

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

**DESARROLLO DE MATERIALES CERÁMICOS BASE
CIRCONA SINTERIZADOS MEDIANTE TÉCNICAS
RÁPIDAS NO CONVENCIONALES**

Autor

René Miguel Guillén Pineda



Instituto de Tecnología de Materiales

Dirigida por

Prof. María Dolores Salvador Moya

Dra. Amparo Borrell Tomás

Octubre 2021



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



**DESARROLLO DE MATERIALES CERÁMICOS BASE
CIRCONA SINTERIZADOS MEDIANTE TÉCNICAS
RÁPIDAS NO CONVENCIONALES**

TESIS DOCTORAL

René Miguel Guillén Pineda

Directoras: Prof. María Dolores Salvador Moya

Dra. Amparo Borrell Tomás

Octubre 2021

*“Cuida tus pensamientos,
porque se convertirán en tus palabras.
Cuida tus palabras, porque se
convertirán en tus actos. Cuida tus
actos, porque se convertirán en tus
hábitos. Cuida tus hábitos, porque se
convertirán en tu destino.”*

-Mahatma Gandhi

A mi padre, a mi madre, y a mis hermanas.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera comenzar agradeciendo a mis directoras de tesis, la Prof. María Dolores Salvador Moya y la Dra. Amparo Borrell Tomás, por haberme dado la oportunidad de ser parte del grupo de investigación del Instituto de tecnología de materiales (ITM) en el cual me brindaron todas herramientas, medios y apoyo para poder realizar esta tesis doctoral.

Quiero agradecer a la Generalitat Valenciana por la ayuda económica recibida para la beca del programa Santiago Grisolia (GRISOLIAP/2018/168) el cual hizo posible el desarrollo de esta investigación para así poder optar al título de Doctor.

Quiero agradecer al Prof. Rodrigo Moreno del Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Madrid, España, por el apoyo brindado en mi investigación en el área de preparación de los materiales utilizados y su ayuda y colaboración para con los proyectos de movilidad otorgado por la asociación europea de cerámica y vidrio (JECS-TRUST). Agradecer al Prof. Vaclav Pouchly, investigador del Centro Europeo de Investigación (CEITEC) en la ciudad de Brno, Chequia, por abrir sus puertas y brindarme las herramientas necesarias para poder ampliar mi investigación mediante el uso de sus equipos de sinterización y caracterización.

Quiero agradecer a mis compañeros de trabajo en el instituto de tecnología de materiales (ITM-UPV), Emilio Rayón, Pablo Carpio, Lorena Gil, Lucia Navarro, Carlos Bloem, Rut Benavente, Sheila Moratal, quienes, desde el inicio de mi doctorado, me brindaron su ayuda, consejo, experiencia y guía que fueron vitales para el desarrollo de mi tesis doctoral.

Agradecer al personal del ITM-UPV campus de Alcoy, por creen en mi desde el inicio, siempre dándome seguimiento a mis actividades y preocupándose por mi formación profesional. Infinitamente agradecido a los Prof. Juan López, Prof. Rafael Balart, Prof. Lourdes Sánchez Nacher, Dr. Nestor Montanes Munoz, Dr. Luis Quiles, a todos ustedes muchas gracias.

Quiero agradecer a mi familia, a mis padres René y Yanira por su apoyo incondicional en todo momento, agradecer a mis hermanas por creer en mí y brindarme energía para siempre seguir adelante, a mi tía Isela que siempre ha estado ahí para brindarme consejo y apoyo.

A todos mis buenos amigos, Ing. Miguel Márquez, Ing. Karla Laínez, Dr. Diego Lazcano, Dr. Ángel Agüero, María José Ballesteros, Ing. Nuria Richard, Ing. Judith Boronat, Ing. Constantino Zamora, Ing. Mónica Miranda, Ing. Stephanie Beatriz Ortiz, Eni, a mis amigos de calle bachiller 31, Ing. Alejandro Salazar, Ariana Leonelli, Agustina Cerecedo, Federico Ferreira, Ariel, etc, muchas gracias por siempre estar y haber estado ahí en todos esos momentos difíciles y de flaqueza en los que me dieron palabras, ánimos para no desistir en mi camino.

A todas las personas que he conocido y de alguna manera me han ayudado en el proceso para la elaboración de esta tesis doctoral, muchas gracias.

DESARROLLO DE MATERIALES CERÁMICOS BASE CIRCONA SINTERIZADOS MEDIANTE TÉCNICAS RÁPIDAS NO CONVENCIONALES

Los avances tecnológicos se encuentran, en algunas ocasiones, limitados debido a la imposibilidad de combinar las excelentes prestaciones de los materiales conocidos con algunas funcionalidades críticas necesarias para desarrollar nuevas aplicaciones tecnológicas. Estos nuevos materiales con un diseño a la carta resultan extremadamente interesantes ya que permiten combinar propiedades y funcionalidades actualmente inalcanzables.

La circona, u oxido de zirconio (ZrO_2), es un sólido cristalino blanco con enlaces iónicos altamente estables que es principalmente obtenido en forma de polvo para aplicaciones tecnológicas. Debido a sus propiedades física y químicas, la circona es un material cerámico que posee una serie de características excepcionales, que incluyen una dureza, tenacidad y fractura relativamente altas en comparación con otros materiales cerámicos, bajo coeficiente de fricción y alto punto de fusión. Además, es un material relativamente no reactivo cuando se expone a ambientes húmedos y corrosivos en comparación con otros materiales como metales y polímeros, con buena resistencia a altas temperaturas y abrasión.

Todas estas propiedades posicionan a la circona como un material muy versátil con un amplio espectro de aplicaciones que abarca intercambiadores de calor,

celdas de combustible, componentes de turbinas para sistemas aeronáuticos y generación de electricidad, así como para medicina, odontología y otras aplicaciones.

El propósito de esta tesis doctoral es la obtención de materiales base circona que puedan ser empleados en la fabricación de nuevos composites con funcionalidades a la carta en sectores tecnológicos como el transporte, energía, medicina, etc. Para ello se utilizarán técnicas de sinterización no-convencionales: Microondas (MW) y Spark Plasma Sintering (SPS).

Para este trabajo se plantea el estudio de distintos composites base circona: circona reforzada con óxido de niobio (Nb_2O_5), Titania (TiO_2) y composites de circona reforzados con manganita de lantano dopada con estroncio (LSM).

El resultado final de esta investigación permitirá determinar si las técnicas rápidas de sinterización no-convencional mejoran las propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas de los materiales obtenidos en comparación con la sinterización por métodos convencionales.

DESENVOLUPAMENT DE MATERIALS CERÀMICS BASE CIRCONA SINTERITZATS MITJANÇANT TÈCNIQUES RÀPIDES NO CONVENCIONALS

Els avenços tecnològics són, en algunes ocasions, limitats per la impossibilitat de combinar l'excel·lent comportament dels materials coneguts amb algunes funcionalitats crítiques necessàries per desenvolupar noves aplicacions tecnològiques. Aquests nous materials amb disseny a la carta resulten summament interessants ja que permeten combinar propietats i funcionalitats actualment inabastables.

La zirconia, o òxid de zirconi (ZrO_2), és un sòlid cristal·lí blanc amb enllaços iònics altament estables que s'obté principalment en forma de pols per a aplicacions tecnològiques. A causa de les seves propietats físiques i químiques, la zirconia és un material ceràmic que posseeix una sèrie de característiques excepcionals, que inclouen duresa, tenacitat i fractura relativament altes en comparació amb altres materials ceràmics, baix coeficient de fricció i alt punt de fusió. A més, és un material relativament no reactiu quan s'exposa a ambients humits i corrosius en comparació amb altres materials com metalls i polímers, amb bona resistència a altes temperatures i abrasió.

Totes aquestes propietats posicionen a la zircònia com un material molt versàtil amb un ampli espectre d'aplicacions que inclou intercanviadors de calor, piles de combustible, components de turbines per a sistemes aeronàutics i generació d'electricitat, així com per a medicina, odontologia i altres aplicacions.

L'objectiu d'aquesta tesi doctoral és l'obtenció de materials base de zircònia que puguin ser utilitzats en la fabricació de nous compòsits amb funcionalitats sota demanda en sectors tecnològics com transport, energia, medicina, etc. Per a això, s'utilitzaran tècniques de sinterització no convencionals utilitzat: microones (MW) i sinterització per plasma d'espurna (SPS)

Per a aquest treball es proposa l'estudi de diferents composites a força de zircònia: zircònia reforçada amb òxid de niobi (Nb_2O_5), titanat (TiO_2) i composites de zircònia reforçats amb manganita de lantani dopat amb estronci (LSM).

El resultat final d'aquesta investigació permetrà determinar si les tècniques de sinterització ràpida no convencional permeten millorar les propietats mecàniques, elèctriques i magnètiques dels materials obtinguts en comparació amb la sinterització per mètodes convencionals.

SSUMMARY

DEVELOPMENT OF SINTERED ZIRCONIA BASE CERAMIC MATERIALS USING NON-CONVENTIONAL RAPID TECHNIQUES

Technological advances are, on some occasions, limited due to the impossibility of combining the excellent performance of known materials with some critical functionalities necessary to develop new technological applications. These new materials of great design are extremely interesting since they allow combining properties and functionalities currently unattainable.

Zirconia, or zirconium oxide (ZrO_2), is a white crystalline solid with highly stable ionic bonds that is mainly obtained in powder form for technological applications. Due to its physical and chemical properties, zirconia is a ceramic material that possesses several exceptional characteristics, including relatively high hardness, toughness and fracture compared to other ceramic materials, low coefficient of friction, and high melting point. Furthermore, it is a relatively non-reactive material when exposed to humid and corrosive environments compared to other materials such as metals and polymers, with good resistance to high temperatures and abrasion.

All these properties position zirconia as a very versatile material with a wide spectrum of applications that includes heat exchangers, fuel cells, turbine components for aeronautical systems and electricity generation, as well as for medicine, dentistry, and other applications.

The purpose of this doctoral thesis is to obtain zirconia base materials that can be used in the manufacture of new composites with on-demand functionalities in technological sectors such as transport, energy, medicine, etc. For this, non-conventional sintering techniques will be used: Microwaves (MW) and Spark Plasma Sintering (SPS)

For this work, the study of different zirconia-based composites is proposed: zirconia reinforced with niobium oxide (Nb_2O_5), titania (TiO_2) and zirconia composites reinforced with strontium-doped lanthanum manganite (LSM).

The result of this research will make it possible to determine whether rapid non-conventional sintering techniques allow the mechanical, electrical, and magnetic properties of the materials obtained to be improved compared to sintering by conventional methods.

Tabla de contenidos

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS.....	24
I. Motivación, objetivos y estructura de la tesis	33
I.1. Motivación.....	35
I.2. Hipótesis y objetivos	36
I.2.1. Hipótesis.....	36
I.2.2. Objetivos	36
I.3. Estructura	37
I.4. Referencias	40
II. Estado del arte: Materiales base circona, propiedades y aplicaciones.....	42
II.1. Óxido de circonio (ZrO₂)	43
II.2. Fases cristalográficas de la circona	43
II.3. Materiales cerámicos Y-TZP	48
II.3.1. Introducción:.....	48
II.3.2. 3Y-TZP.....	49
II.3.3. 8Y-TZP.....	49
II.4. Referencias.....	51
III. Estado del arte: Técnicas de sinterización y procesos de caracterización.....	53
III.1. Estado del arte: Técnicas no convencionales de sinterización.....	55
III.1.1. La sinterización en estado sólido	55
III.2. Etapas del proceso de sinterización	57
III.3. Crecimiento de grano	58
III.4. Sinterización Convencional	62

III.5. Sinterización mediante Microondas	64
III.5.1. Fundamentos del calentamiento por microondas	65
III.5.2. Mecanismos del calentamiento por microondas.....	68
III.5.3. Componentes del equipo de microondas	69
III.5.4. Calentamiento dieléctrico: aspectos teóricos	73
<i>III.5.4.1. Calentamiento híbrido: calentamiento bidireccional.....</i>	<i>75</i>
III.6 Sinterización campo eléctrico pulsado: Spark Plasma Sintering	
(SPS)	77
III.6.1. Funcionamiento del SPS.....	78
III.7. Técnicas y métodos experimentales	81
III.7.1. Introducción	81
III.7.2. Técnicas de sinterización.....	82
<i>III.7.2.1. Horno convencional.....</i>	<i>82</i>
<i>III.7.2.2. Horno microondas</i>	<i>83</i>
<i>III.7.2.3. Medida de temperatura</i>	<i>85</i>
<i>III.7.2.4. Difracción de rayos X.....</i>	<i>88</i>
<i>III.7.2.5. Espectroscopia Raman</i>	<i>89</i>
<i>III.7.2.6. Densidad aparente</i>	<i>91</i>
<i>III.7.2.7. Propiedades mecánicas.....</i>	<i>92</i>
<i>III.7.2.9. Nanoindentación.....</i>	<i>94</i>
<i>III.7.2.10. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.....</i>	<i>96</i>
<i>III.7.2.11. Degradación hidrotermal.....</i>	<i>98</i>
<i>III.7.2.12. Deposición de capa atómica (ALD)</i>	<i>99</i>
<i>III.7.2.13. Tratamiento por plasma</i>	<i>100</i>
<i>III.7.2.14. Coeficiente de expansión térmica (CET).....</i>	<i>102</i>
<i>III.7.2.15. Propiedades dieléctricas.....</i>	<i>102</i>
III.8. Referencias	104
IV. Composites de circona - oxido de niobio:.....	112
3Y-TZP/Nb₂O₅.....	112
IV.1. Introducción	114
IV.2. Material de partida	116
IV.3. Proceso de sinterización	123

IV.4. Caracterización del material.....	124
IV.4.1. Densidad	124
IV.4.2. Microestructura y tamaño de grano.....	126
IV.4.3. Dureza	129
IV.4.4. Módulo de Young	130
IV.4.5. Tenacidad a la fractura.....	132
IV.4.6. Degradación hidrotérmica de los composites 3Y-TZP/Nb₂O₅.....	133
IV.5. Conclusiones.....	140
IV.6. Referencias	141
V. Compuesto de circona – óxido de titanio: 3Y-TZP/TiO₂.....	145
V.1. Introducción.....	147
V.2. Material de partida	149
V.3. Caracterización del material y propiedades dieléctricas	150
V.3.1. Tamaño de partícula y homogeneidad del material.....	151
V.3.2. Análisis de difracción de rayos (DRX)	152
V.3.3 Propiedades dieléctricas del material y parámetros de sinterización	153
V.4. Coeficiente de expansión térmica (CET)	154
V.5. Proceso de sinterización.....	154
V.6. Resultados y discusión	156
V.6.1. Densidad y tamaño de grano.....	156
V.6.2. Microestructura	158
V.6.3. Propiedades dieléctricas del material y parámetros de sinterización	160
V.6.4. Dureza y Módulo de Young	164
V.6.6. Resultado coeficiente de expansión térmica (CET).....	167
V.6.6. Resultado de propiedades mecánicas en función de la profundidad de penetración.....	168
V.6.7 Resultado Difracción de rayos X con temperatura	171
V.7. Conclusiones	174
V.8. Referencias	176

VI. Manganitas de lantano dopadas con estroncio: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	180
VI.1. Introducción a las manganitas de lantano dopadas con estroncio	182
VI.2. LSM	185
VI.2.1. Caracterización del material de partida	185
VI.2.2. Propiedades dieléctricas del material	188
VI.2.3. Sinterización por horno convencional	191
VI.2.4. Microestructura y tamaño de grano	195
VI.2.5. Sinterización por microondas	198
VI.2.6. Estudio de sinterización por Spark plasma sintering	202
VI.2.7. Modificación superficial de los polvos LSM	206
<i>VI.2.7.1. Tratamiento de activación superficial por plasma.</i>	<i>207</i>
<i>VI.2.7.2. Deposición atómica por capas (ALD)</i>	<i>210</i>
VI.2.8. Curvas maestras de sinterización	214
VI.2.9. Preparación de las muestras	215
VI.2.10. Ensayo dilatométrico	216
VI.2.11. Programa y cálculo de las gráficas MSC	217
<i>VI.2.11. construcción de las curvas</i>	<i>218</i>
VI.3. Composite LSM + 8Y-TZP	221
VI.3.1. Material de partida	221
VI.3.2. Propiedades dieléctricas	222
VI.3.3. Sinterización por horno convencional	224
<i>VI.3.3.1. Microestructura y tamaño de grano</i>	<i>225</i>
VI.3.4. Sinterización por microondas	229
VI.3.5. Estudio de sinterización por Spark Plasma Sintering	233
VI.3.6. Modificación superficial de los polvos LSM + 8Y-TZP	236
<i>VI.3.6.1. Tratamiento de activación superficial por plasma</i>	<i>236</i>
<i>VI.3.6.2. Deposición atómica por capas (ALD)</i>	<i>240</i>
VI.3.7. Propiedades de dilatometría y curvas	243
VI.4. Conclusiones	247
VI.5. Referencias	250
VII. Conclusions	252
VII.1. Zirconium oxide for application in new composites (ZrO_2)	253

VII.2. Improvement of the mechanical properties of the 3Y-TZP/Nb₂O₅ composite sintered by microwave technology	253
VII.3. 3Y-TZP/TiO₂ composite	254
VII.4 Addition of zirconia to the LSM material	254
VII.5. Surface modification	255
VII.6. Density value prediction	255
Anexo I. Publicaciones en revistas.....	256
Anexo II. Participaciones en congresos.....	257

LISTADO DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 1. 1. Esquema de las etapas del trabajo de investigación.	39
Figura 2. 1. Configuraciones de las celdas unitarias de las fases de la circona: a) monoclinica, b) tetragonal y c) cúbica.	44
Tabla 2.1. Propiedades de la zircona estabilizada con itria [3].	44
Tabla 2. 2. parámetros de red de las fases cristalinas de circona cubica, tetragonal y monoclinica.	45
Figura 2. 2. Diagrama de fase de $ZrO_2-Y_2O_3$	48
Tabla 2. 3. Propiedades mecánicas y físicas de m - ZrO_2 , 3Y-TZP y 8Y-TZP.	50
Figura 3. 1. Diagrama de límites de grano de dos partículas que muestra los seis mecanismos de transporte de masa involucrados en la sinterización de materiales policristalinos: 1) Difusión superficial, 2) Difusión en red cristalina 3) Transporte de vapor 4) Difusión en la frontera 5) Difusión en red cristalina (desde el límite de grano) y 6) Difusión en red cristalina (flujo plástico) [3].	56
Figura 3. 2. Etapas de cinética de sinterización.	57
Figura 3. 3. Representación de Ostwald ripening de dos partículas de diferentes tamaños.	59
Figura 3. 4. Tamaño de grano en función de la densidad relativa, para 3 escenarios diferentes. 60	
Tabla 3. 1. Variables que afectan la sinterización y la microestructura.	61
Figura 3. 5. Diagrama esquemático del horno de tubo de inducción eléctrico utilizado para la sinterización convencional con Atmósfera controlada.	62
Figura 3. 6. Diagrama del espectro electromagnético.	66
Figura 3. 7. Interacción de las microondas con los materiales.	67
Figura 3. 8. Esquema y vistas interna y superior de magnetrón en el que se muestra los elementos que permiten la generación de microondas.	71
Figura 3. 9. Relación de factor de pérdida en función de la potencia absorbida en de algunos materiales a temperatura ambiente.	74
Figura 3. 10. Representación de las moléculas polarizadas orientadas, en función de ausencia o influencia de campo eléctrico.	75
Figura 3. 11. Esquema de funcionamiento de SPS.	78
Figura 3. 12. Parámetros de funcionamiento de temperatura y presión para rampas de calentamiento del proceso por SPS.	79
Figura 3. 13. Esquema de funcionamiento de SPS.	80
Figura 3. 14. Horno eléctrico (Carbolite Gero, HTF 1800). ITM-UPV.	82
Figura 3. 15. Diseño 3D de Equipo de microondas de 2.45 GHz.	83

Tesis Doctoral

“Desarrollo de materiales cerámicos base circona sinterizados mediante técnicas rápidas no convencionales”

Figura 3. 16. Esquema de un sistema de microondas con cavidad circular.....	84
Figura 3. 17. Equipo experimental de horno microondas.	85
Figura 3. 18. CT láser G5H de Optris.....	86
Figura 3. 19. Esquema del montaje para la calibración del pirómetro y medida de emisividad. .	87
Figura 3. 20. Montaje de muestra en horno con verificación de posición mediante laser de pirómetro.....	87
Figura 3. 21 Interacción del haz de rayos X con los átomos de un sólido con un ángulo incidente θ	88
Figura 3. 22. Modelos propuestos para la cuantificación de fase monoclinica por espectroscopia Raman.....	90
Figura 3. 23. Diferentes tipos de poros dentro de un material sólido. (a:poros cerrados o totalmente aislados; b, c, d, e y f:poros abiertos conectados a la superficie; b y f:conectados solo en un lado; e:canalizado porosidad conectada en ambos lados; g:generalmente rugosidad, pero se puede considerar como porosidad cuando la profundidad de las irregularidades es mayor que el ancho) [53].	91
Figura 3. 24. Esquema que indica los parámetros de longitud de la fractura necesarios para determinar K_{IC} por el método de microindentación.....	94
Figura 3. 25. a) Parámetros principales de un ensayo de nanoindentación durante la carga y descarga. b) Curva típica de carga y desplazamiento obtenida a partir de una curva de nanoindentación.	95
Figura 3. 26. Esquema Sistema GEMINI® FESEM Technology [66].	97
Figura 3. 27. Esquema y equipo para degradación hidrotérmal.	98
Figura 3. 28. Esquema de deposición de ALD en material.....	100
Figura 3. 29. Equipo de funcionamiento de limpieza de polvos por tratamiento de plasma.....	101
Figura 3. 30. Equipo microondas para determinar las interacciones microondas-materia.....	103
Tabla 4. 1. Propiedades de los materiales: 3Y-TZP y Nb ₂ O ₅	114
Figura 4. 1. Aplicaciones del 3Y-TZP y Nb ₂ O ₅ : Ortopédicos y dentales.	115
Figura 4. 2: Esquema de síntesis del composite.....	117
Figura 4. 3: Microscopia de polvo de 3Y-TZP.....	118
Figura 4. 4: Microscopia de los polvos de los composites: a) 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb ₂ O ₅ . b) 3Y-TZP + 1.5 %mol Nb ₂ O ₅	118
Figura 4. 5: Microscopia de los polvos de los composites: a) 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb ₂ O ₅ . b) 3Y-TZP + 1.5 %mol Nb ₂ O ₅	119
Tabla 4. 2. Ángulos 2 θ característicos de las fases monoclinica y tetragonal de la circona y Nb ₂ O ₅	119
Figura 4. 6: Representación de los picos característicos de las fases de circona monoclinica (m-ZrO ₂) y tetragonal (t-ZrO ₂).	120

Tesis Doctoral

“Desarrollo de materiales cerámicos base circona sinterizados mediante técnicas rápidas no convencionales”

Figura 4. 7: Difracción de rayos X de los polvos del material base circona (3Y-TZP).....	121
Figura 4. 8: Difracción de rayos X del polvo del composite 3Y-TZP + 0.5 % mol Nb ₂ O ₅	121
Figura 4. 9: Difracción de rayos X del polvo del composite 3Y-TZP + 1.5 % mol Nb ₂ O ₅	122
Figura 4. 10. Parámetros de sinterización de horno convencional y horno microondas.....	124
Tabla 4. 3. Valores de densidad relativa del material de partida 3Y-TZP, y los composites 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb ₂ O ₅ y 3Y-TZP + 1.5 %mol Nb ₂ O ₅ , sinterizados mediante procesos de sinterización convencional y microondas.....	125
Figura 4. 11. Micrografías FESEM de: (A) 3Y-TZP, (B) 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb ₂ O ₅ y (C) 3Y-TZP + 1.5 %mol Nb ₂ O ₅ obtenidos por HC a 1300 °C-2 h. (D) 3Y-TZP y (E) 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb ₂ O ₅ y (F) 3Y-TZP + 1.5 % mol Nb ₂ O ₅ obtenidos por HC a 1400 °C-2 h. .	127
Figura 4. 12. Micrografías FESEM de (a) 3Y-TZP, (b) 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb ₂ O ₅ y (c) 3Y-TZP + 1.5 %mol Nb ₂ O ₅ obtenidos por MW a 1200 °C-10 min.	127
Figura 4. 13. Tamaño de grano medio de materiales: 3Y-TZP, 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb ₂ O ₅ y 3Y-TZP + 1.5 % mol Nb ₂ O ₅ obtenidas por convencional y microondas.....	128
Figura 4. 14. Valores de dureza de: 3Y-TZP, 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb ₂ O ₅ y 3Y-TZP + 1.5 %mol Nb ₂ O ₅ después del proceso de sinterización convencional y por microondas.	129
Figura 4. 15. Valores de módulo de Young de materiales: 3Y-TZP, 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb ₂ O ₅ y 3Y-TZP + 1.5 %mol Nb ₂ O ₅ sinterizados por convencional y microondas.....	131
Figura 4. 16. Valores de tenacidad de materiales: 3Y-TZP, 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb ₂ O ₅ y 3Y-TZP + 1.5 %mol Nb ₂ O ₅ sinterizados por convencional y microondas.....	132
Figura 4. 17. Espectroscopia Raman en muestras expuestas a diferentes tiempos de exposición LTD en materiales sinterizados por MW a 1200 °C. A) 3Y-TZP, B) 3Y-TZP + 0,5 %mol Nb ₂ O ₅ y C) 3Y-TZP + 1,5 %mol Nb ₂ O ₅	136
Figura 4. 18. Contenido de volumen de la fase monoclinica en función del tiempo de exposición a la degradación hidrotérmica para todas las muestras.....	137
Figura 4. 19. Módulo de Young en función del perfil de profundidad de penetración del indentador después de LTD para A) 3Y-TZP, B) 3Y-TZP +0,5 %mol Nb ₂ O ₅ y C) 3Y-TZP + 1,5 %mol Nb ₂ O ₅	138
Figura 4. 20. Dureza en función del perfil de profundidad de penetración del penetrador después de LTD para A) 3Y-TZP, B) 3Y-TZP +0,5 %mol Nb ₂ O ₅ y C) 3Y-TZP + 1,5 %mol Nb ₂ O ₅	139
Figura 5. 1. Polvos de partida del material.	149
Figura 5. 2. Polvo nanométrico de compuesto de ZrO ₂ -TiO ₂ . a) Imagen de polvo aglomerado Microscopia con detector de electrones retro-dispersados AsB. b) Imagen de polvo aglomerado Microscopia con detector de electrones secundarios in-lens.....	151
Tabla 5. 1. Ángulos 2θ característicos de las fases monoclinica y tetragonal de la circona y fase anatasa de la titania.	152
Figura 5. 3. Difracción de rayos X de los polvos del material base 3Y-TZP-TiO ₂	153

Tesis Doctoral

“Desarrollo de materiales cerámicos base circona sinterizados mediante técnicas rápidas no convencionales”

Figura 5.4. Parámetros de trabajo para cada uno de los procesos de sinterización. Horno convencional (HC), microondas (MW) y Spark Plasma Sintering (SPS).	155
Tabla 5. 2. Valores de densidad relativa y tamaño de grano del material ZrO ₂ -TiO ₂ sinterizado mediante proceso de horno convencional (HC) y microondas (MW) y Spark plasma (SPS).....	157
Figura 5. 6. Imágenes FESEM de microestructura de ZrTiO ₄ sinterizado por microondas (MW). E) 1200 °C/15 min y F) 1300 °C/ 15 min.	160
Figura 5. 7. Imágenes FESEM de microestructura de ZrTiO ₄ sinterizado por Spark Plasma (SPS) G) 1200 °C/2 min.	160
Figura 5.8. Comportamiento de la muestra sinterizada en función de potencia absorbida, temperatura y tiempo.....	161
Figura 5.9. Constante dieléctrica y el factor de pérdida en función de la temperatura.....	162
Figura 5. 10. Penetración de ensayo de la muestra en función de la temperatura.	163
Figura 5. 12. Valores de dureza (H) para ZrTiO ₄ en procesos de sinterización: HC, MW y SPS.	165
Figura 5. 13. Valores de módulo de Young (E) para ZrTiO ₄ en procesos de sinterización: HC, MW y SPS.	166
Tabla 5. 3. Valores de expansión térmica del ZrO ₂ -TiO ₂ para procesos de sinterización: HC, MW y SPS.	167
Figura 5. 14. Valores de CET y dL/Lo en función de la temperatura del ZrTiO ₄ para procesos de sinterización: HC, MW y SPS.....	168
Figura 5. 15. Valores de módulo de Young en función de la profundidad del ensayo de las muestras sinterizadas a diferentes métodos, temperaturas y tiempos de estancia.	170
Figura 5. 16. Valores de dureza en función de la profundidad del ensayo de las muestras sinterizadas a diferentes métodos, temperaturas y tiempos de estancia.....	171
Figura 5. 17. a) Evolución de las fases de polvos 3Y-TZP/TiO ₂ con temperatura y, b) Patrones XRD de materiales 3Y-TZP/TiO ₂ sinterizados por HC y MW a diferentes temperaturas y tiempos de permanencia.	173
Figura 5. 18. Curvas de difracción de rayos X para 3Y-TZP/TiO ₂ materiales sinterizados por tecnología convencional (HC) y microondas (MW).....	173
Tabla 6. 1. Materiales para el ánodo, cátodo y electrolito en una celda SOFC.	182
Figura 6. 1. Esquema de capas que comprenden en aplicaciones SOFC.	183
Figura 6. 2. Diagrama de fase de ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	184
Tabla 6. 4. Propiedades de los composites LSM (La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃) + 8Y-TZP.....	185
Figura 6. 3. Material de partida LSM. Casa comercial: INFRAMAT ADVANCE MATERIALS.	186
Figura 6. 4. Dilatometría del material LSM comercial.....	187
Figura 6. 5. DRX del material LSM comercial.	188

Tesis Doctoral

“Desarrollo de materiales cerámicos base circona sinterizados mediante técnicas rápidas no convencionales”

Figura 6. 6. Constante dieléctrica y conductividad en función de la temperatura del material LSM.....	189
Figura 6. 7. Factor de pérdida del material LSM en función de la temperatura y el tiempo.	190
Figura 6. 8. Curvas de calentamiento para la sinterización de material LSM.	191
Figura 6. 9. Imágenes de microscopía óptica de las muestras de LSM comercial a diferentes temperaturas de sinterización con tiempo de estancia de 1 hora.	192
Tabla 6. 2. Análisis de microdureza de los materiales LSM sinterizados a 1200 °C, 1300 °C y 1400 °C con tiempo de estancia de 1 hora.	192
Tabla 6. 3. Análisis de microdureza de los materiales LSM sinterizados a 1200 °C, 1300 °C y 1400 °C con tiempo de estancia de 2 horas.	193
Figura 6. 10. Evolución de proceso de sinterización del material LSM comercial sinterizado a temperaturas de 1200°C, 1300 °C, 1400 °C y 1500 °C con tiempos de estancia de 2 horas.	193
Figura 6. 11. Valores de dureza del material LSM comercial sinterizado en horno convencional (HC) a temperaturas de 1200°C, 1300°C, 1400°C con 1 y 2 horas de estancia.	194
Figura 6. 12. Valores de tenacidad a la fractura del materiales LSM comercial sinterizado en horno convencional a 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C a 1 hora y 2 horas de estancia. .	195
Tabla 6. 4. Valores de tamaño de grano de los materiales sinterizadas a 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C - 2h.	196
Figura 6. 13. Micrografía de la muestra de LSM sinterizada por convencional a 1200 °C - 2 h.	196
Figura 6. 14. Micrografía de la muestra de LSM sinterizada por convencional a 1300 °C - 2 h.	197
Figura 6. 15. Micrografía de la muestra de LSM sinterizada por convencional a 1400 °C - 2 h.	197
Figura 6. 16. Montaje de la muestra en la cavidad circular del microondas.....	198
Figura 6. 17. Valores de dureza del material LSM comercial sinterizado por microondas (MW) a 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C y 15 minutos de estancia.	199
Figura 6. 18. Valores de tenacidad del material LSM comercial sinterizado por microondas (MW) a temperaturas de 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C y 15 minutos de estancia. ..	199
Tabla 6. 5. Valores de tamaño de grano de las muestras sinterizadas por horno microondas a temperaturas de 1200 °C y 1300 °C y 15 min de estancia.....	200
Figura 6. 19. Micrografía de la muestra de LSM comercial sinterizada por microondas a 1100 °C y 15 min.	200
Figura 6. 20. Micrografía de la muestra de LSM comercial sinterizada por microondas a 1200 °C y 15 min.	201
Figura 6. 21. Micrografía de la muestra de LSM comercial sinterizada por microondas a 1300 °C y 15 min.	201
Tabla 6. 6. Parámetros de sinterización en el equipo SPS.....	202
Figura 6. 22. Rampas de calentamiento y presión por SPS.	203

Tesis Doctoral

“Desarrollo de materiales cerámicos base circona sinterizados mediante técnicas rápidas no convencionales”

Tabla 6. 7. Valores de densidad del material LSM comercial sinterizado por SPS.....	203
Figura 6. 23. Micrografía del material LSM sinterizado por SPS a 1200 °C-2 min. Rampa de calentamiento: 200 °C/min.....	204
Figura 6. 25. Valores de Módulo de Young del material LSM sinterizado a 1200 °C por SPS a diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.....	205
Figura 6. 26. Valores de tenacidad del material LSM sinterizado por SPS a diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.	206
Figura 6. 27. Activación por plasma.	207
Tabla 6. 8. Valores de densidad de material LSM con tratamiento por plasma y sinterizado por SPS.....	207
Figura 6. 28. Micrografía del material LSM con tratamiento por plasma y sinterizado por SPS a 1200°C-2 min. Rampa de calentamiento: 200 °C/min.....	208
Figura 6. 29. Valores de dureza del material LSM con tratamiento de plasma y sinterizado a 1200 °C-2 min por SPS con diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.....	209
Figura 6. 31. Valores de tenacidad del material LSM con tratamiento de plasma y sinterizado por SPS a 1200 °C-2 min utilizando diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.....	210
Figura 6. 32. Deposición atómica por capas o ALD (Atomic Layer Deposition) de ZnO en el material LSM.	211
Tabla 6. 9. Valores de densidad del material LSM con tratamiento ALD y sinterizado por SPS a 1200 °C-2min.	211
Figura 6. 33. Micrografía del LSM con tratamiento ALD sinterizada por SPS a 1200°C-2 min.	212
Figura 6. 34. Valores de dureza del LSM con tratamiento ALD sinterizado por SPS a 1200 °C-2 min a diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.	213
Figura 6. 35. Valores de módulo de Young del LSM con tratamiento ALD sinterizado por SPS a 1200 °C-2 min a diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.	213
Figura 6. 36. Valores de tenacidad del LSM con tratamiento de ALD sinterizado por SPS a 1200 °C-2 min a diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.	214
Tabla 6. 10. Valores de densidad relativa del material LSM obtenidos mediante el equipo de dilatometría.	216
Figura 6. 37. Perfiles de sinterización a diferentes rampas de calentamiento: 2, 5, 10 y 20 °C/min a una temperatura de trabajo de 1400 °C.	217
Figura 6. 38. Pasos de cálculo de MSC: a) Importación de datos; b) La dependencia de MPCD de la energía de activación; c) La mejor superposición de MSC y exportación de datos; d) La predicción a través del concepto MSC.	218
Figura 6. 39. Cálculo de energía de activación para el material LSM.	219

Tesis Doctoral

“Desarrollo de materiales cerámicos base circona sinterizados mediante técnicas rápidas no convencionales”

Figura 6. 40. Gráfica de MPCD vs activación de energía y grafica de densidad Vs log Theta del material LSM.	219
Figura 6. 41. Predicción de densidad relativa del material LSM para el perfil de densificación de 2 horas.....	220
Tabla 6. 11. Comparación de datos de densidad relativa, mediante la predicción del programa y los datos obtenidos experimentalmente para el material LSM.	220
Figura 6. 42. Polvos de partida: LSM y 8Y-TZP.....	222
Figura 6. 43. Factor de pérdida del composite LSM + 8Y-TZP en función de la temperatura y el tiempo de ciclo.	223
Figura 6. 44. Constante dieléctrica y conductividad en función de la temperatura del composite LSM + 8Y-TZP.	224
Figura 6. 45. Parámetros de calentamiento convencionales para el composite LSM+8Y-TZP.	225
Tabla 6. 12. Valores de tamaño de grano de las muestras LSM + 8Y-TZP sinterizadas por horno convencional a temperaturas de 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C con 2 h de estancia..	225
Figura 6. 46. Micrografía del composite LSM +8Y-TZP sinterizado por convencional a 1200 °C-2 h.....	226
Figura 6. 47. Micrografía del composite LSM +8Y-TZP sinterizado por convencional a 1300°C-2 h.....	227
Figura 6. 48. Micrografía del composite LSM+8Y-TZP sinterizado por convencional a 1400°C-2 h.....	227
Figura 6. 49. Valores de dureza del composite LSM+8Y-TZP sinterizado en horno convencional (HC) a temperatura de 1200°C, 1300°C, 1400°C con 2h de estancia.	228
Figura 6. 50. Valores de tenacidad del composite LSM+8Y-TZP sinterizado en horno convencional (HC) a temperatura de 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C con 2h de estancia.	228
Tabla 6. 13. Valores de tamaño de grano del composite LSM+8Y-TZP sinterizado mediante microondas a temperatura de 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C con 15 minutos de estancia.	229
Figura 6. 51. Micrografía del composite LSM+8Y-TZP sinterizado por microondas a 1100 °C-15 min.....	230
Figura 6. 52. Micrografía del composite LSM+8Y-TZP sinterizado por microondas a 1200 °C-15 min.....	230
Figura 6. 53. Micrografía del composite LSM+8Y-TZP sinterizado por microondas a 1300 °C-15 min.....	231
Figura 6. 54. Valores de dureza del composite LSM+8Y-TZP sinterizado por microondas (MW) a temperatura de 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C a 15 minutos de estancia. ...	232
Figura 6. 55. Valores de tenacidad del composite LSM + 8Y-TZP sinterizado por microondas (MW) a temperatura de 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C con 15 minutos de estancia.	232

Tesis Doctoral

“Desarrollo de materiales cerámicos base circona sinterizados mediante técnicas rápidas no convencionales”

Tabla 6. 14. Parámetros de sinterización utilizados en el equipo SPS.	233
Tabla 6. 15. Valores de tamaño de grano y densidad del composite LSM+8Y-TZP.....	233
Figura 6. 56. Micrografía del composite LSM+8Y-TZP sinterizado por SPS a 1200 °C-2 min..	234
Figura 6. 57. Valores de dureza del composite LSM+8Y-TZP sinterizado por SPS a 1200 °C a diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.....	235
Figura 6. 58. Valores de módulo de Young del composite LSM+8Y-TZP sinterizado por SPS a 1200 °C a diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.	235
Figura 6. 59. Valores de tenacidad del composite LSM+8Y-TZP sinterizado por SPS a 1200 °C a diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.....	236
Tabla 6. 16. Valores de densidad del composite LSM+8Y-TZP con tratamiento por plasma y sinterizado por SPS.....	237
Figura 6. 60. Micrografía del composite LSM+8Y-TZP con tratamiento por plasma y sinterizado por SPS a 1200 °C-2 min, rampa de calentamiento de 200 °C/min.....	238
Figura 6. 61. Valores de dureza del composite LSM+8Y-TZP con tratamiento por plasma y sinterizado por SPS a 1200 °C con diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.....	238
Figura 6. 62. Valores de módulo de Young del composite LSM+8Y-TZP con tratamiento por plasma y sinterizado por SPS a 1200 °C con diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.	239
Figura 6. 63. Valores de tenacidad del material LSM+8Y-TZP con tratamiento por plasma y sinterizado por SPS a 1200 °C con diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.....	239
Tabla 6. 17. Valores de densidad del composite LSM+8Y-TZP con tratamiento ALD y sinterizado por SPS.....	240
Figura 6. 64. Micrografía del composite LSM+8Y-TZP con tratamiento de ALD y sinterizado por SPS a 1200°C-2 min, con una rampa de 100 °C/min.	241
Figura 6. 65. Valores de dureza del composite LSM+8Y-TZP con tratamiento ALD sinterizado por SPS a diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.	241
Figura 6. 66. Valores de módulo de Young del composite LSM+8Y-TZP con tratamiento ALD sinterizado por SPS a diferentes rampas de calentamientos 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.	242
Figura 6. 67. Valores de tenacidad del composite LSM+8Y-TZP con tratamiento ALD sinterizado por SPS a diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.	243
Tabla 6. 18. Valores de densidad relativa del material LSM obtenidos con el equipo de dilatometría.	244
Figura 6. 68. Perfiles de sinterización a diferentes rampas de calentamiento: 2, 5, 10 y 20 °C/min, a una temperatura de trabajo de 1400 °C.....	244

Tesis Doctoral

“Desarrollo de materiales cerámicos base circona sinterizados mediante técnicas rápidas no convencionales”

Figura 6. 69. Cálculo de energía de activación para composite LSM + 8Y-TZP.....245

Figura 6. 70. Grafica de MPCD vs activación de energía y grafica de densidad Vs log Theta del composite LSM + 8Y-TZP.245

Figura 6. 71. Predicción de densidad relativa del composite LSM+8Y-TZP para el perfil de densificación de 2 horas.246

Tabla 6. 19. Comparación de datos de densidad relativa, mediante la predicción del programa y los datos obtenidos experimentalmente del composite LSM+8Y-TZP.247

CAPÍTULO 1

I. Motivación, objetivos y estructura de la tesis

En el presente capítulo se plasman los objetivos principales de la investigación, haciendo énfasis en las motivaciones y estructura la tesis. De igual manera se plantean los procedimientos utilizados para su total desarrollo. Se hace una descripción de los materiales cerámicos base circona y sus posibles usos al incorporar otros materiales que proporcionan a la circona características funcionales que permiten aumentar las posibilidades de aplicaciones a nivel industrial. Se hace énfasis en el uso de tecnologías no convencionales de procesamiento de los materiales cerámicos, como lo son la tecnología de microondas y Spark Plasma Sintering como alternativas a la tecnología convencional. Por último, se presenta un diagrama de la estructuración de la investigación, indicando sus etapas.

I.1. Motivación

Los materiales cerámicos son aquellos materiales químicamente definidos como inorgánicos y no metálicos, sin embargo, esta definición engloba a las rocas y a muchos minerales que se encuentran en la naturaleza que no son considerados como cerámicos. A su vez, pueden ser definidas también, como un compuesto sólido que se obtiene por la aplicación de calor y en ocasiones con la combinación de calor y presión.

El término cerámica se utilizaba en el pasado para referirse al arte de producir piezas mediante la técnica de la alfarería. Las cerámicas tradicionales son materiales dedicados en general a la construcción y a usos aplicados en el hogar y la industria. En la actualidad se incluye dentro de los materiales cerámicos a los óxidos, carburos, nitruros, boruros, y compuestos de ellos. Los compuestos cerámicos se han desarrollado, modificando mediante nuevas técnicas de producción, alguno de los diferentes niveles de la estructura del material, desde el nivel atómico y la microestructura hasta la forma definitiva del componente.

Uno de los usos que más auge está experimentando actualmente es el empleo de materiales cerámicos como componentes estructurales. Las cerámicas estructurales son aquellas en las que la mejora de las propiedades se ha centrado en los aspectos mecánicos. Estos usos requieren materiales con alta resistencia en diversas condiciones ambientales, capaces de soportar elevadas temperaturas y resistentes a la corrosión y oxidación.

Los principales inconvenientes para diversificar su aplicación a nivel industrial es poder reducir el costo del producto final, mejorar la fiabilidad y mejorar la reproducibilidad. Estos problemas constituyen un reto científico-técnico de la ciencia e ingeniería de los materiales de la última década en los cuales prestigiosas instituciones a nivel mundial trabajan arduamente con vistas a solucionarlos.

I.2. Hipótesis y objetivos

I.2.1. Hipótesis

Utilización de diferentes técnicas de sinterización para obtener distintos composites base circona. Estos nuevos materiales cerámicos al ser sinterizados por métodos no convencionales permitirán la obtención de nuevas y excepcionales propiedades (cerámicos densos, altos valores de dureza y tenacidad, conductividad, propiedades estructurales, ópticas y de bio-compatibilidad) que permitirán su aplicación en los sectores industriales y amplios ámbitos como el transporte, energía y medicina, acortando los tiempos de producción y disminuyendo la energía, como consecuencia se obtendrán innovadores y rápidos procesos productivos a menores costes.

I.2.2. Objetivos

El objetivo principal es el estudio de la sinterabilidad de materiales base circona (ZrO_2) que puedan ser empleados en la fabricación de nuevos composites con funcionalidades diversas en tecnología avanzada, mediante sinterización no-convencional por Microondas (MW) y Spark Plasma Sintering (SPS).

Para ello, se hará uso de hornos microondas experimentales de laboratorio, diseñados y contruidos por el Instituto de Aplicaciones de las Tecnologías de la Información y de Comunicaciones (ITACA) y el Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) siguiendo los parámetros y normativas de seguridad estipulados para el uso y manipulación de equipos y materiales nanométricos dentro de la Universidad Politécnica de Valencia. Como también, el uso de equipos de institutos tecnológicos y centros europeos y nacionales con la realización de varias estancias de investigación, las cuales han permitido poder realizar los procesos de sinterización no convencional por SPS. A continuación, se mencionan los 3 objetivos principales en base a la hipótesis planteada de esta investigación en los cuales se detalla el trabajo a realizar:

- Sinterización de materiales circona-óxido de niobio (Nb_2O_5) mediante métodos no-convencional de Microondas. Caracterización de las propiedades mecánicas,

microestructurales y degradación hidrotérmica, así como un estudio comparativo con materiales sinterizados por método convencional.

- Sinterización de materiales compuesto de circonia-titania (ZrO_2-TiO_2), mediante métodos no-convencional de Microondas y Spark Plasma Sintering. Caracterización de las propiedades mecánicas y microestructurales, así como un estudio comparativo con materiales sinterizados por método convencional.
- Sinterización de materiales circona-manganita de lantano dopado de estroncio (LSM) mediante métodos no-convencional de Microondas y Spark Plasma Sintering. Modificación superficial de los polvos mediante plasma, caracterización de las propiedades mecánicas y microestructurales, así como un estudio comparativo con materiales sinterizados por método convencional.

I.3. Estructura

La estructura de esta tesis doctoral se divide en tres partes principales. En la Figura 1.1 se observa la representación esquemática y la distribución de capítulos en 3 partes. La primera parte incluye los primeros 3 capítulos, donde se exponen la motivación y los objetivos principales de la investigación (Capítulo 1), una revisión del estado del arte del material base (circona). En el estado del arte se habla de las diferentes propiedades de este material, transformación de fases, etc. [1]. De igual manera, se hace una introducción de los materiales compatibles con el material base y sus posibles aplicaciones (Capítulo 2), posteriormente se hace una introducción y presentación de los métodos sinterización convencional y no convencional, y una descripción de las técnicas y métodos utilizados en la investigación (Capítulo 3).

La segunda parte consiste en el trabajo de investigación que se ha realizado, el cual está compuesto por 3 líneas de investigación, correspondientes a cada uno de los composites estudiados: $ZrO_2-Nb_2O_5$ (Capítulo 4), ZrO_2-TiO_2 (Capítulo 5) y ZrO_2-LSM (Capítulo 6). En el capítulo 4 inicialmente presenta un estudio comparativo entre la sinterización por microondas y el método convencional. Para ello, se realiza una caracterización completa de los materiales, evaluando el grado de densificación y sus propiedades mecánicas para ambas técnicas de sinterización, con el fin de determinar si el

material consolidado por microondas cumple con los requisitos mecánicos deseados. Posteriormente, en el capítulo se presenta un estudio de la degradación hidrotermal a baja temperatura de la circona. Este proceso, también conocido como envejecimiento, consiste en la transformación de fases espontánea de la circona, que ocasiona un deterioro de sus propiedades mecánicas. En esta sección se estudia el efecto de las microondas en el proceso de envejecimiento del material. Los óxidos de niobio pueden dar lugar a muchas propiedades diferentes e interesantes, lo que lo convierte en un grupo de materiales muy versátil. Específicamente, los óxidos de niobio han mostrado una gran potencialidad en muchas aplicaciones tecnológicas, tales como condensadores electrolíticos sólidos, óxidos conductores transparentes y otros. El óxido de niobio es un sólido insoluble incoloro que no reacciona [2] [3].

Los capítulos 5 y 6 siguen una estructura similar, en ellos se hace un estudio comparativo entre la sinterización por microondas, SPS y el método convencional. Para ello, se realiza una caracterización completa de los materiales, evaluando el grado de densificación y sus propiedades mecánicas. Sin embargo, en el capítulo 5 se hace un estudio del coeficiente de dilatación térmica (CET) debido a las propiedades estructurales que se explora en el composite ZrO_2-TiO_2 [4], el cual forma una solución sólida que corresponde a al diagrama de equilibrio de fase (Y_2O_3 , ZrO_2 y TiO_2) que abarca composiciones en las que la fracción molar de Ti, (1-x), varía entre 0.42-0.67, dependiendo de las condiciones de fabricación (presión y temperatura) [5]. Desde un punto de vista estructural a baja temperatura, la titania presenta dos propiedades muy interesantes: la anisotropía cristalográfica en el coeficiente de expansión térmica y la compatibilidad química con los óxidos cerámicos.

Por otro lado, en el capítulo 6 se hace un estudio de las propiedades dieléctricas del material para determinar las propiedades de conductividad del composite ZrO_2 -LSM (manganita de lantano dopada con estroncio), con la fórmula general $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, donde x describe el nivel de dopaje y se le adiciona circona para estudiar el comportamiento del composite. En los últimos años, se ha demostrado que $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ tiene una alta conductividad eléctrica a temperaturas altas, y su coeficiente de expansión térmica es compatible con la circona. Por esas razones, este material se ha utilizado con frecuencia como material de cátodo en la producción de celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) [7].

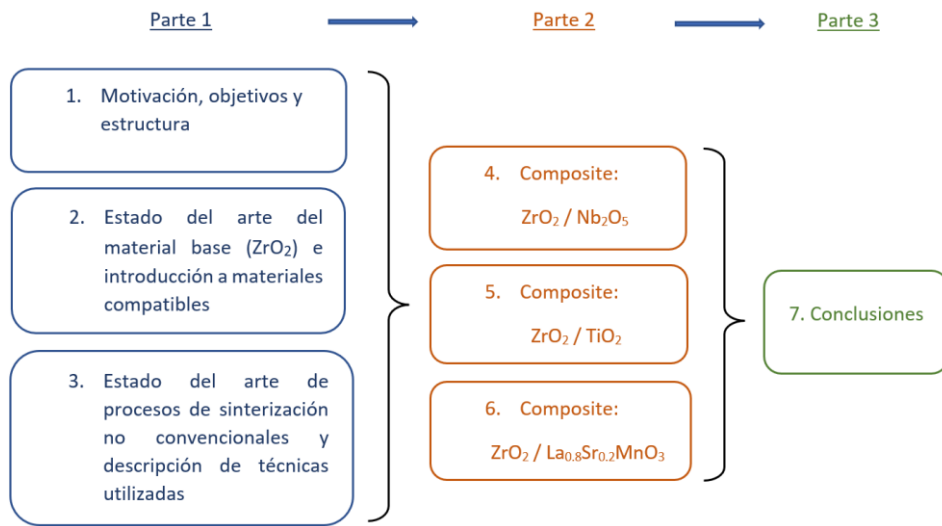


Figura 1. 1. Esquema de las etapas del trabajo de investigación.

I.4. Referencias

- [1] C. Piconi and G. Maccauro, “Zirconia as a ceramic biomaterial,” *Biomaterials*, vol. 20, no. 1, pp. 1–25, 1999.
- [2] C. Nico, T. Monteiro, and M. P. F. Graça, “Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 80, pp. 1–37, 2016.
- [3] A. Borrell, F. L. Penaranda-Foix, M. D. Salvador, J. M. Catala-Civera, and M. Miranda, “Microwave Technique: A Powerful Tool for Sintering Ceramic Materials,” *Curr. Nanosci.*, vol. 10, no. 1, pp. 32–35, 2014.
- [4] R. Moreno and C. Baudín, “Titanato de circonio: estabilidad termodinámica y expansión térmica,” vol. 50, pp. 169–178, 2011.
- [5] U. Troitzsch and D. J. Ellis, “High-PT study of solid solutions in the system ZrO_2 - TiO_2 : The stability of srilankite High-PT study of solid solutions in the system ZrO_2 - TiO_2 : The stability of srilankite,” no. January 2016, 2004.
- [6] A. Bianco, G. Gusmano, R. Freer, and P. Smith, “Zirconium titanate microwave dielectrics prepared via polymeric precursor route,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 6, pp. 959–963, 1999.
- [7] N. Ai, K. Chen, and S. P. Jiang, “A $Lao.8Sr0.2MnO_3/Lao.6Sr0.4Co0.2Fe0.8O_3$ -core-shell structured cathode by a rapid sintering process for solid oxide fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 10, pp. 7246–7251, 2017.
- [8] J. D. Kim *et al.*, “Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy,” *Solid State Ionics*, vol. 143, no. 3–4, pp. 379–389, 2001.
- [9] O. Guillon *et al.*, “Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 16, no. 7, pp. 830–849, 2014.

CAPÍTULO 2

II. Estado del arte: Materiales base circona, propiedades y aplicaciones

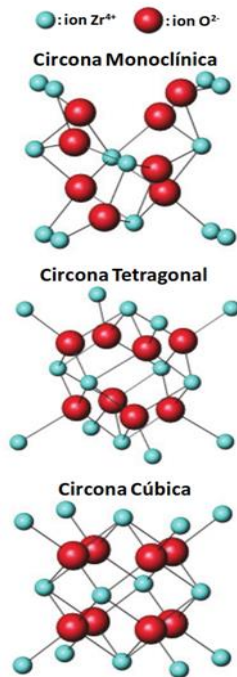
En este capítulo se describe el óxido de circonio o circona (ZrO_2) haciendo referencia a sus propiedades y aplicaciones el cual se destaca por su estabilidad de fase y su mecanismo de aumento de tenacidad por transformación de fases. De igual manera se hace una introducción a las configuraciones del material, fases de estabilización, mecanismo de transformación, y la importancia de su aplicación en diferentes áreas de la industria. A su vez, se hace una introducción a materiales compatibles con la circona para el dopaje de esta para mejorar sus propiedades, permitiendo la creación de nuevos composites que emergen en función de las demandas de nuevas tecnologías y aplicaciones.

II.1. Óxido de circonio (ZrO_2)

El óxido de circonio o circona es un sólido cristalino blanco con enlaces iónicos altamente estables que es principalmente obtenido en forma de polvo. Debido a sus propiedades físicas y químicas, la circona es considerada un material cerámico con características excepcionales, destacando su alta dureza y tenacidad a fractura comparado con otros materiales cerámicos. Asimismo, posee una alta estabilidad química en ambientes húmedos y corrosivos con respecto a otros materiales como metales o polímeros y resistencia a altas temperaturas. Gracias a estas propiedades, la circona es distinguida por ser un material muy versátil con un amplio rango de aplicaciones que abarca pigmentos para materiales cerámicos. C-Piconi hace referencia a que “la circona es un material que se ha utilizado como cerámicas funcionales en ambientes agresivos debido a su alta resistencia al desgaste en que presenta una muy baja reactividad, que, en comparación con otros materiales como metales y polímeros, al ser expuesto a ambientes húmedos y corrosivos presenta una buena resistencia a altas temperaturas y abrasión” [1]. En la tabla 2.1 se mencionan las propiedades que posicionan a la circona como un material muy versátil con una amplia gama de aplicaciones, entre estas se pueden mencionar: intercambiadores de calor, pilas de combustible, componentes de turbinas para sistemas aeronáuticos y generación de electricidad, así como aplicaciones médicas y odontológicas.

II.2. Fases cristalográficas de la circona

La circona presenta un polimorfismo en el cual coexisten tres fases cristalinas: (Figura 2. 1) monoclinica (M), cúbica (C) y tetragonal (T). En este sentido, la circona en estado puro y a presión atmosférica puede presentar tres diferentes fases en función de la temperatura [2]:



Fase monoclinica (m): estable a temperatura ambiente y por debajo de 1170 °C.

Fase tetragonal (t): estable entre 1200 y 2370 °C.

Fase cúbica (c): estable a temperaturas superiores a 2370 °C y hasta su fusión punto de 2715 °C.

Figura 2. 1. Configuraciones de las celdas unitarias de las fases de la circona: a) monoclinica, b) tetragonal y c) cúbica.

La transformación de la red de fase tetragonal a fase monoclinica es debido a un cambio martensítico, el cual implica una transformación de fase de primer orden en el estado sólido, que no involucra cambio de composición, y se produce por medio de un movimiento cooperativo de átomos.

Tabla 2.1. Propiedades de la zircona estabilizada con itria [3].

Propiedades	Y-TZP
%mol Y ₂ O ₃	3
Densidad (g/cm ³)	6.05
Tamaño medio grano (µm)	0.2 – 0.4
Dureza (Vickers)	1200

Resistencia mecánica a flexión (MPa)	1000
Resistencia mecánica a compresión (MPa)	2000
Módulo elástico (GPa)	180
Tenacidad K_{IC} (MPa·m ^{1/2})	6-7
K_{I0} (MPa·m ^{1/2})	3.5

En la tabla 2.2, se mencionan los parámetros de red de las diferentes fases de la circona. La transformación de fase tetragonal a monoclinica (t→m) es una transformación no difusiva de tipo martensítica y lleva asociada un incremento de volumen de, aproximadamente, un 4%. En cerámicas de circona sinterizadas en el rango de los 1500 – 1700 °C, las tensiones generadas por esta expansión originan grietas que provocan la rotura de las piezas cuando se enfrían [4].

Tabla 2. 2. parámetros de red de las fases cristalinas de circona cubica, tetragonal y monoclinica.

Estructura cristalina	Parámetros de red	Temperatura de trabajo (°C)	Densidad relativa (g/cm ³)
Cúbica	a = 5.124 Å	2370 - 2715	5.83
Tetragonal	a = 5.904 Å c = 5.177 Å	1170 - 2370	6.10
Monoclinica	a = 5.156 Å b = 5.191 Å c = 5.304 Å	1170	6.09

Se ha indicado en trabajos anteriores dentro del grupo de investigación del ITM, que las propiedades de la circona varían en función de la fase en la que se encuentre. Presenda et al. mencionan en sus investigaciones que “este comportamiento del material es debido a que la circona pura contiene únicamente fase monoclinica cuyas propiedades mecánicas tales como dureza, tenacidad, resistencia mecánica y módulo de Young son inferiores a la fase tetragonal o cúbica. Por ejemplo, la tenacidad a fractura disminuye de $7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para una circona tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$) que corresponde a una circona estabilizada con 3 mol % de itria, y un valor de $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para una circona monoclinica, $m\text{-ZrO}_2$ ” [5][6][7].

De la misma manera, se produce una transformación de la fase tetragonal a monoclinica durante el enfriamiento a temperaturas cercanas a $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Este cambio de fases corresponde a una transformación martensítica [8][9] y se caracteriza por varios factores; como la difusión de átomos, con lo que el cambio sólo afecta a la posición de los mismos así como también, rangos de temperatura de trabajo de entre $1500 - 1700 \text{ }^\circ\text{C}$, altas velocidades de calentamiento, influencia de la velocidad de propagación del sonido en el material, son factores que implica un cambio en la forma [10].

El cambio en la estructura cristalina provoca una expansión volumétrica de en torno 3-5 %, debido a la variación de volumen entre la celda tetragonal y monoclinica. Como consecuencia al cambio de volumen del material, se originan tensiones que producen el agrietamiento del material y, por tanto, la rotura de las piezas sinterizadas cuando son enfriadas hasta temperatura ambiente. Es por ello que la circona pura tiene una aplicación limitada y su uso está restringido a aplicaciones no estructurales, como por ejemplo los refractarios [11].

La circona despertó un gran interés como material de ingeniería con el descubrimiento de la estabilización de la fase tetragonal y cúbica a temperatura ambiente. Por esta razón, se comenzó con la estabilización de la circona en fase tetragonal y cúbica a temperatura ambiente. Para esto se necesitaba la adición de agentes estabilizantes que permitieran retener dichas fases. Los dopantes más utilizados son los óxidos metálicos, como Y_2O_3 , MgO , CaO o CeO_2 [12].

Lo planteado en esta sección, permite identificar tres grupos de materiales base circona según la transformación de fase; circona parcialmente estabilizada, circona tetragonal policristalina y cerámicos reforzados con circona.

- **Circona parcialmente estabilizada (PSZ):** Consiste en una matriz de circona de fase cúbica donde se encuentran embebidos precipitados de circona tetragonal en forma metaestable en los límites de grano o dentro de los granos de la fase cúbica. La estabilización parcial se consigue con la adición de dopantes. Estos dopantes se utilizan para obtener determinadas propiedades del material, como, por ejemplo, el óxido de magnesio (MgO) y el óxido de calcio (CaO) se utilizan para retener la fase cúbica. Por otro lado, se utiliza itria (Y_2O_3) y ceria (CeO_2) se utilizan para retener la fase cúbica y tetragonal, dependiendo de la cantidad añadida. Para estos cerámicos se utiliza como nomenclatura las siglas PSZ seguido del metal empleado como dopante, como por ejemplo Mg-PSZ o Y-PSZ [13].
- **Circona tetragonal policristalina (TZP):** Debido al estudio de nuevas formulaciones y concentraciones de distintos dopantes en la circona han surgido nuevos materiales de los cuales se destacan los TZP. A diferencia de las cerámicas PSZ, las concentraciones de dopante necesario para estabilizar la fase tetragonal son bastante menores, dando lugar a tamaños de grano inferiores a una micra [14].
- **Cerámicos reforzados con circona (ZTC):** estos materiales se caracterizan debido a su contenido de partículas de circona dispersas a lo largo de una fase continua de otra cerámica. Un ejemplo muy común es la alúmina reforzada con circona (ZTA). Por otro lado, también es posible obtener matriz de circona reforzada con partículas de otro material cerámico. Estos materiales se conocen como compuestos base de circona y recientemente atrajo la atención de la comunidad de la ciencia debido a su gran potencial como biomateriales. A su vez es posible obtener materiales de matriz circona con segundas fases de otro material cerámico, como es el caso de circona reforzada con alúmina (ATZ) [15].

II.3. Materiales cerámicos Y-TZP

II.3.1. Introducción:

Los cerámicos Y-TZP representan a los materiales base circona estabilizada con itria ($ZrO_2-Y_2O_3$), el cual es utilizado como agente estabilizante el cual es utilizado para la formación de nuevos materiales. En esta investigación se hace uso de circona estabilizada al 3 y al 8 %mol para los materiales compuestos a desarrollar.

El diagrama de fases de la $ZrO_2-Y_2O_3$ se muestra en la Figura 2.2, donde se puede observar las regiones de las tres fases de la circona en función del contenido de itria (en %mol) y la temperatura. Además, se muestran las soluciones sólidas que pueden formarse entre las distintas fases, así como las regiones de TZP y PSZ. Para la completa estabilización de la fase tetragonal se requiere de entorno al 2-3 mol % de itria, consiguiendo mejorar las propiedades mecánicas si se compara con circona monoclinica. Sin embargo, a medida que se incrementa la concentración de dopante, se va obteniendo una estructura mixta de la fase tetragonal y cúbica; obteniéndose la estructura PSZ a concentraciones de 5-6 %mol. A partir de valores cercanos a 10 %mol de Y_2O_3 se estabiliza la fase cúbica.

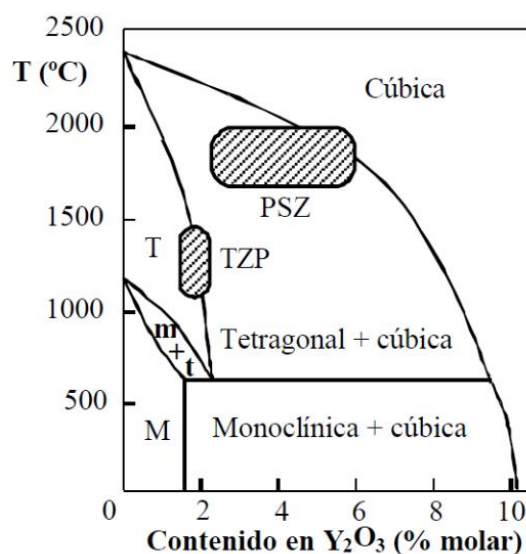


Figura 2. 2. Diagrama de fase de $ZrO_2-Y_2O_3$.

La importancia de estos materiales es la gama de aplicaciones en los que son utilizados en la industria. En esta sección se hace la comparativa de la circona con la adición de los porcentajes 3 y 8 % mol de itria. Estos materiales serán aplicados para aplicaciones específicas en función a sus propiedades.

II.3.2. 3Y-TZP

Los materiales 3Y-TZP poseen propiedades estructurales debido a una mayor resistencia a la flexión y a la compresión, módulo de young y tenacidad a la fractura. Este comportamiento mecánico justifica la plena estabilización de la fase tetragonal. Los resultados muestran la alta resistencia a la flexión del 3Y-TZP debido a sus granos tetragonales muy finos que componen su microestructura, que se comprenden alrededor de los 100 nm. Por el contrario, otras cerámicas de circona como Mg-PSZ, Y-PSZ o Ce-TZP están compuestos por grandes granos de fase cúbica que, a pesar de los altos valores de tenacidad, compromete la resistencia a la flexión del material [16].

II.3.3. 8Y-TZP

En la actualidad, 8Y-TZP son los materiales más utilizados para sensores de oxígeno para automóviles, el sensor de oxígeno de circona capta la mayor atención, lo que representa el 99% del mercado de sensores de oxígeno, que depende principalmente de las excelentes propiedades de la circona como lo son su alta dureza, resistencia a la fractura, buena resistencia al desgaste, resistencia química y conductividad a altas temperaturas. La circona pura no es un material material electrolítico, por lo que los polvos de circona estabilizada con itria (YSZ) se utilizan generalmente para el uso de sensores de oxígeno de los automóviles. El contenido de óxido de itria (Y_2O_3) es muy importante. En términos de conductividad, el material dopado con itria con un contenido de 8% ~ 10 %mol tiene la mayor conductividad, por otro lado, en términos estructurales y de propiedades mecánicas, la itria con un contenido de 3 %mol tiene la mejor resistencia a la flexión y mayor resistencia al impacto (Tabla 2.3) [17].

Tabla 2. 3. Propiedades mecánicas y físicas de m-ZrO₂, 3Y-TZP y 8Y-TZP.

Propiedades	m-ZrO₂	3Y-TZP	8Y-TZP
Densidad (g/cm ³)	5.7	6.1	5.9
Tamaño de grano (μm)	0.1-0.3		0.2-0.5
Porosidad (%)	>7		<0.1
Resistencia a la flexión (MPa)	220-234		900-1200
Módulo de Young (GPa)	190-200		220-260
Tenacidad a fractura (MPa·m ^{-1/2})	2-3		6-9
Dureza (GPa)	600-700		>1000

II.4. Referencias

- [1] C. Piconi and G. Maccauro, “Zirconia as a ceramic biomaterial,” *Biomaterials*, vol. 20, no. 1, pp. 1–25, 1999.
- [2] K. Haraguchi, N. Sugano, T. Nishii, H. Miki, K. Oka, and H. Yoshikawa, “Phase transformation of a zirconia ceramic head after total hip arthroplasty,” *J. Bone Jt. Surg. - Ser. B*, vol. 83, no. 7, pp. 996–1000, 2001.
- [3] B. Basu, “Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 50, no. 4, pp. 239–256, 2005.
- [4] J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, and D. R. Clarke, “The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 9, pp. 1901–1920, 2009.
- [5] A. Borrell and M. D. Salvador, “Advanced ceramic materials: processed and applications,” in *Advanced ceramic materials: processed and applications*, UPV, 2018, pp. 6–9.
- [6] A. P. Barrera, “Advanced ceramic materials for dental applications sintered by microwave heating,” Universitat Politècnica de València, 2016.
- [7] L. G. Flores, “Diseño y desarrollo de biocerámicas base circona obtenidas mediante tecnología de microondas,” 2020.
- [8] A. H. Heuer, M. Ruble, and D. B. Marshall, “On the Thermoelastic Martensitic Transformation in Tetragonal Zirconia,” pp. 1084–1093.
- [9] M. Ruhle, “OVERVIEW ON THE NUCLEATION TRANSFORMATION NO. 45 OF THE MARTENSITIC IN ZIRCONIA (ZrO),” vol. 33, no. 12, pp. 2101–2112, 1985.
- [10] R. C. GARVIE and P. S. NICHOLSON, “Phase Analysis in Zirconia Systems,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 55, no. 6, pp. 303–305, 1972.

- [11] D. Zhang, L. Jiang, B. Zheng, J. M. Schoenung, S. Mahajan, and E. J. Lavernia, "Deformation Twinning (Update) \$," no. July 2015, pp. 1–24, 2016.
- [12] P. Chemistry, "the Tetragonal Structure," vol. 82, no. 2, pp. 218–224, 1978.
- [13] Y. Morita, K. Nakata, Y.-H. Kim, T. Sekino, K. Niihara, and K. Ikeuchi, "Wear properties of alumina/zirconia composite ceramics for joint prostheses measured with an end-face apparatus.," *Biomed. Mater. Eng.*, vol. 14, no. 3, pp. 263–270, 2004.
- [14] A. H. HEUER, "Transformation Toughening in ZrO₂-Containing Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 70, no. 10, pp. 689–698, 1987.
- [15] P. H. Rieth, J. S. Reed, and A. W. Naumann, "Fabrication and flexural strength of ultrafine-grained yttria-stabilized zirconia," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 55, no. 8, pp. 717–721, 1976.
- [16] H. F. M. y Jiménez and A. M. G. Barahona, "Diseño y desarrollo de productos Diseño y desarrollo de productos," vol. 4, 2005.
- [17] N. Gupta, P. Mallik, M. H. Lewis, and B. Basu, "Improvement of Toughness of Y-ZrO₂ : Role of Dopant Distribution," vol. 268, pp. 817–820, 2004.

CAPÍTULO 3

III. Estado del arte: Técnicas de sinterización y procesos de caracterización

Este capítulo detalla todos y cada una de las técnicas, métodos y equipos utilizados en todo el proceso de investigación de la tesis doctoral. En primer lugar, se presenta un estado del arte de las técnicas de sinterización no convencional en la que se hace énfasis en los procesos Microondas y Spark Plasma Sintering. En esta sección se describe en detalle el funcionamiento de cada uno de los equipos utilizados en los procesos de sinterización convencional, y no convencional a los que se han sometido los materiales, con el propósito de analizar las diferencias que existen entre ellos. De igual manera, se indica las técnicas utilizadas para determinar las propiedades mecánicas, transformación de fases y procesos de caracterización de los materiales haciendo uso de Difracción de rayos X, espectroscopia Raman, deposición atómica por capas (ALD), tratamiento de superficie por plasma. Posteriormente, se describe los métodos utilizados para la caracterización de las propiedades mecánicas y microestructurales de los materiales hasta concluir con los ensayos de análisis de degradación hidrotérmica a baja temperatura (LTD), coeficiente de expansión térmica (CET) y propiedades dieléctricas.

III.1. Estado del arte: Técnicas no convencionales de sinterización

III.1.1. La sinterización en estado sólido

Existen dos tipos de sinterización, la sinterización en fase líquida y sólida. Sin embargo, nos centramos únicamente en la sinterización en fase sólida, dado el tipo de materiales que se investigan en este trabajo. La sinterización en estado sólido es la unión y densificación de las partículas cuando se les aplica un tratamiento térmico a una temperatura inferior a su punto de fusión [1]. La unión de sus partículas a temperaturas idóneas, permite el flujo de masa, la reducción de las interfaces transitorias sólido-vapor para formar únicamente las interfaces sólido-sólido [2]. El motor de cualquier proceso de sinterización es la reducción total de la energía del sistema. Por esta razón el cambio de energía en este proceso es debido a dos factores: a) La densificación del cuerpo en verde y b) coalescencia y crecimiento del grano.

La superficie de grano de cada material juega una gran importancia para la densificación, debido a que en esta influye la manera en que las partículas se enlazan entre ellas. En el proceso de densificación, las partículas teóricamente son de una geometría esférica que cambian de forma, los centros de las partículas se acercan y el volumen del cuerpo disminuye.

El área de la superficie de las partículas iniciales de forma esférica se convierte en el límite de grano a medida que el polvo compacto se consolida. En consecuencia, la energía del sistema disminuye, debido a que la energía del borde grano es menor que la energía de las dos superficies libres que son eliminadas cuando se forma el borde y, por lo tanto, la energía total del sistema se reduce.

La sinterización en estado sólido es un proceso complejo debido a los mecanismos de masa involucrados en el proceso de sinterización. A continuación, se mencionan 6 mecanismos de transporte de masa en materiales policristalinos que se identifican en un proceso de sinterización de estado sólido.

Estos mecanismos son:

- **Difusión superficial:** el transporte de materia a lo largo de la superficie de las partículas llena la región del cuello en una etapa temprana.
- **Difusión en red cristalina:** es la transferencia de materia debido al movimiento de vacantes a través de la red cristalina desde la superficie al cuello entre partículas.
- **Transporte de vapor:** transferencia de masa donde el material en la región cercana al cuello se evapora y se deposita en la región del cuello por condensación.
- **Difusión en la frontera:** el transporte de material desde el borde de grano es impulsado por alta desorientación de átomos que es característica de los límites de grano.
- **Difusión en red cristalina (desde el límite de grano):** Consiste en material transportado desde el borde a través de la red cristalina hasta llegar a la zona del cuello de grano entre partículas.
- **Difusión en red cristalina (flujo plástico):** las dislocaciones actúan como fuentes de vacantes que difunde hasta los límites de los granos.

Mecanismos:

1. *Difusión superficial*
2. *Difusión en red cristalina*
3. *Transporte de vapor*
4. *Difusión en la frontera*
5. *Difusión en red cristalina (desde el límite de grano)*
6. *Difusión en red cristalina (flujo plástico)*

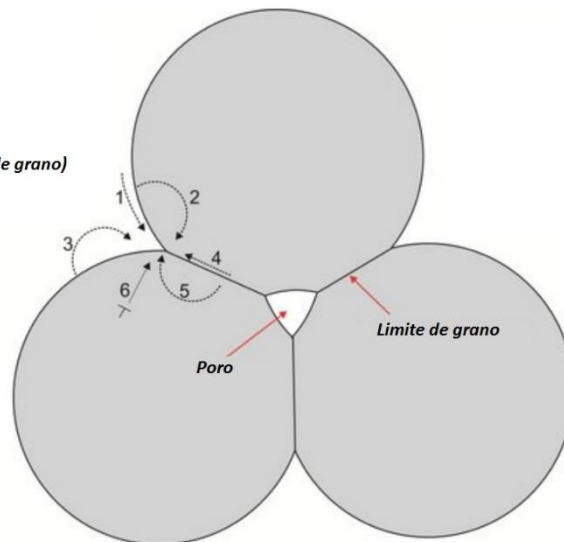


Figura 3. 1. Diagrama de límites de grano de dos partículas que muestra los seis mecanismos de transporte de masa involucrados en la sinterización de materiales policristalinos: 1) Difusión superficial, 2) Difusión en red cristalina 3) Transporte de vapor 4) Difusión en la frontera 5) Difusión en red cristalina (desde el límite de grano) y 6) Difusión en red cristalina (flujo plástico) [3].

Como se observa en la Figura 3. 1, se presenta el diagrama de los límites de grano y cómo interactúan los mecanismos de transporte de masa en el proceso de sinterización. Los mecanismos conducen a la unión y al crecimiento de cuellos entre las partículas.

Sin embargo, solo ciertos mecanismos conducen a la densificación, lo que hace posible una distinción entre mecanismos densificantes y no densificantes. Los mecanismos 1, 2 y 3 producen cambios microestructurales sin causar efectos de contracción. Los mecanismos son la difusión superficial, difusión en red cristalina y transporte de vapor y juegan un papel importante en la reducción de la curvatura de la superficie del cuello, que es la fuerza impulsora para la sinterización.

Por otro lado, los mecanismos 4, 5 y 6 remueven material de los límites de grano, causando contracciones en el material. Estos mecanismos de densificación en cerámicas policristalinas son difusión en la frontera, que también conduce al crecimiento del cuello y la difusión en red cristalina. El flujo plástico también puede provocar densificación y crecimiento de granos, pero es más común en la sinterización de polvos metálicos.

III.2. Etapas del proceso de sinterización

La sinterización es un proceso que consta de 3 etapas de manera secuencial en la que el material se transforma desde su etapa inicial en forma de partícula, hasta lograr su densificación (Figura 3.2). R.L. Coble propuso un modelo de difusión para el proceso de contracción de polvos compactados en un proceso de sinterización [4].

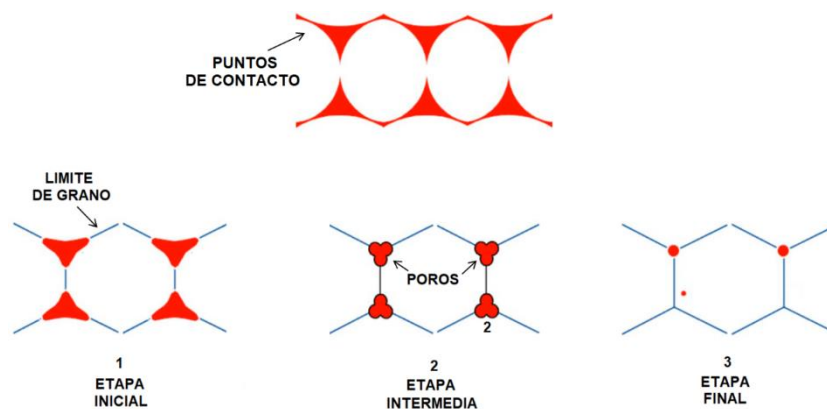


Figura 3. 2. Etapas de cinética de sinterización.

- **Etapa inicial:** esta etapa consiste en el rápido crecimiento del cuello de grano por la difusión, transporte de vapor, flujo plástico y es responsable de eliminar las grandes diferencias iniciales de curvatura en la superficie. Según el modelo de dos esferas, el transporte de masa se produce desde regiones con mayor potencial químico a regiones con menor contenido químico potencial, generando un gradiente de potencial químico entre la partícula superficie y la región del cuello que actúa como fuerza motriz durante esta etapa.

El crecimiento del cuello se acompaña de la contracción de las partículas que resulta en una ligera densificación del material. Una vez que se alcanza una proporción de 0,4 - 0,5 entre el radio del cuello y el radio de la partícula, se supone que la fase inicial ha terminado. En esta etapa se obtienen valores de densidad relativa de los compactos en verde de entre 50% y 60%. La densidad relativa alcanzada después de esta etapa es de aproximadamente 65%.

- **Etapa intermedia:** en esta etapa los poros comienzan a alcanzar su forma de equilibrio dictada por la superficie. La fase de poros sigue siendo continua, pero a medida que avanza esta etapa, los poros comienzan a encogerse para reducir su sección transversal y se vuelven inestables resultando en su aislamiento y mejorando la densificación. Además, los granos comienzan a interconectarse en la mayor parte de los procesos de sinterización. Es durante esta etapa cuando ocurren cambios microestructurales y se produce la mayor parte del proceso de densificación del material, obteniendo valores de densidad relativa del 90% aproximadamente.
- **Etapa final:** En esta etapa los poros están aislados y se localizan en los límites de grano. El desarrollo de la etapa final de la microestructura se produce cuando los poros se encogen continuamente, desapareciendo por completo. Debido a esto, la densidad relativa obtenida después de esta etapa da como resultado valores por encima del 90%. Esta etapa final determina las propiedades del material. Aumentar el tiempo o la temperatura de sinterización puede eliminar la porosidad residual durante esta etapa, pero también puede conducir a crecimiento y engrosamiento excesivos del grano [5].

III.3. Crecimiento de grano

La dinámica del crecimiento de grano se conoce como el proceso en el que el tamaño promedio de grano de un material policristalino de fase simple aumenta en función del tiempo y es impulsado por la reducción total del límite de grano.

Al comienzo de la etapa final, la tasa de crecimiento del grano es lenta y el límite de grano es al principio arrastrado por el poro. Sin embargo, la densificación aumenta a medida que disminuye el tamaño y el número de poros.

En esta etapa, el tamaño de grano promedio se incrementa con el tiempo a medida que los granos más pequeños son absorbidos por los granos más grandes, a este efecto se le conoce como *Ostwald ripening* [6] (Figura 3.3).

El volumen total del material debe mantenerse constante, por lo que para que un grano crezca otro se tiene que contraer. El crecimiento produce una disminución en el área total del borde, por lo tanto, se reduce la energía del borde de grano total.

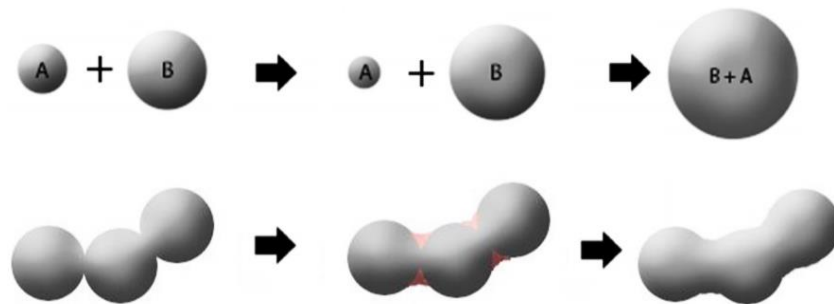


Figura 3. 3. Representación de Ostwald ripening de dos partículas de diferentes tamaños.

El transporte de masa paralelo a los límites de los granos durante la sinterización favorece la densificación, mientras que el transporte perpendicular a través de los límites da como resultado el crecimiento del grano. Por esta razón, el crecimiento del grano puede aumentar la distancia de transporte para el flujo másico que contribuye a la densificación y, por tanto, a reducir la tasa de densificación [7].

El tamaño de grano final de la cerámica sinterizada, junto con la porosidad residual, tiene un efecto directo relación con las propiedades mecánicas resultantes del material consolidado.

En la Figura 3. 4, se representan las curvas del comportamiento de un material en función de la densificación y el crecimiento de grano. Cuando un material sigue la curva (b), la densificación y el crecimiento del grano ocurren simultáneamente. No obstante, para obtener densidades cercanas a los valores teóricos, es necesario inhibir el crecimiento de granos hasta que se haya producido la mayor parte de la contracción.

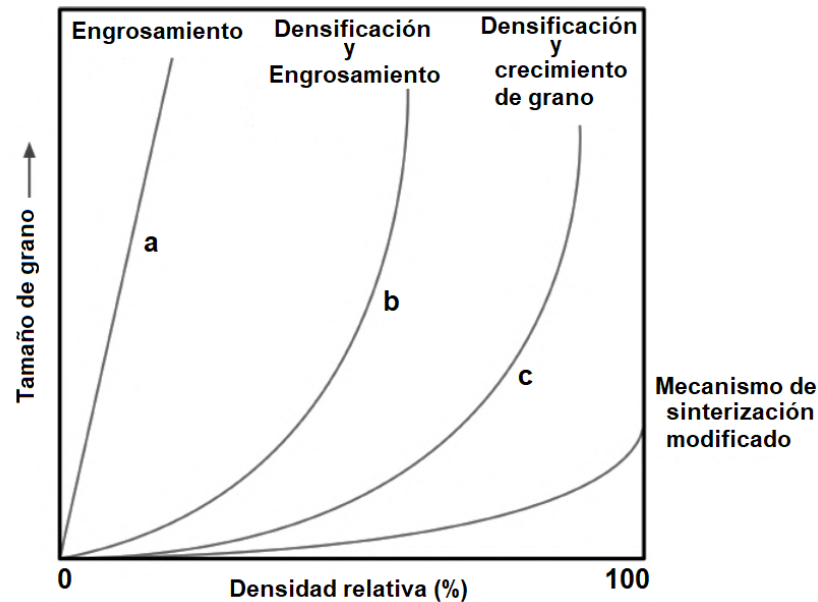


Figura 3. 4. Tamaño de grano en función de la densidad relativa, para 3 escenarios diferentes.

En base a lo anterior, lo que se busca es tener un sistema que siga la trayectoria observada para la curva (c), donde la densificación es acompañada por el crecimiento de granos. Cuando el material sigue la curva (a), no hay suficiente densificación y la microestructura final es porosa y los granos son sustancialmente grandes. Eliminar los poros es bastante difícil una vez formados, debido a la alta densidad y el tamaño de grano pequeño.

Estas características microestructurales podrían mejorar las propiedades de los materiales si se obtuvieran valores con densidades más cercanas al 100%, deteniendo el crecimiento de grano.

Para esto es necesaria la modificación de los mecanismos de difusión implicados. Entre estas 3 posibilidades que permiten la modificación entre ellos:

1. Introducción de segundas fases en el límite de grano o dopaje con varios elementos que cambia el estado de las cargas en los límites del grano.
2. Sinterización en 2 etapas (Two-step sintering), donde el primer paso de sinterización generalmente tiene lugar a temperatura más baja, mientras que el segundo se hace a temperaturas altas de trabajo [8].

3. Métodos de sinterización no convencionales, como las técnicas de sinterización rápidas por microondas y sinterización por Spark Plasma Sintering.

Añadiendo a lo anterior, es necesario hacer énfasis en variables que también influyen en el proceso de sinterización de los materiales. Algunas de las variables son inherentes al material y algunas están relacionados con el proceso de sinterización en sí.

La Tabla 3.1, resume estas variables clasificándolas en estas dos categorías, Influencia de las variables que condicionan a los materiales en su compactación para elaboración del material en verde, y las variables que condicionan el proceso de sinterización.

Tabla 3. 1. Variables que afectan la sinterización y la microestructura.

Variables que condicionan al material	Variables que condicionan el proceso de sinterización
Forma de partícula	Temperatura (°C)
Tamaño de partícula	Tiempo (min)
Distribución de tamaños de partícula	Presión (MPa)
Grado de dispersión	Atmósfera (Pa)
Composición	Rampa de calentamiento (°C/min)
Pureza	Rampa de enfriamiento (°C/min)
Homogeneidad	Fuente de calor (W)

III.4. Sinterización Convencional

Durante muchos años, los materiales cerámicos, como la arcilla y la porcelana, han sido elaborados mediante métodos de sinterización tradicionales para su fabricación, como por ejemplo la alfarería y otras herramientas. Estos métodos consisten en el calentamiento de muestras previamente prensadas durante horas en hornos de alta temperatura para obtener piezas densas[9].

Hoy en día, la sinterización convencional implica el uso de hornos industriales especiales para consolidación del material (Figura 3.5). Entre los hornos más conocidos empleados para la sinterización convencional son hornos de resistencia eléctrica, que utilizan calentamiento inductivo para alcanzar altas temperaturas de trabajo deseadas para la fabricación de piezas y elementos de diferentes propiedades para diversas aplicaciones de trabajo [10].

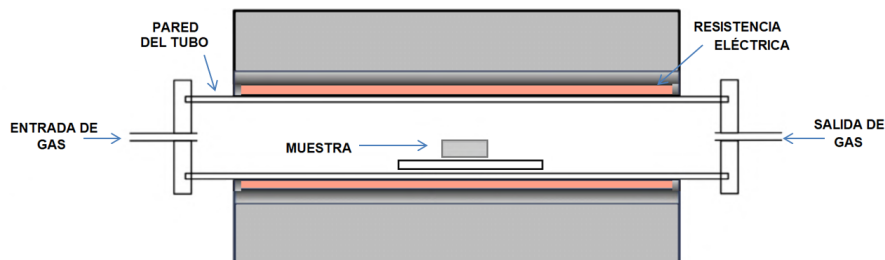


Figura 3. 5. Diagrama esquemático del horno de tubo de inducción eléctrico utilizado para la sinterización convencional con Atmósfera controlada.

En el proceso de sinterización convencional, las muestras son introducidas en hornos y son calentadas hasta una temperatura de trabajo concreta durante un tiempo determinado. En el caso de los materiales cerámicos, las temperaturas de sinterización se encuentran en el rango de los 1000 °C y 1800 °C, con tiempos prolongados de muchas horas de estancia entre 6 a 16 horas o más.

De igual manera, se establecen las velocidades de calentamiento y las atmosferas de trabajo (vacío, aire, argón, nitrógeno, etc.) para garantizar un mejor control en los procesos de sinterización. Durante la sinterización convencional, el calentamiento se produce mediante los tres mecanismos de transferencia de calor convencionales:

conducción, convección y radiación. La transferencia de calor por convección ocurre desde el flujo masivo del gas en el horno hasta la superficie compacta.

Se emite radiación térmica por elementos de horno de alta temperatura y se convierte en energía electromagnética que se traslada al entorno. El material compacto recibe calor por medio de energía electromagnética que hace que se caliente debido a la radiación, sin embargo, esta es demasiado baja por lo que la mayor parte del calentamiento del material se produce por la transferencia de calor por conducción y convección. Otro enfoque importante es la sinterización asistida por presión, que consiste en la aplicación externa de presión durante el proceso de calentamiento. Este método permite mejorar la densificación minimizando el crecimiento de grano. Existen varias técnicas para aplicar presión: (1) ejercer presión uniáxialmente a los polvos y (2) prensado isostático en caliente, donde la presión es aplicada mediante un fluido. No obstante, esta técnica de sinterización requiere de altos costes de producción, con lo que sólo es posible emplearlo en aplicaciones industriales muy específicas. Además, sólo formas y perfiles simples pueden ser procesados siguiendo esta técnica.

Actualmente, la mayoría de los materiales comerciales se procesan por métodos de sinterización convencionales. Uno de los principales inconvenientes de estos sistemas, especialmente para la cerámica, es el alto consumo de energía requerido para alcanzar altas temperaturas y tiempos de estancia prolongados para obtener una adecuada densificación y propiedades mecánicas. Por lo tanto, es necesario explorar nuevos enfoques sobre la sinterización de estos materiales.

La tecnología conlleva a la reducción de piezas, para producir dispositivos o elementos para el uso y consumo humano. Para la fabricación de estos elementos a menor escala se emplean hornos que no son energéticamente eficientes. Por tanto, los sistemas de sinterización con la entrega de energía focalizada al material, como la sinterización mediante tecnologías no convencionales usando tecnologías por microondas (MW) y de Spark Plasma Sintering (SPS), puede disminuir el uso de energía de manera significativa. Uno de los objetivos principales del uso de estas nuevas tecnologías, es dar apertura a alternativas de producción de elementos y piezas haciendo uso de circonita tetragonal estabilizada con itria (3Y-TZP). Se pretende que el área de aplicación de estos elementos sea de utilidad en los sectores de uso de cerámicas para prótesis y odontológicas, fabricación de cerámicas para elementos estructurales y componentes electrónicos.

III.5. Sinterización mediante Microondas

En las últimas dos décadas, la investigación y el desarrollo de esta tecnología ha permitido el uso de frecuencias de microondas en el rango de los 300 MHz a 300 GHz y en particular al magnetrón como generador de microondas de alta potencia con una eficiencia excepcional. El uso de las microondas se ha empleado en aplicaciones para el procesamiento de alimentos, el secado de madera, síntesis de polímeros, así como el curado y precalentamiento de cerámicas, síntesis química, procesamiento de materiales, sinterización reactiva de superconductores, producción de magneto resistencias, producción de nano materiales, etc. [11] [12][13].

A pesar de la diversidad de aplicaciones en las que las microondas son utilizadas es importante mencionar los beneficios que esta tecnología presenta con respecto a métodos tradicionales debido a la naturaleza de los mecanismos de transferencia de calor implicados. Por tanto, la sinterización por microondas es clasificada como una técnica de sinterización no convencional. Este método se presenta como una herramienta de procesamiento rápida, económica y flexible. Algunas ventajas frente a los sistemas de sinterización convencionales incluyen menor energía, reducción de los tiempos de procesamiento, mayor tasa de calentamiento y la mejora en las propiedades físicas del material consolidado [14][15]. A continuación, se enumera un listado de las ventajas de la tecnología por microondas:

- Menor consumo energético y costes de producción.
- Alta velocidad de calentamiento.
- Tiempos de procesamiento cortos.
- No hay contacto directo entre la fuente de calor y el material calentado.
- Puede conseguirse un calentamiento selectivo.
- Mayor control del proceso de calentamiento o secado.
- Reducción del tamaño de los equipos y de los residuos.
- Tiene un menor impacto medioambiental.

Los primeros estudios del proceso de sinterización de cerámicas por microondas se realizaron sobre materiales basados en carburo de tungsteno. Los principales parámetros de sinterización de estos materiales convencionalmente se realizan a temperaturas de trabajo 1500 °C y tiempos de permanencia prolongados que generan un aumento considerable en el tamaño de grano. En el año 1991, J.P. Cheng consiguió sinterizar el sistema WC-Co mediante tecnología de microondas [16]. En dicha investigación, los parámetros de trabajo utilizados fueron temperaturas de sinterización entre 1250 y 1320 °C y tiempos de estancia de sólo 10 - 30 min. Además, estos materiales presentaban una densidad relativa cercana a la teórica y una microestructura homogénea con tamaños de grano finos sin necesidad de añadir inhibidores para evitar el crecimiento del grano.

En trabajos anteriores dentro del grupo de investigación del ITM-UPV ha sido posible sinterizar materiales de circonita. La circonita estabilizada con itria YSZ y circonita tetragonal policristalina estabilizada con itria Y-TZP ambas del proveedor TOSOH, Japón, han sido utilizadas para la obtención de muestras densas por microondas, empleando un calentamiento híbrido con ayuda de susceptores de carburo de silicio (SiC) en geometrías de anillo en base al material utilizado. La microestructura así como las propiedades mecánicas se mejoran aplicando 200 °C menos de temperatura con respecto a las requeridas por convencional, como también el uso de tiempos de estancia de entre 10 y 15 minutos [17][18][19].

III.5.1. Fundamentos del calentamiento por microondas

Las microondas son un conjunto de radiaciones electromagnéticas que corresponde a la parte de baja energía del espectro electromagnético; concretamente a las frecuencias comprendidas entre 300 MHz ($\lambda = 1$ m) y 300 GHz ($\lambda = 1$ mm). Las microondas tienen longitudes de onda más largas y cantidades de energía disponibles más bajas que otras formas de energía electromagnética como la luz visible, ultravioleta o infrarroja (Figura 3.6).

Una de las primeras aplicaciones de la tecnología de microondas se enfocó en la industria de la comunicación por lo que instrumentos como el radar, la televisión y los satélites fueron posibles de fabricar [20]. La segunda aplicación mayoritaria es el calentamiento por microondas en el ámbito doméstico, sin embargo, dentro del rango de frecuencia del espectro electromagnético, esta técnica se ha extendido a procesos industriales como el secado o curado, así como la sinterización de materiales que se ha convertido en un nuevo campo de investigación.

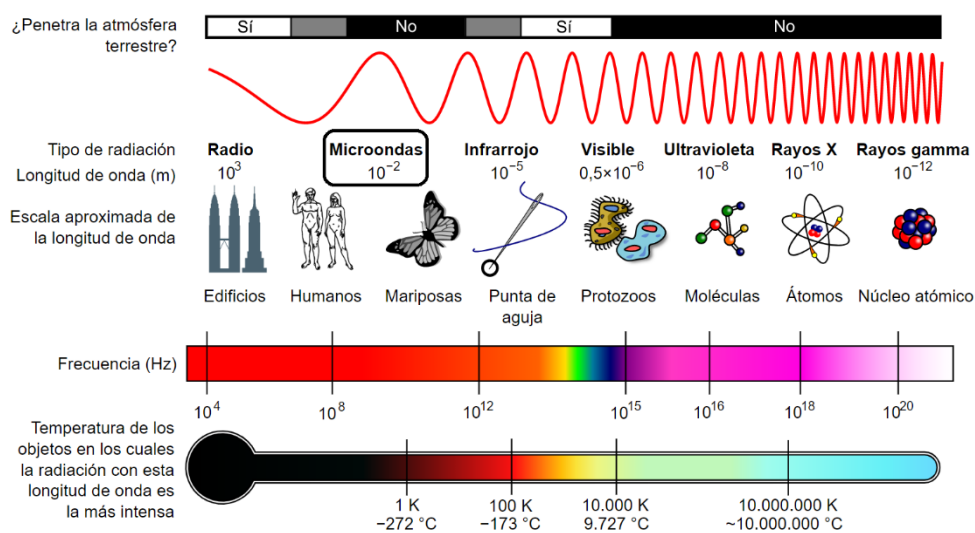


Figura 3. 6. Diagrama del espectro electromagnético

En la sinterización de método convencional, el calor es transmitido mediante conducción, radiación y convección, en donde la superficie del material adquiere temperatura la cual transfiere el calor hacia el interior. En este proceso es necesaria una homogenización en las temperaturas de trabajo con tiempos de estancias con largos tiempos de calentamiento. Por esta razón, la técnica de sinterización por microondas se propone como una interesante alternativa. Por otro lado, en la sinterización por microondas, el material absorbe la energía electromagnética de manera volumétrica y la transforma en calor. Dicho de otro modo, el calor se produce en el interior de la muestra y se distribuye por todo el volumen de esta. Este mecanismo representa una mejora con respecto al método convencional, debido a que fomenta la difusión, necesitando así menores temperaturas de sinterización y optimizando sus propiedades mecánicas y físicas.

Los componentes que se involucran en las ondas microondas son: la radiación electromagnética, amplitud, ángulo de fase y la capacidad de propagarse, es decir, transferir energía de un punto a otro. Estas propiedades gobiernan la interacción de las microondas con los materiales y producir calentamiento en algunos de ellos.

Dependiendo de las propiedades eléctricas y magnéticas del material, su interacción con las microondas se puede clasificar en (Figura 3.7) [21]:

Transparentes: Las microondas penetran y se transmiten a través del material sin que se produzca ninguna transferencia de energía. Son materiales aislantes o con baja pérdida dieléctrica, como el vidrio.

Opacos: Las microondas no penetran el material puesto que se refleja la radiación en su totalidad. Son materiales conductores como los metales, que se consideran en su mayoría opacos a la energía de microondas.

Absorbentes: Las microondas son absorbidas por el material produciéndose un intercambio de energía electromagnética. Es el caso de los materiales dieléctricos, ya que son capaces de absorber la onda electromagnética y transformarla en calor. La cantidad de absorción depende de las propiedades dieléctricas del material.



Figura 3. 7. Interacción de las microondas con los materiales.

También existe un cuarto tipo de interacción conocido como absorción mixta. Este caso particular tiene lugar en materiales mixtos o multifásicos, donde las diferentes fases tienen distintos grados de absorción de microondas. La mayoría de las cerámicas eléctricamente aislantes como la alúmina, el MgO, la sílice y los vidrios son transparentes a las microondas a temperatura ambiente, pero cuando se calientan por encima de una cierta temperatura crítica T_c , comienzan a absorber y a acoplarse más eficazmente con la radiación de microondas.

Otras cerámicas, como el SiC, son capaces de absorber la energía de microondas de forma más eficiente a temperatura ambiente. Por lo tanto, la adición de una segunda fase de absorción de microondas a las cerámicas que se comportan transparentes a temperatura ambiente puede mejorar enormemente la interacción del sistema con las microondas, permitiendo un calentamiento híbrido del material [22].

III.5.2. Mecanismos del calentamiento por microondas

Debido a que los materiales absorbentes son los que se utilizan para la interacción de las microondas ya que en ellos se produce el intercambio de energía electromagnética para luego transformarla en calor, es necesario explicar la interacción de los materiales absorbentes con la radiación de microondas y la transferencia de energía que se produce durante esta interacción [23].

Entre los factores físicos y mecánicos, se menciona los siguientes:

- Rotación bipolar
- Calentamiento resistivo
- Calentamiento electromagnético
- Calentamiento dieléctrico

En función del material a utilizar, la respuesta a la radiación entrante se puede atribuir a un mecanismo o una combinación de varios de ellos.

La rotación bipolar tiene lugar en moléculas polares eléctricamente neutras con cargas eléctricas negativas y positivas separadas, como el agua en un material. Al hacer incidir las microondas, estos dipolos intentan alinearse con la polaridad cambiante del campo eléctrico, de forma que los dipolos rotan en la dirección del incremento de la amplitud. Como resultado de este movimiento, se produce una fricción entre moléculas que conduce el calentamiento instantáneo y uniforme en todo el material [24].

El *calentamiento resistivo* ocurre en conductores o semiconductores con relativamente alta resistividad eléctrica. Estos materiales poseen electrones libres o un alto contenido iónico donde estos reciben suficiente libertad para que se pueda generar corriente.

El *calentamiento electromagnético* tiene lugar en materiales con propiedades magnéticas que son altamente susceptibles a campos electromagnéticos externos, como los inducidos por radiación de microondas. Este tipo de calentamiento se puede describir como rotación de polos magnéticos del material análogo a la rotación de moléculas polares en oscilaciones eléctricas campos.

El *calentamiento dieléctrico*, es una mezcla de rotaciones bipolares y calentamiento resistivo. En la sinterización por microondas de cerámica, este es el mecanismo predominante [25].

III.5.3. Componentes del equipo de microondas

En esta sección se describe la composición de un equipo de tecnología microondas. Este comprende de tres elementos muy importantes [26][27]:

- a. Fuente de *energía electromagnética* a partir de energía eléctrica
- b. *Líneas de transmisión* de ondas microondas
- c. *Cavidad resonante* que es donde tiene lugar la interacción de las microondas con el material

$$\vec{\nabla} * \vec{E} = \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \qquad \vec{\nabla} * \vec{B} = 0 \qquad (3.1)$$

$$\vec{\nabla} * \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \qquad \vec{\nabla} * \vec{D} = \rho \qquad (3.2)$$

Basándose en las ecuaciones de Maxwell (ecuaciones 3.1 y 3.2) se explica el principio teórico de los componentes y fundamentos del campo electromagnético y su variación con el tiempo [28].

E:	Vector de campo eléctrico
<hr/>	
B:	Vector densidad de flujo magnético
<hr/>	
H:	Vector del campo magnético
<hr/>	
D:	Densidad de flujo eléctrico
<hr/>	
J:	Vector de la densidad de corriente
<hr/>	
ρ:	Densidad de carga
<hr/>	

A continuación, se hace una descripción de las partes más importantes que conforman el equipo de microondas:

Magnetron: Esta es la parte más importante de una fuente de microondas. El magnetron transforma la energía eléctrica de la red de baja frecuencia en energía electromagnética de alta frecuencia, es decir, en forma de microondas. Este dispositivo consiste en un cilindro metálico en el que se disponen radialmente una serie de cavidades resonantes que se comunican con una cavidad central mayor, que tiene un filamento de titanio en su eje.

El cilindro actúa como ánodo mientras que el filamento central se comporta como cátodo. El filamento, que está conectado al polo negativo de una fuente de corriente continua, se vuelve incandescente y emite electrones por efecto termiónico. A su vez, el cilindro conectado al polo positivo atrae a los electrones. Toda la instalación se encuentra entre los polos de un potente electroimán [29].

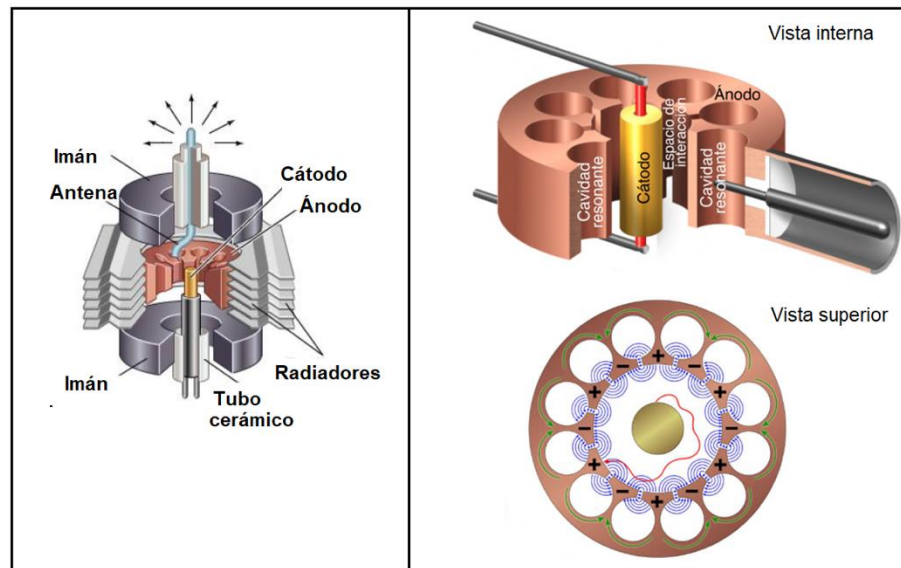


Figura 3. 8. Esquema y vistas interna y superior de magnetrón en el que se muestra los elementos que permiten la generación de microondas.

En la Figura 3. 8, se aprecia la vista interna del magnetrón en el que se observa que toda la carga eléctrica crea un campo electromagnético a su alrededor, todos los electrones se mueven de manera circular en el interior de la cavidad, produciendo así ondas electromagnéticas que se desplazan de manera perpendiculares a su propio desplazamiento y con una frecuencia que depende del tamaño de las cavidades. El control de la potencia generada en el magnetrón se consigue modificando la amplitud de la corriente del cátodo o cambiando la intensidad del campo magnético.

Líneas de transmisión: Este elemento es el responsable de transmitir la radiación de microondas generada en el magnetrón a la cavidad principal. En los sistemas de baja potencia, las líneas de transmisión suelen ser cables coaxiales. Sin embargo, para los sistemas de alta frecuencia, como son las microondas, la pérdida que ocurre en los cables coaxiales es bastante sustancial. Por lo tanto, las guías de onda circular o rectangular son necesarias para una transmisión de onda apropiada [30].

Circulador: Este componente proporciona protección a la fuente de microondas frente a posibles reflexiones de carga no deseadas. El circulador redirige la potencia de microondas que no fue absorbida por el material hacia una carga de agua. Esta carga de agua se calienta evitando que la energía reflejada regrese causando daños a la fuente.

Reflectómetro: Este dispositivo cuantifica la potencia efectiva absorbida por el material a calentar, aportando información acerca de la potencia consumida durante la sinterización de la muestra.

Sintonizador: Este elemento es fijado al equipo de microondas y se emplea para acoplar la radiación incidente de microondas a la cavidad. Se pueden utilizar diferentes tipos de sintonizadores. Por ejemplo, el más simple consiste en un iris que acopla la potencia incidente directamente a la cavidad. Los sintonizadores más complejos son el adaptador de tres manguitos que permite una adaptación dinámica del proceso de acoplamiento a la cavidad.

Cavidad resonante: Es el núcleo del sistema de microondas, donde la radiación electromagnética incidente calienta y sinteriza el material. El diseño de cavidades es una de las partes más críticas de los equipos de microondas para el procesamiento de materiales. La distribución de la temperatura dentro del material, que es calentada por la radiación de microondas, está intrínsecamente ligada a la distribución del campo eléctrico dentro de la cavidad. En el procesamiento de material, se emplean cavidades resonantes con diferentes configuraciones de modo, incluyendo monomodo, multimodo y multimodo con frecuencia variable. Catalá et al. indican que el tamaño de una cavidad resonante monomodo debe ser del orden de una longitud de onda. Adicionalmente, para mantener un modo resonante, estos sistemas requieren una fuente de microondas que permita variaciones de frecuencia o que la cavidad cambie dinámicamente su tamaño para acoplar la frecuencia de las microondas. Generalmente, la distribución del campo electromagnético en este tipo de cavidad es conocida. Con un diseño de cavidad adecuado, el campo de microondas puede ser enfocado a una zona particular donde la muestra de material puede ser sinterizada [31].

Las cavidades multimodo son capaces de mantener varios modos simultáneamente. El diseño de los hornos microondas domésticos se basa en este tipo de cavidades. Cuanto mayor sea el tamaño de la cavidad, mayor será el número de modos de resonancia posibles. Por lo tanto, las cavidades multimodo son más grandes que una longitud de onda, lo que contrasta con el tamaño de los sistemas monomodo. La presencia de diferentes modos de resonancia da lugar a múltiples puntos calientes dentro de la cavidad, resultando en un sobrecalentamiento de ciertas áreas.

Para minimizar estos puntos calientes, el campo electromagnético debe ser uniforme, la cual puede lograrse aumentando el tamaño de la cavidad y moviendo dinámicamente la posición de la muestra, como, por ejemplo, con una placa giratoria o agitadores. Al aumentar el tamaño de la cavidad, el número de modos aumenta y, como consecuencia, los patrones de calentamiento de cada modo comienzan a superponerse y los agitadores o las placas cambian la distribución del campo dentro de la cavidad [31][32].

III.5.4. Calentamiento dieléctrico: aspectos teóricos

García-Baños y Col. hacen un análisis de las propiedades dieléctricas de los materiales en función de la temperatura de calentamiento. En su estudio exponen un análisis interesante en como los materiales al interactuar con la energía microondas, su comportamiento depende de las propiedades dieléctricas y el factor de pérdida que estos tengan [33]. Las propiedades dieléctricas se definen por números complejos.

$$\epsilon_r = \epsilon'_r - j \epsilon''_r \quad (3.3)$$

La ecuación (3.3) expresa la ecuación de la propiedad dieléctrica de un material. Este número complejo está conformado por su parte real y una imaginaria. La parte real (ϵ'_r) es la que representa la constante dieléctrica del material, la cual expresa la habilidad del material para almacenar energía proveniente de una fuente de energía externa. La parte imaginaria ($j \epsilon''_r$) hace referencia al factor de pérdida del material [34][35]. Este factor es de gran importancia en los materiales cerámicos que se utilizan para sinterización por tecnología microondas ya que esta propiedad indica la habilidad de transformar la energía almacenada en energía en forma de calor. En base a este concepto inicial, damos paso a otro parámetro fundamental que analizaremos en este estudio.

La profundidad de penetración (D_p), indica el valor del tamaño de la muestra de un material que puede ser procesado. Esta distancia indica que la densidad de potencia se reduce a $1/e$ de su valor en la superficie del material [36].

$$D_p = \frac{c}{2\pi f \sqrt{2\epsilon' \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right)^2} - 1 \right)}} \quad (3.4)$$

En la ecuación (3.4) se indica la profundidad de penetración, donde c indica el valor de la velocidad de la luz en el espacio y f la frecuencia estándar de 2.45 GHz.

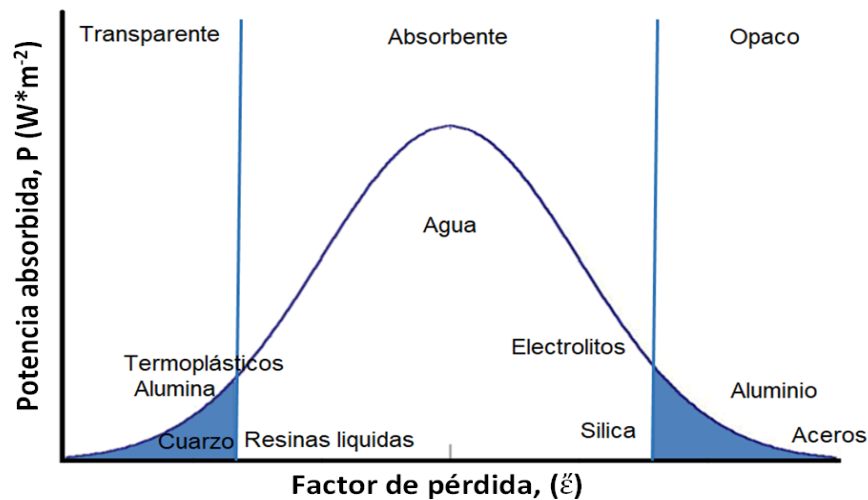


Figura 3. 9. Relación de factor de pérdida en función de la potencia absorbida en de algunos materiales a temperatura ambiente.

Tal y como indica Presenda en su tesis que “las pérdidas ϵ' y ϵ'' ”, dependen de la temperatura y la frecuencia del campo (Figura 3.9) [37]. En bajas frecuencias, toda la energía de microondas es absorbida por el movimiento giratorio del dipolo y ϵ' alcanza un máximo, sin embargo, no hay colisiones porque el desplazamiento es muy lento. A altas frecuencias, el material no tiene suficiente tiempo para responder al campo eléctrico oscilante, por lo tanto, ϵ' alcanza un mínimo. La pérdida de energía causada por las colisiones está representada por ϵ'' . La clave está en encontrar una frecuencia para cada material a la que la absorción de energía (ϵ'), así como las pérdidas de energía (ϵ'') sean altas [37].

Tal y como se observa en la Figura 3. 10, el comportamiento del calentamiento dieléctrico se basa en un cuerpo fundamental, una partícula de grano en su estado neutro contiene moléculas polarizadas distribuidas en posiciones aleatorias.

Estas las moléculas se pueden reorientar fácilmente por el efecto de un campo eléctrico externo, como se muestra a continuación.

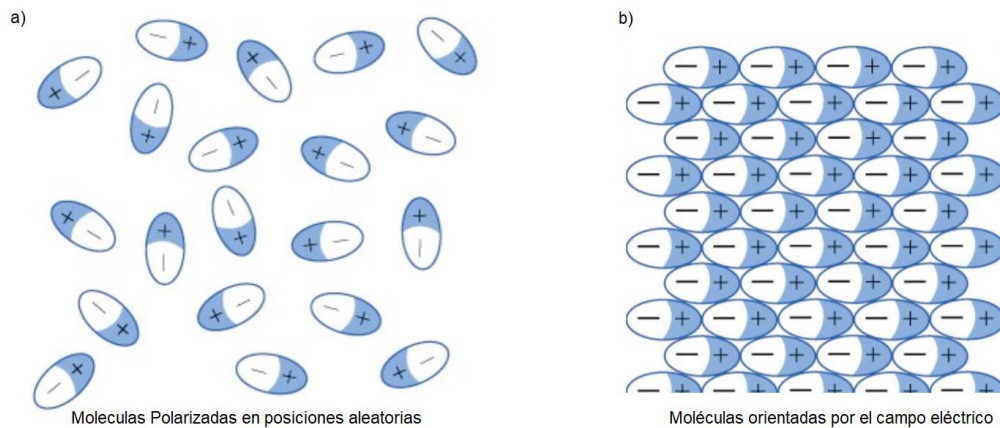


Figura 3. 10. Representación de las moléculas polarizadas orientadas, en función de ausencia o influencia de campo eléctrico.

III.5.4.1. Calentamiento híbrido: calentamiento bidireccional

Un punto importante que se debe tener en cuenta con la sinterización por microondas es la capacidad de absorción y calentamiento inicial de la radiación de microondas en los materiales. La mayor parte del procesamiento se realiza a una frecuencia relativamente baja de 2,45 GHz, lo que hace que el calentamiento inicial del material muy difícil de controlar. Otra consideración importante es la inestabilidad térmica de los materiales debido a los cambios en sus propiedades, como su constante dieléctrica, ϵ' . Variaciones en las propiedades dieléctricas como una función de la temperatura puede traducirse en un mal control de la temperatura y sobrecalentamiento de la muestra.

Lorena Gil hace mención en su tesis sobre el aumento abrupto de las cerámicas en la pérdida de energía (ϵ'') al incrementarse la temperatura. “La temperatura a la que cambian las propiedades dieléctricas se conoce como temperatura crítica, T_c . Por debajo de T_c , a una frecuencia dada, la mayoría de las cerámicas son poco absorbentes de microondas y se comportan como materiales transparentes. Es por ello, que necesitan ser calentados por una fuente externa.

No se ha encontrado ninguna relación matemática que relacione la temperatura con las propiedades fundamentales del material, por lo que los valores de T_c deben medirse experimentalmente. Este T_c puede plantear algunos problemas cuando se procesan muestras complejas y de gran tamaño. A menos que sea calentado uniformemente por una fuente externa, se pueden desarrollar puntos calientes localizados en el material. Estos puntos comienzan a absorber la radiación de microondas antes que el resto del material. Este fenómeno es conocido como fuga térmica. Como consecuencia, las muestras pueden llegar a fracturarse y/o curvarse. La fuga térmica puede limitarse utilizando un calentamiento externo uniforme y un campo de microondas homogéneo” [38].

Una propuesta como método alternativo consiste en un calentamiento híbrido, el cual combina el calentamiento directo por microondas con la transferencia de calor procedente de otro material que rodea al espécimen a ser sinterizado. Este sistema es un ejemplo de calentamiento de absorción mixta, con una alta pérdida dieléctrica tanto a baja como a alta temperatura [39].

Se propone el uso de un material susceptible, debido a que este absorbe las microondas con mayores pérdidas dieléctricas a temperatura ambiente. Por el contrario, el material con menores pérdidas a temperatura ambiente propaga las microondas sin absorberlas. De este modo, el calor y la energía se transfieren del material absorbente al material transparente mediante mecanismos convencionales de transferencia de calor. Una vez que el material se ha calentado lo suficiente superando su T_c , cambiando sus propiedades dieléctricas e induciendo altas pérdidas dieléctricas, es capaz de absorber la energía de microondas y calentarse por sí mismo. Esta acción combinada es conocida como calentamiento híbrido por microondas y puede emplearse para la sinterización rápida de polvos compactados. En este caso particular, la dirección del flujo de calor en el espécimen a ser sinterizado ocurre en dos direcciones: de la superficie al núcleo debido al efecto del susceptible y del núcleo a la superficie una vez que es capaz de absorber la radiación de microondas [40].

III.6 Sinterización campo eléctrico pulsado: Spark Plasma Sintering (SPS)

Esta técnica consiste en el procesamiento de polvos mediante campo eléctrico o sinterización por descarga de plasma (del inglés, Spark Plasma Sintering, SPS). La sinterización se puede llevar a cabo en un amplio margen de temperaturas y presiones, controlado por la corriente durante el proceso. La técnica SPS ha evolucionado como un método de consolidación por sinterización para la fabricación de nuevos materiales, que son difíciles de fabricar por medio de técnicas convencionales. Esta sinterización por presión asistida permite temperaturas y tiempos de sinterización más bajos, lo que hace que sea una técnica efectiva para la obtención de compuestos nano cristalinos totalmente densos. El proceso SPS presenta algunas ventajas en comparación con otras técnicas: *Alta termoeficiencia*, determinada por la forma y velocidad de calentamiento; *calentamiento espontáneo*, principalmente debido a la alta potencia de pulso fuente; *purificación de la superficie de la partícula*, como un sistema eléctrico suficientemente fuerte el campo se produce en los pequeños espacios de las partículas para hacer los electrones, cationes y aniones para golpear la superficie de la partícula opuesta y purificar su superficie y *sinterización rápida a bajas temperaturas* [41].

La descarga de pulsos de corriente continua puede generar chispas de plasma, presión por impacto de las chispas, calentamiento por efecto Joule, y un efecto de difusión de campo eléctrico (Figura 3.11) [42]. En este método, el pulso eléctrico aplicado al polvo mientras se ejerce presión uniaxial en vacío, produce un aumento de la difusión superficial de los polvos y junto con la presión aplicada y el alto ritmo de calentamiento, posibilita la consolidación rápida de los polvos con una densidad muy próxima a la teórica y manteniendo un tamaño de grano similar al de los polvos nano/micrométricos de partida.

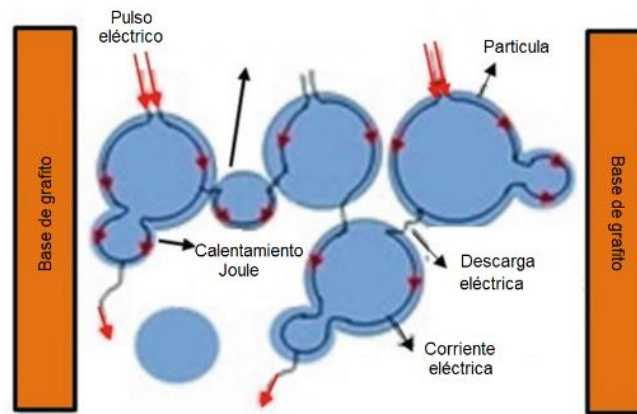


Figura 3. 11. Esquema de funcionamiento de SPS.

III.6.1. Funcionamiento del SPS

La sinterización por SPS se realiza utilizando un molde de grafito donde se coloca el material en polvo y se calienta por el paso de una corriente eléctrica. El tiempo de estancia, la velocidad de las rampas, la duración de los pulsos y su magnitud y el voltaje se pueden modificar para controlar la temperatura durante el ciclo de sinterización. Los cambios en la temperatura, la potencia del pulso (voltaje y/o corriente), el desplazamiento del pistón durante la sinterización y la velocidad de sinterización se monitorizan in situ durante el proceso. El polvo inicial se introduce en el interior de un molde de grafito y se prensa uniáxialmente en frío a unos 10-30 MPa, posteriormente, se introduce en el equipo de SPS para proceder a su densificación de los nanomateriales [43].

Los parámetros típicos del procesamiento mediante SPS incluyen: (a) presiones aplicadas entre 50 y 100 MPa (para un molde de grafito, ya que la presión aplicada va a depender del material del molde utilizado), (b) rampas de calentamiento de hasta 600 °C/min, (c) duración de los pulsos de ~10 ms con ciclos de encendido y apagado de 2-5 ms, y (d) parámetros máximos de pulso de 10000 A y 10 V [44].

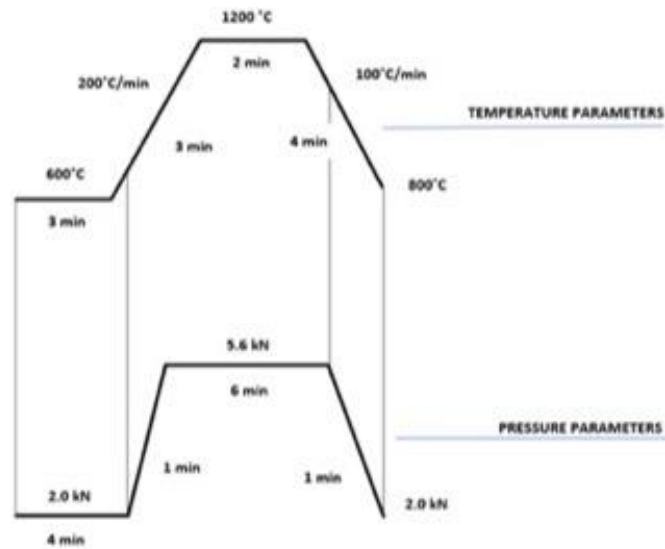


Figura 3. 12. Parámetros de funcionamiento de temperatura y presión para rampas de calentamiento del proceso por SPS.

Borrell et al. explica “que la presión es una de las variables más importantes en la sinterización por Spark Plasma Sintering, ya que la aplicación de una presión favorece una rápida densificación del material. En el caso particular, por ejemplo, de la alúmina, se puede conseguir un material completamente denso ($\rho \approx 99,9\%$) a temperaturas sensiblemente inferiores que las empleadas en la sinterización convencional y con un tiempo de estancia del orden de pocos minutos. Además, si se aplica una presión mayor, la temperatura de densificación del material se reduce aún más”.

El incremento de la presión aplicada puede hacer que cada partícula se rodee de muchas más partículas, aumentando el contacto entre ellas y favoreciendo los mecanismos de difusión. Además, la aplicación de una presión permite la ruptura de posibles aglomerados consiguiendo con ello un mejor empaquetamiento del material y, por lo tanto, un aumento en la velocidad de sinterización (Figura 3.13) [45].

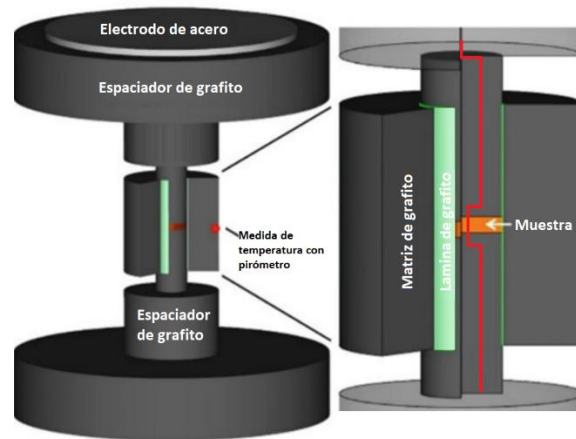


Figura 3. 13. Esquema de funcionamiento de SPS.

La presión aplicada tiene dos papeles distintos; por una parte, tiene un papel mecánico en el empaquetamiento del cuerpo en verde y, por otra, un papel intrínseco en la sinterización. Mecánicamente la presión tiene un efecto sobre la reorganización de las partículas y la ruptura de los aglomerados, particularmente en el caso de materiales nanométricos. El efecto intrínseco de la presión está asociado con la fuerza motriz para la densificación como se expresa en la ecuación (3.5).

$$\frac{\partial \rho}{(1-\rho)} \partial t = B \left(g \frac{\gamma}{x} + P \right) \quad (3.5)$$

Dónde:

ρ : densidad

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

g: constante geométrica

γ : energía superficial

x: tamaño partícula

t: tiempo

P: presión externa aplicada

Para la sinterización óptima de un material nanoestructurado hay que buscar una “ventana cinética”, que se puede definir como un intervalo de temperaturas en el cual el proceso de densificación está separado, cinéticamente hablando, del proceso de crecimiento de grano, es decir, con dicha ventana se permite definir un intervalo de temperaturas dentro del cual se puedan conseguir compactos densos con tamaños de grano muy similares a los del polvo de partida. La característica esencial es su excelente eficiencia térmica, que produce un calentamiento uniforme y velocidades de calentamiento muy elevadas, del orden de cientos de grados por minuto.

Pero esta técnica también presenta sus limitaciones, como son: el poder sinterizar formas complejas, la medición de la temperatura real, en piezas grandes se da un gradiente de temperatura que impide una sinterización homogénea y la capacidad de producción (de momento) es limitada.

III.7. Técnicas y métodos experimentales

III.7.1. Introducción

A continuación, se presentan los equipos y procesos de sinterización convencional y no convencional a los que se han sometido los materiales. A su vez se mencionan las técnicas utilizadas para determinar las propiedades físicas, fases y características de los materiales. Difracción de rayos X, espectroscopia Raman, deposición atómica por capas (ALD), tratamiento de superficie por plasma. Finalmente, se describe los métodos utilizados para la caracterización de las propiedades mecánicas y microestructurales de los materiales hasta concluir con los ensayos de análisis de degradación hidrotermal (LTD), coeficiente de expansión térmica (CET), y un análisis de las propiedades dieléctricas.

III.7.2. Técnicas de sinterización

III.7.2.1. Horno convencional

En el grupo de investigación se ha utilizado un horno eléctrico (Carbolite Gero, HTF 1800) para la sinterización de las muestras por el método convencional (HC), en la cual se colocaron las muestras durante un tiempo de estancia de entre 2 y 6 horas en condiciones atmosféricas a dos temperaturas diferentes: 1400 y 1500 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Estas condiciones fueron estipuladas en base a las investigaciones previas realizadas por el grupo de investigación. En este equipo también fue posible el revelado de las muestras para el análisis de microestructuras, en la cual la muestra es sometida a una temperatura 100 °C menos de su temperatura de sinterización con un tiempo de estancia de 30 minutos, con el fin de poder exponer el límite de grano de la microestructura sin afectar al material (Figura 3.14).



Figura 3. 14. Horno eléctrico (Carbolite Gero, HTF 1800). ITM-UPV.

III.7.2.2. Horno microondas

En la Figura 3.15 se muestra el esquema del equipo de microondas de 2.45 GHz, el cual ha sido diseñado y fabricado por el Instituto ITACA-UPV (Instituto de Aplicaciones de las Tecnologías de la Información y de las Comunicaciones Avanzadas) y el Instituto de Tecnología de Materiales (ITM-UPV), mediante varios proyectos de colaboración entre ambos institutos. Consiste en un horno microondas de cavidad circular mono-modo, que opera en modo TE₁₁₁. La cavidad tiene dos aperturas de 12 mm de diámetro, una situada en la parte superior y otra en el lateral. Por la apertura superior se introduce el tubo de cuarzo que contiene la muestra a sinterizar, esta apertura superior permite adaptar un pirómetro para medir la temperatura de la superficie de la muestra en todo momento. La posición y las dimensiones de las aperturas han sido diseñadas garantizando que no hubiera fugas de radiación de microondas al exterior.

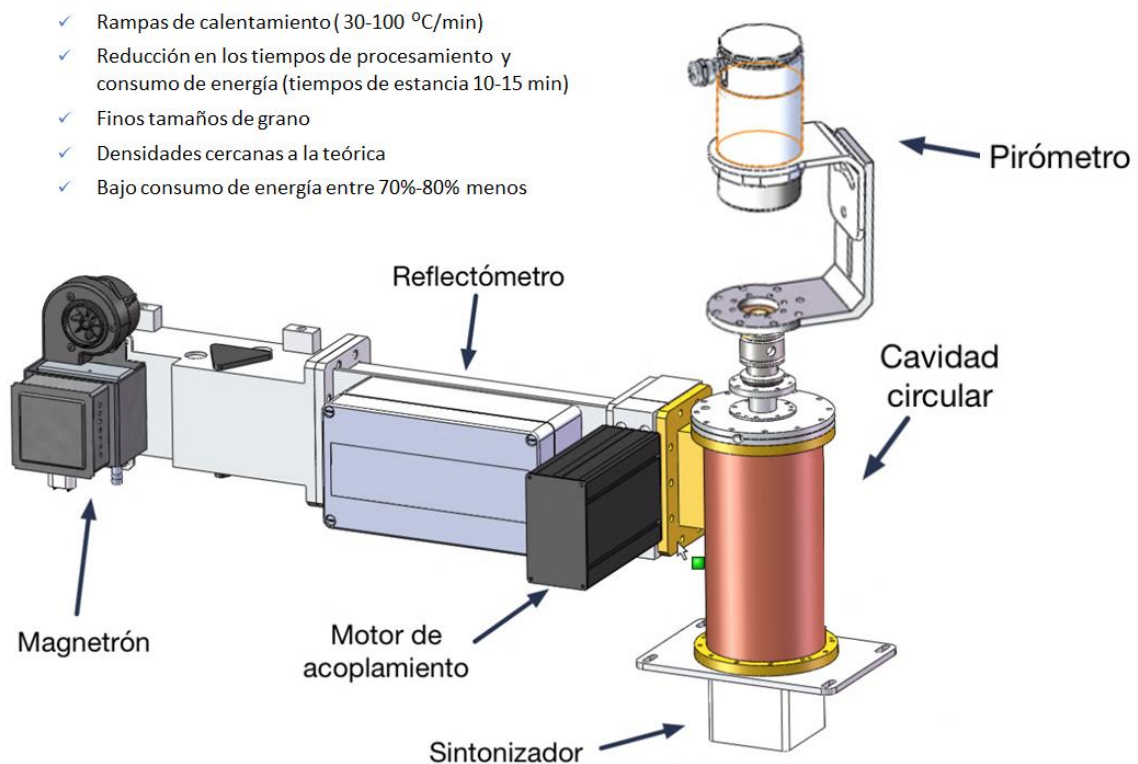


Figura 3. 15. Diseño 3D de Equipo de microondas de 2.45 GHz.

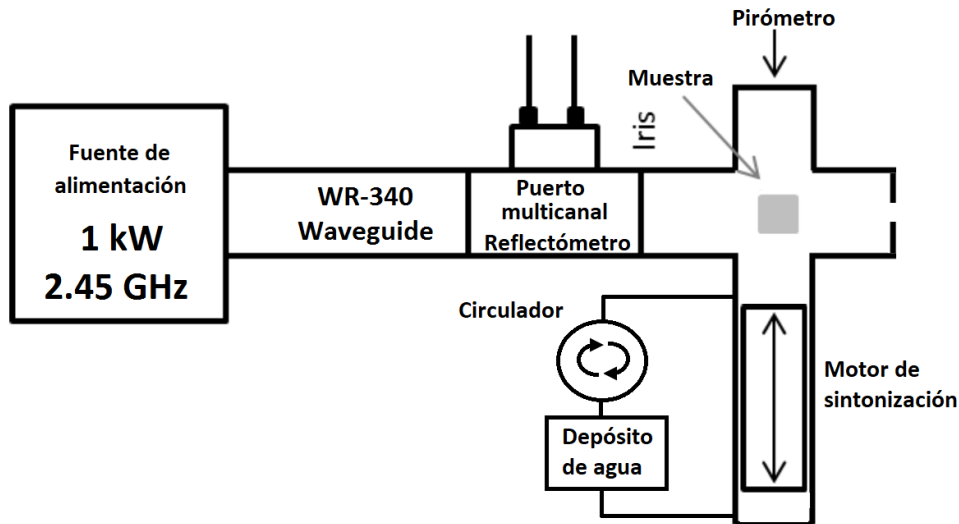


Figura 3. 16. Esquema de un sistema de microondas con cavidad circular.

Los elementos básicos de funcionamiento se describen en los siguientes puntos (Figura 3.16):

- **Fuente:** Energía de microondas variable se establece entre 400 y 800 W a una frecuencia de 2.45 GHz. Esta fuente se puede controlar de forma remota para ajustarse a las características del material a sinterizar.
- **Circulador:** Este componente proporciona protección a la fuente de microondas frente a posibles reflexiones de carga no deseadas. El circulador redirige la potencia de microondas que no fue absorbida por el material hacia una carga de agua. Esta carga de agua se calienta evitando que la energía reflejada regrese causando daños a la fuente.
- **Reflectómetro:** Este dispositivo consiste en 6 puertos que son empleados para medir la potencia incidente y reflejada en la cavidad de la muestra. De esta manera se puede obtener una lectura fiable de la potencia consumida para la sinterización.
- **Iris:** Este componente óptico se utiliza para acoplar la potencia de microondas a la cavidad.
- **Cavidad circular:** La cavidad está diseñado de tal manera que se evitan las fugas de microondas. La muestra se introduce en un tubo de cuarzo transparente a microondas a través de una inserción orificio ubicado en la parte superior de la cavidad.

- **Pirómetro:** Este componente permite mediciones de temperatura remotas y está ubicado en la parte superior de la cavidad.
- **Motor de sintonización:** Este elemento controla las dimensiones de la cavidad en orden para optimizar el consumo de energía de microondas. Está controlado de forma remota por un cortocircuito variable ubicado dentro de la cavidad y se modifican las dimensiones dinámicamente.

En la Figura 3.17, se puede observar un equipo experimental de microondas que está ubicado en el laboratorio de investigación del Grupo.

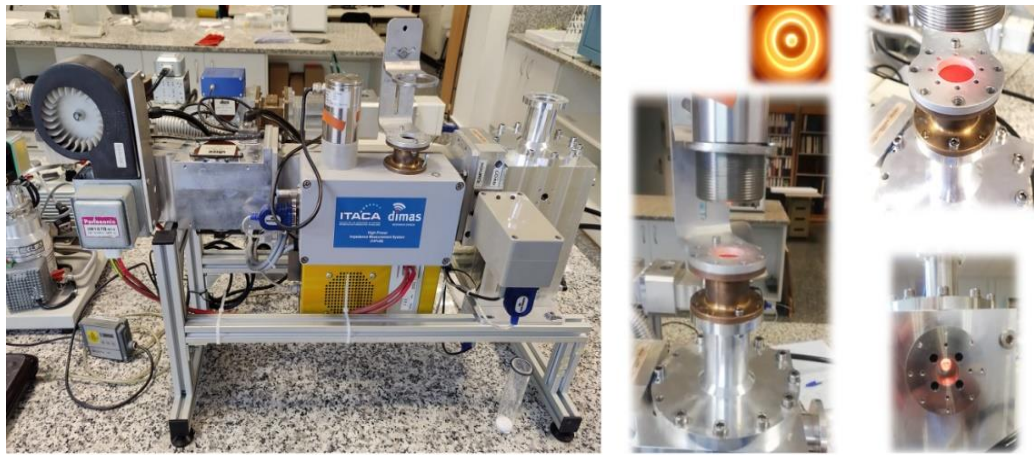


Figura 3. 17. Equipo experimental de horno microondas.

III.7.2.3. Medida de temperatura

En la sinterización convencional, las lecturas de temperatura se obtienen a través de termopares situados en el interior del horno. Sin embargo, esto no es posible en la sinterización por microondas ya que la introducción de otros dispositivos dentro de la cavidad puede interferir con el proceso. Dado que el calentamiento que tiene lugar en la sinterización por microondas es volumétrico y la radiación es absorbida y convertida en calor desde el interior del material, la temperatura de la muestra y del horno nunca es la misma.

Para determinar la temperatura de la muestra y controlar las velocidades de calentamiento durante la sinterización por microondas, se ha empleado un pirómetro para proporcionar lecturas de temperatura en tiempo real.



Figura 3. 18. CT láser G5H de Optris.

El pirómetro utilizado para la prueba de emisividad y la medición de temperatura es un CT láser G5H de Optris (Figura 3.18), con un rango de temperatura comprendido entre 250 y 1650 °C. Las recomendaciones según el fabricante para la calibración del equipo se describen a continuación [46]:

Con ayuda de un termopar se mide la temperatura simultáneamente con un pirómetro y el termopar. De modo que la emisividad se adapta hasta conseguir que ambas lecturas de temperatura se igualen. Con una emisividad de referencia: Utilizando un objeto diferente con una emisividad conocida. Debido a que las características de los materiales varían en presencia de microondas, se ha seleccionado el primer método para la calibración del pirómetro.

Se ha utilizado un horno Thermolyne previamente calibrado con una apertura en la parte superior para facilitar la medida con el pirómetro (Figura 3.19). Esto permite una lectura confiable de la temperatura y, al mismo tiempo, mantener la estabilidad térmica en el interior del horno, ya que no es necesario abrirlo durante el ensayo.

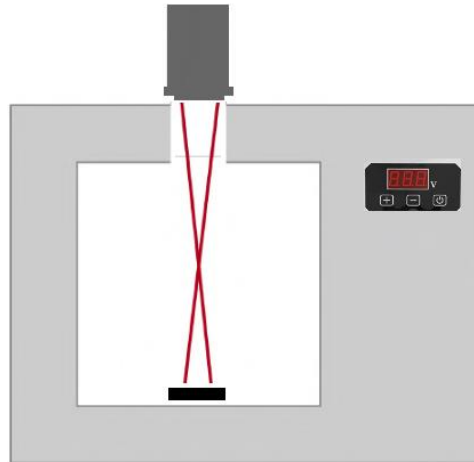


Figura 3. 19. Esquema del montaje para la calibración del pirómetro y medida de emisividad.

La muestra se coloca dentro del horno de modo que el láser pueda caer directamente sobre el centro de la superficie (Figura 3.20). En el caso de que las lecturas de temperatura del pirómetro sean diferentes a las del termopar, el valor de emisividad del pirómetro se ajusta hasta que las ambas lecturas de temperatura sean exactamente iguales.



Figura 3. 20. Montaje de muestra en horno con verificación de posición mediante laser de pirómetro.

III.7.2.4. Difracción de rayos X

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de alta energía con longitudes de onda cortas del tamaño de los espacios interatómicos en sólidos que proporciona información sobre el espacio, la disposición de átomos en un material (Figura 3.21). Cuando un haz de rayos X interactúa con una pieza sólida el haz se dispersa en todas las direcciones debido a los electrones asociados a los átomos o iones que la radiación encuentra en su camino. Sin embargo, la parte no dispersa del rayo puede inducir el fenómeno de difracción de rayos X, que ocurre cuando los átomos se disponen con una periodicidad característica a lo largo de un eje cristalográfico y sus espacios interatómicos satisfacen las condiciones de la longitud de onda de los rayos X con el ángulo de incidencia del haz [47].

Las condiciones geométricas que satisfacen el fenómeno de difracción de rayos X al estudiar las estructuras cristalinas es análogo al reflejo de la luz que se produce en un espejo plano. Las condiciones para que un conjunto de planos paralelos, separados por una distancia d , difracten un haz de rayos X incidente se conoce como ley de Bragg y se da por la siguiente relación:

$$2d \operatorname{seno}(\theta) = n \lambda \quad (3.6)$$

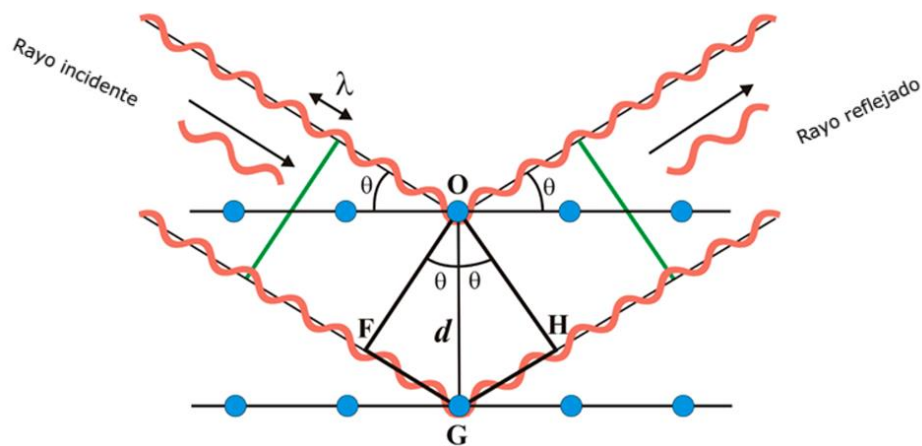


Figura 3. 21 Interacción del haz de rayos X con los átomos de un sólido con un ángulo incidente θ .

Los polvos y las muestras se han medido con un difractómetro BRUKER D8 Avance A25. El difractograma registrado abarca el rango $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$, con un paso de 2θ de 0.03° , y un tiempo de medición por paso de 0.02 s, a efectos de identificación de fase. La fuente de radiación empleada consiste en un Cu-K α de menos de 40 kV y 30 mA. El detector de energía dispersiva es un LYNXEYE que permite tanto lineal como puntuales mediciones.

III.7.2.5. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se basa en el principio de la dispersión inelástica de la luz por un sólido. Cuando la luz monocromática interactúa con la muestra, la mayoría de los fotones se dispersan elásticamente y, como consecuencia, a la misma frecuencia de los fotones incidentes, en lo que se conoce como dispersión de Rayleigh. Sin embargo, una pequeña fracción de los fotones es dispersada en diferentes frecuencias. El cambio de frecuencia es característico de cada material e independiente de la frecuencia de la luz incidente. La diferencia entre la frecuencia de los fotones incidentes y los fotones dispersos inelásticamente debe coincidir con la frecuencia de cualquiera de los modos de vibración o rotación del material a analizar [48].

Para este estudio, se ha empleado una configuración de micro-Raman. Esta configuración es muy útil porque consiste en la combinación de un espectrómetro Raman con un microscopio óptico, lo que permite obtener espectros en regiones muy pequeñas ($< 1 \mu\text{m}$). El equipo utilizado es un Horiba-MTB Xplora junto con un detector de dispositivo de acoplamiento de carga multicanal (CCD) con refrigeración por efecto Peltier [49][50]. Los ensayos se han realizado utilizando el láser (verde) de 532 nm de longitud de onda. El registro de los espectros Raman están comprendidos entre 100 y 800 cm^{-1} . Además, el espectrómetro ha sido calibrado con un material de sílice estándar para controlar el desplazamiento de los espectrogramas Raman.

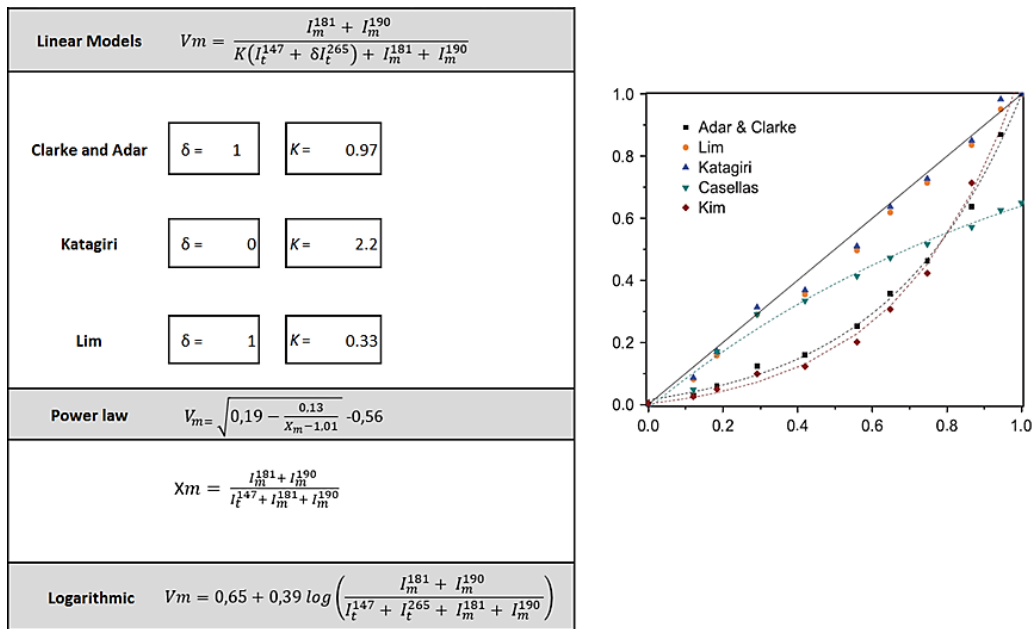


Figura 3. 22. Modelos propuestos para la cuantificación de fase monoclinica por espectroscopia Raman.

$$V_m = \frac{(I_m^{(181)} + I_m^{(190)})}{0.33 (I_t^{(147)} + I_t^{(265)}) + (I_m^{(181)} + I_m^{(190)})} \quad (3.7)$$

Como se muestra en la Figura 3. 22, hay muchas propuestas para modelos de cuantificación de fase monoclinica utilizando espectroscopia Raman. Sin embargo, el modelo lineal de Lim et al. es el más utilizado, donde se representa la fase monoclinica en fracción del volumen en la ecuación (2). Autores como Muñoz-Tabares y Anglada quienes hacen uso de esta ecuación, indican que ofrece valores de error absoluto muy bajos en comparación con los otros modelos existentes para la cuantificación de la fase monoclinica de circonio. Mediante el uso del programa Origin 9, se ha utilizado la opción de análisis de picos para identificar los valores de intensidad mediante el cálculo por curva de distribución lorenzana [51][52].

III.7.2.6. Densidad aparente

La densidad de un material después de la sinterización se puede determinar mediante diferentes metodologías: mediante el uso de un picnómetro de helio o hidrógeno o haciendo uso del método de Arquímedes. Es más, se puede hablar de diferentes términos de densidad como teórica, aparente, y densidad global. La densidad teórica hace referencia a la densidad de un cuerpo perfectamente sólido y sin presencia de porosidad. La densidad aparente de un sólido es la relación de su masa seca dividida por el volumen aparente, que es la suma del volumen sólido y el volumen de los poros cerrados, y siempre se expresa con respecto a otra sustancia, generalmente agua, lo que resulta en una propiedad adimensional.

La porosidad tiene un papel importante en la densidad aparente del material, ya que los poros son cavidades vacías o canales que constituyen el espacio vacío dentro de un cuerpo sólido consolidado. La Figura 3.23 muestra una representación de diferentes tipos de los poros presentes en los materiales.

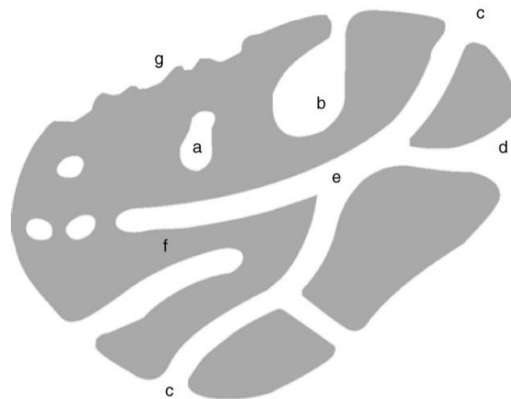


Figura 3. 23. Diferentes tipos de poros dentro de un material sólido. (a:poros cerrados o totalmente aislados; b, c, d, e y f:poros abiertos conectados a la superficie; b y f:conectados solo en un lado; e:canalizado porosidad conectada en ambos lados; g:generalmente rugosidad, pero se puede considerar como porosidad cuando la profundidad de las irregularidades es mayor que el ancho) [53].

Para comparar la densificación de las muestras sinterizadas en este estudio, la densidad aparente ha sido determinada mediante el método de Arquímedes, siguiendo ASTM-C-373 estándar [54]. Este método consiste en medir el peso seco, D , de la probeta y el peso sumergido, S , en un líquido, que en este caso es agua con una densidad $\rho_{\text{agua}} = 1 \text{ g/cm}^3$ a temperatura ambiente, y utilizando la siguiente relación para obtener la densidad aparente, ρ_{aparente} de la muestra:

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{D}{D - S} * \rho_{\text{agua}} \quad (3.8)$$

Para simplificar la comparación de densificación entre las muestras, los valores de la densidad después de la sinterización se expresan en términos de densidad relativa, $\rho \%$, la cual, es la relación de la densidad aparente, ρ_{aparente} , y a densidad teórica, $\rho_{\text{teórica}}$.

$$\rho\% = \frac{\rho_{\text{aparente}}}{\rho_{\text{teórica}}} * 100 \quad (3.9)$$

III.7.2.7. Propiedades mecánicas

Para la caracterización mecánica de los materiales de esta investigación, las muestras han sido pulidas con una pasta de diamante de $1 \mu\text{m}$. Las propiedades mecánicas se han evaluado a micro y nano escalas. La tenacidad a la fractura (K_{IC}) se ha determinado mediante técnica de microindentación, mientras que la nanodureza, (H_{nano}), y el módulo de Young (E), se miden mediante la técnica de nanoindentación.

III.7.2.8. Tenacidad a la Fractura (K_{IC})

Los cerámicos son materiales muy frágiles, por esta razón se hace uso de la medida de tenacidad a la fractura para medir el rendimiento de los componentes estructurales. Esta se define como la resistencia de un material a la propagación de grietas. En la bibliografía podemos encontrar una base teórica de la mecánica de la fractura y las diferentes metodologías destinadas a determinar un valor aproximado para los diferentes materiales utilizados en esta investigación [55–59]. La tenacidad a fractura depende de varios factores; entre estos, la temperatura, la velocidad de deformación y la microestructura. Comúnmente es expresada como el factor de intensidad de la tensión crítica en un sistema de carga de modo I (tensión de tracción), K_{IC} .

La determinación de K_{IC} de las muestras sinterizadas se ha realizado mediante el método tradicional de indentación por fractura. Esta técnica consiste en determinar directamente el valor de K_{IC} a partir de la longitud de las grietas inducidas intencionadamente en un ensayo de microindentación. Se basa en métodos de prueba estandarizados regulados por C 1327-9963 de la ASTM [60].

La indentación de fractura se realiza presionando una punta de diamante sobre el material a analizar. Una huella residual característica de los procesos de deformación irreversible se deja en la superficie de la muestra (Figura 3. 24). Sin embargo, en este caso, las grietas emergen de las esquinas de la huella de indentación debido a las tensiones residuales hasta que se alcanza un equilibrio. Este método relaciona la longitud de las grietas con la resistencia a la fractura del material cuando se aplica una carga P (Figura 3.24).

Para el análisis de microindentación, se hace uso del indentador HMV-20 del proveedor Shimadzu. Las huellas generadas son analizadas mediante el uso del microscopio óptico NIKON H550L, observando así las grietas de manera detallada que se generan en las cuatro direcciones. Por último, la longitud de las grietas ha sido medida a partir de las imágenes del microscopio con el software de análisis Image Pro-Plus.

Para el análisis de la grieta se hace uso de la fórmula de experimental de Evans, la cual se puede visualizar en la siguiente expresión [61]:

$$K_{IC} = 0.16 \left(\frac{c}{a} \right)^{-1.5} \cdot H_V \cdot a^{0.5} \quad (3.10)$$

En donde H_V es la dureza de Vickers, a (m) es la mitad de la longitud de la huella Vickers y c (m) es la mitad de la longitud de las grietas generadas tras la indentación.

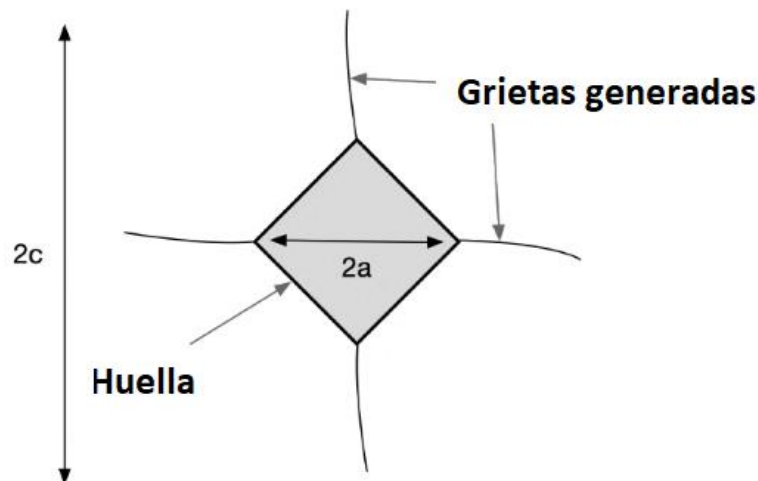


Figura 3. 24. Esquema que indica los parámetros de longitud de la fractura necesarios para determinar K_{Ic} por el método de microindentación.

III.7.2.9. Nanoindentación

El equipo utilizado para llevar a cabo los ensayos de nanoindentador fue el Agilent Tech G-200, en el que se hizo uso de una punta Berkovich, el indentador se ha calibrado con una muestra de sílice. La rigidez de contacto, S , ha sido determinada por la técnica de Medición Continua de la Rigidez (CSM), que permite el cálculo de nanodureza, h_{maxima} , y módulo de Young, E , en función de la profundidad, h . La amplitud de oscilación ha sido programada a 2 nm con una frecuencia de 45 Hz (Figura 3.25).

Lorena Gil menciona en su tesis como el grupo de investigación del ITM cuenta con un equipo de nanoindentación, la cual se identifica como una técnica de indentación instrumentada (IIT) que trabaja dentro del rango de 10^2 y 10^{-5} g. Este se utiliza para el cálculo de los datos de la dureza y el módulo de Young de los materiales a escalas nanométricas. La principal característica de la indentación instrumentada es que te permite obtener las propiedades mecánicas sin necesidad de observar la huella de indentación después del ensayo, con lo que las mediciones son respuestas son a tiempo real. El principio básico de esta técnica se basa en el cálculo de $h_{\text{nanométrico}}$ y E a partir del registro de las curvas de prueba de carga y descarga (curvas P-h) y la profundidad máxima de indentación, h (máximo y nanométrico). La resolución de la carga registrada, P y profundidad de indentación es bastante alta, alcanzando una magnitud tan baja como la del rango de angstrom [62][63].

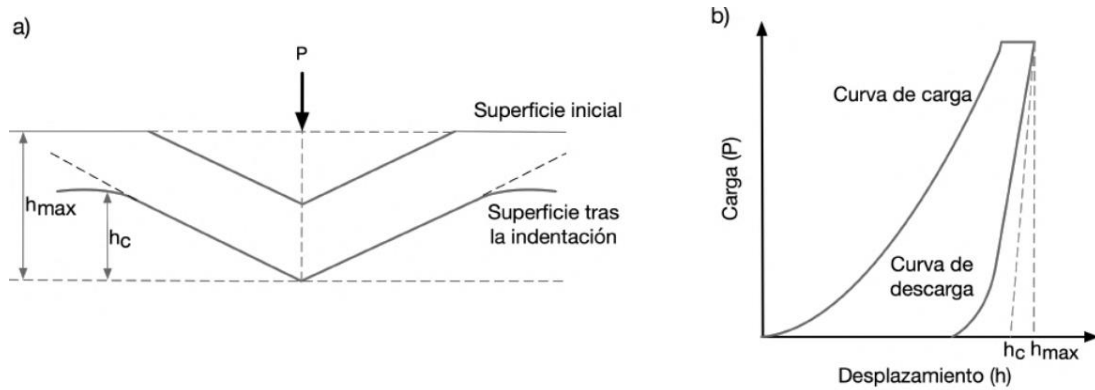


Figura 3. 25. a) Parámetros principales de un ensayo de nanoindentación durante la carga y descarga. b) Curva típica de carga y desplazamiento obtenida a partir de una curva de nanoindentación.

En base a la curva P - h y aplicando el método de Oliver y Pharr[64], el valor de la dureza, $h_{nanométrico}$, puede calcularse según la siguiente expresión:

$$h_{nanometrico} = \frac{P_{maxima}}{A(h_c)} \quad (3.11)$$

En donde la expresión $A(h_c)$ es la superficie de contacto entre el indentador y el material al alcanzar P_{maxima} .

El módulo Young se calcula a partir de la rigidez de contacto medida durante la etapa inicial de descarga y aplicando la relación determinada por Sneddon [65] para la indentación de un sólido elástico semi-infinito:

$$E = \frac{1}{\beta} * \frac{\sqrt{\pi}}{2} * \frac{s}{\sqrt{A(h_c)}} \quad (3.12)$$

dónde β es una constante que depende de la geometría del indentador (para la punta de Berkovich, el valor es 1,034); y E es el módulo de Young obtenido en el ensayo de nanoindentación.

A continuación, se enumeran las partes principales de un equipo de nanoindentación:

- ✓ Una mesa porta-muestras motorizada para el posicionamiento de la muestra.
- ✓ Un cabezal electromagnético de carga.
- ✓ Transductores de carga y desplazamiento capacitivos de alta resolución.
- ✓ Algunos cabezales llevan incorporados transductores de fuerza lateral para determinar la fuerza de rozamiento en ensayos de rayado.
- ✓ La punta del indentador que puede ser de diferentes geometrías. En este trabajo se ha utilizado la punta de Berkovich.
- ✓ Algunos equipos están dotados de un objetivo óptico para el posicionamiento de la muestra.
- ✓ Además, los nanoindentadores suelen instalarse sobre mesas anti vibratorias y en cajas de aislamiento térmico.

III.7.2.10. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

Para un análisis sobre la microestructura de los materiales se hace uso de la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM, siglas en inglés) es una técnica experimental ampliamente utilizada para caracterizar todo tipo de materiales, ya sean orgánicos o inorgánicos, mediante un haz de electrones focalizado que escanea la superficie de la muestra a analizar. La morfología de la microestructura del material se revela con una resolución extremadamente alta en el orden de los nanómetros (Figura 3.27).

También se pueden realizar microanálisis elementales. Este tipo de microscopio se diferencia fundamentalmente de los microscopios ópticos en los principios operativos subyacentes porque se emplea un haz de electrones en lugar de un haz de luz para crear una imagen ampliada del material.

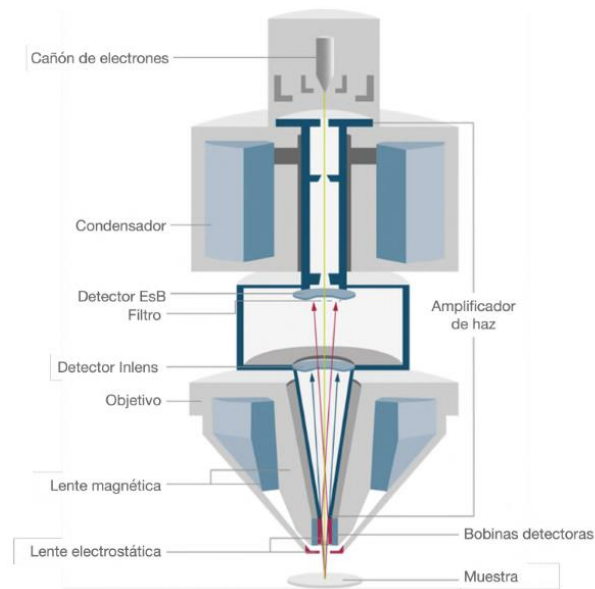


Figura 3. 26. Esquema Sistema GEMINI® FESEM Technology [66].

Un microscopio electrónico consiste en un cañón de electrones que actúa como fuente del haz de electrones. Este haz puede ser desviado por la acción de las bobinas de exploración para proporcionar una exploración completa de la superficie, para después registrar los diferentes tipos de interacción entre la muestra y el haz de electrones gracias a los detectores [67].

Estos detectores están conectados a otros dispositivos que permiten reconstruir la imagen del objeto, además de poder guardarlas. El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) funciona utilizando un cañón de electrones de emisión de campo como fuente de electrones, lo que permite la formación de haces de baja y alta energía altamente focalizados (0,02 - 5 kV). Como consecuencia, se obtiene una mejor resolución espacial en comparación con los sistemas SEM tradicionales. Además, ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz de electrones [66].

El análisis FE-SEM se ha llevado a cabo en un sistema Zeiss Gemini Ultra 55 con una resolución espacial de 1,4 nm a 1,5 kV y un detector de electrones retrodispersado. A su vez, mediante el ataque térmico a las muestras a analizar, es posible medir los tamaños de grano gracias a un programa de análisis de imagen. Los valores de tamaño de grano

corresponden al valor medio de los tamaños de grano de al menos 100 granos, usando el método de intercepción lineal.

III.7.2.11. Degradación hidrotérmica

Presenda comenta en su tesis que la degradación hidrotérmica (LTD, siglas del inglés Low Temperature Degradation) de los materiales compuestos de circonita se ha realizado bajo condiciones que simulan y aceleran el proceso de envejecimiento hidrotérmico. Las muestras se esterilizan en autoclave con vapor a 120 °C y 1.2 bar (Figura 3. 27). Estas condiciones se basan en varios estudios que indican que 1 hora corresponde aproximadamente a 3 años en contacto con fluidos humanos [37].

Las pruebas en autoclave no han sido estandarizadas y, en muchos casos, la equivalencia de tiempo varía debido a factores externos y también depende de la configuración del equipo de autoclave. No obstante, esta prueba es considerablemente útil para los propósitos comparativos que se abordan en este estudio. Además, la simulación LTD puede realizarse fácilmente y permite investigar los efectos del envejecimiento de la circonita sin necesidad de realizar experimentos in vivo. Es por ello, que este ensayo es ampliamente utilizado para estudiar la susceptibilidad de los materiales de circonita para aplicaciones dentales y ortopédicas [68][69].

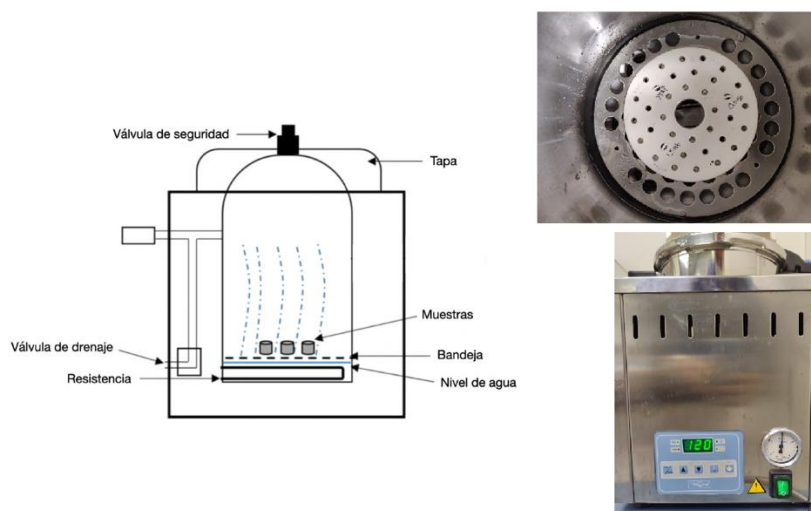


Figura 3. 27. Esquema y equipo para degradación hidrotérmica.

La caracterización de las muestras envejecidas se realiza después de cada 20 h de exposición a condiciones de LTD hasta que se alcanzan las 80 h. La caracterización consiste en el análisis de [70]:

- ✓ El contenido de las fases mediante espectroscopía Raman
- ✓ Las propiedades mecánicas tales como nanodureza y módulo de Young determinado por la técnica de nanoindentación

III.7.2.12. Deposición de capa atómica (ALD)

Deposición de película delgada (Atomic layer deposition) es una técnica basada en el uso secuencial de una fase de gas de proceso químico que busca la creación de polvos con aditivos que mejoran sus propiedades físicas. La mayoría de las reacciones ALD utilizan dos productos químicos, normalmente denominados precursores. Estos precursores reaccionan con la superficie de un material. A través de la exposición repetida a los precursores separados, se deposita lentamente una película delgada. El polvo se reviste en un tubo de cuarzo de ID = 20 mm y una longitud de 100 mm en ambos lados parcialmente sellado con lana de cuarzo (Figura 3. 28). Este tubo se colocó en el centro de la cámara de deposición cilíndrica de 50 mm de diámetro y 450 mm de longitud.

La deposición se realizó a una presión de cámara de 1,8 mbar. Se usó nitrógeno puro (99,999%) como vehículo y gas de purga a una velocidad de flujo total de 90 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto). Los recubrimientos de óxido de zinc se depositaron utilizando Diethylzinc (DEtZn, STREM Chemicals) como fuente de metal y agua desionizada (Merck Millipore Q-water, 18.2 M Ω) como fuente de oxígeno [71].

Parámetros de funcionamiento:

- ✓ Deposición: 20 ciclos ALD de ZnO
- ✓ Secuencia: pulso H₂O (10 s) → purga N₂ (30 s) → pulso DEtZn (10 s) → purga N₂ (30 s)
- ✓ Tiempos de pulsación y purga bastante largos debido a la deposición de recubrimientos delgados sobre los polvos. Ambos precursores DEtZn y H₂O se mantuvieron a temperatura ambiente
- ✓ Temperatura en la cámara de deposición fue de 140 °C

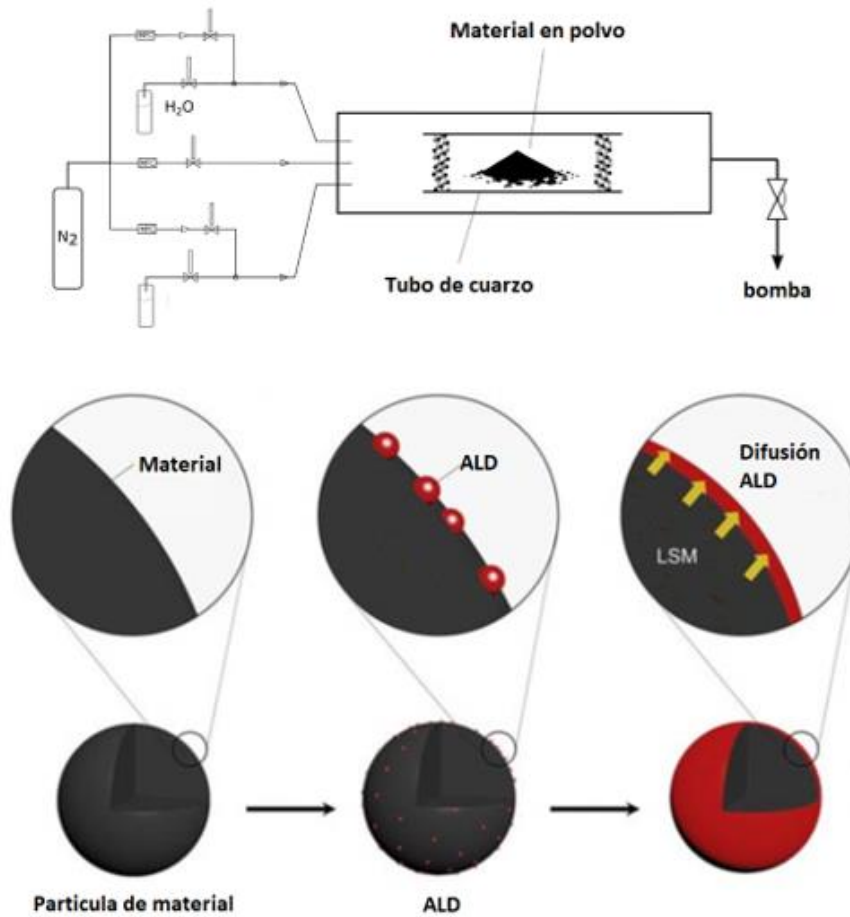


Figura 3. 28. Esquema de deposición de ALD en material.

III.7.2.13. Tratamiento por plasma

La tecnología de tratamiento con plasma se usa ampliamente para la limpieza de superficies y la separación de partículas, por lo que es un tratamiento moderno de modificación de superficies que permiten activar la superficie de las partículas dando lugar a una mejor interacción con otras.

Este es un equipo experimental del departamento de materiales de la Universidad Masaryk en Brno, República Checa, el cual es un Generador de plasma de descarga de barrera de superficie coplanar difusa (DCSBD). Los materiales se introducen en el equipo

el plasma bombardea la superficie solo con electrones de alta energía, de esta manera interactúan con la superficie, limpiando el material en polvo destruyendo toda la materia orgánica [72]. Las propiedades finales de los materiales cerámicos se ven afectadas significativamente por su microestructura.

En el caso del procesamiento de materiales cerámicos avanzados, el refinamiento de su microestructura final a menudo se aborda empleando partículas de tamaños submicrónicos o incluso nanométricos. Sin embargo, hay dos conjuntos de problemas principales a tratar cuando se emplean partículas finas de enorme área superficial: (1) su tendencia a agregarse/aglomerarse y (2) el problema del control del crecimiento del grano. Sólo cuando estos dos problemas se resuelvan con éxito, se podrán fabricar los materiales con excelentes propiedades mecánicas o incluso ópticas.

Durante el procesamiento de la cerámica, incluso un pequeño cambio de los polvos la energía superficial puede provocar una mejora considerable de las propiedades finales. La energía superficial de los polvos se puede modificar mediante métodos convencionales como molienda, recubrimiento, etc. de alta energía (Figura 3.30) [73].

Parámetros de funcionamiento:

- Alto voltaje sinusoidal de 14 kHz
- 20 kV de amplitud pico a pico y una potencia de entrada de 400 W
- Tiempo de activación del material: 45 segundos
- Área activa del plasma generado: $8 \times 20 \text{ cm}^2$



Figura 3. 29. Equipo de funcionamiento de limpieza de polvos por tratamiento de plasma.

III.7.2.14. Coeficiente de expansión térmica (CET)

El coeficiente de expansión térmica (CET), el cual se define como la variación del volumen que experimenta un material con el incremento de temperatura. El CTE es una propiedad termo física inherente de un material, al cual se le atribuyen fenómenos como micro-fisuras, la separación de los límites de los granos, la deformación plástica y las transformaciones de fase lentas, por lo que es de gran importancia evaluar esta propiedad a materiales que serán utilizados en aplicaciones expuestas a cambios abruptos de temperatura [74].

El comportamiento térmico de los materiales sinterizados se evaluó mediante el coeficiente de expansión térmica, CET de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$CET (T_1, T_{ref}) = \frac{\frac{dL}{L_0} (T_1) - \frac{DL}{L_0} (T_{ref})}{T_1 - T_{ref}} \quad (3.13)$$

Donde, T_1 es la temperatura de la medida, T_{ref} es la temperatura tomada como referencia, en este caso 25 °C, dL es la dilatación de la muestra a esa temperatura y L es la longitud de la muestra medida a temperatura ambiente.

Se estudió en un dilatómetro Netzsch DIL-402-C, con porta muestras y palpador de sílice fundida, de temperaturas estudiado es de 20 a 850 °C y la velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las dimensiones de las muestras ensayadas eran de 12 x 10 x 3 mm. Se analizaron las muestras por triplicado y se realizó la media del CET en todo el intervalo de temperatura.

III.7.2.15. Propiedades dieléctricas

Mediante el uso de un sistema de microondas diseñado por el equipo del Instituto Universitario de Tecnologías de la Información y Comunicaciones (ITACA-UPV), es posible realizar las mediciones de permitividad y calentamiento dieléctrico a altas temperaturas (Figura 3.31) [33]. El equipo consiste en una celda de microondas la cual opera simultáneamente en dos modos, uno para calentar y otro para medir. El modo de

calentamiento fue diseñado para resonar cerca de la frecuencia estándar ISM de 2,45 GHz, se alimenta a la cavidad mediante una sonda insertada a través de la pared lateral, mientras que el modo de medición es alimentado por otra sonda a través de la pared inferior de la cavidad [34]. La fuente de la señal incidente del modo de calefacción es un Vector Network Analyzer (VNA) conectado a un amplificador.

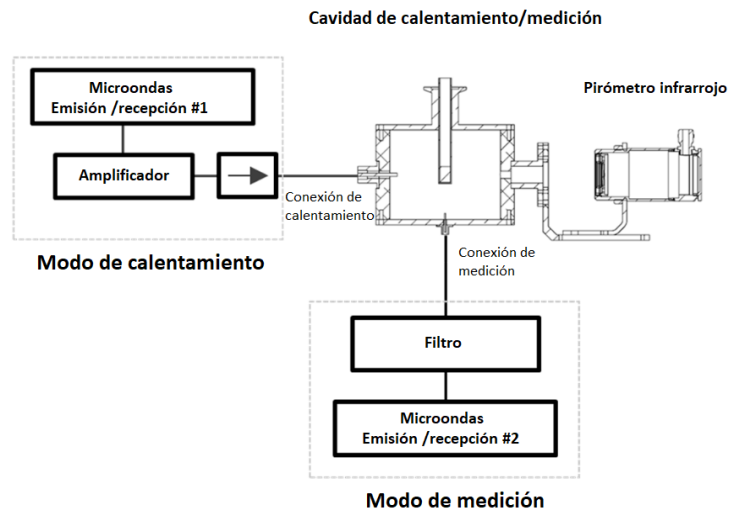


Figura 3. 30. Equipo microondas para determinar las interacciones microondas-materia

El VNA ofrece una salida de 0 dBm (1 mW) y la ganancia del amplificador es de alrededor de 50 dB. La potencia máxima entregada a la cavidad, en esta configuración es 150 W. Se utiliza un segundo VNA como fuente para el modo de medición, con un filtro de acoplamiento cruzado para evitar interferencias entre el calentamiento y las señales de medición.

III.8. Referencias

- [1] Thomma W. The sintering 1949;69–108.
- [2] Borrell A, Salvador MD. Advanced ceramic materials: processed and applications. Adv. Ceram. Mater. Process. Appl., UPV; 2018, p. 6–9.
- [3] Rahaman MN. Sintering of Ceramics. CRC Press; 2007.
- [4] Coble RL. Sintering crystalline solids. I. intermediate and final state diffusion models. J Appl Phys 1961;32:787–92. <https://doi.org/10.1063/1.1736107>.
- [5] Chaim R, Levin M, Shlayer A, Estournes C. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review 2008;107:159–69. <https://doi.org/10.1179/174367508X297812>.
- [6] Lazaro A, Van De Griend MC, Brouwers HJH, Geus JW. The influence of process conditions and Ostwald ripening on the specific surface area of olivine nano-silica. Microporous Mesoporous Mater 2013;181:254–61. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.006>.
- [7] Kurtz SK, Carpay FMA. Microstructure and normal grain growth in metals and ceramics . Part I . Theory Microstructure and normal grain growth in metals and ceramics . Part I . Theory 2009;5725. <https://doi.org/10.1063/1.327580>.
- [8] Lóh NJ, Simão L, Faller CA, De Noni A, Montedo ORK. A review of two-step sintering for ceramics. Ceram Int 2016;42:12556–72. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.065>.
- [9]? Carter CB, Norton MG. Ceramic Materials, Second Edition. 2013.
- [10] Ertug B. Sintering Applications. IntechOpen; 2013.
- [11] Borrell A, L. Penaranda-Foix F, D. Salvador M, M. Catala-Civera J, Miranda M. Microwave Technique: A Powerful Tool for Sintering Ceramic Materials. Curr Nanosci 2014;10:32–5. <https://doi.org/10.2174/1573413709666131111225053>.
- [12] Benavente R, Borrell A, Salvador MD, Garcia-Moreno O, Peñaranda-Foix FL,

- Catala-Civera JM. Fabrication of near-zero thermal expansion of fully dense β -eucryptite ceramics by microwave sintering. *Ceram Int* 2014;40:935–41. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.089>.
- [13] Borrell A, Salvador MD, Peñaranda-Foix FL, Cátala-Civera JM. Microwave sintering of Zirconia materials: Mechanical and microstructural properties. *Int J Appl Ceram Technol* 2013;10:313–20. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.02741.x>.
- [14] Presenda Á, Salvador MD, Peñaranda-Foix FL, Moreno R, Borrell A. Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications. *Ceram Int* 2015;41:7125–32. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.025>.
- [15] Katz JD. MICROWAVE SINTERING 1992.
- [16] Endo S, Akahama Y, Utsumi W, Hardmetal B. Review on Sintering Process of WC-Co Cemented Carbide in Metal Injection Molding Technology Review on Sintering Process of WC-Co Cemented Carbide in Metal Injection Molding Technology 2017. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/755/1/011001>.
- [17] Borrell A, Salvador MD, Rayón E, Peñaranda-Foix FL. Improvement of microstructural properties of 3Y-TZP materials by conventional and non-conventional sintering techniques. *Ceram Int* 2012;38:39–43. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.06.035>.
- [18] Gil-Flores L, Salvador MD, Penaranda-Foix FL, Dalmau A, Fernández A, Borrell A. Tribological and wear behaviour of alumina toughened zirconia nanocomposites obtained by pressureless rapid microwave sintering. *J Mech Behav Biomed Mater* 2020;101:103415. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.103415>.
- [19] Gil-Flores L, Salvador MD, Penaranda-Foix FL, Fernández A, Suarez M, Rosa R, et al. Microstructure and mechanical properties of 5.8 GHz microwave-sintered ZrO_2/Al_2O_3 ceramics. *Ceram Int* 2019;45:18059–64. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.026>.
- [20] Paisana F, Member S, Marchetti N, Dasilva LA, Member S. Radar , TV and Cellular Bands : Which Spectrum Access Techniques for Which Bands ? 2014;16:1193–

220.

- [21] Freer R, Azough F. Microstructural engineering of microwave dielectric ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2008;28:1433–41. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.005>.
- [22] Use of microwaves for the synthesis and processing of materials 1995;18:447–65.
- [23] Das S, Mukhopadhyay AK, Datta S, Basu D. Prospects of microwave processing : An overview 2009;32:1–13.
- [24] Rybakov KI, Olevsky EA, Krikun E V. Microwave Sintering: Fundamentals and Modeling 2013;1020. <https://doi.org/10.1111/jace.12278>.
- [25] Whittaker AG. Diffusion in Microwave-Heated Ceramics 2005;3426–32.
- [26] Borrell A, Salvador MD. Advanced Ceramic Materials Sintered by Microwave Technology. 8th ed. Institute of Materials Technology, Polytechnic University of Valencia, Valencia, Spain: October 31st 2018; n.d. <https://doi.org/10.5772/intechopen.78831>.
- [27] Thostenson ET, Chou T. Microwave processing : fundamentals and applications 1999;30:1055–71.
- [28] Kitchen HJ, Vallance SR, Kennedy JL, Tapia-ruiz N, Carassiti L, Harrison A, et al. Modern Microwave Methods in Solid-State Inorganic Materials Chemistry : From Fundamentals to Manufacturing 2014.
- [29] in Microwave and Radio Frequency. 2006.
- [30] Vollmer M. Physics of the microwave oven. *Phys Educ* 2004;39:74–81. <https://doi.org/10.1088/0031-9120/39/1/006>.
- [31] Catalá-Civera JM, Canós AJ, Plaza-González P, Gutiérrez JD, García-Baños B, Peñaranda-Foix FL. Dynamic Measurement of Dielectric Properties of Materials at High Temperature during Microwave Heating in a Dual Mode Cylindrical Cavity. *IEEE Trans Microw Theory Tech* 2015;63:2905–14. <https://doi.org/10.1109/TMTT.2015.2453263>.
- [32] Canós AJ, Catalá-Civera JM, Peñaranda-Foix FL, De Reyes-Davó EL. A novel technique for deembedding the unloaded resonance frequency from

- measurements of microwave cavities. *IEEE Trans Microw Theory Tech* 2006;54:3407–16. <https://doi.org/10.1109/TMTT.2006.877833>.
- [33] Garcia-Baños B, Catalá-Civera JM, Peñaranda-Foix FL, Plaza-González P, Llorens-Vallés G. In situ monitoring of microwave processing of materials at high temperatures through dielectric properties measurement. *Materials (Basel)* 2016;9. <https://doi.org/10.3390/ma9050349>.
- [34] Delerue C, Lannoo M. *Dielectric Properties* 2004:77–103. https://doi.org/10.1007/978-3-662-08903-3_3.
- [35] Benavente R, Borrell A, Salvador MD, García-Moreno O, Peñaranda-Foix FL, Catalá-Civera YJM. Propiedades mecánicas y coeficiente de dilatación térmica de la β -eucryptita sinterizada por la técnica de microondas. *Bol La Soc Esp Ceram y Vidr* 2014;53:133–8. <https://doi.org/10.3989/cyv.172014>.
- [36] Mishra RR, Sharma AK. Microwave-material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2016;81:78–97. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.035>.
- [37] Barrera AP. Advanced ceramic materials for dental applications sintered by microwave heating. *Universitat Politècnica de València*, 2016.
- [38] Flores LG. Diseño y desarrollo de biocerámicas base circona obtenidas mediante tecnología de microondas. 2020.
- [39] Mishra RR, Sharma AK. Microwave-material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2016;81:78–97. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.035>.
- [40] Benthem RHRC, Klaus Van, Lakshmanan A, Lee WE, Suk-Joong L.Kang. SINTERING OF CERAMICS – NEW EMERGING Edited by Arunachalam Lakshmanan. vol. 35. 2005.
- [41] Song SX, Wang Z, Shi GP. Heating mechanism of spark plasma sintering. *Ceram Int* 2013;39:1393–6. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.080>.
- [42] Rocha VG, Ferna A, Gotor FJ, Avile MA. Bulk TiC x N 1 Å x – 15 % Co cermets

- obtained by direct spark plasma sintering of mechanochemical synthesized powders 2012;47:4487–90. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.09.066>.
- [43] Guillon O, Gonzalez-Julian J, Dargatz B, Kessel T, Schierning G, Räthel J, et al. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments. *Adv Eng Mater* 2014;16:830–49. <https://doi.org/10.1002/adem.201300409>.
- [44] Borrell A, Gómez A, Moreno R, Rocha VG, López-López E, Salvador MD, et al. ZrTiO₄ materials obtained by spark plasma reaction-sintering. *Compos Part B Eng* 2013;56:330–5. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.046>.
- [45] Avanzados: M cerámicos, Aplicaciones procesado y. *Materiales cerámicos*. n.d.
- [46] Khan MA, Allemand C, Eagar TW, Khan MA, Allemand C, Eagar TW. Noncontact temperature measurement . I . Interpolation based techniques Noncontact temperature measurement . I . Interpolation based techniques 2013;392. <https://doi.org/10.1063/1.1142133>.
- [47] Techniques XD. *X-Ray Diffraction Techniques* 1986;9:331–62.
- [48] Kingma KJ, Hemley RJ. Raman spectroscopic study of microcrystalline silica. *Am Mineral* 1994;79:269–73.
- [49] Gupta MP, Sayer M, Mukhopadhyay S, Kumar S. Ultrathin Thermoelectric Devices for On-Chip Peltier Cooling 2011;1:1395–405.
- [50] The Peltier Effect and its Use in the Measurement of Suction Pressure Author (s): D . C . SPANNER Published by : Oxford University Press Stable URL : <http://www.jstor.org/stable/23690567> The Peltier Effect and its Use in the Measurement of Suction Press 2016;2:145–68.
- [51] Lim CS, Finlayson TR, Ninio F, Griffiths JR. In-Situ Measurement of the Stress-Induced Phase Transformations in Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia Using Raman Spectroscopy. *J Am Ceram Soc* 1992;75:1570–3. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04227.x>.
- [52] Muñoz Tabares JA, Anglada MJ. Quantitative analysis of monoclinic phase in 3Y-TZP by raman spectroscopy. *J Am Ceram Soc* 2010;93:1790–5. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03635.x>.

- [53] Espinal L. Porosity and Its Measurement. *Charact Mater* 2012. <https://doi.org/10.1002/0471266965.com129>.
- [54] ASTM C373-14. Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products. *Astm C373-88* 1999. <https://doi.org/10.1520/C0373-88R06.much>.
- [55] Ik BK. Fracture Toughness Determinations by Indentation 1976;371–2.
- [56] Niihara K, Morena R, Metals O. Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack to indent ratios 1982;1:13–6.
- [57] Barker LM, Tek T, City SL. A simplified method for measuring plane strain fracture toughness 2014;9:361–9.
- [58] Techniques I. A Critical Evaluation ,of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: 1981;46:533–8.
- [59] Press P, Britain G, Science M, Division R. On the relationship between critical tensile stress and fracture toughness in mild steel 1973;21:395–410.
- [60] Knoop W, Hard- RS, Ceramics P. Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics 1 2015:1–10. <https://doi.org/10.1520/C1327-15.Copyright>.
- [61] EVANS AG, CHARLES EA. Fracture Toughness Determinations by Indentation. *J Am Ceram Soc* 1976. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10991.x>.
- [62] Woirgard J, Tromas C, Girard JC, Audurier V. Study of the Mechanical Properties of Ceramic Materials by the Nanoindentation Technique. *J Eur Ceram Soc* 1998;18. [https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(98\)00083-1](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(98)00083-1).
- [63] Jiménez HFM y, Barahona AMG. Diseño y desarrollo de productos Diseño y desarrollo de productos 2005;4.
- [64] Yan W, Pun CL, Simon GP. Conditions of applying Oliver-Pharr method to the nanoindentation of particles in composites. *Compos Sci Technol* 2012;72:1147–52. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.03.019>.
- [65] Poon B, Rittel D, Ravichandran G. An analysis of nanoindentation in linearly elastic solids. *Int J Solids Struct* 2008;45:6018–33.

- <https://doi.org/10.1016/j.ijstr.2008.07.021>.
- [66] Jaksch H, Vermeulen J. New Developments in GEMINI ® FESEM Technology n.d.
- [67] Kawano K. Application of the Ultra High Resolution, Low Voltage Scanning Electron Microscopy in the Materials Science. 2012.
- [68] Chevalier J, Gremillard L, Deville S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. *Annu Rev Mater Res* 2007;37:1–32. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.37.052506.084250>.
- [69] Presenda Á, Salvador MD, Moreno R, Borrell A. Hydrothermal Degradation Behavior of Y-TZP Ceramics Sintered by Nonconventional Microwave Technology. *J Am Ceram Soc* 2015;98:3680–9. <https://doi.org/10.1111/jace.13810>.
- [70] Kim D-J. Influence of aging environment on low-temperature degradation of tetragonal zirconia alloys. *J Eur Ceram Soc* 1997;17:897–903. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(96\)00205-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00205-1).
- [71] Weimer AW. Particle atomic layer deposition. vol. 21. *Journal of Nanoparticle Research*; 2019. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4442-9>.
- [72] Pouchlý V, Ráhel J, Spusta T, Ilčíková M, Pavliňák D, Morávek T, et al. Improved microstructure of alumina ceramics prepared from DBD plasma activated powders. *J Eur Ceram Soc* 2019;39:1297–303. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.022>.
- [73] Pouchlý V, Ráhel J, Spusta T, Ilčíková M, Pavliňák D, Morávek T, et al. Improved microstructure of alumina ceramics prepared from DBD plasma activated powders. *J Eur Ceram Soc* 2019;39:1297–303. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.022>.
- [74] Chu CN, Saka N, Suh NP. Negative thermal expansion ceramics: A review. *Mater Sci Eng* 1987;95:303–8. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(87\)90523-4](https://doi.org/10.1016/0025-5416(87)90523-4).

CAPÍTULO 4

IV. Composites de circona - óxido de niobio:

3Y-TZP/Nb₂O₅

Este capítulo se centra en la caracterización de un composite base circona al cual se adiciona de óxido de niobio a diferentes concentraciones (0.50 y 1.50 %mol) con el fin de determinar el porcentaje de óxido de niobio que presente las propiedades ideales para la generación de un material compuesto con aplicaciones biomédicas. En primera instancia se hace uso del proceso de sinterización por microondas para la consolidación de este composite, posteriormente se hace la caracterización de las propiedades físicas y mecánicas. Conjuntamente, se comparan los resultados obtenidos mediante el proceso de sinterización convencional. Se presenta un estudio de degradación hidrotérmica (LTD) a temperaturas bajas en el que se analizan posibles cambios en las propiedades mecánicas del composite y la influencia en la transformación de fase que pueda presentar la circona.

IV.1. Introducción

Los biomateriales son componentes que están diseñados para interactuar con sistemas biológicos para diferentes propósitos médicos. Estos materiales pueden ser metales, aleaciones metálicas, cerámicas, poliméricos o compuestos. Algunas de las áreas de aplicación son la ortopedia, la odontología que requieren mayores propiedades mecánicas y de biocompatibilidad [1][2]. Los materiales cerámicos se utilizan con mayor frecuencia debido a su dureza superior, su naturaleza químicamente inerte y su excelente biocompatibilidad. Los biomateriales se desarrollan para mantener un buen equilibrio entre las propiedades mecánicas de los tejidos reemplazados y los posibles efectos que los materiales pueden inducir en el organismo [3].

Los materiales de circona 3Y-TZP se han vuelto cada vez más importantes en las últimas décadas como biomateriales para implantes y restauraciones dentales (Figura 4.1). Tal y como se mencionó en el capítulo 2 las propiedades mecánicas de la circona, sus valores de tenacidad y dureza a la fractura son relativamente altos en comparación con otras biocerámicas, lo cual lo hace un material idóneo como base para la composición de nuevos materiales compuestos [4][5].

Por otra parte, el óxido de niobio es un material particularmente atractivo para su aplicación como biomaterial, debido a la naturaleza altamente inerte y no reactiva de su superficie y sus propiedades mecánicas este material es idóneo para ser utilizado en el área de materiales biocompatibles [6].

Tabla 4. 1. Propiedades de los materiales: 3Y-TZP y Nb₂O₅.

Propiedades 3Y-TZP	Propiedades Nb₂O₅
Estabilidad termodinámica	Incoloro
Propiedades estructurales	Estabilidad termodinámica
Altas propiedades mecánicas	Sólido insoluble no reactivo
Biocompatibilidad	Conductor de calor y electricidad



Figura 4. 1. Aplicaciones del 3Y-TZP y Nb₂O₅: Ortopédicos y dentales.

En base a lo anterior, los óxidos de niobio pueden dar lugar a muchas propiedades diferentes e interesantes, lo que lo convierte en un grupo de materiales muy versátil. Específicamente, los óxidos de niobio han mostrado una gran potencialidad en muchas aplicaciones tecnológicas como capacitores electrolíticos sólidos, óxidos conductores transparentes y otros. El óxido de niobio es un sólido insoluble incoloro que no es reactivo [7].

Los compuestos de circona y óxido de niobio podrían mejorar las propiedades mecánicas al combinar las ventajas de ambos materiales. El desarrollo de tecnologías avanzadas para la producción de nuevos materiales biocompatibles está motivado, por un lado, por lograr materiales capaces de soportar nuevas especificaciones y aplicaciones, y, por otro lado, por la creciente demanda industrial para fabricar estos materiales con un bajo coste económico y un tiempo de procesamiento corto (<30 minutos por muestra). Desde el punto de vista industrial, esto significa desarrollar tecnología ecológica para fabricar biomateriales densos [8].

En estudios previos se ha logrado demostrar que es posible obtener mejores resultados en las propiedades mecánicas de los materiales 3Y-TZP/Nb₂O₅ con adiciones de hasta 1.5% en moles de óxido de niobio (Nb₂O₅) sinterizado por el método convencional. Kim y col. obtuvieron materiales 3Y-TZP que contenían diversas cantidades de Nb₂O₅ (0,5-1,5 %mol) mediante sinterización convencional a 1500 °C-1 h. Afirmaron que la tenacidad aumentó de 6,1 MPa·m^{1/2} a 11,6 MPa·m^{1/2} con la adición de 1,5% mol de Nb₂O₅.

Hassan y col. investigaron compuestos de ZTA (95 %vol. Al₂O₃) dopados con Nb₂O₅ (0,2-0,6 %vol) obtenidos por sinterización sin presión a 1500 °C hasta 1650 °C-1 hora, descubrieron que la dureza y la tenacidad aumentan al aumentar el contenido de Nb₂O₅. La dureza máxima de los compuestos ZTA dopados fue un 24,6% más alta que la de los compuestos ZTA no dopados. La mejora de la dureza se atribuye a la formación de la fase Nb₂Zr₂O₁₇ que aumenta la cohesión entre los granos; fortalecer la interfaz de fase y los límites de grano de la matriz. La tenacidad a la fractura aumentó de 5,2 MPa·m^{1/2} a 6,2 MPa·m^{1/2} con la adición de 0,6% en volumen de Nb₂O₅ [9] [10].

El efecto del dopaje con óxidos pentavalentes como el niobio sobre las propiedades mecánicas y microestructurales de la circonita no se ha estudiado mediante la técnica de sinterización por microondas. El objetivo del presente estudio es investigar el efecto de este proceso rápido no convencional y correlacionar la microestructura y las propiedades mecánicas de los biomateriales de 3Y-TZP dopado con Nb₂O₅ a diferentes concentraciones (0.50 y 1.50 %mol). Al mismo tiempo, se hace un análisis de los resultados obtenidos por sinterización convencional para hacer un estudio comparativo.

Parte del análisis de estos nuevos composites para aplicaciones como biomateriales es el estudio de estos en condiciones similares a las del cuerpo humano. Para esto, también se realizará un estudio de degradación hidrotérmica (LTD) a diferentes tiempos.

IV.2. Material de partida

El composite 3Y-TZP/Nb₂O₅ fue preparado por el grupo de materiales nanoestructurados del Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN-CSIC) de Oviedo, España [11].



Figura 4. 2: Esquema de síntesis del composite.

Los polvos que se utilizaron como materias primas fueron:

(1) Policristales tetragonales de circona (3Y-TZP, 3 %mol Y₂O₃; TZ-3YE, Tosoh Corp., Tokio, Japón), con un tamaño de partícula promedio de $d_{50} = 0,26 \mu\text{m}$.

(2) Pentóxido de niobio, Nb₂O₅ (Goodfellow, Huntingdon, Reino Unido, 99,85% de pureza). La composición del composite fue de 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb₂O₅ y Y-TZP + 1.5 %mol Nb₂O₅.

Se prepararon suspensiones de óxido de niobio y circona con un contenido sólido del 70% en peso usando agua destilada como medio líquido y una adición del 1% en peso de un polielectrolito orgánico libre de álcalis como tensioactivo (Dolapix CE64) (Figura 4.2).

La mezcla se homogeneizó al introducir los materiales en un molino con bolas de circona en recipientes de polietileno a 150 rpm durante un periodo de 24 horas. Posteriormente a la molienda, el material fue secado en una estufa a una temperatura de 90 °C durante 12 horas. El polvo resultante se molió nuevamente en un mortero de ágata, y seguidamente se pasó por un tamiz de 75 μm para eliminar las fracciones más gruesas.

En la

Figura 4. 3: Microscopia de polvo de 3Y-TZP. se puede distinguir claramente la presencia de partículas aglomeradas esféricas de circona de diferentes tamaños. Por otro lado, en la Figura 4. 4, se observa el cambio en la morfología de los polvos de partida debido a la adición de óxido de niobio en los polvos de circona.

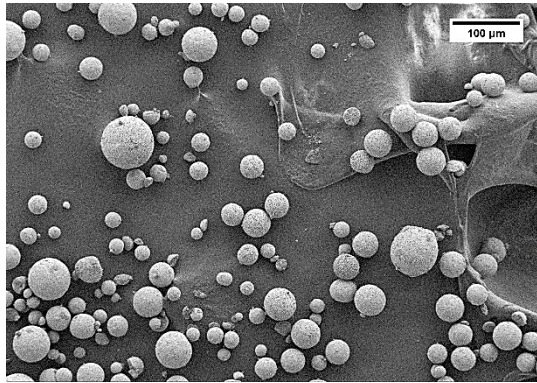


Figura 4. 3: Microscopia de polvo de 3Y-TZP.

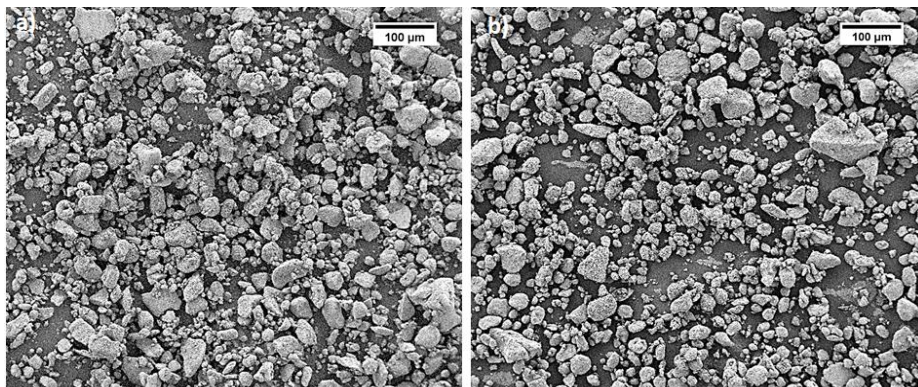


Figura 4. 4: Microscopia de los polvos de los composites: a) 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb₂O₅. b) 3Y-TZP + 1.5 %mol Nb₂O₅.

En la Figura 4. 5, se observa la micrografía por FE-SEM de los polvos de los composites de partida en el que se puede observar la morfología de las partículas de apariencia granulada.

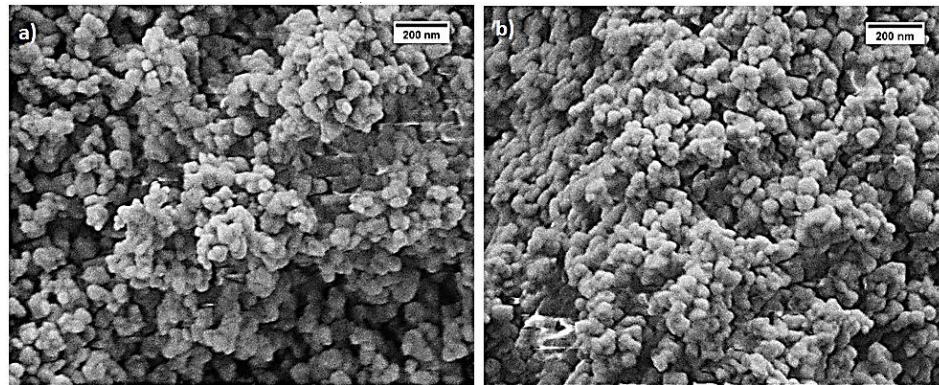


Figura 4. 5: Microscopia de los polvos de los composites: a) 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb₂O₅. b) 3Y-TZP + 1.5 %mol Nb₂O₅.

Tabla 4. 2. Ángulos 2θ característicos de las fases monoclinica y tetragonal de la circona y Nb₂O₅.

Fase	2θ
t-ZrO ₂	30,2 34,6 35,2 50,7 59,5 60,3 62,9
m-ZrO ₂	24,1 24,5 28,2 31,5 34,1 34,5
Nb ₂ O ₅	22,6 28,4 36,6 38,6 46,1

En la Tabla 4. 2, se representan los ángulos más característicos de las fases monoclinica y tetragonal de la circona y los del Nb₂O₅. Basándose en trabajos previos en los que se analiza los cambios de transformación de la circona se ha representado los ángulos en un rango $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$ [11] [12].

Seguidamente, se ha analizado el contenido de fase monoclinica y tetragonal de la circona de los materiales de partida (Figura 4. 6). A continuación, se puede observar el análisis de rayos X de los materiales, tanto como para la circona y los composites con concentraciones de Nb₂O₅ a 0.5 y 1.5 %mol [13]. Hay que destacar que para este análisis se toma en cuenta los ángulos y la superposición de los picos que se detallan en la Tabla 4. 2.

En la Figura 4. 7, Figura 4. 8 y Figura 4. 9 se puede observar cómo los materiales contienen las fases monoclinica y tetragonal de la circonia, a su vez, se identifica que los picos de intensidad más baja son los de monoclinica y el más alto es de tetragonal.

Para hacer un análisis cuantificable de los porcentajes de cada fase, se hace uso del método Toraya [14]. Este método permite obtener los valores de las fracciones de volumen de las fases de circonia monoclinica (m-ZrO₂) y tetragonal (t-ZrO₂), V_m y V_t correspondientemente.

$$V_m = \frac{1,311(I_m^{(\bar{1}11)} + I_m^{(111)})}{1 + 1,3,11(I_m^{(\bar{1}11)} + I_m^{(111)} + I_t^{(101)})} \quad (4.1)$$

Como indica la fórmula 4.1, los valores de, $I_m^{(\bar{1}11)}$, $I_m^{(111)}$ y $I_t^{(101)}$ corresponden a los picos característicos de la circonia en su fase tetragonal y monoclinica, estos se pueden visualizar en la Figura 4. 6.

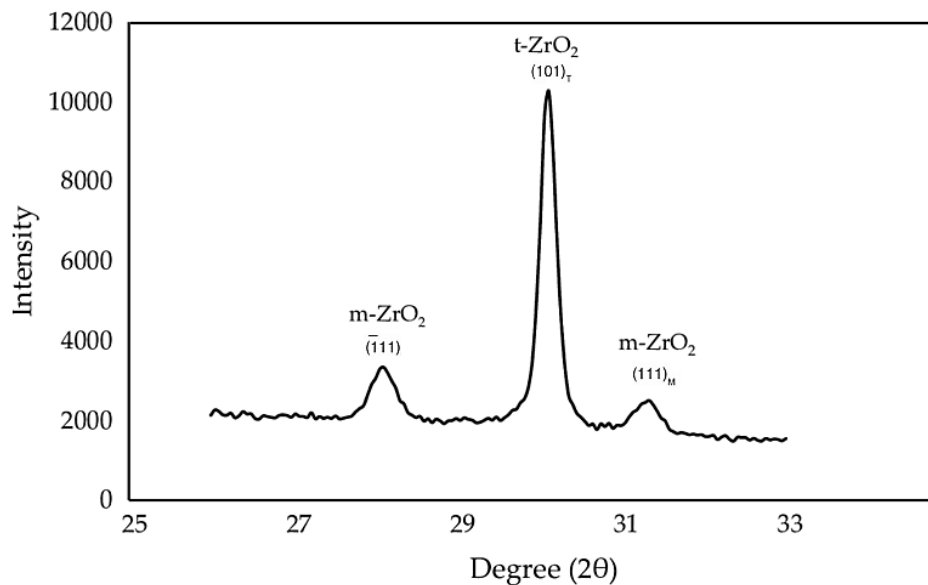


Figura 4. 6: Representación de los picos característicos de las fases de circonia monoclinica (m-ZrO₂) y tetragonal (t-ZrO₂).

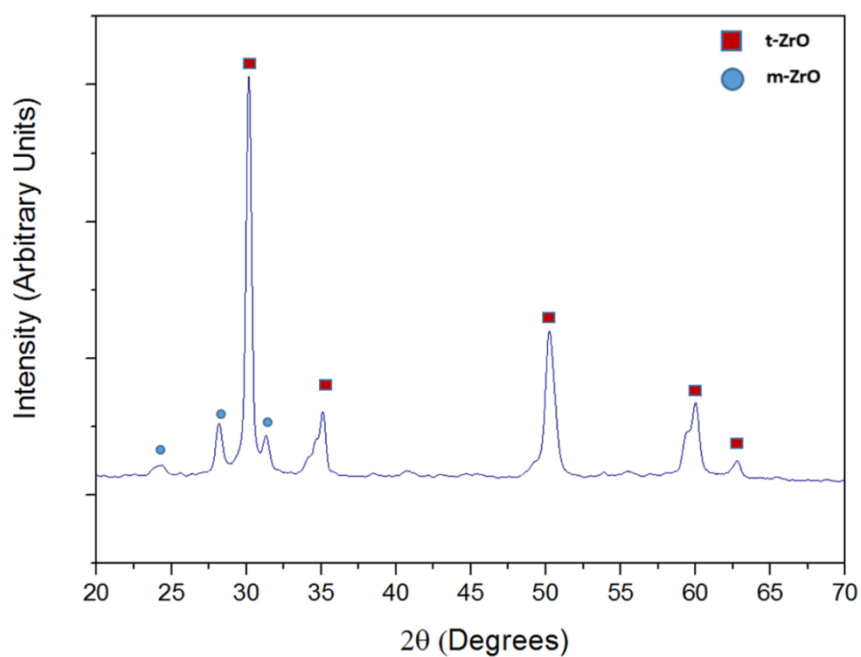


Figura 4. 7: Difracción de rayos X de los polvos del material base circona (3Y-TZP).

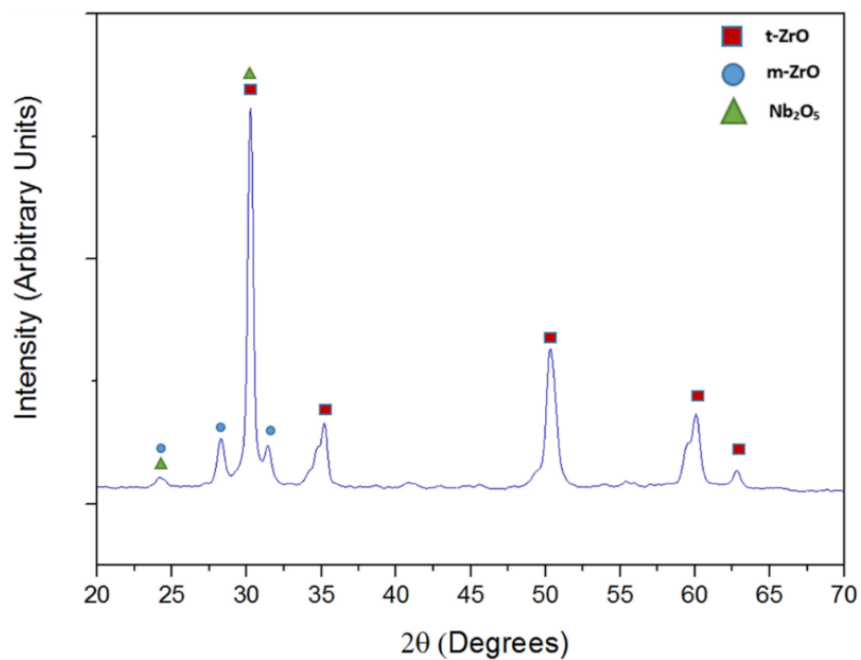


Figura 4. 8: Difracción de rayos X del polvo del composite 3Y-TZP + 0.5 % mol Nb₂O₅.

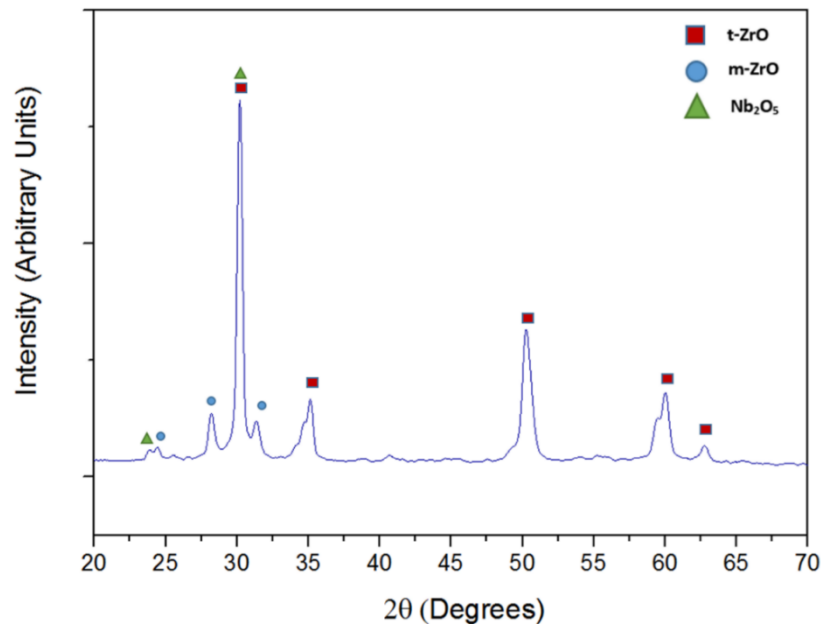


Figura 4. 9: Difracción de rayos X del polvo del composite 3Y-TZP + 1.5 % mol Nb₂O₅.

Aplicando la ecuación (4.1), las fracciones volumétricas de fases m-ZrO₂ para el composite 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb₂O₅ es del 23,6% y para 3Y-TZP + 1.5 %mol Nb₂O₅ es del 21.3%. Estos valores difieren muy poco entre ellos con respecto al valor de fracción volumétrica de fases m-ZrO₂ del material base 3Y-TZP el cual presenta un V_m del 24.7%. Estos valores nos permiten ver que dopando la circona con óxido de niobio tiende a bajar la presencia de fase monoclinica.

Es importante resaltar que los picos más característicos correspondientes al Nb₂O₅ se ven opacados por los de la circona entre la sección de los ángulos 22° < 2θ < 25 y 28° < 2θ < 30.

Sin embargo, en la figura 4.6, el composite 3Y-TZP + 1.5 %mol Nb₂O₅ muestra su pico de niobio en el ángulo de 22.6°.

IV.3. Proceso de sinterización

Los polvos obtenidos se han compactado uniaxialmente a 80 MPa con una maquina universal (Shidmazu AG-X Plus) con el fin de obtener muestras verdes de 10 mm de diámetro y 3 mm de altura para los ensayos de sinterización.

Las muestras se sinterizaron, por un lado, mediante procesado convencional (HC) en un horno eléctrico Carbolite Gero, HTF 1800 a 1300 °C y 1400 °C al aire con una tasa de calentamiento de 10 °C/min y 2 horas de permanencia a la temperatura máxima.

Como se menciona en el capítulo 3, sección 3.2.2.2, la sinterización por microondas (MW) se realizó en una cavidad cilíndrica monomodo, a una frecuencia de resonancia de 2,45 GHz. El proceso la sinterización se realizó a una temperatura de 1200 °C en aire con una velocidad de calentamiento de 100 °C/min y 10 min de tiempo de permanencia a la temperatura máxima (Figura 4. 10).

Estos parámetros han sido estipulados en base a trabajos previos del nuestro grupo de investigación en los que ya han demostrado que mediante estos tiempos y temperaturas es posible obtener materiales con valores de densidad cercanos a los valores teóricos [14] [15].

En este proceso, fue necesario el uso de carburo de silicio como suscepter para mejorar el proceso de sinterización, logrando así un proceso híbrido en el cual el SiC, absorbe las microondas, calentándose desde temperaturas ambiente e irradiando calor al composite. El factor de pérdida, “ε”, de la circona a temperatura ambiente es similar al de los materiales transparentes a las microondas, con un valor de aproximadamente 0,04 [17]. Se ha indicado que la pérdida dieléctrica aumenta de gran manera al incrementar la temperatura, obteniendo un salto de temperatura de entre 300 °C a 600 °C [18].

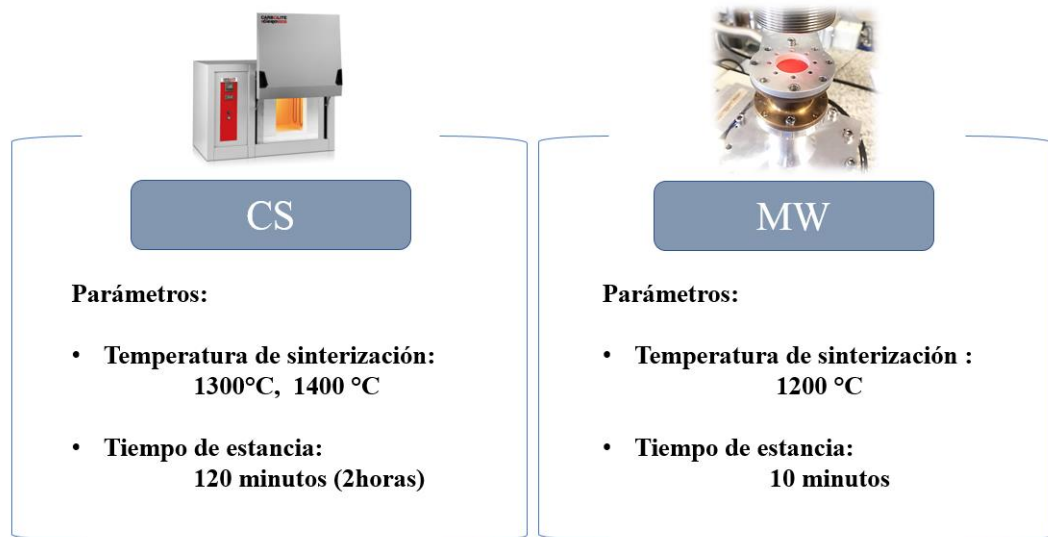


Figura 4. 10. Parámetros de sinterización de horno convencional y horno microondas.

IV.4. Caracterización del material

IV.4.1. Densidad

La densidad relativa de las muestras sinterizadas se midió mediante el principio de Arquímedes sumergiendo la muestra en un líquido a base de agua (ASTM C373-14) [19].

Los valores de densidad para todas las muestras sinterizadas mediante microondas (MW) y sinterización convencional (HC) se muestran en la Tabla 4.3. La densidad teórica se midió a partir del material denso en polvo con un picnómetro de helio (AccuPyc 1330, Micromeritics, Georgia, EE. UU.).

Los resultados muestran que los procesos de sinterización por MW y HC a diferentes concentraciones molares logran altos valores de densificación alrededor del 96 al 100% de la densidad teórica.

Tabla 4. 3. Valores de densidad relativa del material de partida 3Y-TZP, y los composites 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb₂O₅ y 3Y-TZP + 1.5 %mol Nb₂O₅, sinterizados mediante procesos de sinterización convencional y microondas.

Material	Método de sinterización	Temperatura (°C)	Tiempo de estancia (min)	Densidad (%)
3Y-TZP	HC	1300	120	97.9 ± 0.5
		1400	120	99.5 ± 0.5
	MW	1200	10	99.4 ± 0.5
3Y-TZP+ 0.5 %mol Nb ₂ O ₅	HC	1300	120	97.2 ± 0.5
		1400	120	98.6 ± 0.5
	MW	1200	10	98.8 ± 0.5
3Y-TZP+ 1.5 %mol Nb ₂ O ₅	HC	1300	120	96.0 ± 0.5
		1400	120	97.3 ± 0.5
	MW	1200	10	98.1 ± 0.5

Como primer punto, los valores indican que existe una correlación entre el contenido de Nb₂O₅ y la densidad relativa de los composites sinterizados. El incremento en el contenido de Nb₂O₅ disminuyó la densidad relativa de los composites, siendo más sobresaliente en las muestras obtenidas por HC, por lo que la densidad relativa de las muestras obtenidas a 1400 °C disminuyó de 98.6% a 97.3%, y a 1300 °C disminuyó de 97,2% menos 96,0%.

Al comparar ambas tecnologías de sinterización, la densidad de la ZrO₂ dopada con 0.5 %mol de muestras de Nb₂O₅ obtenidas por MW a 1200 °C con un tiempo de estancia de 10 minutos es mayor (98,8%) que los materiales procesados convencionalmente a 1300 °C por 2 horas (97,2%), a pesar de que fueron procesados con menor temperatura y tiempo de sinterización. Cuando la temperatura aumenta a 1400 °C, las muestras tienen la misma densidad relativa que las muestras sinterizadas por MW a 1200 °C durante 10 min.

En resumen, para obtener composites densos con densidades relativas superiores al 98,5%, se requieren 350 min y 1400 °C mediante sinterización convencional, mientras que por microondas solo se necesitan 30 min a 1200 °C. Por tanto, un resultado notable es que la sinterización por microondas permite obtener muestras altamente sinterizadas en menos tiempo de procesamiento y a temperaturas considerablemente más bajas que el método de sinterización convencional.

Esta notable diferencia de los procesos de sinterización proviene de los mecanismos que pueden asociarse para cada tecnología. El calentamiento por proceso convencional se genera a través de elementos calefactables que generan calor como los son las resistencias eléctricas que calientan el medio en el que se encuentra una muestra mediante los medios de transferencia de calor: radiación, convección y conducción. El calor se propaga desde la superficie del material hasta su interior según sean los parámetros de temperatura de trabajo y tiempo.

Por otra parte, el sistema de calentamiento de las muestras por los procesos microondas permite velocidades de calentamiento más elevadas y en menor tiempo. Esto es posible gracias a que, dentro de la cavidad, el material absorbe toda la potencia de las microondas, transformando esta energía en calor, el cual se propaga de manera opuesta al del convencional. En la sinterización por microondas la transmisión del calor se inicia en el interior del material y este se propaga hasta su superficie. Para que esta técnica pueda tener resultados deseados es importante tener en cuenta los parámetros de funcionamiento del equipo, los cuales consisten en identificar la potencia, la propagación y absorción de microondas en el material. También, posicionar la muestra dentro de la cavidad del equipo es de gran importancia debido a que de este dependerá la sintonía del microondas con la muestra.

IV.4.2. Microestructura y tamaño de grano

Las microestructuras de las muestras se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM). El ataque térmico se realizó durante 30 min a 100 °C por debajo de la temperatura máxima de sinterización para revelar los límites de grano. Los tamaños de grano promedio de los materiales se

midieron a partir de micrografías FE-SEM mediante el método de intersección lineal [20].

Figura 4. 11 y Figura 4. 12, muestran imágenes representativas tanto de la cerámica monolítica de referencia como de los composites fabricados en el presente estudio por sinterización convencional a 1300 °C y 1400 °C durante 2 horas, y sinterización por microondas a 1200 °C-10 minutos. Existen evidentes diferencias microestructurales entre ambas técnicas de sinterización.

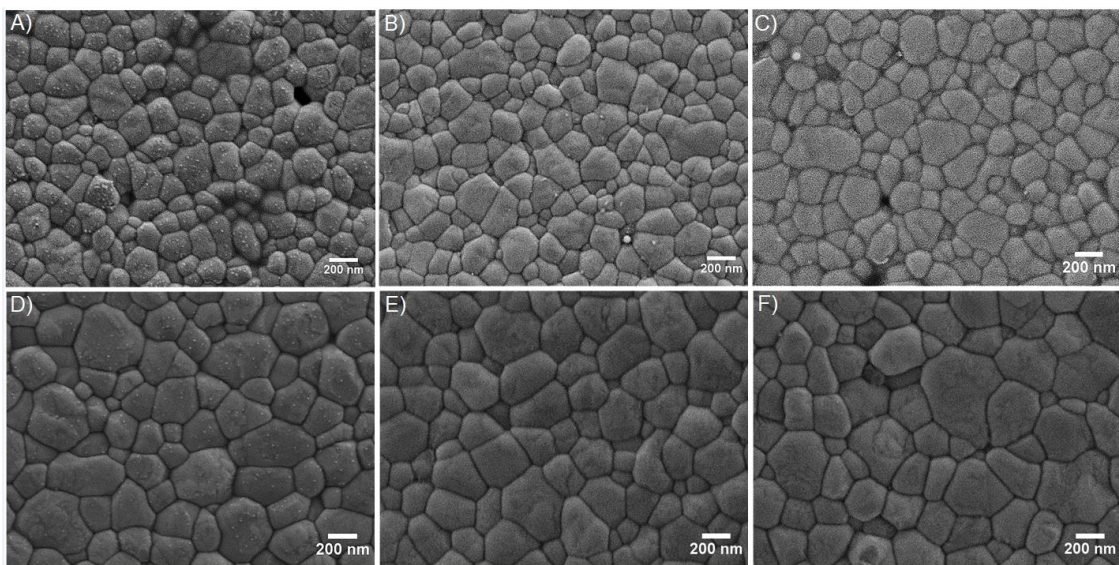


Figura 4. 11. Micrografías FESEM de: (A) 3Y-TZP, (B) 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb₂O₅ y (C) 3Y-TZP + 1.5 %mol Nb₂O₅ obtenidos por HC a 1300 °C-2 h. (D) 3Y-TZP y (E) 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb₂O₅ y (F) 3Y-TZP + 1.5 % mol Nb₂O₅ obtenidos por HC a 1400 °C-2 h.

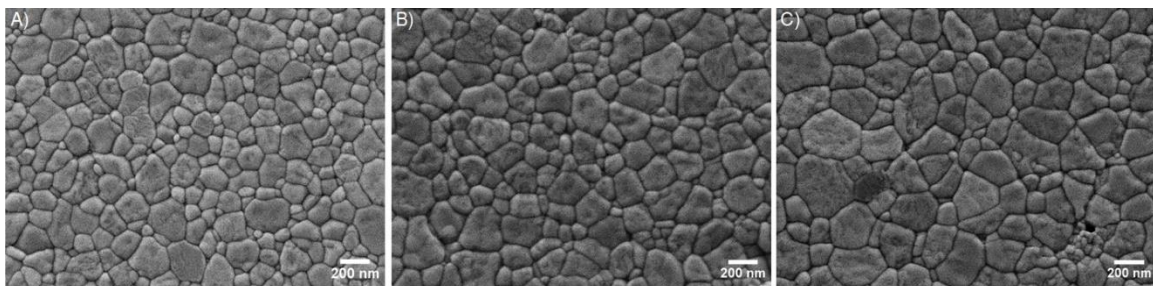


Figura 4. 12. Micrografías FESEM de (a) 3Y-TZP, (b) 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb₂O₅ y (c) 3Y-TZP + 1.5 %mol Nb₂O₅ obtenidos por MW a 1200 °C-10 min.

Las muestras sinterizadas a 1300 °C por HC presentan una porosidad residual, al contrario de las muestras obtenidas a 1400 °C las cuales presentan una alta densidad. Las muestras de 3Y-TZP dopado con Nb₂O₅ a diferentes concentraciones y sinterizado por HC muestra que el tamaño de grano de la muestra 3Y-TZP es más pequeña que las muestras dopadas con Nb₂O₅.

Al mismo tiempo, los parámetros de temperatura y proceso de sinterización indican una gran influencia en el crecimiento de grano del material. Es posible observar que las muestras sinterizadas por proceso de microondas presentan una porosidad residual a medida que aumenta el porcentaje de Nb₂O₅.

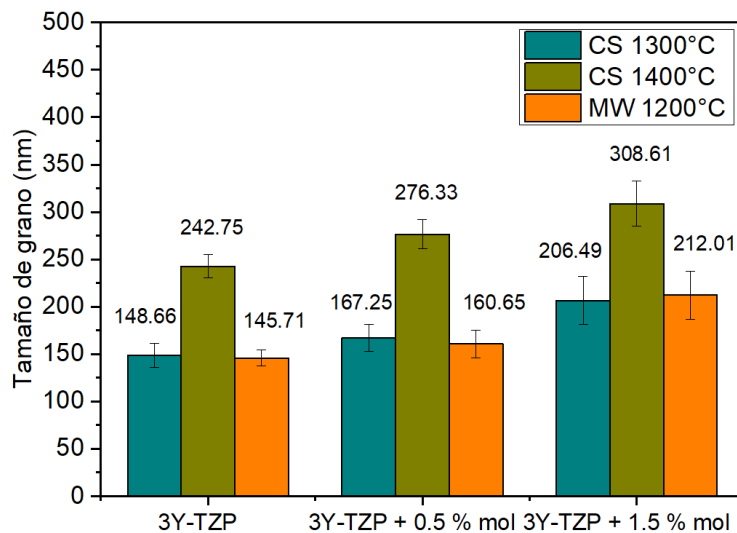


Figura 4. 13. Tamaño de grano medio de materiales: 3Y-TZP, 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb₂O₅ y 3Y-TZP + 1.5 % mol Nb₂O₅ obtenidas por convencional y microondas.

La Figura 4. 13, muestra los tamaños de grano finales de la circona monolítica y los composites, las cuales se midieron a partir de sus micrografías. Es posible apreciar el comportamiento del crecimiento del grano por la influencia del porcentaje de Nb₂O₅ a diferentes temperaturas y procesos de sinterización. En base al tamaño de grano del material de referencia, se detecta una tendencia al aumento del tamaño de grano. Por

tanto, el aumento del contenido de Nb₂O₅ promovió ligeramente el crecimiento del grano durante la densificación.

No obstante, es importante destacar el valor del tamaño de grano de las muestras sinterizadas por microondas. A pesar de la tendencia, los valores de tamaño de grano obtenidos por MW son ligeramente inferiores a los sinterizados por HC. Los tamaños de grano promedio de las muestras de 3Y-TZP dopadas con 3Y-TZP y Nb₂O₅ alcanzaron aproximadamente 145, 160 y 210 nm, mientras que en HC los valores de tamaño de grano de los composites 3Y-TZP con 1.5 %mol Nb₂O₅ fueron 205 nm a 1300 °C y 310 nm a 1400 °C.

IV.4.3. Dureza

La dureza (H) y el módulo de Young (E) se evaluaron mediante la técnica de nanoindentación. Las pruebas se realizaron bajo un control de profundidad máxima de 1500 nm. La rigidez de contacto se determinó mediante la técnica de Medición Continua de la Rigidez para calcular los perfiles de dureza (H) y módulo elástico (E). Cada muestra se probó con una matriz de 16 hendiduras, cuya amplitud se estableció en 2 nm a una frecuencia de 45 Hz.

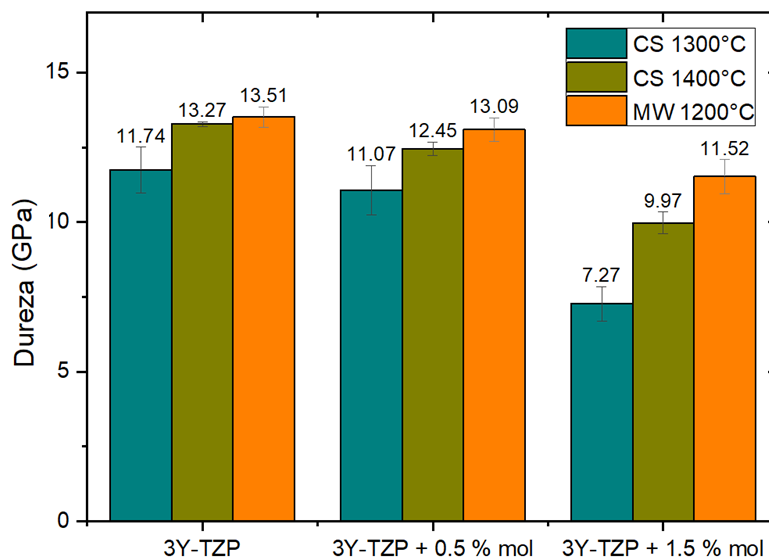


Figura 4. 14. Valores de dureza de: 3Y-TZP, 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb₂O₅ y 3Y-TZP + 1.5 %mol Nb₂O₅ después del proceso de sinterización convencional y por microondas.

La Figura 4. 14, indica que los valores de dureza tienden a disminuir al aumentar el porcentaje de Nb₂O₅. Como se puede apreciar, los composites sinterizados por sinterización convencional a 1400 °C presentan valores superiores a 1300 °C, esto se correlaciona con valores de densidad. Comparando el método de sinterización, se observa que las muestras de MW a 1200 °C tienen mayores valores de dureza que las muestras sinterizadas por HC; esto se debe al rápido proceso de sinterización de las muestras por MW lo que permite obtener tamaños de grano más pequeños. Los mejores resultados se obtuvieron con muestras dopadas con 0.5 %mol de Nb₂O₅ (11.07, 12.45 y 13.09 GPa para HC a 1300, 1400 °C y MW a 1200 °C, respectivamente).

En cuanto a las muestras dopadas con 1,5 %mol de Nb₂O₅, la dureza aumenta un 37% al sinterizar desde 1300 °C por HC a MW a 1200 °C. Los autores no han encontrado valores de dureza de los composites 3Y-TZP dopados con Nb₂O₅ sinterizados por procesos de sinterización convencionales o no convencionales reportados en la literatura hasta el momento.

IV.4.4. Módulo de Young

Los valores del módulo de Young varían de 166 GPa a 252 GPa (Figura 4. 15). Los valores disminuyen simultáneamente con las concentraciones de Nb₂O₅ y los valores de dureza. La alta densidad da como resultado valores altos del módulo de Young, pero esta no es una relación lineal. La porosidad, el tamaño de grano, y la distribución de granos son factores que también afectan los valores finales. Mediante sinterización convencional, los valores más altos se obtuvieron a 1400 °C para 3Y-TZP dopado con 0.5% mol de Nb₂O₅ (252 GPa). Por otro lado, para mayores porcentajes de Nb₂O₅, los composites obtenidos a alta temperatura por HC y MW a 1200 °C muestran valores similares entre 222 y 226 GPa.

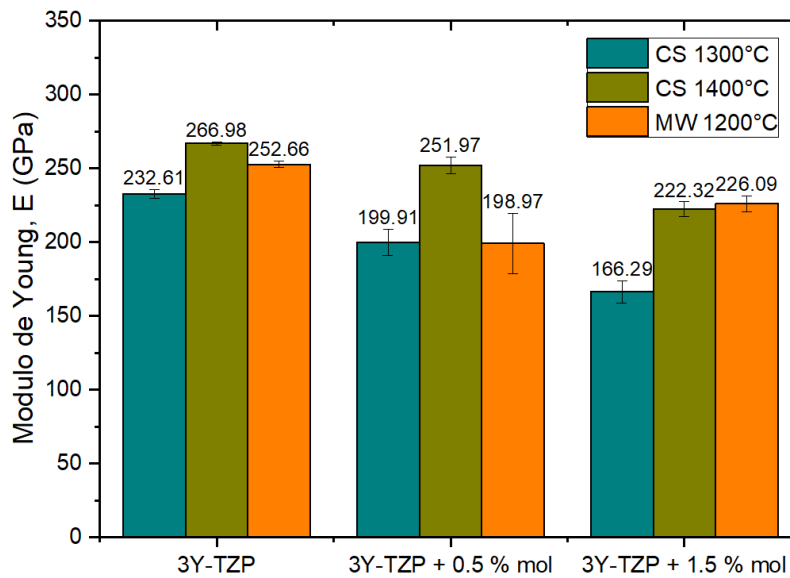


Figura 4. 15. Valores de módulo de Young de materiales: 3Y-TZP, 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb₂O₅ y 3Y-TZP + 1.5 %mol Nb₂O₅ sinterizados por convencional y microondas.

Este método rápido de sinterización es un proceso prometedor para materiales Y-TZP dopados con Nb₂O₅. El corto tiempo de calentamiento-enfriamiento de MW (30 min) comparado con el largo tiempo de procesamiento para HC (>12 h) establece importantes ventajas en la aplicación industrial de este método como un proceso avanzado para nuevos desafíos tecnológicos.

Una consideración final interesante es que los estudios mecánicos y microestructurales de materiales 3Y-TZP con diferentes concentraciones molares de Nb₂O₅ han demostrado la relevancia de la temperatura final, el contenido de Nb₂O₅ y la técnica de sinterización. Además, el tamaño de partícula y la distribución de la fase Nb₂O₅ también jugaron un papel importante al influir en el comportamiento de densificación y las propiedades mecánicas. Se ha comprobado que es posible obtener materiales dopados 3Y-TZP con excelentes propiedades mecánicas mediante el método de microondas.

IV.4.5. Tenacidad a la fractura

La tenacidad a la fractura, K_{IC} , es una de las propiedades mecánicas más importantes de este material para futuras aplicaciones como biomaterial. En cuanto a los valores de tenacidad se calcularon mediante el método de indentación-fractura [21]. Se aplicando cargas de 20 Kg durante 15 s con una Centaur HD9-45.5 (Metrol Centaur, S.L., Bilbao, España). Se realizaron seis mediciones para cada muestra. La adición de pequeños porcentajes de Nb₂O₅ induce a un aumento considerable de los valores de tenacidad a la fractura en comparación con los materiales de circona sin dopar, consiguiendo un material mucho más resistente a la fractura.

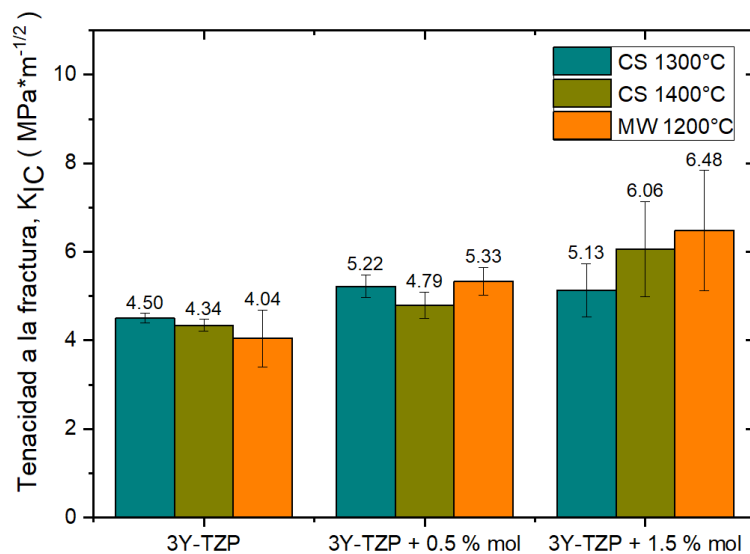


Figura 4. 16. Valores de tenacidad de materiales: 3Y-TZP, 3Y-TZP + 0.5 %mol Nb₂O₅ y 3Y-TZP + 1.5 %mol Nb₂O₅ sinterizados por convencional y microondas.

Una observación importante en la Figura 4. 16, es el hecho de que el proceso de sinterización influye en los valores finales de tenacidad, especialmente en las muestras dopadas. El valor máximo de tenacidad a la fractura se alcanza con el composite 3Y-TZP + 1.5 %mol de Nb₂O₅ sinterizado por MW a 1200 °C (6.5 MPa·m^{-1/2}). En comparación con el material 3Y-TZP sin dopar y dopado con 0.5 %mol, donde el valor de tenacidad aumenta un 40% y un 20%, respectivamente. Por lo tanto, el uso de la técnica de microondas es importante desde el punto de vista de los materiales fabricados con altos

valores de tenacidad a la fractura junto con una reducción significativa de tiempo y energía.

Kim y col. han informado de la tenacidad a la fractura del material 3Y-TZP dopado con 1.5 %mol de Nb₂O₅ mediante sinterización convencional a 1500 °C con un valor de 11.6 MPa·m^{-1/2}. Este aumento se produjo por la transformación e inestabilidad de las fases con la temperatura (t→m y m→t) de 3Y-TZP [22].

La inestabilidad origina un aumento de la tensión interna en la red cristalina de la fase tetragonal provocada por la disminución de las vacantes de oxígeno en 3Y-TZP por el dopaje con Nb₂O₅, responsable de los aumentos en la tenacidad a la fractura. En el presente estudio, los materiales obtenidos fueron evaluados mediante análisis Raman, para evaluar la transformación de las fases principales, es decir, para identificar cambios de fase tetragonal a monoclinica después del proceso de sinterización en el material. Los resultados mostraron que no se encontró fase monoclinica en el material sinterizado, por lo tanto, no hubo transformación de la fase tetragonal de circona. En general, los materiales dopados considerados en este estudio sinterizados por MW o HC muestran valores de tenacidad por encima de los materiales típicos 3Y-TZP encontrados en la literatura [23].

IV.4.6. Degradación hidrotermal de los composites 3Y-TZP/Nb₂O₅

En esta sección se hace mención del análisis de otras propiedades de los materiales base a circona como lo es la degradación hidrotermal. En el capítulo 3 sección 3.2.2.9 se menciona que este análisis simula las condiciones que aceleran el proceso de envejecimiento. En base a la aplicación de este composite como material base para la fabricación de prótesis humanas, es importante conocer el su comportamiento en las mismas condiciones del cuerpo humano. Como ya se ha dicho anteriormente, los materiales de circona estabilizados con itria (3Y-TZP) poseen excelentes propiedades mecánicas, como resistencia y tenacidad, y biocompatibilidad [24].

Sin embargo, el principal mecanismo responsable de su alta tenacidad a la fractura es la transformación de fase inducida por tensión de los granos tetragonales meta-estables a la estructura monoclinica (transformación t – m) [25].

En la sección 4.4 se hizo un análisis de posible cambio de fase del material después de sinterización, en el que no se observó cambio alguno. A pesar de esto es necesario indagar en el comportamiento del material bajo condiciones específicas como lo es la presencia de agua, ya que puede convertir espontáneamente la fase tetragonal en monoclinica cuando se expone a ambientes húmedos [26].

Uno de los fenómenos relacionados a la degradación hidrotermal es la microfisuración intergranular y da como resultado la pérdida de propiedades mecánicas. Fue observado por primera vez por Kobayashi [27] y está ampliamente documentado en la literatura de otros autores [28][29].

En los últimos años ha sido posible corroborar las consecuencias de la degradación hidrotermal en aplicaciones que trabajan a temperatura corporal humana como dispositivos de cadera y aplicaciones dentales [30].

La caracterización de materiales sinterizados por microondas consiste en el análisis del contenido de fase, las propiedades mecánicas y el análisis microestructural. La degradación hidrotermal de los compuestos 3Y-TZP/Nb₂O₅ se llevó a cabo en condiciones que aceleran el proceso de envejecimiento.

Las muestras pulidas con acabado espejo se introdujeron en una autoclave a una temperatura de 120 °C y una presión de 1,3 bares. La caracterización de las muestras se realizó a las 0, 20, 40 y 80 horas.

Hay muchas propuestas para modelos de cuantificación de fase monoclinica utilizando espectroscopia Raman. Sin embargo, se ha utilizado el modelo lineal de Lim et al. donde representa la fase monoclinica en fracción de volumen [31][32][33].

Aunque se realizó una caracterización mecánica de los materiales antes del estudio de la degradación hidrotermal, es necesario un análisis posterior al ensayo de envejecimiento. Las pruebas se han realizado a la profundidad máxima $h = 2000$ nm y una frecuencia de 45 Hz con un nanoidentador Agilent Tech G-200, utilizando una punta berkovich.

Como se observa en la Figura 4.15, se ha hecho una comparativa de los resultados de espectroscopia Raman realizado a 3 materiales: A) 3Y-TZP, B) 3Y-TZP +0.5 %mol Nb₂O₅ y C) 3Y-TZP +1.5 %mol Nb₂O₅. El análisis es realizado únicamente a los materiales

sinterizados por MW debido a que son los que presentaron mejores propiedades en comparación con los de HC. A su vez, en la gráfica comparativa se detallan los picos característicos de las fases de circona tetragonal y monoclinica. Se toma de referencia las graficas con tiempo o horas de tratamiento, en el cual se identifican los picos de fase tetragonal para cada uno de los materiales. A diferentes horas de tratamiento se puede ver como el pico característico de la fase monoclinica se hace presente en el material de referencia A) Y-TZP, que a las 40 h de exposición se ve el incremento en el rango de 170-190 cm⁻¹. Por otro lado, se observa como los composites 3Y-TZP +0.5 %mol Nb₂O₅ y Y-TZP +1.5 %mol Nb₂O₅, no presentan ningún cambio en su fase tetragonal ya que en las gráficas se ve muy marcada los picos de esta fase y en ningún momento hay alguna formación del pico de fase monoclinica, tanto para el material con 0.5 %mol ni como para el de 1.5 mol% Nb₂O₅, respectivamente.

La Figura 4.17, representa la evolución de la fase monoclinica en los materiales. El material 3Y-TZP presenta este cambio y sus porcentajes cambian en función de las horas de exposición. Como se observa en la gráfica hay un salto en el comportamiento del material a partir de 20 h de exposición.

Para 3Y-TZP, los valores de V_m se incrementan mediante el aumento de LTD. Los valores de V_m para este material son de 69% y 75% para 40 h y 80 h, respectivamente (Figura 4.18).

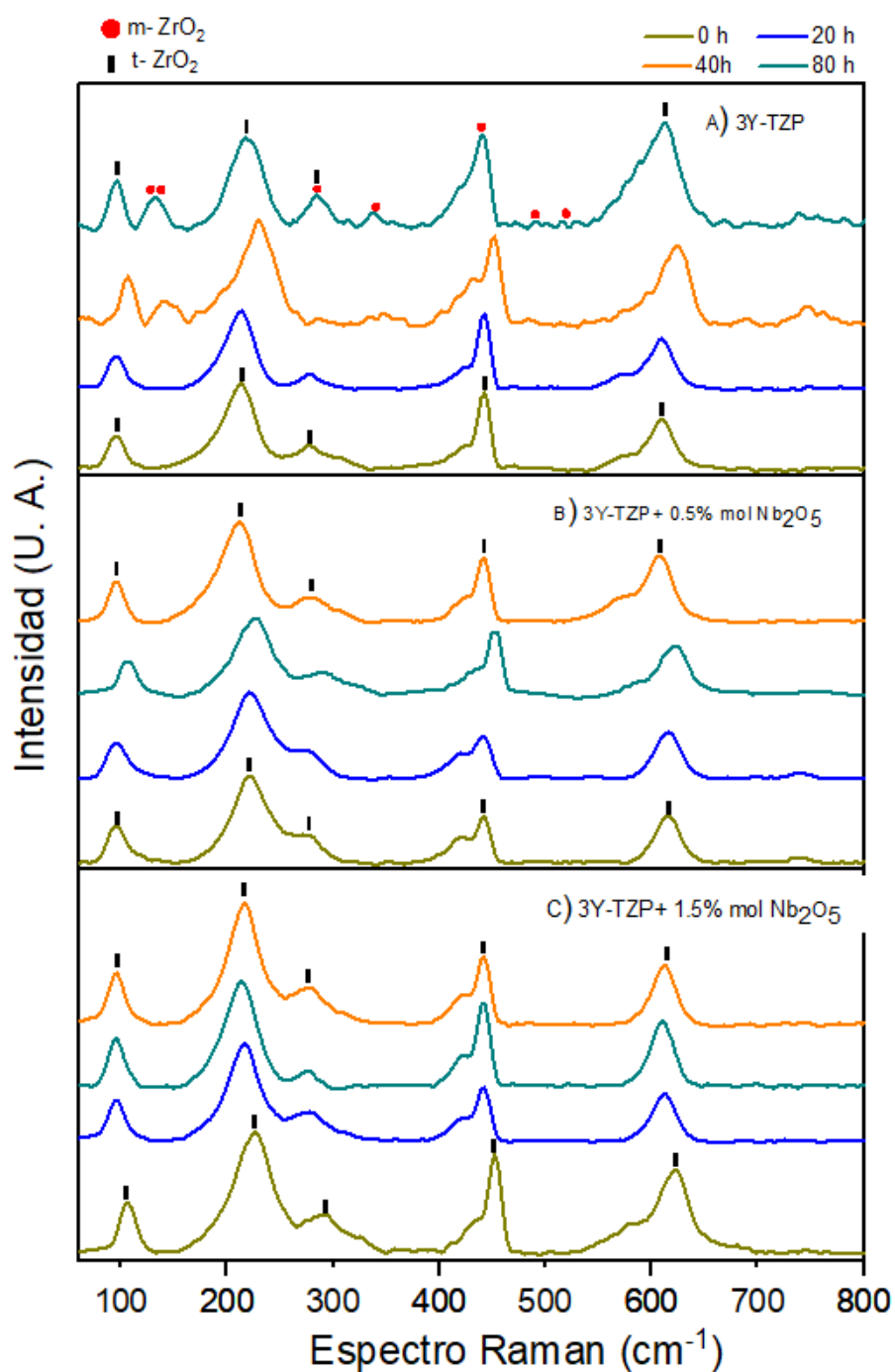


Figura 4. 17. Espectroscopia Raman en muestras expuestas a diferentes tiempos de exposición LTD en materiales sinterizados por MW a 1200 °C. A) 3Y-TZP, B) 3Y-TZP + 0,5 %mol Nb₂O₅ y C) 3Y-TZP + 1,5 %mol Nb₂O₅.

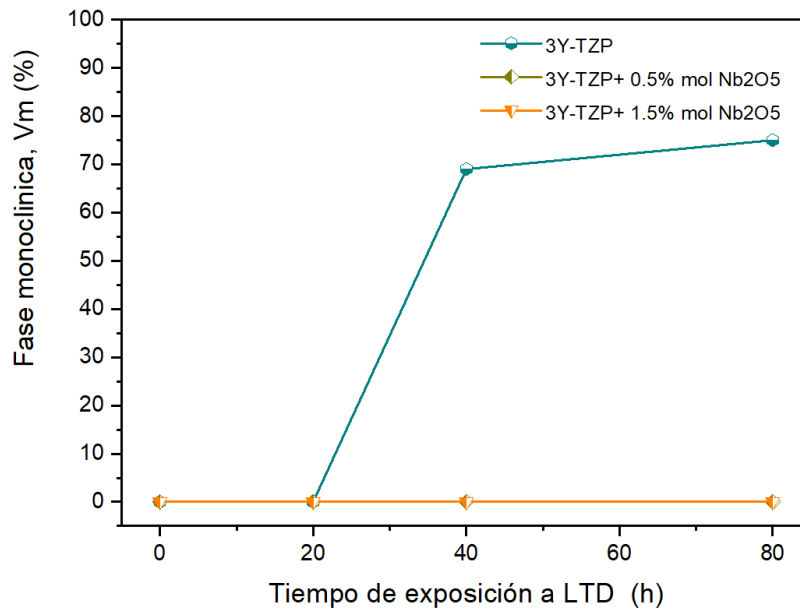


Figura 4. 18. Contenido de volumen de la fase monoclinica en función del tiempo de exposición a la degradación hidrotérmal para todas las muestras.

Las propiedades mecánicas se han visto afectadas por la exposición a LTD en función del tiempo, los valores de E y H disminuyen. Este efecto es muy relevante para la aplicación en la que estos materiales son usados (Prótesis e implantes). Dado que los materiales han sido sinterizados por la nueva tecnología de sinterización por microondas es importante identificar como sus propiedades mecánicas cambian.

Como se ha expuesto anteriormente, el análisis de espectroscopia Raman ya ha demostrado que los composites no presentan transformación alguna en su morfología. Sin embargo, es necesario analizar el comportamiento de estos al aplicar una carga constante a una profundidad determinada. Para esto la medición continua (CSM) nos permite obtener los nuevos valores de dureza y módulo de Young en función de la profundidad.

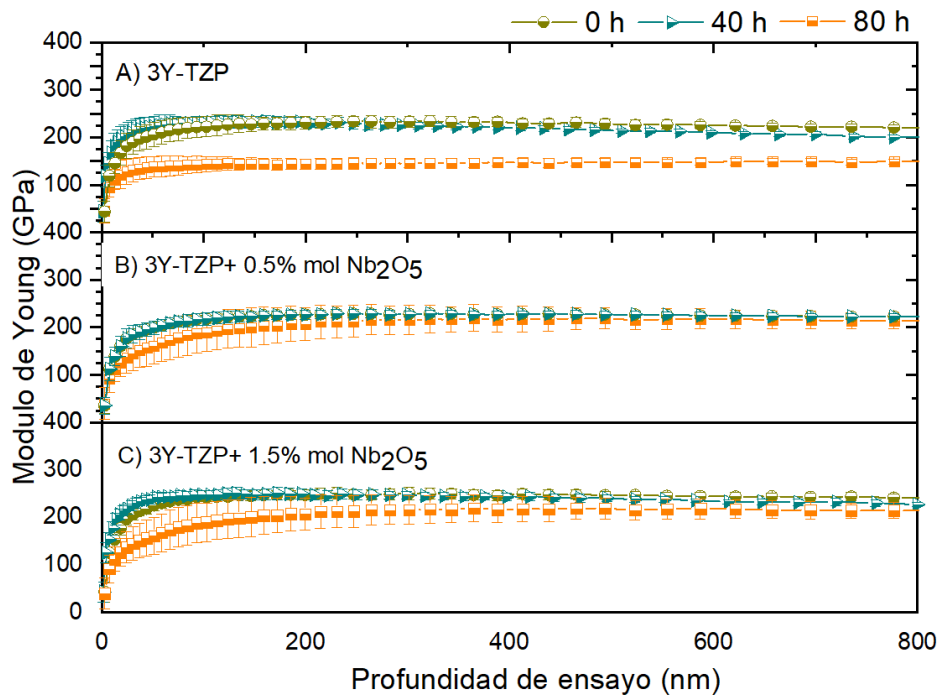


Figura 4. 19. Módulo de Young en función del perfil de profundidad de penetración del indentador después de LTD para A) 3Y-TZP, B) 3Y-TZP + 0,5 %mol Nb₂O₅ y C) 3Y-TZP + 1,5 %mol Nb₂O₅.

Los valores de módulo de Young como los de dureza obtenidos después de LTD muestran una tendencia a la baja respecto al aumento de tiempo de exposición por lo que las propiedades disminuyen. Sin embargo, en las gráficas es posible notar que los valores a 80 horas de degradación son los más bajos para cada uno de los casos.

En la Figura 4. 19, se exponen los datos de módulo de Young, en el cual los composites 0,5 %mol Nb₂O₅ y 3Y-TZP + 1,5 %mol Nb₂O₅ no presentan tanta diferencia entre ellos ya que el decremento de las propiedades disminuye entre 1-2 %, mientras que el material de referencia 3Y-TZP muestra cambios más notables. Los valores de módulo de Young del material 3Y-TZP pasan de 220 GPa a 147 GPa después de 80 h, lo que representa una reducción del 33%. Con respecto a la dureza, Figura 4. 20, se ve una misma tendencia al igual que con el módulo de Young. En estos datos se ve como los valores de 3Y-TZP pasan de 14 GPa a 7 GPa teniendo una reducción de la dureza del 50%. En el caso de los compuestos de niobio no se identifica un cambio significativo en los valores de dureza.

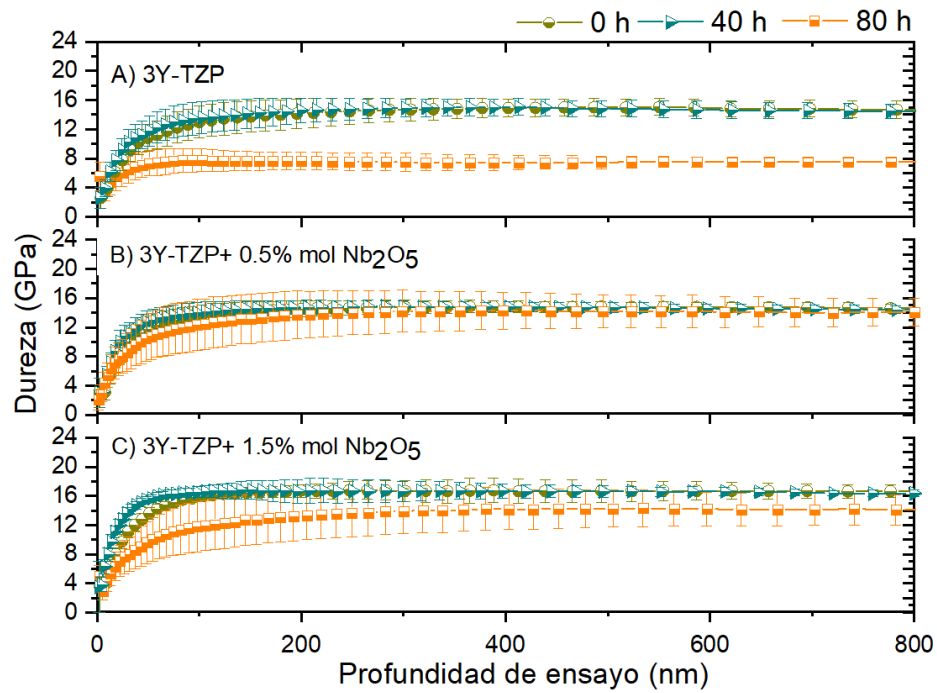


Figura 4. 20. Dureza en función del perfil de profundidad de penetración del penetrador después de LTD para A) 3Y-TZP, B) 3Y-TZP + 0,5 %mol Nb₂O₅ y C) 3Y-TZP + 1,5 %mol Nb₂O₅.

IV.5. Conclusiones

- Los resultados indican que los tamaños de grano de la circonita sinterizada fueron influenciados por la adición de Nb₂O₅, el crecimiento del grano es mayor con el aumento de los porcentajes de Nb₂O₅. Se ha podido observar que la sinterización por microondas a baja temperatura, 1200 °C, permite mejorar la densificación y las propiedades mecánicas de los composites.
- Las muestras sinterizadas por microondas exhibieron propiedades mecánicas muy superiores. Los valores de tenacidad a la fractura de los compuestos 3Y-TZP con Nb₂O₅ aumentan con el aumento del contenido de Nb₂O₅. Por este motivo, en la muestra de 3Y-TZP con el 1.5 %mol de Nb₂O₅ sinterizado por MW a 1200 °C presenta <0,2% de porosidad, por lo tanto, ha sido posible obtener un valor máximo de tenacidad a la fractura en torno al 40% superior al material monolítico denso 3Y-TZP.
- La degradación hidrotérmica (LTD) a baja temperatura es un factor importante en el uso de nuevos materiales cerámicos que tengan aplicaciones biomédicas. Los resultados han demostrado como los composites densos de 3Y-TZP/Nb₂O₅ no exhiben una transformación de fase de tetragonal a monoclinica.

IV.6. Referencias

- [1] D. N. Ungureanu, D. Avram, N. Angelescu, A. Catangiu, F. V. Anghelina, and V. Despa, "Comparative Study of Bioceramic Powders Synthesis Based on Calcium and Phosphates," *Sci. Bull. Valahia Univ. - Mater. Mech.*, vol. 16, no. 14, 2018.
- [2] A. A. Campbell, "Bioceramics for implant coatings," *Mater. Today*, vol. 6, no. 11, pp. 26–30, 2003.
- [3] D. Adamovic, B. Ristic, and F. Zivic, "Review of Existing Biomaterials---Method of Material Selection for Specific Applications in Orthopedics," in *Biomaterials in Clinical Practice : Advances in Clinical Research and Medical Devices*, F. Zivic, S. Affatato, M. Trajanovic, M. Schnabelrauch, N. Grujovic, and K. L. Choy, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 47–99.
- [4] C. Piconi and G. Maccauro, "Zirconia as a ceramic biomaterial," *Biomaterials*, vol. 20, no. 1, pp. 1–25, 1999.
- [5] A. Borrell, V. G. Rocha, R. Torrecillas, and A. Fernández, "Improvement of carbon nanofibers/ZrO₂composites properties with a zirconia nanocoating on carbon nanofibers by sol-gel method," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 7, pp. 2048–2052, 2011.
- [6] B. O'Brien, "Niobium Biomaterials," in *Advances in Metallic Biomaterials: Tissues, Materials and Biological Reactions*, M. Niinomi, T. Narushima, and M. Nakai, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, pp. 245–272.
- [7] C. Nico, T. Monteiro, and M. P. F. Graça, "Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 80, pp. 1–37, 2016.
- [8] Á. Presenda, M. D. Salvador, F. L. Peñaranda-Foix, R. Moreno, and A. Borrell, "Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 5, Part B, pp. 7125–7132, 2015.
- [9] A. M. Hassan, S. M. Naga, and M. Awaad, "Toughening and strengthening of Nb₂O₅doped zirconia/alumina (ZTA) composites," *Int. J. Refract. Met. Hard*

- Mater.*, vol. 48, pp. 338–345, 2015.
- [10] F. Toughness, I. Conductivity, L. Phase, and N. Oxide, “1998 Fracture Toughness, Ionic Conductivity, and Low-Temperature Phase stability of tetragonal zirconia codoped with yttria and niobium oxide.pdf,” vol. 14, pp. 2309–2314, 1998.
- [11] L. Gil-Flores, M. D. Salvador, F. L. Penaranda-Foix, A. Dalmau, A. Fernández, and A. Borrell, “Tribological and wear behaviour of alumina toughened zirconia nanocomposites obtained by pressureless rapid microwave sintering,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 101, no. June 2019, p. 103415, 2020.
- [12] L. Gil-Flores *et al.*, “Microstructure and mechanical properties of 5.8 GHz microwave-sintered ZrO₂/Al₂O₃ ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 14, pp. 18059–18064, 2019.
- [13] J. K. Dash *et al.*, “A simple growth method for Nb₂O₅ films and their optical properties,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 45, pp. 36129–36139, 2015.
- [14] H. Toraya, M. Yoshimura, and S. Somiya, “Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO₂ System by X-Ray Diffraction,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, no. 6, p. C-119-C-121, 1984.
- [15] R. Benavente, A. Borrell, M. D. Salvador, O. Garcia-Moreno, F. L. Peñaranda-Foix, and J. M. Catala-Civera, “Fabrication of near-zero thermal expansion of fully dense β-eucryptite ceramics by microwave sintering,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 1, Part A, pp. 935–941, 2014.
- [16] A. Borrell, M. D. Salvador, F. L. Peñaranda-Foix, and J. M. Cátala-Civera, “Microwave sintering of Zirconia materials: Mechanical and microstructural properties,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 10, no. 2, pp. 313–320, 2013.
- [17] A. Goldstein, N. Travitzky, A. Singurindy, and M. Kravchik, “Direct microwave sintering of yttria-stabilized zirconia at 2.45 GHz,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 12, pp. 2067–2072, 1999.
- [18] A. Borrell and M. D. Salvador, *Advanced Ceramic Materials Sintered by Microwave Technology*, 8th ed. Institute of Materials Technology, Polytechnic University of Valencia, Valencia, Spain: October 31st 2018.

- [19] ASTM C373-14, "Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products," *Astm C373-88*, 1999.
- [20] A. Standard, "ASTM E112-13: Standard test methods for determining average grain size," *Stand. Test Methods Determ. Aver. Grain Size.* ASTM Int. West Conshohocken, PA, 2013.
- [21] A. G. EVANS and E. A. CHARLES, "Fracture Toughness Determinations by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, 1976.
- [22] D.-J. Kim, "Effect of Ta₂O₅, Nb₂O₅, and HfO₂ Alloying on the Transformability of Y₂O₃-Stabilized Tetragonal ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 1, pp. 115–120, 1990.
- [23] A. Borrell, M. D. Salvador, E. Rayón, and F. L. Peñaranda-Foix, "Improvement of microstructural properties of 3Y-TZP materials by conventional and non-conventional sintering techniques," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 1, pp. 39–43, 2012.
- [24] J. Chevalier, L. Gremillard, and S. Deville, "Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 37, pp. 1–32, 2007.
- [25] J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, and D. R. Clarke, "The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 9, pp. 1901–1920, 2009.
- [26] A. Borrell, L. Gil, A. Presenda, M. D. Salvador, J. Vleugels, and R. Moreno, "Influence of relative humidity and low temperature hydrothermal degradation on fretting wear of Y-TZP dental ceramics," *Wear*, vol. 428–429, no. January, pp. 1–9, 2019.
- [27] K. Kobayashi, H. Kuwajima, and T. Masaki, "Phase change and mechanical properties of ZrO₂-Y₂O₃ solid electrolyte after ageing," *Solid State Ionics*, vol. 3–4, no. C, pp. 489–493, 1981.
- [28] X. Guo, "Hydrothermal degradation mechanism of tetragonal zirconia," *J. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 15, pp. 3737–3744, 2001.

- [29] Y. Gaillard, E. Jiménez-Piqué, F. Soldera, F. Mücklich, and M. Anglada, "Quantification of hydrothermal degradation in zirconia by nanoindentation," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 16, pp. 4206–4216, 2008.
- [30] B. D. Flinn, A. J. Raigrodski, A. Singh, and L. A. Mancl, "Effect of hydrothermal degradation on three types of zirconias for dental application," *J. Prosthet. Dent.*, vol. 112, no. 6, pp. 1377–1384, 2014.
- [31] Á. Presenda, M. D. Salvador, R. Moreno, and A. Borrell, "Hydrothermal Degradation Behavior of Y-TZP Ceramics Sintered by Nonconventional Microwave Technology," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 12, pp. 3680–3689, 2015.
- [32] C. S. Lim, T. R. Finlayson, F. Ninio, and J. R. Griffiths, "In-Situ Measurement of the Stress-Induced Phase Transformations in Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia Using Raman Spectroscopy," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 6, pp. 1570–1573, 1992.
- [33] J. A. Muñoz Tabares and M. J. Anglada, "Quantitative analysis of monoclinic phase in 3Y-TZP by raman spectroscopy," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 6, pp. 1790–1795, 2010.

CAPÍTULO 5

V. Compuesto de circonita – óxido de titanio: 3Y-TZP/TiO₂

Este capítulo se centra en la fabricación y la caracterización de un material compuesto de circonita (ZrO₂) con óxido de titanio (TiO₂). Esta mezcla de materiales permite el uso de composites con funcionalidades estructurales en tecnología avanzada mediante sinterización en una sola etapa. Un estudio de difracción de rayos X (DRX) es llevado a cabo para la comprobación de las fases del material. A su vez se hace un estudio de coeficiente de expansión térmica (CET) para evaluar los cambios del material en su volumen en función de la temperatura y un análisis de las propiedades dieléctricas in situ a altas temperaturas con el fin de medir la capacidad del material para transferir energía de las microondas. Se hace uso de procesos de sinterización no convencional por microondas (MW) y Spark Plasma Sintering (SPS) para la consolidación de este material compuesto. En conjunto, se comparan los resultados obtenidos mediante el proceso de sinterización convencional (HC). Por último, se hace una caracterización del material para identificar sus valores de densidad, dureza, módulo de Young, como también análisis microestructural haciendo uso de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM).

V.1. Introducción

Los materiales cerámicos son muy utilizados en la actualidad en diferentes áreas de nuestra vida cotidiana. Como ya hemos podido observar a lo largo de este documento, la circonita presenta grandes propiedades como elemento base permitiendo así el continuo desarrollo y mejora a la hora de fabricar nuevos materiales. Sin embargo, en la actualidad la mayor desventaja que presentan los materiales cerámicos como componentes estructurales radica en su comportamiento frágil, el cual lleva asociado una baja fiabilidad. Este comportamiento es debido al enlace covalente-iónico que presenta, el cual impide la deformación plástica bajo carga. La fragilidad de los materiales cerámicos es, por ejemplo, la gran responsable de que no se utilicen masivamente en aplicaciones estructurales a temperatura ambiente. Sin embargo, cuando los requerimientos técnicos exigen trabajar a elevadas temperaturas o en condiciones de variaciones bruscas de temperatura, los materiales cerámicos estructurales adquieren una gran importancia y se plantean como la alternativa más adecuada y necesaria frente a otro tipo de materiales como los metálicos. Como hemos hecho énfasis en el capítulo 4, unas de las propiedades más sobresalientes de la circonita son su estabilidad termodinámica, propiedades estructurales y altas propiedades mecánicas. Sin embargo, es posible obtener estas propiedades y otras más mediante la adición de otros materiales. Uno de los casos es la incorporación de dióxido de titanio (TiO₂) o titania. El dióxido de titanio es un material muy utilizado en diversas aplicaciones, como lo son la electrónica, fotónica, detección, medicina y liberación controlada de fármacos. La bibliografía hace referencia a diversos autores indicando estudios amplios de este material. Un ejemplo de esto es la investigación realizada por Wang y col. indicando las aplicaciones fotocatalíticas para soluciones medio ambientales [1][2].

Diversas aplicaciones se han ido explorando con respecto a este material, otro de sus usos en la actualidad es el de suspensiones en forma de nanopartículas para una alta superficie y actividad catalítica [3]. El dióxido de titanio se presenta en la naturaleza en 3 formas diferentes: anatasa, brookita y rutilo. Una gran característica de estos materiales es su alto índice de refracción (anatasa = 2.488, brookita = 2.583, rutilo = 2.609), baja absorción y baja dispersión en regiones espectrales visibles e infrarrojas cercanas, alta estabilidad química y térmica [4][5].

En base a la bibliografía se sabe que el compuesto de titanato de circonio (ZrTiO₄) cristaliza en el sistema ortorrómbico. Los átomos de circonio y titanio se distribuyen al azar ocupando sitios octaédricos [6][7]. La literatura expresa que este material presenta un valor elevado de constante dieléctrica (K) de entre 35 y 46, un factor de calidad ($Q \approx 2000-8000$) medido entre 1 y 10 GHz [8][9]. Estas propiedades dan lugar a que el ZrTiO₄ se utilice como material dieléctrico en el campo de las electrocerámicas, aplicaciones de catálisis, dispositivos de telecomunicaciones por microondas, pigmentos, composites, etc... [10] [11].

La bibliografía indica algunos estudios en los que diferentes autores utilizaron temperaturas de sinterización de entre 1000-1500 °C en proceso de sinterización convencional [12][13][14]. En este estudio las muestras fueron sinterizadas en base a parámetros basados en trabajos previos en el centro de investigación del Instituto de tecnología de materiales (ITM) en el cual se utilizaron temperaturas de 1400 °C y 1500 °C para sinterización por medio de horno convencional (HC), 1200 °C y 1300 °C para sinterización por horno microondas (MW) y 1200 °C para sinterización SPS [15][16][17].

El objetivo de este estudio es poder identificar las propiedades del material compuesto de ZrO₂-TiO₂ antes y después de su proceso de sinterización. Mediante estudios de expansión térmica (CET), difracción de rayos X (DRX) y medición de propiedades eléctricas in situ del material, se pretende identificar como estos factores influyen en los distintos procesos de sinterización para poder compararlos entre ellos. Finalmente, se hace una caracterización del material para identificar sus propiedades mecánicas, en la que se analizan los valores de densidad, dureza y módulo de Young, así como análisis de microestructura mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM).

V.2. Material de partida

El material de partida para el compuesto fue preparado por el Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Kelsen 5 28049 Madrid, España [18].



Figura 5. 1. Polvos de partida del material.

Los polvos de partida que se utilizaron como materias primas son:

- (1) Circona monoclinica (m-ZrO₂) comercial sin dopar (TZ-0, Tosoh Tokio, Japón).
- (2) Anatasa-TiO₂ (Aeroxide P25, Degussa, Alemania).

Los polvos de circona y titania de partida tienen diámetros de partícula promedio de 300 nm y 40 nm, y áreas superficiales específicas de 14 m²·g⁻¹ y 52 m²·g⁻¹, respectivamente. El material presenta una densidad teórica de $\rho_{\text{teor}}: 5.12 \text{ g/cm}^3$. El enfoque utilizado implica la preparación de una suspensión de carga de sólidos totales de 30% en volumen, con 15% en volumen de m-ZrO₂ y 15% en volumen de a-TiO₂, utilizando un polielectrolito a base de poli (ácido acrílico) (Duramax D3005 Rohm y Haas, EE. UU.), como dispersante hasta una concentración total de 5,2% en peso sobre una base de sólidos secos. Este alto contenido de defloculante se debe al tamaño nanométrico de titania que puede dispersarse eficazmente con una concentración del 4% en peso, como se demostró en trabajos anteriores (Figura 5. 1) [19].

Para la preparación de los materiales, se añadieron en primer lugar polvos de m-ZrO₂ a la cantidad adecuada de agua destilada que contenía el dispersante con la ayuda de un mezclador de alto cizallamiento (L2R, Silverson, Chesham, Reino Unido). Posteriormente, se dispersaron nanopulvos α-TiO₂ con la ayuda del mezclador de alto cizallamiento y una sonda ultrasónica (UP 400 S, Hielscher, Stuttgart, Alemania). La sonicación se realizó utilizando varios ciclos de 1 min, siendo el tiempo máximo de sonicación de 8 minutos y una frecuencia de 24 kHz, ya que más ciclos de sonicación condujeron a una reaglomeración.

La suspensión final se congeló en un baño de nitrógeno líquido y luego se secó en un liofilizador (Cryodos-50, Telstar, España) durante 24 horas. Los polvos obtenidos se tamizaron utilizando un tamiz de nailon de malla de 37 μm antes de la sinterización.

V.3. Caracterización del material y propiedades dieléctricas

En esta sección se muestran los procesos de caracterización utilizados previa y posteriormente a su proceso de sinterización, con el objetivo de identificar los parámetros que influenciarán en las propiedades finales del material, como lo son el tamaño de partícula del material y su análisis de fases de cada material haciendo uso de Microscopía Electrónica; Análisis de difracción de rayos (DRX) para análisis de fase del material y por último el análisis de las propiedades dieléctricas del material para estipular parámetros de sinterización por tecnología microondas e identificar los valores de factor de pérdida del material.

V.3.1. Tamaño de partícula y homogeneidad del material

El material en polvo fue observado en Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM).

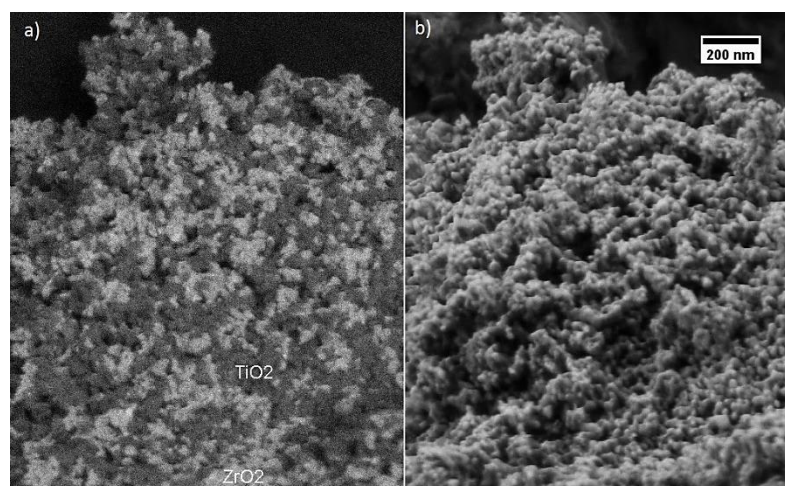


Figura 5. 2. Polvo nanométrico de compuesto de ZrO₂-TiO₂. a) Imagen de polvo aglomerado Microscopia con detector de electrones retro-dispersados AsB. b) Imagen de polvo aglomerado Microscopia con detector de electrones secundarios in-lens.

En la Figura 5. 2, se observa la imagen de un aglomerado del polvo, mediante el uso del detector de electrones secundarios in-lens obtuvo las características superficiales del material. En la imagen se puede distinguir la tonalidad de grises en los cuales el microscopio puede diferenciar los materiales según la energía que cada uno proyecta. Los tonos oscuros hacen referencia al óxido de titanio (TiO₂) mientras que los claros se identifican como el óxido de circonio (ZrO₂).

V.3.2. Análisis de difracción de rayos (DRX)

Mediante el uso de difracción de rayos X se hace un análisis de las fases monoclinica y tetragonal del material 3Y-TZP y las fases de anatasa de TiO₂ de manera de identificar cada una de las fases presentes; tomando en cuenta los ángulos y la superposición de los picos que se detallan en la Tabla 5. 1.

Tabla 5. 1. Ángulos 2θ característicos de las fases monoclinica y tetragonal de la circona y fase anatasa de la titania.

Fase	2θ
t-ZrO ₂	30,2 34,6 35,2 50,7 59,5 60,3 62,9
m-ZrO ₂	24,1 24,5 28,2 31,5 34,1 34,5
a-TiO ₂	25,2 38,5 48,0 53,8 55,0

En la Figura 5.3, se puede observar cómo el material contiene las fases monoclinica y tetragonal de la circona, a su vez, se identifica que los picos de intensidad más baja son los de monoclinica $2\theta = 28,2^\circ$ $31,5^\circ$ y el más alto es de tetragonal $2\theta = 30,2^\circ$. Seguidamente se puede identificar el pico característico de la titania en $2\theta = 25,2^\circ$ [20][21][22].

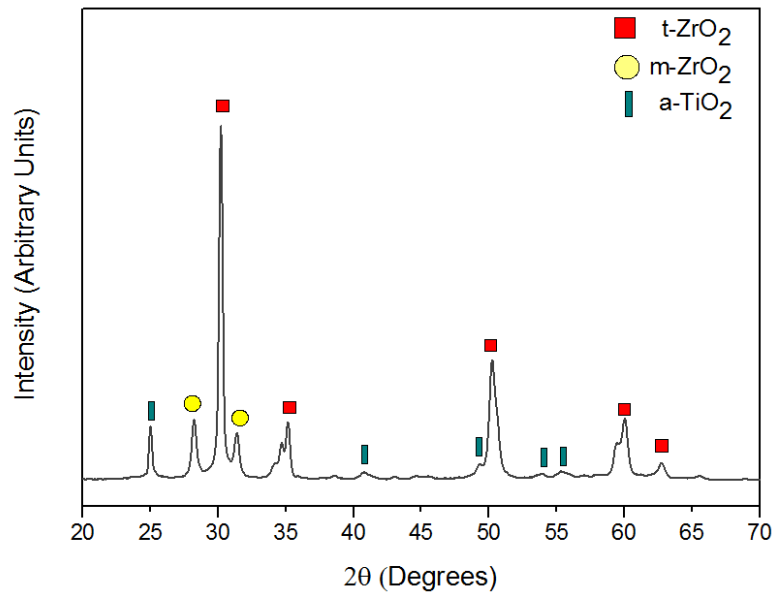


Figura 5. 3. Difracción de rayos X de los polvos del material base 3Y-TZP-TiO₂.

V.3.3 Propiedades dieléctricas del material y parámetros de sinterización

Parte del análisis del composite ZrO₂-TiO₂ es indagar en sus propiedades dieléctricas, ya que son parámetros que determinaran su comportamiento durante su exposición a las microondas, y así observar cómo es la distribución de la energía electromagnética, con el fin de poder estipular parámetros de trabajo que serán fundamentales en el momento de su sinterización.

En el capítulo 3 sección 3.1.5.4. se explica el análisis de las propiedades dieléctricas de los materiales en función de la temperatura. Mediante esta caracterización se identificara el comportamiento del composite al interactuar con la energía microondas, y así obtener los valores propiedades dieléctricas y el factor de pAérdida que este tenga [23][24][25].

De igual manera, se hace uso de la ecuación 3.2 para el cálculo de la profundidad de penetración (D_p) [26][27]. Las muestras se colocan en un soporte de cuarzo y se

insertan en la cavidad del microondas a través de un orificio de inserción. Un pirómetro IR (OPTRIS GmbH, Berlín, Alemania) mide la temperatura de la superficie del soporte de cuarzo desde el lateral a través de un orificio de inspección en la pared de la cavidad. Se aplica un procedimiento de calibración minucioso para obtener el valor de temperatura de la muestra a partir de las mediciones de la temperatura de la superficie.

V.4. Coeficiente de expansión térmica (CET)

El coeficiente de expansión térmica (CET), el cual se define como la variación del volumen que experimenta un material con el incremento de temperatura. El CTE es una propiedad termo física inherente de un material, al cual se le atribuyen fenómenos como micro-fisuras, la separación de los límites de los granos, la deformación plástica y las transformaciones de fase lentas, por lo que es de gran importancia evaluar esta propiedad a materiales que serán utilizados en aplicaciones expuestas a cambios abruptos de temperatura [28].

El comportamiento térmico de los materiales sinterizados se evaluó mediante el coeficiente de expansión térmica (CET), haciendo uso de la ecuación 3.3.

Bibliografía de otras investigaciones hacen referencia que el titanato de circonio es un material que muestra un gran potencial como material estructural para aplicaciones de resistencia al choque térmico, ya que presenta anisotropía cristalográfica en expansión térmica. A su vez se ven datos de coeficiente de expansión térmica de entre $8.1- 8.2 \alpha (10^{-6} K^{-1})$ para rangos de temperatura desde $25(T_{\text{ambiente}})$ a $900\text{ }^{\circ}C$ [11][29].

V.5. Proceso de sinterización

Para el proceso de sinterización, es necesario el tratamiento de los polvos obtenidos mediante una compactación uniaxial para obtener el material en verde de forma cilíndrica. Para esto se ha empleado una presión de 80 MPa con una máquina universal (Shidmazu AG-X Plus) con el fin de obtener muestras verdes de 10 mm de

diámetro y 3 mm de altura, que luego se emplearon para los ensayos de sinterización (Figura 5.4).

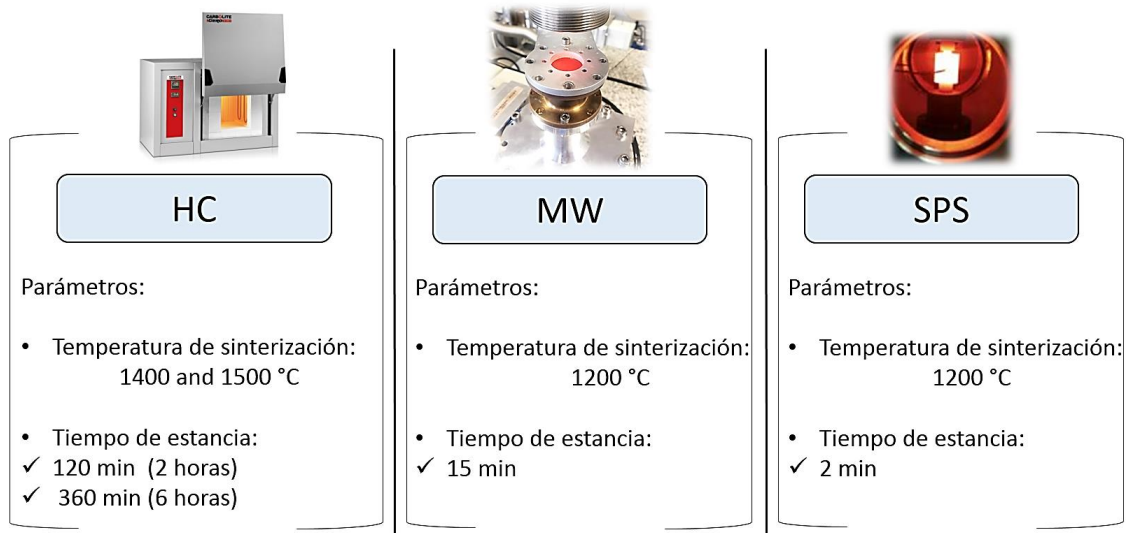


Figura 5.4. Parámetros de trabajo para cada uno de los procesos de sinterización. Horno convencional (HC), microondas (MW) y Spark Plasma Sintering (SPS).

Las muestras se sinterizaron mediante 3 procesos de sinterizaron:

- Proceso horno convencional (HC). Las muestras fueron introducidas en un horno eléctrico (Carbolite GERO HTF 1800, Nueuhausen Germany) a 1400 °C y 1500 °C al aire con una rampa de calentamiento de 10 °C/min con tiempos de permanencia de 2 y 6 horas de a la temperatura máxima. Temperaturas de sinterización calibradas mediante anillos PTCR FERRO, France.
- Proceso por Spark Plasma Sintering (SPS) fue realizada en el esquivo SPS (DR. SINTER SPS-625). El polvo del material se introdujo en un molde de grafito con un diámetro interior de 12 mm. La sinterización se realizó al vacío (5-9 Pa). La temperatura se midió usando un pirómetro óptico enfocado en la pared de la matriz; una presión uniaxial constante de 5.6 kN que se aplicó por encima de 800 °C; se utilizó una velocidad de calentamiento de 200 °C/min y 2 min de tiempo de estancia.
- Proceso horno por microondas (MW). La sinterización se realizó en horno experimental fabricado por el Instituto de Aplicaciones de las Tecnologías de la Información y de las

Comunicaciones Avanzadas (ITACA-UPV) el cual consta de una cavidad cilíndrica mono-modos, a una frecuencia de resonancia de 2,45 GHz como celda de calentamiento para sinterizar materiales por microondas.

- Los parámetros de trabajo utilizados fueron una temperatura de trabajo de 1200 °C en aire con una velocidad de calentamiento de 100 °C/min y 15 min de tiempo de permanencia a la temperatura máxima. Estos parámetros han sido estipulados en base a trabajos previos del nuestro grupo de investigación en los que ya han demostrado que mediante estos tiempos y temperaturas es posible obtener materiales con valores de densidad cercanos a los valores teóricos [30].
- En este proceso, fue necesario el uso de carburo de silicio como susceptores para mejorar el proceso de sinterización con las microondas a temperatura ambiente. El factor de pérdida, “ε”, de 3Y-TZP a temperatura ambiente es similar al de los materiales transparentes a las microondas, con un valor de aproximadamente 0,04 [31]. Se ha indicado que la pérdida dieléctrica aumenta de gran manera al incrementar la temperatura, obteniendo un salto de temperatura de 100 °C a 1000 °C [32].

V.6. Resultados y discusión

V.6.1. Densidad y tamaño de grano

La densidad relativa de las muestras sinterizadas se midió mediante el principio de Arquímedes sumergiendo la muestra en un líquido a base de agua (ASTM C373-14) [33]. Los valores de densidad para todas las muestras sinterizadas mediante microondas (MW), sinterización convencional (HC) y SPS se muestran en la Tabla 5.3. La densidad teórica se midió a partir del material denso en polvo con un picnómetro de helio (AccuPyc 1330, Micromeritics, Georgia, EE. UU.).

Tabla 5. 2. Valores de densidad relativa y tamaño de grano del material ZrO₂-TiO₂ sinterizado mediante proceso de horno convencional (HC) y microondas (MW) y Spark plasma (SPS)

Material	Método de sinterización	Temperatura (°C)	Tiempo de estancia (min)	Densidad (%)	Tamaño de grano (nm)
ZrO ₂ -TiO ₂	HC	1400	120	95.7±0.6	605.9 ± 2
		1400	360	96.2±0.6	895.0 ± 2
		1500	120	98.0±0.6	1659.4 ± 2
		1500	360	98.9±0.6	2287.3 ± 2
	MW	1200	15	99.3±0.6	1337.0 ± 2
		1300	15	99.5±0.6	1988.0 ± 2
	SPS	1200	2	99.8±0.6	1112.0 ± 2

Los resultados muestran que los procesos de sinterización por HC, MW Y SPS son elementos que generan diferencias en las propiedades finales del material. Como se observa en los valores de densidad y tamaño de grano del material, al ser expuesto a diferentes temperaturas en cada uno de los procesos de sinterización, observamos que los valores de densidad se encuentran entre el rango de 95.7 a 99.8 % de densidad, lo que indica que las tecnologías permiten altos niveles de sinterización para el mismo material, sin embargo, es de analizar la diferencia entre ellas.

Se observa que, a pesar de las altas temperaturas y prolongados tiempos de estancia de los métodos convencionales, los resultados obtenidos tienen valores inferiores con respecto a los procesos no convencionales. Claramente se observa que para HC las sinterizaciones a 1400 °C a 120 y 360 minutos de estancia da valores de 95.7± 0.6 y 96.2± 0.6 respectivamente con valores de tamaño de grano de 605.9 ± 2 nm y 605.9 ± 2 nm correspondientemente.

Al aumentar la temperatura a 1500 °C hay un aumento en su valor de densidad, sin embargo, las dimensiones en su tamaño de grano se ven afectadas ya que estas se duplican. Esto es debido a la diferencia de temperatura que hay entre ambos, el grano con esta temperatura de exposición comienza a crecer y consiguiente se obtiene mayores

valores de densidad. Como sabemos el crecimiento de grano no es un factor positivo para materiales cuya aplicación sea de tipo estructural que están bajo efectos de temperaturas y choques térmicos ya que fallaran por fatiga térmica.

Al hacer énfasis en los datos obtenidos por MW y SPS hay un cambio tanto en valores de densidad y tamaño de grano. Los valores de densidad aumentan aproximadamente un 3% comparados con los sinterizados por convencional, haciendo uso de tiempos de estancia menores. Observamos valores de tamaño de grano reducidos lo cual es gracias a las rampas altas de calentamiento. Haciendo hincapié en los resultados de MW, encontramos una discrepancia con respecto a los obtenidos por SPS. Observando los valores de tamaño de grano hay un cambio notable en el tamaño. Al igual que la técnica de microondas, la rampa de calentamiento es alta; como mencionamos en el apartado anterior, la rampa de calentamiento por SPS (200 °C /min) además de ser el doble que la de microondas, a esta se le aplica presión, lo cual permite valores más altos de densidad y una microestructura compacta. Por consiguiente, es necesario analizar las propiedades mecánicas e identificar tensiones residuales u otras propiedades.

V.6.2. Microestructura

El análisis de la microestructura es realizado con la finalidad de exponer las imágenes de los granos revelados para el mismo material expuesto a diferentes técnicas de sinterización. En las Figura 5.5, Figura 5.6 y Figura 5.7, apreciamos las diferencias en la microestructura del material. Para esto, las muestras se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM, modelo Gemini Ultra 55, Zeiss). La revelación de grano se realizó durante 30 min a 100 °C por debajo de la temperatura máxima para revelar los límites de grano. Los tamaños de grano promedio de los materiales se midieron a partir de micrografías FESEM mediante el método de intersección lineal [34].

Se observa el comportamiento de la microestructura de los materiales sinterizado por MW a 1200 °C y 1300 °C con tiempo de permanencia de 15 minutos mostró una microestructura del material más pequeño en comparación con HC.

El proceso por horno convencional (HC) indica que, con tiempos de permanencia prolongados, el tamaño de grano aumenta. Al mismo tiempo, con un tiempo de permanencia de 6 horas, el grano crece un 20% con respecto al de 2 horas. A la vez se observa que al aumentar la temperatura de 1400 a 1500 el crecimiento del grano es más del 50%.

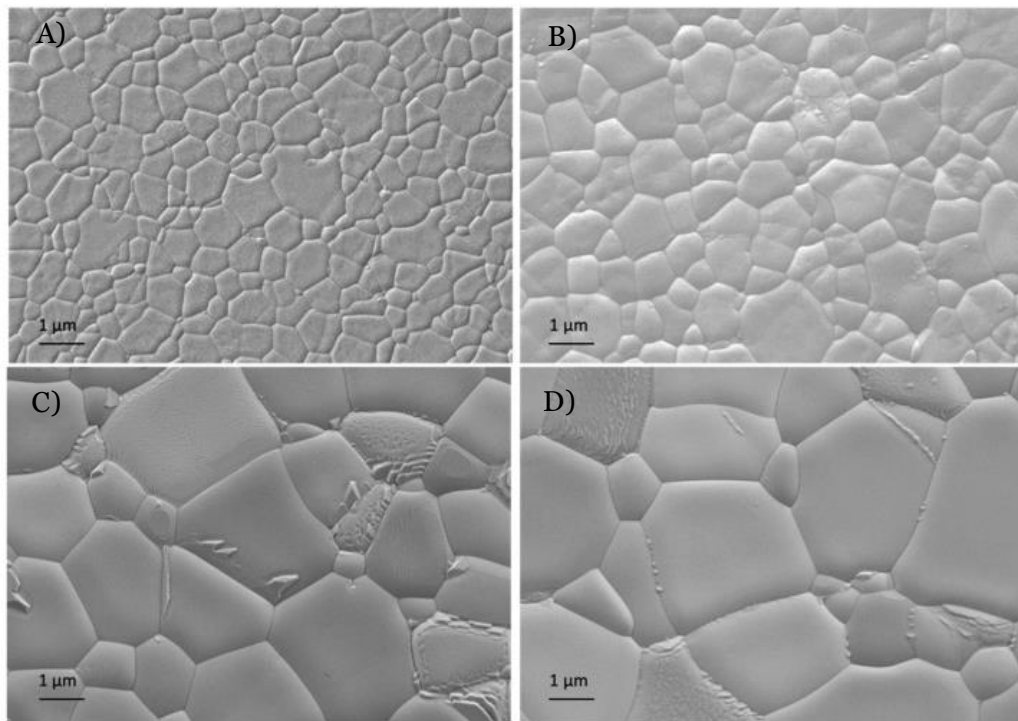


Figura 5. 5. Imágenes FESEM de microestructura de ZrO₂-TiO₂ sinterizado por Horno convencional (HC). A) 1400 °C/120 min y B) 1400 °C/ 60 min. C) 1500 °C/360 min y D) 1500 °C/360 min.

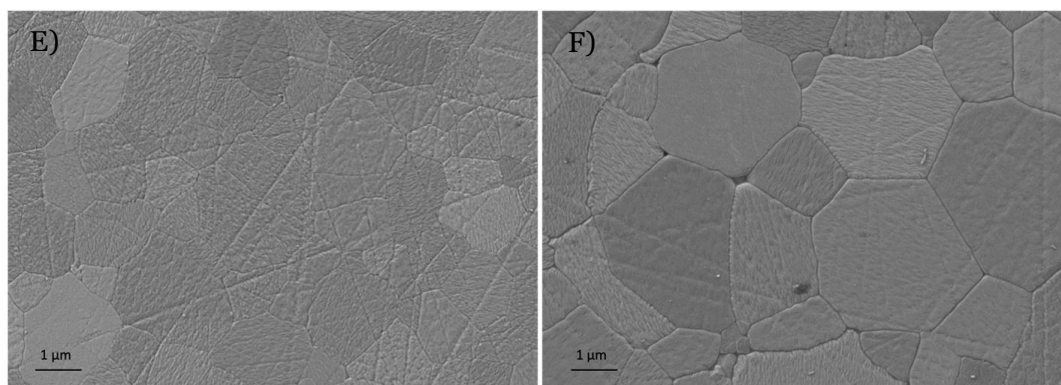


Figura 5. 6. Imágenes FESEM de microestructura de ZrTiO₄ sinterizado por microondas (MW). E) 1200 °C/15 min y F) 1300 °C/ 15 min.

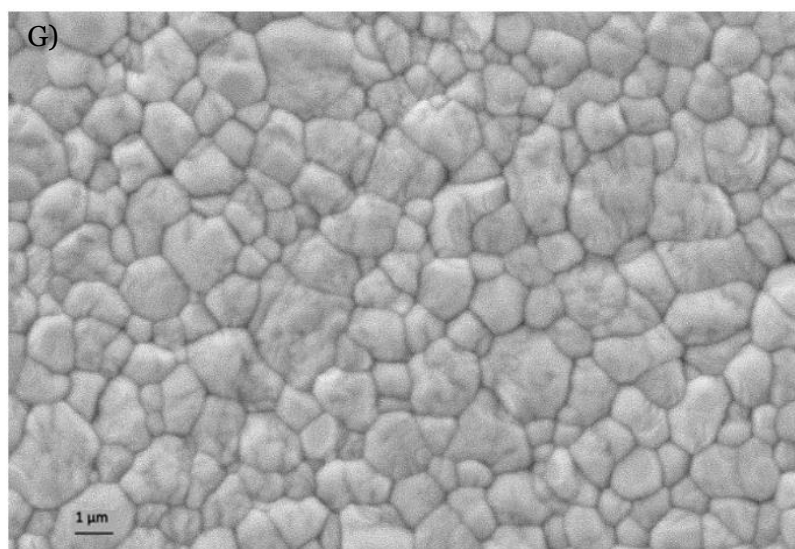


Figura 5. 7. Imágenes FESEM de microestructura de ZrTiO₄ sinterizado por Spark Plasma (SPS) G) 1200 °C/2 min.

V.6.3. Propiedades dieléctricas del material y parámetros de sinterización

Los resultados de las propiedades dieléctricas del material están en función de los parámetros de trabajo introducidos en el equipo microondas. En la Figura 5.8, observamos el comportamiento del ensayo realizado, en el cual se representa el

comportamiento de la muestra en función de la potencia absorbida (eje Y₁), temperatura (eje Y₂), y tiempo (eje X). En este grafico se puede notar como el material se comporta desde temperatura ambiente hasta la temperatura objetivo de 1200 °C.

En este podemos asociar el incremento de temperatura en función de la absorción de potencia del material. Este factor indica que el material es capaz de absorber energía microondas, la cual fue gradual en todo el experimento desde su valor inicial o hasta 116W de potencia absorbida por el material, para luego expulsarla en forma de calor. Dicho fenómeno es atribuido a las propiedades dieléctricas del material y su factor de pérdida.

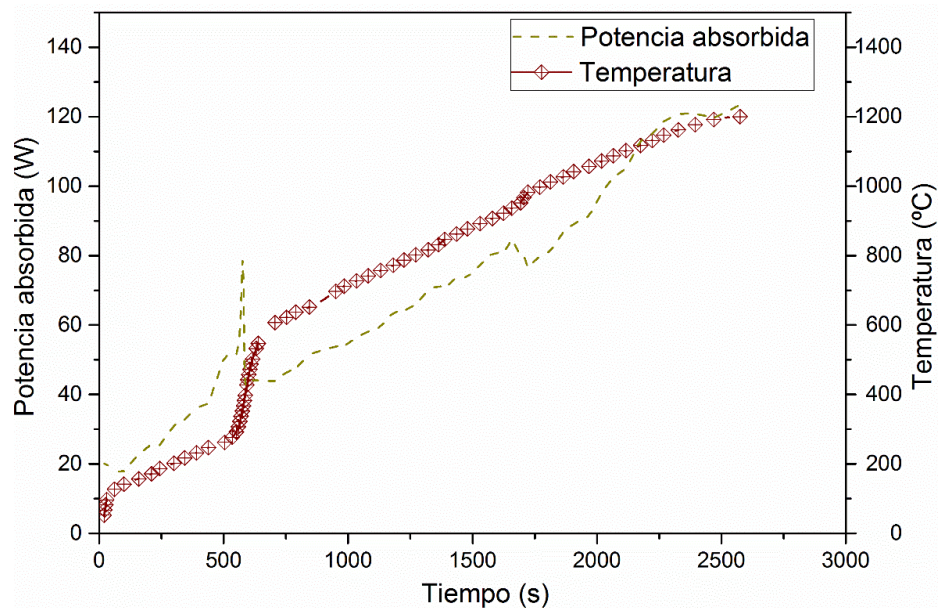


Figura 5.8. Comportamiento de la muestra sinterizada en función de potencia absorbida, temperatura y tiempo.

Como se observa en la Figura 5.9, se ha representado las propiedades dieléctricas del material, tanto su parte real como imaginara, constante dieléctrica y factor de pérdida correspondientemente (ecuación 3.3). En esta se observa como desde el inicio cada parámetro se comporta de una manera diferente para con la absorción de energía y liberación de esta en forma de calor.

La constante dieléctrica desde el momento inicial del experimento se percibe un aumento en su valor, lo que indica la habilidad del material para almacenar energía

proveniente de las ondas microondas del equipo. Es hasta una temperatura de 380 °C que vemos un punto de cambio tanto para la constante dieléctrica como para el factor de pérdida; debido a que el material luego de absorber energía, este comienza a liberarlo en forma de calor. Esta tendencia se repite en el tramo de temperatura aproximado de entre 400 y 600 °C, el material nuevamente presenta un aumento en su constante dieléctrica y este comienza a liberarla a partir de 800 °C para luego mantenerse así hasta llegar a la temperatura objetivo en la que el material se satura y ya no percibe cambio en su constante dieléctrica.

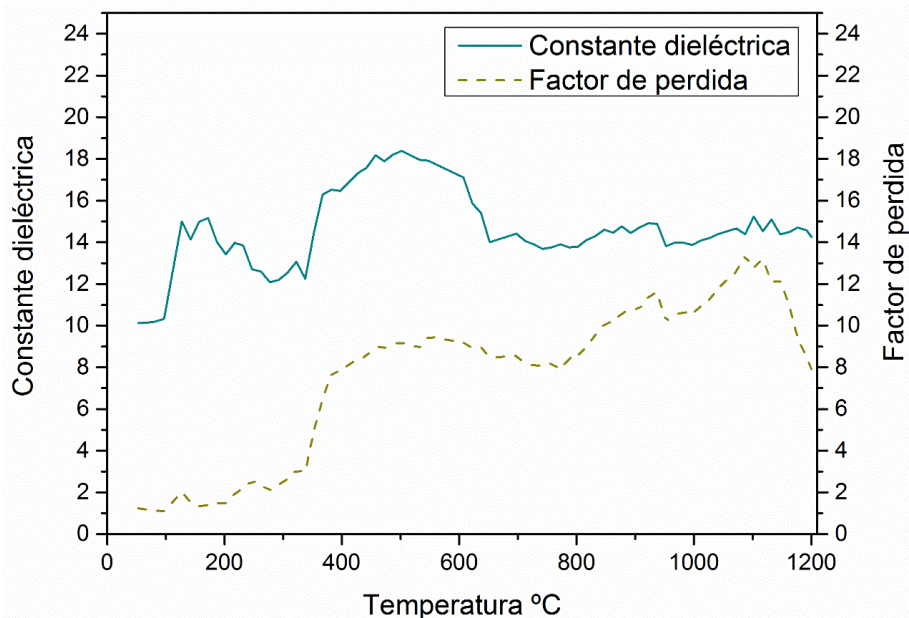


Figura 5.9. Constante dieléctrica y el factor de pérdida en función de la temperatura.

El experimento nos permite identificar como ha sido la penetración de ensayo de las propiedades dieléctricas del material. (Ecuación 3.4). En la Figura 5.10, observamos la representación gráfica de profundidad de ensayo (D_p) en función de la temperatura. En este podemos ver como el valor de profundidad tiende a estabilizar a partir de la temperatura de 400 °C, y se mantiene estable hasta la temperatura de sinterización. Este valor encaja con el procesamiento de sinterización del material ya que profundidad de penetración es suficiente con respecto al tamaño de la muestra (10 mm de diámetro, 12 mm de altura) para asegurar un campo eléctrico uniforme distribución dentro de la muestra, evitando grandes gradientes de temperatura que podrían conducir a diferentes reacciones o etapas dentro de la muestra.

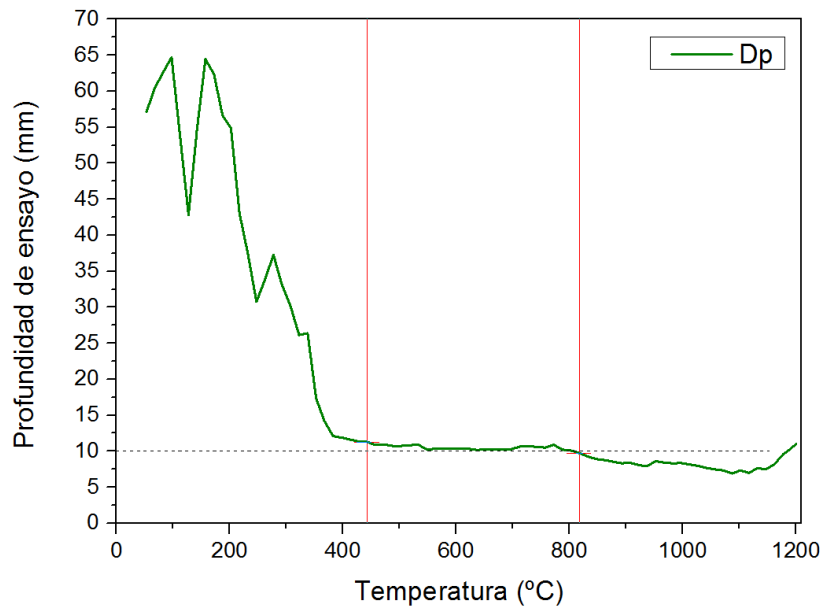


Figura 5. 10. Penetración de ensayo de la muestra en función de la temperatura.

Un factor importante para tomar en cuenta en estas mediciones es el valor del factor de calidad (Q). Este parámetro permite medir la relación entre la energía almacenada por las ondas microondas y la energía que disipa en forma de calor por el factor de pérdidas durante un ciclo completo de la señal. En la Figura 5.11, se aprecia el comportamiento del material respecto al factor Q en función de la temperatura.

Se observa que, al aumentar la temperatura, este parámetro disminuye hasta un punto de cambio alrededor de los 400°C. Un alto factor Q indica una tasa baja de pérdida de energía en relación con la energía almacenada por el resonador. Por esta razón, materiales con bajos valores de factor de calidad (Q) son utilizados como filtros y otros circuitos sintonizados, pues proporciona una medida de lo aguda que es su resonancia [35].

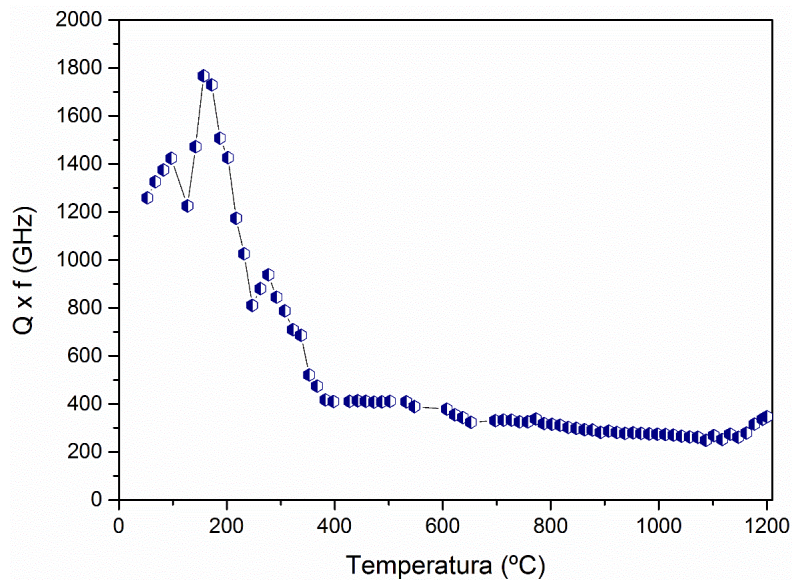


Figura 5. 11. Comportamiento de factor de calidad (Q) en función de la temperatura del compuesto ZrO₂-TiO₂.

V.6.4. Dureza y Módulo de Young

En esta sección se desarrolla la caracterización mecánica de los materiales. Las propiedades para tratar son la dureza (H) y el módulo de Young (E) las cuales fueron analizadas en el equipo nanoindentador (G-200; Agilent Technologies, Barcelona, España) con una punta Berkovich para el uso en superficies pulidas de hasta 1 micra (μm) usando pasta de diamante. Las pruebas se realizaron bajo un control de profundidad máxima de 1500 nm. Cada muestra se probó con una matriz de 25 hendiduras, cuya amplitud se estableció en 2 nm a una frecuencia de 45 Hz.

La Figura 5.12, muestra un gráfico de barra en que se representa los valores de dureza obtenidos, comparando los 3 procesos de sinterización para el mismo material. Inicialmente vemos cómo se comporta el material en el proceso de sinterización por horno convencional. Vemos una diferencia ocasionada por el aumento de temperatura y tiempo de exposición. Hay una ligera diferencia al aumentar la temperatura de 1400°C a 1500°C para tiempos de exposición de 2 horas entre el material, pasando de valores de dureza de 13.04 a 13.85 GPa, correspondientemente. Misma tendencia es visible para tiempos de exposición de 6 horas, con una diferencia menor a la anterior. Expuesto lo

anterior el valor más alto de dureza para este proceso es el de la muestra sinterizada a una temperatura de 1500°C con 2 horas de exposición, indicando un valor de 13.85 GPa.

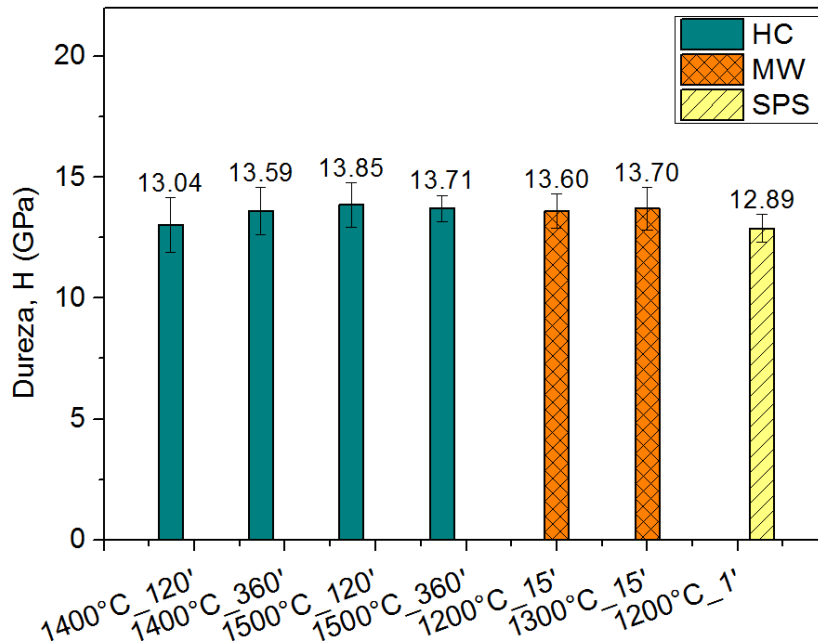


Figura 5. 12. Valores de dureza (H) para ZrTiO₄ en procesos de sinterización: HC, MW y SPS.

Con los procesos de sinterización de microondas vemos un comportamiento similar al del aumento en los valores de dureza al incrementar la temperatura. Hay que indicar que a pesar los valores de dureza en este proceso son ligeramente inferiores con respecto a HC, este proceso no convencional tiene tiempo de exposición de 15 min lo que reduce el tiempo en un 80% obteniendo valores muy similares entre ellos.

Las sinterizaciones realizadas a 1200 °C y 1300 °C a 15 minutos de estancia presentan una ligera diferencia en los resultados obtenidos con 13.6 y 13.7 GPa respectivamente. De igual manera ocurre con el proceso de sinterización por SPS, en este proceso, el resultado de dureza es el valor más bajo en comparación con el resto de las muestras, indicando un valor de 12.89 GPa. Al igual que el horno microondas, este proceso no convencional permite sinterizaciones más rápidas con tiempos de exposición de 2 minutos.

La Figura 5.13, muestra que los valores del módulo de Young obtenidos se encuentran en un rango de 182 a 190 GPa. En la gráfica apreciamos que los resultados muestran datos muy similares entre ellos. Al igual que los valores de dureza, el módulo de Young varía según el proceso de sinterización.

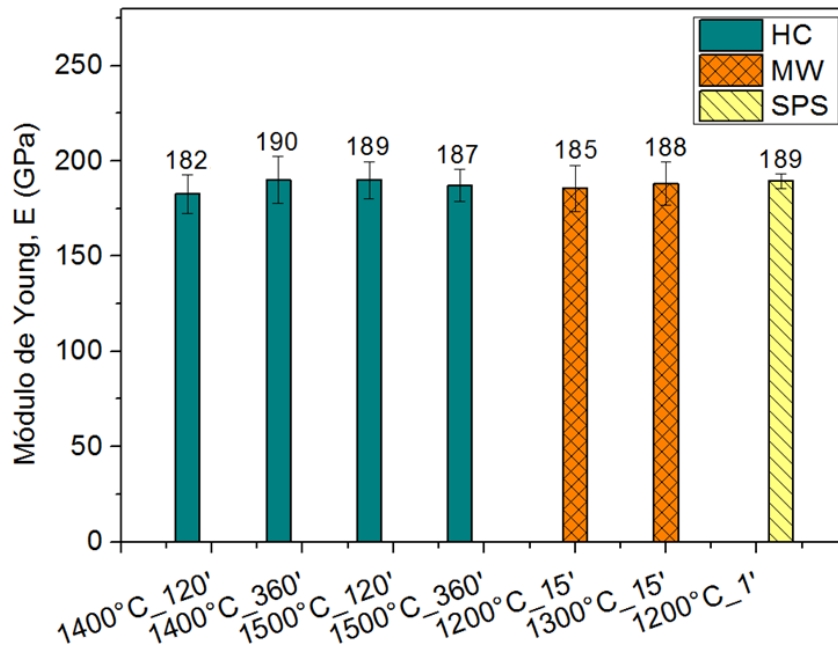


Figura 5. 13. Valores de módulo de Young (E) para ZrTiO₄ en procesos de sinterización: HC, MW y SPS.

En el proceso de sinterización por horno convencional encontramos que el valor menor y mayor de módulo de Young es para la sinterización a 1400 con tiempo de estancia de 2 y 6 horas. El resultado de las muestras sinterizada a 1500 °C 2 horas no es muy diferente a la de 1400°C 6 horas, lo que permite analizar que por este medio de sinterización las propiedades físicas están relacionadas a los parámetros fabricación de estos ya sea mayor temperatura o menos tiempo. En los procesos no convencionales vemos como los valores obtenidos no se diferencia mucho entre ellos, 185 y 188 GPa para proceso microondas y 189 para proceso SPS. En la caracterización de esta propiedad mecánica, vemos como para similares resultados, hay diferentes vías de procesado haciendo uso de diferentes técnicas. Es de gran importancia resaltar la gran diferencia

de tiempo y energía que los procesos convencionales necesitan para poder obtener resultados de igual magnitud a los que se obtienen con procesos no convencionales.

V.6.6. Resultado coeficiente de expansión térmica (CET)

Los resultados de los coeficientes de expansión térmica del compuesto ZrO₂-TiO₂ se pueden observar en la Tabla 5. 3. En esta se detallan los valores para un rango desde temperatura ambiente, hasta 800 °C para los 3 tipos de procesos de sinterización. En este se puede observar que los valores de CET varían según el tratamiento al que han sido sometidos. Los valores de CET se encuentra en un rango de 7 a 10 (10⁻⁶*°C⁻¹). Analizando los valores obtenidos, se puede observar que los resultados de los procesos de sinterización por microondas muestran un ligero aumento en comparación con los obtenidos por horno convencional.

En base a la caracterización mecánica de los materiales, los resultados de CET se enfocan para temperaturas de 1400 y 1500°C únicamente con tiempos de exposición de 2 horas específicamente para procesos de sinterización por horno convencional. Por otro lado, el resultado por SPS es notable debido a que indica un aumento considerable con respecto a los demás procesos y tiempos. Como se muestra en la Figura 5.14, los valores positivos obtenidos para los diferentes procesos muestran comportamientos similares, sobre todo en el rango de 500 a 800 se identifican valores de CET constantes. Como se indicó en el apartado 5.4, hay una relación en cuanto a los resultados obtenidos con los de la bibliografía.

Tabla 5. 3. Valores de expansión térmica del ZrO₂-TiO₂ para procesos de sinterización: HC, MW y SPS.

Material	Proceso de sinterización	Temperatura /Tiempo estancia	CET (10 ⁻⁶ *°C ⁻¹) de 25 a 800 °C
ZrO ₂ -TiO ₂	(HC)	1400°C / 2 h	7.52 ± 0.11
		1500°C / 2 h	8.01 ± 0.10

(MW)	1200°C / 15 min	7.61 ± 0.05
	1300°C / 15 min	8.26 ± 0.14
(SPS)	1200°C / 1 min	10.20 ± 0.27

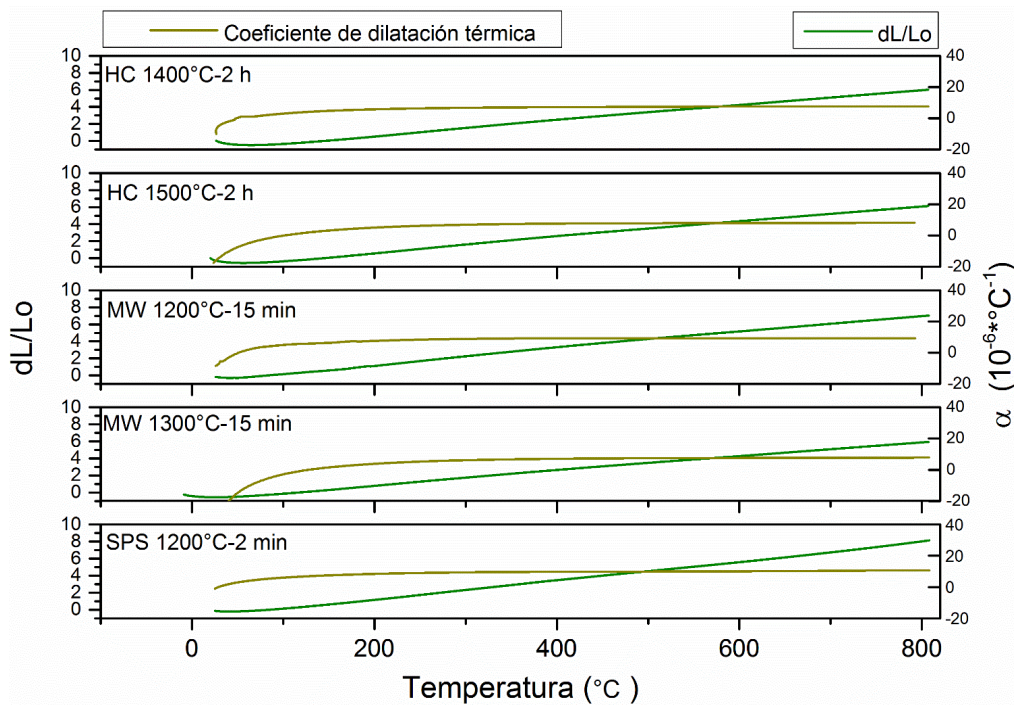


Figura 5. 14. Valores de CET y dL/Lo en función de la temperatura del ZrTiO₄ para procesos de sinterización: HC, MW y SPS.

V.6.6. Resultado de propiedades mecánicas en función de la profundidad de penetración.

Las Figura 5.15 y Figura 5.16, muestran la evolución del módulo de Young y de la dureza en función a la profundidad de penetración. La gran dispersión de los resultados para la profundidad de penetración inicial de 200 nm podría deberse a la variabilidad

experimental que implican factores como interacciones punta-muestra, rugosidad de la muestra y redondeo de la punta.

Los valores de dureza promedio para la profundidad de penetración de 400 a 1000 nm rango son los siguientes: HC-1400 °C/2 h 14,2 GPa; HC-1400 °C/6 h 12,8 GPa; HC-1500 °C/2 h 12,7 GPa; HC-1500 °C/6 h 11,4 GPa; MW-1200 °C/15 min 13,7 GPa; MW-1300 °C/15 min 13,2 GPa y SPS-1200 °C/1 min 13,8 GPa.

Los valores de dureza más altos obtenidos, tanto por convencionales como no métodos convencionales, se consiguen en las muestras sinterizadas a menor temperatura: HC-1400 °C/2h , MW-1200 °C/15min y SPS-1200 °C/1 min. Esto indica que el tamaño de grano influye en los resultados incluso más que la densificación de los materiales. En sinterización convencional, aumentando la permanencia de 2 a 6 h reduce los valores de dureza en ~ 10%. Un similar reducción (~ 11%) se produce aumentando la temperatura en 100 °C.

Comparando los valores obtenidos para los materiales procesados por MW, SPS y HC, en la temperatura final de sinterización no mejoran la densificación ya que los materiales están cerca de la teórica densidad, sin embargo, hay un aumento de más del 48% en el tamaño de grano. Esto indica que el 3Y-TZP / TiO₂ densifica con altos valores de dureza al aumentar 100 °C en su proceso de sinterización convencional, sin embargo los compuestos pueden ser obtenidos a solo 1200 °C y 15 min por microondas. Si estos valores se comparan con los obtenidos en la literatura para el material 3Y-TZP, se observó que el dopaje de circonita con titanio permite obtener materiales con propiedades mecánicas similares a temperaturas de trabajo por debajo de las mencionadas.

De la misma manera los valores de módulo de Young demuestran una tendencia similar en su comportamiento para los diferentes procesos y temperaturas de sinterización. Los valores de módulo de Young promedio para la profundidad de penetración de 400 a 1000 nm rango son los siguientes: HC-1400 °C / 2 h 220.4 GPa; HC-1400 °C/6 h 202.7 GPa; HC-1500 °C/2 h 190.7 GPa; HC-1500 °C/6 h 188.4

GPa; MW-1200 °C/15 min 199.6 GPa; MW-1300 °C/15 min 194.5 GPa y SPS-1200 °C/1 min 206.3 GPa

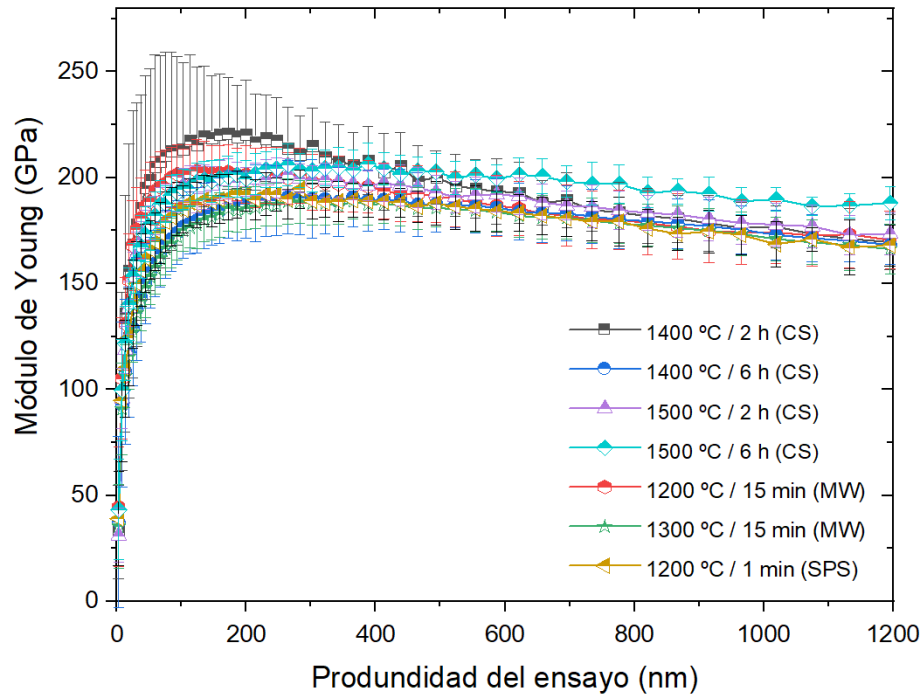


Figura 5. 15. Valores de módulo de Young en función de la profundidad del ensayo de las muestras sinterizadas a diferentes métodos, temperaturas y tiempos de estancia.

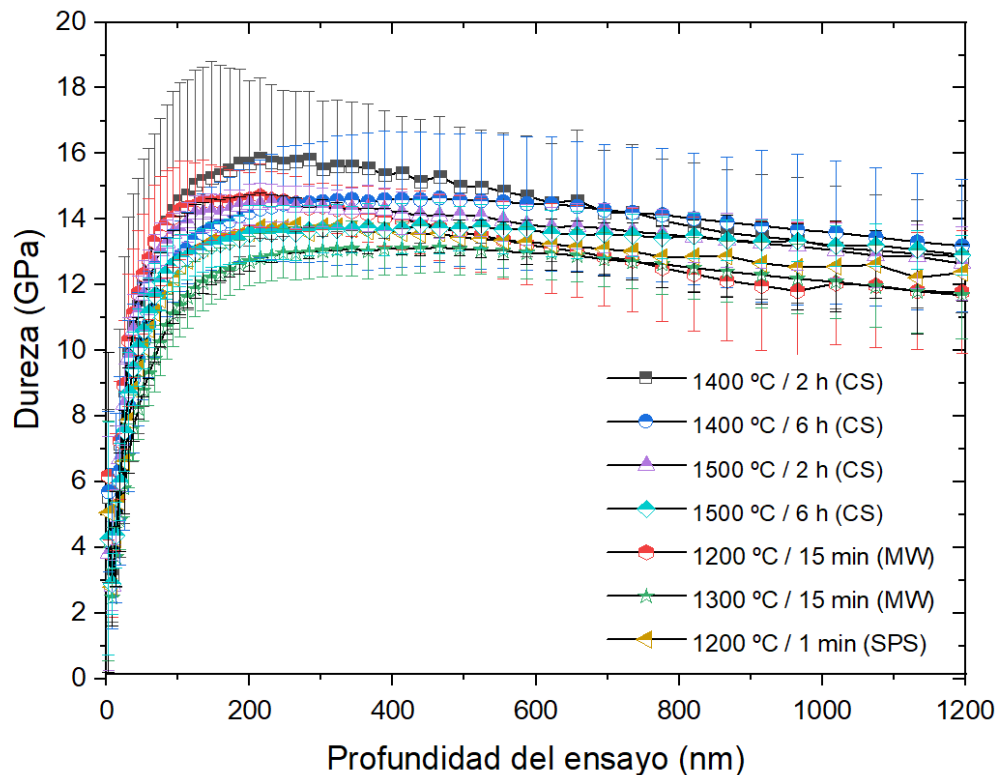


Figura 5. 16. Valores de dureza en función de la profundidad del ensayo de las muestras sinterizadas a diferentes métodos, temperaturas y tiempos de estancia.

V.6.7 Resultado Difracción de rayos X con temperatura

La Figura 5.17, a muestra la evolución de los patrones de difracción de los polvos de 3Y-TZP/TiO₂ con temperatura, medida en el rango de 30 °C a 1200 °C. Reflexiones en $2\theta \sim 28^\circ$ y 31° -1200 muestran la presencia de un m-ZrO₂ muy pequeño en el contenido del polvo de partida, lo que indica que la matriz es principalmente formada por t-ZrO₂.

El pequeño tamaño cristalino del TiO₂ (por debajo de 20 nm) no permite la detección de esta fase. En la transición de temperatura entre 400 y 600 °C, la difusión del TiO₂ en ZrO₂ da inicio, mientras que la m-ZrO₂ desaparece.

Los picos correspondientes a las fases cristalinas de zirconia t-ZrO₂ y c-ZrO₂ se identifican con ligeras desviaciones del patrón original. Este cambio en las fases cristalinas se puede correlacionar con las propiedades dieléctricas alrededor de 400–600 °C cuando la energía absorbida por el material se convierte en calor. Este cambio en la constante dieléctrica puede ocurrir cuando la difusión de TiO₂ en la estructura 3Y-TZP se inicia y termina en 600 °C. Esto significa que la mayor parte de la titanía está en solución sólida en la estructura cristalina del circonio [36]. Por encima de esta temperatura, la constante dieléctrica permanece uniforme y no hay más cambios en la estructura cristalina, esto puede verse en el difractograma a 1200 °C.

La Figura 5.18, muestra el análisis de difracción de rayos X del composite 3Y-TZP / TiO₂ sinterizado por convencional (HC) y microonda (MW) a diferentes temperaturas y tiempos de estancia. En todos los casos la misma característica de picos de fase m-ZrO₂, t-ZrO₂ y c-ZrO₂ son observados. La forma tetragonal de circonia es la fase principal en ambos materiales, pero el contenido de la fase monoclinica en Ti dopado-3Y-TZP (HC) a 1500 °C es mayor que en el material sinterizado por MW a 1200 °C. Los refinamientos de Rietveld fueron realizados utilizando la base de datos ICSD de modelos estructurales: ICSD_86613.cif para (Zr_{0,92}Y_{0,04}Ti_{0,04}) O circonita tetragonal, ICSD_248792.cif para Zr_{0,90}Y_{0,10}O₂₂ circonio cúbico, ICSD_41572.cif para ZrO₂ circonia monoclinica y ICSD_79522.cif Por Y₂(Zr_{0,452}Ti_{0,55})₂O₇ fase de pirocloro. Aplicando el programa Fullprof, los parámetros de red se indexaron para t-ZrO₂(P42 / nmc; a = b = 3,5767 Å, c = 5,1944 Å, α = β = γ = 90, relación de tetragonalidad c / af = 1,0269) y c-ZrO₂ (Fm-3m; a = 5,1148 Å).

De acuerdo con los datos reportados por Lin en el sistema TiO₂-Y₂O₃-ZrO₂ [37]. La sustitución de Ti (radio iónico = 0,074 nm) por Zr⁴⁺ (radio iónico = 0,084 nm) y Y³⁺ (radio iónico = 0,1015 nm) iones en el retículo tetragonal, determina que el parámetro de red disminuye, mientras que la relación de tetragonalidad aumenta con respecto a la tetragonal Y-TZP. Parámetros XRD en el 70° -80° 2θ región muestra la división de (400) y (004) reflejos de fase tetragonal, mientras que solo la línea (400) de fase cúbica está presente (Figura 5.18a). En el difractograma se muestran los ángulos de 2θ de 25°-35 (Figura 5.18b) muestra un ángulo inferior 2θ del pico (111) de la fase tetragonal, lo que sugiere que una pequeña cantidad de la fase pirocloro, Y₂(Zr,Ti)O₇, puede haberse formado, de acuerdo con trabajos anteriores [11].

En el caso de la sinterización convencional, es necesario elevar la temperatura hasta 1500 °C para obtener densidades del 98%. Usando la tecnología microondas, es posible obtener materiales 3Y-TZP/TiO₂ densos a temperatura más baja (1200 °C) casi sin m-ZrO₂, eso significa 300 °C por debajo manteniendo densidades por encima del 99%. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos también de forma convencional por otros autores [38].

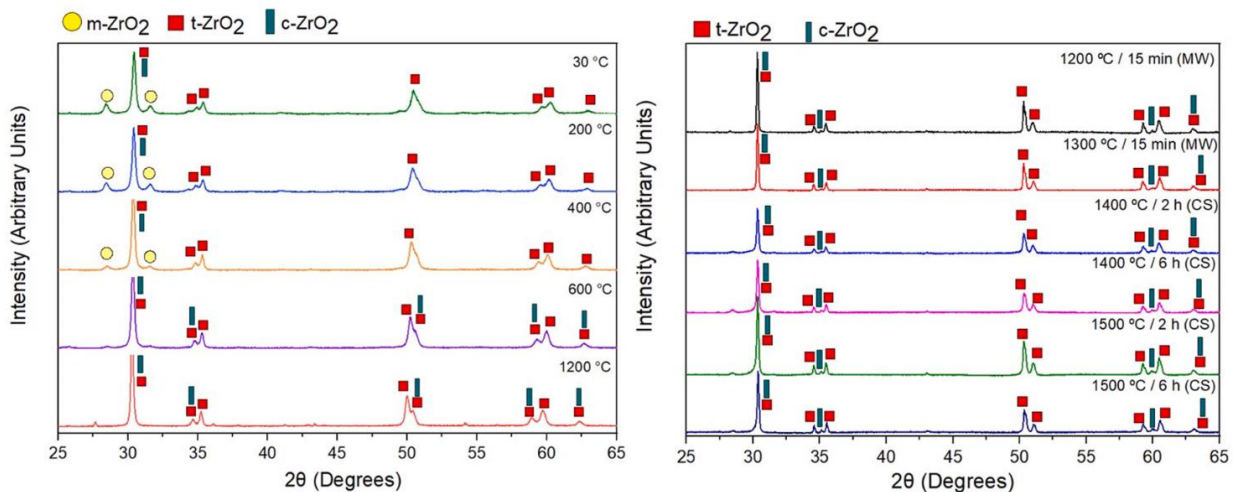


Figura 5. 17. a) Evolución de las fases de polvos 3Y-TZP/TiO₂ con temperatura y, b) Patrones XRD de materiales 3Y-TZP/TiO₂ sinterizados por HC y MW a diferentes temperaturas y tiempos de permanencia.

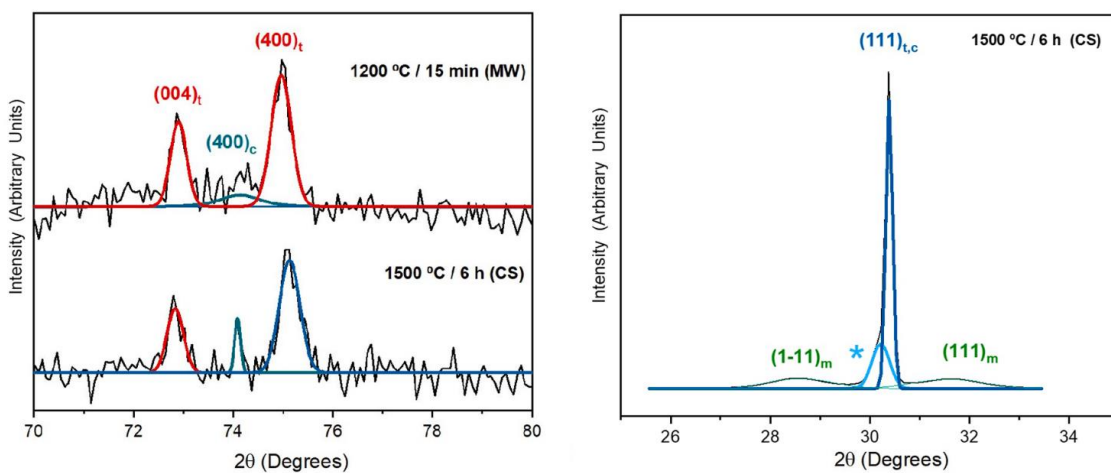


Figura 5. 18. Curvas de difracción de rayos X para 3Y-TZP/TiO₂ materiales sinterizados por tecnología convencional (HC) y microondas (MW).

En la radiografía se dibuja el patrón de difracción, el ajuste a la curva experimental y la deconvolución de los picos; a) región 70°-80° 2θ, reflexiones (400) y (004) de fase tetragonal y línea (400) de fase cúbica. b) región 25° hombro a unos 29,5° - 30,5°-35° 2θ, reflejos superpuestos (111) fases tetragonales y cúbicas, y picos (111) y (111) de fase monoclinica. La 2θ del perfil de difracción sugiere la existencia de Y₂(Zr, Ti)₂O₇ pirocloro.

V.7. Conclusiones

- El material 3Y-TZP/TiO₂ es un buen candidato para sinterizarlo con energía de microondas. El análisis de las propiedades dieléctricas y factor de pérdida permite identificar que la energía suministrada para la sinterización del material se convierte en energía calorífica para que este pueda obtener valores de densidad altos, niveles de dureza y módulo de Young óptimos para aplicaciones de trabajo que demande exposiciones de trabajo a altas temperaturas con bajos coeficientes de dilatación térmica.
- Los distintos procesos de sinterización juegan un papel importante en el resultado de la microestructura del material final 3Y-TZP/TiO₂. Los procesos no convencionales muestran una atractiva ventaja con respecto a los tiempos de trabajo. Sin embargo, no hay que perder de vista las consecuencias que puedan tener las altas rampas de calentamiento a las que es sometido un material, ya que estas pueden generar estrés o cambios en el material que no sean beneficiosos.
- La sinterización por SPS dio lugar a una microestructura muy fina, por otro lado, se obtuvo un valor de CET mayor que el esperado en comparación con los demás métodos de sinterización. El método microondas muestra un equilibrio en cuando los tiempos de sinterización y las propiedades mecánicas, dieléctricas y coeficiente de expansión.

- Los resultados de la caracterización mecánica indican que estas propiedades no varían en gran medida al utilizar otros procesos de sinterización, lo que si es necesario indicar que los tiempos de procesado cambian.

V.8. Referencias

- [1] W. Wang, B. Gu, L. Liang, W. A. Hamilton, and D. J. Wesolowski, "Synthesis of rutile (α -TiO₂) nanocrystals with controlled size and shape by low-temperature hydrolysis: Effects of solvent composition," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 39, pp. 14789–14792, 2004.
- [2] X. Yan *et al.*, "TiO₂ Nanomaterials as Anode Materials for Lithium-Ion Rechargeable Batteries," *Energy Technol.*, vol. 3, no. 8, pp. 801–814, 2015.
- [3] A. D. Modestov and O. Lev, "Photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with titania photocatalyst. Comparison of supported and suspended TiO₂," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 112, no. 2–3, pp. 261–270, 1998.
- [4] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, 2007.
- [5] E. Setiawati and K. Kawano, "Stabilization of anatase phase in the rare earth; Eu and Sm ion doped nanoparticle TiO₂," *J. Alloys Compd.*, vol. 451, no. 1–2, pp. 293–296, 2008.
- [6] R. E. NEWNHAM, "Crystal Structure of ZrTiO₄," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 50, no. 4, p. 216, 1967.
- [7] Y. Park and Y. Kim, "Influence of cooling rate on the physical properties of tin modified zirconium titanate," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 15, no. 10, pp. 853–855, 1996.
- [8] A. Bianco, G. Gusmano, R. Freer, and P. Smith, "Zirconium titanate microwave dielectrics prepared via polymeric precursor route," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 6, pp. 959–963, 1999.
- [9] S. Hirano, T. Hayashi, and A. Hattori, "Chemical Processing and Microwave Characteristics of (Zr,Sn)TiO₄ Microwave Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 6, pp. 1320–1324, 1991.
- [10] A. Borrell *et al.*, "ZrTiO₄ materials obtained by spark plasma reaction-sintering," *Compos. Part B Eng.*, vol. 56, pp. 330–335, 2013.
- [11] E. López-López, C. Baudín, R. Moreno, I. Santacruz, L. Leon-Reina, and M. A. G.

Aranda, “Structural characterization of bulk ZrTiO₄ and its potential for thermal shock applications,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 2, pp. 299–306, 2012.

[12] R. Moreno and C. Baudín, “Cerámica y Vidrio Titanato de circonio : estabilidad termodinámica y expansión térmica,” vol. 50, pp. 169–178, 2011.

[13] T. A. Schaedler, W. Francillon, A. S. Gandhi, C. P. Grey, S. Sampath, and C. G. Levi, “Phase evolution in the YO_{1.5}-TiO₂-ZrO₂ system around the pyrochlore region,” *Acta Mater.*, vol. 53, no. 10, pp. 2957–2968, 2005.

[14] Y. Park, “Thermal expansion and cooling rate dependence of transition temperature in ZrTiO₄ single crystal,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 33, no. 9, pp. 1325–1329, 1998.

[15] A. Borrell, M. D. Salvador, F. L. Peñaranda-Foix, and J. M. Cátala-Civera, “Microwave sintering of Zirconia materials: Mechanical and microstructural properties,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 10, no. 2, pp. 313–320, 2013.

[16] A. Borrell, F. L. Penaranda-Foix, M. D. Salvador, J. M. Catala-Civera, and M. Miranda, “Microwave Technique: A Powerful Tool for Sintering Ceramic Materials,” *Curr. Nanosci.*, vol. 10, no. 1, pp. 32–35, 2014.

[17] V. Pouchly, K. Maca, Y. Xiong, and J. Z. Shen, “Master sintering surface - A practical approach to its construction and utilization for Spark Plasma sintering prediction,” *Sci. Sinter.*, vol. 44, no. 2, pp. 169–175, 2012.

[18] E. López-López, C. Baudín, and R. Moreno, “Synthesis of zirconium titanate-based materials by colloidal filtration and reaction sintering,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 5, no. 4, pp. 394–400, 2008.

[19] M. Vicent Cabedo, E. Sanchez, I. Santacruz, and R. Moreno, “Dispersion of TiO₂ nanopowders to obtain homogeneous nanostructured granules by spray-drying,” *J. Eur. Ceram. Soc. - J EUR CERAM SOC*, vol. 31, pp. 1413–1419, 2011.

[20] K. Thamaphat, P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, “Phase characterization of TiO₂ powder by XRD and TEM,” *Kasetsart J.(Nat. Sci.)*, vol. 42, no. 5, pp. 357–361, 2008.

[21] J. A. Muñoz Tabares and M. J. Anglada, “Quantitative analysis of monoclinic phase in 3Y-TZP by raman spectroscopy,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 6, pp. 1790–

1795, 2010.

- [22] L. Gil-Flores, M. D. Salvador, F. L. Penaranda-Foix, A. Dalmau, A. Fernández, and A. Borrell, “Tribological and wear behaviour of alumina toughened zirconia nanocomposites obtained by pressureless rapid microwave sintering,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 101, no. June 2019, p. 103415, 2020.
- [23] B. Garcia-Baños, J. M. Catalá-Civera, F. L. Peñaranda-Foix, P. Plaza-González, and G. Llorens-Vallés, “In situ monitoring of microwave processing of materials at high temperatures through dielectric properties measurement,” *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 5, 2016.
- [24] C. Delerue and M. Lannoo, “Dielectric Properties.” pp. 77–103, 2004.
- [25] R. Benavente, A. Borrell, M. D. Salvador, O. García-Moreno, F. L. Peñaranda-Foix, and Y. J. M. Catalá-Civera, “Propiedades mecánicas y coeficiente de dilatación térmica de la β -eucryptita sinterizada por la técnica de microondas,” *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 53, no. 3, pp. 133–138, 2014.
- [26] R. R. Mishra and A. K. Sharma, “Microwave-material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 81, pp. 78–97, 2016.
- [27] R. Freer and F. Azough, “Microstructural engineering of microwave dielectric ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 7, pp. 1433–1441, 2008.
- [28] C. N. Chu, N. Saka, and N. P. Suh, “Negative thermal expansion ceramics: A review,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 95, no. C, pp. 303–308, 1987.
- [29] I. Jin Kim and G. Cao, “Low thermal expansion behavior and thermal durability of,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, no. 14–15, pp. 2627–2632, 2002.
- [30] R. Benavente, A. Borrell, M. D. Salvador, O. Garcia-Moreno, F. L. Peñaranda-Foix, and J. M. Catala-Civera, “Fabrication of near-zero thermal expansion of fully dense β -eucryptite ceramics by microwave sintering,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 1, Part A, pp. 935–941, 2014.
- [31] A. Goldstein, N. Travitzky, A. Singurindy, and M. Kravchik, “Direct microwave sintering of yttria-stabilized zirconia at 2.45 GHz,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 12, pp. 2067–2072, 1999.

- [32] A. Borrell and M. D. Salvador, *Advanced Ceramic Materials Sintered by Microwave Technology*, 8th ed. Institute of Materials Technology, Polytechnic University of Valencia, Valencia, Spain: October 31st 2018.
- [33] ASTM C373-14, “Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products,” *Astm C373-88*, 1999.
- [34] A. Standard, “ASTM E112-13: Standard test methods for determining average grain size,” *Stand. Test Methods Determ. Aver. Grain Size.* ASTM Int. West Conshohocken, PA, 2013.
- [35] Q. Yang *et al.*, “Influence of Zn_{0.5}Ti_{0.5}NbO₄ on the structure and microwave dielectric properties of ZrTiO₄ ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 4, pp. 4543–4549, 2020.
- [36] R. Benedito *et al.*, “Effect of titania addition and sintering temperature on the microstructure , optical , mechanical and biological properties of the Y-TZP / TiO₂ composite,” *Dent. Mater.*, 2020.
- [37] C. L. Lin, D. Gan, and P. Shen, “The Effects of TiO₂ Addition on the Microstructure and Transformation of ZrO₂ with 3 and 6 mol .% Y₂O₃,” vol. 129, pp. 147–155, 1990.
- [38] A. Borrell and F. L. Pen, “Microwave Sintering of Zirconia Materials : Mechanical and Microstructural Properties,” vol. 8, pp. 1–8, 2012.

CAPÍTULO 6

VI. Manganitas de lantano dopadas con estroncio:



El presente capítulo se enfoca en la caracterización microestructural y mecánica de materiales tipo perovskita de manganitas de lantano dopadas con estroncio LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$). De igual manera, se investiga la influencia del material al agregar circona estabilizada con itria (8Y-TZP) para la consolidación de nuevos composites. Para el procesamiento de sinterización se utilizará el horno convencional y los procesos no-convencionales de Microondas y Spark Plasma Sintering (SPS), con el fin de evaluar las propiedades de los materiales e identificar los procesos óptimos para su fabricación. En la segunda parte de este capítulo, se realizará un análisis del polvo utilizando técnicas para optimizar los materiales mediante la modificación de la energía superficial. Para esto, los polvos de LSM comercial serán recubiertos con una nano-capa de 8Y-TZP mediante deposición de capa atómica (ALD). En el último paso el proceso de recubrimiento se realizará mediante el control de la temperatura y presión en cámara cerrada, utilizando nitrógeno como gas de deposición. Los materiales obtenidos por ambas vías se sinterizarán mediante SPS.

VI.1. Introducción a las manganitas de lantano dopadas con estroncio

Los materiales de manganitas de lantano dopadas con estroncio ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) tienen una estructura cristalina del tipo perovskita, la cual hace referencia al grupo de las perovskitas. Las perovskitas A-B-O_3 , donde A y B representan los metales coordinados en 12 y 6, respectivamente, generan un gran interés debido a sus propiedades electrónicas y magnéticas [1].

La perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) ha llamado la atención en los últimos años debido a sus posibles aplicaciones en sensores magnéticos, cabezales de lectura para memorias magnéticas y como cátodo en pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) debido a sus excelentes propiedades, térmicas, eléctricas y magnéticas [2].

Una de las aplicaciones más importantes de estos materiales son las celdas de combustible de óxido sólido. El electrolito es un óxido cerámico que generalmente se encuentra en el centro de la celda (aunque hay excepciones por ejemplo en celdas soportadas con metal poroso) para facilitar la generación de vacancias de oxígeno y transportar la carga iónica entre el cátodo y el ánodo (Figura 6. 1) [3]. El cátodo y el ánodo son electrodos donde se realizan diferentes reacciones: el oxígeno se reduce a iones óxido consumiendo dos electrones en el cátodo y el combustible se reduce tomando dos electrones en el ánodo. El ánodo y el cátodo son porosos y facilitan el transporte de los reactivos y productos a través de los diferentes componentes [4][5].

Tabla 6. 1. Materiales para el ánodo, cátodo y electrolito en una celda SOFC.

Electrolito	Ánodo	Cátodo
Materiales con circonia	Materiales con lantano	Materiales con lantano
YSZ	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$	LSM
SSZ	LST	LSF
CaSZ	LAC	LSCF

Materiales con cerio	Materiales con níquel	LSMC
GDC	Ni-O/YSZ	LCM
SDC	Ni-O/SSZ	LBC
YDC	Ni-O/GDC	LNC
CDC	Ni-O/YDC	LNO

El cátodo es uno de los componentes más esenciales en un SOFC. Los materiales del cátodo para las SOFC deben cumplir varios requisitos en la temperatura de funcionamiento hasta $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$: alta conductividad electrónica, resistencia a la sinterización, estabilidad térmica y química, actividad catalizadora para la reducción de oxígeno y una expansión térmica y coeficientes del mismo orden de los otros componentes SOFC [6][7].

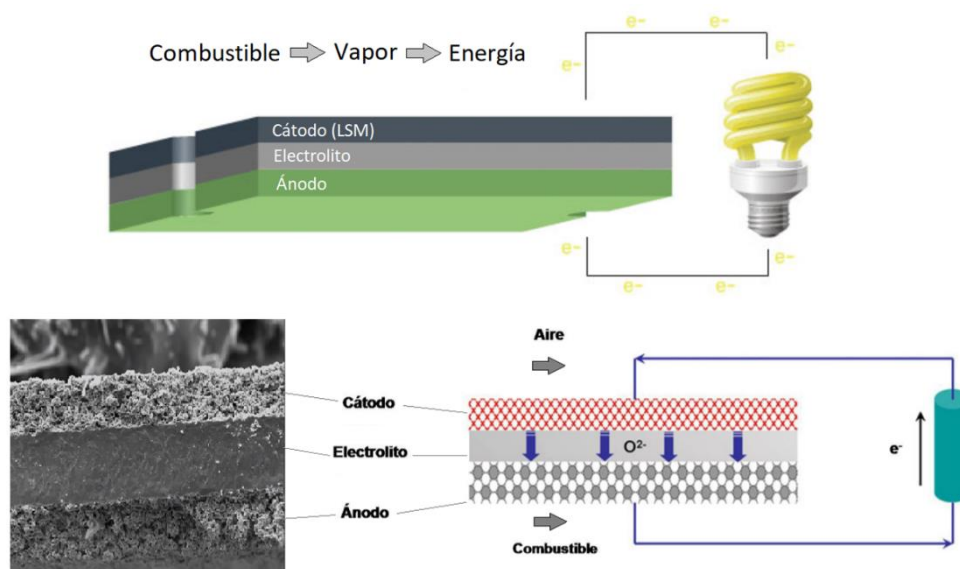


Figura 6. 1. Esquema de capas que comprenden en aplicaciones SOFC.

En la literatura se pueden encontrar referencias sobre el uso de la circonita estabilizada con itria (Y-TZP) como material electrolítico, el cual es utilizado para la fabricación de dispositivos electroquímicos sólidos. Su uso se debe a que este material posee una gran conductividad y estabilidad iónica con el oxígeno. Es importante hacer énfasis en que a las celdas de combustible de óxido sólido que tienen como material base a la circonita, el uso de manganitas de lantano dopado con estroncio es un punto clave para una mejor eficiencia de las celdas. Los LSM son comúnmente utilizados como material de cátodo debido a su alta conductividad electrónica, rápida transferencia de oxígeno en las interfaces gas-sólido, combinada con su capacidad térmica de expansión y compatibilidad química con el electrolito sólido de Y-TZP [8].

El contenido de óxido de itrio (Y_2O_3) es un factor muy importante (Figura 6. 2). En términos de conductividad, el material dopado con itria con un contenido de 8% ~ 10% mol tiene mayor conductividad, por otro lado, en términos estructurales y de propiedades mecánicas, la itria con un contenido de 8% mol tiene una alta resistencia a la flexión y al impacto [9]. Por lo cual, en este capítulo se investigarán los composites LSM-8Y-TZP debido a sus propiedades eléctricas y de conductividad [10].

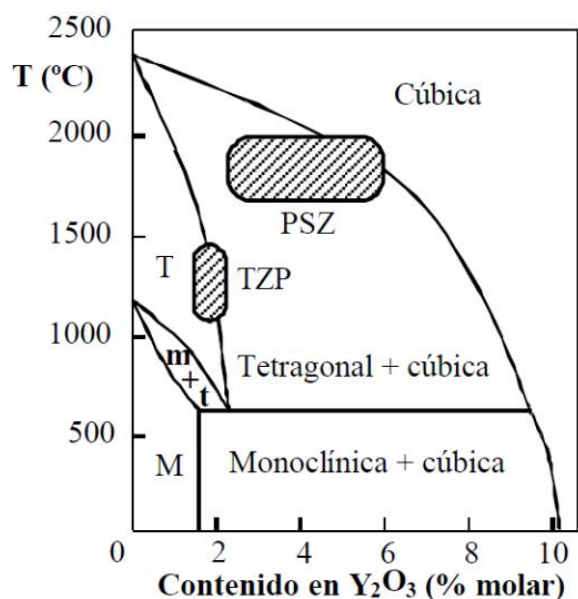


Figura 6. 2. Diagrama de fase de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

Tabla 6. 4. Propiedades de los composites LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) + 8Y-TZP.

Propiedades 8Y-TZP	Propiedades LSM
Estabilidad termodinámica	Material ferromagnético
Propiedades estructurales	Conductividad iónica y electrónica
Altas propiedades mecánicas	Magnetorresistencia
Propiedades eléctricas	Actividad catalítica

El objetivo de este capítulo es estudiar las temperaturas y tiempos de sinterización para el LSM comercial y el composite LSM + 8Y-TZP, para poder analizar las propiedades finales mediante caracterizaciones mecánicas y dieléctricas. En una segunda etapa se realizará una modificación superficial a los polvos de partida, en los que se pretende poder identificar cambios en el material en verde que puedan influenciar en las propiedades finales del material sinterizado. Para esto se hace uso de la modificación superficial de los materiales mediante plasma, y, también, de la modificación del material LSM agregando una capa de 8Y-TZP por el proceso de deposición de capa atómica (ALD).

VI.2. LSM

VI.2.1. Caracterización del material de partida

El material de partida utilizado es el polvo $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ comercial del proveedor INFRAMAT Advanced Materials, USA. Las propiedades físicas del material según el proveedor son:

- Superficie específica: $2,8 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$
- Densidad: $6,310 \pm 0,04 \text{ g}/\text{cm}^3$

- Diámetro: 40 μm

En la Figura 6. 3 se observa el material de partida en polvo y las imágenes por FESEM que el proveedor proporciona, se puede distinguir las partículas con un tamaño entre 40-60 μm .

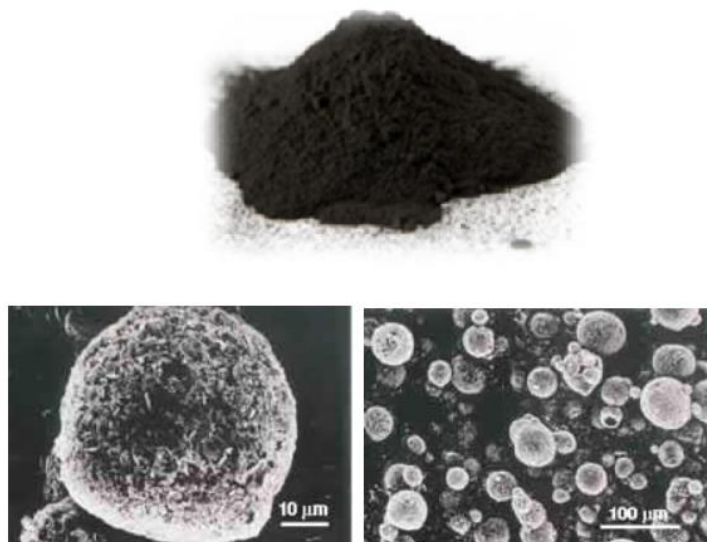


Figura 6. 3. Material de partida LSM. Casa comercial: INFRAMAT ADVANCE MATERIALS.

Con este material de partida se realizó un estudio dilatométrico para obtener el rango de temperatura de densificación del material lo más cercano a la densidad teórica (Figura 6. 4).

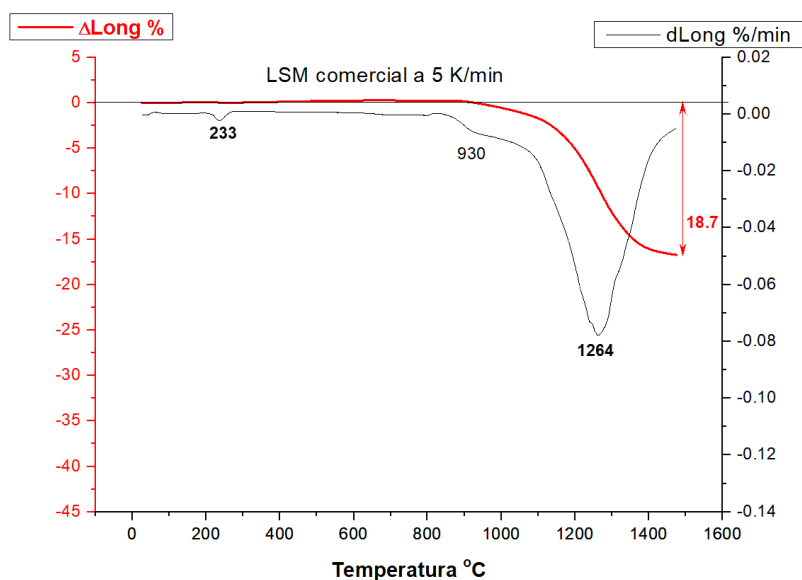


Figura 6. 4. Dilatometría del material LSM comercial.

En base a la gráfica se identifica que el material debería sinterizarse a una temperatura entorno a los 1400 °C, por lo cual, se realizará un estudio a diferentes temperaturas.

En la Figura 6. 5, se ha representado el difractograma de rayos X característicos del material de partida LSM según el proveedor INFRAMAT Advanced Materials en el que se destacan los ángulos en $2\theta = 32.4^\circ, 40.2^\circ, 52.7^\circ, 58.4^\circ, 67.7^\circ$ y 77.2° , los cuales fueron comparados con la literatura para identificar el patrón que el proveedor indica y el análisis realizado de rayos X [11].

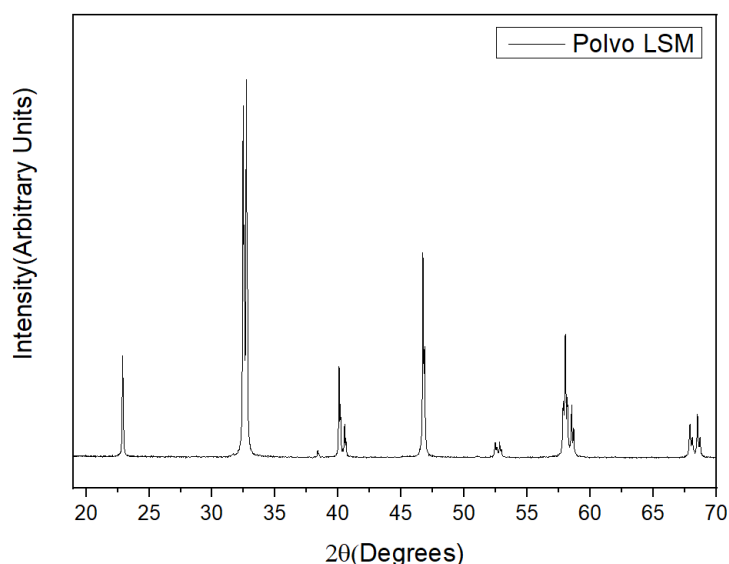


Figura 6. 5. DRX del material LSM comercial.

VI.2.2. Propiedades dieléctricas del material

Como se menciona en la sección 3.2.1.13, se hace uso de un equipo microondas experimental para la medición de las propiedades dieléctricas del material.

Una vez que la muestra se coloca dentro de la cavidad de microondas, se implementa un software de control en Labview que permite configurar la velocidad de calentamiento deseada, monitorear la temperatura de la muestra, registrar la imagen de video de la muestra y la respuesta de la cavidad, tanto para la medición como para el calentamiento. Un algoritmo PID ajusta el ancho de banda de la fuente para seguir los cambios en la respuesta de la cavidad y obtener la velocidad de calentamiento deseada durante todo el proceso [12].

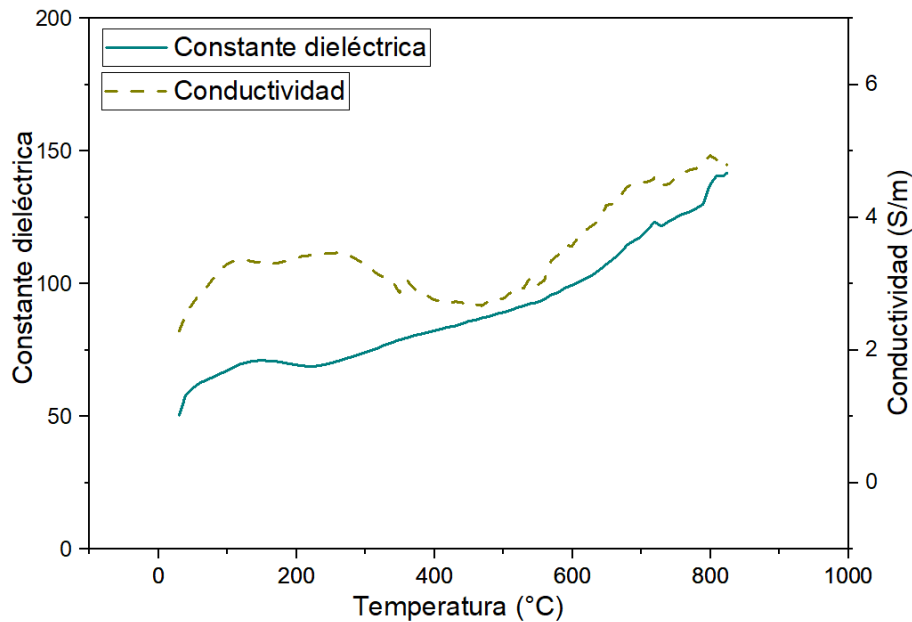


Figura 6. 6. Constante dieléctrica y conductividad en función de la temperatura del material LSM.

Como se observa en la Figura 6. 6, la constante dieléctrica se incrementa en función de la temperatura manteniéndose constante desde un valor inicial de temperatura hasta los 800 °C. El aumento de las propiedades dieléctricas es constante, con un máximo local en la constante dieléctrica lo cual se atribuye a cambios dieléctricos relacionados con la evaporación del agua.

Posteriormente se observa un comportamiento lineal en el rango de 210-680 °C en el cual la constante dieléctrica incrementa de manera uniforme con el aumento de temperatura. A 800 °C apareció plasma en el interior de la cavidad y se abortó el experimento. Se repitió el ensayo 3 veces más dando el mismo resultado a la misma temperatura. Se percibe un aumento en el valor de la constante dieléctrica desde el momento inicial del experimento, lo que indica la habilidad del material para almacenar energía proveniente de las microondas.

Por otro lado, la conductividad eléctrica indica un aumento desde temperatura ambiente el cual se mantiene constante hasta 300 °C, sin embargo, entre 310 y 500° C disminuye ligeramente. Se puede identificar en la gráfica que los valores de conductividad óptimos se encuentran entre 700 y 800 °C con valores de entre 4 y 5 S/m.

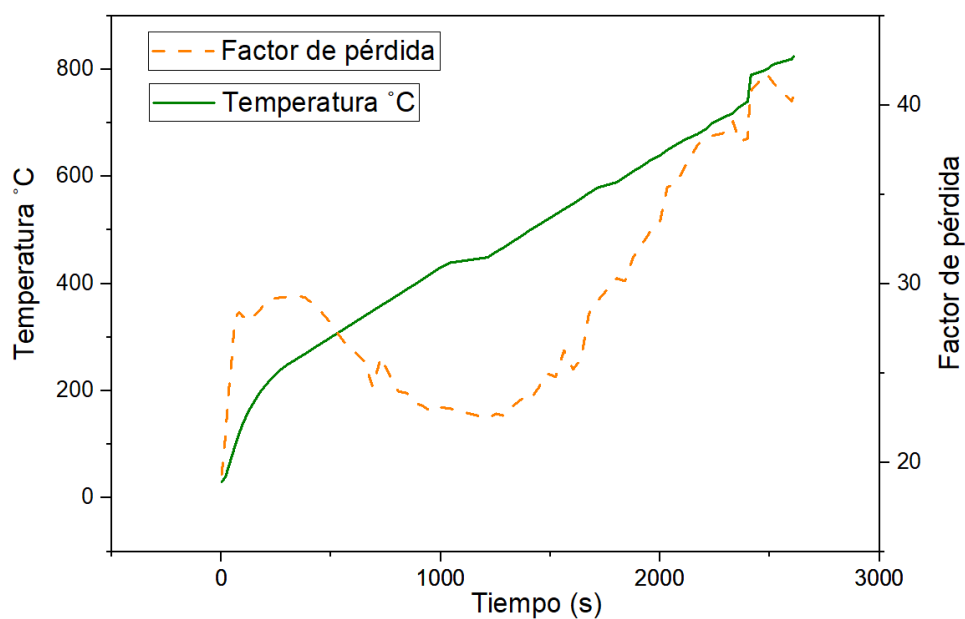


Figura 6. 7. Factor de pérdida del material LSM en función de la temperatura y el tiempo.

En la Figura 6. 7, se representa el factor de pérdida del material con respecto a la temperatura y el tiempo de ciclo. Como se menciona al inicio del capítulo, la importancia del factor de pérdida es analizar como el material es capaz de transformar la energía almacenada en forma de calor. En la gráfica se ve el comportamiento de aumento de temperatura del material con respecto al tiempo, el cual es uniforme. Con respecto al factor de pérdidas se puede visualizar al inicio un aumento del factor de pérdida que rápidamente hace que el material se caliente, sin embargo, este comportamiento no es constante en el tiempo y este valor decrece. Se observa la relación del aumento de factor de pérdida en el rango de temperatura de entre 400 a 800 °C.

VI.2.3. Sinterización por horno convencional

Los polvos comerciales se han compactado uniáxialmente con una presión de 80 MPa con una maquina universal (Shidmazu AG-X Plus) con el fin de obtener compactos en verde de 10 mm de diámetro y 3 mm de altura para realizar los ensayos de sinterización.

Inicialmente se realizaron 3 ciclos de sinterización por convencional (HC) en el que se definieron las temperaturas de 1200 °C, 1300 °C y 1400 °C (Figura 6. 8). Cada uno de estos procesos tuvo un tiempo de estancia de 1 hora, con una rampa de 10 °C/min. Para cada sinterización se hace una calibración del horno para corroborar la temperatura de sinterización de los materiales, haciendo uso de anillos pirométricos para el control de temperatura.

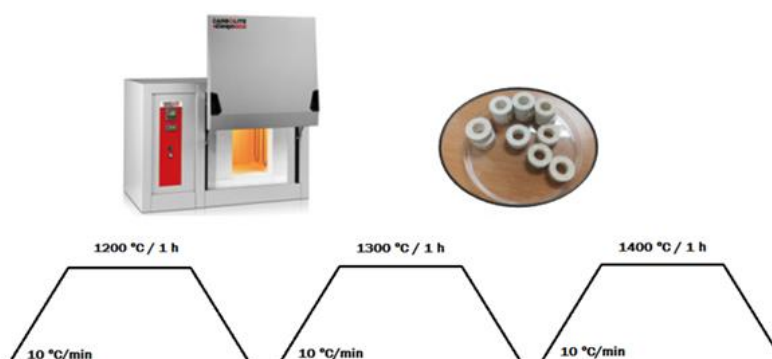
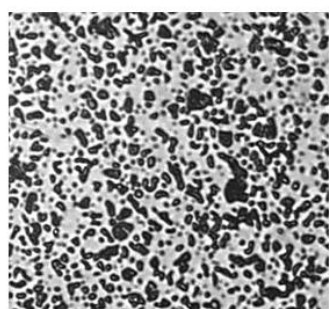


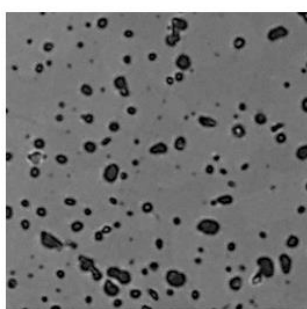
Figura 6. 8. Curvas de calentamiento para la sinterización de material LSM.

Una vez realizados los procesos de sinterización se procede a hacer un análisis visual de cada material sinterizado mediante el uso de un microscopio óptico NIKON H550L. Se observa que a 1200 °C el material presenta una densidad baja pero que, al elevar la temperatura de trabajo a 1300 °C y 1400 °C, hay una disminución de la porosidad en la superficie.

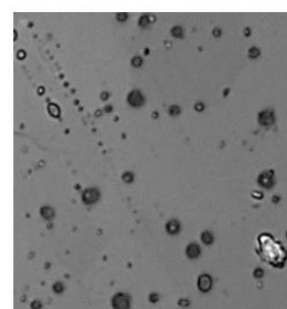
La densidad relativa de las muestras sinterizadas se midió mediante el principio de Arquímedes. Estos ensayos presentaron valores de densidad relativa de 80%, 83% y 85%, respectivamente. Como se observa en la Figura 6. 9, el material presenta un alto valor de porosidad por lo que los valores de densidad relativa se encuentran por debajo del 90%.



LSM comercial a 1200 °C/1h



LSM comercial a 1300 °C/1h



LSM comercial a 1400 °C/1h

Figura 6. 9. Imágenes de microscopía óptica de las muestras de LSM comercial a diferentes temperaturas de sinterización con tiempo de estancia de 1 hora.

En base a las imágenes se procede a hacer una primera caracterización mecánica de la dureza y tenacidad de estos materiales, utilizando una fuerza de 1.961 N ($\text{HV}_{0.2}$) para un total de 15 huellas de microindentación.

Tabla 6. 2. Análisis de microdureza de los materiales LSM sinterizados a 1200 °C, 1300 °C y 1400 °C con tiempo de estancia de 1 hora.

Muestra	Valor de microdureza HV (GPa)	K_{Ic} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
HC 1200 °C / 1h	4.0 ± 0.1	1.00 ± 0.05
HC 1300 °C / 1h	7.3 ± 0.1	0.89 ± 0.05
HC 1400 °C / 1h	7.4 ± 0.1	0.74 ± 0.05

En base a los resultados anteriores se realizan nuevas sinterizaciones a 1200, 1300, 1400 y 1500 °C, con la diferencia en el tiempo de estancia de 2 horas de estancia, para evaluar posibles mejoras en sus propiedades mecánicas.

Tabla 6. 3. Análisis de microdureza de los materiales LSM sinterizados a 1200 °C, 1300 °C y 1400 °C con tiempo de estancia de 2 horas.

Muestra	Microdureza (GPa)	K_{IC} (MPa·m ^{1/2})
HC 1200 °C / 2h	4.8 ± 0.1	1.12 ± 0.05
HC 1300 °C / 2h	7.9 ± 0.1	1.05 ± 0.05
HC 1400 °C / 2h	8.0 ± 0.1	0.80 ± 0.05

En la Tabla 6.3, se indican los valores de microdureza y tenacidad obtenidos al sinterizar los materiales a 1200 °C, 1300 °C y 1400 °C con tiempo de estancia de 2 horas. A pesar de la ligera mejora del material al aumentar el tiempo de sinterización, la presencia de porosidad del material sigue siendo notable. Los valores de densidad obtenidos para tiempos de estancia de 2 horas fueron de 85.3%, 94.6%, y 95.6%. Como se observa en la Figura 6. 10 se realizó una sinterización a una temperatura a 1500 °C para determinar si el material presentaba menor porosidad al incrementar la temperatura, el resultado de esto fue de una densidad relativa de 96%.

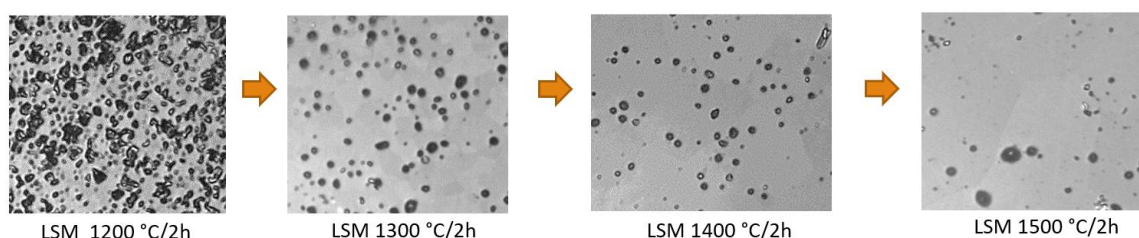


Figura 6. 10. Evolución de proceso de sinterización del material LSM comercial sinterizado a temperaturas de 1200°C, 1300 °C, 1400 °C y 1500 °C con tiempos de estancia de 2 horas.

La dureza del material expuesto a 1500 °C/2h tiene un valor de 7.8 GPa, lo que indica una disminución con respecto al obtenido a 1400 °C/2h (8.0 GPa).

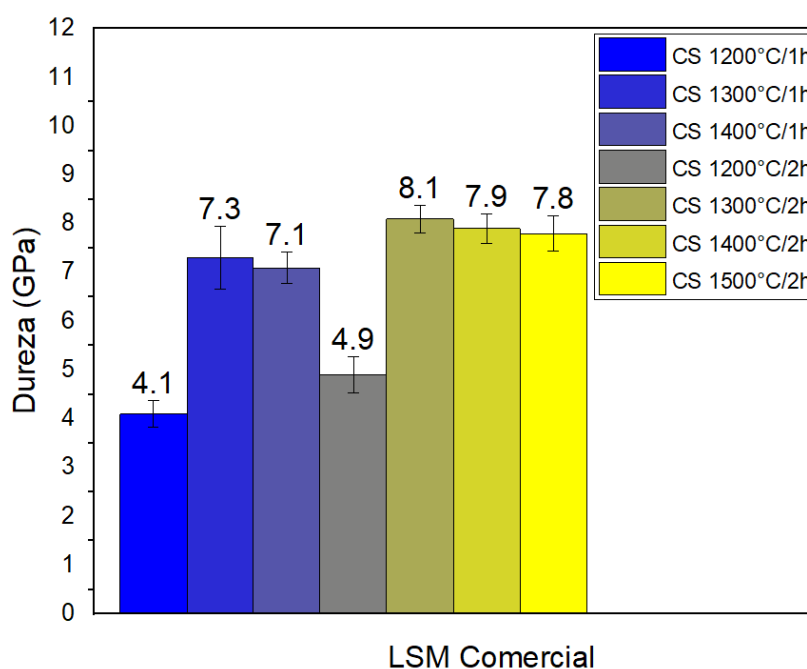


Figura 6. 11. Valores de dureza del material LSM comercial sinterizado en horno convencional (HC) a temperaturas de 1200°C, 1300°C, 1400°C con 1 y 2 horas de estancia.

En la Figura 6. 11 se observan los valores de dureza del material LSM comercial sinterizado a 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C a 1 hora y 2 horas de estancia. En base a la diferencia de temperatura y tiempos de estancia se aprecia la influencia de estos factores reflejados en los valores de dureza obtenidos. Para el grupo de sinterizaciones realizadas a 1 hora de estancia se observa cómo hay un aumento significativo de 1200 °C a 1300 °C. Sin embargo, un aumento de temperatura de 100 °C más, este valor se ve ligeramente influenciado indicando un valor de 7.1 GPa el cual tendrá su influencia en la microestructura del material. En el segundo grupo de sinterizaciones a 2 horas de estancia se puede ver el mismo patrón de comportamiento que en el primer grupo, con la diferencia que el tiempo de permanencia si es un factor significativo en el valor de dureza. A 1500 °C el resultado no mejora frente al de 1400 °C. Con esto se puede identificar que los valores con mejor resultado son para las temperaturas de 1300 °C y 1400 °C - 2 h.

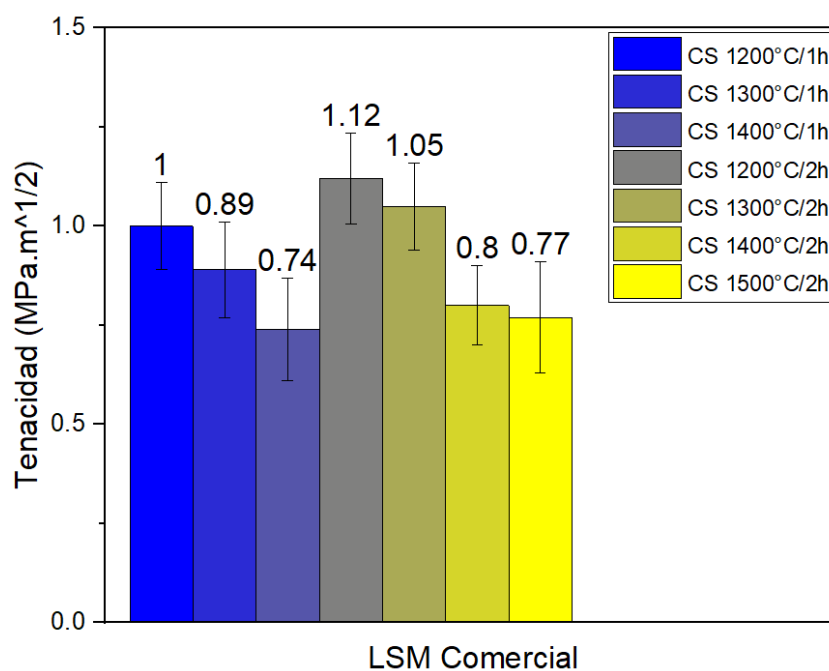


Figura 6. 12. Valores de tenacidad a la fractura del materiales LSM comercial sinterizado en horno convencional a 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C a 1 hora y 2 horas de estancia.

Como se observa en la Figura 6. 12, los valores de tenacidad a la fractura se ven directamente influenciados por los tiempos de sinterización y las temperaturas de trabajo. Los valores muestran una tendencia en la cual el valor de tenacidad disminuye al aumentar de temperatura, esto podría estar relacionado con el aumento de tamaño de grano debido al aumento de temperatura y tiempo de sinterización.

VI.2.4. Microestructura y tamaño de grano

Las microestructuras de las muestras se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM, modelo Gemini Ultra 55, Zeiss). El análisis microestructura se realizó al material sinterizado a 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C a 2 horas de estancia, debido a que estos presentaron los mejores resultados en la caracterización mecánica. Como se observa en la Tabla 6.4, los valores obtenidos de

tamaño de grano de las microestructuras (Figura 6.13, 6.14 y 6.15) indican un aumento considerable en las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas.

Tabla 6. 4. Valores de tamaño de grano de los materiales sinterizadas a 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C - 2h.

Material	Temperatura / Tiempo estancia	Tamaño de grano (μm)
LSM	1200 °C/2h	$1,32 \pm 0,1$
	1300 °C/2h	$3,47 \pm 0,1$
	1400 °C/2h	$4,28 \pm 0,1$

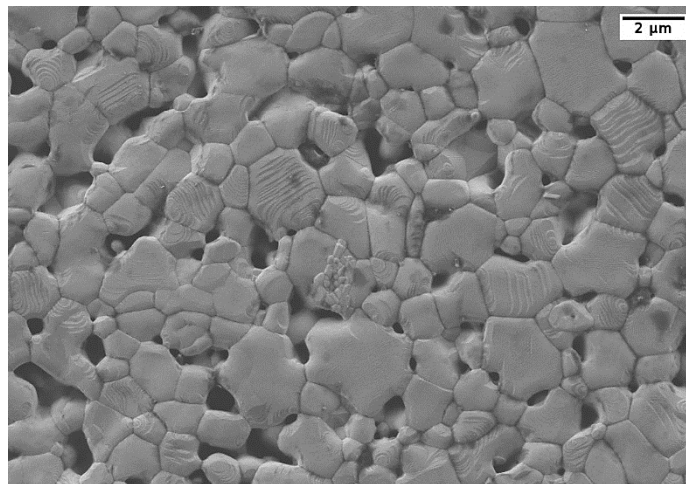


Figura 6. 13. Micrografía de la muestra de LSM sinterizada por convencional a 1200 °C - 2 h.

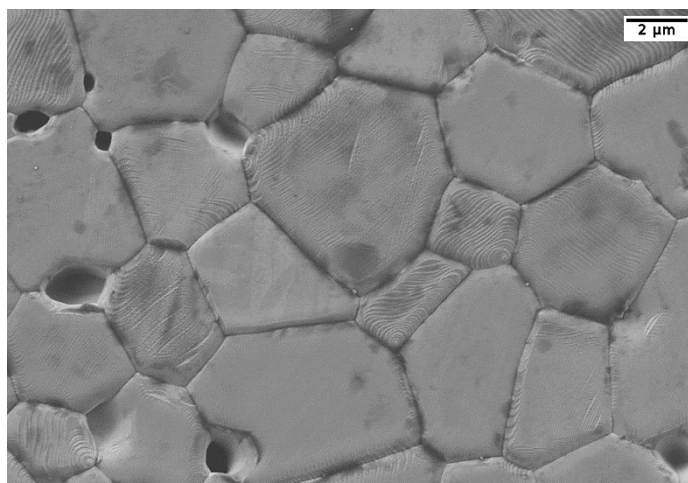


Figura 6. 14. Micrografía de la muestra de LSM sinterizada por convencional a 1300 °C - 2 h.

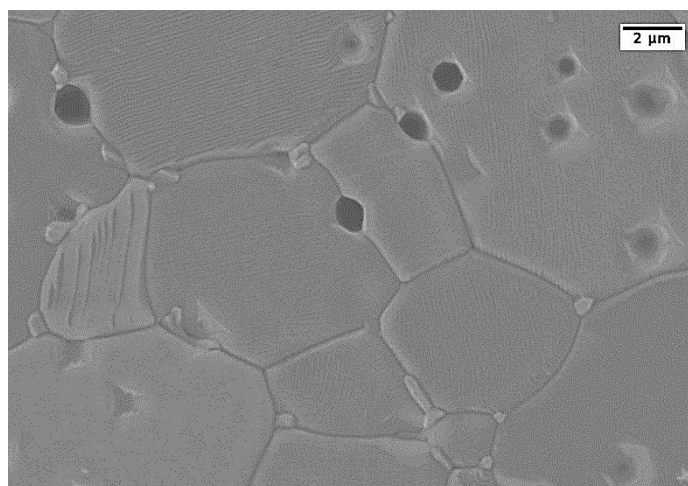


Figura 6. 15. Micrografía de la muestra de LSM sinterizada por convencional a 1400 °C - 2 h.

Como se ha observado en las gráficas anteriores, los valores de dureza descienden al igual que la tenacidad del material. La muestra sinterizada a 1200 °C/2h presenta un tamaño de grano de $1.32 \pm 0.1 \mu\text{m}$. Por otro lado, al aumentar 100 °C y 200 °C grados el tamaño de grano aumenta en un 38% y 47% con valores de $3.47 \pm 0.1 \mu\text{m}$ y $4.28 \pm 0.1 \mu\text{m}$, respectivamente.

VI.2.5. Sinterización por microondas

El estudio de sinterización por microondas se realizó mediante el uso del equipo experimental, como se menciona en la sección 3.1.3 de este trabajo.

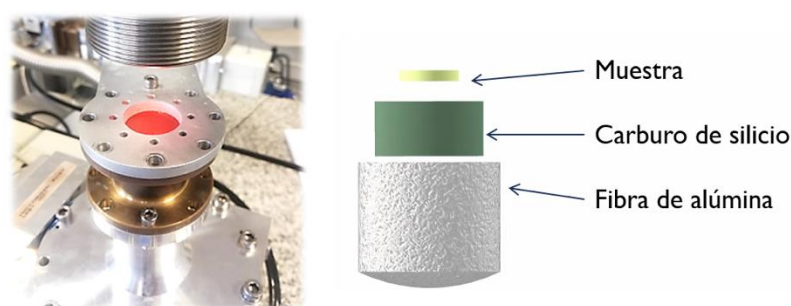


Figura 6. 16. Montaje de la muestra en la cavidad circular del microondas.

En la Figura 6. 16, se observa el montaje en la cavidad del equipo microondas. Se inserta un tubo de cuarzo dentro del equipo el cual lleva consigo la muestra situada en una base de fibra de alúmina que actúa como aislante entre la muestra y el tubo. A su vez se añade el carburo de silicio (SiC) en formato de anillo, el cual se encuentra rodeando la muestra sin tocarla, esto es debido a que el material LSM contiene altas pérdidas dieléctricas que interfieren en el proceso de sinterización, por lo que es necesario un material, como el SiC, el cual es un elemento absorbedor de microondas, el cual permite regular la absorción de microondas por parte de la muestra, generando así un calentamiento híbrido por radiación, lo cual ayuda al material en su proceso de sinterización y alcanzar de una forma controlada las temperaturas de trabajo [13].

Para el proceso de sinterización se definieron los parámetros de trabajo del LSM: temperaturas finales de 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C, y tiempos de permanencia de 15 minutos. Al igual que en el proceso de sinterización convencional, la densidad relativa de las muestras sinterizadas se midió mediante el principio de Arquímedes las cuales indicaron valores de densidad relativa para las temperaturas de 1100°C, 1200 °C y 1300 °C de 69.5%, 72.8% y 89.0%, respectivamente.

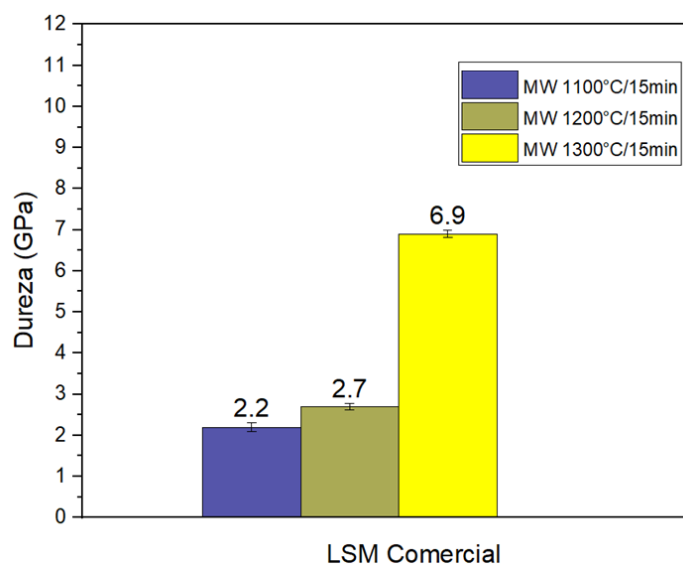


Figura 6. 17. Valores de dureza del material LSM comercial sinterizado por microondas (MW) a 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C y 15 minutos de estancia.

Se observa que a la temperatura de 1100 °C el material indica un valor de dureza de 2.2 GPa (Figura 6.17). Al incrementar la temperatura a 1200 °C se observa un aumento de esta propiedad con un valor de dureza de 2.7 GPa. Sin embargo, a una temperatura de 1300 °C hay un cambio considerable el cual triplica los valores de dureza obtenidos a temperaturas inferiores.

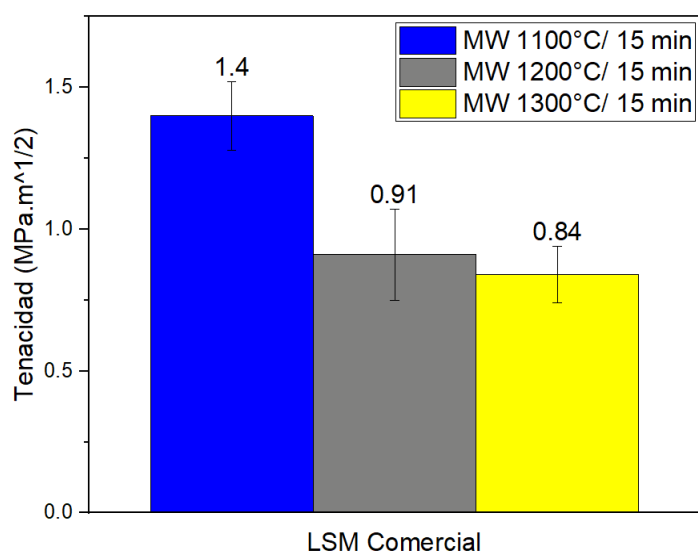
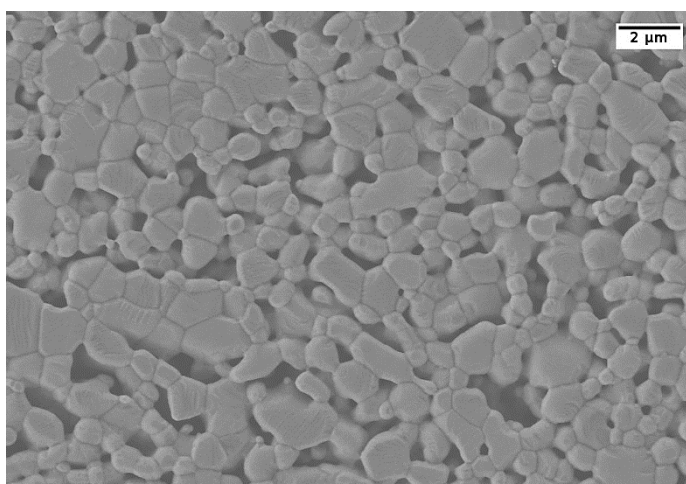


Figura 6. 18. Valores de tenacidad del material LSM comercial sinterizado por microondas (MW) a temperaturas de 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C y 15 minutos de estancia.

Tabla 6. 5. Valores de tamaño de grano de las muestras sinterizadas por horno microondas a temperaturas de 1200 °C y 1300 °C y 15 min de estancia.

Material	Temperatura / Tiempo estancia	Tamaño de grano (μm)
LSM	1100 °C / 15 min	1.20 ± 0.1
	1200 °C / 15 min	1.34 ± 0.1
	1300 °C / 15 min	2.13 ± 0.1

**Figura 6. 19.** Micrografía de la muestra de LSM comercial sinterizada por microondas a 1100 °C y 15 min.

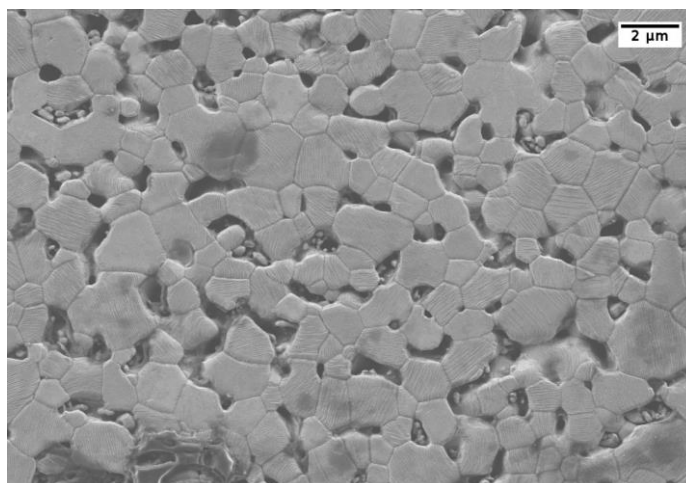


Figura 6. 20. Micrografía de la muestra de LSM comercial sinterizada por microondas a 1200 °C y 15 min.

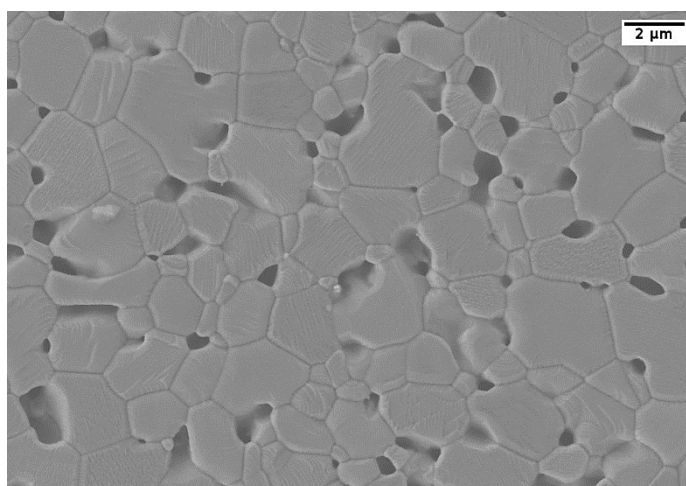


Figura 6. 21. Micrografía de la muestra de LSM comercial sinterizada por microondas a 1300 °C y 15 min.

En la Figura 6. 19, Figura 6. 20 y Figura 6. 21, se observa la secuencia de densificación y tamaño de grano del material a las temperaturas de 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C con un tiempo de estancia de 15 minutos.

Al aumentar la temperatura de sinterización, los granos se aglomeran y crecen, el número de poros abiertos se reduce ubicándose en los límites de grano. De igual manera se observan algunos poros cerrados. Cuanto mayor es la temperatura, mayor es la porosidad cerrada [14].

Los tamaños de grano aumentan en función de la temperatura al igual que en su densidad. Los tamaños de grano para la temperatura de 1300 °C aumentan un 45% respecto al valor obtenido a 1100 °C. Este dato puede relacionarse con los valores de densidad relativa y tenacidad.

VI.2.6. Estudio de sinterización por Spark plasma sintering

Se realizó un estudio de las propiedades del material LSM comercial por sinterización no convencional rápida en un equipo de Spark Plasma Sintering (SPS). Se realizó un estudio de la influencia que tienen las rampas de calentamiento en el material LSM. Para esto se definieron 3 rampas de calentamiento a 50 °C/min, 100 °C/min y 150 °C/min, a una temperatura de trabajo de 1200 °C con un tiempo de estancia de 2 min Tabla 6.6 [15].

Tabla 6.6. Parámetros de sinterización en el equipo SPS.

Material	Condiciones de sinterización	Rampas de calentamiento		
		50 °C/min	100 °C/min	200 °C/min
LSM	1200 °C/2 min			

Inicialmente se estipulan los valores de presión a los que estará sometida la muestra, lo cual está directamente relacionado con las rampas de calentamiento. Estos dos factores trabajan en coordinación al aplicar la fuerza en el material y aplicar la corriente eléctrica que pasa a través de la muestra.

Como se observa en la Figura 6.22, se muestran los tiempos de estancia para cada rampa, tanto de calentamiento y de presión, para que se haga simultáneamente y en coordinación [16].

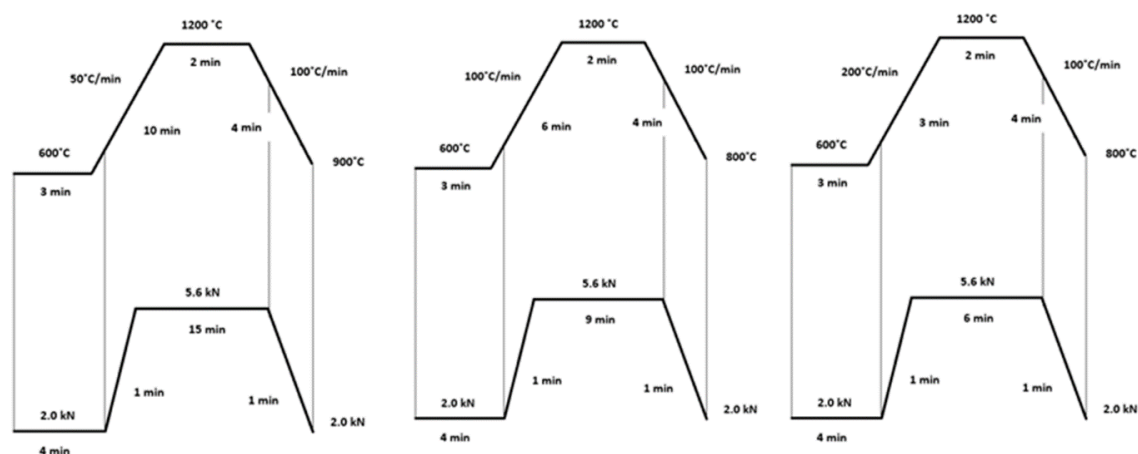


Figura 6. 22. Rampas de calentamiento y presión por SPS.

Los resultados obtenidos de densidad y tamaño de grano se muestran en la Tabla 6. 7. En base a los datos de densidad, se hace un enfoque en el valor de mayor densidad, el cual hace referencia a la sinterización con una rampa de 200 °C/min.

Tabla 6. 7. Valores de densidad del material LSM comercial sinterizado por SPS.

Material	Condiciones de sinterización	Rampa de calentamiento	Tamaño de grano (μm)	Densidad relativa (%)
LSM	1200 °C – 2 min	50 °C/ min	1.83 ± 0.3	98.0
		100 °C/ min	1.77 ± 0.3	98.9
		200 °C/ min	1.80 ± 0.3	99.7

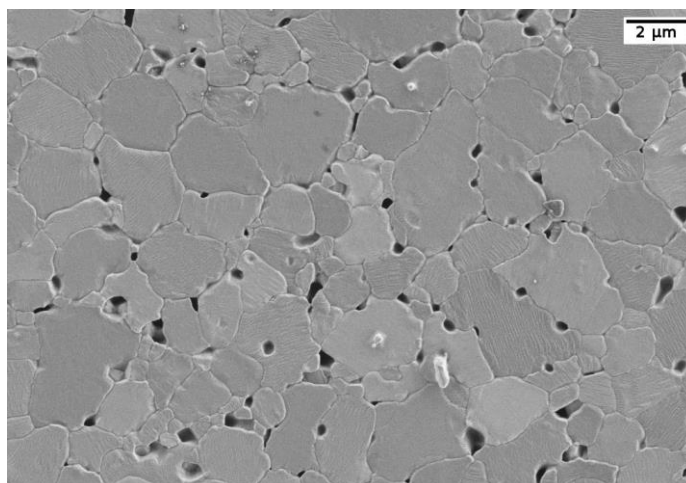


Figura 6. 23. Micrografía del material LSM sinterizado por SPS a 1200 °C-2 min. Rampa de calentamiento: 200 °C/min.

En la Figura 6. 23, se muestra la superficie revelada de las muestras sinterizadas por SPS a 1200 °C-2 min con una rampa de calentamiento de 200 °C/min. En estas muestras se realizó la medida del tamaño de grano. A pesar de realizarse a la misma temperatura, pero a diferentes rampas de calentamiento se identificaron ligeros cambios en los valores de tamaño de grano y densidad.

Como se ve en la Tabla 6.7, los valores de densidad relativa se encuentran entre 98% y 99.7%. Se observa que hay un efecto en la velocidad de sinterización para este material ya que para las rampas 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min se percibe un ligero aumento del 0.9% en cada rampa.

La Figura 6. 24, Figura 6. 25 y Figura 6. 26, se muestran las propiedades mecánicas del material comercial LSM sinterizado por SPS a 1200 °C-2 min. En estas figuras se ha tratado de representar el comportamiento del proceso de sinterización no convencional a diferentes rampas de calentamiento para así identificar si se producen cambios en la microestructura del material, los cuales se ven reflejados en sus propiedades mecánicas. Observamos que, al aplicar una mayor rampa de calentamiento, 200 °C/min, el valor de dureza disminuye un 3% (5.96 GPa) con respecto a los de 50 °C/min (7.0 GPa) y 100 °C/min (7.04 GPa).

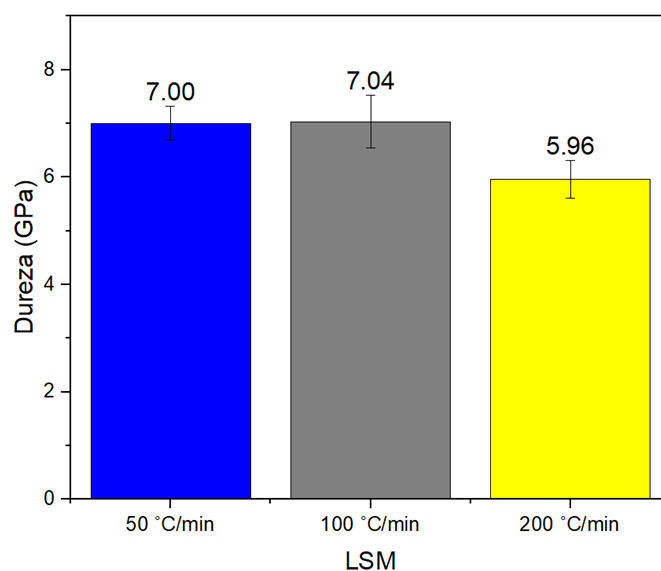


Figura 6. 24. Valores de dureza del material LSM sinterizado a 1200 °C por SPS a diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.

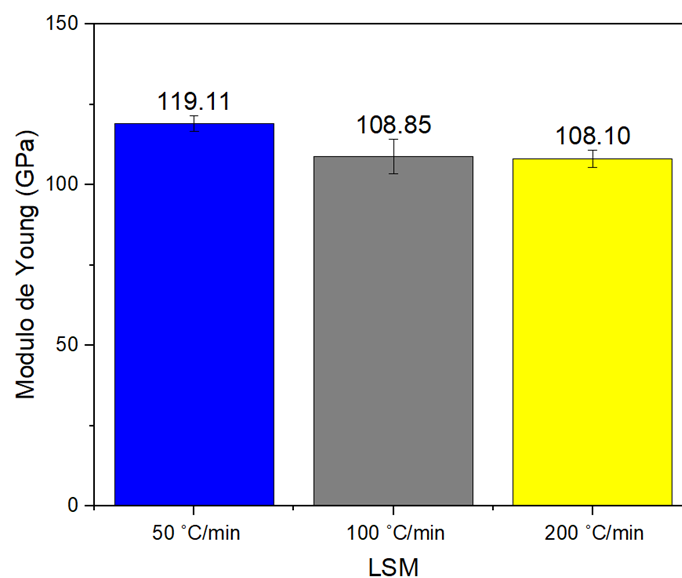


Figura 6. 25. Valores de Módulo de Young del material LSM sinterizado a 1200 °C por SPS a diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.

Los valores de módulo de Young del material muestran un valor similar entre ellos, únicamente se visualiza un ligero incremento en esta propiedad para la rampa de 50 °C/min.

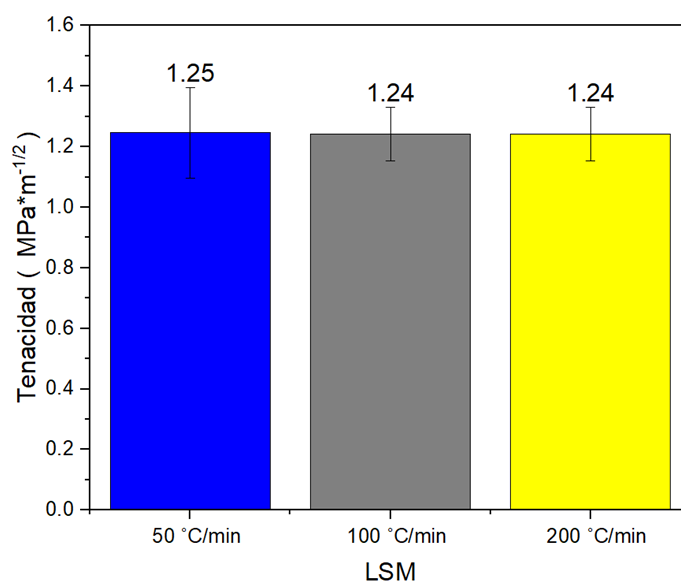


Figura 6. 26. Valores de tenacidad del material LSM sinterizado por SPS a diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.

La Figura 6. 26, muestra los valores de tenacidad a la fractura, como se observa el valor de estos se mantiene constante, por lo que este factor no se ve influenciado por las diferentes rampas de calentamiento.

VI.2.7. Modificación superficial de los polvos LSM

En esta sección presenta el estudio de la modificación superficial del polvo mediante 2 métodos diferentes: el método de activación de la superficie de los polvos mediante la aplicación de plasma y la modificación de la superficie de los polvos mediante la deposición de capa atómica (ALD).

VI.2.7.1. Tratamiento de activación superficial por plasma.

Parámetros de funcionamiento:

- Alto voltaje sinusoidal de 14 kHz.
- 20 kV de amplitud y una potencia de entrada de 400 W.
- Tiempo de activación del material: 45 segundos.
- Área activa del plasma generado $8 \times 20 \text{ cm}^2$.



Figura 6. 27. Activación por plasma.

Los polvos son colocados en la parte plana superior del esquivo en el que será aplicada la carga de plasma, en esta el polvo será expuesto durante un tiempo de 45 segundos. El equipo el plasma bombardea la superficie solo con electrones de alta energía, de esta manera interactúan con la superficie, limpiando el material y destruyendo toda la materia orgánica. Este es un equipo experimental del departamento de materiales de la Universidad Masaryk en Brno, República Checa [17].

Posteriormente, los polvos son sinterizados por SPS bajo los mismos parámetros de sinterización: $1200 \text{ }^\circ\text{C} - 2 \text{ min}$ con las rampas de calentamiento de $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y $200 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tabla 6. 8. Valores de densidad de material LSM con tratamiento por plasma y sinterizado por SPS.

Material	Condiciones de sinterización	Rampa de calentamiento	Tamaño de grano (μm)	Densidad relativa (%)
LSM Plasma	$1200 \text{ }^\circ\text{C} - 2 \text{ min}$	$50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	2.15 ± 0.3	98.1
		$100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	1.98 ± 0.3	99.1
		$200 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	2.05 ± 0.3	99.3

Mediante el tratamiento por plasma se puede identificar que los valores de densidad del material cambian ligeramente en función de la rampa de calentamiento. De igual manera, teniendo en cuenta los valores de la Tabla 6.7, se aprecia un ligero aumento

en el tamaño de grano respecto a los materiales sin tratamiento con plasma. Se observa en la Figura 6.28, las muestras sin tratamiento con plasma y sinterizadas con una rampa de calentamiento de $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ presentan un valor de $1.8 \pm 0.3\ \mu\text{m}$ y para las tratadas con plasma de $2.05 \pm 0.3\ \mu\text{m}$.

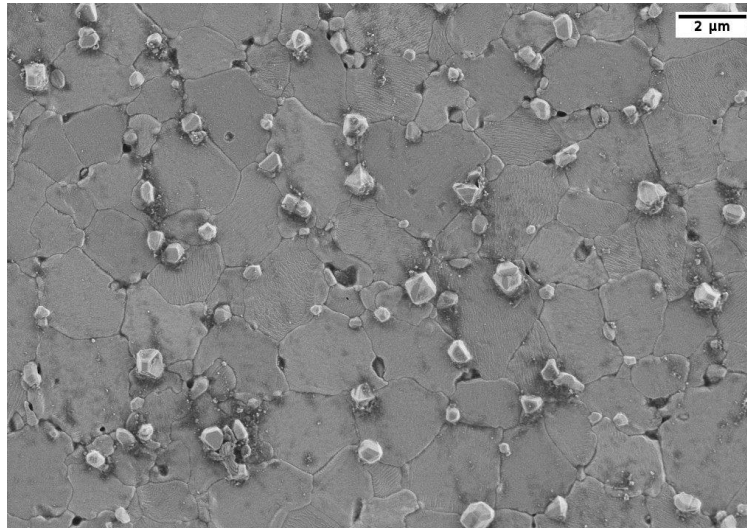


Figura 6. 28. Micrografía del material LSM con tratamiento por plasma y sinterizado por SPS a 1200°C -2 min. Rampa de calentamiento: $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

En la Figura 6. 29, Figura 6. 30 y Figura 6. 31. se observan las propiedades mecánicas del material tratado por plasma. En estas propiedades se observa una tendencia similar en comparación con los valores obtenidos del material no tratado por plasma.

En la Figura 6.29 se observa que todos los valores de dureza son superiores a 7 GPa, indicado diferencias entre las rampas de calentamiento. Se puede observar una mejora en esta propiedad para la rampa de calentamiento de $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en comparación con la de que no ha sido tratada por plasma, con un aumento en la dureza de un 8.25%.

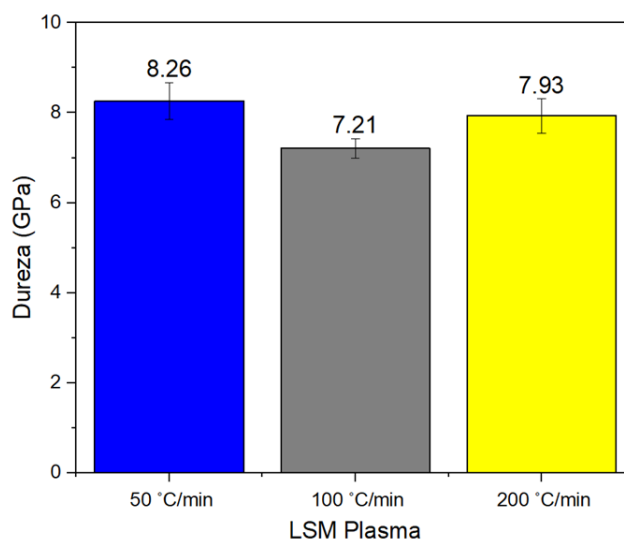


Figura 6. 29. Valores de dureza del material LSM con tratamiento de plasma y sinterizado a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -2 min por SPS con diferentes rampas de calentamiento: $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Los valores de módulo de Young y tenacidad a la fractura de los materiales tratados por plasma se ven influenciados cuando se utiliza una rampa de $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en la cual los valores se incrementan en comparación con las rampas de calentamiento de $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y de $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

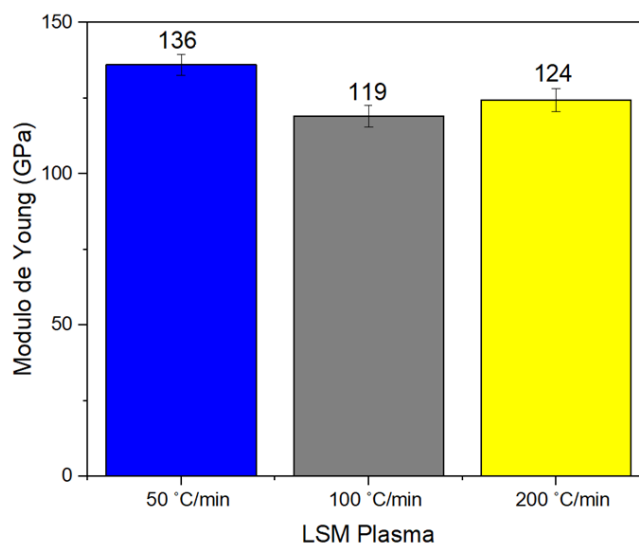


Figura 6. 30. Valores de módulo de Young del LSM con tratamiento de plasma y sinterizado por SPS a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -2 min utilizando diferentes rampas de calentamiento: $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

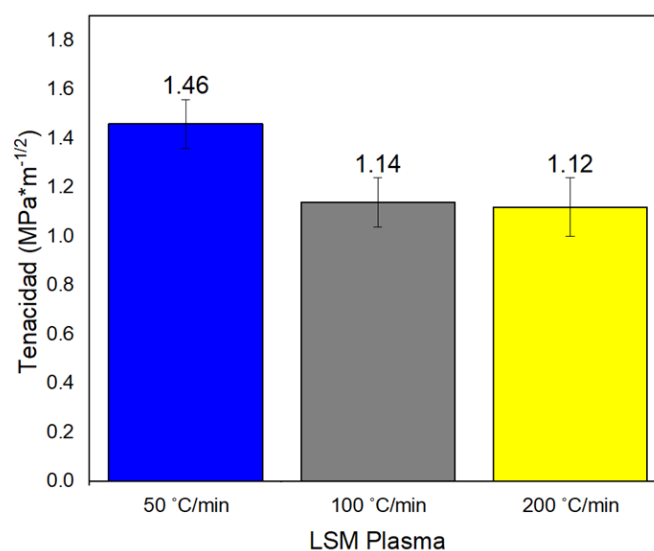


Figura 6. 31. Valores de tenacidad del material LSM con tratamiento de plasma y sinterizado por SPS a 1200 °C-2 min utilizando diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.

La Figura 6. 31, presentan una notable diferencia en cuanto a sus valores de tenacidad a la fractura. La rampa de sinterización a 50 °C/min indica un valor alto de tenacidad de 1.46 MPa·m^{-1/2} en comparación las rampas de 100 y 200 °C/min, las cuales indican una diferencia en esta propiedad del 8.6% y 8.5%, respectivamente.

VI. 2.7.2. Deposición atómica por capas (ALD)

En la sección 3.2.1.10, se explica la técnica de deposición de capa atómica (ALD) en la que el material se adhiere mediante un proceso químico en la que los precursores reaccionan por fase de gas y se depositan en la superficie del material base generando una película delgada (Figura 6.32) [18]. Es de mencionar que gracias al proyecto de movilidad de la Sociedad Europea de Cerámica (ECERS) fue posible el uso del equipo experimental del departamento de materiales de la Universidad Masaryk en Brno, República Checa.

Parámetros de funcionamiento:

- ✓ Deposición: 20 ciclos ALD de ZnO
- ✓ Secuencia: pulso H_2O (10 s) → purga N_2 (30 s) → pulso DETZn (10 s) → purga N_2 (30 s).
- ✓ Tiempos de pulsación y purga bastante largos debido a la deposición de recubrimientos delgados sobre los polvos. Ambos precursores DETZn y N_2

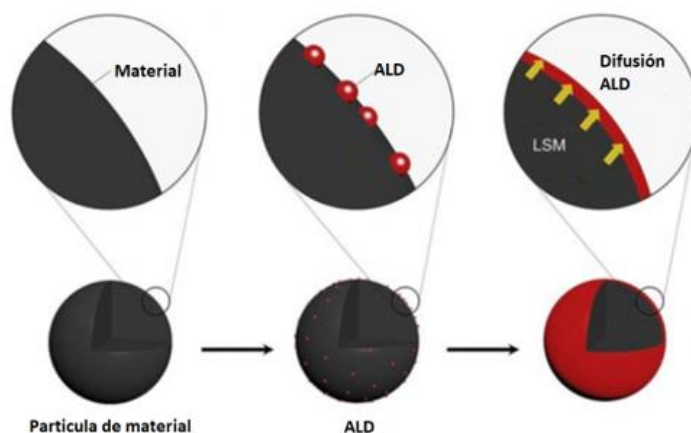


Figura 6. 32. Deposición atómica por capas o ALD (Atomic Layer Deposition) de ZnO en el material LSM.

Tabla 6. 9. Valores de densidad del material LSM con tratamiento ALD y sinterizado por SPS a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ -2min.

Material	Condiciones de sinterización	Rampa de calentamiento	Tamaño de grano (μm)	Densidad relativa (%)
LSM (ALD)	1200 $^\circ\text{C}$ – 2 min	50 $^\circ\text{C}/\text{min}$	2.60 ± 0.3	96.2
		100 $^\circ\text{C}/\text{min}$	2.57 ± 0.3	96.8
		200 $^\circ\text{C}/\text{min}$	2.62 ± 0.3	97.8

En la Tabla 6.9, se observa que todos los valores están por encima del 96%, siendo el material que presenta una mayor densidad el sinterizado con una rampa de calentamiento de 200 $^\circ\text{C}/\text{min}$. La Figura 6.33 muestra la microestructura de este

material. Se observa porosidad en borde de grano y porosidad cerrada, el tamaño de grano no es uniforme y se acerca a las 3 μm .

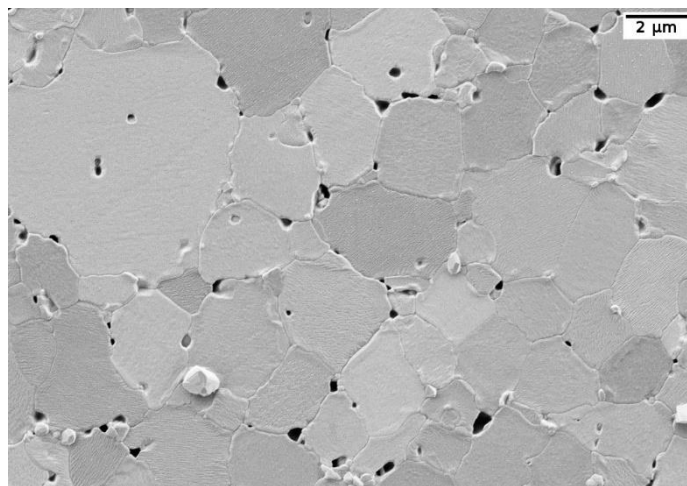


Figura 6. 33. Micrografía del LSM con tratamiento ALD sinterizada por SPS a 1200°C-2 min.

Como se puede observar en los resultados obtenidos Figura 6. 34 los valores de dureza del material tratado por ALD se ve reducido en comparación con el tratamiento por plasma. Los valores de dureza que se indican en ambos tratamientos muestran un patrón de comportamiento similar para cada una de las rampas de temperatura del proceso de sinterización. Estos valores de dureza se ven reducidos, aproximadamente en un 1.2%, con respecto a los valores obtenidos con el tratamiento de plasma y son más bajos aún incluso de los valores obtenidos sin tratamiento alguno.

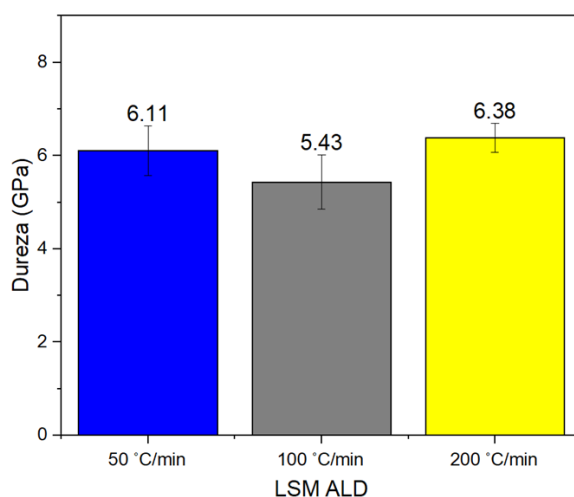


Figura 6. 34. Valores de dureza del LSM con tratamiento ALD sinterizado por SPS a 1200 °C-2 min a diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.

Los valores módulo de Young y tenacidad a la fractura (Figura 6.35 y Figura 6.36), también se ven influenciados por el tratamiento con ALD. Los valores de módulo de Young muestran una variación con las diferentes rampas de calentamientos. Como se muestra en la Figura 6. 35, hay una tendencia a incrementar el valor de módulo de Young en función de las rampas de calentamiento, mostrando valores de 92 GPa, 109 GPa y 120 GPa para las rampas de 50 °C/min, 100 °C min y 200 °C/min, respectivamente.

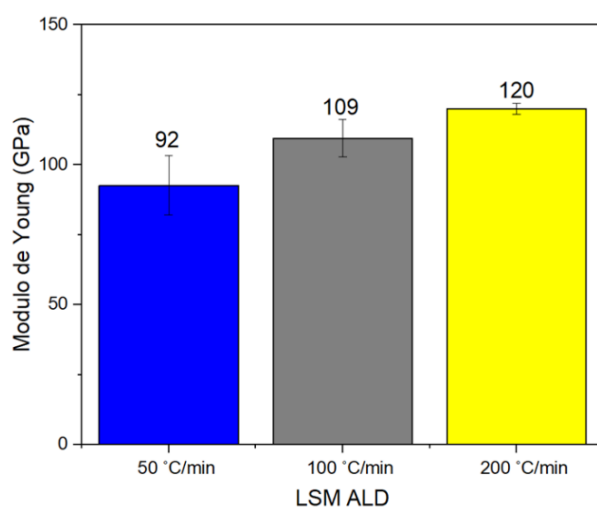


Figura 6. 35. Valores de módulo de Young del LSM con tratamiento ALD sinterizado por SPS a 1200 °C-2 min a diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.

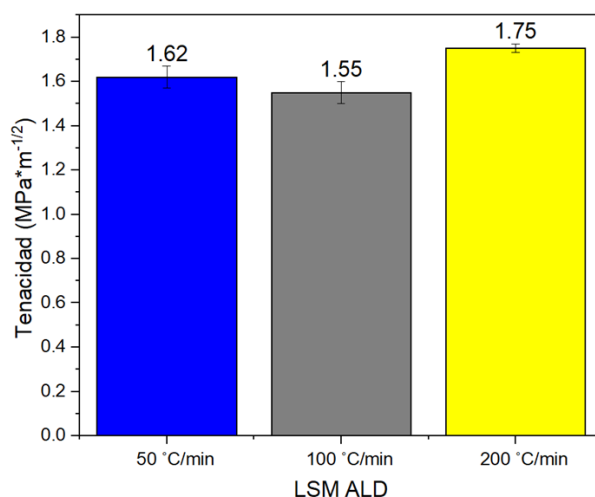


Figura 6. 36. Valores de tenacidad del LSM con tratamiento de ALD sinterizado por SPS a 1200 °C-2 min a diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.

VI.2.8. Curvas maestras de sinterización

En esta sección se presenta el concepto de las Curvas Maestras de Sinterización (*Master sintering curve*, MSC) como una potente herramienta para optimizar el proceso de sinterización. Esta técnica permite predecir la densificación de una muestra para cualquier perfil de sinterización. Para la construcción de estas curvas es necesario partir de datos de sinterización y cálculos complejos que se mencionan a continuación.

Inicialmente se parte del desarrollo de un estudio de dilatometría del material, en el cual se define una temperatura de trabajo máxima, y distintas rampas de calentamiento. Una vez realizado esto, se hace uso de un programa desarrollado por el Centro Tecnológico Europeo (CEITEC), Brno, Republica Checa. Este software calcula las curvas maestras de sinterización y encuentra la energía de activación óptima de un determinado material permitiendo la predicción del proceso de sinterización [19].

La curva maestra de sinterización se deriva de la teoría de sinterización propuesta por Hansen y colaboradores [20]. El modelo relaciona la tasa de contracción lineal de un material compacto con el límite de grano y el coeficiente de difusión del volumen, la tensión superficial y las variables de microestructurales:

$$-\frac{dL}{Ldt} = \frac{\gamma\Omega}{kT} \left(\frac{\Gamma_v D_v}{G^3} + \frac{\Gamma_b \delta D_b}{G^4} \right) \quad (6.2)$$

donde γ es la energía superficial, Ω es el volumen atómico, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, G es el tamaño de grano medio, t es el tiempo, L es la longitud de la muestra, D_v es el coeficiente de difusión volumétrico, D_b es el coeficiente de difusión del límite de grano, δ es el espesor del límite de grano y Γ representa factores geométricos como la fuerza impulsora en la sinterización.

Para la generación de las curvas maestras de sinterización se hacen las siguientes suposiciones: la contracción es isotrópica y el proceso de sinterización se rige solo por un único mecanismo dominante:

$$\frac{k}{\gamma\Omega\delta D_0} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho))^n}{3\rho\Gamma(\rho)} d\rho = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (6.3)$$

Como se observa, en el lado izquierdo de la ecuación 6.3, solo hay variables microestructurales (tamaño de grano G y densidad ρ), mientras que en el lado derecho generalmente se denotado como:

$$\Theta(t, T(t)) \equiv \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \quad (6.4)$$

Los resultados de esta investigación se centran en la obtención de las curvas maestras de sinterización, ya que es una herramienta sólida, para optimizar el proceso de sinterización.

VI.2.9. Preparación de las muestras

Para llevar a cabo el ensayo dilatométrico, el polvo se compactó en forma de discos de 30 mm de diámetro y aproximadamente 5 mm de altura mediante presión isostática en frío (CIP) a una presión de 300 MPa con un tiempo de permanencia de 5 minutos. Posteriormente, las muestras se cortaron en forma de prismas. de ca. 4x4x15 mm.

VI.2.10. Ensayo dilatométrico

Las muestras se sinterizaron en un dilatómetro de alta temperatura (L70 / 1700, Linseis, Alemania) en atmósfera de aire. Para el análisis se decidió el uso de 4 perfiles de sinterización en el que el material es sinterizado utilizando unas rampas de calentamiento de 2, 5, 10 y 20 °C/min y una temperatura de trabajo de 1400 °C.

Las densidades de las muestras (ρ_{rel}) se determinaron sobre la base del principio de Arquímedes (EN 623-2) con agua destilada y utilizando la densidad teórica del material LSM de 6.310 g/cm³ [21].

Tabla 6. 10. Valores de densidad relativa del material LSM obtenidos mediante el equipo de dilatometría.

Material	Rampa de calentamiento (°C/min)	ρ_{rel} (%)	D.S	P. a. (%)	P.c. (%)
LSM	2	99.9	0.18	0.0	0.1
	5	99.0	0.06	0.2	0.8
	10	98.3	0.02	0.3	1.5
	20	98.0	0.05	0.1	1.9

En la Tabla 6. 10, se indican los valores del porcentaje de densidad relativa del material LSM sinterizado a 1400 °C utilizando diferentes rampas de calentamiento, así como también se indican los porcentajes de porosidad abierta y porosidad cerrada en cada una de las mediciones. A simple vista se observa como los valores de densidad son muy cercanos a los teóricos, indicando que el material está denso. Se muestra una ligera diferencia en su valor de densidad para cada una de las rampas de calentamiento indicando que al someter el material a una rampa más pronunciada esta influye para que disminuya su densidad ocasionando así la presencia de una porosidad cerrada mayor (Figura 6.37).

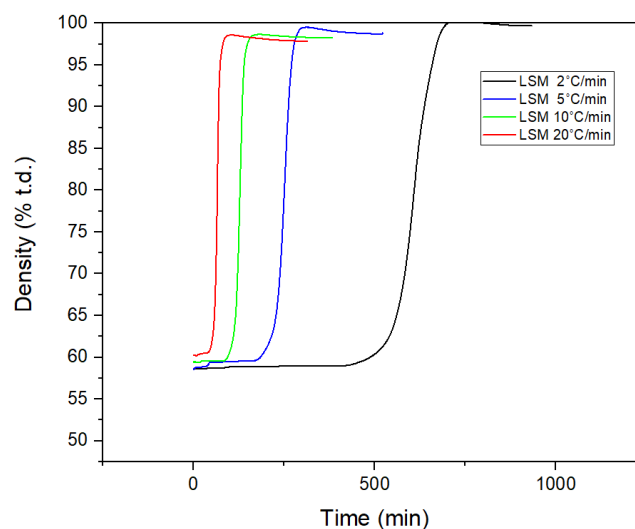


Figura 6. 37. Perfiles de sinterización a diferentes rampas de calentamiento: 2, 5, 10 y 20 °C/min a una temperatura de trabajo de 1400 °C.

VI.2.11. Programa y cálculo de las gráficas MSC

El programa permite importar diferentes curvas de densificación en formato xls. o txt., provenientes de un estudio de dilatometría. En el caso del estudio realizado se seleccionaron las 4 curvas de densificación a diferentes rampas de calentamiento. Posteriormente, estas son procesadas haciendo uso del cálculo Mean Perpendicular Curve Distance (MPCD), en el cual se hace un análisis entre curvas punto a punto analizando la distancia media que hay entre una curva y otra.

El programa analiza la distancia mínima entre las curvas haciendo que estas se superpongan una sobre la otra con la finalidad de poder hacer una relación entre ellas y determinar la energía de activación que tienen en común. La Figura 6. 38 muestra la dinámica del programa y el cálculo que se realiza.

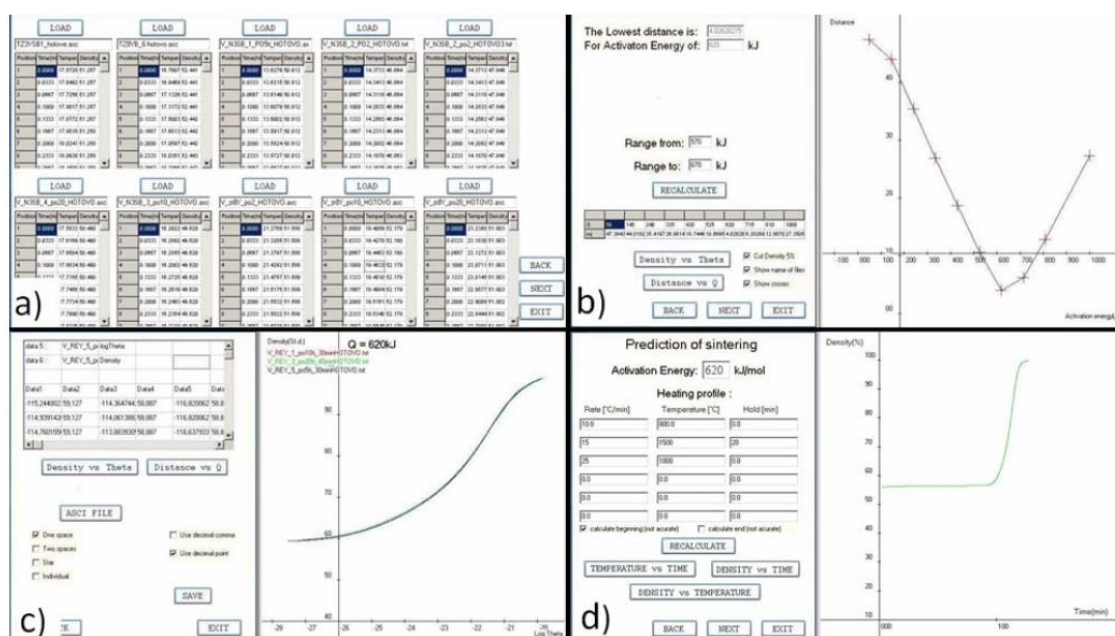


Figura 6. 38. Pasos de cálculo de MSC: a) Importación de datos; b) La dependencia de MPCD de la energía de activación; c) La mejor superposición de MSC y exportación de datos; d) La predicción a través del concepto MSC.

VI. 2.11. construcción de las curvas

La curva maestra de sinterización se calculó para los cuatro materiales con todas las velocidades de calentamiento indicadas en la Tabla 6. 10. La distancia mínima de las curvas $\rho = f(\Theta)$ se calculó utilizando el criterio de MPCD. La Figura 6. 39 muestra el valor de energía de activación para el material LSM indicando un valor de Q de 650 kJ/mol.

En base a esta información se hace la representación de los datos obtenidos en el programa Origin Pro-9, estos se pueden visualizar en la Figura 6. 40. En estas graficas se observa el análisis que se hace en base a MPCD indicando el valor más bajo de energía de activación que relaciona los cuatro perfiles de densidad. De igual manera se visualiza la relación de la densidad con respecto a los perfiles en función de theta, la cual será necesaria para la predicción de las densidades.

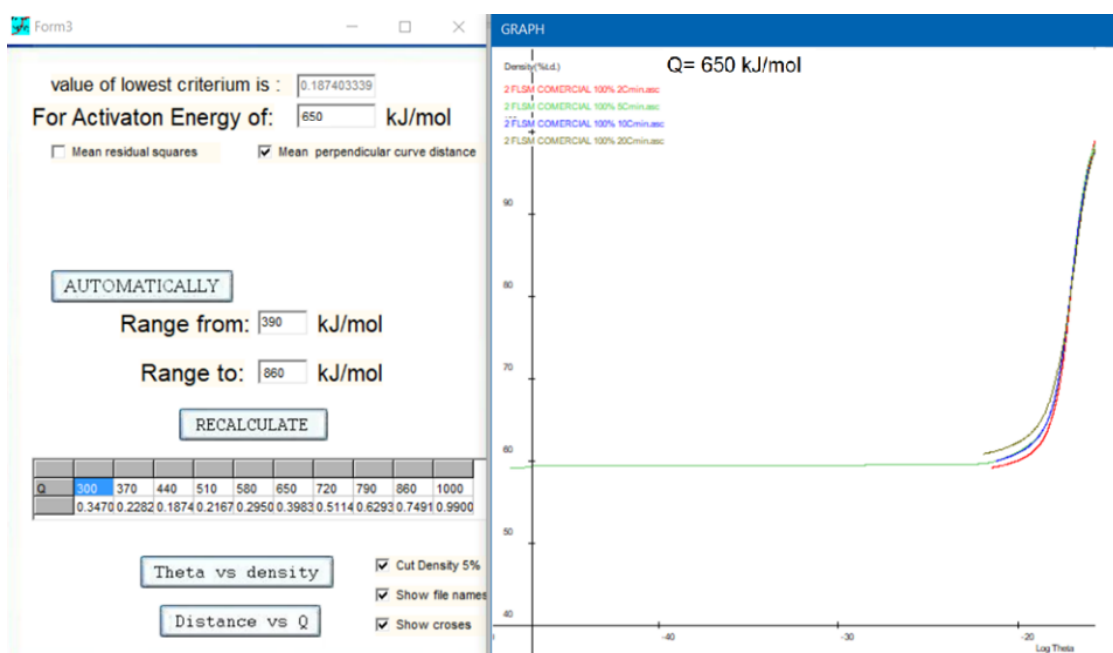


Figura 6. 39. Cálculo de energía de activación para el material LSM.

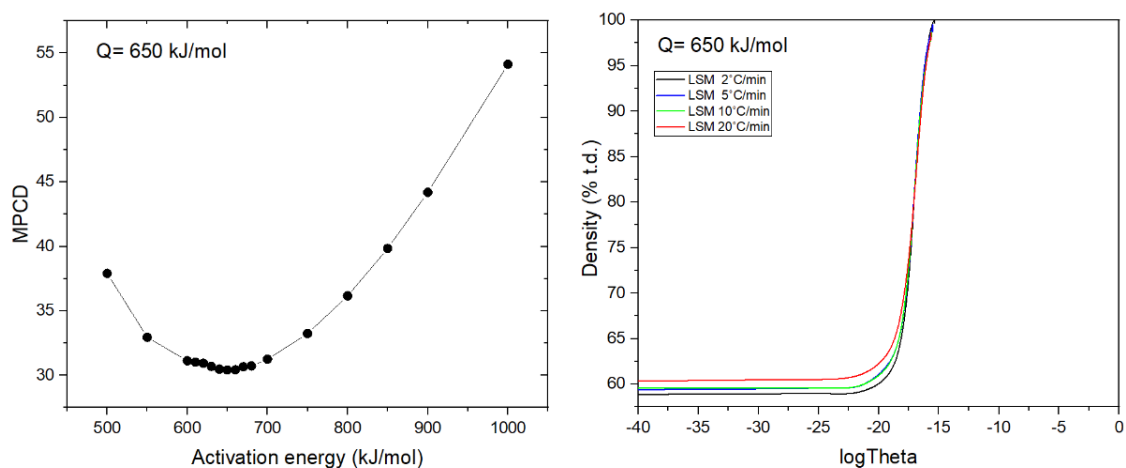


Figura 6. 40. Gráfica de MPCD vs activación de energía y grafica de densidad Vs log Theta del material LSM.

Conociendo el valor de la energía de activación y la forma de las MSC para un compacto de polvo dado, debería ser posible predecir su comportamiento de densificación. Para esta predicción se hace el análisis de la sinterización del material LSM

a temperatura de 1200 °C/2 h y 1300 °C/2 h que se sinterizaron previamente en un horno convencional a una velocidad de calentamiento constante (10 °C/min).

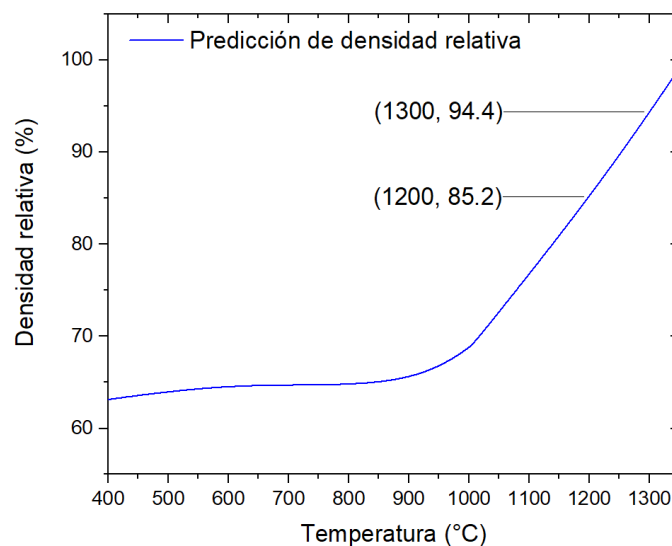


Figura 6. 41. Predicción de densidad relativa del material LSM para el perfil de densificación de 2 horas.

Como se observa en las Figura 6. 41, se indican los valores de predicción de la densidad relativa para la sinterización del material a 1200 y 1300 °C, para un perfil de densificación estipulado a 2 horas. Experimentalmente estos valores fueron obtenidos, tal y como se mostró al inicio del capítulo, en el análisis de sinterización por horno convencional. La Tabla 6. 11, muestra la comparación de los valores, los cuales se encuentran muy cercanos entre el teórico y el real.

Tabla 6. 11. Comparación de datos de densidad relativa, mediante la predicción del programa y los datos obtenidos experimentalmente para el material LSM.

Tipo	Temperatura (°C)	Tiempo de estancia (h)	Densidad relativa (%)
Predicción	1200	2	85.2

Experimental			85.3
Predicción	1300	2	94.4
Experimental			94.6

VI.3. Composite LSM + 8Y-TZP

En esta sección se presenta el estudio realizado al material compuesto LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) + circona (8Y-TZP). Al igual que en la sección 6.2 del presente capítulo, se plantean los procesos y resultados obtenidos en cada etapa de la investigación de modo que se pueda hacer un estudio amplio del comportamiento del material bajo la influencia de diferentes métodos de sinterización obteniendo así resultados de cada proceso y su caracterización correspondiente.

VI.3.1. Material de partida

En los capítulos 4 y 5 se investigan los materiales de circona estabilizada con ytria al 3 %mol (3Y-TZP) debido a las aplicaciones estructurales a los que el material es sometido. En esta sección se utilizará la circona estabilizada con ytria al 8 %mol (8Y-TZP) debido a su aplicación en sensores de oxígeno y componentes electrónicos ya que este posee excelentes propiedades como es la alta dureza, alta resistencia, alta tenacidad, buena resistencia al desgaste y resistencia química, y alta conductividad.



Figura 6. 42. Polvos de partida: LSM y 8Y-TZP.

Los polvos que se utilizaron como materias primas son:

(1) Policristales tetragonales de circona (8Y-TZP, 8% mol Y_2O_3 ; TZ-3YE, Tosoh Corp., Tokio, Japón).

(2) Manganita de lantano dopada con estroncio (LSM), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, Inframat Advanced Materials, con 0.25 micras d_{50} , área de superficie específica de $2.8 \pm 0.2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Se preparó una mezcla de los materiales al 50% LSM y 50% 8Y-TZP debido a que esta es la composición necesaria para la fabricación de pilas de combustible (SOFC). Posteriormente se realizaron suspensiones al 30% en volumen de sólido y, posteriormente, estas mezclas se liofilizaron. El polvo resultante se molió nuevamente en un mortero de ágata, seguidamente se pasó por un tamiz de 60 μm para eliminar las fracciones más gruesas y homogeneizar el polvo [22].

VI.3.2. Propiedades dieléctricas

En esta sección se evalúan las propiedades dieléctricas del composite LSM+8Y-TZP, como la constante dieléctrica y su conductividad. En la Figura 6. 43 y Figura 6. 44, se observa el análisis del factor de pérdida, constante dieléctrica y conductividad del

material en función del tiempo y de la temperatura. Desde el inicio del ensayo cada parámetro se comporta de una manera diferente.

Como se menciona en la sección 6.2.2 se hace uso nuevamente de la ecuación (6.1). La parte real (ϵ_r') es la que representa la constante dieléctrica del material, la cual expresa la habilidad del material para almacenar energía proveniente de una fuente de energía externa y la parte imaginaria ($j \epsilon_r''$) hace referencia al factor de pérdida del material, la cual indica como el material libera la energía en forma de calor.

En la Figura 6. 43, se observa que el comportamiento de la temperatura con respecto el tiempo es constante, no se ha percibido ninguna anomalía a medida que aumenta la temperatura del material. A partir de 800 °C, se observa un cambio en el factor de pérdidas debido a que el material empieza a absorber mucha energía y a liberarla en forma de calor. Sin embargo, sobre los 1100 °C hay un descenso brusco del factor de pérdidas indicando que el material ya no libera más energía en forma de calor, por lo tanto, no absorbe más microondas.

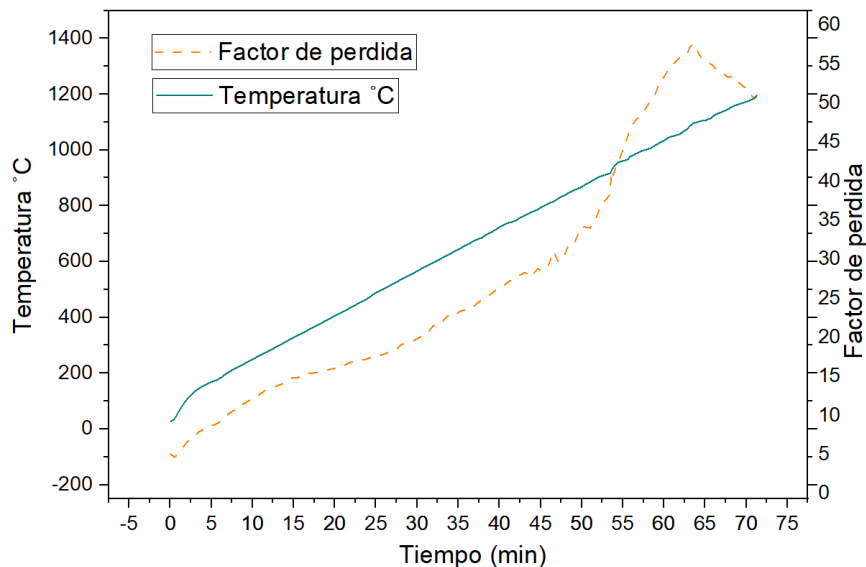


Figura 6. 43. Factor de pérdida del composite LSM + 8Y-TZP en función de la temperatura y el tiempo de ciclo.

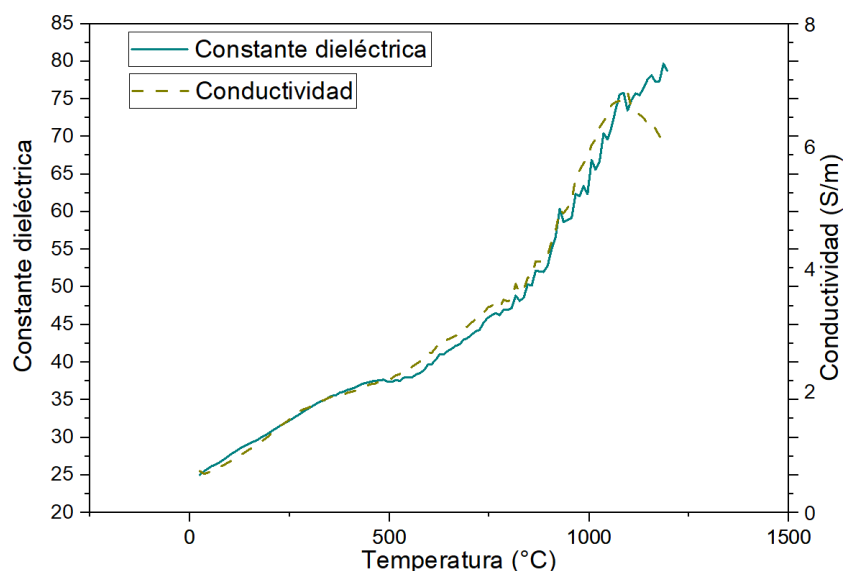


Figura 6. 44. Constante dieléctrica y conductividad en función de la temperatura del composite LSM + 8Y-TZP.

Tanto la constante dieléctrica como la conductividad eléctrica desde el momento inicial del ensayo tienen un comportamiento muy similar, su valor se incrementa de manera gradual en función de la temperatura. A 500°C se observa un cambio de tendencia que se mantienen hasta la temperatura final, lo cual indica la habilidad del material para almacenar energía proveniente de las microondas del equipo. Se puede identificar en la gráfica que los valores de conductividad óptimos se encuentran entre 1100 °C y 1300 °C con valores de entre 7 y 7.5 S/m.

VI.3.3. Sinterización por horno convencional

AL igual que en la sección 6.2.3, se hace el estudio de la sinterización por horno convencional del material compuesto LSM + 8Y-TZP. Para el análisis y comparación de las propiedades del material se definen 3 temperaturas de trabajo, 1200 °C, 1300 °C y 1400 °C, y un tiempo de estancia de 2 horas.

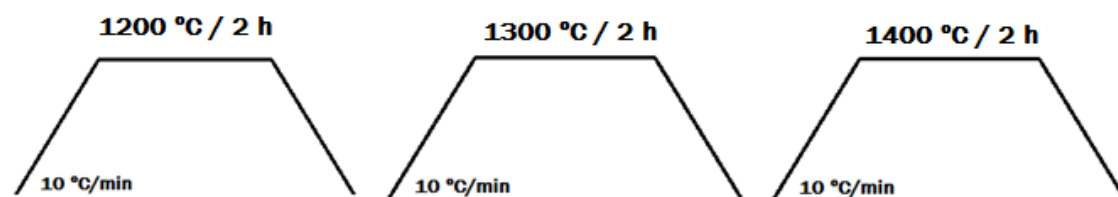


Figura 6. 45. Parámetros de calentamiento convencionales para el composite LSM+8Y-TZP.

Los valores de densidad del composite obtenidos para las muestras sinterizadas a 1200 °C, 1300 °C y 1400 °C fueron de 68.7 %, 84.5%, y 94.0%, respectivamente.

VI.3.3.1. Microestructura y tamaño de grano

Se realiza el análisis de las propiedades microestructurales del material mediante microscopía electrónica de barrido (FE-SEM). Las Figuras 6.46, 6.47 y 6.48, muestran las micrografías del sinterizado a distintas temperaturas.

En la Tabla 6.12, están representados los valores de tamaño de grano del composite LSM+8Y-TZP sinterizado a distintas temperaturas.

La muestra sinterizada a 1200 °C-2h presenta un tamaño de grano de 0.5 ± 0.1 μm . De igual manera al aumentar 100 °C y 200 °C grados el tamaño de grano aumenta en un 37%-49% con valores de 1.3 ± 0.1 y 1.7 ± 0.1 , respectivamente.

Tabla 6. 12. Valores de tamaño de grano de las muestras LSM + 8Y-TZP sinterizadas por horno convencional a temperaturas de 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C con 2 h de estancia.

Material	Temperatura / Tiempo estancia	Tamaño de grano (μm)
LSM + 8Y-TZP	1200 °C /2h	0.5 ± 0.1
	1300°C /2 h	1.3 ± 0.1

1400 °C /2 h

1.7 ±0.1

Tal y como se observa en las imágenes de microscopia el material presenta un alto porcentaje de poros ya que la fase de circona aún no ha densificado y se encuentra en el proceso de crecimiento de cuellos. Se puede identificar como el material a temperaturas menores de 1400 °C no alcanza densidades cercanas a la teórica. Gradualmente al aumentar la temperatura el material aumenta la densificación, aumentado el valor de dureza hasta los 10.6 GPa a 1400 °C. De igual manera su valor de tenacidad disminuye en relación con la dureza. Este valor está relacionado con la densidad final y la porosidad alcanzada, por lo tanto, se observan valores de tenacidad más altos cuanto menor es la densidad del material y más porosidad se encuentra. Los valores mecánicos alcanzados están dentro del rango de uso de estos materiales.

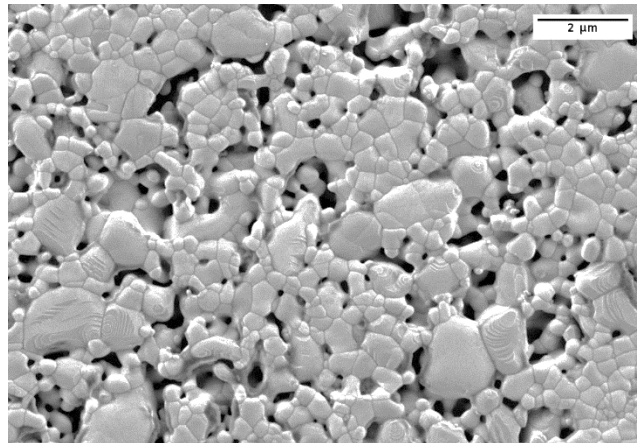


Figura 6. 46. Micrografía del composite LSM +8Y-TZP sinterizado por convencional a 1200 °C-2 h.

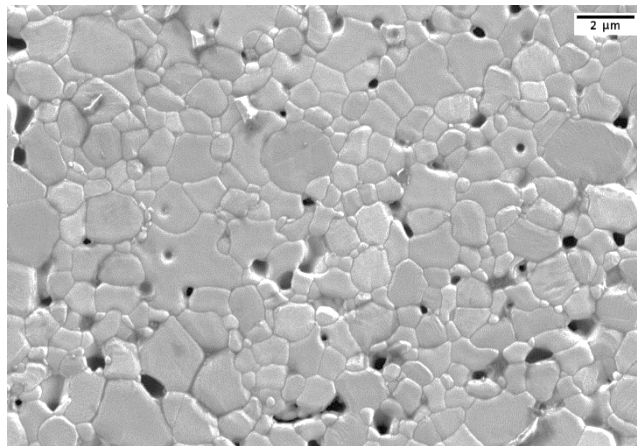


Figura 6. 47. Micrografía del composite LSM +8Y-TZP sinterizado por convencional a 1300°C-2 h.

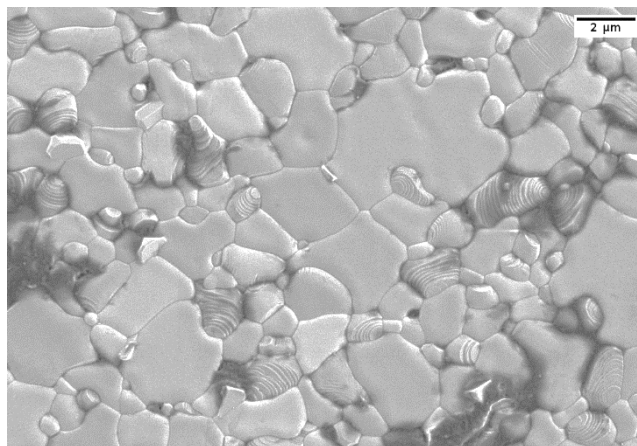


Figura 6. 48. Micrografía del composite LSM+8Y-TZP sinterizado por convencional a 1400°C-2 h.

En las Figuras 6.49 y 6.50, se observan los valores obtenidos de dureza y tenacidad a la fractura del composite LSM+8Y-TZP.

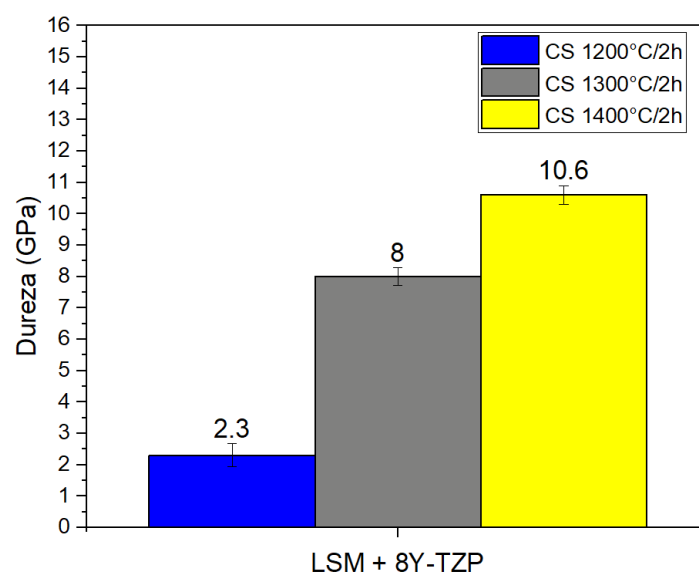


Figura 6. 49. Valores de dureza del composite LSM+8Y-TZP sinterizado en horno convencional (HC) a temperatura de 1200°C, 1300°C, 1400°C con 2h de estancia.

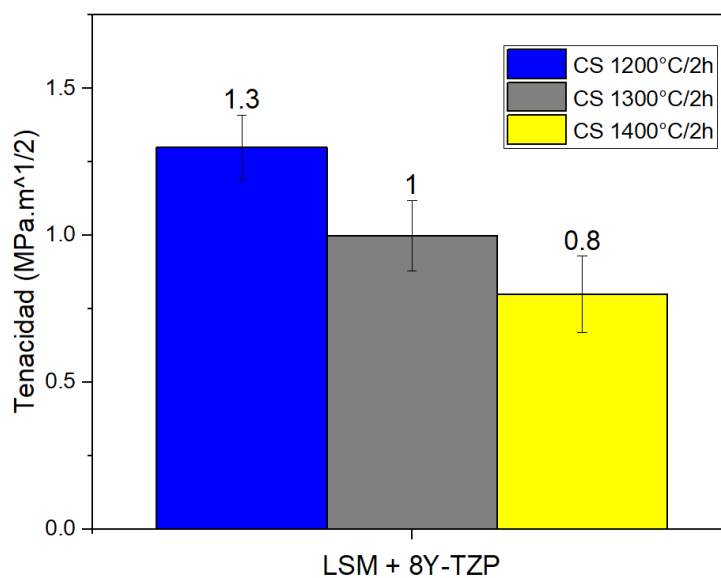


Figura 6. 50. Valores de tenacidad del composite LSM+8Y-TZP sinterizado en horno convencional (HC) a temperatura de 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C con 2h de estancia.

VI.3.4. Sinterización por microondas

La sinterización por microondas para el material compuesto se realizó mediante los mismos parámetros utilizados en la sección 6.2.4. Las muestras fueron introducidas en el equipo en el cual se sinterizaron a las temperaturas de 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C con tiempo de estancia de 15 minutos.

Al igual que en el proceso de sinterización convencional, la densidad relativa de las muestras sinterizadas se midió mediante el principio de Arquímedes, los cuales indicaron valores de densidad relativa para las temperaturas de 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C de 69.5%, 70.6% y 76.7%, respectivamente. A pesar de haber utilizado temperaturas altas para la sinterización con microondas, no se han podido alcanzar densidades superiores al 80%. Un aumento de temperatura a 1400 °C podría haber dado valores superiores, pero esta temperatura ha sido imposible alcanzarla con el equipo de microondas ya que las muestras presentan valores de conductividades térmicas cercanas a cero y la temperatura final no alcanza su homogenización en toda la muestra. Surgen problemas de puntos calientes en la superficie de la muestra y la sinterización no es adecuada.

En la Tabla 6.13, están representados los valores de tamaño de grano del composite LSM+8Y-TZP sinterizado a distintas temperaturas. A medida que la densidad aumenta, el tamaño de grano también aumenta.

Tabla 6. 13. Valores de tamaño de grano del composite LSM+8Y-TZP sinterizado mediante microondas a temperatura de 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C con 15 minutos de estancia.

Material	Temperatura / Tiempo estancia	Tamaño de grano (μm)
LSM	1100 °C / 15 min	0.15 \pm 0.1
	1200 °C / 15 min	0.75 \pm 0.1
	1300 °C / 15 min	1.12 \pm 0.1

En las Figura 6. 51, Figura 6. 52 y Figura 6. 53, se observa la microestructura del material. En la sinterización a la temperatura de 1100 °C se observa como la circona no ha densificado por lo que sus propiedades mecánicas se verán influenciadas. El tamaño de grano de ambos materiales se puede identificar perfectamente, no siendo homogéneo. A las temperaturas de 1200 °C y 1300 °C, se ve como la porosidad disminuye y el material tiene una mejor densificación a causa del aumento de la temperatura y de la técnica de sinterización.

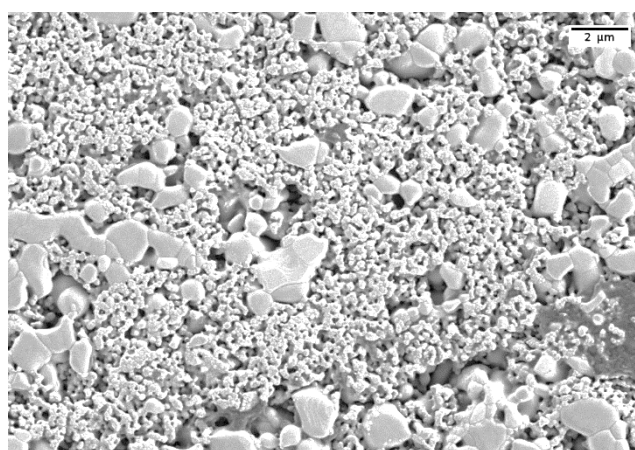


Figura 6. 51. Micrografía del composite LSM+8Y-TZP sinterizado por microondas a 1100 °C-15 min.

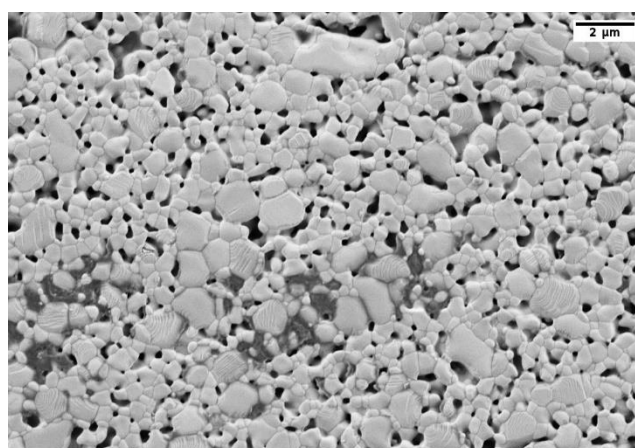


Figura 6. 52. Micrografía del composite LSM+8Y-TZP sinterizado por microondas a 1200 °C-15 min.

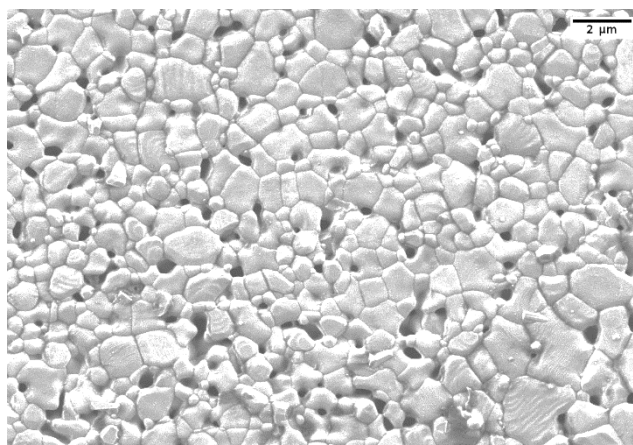


Figura 6. 53. Micrografía del composite LSM+8Y-TZP sinterizado por microondas a 1300 °C-15 min.

En las Figuras 6.54 y 6.55 se representan los valores de dureza y tenacidad a la fractura, respectivamente. Los valores de dureza del material se pueden relacionar con la densidad y la microestructura. Los valores de dureza muestran como a la temperatura de 1100 °C el material presenta un valor muy bajo de 1.3 GPa. Por otro lado, al aumentar la temperatura a 1200 °C y 1300 °C se obtuvieron valores de dureza de 6.05 GPa y 9.01 GPa, respectivamente. Por otro lado, los valores de tenacidad a la fractura muestran la misma tendencia del material obtenido mediante horno convencional.

Se han alcanzado valores de dureza y de tenacidad a la fractura a 1300 °C-15 min mediante microondas comparables a los alcanzados mediante horno convencional a 1400 °C-2 h. Esto significa un ahorro considerable de energía y tiempo de ciclo de sinterización. Este ahorro de coste final se ve reflejado en un alto valor añadido para los materiales obtenidos utilizando microondas.

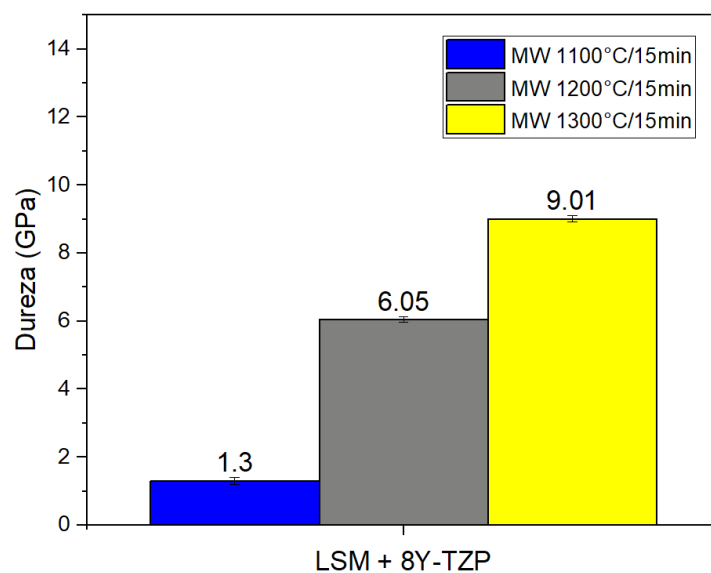


Figura 6. 54. Valores de dureza del composite LSM+8Y-TZP sinterizado por microondas (MW) a temperatura de 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C a 15 minutos de estancia.

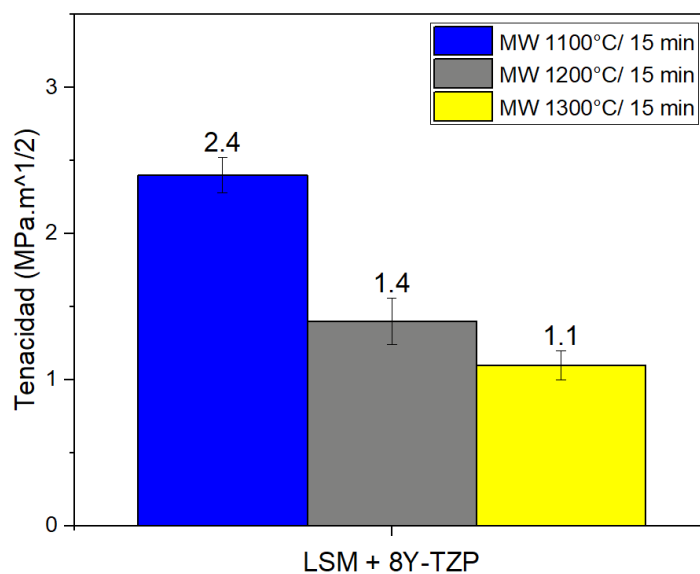


Figura 6. 55. Valores de tenacidad del composite LSM + 8Y-TZP sinterizado por microondas (MW) a temperatura de 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C con 15 minutos de estancia.

VI.3.5. Estudio de sinterización por Spark Plasma Sintering

El estudio de sinterización por Spark Plasma Sintering se ha realizado en base a los parámetros que se muestran en la Tabla 6. 14. En la sección 6.2.5, se detallan los parámetros de funcionamiento utilizados.

Tabla 6. 14. Parámetros de sinterización utilizados en el equipo SPS.

Material	Condiciones de sinterización	Rampas de calentamiento		
		50 °C/min	100 °C/ min	200 °C/min
LSM + 8Y-TZP	1200 °C - 2 min	50 °C/min	100 °C/ min	200 °C/min

En la Tabla 6.15, se muestra el resultado de densidad y los valores de tamaño de grano del material LSM+8Y-TZP obtenidos mediante el análisis de la microestructura. Tal y como se observa en la Figura 6. 56, la microestructura es muy fina, en la cual el tamaño de grano es de 0.40 μm con un valor de densidad del 95.8%, por esta razón se identificará la rampa de 200 °C/min como referencia para el análisis microestructural.

Tabla 6. 15. Valores de tamaño de grano y densidad del composite LSM+8Y-TZP.

Material	Temperatura (°C)	Rampa de calentamiento (°C/min)	Tamaño de grano (μm)	Densidad relativa (%)
LSM+8Y-TZP	1200	50	0.30 \pm 0.3	94.3
		100	0.36 \pm 0.3	94.8
		200	0.40 \pm 0.3	95.8

El material compuesto presenta un tamaño de grano muy pequeño, de igual manera se observa porosidad en borde de grano, indicando que el material no se encuentra 100% sinterizado, esto se refleja en los valores de densidad relativa, en donde se han obtenido valores muy similares de 94.3%, 94.8% y 95.8% para las rampas de calentamiento de 50, 100 y 200 °C/min, respectivamente.

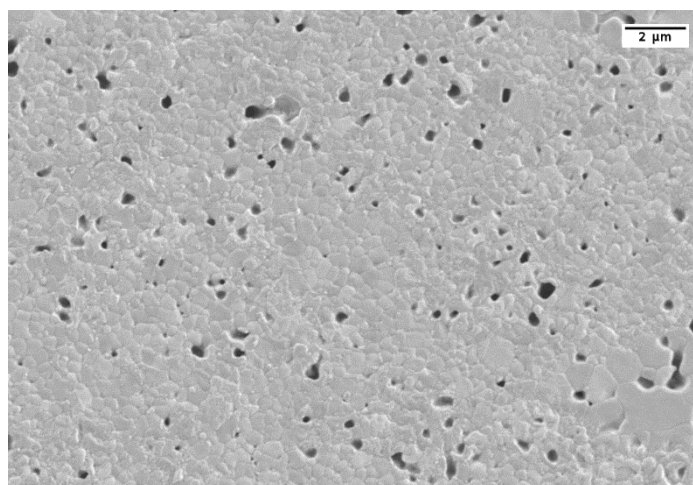


Figura 6. 56. Micrografía del composite LSM+8Y-TZP sinterizado por SPS a 1200 °C-2 min.

Como se observa en las Figura 6. 57, Figura 6. 58 y Figura 6. 59, la caracterización mecánica de las muestras obtenidas por SPS con diferentes rampas de calentamiento muestra valores muy similares entre ellos. Mediante la utilización de la técnica no convencional de SPS, las rampas de calentamiento no son un factor que tenga una gran influencia en los valores mecánicos finales. Esto significa que se pueden utilizar rampas de calentamiento altas, 200 °C/min, para obtener estos materiales con densidades superiores al 95%. Utilizar rampas de calentamiento altas tiene ventajas a la hora de fabricar materiales con procesados de unos pocos minutos, si lo comparamos con procesos convencionales, esto una vez más significa un ahorro tanto económico como energético, y, por lo tanto, desde el punto medioambiental significa un gran avance.

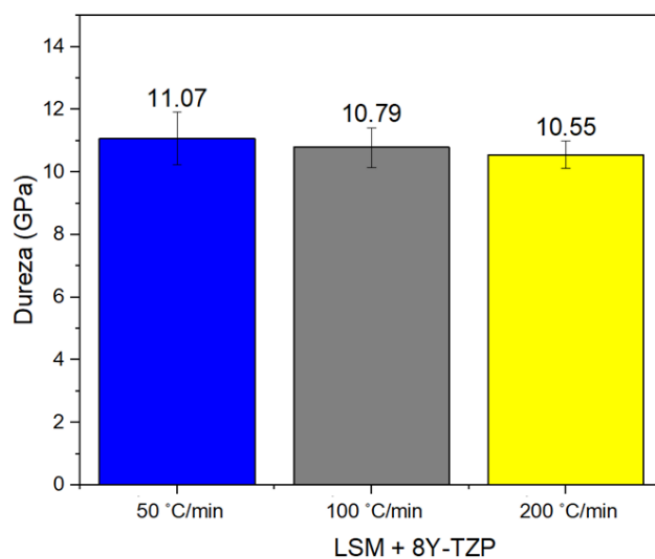


Figura 6. 57. Valores de dureza del composite LSM+8Y-TZP sinterizado por SPS a 1200 °C a diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.

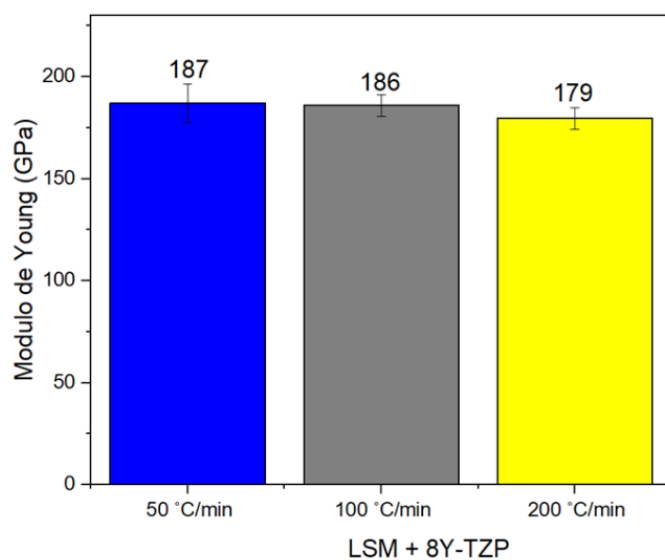


Figura 6. 58. Valores de módulo de Young del composite LSM+8Y-TZP sinterizado por SPS a 1200 °C a diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.

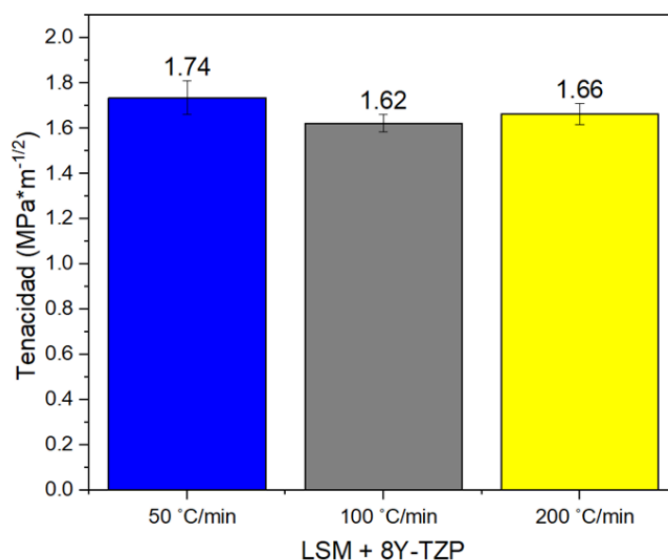


Figura 6. 59. Valores de tenacidad del composite LSM+8Y-TZP sinterizado por SPS a 1200 °C a diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.

VI.3.6. Modificación superficial de los polvos LSM + 8Y-TZP

En esta sección se presentan los resultados de la modificación superficial de los polvos LSM+8Y-TZP. De manera similar que en la sección 6.2.6 los materiales son tratados mediante la técnica de activación superficial por plasma y la deposición atómica por capas (ALD).

VI.3.6.1. Tratamiento de activación superficial por plasma

El tratamiento de limpieza por plasma fue aplicado a los polvos del material LSM+8Y-TZP. En la sección 6.2.6.1 se indica los parámetros utilizados para el tratamiento de la superficie, al igual que el procedimiento de preparación del material en verde para su posterior sinterización.

Una vez realizado el tratamiento por plasma, los polvos son sinterizados mediante SPS bajo los mismos parámetros de sinterización: 1200 °C - 2 min con las

rampas de calentamiento de 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min. La Tabla 6. 16 muestra los valores de tamaño de grano y densidad relativa obtenidos para el composite LSM+8Y-TZP con tratamiento por plasma para las diferentes rampas de calentamiento.

Los datos obtenidos muestran que los valores de densidad son muy similares. En comparación los con el proceso de sinterización sin tratamiento con plasma se puede identificar que hay un crecimiento de grano aproximadamente del 60%, lo que indica que el tratamiento por plasma influye en el crecimiento de la microestructura.

Tabla 6. 16. Valores de densidad del composite LSM+8Y-TZP con tratamiento por plasma y sinterizado por SPS.

Material	Temperatura (°C)	Rampa de calentamiento (°C/min)	Tamaño de grano (μm)	Densidad relativa (%)
LSM+8Y-TZP	120	50	1.3 ± 0.3	93.1
		100	1.6 ± 0.3	93.4
		200	1.5 ± 0.3	93.5

La Figura 6.60, muestra la micrografía del composite LSM+8Y-TZP con tratamiento por plasma y sinterizado por SPS a 1200 °C-2 min con una rampa de calentamiento de 200 °C/min. Se observa porosidad en borde de grano y una microestructura homogénea.

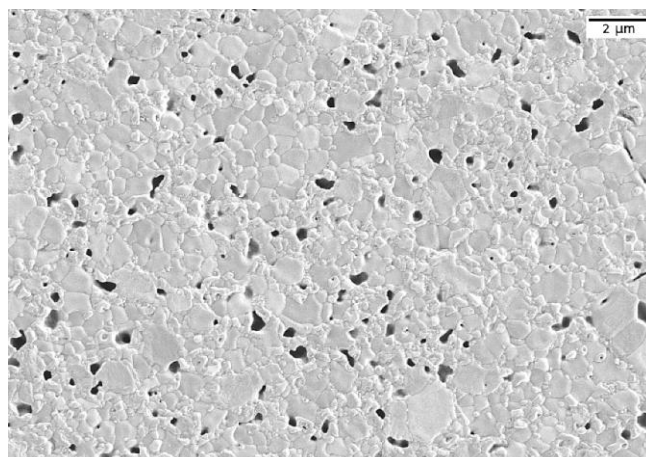


Figura 6. 60. Micrografía del composite LSM+8Y-TZP con tratamiento por plasma y sinterizado por SPS a 1200 °C-2 min, rampa de calentamiento de 200 °C/min.

Las Figuras 6.61, 6.62 y 6.63, muestran los valores de dureza, módulo de Young y tenacidad a la fractura, respectivamente. Los valores de dureza varían ligeramente con respecto a cada rampa de calentamiento, indicando datos de dureza distintos en cada caso. Se observa que los valores de dureza del material compuesto se ven influenciados por la adición de circonia, ya que estos valores son mayores con respecto a los obtenidos con el mismo tratamiento para el material LSM. El incremento de la dureza en esta ocasión está por encima de los 10 GPa.

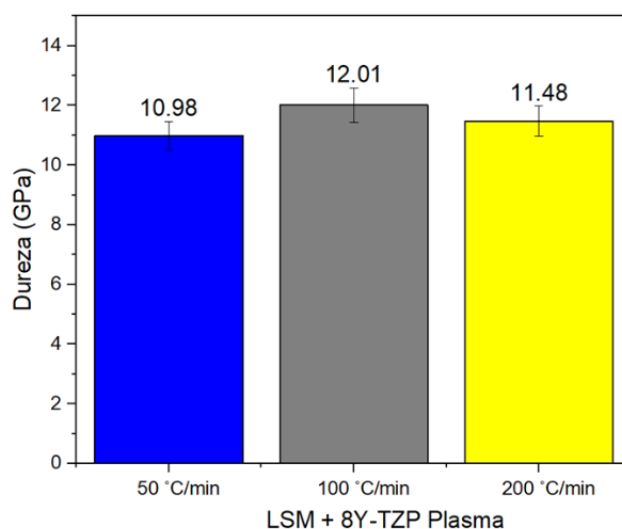


Figura 6. 61. Valores de dureza del composite LSM+8Y-TZP con tratamiento por plasma y sinterizado por SPS a 1200 °C con diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.

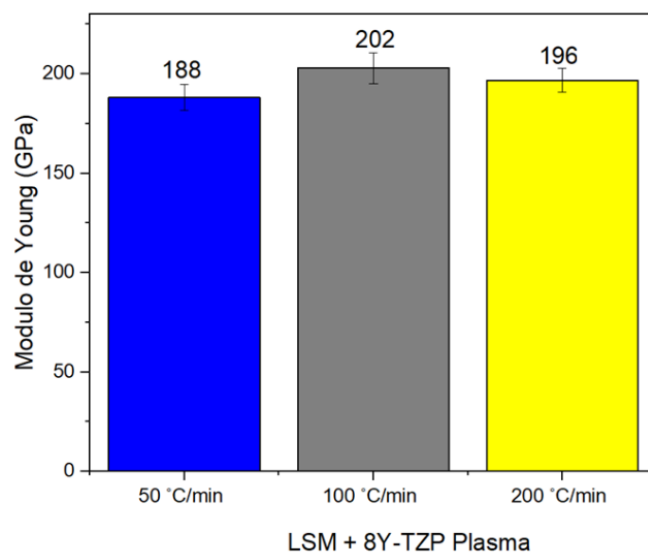


Figura 6. 62. Valores de módulo de Young del composite LSM+8Y-TZP con tratamiento por plasma y sinterizado por SPS a 1200 °C con diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.

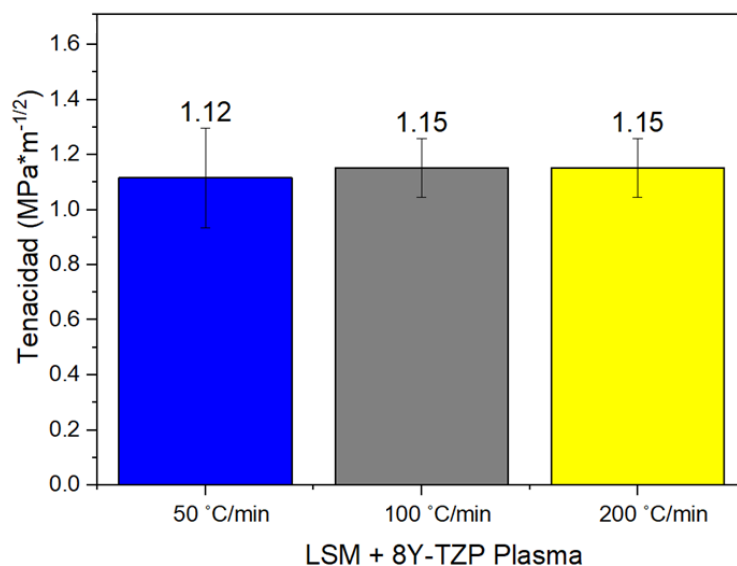


Figura 6. 63. Valores de tenacidad del material LSM+8Y-TZP con tratamiento por plasma y sinterizado por SPS a 1200 °C con diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.

De igual manera, los valores de módulo de Young se ven influenciados por la presencia de circonia en el compuesto, indicando valores altos de modulo con 188 GPa, 202 GPa y 196 GPa para las rampas de 50, 100 y 200 °C/min, respectivamente. A pesar de que los valores varían entre si la diferencia entre ellos es insignificante.

Los valores de tenacidad varían únicamente para la rampa de 50 °C/min indicando un valor de $1.12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$, caso contrario es para las rampas de 100 °C/min y 200 °C/min que muestran ambos un valor ligeramente mayor de $1.15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$. En general el comportamiento de este factor es muy homogéneo ya que la diferencia entre los valores es muy pequeña.

VI.3.6.2. Deposición atómica por capas (ALD)

AL igual que en la sección 6.2.6.2, se realiza el proceso de modificación superficial por ALD para los polvos LSM+8Y-TZP.

La Tabla 6. 17, muestra los valores de densidad relativa del proceso de ALD para el composite LSM+8Y-TZP sinterizado por SPS a 1200 °C utilizando distintas rampas de calentamiento. Los valores obtenidos indican que el valor con mayor densidad corresponde a la rampa de sinterización de 100 °C/min, por lo que el análisis microestructural que se visualiza en la Figura 6. 64 corresponde a este valor.

Tabla 6. 17. Valores de densidad del composite LSM+8Y-TZP con tratamiento ALD y sinterizado por SPS.

Material	Temperatura (°C)	Rampa de calentamiento (°C/min)	Tamaño de grano (μm)	Densidad relativa (%)
LSM+8Y-TZP	1200	50	1.90 ± 0.3	92.6
		100	2.50 ± 0.3	93.9
		200	2.10 ± 0.3	92.7

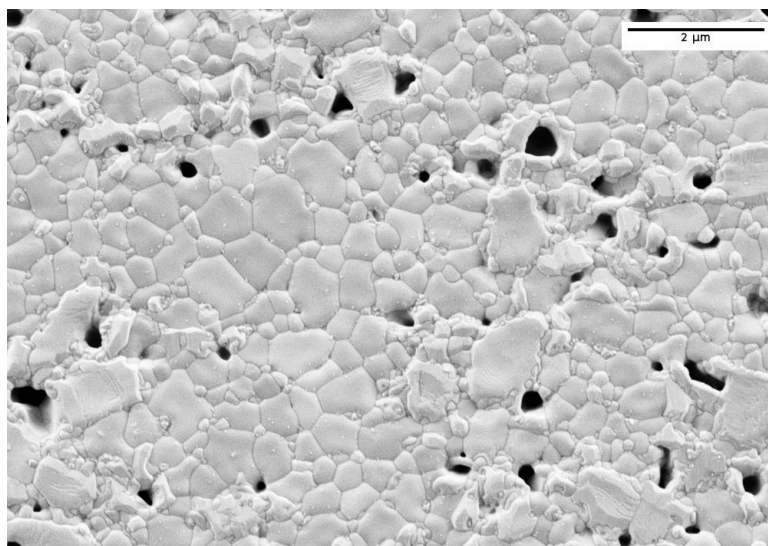


Figura 6. 64. Micrografía del composite LSM+8Y-TZP con tratamiento de ALD y sinterizado por SPS a 1200°C -2 min, con una rampa de $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Las Figuras 6.65, 6.66 y 6.67, muestran los valores de dureza, módulo de Young y tenacidad a la fractura, respectivamente. Los valores de dureza del material indican una tendencia a disminuir en función de las rampas de calentamiento indicando valores de 11.70 GPa, 11.29 GPa y 10.40 GPa, respectivamente. La Figura 6. 65, muestra como los valores decrecen al incrementar la rampa de calentamiento.

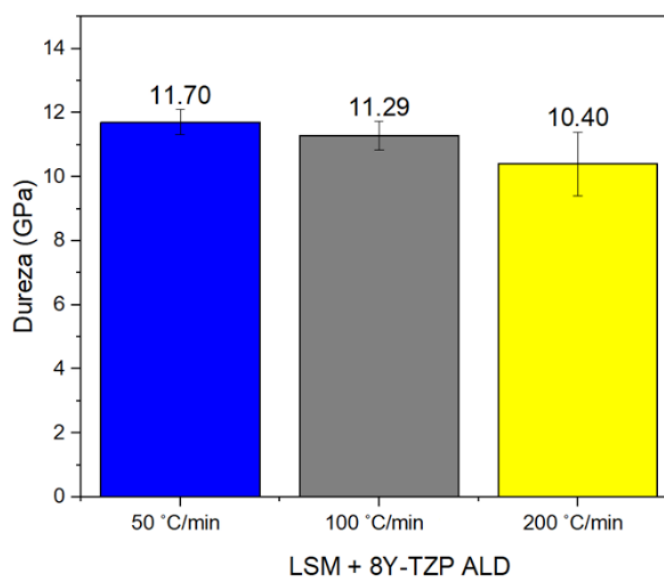


Figura 6. 65. Valores de dureza del composite LSM+8Y-TZP con tratamiento ALD sinterizado por SPS a diferentes rampas de calentamiento: $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Los valores obtenidos de módulo de Young indican una tendencia similar a los observados en los valores de dureza, con una tendencia a disminuir en función de las rampas de calentamiento. Como se observa en la Figura 6. 66, los valores de módulo de Young para la rampa de 50 °C/min indica un valor de 204 GPa mientras que la rampa de 200 °C/min indica un valor de 160 GPa, esto representa una diferencia del 7.9 % de reducción.

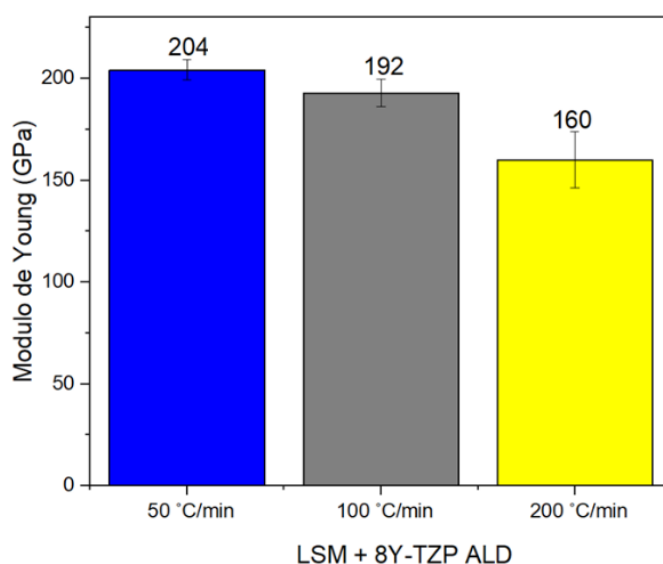


Figura 6. 66. Valores de módulo de Young del composite LSM+8Y-TZP con tratamiento ALD sinterizado por SPS a diferentes rampas de calentamientos 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.

Los valores de tenacidad a la fractura presentan valores estables, en comparación con los obtenidos en las propiedades de dureza y módulo de Young. La Figura 6. 67, muestra que el valor de mayor tenacidad a la fractura es el del 1.67 para la rampa de calentamiento de 100 °C/min.

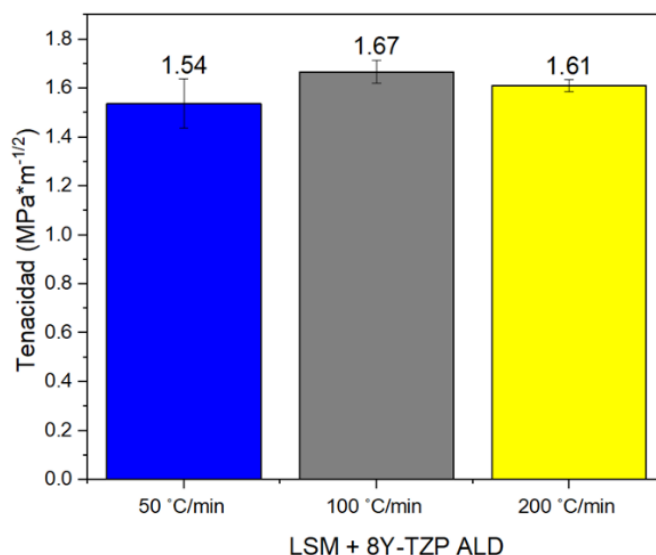


Figura 6. 67. Valores de tenacidad del composite LSM+8Y-TZP con tratamiento ALD sinterizado por SPS a diferentes rampas de calentamiento: 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min.

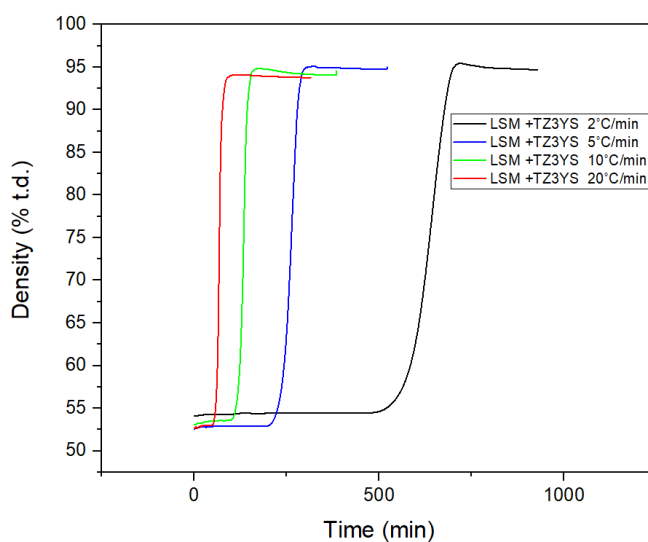
VI.3.7. Propiedades de dilatometría y curvas

De igual manera que en la sección 6.2.7.2, las muestras se sinterizaron en un dilatómetro y se realizó el análisis de 4 perfiles de sinterización en el que el material es sinterizado a diferentes rampas de calentamiento de 2, 5, 10 y 20 °C/min a una temperatura de trabajo de 1400 °C.

En la Tabla 6. 18, se indican los valores del porcentaje de densidad relativa del composite LSM + 8Y-TZP en función de su densidad teórica de 6.105 g/cm³, y sinterizado a diferentes temperaturas, así como también se indican los porcentajes de porosidad abierta y porosidad cerrada en cada una de las mediciones [22]. Se observan valores de densidad cercanos al 95% T.D. Los valores son muy similares, el factor rampa de calentamiento no afecta a los valores de densidad finales. (Figura 6.68).

Tabla 6. 18. Valores de densidad relativa del material LSM obtenidos con el equipo de dilatometría.

Material	Rampa de calentamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	ρ_{rel} (%)	D.S	P. a. (%)	P.c. (%)
LSM + 8Y-TZP	2	94.8	0.18	0.0	0.1
	5	94.7	0.06	0.2	0.8
	10	93.9	0.02	0.3	1.5
	20	93.7	0.05	0.1	1.9

**Figura 6. 68.** Perfiles de sinterización a diferentes rampas de calentamiento: 2, 5, 10 y 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a una temperatura de trabajo de 1400 $^{\circ}\text{C}$.

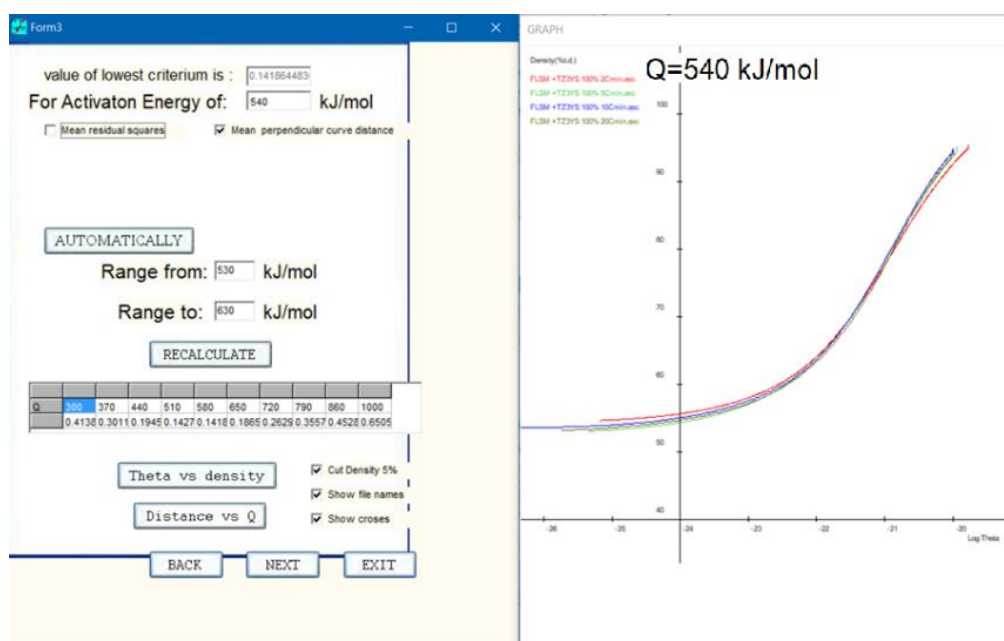


Figura 6. 69. Cálculo de energía de activación para composite LSM + 8Y-TZP.

La Figura 6. 69, muestra el valor de energía de activación para el material LSM + 8Y-TZP indicando un valor de Q de 540 kJ/mol. En la Figura 6. 70, se observa el análisis de que se hace en base a MPCD indicando el valor más bajo de energía de activación que relacionas los cuatro perfiles de densidad.

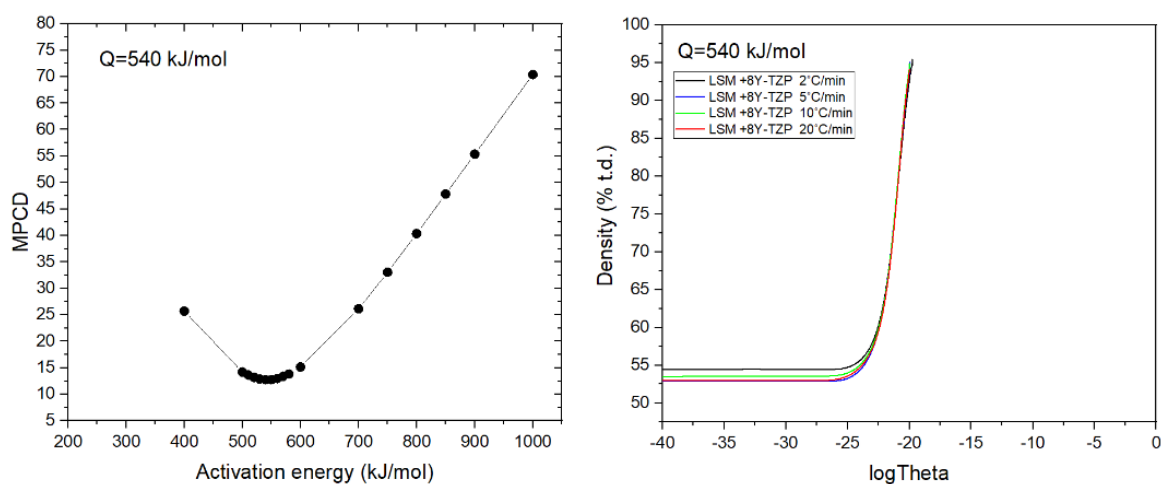


Figura 6. 70. Grafica de MPCD vs activación de energía y grafica de densidad Vs log Theta del composite LSM + 8Y-TZP.

Conociendo el valor de la energía de activación y la forma de MSC para un compacto de polvo dado, debería ser posible predecir su comportamiento de densificación. Para la predicción se hace el análisis de la sinterización del composite LSM + 8Y-TZP a temperatura de 1200 °C - 2 h y 1300 °C - 2 h que se sinterizaron previamente a una velocidad de calentamiento constante (10 °C/min).

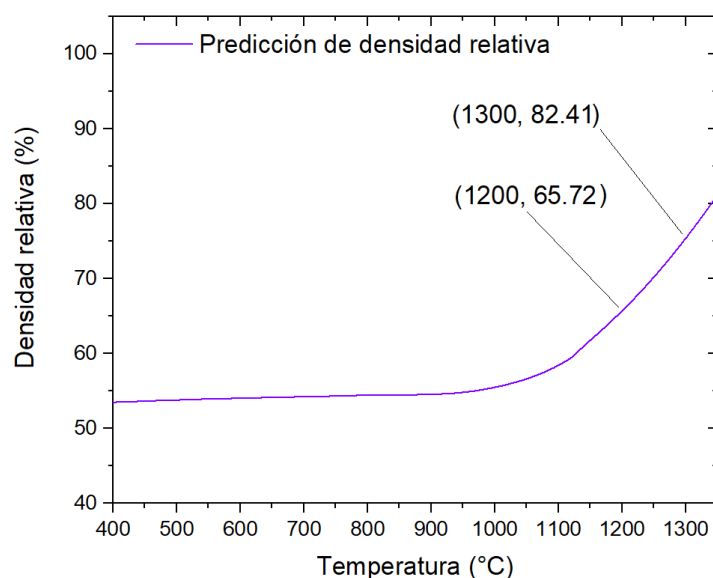


Figura 6. 71. Predicción de densidad relativa del composite LSM+8Y-TZP para el perfil de densificación de 2 horas.

Como se observa en la Figura 6. 71, se indican los valores de predicción de densidad relativa para la sinterización del material a 1200 °C y 1300 °C, para un perfil de densificación estipulado a 2 horas. Experimentalmente estos valores fueron obtenidos como se mostró al inicio del capítulo en el análisis de sinterización por horno convencional. La Tabla 6.19, muestra la comparación de los datos, los cuales se encuentran muy cercanos entre el teórico y el real.

Tabla 6. 19. Comparación de datos de densidad relativa, mediante la predicción del programa y los datos obtenidos experimentalmente del composite LSM+8Y-TZP.

Tipo	Temperatura (°C)	Tiempo de estancia (h)	Densidad relativa (%)
Predicción	1200	2	65.7
Experimental			68.7
Predicción	1300	2	82.4
Experimental			84.5

VI.4. Conclusiones

- El material LSM necesita tiempos prolongados para poder obtener propiedades mecánicas altas. Sus valores de densidad relativa se vieron influenciados por los tiempos de estancia, al aumentar el tiempo de 1 a 2 horas. Los valores de densidad aumentaron considerablemente en un 6% para el proceso de sinterización convencional con valores de densidad relativa entre el 94% y 95%. Las propiedades mecánicas cambian en función de los parámetros de sinterización, las temperaturas de trabajo influyen en la microestructura del material y, por tanto, en sus valores de dureza y tenacidad. Se identificó que a la temperatura de trabajo de 1200 °C se obtienen valores de tamaño de grano alrededor de 1.3 μm y valores de dureza de 8.1 GPa, al aumentar la temperatura se identifica que las propiedades decrecen debido a un aumento en el tamaño de grano.
- El material LSM sinterizado por el proceso de microondas a temperaturas de 1100 °C, 1200 °C y 1300 °C presentó valores de densidad relativa del 69.5%, 72.8% y 89.0%, respectivamente. A pesar de que los valores de densidad relativa decrecen en comparación a los obtenidos por convencional, se identificó que los valores de dureza obtenidos para las temperaturas mencionadas fueron de 2.2 GPa, 2.7 GPa y 6.9 GPa. Tal y como se observó, con una temperatura de trabajo de 1300 °C-15min de estancia se obtiene un mejor resultado en su valor de dureza

con un aumento notable alrededor del 4% y con valores de tamaño de grano de 2.1 μm .

- El material al ser sinterizado por SPS presenta valores de densidad muy cercanos a los teóricos debido a las altas rampas de calentamiento y la presión ejercida en el material. A pesar de que el material fue sinterizado a 3 rampas distintas de sinterización de 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min, los datos de densidad no presentaron mayor dispersión indicando valores de 98.0%, 98.9% y 99.7%, respectivamente. Sus valores de dureza, 7.04 GPa para una rampa de 100 °C/min, indicaron valores de tamaño de grano de 1.8 μm . Los valores de tenacidad a la fractura no se vieron afectados por las rampas de calentamiento indicando un valor de 1.25 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$. EL valor de módulo de Young obtenido con mejores resultados fue mediante la rampa de 50 °C/min dando un valor de 119 GPa con una diferencia del 1% con respecto a las demás.
- El composite LSM+8Y-TZP presenta diferencias en las propiedades mecánicas, tanto para los procesos convencionales como para los no convencionales. En el proceso de sinterización por horno convencional se identificó valores de densidad relativa bajos a temperatura de 1200 °C y 1300 °C con valores de 68% y 84%, respectivamente, esto es debido a la presencia de circona en el material ya que a temperaturas mayores de 1400 °C el material presenta una densidad relativa del 94%. De igual manera el tamaño de grano promedio es más pequeño indicando valores de 1.7 μm . La temperatura de trabajo de 1400 °C-2 h presentó un aumento en la dureza aproximado del 13%, esto es debido a que la circona disminuye la porosidad abierta en el composite.
- El composite LSM+8Y-TZP sinterizado por microondas y Spark plasma Sintering presenta la misma tendencia que en material LSM, es decir, que a temperaturas altas se puede observar los mejores datos de propiedades mecánicas. EL material sinterizado por MW a una temperatura de 1300 °C-15 min presenta valores de tamaño de grano de 1.12 con un aumento considerable de dureza de 9.1 GPa. En comparación con el material LSM que obtuvo un valor de 6 GPa para la misma temperatura y procesado, se identifica que la adición de circona genera un aumento del 20% en esta propiedad.

- La sinterización por SPS del composite LSM+8Y-TZP indica que, a diferentes rampas de calentamiento, este indica valores de densidad relativa menores que los obtenidos únicamente con el material LSM bajo los mismos parámetros de trabajo. Para las rampas de 50 °C/min, 100 °C/min y 200 °C/min, los datos de densidad indicando valores de 93.8%, 94.2% y 95.8%, respectivamente.
- Los procesos de modificación superficial realizados en el material LSM y en composite LSM + 8Y-TZP indicaron cambios en las propiedades finales. El procesado por plasma mostró valores de densidad con un aumento del 0.3% respecto a los que se obtuvieron sin el procesado por plasma. Sin embargo, los valores de tamaño de grano también aumentaron en un 8%, por otro lado, los valores de dureza, módulo de Young y tenacidad no se vieron afectados. El procesado por ALD presentó una disminución en la densidad relativa del material sinterizado con una disminución del 1.6% y un aumento de tamaño de grano aproximado del 20%.
- La predicción de las Curvas Maestras de Sinterización (MSC) en el proceso de sinterización convencional presentan una diferencia del 0.2% con respecto a los valores obtenidos en el proceso experimental. Sin embargo, esta predicción solo fue realizada para el procesado convencional, por lo que se debería realizar las curvas de predicción para los procesos de sinterización no convencional de microondas y Spark Plasma Sintering.

VI.5. Referencias

- [1] V. S. R. Channu, R. Holze, and E. H. Walker, "Synthesis and Characterization of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$; Nanostructures for Solid Oxide Fuel Cells," *New J. Glas. Ceram.*, vol. 03, no. 01, pp. 29–33, 2013.
- [2] S. J. Skinner, "Recent advances in perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes," *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 113–121, 2001.
- [3] N. Sakai, H. Yokokawa, and T. Horita, "Lanthanum Chromite-Based Interconnects as Key Materials for SOFC Stack Development," vol. 30, pp. 23–30, 2004.
- [4] D. Meixner, "Sintering and mechanical characteristics of lanthanum strontium manganite," *Solid State Ionics*, vol. 146, no. 3–4, pp. 273–284, 2003.
- [5] D. Herbristrit and E. Ivers-tiffe, "Materials and technologies for SOFC-components," vol. 21, pp. 1805–1811, 2001.
- [6] R. Freer and F. Azough, "Microstructural engineering of microwave dielectric ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 7, pp. 1433–1441, 2008.
- [7] B. Morel, R. Roberge, S. Savoie, T. W. Napporn, and M. Meunier, "Catalytic activity and performance of LSM cathode materials in single chamber SOFC," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 323, pp. 181–187, 2007.
- [8] V. N. Burlayenko and T. Sadowski, "Analysis of structural performance of sandwich plates with foam-filled aluminum hexagonal honeycomb core," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 3, pp. 658–662, 2009.
- [9] N. Gupta, P. Mallik, M. H. Lewis, and B. Basu, "Improvement of Toughness of Y-ZrO₂ : Role of Dopant Distribution," vol. 268, pp. 817–820, 2004.
- [10] B. Basu, "Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics," *Int. Mater. Rev.*, vol. 50, no. 4, pp. 239–256, 2005.
- [11] X. Shen, G. Xu, C. Shao, and C. Cheng, "Temperature dependence of infrared emissivity properties of $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{1-x}\text{MnO}_3$," *J. Alloys Compd.*, vol. 474, no. 1–2, pp. 375–377, 2009.

- [12] C. Delerue and M. Lannoo, "Dielectric Properties." pp. 77–103, 2004.
- [13] A. Borrell, M. D. Salvador, F. L. Peñaranda-Foix, and J. M. Cátala-Civera, "Microwave sintering of Zirconia materials: Mechanical and microstructural properties," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 10, no. 2, pp. 313–320, 2013.
- [14] G. jun Li, Z. ru Sun, H. Zhao, C. huan Chen, and R. ming Ren, "Effect of temperature on the porosity, microstructure, and properties of porous $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ cathode materials," *Ceram. Int.*, vol. 33, no. 8, pp. 1503–1507, 2007.
- [15] A. Borrell, V. G. Rocha, R. Torrecillas, and A. Fernández, "Improvement of carbon nanofibers/ ZrO_2 composites properties with a zirconia nanocoating on carbon nanofibers by sol-gel method," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 7, pp. 2048–2052, 2011.
- [16] S. X. Song, Z. Wang, and G. P. Shi, "Heating mechanism of spark plasma sintering," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 2, pp. 1393–1396, 2013.
- [17] V. Pouchly *et al.*, "Improved microstructure of alumina ceramics prepared from DBD plasma activated powders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 4, pp. 1297–1303, 2019.
- [18] A. W. Weimer, *Particle atomic layer deposition*, vol. 21, no. 1. Journal of Nanoparticle Research, 2019.
- [19] V. Pouchly and K. Maca, "Master sintering curve - A practical approach to its construction," *Sci. Sinter.*, vol. 42, no. 1, pp. 25–32, 2010.
- [20] J. D. Hansen, R. P. Rusin, M. Teng, and D. L. Johnson, "Combined-Stage Sintering Model," vol. 35, pp. 1129–1135, 1992.
- [21] L. Gómez, M. T. Colomer, J. Escobar, and R. Moreno, "Manufacture of a non-stoichiometric LSM cathode SOFC material by aqueous tape casting," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 6, pp. 1137–1143, 2013.
- [22] L. Gómez, J. Escobar, M. T. Colomer, and R. Moreno, "Manufacture of YSZ-LSM semi-cell by colloidal processing," *Mater. Sci. Forum*, vol. 727–728, pp. 746–751, 2012.

CAPÍTULO 7

VII. Conclusions

This chapter summarizes the conclusions corresponding to the research work, in which 3 types of composites have been treated, which have zirconia as the base material. Composites are mentioned in different chapters in which each one has been sintered and characterized by different techniques: 3Y-TZP/Nb₂O₅ (chapter 4), 3Y-TZP/TiO₂ (chapter 5) and 8Y-TZP/La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ (Chapter 6). At the same time, 3 types of sintering technologies have been tried: Conventional (CS), Microwave (MW) and Spark Plasma Sintering (SPS).

VII.1. Zirconium oxide for application in new composites (ZrO₂)

Zirconia has great potential for the manufacture of new materials that allow applications with new properties. Zirconia has diverse properties, both structural (3Y-TZP) and conductive (8Y-TZP). In this research work he focused on the conventional and unconventional sintering processes of zirconia base materials to find faster and cheaper processing routes such as microwave sintering. The composites used 3Y-TZP/Nb₂O₅, 3Y-TZP/TiO₂ and 8Y-TZP/La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, presented great results when processed by non-conventional methods, which allows in the future to be applied in manufacturing processes on a larger scale.

VII.2. Improvement of the mechanical properties of the 3Y-TZP/Nb₂O₅ composite sintered by microwave technology

The 3Y-TZP/Nb₂O₅ composite is a material suitable for use as prosthetics in humans. It is important to clarify that the research obtained as a result, the versatility that the composite has due to its composition. The addition of Nb₂O₅ to the zirconia at different percentages and sintered by microwave technology, allows working at low temperatures (1200 °C) allowing an improvement in densification and its mechanical properties. The fracture toughness values of the 3Y-TZP compounds with Nb₂O₅ increase with increasing Nb₂O₅ content, as well as values <0.2% of porosity is possible with maximum fracture toughness values around 40% superior to dense monolithic material 3Y-TZP. Similarly, low hydrothermal degradation (LTD) was studied in which it was obtained as a result that the 3Y-TZP/Nb₂O₅ composite influences the absence of a transformation from tetragonal to monoclinic phase.

VII.3. 3Y-TZP/TiO₂ composite

3Y-TZP/TiO₂ composite is a great candidate for microwave energy treatment. The values of dielectric properties and loss factor indicated that the energy supplied for the sintering of the material allows the generation of sufficient heat energy so that it can obtain high density values, levels of hardness and optimal Young's modulus for work applications that demand working exposures to high temperatures with low coefficients of thermal expansion. Compared with the methods used in this study, unconventional processes show an attractive advantage with respect to working times. However, we must not lose sight of the consequences that the high heating ramps to which a material is subjected may have, since these can generate stress or changes in the material that will not be beneficial such as SPS, for this reason sintering processes like MW are more balanced allowing faster sintering are so high heating ramps.

VII.4 Addition of zirconia to the LSM material

The addition of zirconia to the LSM material presented several improvements in its final properties. The LSM material, being a very porous material, requires higher working temperatures to obtain a higher densification. By adding zirconia, the open porosity value of the material is reduced, which is why a composite material can be obtained that allows densification at lower working temperatures. In the study carried out, it was identified that at different sintering processes, the composite material presents different behaviors that can favor some physical properties, depending on the application to which the material will be subjected. In the case of composite material, when used as a fuel cell, a better interconnectivity between the particles is necessary, so the presence of zirconia is vital. On the other hand, a level of porosity is necessary for the liberation of electrons in the reaction process. Based on this, it should be identified which sintering process is most viable to produce materials according to the application and required specifications.

VII.5. Surface modification

The surface modification processes performed prior to the sintering processes are intended to improve the properties of the materials. The plasma and ALD processes used in the investigation indicated a decrease in the relative density of the materials. However, it is important to note that the sintering processes were performed only by SPS, so the surface modification may have different results in other sintering methods, which could be beneficial for the final properties of the materials.

VII.6. Density value prediction

The prediction of the MSC master curves in the conventional sintering process show a difference of 0.2% with respect to the values obtained in the experimental process. However, this field of simulation of synthesization processes is in its initial stages, so more research should be done on the subject. The predictions made were focused on conventional processes, I feel these are the most used in production processes. Therefore, it is necessary to create more profiles that allow the generation of more prediction curves for other non-conventional sintering processes such as MW and SPS.

Anexo I. Publicaciones en revistas

1. Amparo Borrell, Lorena Gil-Flores, René M. Guillén, Maria D. Salvador. *From freeze-dried precursors to microwave sintered Al_2O_3 - ZrO_2 composites*. Processing and Application of Ceramics 2019, 13[2], pp 157-163.
2. René M. Guillén, Amparo Borrell, Maria D. Salvador, Rodrigo Moreno. *Comparison in mechanical properties of zirconium titanate ($ZrTiO_4$) synthesized by alternative routes and sintered by microwave (MW)*. 17th International Conference on Microwave and High Frequency Heating (AMPERE 2019).
3. René M. Guillén, Amparo Borrell, Maria D. Salvador, Carlos F. Gutiérrez-González, Catalá Civera, José Manuel. *Fabrication and characterization of Nb_2O_5 -doped 3Y-TZP materials sintered by microwave technology*. International Journal of Applied Ceramic Technology 2021, 2033-2044.
4. René M. Guillén, Maria D. Salvador, Rut Benavente, Felipe Laureano Peñaranda, Paloma Recio, Rodrigo Moreno, Amparo Borrell. *Dielectric, mechanical and thermal properties of ZrO_2 - TiO_2 materials obtained by microwave sintering at low temperature*. Ceramics International 2021.

Anexo II. Participaciones en congresos

1. René M. Guillén, Amparo Borrell, Maria D. Salvador. *Estudio del material Lao.8Sro.2Mno3 fabricado por sinteración de microondas*. Presentacion oral. II Jornada de Jóvenes Investigadores del Instituto de Tecnología Cerámica (ITC-UJI). Castellón, España. Del 23 al 26 de septiembre de 2019.
2. René M. Guillén, Amparo Borrell, Maria D. Salvador, Rodrigo Moreno. *Reactive sintering of zirconium titanate material (ZrTiO4) by microwave sintering (MW)*. Presentación en póster. 16th Conference of the European Ceramic Society (ECerS 2019). Torino, Italia. 20 de junio del 2019.
3. René M. Guillén, Amparo Borrell, Maria D. Salvador. *Study of Lao.8Sro.2MnO3 (LSM) materials fabricated by microwave sintering*. VII Congreso Español de Pulvimetalurgia. II Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia Presentación oral. Madrid, España. 26 de junio del 2019.
4. René M. Guillén, Amparo Borrell, Maria D. Salvador, Rodrigo Moreno. *Comparison in mechanical properties of zirconium titanate (ZrTiO4) synthesized by alternative routes and sintered by microwave (MW)*. Presentacion oral. 17th International Conference on Microwave and High Frequency Heating (AMPERE). Presentación oral. Valencia, España. 12 de septiembre de 2019.

5. René M. Guillén, Amparo Borrell, Maria D. Salvador, Lorena Gil-Flores, Felipe Laureano Peñaranda. *Properties of Nb₂O₅ composite doped with ZrO₂ sintered by microwave*. 13th Conference for Young Scientists in Ceramics (CYSC 2019). Presentación oral. Novi Sad, Serbia. 10 de octubre del 2019.
6. René M. Guillén, Amparo Borrell, Maria D. Salvador, Rodrigo Moreno, Carlos Benito Alcázar, Juan Carlos Fariñas. *Efecto de la síntesis y sinterización mediante microondas en la microestructura de materiales LSM*. Presentación oral. LVII Congreso Nacional de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Presentación oral. Universidad Jaume I. Castellón, España. Del 26 al 29 de octubre de 2020.
7. René M. Guillén, Amparo Borrell, Maria D. Salvador, Ruth Benavente. *Improvement of the properties of advanced ceramic materials obtained by microwave technology*. Presentación oral. 1st EEIGM International Online Conference in Materials Science and Engineering. 24 de abril de 2021.
8. René M. Guillén, Maria D. Salvador, Paloma Recio, Rodrigo Moreno, Amparo Borrell, Vaclav Pouchly. *Non-conventional sintering process in LSM (La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃) materials with enhanced microstructure and performance through ALD and DCSBD technology*. European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2021). Presentación oral. 17 de septiembre del 2021.
9. Sheila Moratal, René M. Guillén, María D. Salvador, Rut Benavente, Felipe L. Peñaranda-Foix, Rodrigo Moreno, Amparo Borrell. *Comparative study of mechanical and microstructural properties of LSM ceramics obtained by E-field and H-field*. 18th International Conference on Microwave and High Frequency Applications (AMPERE 2021). Presentación oral. 17 de septiembre del 2021.