano

Del resultado de los análisis obtenidos, se han considerado los siguientes aspectos para depurar el resultado que ofrece la sonda:

1. En el Análisis se consideran todos los elementos, incluido el Carbono (C) que siempre aparece como impureza, y el Oro (Au), elemento utilizado durante el sputtering previo para poder visualizar las pastillas en SEM.
2. Los elementos considerados como básicos de la pastilla son: Oxígeno (O), Zirconio (Zr), Itrio (Y) y Hafnio (Hf). En realidad solo son los tres primeros elementos, pero al ser el Hafnio una impureza intrínseca del Zirconio y no haber sido cuantificado previamente por el fabricante de los polvos suministrados se va a considerar en todos los análisis.
3. El resto de elementos que se consideran son las impurezas que pueda tener el propio material. Son los siguientes elementos: Al, Si, Fe, Na, elementos cuantificados previamente por el fabricante de los polvos de Circona, y también Ca, K ya que pueden ser introducidos como impurezas durante el proceso de fabricación y el Titanio, ya que pertenece al grupo del Zirconio.
4. Se cuantifican porcentualmente todos estos elementos del resultado del análisis que arroja la sonda de EDX. Una vez cuantificados, se eliminan los que dan un porcentaje negativo o prácticamente nulo (menor del 0,025 % atómico).
5. De este resultado, se eliminan el Carbono y el Oro. Al eliminar estos elementos el resto no queda ponderado en tanto por ciento, con lo que se debe ponderar el resto de elementos sobre 100 y el resultado en porcentaje atómico es el que se relaciona en las siguientes tablas.
6. Los resultados que ofrece la sonda no expresan la composición química en un punto, ya que la sonda realiza la medida del punto marcado y una parte de su entorno que también genera señales de medida que son recogidas por la sonda en función de la profundidad de detección de la sonda, la cual depende del tipo de elemento que está analizando -para elementos más ligeros la profundidad de

detección es mayor-. Esto permite definir una variación de concentración relativa entre los elementos químicos en el material.

Los resultados que ofrece la sonda de EDX en porcentaje atómico son los siguientes:

Tabla 4.5: EDX de Centro de Granos en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

CENTROS DE GRANO: DATOS RECALCULADOS EN PORCENTAJE ELIMINADOS C, Au															
PUNTO	C	O	Na	Al	Si	K	Ti	Fe	Y	Zr	Hf	Au	SUMA	Ratio Y_2/Zr	Ratio Hf/Zr
CG-1	0.00	62.49	0.00	0.14	0.25	0.00	0.00	0.25	4.79	31.49	0.59	0.00	100.00	7.61	1.86
CG-2	0.00	62.47	0.00	0.00	0.30	0.17	0.00	0.13	5.00	31.76	0.18	0.00	100.00	7.88	0.56
CG-3	0.00	62.07	0.00	0.00	0.29	0.00	0.15	0.00	5.16	31.72	0.61	0.00	100.00	8.13	1.93
CG-4	0.00	61.60	0.00	0.35	0.20	0.00	0.00	0.00	4.85	32.64	0.36	0.00	100.00	7.42	1.11
CG-5	0.00	62.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.29	4.56	32.42	0.73	0.00	100.00	7.03	2.26
CG-6	0.00	63.48	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	4.83	31.12	0.42	0.00	100.00	7.75	1.36
MEDIA		62.35		0.08	0.20	0.03	0.03	0.11	4.86	31.86	0.48			7.64	1.51

Tabla 4.6: EDX de Puntos Triples en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

PUNTOS TRIPLES: DATOS RECALCULADOS EN PORCENTAJE ELIMINADOS C, Au															
PUNTO	C	O	Na	Al	Si	K	Ti	Fe	Y	Zr	Hf	Au	SUMA	Ratio Y_2/Zr	Ratio Hf/Zr
PT-1	0.00	54.40	0.12	0.29	0.00	0.00	0.12	0.00	5.89	38.75	0.41	0.00	100.00	7.60	1.06
PT-2	0.00	58.98	0.28	0.00	0.20	0.11	0.00	0.30	5.56	33.57	1.01	0.00	100.00	8.27	3.01
PT-3	0.00	59.14	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	5.78	34.28	0.53	0.00	100.00	8.42	1.54
PT-4	0.00	60.35	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.96	33.68	0.58	0.00	100.00	7.37	1.72
PT-5	0.00	65.83	0.00	0.17	0.37	0.00	0.16	0.00	4.64	28.44	0.40	0.00	100.00	8.16	1.42
PT-6	0.00	65.08	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	4.82	29.51	0.39	0.00	100.00	8.16	1.31
MEDIA		60.63	0.16	0.08	0.13	0.02	0.05	0.07	5.27	33.04	0.55			8.00	1.68

Tabla 4.7: EDX de Frontera de Grano en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

LÍNEA GB: DATOS RECALCULADOS EN PORCENTAJE ELIMINADOS C, Au															
PUNTO	C	O	Na	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Y	Zr	Hf	Au	SUMA	Ratio Y_2/Zr	Ratio Hf/Zr
GB-1	0.00	55.30	0.36	0.44	0.00	0.00	0.00	0.00	5.02	38.25	0.65	0.00	100.00	6.56	1.69
GB-2	0.00	54.02	0.40	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00	5.77	38.53	0.76	0.00	100.00	7.49	1.96
GB-3	0.00	54.84	0.11	0.20	0.00	0.00	0.00	0.23	5.99	37.50	1.13	0.00	100.00	7.98	3.01
GB-4	0.00	56.01	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	6.01	37.34	0.53	0.00	100.00	8.05	1.42
GB-5	0.00	60.41	0.00	0.18	0.13	0.19	0.18	0.00	5.81	32.24	0.85	0.00	100.00	9.02	2.63
GB-6	0.00	57.39	0.00	0.00	0.22	0.00	0.21	0.00	5.38	36.59	0.21	0.00	100.00	7.35	0.58
GB-7	0.00	54.57	0.00	0.26	0.00	0.25	0.00	0.00	5.51	38.64	0.77	0.00	100.00	7.13	2.00
MEDIA		56.08	0.12	0.24	0.05	0.06	0.05	0.03	5.64	37.01	0.70			7.65	1.66

Tabla 4.8: EDX desde el Borde al interior de Grano en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

LÍNEA DE CG A GB: DATOS RECALCULADOS EN PORCENTAJE ELIMINADOS C, Au															
PUNTO	C	O	Na	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Y	Zr	Hf	Au	SUMA	Ratio Y_2/Zr	Ratio Hf/Zr
L-1	0.00	61.39	0.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.24	32.68	0.33	0.00	100.00	8.02	1.01
L-2	0.00	61.46	0.00	0.31	0.20	0.00	0.23	0.00	4.59	32.60	0.62	0.00	100.00	7.04	1.90
L-3	0.00	61.81	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	5.30	32.40	0.00	0.00	100.00	8.19	0.00
L-4	0.00	64.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	4.92	30.58	0.30	0.00	100.00	8.04	0.99
L-5	0.00	63.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	0.29	4.66	31.05	0.56	0.00	100.00	7.50	1.80
L-6	0.00	54.57	0.00	0.26	0.00	0.25	0.00	0.00	5.51	38.64	0.77	0.00	100.00	7.13	2.00
MEDIA		61.07	0.06	0.18	0.03	0.04	0.12	0.05	5.04	32.99	0.43			7.65	1.28

También se ha realizado sobre la pastilla un análisis composicional mediante la técnica de XPS. En relación a las pruebas de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) que se van a realizar en las pastillas, la secuencia de trabajo es la que sigue. En primer lugar se va a realizar una toma de datos en la superficie del material y se van a identificar los elementos químicos presentes en la superficie. Para ello, se realiza un primer espectro en la superficie y, en función de las bandas de energía recogidas por la sonda y la composición química del material base así como de sus impurezas, se definen los elementos presentes en la muestra. Cada elemento tiene unas bandas de energía características que vienen definidas por sus electrones de valencia y por consiguiente se pueden identificar los elementos. El espectro de superficie tal y como se obtiene para las pastillas de ZrO_2 al 8% molar de Y_2O_3 es el que se puede observar en la siguiente figura.

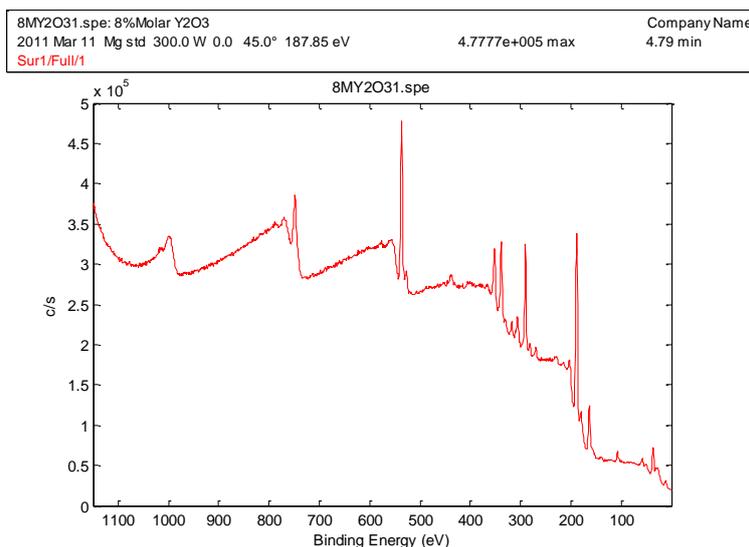


Figura 4.1: Espectro de superficie mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

En este espectro obtenido en la superficie se eliminan los ruidos de fondo que se pueden generar durante la toma de los datos así como los posibles electrones satélites que nos genera la muestra. Esto nos da el resultado siguiente:

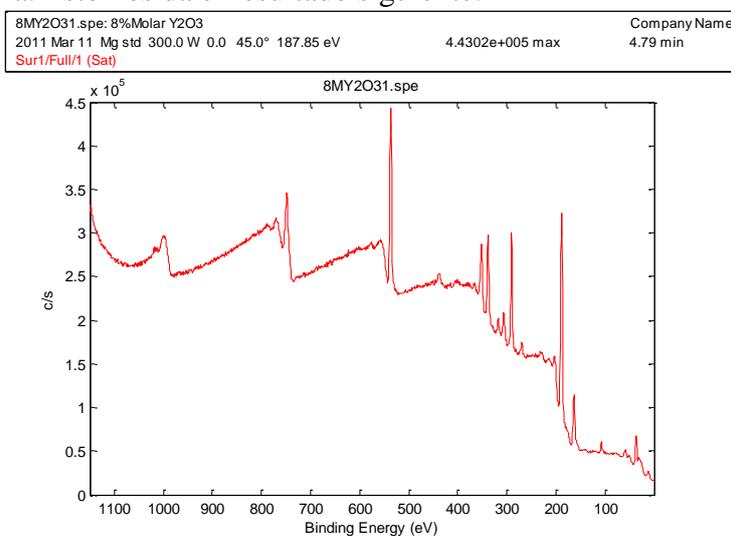


Figura 4.2: Espectro de superficie mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3 eliminado el ruido de fondo y los electrones satélite

Una vez refinado el espectro con el que se va a trabajar, se identifica la banda de energía del Carbono C1s con una energía de 284,50 eV. El Carbono, aunque no es un componente principal de la muestra es el que se toma como referencia como norma general ya que está presente en forma de impurezas en la superficie de la muestra y la cámara de alto vacío denominado carbono advenedizo. Al realizar la identificación de Carbono se observa cómo su banda principal no aparece en la energía antes mencionada (284,50 eV), sino que aparece en el valor de 290,80 eV. Esto se debe a que la muestra es principalmente aislante, con lo que existe la posibilidad de que se vaya cargando a medida que se realiza la toma de datos. Esto implica que la energía de los electrones detectada sea mayor que la real que debieran tener, produciéndose el comentado desplazamiento de la banda. El centrado de la banda de energía en torno al C1s a 284,50 eV da el resultado que se puede ver en la siguiente figura. A continuación se muestra el detalle de la banda en torno a esa energía para el C1s.

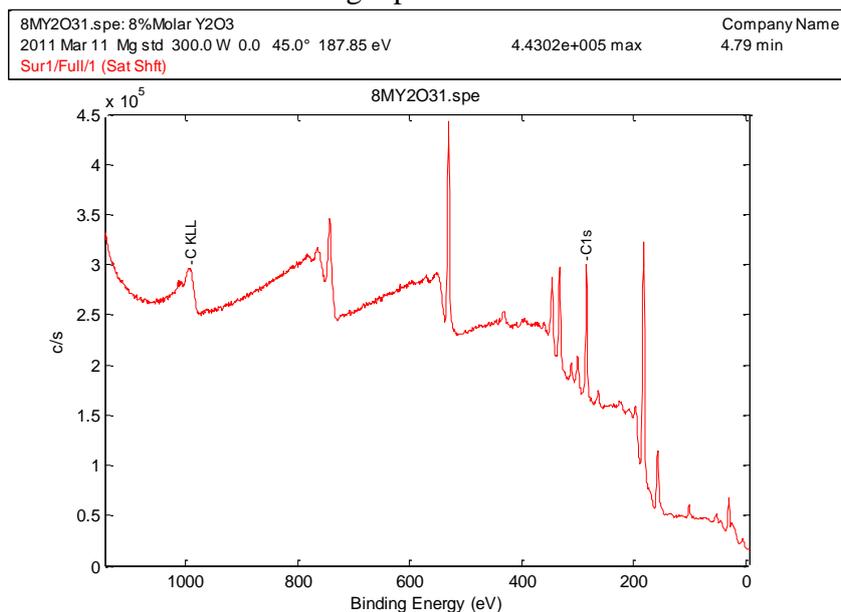


Figura 4.3: Espectro de superficie mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3 eliminado el ruido de fondo, los electrones satélite y centrado con el C1s (284.5eV)

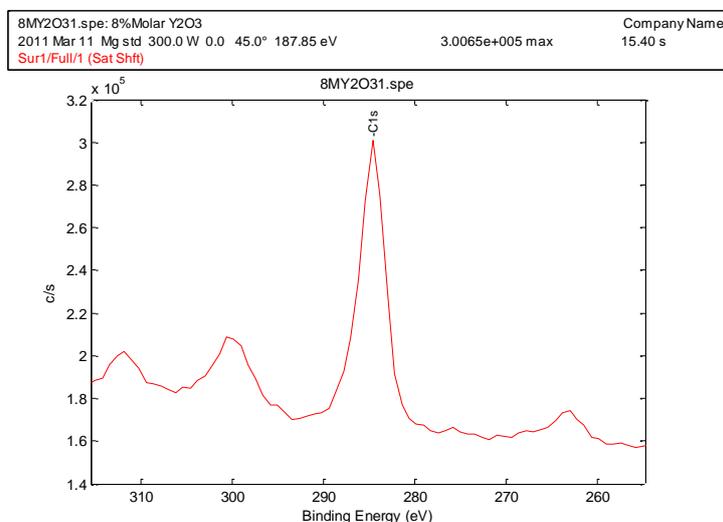


Figura 4.4: Detalle de la zona de energía mediante XPS en torno a 284.5eV correspondiente a C1s en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

Se puede observar en la figura 4.3 como las bandas del resto de elementos se desplazan en la misma dirección quedando aproximadamente todas las bandas en torno a sus valores estándar. En este caso se ha utilizado el Carbono como elemento de referencia para centrar la banda, si bien otros autores utilizan para la Circona YSZ el propio catión base [276]. Una vez centrada la banda se procede a la identificación de los picos de energía que se generan y a la identificación de esos picos con los posibles elementos. Sólo se muestran en la siguiente figura los picos más importantes de la banda de energía y el pico principal de cada elemento junto con algunas bandas de interés, según los datos del XPS Handbook [327].

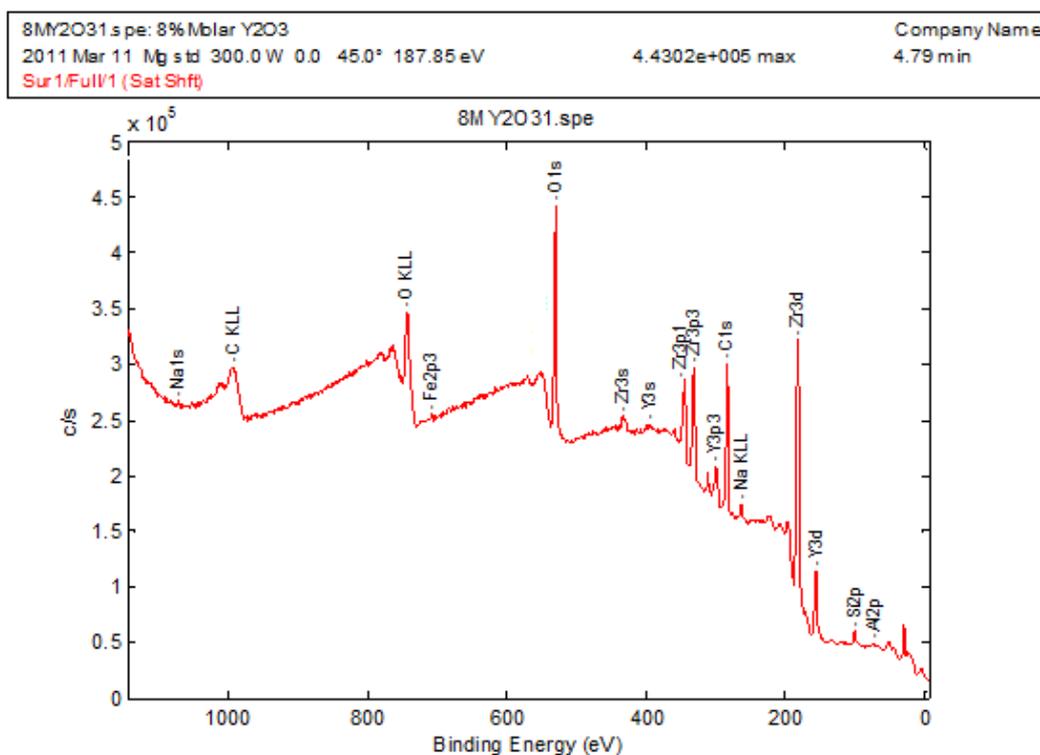


Figura 4.5: Identificación de elementos químicos en superficie mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

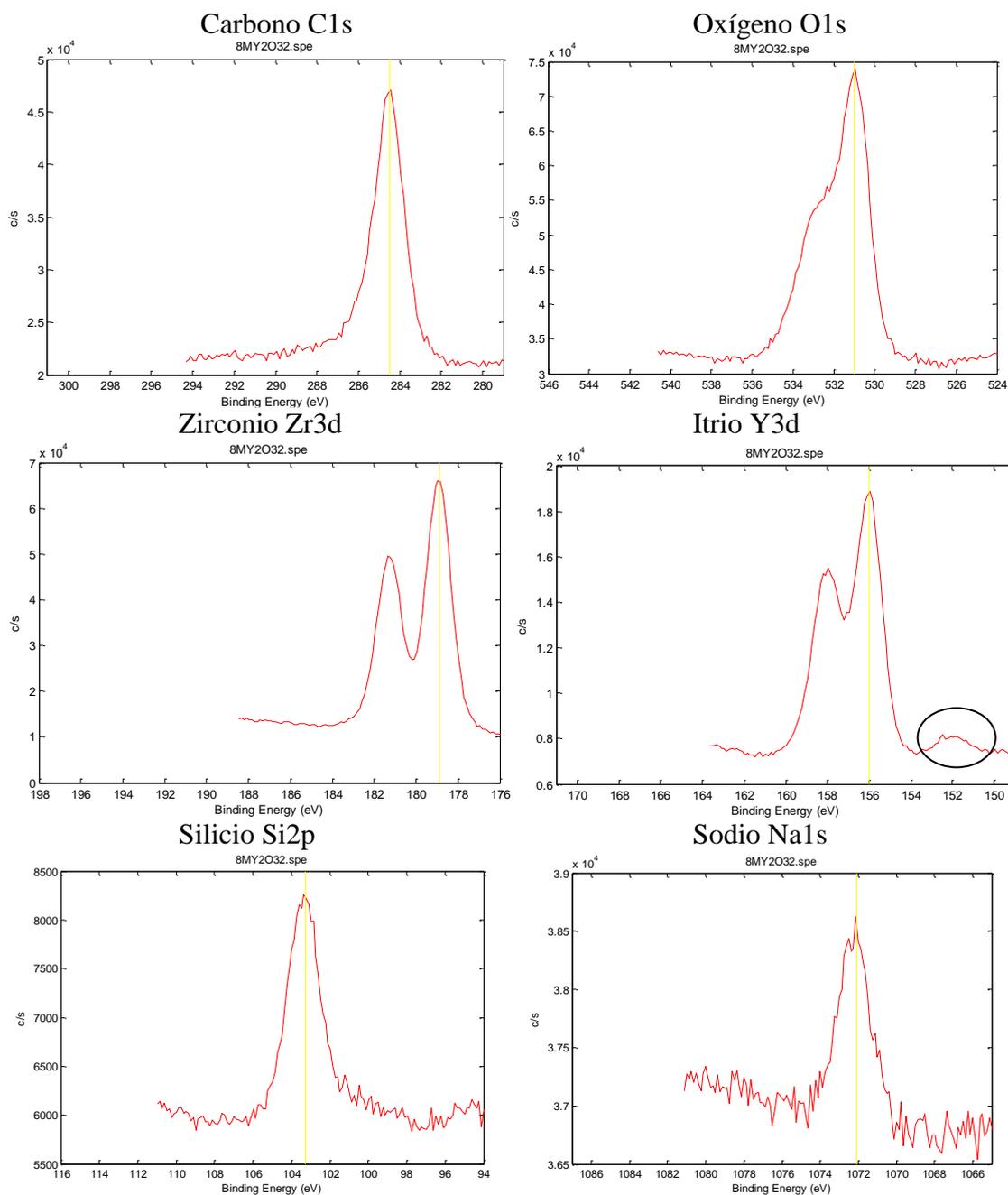
Los elementos identificados y sus bandas son los siguientes:

Tabla 4.9: Identificación de elementos en superficie mediante XPS

Elemento Químico	Banda de Energía (eV)	Tiempo de Adquisición (min)
C1s	1s=284.50	1.07
O1s	1s=531.00	1.07
Zr3d	3d5/2=178.90; 3d3/2=181.33	1.07
Y3d	3d5/2=156.00; 3d3/2=158.05	4.29
Si2p	2p=103.30	4.29
Al2p	2p=74,40	5.37
Na1s	1s=1072.00	8.59
Fe2p	2p3/2=710.90; 2p1/2=724.50	12.20

Una vez identificados, se debe proceder a la cuantificación de los elementos químicos. Para ello, se realiza una toma de datos exclusivamente en los valores de energía de los

picos de máxima intensidad de cada elemento. Esta toma de datos se realiza de manera más exhaustiva en el entorno de valores de la banda principal de energía de cada elemento estableciendo un tiempo superior de toma de datos que durante el proceso de identificación. Este tiempo necesario para obtener una buena cuantificación depende del tipo de elemento, ya que cuanto más ligero y menos presente esté el elemento en la muestra es necesario un mayor tiempo de adquisición tal y como se muestra en la anterior tabla. Para poder cuantificar la cantidad en porcentaje atómico de cada elemento se cierran lateralmente a izquierda y derecha las bandas de energía para acotar el área de integración que se considera perteneciente a cada elemento.



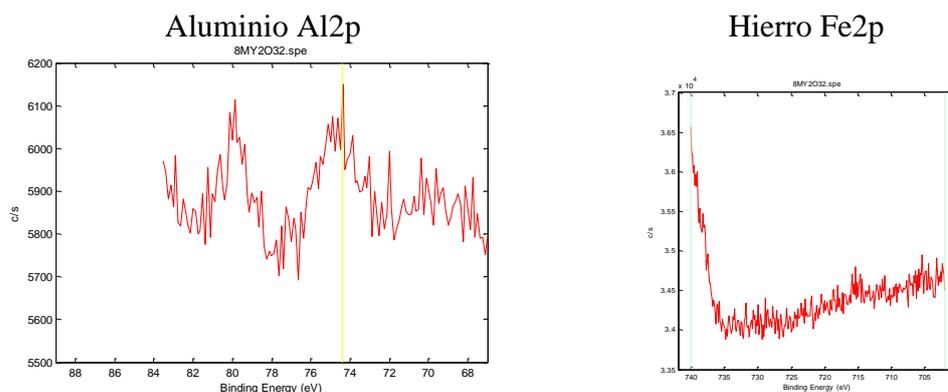


Figura 4.6: Detalle de las bandas de los elementos químicos en superficie mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

La cuantificación elemental se puede ver en la siguiente figura:

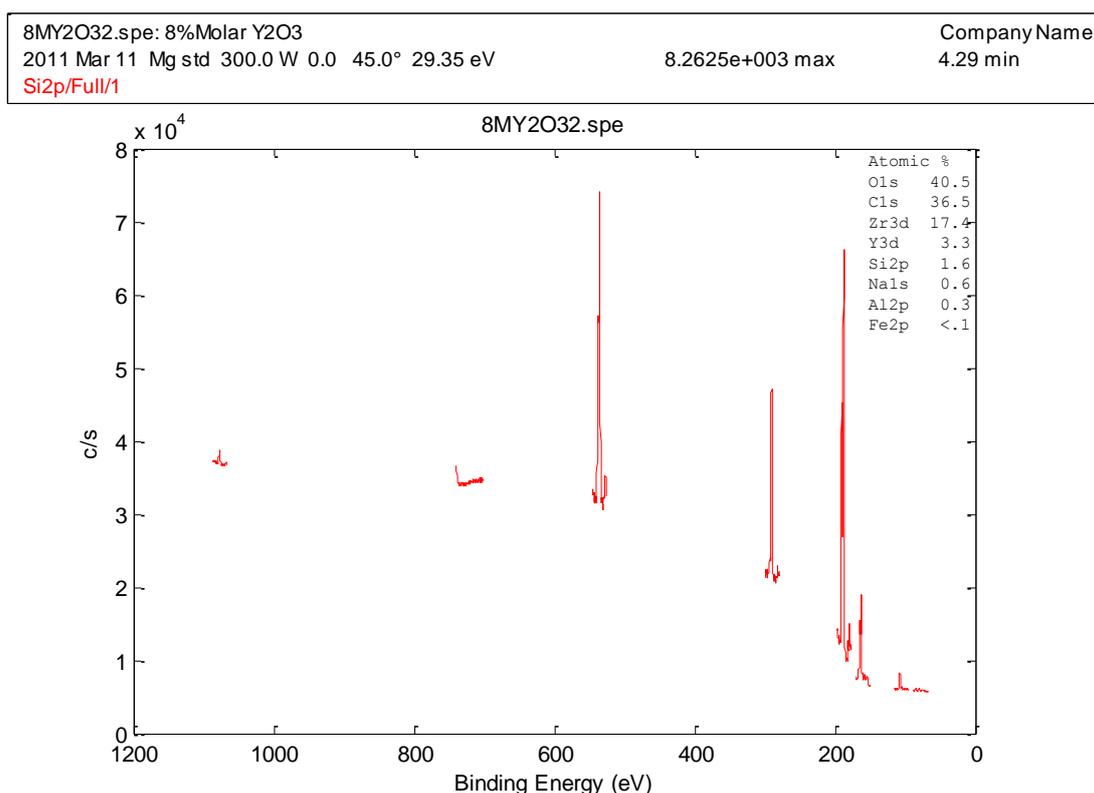


Figura 4.7: Cuantificación de elementos en superficie mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

De los datos establecidos por el programa MULTIPAK® que se detallan en la anterior figura, se elimina el carbono y se pondera el resto de cantidades para dar su porcentaje:

Tabla 4.10: Cuantificación de elementos en superficie mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

O1s	C1s	Zr3d	Y3d	Si2p	Na1s	Al2p	Fe2p
40,10	36,50	17,40	3,30	1,60	0,60	0,30	<0,1
40,10	0,00	17,40	3,30	1,60	0,60	0,30	0,00
63,35	0,00	27,49	5,21	2,53	0,95	0,47	0,00
Ratio Y_2/Zr			9,48				

Una vez realizado el análisis superficial, se obtiene también el perfil de profundidad. Para ello, se realizan 10 desbastados con Argón durante 2,5 minutos. Antes del primer desbastado se va a realizar una toma de datos, y también una toma de datos tras cada desbastado, obteniendo de esta manera 11 perfiles. Junto a estos 11 perfiles se añade el análisis superficial anteriormente comentado, teniendo por tanto un total de 12 perfiles, siendo los dos primeros perfiles correspondientes a la superficie del material que deberán ser concordantes para así verificar que los datos del primer análisis se corresponden con el primer análisis tomado al perfil de profundidad. Las características del desbastado son un voltaje de 4 keV y una corriente de emisión de 20 mA. La distancia del cañón de iones a la muestra es aproximadamente de 9 centímetros.

El cañón de desbastado está orientado en unos 45° hacia la pieza lo que hace que no se produzca una sección simétrica del cráter generado. En las siguientes imágenes se puede observar el cráter generado por el desbastado de iones Ar⁺ en la técnica XPS y el perfil de la sección de dicho cráter.

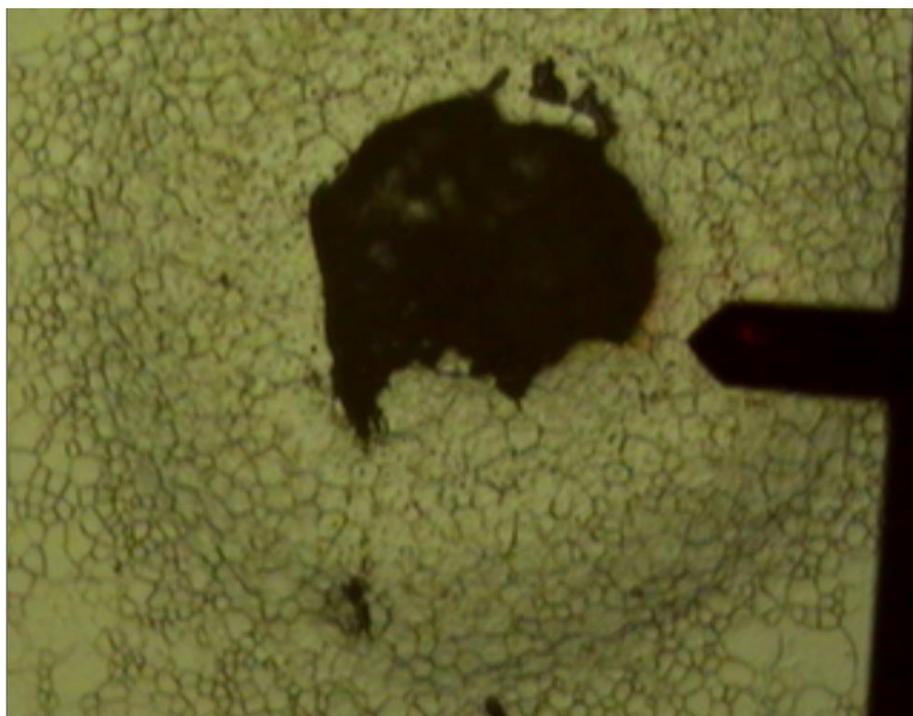


Imagen 4.34: Cráter formado por el desbastado de XPS que se analiza mediante microscopía de fuerzas atómicas AFM.

El tiempo total de desbastado es de 25 minutos, realizándose 10 desbastados. Mediante el Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM) se mide la profundidad del cráter realizado que oscila entre los 300 y los 50 nm, siendo la profundidad máxima de 250 nm. Estos valores se pueden ver en la siguiente imagen –imagen 4.35- en donde se detallan los límites considerados como máximo y mínimo para el cálculo que se obtiene de la profundidad de desbastado. Se calcula una profundidad media de 175 nm de altura, es decir, el desbastado medio que se produce es de 125 nm, por lo que la tasa desbastado es de 125/25 nm/min, es decir, 5 nm/min y cada desbastado supone un avance en profundidad de 12,5 nm.

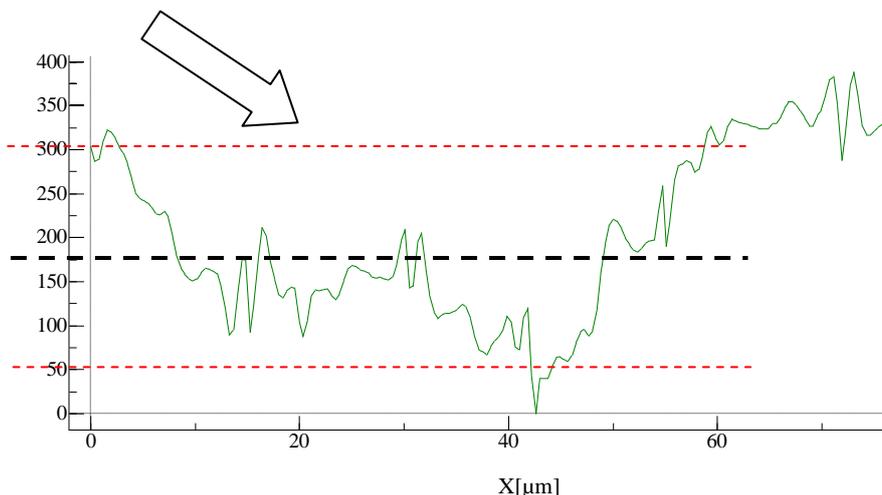


Imagen 4.35: Zona de estudio para el cráter realizado por la técnica XPS en pastilla recocida al 8% molar de Y_2O_3

La variación de concentración de los elementos en función de la profundidad, incluido el análisis superficial, se detalla en la siguiente figura (el primer punto de cada elemento se obtiene de la media entre el análisis superficial y el primer análisis del perfil de profundidad).

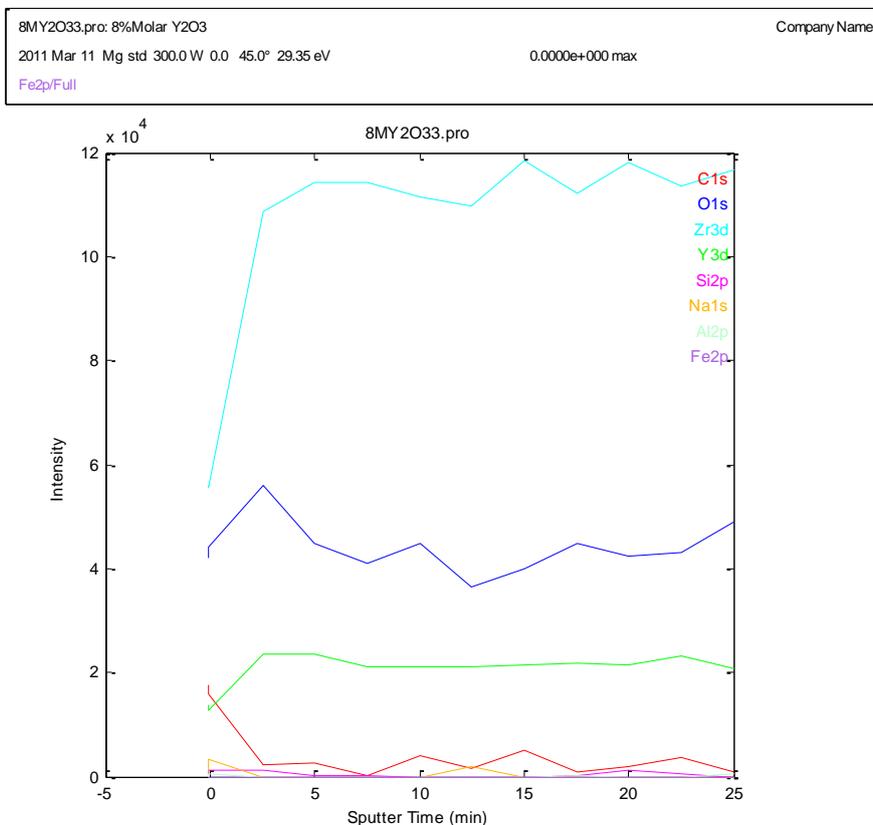
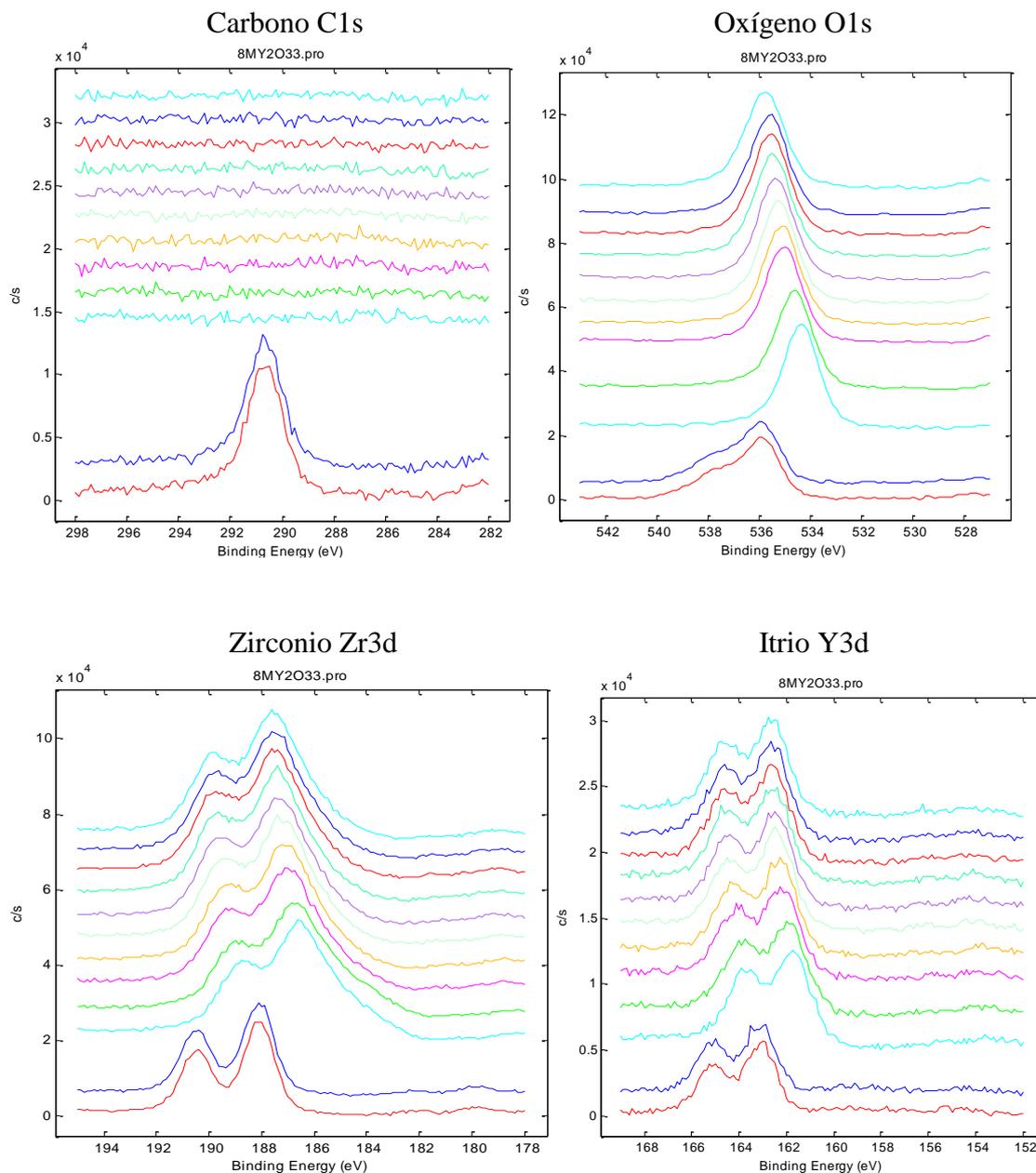


Figura 4.8: Perfil de Profundidad de elementos químicos mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

En esta figura se puede observar como elementos químicos como el Carbono, el cual está muy presente en la superficie, así como las impurezas propias del material base - Hierro, Aluminio, Sodio y sobre todo el Silicio- sólo se observan en el espectro superficial y a partir de ahí su concentración es mínima. A partir de ese punto las cantidades de esos elementos se quedan en concentraciones residuales, es decir, la segregación de estos elementos es principalmente superficial. El perfil de profundidad de cada elemento viene dado en la siguiente figura:



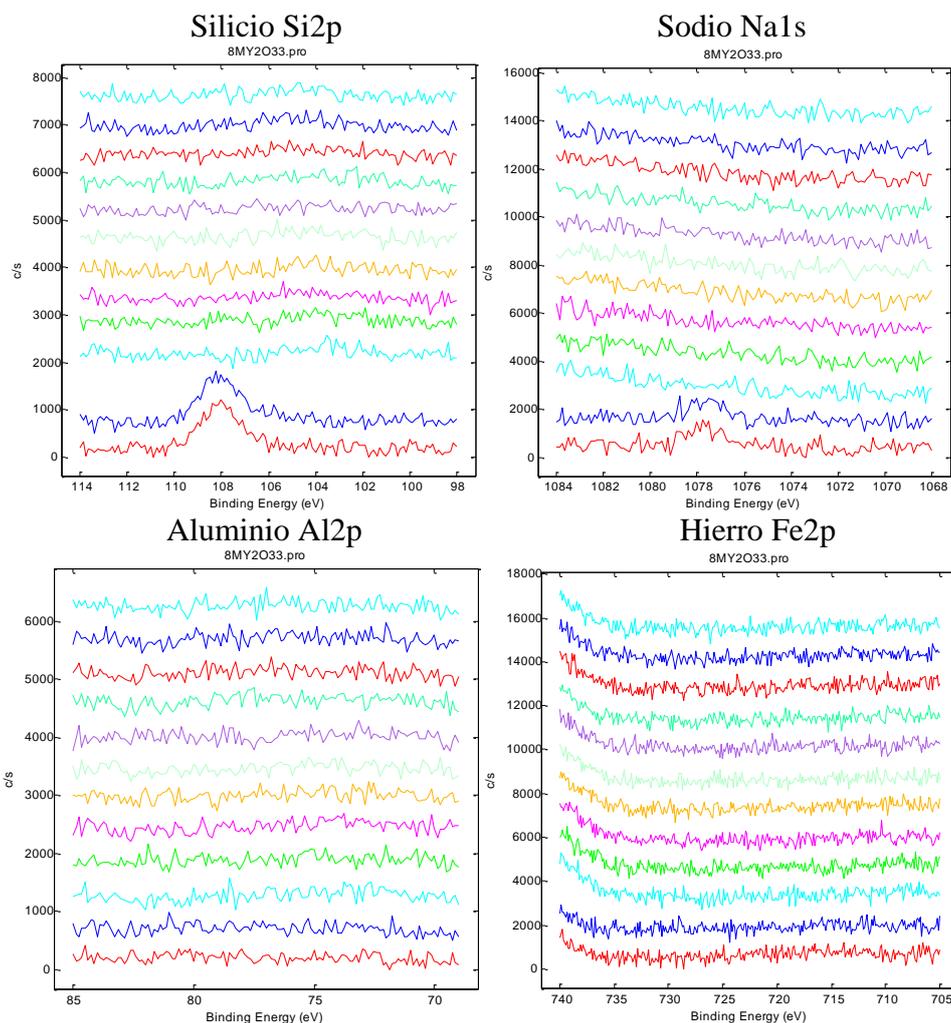


Figura 4.9: Detalle de los perfiles de los elementos químicos mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

La representación en 3D de los perfiles de Oxígeno O1s y Silicio Si2p que detallan lo expuesto anteriormente se pueden observar en la siguiente figura:

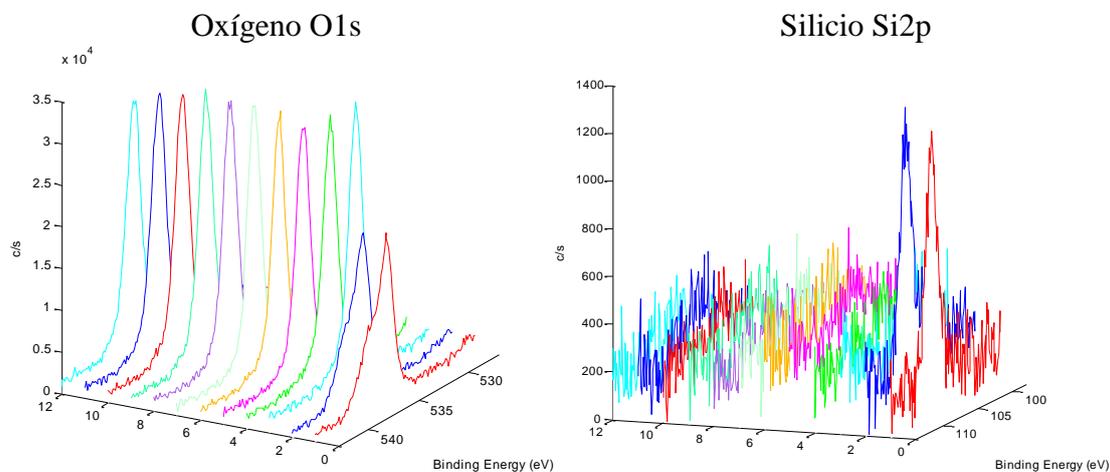


Figura 4.10: Perfiles 3D del Oxígeno y Silicio mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

Una vez realizado el análisis de la composición química en función de la profundidad, se realiza finalmente el análisis del fondo de cráter desbastado por los iones Ar^+ para verificar la composición química de las pastillas en el interior del material. Para ello, los pasos a realizar en los datos adquiridos son los mismos que se ejecutaron para el análisis de la superficie. El perfil de energía obtenido para el interior de las pastillas, una vez eliminados los ruidos de fondo y la influencia de los electrones satélite, y centrada la banda de energía en torno al Carbono C1s (284,50eV) así como la identificación de los elementos químicos es el que se muestra a continuación:

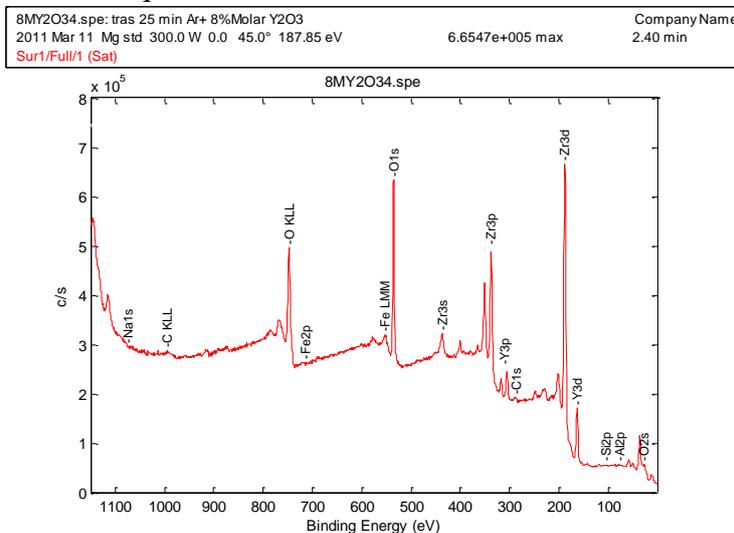


Figura 4.11: Identificación de elementos químicos en profundidad mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

Una vez realizada la identificación, se procede a la toma de datos de los valores de energía relativos a esos elementos químicos y se realiza la cuantificación de los mismos. Se toman los datos únicamente en las bandas de energía de los electrones de valencia principales de cada elemento, utilizando el tiempo descrito anteriormente para la superficie. Se toma la banda de energía de cada elemento y se procede a cerrar la misma a derecha e izquierda para acotar los límites de integración del área encerrada entre ambos. El resultado de la toma de datos y de su posterior cuantificación es la siguiente, tal y como se pone de manifiesto en la siguiente figura.

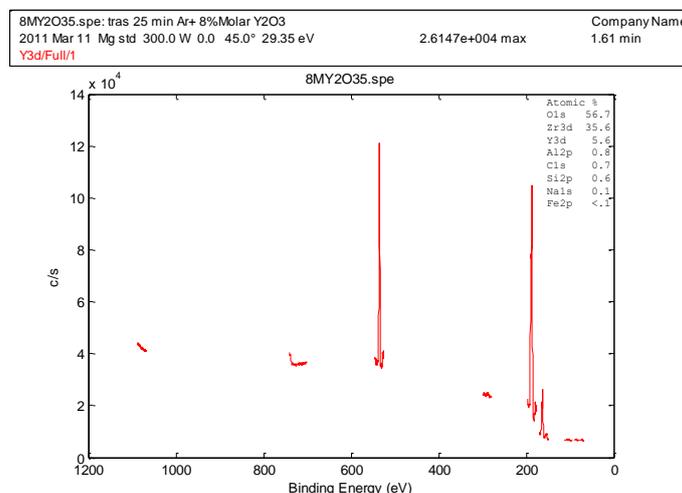


Figura 4.12: Cuantificación de elementos en profundidad mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

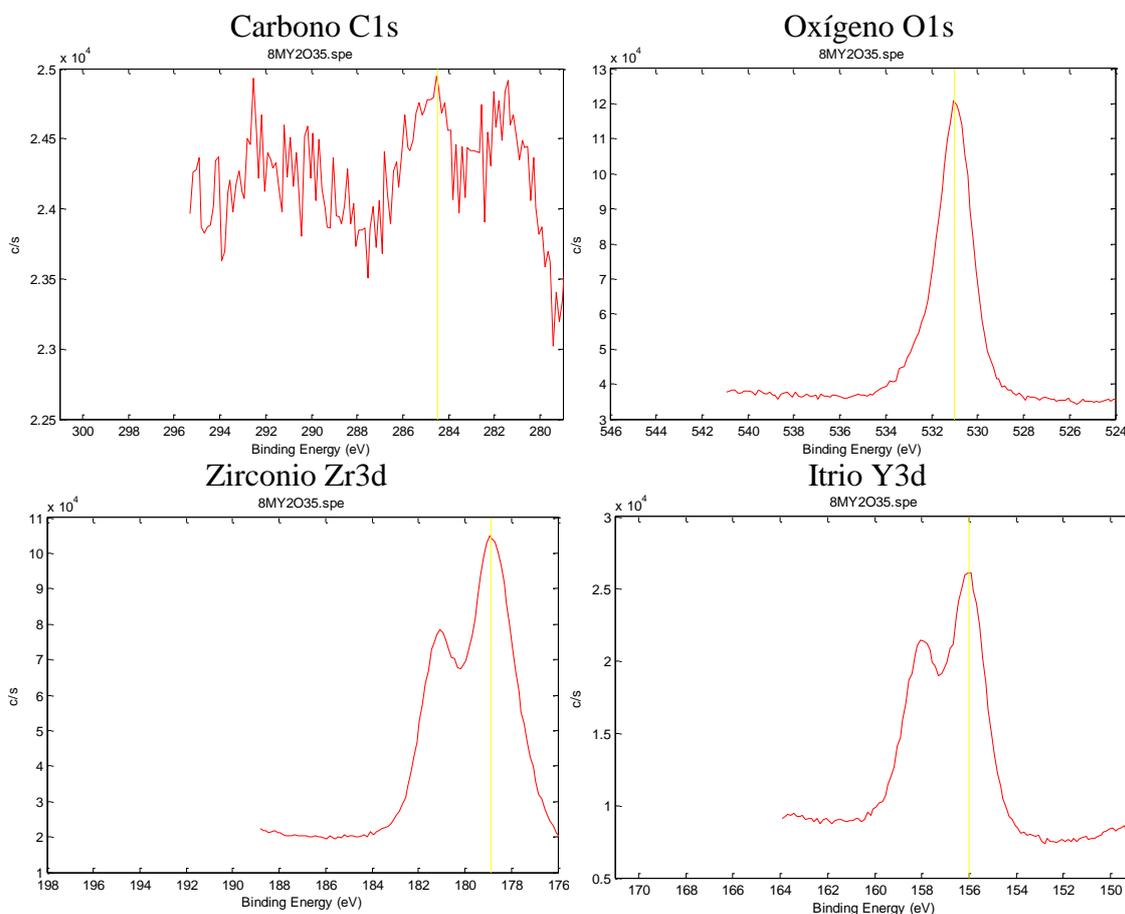
El cálculo de la composición química con los datos obtenidos de la anterior figura se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 4.11: Cuantificación de elementos en profundidad mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

O1s	C1s	Zr3d	Y3d	Si2p	Na1s	Al2p	Fe2p
56,700	0,700	35,600	5,600	0,600	0,100	0,800	<0,1
56,700	0,000	35,600	5,600	0,600	0,100	0,800	0,000
57,042	0,000	35,815	5,634	0,604	0,101	0,805	0,000
Ratio Y_2/Zr			7,865				

Este cálculo se ha realizado con el mismo método que el utilizado en la cuantificación superficial, es decir, se toman todos los datos obtenidos y se elimina el del carbono, para realizar la suma de los restantes y ponderarlos sobre el 100%. Se puede observar como el límite de detección mínimo es del 0,1%, es decir, el valor mínimo detectable por la máquina es de 1.000 ppm. El hierro, que da unos niveles de detección inferiores a ese valor, también se iguala a cero para la cuantificación del resto de elementos.

A continuación se expone el detalle de las bandas de energía de cada uno de los elementos químicos cuantificados en el interior de las pastillas, que corresponderá con el último perfil de profundidad de cada elemento -el superior- que se ha expuesto en la figura 4.9.



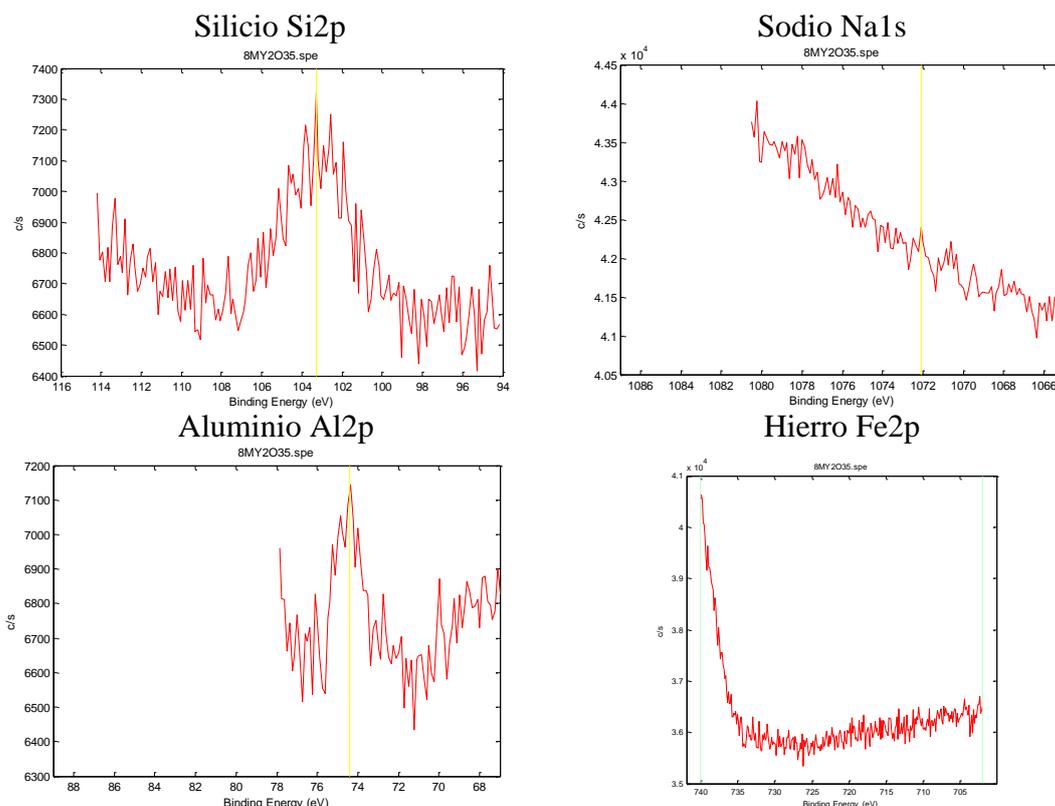


Figura 4.13: Detalle de las bandas de los elementos químicos en profundidad mediante XPS en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

1.4.- ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL:

En los dos apartados anteriores se observa como todos los granos de la Circona YSZ tienen el mismo aspecto y una composición química similar, lo que hace presuponer que el material sea monofásico, es decir, está compuesto por una sola fase, y todos sus granos sean por tanto de la misma fase. Este hecho debe ser corroborado mediante Difracción de Rayos X, tal y como se expone en este apartado.

1.4.1.- Análisis sobre la superficie de las pastillas acabadas:

El análisis de Difracción de Rayos X para la pastilla de Circona al 8% Molar de Y_2O_3 se muestra en la siguiente figura:

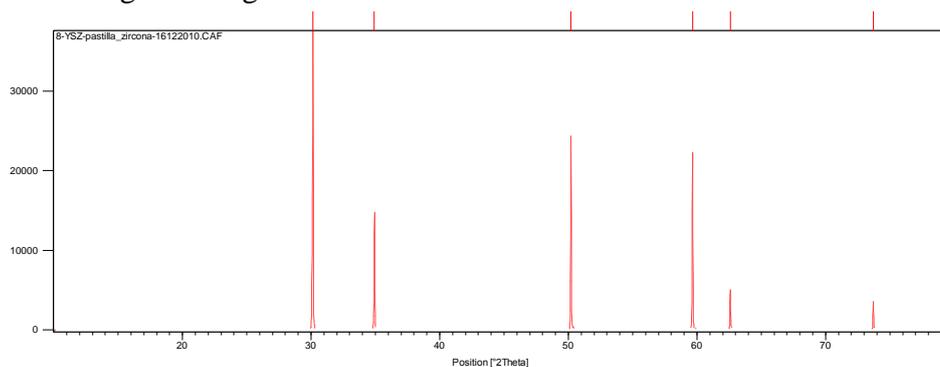


Figura 4.14: Difracción de Rayos X en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

El primer resultado que se puede extraer de esta figura es que se trata de un material cristalino. Posee un ruido de fondo prácticamente inexistente (que se refleja en la figura 4.14 por la línea verde en la parte inferior), lo que indica que no tiene componentes amorfos de relevancia –sólo cabría nombrar los bordes de grano-. Los picos están perfectamente definidos, teniendo el pico de máxima intensidad en torno a los $2\cdot\theta=30^\circ$, el segundo en torno a los 50° y el tercero en torno a los 60° .

La difracción se ha realizado desde el valor de $2\cdot\theta=10^\circ$ hasta el valor $2\cdot\theta=80^\circ$, con lo cual a partir de este ángulo ya no hay datos recogidos en la muestra. También se debe remarcar que los picos de difracción conseguidos en este material generan unas intensidades muy altas, lo que también refleja su alta cristalinidad. Los picos además de tener una intensidad muy elevada son muy estrechos indicando que además de ser cristalinos su red es muy estable y sin apenas variación de los parámetros de red.

En la figura 4.14 se detallan en la línea superior los picos asignados por el Software de Difracción XPERT High Score Plus®, los cuales han sido asignados automáticamente y no es necesario establecer ninguna corrección. Sabiendo que el material es un óxido de Zirconio estabilizado con óxido de Itrio, mediante la aplicación de Software de Difracción XPERT High Score Plus® se puede comparar el resultado de la Difracción con las cartas ICDD (Cartas PDF), calculándolo con los siguientes patrones:

- 30-1468: Circona Cúbica al 8% Molar de Y_2O_3 . Calidad de la Carta “Star”, es decir, la carta está realizada sobre material real y corresponde a la Circona cúbica estabilizada al 8% molar de Y_2O_3 .
- 82-1244: Circona Tetragonal Metaestable al 8% Molar de Y_2O_3 . Calidad de la Carta “Calculated”, es decir, la carta se ha calculado de manera teórica suponiendo unas posiciones atómicas para el Zirconio, Oxígeno e Itrio y a partir de ahí se calculan los ángulos de difracción para cada plano. Corresponde a una Circona tetragonal metaestable al porcentaje de estabilizador indicado.
- 82-1245: Circona Tetragonal al 9% Molar de Y_2O_3 . Calidad de la carta “Calculated”. Corresponde también a una Circona tetragonal metaestable.
- 82-1246: Circona Cúbica al 10% Molar de Y_2O_3 . Calidad de la carta también “Calculated”. Corresponde a una Circona cúbica a ese porcentaje de estabilizador.

Cabe destacar que la fase estable que nos asigna el diagrama de equilibrio de fases para una Circona al 8% Molar de Y_2O_3 es la fase cúbica recogida en el patrón número 30-1468. Los patrones 82-1244 y 82-1245 corresponden a redes cristalinas tetragonales fases metaestables. El hecho de ser fases metaestables hace que el patrón haya sido calculado de manera teórica y no mediante una difracción real.

En la siguiente figura se solapan los patrones anteriormente indicados con la Difracción realizada:

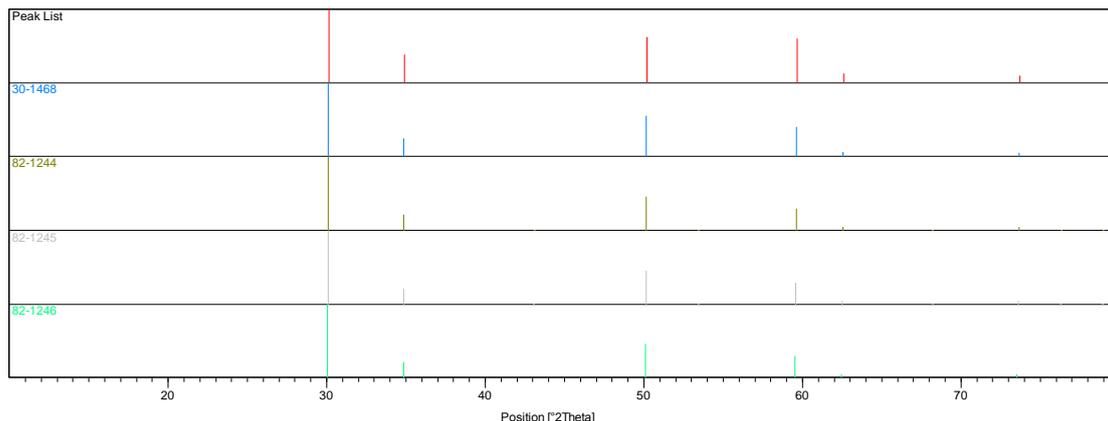


Figura 4.15: Comparación de la DRX de pastillas al 8% molar de Y_2O_3 (1º Diagrama) y los patrones 30-1468, 82-1244, 82-1245 y 82-1246

En la figura 4.15 se puede ver como cualquiera de los cuatro patrones se puede ajustar a la difracción realizada. No obstante, para poder intentar esclarecer cuál de los cuatro patrones es el que mejor se ajusta a la difracción realizada, se van a ajustar en escala los patrones al pico de máxima intensidad de la difracción, que está en los 30° como se ha indicado anteriormente, y posteriormente se va a comparar la diferencia que se genera en los siguientes picos por orden de intensidad. Ajustando los patrones al pico de mayor intensidad se obtiene la figura 4.16. En esta doble figura se ajusta la escala de todos los patrones en altura respecto al pico de mayor intensidad resultante de la difracción.

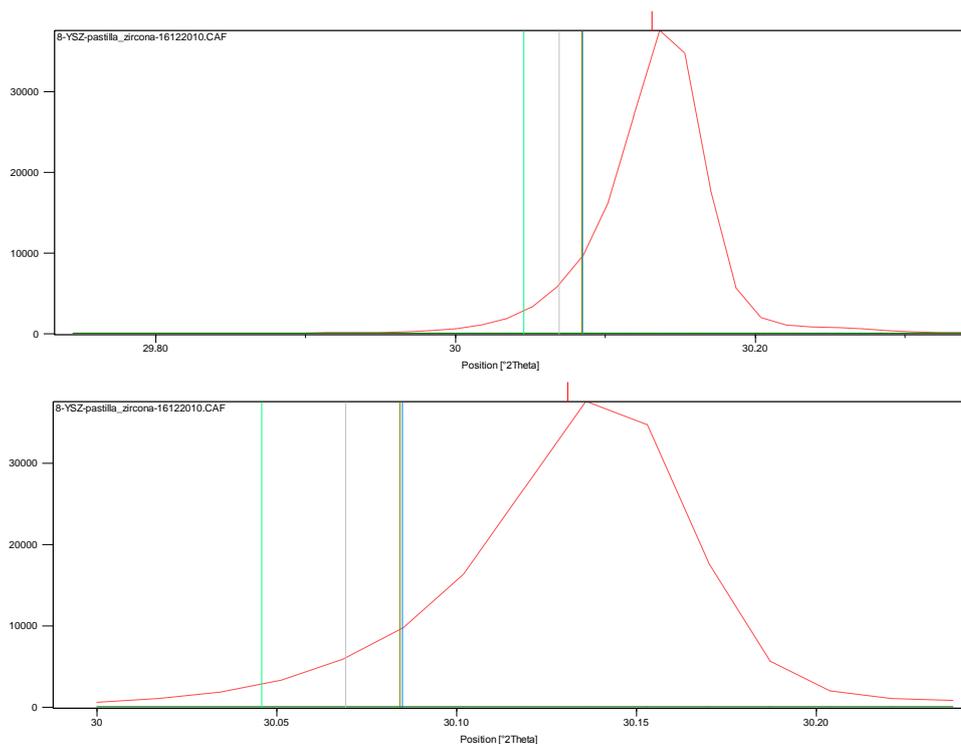


Figura 4.16: Detalle del pico de máxima intensidad de la DRX en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

El desplazamiento de los patrones en el eje X, es decir, en la componente angular respecto a la difracción realizada no es un factor determinante, ya que este desplazamiento se debe más a una cuestión del proceso de toma de datos que a la coincidencia de los patrones, en especial en cuestiones de enrasamiento y colocación de la pastilla en el portaobjetos, así como la calibración del dispositivo de difracción.

En la figura 4.16 se puede observar como por ejemplo la diferencia entre los patrones 30-1468 y 82-1244 es prácticamente imperceptible, de ahí la dificultad de determinar qué tipo de fase compone el material mediante una difracción convencional.

Una vez ajustada la intensidad del primer pico, se debe observar cómo se ajustan el resto de picos en posición e intensidad, en especial el segundo y tercer picos que están en torno a los 50° y 60° respectivamente.

En las siguientes figuras se muestra el ajuste del segundo y tercer picos de mayor intensidad.

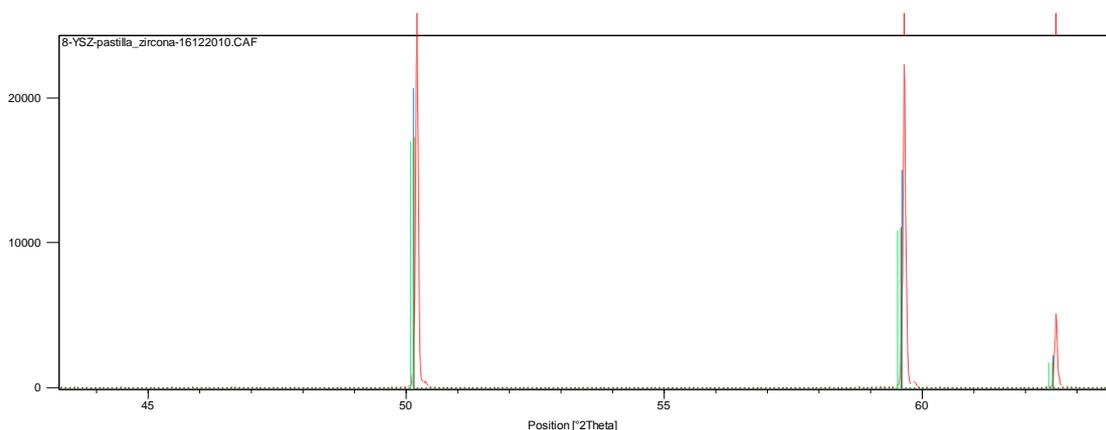


Figura 4.17: Segundo y tercer pico de la DRX en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

En la figura 4.17 se observa como el patrón de color azul (30-1468) es el que mejor ajusta en intensidad en ambos picos. Para una mejor visualización se muestra un detalle del pico en torno a los 50° en la figura 4.18.

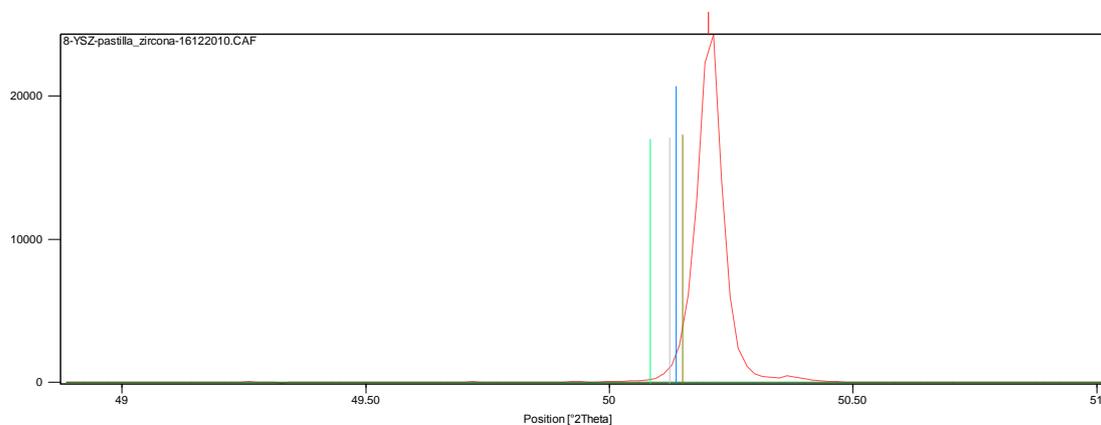


Figura 4.18: Segundo pico de DRX en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

En esta figura 4.18 sí se observa como la intensidad que mejor se ajusta al segundo pico es la del patrón 30-1468, perteneciente a la Circona cúbica estabilizada. Con el tercer pico ocurre lo mismo.

Tanto el análisis gráfico como el numérico hacen entrever que el mejor ajuste que se ha podido realizar es con el patrón 30-1468, sin embargo, la pequeña diferencia entre los patrones no hace concluyente este análisis, no pudiendo descartar que corresponda a alguno de los otros patrones anteriormente mencionados. Para poder discernir claramente cuál es la fase cristalina del material se realizará un análisis Rietveld a las muestras entre $2\cdot\theta=25^\circ$ y $2\cdot\theta=80^\circ$.

1.4.2.- Análisis de polvo molido de las pastillas acabadas:

También se ha realizado una Difracción sobre polvos obtenidos de la molienda de una pastilla, dando los resultados que se pueden ver en las siguientes figuras.

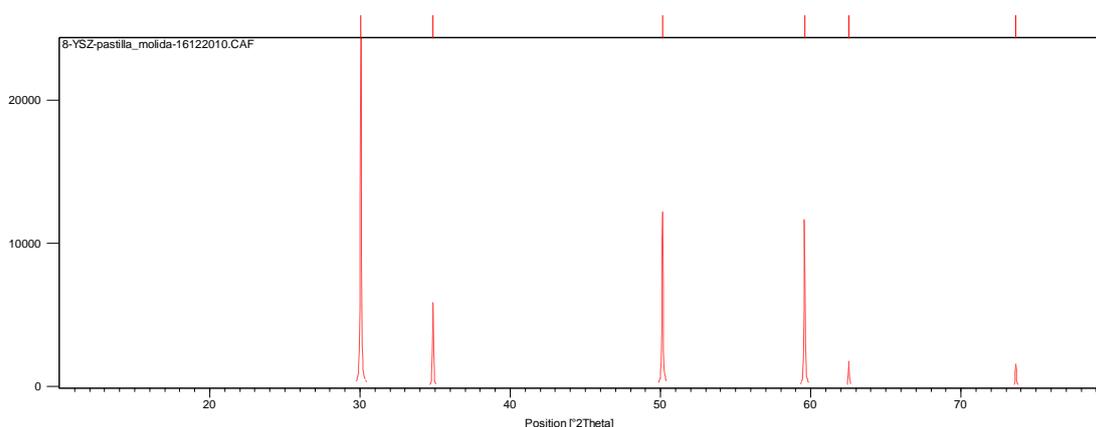


Figura 4.19: Difracción de Rayos X de polvo de pastilla al 8% molar de Y_2O_3

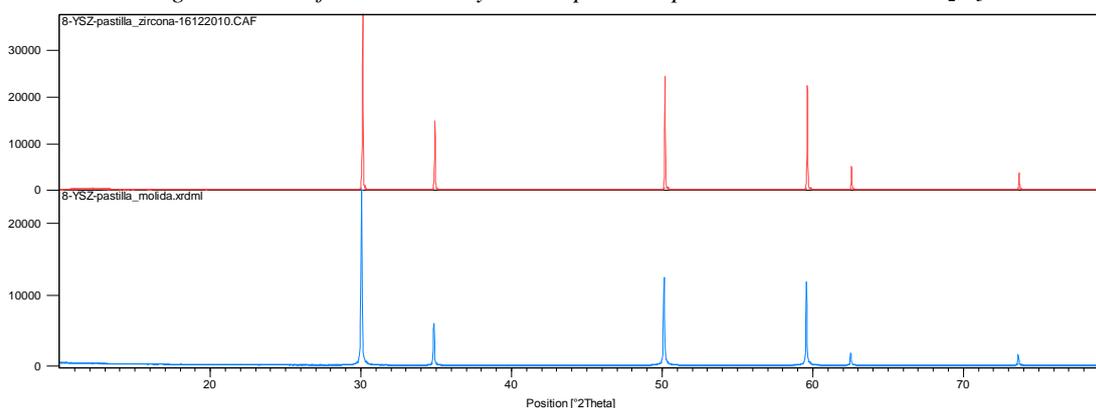


Figura 4.20: Comparativa de DRX de polvo de pastilla y pastilla al 8% molar de Y_2O_3

Comparando la difracción del polvo obtenido de la pastilla y que está expuesta en la figura 4.19 con la difracción realizada a la pastilla, se obtiene la figura 4.20. La comparativa de ambas difracciones muestra que la intensidad obtenida en la pastilla es mayor que en el polvo de la pastilla -de 30.000 a 20.000 de intensidad-, así como la base de los picos, que es más ancha y se ha visto aumentada en la difracción del polvo de la pastilla con respecto a la pastilla.

Esto se ha debido a que el hecho de molturar las pastillas, aunque no ha generado una transformación de fase ya que los picos permanecen iguales en ambas difracciones, sí que ha generado cierta cantidad de material amorfo en el polvo. La estructura del difractograma es similar por lo que se mantiene la misma estructura cristalina que en las pastillas.

1.4.3.- Análisis del polvo original suministrado por el fabricante:

Además de la realización de Difracción de Rayos X sobre la pastilla, también se ha realizado la Difracción del polvo original suministrado por el fabricante. El resultado de dicha difracción se expone en la figura 4.21.

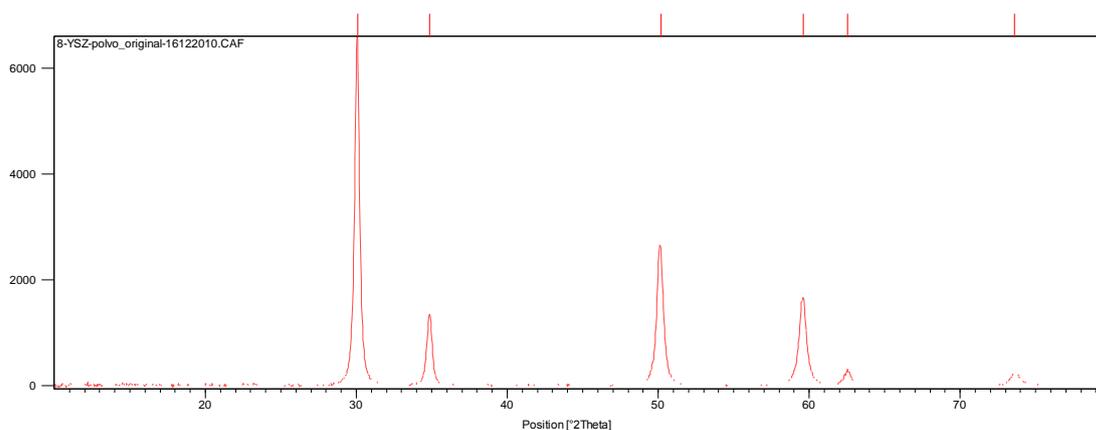


Figura 4.21: DRX del polvo original al 8% molar de Y_2O_3

También se observa que es un polvo cristalino, al igual que ocurría con la pastilla, sin embargo en este caso la apertura de los picos a mitad de sus alturas así como en la base es mayor que la que ofrece la difracción de la pastilla y también la anchura a mitad de pico es mayor.

Esto queda comparativamente reflejado en la figura 4.20, en donde además se debe advertir como el valor de las intensidades los picos es mucho mayor en la pastilla que en el polvo original, pasando de una intensidad de 30.000 en la pastilla a los 6.000 en el polvo original respectivamente.

Estos dos aspectos implican que el polvo original suministrado por el fabricante, aunque se muestra cristalino, al estar formado por nanopartículas que han ido formando agregados no es un material tan nítidamente cristalino y su cristalinidad no es tan elevada como el que se obtiene al realizar la pastilla.

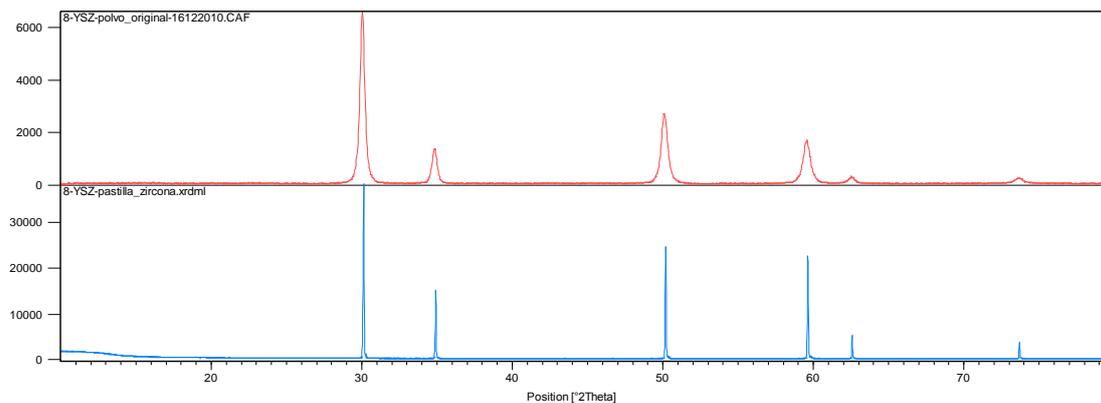


Figura 4.22: Comparativa de DRX de polvo original y pastillas al 8% molar de Y_2O_3

En relación a la posible red cristalina que pueda presentar el polvo original, se puede comparar el polvo con los patrones 30-1468 y 82-1244 que se han descrito con anterioridad. De la misma manera que se ha realizado para la pastilla, se ajusta el pico de mayor intensidad a ambos patrones y se observan los picos restantes, dando mayor importancia a los picos segundo y tercero en intensidad. La comparativa gráfica entre la difracción del polvo original y los patrones 30-1468 y 82-1244 se muestra en las figuras 4.23 y 4.24 respectivamente.

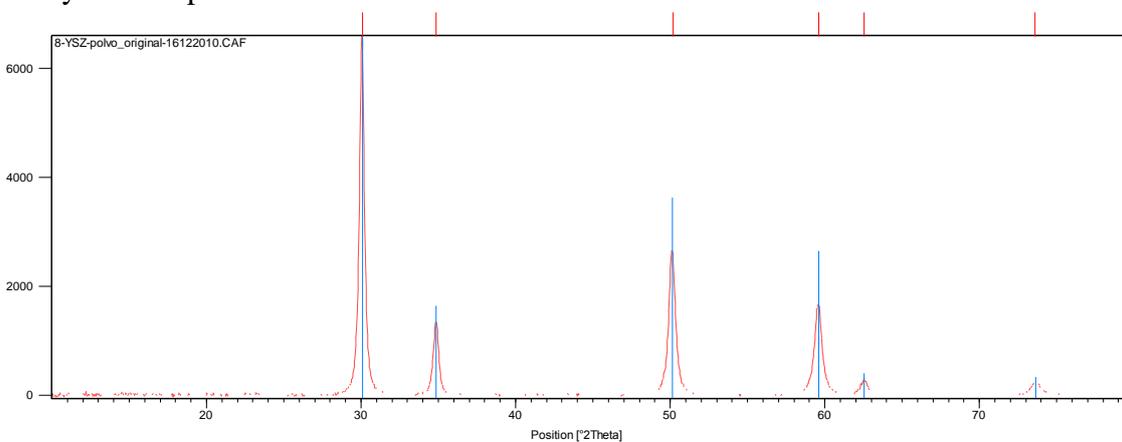


Figura 4.23: Ajuste de DRX del polvo original al 8% molar de Y_2O_3 vs patrón 30-1468

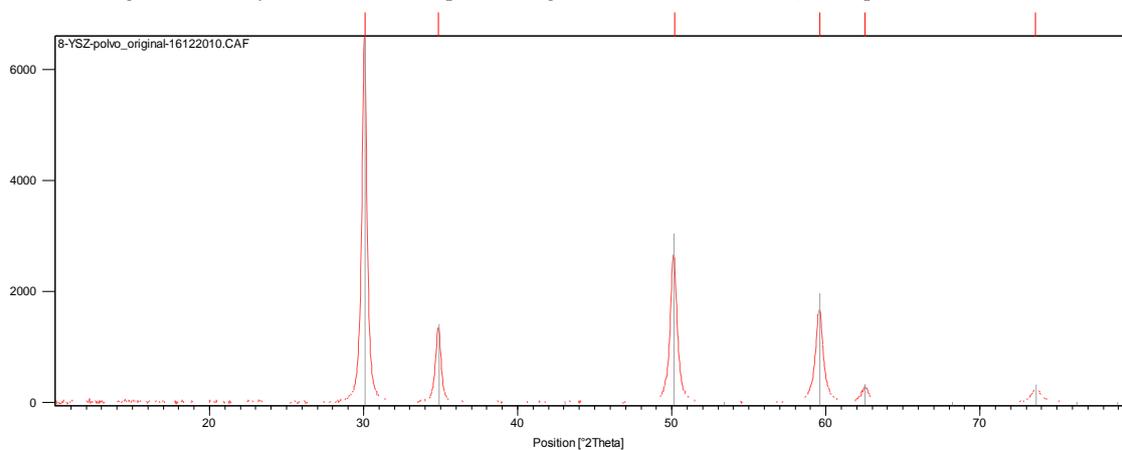


Figura 4.24: Ajuste de DRX del polvo original al 8% molar de Y_2O_3 vs patrón 82-1244

En base al ajuste realizado con los patrones 30-1468 y 82-1244 en las figuras 4.23 y 4.24 respectivamente se puede deducir que el patrón que mejor ajusta al polvo original es el patrón 82-1244, sin olvidar la pequeña diferencia existente entre ambos patrones.

1.4.4.- Análisis Rietveld de las pastillas acabadas:

Finalmente, para acabar con los resultados de Difracción de Rayos X se va a realizar un análisis de tipo Rietveld sobre la pastilla de Circona al 8% molar de Y_2O_3 para poder discernir cuál de las cartas de difracción antes mencionadas tienen un mejor ajuste con el difractograma obtenido, máxime teniendo en cuenta que de las cuatro cartas relacionadas anteriormente para el análisis de difracción en la superficie de la pastilla hay dos que son de fase cúbica y otras dos de fase tetragonal metaestable. El ajuste Rietveld entre el difractograma obtenido y la carta con la que se compare será mejor cuanto más plana sea la diferencia entre ambas gráficas, influyendo también que esta diferencia sea negativa, positiva o una mezcla entre valores positivos y negativos, siendo la carta que tenga un mejor ajuste con el difractograma aquella cuyo factor de desacuerdo (R_{wp}) sea menor.

En relación con el refinamiento mediante el método Rietveld, aunque este método está pensado para materiales pulverulentos, éste se ha aplicado a las pastillas acabadas. Para ello, se ha realizado un difractograma de larga duración, en torno a las 4 horas, entre los ángulos $2\cdot\theta=25^\circ$ y $2\cdot\theta=80^\circ$. Este difractograma se ha comparado con las siguientes cartas:

- Carta 82-1246 (ICDD 075316), que recoge la difracción de una Circona cúbica al 10% molar de Y_2O_3 con un parámetro de red de $a=5,1473\text{Å}$.
- Carta 82-1244 (ICDD 075312), que recoge la difracción de una Circona tetragonal metaestable al 8% molar de Y_2O_3 con unos parámetros de red de $a=b=3,6351\text{Å}$ y $c=5,1409\text{Å}$.

En el análisis de Difracción de Rayos X realizado anteriormente se ha utilizado la Carta 30-1468 que recoge la difracción de la Circona cúbica al 8% molar de Y_2O_3 con un parámetro de red de $a=5,1239\text{Å}$ debido a que esta carta era de Calidad “Star”, es decir, se ha medido la difracción en un material real. Por tanto, se podría intentar hacer el ajuste de tipo Rietveld utilizando esta carta.

Sin embargo, esta carta, aunque describe los parámetros de la celda unidad (valores PDF), no da los datos de las posiciones atómicas de los elementos dentro de la celda unidad (valores dados por la ICDD), con lo que no es válida para realizar el análisis de tipo Rietveld, en donde se utilizan los valores de las posiciones atómicas. Por tanto, se va a utilizar la carta 82-1246 de una Circona cúbica para realizar el refinamiento y obtener el ajuste y su consiguiente desacuerdo. También se ha escogido la carta 82-1244 para la estructura de tipo tetragonal entre los dos patrones de difracción mencionados anteriormente (el propio 82-1244 y el patrón PDF 82-1246).

En las siguientes figuras se muestran los acuerdos de la Difracción de Rayos X con el refinamiento Rietveld de cada una de las cartas mencionadas, mostrándose el acuerdo calculado en la parte inferior de cada figura, justo debajo del difractograma.

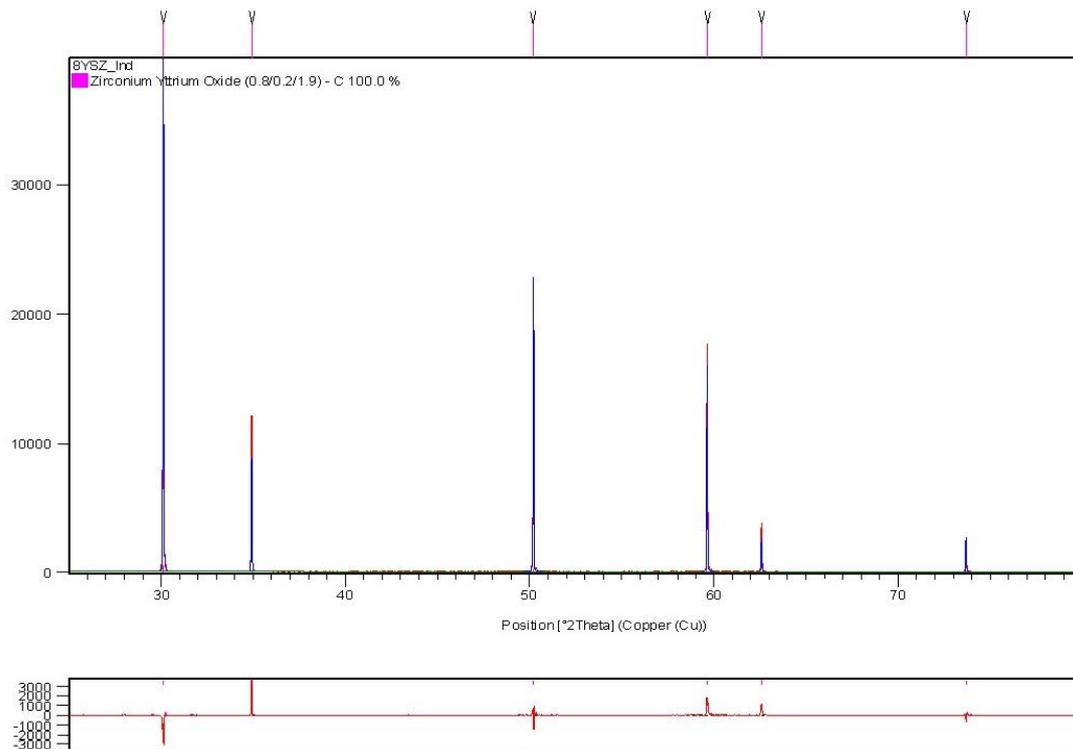


Figura 4.25: Análisis Rietveld con la carta 82-1246 de DRX de pastillas al 8% molar de Y_2O_3

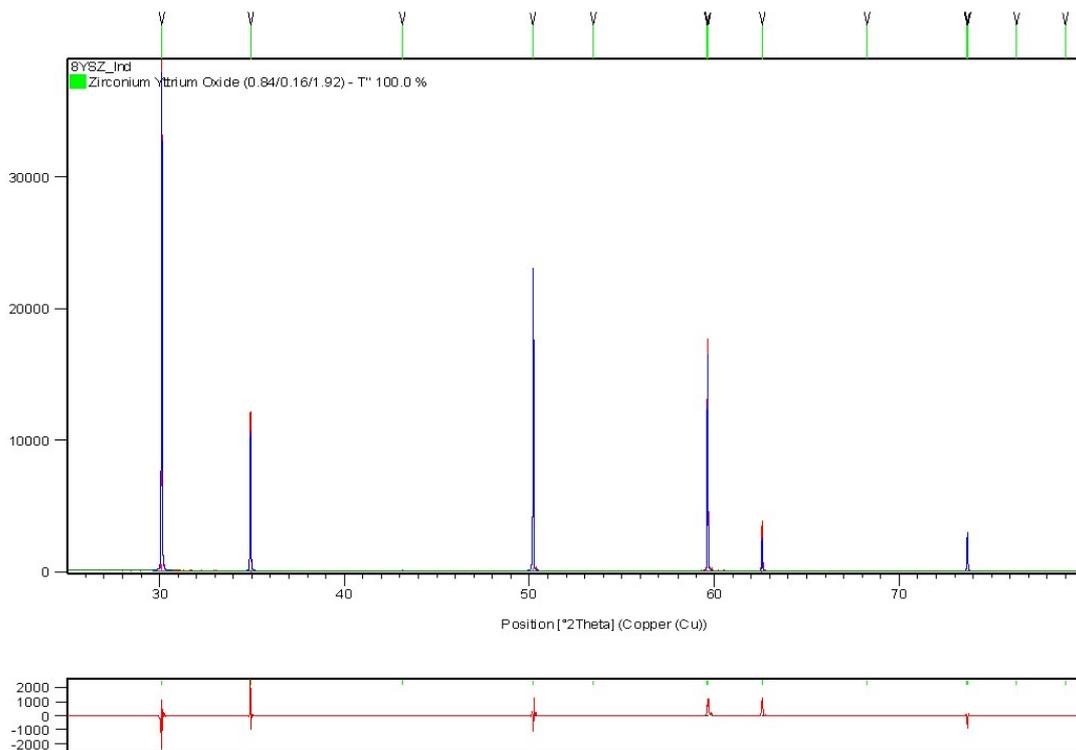


Figura 4.26: Análisis Rietveld con la carta 82-1244 de DRX de pastillas al 8% molar de Y_2O_3

Con el cálculo realizado se obtienen los siguientes factores de desacuerdo:

- Para la carta 82-1246, el factor de desacuerdo es $R_{wp}=3,34\%$.
- Para la carta 82-1244, el factor de desacuerdo es $R_{wp}=4,41\%$.

La carta que más se ajusta es la carta 82-1246, y el resultado de este análisis es igualmente extrapolable a la carta 30-1468. Con esta carta 82-1246, en el análisis Rietveld se llegan a los siguientes ajustes de celda unidad:

- $a(\text{Å})=b(\text{Å})=c(\text{Å})=5,14048$
- $\alpha= \beta= \gamma=90^\circ$
- Volumen Celda unidad (10^6 pm^3)= 135,8349

Por lo tanto, se deduce que la estructura de la Circona al 8% molar de Y_2O_3 es de tipo cúbica con una ligera desviación en el parámetro de red que se discutirá en el capítulo siguiente, ya que el ajuste se ha realizado mediante la carta 82-1246 la cual en su formulación estequiométrica presenta una pequeña variación en el porcentaje de Y_2O_3 , lo que puede hacer variar el cálculo de dicho parámetro.

2.- RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS PASTILLAS AL 6% MOLAR DE Y_2O_3 :

El análisis de las pastillas al 6% Molar de Y_2O_3 se ha realizado de manera paralela al de las pastillas al 8% Molar. Esto se debe a que la realización de las diferentes pruebas se ejecuta de manera similar en ambas pastillas, y tal similitud establece un paralelismo entre ambos análisis, con la diferencia obvia que implica la diferencia en composición entre ellas. Para ello, se realizan y describen los mismos análisis que en el apartado anterior:

- Análisis Morfológico del material sinterizado.
- Análisis Morfológico del material acabado.
- Análisis Composicional del material acabado.
- Análisis Microestructural.

2.1.- ANÁLISIS MORFOLÓGICO DEL MATERIAL SINTERIZADO:

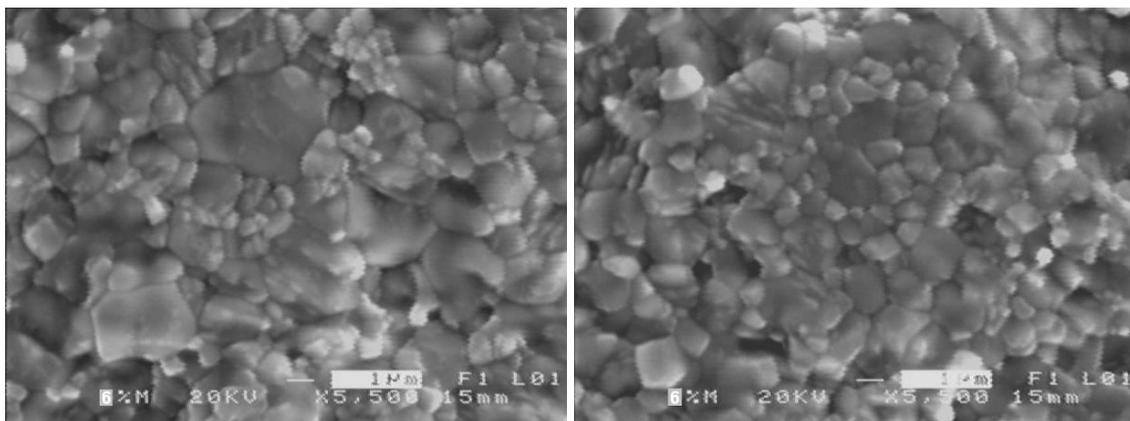
El primer análisis realizado a las pastillas al 6% Molar de Y_2O_3 una vez sinterizadas es el del cálculo de la densidad. Este cálculo se realiza pesando las pastillas sinterizadas y obteniendo el volumen a través del diámetro y el espesor de la pastilla, con el consabido margen de error que se produce por pérdidas de material en los bordes al manipular las piezas. La siguiente tabla muestra la densidad de las pastillas sinterizadas:

Tabla 4.12: Densidades de Sinterizado de pastillas al 6% molar de Y_2O_3

Pieza	Peso (g)	Espesor (mm)	Diámetro (mm)	Volumen (mm^3)	Densidad (g/cm^3)	Porcentaje
1	0,7198	1,42	10,34	119,1788	6,0397	100,9977
2	0,7171	1,42	10,34	119,1788	6,0170	100,6189
3	0,7087	1,42	10,32	118,7182	5,9696	99,8260
4	0,7273	1,46	10,32	122,0624	5,9584	99,6393
5	0,7220	1,46	10,34	122,5360	5,8921	98,5309
Valor Medio	0,7190	1,436	10,332	120,335	5,975	99,9132

El valor medio sigue siendo superior al 98% de la densidad teórica ($5,98 g/cm^3$). Al igual que en las pastillas al 8% molar, para poder asegurar que existe una buena calidad morfológica así como una buena calidad superficial de las pastillas que nos determine la no existencia de poros o grietas -o bien la poca frecuencia de los mismos- se ha realizado microscopía electrónica SEM a las pastillas sinterizadas al 6% molar de Y_2O_3 . En las siguientes fotografías de microscopía electrónica se observa una buena calidad superficial libre de porosidades o grietas. También se pueden observar los bordes de los granos sinterizados y cómo existe una buena compactación de la pastilla.

Las variaciones en el brillo se deben a que la superficie del material no es lisa ya que aún no ha sido pulida. Así mismo se puede calcular el tamaño de grano, que se ha realizado sobre la imagen 4.38 y cuyo cálculo está justificado en el Anexo V, dando un tamaño de grano de $1,37 \mu m$.



Imágenes 4.36 y 4.37: SEM sobre pastilla sinterizada al 6% molar de Y_2O_3 (x5.500 Aumentos)

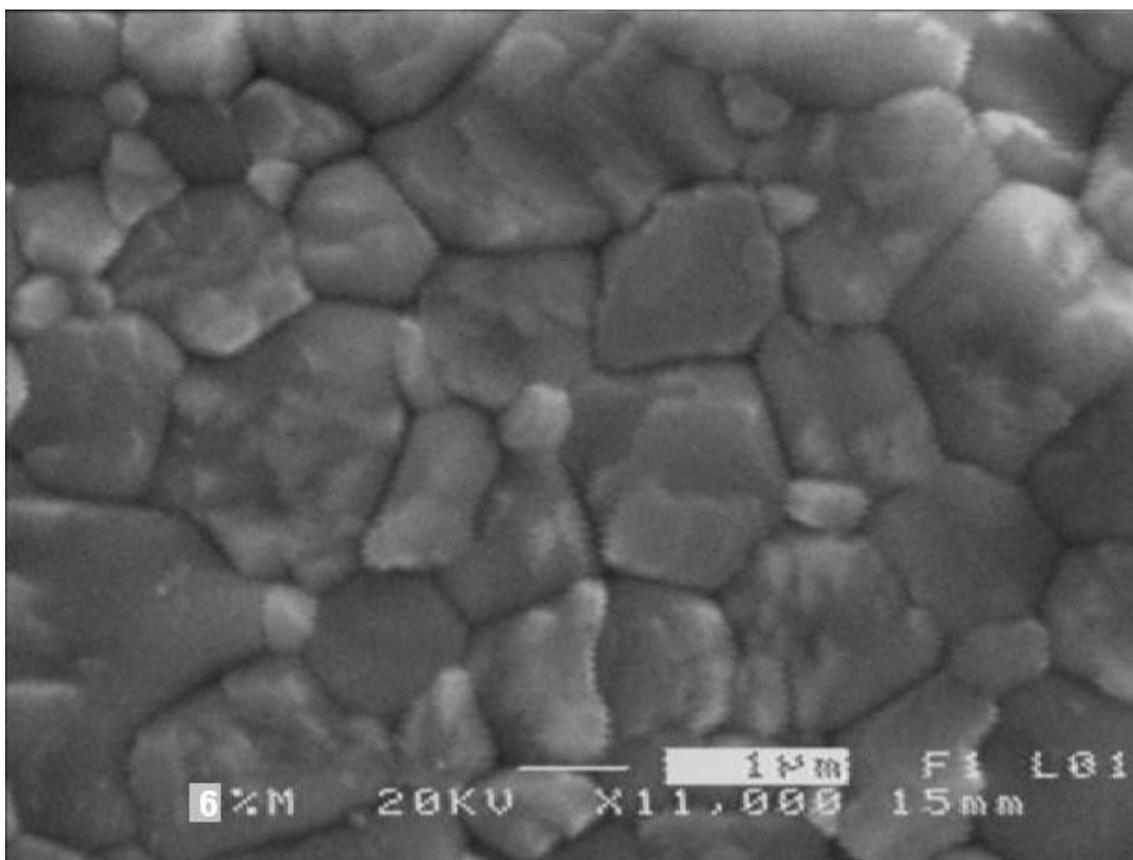
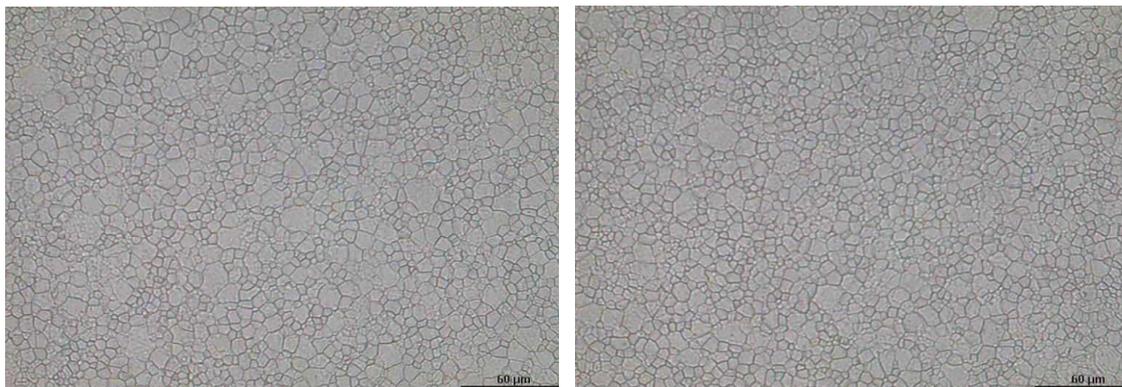


Imagen 4.38: SEM sobre pastilla sinterizada al 6% molar de Y_2O_3 (x11.000 Aumentos) utilizada para el cálculo del tamaño de grano

2.2.- ANÁLISIS MORFOLÓGICO DEL MATERIAL ACABADO:

Una vez pulidas las pastillas, el siguiente paso es realizar un recocido de larga duración (24 horas) y a alta temperatura ($1.600^{\circ}C$). Durante este proceso se produce también una recristalización completa del material y un crecimiento de grano. El aspecto final de las pastillas sometidas a dicho tratamiento es el que se observa en las siguientes fotografías realizadas con el microscopio óptico a 400 aumentos y que tienen la escala indicada en el ángulo inferior derecho de cada fotografía ($60\mu m$).



Imágenes 4.39 y 4.40: Fotografías de Microscopio Óptico en pastilla pulida y recocida al 6% molar de Y_2O_3 ($\times 400$ Aumentos)

Al igual que se ha procedido con las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 , se verifica la densidad de las pastillas recocidas mediante la utilización del picnómetro. El resultado se refleja en la siguiente tabla, y una vez analizados se puede concluir que la densidad obtenida es prácticamente la teórica, lo que indica que la compactación y morfología de las pastillas es la correcta:

Tabla 4.13: Densidades finales de pastillas al 6% molar de Y_2O_3

Sustrato: $94ZrO_2 \cdot 6Y_2O_3$	Pastilla	1	2	3	Media
Peso Pastilla	g	0,6589	0,6578	0,6561	0,6576
Peso Picnómetro enrasado solo agua	g	96,4194	96,4194	96,4194	96,4194
Suma de pesos anteriores	g	97,0783	97,0773	97,0755	97,0770
Peso Picnómetro enrasado con pastilla	g	96,9684	96,9674	96,9660	96,9673
Diferencia de pesos (agua desalojada)	g	0,1099	0,1098	0,1095	0,1097
Densidad del agua desalojada (24°C)	g/cm^3	0,9974	0,9974	0,9974	0,9974
Volumen de agua desalojada	cm^3	0,1102	0,1101	0,1097	0,1100
Densidad Pastilla	g/cm^3	5,9794	5,9731	5,9785	5,9770
Densidad Teórica (82-1241)	g/cm^3	5,9800	5,9800	5,9800	5,9800
Densidad pastilla respecto a teórica	%	99,99	99,88	99,97	99,95

También se ha realizado el cálculo de tamaño de grano mediante el Software OMINIMET® a las fotografías obtenidas en el microscopio óptico a 1.000 aumentos y que se muestran a continuación, de la misma manera que se ha realizado en el apartado anterior para las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 . De este análisis se obtienen los resultados que se indican a continuación en la tabla 4.14 y cuyo cálculo se detalla en el Anexo V. En dicho cálculo se observa también una distribución normal del tamaño de grano, teniendo unos valores de conteo mayores en la cola derecha de la campana de distribución normal, es decir, en valores altos del número ASTM para el tamaño de grano –para tamaños de grano pequeño-. Esto es debido a que existen granos de un tamaño menor en algunas zonas concretas del material y también al hecho de que se detectan con mayor facilidad los tamaños de grano pequeños por el método de operación del Software de cálculo. Por ello, la desviación típica en las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 ($\sigma=1,71$) es mayor que en las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 ($\sigma=1,36$).

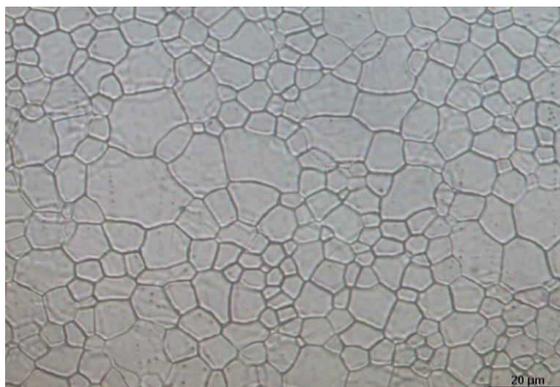


Imagen 4.41



Imagen 4.42

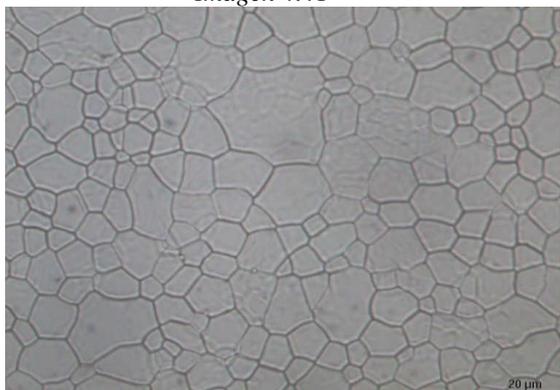


Imagen 4.43

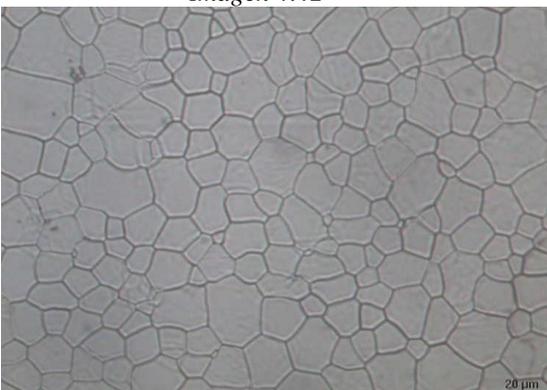


Imagen 4.44

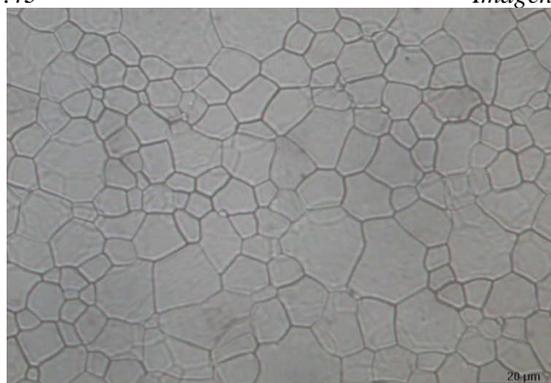


Imagen 4.45

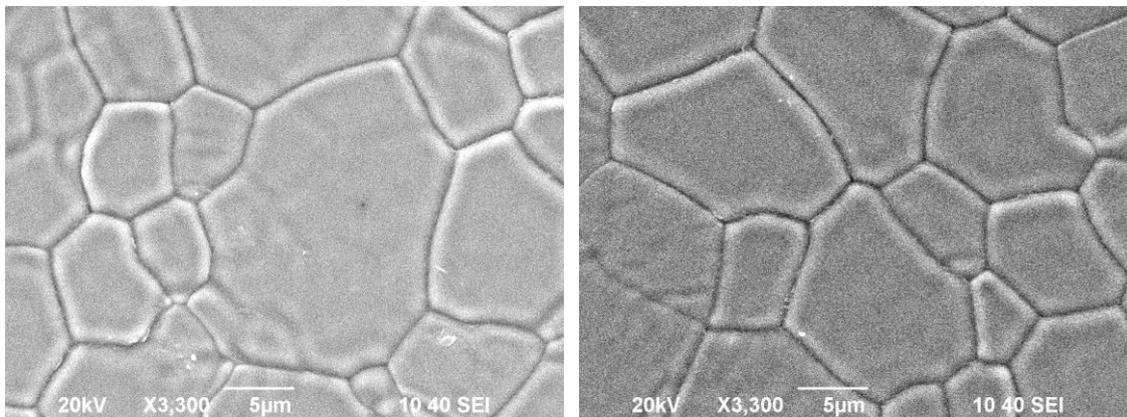
Imágenes 4.41 a 4.45: Fotografías de Microscopio Óptico en pastilla pulida y recocida al 6% molar de Y_2O_3 (x1.000 Aumentos)

Tabla 4.14: Tamaño de grano final de pastillas al 6% molar de Y_2O_3

PASTILLA ZrO_2 6% MOLAR Y_2O_3 - MEDIDA DEL TAMAÑO DE GRANO SEGÚN NORMA ASTM E-112 96						
Id. Imagen	ASTM	Nº Granos/inch ² = 2 ^{Nº(ASTM)-1}	Nº Granos/mm ²	Área Media Grano (µm ²)	Tamaño medio (µm)	
5.41	12,05818	21.322.782	33.050,38	30,2568	5,911	
5.42	12,13448	22.480.836	34.845,37	28,6982	5,757	
5.43	12,02832	20.885.992	32.373,35	30,8896	5,972	
5.44	12,11109	22.116.386,90	34.280,47	29,1711	5,804	
5.45	12,17771	23.164.663,34	35.905,30	27,8510	5,671	
Tamaño Medio:					5,823 µm	

El tamaño de grano es similar en orden de magnitud al calculado para las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 , que era de 6 μm , dando para las pastillas al 6% molar un tamaño medio de 5,823 μm , ligeramente inferior a las pastillas al 8% molar.

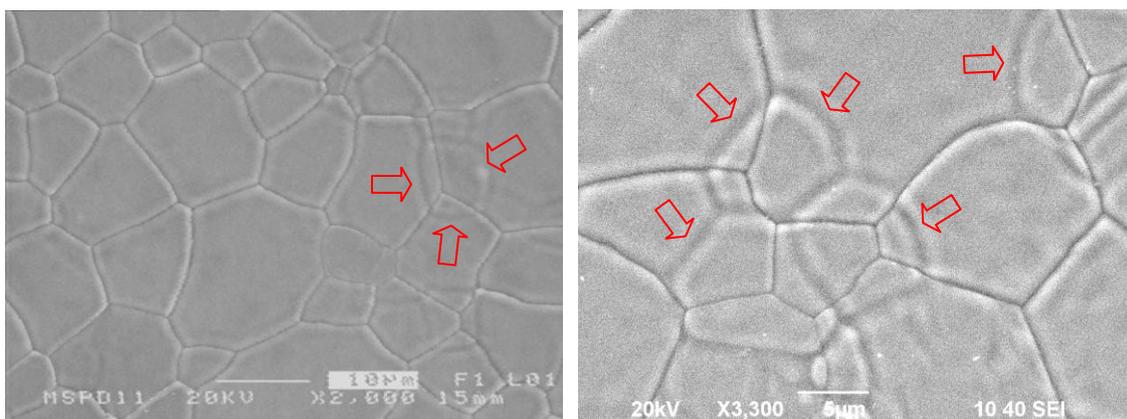
Las microscopías electrónicas de este material se muestran a continuación:



Imágenes 4.46 y 4.47: SEM sobre una pastilla pulida y recocida 6% molar de Y_2O_3 (x3.300 Aumentos)

De las microscopías anteriores se puede observar como el material es cristalino, y está formado por granos. La forma de los granos es poligonal, al igual que en las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 , los cuales han adquirido esta forma debido a que han tenido tiempo suficiente para poder crecer durante el recocido.

En las siguientes microscopías se observa la huella que han dejado las antiguas fronteras de grano en el material recristalizado y que vienen indicadas con flechas rojas en las siguientes micrografías:



Imágenes 4.48 y 4.49: SEM sobre una pastilla pulida y recocida al 6% molar de Y_2O_3 (x2.000 y x3.300 Aumentos respectivamente)

En la siguiente micrografía se observa en la zona central un grano de gran tamaño, el cual ha ido absorbiendo paulatinamente granos primarios del sinterizado según se ha producido su propio crecimiento. Este grano se compone de diez lados los cuales están numerados. Sólo los lados 4 y 8 tienen forma cóncava, lo que indica que continuará su crecimiento mediante el avance de esas fronteras de grano -según las líneas negras indicadas en la imagen 4.50-. El resto de fronteras de grano tiene forma rectilínea y por

tanto su avance está paralizado por los granos adyacentes. En este tipo de frontera de grano rectilínea los ángulos formados son de 120° , tal y como se señala en la imagen 4.50 mediante las flechas rojas:

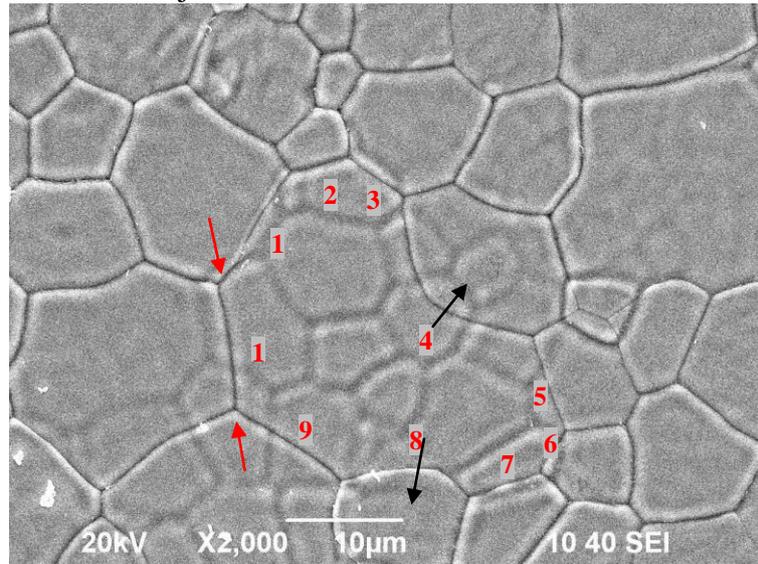


Imagen 4.50: SEM en una pastilla recocida al 6% molar de Y_2O_3 (x2.000 Aumentos)

En relación con lo anterior, en la siguiente imagen se puede observar en la parte central de la misma el avance de diferentes granos -marcado con flechas negras- que harán desaparecer otro grano adyacente. Así mismo, los granos de pequeño tamaño y un pequeño número de lados también tenderán a desaparecer como consecuencia del crecimiento de grano de los granos vecinos. En la parte izquierda de la imagen se observan estos granos de pequeño tamaño –numerados del 1 al 5- los cuales tienen todos 5 lados, cantidad inferior a 6, lo que hace que sus ángulos no estén en torno a los 120° , sino formando ángulos menores, y generando fronteras de grano con forma convexa, lo que indica que el avance de la frontera de grano será hacia el interior de estos granos hasta que se produzca su desaparición debido al avance de los granos adyacentes a ellos.

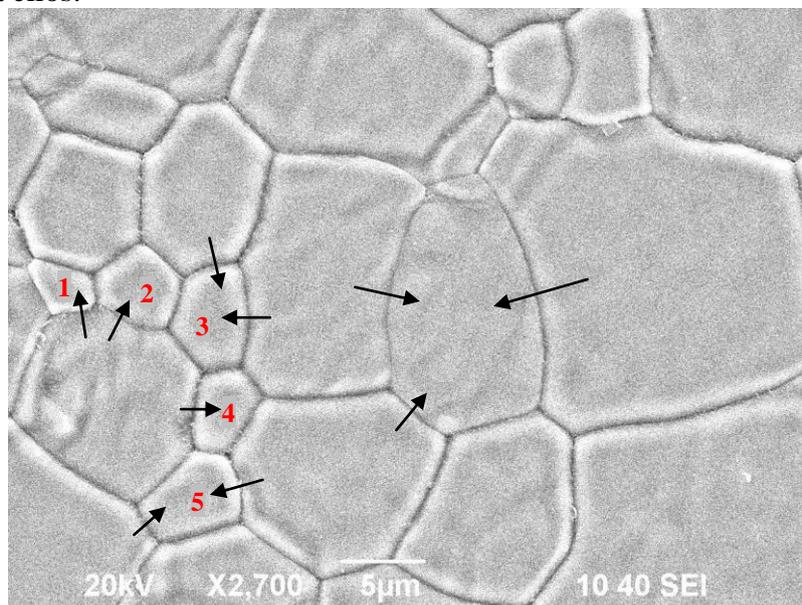


Imagen 4.51: SEM en una pastilla recocida al 6% molar de Y_2O_3 (x2.700 Aumentos)

En relación con la rugosidad superficial y el cálculo del tamaño de borde de grano, los resultados obtenidos para las pastillas acabadas al 8% molar son similares a los resultados de las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 , teniendo una rugosidad RMS entre 24 y 29 nm y una separación entre granos en la zona superficial de unos 75 nm, con una profundidad media de 90-10 nm.

2.3.- ANÁLISIS COMPOSICIONAL:

En las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 también se ha realizado el análisis composicional utilizando la sonda de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), ofreciendo los resultados que se exponen a continuación. El método de cálculo y obtención de los porcentajes de composición de cada elemento es similar al descrito anteriormente para las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 .

En este apartado se van a mostrar las figuras donde se indican los puntos de muestreo de los Centros de Grano y Puntos Triples -imagen 4.52- así como el Borde de Grano y la Línea desde el Centro al Borde de Grano -imagen 4.53- y también las tablas con las composiciones resultantes del cálculo de los porcentajes obtenidos mediante la sonda. La forma de numeración es similar al apartado anterior.

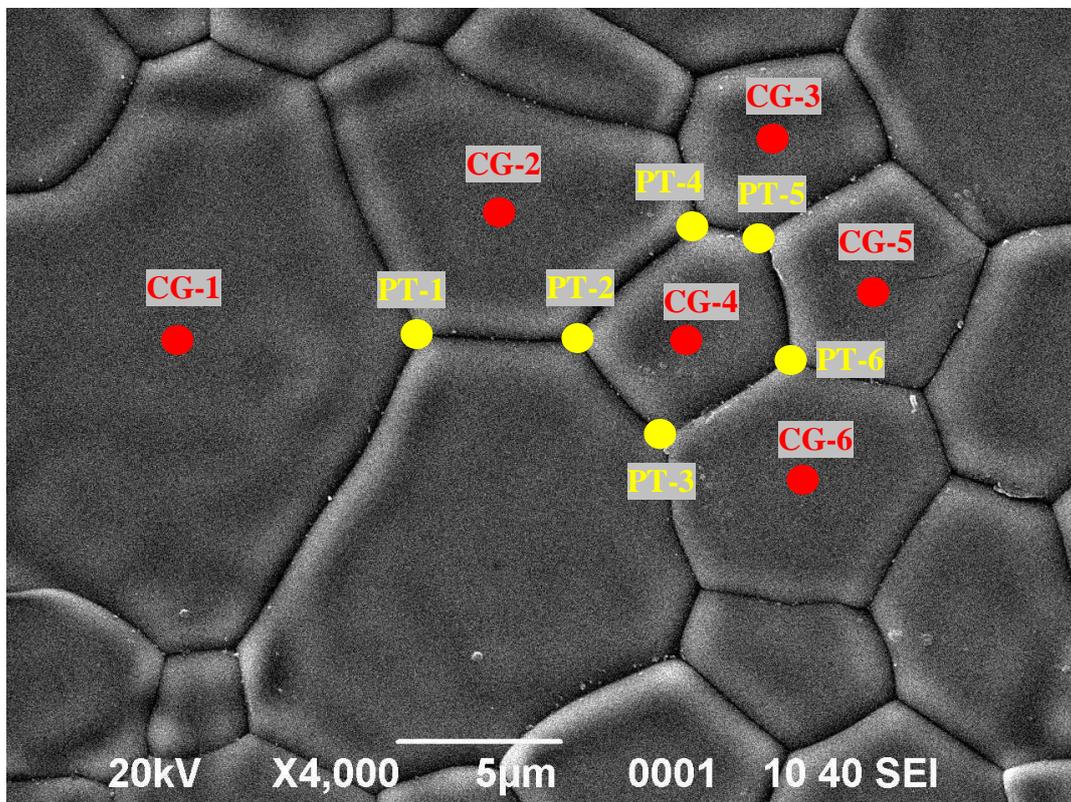


Imagen 4.52: SEM de pastilla recocida al 6% molar de Y_2O_3 en la que realiza EDX (x4.000 Aumentos) de Centros de Grano y Puntos Triples

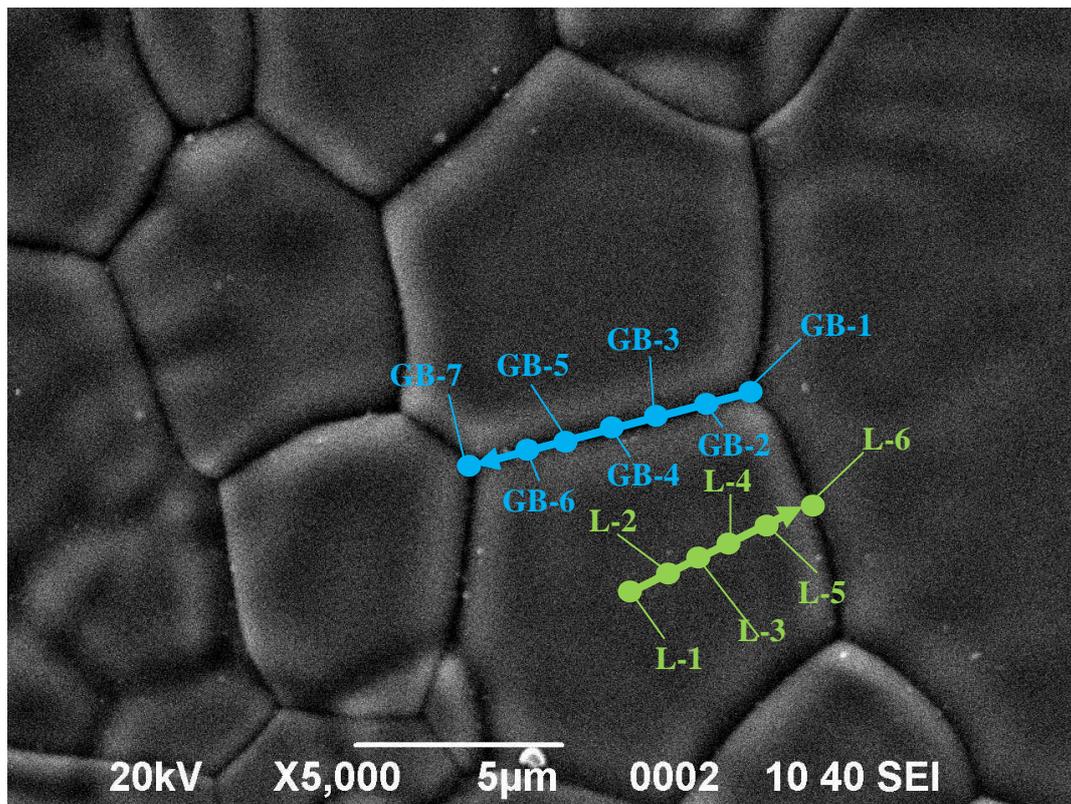


Imagen 4.53: SEM de pastilla recocida al 6% molar de Y_2O_3 en la que realiza EDX (x5.000 Aumentos) de Borde de Grano y de Centro a Borde de Grano

Los resultados que ofrece la sonda EDX en las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 en porcentaje atómico son los siguientes:

Tabla 4.15: EDX de Centro de Granos en pastillas al 6% molar de Y_2O_3

CENTROS DE GRANO: DATOS RECALCULADOS EN PORCENTAJE ELIMINADOS C, Au															
PUNTO	C	O	Na	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Y	Zr	Hf	Au	SUMA	Ratio Y_2/Zr	Ratio Hf/Zr
CG-1	0.00	64.96	0.00	0.25	0.19	0.12	0.00	0.00	3.35	30.81	0.32	0.00	100.00	5.43	1.04
CG-2	0.00	64.56	0.00	0.43	0.26	0.00	0.00	0.00	2.87	31.74	0.14	0.00	100.00	4.52	0.45
CG-3	0.00	63.36	0.00	0.22	0.30	0.00	0.00	0.00	3.42	32.17	0.54	0.00	100.00	5.31	1.68
CG-4	0.00	66.32	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	2.86	29.51	1.09	0.00	100.00	4.85	3.68
CG-5	0.00	66.96	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	3.38	29.18	0.31	0.00	100.00	5.79	1.06
CG-6	0.00	63.95	0.00	0.39	0.33	0.00	0.00	0.00	3.59	31.50	0.24	0.00	100.00	5.70	0.75
MEDIA		65.02		0.28	0.18	0.02			3.24	30.82	0.44			5.27	1.44

Tabla 4.16: EDX de Puntos Triples en pastillas al 6% molar de Y_2O_3

PUNTOS TRIPLES: DATOS RECALCULADOS EN PORCENTAJE ELIMINADOS C, Au															
PUNTO	C	O	Na	Al	Si	K	Ti	Fe	Y	Zr	Hf	Au	SUMA	Ratio Y_2/Zr	Ratio Hf/Zr
PT-1	0.00	59.31	0.00	0.15	0.00	0.12	0.00	0.38	3.43	36.29	0.33	0.00	100.00	4.72	0.90
PT-2	0.00	57.82	0.27	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	3.89	37.33	0.43	0.00	100.00	5.22	1.14
PT-3	0.00	63.58	0.54	0.19	0.40	0.00	0.00	0.00	2.82	31.98	0.49	0.00	100.00	4.41	1.54
PT-4	0.00	53.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	4.73	41.90	0.00	0.00	100.00	5.64	0.00
PT-5	0.00	57.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.65	4.38	36.59	0.78	0.00	100.00	5.99	2.12
PT-6	0.00	57.94	0.00	0.47	0.32	0.00	0.00	0.00	3.75	36.89	0.64	0.00	100.00	5.08	1.74
MEDIA		58.23	0.14	0.18	0.12	0.02	0.04	0.17	3.83	36.83	0.44			5.18	1.24

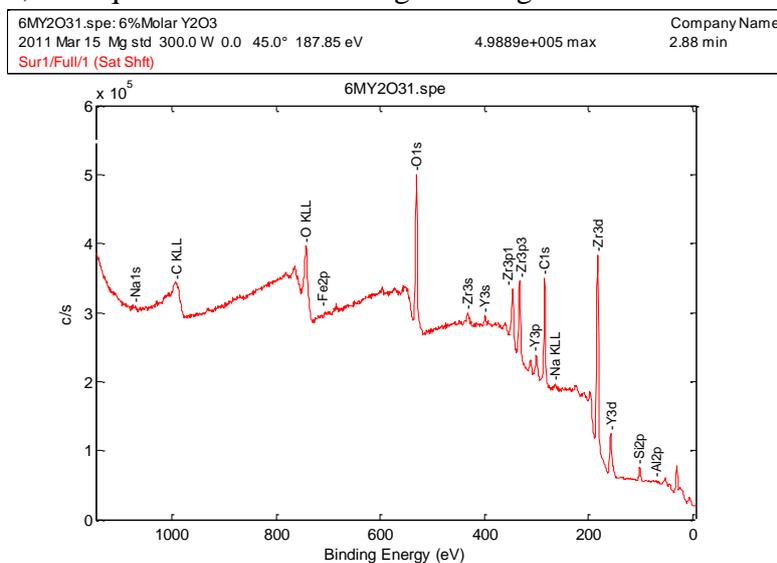
Tabla 4.17: EDX de Frontera de Grano en pastillas al 6% molar de Y_2O_3

LÍNEA GB: DATOS RECALCULADOS EN PORCENTAJE ELIMINADOS C, Au															
PUNTO	C	O	Na	Al	Si	K	Ca	Fe	Y	Zr	Hf	Au	SUMA	Ratio Y_2/Zr	Ratio Hf/Zr
GB-1	0.00	56.01	0.00	0.40	0.44	0.00	0.00	0.00	4.30	37.73	1.12	0.00	100.00	5.71	2.98
GB-2	0.00	56.49	0.35	0.24	0.51	0.00	0.00	0.49	3.25	38.04	0.63	0.00	100.00	4.27	1.66
GB-3	0.00	58.80	0.00	0.15	0.28	0.00	0.00	0.30	4.13	35.82	0.53	0.00	100.00	5.76	1.47
GB-4	0.00	57.03	0.13	0.43	0.00	0.00	0.20	0.00	4.41	37.50	0.29	0.00	100.00	5.88	0.78
GB-5	0.00	60.58	0.15	0.49	0.16	0.00	0.00	0.00	3.44	34.80	0.38	0.00	100.00	4.95	1.09
GB-6	0.00	59.59	0.00	0.19	0.00	0.22	0.00	0.00	3.98	35.37	0.65	0.00	100.00	5.63	1.82
GB-7	0.00	60.62	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.52	3.38	34.82	0.51	0.00	100.00	4.85	1.46
MEDIA		58.45	0.09	0.29	0.20	0.03	0.03	0.19	3.84	36.30	0.59			5.29	1.61

Tabla 4.18: EDX desde el Borde al interior de Grano en pastillas al 6% molar de Y_2O_3

LÍNEA DE CG A GB: DATOS RECALCULADOS EN PORCENTAJE ELIMINADOS C, Au															
PUNTO	C	O	Na	Al	Si	K	Ti	Fe	Y	Zr	Hf	Au	SUMA	Ratio Y_2/Zr	Ratio Hf/Zr
L-1	0.00	65.53	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	2.63	31.15	0.54	0.00	100.00	4.22	1.72
L-2	0.00	63.73	0.00	0.12	0.23	0.00	0.00	0.00	3.01	32.50	0.41	0.00	100.00	4.63	1.27
L-3	0.00	63.00	0.00	0.39	0.30	0.00	0.19	0.00	3.33	32.55	0.23	0.00	100.00	5.12	0.72
L-4	0.00	61.09	0.00	0.24	0.00	0.19	0.26	0.00	3.87	33.59	0.75	0.00	100.00	5.76	2.24
L-5	0.00	66.06	0.00	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	3.11	29.79	0.63	0.00	100.00	5.21	2.10
L-6	0.00	53.34	0.00	0.28	0.18	0.00	0.00	0.00	4.81	40.70	0.69	0.00	100.00	5.91	1.69
MEDIA		62.13		0.24	0.12	0.06	0.08	0.00	3.46	33.38	0.54			5.14	1.62

Además de lo anterior, también se han analizado pastillas mediante la técnica de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), y se han obtenido los resultados que se exponen a continuación. La secuencia de trabajo para la toma de datos y la obtención de los resultados mediante la utilización del programa MULTIPAK ® también es la misma que la realizada para las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 y descrita en el apartado anterior. Por tanto, la identificación de los elementos en superficie, una vez eliminados el ruido de fondo y las bandas de energía generadas por los electrones satélite que se registran durante la toma de datos, así como realizado el centrado de la banda de energía en torno al $C1s$, es el que se muestra en la siguiente figura.

Figura 4.27: Identificación de elementos químicos en superficie mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y_2O_3

De la misma manera que en el apartado anterior, se procede a la cuantificación de los elementos químicos identificados. La energía de los electrones de valencia principales de cada elemento así como el tiempo de identificación de dichos electrones es el mismo que el reflejado en la tabla 4.9 del apartado anterior. El resultado de la cuantificación es el que se expone en la siguiente tabla que proviene del espectro que se muestra en la figura 4.28.

Tabla 4.19: Cuantificación de elementos en superficie mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y_2O_3

O1s	C1s	Zr3d	Y3d	Si2p	Na1s	Al2p	Fe2p
37,900	41,700	16,200	2,300	1,500	0,100	0,300	<0,1
37,900	0,000	16,200	2,300	1,500	0,100	0,300	0,000
65,009	0,000	27,787	3,945	2,573	0,172	0,515	0,000
Ratio Y_2/Zr			7,099				

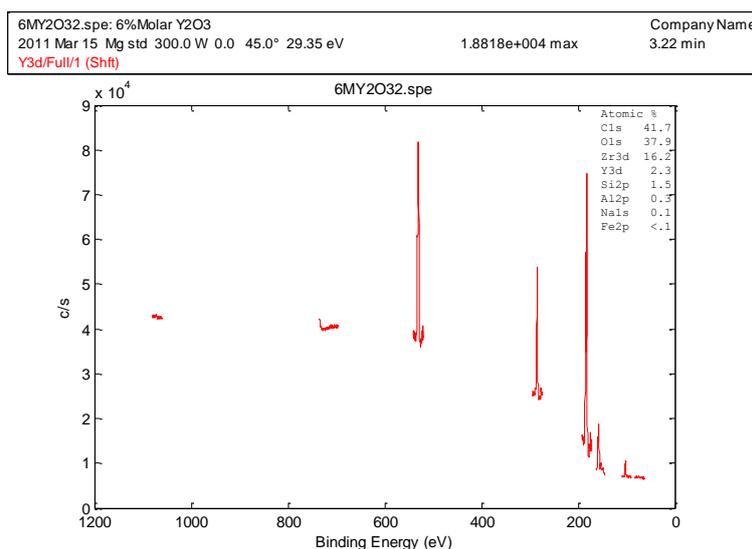
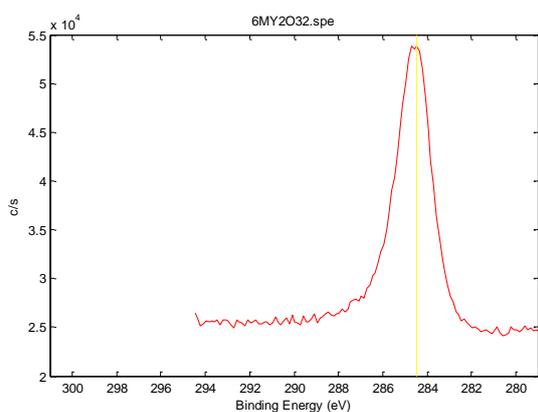


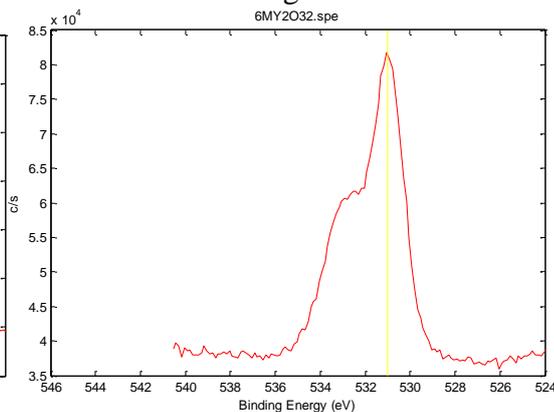
Figura 4.28: Cuantificación de elementos en superficie mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y_2O_3

Además de la cuantificación realizada, es importante analizar la forma de cada banda de energía perteneciente a los elementos químicos identificados y cuantificados para poder detectar la posible existencia de diferentes tipos de enlace existentes entre dichos elementos químicos presentes en el material. La banda de energía de cada elemento obtenida en la superficie de las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 es la siguiente.

Carbono C1s



Oxígeno O1s



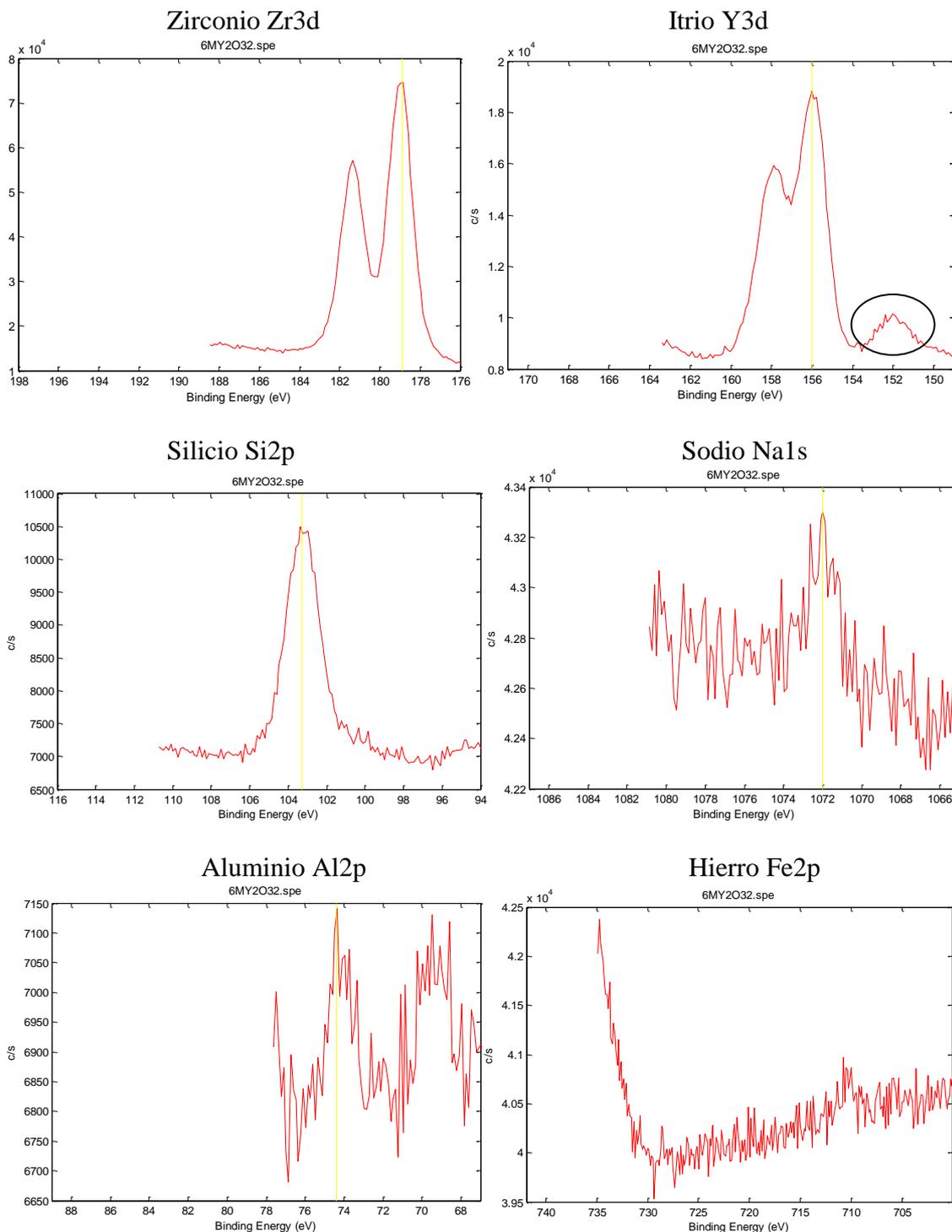


Figura 4.29: Detalle de las bandas de los elementos químicos en superficie mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y_2O_3

En estas pastillas de Circona al 6% molar de Y_2O_3 también se ha realizado el análisis de concentración en profundidad. El tiempo de desbastado total ha sido de 25 minutos, también con 10 desbastados, y la profundidad del cráter resultante es similar al obtenido en las pastillas al 8% molar, por lo que se considera de igual modo una tasa de desbastado de 5 nm/min.

La variación de concentración en profundidad, incluido el análisis superficial es el que se muestra a continuación:

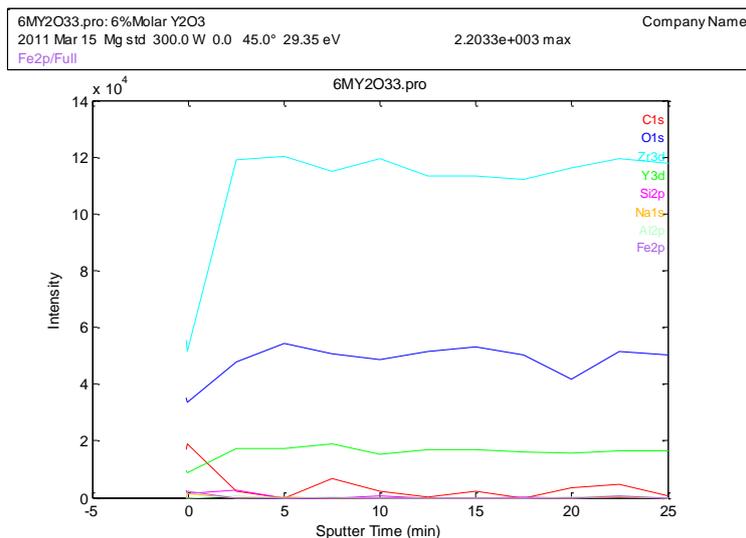
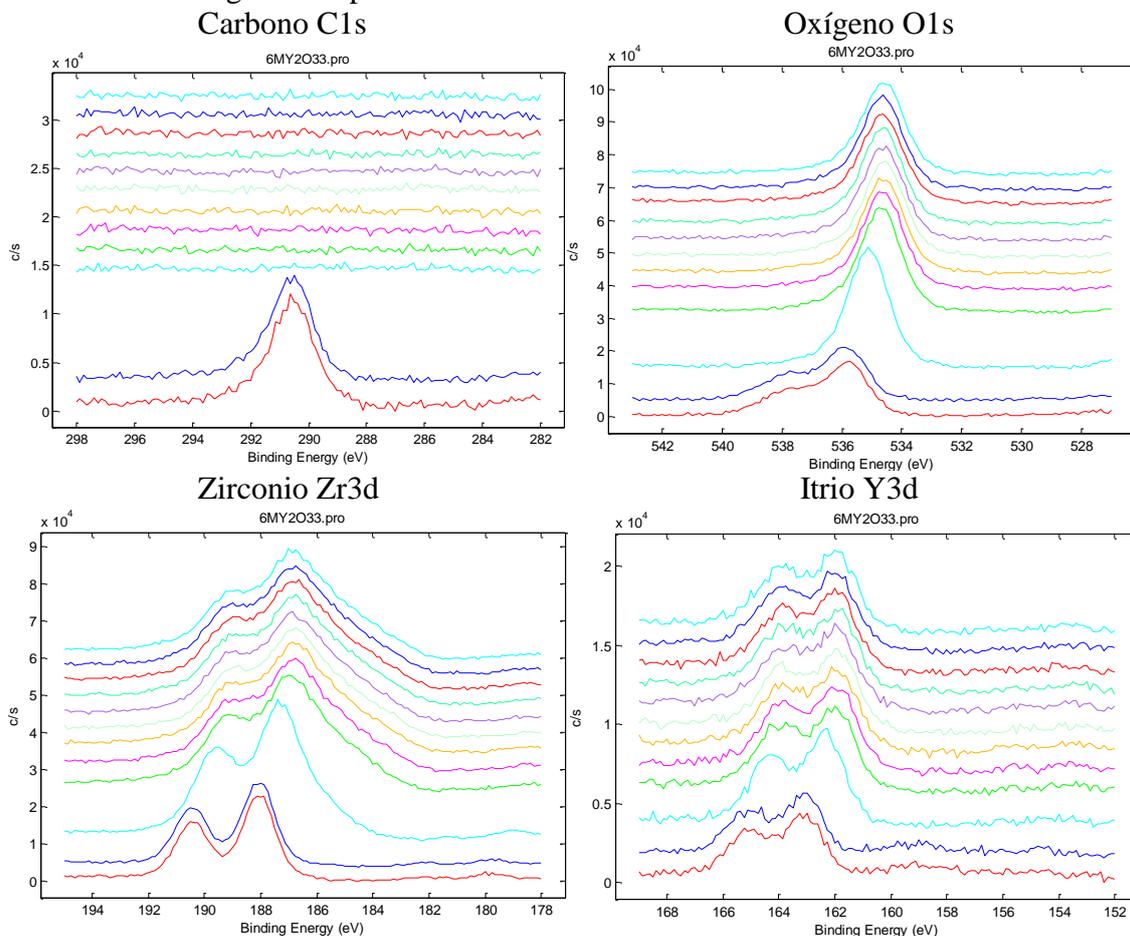


Figura 4.30: Perfil de Profundidad de elementos químicos mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y_2O_3

También se ha determinado la variación de cada elemento químico en profundidad, obteniendo los siguientes perfiles de cada elemento:



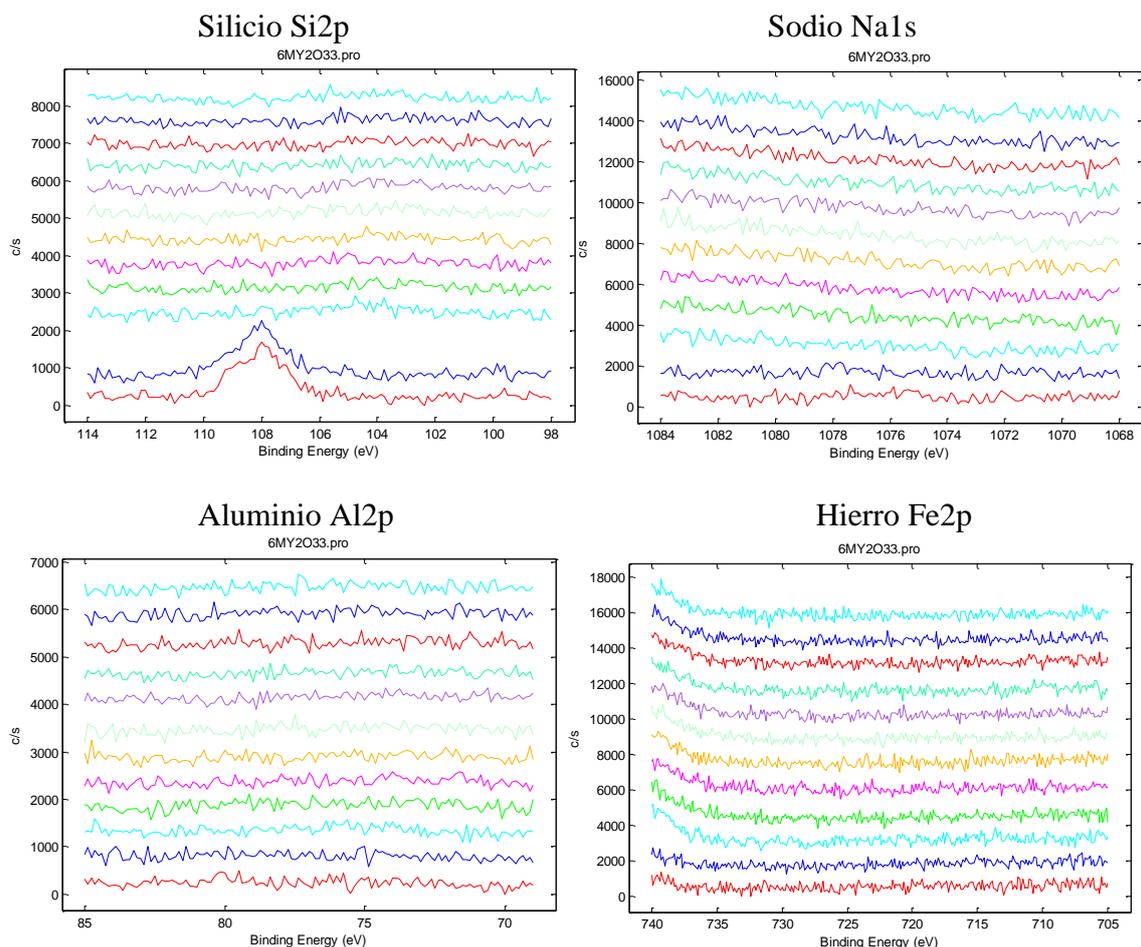


Figura 4.31: Detalle de los perfiles de los elementos químicos mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y_2O_3

La representación en 3D de los perfiles del Oxígeno y el Silicio es la que se detalla:

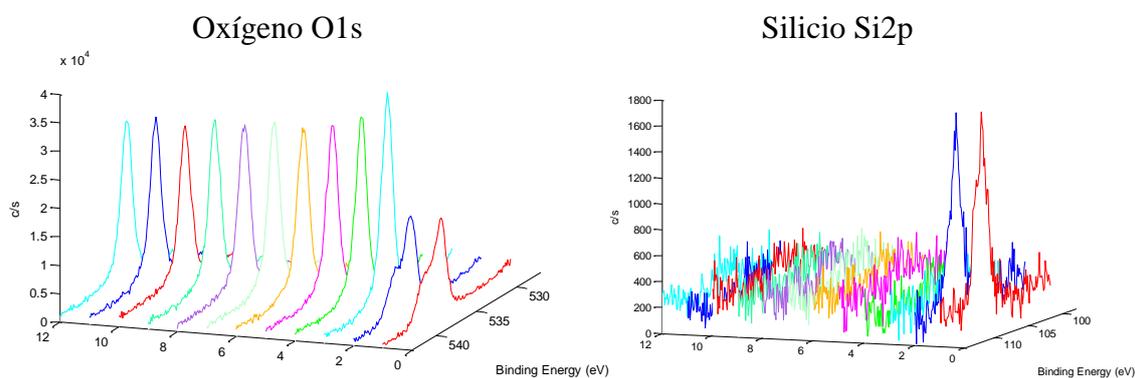


Figura 4.32: Perfiles 3D del Oxígeno y Silicio mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y_2O_3

Por último, se ha realizado una identificación de elementos en el fondo del cráter desbastado obteniendo el siguiente perfil.

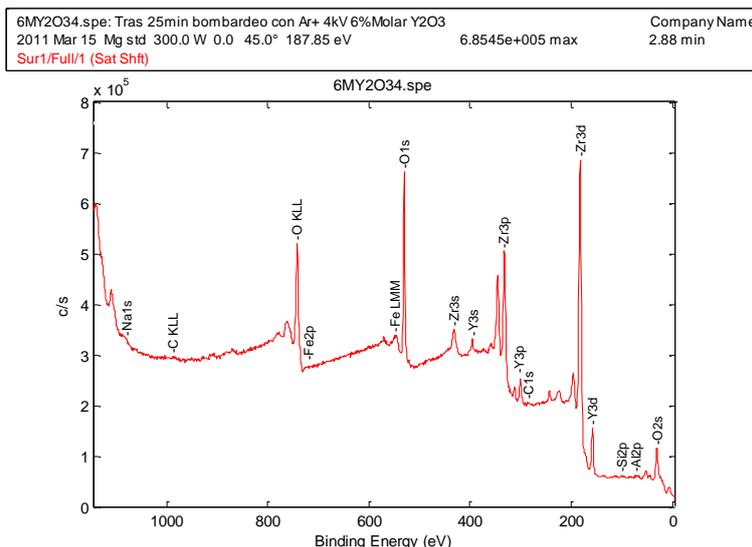


Figura 4.33: Identificación de elementos químicos en profundidad mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y_2O_3

La cuantificación de estos elementos en profundidad, así como el detalle del espectro de energía obtenido se exponen en la siguiente figura y en la tabla que sigue a continuación:

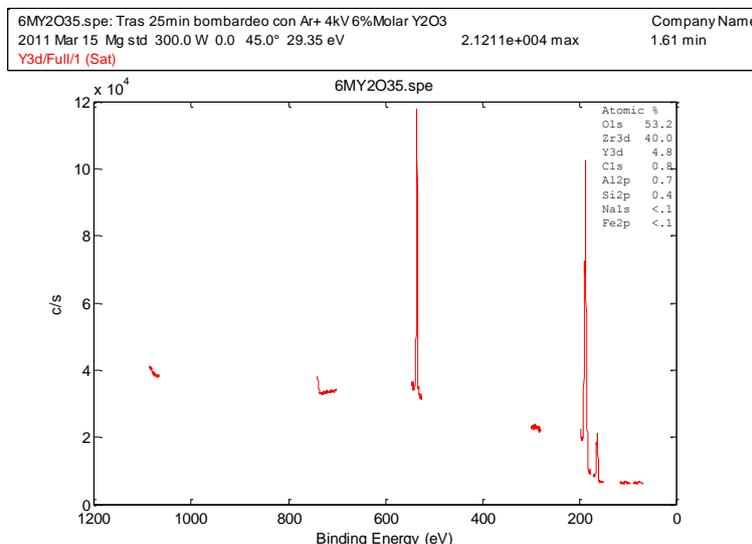


Figura 4.34: Cuantificación de elementos en profundidad mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y_2O_3

Tabla 4.20: Cuantificación de elementos en profundidad mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y_2O_3

O1s	C1s	Zr3d	Y3d	Si2p	Na1s	Al2p	Fe2p
53,200	0,800	40,000	4,800	0,400	<0,1	0,700	<0,1
53,200	0,000	40,000	4,800	0,400	0,000	0,700	0,000
53,683	0,000	40,363	4,844	0,404	0,000	0,706	0,000
Ratio Y_2/Zr			6,000				

El detalle de la banda de energía para cada electrón de valencia principal de cada elemento químico es el que se muestra a continuación.

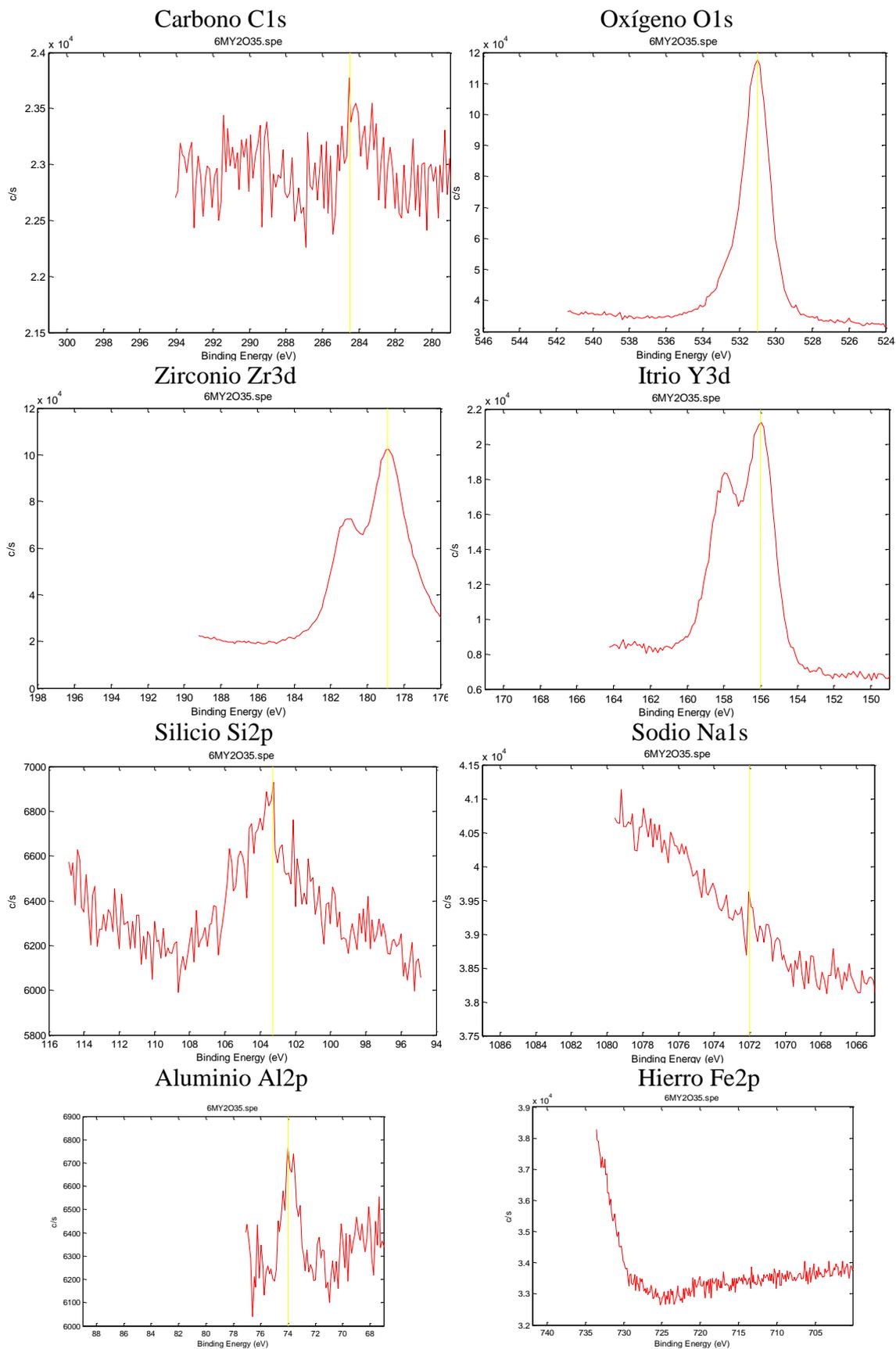


Figura 4.35: Detalle de las bandas de los elementos químicos en profundidad mediante XPS en pastillas al 6% molar de Y_2O_3

2.4.- ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL:

2.4.1.- Análisis sobre la superficie de las pastillas acabadas:

En relación a los análisis de Difracción de Rayos X realizados sobre la pastilla al 6% molar de Y_2O_3 , también se puede observar en la siguiente figura cómo el material es cristalino y está formado por una sola fase:

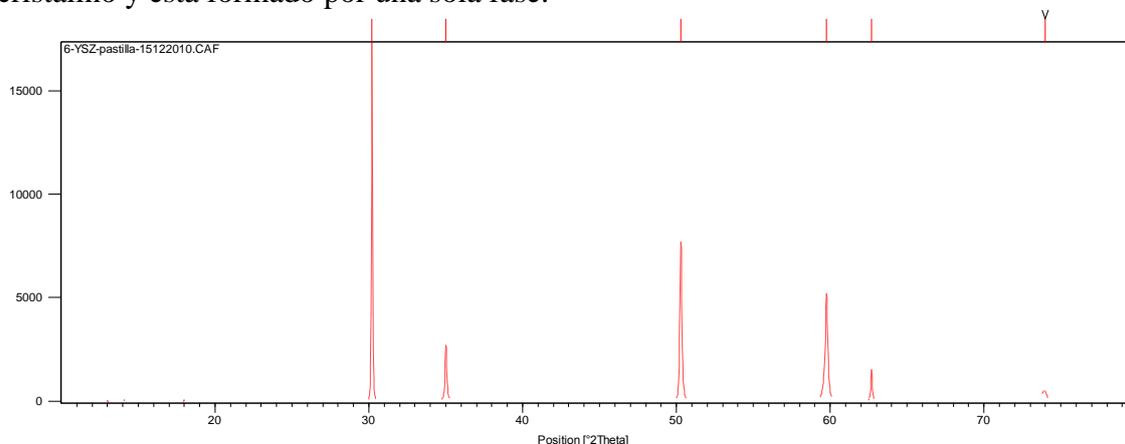


Figura 4.36: Difracción de Rayos X en pastillas al 6% molar de Y_2O_3

La difracción obtenida es muy parecida a la difracción de las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 , como se muestra en la siguiente figura:

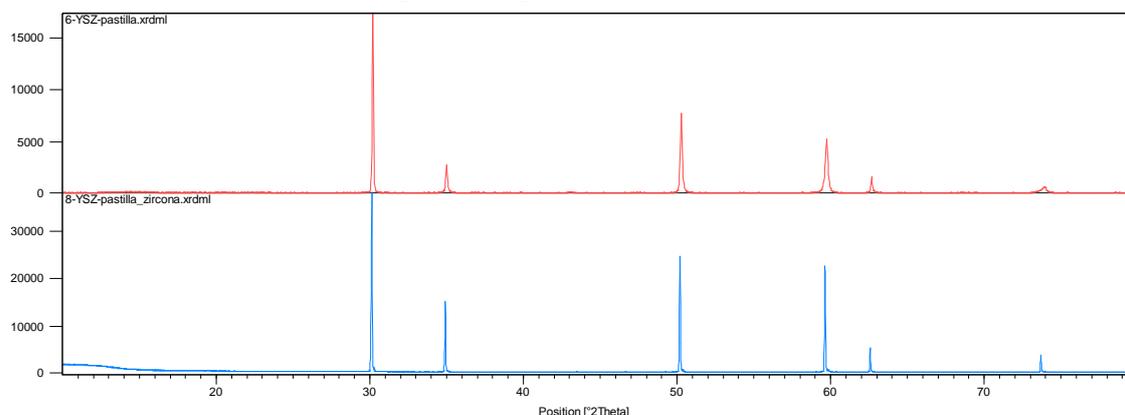


Figura 4.37: Comparativa de DRX de pastillas al 6% (rojo) y 8% (azul) molar de Y_2O_3

En esta figura se puede observar como primera diferencia entre ambas difracciones que la intensidad obtenida en la difracción de la pastilla al 8% molar de Y_2O_3 es mucho mayor, teniendo ésta una intensidad de más de 30.000 en el pico de máxima intensidad por una intensidad de 15.000 en la pastilla al 6% molar de Y_2O_3 . También se observa como la base de los picos en la pastilla al 6% molar de Y_2O_3 es ligeramente más ancha que en la pastilla al 8% molar de Y_2O_3 . Los picos de difracción están en ángulos similares en ambas pastillas, lo que hace suponer que puedan tener la misma estructura cristalina ambas pastillas. No obstante, como ya se ha descrito en el apartado anterior, existen varias cartas de difracción con una muy pequeña diferencia entre ellas y que representan fases cúbicas y tetragonales metaestables, por lo que se deben comparar los resultados de la difracción con los patrones relacionados en dichas cartas.

Las cartas de difracción que se han seleccionado para realizar el análisis han sido las cartas 30-1468, 82-1241, 82-1244, 82-1245 y 82-1246 que se van a comparar con el resultado de la difracción obtenida de la pastilla al 6% molar de Y_2O_3 . En la siguiente figura se solapan los patrones anteriormente indicados con la difracción realizada:

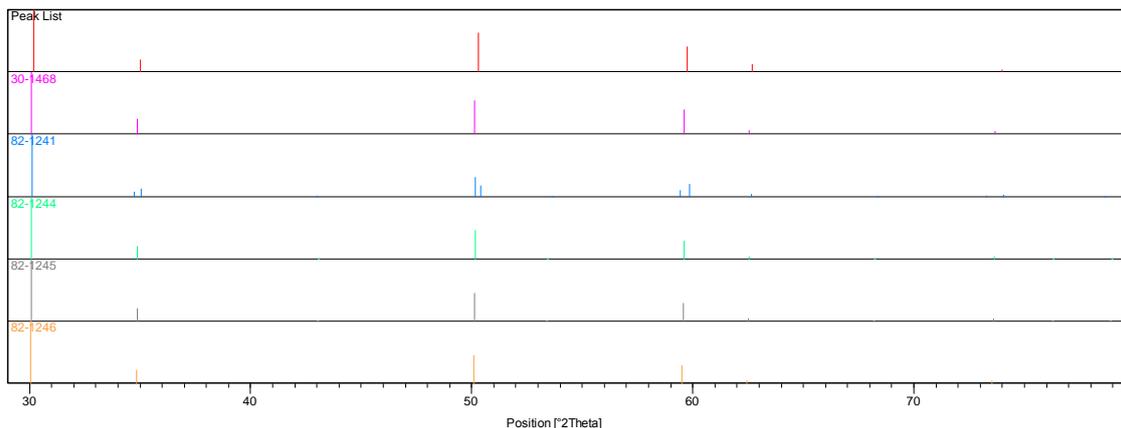


Figura 4.38: Comparación de la DRX de pastillas al 6% molar de Y_2O_3 (1º Diagrama) y los patrones 30-1468, 82-1241, 82-1244, 82-1245 y 82-1246

Actuando de la misma manera que en el apartado anterior, es decir, ajustando el pico de mayor intensidad con los patrones de las cartas antes indicadas y comparando la diferencia que se obtiene en los picos segundo y tercero con la difracción realizada, se va a estimar la carta que mejor se ajusta. El ajuste del pico de mayor intensidad con los patrones se expone en la siguiente doble figura:

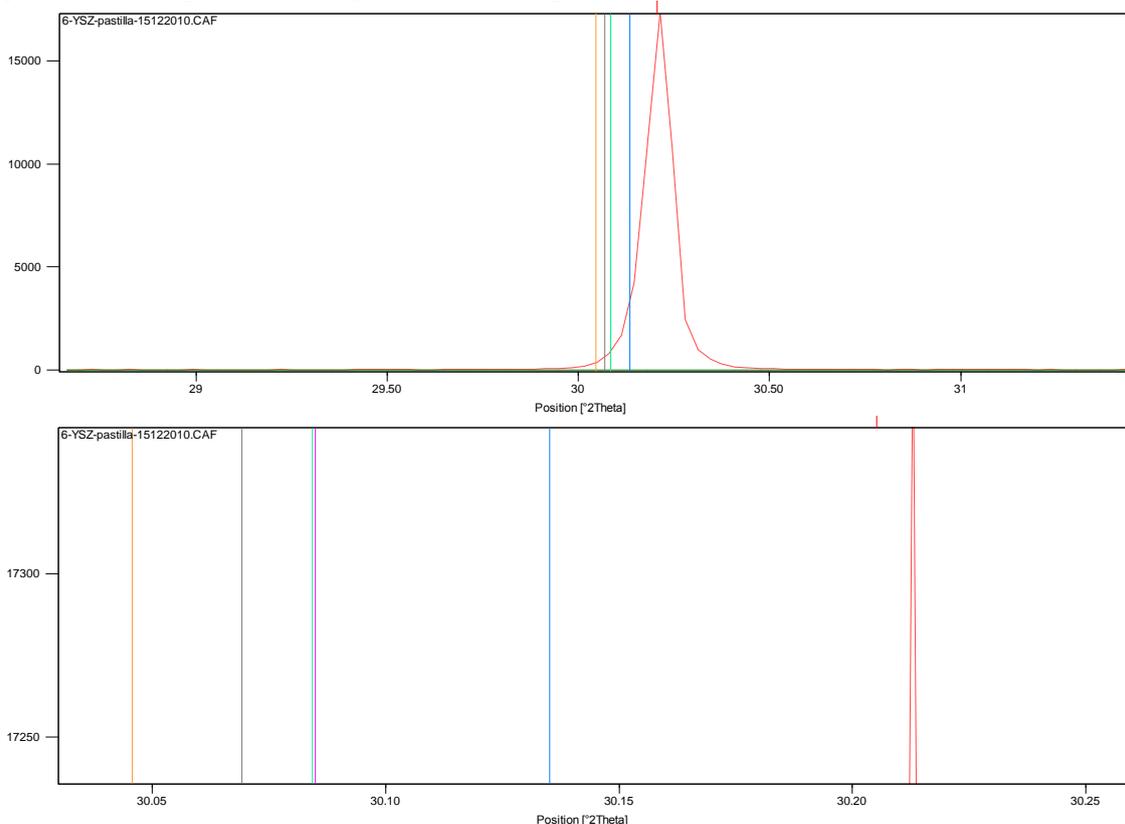


Figura 4.39: Detalle del pico de máxima intensidad de la DRX de pastillas al 6% molar de Y_2O_3

Una vez se ha ajustado el pico de mayor intensidad, se observan los picos segundo y tercero tal y como lo reflejan las siguientes figuras:

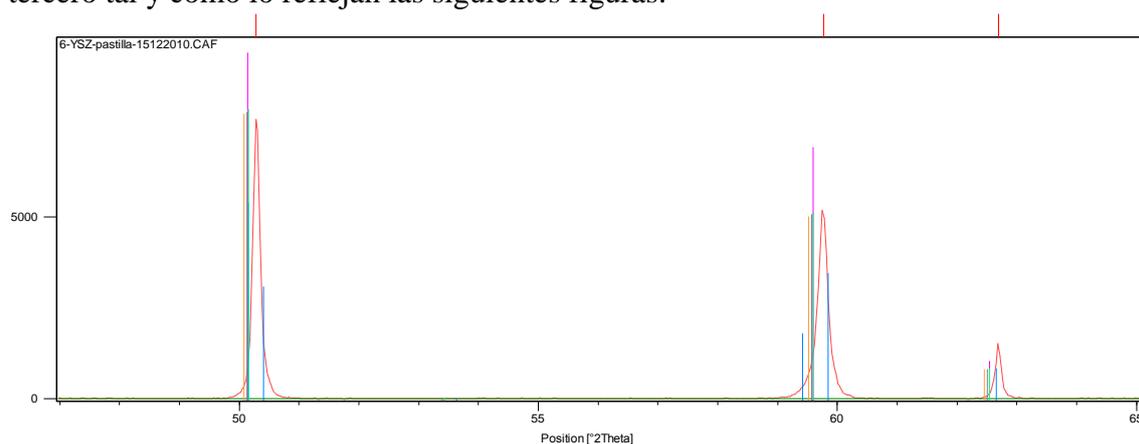


Figura 4.40: Segundo y tercer pico de la DRX de pastillas al 6% molar de Y_2O_3

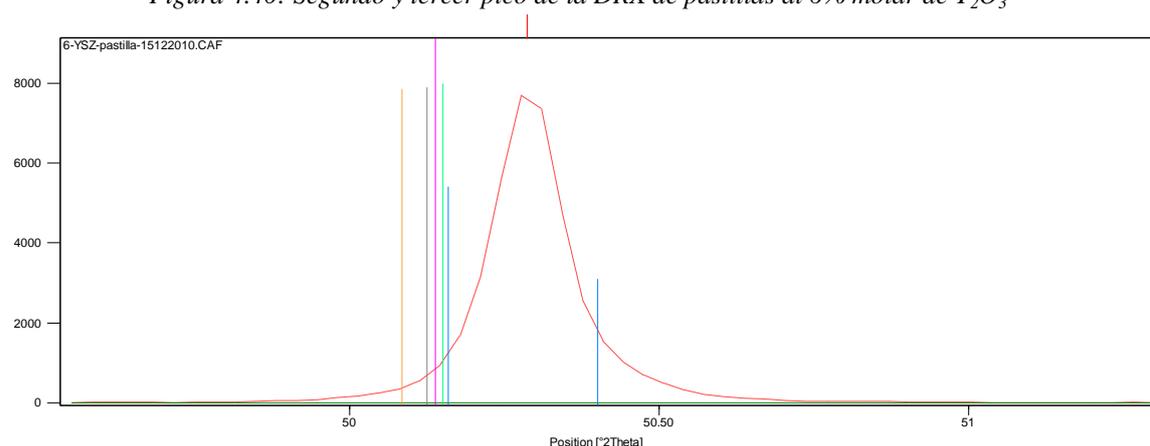


Figura 4.41: Segundo pico de la DRX de pastillas al 6% molar de Y_2O_3

De la observación de las dos figuras anteriores se presume como conclusión que el patrón que mejor ajusta a la pastilla al 6% molar de Y_2O_3 puede ser cualquiera de las cartas 82-1241, 82-1244, 82-1245 ó 82-1246. La carta 82-1241 posee un desdoble de la difracción en el segundo y tercer pico de mayor intensidad representados en la figura 4.40 y no es posible discriminar en la difracción realizada si existe o no ese desdoble, por lo que será en el refinamiento Rietveld en donde se analice su ajuste. Una vez ajustado el primer pico, se observa que la carta 30-1468 de la Circona cúbica estabilizada tiene un desfase de intensidades en los picos segundo y tercero, ya que se obtiene que el patrón posee una intensidad mayor que el resto y que la propia difracción obtenida.

En este caso no se puede asegurar con este análisis la estructura cristalina del material, ya que la diferencia entre difracción y patrones es muy pequeña. Por tanto, se va a realizar un refinamiento mediante el método Rietveld con las mismas características que en el apartado anterior para definir la fase cristalina de la pastilla.

2.4.2.- Análisis de polvo molido de las pastillas acabadas:

El polvo obtenido de la molienda de la pastilla al 6% molar de Y_2O_3 se ha analizado también mediante difracción, dando el siguiente diagrama:

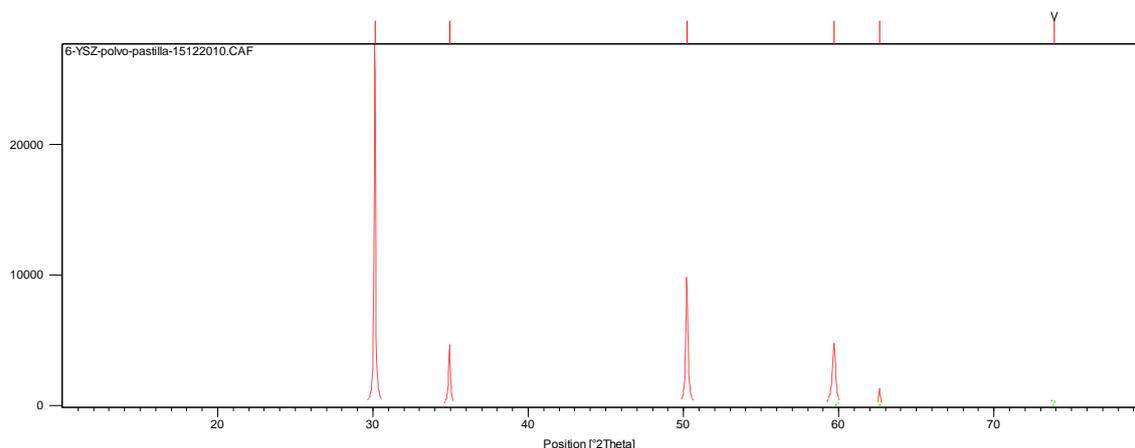


Figura 4.42: Difracción de Rayos X de polvo de pastilla al 6% molar de Y_2O_3

Si se compara esta difracción con la obtenida en la pastilla se puede comprobar fácilmente como aun siendo ambas cristalinas y con los mismos picos de difracción, en la difracción del polvo de la pastilla las bases de los picos de difracción son más anchas que en el caso de la pastilla. Esto indica que no se ha generado un cambio de fase en el molturado ya que se mantienen los mismos picos, pero sí que se ha generado cierta cantidad de material amorfo en el proceso de molturación, efecto también lógico del propio proceso de molturación y similar al producido en las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 . En la siguiente figura se establece la comparativa de la difracción en la pastilla y en el polvo de pastilla para la Circona al 6% molar de Y_2O_3 .

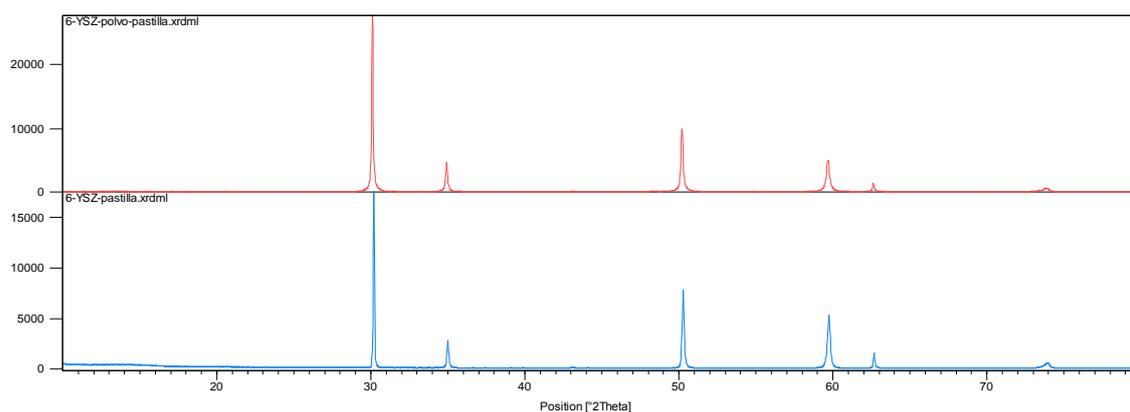


Figura 4.43: Comparativa de DRX de polvo de pastilla y pastilla al 6% molar de Y_2O_3

Sin embargo, y a diferencia de lo que ocurría en la Circona al 8% molar de Y_2O_3 la intensidad del pico de máxima es mayor en el polvo de la pastilla que en la propia pastilla. Esto puede ser debido a que la superficie observada en la pastilla pueda haber contenido una zona con una cantidad mayor de bordes de grano o bien hubiera alguna parte de la zona de detección que no generara una buena respuesta.

2.4.3.- Análisis del polvo original suministrado por el fabricante:

Finalmente, también se ha analizado el polvo enviado por el fabricante. En la siguiente figura se observa su difracción:

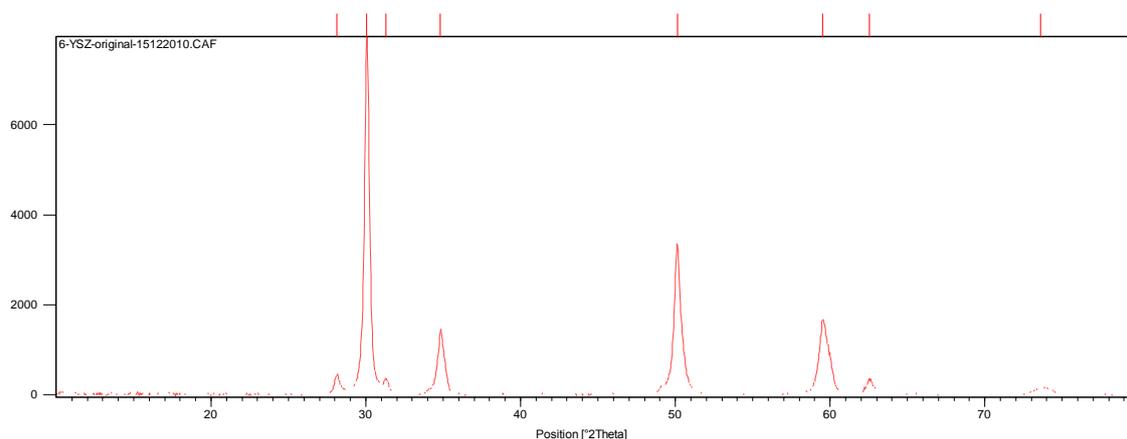


Figura 4.44: Difracción de Rayos X del polvo original al 6% molar de Y_2O_3

En esta difracción se observan picos diferentes a los obtenidos en la pastilla y en el polvo de la pastilla. Para ello, en primer lugar se van a comparar las tres difracciones realizadas, esto es, al polvo original, a la pastilla y al polvo de pastilla con el objeto de ver las similitudes que existen entre ellas.

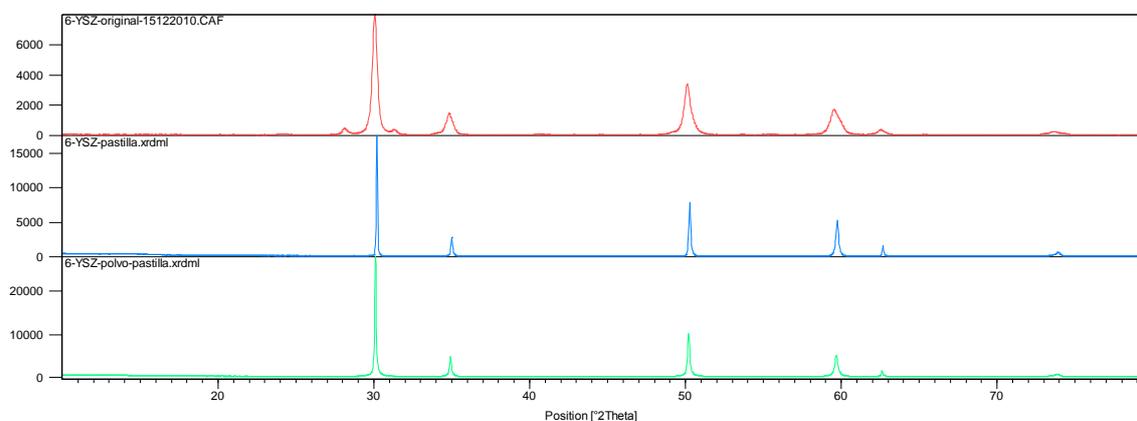


Figura 4.45: Comparativa de las tres difracciones de Rayos X al 6% molar de Y_2O_3

En la figura 4.45 se puede observar como la difracción del polvo original tiene por un lado los mismos picos que tiene la pastilla y el polvo de pastilla, y estos picos son más anchos en el polvo original que en las otras dos difracciones, indicando que el polvo original suministrado por el fabricante, el cual está compuesto por agregados nanocrystalinos, contiene un mayor porcentaje de material amorfo que en la pastilla que se ha preparado para el estudio de difusión. Estos picos comunes a las tres difracciones se pueden identificar con cualquiera de las cartas PDF que se han utilizado para identificar la pastilla, ya que la diferencia entre esas cartas es mínima pudiendo ser cualquiera de ellas, hecho que se determinará mediante la técnica Rietveld.

El resto de picos que aparecen en el polvo original pertenece a otra fase cristalina que hay que identificar.

Identificando por ejemplo el polvo original al 6% molar de Y_2O_3 con la carta 82-1244 el resultado es el siguiente:

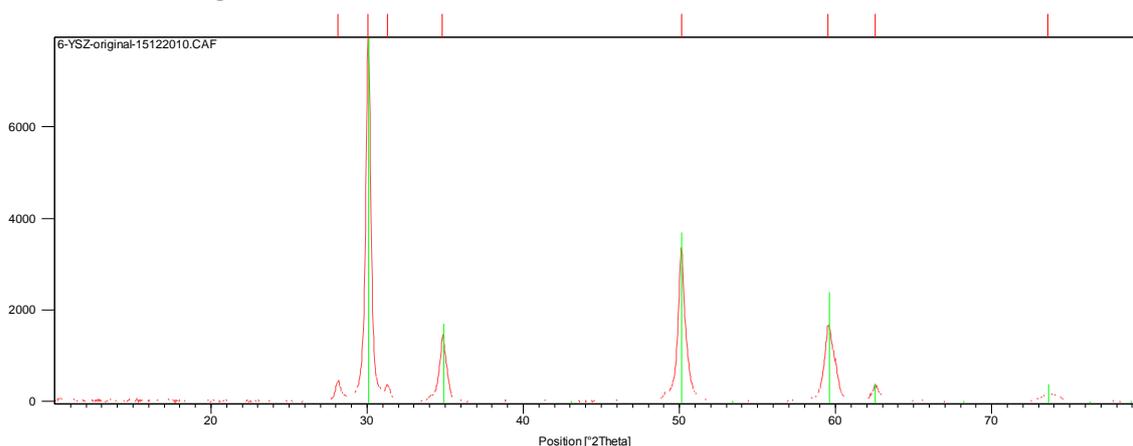


Figura 4.46: Comparativa de la DRX de polvo original al 6% molar de Y_2O_3 con la carta 82-1244

Se observan dos picos en torno a $2\cdot\theta=28^\circ$ y $2\cdot\theta=31.5^\circ$ que no están identificados con la carta 82-1244, los cuales pueden ser de la fase monoclinica, ya que esta fase es una de las fases posibles de la Circona. Para verificar este hecho se compara la difracción del polvo original con la carta 37-1484 perteneciente a la Circona monoclinica, tal y como se puede observar en la figura 4.47.

En la carta 37-1484, la intensidad máxima se obtiene en $2\cdot\theta=28,2^\circ$ y la segunda mayor en torno a los $2\cdot\theta=31,5^\circ$, que tiene una intensidad del 70% respecto a la intensidad máxima. Estos picos de la carta 37-1484 concuerdan bien con el resultado obtenido en la difracción del polvo original, pudiendo asimilar una parte del volumen del polvo original suministrado por el fabricante a la fase de Circona monoclinica según la mencionada carta, tal y como se observa en la siguiente figura.

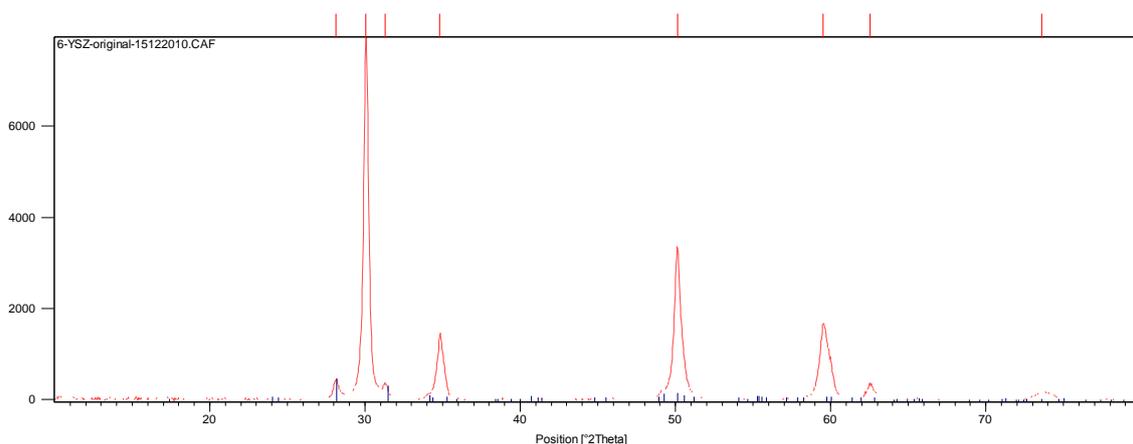


Figura 4.47: Comparativa de la DRX de polvo original al 6% molar de Y_2O_3 con la carta 37-1484

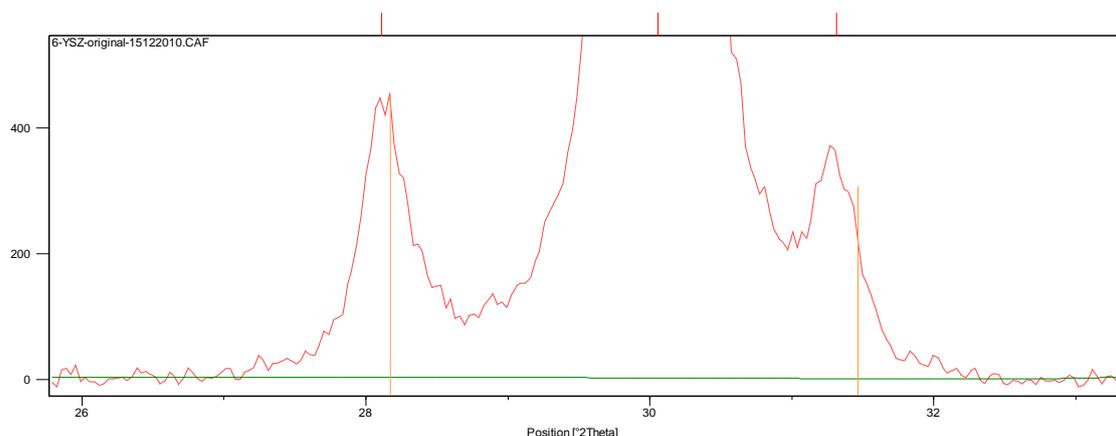


Figura 4.48: Picos del polvo original al 6% molar de Y_2O_3 que no pertenecen a la carta 82-1244 y coinciden con los de máxima intensidad de la carta 37-1484

Además de lo anterior, al haber en el polvo dos fases cristalinas, se puede hacer un cálculo aproximado del porcentaje de cada fase que compone el material. Lógicamente, si fuera necesario conocer el porcentaje exacto se realizaría un análisis de Difracción de Rayos X de tipo Rietveld, siendo innecesario en nuestro caso un análisis de estas características.

Lo que sí se ha realizado es un análisis cuantitativo de ambas fases cristalinas para tener una idea del porcentaje de cada fase en el polvo original. Mediante el Software XPERT High Score Plus® se puede realizar dicho análisis utilizando las siguientes cartas de difracción:

- Para la fase tetragonal se utiliza la carta 82-1244 cuyo pico de máxima intensidad se encuentra en $2\cdot\theta=30,05^\circ$.
- Para la fase monoclinica se utiliza la carta 37-1484 cuyo pico de máxima intensidad se encuentra en $2\cdot\theta=28,1^\circ$.
- El resultado del análisis cuantitativo se puede observar en la figura 4.49 siendo el porcentaje de fase monoclinica de 12,10%, y el resto -87,90%- es fase tetragonal. Lógicamente, este resultado se ha obtenido utilizando las dos cartas antes mencionadas, pudiendo variar el resultado en función de que se estime qué carta es la que mejor se ajusta al perfil de difracción obtenido.

En la figura 4.49 se detalla el análisis cuantitativo de las fases tetragonal y monoclinica presentes en el polvo original suministrado por el fabricante así como el porcentaje de cada una de dichas fases.

Para saber de manera concluyente de qué fase o fases cristalinas está compuesto el material, bien sea el polvo original, la pastilla o el polvo obtenido de la molienda de la pastilla, se debe recurrir a la técnica de Difracción de Rayos X mediante un análisis Rietveld, análisis que sólo se va a realizar para las pastillas finales.

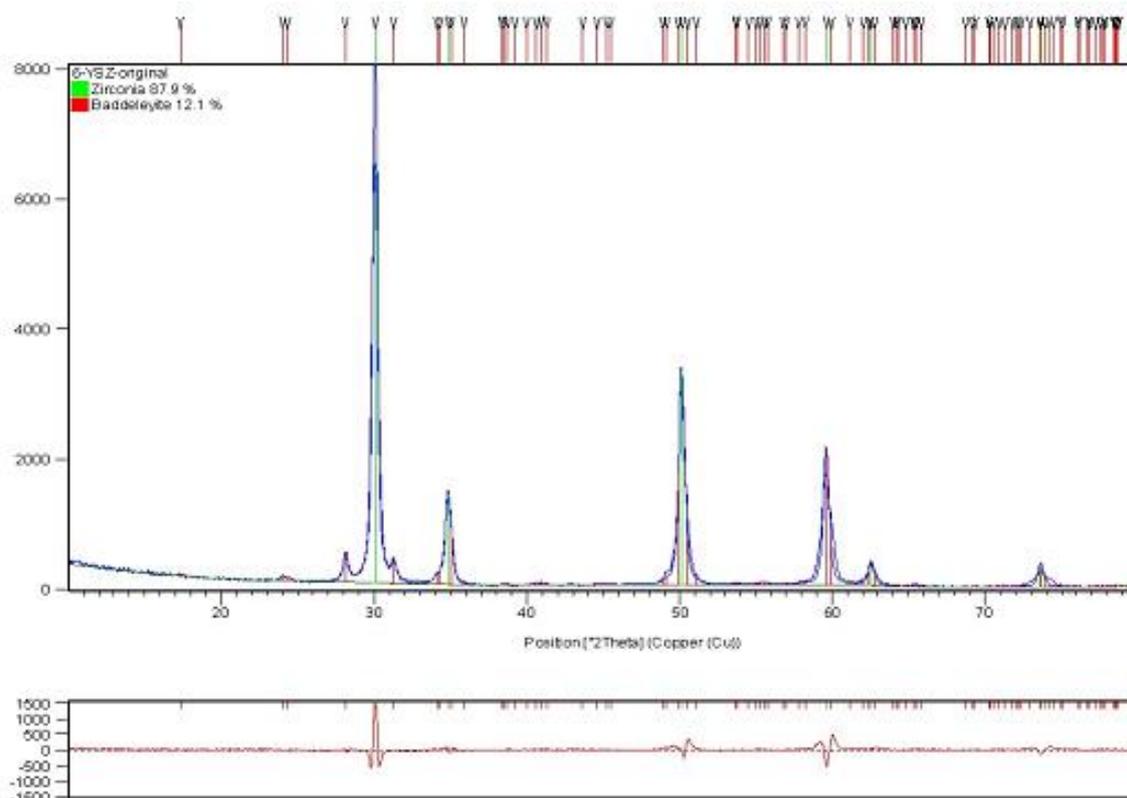


Figura 4.49: Análisis Cuantitativo de polvo original al 6% molar de Y_2O_3

2.4.4.- Análisis Rietveld de las pastillas acabadas:

En relación con el análisis Rietveld, en primer lugar se debe considerar una particularidad entre los Diagramas de Difracción de la Circona tetragonal $t\text{-ZrO}_2$, la Circona tetragonal metaestable tipo $t'\text{-ZrO}_2$ y la Circona tetragonal metaestable tipo $t''\text{-ZrO}_2$. La particularidad que diferencia las dos primeras Circonas ($t\text{-ZrO}_2$ y $t'\text{-ZrO}_2$) de la Circona tetragonal metaestable tipo $t''\text{-ZrO}_2$ así como de la Circona cúbica es que esas dos primeras Circonas desdoblan la difracción que se produce entre los ángulos $2\cdot\theta=70^\circ$ y $2\cdot\theta=75^\circ$ en dos picos, mientras que la Circona tetragonal metaestable tipo $t''\text{-ZrO}_2$ y la Circona cúbica no producen ese desdoblamiento.

Por tanto, se debe analizar la difracción en ese tramo de ángulos para descartar la posibilidad de que la Circona tetragonal $t\text{-ZrO}_2$ o la Circona tetragonal metaestable tipo $t'\text{-ZrO}_2$ sean candidatas para el refinamiento Rietveld.

En la siguiente figura se detalla el tramo entre los ángulos $2\cdot\theta=73^\circ$ y $2\cdot\theta=75^\circ$ para observar dicho desdoblamiento, tanto en la Circona estabilizada al 8% molar de Y_2O_3 como en la Circona al 6% molar.

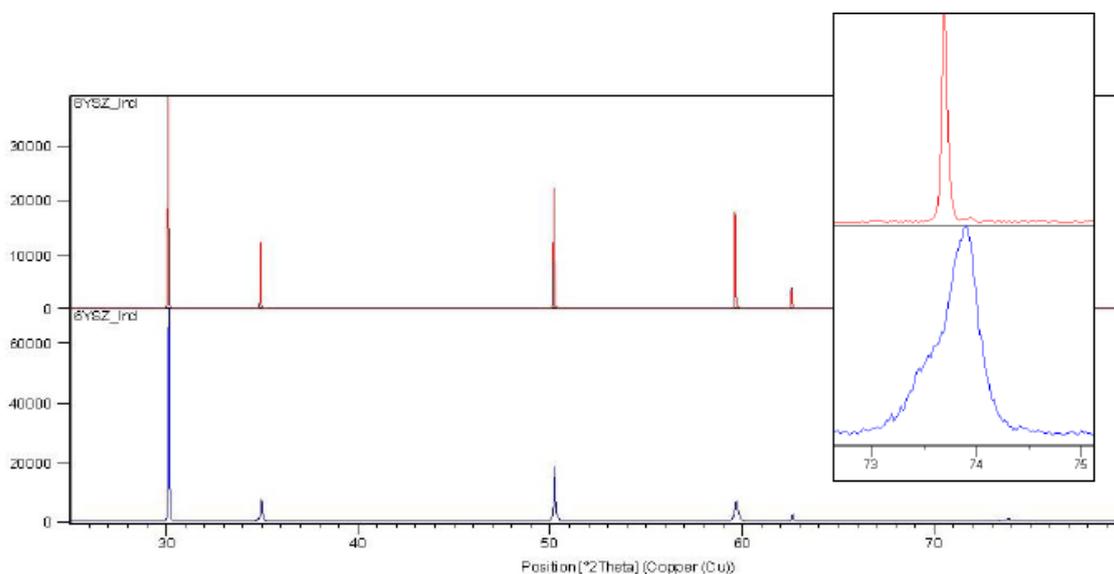


Figura 4.50: Detalle del pico de Difracción entre 70 y 75° para pastillas al 8% y 6% molar de Y_2O_3

De la figura anterior se deduce que existe tal desdoblamiento en la Circona al 6% molar de Y_2O_3 , hecho que no se produce en la Circona al 8% molar de Y_2O_3 .

Por tanto, a diferencia de la Circona estabilizada al 8% molar de Y_2O_3 , para la Circona al 6% molar de Y_2O_3 la posibilidad es que sea una Circona tetragonal t- ZrO_2 o una Circona tetragonal metaestable tipo t'- ZrO_2 . Para verificar la fase cristalina que compone la red de este material se va a analizar el refinamiento realizado a la Difracción mediante el método Rietveld.

En la siguiente figura se pueden observar los picos de difracción de la Circona al 6% molar de Y_2O_3 y la Circona al 8% molar de Y_2O_3 junto con los picos que se generan en las cartas 82-1241 (tetragonal t- ZrO_2) representado en azul, 82-1242 (tetragonal metaestable t'- ZrO_2) en verde y 82-1246 (cúbica c- ZrO_2) en rosa.

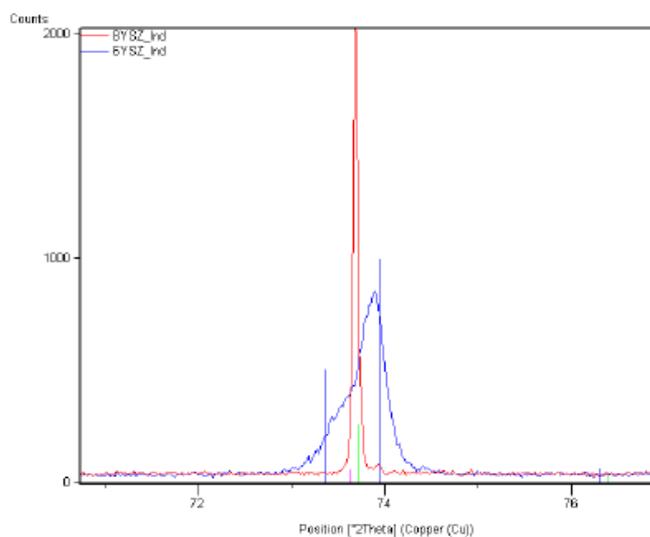


Figura 4.51: Comparación del pico de Difracción entre 70 y 75° de las pastillas al 8% y 6% molar de Y_2O_3 con los patrones 82-1241, 82-1242 y 82-1246

Para el refinamiento Rietveld se han utilizado las siguientes cartas de difracción:

- Carta 82-1241, que recoge la difracción de una Circona tetragonal al 6% molar de Y_2O_3 con unos parámetros de red de $a=b=3,6228\text{\AA}$ y $c=5,1575\text{\AA}$.
- Carta 82-1242 (ICDD 075310), que recoge la difracción de una Circona tetragonal metaestable (t' - ZrO_2) al 6% molar de Y_2O_3 con unos parámetros de red de $a=b=3,6228\text{\AA}$ y $c=5,1575\text{\AA}$.
- Carta 82-1246 (ICDD 075316), que recoge la difracción de una Circona cúbica al 10% molar de Y_2O_3 con un parámetro de red de $a=5,1473\text{\AA}$.

Al realizar el ajuste se comprueba como la carta 82-1246 en el resultado del análisis Rietveld diverge y por tanto no se va a considerar esta carta para el cálculo del factor de desacuerdo, quedando descartada una estructura de Circona cúbica.

En la siguiente figura se observa el resultado del refinamiento con la carta 82-1241:

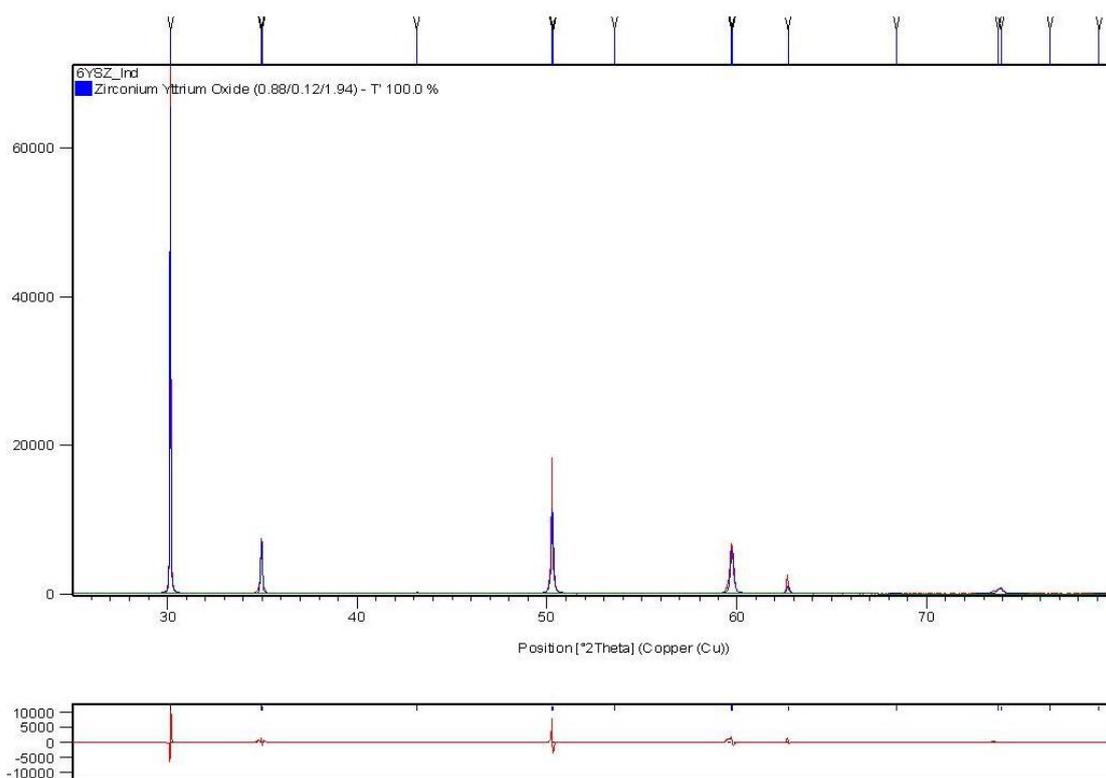


Figura 4.52: Comparación de la Difracción de la pastilla al 6% molar de Y_2O_3 con el patrón 82-1241

De esta figura se puede observar como el desacuerdo del patrón con la carta 82-1241 es muy bajo. En el refinamiento con la carta 82-1242 los resultados que se obtienen son muy similares a los obtenidos con la carta 82-1241, existiendo también un desacuerdo entre la difracción y el patrón muy bajo. En la siguiente figura se observa el resultado del refinamiento con la carta 82-1242.

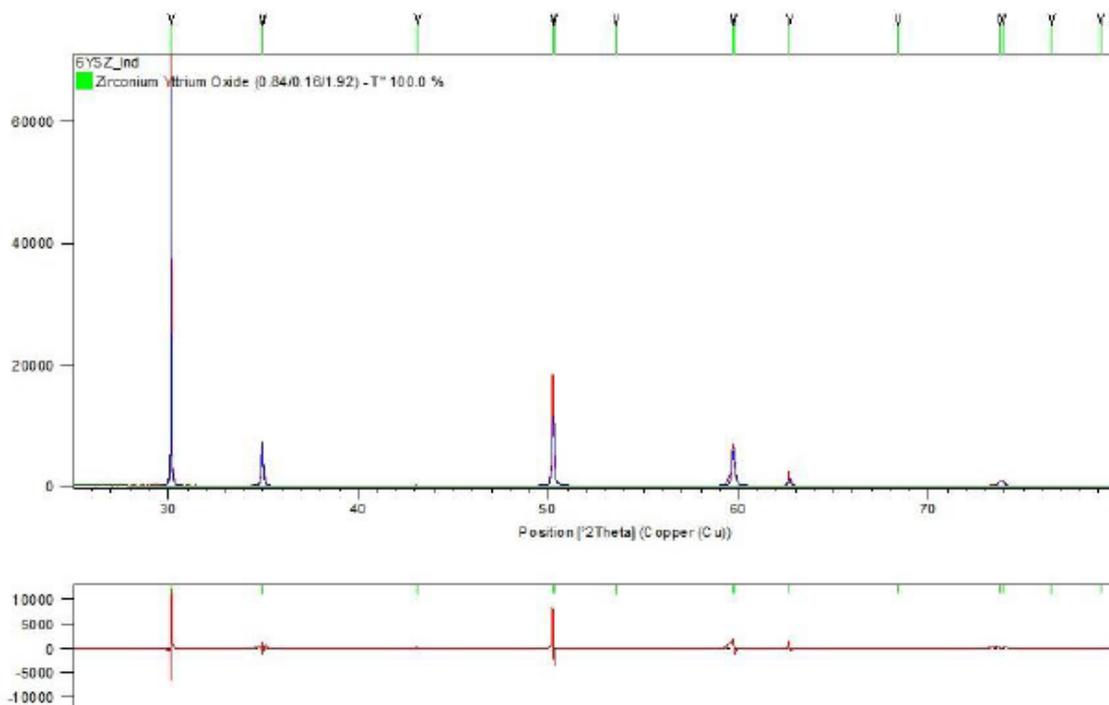


Figura 4.53: Comparación de la Difracción de la pastilla al 6% molar de Y_2O_3 con el patrón 82-1242

Con el cálculo realizado de estas dos cartas se obtienen los siguientes factores de desacuerdo:

- Para la carta 82-1241, el factor de desacuerdo es $R_{wp}=5,35\%$.
- Para la carta 82-1242, el factor de desacuerdo es $R_{wp}=5,55\%$.

La carta que más se ajusta es la carta 82-1241. Con esta carta, en el análisis Rietveld se llegan a los siguientes ajustes de celda unidad:

- $a(\text{Å})=b(\text{Å})=3,6248$
- $c(\text{Å})=5,1341$
- $\alpha= \beta= \gamma=90^\circ$
- Volumen Celda unidad (10^6 pm^3)= 67,45844

Por tanto, se puede concluir que la estructura de la Circona al 6% molar de Y_2O_3 es de tipo tetragonal, que es la que menor factor de desacuerdo obtiene comparado con el tipo t'- ZrO_2 . No obstante, la diferencia en el factor de desacuerdo es muy pequeña entre ambas cartas.

CAPÍTULO 5:

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

1.- RESUMEN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS:

En el capítulo anterior se han detallado todos los resultados obtenidos, los cuales se resumen a continuación para realizar la discusión de los mismos en los próximos apartados.

CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA:

En la siguiente tabla se resumen los datos de la caracterización morfológica efectuada al material, por una parte al material recién sinterizado y por otra parte al material acabado.

Tabla 5.1: Resumen de la Caracterización Morfológica

Características	Pastillas al 8% Molar de Y_2O_3	Pastillas al 6% Molar de Y_2O_3
Densidad de Sinterizado	98,695% (5,96 g/cm ³)	99,9132% (5,98 g/cm ³)
Tamaño de Grano Sinterizado (μm)	1,73	1,37
Densidad Final	99,671% (5,96 g/cm ³)	99,95% (5,98 g/cm ³)
Tamaño de Grano Final (μm)	5,988	5,823
Desviación Típica σ	1,36	1,71
Rugosidad superficial RMS (μm)	24-29	24-29
Profundidad media en Borde de Grano (nm)	90-100	90-100
Separación entre Granos a esa profundidad (nm)	75	75

Además de lo indicado en la tabla anterior, se pueden enumerar también las siguientes características observadas en las pastillas, comunes a las pastillas al 8 y al 6% molar de Y_2O_3 :

- El aspecto superficial de las pastillas acabadas es homogéneo, está libre de poros y grietas.
- La microestructura del material es cristalina en su totalidad, pudiéndose observar granos poligonales.
- Se observa una recristalización en todo el material debido al crecimiento de grano que ha experimentado en el proceso de recocido de crecimiento de grano utilizado.
- Se han analizado los frentes de crecimiento de grano en las pastillas acabadas, así como su velocidad de crecimiento, observando cómo estos frentes hubieran podido generar granos de mayor tamaño si el proceso de recocido hubiera continuado.
- El material acabado está exento de precipitados y segundas fases en borde de grano.

CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL:

En el capítulo anterior se han mostrado una serie de tablas relativas a las composiciones químicas obtenidas durante las pruebas de EDX y XPS realizadas sobre las pastillas al 8 y al 6% molar de Y_2O_3 . Los resultados obtenidos sirven de base para la discusión que se realiza en el apartado 3 de este capítulo.

A continuación se exponen las tablas que resumen los resultados obtenidos en el capítulo anterior.

Tabla 5.2: Resumen de la Caracterización Composicional de Itrio

Características	Pastillas al 8% Molar de Y_2O_3	Pastillas al 6% Molar de Y_2O_3
Ratio Y_2/Zr Material Base	7,90% molar	5,92% molar
Ratio Y_2/Zr EDX en Centro de Grano	7,64% molar	5,27% molar
Ratio Y_2/Zr EDX en Punto Triple	8,00% molar	5,18% molar
Ratio Y_2/Zr EDX en Línea de Borde de Grano	7,65% molar	5,29% molar
Ratio Y_2/Zr EDX en Línea del Centro al Borde de Grano	7,65% molar	5,14% molar
Ratio Y_2/Zr Superficial (XPS)	9,48% molar	7,099% molar
Ratio Y_2/Zr Interior (XPS)	7,865% molar	6,00% molar

Tabla 5.3: Resumen de la Caracterización Composicional de Hafnio

Características	Pastillas al 8% Molar de Y_2O_3	Pastillas al 6% Molar de Y_2O_3
Ratio Hf/Zr EDX en Centro de Grano	1,51% molar	1,44% molar
Ratio Hf/Zr EDX en Punto Triple	1,68% molar	1,24% molar
Ratio Hf/Zr EDX en Línea de Borde de Grano	1,66% molar	1,61% molar
Ratio Hf/Zr EDX en Línea del Centro al Borde de Grano	1,28% molar	1,62% molar

En la siguiente tabla se comparan los valores de las impurezas en los centros de grano, puntos triples y borde de grano, para pastillas al 8% molar de Y_2O_3 :

Tabla 5.4: Impurezas detectadas mediante EDX en pastillas al 8% molar de Y_2O_3

Impureza (%molar)	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
Centros de Grano	0,00	0,13	0,62	0,04	0,00	0,08	0,17
Puntos Triples	0,23	0,11	0,43	0,03	0,00	0,14	0,11
Borde de Grano	0,16	0,32	0,14	0,00	0,18	0,16	0,04

En relación a las concentraciones de impurezas para las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 se resume en la siguiente tabla los resultados obtenidos:

Tabla 5.5: Impurezas detectadas mediante EDX en pastillas al 6% molar de Y_2O_3

Impureza (%molar)	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
Centros de Grano	0,00	0,45	0,57	0,00	0,07	0,00	0,00
Puntos Triples	0,20	0,25	0,35	0,03	0,00	0,09	0,23
Borde de Grano	0,12	0,40	0,53	0,04	0,07	0,00	0,26

CARACTERIZACIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS:

Finalmente, además de la caracterización morfológica y composicional de las pastillas obtenidas, se ha realizado un análisis de las fases cristalinas de cada una de las dos pastillas realizadas.

Como resumen de los resultados obtenidos en el capítulo anterior en cuanto a la caracterización de las fases cristalinas, se exponen en la siguiente tabla.

Tabla 5.6: Resultados de la Caracterización de las Fases Cristalinas

Polvo del fabricante	Pastillas al 8% Molar de Y₂O₃	Pastillas al 6% Molar de Y₂O₃
Tipo de estructura	Cristalina Monofásica	Cristalina Bifásica
Intensidad pico máximo	6.000	6.000
Estructura cristalina	Tetragonal metaestable	87,90% Tetragonal metaestable + 12,10% Monoclínica
Carta PDF	82-1244	82-1244 y 37-1484
Polvo de Pastillas acabadas	Pastillas al 8% Molar de Y₂O₃	Pastillas al 6% Molar de Y₂O₃
Tipo de estructura	Cristalina Monofásica	Cristalina Monofásica
Intensidad pico máximo	20.000	20.000
Estructura cristalina	Cúbica	Similar a la pastilla acabada
Carta PDF	30-1468	Similar a la pastilla acabada
Pastillas acabadas	Pastillas al 8% Molar de Y₂O₃	Pastillas al 6% Molar de Y₂O₃
Tipo de estructura	Cristalina Monofásica	Cristalina Monofásica
Intensidad pico máximo	30.000	15.000
Estructura cristalina	Cúbica	Tetragonal (Análisis del desdoblamiento de pico entre 70 y 75°)
Carta PDF	30-1468	Determinada mediante Rietveld
Refinamiento Rietveld	Pastillas al 8% Molar de Y₂O₃	Pastillas al 6% Molar de Y₂O₃
Estructura cristalina	Cúbica	Tetragonal
Carta PDF	82-1246 (similar a la carta 30-1468, no es posible realizarlo con la carta 30-1468)	82-1241
Factor de desacuerdo mínimo R _{WP}	3,34%	5,35%
Parámetros de red	a(Å)=b(Å)=c(Å)=5,14048 α= β= γ=90°	a(Å)=b(Å)=3,6248; c(Å)=5,1341 α= β= γ=90°
Vol. Celda Unidad (10 ⁶ pm ³)	135,8349	67,45844

Además de los datos expuestos en la tabla anterior, se pueden enumerar también las siguientes características observadas para las pastillas al 8 y al 6% molar de Y₂O₃:

- En las pastillas acabadas se observa una estructura cristalina en ambos casos, con picos bien definidos y sin ruido de fondo. No obstante, en las pastillas la 8% molar la intensidad de pico es mayor y los picos son más estrechos que en las pastillas la 6% molar.
- En relación con el polvo resultante de la molturación de las pastillas acabadas, muestran los mismos resultados de difracción que las pastillas acabadas, si bien los picos son más anchos y menos intensos debido a la introducción de

partículas de menor cristalinidad por el propio proceso de molturación. No obstante, no se produce transformación de fase alguna en este proceso.

- El análisis de difracción del polvo suministrado por el fabricante para las pastillas al 8% molar da un material monofásico con una estructura tetragonal metaestable. Sin embargo, en el polvo al 6% molar se observa un material bifásico, compuesto por Circona tetragonal y Circona monoclinica.

2.- DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA.

Para poder obtener un material final, en este caso en forma de pastillas cilíndricas, se debe partir de una materia prima homogénea y definir un proceso de fabricación que genere un material con las características deseadas. El proceso de obtención de las pastillas ha seguido la siguiente secuencia de ejecución:

1. Prensado Uniaxial.
2. Sinterizado a 1.450°C durante 6 horas.
3. Pulido Superficial.
4. Limpieza.
5. Secado al Vacío.
6. Recocido de Crecimiento de Grano a 1.600°C durante 24 horas.

En el proceso de prensado uniaxial realizado se han obtenido pastillas con un 50% de la densidad teórica del material, las cuales tienen un espesor de 1,85 mm en el caso de pastillas al 6% molar de Y_2O_3 y de 1,9 mm para pastillas al 8% molar de Y_2O_3 , ambas con un diámetro de 13 mm. Para ello, tal y como se indica en el capítulo 3, la masa de materia prima utilizada por cada pastilla es de 0,75 g. lo que hace que con las dimensiones indicadas se obtenga una densidad verde de 3.054 g/cm³ y de 2.973 g/cm³ respectivamente. Esta densidad supone un 51,07% de la densidad teórica para una pastilla al 6% molar de Y_2O_3 ($\rho=5.98$ g/cm³) y un 49,88% para la ejecución al 8% molar de Y_2O_3 ($\rho=5.96$ g/cm³), valores que concuerdan con los resultados de densidad verde que obtienen otros autores [328, 329].

Un buen valor de densidad verde implica un mejor empaquetamiento del material y una menor disminución de volumen o contracción de la pastilla durante el sinterizado [330]. La densidad verde de prensado está en torno al 50% de la densidad teórica tal y como establecen Alberti-Robert y col. [328] consiguiendo estas cantidades prensando en caliente a 1000°C con una presión de 11 Tn/cm². Suarez y col. [329] obtienen una densidad verde del 58% mediante prensado en frío. La densidad de prensado obtenida puede influir en los siguientes procesos de sinterizado, obteniéndose una buena densificación y pudiendo considerarse incluso una densificación completa, si en el compactado obtenido existe un alto grado de homogeneidad [286, 331].

En este caso de estudio, partiendo de un alto grado de homogeneidad de la materia prima con un tamaño de cristalita bajo (en los polvos aquí utilizados el tamaño de cristalita es de 230-240 Å) y un material no aglomerado se puede obtener una buena densidad tras el sinterizado. El tamaño del aglomerado influye en la formación de poros internos, si bien éstos se pueden eliminar en los propios tratamientos térmicos de sinterizado. Por estos motivos, se obtienen buenos valores de la densidad verde con el material y el proceso de prensado aquí utilizado.

El tiempo de prensado no es un parámetro crítico en la obtención de una buena densidad, si bien es necesario un tiempo mínimo para poder cohesionar el polvo. Donde sí influye el tiempo de prensado es en los bordes de la pastilla, ya que aumentando ligeramente el tiempo de prensado se mejora la cohesión en los bordes de la pastilla. No obstante, una permanencia a altas presiones excesiva de los polvos en el interior de la

prensa puede producir adhesiones no deseadas de material al fondo del pastillero y al vástago de empuje, y producir por lo tanto defectos o faltas de material en las caras de la pastilla. Por estos motivos se ajustó y diseñó el proceso de prensado al descrito en el Capítulo 3, que es el que se ha utilizado.

En relación con el sinterizado, su objetivo es conseguir un material cohesionado, libre de poros y con una buena estabilidad dimensional. Para comenzar el diseño del proceso de sinterizado indicado se ha comparado en primer lugar la literatura existente en ese ámbito y se ha trasladado al proceso de sinterizado utilizado en este estudio. A continuación se resumen las conclusiones extraídas de la literatura que justifican el proceso de sinterizado aquí utilizado.

Las etapas por las que pasa un material cerámico durante la sinterización son tres: formación de cuellos entre cristalitas y aglomerados, disminución y eliminación de los poros, y crecimiento de grano. La formación de cuellos entre las cristalitas y los aglomerados de la pastilla prensada se puede formar a temperaturas en torno a los 1.250°C durante 30 minutos. A partir de 1.400°C con una permanencia de 4 horas (240 minutos) los poros han disminuido hasta tamaños de 0,025 μm [329], si bien el comienzo de cada una de las etapas de sinterizado depende en gran medida del tamaño de cristalita inicial. Es por tanto necesario fijar la temperatura y el tiempo de sinterizado para obtener unas buenas características, tomando en consideración que ambas variables influyen de la misma forma en el proceso de sinterizado y por tanto si se tiende a aumentar la temperatura, se deberá disminuir el tiempo de sinterizado y viceversa. En este caso de estudio, se ha diseñado un proceso de sinterizado que engloba las tres etapas, teniendo en cuenta que en la última etapa de crecimiento de grano no se obtendrá el grano final deseado, y por tanto habrá que realizar un posterior recocido de crecimiento de grano. El proceso de sinterizado influye en la densidad que se obtiene en las pastillas.

La densificación mediante sinterizado que se consigue en las Circonas completamente estabilizadas (a partir de un 8% molar de Y_2O_3) se asemeja a la densidad teórica a partir de 1.200°C, obteniendo Badwal y Hughes [294] una densidad prácticamente igual a la teórica a 1.300°C sinterizando en aire. En una Circona estabilizada al 10% molar se consigue un 98% de densidad teórica sinterizando a 1.300°C, y la densificación completa se establece en torno a los 1.400°C [277]. A partir de esa temperatura comienza a observarse un crecimiento de grano. Esto es debido a que a partir de 1.200°C se produce la eliminación de poros existente en la unión de los agregados, es decir, en los interagregados. La densificación completa se obtiene con temperaturas de sinterizado de 1.450 a 1.500°C [276, 328, 332], e incluso a partir de los 1.300°C ya se puede considerar una densidad de sinterizado de calidad [213]. Estos valores indican que la temperatura de sinterizado es del orden de la mitad de la temperatura de fusión del material (2.680°C) tal y como se establece en la literatura [329]. Cabe resaltar que una mayor temperatura de sinterizado facilitará la densificación del material, si bien algunos autores han establecido que a partir de 1500°C se produce un ligero descenso de la densidad respecto a la teórica [213]. Por tanto, la temperatura de sinterizado aquí establecida de 1.450°C, garantiza el sinterizado y un crecimiento de grano adicional, sin sobrepasar los 1.500°C que producirían un ligero descenso de la densidad. El tiempo de sinterizado se fija en 6 horas para asegurar en la medida de lo posible la disminución del

tamaño de los poros del material. Este tiempo es superior en las cuatro horas que se ha indicado con anterioridad [329].

La densidad de sinterizado en función del porcentaje de Itria que estabiliza la Circona también es un hecho a tener en cuenta, ya que a menores porcentajes de Itria la densidad obtenida es ligeramente superior para un proceso de sinterizado con la misma temperatura y tiempo. Así, para Circonas al 7 y 10% molar de Y_2O_3 se obtienen densidades en torno al 97% de la teórica, valores inferiores a los obtenidos para menores porcentajes de Y_2O_3 (3% molar) [213]. Esto se debe al hecho de que el crecimiento de grano aumenta con el porcentaje de Y_2O_3 y esto puede generar una mayor probabilidad de existencia de poros internos ocluidos por el propio crecimiento de grano y desorden en la frontera de grano. Para evitar la posibilidad de esa oclusión de poros internos se diseña en el sinterizado un pequeño escalón a 400°C y unas rampas de calentamiento suave.

La temperatura de sinterizado también va a influir en las propiedades del material, como puede ser la conductividad. La conductividad de la pieza también aumenta con la temperatura de sinterizado, ya que el aumento de esta temperatura disminuye la resistividad tanto en el interior de los granos como en los bordes de grano. Esto se debe a la disminución de poros y precipitados en el material. La existencia de poros en el material provoca un menor número de caminos posibles para la conductividad, produciéndose un aumento de la resistividad. La temperatura de sinterizado está en directa relación con la densidad, como se ha indicado anteriormente, con lo cual a mayor densidad, es decir, cuanto más próxima esté a la teórica, mayor conductividad.

La utilización de la temperatura de sinterizado de 1.450°C para los dos materiales de estudio (Circona al 6 y 8 % molar de Y_2O_3) ha sido confrontada con la literatura existente al respecto como una temperatura que asegura la sinterización del polvo con un buen porcentaje de densidad respecto de la densidad teórica [277].

La atmósfera de sinterizado también juega un papel importante en la generación de segregaciones, obteniéndose una menor segregación en atmósferas de Argón [287]. La importancia de la atmósfera utilizada es equiparable en importancia a la composición química del material de partida para la formación de segregaciones. No obstante, el proceso de sinterizado aquí utilizado se ha realizado en una atmósfera de aire, ya que el hecho de hacerlo al vacío o en atmósferas reductoras no genera un cambio pronunciado en la difusión que se produce en el material [250].

La rampa de enfriamiento se realiza también de manera suave (5 K/min) para evitar posibles agrietamientos y cambios dimensionales en las pastillas, así como tensiones internas. No obstante, el enfriamiento puede influir en las posibles segregaciones y transformaciones de fase en el material, por lo que se debe verificar en los siguientes apartados que esta velocidad de enfriamiento o es la adecuada.

Una vez realizado el sinterizado, se observa como la pastilla ha reducido considerablemente su volumen, hasta un diámetro de 10 mm y un espesor de 1,5 mm de media. Para verificar que el sinterizado se ha realizado de manera correcta y que se han obtenido pastillas con unas características similares a las teóricas, se comprueba la

densidad de cada una de ellas respecto a la densidad teórica a cada uno de los diferentes porcentajes nominales de estabilizante (8% y 6% molar de Y_2O_3). Este cálculo es conveniente realizarlo en este momento de la experimentación para comprobar si las pastillas que se han obtenido tienen a priori una buena densidad o si por el contrario la densidad obtenida no es suficiente.

Como se puede observar en la tabla 5.1, la densidad de sinterizado obtenida en las piezas establece una media superior al 98,5% para todos los porcentajes de estabilizante, estando todas las pastillas por encima del 97% de la densidad teórica, aceptable para poder aseverar que las pastillas reproducen el material de manera fidedigna. No hay que olvidar que la densidad de los granos corresponderá a la densidad teórica que debe tener el material, y es en los bordes de grano donde se sufre esa pérdida de densidad. Por tanto, una densidad baja (en torno al 90-92% de la teórica) nos indicaría que los bordes de grano no están lo suficientemente compactados en relación a la Circona policristalina, o existen poros y agrietamientos, empeorando las características definidas a priori para las aplicaciones de estos materiales.

La densidad obtenida en pastillas sinterizadas al 8% molar de Y_2O_3 es ligeramente menor que la obtenida en las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 para el sinterizado, hecho que concuerda con lo indicado en relación con el porcentaje de Itria que estabiliza la Circona, pues a menores porcentajes de Itria la densidad obtenida es ligeramente superior para un proceso de sinterizado con la misma temperatura y tiempo [303]. Ya se ha indicado en el apartado 4.3 del capítulo 2 que la adición del dopante Y^{3+} introduce una velocidad de crecimiento de grano mayor, lo que puede producir un ordenamiento con una compacidad ligeramente menor en el material con mayor cantidad de dopante ya que la difusión del catión base Zr^{4+} es menor [238, 239, 242].

Se ha definido una temperatura de sinterizado y un tiempo de sinterizado común para ambos materiales, en concreto 1.450°C. No obstante, esta temperatura es mejor para el proceso de sinterizado de las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 obteniendo por tanto una mayor densidad, pudiendo establecerse una temperatura ligeramente inferior para las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 (en torno a 1.400°C), si bien el proceso de sinterizado con la temperatura de 1.450°C garantiza una buena sinterización en ambos casos.

En relación con el proceso de Recocido de Crecimiento de Grano, se deben fijar unas características para este proceso que aseguren una buena morfología estructural del material, así como una buena homogeneidad en su composición química, evitando segregaciones y precipitados en el material. En relación con el proceso de recocido, en este apartado se analiza la parte correspondiente a la morfología y en el siguiente apartado lo relativo a su composición química.

Con el proceso de recocido de crecimiento de grano que se ha utilizado, el tamaño medio de grano de las pastillas acabadas al 8% molar es de 5,988 μm , aumento considerable debido al proceso de recocido y crecimiento de grano respecto al tamaño de grano estimado de las pastillas sinterizadas que era de 1,73 μm . Para las pastillas al 6% molar el tamaño de grano es de 5,823 μm , habiendo partido de un grano sinterizado de 1,37 μm .

En ambos casos, el tamaño de grano obtenido tras el proceso de recocido es sensiblemente mayor al obtenido durante la sinterización (3,46 veces en el caso de las pastillas acabadas al 8% molar y de 4,25 veces en el caso de las pastillas acabadas al 6% molar, es decir en torno a un 25 % mayor para las pastillas al 6%), por lo que se puede indicar que la nucleación y crecimiento en el proceso de recocido es mayor que en el de sinterización primario, por un lado por la eliminación de impurezas superficiales en el pulido pero fundamentalmente por el mayor tiempo y temperatura aplicados.

Con los datos aquí expuestos no es posible fijar los parámetros propios del proceso de recristalización y crecimiento de grano, tales como el tiempo de nucleación, es decir, el periodo de incubación de los nuevos granos, la velocidad de crecimiento -el ratio de crecimiento de los nuevos núcleos- y otros parámetros importantes en relación a la sinterización, recristalización y crecimiento de grano.

No obstante, en base a los datos obtenidos el tamaño de grano es prácticamente el mismo habiéndose producido un aumento proporcional mayor en las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 . Puede parecer una contradicción este resultado con el hecho de que la velocidad de crecimiento de grano en el proceso de recocido es mayor cuanto mayor es el porcentaje de estabilizador. Para explicar este fenómeno se debe analizar el proceso de recristalización completo, ya que éste se compone de una nucleación y de un crecimiento. Las pastillas al 6% molar, al comenzar el proceso de recocido en las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 se parte de un tamaño de grano inferior obtenido durante el sinterizado (1,37 μm frente a 1,73 μm). Al tener un menor tamaño de grano, van a tener también una mayor energía interna acumulada la cual ayudará a superar la barrera energética necesaria para producir la nucleación, siendo en el caso de las pastillas al 6% molar más rápida la nucleación. Este efecto se ve contrarrestado con la velocidad de crecimiento de grano que es mayor en las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 , por lo que ambos efectos quedan igualados al finalizar el proceso de recocido de crecimiento de grano para los valores definidos.

El tamaño de grano obtenido en ambos casos en el entorno de las 6 μm está en el intervalo indicado en el capítulo 2 entre las 5 y 30 μm , siendo un tamaño de grano bueno para conseguir un valor de conductividad iónica de calidad. En caso de haber optado por un mayor tiempo de recocido se hubieran conseguido tamaños de grano mayores. Se ha diseñado este proceso para obtener los tamaños de grano en el entorno de las 6 μm , ya que este tamaño es suficiente para conseguir una buena conductividad iónica y además, cuanto menor es el tamaño de grano mejores propiedades mecánicas se obtienen.

La desviación típica en relación con la distribución del tamaño de grano indicada en el Anexo V para ambas pastillas (1,71 y 1,36 para las pastillas al 6 y al 8% molar respectivamente) refleja una distribución normal homogénea y cerrada, estando el 95 % de los granos entre unos valores mínimos de 3,22 μm y unos máximos de 10,54 μm para las pastillas al 6% molar, y de 3,75 μm y 9,60 μm para las pastillas al 8% molar.

El hecho de tener una desviación típica mayor en las pastillas al 6% molar se debe a la existencia en algunas muestras fotografiadas de colas en la parte derecha de la campana de distribución, que corresponde con números de tamaño de grano ASTM altos y por lo

tanto tamaños de grano pequeños. Este fenómeno se debe al propio proceso de recristalización que es paralelo al de crecimiento de grano, surgiendo nuevos granos en el recocido, que una vez finaliza deja granos con un tamaño de grano menor. Al tener las pastilla al 6% molar mayor energía residual acumulada de la etapa de sinterizado, debido a la obtención de un tamaño de grano menor, nuclear más fácilmente y por ello surgen estos nuevos granos, Además de lo anterior, el propio sistema de cálculo del Software utilizado facilita la detección de granos de tamaño menor.

En relación con la densidad obtenida, en las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 , comparadas con las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 , se consigue una densidad más próxima a la teórica, si bien ambas densidades finales son muy satisfactorias. Esto se debe a que al haber utilizado el mismo tiempo y temperatura de recocido de crecimiento de grano en ambos casos, el porcentaje de densidad que se alcanza mejora conforme la cantidad de catión estabilizador disminuye, tal y como ponía de manifiesto Badwal [303] en sus investigaciones. Esto es, a menor porcentaje de Y_2O_3 , se mejora la calidad del proceso de sinterizado lo que se traduce en una mejora de la densidad, siendo mayor la densidad teórica de las pastillas con menor porcentaje de Y_2O_3 . Este hecho se debe a que la velocidad de difusión en borde de grano del catión Y^{3+} , que es el parámetro que controla la velocidad de crecimiento de grano, es menor cuanto menor es el porcentaje de ese catión, lo que produce un mejor ordenamiento de la red cristalina y por tanto un mejor empaquetamiento y una menor densidad de defectos durante el crecimiento de grano, efecto similar al que se ha citado para el sinterizado.

La conductividad en la Circona al 8% molar de Y_2O_3 alcanza un máximo en piezas tratadas térmicamente en torno a los $1.600^{\circ}C$ [333] al igual que la densidad, decreciendo ambos valores si se aumenta la temperatura. Por tanto, se ha optado por tomar esta temperatura para el proceso de recocido de crecimiento de grano.

La pérdida de densidad en un material no se puede atribuir exclusivamente a los bordes de grano, ya que pueden existir en el material poros internos así como porosidad superficial que disminuyan el valor calculado de la densidad de las pastillas con respecto al teórico. Para ello, se han realizado microscopías SEM que han puesto de manifiesto que el aspecto superficial de las pastillas acabadas es homogéneo, está libre de poros y grietas y que el material acabado está exento de precipitados.

Además de lo anterior, se ha observado que la microestructura del material es cristalina en su totalidad, pudiéndose observar en las imágenes expuestas en el capítulo 4 – imágenes 4.12 a 4.14 y 4.22 a 4.24- granos poligonales así como una recristalización completa en todo el material debido al crecimiento de grano que se experimenta en el proceso de recocido de crecimiento de grano utilizado –imágenes 4.18 a 4.21-.

La microscopía composicional SEM –imágenes 4.18 y 4.19- y la microscopía de fuerzas atómicas AFM –imágenes 4.15 a 4.17- reflejan como la velocidad de crecimiento de las fronteras de grano en el proceso de recocido ha ido absorbiendo los granos iniciales del sinterizado y recristalizando el material, dejando una huella exclusivamente superficial –es una superficie libre- de la situación de las antiguas fronteras de grano.

La rugosidad superficial de las pastillas, que oscila en ambos casos entre 24 y 29 nm de Rugosidad RMS, además de que se puede observar a simple vista una superficie brillante y reflectante, indica que el pulido superficial y el posterior crecimiento de grano le han dado a la superficie del material una planitud muy homogénea, característica importante para las aplicaciones de estos materiales. El valor de rugosidad RMS que se obtiene en estas pastillas se debe fundamentalmente a las zonas de borde grano, en donde se ha apreciado con la microscopía AFM unas crestas previas al valle producido por los bordes de grano, debido a la libertad de movimiento superficial en el proceso de difusión llevado a cabo en el recocido.

Además de lo anterior, un segundo factor que influye en la rugosidad superficial es la existencia de fronteras de grano generadas durante el sinterizado que van siendo absorbidas por el crecimiento de los nuevos granos producidos en el recocido. Cabe recordar que las posibles ondulaciones en la superficie del material sinterizado se han visto disminuidas en gran medida por el pulido superficial realizado tras el sinterizado por lo que este aspecto, unido al hecho de que la temperatura de sinterizado es más baja que la de recocido, hace que tenga una menor influencia en la rugosidad.

En relación con las fronteras o bordes de grano, su profundidad superficial es menos acusada cuanto mayor es el tamaño de grano, habiéndose calculado una profundidad media de borde de grano entre 90 y 100 nm. La profundidad que se genera en los bordes de grano depende fundamentalmente de la curvatura de los mismos, que es inversamente proporcional al tamaño de grano. Esto es, cuando se observan granos de tamaño medio o grande, por ejemplo, de 6 μm de valor medio, los granos tienen una forma poligonal y los bordes de grano tienen una forma lineal, haciendo que la curvatura de los bordes de grano sea menor lo que en la superficie del material implica una profundidad de grano menor (en torno a los 40 nm). Sin embargo, si los granos son de tamaño pequeño, en el entorno de la 2 o 3 μm , la curvatura de los bordes de granos es mayor y por lo tanto en la superficie se observa una profundidad mayor (en torno a los 150 nm).

A dicha profundidad se observa como el borde de grano posee una compacidad que hace que ya se pueda definir como tal. Los resultados obtenidos muestran un espesor de inicio de borde de grano de un valor medio estimado en 75 nm. Este espesor irá disminuyendo hasta los valores de 1 nm indicados por Kowalski y col. [253]. Además, en imágenes como la 4.30 se puede observar la buena estructura que posee el borde de grano, su compacidad y homogeneidad y la ausencia de segundas fases y precipitados.

Todo esto da muestra de la alta calidad obtenida en los tratamientos térmicos diseñados para el material, que hace que se cumplan los requisitos necesarios en cuanto a la morfología para este tipo de materiales en las aplicaciones de electrolito en las pilas de combustible sólido (SOFC).

Como Conclusiones a lo anteriormente expuesto, cabe destacar lo siguiente.

1. El proceso de sinterizado de las pastillas prensadas en frío, que se ha ejecutado sometiendo a una temperatura de 1450°C durante 6 horas, ha generado unas pastillas compactas y libres de poros. Se ha cumplido el requisito de aplicar una

temperatura mínima de 1.300°C y no sobrepasar los 1.500°C indicados en la literatura. Además, estas características tras el sinterizado se han visto favorecidas por el hecho de haber obtenido una buena densidad en verde durante el prensado en frío. No se observa la aparición de precipitados ni segregaciones ni la existencia de nuevas fases en el material.

2. Respecto al proceso de sinterizado se puede concluir que han tenido lugar las tres etapas del sinterizado comentadas: formación de cuellos entre las partículas y agregados del material prensado, eliminación (o disminución) de poros susceptibles de generarse durante el prensado, y el posterior crecimiento de grano. Esta conclusión es válida tanto para las pastillas de Circona al 8% molar de Y_2O_3 como para las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 .
3. El crecimiento de grano durante el sinterizado ha sido mayor para las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 , alcanzando un tamaño de grano medio al final del sinterizado de 1,73 μm frente al tamaño de grano medio 1,37 μm de las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 . Este crecimiento de grano se produce en la tercera etapa del sinterizado de las indicadas en el punto anterior, necesitando un tiempo ambos materiales para las dos primeras etapas, la formación de cuellos y la eliminación o reducción de poros. El crecimiento de grano es mayor cuanto mayor sea el coeficiente de difusión en borde de grano del catión estabilizador, Y^{3+} -es decir, cuanta mayor difusividad tenga-, ya que la velocidad de crecimiento de grano en ambas pastillas viene dado por unos valores de difusión similares al del coeficiente de difusión en borde de grano del elemento estabilizador (Y^{3+}) [329]. La energía de activación en borde de grano es menor cuanto mayor es el contenido del catión estabilizador en el material, por tanto a mayor cantidad de estabilizante, mayor difusividad en borde de grano de Y^{3+} . Al estar relacionado directamente el coeficiente de difusión en borde de grano con el crecimiento de grano en procesos de sinterizado [270], y tener una mayor difusividad en las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 , éstas tendrán un crecimiento de grano mayor que las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 .
4. Sin embargo, la densidad es mayor en las pastillas de menor contenido de estabilizante, esto es, de las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 . Se ha obtenido una densidad de sinterizado del 98,695% respecto de la densidad teórica en pastillas al 8% molar de Y_2O_3 frente al 99,91% en las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 . Ya se ha documentado como la densidad de sinterizado es sensiblemente mayor para Circonas con un menor porcentaje del compuesto estabilizador [213]. Este fenómeno está directamente relacionado con lo expuesto en el punto anterior: si la difusividad del catión estabilizador es menor cuanto menor sea el porcentaje de este elemento en la Circona, por un lado tendrá un menor crecimiento de grano, pero por otro, en la segunda etapa de sinterizado –eliminación o reducción de poros- y también durante el posterior crecimiento de grano, al tener una menor velocidad de crecimiento, la eliminación de poros es mayor y la compactación intergranular es mayor, generándose un menor volumen de defectos intragranulares e intergranulares cuanto menor es el contenido de material estabilizante, y por tanto se obtiene una mejor densificación. No obstante, el tiempo de sinterizado que se ha escogido para dicho proceso se ha

sobre dimensionado para asegurar una buena compactación en ambos materiales, tal y como muestran los resultados de densidad obtenidos.

5. La elección de la temperatura de sinterizado así como del tiempo utilizado ha generado unas pastillas de alta calidad tras este proceso, habiendo obtenido una alta densidad, la prácticamente nula existencia de poros internos y la ausencia de precipitados y segregaciones.
6. En relación con las piezas terminadas, es decir, una vez realizado el proceso de recocido y crecimiento de grano a 1.600°C durante 24 horas, se observa una densidad prácticamente similar a la teórica para ambas pastillas (99,67% de la densidad teórica -5,96 g/cm³- para las pastillas al 8% molar de Y₂O₃ y 99,95% de la densidad teórica -5,98 g/cm³- para las pastillas al 6% molar de Y₂O₃), lo que indica que se ha mejorado la densidad durante el recocido de crecimiento de grano.
7. Los tamaños de grano al final del proceso de recocido son también similares (5,988 μm para las pastillas al 8% molar de Y₂O₃ y 5,823 μm para las pastillas al 6% molar de Y₂O₃). El hecho de que los tamaños de grano sean similares, aun teniendo una velocidad de crecimiento de grano mayor las pastillas al 8% molar de Y₂O₃ así como un tamaño de grano al inicio del recocido mayor, se debe al hecho de que existe en las pastillas al 6% molar de Y₂O₃ una mayor energía residual por el menor tamaño de grano, y por tanto se precise una menor energía y tiempo de nucleación al inicio del proceso. Por tal motivo, aunque se parte con un tamaño de grano menor en las pastillas al 6% molar de Y₂O₃, y además de que la velocidad de crecimiento de grano en las pastillas al 6% molar de Y₂O₃ sea menor, el proceso de recocido en estas pastillas ha precisado un tiempo y energía de nucleación menores que en las pastillas al 8% molar, teniendo las pastillas al 6% molar más tiempo para el crecimiento (Crecimiento de 3,46 veces en el caso de las pastillas acabadas al 8% molar y de 4,25 veces en el caso de las pastillas acabadas al 6% molar, es decir en torno a un 25 % mayor para las pastillas al 6%), lo que da como resultado que a la finalización del proceso de recocido tengan un tamaño de grano similar a las pastillas al 8% molar de Y₂O₃, habiendo partido de un tamaño de grano sinterizado menor. Del mismo modo, la mayor facilidad de nucleación en las pastillas al 6% molar de cómo resultado la formación de pequeños granos que tienen su reflejo en la distribución del tamaño de grano generando una cola en la parte derecha de la campana de distribución normal.
8. El proceso de recocido ha detenido el crecimiento de los granos al finalizar éste, pudiendo observar la curvatura de las fronteras de grano y la dirección de avance de las mismas, tal y como se ha justificado en el análisis morfológico. Utilizando un tiempo o una temperatura mayor de recocido se obtendría un tamaño mayor de grano. No obstante, para aplicaciones relativas a electrolitos en pilas de combustible sólidas así como para tener una buena conductividad iónica, el tamaño de grano obtenido -en torno a 6 μm- es el adecuado.

9. El hecho de realizar el recocido a una temperatura tan elevada como 1.600°C hace que durante las aplicaciones del material a una temperatura sensiblemente menor, las fronteras de grano apenas sufran cambios debido al propio movimiento de las mismas, ya que el sistema cristalino será muy estable y por ejemplo a las temperaturas de funcionamiento u operación de las SOFC entre 800 y 1.000°C tendrán muy poca movilidad, con lo que la movilidad de fronteras de grano no se considerará como un factor que influya en la operativa de este material.
10. La superficie de las pastillas tiene una rugosidad muy baja (24-29 nm), la profundidad media de borde de grano se ha estimado entorno a los 90-100 nm y a esa profundidad el borde de grano comienza en un espesor también es muy bajo de 75 nm. Estas características hacen del material y de su superficie una material de alta calidad para la utilización en aplicaciones donde se requieran estas cerámicas de altas prestaciones. No obstante, la rugosidad superficial también se puede modificar mecánicamente –lo que introduciría tensiones residuales en la superficie- o térmicamente –por ejemplo dando textura mediante tratamiento con láser- lo que puede servir para mejorar la adherencia de otros elementos fundamentalmente metálicos que se utilicen como ánodo en la superficie de la Circona YSZ.

3.- DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL.

En lo relativo a la composición química de las pastillas, debido a la importancia que ésta puede tener en aplicaciones avanzadas de Circona como la conductividad iónica y su utilización como electrolito en pilas de combustible, se deben analizar todos los aspectos que puedan influir en el resultado final obtenido. Para ello, se ha realizado una revisión bibliográfica de estos aspectos en el capítulo segundo. Así mismo, se han indicado las principales características del material base en el capítulo tercero adjuntando información adicional en los anexos. Toda esta información se debe conocer de manera previa a la definición de los procesos de obtención y caracterizaciones de los materiales aquí analizados, con el objeto de determinar en base a su composición química las posibles situaciones que se pueden generar.

No obstante, además del material base, los diferentes procesos de fabricación de las pastillas también serán determinantes a la hora de valorar la adición o sustracción de elementos químicos que pueden condicionar el comportamiento del material. Se va a describir en primer lugar la posible problemática en cuanto a la influencia de los diferentes procesos de fabricación realizados, para después comparar esta problemática con los resultados obtenidos.

El diseño de los tratamientos térmicos a los que son sometidas las pastillas de Circona puede influir en la existencia de segregaciones en las fronteras de grano y puntos triples. Se debe analizar por tanto el resultado obtenido por diferentes autores en términos de segregación en relación con los parámetros de temperatura y tiempo utilizados en el tratamiento térmico de crecimiento de grano.

En primer lugar, las observaciones de diferentes autores han dado como resultado el establecimiento de picos de segregación -en cuanto a concentración de dichas segregaciones en bordes de grano- para tratamientos en torno a los 1.350-1.450°C [293]. Badwal y Hughes [294] han establecido que la segregación de Si y Na es máxima entre 1.350 y 1.450°C, para el Itrio en torno a los 1.300°C y para el Oxígeno en 1.500°C. El establecimiento de estas segregaciones también se ha realizado mediante medidas de resistividad, observando Badwal y col. [332] resistividades máximas en torno a los 1.100-1.200°C para Circonas al 3% molar de Y_2O_3 . Cabe recordar que a partir de 800°C ya existe una movilidad suficiente de los cationes para que se produzca una partición de la solución ZrO_2 - Y_2O_3 y por tanto ocurran fenómenos de segregación.

Otros autores [285] han establecido que con una temperatura de 1.400°C se forma una capa vítrea de silicatos del entorno de los 0,8 nm en la superficie -en función de la pureza del material- y a mayores temperaturas se acumula esta segregación en los puntos triples ya que las impurezas migran a la superficie libre del material. También Badwal y Drennan [277] han documentado este fenómeno estableciendo la temperatura de transición entre la formación de una capa que moja los bordes de grano rica en Y y Si con un espesor de 1,2 nm en 1.500°C, la cual desaparece y se concentra en los puntos triples a temperaturas mayores de 1500°C. Con temperaturas de 1.600°C las impurezas se evaporarán de la superficie, volatilizándose el SiO_2 y el Na_2O y purgando gran parte de Y_2O_3 aunque ésta no de manera completa en los puntos triples [293]. También

mediante recocidos de larga duración (1.200°C y 100 horas) [276] se reduce la resistividad de las fronteras de grano debido a una redisolución de las posibles impurezas. La segregación se produce fundamentalmente durante el enfriamiento de la pieza, en especial si este enfriamiento es lento [287]. Se ha documentado como la resistividad de los granos y de los bordes de grano es mayor si las piezas tienen un menor ratio de enfriamiento [332]. Es decir, los enfriamientos lentos favorecen la segregación. No obstante, como se ha indicado en el apartado anterior, un enfriamiento rápido puede producir agrietamiento en el material con la consiguiente generación de estos defectos en la pieza, lo que trae como consecuencia que el método elegido para la preparación del sustrato se fije en la realización de un control de impurezas y un diseño de los tratamientos térmicos aprovechando los fenómenos antes descritos y no realizando enfriamientos bruscos. Se ha fijado una velocidad de enfriamiento de 5 K/min.

Por los motivos aquí indicados, se han diseñado los procesos de sinterizado, pulido y recocido de crecimiento de grano como se detalla en el capítulo 3. Al haber sinterizado a 1.450°C se genera una migración de las impurezas hacia las fronteras de grano y en especial hacia la superficie libre de la pieza. El Silicio aumenta su presencia en la superficie si aumenta la temperatura del tratamiento térmico, como se indicó en el capítulo segundo. Además se ha sinterizado en atmósfera de aire, con lo que la posible formación de segregaciones y precipitados en superficie es mayor que si se hubiera hecho con Argón, al poder reaccionar el aire atmosférico con los cationes superficiales. El hecho de tener una gran cantidad de esas impurezas en la superficie libre, y como se ha indicado anteriormente su concentración disminuye bruscamente al adentrarnos en el material, hace que el proceso de pulido elimine esas impurezas que se encuentran en la superficie libre, con lo que el material queda exento de una gran cantidad de las mismas.

Para el posterior recocido de crecimiento de grano se necesita establecer una temperatura mayor a la del sinterizado, en primer lugar para mejorar el crecimiento de grano, y en segundo lugar para relajar tensiones internas debidas al pulido que se ha realizado. Ahora bien, la determinación de esa temperatura de recocido se puede establecer en función de la variación de las segregaciones con la temperatura. Por ese motivo se ha fijado la temperatura en 1.600°C para facilitar la migración de las impurezas a los puntos triples y la evaporación de las impurezas de SiO₂ y Na₂O aún presentes en el material. El utilizar un tiempo prolongado de recocido, además de facilitar la migración de cationes a la superficie, se debe al hecho de querer aumentar el tamaño de grano para mejorar la conductividad.

Una vez justificado el procedimiento de fabricación de las pastillas, se van a discutir los resultados obtenidos y justificar la bondad del diseño del proceso de obtención de las pastillas.

Antes de establecer la discusión y las conclusiones relativas al análisis composicional de las pastillas al 6 y 8% molar de Y₂O₃ se debe tomar en consideración las características de medición de las técnicas utilizadas.

De esta manera, en la técnica de EDX, el volumen analizado consiste en una zona superficial que corresponde a cada punto señalado en las imágenes correspondientes, unido a un volumen concreto del entorno más inmediato de dichos puntos, por un lado en la superficie de la muestra pero sobre todo hacia el interior de la misma. La forma que incluye este volumen de detección viene dada por la simulación de Montecarlo en función de la distancia del foco emisor a la muestra así como el voltaje utilizado, y tiene una forma característica de pera. La profundidad de detección depende del tipo de elemento que se detecta, siendo más profunda cuanto más ligero es el elemento. Por tanto, en los puntos analizados en las fronteras de grano y puntos triples recogen cierta cantidad de volumen del interior de los granos.

En la técnica de XPS, la zona analizada consiste en una zona circular de un tamaño mayor que en EDX ya que el equipo utiliza 800 μm de máscara. El tamaño de grano medio es de 6 μm , por lo tanto, en esta técnica se va a recoger una superficie que engloba un buen número de tamaños de grano así como de fronteras de grano y puntos triples. La medición reflejará por tanto un valor medio de la superficie, sin poder discriminar la distribución de la composición química en esa superficie analizada. Lo que sí se puede analizar es la variación de la composición química en profundidad, debido al desbaste discreto que se realiza con esta técnica. Los resultados obtenidos con esta técnica tras cada desbaste nos dan también el valor medio de concentraciones a dicha profundidad, siendo el perfil de concentraciones vs profundidad un valor medio de la composición química en el interior de los granos, bordes de grano y puntos triples.

3.1.- DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE EDX:

En relación con los datos que se muestran en el apartado 1 de este capítulo como resumen del capítulo anterior, para las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 se puede concluir lo siguiente:

- La máxima concentración que se obtiene de Itria (Y_2O_3) en la pastilla es en los puntos triples, teniendo un valor medio en estos puntos del 8% molar de Y_2O_3 . En el resto de puntos medidos, tanto en el interior de los granos, en la línea que va desde el centro de los mismos hasta el borde de grano, como en la línea que se traza por el borde de grano, el valor medio de los puntos medidos arroja un porcentaje molar de Y_2O_3 del 7,65% Molar.
- En comparación con el material base, la composición del lote suministrado en cuanto a porcentaje molar de Y_2O_3 es de 7,90% Molar. En los resultados obtenidos los porcentajes oscilan entre 7,65% molar, perteneciente a la media realizada sobre los Centros de Grano, la línea que va del Centro de Grano al Borde de Grano y la Línea de Borde de Grano, y el 8% molar de los Puntos Triples. La relación molar entre todas estas medidas se puede considerar concordante, ya que la medida del lote suministrado establece la media del material y la sonda EDX refleja la situación en un punto que no se puede considerar extrapolable a todo el material. Aun con esta diferencia en los procedimientos de medida, la desviación en las cuantificaciones realizadas por la sonda en el interior de los granos -es el volumen más representativo- está en

torno al 0,25%-0,3% molar, valores que son asumibles por la incertidumbre intrínseca de las medidas realizadas.

- La concentración de Y_2O_3 es ligeramente mayor en los puntos triples que en el resto de elementos analizados, hecho que revela una posible segregación de Itrio en los puntos triples con una diferencia entre los valores de los centros de grano y los puntos triples que genera un ratio de $8.00/7.64=1,047$ (4,7%). La diferencia entre ambos valores de concentración es pequeña, e incluso se puede observar como la concentración entre los valores de centro de grano y la línea de borde grano es la misma, lo que daría un ratio de $7.65/7.64=1$.
- Si se analiza la concentración de Itrio de manera absoluta en las diferentes zonas de las piezas, se observa como ésta varía. La media de concentración de Itrio en los Centros de Grano es del 4,86% atómico, mientras que en los Puntos Triples es del 5,27% atómico y en la Línea de Borde de Grano es del 5,64% atómico. Hay por tanto una diferencia de concentración en valores absolutos en lo que se refiere al Itrio. La segregación que se produce respecto a los valores absolutos de Itrio en el material sería de $s=5,27/4,86=1,08$ para los puntos triples y de $s=5,64/4,86=1,16$ para los bordes de grano, valores en el entorno de los descritos en el punto anterior.
- Ahora bien, como indican Bernasik y col. [285] el ratio de concentración no sólo depende de la cantidad de Itrio en las diferentes zonas del material, sino también de la cantidad de Zirconio que existe en esas zonas, ya que el porcentaje molar de Y_2O_3 se calcula respecto a la cantidad de Circona en cada punto. El hecho de tener un factor de segregación de $s=1$ en la línea de borde de grano no sólo depende del contenido de Itrio sino también del contenido de Zirconio. Lógicamente, para tener un factor de segregación de la unidad o próxima a ella, la concentración de Zirconio también debe aumentar en los Puntos Triples y en el Borde de Grano. Así, la concentración de Zirconio en los Centros de Grano es del 31,86% atómico, por un 33,04% y un 37,01% atómico en los Puntos Triples y en la Línea de Borde de Grano respectivamente. En base a estos datos se calculará posteriormente el factor de segregación.
- En la línea que va desde el centro de grano al borde de grano se observa una variación en el contenido de Zirconio, comenzando con unos valores en torno al 32% atómico en los puntos más interiores del grano, valor similar al obtenido en los centros de grano, y concluye con valores en torno al 38% atómico, del orden de los obtenidos en el borde de grano y los puntos triples. Si se observa la variación de Zirconio así como la de Hafnio e Itrio se puede observar como los tres primeros puntos (más cercanos al centro de grano, L-1, L-2 y L-3) tienen una concentración estable y a partir de ahí disminuye (L-4 y L-5) para aumentar de manera sensible en el último punto (L-6) que representa el punto que está sobre el borde de grano. Estas concentraciones reflejan la variación de concentración ya adelantada por Wynblatt y col. [267] que se ha representado en la figura 2.11 en donde se observa una zona con deficiencia de cationes conocida como espacio de carga o “space charge”. Se calcula que la zona de espacio de carga en base a la micrografía de la imagen 4.33 es de $1,775 \mu\text{m}$.

- Este aumento de concentración de Zirconio e Itrio en los bordes de grano y puntos triples en valores absolutos refleja a su vez una disminución de los aniones (Oxígeno) en estas zonas, pasando de tener un 62,35% atómico de Oxígeno en los centros de grano a unos valores de 60,63% y 56,08% atómico en los Puntos Triples y en la Línea de Borde de Grano respectivamente. La menor cantidad de Oxígeno en los puntos triples y en el borde de grano confieren un mayor carácter de enlace metálico a estas zonas lo que influirá en un ligero descenso de la conductividad iónica del Oxígeno en los Puntos Triples y los Bordes de Grano.
- Se pueden estimar las vacantes de Oxígeno que tiene la red cristalina a partir de los datos de Oxígeno, Zirconio e Itrio de los centros de los granos. Utilizando los datos de la tabla 4.5 se obtiene un 8,66% de vacantes de Oxígeno en el interior del material, valor ligeramente superior al teórico que es del 8%, pero en el mismo orden de valores que cabría esperar. No obstante, este ligero aumento de vacantes favorecerá la conductividad iónica en el interior del material. Para profundizar más en el análisis de la concentración y distribución del Oxígeno, se deben considerar también los resultados obtenidos mediante la técnica XPS.
- En relación con el porcentaje molar de HfO_2 , que tiene solubilidad total en la Circona ZrO_2 , la variación entre los diferentes puntos analizados es muy pequeña, pudiendo destacar que la concentración en el interior del grano (1,51% molar de HfO_2) es ligeramente menor que en el borde de grano y en los puntos triples, donde se dan las concentraciones máximas, con unos ratios Hf/Zr del 1,66% y 1,68% molar respectivamente. La concentración media se puede establecer alrededor del 1,55% molar de HfO_2 . La variación de la concentración de HfO_2 en el interior del grano, de manera paralela a lo que ocurría con el Zirconio, oscila entre un 1% molar del interior del grano hasta valores en torno al 2% molar en las zonas próximas al borde de grano y en el mismo borde de grano. Estos valores no se pueden comparar con el material base suministrado ya que no se ofrece información del mismo, únicamente que puede variar entre el 1% y el 3% Molar, estando por tanto dentro de estos límites.
- En relación al resto de impurezas analizado, cabe destacar la detección de una mayor cantidad de Aluminio en los bordes de grano –tres veces mayor- que en los centros de grano y puntos triples. El contenido de Hierro es mayor sin embargo dentro de los granos que en los bordes de grano y puntos triples, donde prácticamente no se obtiene señal de este elemento. El Sodio tiene una presencia mayor en los puntos triples (0,23% atómico de Na) y en los bordes de grano (0,16% atómico de Na), mientras que no se observa en el interior de los granos.
- Por el contrario, el Silicio tiene una mayor presencia en la superficie de los granos que en las fronteras de grano y puntos triples. Esto puede ser debido a dos posibles efectos. En primer lugar, la probable segregación superficial de Silicio, y en segundo lugar al proceso de crecimiento de grano que se ha realizado con posterioridad al sinterizado, habiendo quedado el Silicio en las posiciones conseguidas durante el sinterizado y posteriormente el avance de los bordes de grano ha sido superior al propio movimiento del Silicio, ya que como

han definido Suárez y col. [329] los procesos de sinterizado y crecimiento de grano en 8-YSZ tienen una energía de activación de 223 KJ/mol, siendo este valor del mismo orden que la energía de activación calculada para los coeficientes de difusión en borde de grano del catión base Zr^{4+} .

- En relación con la concentración de Silicio en Borde de Grano (0,43% molar) y en los Puntos Triples (0,14% molar), en los bordes de grano se supera la concentración de 0,1784% molar que se indica en la literatura, pero sin embargo, en los Puntos Triples no se supera la cantidad documentada de 0,2256% molar. Esto indica la posible formación de silicatos en borde de grano, generando una pequeña capa fina en dicha zona. Para poder analizar si esta pequeña capa se ha producido en la superficie o si por el contrario se ha producido también en el interior, se recurrirá a la técnica XPS para su discusión.
- A raíz de lo expuesto en la tabla 5.4 y los datos ya comentados del elemento estabilizador Y^{3+} , la relación $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ en los bordes de grano en base a las cantidades establecidas, hace pensar que en éstos no se formará una capa vítrea continua al haber una buena presencia de Aluminio y una baja presencia de Sodio, aunque puedan haberse formado silicatos de Itrio. En los puntos triples la cantidad de Silicio es incluso menor, por lo que existirá con menor probabilidad una fase vítrea de estos silicatos, si bien de existir no será de un volumen apreciable que produzca un detrimento de la conductividad iónica del Oxígeno, ya que la microscopía electrónica no muestra en los puntos triples la formación de nuevas fases.
- Se puede observar comparando los datos anteriores con las especificaciones dadas por el fabricante del material base, cómo las impurezas detectadas mediante EDX en las pastillas finales se encuentran en mayor porcentaje que en el polvo inicial que compone el material base, hecho lógico debido en primer lugar a la posible contaminación que se produce durante la preparación de las pastillas, en especial en la limpieza de instrumentos así como en los procesos sometidos a altas temperaturas. También este fenómeno puede ser debido a que la medida realizada con EDX es superficial y ya se ha constatado en base a la literatura analizada el aumento de las impurezas en la superficie libre del material. Con las medidas detectadas en los centros de grano se puede concluir que las impurezas no van a suponer un aspecto influyente durante la puesta en servicio de estos materiales. Como ya se ha hecho mención con anterioridad, para los bordes de grano y en los puntos triples se ha calculado el factor de segregación.

En relación con las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 se puede concluir lo siguiente:

- La concentración que se obtiene de Y_2O_3 en el interior de las pastillas, esto es, en los centros de grano, es del 5,27% molar, prácticamente similar a la obtenida en el borde grano (5,29% molar). Sin embargo, en los puntos triples la concentración es menor, teniendo un valor medio del 5,18% molar. En comparación con el material base, la composición del lote suministrado en cuanto a porcentaje molar de Y_2O_3 es de 5,92% Molar. En los resultados

reflejados en el capítulo anterior, los porcentajes oscilan entre el 5,14% molar, perteneciente a la línea que va del Centro de Grano al Borde de Grano y un valor cercano para los Puntos Triples, y el 5,27% molar de los Centros de Grano y Borde de Grano. La relación molar entre todas las medidas realizadas con EDX se puede considerar concordante, si bien la medida del lote suministrado es ligeramente superior. La desviación en las cuantificaciones realizadas por la sonda en el interior de los granos, está en torno al 0,65% molar en relación al valor especificado por el fabricante. Esta desviación, mayor que en la Circona al 8% molar, puede deberse a una posible mayor segregación durante el sinterizado a la superficie, que una vez pulidas para el recocido de crecimiento de grano las pastillas al 6% molar, han quedado empobrecidas de Itrio, y al tener menor difusividad el catión el resultado de concentración en la zona superficial es ligeramente menor que el nominal del lote suministrado.

- Si se comparan los valores totales de porcentaje atómico de Itrio en el material, se observa como el porcentaje menor se obtiene en los centros de grano (3,24% molar) y es mayor en los bordes de grano (3,84% molar) y en los Puntos Triples (3,83% molar). Analizando los valores totales aquí de tallados se obtiene una segregación de $s=1,185$ para los Bordes de Grano y $s=1,182$ para los Puntos Triples. La concentración de Y_2O_3 calculada respecto al porcentaje de ZrO_2 es ligeramente mayor en los bordes de grano (5,29% molar) que en los centros de grano (5,27% molar), hecho que revela una muy pequeña aunque posible segregación de Itrio en los bordes de grano ya que la diferencia entre los valores de los centros de grano y los bordes de grano es prácticamente nula. El hecho de tener un ratio cercano a la unidad aún teniendo diferentes valores totales se debe a que la concentración de Zirconio también aumenta en los bordes de grano, siendo en estos puntos del 36,30% molar por un 30,82% molar en los Centros de Grano. El factor de segregación se calculará con posterioridad con la técnica XPS.
- La concentración de Oxígeno en los Bordes de Grano también es menor que en los Centros de Grano (58,45% molar por 65,02% molar) lo que hace que esa menor cantidad de aniones en los bordes de grano confiera un mayor carácter de enlace metálico al volumen de material que ocupa el borde de grano, que influye en una menor conductividad iónica del Oxígeno en los Bordes de Grano.
- Se puede estimar las vacantes de Oxígeno que tiene la red cristalina a partir de los datos de Oxígeno, Zirconio e itrio de los centros de los granos. Utilizando los datos de la tabla 4.15 se obtiene un 1,48% de vacantes de Oxígeno en el interior del material, valor inferior al teórico mínimo del 2%, de vacantes. Esto indica que la conductividad iónica en este material será inferior a la teóricamente esperada.
- Si se observa la variación de Zirconio en las concentraciones que van desde el Centro de Grano hasta el Borde de Grano, se puede observar como los tres primeros puntos (más cercanos al centro de grano) tienen una concentración estable –en torno al 32% atómico se Zr- y después disminuye ligeramente (L-5 tiene un porcentaje atómico del 29,79%) para aumentar de manera considerable

en el último punto L-6 (40,7% atómico) que representa el punto que está sobre el borde de grano. Este perfil de distribución de concentraciones de Zirconio refleja al igual que en las pastillas al 8% la variación de concentración ya adelantada por Wynblatt y col. [267] en donde se observa una zona con deficiencia de cationes conocida como espacio de carga o “space charge”. Para el Itrio también se produce una distribución similar, obteniéndose el mayor porcentaje atómico en el punto calculado en el borde de grano. El tamaño del espacio de carga en estas pastillas es similar al de las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 , estimándose en base a la micrografía de la imagen 4.53 en $1,775 \mu m$.

- El porcentaje molar de HfO_2 varía entre un valor medio de 1,4% molar y un valor medio de 1,61% molar en función de las zonas analizadas. Este análisis en dos zonas diferentes indican valores que aunque son distintos, están dentro del mismo orden. La concentración media se puede establecer alrededor del 1,50% molar de HfO_2 . El material base suministrado no ofrece información detallada del mismo, únicamente indica que puede variar entre el 1 y el 3% Molar, cumpliéndose dicha especificación.
- En relación con el Silicio, éste tiene una mayor presencia en la superficie de los granos y las fronteras de grano que en los puntos triples. El valor de SiO_2 en los bordes de grano para las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 (0,53% molar) es ligeramente superior que en las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 (0,43% molar). Con estos valores de concentración en borde de grano tampoco se puede descartar a priori una posible segregación de SiO_2 en los bordes de grano. Para determinar si es una segregación superficial o también interna, se deberá recurrir al análisis de los resultados obtenidos mediante XPS. En los Puntos Triples su concentración es del 0,35% molar, lo que tampoco impide descartar la segregación de SiO_2 en ellos.
- Los porcentajes de Na_2O son similares a los obtenidos en las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 , pero sin embargo el porcentaje de aluminio es mayor en las tres zonas de análisis, siendo tres veces superior en los centros de grano, dos veces superior en los puntos triples y algo superior en los bordes de grano respecto a las pastillas al 8% molar. El contenido de Hierro es nulo dentro de los granos existiendo este elemento en los bordes de grano y puntos triples. El resto de elementos es prácticamente insignificante. Los valores reflejados para las pastillas al 6% molar son mayores que las especificaciones dadas por el fabricante del material base, ya que al igual que en las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 , el proceso de preparación de las pastillas puede generar un aumento de las impurezas.
- La relación $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ de los bordes de grano tiene una alta proporción de SiO_2 , aunque también de Al_2O_3 lo que hace difícil que se pueda formar una capa vítrea continua si bien pueden haberse formado silicatos de Itrio de manera discontinua. En los puntos triples también puede existir esa fase vítrea de silicatos, aunque de existir no va a ser de un volumen apreciable que produzca un detrimento de la conductividad iónica del Oxígeno, ya que la microscopía electrónica SEM no muestra en los puntos triples una formación de nuevas fases.

3.2.- DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE XPS:

La técnica de XPS se ha realizado tanto en la superficie del material como a distintas profundidades, por lo que se han obtenido concentraciones químicas en el interior del material, a diferencia de lo ejecutado con la técnica EDX. En relación con los resultados obtenidos mediante la técnica XPS en la superficie de las pastillas al 8% y 6% molar de Y_2O_3 , cabe destacar lo siguiente:

- En la técnica XPS utiliza una máscara de diámetro 800 μm , lo que hace que el resultado de la técnica incluya en el análisis diversos granos y fronteras de grano de la superficie de la pieza. Los valores obtenidos serán principalmente de la concentración en la superficie de los granos, pero contienen cierta aportación de los valores de los bordes de grano y los puntos triples. Por este motivo, para las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 , el valor medio que se obtiene mediante XPS de Oxígeno (63,35% atómico) es mayor al obtenido en la técnica de EDX (62,35% atómico en el interior de granos y 56,08% atómico en bordes de grano), en donde se calculaban los valores punto por punto. Igualmente, para las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 , el valor medio que se obtiene mediante XPS de Oxígeno (65% atómico) es mayor al obtenido en la técnica de EDX (62,35% atómico) en el interior de granos y mayor que en los bordes de grano y puntos triples (58% atómico). No obstante, ambos valores se pueden considerar en el mismo orden de magnitud y concordantes entre sí.
- El porcentaje de Y_2O_3 en la muestra de pastillas al 8% molar resulta ser de un 9,48% molar, valor mayor que el ofrecido por el fabricante (7,90% molar). Para pastillas al 6% molar el porcentaje de Y_2O_3 en la muestra resulta ser de un 7,1% molar, también un valor mayor que el ofrecido por el fabricante (5,92% molar). Esto indica para ambos casos que se ha producido cierta segregación de Itrio en las superficies de los granos. Para calcular el factor de segregación se ha medido la concentración de Y_2O_3 también en el interior y se ha obtenido el cociente entre ambas concentraciones para poder compararlo así con los datos obtenidos por EDX y los reseñados en la literatura. En las conclusiones de este apartado se indican los datos de los factores de segregación para ambas técnicas (EDX y XPS).
- En las gráficas de detalle de la banda de energía del Y3d se observa a la derecha del pico 3d5/2 un hombro de intensidad en torno a los 152eV. Este hombro pertenece a la banda de energía de Si1s y no se debe considerar en el cálculo de la intensidad de la banda Y3d.
- La banda del Oxígeno O1s en la superficie del material se compone de la suma de dos intensidades que corresponden a dos picos, el de mayor intensidad en torno a 531 eV que coincide con la energía de enlace del Oxígeno con los cationes de la red Zirconio e Itrio y otra banda de una energía ligeramente superior (532,5 a 533eV) que se corresponde con la energía de enlace propia de los silicatos (SiO_2) [327] –Ver figura 5.3-.

- La composición superficial de Zirconio en las pastillas al 8% molar en la técnica XPS resulta inferior a la obtenida mediante EDX ya que en la técnica de EDX la toma de datos recoge parte del interior del material dando esta técnica un valor mayor (31,86% atómico frente a un 27,49% con XPS). En las pastillas al 6% molar, la técnica de EDX da un valor también mayor (30,82% atómico frente a un 27,78% con XPS). Comparando ambas pastillas las diferencias de concentraciones obtenidas en cada técnica resultan similares.
- Las bandas de energía de Zr3d e Y3d dan lugar a un doble pico característico de los electrones tipo d. La deconvolución de ambos picos da la relación esperada de intensidad de 2/3 lo que indica que tienen el estado de ionización de IV (+4) y II (+3) esperado para ambos cationes respectivamente.
- La existencia de Silicio también se ve corroborada por el hombro que aparece en la banda del Itrio y que pertenece a la banda de energía de Si1s, como se ha indicado anteriormente. Por tanto, superficialmente se puede observar que se ha producido cierta cantidad de silicatos. Esto también concuerda con los valores de Silicio en superficie, que son mayores de los que se han indicado por el fabricante: 2,53% atómico para las pastillas al 8% molar y 2,57% atómico al 6% molar. Se muestra a continuación a modo de resumen las bandas de energía de las pastillas al 8% molar, similares a las bandas de las pastillas al 6% molar.

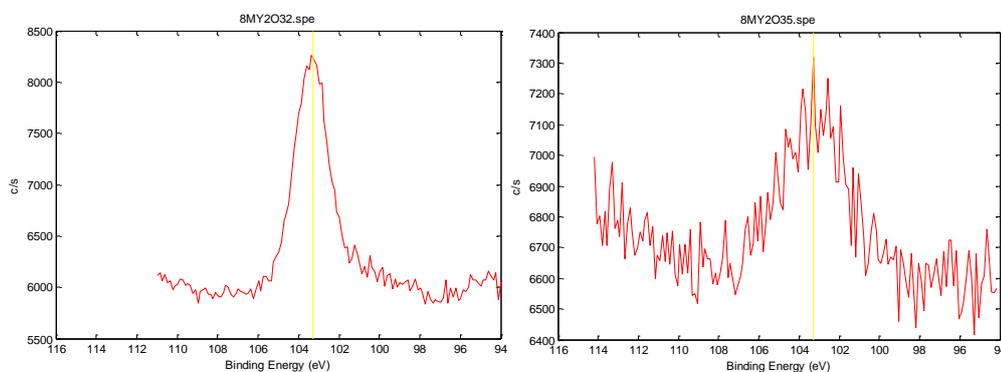


Figura 5.1: Comparación del perfil de Silicio en superficie y en profundidad en las pastillas al 8% molar de Y_2O_3

- El resto de elementos de impurezas como Na1s, Al2p y Fe3d están en cantidades bajas, si bien la cantidad de Sodio (0,95% atómico pastillas al 8% molar y 0,172% atómico en pastillas al 6% molar) unido a lo ya comentado para el Silicio e Itrio no hace pensar que se puedan producir silicatos de Sodio e Itrio en la superficie. Además, la presencia de aluminio junto con los datos obtenidos mediante EDX indica que no se obtendrá una capa continua de dichos silicatos. El Hierro prácticamente es inapreciable.

En lo relativo al perfil de profundidad, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- Si observamos el perfil de profundidad obtenido de cada elemento, se puede ver como el Carbono y el Silicio sólo tienen relevancia en la superficie (los dos primeros perfiles) y a partir de ahí su presencia decae. Es importante destacar que la presencia de Silicio sólo se observa en la superficie. La concentración de Silicio pasa de 2,53% y 2,57% en la superficie a 0,6% y 0,4% en el interior en pastillas al 8% y al 6% molar respectivamente. Debido a tal importancia se adjuntan aquí los perfiles de profundidad del Silicio en las pastillas al 8% y al 6% molar respectivamente.

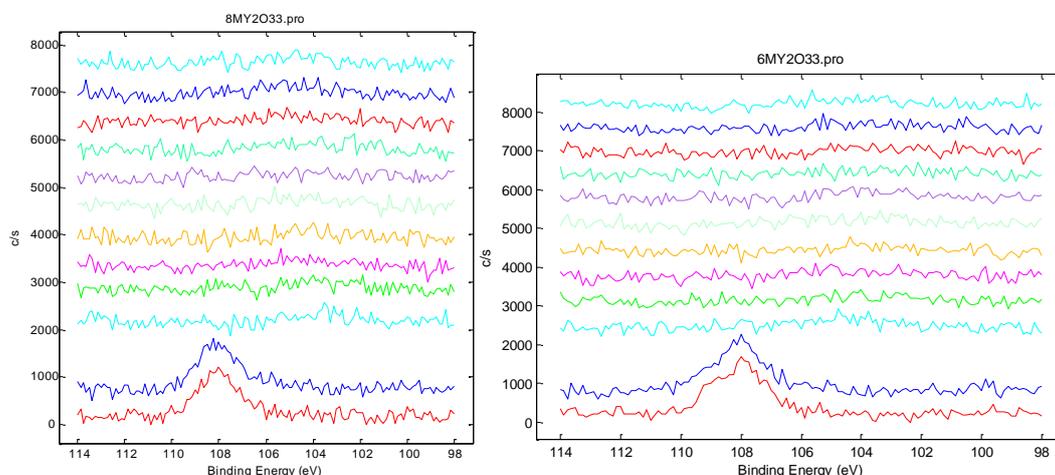


Figura 5.2: Resumen de los perfiles de profundidad para el Silicio en pastillas al 8% y al 6% molar de Y_2O_3 respectivamente

Como conclusión a los tratamientos térmicos aquí utilizados se observa como ha sido posible una migración a la superficie de un gran porcentaje de Silicio durante el tratamiento de recocido de crecimiento de grano, lo que hace que en caso de una preparación superficial de las piezas para obtener superficies más rugosas con el objeto de adherirle otros materiales preparados para el ánodo y el cátodo, éste elemento se elimine ya que la profundidad de la capa no va a superar en ningún caso los 12,5 nm calculados en el capítulo anterior.

- El Sodio se observa sólo en superficie de manera mucho menos nítida que los anteriores en las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 , y lo mismo ocurre con el Aluminio y el Hierro. Para las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 se observa que el Sodio, el Aluminio y el Hierro, no tienen apenas presencia ni en superficie ni en profundidad.
- Respecto al Oxígeno, su presencia es estable en todos los perfiles de profundidad, observándose el doble pico sólo en los dos primeros perfiles que son de superficie, y que se corresponden con la presencia de Silicio debido a la existencia de silicatos segregados superficialmente. A partir de ese momento, es decir, tras el primer desbastado, ya no se observa el doble pico indicando que el Oxígeno queda enlazado únicamente con el Zirconio y el Itrio en la forma establecida para las Circonas estabilizadas con Itria. Al igual que en el caso del Silicio, se muestra en la siguiente figura las bandas de energía para el Oxígeno en pastillas al 8% molar, con igual forma que las pastillas al 6% molar.

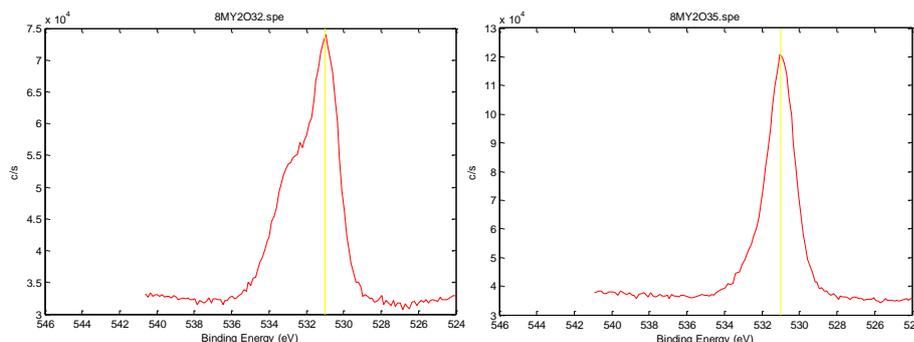


Figura 5.3: Comparación del perfil de Oxígeno en superficie y en profundidad en pastilla al 8% molar de Y_2O_3

- A continuación se detallan los perfiles de profundidad de Oxígeno en 3D del capítulo anterior para mostrar la variación de Oxígeno entre superficie e interior:

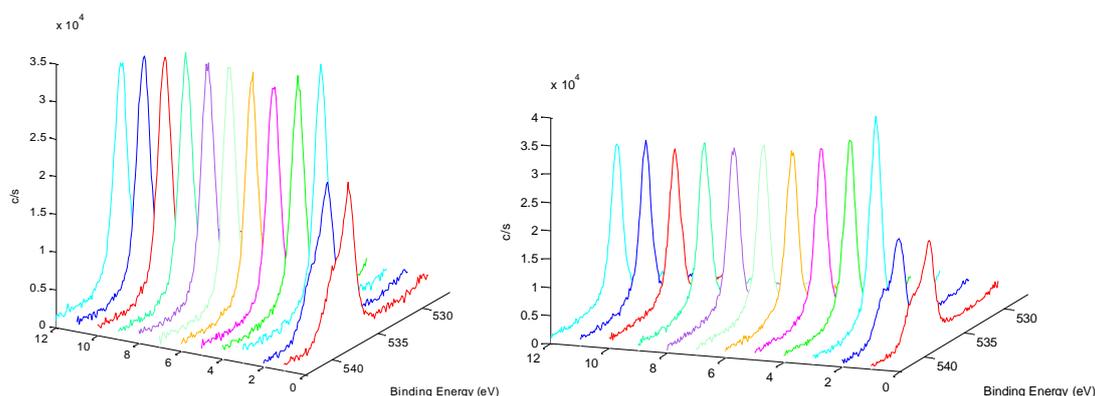


Figura 5.4: Resumen 3D de los perfiles de profundidad para el Oxígeno en pastillas al 8% y al 6% molar de Y_2O_3 respectivamente

Todo lo indicado para el oxígeno permite concluir lo siguiente: en primer lugar, para poder mantener una estabilidad eléctrica, es necesario que haya una presencia de Oxígeno en la superficie para contrarrestar la presencia catiónica. Parte del Oxígeno estará involucrado en enlaces con el Silicio, pero la gran mayoría de los iones de Oxígeno en la superficie estarán en disolución. El hecho de tener bajos valores de segregación para los cationes indica que la formación de pares Y-Y y consecuentemente el bloqueo de una vacante debido a este par (Y-V_o-Y) sea menor, por lo que por un lado se obtiene menor Oxígeno superficial en disolución, además de tener una mayor concentración de vacantes de Oxígeno dentro del material, lo que hace que se puede producir durante el funcionamiento de estos materiales una mejor adsorción – desorción superficial.

- Los perfiles de Zirconio e Itrio son estables tanto en la superficie como en el resto de perfiles de profundidad, teniendo la forma de doble pico característica ya comentada.
- En todas las figuras de perfiles se observa cómo según se va desbastando la pieza, a excepción del análisis superficial, los picos de cada elemento se van

desplazando hacia la izquierda, es decir, hacia una posición de mayor energía. Esto se debe a que cada vez que se desbasta la pieza, ésta se queda cargada con lo que la detección de la energía es paulatinamente mayor por cada desbastado.

La cuantificación de los elementos químicos así como el detalle de sus bandas de energía en el fondo del cráter realizado arroja las siguientes conclusiones:

- La presencia del Carbono en profundidad desciende de manera drástica, indicando que no está presente en el interior del material y sí en la superficie del mismo, fundamentalmente por la propia manipulación de las pastillas.
- El resto de elementos considerados como impurezas también han disminuido de forma apreciable su composición en el interior de las pastillas, en especial el Silicio que tenía una presencia en superficie y su composición en el interior es, por ejemplo, en las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 cuatro veces menor. El Sodio y el Hierro así como el Aluminio también tienen poca presencia en el interior, siendo el Aluminio el que más porcentaje tiene en el interior de las pastillas. Esto nos hace concluir que la presencia de silicatos en el interior de los granos será meramente testimonial y que no se producirá una capa continua de los mismos que pueda cubrir toda la frontera de grano.
- En las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 , la relación Itrio vs Zirconio en el interior del material es prácticamente la misma que la obtenida por EDX. Mediante EDX se obtiene un 7,65% molar de Y_2O_3 y mediante XPS un 7,865% molar de Y_2O_3 , valor este último más cercano al dato suministrado por el fabricante que daba un valor de 7,90% molar de Y_2O_3 para los polvos suministrados. En las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 , la relación Itrio vs. Zirconio en el interior del material es cercana a la obtenida por EDX. Mediante EDX se obtiene un 5,27% molar de Y_2O_3 , valor ya comentado anteriormente que se desvía ligeramente del nominal, y mediante XPS un 6,00% molar de Y_2O_3 , valor este último más cercano al dato del fabricante que daba un valor de 5,92% molar de Y_2O_3 para los polvos suministrados. Además de lo anterior cabe señalar que en el caso de las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 , la presencia superficial de Itrio respecto a la del interior es mayor que en las pastillas al 6% molar, por lo que los factores de segregación serán un poco más elevados en las pastillas al 8% molar mediante la técnica XPS.
- En base a los datos del punto anterior, se pueden determinar los factores de segregación para ambas concentraciones. Así, para pastillas al 8% molar de Y_2O_3 , la variación de la relación Y_2/Zr mediante XPS entre la superficie y el interior de la pastilla nos da un cociente de $9,483/7,865=1,206$. Este valor de segregación superficial es del mismo orden, aunque superior, que el cociente de concentraciones de Itrio entre los granos y los bordes de grano y puntos triples obtenido por EDX.
- Para pastillas al 6% molar de Y_2O_3 , la variación de la relación Y_2/Zr entre la superficie y el interior de la pastilla nos da un cociente de $7,099/6,000=1,183$. Este valor de segregación superficial está también en el mismo orden del

obtenido para las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 (1,206). Así mismo, este valor es similar al cociente de concentraciones de Itrio entre los granos y los bordes de grano y puntos triples obtenido por EDX. Por tanto, ambos factores de segregación de Itrio en el material está en el entorno de $s=1,1-1,2$, también acorde con la literatura analizada.

3.3.- DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL:

Una vez analizados los resultados de cada técnica, se pueden establecer las siguientes Conclusiones para este apartado:

1. En relación a la concentración de estabilizante (Y_2O_3) en las pastillas, el análisis se ha realizado mediante las dos técnicas disponibles. Mediante la técnica EDX, el valor de concentración en los centros de grano de dicho compuesto es del 7,64% molar de Y_2O_3 en las pastillas al 8% molar –por un 7,90% molar dado por el fabricante- y de un 5,27% molar de Y_2O_3 en las pastillas al 6% molar –por un 5,92% molar dado por el fabricante-. Con la técnica XPS se ha obtenido en el interior de las pastillas al 8% molar un 7,865% y en el interior de las pastillas al 6% molar un 6,00% molar. Los datos obtenidos con ambas técnicas se pueden considerar similares, ya que la variación porcentual es pequeña, siendo más fiable el valor obtenido con XPS para el interior de las pastillas ya que se eliminan los efectos superficiales que pueden aparecer en la técnica EDX.
2. La variación de concentración de las diferentes zonas de la superficie se ha realizado mediante la técnica EDX, y refleja una concentración de Y_2O_3 prácticamente similar en los bordes de grano que en el interior de los granos, tanto en las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 como en las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 . En relación a la concentración observada en los puntos triples, ésta es mayor en las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 respecto del interior de los granos y menor en las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 . No obstante, las concentraciones están en cantidades similares, debido al hecho de que para el cálculo de dichas concentraciones, éstas se calculan respecto al porcentaje de ZrO_2 presente en dichos puntos.

Para observar de manera más efectiva la diferencia de concentración entre los Centros de Grano y los Bordes de Grano y Puntos Triples, se recurre a los valores absolutos de Itrio obtenidos en cada tipo de punto. De esta manera, los valores se resumen en la siguiente tabla. A raíz de los datos expuestos, se puede observar como los factores de segregación superficiales y de borde de grano y puntos triples son análogos.

Tabla 5.7: Factores de Segregación de Y_2O_3 mediante EDX

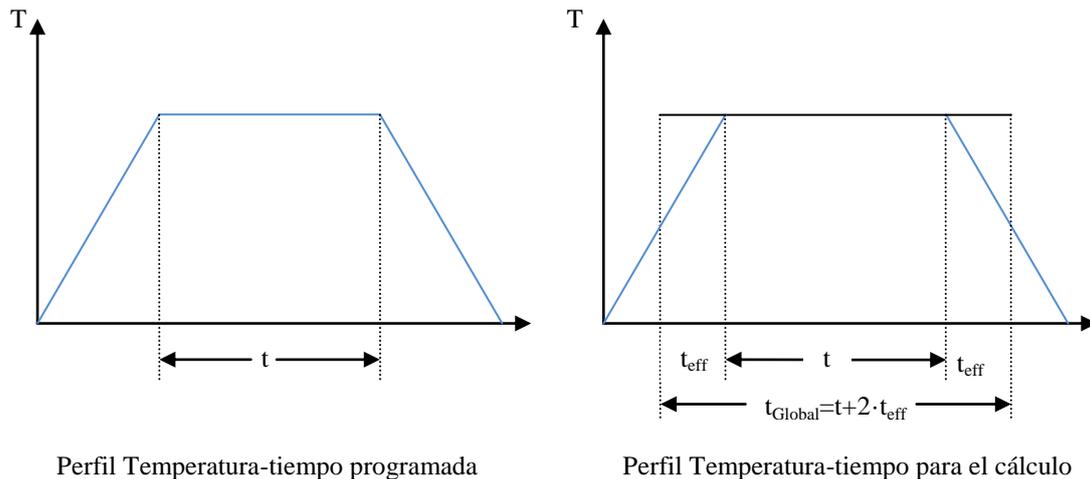
TÉCNICA EDX	% Y en 8% molar Y_2O_3	% Y en 6% molar Y_2O_3
Centros de Grano (CG)	4.86	3.24
Bordes de Grano (GB)	5.64	3.84
Puntos triples (PT)	5.27	3.83
Factor Segregación en GB	1.16	1.18
Factor Segregación en PT	1.08	1.18

- En relación a la variación de la concentración de Y_2O_3 en el material mediante la técnica XPS se ha obtenido una concentración del 9,485% molar en superficie y un 7,865% molar en el interior para las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 , y un 7,099% molar en superficie y un 6,00% molar en el interior para las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 . Se observa cómo ha existido una segregación de Y_2O_3 en la superficie en ambos materiales, estableciéndose un factor de segregación de $s_8=1,206$ y $s_6=1,183$ respectivamente. El valor del factor de segregación en las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 mediante la técnica XPS revela una variación en la segregación del interior respecto a la superficie mayor (Técnica XPS) que entre las diferentes zonas analizadas de la superficie (Técnica EDX). En las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 el valor del factor de segregación es uniforme en ambos casos.
- No obstante, los valores de los factores de segregación obtenidos en las pastillas con los procesos de fabricación utilizados reflejan unos valores de segregación menores a los indicados en la literatura, ya que González-Romero y col. [221] obtienen un factor de segregación de 1,6 y otros autores obtienen valores mayores de $s=2,3$ [273]. Además, estos datos están dentro del intervalo 1-1,4 que se indica en la literatura para temperaturas superiores a 1.400°C en los tratamientos térmicos.
- Un factor de segregación bajo como el aquí obtenido refleja en primer lugar una baja concentración de cationes Y^{3+} en los bordes de grano. Por lo tanto, la posibilidad de formación de pares Y-Y será menor y ello hará que un número menor de vacantes de Oxígeno quede atrapada en estos pares en los bordes de grano. Las vacantes en borde de grano se localizarán preferentemente en las proximidades de los cationes Y^{3+} , pero al haber disminuido el número de pares Y-Y estas vacantes estarán en disolución y no atrapadas, por lo que mejorará la conductividad iónica del Oxígeno en borde de grano. A este fenómeno se une el hecho de que una disminución del factor de segregación implica una mayor y mejor distribución del catión estabilizador Y^{3+} en el interior de los granos, por lo que la distribución de vacantes de Oxígeno será más homogénea y por lo tanto mejorará la conductividad iónica.
- La distribución de concentración de los diferentes elementos químicos en ambos materiales (ZrO_2 al 6% y al 8% molar Y_2O_3) se asimila a la distribución dada por Wynblatt y col. [267], en donde se ve como la concentración es uniforme en el interior del grano, para ir disminuyendo en la zona del grano aledaña a los bordes de grano y posteriormente crecer en los bordes de grano, dando los diferentes factores de segregación indicados en la tabla 5.7, y generándose una

zona externa en el grano con cierta deficiencia de cationes, que son los denominados espacios de carga o “space charge”, los cuales se han descrito anteriormente para ambos porcentajes de estabilizador. Se ha estimado la zona de espacio de carga de un tamaño de 1,775 μm .

7. Como conclusión a todo lo indicado anteriormente en el capítulo segundo se concluye de la literatura analizada que la difusión del catión base Zr^{4+} y del catión estabilizador Y^{3+} , así como del Oxígeno O^{2-} a partir de 600-650 $^{\circ}\text{C}$ es por vacantes. Favorecer procesos de difusión libre en el material sin que se produzcan asociaciones por defectos complejos hace que se produzca una mejor distribución de los elementos en la Circona, disminuyendo también la segregación en borde de grano y mejorando por tanto las prestaciones en cuanto a conductividad iónica del material.
8. Lo anteriormente indicado en relación con los factores de segregación y los espacios de carga que se generan en el material se puede analizar desde la base teórica de la difusión. Para ello, se puede calcular el recorrido que pueden realizar los cationes Y^{3+} y Zr^{4+} durante el periodo de recocido de crecimiento de grano (1.600 $^{\circ}\text{C}$, 24 horas) ya que se conocen sus coeficientes de difusión. A tal efecto se van a utilizar los coeficientes de difusión dados por Solmon y col. [200] para ambos cationes. Los valores para el catión Y^{3+} que aparece en la tabla 2.8 son $D_0=2,48 \cdot 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$; $Q=462 \text{KJ/mol}$ y los valores para el catión Zr^{4+} son los de la tabla 2.7: $D_0=0,93 \cdot 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$; $Q=461 \text{KJ/mol}$. En base a estos datos, para calcular la distancia que pueden realizar estos cationes en el material, se debe considerar el perfil de temperatura tiempo del proceso de recocido de crecimiento de grano que se expone en la gráfica 3.3. En dicha gráfica se observan dos rampas –enfriamiento y calentamiento– de pendiente 5 K/min, además del tiempo propio de recocido de 24 horas. Los procesos de enfriamiento y calentamiento son importantes ya que también aportan movilidad a los cationes. Considerando que a partir de 600 $^{\circ}\text{C}$ la difusión catiónica es por vacantes tal y como se indica en el punto anterior, se deben considerar las rampas de enfriamiento y calentamiento desde los 600 $^{\circ}\text{C}$ hasta los 1.600 $^{\circ}\text{C}$. Para este cálculo se utilizan los postulados de Philibert [246] (Capítulo IX.IV.1, página 379 y ss.) en el que se define un tiempo efectivo o equivalente de difusión t_{eff} a la temperatura del proceso de difusión –en este caso de 1.600 $^{\circ}\text{C}$ – que sería el tiempo adicional al del propio proceso que generaría una difusión equivalente a la que se produce durante las rampas de calentamiento y enfriamiento. El tiempo total de difusión será el tiempo de duración del tratamiento térmico más dos veces el tiempo efectivo calculado.

En la figura que se expone en la siguiente página se pueden observar el proceso real y el equivalente de cálculo.



Perfil Temperatura-tiempo programada

Perfil Temperatura-tiempo para el cálculo

Figura 5.5: Proceso real y equivalente de cálculo de un proceso de difusión

La ecuación que define el tiempo efectivo t_{eff} que corrige el tiempo de difusión global que ha experimentado el material queda expresada de la siguiente manera [246]:

$$\Delta t_{(heating)} = \int_{T_a}^{T_0} \frac{D(T)}{D(T_0)} \cdot \frac{dT}{dT/dt} = e^{\frac{Q}{RT_0}} \int_{T_a}^{T_0} e^{-\frac{Q}{RT}} \frac{dT}{dT/dt} \quad (5.1)$$

Si se definen las rampas de calentamiento y enfriamiento iguales, el valor obtenido en la ecuación anterior será el mismo para la etapa de calentamiento que en la de enfriamiento, con lo que se cumplirá $t_{eff} = \Delta t_{calentamiento}$ y a su vez $t_{eff} = \Delta t_{enfriamiento}$, y el tiempo global de difusión será:

$$t_{Global\ Difusión} = \Delta t_{calentamiento} + t + \Delta t_{enfriamiento} = 2 \cdot \Delta t_{calentamiento} + t \quad (5.2)$$

Para resolver la ecuación 5.1, una manera de simplificarla es definiendo una rampa de calentamiento y enfriamiento constante, que en la ecuación es el término dT/dt , y en el proceso de recocido de crecimiento de grano ha sido de 5 K/min. Por tanto en la ecuación 5.1 hay un término constante y otro integrable.

El término $exp(Q/R \cdot T_0) \cdot dt/dT$ es fácilmente evaluable ya que es constante, sin embargo el cálculo de la integral no se puede resolver de una manera inmediata mediante el cálculo analítico ya que la solución de esa integral pertenece al campo complejo:

$$\int_{T_a}^{T_0} e^{-\frac{Q}{RT}} dT \quad (5.3)$$

No obstante, se puede resolver de manera numérica, asignando un valor diferencial de temperatura de $dT = 5K$, es decir, cada 5K se toma la temperatura constante y se calcula el valor de la exponencial negativa que hay dentro de la integral y se multiplica por ese diferencial de Temperatura predefinido, comenzando en la temperatura de 600 °C y finalizando en la temperatura de

proceso. El valor de la integral será la suma de cada valor de la exponencial multiplicado por dT . Una vez calculado el valor de la integral se calcula el tiempo efectivo de calentamiento y enfriamiento y se obtiene el tiempo global de difusión. Con el tiempo global de difusión se calculan los valores de $(D \cdot t)^{1/2}$ para ambos cationes que es el valor del recorrido máximo que cada uno de los cationes ha podido realizar. Los cálculos arrojan una distancia de 555 nm para el Itrio Y^{3+} y de 340 nm para el Zirconio Zr^{4+} . Esto significa que en una estructura cúbica como la de la Circona al 8% molar de Y_2O_3 utilizada, que tenía un parámetro de red de $a = 5,14048 \text{ \AA} = 0,514 \text{ nm}$ el Itrio puede recorrer 1.080 celdillas unidad y el Zirconio 661. Por lo tanto, el tiempo de difusión empleado supone que la zona de movimiento de ambos cationes hace que al final del proceso de recocido, es decir, antes de comenzar el enfriamiento, se tenga una distribución lo suficientemente uniforme de los cationes en el material para suponerlo libre de segregaciones. Será en el proceso de enfriamiento en donde se puedan producir las segregaciones y precipitaciones.

9. Del mismo modo, para analizar los procesos que se producen durante el enfriamiento, se realizan los mismos cálculos que los indicados en el apartado anterior exclusivamente con el tiempo de enfriamiento –de 1.600 °C a 600 °C-. Ello arroja unos datos de 51 nm para el Itrio Y^{3+} y de 31 nm para el Zirconio Zr^{4+} . Para el catión estabilizador, el Itrio, supone unas 100 celdillas unidad que en un análisis unidireccional implica poner en juego 63 cationes de Itrio tanto para la segregación como para el espacio de carga 7,685% molar de Y_2O_3 con cuatro cationes por celda). El bajo número de cationes de Itrio disponibles implica una baja segregación ($s_8=1,206$) y por lo tanto un menor número posible de pares Y-Y en los bordes de grano y en la zona del espacio de carga, la cual a su vez es relativamente pequeña.
10. También se observa una deficiencia de Oxígeno en los Bordes de Grano y Puntos Triples, lo que conferirá un mayor carácter metálico a estas zonas. La mayor presencia de cationes en estas zonas implicará que conforme aumente la temperatura se provocará una reacción de esos cationes con el Oxígeno, y que producirá una deficiencia de Oxígeno generando un mayor número de vacantes de Oxígeno en esas zonas. Los valores obtenidos por XPS en la superficie de la pastilla en cuanto a Oxígeno se refiere son similares a los obtenidos en los centros de grano mediante EDX. Se ha estimado el número de vacantes de Oxígeno en ambos materiales, teniendo unos valores del 8,66% y un 1,48% de vacantes de Oxígeno para las pastillas al 8% y al 6% molar de Y_2O_3 respectivamente.
11. Si se comparan los valores de Oxígeno del análisis superficial con los valores del interior de las pastillas obtenidos también mediante XPS, la concentración de Oxígeno en la superficie de las pastillas es menor que en el interior de las mismas. La variación de Oxígeno entre superficie e interior de pastillas se debe a la presencia de otros elementos químicos en la superficie del material. El elemento químico presente es fundamentalmente el Silicio (Si), no considerando el Sodio (Na). No hay que olvidar que la línea Liquidus del sistema $Na_2O-Y_2O_3-SiO_2$ está en 1.450 °C [293] y que el Sodio ha podido volatilizarse durante los

dos tratamientos térmicos. Respecto a estos elementos cabe destacar en primer lugar que su presencia es únicamente superficial, tal y como se puede comprobar a través de los resultados de la técnica XPS en donde tras el primer desbastado la concentración de estos elementos es despreciable. Por tanto, hay una mayor concentración de Silicio en la superficie, unido a la ya comentada segregación de Itrio. Tal y como se ha mencionado en el capítulo anterior, la presencia de todos estos elementos puede generar la existencia de silicatos de Sodio e Itrio en la superficie. El hecho de que pueda formar una capa de silicatos influiría en una menor conductividad. Sin embargo, y debido a la baja concentración de los mismos, su presencia exclusiva en la superficie el tamaño de grano obtenido en el recocido no hace pensar que sea una capa continua sino más bien una capa discontinua que no afectaría de manera importante en la conductividad.

12. La concentración de HfO_2 en las pastillas ha sido estimada mediante la técnica de EDX, dando un valor del 1,55% molar de HfO_2 en las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 y de un 1,50% en las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 . La concentración de HfO_2 en ambas pastillas se puede considerar similar. Cabe recordar que el material base suministrado no indicaba la cantidad de este compuesto en las especificaciones, dando un margen de entre el 1 y el 3% molar. En relación con el cálculo del factor de segregación del Hafnio, para las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 se obtiene un valor de $s=1,66/1,51=1,099$ (1,1) en base a los valores de las tablas 4.5 y 4.7. En el caso de las pastillas al 6% molar el valor es de $s=1,61/1,44=1,118$ (1,2) con los datos de las tablas 4.15 y 4.17.

4.- DISCUSIÓN: CARACTERIZACIÓN DE LAS FASES CRISTALINAS.

En la tabla 5.6 se exponen los resultados obtenidos mediante la técnica de Difracción de Rayos X y el refinamiento Rietveld realizadas sobre las pastillas al 6% y 8% molar de Y_2O_3 .

Una primera conclusión que se obtiene del análisis de dichos resultados es que durante el proceso de obtención de las pastillas se han conseguido materiales cristalinos compuestos de una sola fase. Además de lo anterior, ambas difracciones son muy similares, teniendo prácticamente los mismos picos de difracción. Sin embargo, el hecho de identificar uno u otro material con alguna de las cartas PDF de la ICDD requiere un estudio con mayor precisión debido a la existencia de varias cartas de difracción muy similares entre sí, hecho que se debe a la existencia de varias fases metaestables de la Circona tetragonal (t' - ZrO_2 y t'' - ZrO_2) con patrones de difracción parecidos a los de la fase cúbica de la Circona (c - ZrO_2) y la fase tetragonal (t - ZrO_2), estas dos últimas estables.

La diferenciación entre la fase cúbica y las fases tetragonales de la Circona, ya sea la fase estable o las fases metaestables, se debe en gran medida a lo indicado en el capítulo segundo en lo relativo al tipo de transformación de Circona cúbica a tetragonal, en el que se indicaba que esta transformación de equilibrio es de segundo orden, es decir, se mantienen los ejes de simetría de ambas estructuras en la transformación. Además, la fase metaestable t' - ZrO_2 se producía por un desplazamiento de los iones Oxígeno a lo largo del eje c por un proceso de descomposición espinodal, y la fase t'' - ZrO_2 tiene una simetría similar a la fase tetragonal con una relación tendente a la consecución de los parámetros de red de la Circona cúbica, es decir, tendente al valor $c/a=1$. Las tres fases tetragonales pertenecen al mismo grupo espacial $P4_2/nmc$. Por lo tanto, todas estas fases son muy similares entre sí en lo relativo a simetrías, hecho que dificulta su identificación mediante Difracción de Rayos X, lo que obliga a la realización de un refinamiento Rietveld.

En primer lugar, en lo relativo a la Circona al 8% molar de Y_2O_3 , la Difracción de Rayos X muestra las cuentas recogidas para el pico de máxima intensidad que son de 34.009,41 con una anchura media de pico de $FWHM(2\cdot\theta)=0,1224$. Para la Circona al 6% molar de Y_2O_3 son 12.690,06 y la anchura media de pico de $FWHM(2\cdot\theta)=0,2376$. Es decir, el pico de mayor intensidad es más alto y más estrecho en las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 , lo que indica mejor cristalinidad del conjunto del material.

La utilización de la fórmula de Scherrer en este caso de estudio no va a revelar ningún dato adicional ya que como se ha visto con anterioridad el tamaño de grano obtenido es mucho mayor al tamaño de cristalita que nos daría la fórmula de Scherrer -máximo hasta $0,2\ \mu m$ - para la zona de detección de la técnica de Difracción de Rayos X, con lo que el cálculo del tamaño de cristalita sería menor que el tamaño de grano observado.

La identificación de la fase cristalina del material que forma la Circona al 8% molar de Y_2O_3 se hace mediante un análisis de tipo Rietveld. En primer lugar, cabe destacar que la composición química del material es del 7,90% molar de Y_2O_3 según lo indicado por el fabricante y mediante XPS se ha obtenido en el interior del material un 7,865%

molar. Se puede tomar el valor de 7,90% molar como válido para la discusión de los resultados.

Así, el resultado que arroja dicho análisis para este material es el de una estructura cristalina de fase cúbica, habiendo encontrado el mejor acuerdo con la carta 82-1246. Los parámetros de red de esta carta 82-1246, que es para una Circona al 10% molar de Y_2O_3 pueden diferir ligeramente de los parámetros verdaderos de la red cristalina analizada, ya que la composición química de la carta 82-1246 difiere de la real de las pastillas, cuya composición química se ha verificado mediante EDX y XPS.

El análisis Rietveld se ha realizado con esta carta para la Circona cúbica porque la carta 30 -1468 de la Circona cúbica al 8% molar es de tipo “Star”, es decir, medida sobre un material real y no “Calculated”, la cual está calculada de manera teórica, pudiendo utilizar en el refinamiento Rietveld sólo cartas tipo “Calculated”.

La diferencia entre los factores de desacuerdo del refinamiento Rietveld de las cartas 82-1246 y 82-1244 es de un 1,09%, que es una diferencia que hace concluir que la carta que más cercana está al material analizado es la carta 82-1246 perteneciente a una estructura cúbica en todo caso. El hecho de que tenga una diferencia composicional en el catión estabilizador del 2% da como resultado que el cálculo del parámetro de red pueda variar. De hecho, el patrón 82-1246 tiene un valor de $a=5,1473\text{Å}$ y en el refinamiento Rietveld realizado se obtiene el dato de $a=5,1405\text{Å}$, obteniéndose un valor inferior al de la carta que es lo que cabría esperar al tener menor cantidad de catión estabilizador, siendo éste un buen valor real del parámetro de red de esta Circona. Comparado con el valor del parámetro de red de la tabla 2.3, para la Circona cúbica al 8% molar de Y_2O_3 el parámetro de red es de $a=5,124\text{Å}$, lo que supone una desviación de 0,32% entre ambos valores.

En relación con el resultado obtenido mediante Difracción de Rayos X para este material, cabe destacar que en la literatura estudiada en el capítulo segundo, se describía la posibilidad de que la Circona cúbica transformara en alguna de las fases tetragonales metaestables $t'-ZrO_2$ o $t''-ZrO_2$. En concreto, se indicaba como la Circona cúbica transformaba mediante un enfriamiento rápido a $t'-ZrO_2$ para porcentajes molares de Y_2O_3 entre 3,1 y 6,4% y entre 2645K y 1673K respectivamente. A partir de ese valor, disminuía el cociente c/a que tendía a la unidad según aumentaba el porcentaje de Y_2O_3 . Esta nueva fase metaestable era la denominada $t''-ZrO_2$. Esta fase se observa entre un 8,70% a 1350K y un 11,11% molar de Y_2O_3 a temperatura ambiente. Entre los valores de 6,4% molar y 8,70% molar de Y_2O_3 (que es el intervalo donde se encuentra la Circona al 8% molar) pueden producirse ambas fases metaestables, de hecho se ha documentado que se puede llegar al valor de $c/a=1$ a partir de un 7,53% molar de Y_2O_3 [38].

Estimando esa zona de coexistencia de las dos fases de Circona metaestable $t'-ZrO_2$ y $t''-ZrO_2$, entre el 6,4% y el 8,70% molar de Y_2O_3 , la línea de transformación variaría para las citadas concentraciones entre las temperaturas de 1.673K y 1.350K. Con una concentración interna de 7,865% molar de Y_2O_3 dada por el análisis XPS, el valor de la temperatura de transformación a esa concentración sería de 1.467,26K (1.194,11°C), por lo que tanto en el sinterizado (a 1.450°C) como en el recocido de crecimiento de grano

(a 1.600°C) se supera dicha temperatura. El hecho de no haber generado una Circona tetragonal metaestable radica en la velocidad de enfriamiento dada a ambos procesos, ya que la baja difusividad catiónica es el aspecto más importante para la consecución de las fases metaestables. En ambos procesos, además de superar la temperatura de transformación, se ha dotado de una rampa de enfriamiento de 5 K/min, la cual se manifiesta como lo suficientemente lenta para no generar fases metaestables de Circona tetragonal. Este valor diseñado para la rampa de enfriamiento no sólo ha tenido en cuenta esta posible transformación, sino también lo indicado en el análisis morfológico en la relativo a evitar posibles agrietamientos, cambios dimensionales y tensiones internas en las pastillas, así como posibles segregaciones.

Igualmente, con el porcentaje molar de Y_2O_3 del 7,865% y un 1,55% molar de HfO_2 , tampoco se produce transformación martensítica ya que con este valor de concentración de estabilizador se obtiene en la expresión 2.18 una temperatura de transformación de 145,4K, ya corregida en función del porcentaje de Hafnio [313].

La identificación de la fase cristalina de la Circona al 6% molar de Y_2O_3 también se ha realizado utilizando la técnica Rietveld. En este caso, la composición química del material es del 5,92% molar de Y_2O_3 según lo indicado por el fabricante y mediante XPS se ha obtenido en el interior del material un 6,00% molar. Se puede tomar el valor de 6,00% molar como válido para la discusión de los resultados.

Observando la Difracción de Rayos X realizada a estas piezas, especialmente la forma del pico que aparece entre $2\cdot\theta=70^\circ$ y $2\cdot\theta=75^\circ$, se puede apreciar como éste está formado por la suma de dos picos, es decir, es un doble pico, lo que indica que la fase cristalina deberá ser tetragonal o tetragonal metaestable del tipo t' - ZrO_2 . El menor factor de desacuerdo se obtiene con la carta 82-1241 perteneciente a una Circona tetragonal 82-1241, obteniéndose un factor de 5,35%. Estos factores de desacuerdo son mayores que los obtenidos para la Circona al 8% molar de Y_2O_3 . Además, la diferencia entre los factores de desacuerdo de las cartas 82-1241 (5,35%) y 82-1242 (5,55%) es sólo del 0,2%. Esto quiere decir que la probabilidad de obtener una fase metaestable en este material es más alta que en la Circona al 8% molar de Y_2O_3 . Este hecho observado experimentalmente concuerda con lo documentado en relación con la difusión catiónica, ya que a menor porcentaje de catión estabilizador Y^{3+} , se tiene una movilidad menor de dicho catión, por lo que sería más fácil obtener una fase metaestable.

El porcentaje de catión estabilizador a partir del cual la Circona cúbica transformaba mediante un enfriamiento rápido a t' - ZrO_2 oscilaba entre los porcentajes molares de Y_2O_3 del 3,1 y 6,4% y entre 2645K y 1673K respectivamente, y a partir del 6,4% podía comenzar a observarse fase t'' - ZrO_2 . En la Circona al 6% molar de Y_2O_3 se ha establecido el mismo valor del 6% molar de Y_2O_3 a tenor de los resultados obtenidos mediante XPS, por lo tanto, a priori la posibilidad de generación de t' - ZrO_2 se debe priorizar respecto a la fase metaestable t'' - ZrO_2 .

Con un 6% molar de Y_2O_3 la temperatura a la que se produciría t' - ZrO_2 durante el enfriamiento sería de 1.734 K (1.461°C). Esto indica que durante el sinterizado no se alcanza la citada temperatura, por lo que únicamente se debe analizar la posibilidad de obtener Circona tetragonal metaestable t' - ZrO_2 en el recocido de crecimiento de grano a

1.600°C. Los resultados obtenidos mediante Difracción de Rayos X muestran una Circona tetragonal $t\text{-ZrO}_2$ (Carta 82-1241) y no una Circona tetragonal metaestable $t'\text{-ZrO}_2$. No obstante, la diferencia de los factores de desacuerdo es mínima, lo que hace pensar que si bien con la velocidad de enfriamiento utilizada de 5 K/min ha sido posible obtener Circona tetragonal, con un ligero aumento de dicha velocidad pueda formarse Circona tetragonal metaestable. De igual modo, una disminución del catión estabilizador también tendería a favorecer la formación de Circona tetragonal metaestable. Para obtener con mayor seguridad la fase tetragonal estable, se puede diseñar el proceso de enfriamiento con una velocidad de enfriamiento menor, entre 7,5 y 10 K/min.

De igual modo cabe indicar que la transformación martensítica se produce si el contenido de Y_2O_3 está por debajo del 3,09% molar. En este caso, el porcentaje de estabilizador es del 6% molar, con lo que la Circona tetragonal no transforma directamente en monoclinica. Además de lo anterior, aplicando la expresión 2.18, la temperatura de transformación sería de 430K (157°C), que corregido en función del porcentaje molar de Hafnia en el material (1,5% molar), da un valor de 169°C. En los dos tratamientos térmicos aplicados -Sinterizado y Recocido de crecimiento de Grano- no se han aplicado enfriamientos bruscos hasta esa temperatura, por lo que el resultado obtenido muestra la ausencia de Circona monoclinica. No obstante, puede ser base para un estudio complementario a éste el enfriar las piezas obtenidas durante el sinterizado y el recocido de manera rápida, por ejemplo en aceite o agua, y observar las fases que se producen en función del tamaño de grano obtenido en ambos casos, ya que el aumento del tamaño de grano eleva la temperatura de transformación martensítica.

En relación al polvo suministrado por el fabricante, se observa como para los polvos de Circona al 8% molar de Y_2O_3 (8-YSZ) este material es monocristalino, habiéndose estimado que está formado por una fase tetragonal metaestable (Carta PDF 82-1242). Por tanto, los tratamientos térmicos utilizados en la preparación de las pastillas han hecho que la fase cúbica se llegue a estabilizar, habiendo pasado de la tetragonal metaestable a la mencionada fase cúbica, debido a las altas temperaturas y los largos tiempos utilizados en dichos tratamientos térmicos, que hacen que se favorezca la nucleación y crecimiento de la fase de equilibrio y por tanto la fase cúbica se establezca y crezca en forma de granos. Así mismo, el enfriamiento (5K/min) ha sido lo suficientemente lento una vez concluido el recocido de 24 horas, ya que se tenía como objetivo evitar la posible formación de fase tetragonal.

Del mismo modo, en la Circona al 6% molar de Y_2O_3 el polvo suministrado contiene un 12,1% de volumen de fase monoclinica (Carta 37-1484), siendo el resto fase tetragonal, que ha sido evaluado con la carta 82-1244. El método de preparación de las pastillas, principalmente los tratamientos térmicos, hacen que todo el material se transforme en fase tetragonal. En este caso, la fase monoclinica ha desaparecido en las pastillas obtenidas, debido a que la transformación de la fase monoclinica se ha producido durante los tratamientos térmicos. Ya durante el sinterizado, la temperatura que se alcanza es de 1450°C (1723 K), superior a la temperatura de transformación (1367 K) incrementada en 200 K por la histéresis de calentamiento, es decir, 1567 K. Por lo tanto, durante el sinterizado se ha producido la transformación de toda la Circona monoclinica en Circona tetragonal

El polvo obtenido mediante molturación de las pastillas acabadas genera en ambos casos el mismo difractograma que las pastillas acabadas, con la salvedad de que el hecho de molturar las pastillas hace que se genere cierta cantidad de material de pequeñas dimensiones que además tiene cierta contaminación del material molturador, por lo que la intensidad de los picos es generalmente menor así como la anchura de los mismos es mayor. El hecho de obtener el mismo difractograma que para las pastillas acabadas indica que las fases cristalinas de las pastillas son lo suficientemente estables para soportar los esfuerzos mecánicos propios del proceso de molienda.

Como Conclusiones a lo anteriormente expuesto, cabe destacar lo siguiente:

1. La identificación de las fases cristalinas en las dos concentraciones realizadas arroja como resultado un material cristalino sin componentes amorfos. No obstante, la cristalinidad observada es mayor en las pastillas al 8% molar que en las pastillas al 6% molar. No se observa en ninguno de los dos casos material amorfo ni precipitación de segundas fases.
2. El refinamiento Rietveld determina las estructuras cristalinas de ambos materiales, siendo una Circona cúbica el modelo que más se ajusta a las pastillas al 8% molar de Y_2O_3 (Carta 82-1246) y la Circona tetragonal para las pastillas al 6% molar de Y_2O_3 (Carta 82-1241).
3. El análisis de difracción del polvo resultante de la molturación de las pastillas ofrece resultados análogos al de las pastillas, con la diferencia esperada en lo relativo a la altura y anchura de los picos de difracción.
4. El polvo suministrado por el fabricante para la Circona al 8% molar de Y_2O_3 da como resultado una Circona tetragonal metaestable (Carta PDF 82-1244) mientras que para la Circona al 6% molar de Y_2O_3 se tiene una estructura bifásica, ya que da un 12,10% de Circona monoclinica (37-1484) y un 87,90% de Circona tetragonal metaestable (82-1244). En ambos casos, en el proceso de sinterizado y en el posterior recocido se ha producido una transformación de fase desde el polvo original hasta la estructura resultante en las pastillas:
 - Circona al 8% molar de Y_2O_3 : originalmente se parte de polvo de Circona tetragonal metaestable y se obtienen pastillas de Circona cúbica.
 - Circona al 6% molar de Y_2O_3 : originalmente se parte de polvo de Circona bifásico, de Circona monoclinica y Circona tetragonal metaestable y se obtienen pastillas de Circona tetragonal.

CAPÍTULO 6:

***CONCLUSIONES FINALES Y NUEVOS
OBJETIVOS***

En este trabajo se ha realizado un diseño fácilmente reproducible de los procesos de obtención de Circona estabilizada con Itria a dos porcentajes molares de estabilizante distintos (6 y 8% molar de Itria Y_2O_3) y se han realizado los preceptivos análisis para obtener con suficientes garantías una caracterización morfológica, composicional y microestructural de las fases cristalinas presentes.

Por lo tanto, el trabajo experimental realizado se puede dividir en dos grandes bloques que han quedado reflejados en el texto aquí incluido. Por un lado, se ha realizado una parte experimental en laboratorio, en la cual ha quedado finalmente definido el proceso de obtención del material pretendido, que es el que ha quedado detallado en el capítulo 3, y por otro lado, se ha realizado una parte de análisis de diferentes propiedades y características del citado material como se detalla en el capítulo 4.

Para poder realizar ambos bloques, ha sido a su vez necesario un análisis del estado del arte en lo relativo a los materiales y técnicas aquí descritas, para lo que se ha realizado una revisión bibliográfica exhaustiva, que se ha documentado en el capítulo 2 y así corroborar las conclusiones establecidas en este trabajo, reflejadas en el capítulo 5.

A modo de resumen, se plasman a continuación las conclusiones más importantes obtenidas:

1. El proceso de obtención de los materiales que se ha diseñado y posteriormente analizado en este trabajo, supone la obtención de una manera segura y fiable de los materiales basados en Circona estabilizada con Itria, utilizando procesos de fabricación sencillos, baratos y fiables.
2. La elección de los tipos y la secuencia de procesos a utilizar, así como la definición de las variables a utilizar en cada paso del proceso, han generado un material de altas prestaciones en lo que a calidad morfológica se refiere, generando superficies muy estables a nivel dimensional, con una ausencia de defectos tanto en el interior como en su superficie y una densidad similar a la teórica para estos materiales, así como un grano de tipo poligonal con una distribución homogénea de tipo normal. De igual modo, las fronteras de grano son estables y de un espesor mínimo.
3. El análisis composicional de las pastillas al 6% y 8% molar de Y_2O_3 refleja una gran estabilidad de ambos materiales, la ausencia de precipitados y una distribución esperada en lo relativo a los diferentes elementos químicos que componen el material, así como un buen control de impurezas que pudieran modificar las características de este tipo de material.
4. Así mismo, se han determinado los factores de segregación del elemento dopante Itrio y las vacantes de Oxígeno para cada uno de los dos materiales. El factor de segregación del Itrio es menor que lo establecido en la literatura. La presencia de otros elementos como el Silicio es únicamente superficial, de un espesor fácilmente eliminable y que no genera capa vítrea continua.

5. De igual modo, se ha establecido que los materiales obtenidos son cristalinos y monofásicos, con unas fases estables en base a los procedimientos relativos a los tratamientos térmicos realizados. Se ha concluido que las fases existentes en cada uno de los dos materiales son estables y no metaestables, lo que pudiera significar cambios estructurales en caso de realizar procesos térmicos o servicios en donde la temperatura de utilización de estos materiales pudiera influir en su microestructura.
6. Se ha establecido una temperatura de enfriamiento en 5 K/min que cumple los tres requisitos en cuanto a morfología – ausencia de agrietamientos y cambios dimensionales-, ausencia de segregaciones en borde de grano -la segregación se produce fundamentalmente durante el enfriamiento de la pieza en especial si este enfriamiento es lento- y presencia de fases estables y no fases metaestables.

Del mismo modo, se pueden citar una serie de líneas de trabajo y aplicaciones para estos materiales que se pueden realizar en un futuro como continuación a lo aquí establecido. En relación con las líneas de trabajo y sus futuras aplicaciones, cabe citar las siguientes:

- La caracterización de magnitudes eléctricas en este tipo de materiales, como pueden ser la conductividad iónica así como su resistividad eléctrica e impedancia. En especial, la conductividad iónica de estos materiales así como su resistividad eléctrica los hace candidatos a aplicaciones de tipo electrolítico en Pilas de Combustible y otras aplicaciones similares. En este aspecto resulta importante avanzar en la mejora de la conductividad iónica a temperaturas menores de 800°C para lo que este tipo de proceso de fabricación y obtención de piezas de Circona YSZ augura unas buenas prestaciones por la baja segregación en Borde de Grano, la pequeña zona de espacio de carga generada, la temperatura alta de sinterizado utilizada y la elección de las variables del proceso de recocido (Temperatura y tiempo) . Del mismo modo, las aplicaciones como sensores de niveles de Oxígeno tienen en este material grandes expectativas de uso.
- Del mismo modo se puede proceder a una caracterización de las magnitudes mecánicas más importantes, como puede ser la resistencia a la tracción y compresión del material, su dureza superficial y su tenacidad a la fractura, pudiendo relacionar los valores obtenidos con las variables que controlan los procesos de fabricación aquí definidos y que influyen en características tan importantes como el tamaño de grano. Si bien este tipo de Circonas no se aplican para usos de alta tenacidad, la determinación de estas características mecánicas puede suponer la mejora de estos materiales y el aumento de su vida útil para las aplicaciones que se propongan.
- Finalmente, el estudio de la Difusión Catiónica en este tipo de materiales cerámicos tiene una gran importancia por sus aplicaciones futuras, ya que pueden utilizarse para su captación o eliminación, según convenga, su absorción / adsorción y desorción, así como para control de procesos químicos o nucleares en donde la velocidad de dichos procesos es de una importancia crítica.

ANEXOS

ANEXO I:

***DESCRIPCIÓN DEL TAMAÑO DE
PARTÍCULA DEL MATERIAL BASE***

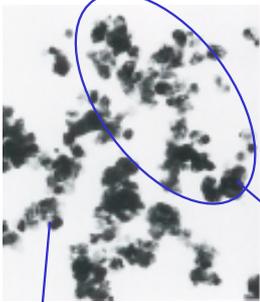


TOSOH ZIRCONIA POWDER

Technical Bulletin

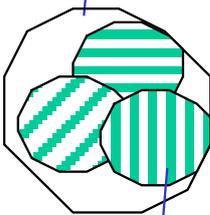
Explanation of Powder Particle Size TZ-3Y

Actual Powder Grains



0.1 μm

Actual Particle Size
0.04 μm
= 40 nm



Crystallite Size
27 nm
= 270 Å

Spray Drying

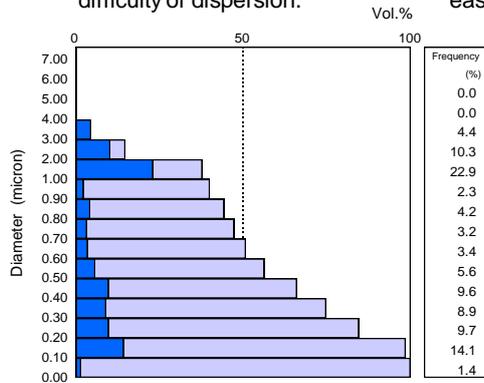
Spray-Dried Granule



50 μm

By Particle Size Distribution Analyzer, CAPA-700 HORIBA, these clusters are measured as powder particles, due to difficulty of dispersion.

All Tosoh zirconia powders are supplied as spray dried granules. The granules ensure easy processing due to good flowability, and do not easily agglomerate during storage.



Measured Particle Size
D(50) = 0.6 μm
= 600 nm

Granule Size
D(50) = 60 μm

These three sizes are measured on every batch.

TOSOH CORPORATION

Advanced Ceramics Department
3-8-2, Shiba, Minato-ku, Tokyo, Japan
Tel: (03)5427-5170 Fax: (03)5427-5217

TOSOH USA, INC.

3600 Gantz Road, Grove City,
Ohio, 43123 U.S.A.
Tel: 866-844-6953 Fax: 614-277-8066

TOSOH EUROPE B.V.

Crown Bldg.-South Hullenbergweg 359,
1101 CP Amsterdam Z.O., The Netherlands
Tel: +31-20-5650014 Fax: +31-20-6915458

The information provided and recommendations made herein are based on tests and data believed to be reliable. However, their accuracy is not guaranteed and since the actual use of the products is beyond our control, Tosoh Corporation and its subsidiaries are not responsible nor liable for results obtained from the use of the products.

0000

ANEXO II:

***CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS,
FÍSICAS Y MECÁNICAS DEL
MATERIAL BASE***



TOSOH ZIRCONIA POWDER
TITLE: SPECIFICATION AND TYPICAL PROPERTIES
Grades: TZ-3Y, 3YS, 3YB, 3YSB

No. of pages:

1/2

1. Standard Specification

	TZ-3Y	TZ-3YS	TZ-3YB	TZ-3YSB
Chemical characteristics				
ZrO ₂ +HfO ₂ +Y ₂ O ₃ *1 wt%	(>99.8)	(>99.8)	(>99.8)	(>99.8)
Y ₂ O ₃ wt%	5.15±0.20	5.15±0.20	5.15±0.20	5.15±0.20
Al ₂ O ₃ wt%	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
SiO ₂ wt%	≤0.02	≤0.02	≤0.02	≤0.02
Fe ₂ O ₃ wt%	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.01
Na ₂ O wt%	≤0.04	≤0.04	≤0.04	≤0.04
Loss on ignition (1000 °C)wt%	≤1.2	≤1.2	3.6±0.6	3.3±0.6
Physical characteristic				
Specific surface area m ² /g	16±3	7±2	(16±3)	(7±2)

*1: Calculated value ----- 100 - (Al₂O₃ + SiO₂ + Fe₂O₃ + Na₂O)
 Typical Hafnia content < 3.0 wt%.

Note: For binder grades, BET specific surface areas cannot be measured. We believe that a binder grade has the same BET value range as that of its base powder, for example, the range of BET value for TZ-3YB is the same as the range for TZ-3Y.

MODIFICATIONS	APPROVED BY
	Name: S. SUZUKI
	Position: General Manager, Advanced Ceramics Department
	Date: March 14, 2003
Valid March 2003	

TOSOH CORPORATION SHIBA-KOEN FIRST BUILDING 3-8-2, SHIBA, MINATO-KU, TOKYO 105-8623, JAPAN TEL:+81-3-5427-5170



TOSOH ZIRCONIA POWDER
TITLE: SPECIFICATION AND TYPICAL PROPERTIES
Grades: TZ-3Y, 3YS, 3YB, 3YSB

No. of pages:

2/2

2. Typical Properties

		TZ-3Y	TZ-3YS	TZ-3YB	TZ-3YSB
Physical characteristics					
Crystallite size	nm	27	36	27	36
Particle size* ¹ D(50)	μm	0.6	0.6	(0.6)	(0.6)
Granule size* ² D(50)	μm	60	60	60	60
Bulk density	g/cm ³	1.3	1.1	1.1	1.2
Process characteristics*³					
Green density	g/cm ³	2.55	2.61	2.66	2.79
Sintered density	g/cm ³	6.05	6.05	6.05	6.05
Bending strength	MPa	1000	1300	1000	1100
Fracture toughness	MPam ^{0.5}	5.0	5.0	5.0	5.0
Hardness (HV10)		1250	1250	1250	1250

*1: For typical particle size distributions, see Appendix-1.

*2: For typical granule size distributions, see Appendix-2.

*3: Values depend on process conditions. Above results are obtained by:

Uni-axial press

Molding pressure 70 MPa

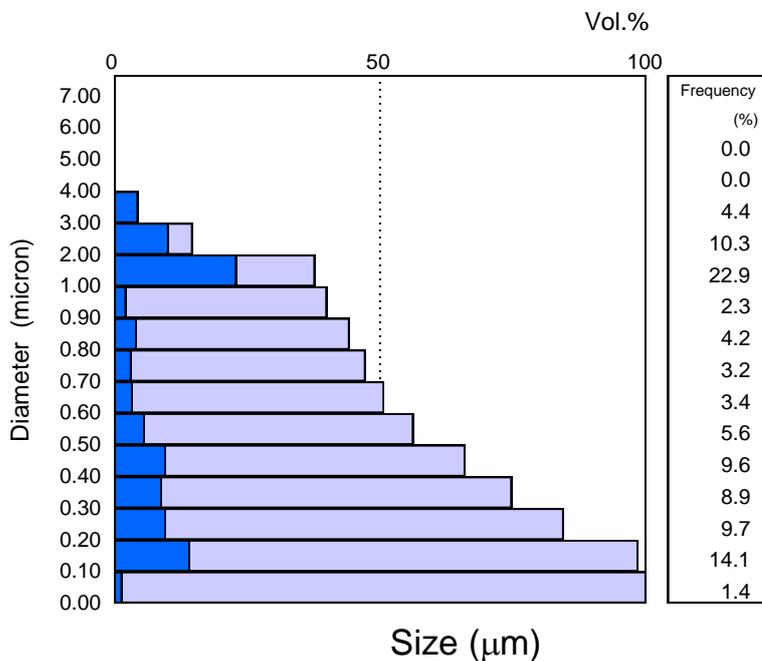
Sintering Temp. TZ-3Y & 3YB 1450 °C, 3YS & 3YSB 1500 °C

The information provided and recommendations made herein pertain solely to matters of composition of the products based on tests believed to be reliable. The accuracy of this information is not guaranteed. Since the purchaser's actual use of the products is beyond the control of Tosoh Corporation and its related, subsidiary and affiliated companies (collectively, "related companies"), Tosoh Corporation and its related companies are neither responsible nor liable for results obtained from the use of the products. Tosoh Corporation and its related companies make no representations or warranties as to the appropriateness of the products for any use intended or made by the purchaser. Each purchaser must conduct its own testing, safety and regulatory evaluations.

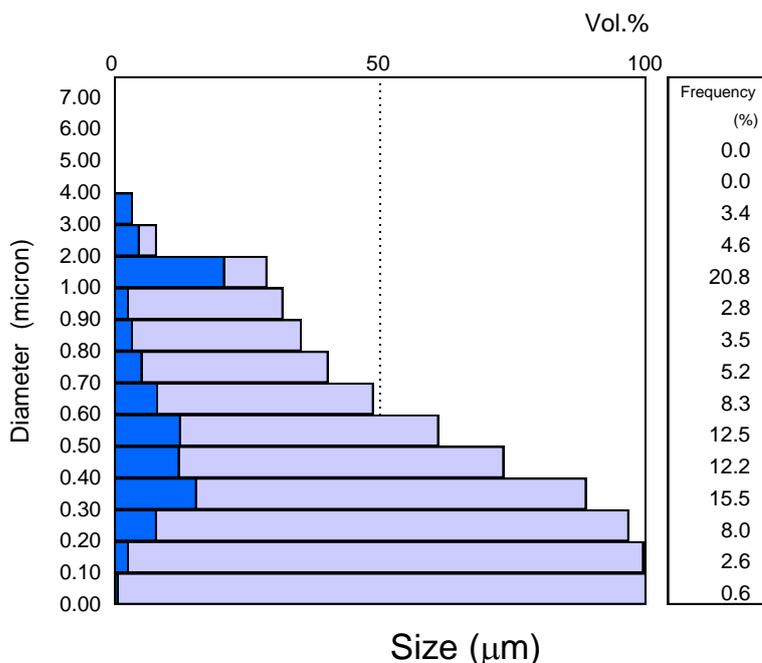
	TOSOH ZIRCONIA POWDER TITLE: SPECIFICATION AND TYPICAL PROPERTIES Grades: TZ-3Y, 3YS, 3YB, 3YSB	Appendix-1 1/1
---	--	---------------------------------

APPENDIX-1 Particle size distribution (typical)

TZ-3Y



TZ-3YS



The information provided and recommendations made herein pertain solely to matters of composition of the products based on tests believed to be reliable. The accuracy of this information is not guaranteed. Since the purchaser's actual use of the products is beyond the control of Tosoh Corporation and its related, subsidiary and affiliated companies (collectively, "related companies"), Tosoh Corporation and its related companies are neither responsible nor liable for results obtained from the use of the products. Tosoh Corporation and its related companies make no representations or warranties as to the appropriateness of the products for any use intended or made by the purchaser. Each purchaser must conduct its own testing, safety and regulatory evaluations.

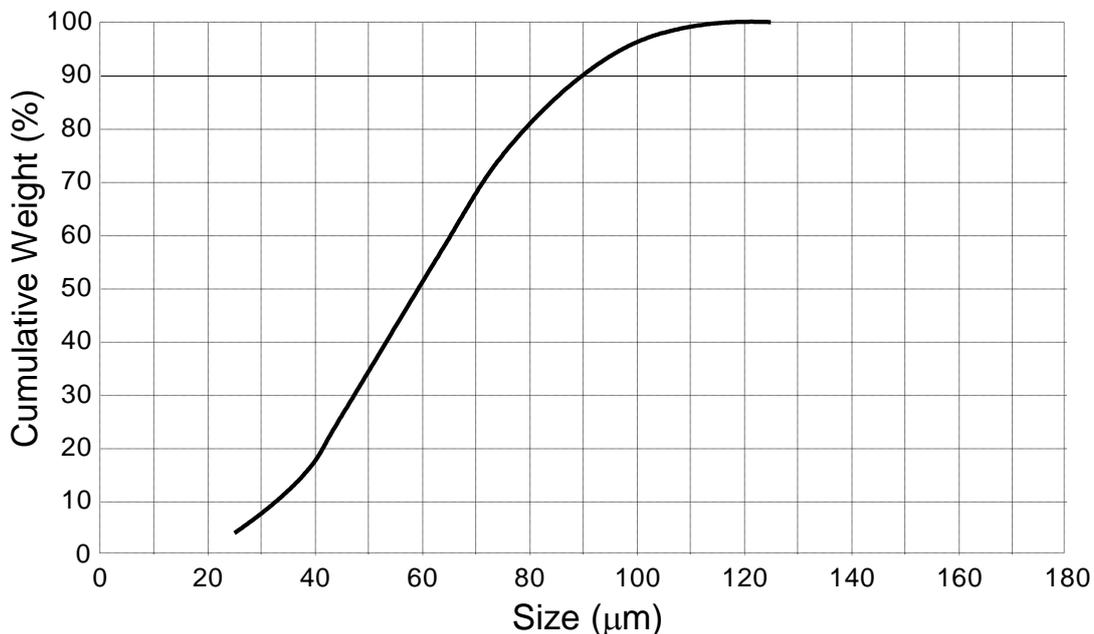


TOSOH ZIRCONIA POWDER
TITLE: **SPECIFICATION AND TYPICAL PROPERTIES**
Grades: **TZ-3Y, 3YS, 3YB, 3YSB**

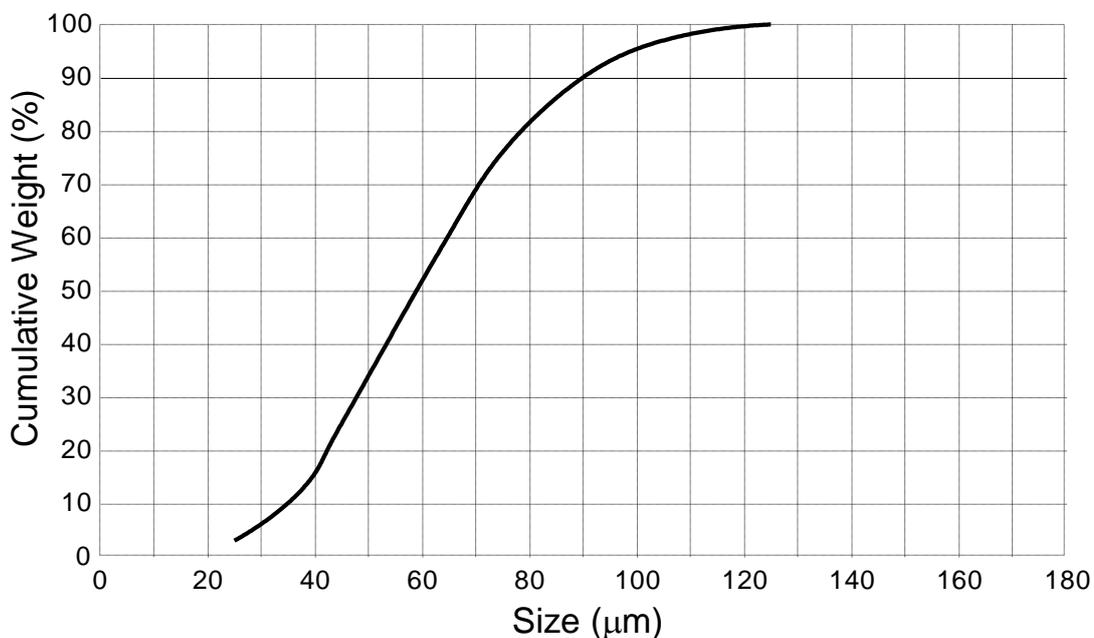
Appendix-2
1/2

APPENDIX-2 Granule size distribution (typical)

TZ-3Y

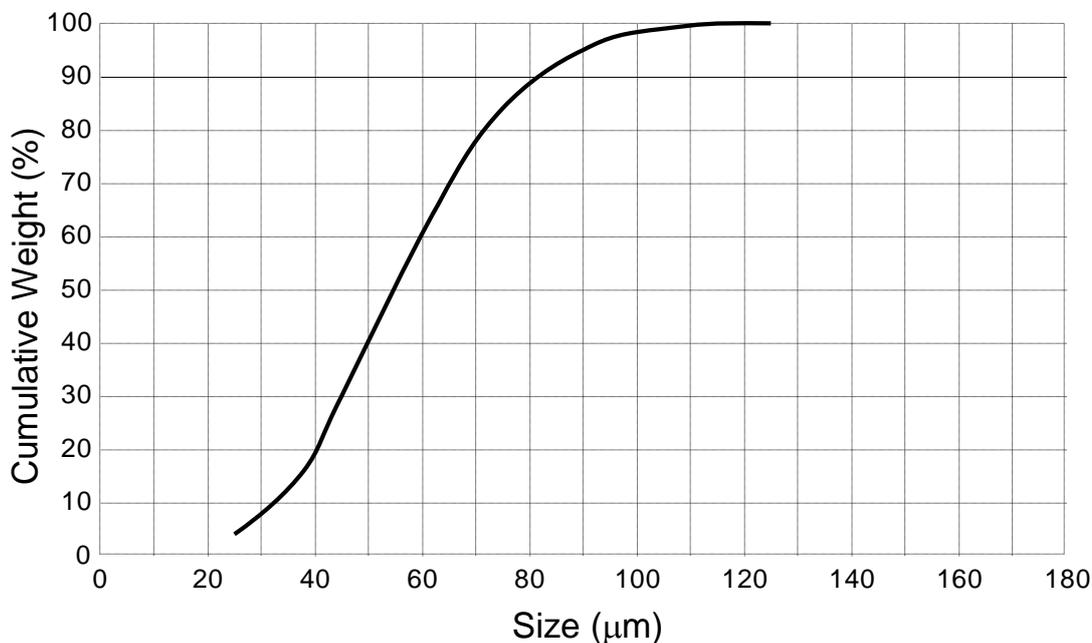


TZ-3YS

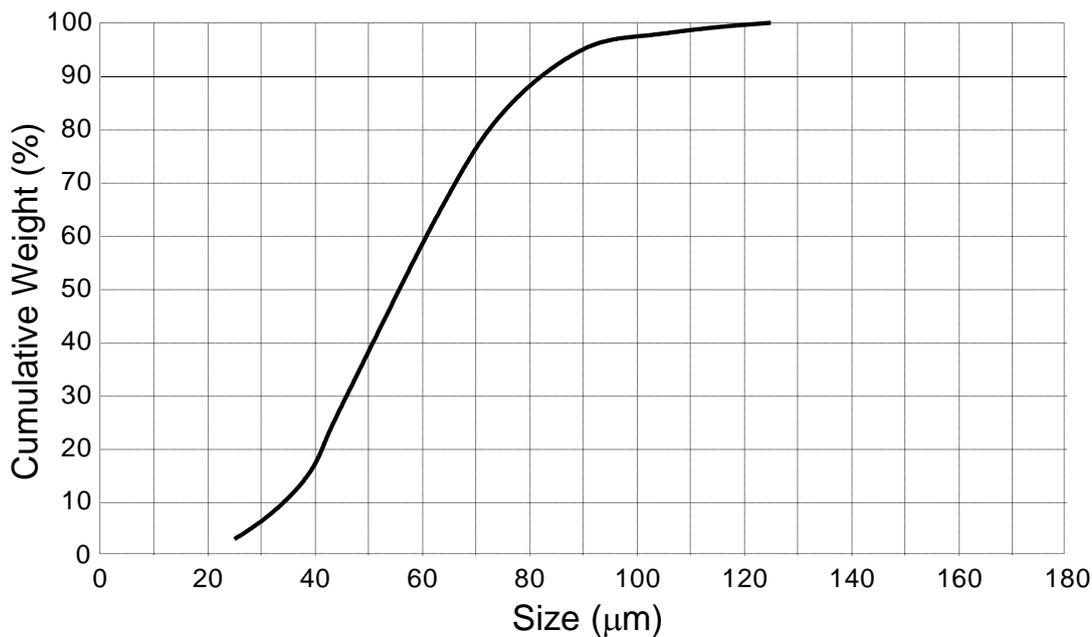


	TOSOH ZIRCONIA POWDER TITLE: SPECIFICATION AND TYPICAL PROPERTIES Grades: TZ-3Y, 3YS, 3YB, 3YSB	Appendix-2 2/2
---	--	---------------------------------

TZ-3YB

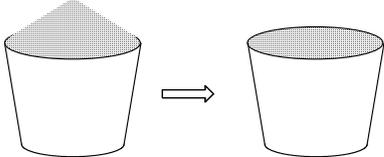
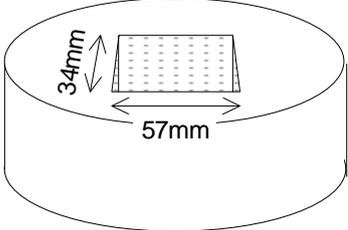


TZ-3YSB



The information provided and recommendations made herein pertain solely to matters of composition of the products based on tests believed to be reliable. The accuracy of this information is not guaranteed. Since the purchaser's actual use of the products is beyond the control of Tosoh Corporation and its related, subsidiary and affiliated companies (collectively, "related companies"), Tosoh Corporation and its related companies are neither responsible nor liable for results obtained from the use of the products. Tosoh Corporation and its related companies make no representations or warranties as to the appropriateness of the products for any use intended or made by the purchaser. Each purchaser must conduct its own testing, safety and regulatory evaluations.

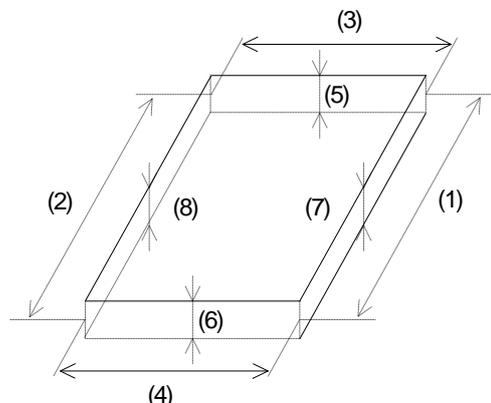
 TOSOH	TITULO: TOSOH ZIRCONIA POWDER QUALITY ASSURANCE METHODS Grades: TZ-3Y, 3YS, 3YB, 3YSB	No. of pages: 1/7										
<p style="text-align: center;">Quality of each lot is assured according to the following:</p> <p>1. Chemical composition Chemical composition is determined by the following methods:</p> <table style="margin-left: 40px;"> <tr><td>Y₂O₃</td><td>X-ray fluorescence</td></tr> <tr><td>Al₂O₃</td><td>X-ray fluorescence</td></tr> <tr><td>SiO₂</td><td>X-ray fluorescence</td></tr> <tr><td>Fe₂O₃</td><td>X-ray fluorescence</td></tr> <tr><td>Na₂O</td><td>Atomic absorption</td></tr> </table> <p>2. Loss on ignition A sample of 3 grams of powder is put into a crucible. The crucible is placed in an oven. After heating for 1 hour at 1000 °C, the weight loss is measured. Loss on ignition is calculated as a percentage of the weight of the sample.</p> <p>3. Specific surface area (B.E.T.) Equipment: TriStar 3000 (Micromeritics)*</p> <p>A sample of 2 grams of powder is degassed under vacuum for 2 hours at 250 °C. After degassing, specific surface area is measured by the Nitrogen gas adsorption method (5 points), using the above equipment.</p> <p>4. Crystallite size Equipment: X-ray diffractometer (Rigaku)* Crystallite size is calculated by the following numerical equation. The reported value is determined by the average of 2 samples.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $CS = \frac{91.435}{\sqrt{(HW/40)^2 - (0.1675)^2}}$ </div> <div style="text-align: left;"> <p>CS: Crystallite size HW: Half width of T(111)</p> </div> </div>			Y ₂ O ₃	X-ray fluorescence	Al ₂ O ₃	X-ray fluorescence	SiO ₂	X-ray fluorescence	Fe ₂ O ₃	X-ray fluorescence	Na ₂ O	Atomic absorption
Y ₂ O ₃	X-ray fluorescence											
Al ₂ O ₃	X-ray fluorescence											
SiO ₂	X-ray fluorescence											
Fe ₂ O ₃	X-ray fluorescence											
Na ₂ O	Atomic absorption											

 TOSOH	TITILE: TOSOH ZIRCONIA POWDER QUALITY ASSURANCE METHODS Grades: TZ-3Y, 3YS, 3YB, 3YSB	No. of pages: 2/7
<p>5. Granule size and distribution Equipment: Sieves (JIS Z-8801) 125 μm, 106 μm, 90 μm, 75 μm, 63 μm, 45 μm, 38 μm, 25 μm Tapping machine</p> <p>A sample of 50 grams of powder is put on the top sieve. After 30 minutes of tapping, the weight of the powder remaining on each sieve is measured. The results are entered in a graph showing granule size and cumulative weight. The granule size ($D_{(50)}$) is determined from the graph.</p> <p>6. Bulk density Equipment: Powder Characteristics Tester (HOSOKAWA MICRON)* Powder is poured gently through a vibrating sieve (710 μm) into a measuring cup (100 cc) until the powder runs over. The excess powder is removed carefully from the cup by using a scraper.</p> <p>The bulk density is calculated from the weight of the powder in the cup.</p>  <p>7. Green density Equipment: Uni-axial press Mold (shown at right) Vernier calipers</p> <p>A sample of 25 grams of powder is put uniformly into the cavity of the mold.</p>  <p>Press the powder with 70 MPa pressure and hold the pressure for 30 seconds. From each powder batch, two green bodies are produced. The weight of each green body is measured.</p>		

 <p>TOSOH</p>	<p>TITLE: TOSOH ZIRCONIA POWDER QUALITY ASSURANCE METHODS Grades: TZ-3Y, 3YS, 3YB, 3YSB</p>	<p>No. of pages: 3/7</p>
--	---	--------------------------------------

Dimensions of the green bodies are measured using vernier calipers.

Length (1) and (2)
 Width (3) and (4)
 Thickness (5), (6), (7) and (8)



Green density is calculated by the following numerical expression.
 Green density value is determined by the average of the 2 pieces.

$$G.D. = \frac{\text{weight}}{\frac{(1) + (2)}{2} \times \frac{(3) + (4)}{2} \times \frac{(5) + (6) + (7) + (8)}{4}} \times 1000$$

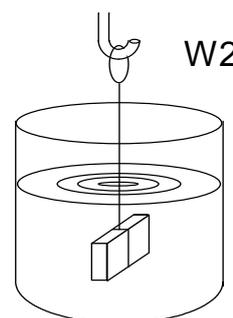
8. Sintered density

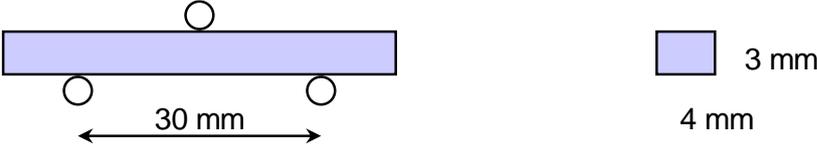
Equipment: Electric furnace
 Precision balance

The above-mentioned green bodies are sintered at 1450 °C or 1500 °C (heating rate: 100 °C/Hr, sintering temp.: 3Y & 3YB 1400 °C, 3YS & 3YSB 1500 °C, holding time : 2 hours).

The following weights are measured:

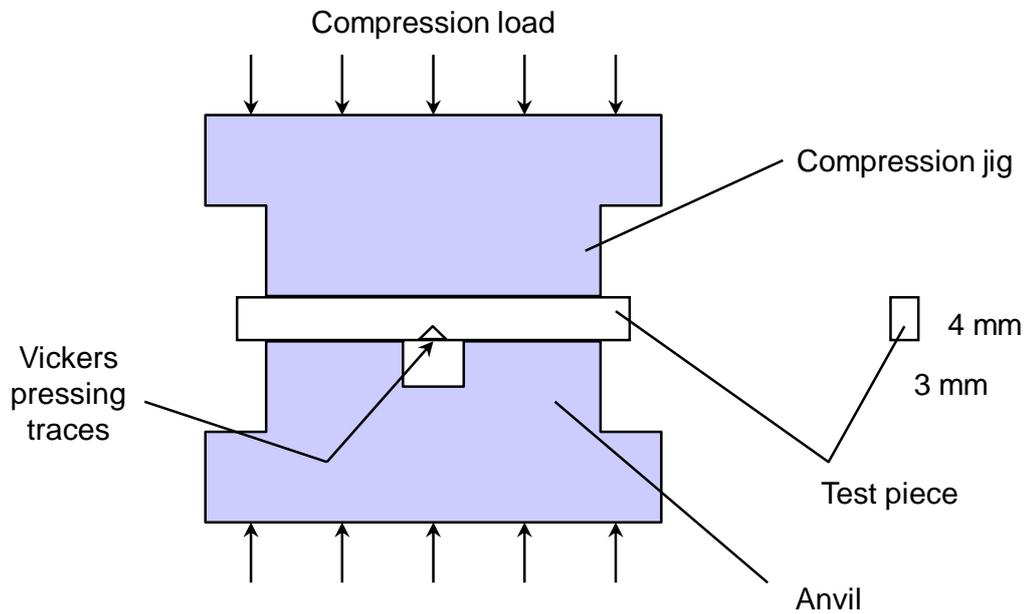
- W1: Weight of sintered body at room temperature.
- W2: Keep the sintered body in boiling water for one hour. After cooled down to R.T., the weight (W2) is measured in the water at R.T.
- W4: After removing water from the surface, weight (W4) of the sintered body is measured.



 TOSOH	TITILE: TOSOH ZIRCONIA POWDER QUALITY ASSURANCE METHODS Grades: TZ-3Y, 3YS, 3YB, 3YSB	No. of pages: 4/7
<p>Sintered density is calculated by the following numerical expression. Sintered density value is determined by the average of the 2 pieces.</p> $S.D. = \frac{W1 \times WDT^*}{W4 - W2}$ <p>*WDT: density of water at T °C</p> <p>9. Bending strength (3-point bending test) Equipment: Autograph DLS-R-500 (Shimadzu)*</p> <p>Test pieces are made according to JIS R1601 with additional polishing by whetstone (#200) and chamfering by sandpaper (#400). Size: $3 \pm 0.1 \times 4 \pm 0.1 \times 45$ mm Measurement details are in JIS R1601. Cross head speed: 0.5 mm/min</p>  <p>The bending strength value is determined by an average of 10 samples.</p> <p>10. Fracture toughness (Single Edge Precracked Beam method) Equipment: Autograph DLS-R-500 (Shimadzu)* Vickers Hardness Tester Pre-crack Introducing Jig</p> <p>Test pieces are made according to JIS R1607. Size: $3 \pm 0.1 \times 4 \pm 0.1 \times 18$ mm Three Vickers pressing traces (dents) are made with a diamond point on the surface of each test piece by a load of 98.07N.</p> 		

 <p>TOSOH</p>	<p>TITLE:</p> <p>TOSOH ZIRCONIA POWDER QUALITY ASSURANCE METHODS</p> <p>Grades: TZ-3Y, 3YS, 3YB, 3YSB</p>	<p>No. of pages:</p> <p>5/7</p>
--	--	---------------------------------

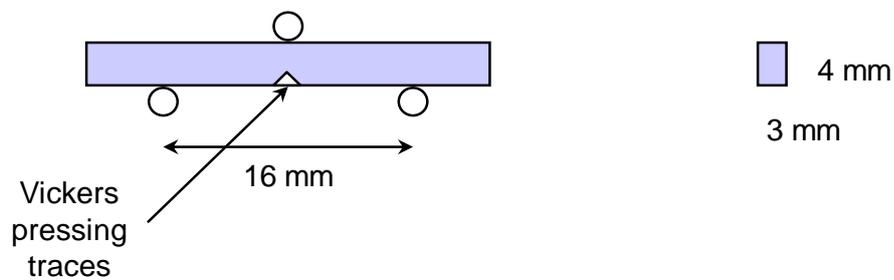
To generate a precrack, the test piece is placed between the compression jig and the anvil as shown below.

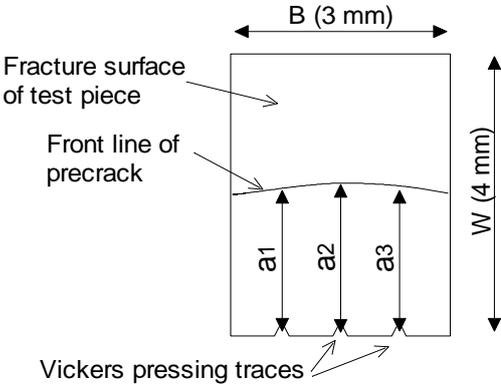


The compression load is increased until a 'popping' sound is detected, and then the test piece is immediately removed from the load.

A three-point bending test is done on each test piece.

Span: 16 mm
 Cross head speed: 0.5 mm/min



 TOSOH	TITULO: TOSOH ZIRCONIA POWDER QUALITY ASSURANCE METHODS Grades: TZ-3Y, 3YS, 3YB, 3YSB	No. of pages: 6/7
<p>After fracture, the length of the precrack is measured.</p> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="flex: 1;">  </div> <div style="flex: 1; padding-left: 20px;"> $a = \frac{a_1 + a_2 + a_3}{3}$ <p>a: length of precrack (m)</p> </div> </div> <p>Fracture toughness (K_{Ic}) is calculated by the following numerical expression:</p> $K_{Ic} = \left(\frac{PS}{BW^{3/2}} \right) \left[\frac{3}{2} \left(\frac{a}{W} \right)^{1/2} \cdot Y \left(\frac{a}{W} \right) \right]$ <p>P: fracture load (N) S: span length (m)</p> $Y \left(\frac{a}{W} \right) = \frac{1.99 - \frac{a}{W} \left(1 - \frac{a}{W} \right) \left\{ 2.15 - 3.93 \frac{a}{W} + 2.7 \left(\frac{a}{W} \right)^2 \right\}}{\left(1 + 2 \frac{a}{W} \right) \left(1 - \frac{a}{W} \right)^{3/2}}$ <h3>11. Hardness</h3> <p>Equipment: Vickers Hardness Tester (MATSUZAWA SEIKI)*</p> <p>The surface of the test piece is polished with a diamond powder slurry (size: 3 μm). A Vickers pressing trace is made by 98.07N of pressure. The diagonal length of the Vickers pressing trace is measured by using a microscope.</p>		

 TOSOH	TITLE: TOSOH ZIRCONIA POWDER QUALITY ASSURANCE METHODS Grades: TZ-3Y, 3YS, 3YB, 3YSB	No. of pages: 7/7
<p>The hardness is calculated by the following numerical expression:</p> $HV10 = \frac{0.1891 \times F}{d^2}$ <p>F: load (98.07N) d: diagonal length of Vickers pressing trace</p> <p><i>* The name in parentheses indicates the testing machine manufacturer.</i></p> <p>The information provided and recommendations made herein pertain solely to matters of composition of the products based on tests believed to be reliable. The accuracy of this information is not guaranteed. Since the purchaser's actual use of the products is beyond the control of Tosoh Corporation and its related, subsidiary and affiliated companies (collectively, "related companies"), Tosoh Corporation and its related companies are neither responsible nor liable for results obtained from the use of the products. Tosoh Corporation and its related companies make no representations or warranties as to the appropriateness of the products for any use intended or made by the purchaser. Each purchaser must conduct its own testing, safety and regulatory evaluations.</p>		

ANEXO III:

***INFORME TÉCNICO DE LOS LOTES
DE POLVO DE CIRCONA
SUMINISTRADO***

TOSOH CORPORATION

NANYO COMPLEX

4560, Kaisei-cho, Shunan, Yamaguchi-ken 746-8501, JAPAN.

Certificate of Analysis

This is to certify that we have performed the analysis of the product below:

Commodity : TOSOH ZIRCONIA POWDER

Grade : TZ-6Y

Lot No. : X604492C

			Specification	Result of Analysis
Y_2O_3	%	:	9.70 ~ 10.90	10.35
Al_2O_3	%	:	Max. 0.1	Max. 0.005
SiO_2	%	:	Max. 0.02	0.003
Fe_2O_3	%	:	Max. 0.01	Max. 0.002
Na_2O	%	:	Max. 0.12	0.052
Ig-loss	%	:	Max. 1.2	0.80
Specific Surface Area	m^2/g	:	13 ~ 19	14.1
Crystallite Size	Å	:	Not specified	240

This certificate is produced electronically and it is valid without a signature.

K. Toyoda
Manager
Quality Control Section

TOSOH CORPORATION

NANYO COMPLEX

4560, Kaisei-cho, Shunan, Yamaguchi-ken 746-8501, JAPAN.

Certificate of Analysis

This is to certify that we have performed the analysis of the product below:

Commodity : TOSOH ZIRCONIA POWDER
 Grade : T2-8Y
 Lot No. : Z806625P

			Specification	Result of Analysis
Y_2O_3	%	:	12.70 ~ 13.90	13.59
Al_2O_3	%	:	Max. 0.1	Max. 0.005
SiO_2	%	:	Max. 0.02	0.003
Fe_2O_3	%	:	Max. 0.01	0.004
Na_2O	%	:	Max. 0.12	0.078
Ig-loss	%	:	Max. 1.5	0.79
Specific Surface Area	m^2/g	:	13 ~ 19	13.8
Crystallite Size	Å	:	Not specified	230

This certificate is produced electronically and it is valid without a signature.

K. Toyoda
 Manager
 Quality Control
 Nanyo Complex

ANEXO IV:

***EQUIPOS Y MAQUINARIA
UTILIZADOS***

1.- BALANZA DE PRECISIÓN:

Marca: COBOS Precision

Tipo: A-150-SX

Nº Serie: C1C250

Características: $P_{m\acute{a}x}=150g$; $P_{m\acute{i}n}=0.005g$; $d_d=0.1mg$; $e=1mg$; LIM= 300g.

2.- PRENSA UNIAXIAL:

Marca: PERKIN ELMER, England

Tipo: 15.011

Nº Serie: N/A

Características: $P_{m\acute{a}x}=15$ Tons. Maquinaria auxiliar de equipo de infrarrojos.

2.1.- PASTILLERO:

Marca: PERKIN ELMER, England

Características: $P_{m\acute{a}x}=10$ Tons; $\Phi=13mm$.

3.-BOMBA DE VACÍO:

Marca: SOGERESA, Material Didáctico Científico

Tipo: 7165

Nº Serie: 7104

Características: Motor Asíncrono II.

4.- HORNO:

Marca: LENTON ENGLAND

Tipo: UAF-17/12

Nº Serie: 20-804054

Características: $T_{m\acute{a}x}= 1.700^{\circ}C$.

5.- MICRÓMETRO:

Marca: BORLETTI - MILANO

Características: 0 a 25 mm; (1/100 mm precisión)

6.- PULIDORA:

Marca: BUEHLER

Tipo: PHOENIX BETA, GRINDER/POLISHER; 49-5100-230

Nº Serie: 561-PXB-10903

6.1.- CABEZAL DE PULIDORA:

Marca: BUEHLER

Tipo: VECTOR POWER HEAD; 60-1990

Nº Serie: 561-VCT-60356

6.2.- RESINA:

Marca: BUEHLER

Tipo: EPOKWICK RESIN & HARDENER; 553-Y0110

Características: Endurecedor: Nº Serie: 20-8128-008

Resina: Nº Serie: 20-8128-032

Desmoldeante: Nº Serie: 20-8185-002

7.- LIMPIEZA POR ULTRASONIDOS:

Marca: J.P. SELECTA, S.A.
Tipo: ULTRASON, 3000512
Nº Serie: 0421806

8.- ESTUFA DE SECADO EN VACÍO:

Marca: J.P. SELECTA, S.A.
Tipo: VACUO-TEM, 4000474
Nº Serie: 301589
Características: Se utiliza la bomba de vacío detallada en el punto 3.

9.- MOLINO:

Marca: FRITSCH
Tipo: PLANETARY MICROMILL PULVERISETTE 7
Nº Serie: 07.302/1037
Características: Bolas y Carcasas de Carburo de Wolframio (CW)

10.- PICNÓMETRO:

Marca: POBEL
Tipo: Ref. 52-14-03
Nº Serie: N/A
Características: 50 ml

11- TERMÓMETRO:

Marca: BERMAN
Tipo: Total IMM – 54 - UK
Nº Serie: N/A
Características: -5°C a 360°C ($\pm 1^\circ\text{C}$ precisión)

12.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM):

Marca: JEOL
Tipo: JSM-6400 Scanning Microscope
Nº Serie: SM 15005 1-216

13.- SPUTTERING:

Marca: BALZERS
Tipo: SCD-004, SPUTTER COATER
Nº Serie: BU-G03250/321

13.1.- BOMBA DE VACÍO DE SPUTTERING:

Marca: PFEIFFER (BALZERS)
Tipo: DUO-003-B
Nº Serie: PK-D43-85 / N 3134-A
Características: $1 \cdot 10^{-4}$ mbar

14.- MICROSCÓPIO ÓPTICO:

Marca: NIKON
Tipo: 280 EPIPHOT
Nº Serie: 460774

14.1.- CÁMARA DEL MICROSCOPIO ÓPTICO:

Marca: KAPPA
Tipo: CF-11-DSP
Nº Serie: 11 11 78
Nº Fabric: 9342

14.2.- SOFTWARE TRATAMIENTO DE IMAGEN DEL MICROSCOPIO ÓPTICO:

Marca: BUEHLER OMNIMET
Tipo: OMNIMET DIGITAL IMAGING SYSTEM
Versión: Buehler Omnimet Version 5.30 Build 07

14.3.- PATRÓN MICROMÉTRICO:

Marca: NIKON
Tipo: STAGE MICROMETER MBM13100
Características: 100 Divisiones de 0.01 mm

15.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON SONDA EDX:

Marca: JEOL
Tipo: JSM-6490LV
Nº Serie: MP14700094

15.1.- SONDA DE DENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX):

Marca: OXFORD INSTRUMENTS
Tipo: INCA X-SIGHT
Modelo: 7573
Nº Serie: 40676-5450-TV2-4478
Características: Área=30mm²; Resol. 5.9keV=133eV; BIAS:-500V;

16.- ESPECTROSCOPIA FOTOELECTÓNICA DE RAYOS X (XPS):

Marca: Physical electronics (PHI)
Tipo: ESCA 5701
Analizador: Detector de Energía Hemiesférico (SCA), Modelo PHI 10-360

16.1.- SOFTWARE XPS:

Marca: Physical electronics (PHI)
Tipo: MULTIPAK XPS ®
Versión: 8.2

17.- MICROSCOPIO DE FUERZAS ATÓMICAS:

Marca: Veeco instruments – Nanoscope V
Tipo: diMultiModeTMV
Punta: Modo Contacto (Tapping Mode), Modelo TESP Sharp Silicon Probes.

18.- DIFRACTÓMETRO DE RAYOS-X (DRX):

Marca: PHILIPS
Tipo: X'Pert PRO MPD
Características: Cargador automático y portamuestras giratorio.

18.1.- SISTEMA DE DETECCIÓN DE LA DIFRACCIÓN:

Marca: PHILIPS
Tipo: X'Celerator RTMS (Real Time Multiple Strip)

18.2.- SOFTWARE DIFRACCIÓN RAYOS X:

Marca: PANalytical B.V.

Tipo: XPERT High Score Plus®

Versión: 3.0e

ANEXO V:
CÁLCULO DEL TAMAÑO DE GRANO

1.- PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO:

En este Anexo se van a calcular los tamaños de grano que tienen las siguientes muestras:

1. En primer lugar, se va a calcular el tamaño de grano de las piezas de ZrO_2 al 8% Molar de Y_2O_3 que han sido sinterizadas a $1.450^\circ C$ durante 6 horas.
2. En segundo lugar, se va a calcular el tamaño de grano de las piezas finales recocidas a $1.600^\circ C$ durante 24 horas de ZrO_2 al 8% Molar de Y_2O_3 .
3. También se calculará el tamaño de grano de las piezas de ZrO_2 al 6% Molar de Y_2O_3 que han sido sinterizadas a $1.450^\circ C$ durante 6 horas.
4. Al igual que en el punto 2, se va a calcular el tamaño de grano de las piezas finales de ZrO_2 al 6% Molar de Y_2O_3 .

Debido a la diferencia en los tamaños de grano entre las piezas a analizar de los cuatro puntos anteriores, las piezas con tamaños relativamente grandes se podrá realizar el cálculo de tamaño de grano mediante el Software OMNIMET® que calcula el Tamaño de Grano según ASTM E-112 96. Estas piezas con tamaños de grano relativamente grandes son las piezas finales al 8 y 6% Molar de Y_2O_3 . Esto implica que los puntos 2 y 4 numerados anteriormente se realizarán mediante el Software indicado.

Al contrario de lo indicado en el párrafo anterior, los puntos 1 y 3, muestran tamaños de grano relativamente pequeños, con lo que no se obtiene una buena imagen en el microscopio óptico (que tiene una resolución máxima de 1.000 aumentos), y se deberá hacer sobre microscopías electrónicas. Para ello se utilizará la fórmula clásica de cálculo de tamaño de grano:

$$L_M = (L_h^2 \cdot L_v)^{1/3} \quad (V.1)$$

En los siguientes apartados se van a calcular los tamaños de grano numerados con anterioridad.

2.- PASTILLAS DE ZrO_2 - 8% Y_2O_3 SINTERIZADAS A 1.450°C Y 6 HORAS:

La microscopía electrónica que se utiliza para calcular el tamaño de grano resultante del proceso de sinterizado a 1450°C durante 6 horas es la indicada en el Capítulo 4 como Imagen 4.3, que también se incluye a continuación junto con los cálculos realizados:

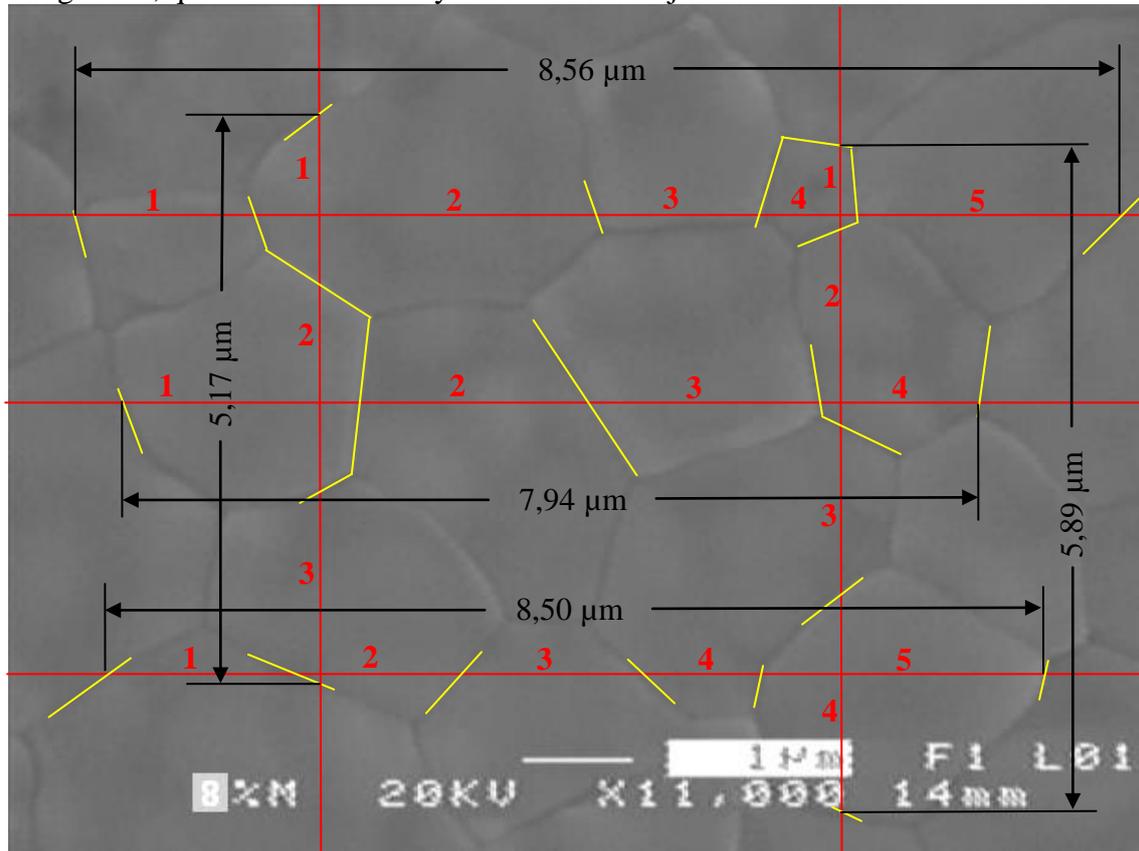


Imagen 4.3: SEM sobre pastilla Sinterizada al 8% molar de Y_2O_3 ($\times 11.000$ Aumentos) utilizada para el cálculo del tamaño de grano

Utilizando la escala que ofrece la microscopía anterior, las dimensiones de la foto son 10,714 μm de ancho por 8 μm de alto. Si cortamos por las líneas rojas señaladas en horizontal, donde se realizan tres cortes y después se realiza la media, se obtienen los siguientes datos:

- Primer Corte: 5 granos con una longitud de 8,56 μm . Long. media=1,711 μm .
- Segundo Corte: 4 granos con una longitud de 7,94 μm . Long. media=1,986 μm .
- Tercer Corte: 5 granos con una longitud de 8,50 μm . Long. media=1,700 μm .

La media aritmética de los tres valores es $L_h=1,799 \mu m$. Los cortes verticales arrojan los siguientes resultados:

- Primer Corte: 3 granos con una longitud de 5,17 μm . Long. media=1,722 μm .
- Segundo Corte: 4 granos con una longitud de 5,89 μm . Long. media=1,472 μm .

La media aritmética de los tres valores horizontales es $L_v=1,597 \mu m$. El valor de la Longitud media de grano se calcula mediante la fórmula: $L_M=(L_h^2 \cdot L_v)^{1/3}$. El valor de la longitud media será de 1,729 μm , es decir, se estima el valor de la Longitud Media de Grano en 1,73 μm .

3.- PASTILLAS DE ZrO_2 - 8% Y_2O_3 SINTERIZADAS A 1.6000°C Y 24 HORAS:

En el apartado 1.2 del Capítulo 4 se muestran cinco fotografías realizadas con el microscopio óptico (imágenes 4.7 a 4.11) las cuales se han realizado a 1.000 aumentos y que en su parte inferior derecha llevan indicada la escala (20 μ m). El ajuste de la escala para estos aumentos se ha realizado previamente a la toma de fotos con ayuda de un patrón micrométrico NIKON ® (IV.14.3) el cual un milímetro dividido en 100 partes iguales, es decir, tiene un fondo de escala de 0,01 mm (10 μ m). En la siguiente fotografía se puede ver el patrón micrométrico:



Imagen V.1: Ajuste de escala con el patrón micrométrico

Para calibrar la escala de la imagen, que tendrá la misma escala que las fotografías que se tomarán en las pastillas ya que se van a realizar con los mismos aumentos, se fotografía un segmento del patrón micrométrico y se marca su escala, que en este caso se ha realizado con 20 μ m. Se configura esta calibración en el Software de OMNIMET® y da como resultado que para 1.000 aumentos un píxel de la fotografía digital tomada corresponde con 0,18380 μ m. A partir de este dato se va a calcular el tamaño de grano en las cinco fotografías anteriormente indicadas, tal y como se muestra a continuación en los informes de cálculo de tamaño de grano generados por el Software de OMNIMET®.

BUEHLER OMNIMET® Report

Buehler Ltd.
41 Waukegan Rd.
Lake Bluff, IL 60044
1-800- BUEHLER
www.buehler.com

Material :	ZrO ₂ estabilizada al 8% Molar de Y ₂ O ₃
Proceso:	Sinterizado a 1450°C - 6horas, Pulido y Recocido a 1600°C – 24 horas
Foto :	Nº1-Img 10
Objetivo:	10x
Lente:	100x
Calibrado:	0,18380 µm/Píxel

Fotografías y Simulación con Software de OMNIMET® para la detección y posterior cálculo del Tamaño de Grano según ASTM E-112 96:

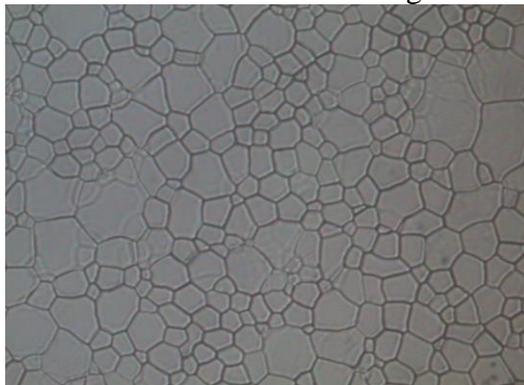


Figura 1: Imagen capturada

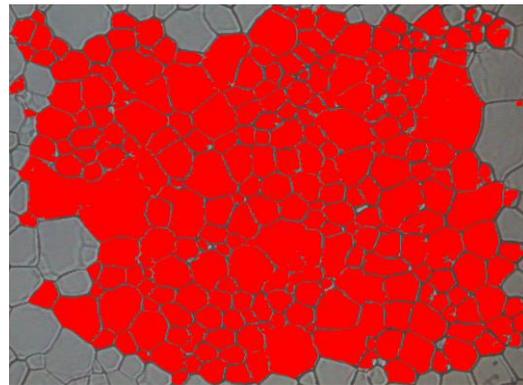


Figura 2: Detección de Granos en la Imagen

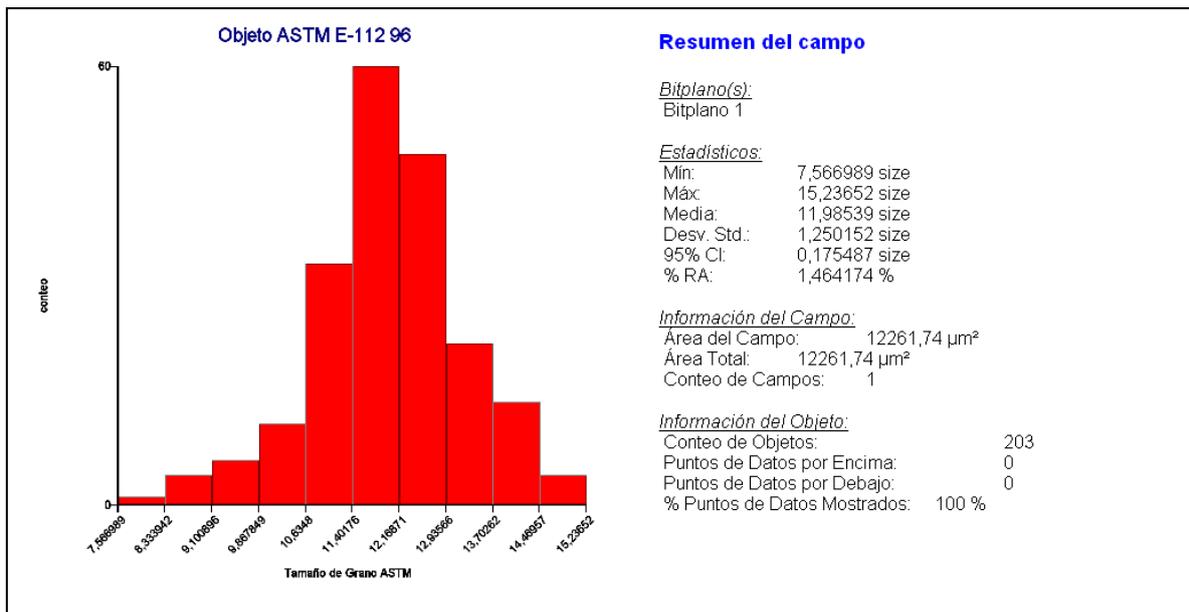


Figura 3: Resultado del cálculo realizado a la imagen

Nº ASTM: 11,98539;

TAMAÑO MEDIO DE GRANO: 6,062 µm

BUEHLER OMNIMET® Report

Buehler Ltd.
 41 Waukegan Rd.
 Lake Bluff, IL 60044
 1-800- BUEHLER
 www.buehler.com

Material :	ZrO ₂ estabilizada al 8% Molar de Y ₂ O ₃
Proceso:	Sinterizado a 1450°C - 6horas, Pulido y Recocido a 1600°C – 24 horas
Foto :	Nº2 – Img 11
Objetivo:	10x
Lente:	100x
Calibrado:	0,18380 µm/Píxel

Fotografías y Simulación con Software de OMNIMET® para la detección y posterior cálculo del Tamaño de Grano según ASTM E-112 96:

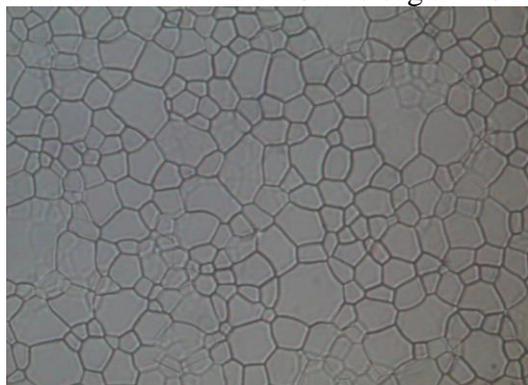


Figura 1: Imagen capturada

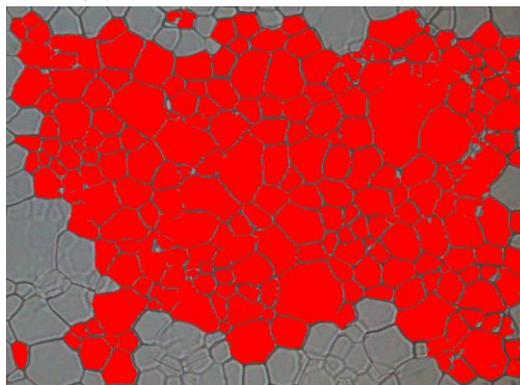


Figura 2: Detección de Granos en la Imagen

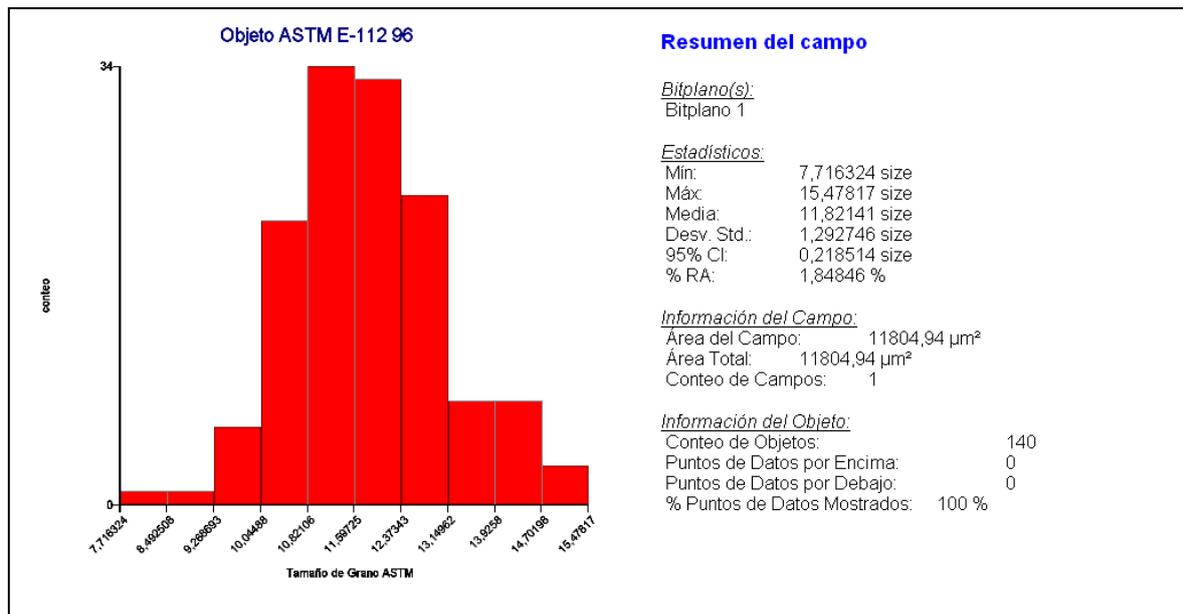


Figura 3: Resultado del cálculo realizado a la imagen

Nº ASTM: 11,82141

TAMAÑO MEDIO DE GRANO: 6,4616 µm

BUEHLER OMNIMET® Report

Buehler Ltd.
41 Waukegan Rd.
Lake Bluff, IL 60044
1-800- BUEHLER
www.buehler.com

Material :	ZrO ₂ estabilizada al 8% Molar de Y ₂ O ₃
Proceso:	Sinterizado a 1450°C - 6horas, Pulido y Recocido a 1600°C – 24 horas
Foto :	Nº3 – Img 15
Objetivo:	10x
Lente:	100x
Calibrado:	0,18380 µm/Píxel

Fotografías y Simulación con Software de OMNIMET® para la detección y posterior cálculo del Tamaño de Grano según ASTM E-112 96:

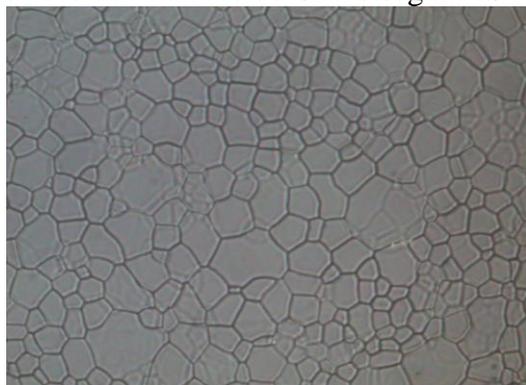


Figura 1: Imagen capturada

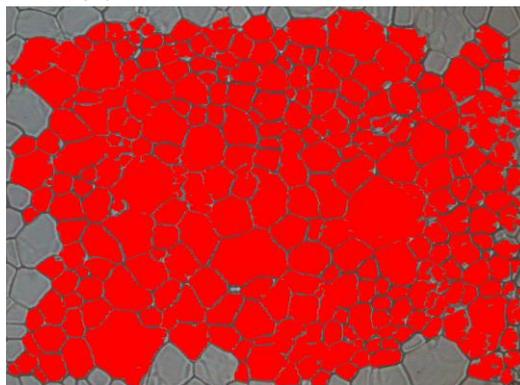


Figura 2: Detección de Granos en la Imagen

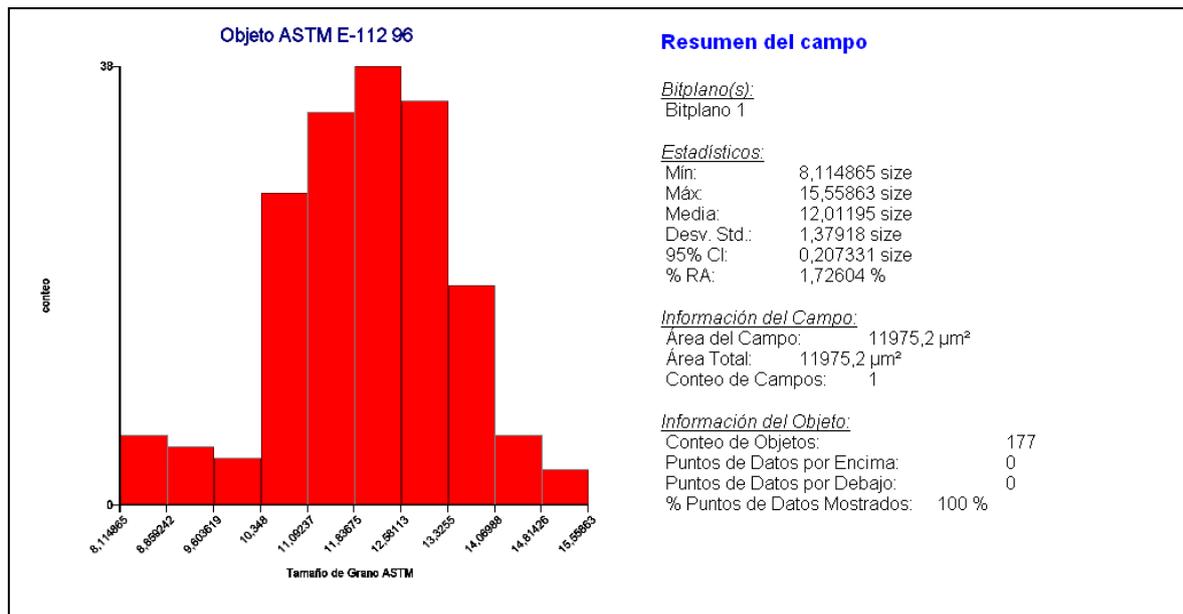


Figura 3: Resultado del cálculo realizado a la imagen

Nº ASTM: 12,01195

TAMAÑO MEDIO DE GRANO: 6,006 µm



OMNIMET[®] Report

Buehler Ltd.
41 Waukegan Rd.
Lake Bluff, IL 60044
1-800- BUEHLER
www.buehler.com

Material :	ZrO ₂ estabilizada al 8% Molar de Y ₂ O ₃
Proceso:	Sinterizado a 1450°C - 6horas, Pulido y Recocido a 1600°C – 24 horas
Foto :	Nº4 – Img 2b
Objetivo:	10x
Lente:	100x
Calibrado:	0,18380 µm/Píxel

Fotografías y Simulación con Software de OMNIMET[®] para la detección y posterior cálculo del Tamaño de Grano según ASTM E-112 96:

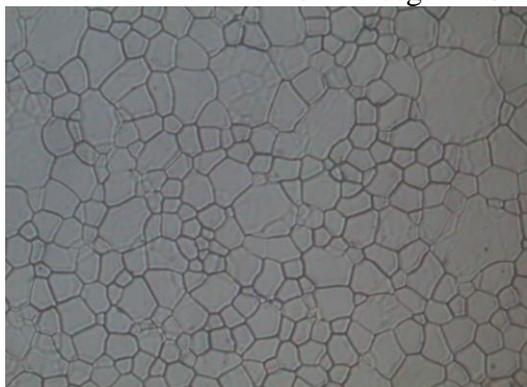


Figura 1: Imagen capturada

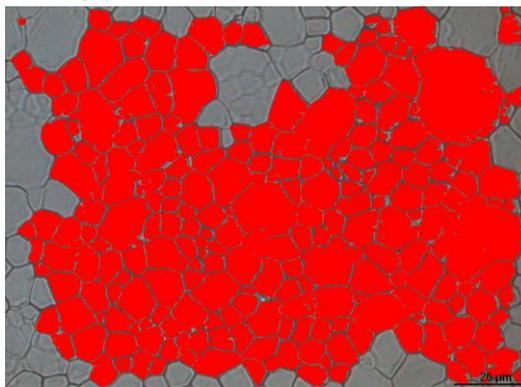


Figura 2: Detección de Granos en la Imagen

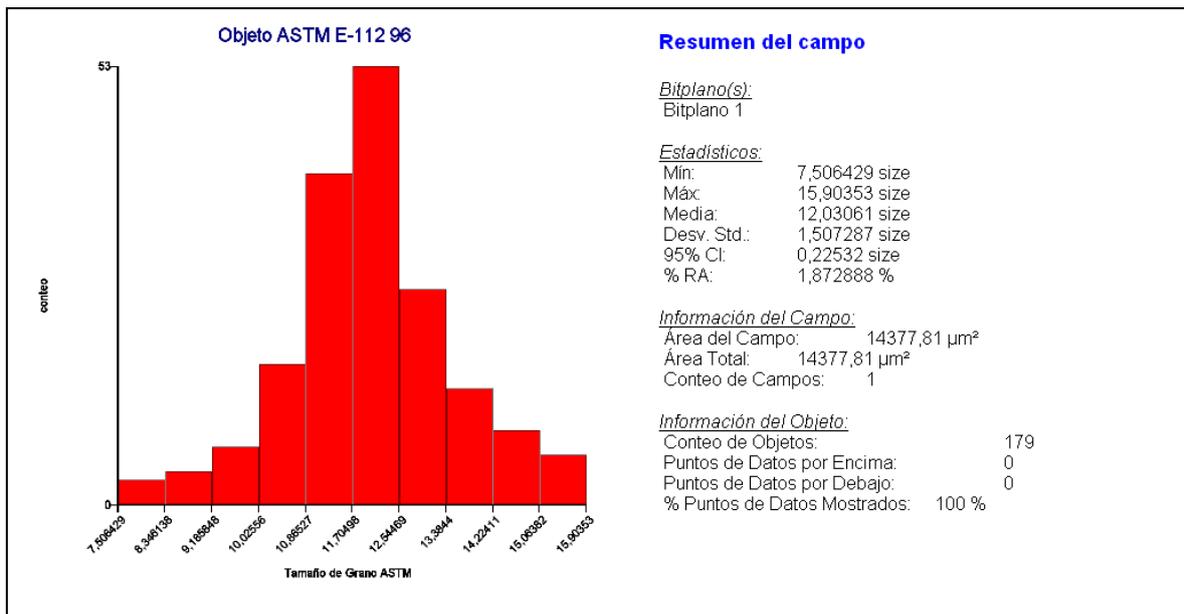


Figura 3: Resultado del cálculo realizado a la imagen

Nº ASTM: 12,03061

TAMAÑO MEDIO DE GRANO: 5,968 µm

BUEHLER OMNIMET® Report

Buehler Ltd.
41 Waukegan Rd.
Lake Bluff, IL 60044
1-800- BUEHLER
www.buehler.com

Material :	ZrO ₂ estabilizada al 8% Molar de Y ₂ O ₃
Proceso:	Sinterizado a 1450°C - 6horas, Pulido y Recocido a 1600°C – 24 horas
Foto :	Nº5 – Img 16
Objetivo:	10x
Lente:	100x
Calibrado:	0,18380 µm/Píxel

Fotografías y Simulación con Software de OMNIMET® para la detección y posterior cálculo del Tamaño de Grano según ASTM E-112 96:

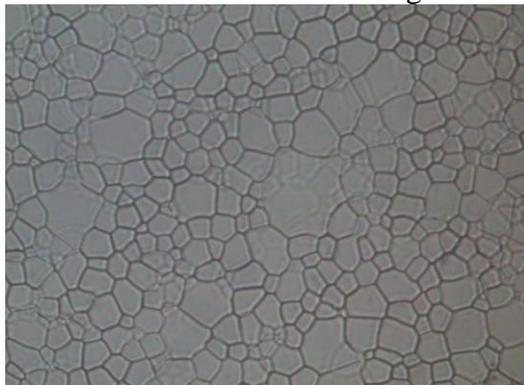


Figura 1: Imagen capturada

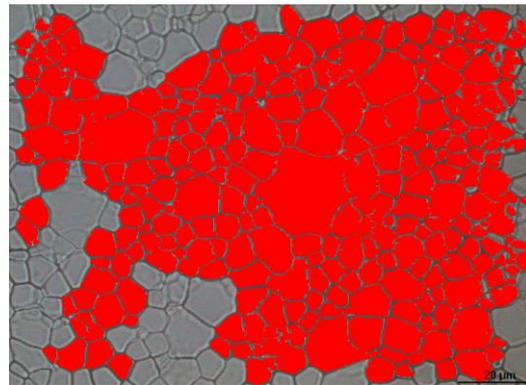


Figura 2: Detección de Granos en la Imagen

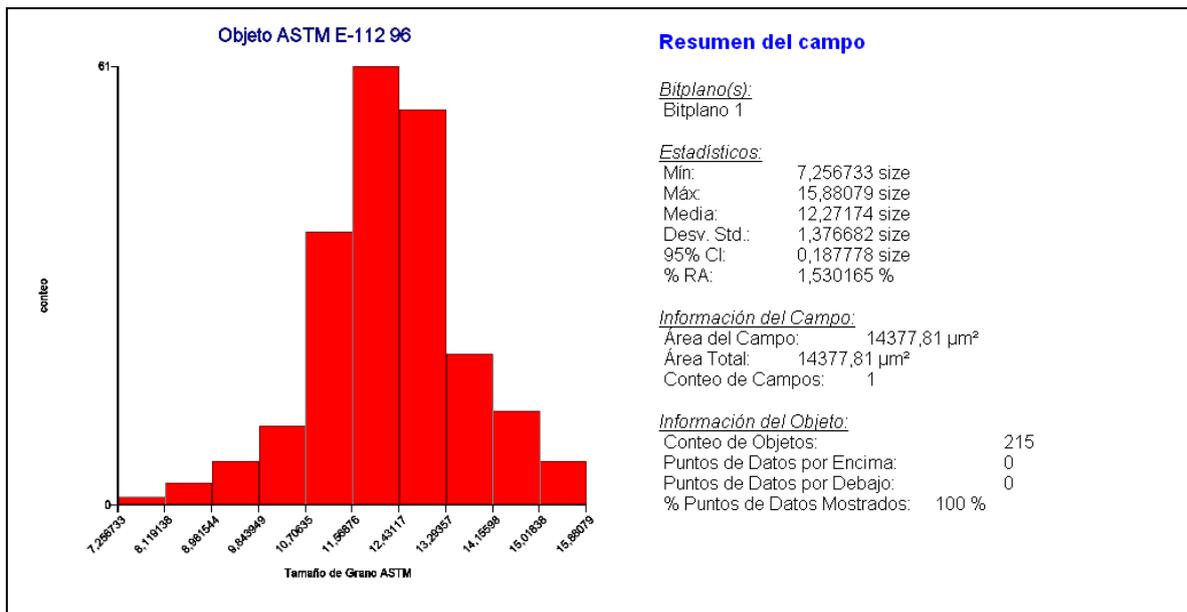


Figura 3: Resultado del cálculo realizado a la imagen

Nº ASTM: 12,27174

TAMAÑO MEDIO DE GRANO: 5,489 µm

El resumen de los cálculos para obtener el tamaño medio de grano en función del tamaño ASTM se pueden observar en la siguiente tabla –son los valores expuestos en la tabla 4.3-:

Tamaño de grano final de pastillas al 8% molar de Y₂O₃

PASTILLA ZrO ₂ 8% MOLAR Y ₂ O ₃ - MEDIDA DEL TAMAÑO DE GRANO SEGÚN NORMA ASTM E-112 96					
Id. Imagen	Nº ASTM	Nº Granos/inch ² = 2 ^{Nº(ASTM)-1}	Nº Granos/mm ²	Área Media Grano (µm ²)	Tamaño medio (µm)
4.7	11,98539	20.273.648	31.424,22	31,8225	6,062
4.8	11,82141	18.095.434	28.047,98	35,6532	6,416
4.9	12,01195	20.650.343	32.008,10	31,2421	6,006
4.10	12,03061	20.919.172	32.424,78	30,8406	5,968
4.11	12,27174	24.724.746	38.323,43	26,0937	5,489
Tamaño Medio					5,988 µm

Se puede observar que el tamaño medio de grano es aproximadamente de 6 µm, en concreto 5,988 µm. Además, la forma que tiene la distribución de tamaños de granos para las cinco fotografías relacionadas es típica de una distribución normal, y las desviaciones típicas que ofrecen los cálculos están en torno al valor de $\sigma=1,36$ de promedio. Si se aplica el mismo cálculo introduciendo la desviación típica σ que calcula el programa tendríamos unos valores de tamaño de grano mínimos de 3,75 µm y máximos de 9,60 µm indicando que la distribución se comporta de manera homogénea y se puede considerar simétrica.

4.- PASTILLAS DE ZrO_2 - 6% Y_2O_3 SINTERIZADAS A 1.450°C Y 6 HORAS:

La microscopía electrónica que se utiliza para calcular el tamaño de grano resultante del proceso de sinterizado a 1450°C durante 6 horas es la indicada en el Capítulo 4 como Imagen 4.38, que también se incluye a continuación junto con los cálculos realizados:

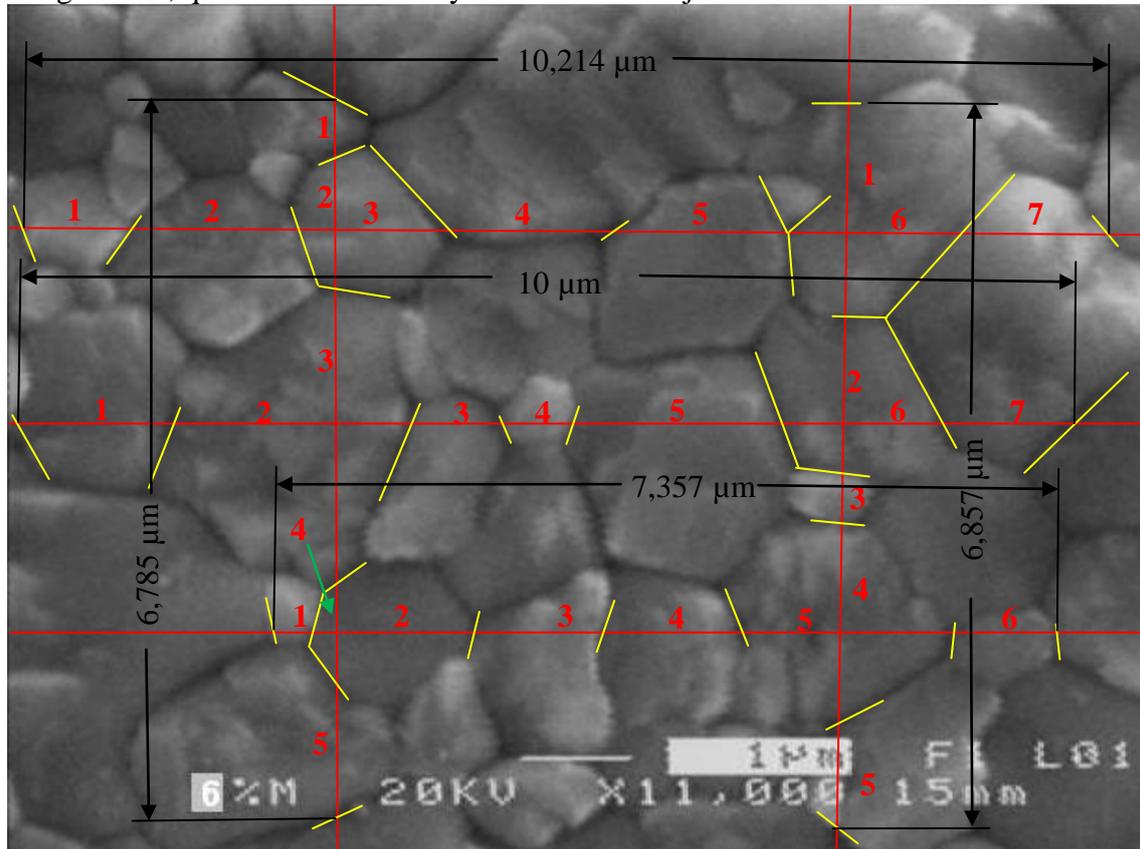


Imagen 4.38: SEM sobre pastilla sinterizada al 6% molar de Y_2O_3

Utilizando la escala que ofrece la microscopía anterior, las dimensiones de la foto son 10,714 μm de ancho por 8 μm de alto. Si cortamos por las líneas rojas señaladas en horizontal, donde se realizan tres cortes y después se realiza la media, se obtienen los siguientes datos:

- Primer Corte: 7 granos con una longitud de 10,214 μm . Long. media=1,459 μm .
- Segundo Corte: 7 granos con una longitud de 10,0 μm . Long. media=1,428 μm .
- Tercer Corte: 6 granos con una longitud de 7,357 μm . Long. media=1,226 μm .

La media aritmética de los tres valores horizontales es $L_h=1,371 \mu m$. Los cortes verticales arrojan los siguientes resultados:

- Primer Corte: 5 granos con una longitud de 6.785 μm . Long. media=1,357 μm .
- Segundo Corte: 5 granos con una longitud de 6.857 μm . Long. media=1,371 μm .

La media aritmética de los tres valores horizontales es $L_v=1,364 \mu m$. El valor de la Longitud media de grano se calcula mediante la fórmula: $L_M=(L_h^2 \cdot L_v)^{1/3}$.

El resultado obtenido para la longitud media será de 1,368 μm , es decir, se estima el valor de la Longitud Media de Grano en 1,37 μm .

5.- PASTILLAS DE ZrO₂ - 6% Y₂O₃ SINTERIZADAS A 1.6000°C Y 24 HORAS:



OMNIMET® Report

Buehler Ltd.
41 Waukegan Rd.
Lake Bluff, IL 60044
1-800- BUEHLER
www.buehler.com

Material :	ZrO ₂ estabilizada al 6% Molar de Y ₂ O ₃
Proceso:	Sinterizado a 1450°C - 6horas, Pulido y Recocido a 1600°C – 24 horas
Foto :	5.29
Objetivo:	10x
Lente:	100x
Calibrado:	0,18380 μm/Píxel

Fotografías y Simulación con Software de OMNIMET® para la detección y posterior cálculo del Tamaño de Grano según ASTM E-112 96:



Figura 1: Imagen capturada

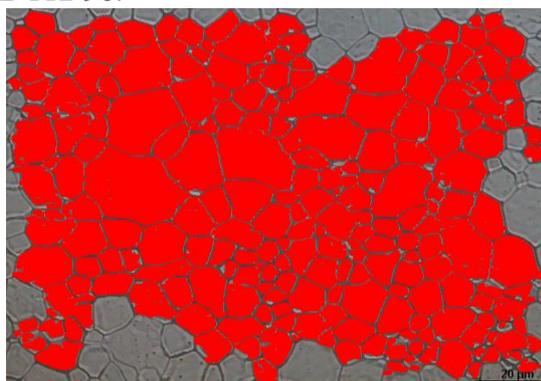


Figura 2: Detección de Granos en la Imagen

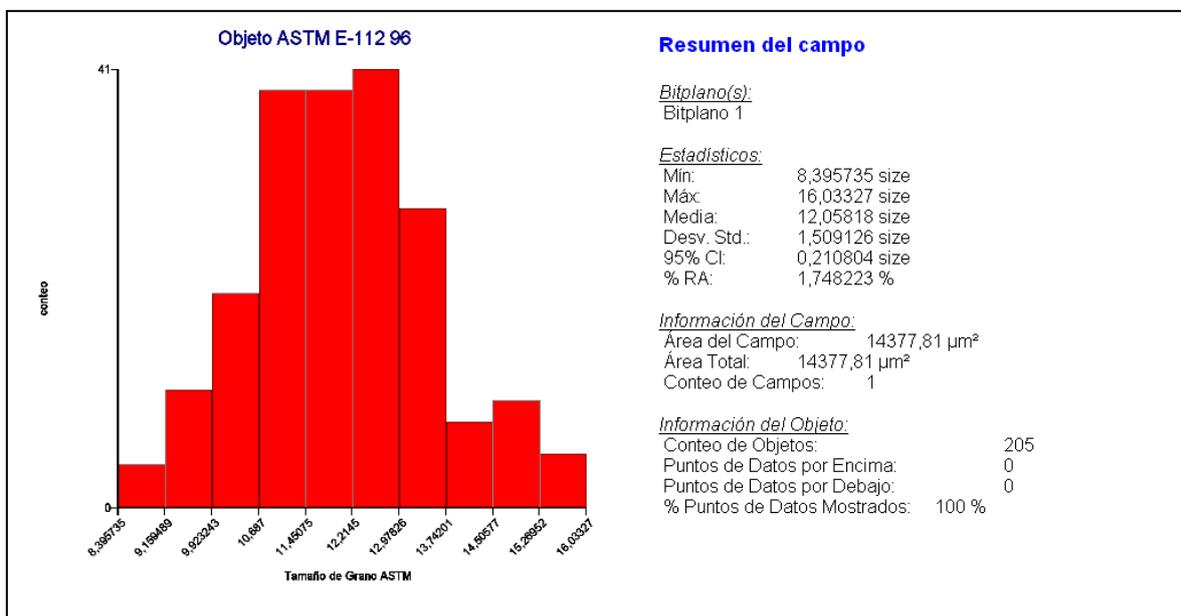


Figura 3: Resultado del cálculo realizado a la imagen

Nº ASTM: 12,05818

TAMAÑO MEDIO DE GRANO: 5,911 μm

BUEHLER OMNIMET® Report

Buehler Ltd.
41 Waukegan Rd.
Lake Bluff, IL 60044
1-800- BUEHLER
www.buehler.com

Material :	ZrO ₂ estabilizada al 6% Molar de Y ₂ O ₃
Proceso:	Sinterizado a 1450°C - 6horas, Pulido y Recocido a 1600°C – 24 horas
Foto :	5.30
Objetivo:	10x
Lente:	100x
Calibrado:	0,18380 µm/Píxel

Fotografías y Simulación con Software de OMNIMET® para la detección y posterior cálculo del Tamaño de Grano según ASTM E-112 96:



Figura 1: Imagen capturada

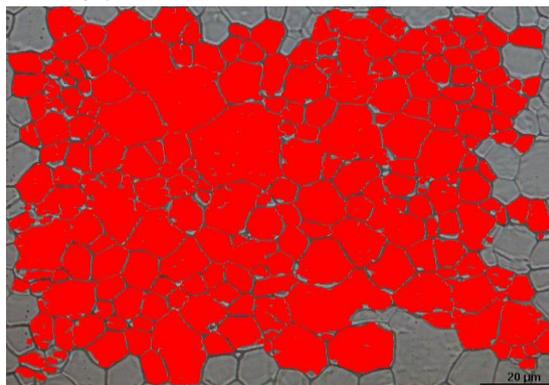


Figura 2: Detección de Granos en la Imagen

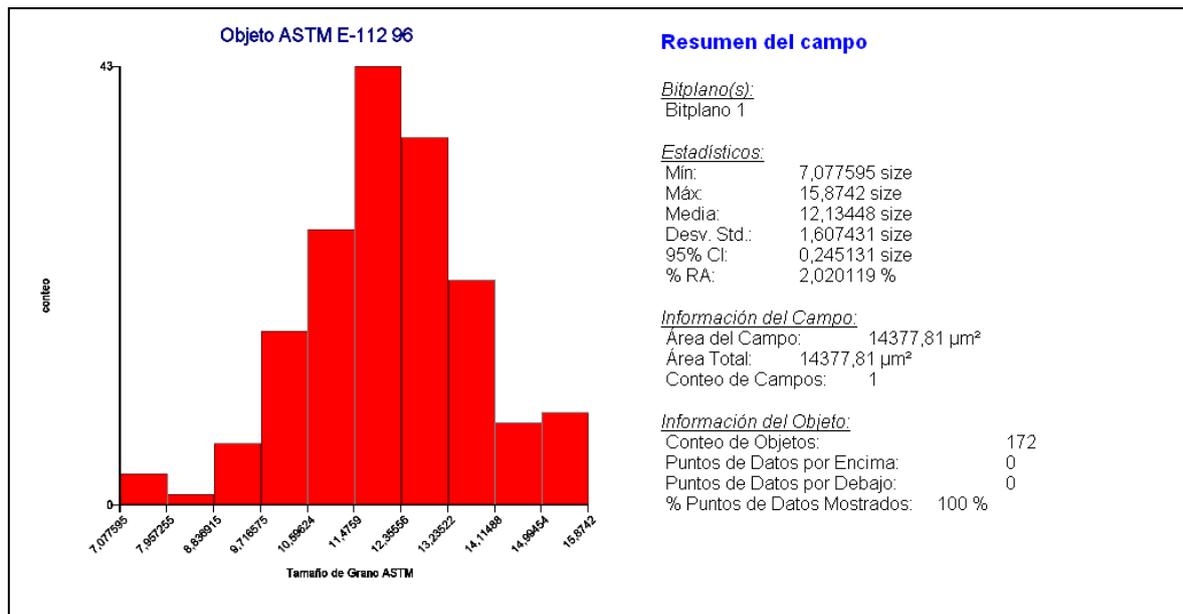


Figura 3: Resultado del cálculo realizado a la imagen

Nº ASTM: 12,13448

TAMAÑO MEDIO DE GRANO: 5,757µm

BUEHLER OMNIMET® Report

Buehler Ltd.
41 Waukegan Rd.
Lake Bluff, IL 60044
1-800- BUEHLER
www.buehler.com

Material :	ZrO ₂ estabilizada al 6% Molar de Y ₂ O ₃
Proceso:	Sinterizado a 1450°C - 6horas, Pulido y Recocido a 1600°C – 24 horas
Foto :	5.31
Objetivo:	10x
Lente:	100x
Calibrado:	0,18380 µm/Píxel

Fotografías y Simulación con Software de OMNIMET® para la detección y posterior cálculo del Tamaño de Grano según ASTM E-112 96:

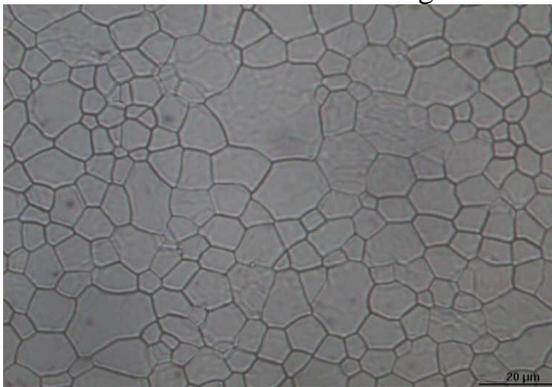


Figura 1: Imagen capturada

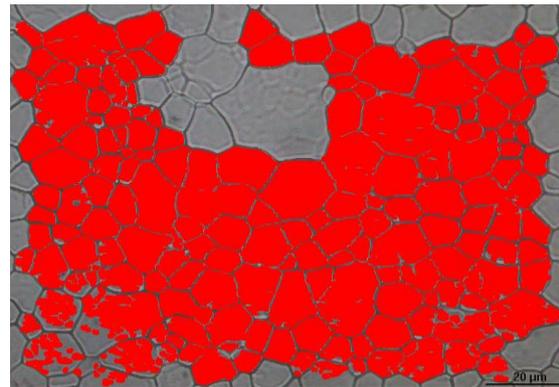


Figura 2: Detección de Granos en la Imagen

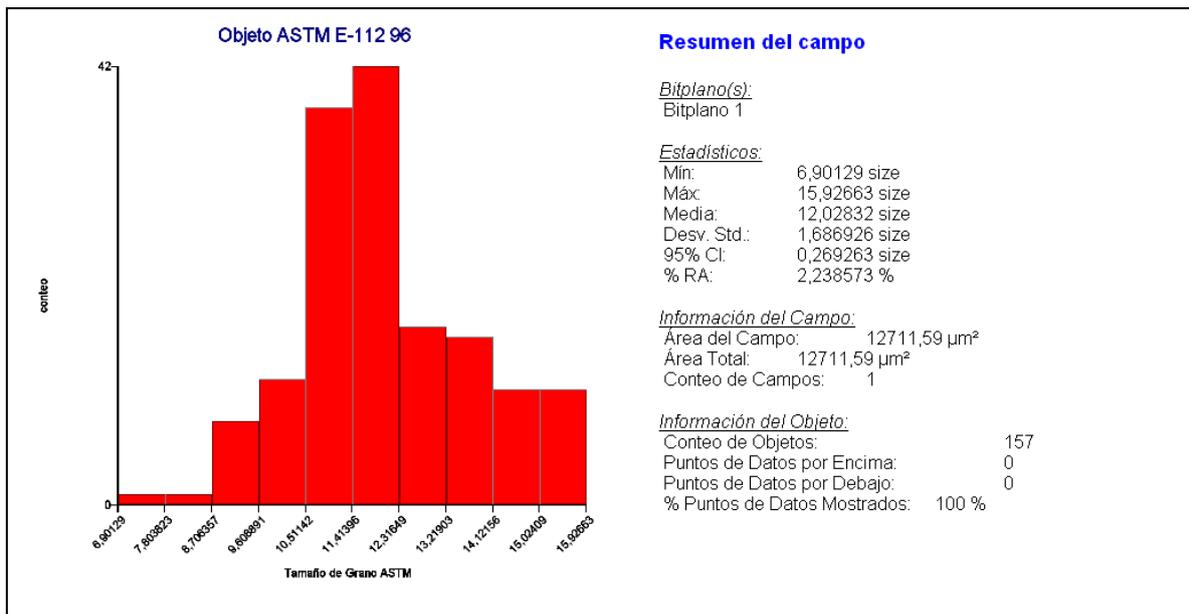


Figura 3: Resultado del cálculo realizado a la imagen

Nº ASTM: 12,02832

TAMAÑO MEDIO DE GRANO: 5,972µm

BUEHLER OMNIMET® Report

Buehler Ltd.
41 Waukegan Rd.
Lake Bluff, IL 60044
1-800- BUEHLER
www.buehler.com

Material :	ZrO ₂ estabilizada al 6% Molar de Y ₂ O ₃
Proceso:	Sinterizado a 1450°C - 6horas, Pulido y Recocido a 1600°C – 24 horas
Foto :	5.32
Objetivo:	10x
Lente:	100x
Calibrado:	0,18380 µm/Píxel

Fotografías y Simulación con Software de OMNIMET® para la detección y posterior cálculo del Tamaño de Grano según ASTM E-112 96:

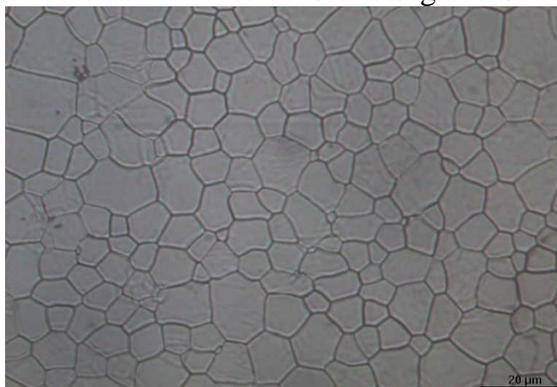


Figura 1: Imagen capturada

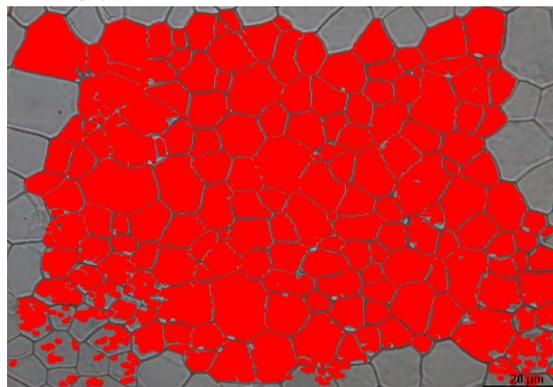


Figura 2: Detección de Granos en la Imagen

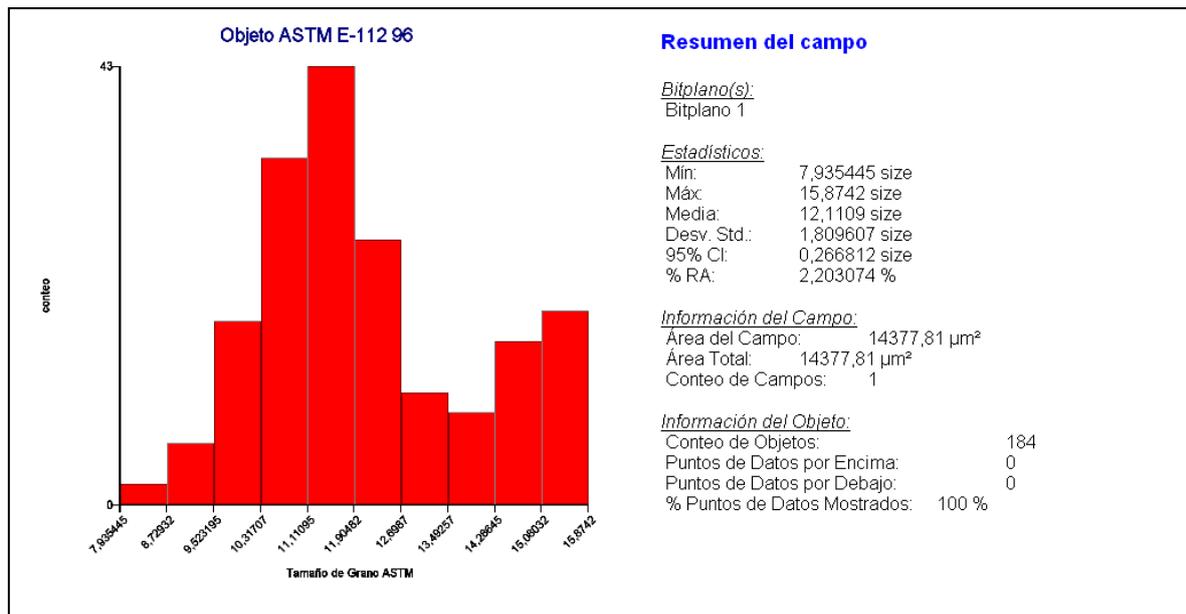


Figura 3: Resultado del cálculo realizado a la imagen

Nº ASTM: 12,1109

TAMAÑO MEDIO DE GRANO: 5,804 µm

BUEHLER OMNIMET® Report

Buehler Ltd.
41 Waukegan Rd.
Lake Bluff, IL 60044
1-800- BUEHLER
www.buehler.com

Material :	ZrO ₂ estabilizada al 6% Molar de Y ₂ O ₃
Proceso:	Sinterizado a 1450°C - 6horas, Pulido y Recocido a 1600°C – 24 horas
Foto :	5.33
Objetivo:	10x
Lente:	100x
Calibrado:	0,18380 µm/Píxel

Fotografías y Simulación con Software de OMNIMET® para la detección y posterior cálculo del Tamaño de Grano según ASTM E-112 96:

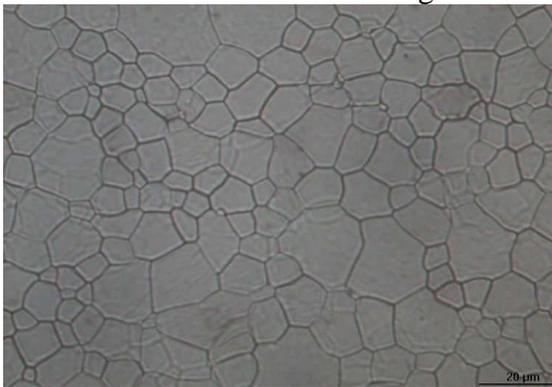


Figura 1: Imagen capturada

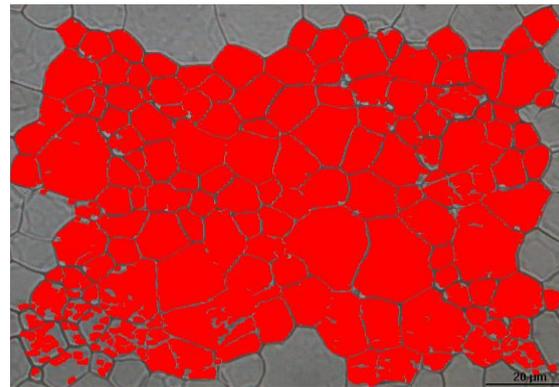


Figura 2: Detección de Granos en la Imagen

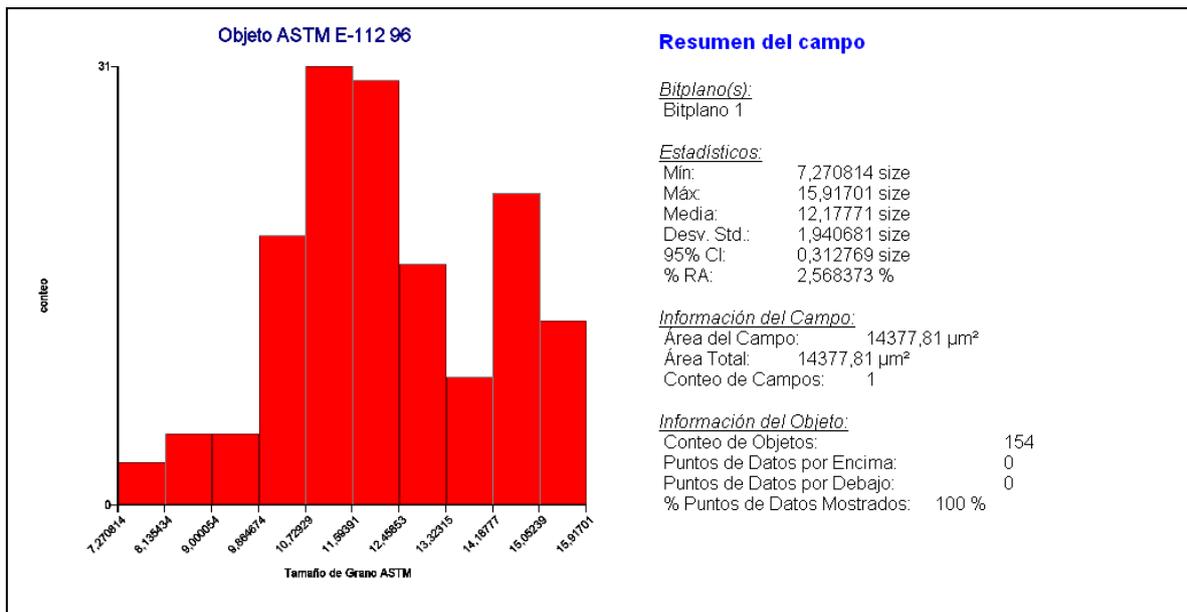


Figura 3: Resultado del cálculo realizado a la imagen

Nº ASTM: 12,17771

TAMAÑO MEDIO DE GRANO: 5,671µm

El resumen de los cálculos para obtener el tamaño medio de grano en función del tamaño ASTM se pueden observar en la siguiente tabla –son los valores expuestos en la tabla 4.14-:

Tamaño de grano final de pastillas al 6% molar de Y₂O₃

PASTILLA ZrO ₂ 6% MOLAR Y ₂ O ₃ - MEDIDA DEL TAMAÑO DE GRANO SEGÚN NORMA ASTM E-112 96					
Id. Imagen	ASTM	Nº Granos/inch ² = 2 ^{Nº(ASTM)-1}	Nº Granos/mm ²	Área Media Grano (µm ²)	Tamaño medio (µm)
5.41	12,05818	21.322.782	33.050,38	30,2568	5,911
5.42	12,13448	22.480.836	34.845,37	28,6982	5,757
5.43	12,02832	20.885.992	32.373,35	30,8896	5,972
5.44	12,1109	22.116.386,90	34.280,47	29,1711	5,804
5.45	12,17771	23.164.663,34	35.905,30	27,8510	5,671
Tamaño Medio:					5,823 µm

Se puede observar que el tamaño medio de grano también está en el entorno de la 6 µm, en concreto 5,823 µm. Además, la forma que tiene la distribución de tamaños de granos para las cinco fotografías relacionadas es típica de una distribución normal, observándose también un ligero aumento del conteo en la parte derecha de la gráfica. Las desviaciones típicas que ofrecen los cálculos están en torno al valor promedio de $\sigma=1,71$. Si se aplica el mismo cálculo introduciendo la desviación típica σ que calcula el programa tendríamos unos valores de tamaño de grano mínimos de 3,22 µm y máximos de 10,54 µm indicando que la distribución se comporta de manera homogénea y se puede considerar simétrica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Lumpkin, G.R.; "Physical and chemical characteristics of baddeleyite (monoclinic zirconia) in natural environments: an overview and case study"; *Journal of Nuclear Materials* 274 (1-2), p.206-217; (1999)
- [2] Lide D.R.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85th edition; ISBN 0-8493-0485-7; (2004)
- [3] Dinsdale A.T.; "SGTE data for pure elements"; *CALPHAD* 15 (4), p.317-425; (1991)
- [4] Silcock J.M.; "An X-ray examination of the α phase in TiV, TiMo and TiCr alloys"; *Acta Metallurgica* 6 (7), p.481; (1958)
- [5] Bagariatskii Y.A., Nosova G.I., Tagunova T.V.; "Factors in the formation of metastable phases in titanium-base alloys"; *Soviet Physics Doklady* 3, p.1014; (1959)
- [6] Duthie J.C., Pettifor D.G.; "Correlation between d-Band Occupancy and Crystal Structure in the Rare Earths"; *Physical Review Letters* 38, p.564; (1977)
- [7] Skriver H.L.; "Crystal structure from one-electron theory"; *Physical Review B* 31, p.1909; (1985)
- [8] Steurer W.; *Physical Metallurgy*, Vol. 1 (eds R.W. Cahn and P. Haasen) North-Holland, Amsterdam, p.1; (1996)
- [9] Sikka S.K., Vohra Y.K., Chidambaram R.; "Omega phase in materials"; *Progress in Materials Science* 27 (3-4), p.245-310; (1982)
- [10] Ahuja R., Wills J.M., Johansson B., Eriksson O.; "Crystal structures of Ti, Zr, and Hf under compression: Theory"; *Physical Review B* 48, p.16269; (1993)
- [11] Banerjee S., Mukhopadhyay P.; "Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys". Pergamon Materials Series, Vol. 12, ISBN 9780080421452, p.3-86; (2007)
- [12] Porter D.A., Easterling K.E.; "Phase Transformations in metals and alloys", 2nd edition, CRC Press, Taylor & Francis Group. ISBN 0-7487-5741-4; (1992)
- [13] Abriata J.P., Garces J., Versaci R.; "The O-Zr (Oxygen-Zirconium) system"; *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 7 (2), p.116-124; (1986)
- [14] Ackermann R.J., Garg S.P., Rauh E.G.; "High-Temperature Phase Diagram for the System Zr"; *Journal of the American Ceramic Society* 60, p.341-345; (1977)
- [15] Domagala R.F., McPherson D.J.; "System zirconium-oxygen"; *Transactions AIME* 200 (2), p.238-246; (1954)
- [16] Hirabayashi M., Yamaguchi S., Arai T., Asano H., Hashimoto S.; "Order & disorder transformation of oxygen atoms dissolved in zirconium studied by neutron diffraction"; *Physica Status Solidi, A* 23 (1), p.331-339; (1974)
- [17] Garvie R.C.; "High Temperature Oxides Part II"; (ed. A.M. Alper) Academic Press, London, p.117; (1970)
- [18] Kisi E.H., Howard C.J.; "Crystal structures of zirconia phases and their interrelation"; *Key Engineering Materials* 153-154, pp. 1-36; (1998)
- [19] Stevens R.; "Zirconia and Zirconia Ceramics"; *Magnesium Elektron Ltd.*, Manchester, p.12; (1986)
- [20] Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak, L.; "Binary Alloy Phase Diagrams"; ASM International, Materials Park, OH; (1992)
- [21] PDF Card no. 30-1468; ICDD, Newton Square, A. Swarthmore, Pennsylvania, USA; (1980)

- [22] Lenz L.K., Heuer A.H.; "Stress-Induced Transformation During Subcritical Crack Growth in Partially Stabilized Zirconia ": Journal of the American Ceramic Society, 65 (11), C-192–C-194; (1982)
- [23] Lityagina L.M., Kabalkina S.S., Pashkina T.A., Khuzyainov A.I.; "Polymorphism of ZrO₂ at High Pressures"; Solid Physics-Solid State (English Translation), 20, p.2009-2010; (1978)
- [24] Arashi H., Ishigame M.; "Raman Spectroscopic Studie of Polymorphism in ZrO₂ at High Pressures"; Physica Status Solidi A, 71, p.313-321; (1982)
- [25] Howard C.J., Kisi E.H., Ohtaka O.; "Crystal Structures of Two Orthorhombic Zirconias"; Journal of the American Ceramic Society, 74 (9), p.2321-2323; (1991)
- [26] Hahn T., Reidel D.; "International Table for X-ray Crystallography, Vol. A: Space-Group Symmetry"; Netherlands and Boston, p. 277; (1983)
- [27] Ohtaka, O., Fukui, H., Kunisada, T., Fujisawa, T., Funakoshi, K., Utsumi, W., Irifune, T., Kuroda, K. & Kikegawa, T.; "Phase relations and equations of state of ZrO₂ under high temperature and high pressure"; Physical Review B, 63, p.174108; (2001)
- [28] Liu, L.-G.; "New high pressure phases of ZrO₂ and HfO₂"; Journal of Physics and Chemistry of Solids 41 (4), p.331-334; (1980)
- [29] Haines J., Leger J.M., Hull S., Petitet J.P., Pereira A.S., da Jornada J.A.H.; "Characterization of the Cotunnite-Type Phases of Zirconia and Hafnia by Neutron Diffraction and Raman Spectroscopy"; Journal of the American Ceramic Society 80 (7), p.1910-1914; (1997)
- [30] Ohtaka O, Andraut D, Bouvier P, Schultz E and Mezouar M; "Phase relations and equation of state of ZrO₂ to 100 GPa"; Journal of applied crystallography, 38 (5), p.727–733; (2005)
- [31] McHale A.E., Roth R.S.; "Phase Equilibria Diagrams" Volume XII: Oxides. Figures 9801-10244. Ceramics Division NIST, Gaithersburg, Maryland 20899, The Journal American Ceramic Society, 735 Ceramic Place, Westerville, Ohio, 43081, ISBN 1-57498-014-9. Figure 9810-B; (1996)
- [32] Stefanic G., Music S.; "Factors influencing the stability of low temperature tetragonal ZrO₂" Croatia Chemica Acta, 75(3), p.727-767; (2002)
- [33] Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M.; "Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application "; Solid State Ionics 86– 88 Part 2, p.1131-1149; (1996)
- [34] Viechnicki D., Stubican V.S.; "Mechanism of Decomposition of the Cubic Solid Solutions in the System ZrO₂-MgO"; Journal of the American Ceramic Society 48, p.292-297; (1965)
- [35] Hlavac J.; "Melting temperatures of refractory oxides: Part I"; Pure and Applied Chemistry, 54 (3), p.681-688; (1982)
- [36] Sakuma T.; "The Cubic-to-Tetragonal Transformation in Zirconia Alloys" in "Science and Technology of Zirconia V", edited by S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, R.H.J. Hannink, ISBN 1-56676-073-9, p.86-98; (1993)
- [37] Shibata N., Katamura J., Kuwabara A., Ikuhara Y., Sakuma T.; "The instability and resulting phase transtition of cubic zirconia", Materials Science and Engineering A, 312, p. 90-98; (2001)
- [38] Sakuma T.; "Diffusionless Cubic-to-Tetragonal Transformation and Microstructure in ZrO₂-Y₂O₃" Transactions of the Japan Institut of Metals 53 (9), p. 972-979; (1989)

- [39] Collongues R., Revcolevschi A., Foex M., Traverse J. P., Rouanet A.; "Etude de la Zircona a Haute Temperature au Dessus de 2000 K"; Colloque CNRS, Vol. 205, p.241-246; (1971)
- [40] Ondik H. M., McMurdie H. F. (Editors); "Phase Diagrams for Zirconium + Zirconia Systems" Ohio: The American Ceramic Society, p. 35-38; (1998)
- [41] Wolten G.M.; "Diffusionless Phase Transformations in Zirconia and Hafnia"; Journal of the American Ceramic Society, 46, p.418-422; (1963)
- [42] Garvie R.C., Swain M.V.; "Thermodynamics of the tetragonal to monoclinic phase transformation in constrained zirconia microcrystals", Proceedings Australian Ceramic Conference, p.475-479; (1984)
- [43] Patil R.N., Subbarao E.C.; "Axial Thermal Expansion of ZrO_2 , and HfO_2 , in the Range Room Temperature to 1400°C", Journal Applied Crystallography 2 (6), p.281-288; (1969)
- [44] Kriven W.M., Waltraud M.; "Martensitic Toughening of Ceramics"; Materials Science and Engineering A, 127 (2), p. 249-255; (1990)
- [45] Garvie R.C., Hannink R.H.J., Pascoe R.T.; "Shape memory behaviour in partially stabilized zirconia ceramics"; Nature 258, p.703; (1975)
- [46] Butler E.P.; "Transformation-toughened zirconia ceramics"; Materials Science and Technology 1 (6), p. 417-432; (1985)
- [47] Rühle M., Claussen N., Heuer A.H.; in "N. Claussen, M. Rühle, A.H. Heuer (Eds.), Advances in Ceramics Volume 12 Science and Technology of Zirconia II"; The American Ceramic Society, Columbus, OH; (1984)
- [48] Banerjee S., Mukhopadhyay P.; "Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys, Chapter 4: Martensitic Transformations"; Pergamon Materials Series, Vol. 12, ISBN 9780080421452, p. 259-376; (2007)
- [49] Bailey J.E.; "Phase transformation at high temperatures in hafnia and zirconia"; Proceedings of the Royal Society, 279 A, p.395-412; (1964)
- [50] Bansal G.H., Heuer A.H.; "On a martensitic phase transformation in zirconia (ZrO_2)-I: Metallographic evidence"; Acta Metallurgica 20 (11), p.1281-1289; (1972)
- [51] Buljan S.T., McKinstry H.A., Stubican V.S.; "Optical and X-Ray single crystal studies of the monoclinic to tetragonal transition in ZrO_2 "; Journal of the American Ceramic Society, 59, p.351-354; (1976)
- [52] Bansal G.H., Heuer A.H.; "On a martensitic phase transformation in zirconia (ZrO_2)-II: Crystallographic aspects"; Acta Metallurgica, 22 (4), p.409; (1974)
- [53] Simha N.K.; "Twin and habit plane microstructures due to the tetragonal to monoclinic transformation of zirconia"; Journal of the Mechanics and Physics of Solids 45 (2), p. 261-292; (1997)
- [54] Hugo G.R., Muddle B.C., Hannink R.H.J.; "Crystallography of the tetragonal to monoclinic transformation in ceria-zirconia"; Materials Science Forum, 34, p.165-169; (1988)
- [55] Muddle B.C., Hannink R.H.J.; "Crystallography of the Tetragonal to Monoclinic Transformation in MgO-Partially-Stabilized Zirconia"; Journal of the American Ceramic Society 69, p.547-555; (1986)
- [56] Kaufman L., Cohen M.; in "B. Chalmers, R. King (Eds.), Progress in Metal Physics, Vol. 7"; Pergamon, London, p.165; (1958)

- [57] Wang C., Zinkevich M., Aldinger F.; "The Zirconia-Hafnia system, DTA measurements and thermodynamic calculations"; *Journal of the American Ceramic Society* 89 (12), p. 3751-3758; (2006)
- [58] Coughlin J.P., King E.G.; "High-Temperature Heat Contents of Some Zirconium-containing Substances"; *Journal of the American Chemical Society* 72 (5), p.2262-2265; (1950)
- [59] Kirillin V.A., Sheindlin A.E., Chekhovskoi V.Y., Zhukova I.A., Tarasov V.D.; "Enthalpy and heat capacity of zirconium dioxide in the temperature interval 1100 to 2500° K"; *Scientific Research Institut of High Temperature, USSR*, 4, p.813; (1966)
- [60] Heuer A.H., Claussen N., Kriven W.M., Rühle M.; "Stability of Tetragonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrices"; *Journal of the American Ceramic Society* 65, p.641-650; (1982)
- [61] Garvie R.C.; "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect"; *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 69, No. 4, p.1238-1243; (1965)
- [62] Shukla S., Seal S.; "Thermodynamic Tetragonal Phase Stability in Sol-Gel Derived Nanodomains of Pure Zirconia"; *Journal of Physical Chemistry B* 108, p.3395-3399; (2004)
- [63] Lu H.Y., Chen S.Y.; "Temperature aging of t-ZrO₂ polycrystals with 3 mol% Y₂O₃"; *Journal of the American Ceramic Society* 70 (8), p.537-541; (1985)
- [64] Sugimoto, T.; "Monodispersed Particles"; Elsevier Amsterdam, p.324; (2001)
- [65] Rühle M., Kriven W.M.; "Stress-induced transformations in composite zirconia ceramics"; *Physical Chemistry Chemical Physics* 87 (3), p.222-228; (1983)
- [66] Garvie, R. C., Goss, M. F.; "Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals"; *Journal of Materials Science*, 21(4), p.1253-1257; (1986)
- [67] Garvie, R. C.; "Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals"; *Journal of Physical Chemistry*, 82, p.218-224; (1978)
- [68] Holmes H.F., Fuller Jr. E.L., Gammage R.B.; "Heats of Immersion in the Zirconium Oxide-Water System"; *Journal of Physical Chemistry*, 76 (10), p.1497-1502; (1972)
- [69] Shukla S., Seal S., Vij R., Bandyopadhyay S., Arman Z.; "Effect of Nanocrystallite Morphology on the Metastable Tetragonal Phase Stabilization in Zirconia"; *Nano-Letters*, Vol. 2, No. 9, p.989-993; (2002)
- [70] Nitsche R., Rodewald M., Skandan G., Fuess H., Hahn H.; "HRTEM study of nanocrystalline zirconia powders"; *Nanostructured Materials*, 7 (5), p.535-546; (1996)
- [71] Tsunekawa S., Ito S., Kawazoe Y., Wang J.T.; "Critical Size of the Phase Transition from Cubic to Tetragonal in Pure Zirconia Nanoparticles"; *Nano-Letters*, Vol. 3, No. 7; (2003)
- [72] Liang Y.M., Zhao J.H.; "Effect of zirconia particle size distribution on the toughness of zirconia-containing ceramics"; *Journal of Materials Science* 34 (9), p.2175-2181; (1999)
- [73] Evans A.G., Burlingame N., Drory M., Kriven W.M.; "Martensitic transformations in zirconia - particle size effects and toughening"; *Acta Metallurgica* 29 (2), p.447-456; (1981)

- [74] Tu J., Jiang B., Hsu T.Y., Zhong J.; "The size effect of the martensitic transformation in ZrO₂-containing ceramics"; *Journal of Materials Science* 29 (6), p.1662-1665; (1994)
- [75] Rühle M., Heuer A.H.; "Phase transformations in ZrO₂-containing ceramics, ii, the martensitic reaction in t-ZrO₂"; *Advances in Ceramics* 12, p.14-32; (1984)
- [76] Kelly P.M., Wauchope C.J.; "The tetragonal to monoclinic martensitic transformation in zirconia"; *Key Engineering Materials* (153-154), p.97-124; (1998)
- [77] Kelly P.M., Rose L.R.F.; "The martensitic transformation in ceramics - Its role in transformation toughening"; *Progress in Materials Science* 47 (5), p.463-557; (2002)
- [78] Heuer A.H., Rühle M.; "On the nucleation of the martensitic transformation in zirconia (ZrO₂)"; *Acta Metallurgica* Vol. 33, No. 12, p.2101-2112; (1985)
- [79] Livage J., Doi K., Mazieres C.; "Nature and Thermal Evolution of Amorphous Hydrated Zirconium Oxide"; *Journal of the American Ceramic Society*, 51 (6), p.349-353; (1968)
- [80] Subbarao E.C.; "A. Heuer, L.W.Hobbs (Eds.), Science and Technology of Zirconia, *Advanced Ceramics 3*", p.1-24; (1981)
- [81] Ruff O., Ebert F.; "Beiträge zur Keramik hochfeuerfester Stoffe. I. Die Formen des Zirkondioxyds"; *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*; 180, p.19-41; (1929)
- [82] Stubican V.S., Hellmann J.R.; "A. Heuer, L.W.Hobbs (Eds.), Science and Technology of Zirconia, *Advanced Ceramics 3*", p.25; (1981)
- [83] Green D.J., Hannink R.H.J., Swain M.V.; "Transformation of Ceramics"; CRC Press Inc., Florida; (1989)
- [84] Kingery W.D.; "Plausible Concepts Necessary and Sufficient for Interpretation of Ceramic Grain-Boundary Phenomena: I & II"; *Journal of the American Ceramic Society*, 57, p.1-8, & p.74-83; (1974)
- [85] Mukhopadhyay S.M., Blakely J.M.; "Science of Ceramics Interfaces", J. Nowotny; Ed., Elsevier Science Publishers, p.205-225; (1991)
- [86] Li P., Chen I-W., Hahn J. E. P.; "Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Study II, Tetravalent Dopants"; *Journal of the American Ceramic Society*, 77 (5), p.1281-1288; (1994)
- [87] Kuwabara A., Katamura J., Ikuhara Y., Sakuma T.; "Influence of Interaction between Neighboring Oxygen Ions on Phase Stability in Cubic Zirconia"; *Journal of the American Ceramic Society*, 85 (10), p.2557-2561; (2002)
- [88] Li P., Chen I-W., Hahn J. E. P.; "Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Stud, I, Trivalent Dopants," *Journal of the American Ceramic Society*, 77 (1), p.118-128; (1994)
- [89] Del Monte F., Larsen W., Mackenzie J.D.; "Stabilization of Tetragonal ZrO₂ in ZrO₂-SiO₂ Binary Oxides"; *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (3), p.628-634; (2000)
- [90] Zhou E., Bhaduri S., Bhaduri S.B., Lewis I.R., Griffiths P.R.; "Auto Ignition Processing of Nanocrystalline Zirconia, in Processing and Properties of Nanocrystalline Materials"; Edited by C. Suryanarayan, J. Sing, and F. H. Froes. The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, p.123-33; (1996)
- [91] Hunter B.A., Howard C.J., Kim D.J.; "Bond Valence Analysis of Tetragonal Zirconias"; *Journal of Solid State Chemistry* 146, p.363-368; (1999)

- [92] Ray J. C., Panda A.B., Pramanik P.; “Chemical Synthesis of Nanocrystals of Tantalum Ion Doped Tetragonal Zirconia”; *Materials Letters*, 53 (3), p.145–150; (2002)
- [93] Porter D.L., Heuer A.H.; “Mechanisms of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ)”; *Journal of the American Ceramic Society* 60, p.183-184; (1977)
- [94] Evans A.G., Cannon R.M.; “Overview no. 48: Toughening of brittle solids by martensitic transformations”; *Acta Metallurgica*, 34 (5), p.761-800; (1986)
- [95] Kelly P.M.; “Martensitic transformations in ceramics”; *Materials Science Forum*, 56–58, p.335-346; (1990)
- [96] Kountouros P., Petzow G.; “Defect Chemistry, Phase Stability and Properties of Zirconia Polycrystals” in “Science and Technology of Zirconia V”; Edited by S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, R.H.J. Hannink, ISBN 1-56676-073-9, p.30-48; (1993)
- [97] Capel del Águila F.; Tesis Doctoral, “Procesado, Sinterización, Estabilidad y Propiedades de materiales cerámicos de Circona tetragonal en los sistemas ZrO_2 - TiO_2 - CeO_2 y ZrO_2 - TiO_2 - Y_2O_3 ”; Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid; (1998)
- [98] Casellas D.; Tesis Doctoral, UOC Barcelona; (2000)
- [99] Sakuma T., Yoshizawa Y.-I., Suto H.; “The microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized zirconia prepared by arc-melting”; *Journal of Materials Science* 20 (7), p.2399-2407; (1985)
- [100] Navarro L. M., Recio P., Duran P.; “Preparation and properties evaluation of zirconia-based Al_2O_3 composites as electrolytes for solid oxide fuel cell systems 1: powder preparation and characterization”; *Journal of Materials Science* 30 (8), p.1931–1938; (1995)
- [101] Selcuk A., Atkinson A.; “Strength and toughness of tape-cast yttria-stabilized zirconia”; *Journal of American Ceramics Society*, 83 (8), p. 2029–2035; (2000)
- [102] Hannink R. H. J., Kelly P. M., Muddle B. C.; “Transformation toughening in zirconia-containing ceramics”; *Journal of American Ceramics Society* 83 (3), p.461–487; (2000)
- [103] Guojun Li, Ruiming Ren; “Preparation of YSZ-TZP solid electrolytes by gel-casting technology”; *Journal of Environmental Sciences* 23 (Supplement), p.170-172; (2011)
- [104] Jin L., Yu Q., Rauf A., Zhou C.; “Elastic, electronic and thermal properties of YSZ from first principles”; *Solid State Sciences* 14, p.106-110; (2012)
- [105] Xiao Q., He H., Shao S., Shao J., Fan Z.; “Influences of deposition rate and oxygen partial pressure on residual stress and microstructure of YSZ thin films”; *Thin Solid Films* 517, p. 4295–4298; (2009)
- [106] Oversby V.M., McPheeters C.C., Degueldre C., Paratte J.M.; “Control of civilian plutonium inventories using burning in a non-fertile fuel”; *Journal of Nuclear Materials*, 245 (1), p. 17-26; (1997)
- [107] Weber W.J., Ewing R.C., Catlow C.R.A., de la Rubia T.D., Hobbs L.W., Kinoshita C., Matzke H., Motta A.T., Nastasi M., Salje E.K.H., Vance E.R., Zinkle S.J.; “Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium”; *Journal of Materials Research* 13 (6), p. 1434-1438; (1998)
- [108] Garrido F., Vincent L., Nowicki L., Sattonnay G., Thome L.; “Radiation stability of fluorite-type nuclear oxides”; *Nuclear Instruments and Methods in Physics*

- Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 266 (12-13), p. 2842-2847; (2008)
- [109] Thome L., Moll S., Debelle A., Garrido F., Sattonnay G., Jagielski J.; “Radiation effects in nuclear ceramics”; *Advances in Materials Science and Engineering* 2012, p. 1; (2012)
- [110] Usov I.O., Arendt P.N., Sickafus K.E.; “Relationship between radiation damage anisotropy in MgO and YSZ single crystals and the Ion/Atom ratio deposition parameter in biaxially-textured MgO and YSZ thin films fabricated by ion beam assisted deposition”; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268 (6), p. 622-626; (2010)
- [111] Zhuiykov S.; “*Electrochemistry of Zirconia Gas Sensors*”; CRC Press; (2007)
- [112] Fadeyev G., Kalyakin A., Gorbova E., Brouzgou A., Demin A., Volkov A., Tsiakaras P.; “A simple and low-cost amperometric sensor for measuring H₂, CO, and CH₄”; *Sensors and Actuators B* 221 p. 879–883; (2015)
- [113] Harris J.A., Collings N.; “The transient start-up response of a universal exhaust gas oxygen sensor to investigate the Nernst equation in platinum/zirconia cells”; *Sensors and Actuators B* 221, p. 81–87; (2015)
- [114] Miura N., Elumalai P., Plashnitsa V.V., Ueda T., Wama R., Utiyama M.; “Solid-state electrochemical gas sensing”; Springer; (2009)
- [115] Fergus J.W.; “A review of electrolyte and electrode materials for high temperature electrochemical CO₂ and SO₂ gas sensors” *Sensors and Actuators B: Chemical* 134, p. 1034–1041; (2008)
- [116] Yin C., Guan Y., Zhu Z., Liang X., Wang B., Diao Q., Zhang H., Ma J., Liu F., Sun Y., Zheng J., Lu G.; “Highly sensitive mixed-potential-type NO₂ sensor using porous double-layer YSZ substrate”; *Sensors and Actuators B* 183, p. 474– 477; (2013)
- [117] Liberman M.A.; “*Introduction to physics and chemistry of combustion*”; Springer, ISBN 978-3-540-78758-7, pp. 341; (2008)
- [118] Jina H., Huangb Y., Jiana J.; “Sensing mechanism of the zirconia-based highly selective NO sensor by using a plate-like Cr₂O₃ sensing electrode”; *Sensors and Actuators B* 219, p. 112–118; (2015)
- [119] Aatamila M., Verkasalo P.K., Korhonen M.J., Suominen A.L., Hirvonen M.R., Viluksela N. K., Nevalainen A.; “Odour annoyance and physical symptoms among residents living near waste treatment centres”; *Environmental Research* 111 (1), p. 164–170; (2011)
- [120] Di Girolamo G., Blasib C., Brentaric A., Schioppab M.; “Microstructural, mechanical and thermal characteristics of zirconia-based thermal barrier coatings deposited by plasma spraying”; *Ceramics International* 41, p. 11776–11785; (2015)
- [121] Antou G., Montavon G., Hlawka F.O., Cornet A., Coddet C., Machi F.; “Modification of thermal barrier coating architecture by in situ laser remelting”; *Journal of the European Ceramic Society* 26, p. 3583–97; (2006)
- [122] Song S.H., Xiao P., Weng L.Q.; “Evaluation of microstructural evolution in thermal barrier coatings during thermal cycling using impedance spectroscopy”; *Journal of the European Ceramic Society* 25, p. 1167–73; (2005)
- [123] Liu D., Seraffon M., Flewitt P.E.J., Simms N.J., Nicholls J.R., Rickerby D.S.; “Effect of substrate curvature on residual stresses and failure modes of an air

- plasma sprayed thermal barrier coating system”; *Journal of the European Ceramic Society* 33, p. 3345–57; (2013)
- [124] Bai Y., Zhao L., Tang J.J., Ma S.Q., Ding C.H., Yang J.F., et al.; “Influence of original powders on the microstructure and properties of thermal barrier coatings deposited by supersonic atmospheric plasma spraying, part II: properties”; *Ceramics International* 39, p. 4437–48; (2013)
- [125] Saremi M., Afrasiabi A., Kobayashi A.; “Microstructural analysis of YSZ and YSZ/Al₂O₃ plasma sprayed thermal barrier coatings after high temperature oxidation”; *Surface and Coating Technology* 202 (14), p. 3233–3238; (2008)
- [126] Evans A.G., Mumm D.R., Hutchinson J.W., Meier G.H., Pettit F.S.; “Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings”; *Progress in Materials Science* 46 (5), p. 505–553; (2001)
- [127] Padture N.P., Schlichting K.W., Bhatia T., Ozturk A., Cetegen B., Jordan E.H., Gell M., Jiang S., Xiao T.D., Strutt P.R., García E., Miranzo P., Osendi M.I.; “Towards durable thermal barrier coatings with novel microstructures deposited by solution-precursor plasma spray”; *Acta Materialia* 49 (12), p. 2251–2257; (2001)
- [128] Withey E., Petorak C., Trice R., Dickinson G., Taylor T.; “Design of 7 wt.% Y₂O₃-ZrO₂/mullite plasma-sprayed composite coatings for increased creep resistance”; *Journal of the European Ceramic Society* 27, p.4675–83; (2007)
- [129] Cao X.Q, Vassen R., Stoeber D.; “Ceramic materials for thermal barrier coatings”; *Journal of the European Ceramic Society* 24, p.1–10 (2004)
- [130] Xie X.Y., Guo H.B., Gong S.K., Xu H.B.; “Thermal cycling behavior and failure mechanism of LaTi₂Al₉O₁₉/YSZ thermal barrier coatings exposed to gas flame”; *Surface and Coating Technology* 205, p.4291–4298; (2011)
- [131] Liang T.Q., Guo H.B., Peng H., Gong S.K.; “Precipitation phases in the nickel-based superalloy DZ-125 with YSZ/CoCrAlY thermal barrier coating”; *Journal of Alloys and Compounds* 509, p.8542–8548; (2011)
- [132] Clarke D.R., Levi C.G.; “Materials design for the next generation thermal barrier coatings”; *Annual Review of Materials Research* 33, p.383–417; (2003)
- [133] Hui Y., Chen T., Zhao S., Xu J., Zou B, Wang Y., Cai X., Zhu L., Cao X.; “Evolution of phase composition and fluorescence properties in zirconia degraded under hydrothermal conditions”; *Journal of Alloys and Compounds* 626, p. 1–8; (2015)
- [134] Jiménez-Piqué E., Ramos A., Muñoz-Tabares J.A., Hatton A., Soldera F., Mücklich F., Anglada M.; “Focused ion beam tomography of zirconia degraded under hydrothermal conditions”; *Journal of the European Ceramic Society* 32, p. 2129–2136; (2012)
- [135] Hui Y., Liu S., Zhao S., Xu J., Zou B., Wang Y., Zhu L., Cao X.; “Application of Eu³⁺ as a fluorescence probe for phase transformation of hydrothermally prepared YSZ nanopowder”; *Journal of the European Ceramic Society* 34, p. 2465–2474; (2014)
- [136] Padture N.P., Gell M., Jordan E.H.; “Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications”; *Science* 296, p.280–284 (2002)
- [137] Vaßen R., Kerkhoff G., Stöver D.; “Development of a micromechanical life prediction model for plasma sprayed thermal barrier coatings”; *Materials Science Engineering A* 303, p. 100–109; (2001)

- [138] Beele W., Marijnissen G., van Lieshout A.; “The evolution of thermal barrier coatings - status and upcoming solutions for today's key issues“; *Surface and Coating Technology* 120–121, p.61–67; (1999)
- [139] Song M., Guo H., Abbas M., Gong S.; “Thermal deformation of Y_2O_3 partially stabilized ZrO_2 coatings by digital image correlation method“; *Surface and Coatings Technology* 216, p. 1–7; (2013)
- [140] Ghasemi R., Shoja-Razavi R., Mozafarinia R., Jamali H., Hajizadeh-Oghaz M., Ahmadi-Pidani R.; “The influence of laser treatment on hot corrosion behavior of plasma-sprayed nanostructured yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings“; *Journal of the European Ceramic Society* 34, p. 2013–2021; (2014)
- [141] Cai J., Guan Q., Yang S., Yang S., Wang Z., Han Z.; “Microstructural characterization of modified YSZ thermal barrier coatings by high-current pulsed electron beam“; *Surface and Coatings Technology* 254, p. 187–194; (2014)
- [142] Infortuna A., Harvey A.S., Gauckler L.J.; “Microstructures of CGO and YSZ thin films by pulsed laser deposition“; *Advanced Functional Materials* 18, p.127-35; (2008)
- [143] Badwal S.P.S., Forger K.; “Solid oxide electrolyte fuel cell review“; *Ceramics International* 22 (3), p. 257-265; (1996)
- [144] Singhal S.; “Science and technology of solid-oxide fuel cells “; *MRS Bulletin* 25 (3), p.16-21; (2000)
- [145] Janardhanan V.M., Deutschmann O.; “Modeling of solid-oxide fuel cells“; *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 221 (4), p. 443-478; (2007)
- [146] Taroco H., Santos J., Domínguez R., Matencio T.; “Ceramic materials for solid oxide fuel cells“; INTECH Open Access Publisher; (2011)
- [147] Williams M.C.; “Status and promise of fuel cell technology“; *Fuel Cells* 1, p.87–91; (2001)
- [148] Gorman B.P., Anderson H.U.; “Processing of composite thin film solid oxide fuel cell structures“; *Journal of the American Ceramic Society* 88, p.1747-53; (2005)
- [149] De Souza S., Visco S.J., De Jonghe L.C.; “Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low temperature“; *Solid State Ionics* 98, p.57-61; (1997)
- [150] Beckel D., Bieberle-Hütter A., Harvey A., Infortuna A., Muecke U.P., Prestat M., et al.; “Thin films for micro solid oxide fuel cells“; *Journal of Power Sources* 173, p.325-45; (2007)
- [151] Ji S., Chang I., Lee Y.H., Lee M.H., Cha S.W.; “Performance enhancement of thin-film ceramic electrolyte fuel cell using bi-layered yttrium-doped barium zirconate“; *Thin Solid Films* 539, p.117-21; (2013)
- [152] Singhal S.C., Kendall K.; “High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications“; Elsevier, Oxford; (2002)
- [153] Han M., Tang X., Yin H., Peng S.; “Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs“; *Journal of Power Sources* 165, p. 757–763; (2007)
- [154] Gibson I.R., Dransfield G.P., Irvine J.T.S.; “Sinterability of commercial 8 mol% yttria stabilized zirconia powders and the effect of sintered density on the ionic conductivity“; *Journal of Materials Science* 33, p. 4297–4305; (1998)
- [155] Ruiz-Morales J.C., Canales-Vázquez J., Marrero-López D., Peña-Martínez J., Pérez-Coll D., Núñez P., Rodríguez-Placeres J.C., Ballesteros-Pérez B., Dorta-Martín V.I., Savaniu C.; “Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC)“, CCPC, Santa Cruz de Tenerife; (2008)

- [156] Paek J.Y., Chang I., Park J.H., Ji S., Cha S.W.; “A study on properties of yttrium-stabilized zirconia thin films fabricated by different deposition techniques”; *Renewable Energy* 65, p. 202-206; (2014)
- [157] Argiris C., Jothinathan E., Sourkouni G., Van der Biest O., Jomard F.; “Oxygen self-diffusion and conductivity measurements in apatite type electrolyte materials for SOFCs”; *Solid State Ionics* 257, p. 53–59; (2014)
- [158] Noh H., Park J., Son J., Lee H., Lee J., Lee H.; “Physical and microstructural properties of NiO- and Ni-YSZ composite thin films fabricated by pulsed-laser deposition at T 700°C”; *Journal of the American Ceramic Society* 92, p.3059-64; (2009)
- [159] Paek J.Y., Chang I., Lee M.H., Ji S., Cha S.W.; “Influence of target to substrate distance on properties of Y-doped BaZrO₃ thin films grown by pulsed laser deposition”; *International Journal of Precision Engineering Manufacturing* 14, p.839-43; (2013)
- [160] Mazanec T.J.; “Prospects for ceramic electrochemical reactors in industry”; *Solid State Ionics* 70-71, p.11-19; (1994)
- [161] Shaigan N., Qu W., Ivey D.G., Chen W.; “A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless steel interconnects”; *Journal of Power Sources* 195 (6), p. 1529-1542; (2010)
- [162] Patakangas J., Ma Y., Jing Y., Lund P.; “Review and analysis of characterization methods and ionic conductivities for low-temperature solid oxide fuel cells (LT-SOFC)”; *Journal of Power Sources* 263, p.315-331; (2014)
- [163] Pryds N., Rodrigo K., Linderoth S., Schou J.; “On the growth of gadolinia-doped ceria by pulsed laser deposition”; *Applied Surface Science* 255, p.5232-5235; (2009)
- [164] Iganatiev A., Chen X., Wu N., Smith L.; “Nanostructured thin solid oxide fuel cells with high power density”; *Dalton Transactions* 40, p.5501-5506; (2008)
- [165] Ji S., Chang I., Lee Y.H., Park J., Paek J.Y., Lee M.H., et al.; “Fabrication of low-temperature solid oxide fuel cells with a nano-thin protective layer by atomic layer deposition”; *Nanoscale Research Letters* 8 (48), p.1-7; (2013)
- [166] Kerman K., Lai B., Ramanathan S.; “Pt/Y_{0.16}Zr_{0.84}O_{1.92}/Pt thin film solid oxide fuel cells: Electrode microstructure and stability consideration”; *Journal of Power Sources* 196, p.2608-2614; (2011)
- [167] Kwon C., Son J., Lee J., Kim H., Lee H., Kim K.; “High performance micro-solid oxide fuel cells fabricated on nanoporous anodic aluminum oxide templates”; *Advanced Functional Materials* 21, p.1154-1159; (2011)
- [168] Myung D., Hong J., Yoon K., Kim B., Lee H., Lee J., et al.; “The effect of an ultra-thin zirconia blocking layer on the performance of a 1-mm-thick gadolinia-doped ceria electrolyte solid-oxide fuel cell”; *Journal of Power Sources* 206, p.91-96; (2012)
- [169] Fernández-González R., Molinac T., Savvina S., Moreno R., Makradib A., Núñez P.; “Fabrication and electrical characterization of several YSZ tapes for SOFC applications”; *Ceramics International* 40, p.14253–14259; (2014)
- [170] Ito N., Iijima M., Kimura K., Iguchi S.; “New intermediate temperature fuel cell with ultra-thin proton conductor electrolyte”; *Journal of Power Sources* 152, p.200-203; (2005)

- [171] Vasile B.S., Andronesco E., Ghitulica C., Vasile O.R., Curechiu L., Scurtu R., Vasile E., Trusca R., Pall L., Aldica V.; “Microstructure and electrical properties of zirconia and composite nanostructured ceramics sintered by different methods”; *Ceramics International* 39, p.2535–2543; (2013)
- [172] Shaikh S.P.S., Muchtar A., Somalu M.R.; “A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells”; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51, p.1–8; (2015)
- [173] Pudmich G., Boukamp B., Gonzalez-Cuenca M., Jungen W., Zipprich W., Tietz F.; “Chromite/titanate based perovskites for application as anodes in solid oxide fuel cells”; *Solid State Ionics* 135, p.433–8; (2000)
- [174] Gil V., Moure C., Tartaj J.; “Sinterability microstructures and electrical properties of Ni/Gd-doped ceria cermets used as anode materials for SOFCs”; *Journal of the European Ceramic Society* 27, p. 4205–4209; (2007)
- [175] Steele B., Heizel A.; “Materials for fuel-cell technologies “; *Nature (London)* 414, p.345-352; (2001)
- [176] Shishkin M., Ziegler T.; “Oxidation of H₂, CH₄, and CO Molecules at the Interface between Nickel and Ytria-Stabilized Zirconia: A Theoretical Study Based on DFT“; *Journal of Physical Chemie C* 113, p.21667-21678; (2009)
- [177] Duwez P.H., Odell F., Brown Jr. F.H.; “Stabilization of Zirconia with Calcia and Magnesia”; *Journal of the American Ceramic Society*, 35, p. 107-113; (1952)
- [178] Thornber MR., Bevan D.J.M., Summerville E.; “Mixed oxides of the type MO₂ (fluorite)-M₂O₃ V: Phase studies in the systems ZrO₂- M₂O₃ (M= Sc, Yb, Er, Dy)”; *Journal of Solid State Chemistry*, 1(3), p.545-553; (1970)
- [179] Coyle T.W., Coblenz W.S., Bender B.A.; “Toughness, strength and microstructures of sintered CeO₂ and doped ZrO₂ alloys”; *American Ceramic Society Bulletin*, 62, p.966; (1983)
- [180] Dixon J.M., LaGrange L.D., Merten U., Miller C.F., Porter J. T.; “Electrical resistivity of stabilized zirconia at elevated temperatures”; *Journal of the Electrochemical Society* 110 (4), p.276-280; (1963)
- [181] Mahato N., Banerjee A., Gupta A., Omar S., Balani K.; “Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review”; *Progress in Materials Science* 72, p.141–337; (2015)
- [182] Etsell T.H., Flengas S.N.; “The electrical properties of solid oxide electrolytes”; *Chemical Review* 70, p. 339–376; (1970)
- [183] Ming Chiang Y., Birnie III D., Kingery W.D.; “Physical Ceramics”; *John Wiley and Sons, Inc.*; (1997)
- [184] Oishi Y., Ando K.; “Oxygen Self-Diffusion in Cubic ZrO₂ Solid Solutions”; *Transport in Nonstoichiometric Compounds*, G. Simkovich, S.V. Stubican, Plenum press, p.189-202; (1985)
- [185] Bogicevic A., Wolverton C.; “Nature and strength of defect interactions in cubic stabilized zirconia “; *Physical Review, B* 67, p.24106; (2003)
- [186] Ho S.-M.; “On the Structural Chemistry of Zirconium Oxide”; *Materials Science and Engineering* 54, p.23–29; (1982)
- [187] Catlow C.R.A., Chadwick A.V., Greaves G.N., Moroney L.M.; “EXAFS Study of Ytria-Stabilized Zirconia”; *Journal of the American Ceramic Society*, 69 (3), p.272-277; (1986)

- [188] Sizov V.V., Lampinen M.J., Laaksonen A.; "A Molecular dynamics simulation of oxygen diffusion in cubic yttria-stabilized zirconia: Effects of temperature and composition"; *Solid State Ionics* 266, p.29–35; (2014)
- [189] Veal, B. W., et al.; "EXAFS study of yttria stabilized cubic zirconia"; *Physica B+, C* 150 (1), p. 234-240; (1988)
- [190] Bogicevic A., Wolverton C., Crosbie G.M., Stechel E.B.; "Defect ordering in aliovalently doped cubic zirconia from first principles"; *Physical Review B* 64, p. 14106; (2001)
- [191] Schelling P.K., Phillpot S.R., Wolf D.; "Mechanism of the Cubic-to-Tetragonal Phase Transition in Zirconia and Yttria-Stabilized Zirconia by Molecular-Dynamics Simulation"; *Journal of the American Ceramic Society* 84, p. 1609-1619; (2001)
- [192] Yamamura Y., Kawasaki S., Sakai H.; "Molecular dynamics analysis of ionic conduction mechanism in yttria-stabilized zirconia"; *Solid State Ionics* 126, p.181–189; (1999)
- [193] González-Romero R.L., Meléndez JH.J., Gómez-García D., Cumbreira F.L., Domínguez-Rodríguez A.; "A Molecular Dynamics study of grain boundaries in YSZ: Structure, energetics and diffusion of oxygen"; *Solid State Ionics* 219, p.1–10; (2012)
- [194] Arima, T., et al.; "Molecular dynamics simulation of yttria-stabilized zirconia between 300 and 2000 K"; *Journal of Molecular Liquids* 113 (1), p. 67-73; (2004)
- [195] Li X., Hafskjold B.; "Molecular dynamics simulations of yttrium-stabilized zirconia"; *Journal of Physics: Condensed Matter* 7, p. 1255–1271; (1995)
- [196] Manning P.S., Sirman J.D., de Souza R.A., Kilner J.A.; "The kinetics of oxygen transport in 9.5 mol% single crystal yttria stabilized zirconia"; *Solid State Ionics* 100, p.1-10; (1997)
- [197] Lakki A., Herzog R., Weller M., Schubert H., Reetz C., Görke O.; "Mechanical loss, creep, diffusion and ionic conductivity of ZrO_2 - 8 mol% Y_2O_3 polycrystals" *Journal of the European Ceramic Society*, 20, p. 285–296; (2000)
- [198] Badwal S.P.S.; "Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity"; *Solid State Ionics* 52, p. 23-32; (1992)
- [199] Solier J.D., Perez-Jubindo M.A., Dominguez-Rodriguez A., Heuer A.H.; "Low temperatura ionic conductivity of 9,4 mol% yttria-stabilized zirconia single crystals"; *Journal of the American Ceramic Society* 73 (8), p. 1500-1502; (1989)
- [200] Solmon H., Chaumont J., Dolin C., Monty C.; "Zr, Y and O self diffusion in $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ ($x=0.17$)"; *Ceramic Transactions*, 24, p.175-184; (1991)
- [201] Kilo M., Argirusis Chr., Borchardt G., Jackson R.; "Oxygen diffusion in yttria stabilized zirconia - experimental results and molecular dynamics calculations"; *Physical Chemistry Chemical Physics* 5, p. 2219-2224; (2003)
- [202] Kilo M., Fundenberger C., Argirusis H., Taylor M. A., Borchardt G., Weller M., Jackson R.A.; "Experimental and theoretical investigation of oxygen diffusion in stabilized zirconia"; *Radiation Effects and Defects in Solids*, 157 (6), p.1077-1083; (2002)
- [203] Weller M., Herzog R., Kilo M., Borchardt G., Weber S., Scherrer S.; "Oxygen mobility in yttria-doped zirconia studied by internal friction, electrical conductivity and tracer diffusion experiments"; *Solid State Ionics* 175, p. 409–413; (2004)

- [204] Sawaguchi N., Ogawa H.; "Simulated diffusion of oxide ions in $YO_{1.5}-ZrO_2$ at high temperature"; *Solid State Ionics* 128, p. 183–189; (2000)
- [205] Mackrodt W.C., Woodrow P.M.; "Theoretical estimates of point defect energies in cubic zirconia"; *Journal of the American Ceramic Society*, 69 (3), p. 277-280; (1986)
- [206] Gibson I.R., Irvine J.T.S.; "Study of the order–disorder transition in yttria-stabilised zirconia by neutron diffraction"; *Journal of Materials Chemistry* 5, p. 895-898; (1996)
- [207] Filal M., Petot C., Mokcha M., Chateau C., Carpentier J.L.; "Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the composite effect"; *Solid State Ionics* 80 (1-2), p. 27-35; (1995)
- [208] Devanathan R., Weber W.J., Singhal S.C., Gale J.D.; "Computer simulation of defects and oxygen transport in yttria-stabilized zirconia"; *Solid State Ionics* 177, p. 1251–1258; (2006)
- [209] Solmon H., Monty C., Filal M., Petot-Ervas G., Petot C.; "Ionic transport properties of yttria-doped zirconia"; *Solid State Phenomena*, 41, p. 103-112; (1995)
- [210] Shimojo F., Okabe T., Tachinaba F., Kobayashi M., Okazaki H.; "Molecular Dynamics Studies of Yttria Stabilized Zirconia II: Microscopic Mechanism of Oxygen Diffusion"; *Journal of the Physical Society of Japan* 61 (11), p. 4106-4118; (1992)
- [211] Park J.S., An J., Lee M.H., Prinz F.B., Lee W.; "Effects of surface chemistry and microstructure of electrolyte on oxygen reduction kinetics of solid oxide fuel cells"; *Journal of Power Sources* 295, p. 74-78; (2015)
- [212] Verkerk M.J., Middelhuis B.J., Burggraaf A.J.; "Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity $ZrO_2-Y_2O_3$ ceramics"; *Solid State Ionics* 6 (2), p.159-170; (1982)
- [213] Badwal S.P.S.; "Grain boundary resistivity in zirconia-based materials: effect of sintering temperatures and impurities"; *Solid State Ionics*, 76, p. 67-80; (1995)
- [214] Guo X., Maier J.; "Grain boundary blocking effect in zirconia: a Schottky barrier analysis"; *Journal of the Electrochemical Society* 148 (3), p. 121-126; (2001)
- [215] Guo X.; "Physical origin of the intrinsic grain-boundary resistivity of stabilized-zirconia: Role of the space-charge layers"; *Solid State Ionics* 81 (3-4), p.235-242; (1995)
- [216] Heitjans P., Indris S.; "Diffusion and ionic conduction in nanocrystalline ceramics"; *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15 (30), p. 1257; (2003)
- [217] Badwal S.P.S., Ciacchi F.T.; "A fully automated four-probe dc conductivity technique for investigating solid electrolytes"; *Journal of applied electrochemistry* 21 (8), p. 721-728; (1991)
- [218] Maier J.; "On the conductivity of polycrystalline materials"; *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 90 (1), p. 26-33; (1986)
- [219] Guo X., Waser R.; "Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria"; *Progress in Materials Science* 51(2), p.151–210; (2006)
- [220] Guo X., Sigle W., Fleig J., Maier J.; "Role of space charge in the grain boundary blocking effect in doped zirconia"; *Solid State Ionics* 154-155, p. 555-561; (2002)

- [221] González-Romero R.L., Meléndez J.J., Gómez-García D., Cumbreira F.L., Domínguez-Rodríguez A.; “Segregation to the grain boundaries in YSZ bicrystals: A Molecular Dynamics study”; *Solid State Ionics* 237, p.8–15; (2013)
- [222] Fisher C.A., Matsubara H.; “The influence of grain boundary misorientation on ionic conductivity in YSZ”; *Journal of the European Ceramic Society* 19, p. 703-707; (1999)
- [223] Mehrer H.; “Diffusion in Solids”; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg; (2007)
- [224] Yea F., YuYinb C., Rong Ouc D., Morid T.; “Relationship between lattice mismatch and ionic conduction of grain boundary in YSZ”; *Progress in Natural Science: Materials International* 24, p. 83–86; (2014)
- [225] Guo X., Sigle W., Maier J.: “Blocking Grain Boundaries in Yttria- Doped and Undoped Ceria Ceramics of High Purity”; *Journal of the American Ceramic Society* 86 (1), p. 77-87; (2003)
- [226] Jung W., Hertz J.L., Tuller H.L.; “Enhanced ionic conductivity and phase metastability of nano-sized thin film yttria-doped zirconia (YDZ)”; *Acta Materialia* 57 (5), p. 1399-1404; (2009)
- [227] Schichtel N., Korte C., Hesse D., Janek J.; “Elastic strain at interfaces and its influence on ionic conductivity in nanoscaled solid electrolyte thin films— theoretical considerations and experimental studies”; *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (17), p. 3043-3048; (2009)
- [228] Araki W., Arai Y.; “Optimum strain state for oxygen diffusion in yttria-stabilised zirconia”; *Solid State Ionics* 190, p. 75–81; (2011)
- [229] Tarancón A., Morata A.; “New insights into the origin of the oxide ionic diffusion change in strained lattices of yttria stabilized zirconia”; *Computational Materials Science* 103, p. 206–215; (2015)
- [230] Stubican V.S., Hink R.C., Ray S.P.; “Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO_2 - Y_2O_3 ”; *Journal of the American Ceramic Society* 61, p.17-21; (1978)
- [231] Strickler D.W., Carlson W.G.; “Ionic Conductivity of Cubic Solid Solutions in the System CaO - Y_2O_3 - ZrO_2 ”; *Journal of the American Ceramic Society* 47, p. 122-127; (1964)
- [232] Stafford R.J., Rothman S.J., Routbort J.L.; “Effect of dopant size on the ionic conductivity of cubic stabilised ZrO_2 ”; *Solid State Ionics*, 37 (1), p. 67-72; (1989)
- [233] Shannon R.D.; “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides “; *Acta Crystallographica A*, 32, p. 751-767; (1976)
- [234] Hench L.L., West J.K.; “Principles of Electronic Ceramics”; John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-417-61821-7, p. 156; (1990)
- [235] Kilo M., Weller M., Borchardt G., Damson B., Weber S., Scherrer S.; “Cation mobility in Y_2O_3 -and CaO -stabilised ZrO_2 studied by tracer diffusion and mechanical spectroscopy “; *Defect and Diffusion Forum Vols. 194–199*, p. 1039-1044; (2001)
- [236] Kilo M., Borchardt G., Lesage B., Kaitasov O., Weber S., Scherrer S.; “Cation transport in yttria stabilized cubic zirconia: ^{96}Zr tracer diffusion in $(Zr_xY_{1-x})O_{2-x/2}$ single crystals”, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (12), p. 2069-2077; (2000)
- [237] Chien F. R., Heuer A. H.; “Lattice diffusion kinetics in Y_2O_3 -stabilized cubic ZrO_2 single crystals: a dislocation loop annealing study”; *Philosophical Magazine A*, 73 (3), p. 681-697; (1996)

- [238] Solmon H.; “Autodiffusion de l’oxygène, du zirconium et de l’yttrium dans la zircone cubique stabilisée par l’yttrium”; Ph.D. Thesis, Université Paris 6; (1992)
- [239] Kilo M., Borchardt G., Weber S., Scherrer S., Tinschert K.; “Zirconium and calcium tracer diffusion in stabilized cubic zirconia”; *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 101, p. 1361-1997; (1997)
- [240] Kilo M., Taylor M.A., Argirusis C., Borchardt G., Jackson R.A., Schulz O., Martion M., Weller M.; “Modeling of cation diffusion in oxygen ion conductors using molecular dynamics”; *Solid State Ionics*, 175, p. 823-827; (2004)
- [241] Taylor M.A., Argirusis Chr., Kilo M., Borchardt G., Luther K.-D., Assmus W.; “Correlation between ionic radius and cation diffusion in stabilised zirconia”; *Solid State Ionics* 173, p. 51–56; (2004)
- [242] Kilo M., Borchardt G., Lesage B., Weber S., Scherrer S., Schroeder M. et al.; “Y and Zr tracer diffusion in yttria-stabilized zirconia at temperatures between 1250 and 2000 K”; *Key Engineering Materials*, 206–213, p. 601–604; (2002)
- [243] Kilo M., Borchardt G., Lesage B., Weber S., Scherrer S., Martin M., et al.; “Zr and stabilizer tracer diffusion in calcia-and yttria-stabilized zirconia. Solid Oxide Fuel Cells VII (SOFC VII)”; *Electrochemical Society Proceedings*, 16, p. 275; (2001)
- [244] Kilo M., Taylor M.A., Argirusis C., Borchardt G., Lesage B., Weber S., Scherrer S., Schroeder M., Martin M.; “Cation self-diffusion of ^{44}Ca , ^{88}Y , and ^{96}Zr in single-crystalline calcia-and yttria-doped zirconia”; *Journal of applied physics* 94 (12), p. 7547-7552; (2003)
- [245] Kilo M., Jackson R., Borchardt G.; “Computer modelling of ion migration in zirconia”; *Philosophical Magazine* 83 (29), p. 3309-3325; (2003)
- [246] Philibert J.; in “Atom movements: diffusion and mass transport in solids”; Les Editions de Physique, Les Ulis, France; (1991)
- [247] Solier J.D., Cachadiña I., Dominguez-Rodriguez A.; “Ionic conductivity of ZrO_2 -12 mol % Y_2O_3 single crystals”; *Physical Review B* 48, p. 3704; (1993)
- [248] Argirusis C., Taylor M.A., Kilo M., Borchardt G., Jomard F., Lesage B., Kaitasov O.; “SIMS study of transition metal transport in single crystalline yttria stabilised zirconia”; *Physical Chemistry Chemical Physics* 6, p. 3650-3653; (2004)
- [249] Oishi Y., Ichimura H.; “Grain-boundary enhanced inter-diffusion in polycrystalline CaO -stabilized zirconia systems”; *Journal of Chemical Physics*, 71 (2), p.5134-5139; (1979)
- [250] Sakka Y., Oishi Y. Ando K.; “Zr-Hf interdiffusion in poly- crystalline Y_2O_3 - $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{O}_2$ ”; *Journal of Materials Science*, 17, p. 3101-3105; (1982)
- [251] Oishi Y., Ando K., Sakka Y.; “Lattice and Grain Boundary Diffusion Coefficients of Cations in Stabilized Zirconia” in “Advances in Ceramics, Vol. 7, Additives and Interfaces in Electronic Ceramics”; edited by M. F. Yan and A. H. Heuer. American Ceramic Society, Columbus, OH, p. 207–18; (1983)
- [252] Kilo M., Taylor M. A., Argirusis Ch. Borchardt G.; “Lanthanide transport in stabilized zirconias: Interrelation between ionic radius and diffusion coefficient”; *Journal of Chemical Physics*, 121, p. 5482–5487; (2004)
- [253] Kowalski K., Bernasik A. Sadowski A.; “Diffusion of calcium in yttria stabilized zirconia ceramics”; *Journal of the European Ceramic Society*, 20, p.2095–2100; (2000)

- [254] Matsuda M., Nowotny J., Zhang Z., Sorell C. C.; “Lattice and grain boundary diffusion of Ca in polycrystalline yttria-stabilized ZrO₂ determined by employing SIMS technique”; *Solid State Ionics*, 111, p. 301-306; (1998)
- [255] Kowalski K., Bernasik A., Sadowski A.; “Bulk and grain boundary diffusion of titanium in yttria stabilized zirconia”; *Journal of the European Ceramic Society*, 20, p.951–958; (2000)
- [256] Bak T., Nowotny J., Prince K., Rekas M., Sorell CC.; “Grain Boundary Diffusion of Magnesium in Zirconia”; *Journal of the American Ceramic Society*, 85, p. 2244-2250; (2002)
- [257] Kowalski K., Bernasik A., Camra J., Radecka M., Jedlinski J.; “Diffusion of niobium in yttria-stabilized zirconia and in titania-doped yttria-stabilized zirconia polycrystalline materials”; *Journal of the European Ceramic Society* 26, p. 3139–3143; (2006)
- [258] Kuri G., Gupta M., Schelldorfer R., Gavillet D.; “Diffusion behaviour of Nb in yttria-stabilized zirconia single crystals: A SIMS, AFM and X-ray reflectometry investigations”; *Applied Surface Science* 253, p. 1071–1080; (2006)
- [259] Waller D., Sirman J. D. Kilner J. A.; “Manganese diffusion in single crystal and polycrystalline yttria stabilized zirconia”; *Electrochemical Proceedings*, 97, p. 1140–1149; (1997)
- [260] Kilo M., Borchardt G., De Souza R. A., Ivers-Tiffée E., Weber S., Scherrer S.; “Diffusion of foreign cations in stabilized zirconia” in *Proceedings of the Electrochemical Society, Solid State Ionic Devices Vol. 99-13*; Ed. E.D. Wachsman, J. R. Akridge, M. Liu and N. Yamazoe, The Electrochemical Society, Pennington, USA, p. 228-237; (1999)
- [261] Wynblatt P., McCune R.C.; “Surface and Near-Surface Chemistry of Oxide Materials”; Nowotny and Dufour eds., Elsevier Science Publishers, p.247-279; (1988)
- [262] Egdell R. G., Parker S.C.; “Science of Ceramics Interfaces”; J. Nowotny ed., Elsevier Science Publishers, p.41-78; (1991)
- [263] Kingery W.D.; “The chemistry of ceramic grain boundaries”; *Pure and Applied Chemistry* 56, p.1703-14; (1984)
- [264] Nowotny J.; “Surfaces and Interfaces of Ceramic Materials”; Dufour et al eds., Kluwer Academic Publishers, p.205-239; (1989)
- [265] Nowotny J.; “Science of Ceramics Interfaces” J. Nowotny ed., Elsevier Science Publishers, p.79-204; (1991)
- [266] Li C.W., Kingery W.D.; “Structure and Properties of MgO and Al₂O₃ Ceramics, Vol. 10”; *The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 368 Advanced Ceramics*, 10, p. 379-393; (1984)
- [267] Wynblatt P., Rohrer, G.S., Papillon F.; “Grain Boundary Segregation in oxide ceramics”; *Journal of the European Ceramic Society*, 23, p.2841-2848; (2003)
- [268] Sakka Y., Oishi Y., Ando K., Masuda M.; “Cation Interdiffusion in Polycrystalline Cubic C-Type Yttria–Zirconia–Hafnia Solid Solutions”; *Journal of the American Ceramic Society* 72 (11), p. 2121-2125; (1989)
- [269] Sakka Y., Oishi Y., Ando K., Morita S.; “Cation Interdiffusion and Phase Stability in Polycrystalline Tetragonal Ceria–Zirconia–Hafnia Solid Solutions,” *Journal of the American Ceramic Society* 74, p. 2610-2614; (1991)

- [270] Ghosh S., Kilo M., Borchardt G., Chokshi A.H.; “Diffusion and Creep in Silica-Doped Tetragonal Zirconia”; *Journal of the American Ceramic Society* 92(12), p. 3004-3013; (2009)
- [271] Swaroop S., Kilo M., Argirusis Chr., Borchardt G., Chokshi A.H.; “Lattice and grain boundary diffusion of cations in 3YTZ analyzed using SIMS”; *Acta Materialia* 53, p. 4975–4985; (2005)
- [272] Peterson N.L.; “Grain boundary diffusion in metals”, *International Metals Review* 28(2), p.65-91; (1983)
- [273] Hines J.A., Ikuhara Y., Chokshi A.H., Sakuma T.; “The influence of trace impurities on the mechanical characteristics of a superplastic 2 mol% yttria stabilized zirconia”; *Acta Materialia* 46 (15), p. 5557-5568; (1998)
- [274] Chao C., Kim Y., Prinz F.; “Surface modification of yttria-stabilized zirconia electrolyte by atomic layer deposition”; *Nano Letters*, 9(10), p. 3626-3628; (2009)
- [275] Vonk V., Khorshidi N., Stierle A., Dosch H.; “Atomic structure and composition of the yttria-stabilized zirconia (111) surface”; *Surface Science* 612, p. 69–76; (2013)
- [276] Hughes A.E., Badwal S.P.S.; “Impurity and Yttrium segregation in yttria-tetragonal zirconia”; *Solid State Ionics*, 46, p.265-274; (1991)
- [277] Badwal S.P.S., Drennan J.; “Yttria-zirconia: effect of microstructure on conductivity”; *Journal of Materials Science*, 22, p.3231-3239; (1987)
- [278] Stemmer S., Vleugels J., Van Der Biest O.; “Grain Boundary Segregation in High-purity, Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals”; *Journal of the European Ceramic Society*, 18, p. 1565-1570; (1998)
- [279] Catlow C.R.A., Chadwick A.V., Cormack A.N., Greaves G.N., Leslie M., Moroney L.M.; “The defect structure of yttria stabilized zirconia “; *Materials Research Society Symposium Proceedings* 60, 173–178; (1986)
- [280] Morinaga M., Cohen J.B., Faber Jr. J.; “X-ray diffraction study of Zr (Ca,Y) O_{2-x} II. Local ionic arrangements”; *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 36(4), p. 520–530; (1980)
- [281] Shimojo, Fuyuki, et al.; “Molecular dynamics studies of yttria stabilized zirconia. I. Structure and oxygen diffusion”; *Journal of the Physical Society of Japan* 61 (8), p. 2848-2857; (1992)
- [282] Hess B., Kutzner C., van der Spoel D., Lindahl E., “GROMACS 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation”; *Journal of chemical theory and computation* 4 (3), p. 435–447; (2008)
- [283] Aleksandrov V.I., Valyano G.E., Lukin B.V., Osiko V.V., Rautbort A.E., Tatarintsev V.M., Filatova V.N., “Structure of single-crystals of stabilized zirconium dioxide”; *Inorganic Materials*, 12(2), p. 273–277; (1976)
- [284] González-Romero R. L., Meléndez J. J.; “Yttrium segregation and oxygen diffusion along high-symmetry grain boundaries in YSZ”; *Journal of Alloys and Compounds* 622, p. 708–713; (2015)
- [285] Bernasik A., Kowalski K., Sadowski A.; “Surface segregation in yttria-stabilized zirconia by means of angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy”; *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63, p. 233-239; (2002)
- [286] Chartier T., Gervais T., Chermant L., Chermant J.L., Coster M.; “Effect of Powder Processing on Microstructure of Zirconia during Sintering”; *Journal of the European Ceramic Society*, 10, p. 299-305; (1992)

- [287] Aoki M., Chiang Y., Kosacki I., Lee L.J., Tuller H., Liu Y.; “Solute segregation and Grain-Boundary Impedance in High-Purity Stabilized Zirconia”; *Journal of the American Ceramic Society*, 79 (5), p. 1169-1180; (1996)
- [288] Boutz M.M.R., Chen C.S., Winnbust L., Burggraaf A.J.; “Characterization of Grain Boundaries in Superplastically Deformed Y-TZP Ceramics”; *Journal of the American Ceramic Society*, 77 (10), p. 2632-2640; (1994)
- [289] Moghadam F.K., Yamashita T., Stevenson D.A.; “Characterization of Yttria-Stabilized Zirconia Oxygen Solid Electrolytes” in *Advances in Ceramics, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia*; Edited by Heuer A.H., Hobbs L.W., American Ceramic Society, Columbus, Ohio, p. 364-379; (1981)
- [290] Chaim R.; “Activation Energy and grain growth in nanocrystalline Y-TZP ceramics”; *Materials Science and Engineering A*, 486, p. 439-446; (2008)
- [291] Steele B.C.H., Butler E.P.; “Electrical behaviour of grain boundaries in zirconia and related ceramic elect”; *British Ceramic Proceedings*, British Ceramic Society 36, p. 45; (1985)
- [292] Guo X.; “Solute segregations at the Space-Charge Layers of Stabilized Zirconia: an Opportunity for Ameliorating Conductivity”, *Journal of the European Ceramic Society*, 16, p.575-578; (1996)
- [293] Hughes A.E., Sexton B.A.; “XPS study of an intergranular phase in yttria-zirconia”; *Journal of Materials Science*, 24, p.1057-1061; (1989)
- [294] Badwal S.P.S., Hughes A.E.; “The effects of Sintering Atmosphere on Impurity phase formation and Grain Boundary Resistivity in Y_2O_3 -Fully Stabilized ZrO_2 ”; *Journal of the European Ceramic Society*, 10, p.115-122; (1992)
- [295] Guo X., Tang C. Q., Yuan R. Z.; “Grain boundary ionic conduction in zirconia-based solid electrolyte with alumina addition”; *Journal of the European Ceramic Society*, 15, p. 25-32; (1995)
- [296] Miyayama M., Yanagida H., Asada A.; “Effects of Al, O, additions on resistivity and microstructure of yttria-stabilized zirconia”; *American Ceramic Society Bulletin*, 64, p. 660-664; (1985)
- [297] Chokshi A.H., Yoshida H., Ikuhara Y., Sakuma T.; “The influence of trace elements on grain boundary processes in yttria-stabilized tetragonal zirconia”; *Materials Letters*, 57, p. 4196-4201; (2003)
- [298] Meng B., Kong M., Yang Q.Q., Zhang H., Zhu Y.J., Lin Z.L.; “Effects of grain-boundary diffusions and modifications on the electrical conductivities of YSZ coatings with columnar microstructure”; *Solid State Ionics* 268, p. 48–53; (2014)
- [299] Zhang T.S., Du Z.H., Li S., Kong L.B., Song X.C., Lu J., Ma J.; “Transitional metal-doped 8 mol% yttria-stabilized zirconia electrolytes “; *Solid State Ionics* 180 (23-25), p. 1311–1317; (2009)
- [300] Guo X.; “Can we achieve significantly higher ionic conductivity in nanostructured zirconia?”; *Scripta Materialia* 65 (2), p. 96–101; (2011).
- [301] Duwez P., Brown F.H., Odell F.; “The Zirconia-Yttria System”; *Journal of the electrochemical society* 98 (9), p.356-362; (1951)
- [302] Degtyarev S.A., Voronin G.F.; “Solution of ill-posed problems in thermodynamics of phase equilibria: The $ZrO_2 - Y_2O_3$ system “; *CALPHAD* 12 (1), p.73-82; (1988)
- [303] Du Y., Jin Z., Huang P.; “Thermodynamic Assessment of the $ZrO_2 - YO_{1.5}$ System”; *Journal of the American Ceramic Society* 74, p.1569-1577; (1991)

- [304] Yokokawa H.; “Phase diagrams and thermodynamic properties of zirconia based ceramics”; *Key Engineering Materials* 153– 154, p.37-74; (1998)
- [305] Fabrichnaya O., Aldinger F.; “Assessment of thermodynamic parameters in the system ZrO_2 – Y_2O_3 – Al_2O_3 ”; *Zeitschrift für Metallkunde* 95 (1), p.27-39; (2004)
- [306] Jacobson N.S., Liu Z.-K., Kaufman L., Zhang F.; “Thermodynamic Modeling of the $YO_{1.5}$ – ZrO_2 System”; *Journal of the American Ceramic Society*, 87(8), p. 1559-1566; (2004)
- [307] Chen M., Hallstedt B., Gauckler L.J.; “Thermodynamic modeling of the ZrO_2 – $YO_{1.5}$ system”; *Solid State Ionics* 170 (3-4), p. 255–274; (2004)
- [308] Ruh R., Mazdinyasni K.S., Valentine P.G., Bielstein H.O.; “Phase Relations in the System ZrO_2 – Y_2O_3 at Low Y_2O_3 Contents”; *Journal of the American Ceramic Society* 67, p.C-190 C-192; (1984)
- [309] Ray S.P., Stubican V.S.; “Fluorite related ordered compounds in the ZrO_2 – CaO and ZrO_2 – Y_2O_3 systems”; *Materials Research Bulletin*, 12(5), p.549-556; (1977)
- [310] Scott H.G.; “Phase relationships in the yttria-rich part of the yttria-zirconia system”; *Journal of Materials Science*, 12(2), p.311-316; (1977)
- [311] Scott H.G.; “Phase relationships in the zirconia-yttria system”; *Journal of Materials Science*, 10(9), p.1527-1535; (1975)
- [312] Lamas D.G., Lascalea G.E., Juárez R.E., Walsøe de Reza N.E.; “Caracterización Estructural de Polvos nanocristalinos de circonia-Itria homogéneos en composición”, *Jornadas SAM 2000 – IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga*, p. 925-932; (2000)
- [313] R. Ruh, H.J. Garrett; “Thermal Analysis, Vol. 2”; Eds. R.F: Schwenker and P.D. Gran, Academic Press, New York, p. 851; (1969)
- [314] Kobayashi K., Kuwajima H., Masaki T.; “Phase change and mechanical properties of ZrO_2 – Y_2O_3 solid electrolyte after ageing”; *Solid State Ionics* 3-4, p.489-493; (1981)
- [315] Sato T., Shimada M.; “Crystalline Phase Change in Yttria-Partially-Stabilized Zirconia by Low-Temperature Annealing”; *Journal of the American Ceramic Society* 67, p.C-212 C-213; (1984)
- [316] Tsubakino H., Matsuura N.; “Relationship between transformation temperature and time-temperature-transformation curves of tetragonal-to-monoclinic martensitic transformation in zirconia-yttria system”; *Journal of the American Ceramic Society* 85 (8), p.2102-2106; (2002)
- [317] Behrens G., Martinez-Fernandez J., Dransmann G.W., Heuer A.H.; “Isothermal Martensitic Transformation in ZrO_2 Ceramics”; in “Science and Technology of Zirconia V”, edited by S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, R.H.J. Hannink, ISBN 1-56676-073-9, p.3-15; (1993)
- [318] Olsen G.B., Cohen M.C.; “A general mechanism of Martensitic Nucleation, Part III: Kinetics of Martensitic Nucleation”; *Metallurgical and Materials Transactions A*, 7 (12), p.1915-1923; (1976)
- [319] Hayakawa M., Nishio K., Hamakita J., Onda T.; “Isothermal and athermal martensitic transformations in a zirconia–yttria alloy”; *Materials Science and Engineering A* 273–275, p.213–217; (1999)
- [320] Tsubakino H., Kuroda Y., Niibe M.; “Surface relief associated with isothermal martensite in zirconia-3-mol%-yttria ceramics observed by atomic force microscopy”; *Journal of the American Ceramic Society* 82 (10), p.2921-2923; (1999)

- [321] Kakeshita T., Kuroiwa K., Shimizu K., Ikeda T., Yamagishi A., Date M.; "A new model explainable for both the athermal and isothermal natures of martensitic transformations in Fe–Ni–Mn alloys"; *Materials Transactions, JIM* 34 (5), p. 423-428; (1993)
- [322] Nakanishi, Norihiko, Shigematsu, Toshihiko; "Martensitic transformations in zirconia ceramics"; *Materials Transactions, JIM* 33 (3), p.318-323; (1992)
- [323] Nakanishi, Norihiko, Shigematsu, Toshihiko; "Bainite-like transformation in zirconia ceramics"; *Materials Transactions, JIM* 32 (8), p.778-784; (1991)
- [324] Pee J.-H., Akao T., Ohtsuka S., Hayakawa M.; "The Kinetics of Isothermal Martensitic Transformation of Zirconia Containing a Small Amount of Yttria"; *Materials Transactions* 44 (9), p.1783-1789; (2003)
- [325] Pee J.-H., Hayakawa M.; "Isothermal martensitic transformation of zirconia doped with small amount of yttria"; *Journal De Physique IV, JP* 112 II, p.1107-1110; (2003)
- [326] Lin G.Y., Lei T.C., Zhou Y.; "In-situ TEM observations of tetragonal to monoclinic phase transformation in ZrO₂-2 mol% Y₂O₃ ceramics"; *Ceramics International* 24 (4), p.307-312; (1998)
- [327] Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.; "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, a reference book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data"; Ed. Jill Chastain, published by Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie, Minnesota 55344, U.S.A.; (1992)
- [328] Alberti-Robert Ch., Ansart F., Deloget C., Gaudon M, Rousset A.; "Dense yttria stabilized zirconia: sintering and microstructure"; *Ceramics International*, 29, p. 151-158; (2003)
- [329] Suarez G., Garrido L.B., Aglietti E.F.; "Sintering kinetics of 8Y-cubic zirconia: Cation diffusion coefficient"; *Materials Chemistry and Physics*, 110, p. 370-375; (2008)
- [330] Chen Y., Iroh J.O.; "Processing and Characterization of YSZ-PSS-DBS Composites"; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 74, p. 502-509; (1999)
- [331] Quinelatelo A.L., Longo E., Perazolli L.A., Varela J.A.; "Effect of ceria content on the sintering of ZrO₂ based ceramics synthesized from a polymeric precursor"; *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (8), p. 1077-1084; (2000)
- [332] Badwal S.P.S., Ciacchi F.T., Hannink R.H.J.; "Relationship between phase stability and conductivity of Yttria-tetragonal zirconia"; *Solid State Ionics*, 40-41, p. 882-885; (1990)
- [333] He T., Lu Z., Huang Y., Guan P., Liu J., Su W.; "Characterization of YSZ electrolyte membrane tubes prepared by a vacuum casting method"; *Journal of Alloys and Compounds*, 337, p. 231-236; (2002)