



**UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE
COMPOSTELA
INSTITUTO DE CERÁMICA DE GALICIA**

**APLICACION DE LOS DIAGRAMAS DE
VOLATILIDAD AL DISEÑO Y
OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS
CERAMICOS**

Memoria presentada por:
Pilar Rey Rodríguez
para optar al grado de Doctor por la
Universidad de Santiago de Compostela
Santiago de Compostela, 2005

D. Francisco Guitián Rivera, Director del Instituto de Cerámica de Galicia, y profesor titular del departamento de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de Santiago de Compostela.

CERTIFICA:

Que la presente memoria titulada “APLICACION DE LOS DIAGRAMAS DE VOLATILIDAD AL DISEÑO Y OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS CERAMICOS”, que para aspirar al título de Doctor por la Universidad de Santiago de Compostela presenta Dña Pilar Rey Rodríguez, ha sido realizada en el Instituto de Cerámica de Galicia bajo mi dirección.

Y considerando que representa trabajo de Tesis, autorizo su lectura y defensa pública en la Universidad de Santiago de Compostela.

Y para que así conste, expido el presente certificado en Santiago de Compostela, a 6 de junio de 2005.

Francisco Guitián Rivera
Director del Instituto de Cerámica de Galicia

A mis padres y hermanos

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer al profesor Francisco Guitián Rivera el haberme dado la oportunidad de trabajar en el Instituto de Cerámica y su dirección y consejo en la realización de esta tesis.

También quiero expresar mi gratitud a la Fundación Jose Otero-Carmela Martínez por la concesión de una bolsa predoctoral durante el desarrollo de esta tesis.

El Instituto de Cerámica ha supuesto una gran aventura para mí en muchos aspectos y debo agradecer no sólo el que me haya abierto las puertas del fascinante mundo de la CERÁMICA sino también el haberlo conocido y compartido con gente fantástica. Alo, gracias por haberme ayudado a darle a la cebolla con tanto diagrama, santa paciencia que tienes, aunque también se agradecen las charlas mas relajadas, sobre todo con unas cañitas delante. A Jaime porque aunque discutamos tanto y nunca nos demos la razón (como buenos capricornios que somos) siempre esta ahí para echar una mano. A ti Lila por tantos ratos de boa conversa e algunhas Leffe's. A Antonio por sus consejos y por cantar tan bien Los Enemigos. A Víctor, Celia, Alfredo, Carmen, Mónica, Belén, Carme, Elena, aunque te hayas ido a yanquilandia, Miguel, por su calidad, Gabriel, Pablo, Xocas, Jorge, José Miguel, Álvaro, Mar, Maria, Inés, Jose, Pablo. A Andrés por su ayuda desde el principio. A Elena y Silvia por ser un soplo de aire fresco.

A toda la gente con la que he compartido mis años de carrera, alguna que otra juega y esas fantásticas partidas de mus. Vosotros sabéis quienes sois. Gracias sobre todo a Elena Armstrong y Raquel. A Ali, Moncho, Begoña, Elena...

A las "niñas": Mari, Montse, María, Maite, Mónica, Marta Gul, María Bo y Anita, que estás un poco lejos pero siempre me acuerdo de ti. Martita, sabes que no me llega esta hoja para agradecerte tanto cariño, gracias chula. Os quiero mucho a todas.

A Ana Guitián que después de tantos años de amistad quien nos iba a decir que acabaríamos compartiendo sofá. A Marta Fernández, por esos bonitos jueves.

A Spunky, Purri, Pepe, Min, Jorge y compañía porque sois fantásticos y por esas noches de vinitos. A Marce por muchos momentos y viajes maravillosos y por haberme enseñado a querer la música un poquito mas.

A Noe, Nato y Carlos por tantas sidrinas compartidas allá en Asturias.

Espero que si se me olvida alguien no me lo tenga en cuenta pero tendría que escribir otra tesis para ponerlos a todos y la verdad, no estoy por la labor.

Gracias

Indices

INDICES.....	i
INDICE DE CONTENIDO.....	iii
INDICE DE TABLAS.....	vii
INDICE DE FIGURAS.....	ix
RESUMEN.....	1
1. JUSTIFICACION y OBJETIVOS.....	3
1.1. JUSTIFICACION.....	5
1.2. OBJETIVOS.....	7
2. METODOS DE OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS	
CERAMICOS. REVISION BIBLIOGRAFICA.....	9
2.1. RECUBRIMIENTOS.....	11
2.1.1. INTRODUCCION.....	11
2.1.2. CLASIFICACION.....	12
2.1.3. TIPOS DE MATERIALES UTILIZADOS.....	13
2.1.4. ASPECTOS RELACIONADOS CON LA ELECCION DE UN RECUBRIMIENTO.....	14
2.2. RECUBRIMIENTOS CERAMICOS.....	19
2.2.1. INTRODUCCION.....	19
2.2.2. EL MERCADO DE LAS CERAMICAS AVANZADAS. FUTURO DE LOS RECUBRIMIENTOS CERAMICOS.....	20
2.3. METODOS DE OBTENCION DE	
RECUBRIMIENTOS CERAMICOS.....	27
2.3.1. METODOS DE OBTENCION EN FASE VAPOR.....	27
2.3.2. METODOS DE OBTENCION POR VIA HUMEDA.....	45
2.3.3. METODOS DE OBTENCION POR VIA SECA.....	52
2.4. APLICACIONES.....	57
2.4.1. BARRERAS TERMICAS.....	57
2.4.2. RECUBRIMIENTOS PARA CATALISIS.....	59
2.4.3. RECUBRIMIENTOS PARA USOS ELECTRICOS Y EN ELECTRONICA.....	60
2.4.4. RECUBRIMIENTOS OPTICOS.....	65
2.4.5. RECUBRIMIENTOS BIOCERAMICOS.....	66
2.4.6. RECUBRIMIENTOS DUROS Y ANTI-	

DESGASTE/FRICCION.....	67
2.4.7. RECUBRIMIENTOS ANTICORROSION.....	71
3. MATERIALES Y METODOS.....	73
3.1. MEDIDA DE LAS PROPIEDADES FISICAS.....	75
3.1.1. ANALISIS GRANULOMETRICO.....	75
3.1.2. MEDIDA DE LA DENSIDAD REAL.....	76
3.1.3. MEDIDA DE LA DENSIDAD APARENTE.....	76
3.1.4. MEDIDA DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA.....	76
3.1.5. MEDIDA DE PROPIEDADES ELECTRICAS.....	79
3.2. TECNICAS DE CARACTERIZACION.....	81
3.2.1. ANALISIS DE FASES: DIFRACCION DE RAYOS X (DRX).....	81
3.2.2. ANALISIS DE MICROESTRUCTURAS: MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM).....	83
3.2.3. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMETRIA (ATD-TG).....	85
3.2.4. MICROSCOPIA OPTICA	87
3.3. TECNICAS DE PROCESAMIENTO.....	89
3.3.1. MEZCLADO DE MATERIAS PRIMAS.....	89
3.3.2. MOLIENDA EN ATRICION.....	89
3.3.3. PRENSADO UNIAXIAL EN SECO.....	90
3.3.4. EXTRUSION DE PASTAS.....	91
3.4. PROCESAMIENTOS TERMICOS.....	93
3.4.1. COCCION EN ATMOSFERA OXIDANTE.....	93
3.4.2. CALCINACIONES EN ATMOSFERA INERTE.....	93
3.4.3. CALCINACIONES EN ATMOSFERA REDUCTORA.....	94
3.5. MATERIAS PRIMAS.....	97
3.5.1. REACTIVOS EMPLEADOS EN LA OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE CORINDON.....	97
3.5.2. REACTIVOS EMPLEADOS EN LA OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE CIRCONA Y DERIVADOS.....	97
4. ESTUDIO, CONSTRUCCION E INTERPRETACION DE LOS DIAGRAMAS DE VOLATILIDAD.....	99

4.1. DIAGRAMAS DE VOLATILIDAD PARA UN OXIDO.....	101
4.1.1. REVISION BIBLIOGRAFICA.....	101
4.1.2. COMPETENCIA DE REACCIONES.....	122
4.1.3. ESTUDIO EN ATMOSFERAS DE VACIO.....	124
4.2. DIAGRAMAS DE VOLATILIDAD PARA SISTEMAS FORMADOS POR MAS DE UN OXIDO.....	129
4.2.1. INTRODUCCION.....	129
4.2.2. ESTUDIO DEL SISTEMA Si-Al-O. LA MULLITA.....	129
5. APLICACION DE LOS DIAGRAMAS DE VOLATILIDAD A LA OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS CERAMICOS.....	137
5.1. INTRODUCCION.....	139
5.2. OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE CORINDON.....	141
5.2.1. METODOS DE OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE Al ₂ O ₃ . REVISION.....	141
5.2.2. OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE CORINDON POROSOS.....	149
5.2.3. OBTENCION DE RECUBRIMIETOS DE CORINDON DENSOS.....	169
5.3. OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE CIRCONA Y DERIVADOS.....	199
5.3.1. METODOS DE OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE CIRCONA. REVISION.....	199
5.3.2. OBTENCION DE RECUBRIMIETOS POROSOS DE CIRCONA.....	204
5.3.3. OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DERIVADOS DE CIRCONA.....	223
6. CONCLUSIONES.....	261
BIBLIOGRAFIA.....	265
BIBLIOGRAFIA GENERADA.....	285

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Mercado USA para las cerámicas avanzadas (2000-2005) (millones de \$); (Fuente: BCC, Inc).

Tabla 2. Mercado Mundial de recubrimientos finos y nanorrecubrimientos para el periodo 2003-2008 (millones de \$) *Crecimiento esperado para el periodo 2006-2008; (Fuente: BCC, Inc).

Tabla 3. Métodos de obtención más utilizados para la fabricación de recubrimientos ferroeléctricos.

Tabla 4. Clasificación de materiales superconductores más utilizados.

Tabla 5: Parámetros fijados en el difractómetro.

Tabla 6. Análisis químico del circón de partida.

Tabla 7. Reacciones más importantes para el sistema Si-O con sus correspondientes constantes de equilibrio a 1500°C y 1 atm (las actividades de los sólidos y líquidos puros se toman igual a 1) Los valores de las constantes de equilibrio están extraídos del programa Factsage™ 5.3.

Tabla 8. Reacciones para el sistema Si-O a 1500°C y K_{eq} para distintos valores de presión.

Tabla 9. Reacciones y constantes de equilibrio para el sistema Al-O a 1500°C y 1 atm.

Tabla 10. Reacciones para la mullita a 1 atm y 1500°C.

Tabla 11. Composición en tanto por ciento de la probeta cordierita calcinada a 1450°C durante 5h en atmósfera reductora.

Tabla 12. Reacciones y constantes de equilibrio a 1450°C ($P=1 \cdot 10^{-4}$) para la degradación de cordierita y espinela.

Tabla 13. Reacciones para el sistema Zr-O con sus correspondientes K_{eq} a 1300, 1400, 1500°C y $P=1 \cdot 10^{-3}$ atm.

Tabla 14. Reacciones para el sistema Zr-Si-O a $P=1 \cdot 10^{-3}$ atm y distintas temperaturas.

Tabla 15. Valores de a_0 y R_{wp} para los recubrimientos de Zr(C,N,O) obtenidos a distintas temperaturas.

Tabla 16. Valores de a_0 y R_{wp} para los recubrimientos de Zr(C,N,O) a distintos tiempos.

Tabla 17. Valores de resistencia y conductividad de las probetas de circonato.

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distintos tipos de recubrimientos que se pueden obtener por CVD y PVD.

Figura 2. Esquema de la microestructura lamelar obtenida por un proceso de pulverización térmica.

Figura 3. Segmentos del mercado de las cerámicas avanzadas en USA (%) para el 2000(A) y el 2005(B).

Figura 4. Esquema general de un sistema de CVD.

Figura 5. Ilustración esquemática de los pasos clave en un proceso de CVD.

Figura 6. Esquema de una cámara de PVD.

Figura 7. Esquema general del proceso de deposición catódica tipo magnetrón.

Figura 8. Etapas del proceso de recubrimiento por giro.

Figura 9. Proceso de recubrimiento por fluido.

Figura 10. Proceso de recubrimiento por rodillo.

Figura 11. Esquema del proceso de recubrimiento por serigrafía.

Figura 12. Esquema del proceso de deposición por pulverización de partículas fundidas

Figura 13. Esquema de las distintas partes de un recubrimiento usado como barrera térmica.

Figura 14. Ejemplos de recubrimientos utilizados como barreras térmicas.

Figura 15. Monolito cerámico de cordierita (izquierda) y fotografía hecha por SEM de un recubrimiento de alúmina sobre las paredes del mismo.

Figura 16. Ejemplos de recubrimientos utilizados en el sector óptico.

Figura 17. Recubrimiento de hidroxiapatito sobre un vástago y un acetábulo utilizados en implantes de cadera.

Figura 18. Recubrimiento de TiN en un tornillo para implante dental.

Figura 19. Recubrimientos de TiN, ZrN, CrN, TiCN, TiAlN sobre distintas herramientas.

Figura 20. Esquema de una fibra recubierta donde se distingue la profundidad del ataque.

Figura 21. Esquema del circuito usado para medir la relación V-I de un resistor.

Figura 22. Esquema del molino de atrición.

Figura 23. Horno Pyrox HI-16L/17 de paredes de grafito.

Figura 24. Diagramas de volatilidad parciales para el sistema Si-O a 1500°C y 1 atm en donde se representa el $\log P_{O_2}$ frente a las distintas especies gaseosas del sistema; (A) Si(g) (B) SiO(g), (C) SiO₂(g).

Figura 25. Diagrama de volatilidad para el sistema Si-O a 1500°C y P=1 atm.

Figura 26. Diagrama de volatilidad para el sistema Si-O definido entre 1200 y 1700°C.

Figura 27. Detalle del diagrama de volatilidad del sistema Si-O donde se muestran los puntos isomolares a distintas temperaturas.

Figura 28. Diagrama de volatilidad Si-O a diversas temperaturas con las líneas de composición constante CO₂/CO.

Figura 29. Diagrama de volatilidad a distintas temperaturas con las escalas para construir las líneas isobáricas.

Figura 30. Diagrama de volatilidad completo para el sistema Si-O.

Figura 31. Diagrama de volatilidad del sistema Si-O a 1500°C (A) Los puntos 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 se refieren a la transición activa-pasiva discutida en el texto para ambientes no reactivos. Aparecen sombreados los rangos de P_{SiO} en los que se produce la oxidación activa (verde), activa+humo de sílice (naranja) y oxidación pasiva (azul) (B).

Figura 32. Diagrama de volatilidad para el sistema Si-O a 1500°C. Los puntos 1, 2, 3 y 4 se refieren a la transición activa-pasiva mencionada en el texto para ambientes reactivos.

Figura 33. Diagramas de volatilidad de la sílice a presión atmosférica donde aparecen la línea isomolar y dos isobaras de CO.

Figura 34. Diagrama de volatilidad para el sistema Si-O a 1500°C y distintos valores de presión.

Figura 35. Diagrama de volatilidad para el sistema Al-O a 1 atm y 1500°C.

Figura 36. Diagramas de volatilidad para los sistemas Si-O y Al-O a 1500°C. Las líneas isomolares aparecen en líneas de puntos, roja para la sílice y azul para la alúmina.

Figura 37. Diagrama de volatilidad completo para la mullita.

Figura 38. Diagrama de volatilidad de la mullita y el de la sílice en líneas de puntos a 1500°C para tratamientos en condiciones inertes.

Figura 39. Análisis granulométrico de la cordierita de partida.

- Figura 40.** Difractograma de la cordierita sintetizada; ● Cordierita.
- Figura 41.** Microfotografía hecha por SEM de la cordierita de partida (A) y análisis EDS de la misma (B).
- Figura 42.** Porcentaje en peso perdido de muestras de cordierita calcinadas durante 5 horas a distintas temperaturas en atmósferas reductoras.
- Figura 43.** Porcentaje en peso perdido por las muestras de cordierita calcinadas a 1450°C durante distintos tiempos en atmósferas reductoras.
- Figura 44.** Difractogramas de la superficie de las pastillas de cordierita calcinadas durante 5 horas a distintas temperaturas. (●: Indialita, *: Corindón, ◆: Espinela, Ø: Safirina).
- Figura 45.** Difractogramas de las superficies de las pastillas de cordierita tratadas a 1450°C durante tiempos variables. ●: Indialita, *: Corindón, ◆: Espinela, Ø: Safirina.
- Figura 46.** Microfotografía de una probeta de cordierita calcinada a 1350°C durante 2 horas.
- Figura 47.** Microfotografía de la fractura de una probeta de cordierita calcinada durante 5h a 1450°C.
- Figura 48.** Microfotografía de una zona interior de la probeta (A) y análisis EDS de dicha zona (B).
- Figura 49.** Microfotografía de la superficie más externa de la probeta de cordierita.
- Figura 50.** Microfotografía de la superficie más externa de la probeta (A) y análisis EDS (B).
- Figura 51.** Análisis EDS de la safirina.
- Figura 52.** DRX de dos muestras de cordierita tratadas a 1450°C durante 5 horas, a presión atmosférica en N₂ (A) y en vacío (B); ●: Indialita, *: Corindón, ◆: Espinela, Ø: Safirina.
- Figura 53.** DRX de dos muestras de cordierita calcinadas a 1450°C durante 5h sobre distintos soportes; ●: Indialita, *: Corindón, ◆: Espinela, Ø: Safirina.
- Figura 54.** Diagrama de volatilidad para los sistemas Al-O, Mg-O, Si-O, a 1450°C y presión 1·10⁻⁴ atm.
- Figura 55.** Diagrama de volatilidad de la cordierita a 1450°C y P=1·10⁻⁴ atm.
- Figura 56.** Diagrama de volatilidad de la cordierita a presión atmosférica y presión reducida.

Figura 57. Evolución de la superficie específica a distintas temperaturas durante tiempos variables de fibras de cordierita recalcinadas en aire.

Figura 58. Diagrama de volatilidad para el sistema Al-Al₂O₃ (P=1 atm).

Figura 59. Difractograma de la superficie de una probeta de circonita calcinada en un lecho de Al a 1450°C/3h. ⊗ circonita.

Figura 60. Microfotografía hecha por electrones retrodifundidos de una probeta de circonita calcinada a 1450°C durante 5h en Al (A) Mapa de Zr (B) Mapa de Si (C).

Figura 61. Espectros EDS de la capa de circonita exterior (Espectro 1) y del soporte de circonita (Espectro 2) de la probeta anterior.

Figura 62. Microfotografía de la superficie de la probeta de circonita calcinada en Al a 1450°C/3h.

Figura 63. Esquema del ataque del Al(g) sobre el circonita.

Figura 64. Fotografía de una probeta de circonita calcinada a 1450°C/3h rodeada de aluminio, tal y como sale del horno.

Figura 65. Difractogramas de probetas de circonita tratadas a 1450°C durante 3h con mezclas de Al₂O₃/Al ; ⊗ circonita * : corindón.

Figura 66. Difractogramas de probetas de circonita tratadas a 1450°C durante distintos tiempos entre mezcla de Al₂O₃/Al 1:6 ; ● : circonita : ⊗ circonita * : corindón.

Figura 67. Difractogramas de probetas de circonita tratadas durante 3 horas a distintas temperaturas entre mezcla de Al₂O₃/Al 1:6; ●: circonita; ⊗: circonita; *: corindón.

Figura 68. Microfotografías de una muestra de circonita calcinada a 1450°C durante 3 h en mezcla de Al₂O₃/Al 1:6. En (A) se ve la fractura de la probeta y en (B) la superficie de la misma.

Figura 69. Microfotografías por SEM de una probeta de circonita calcinada a 1450°C durante 6 horas; (A) Fractura de la probeta, (B) Fractura de la probeta por retrodifundidos, (C y D) superficie de la probeta a distintos aumentos.

Figura 70. Microfotografía de una probeta de circonita calcinada a 1450°C durante 3 h en Al₂O₃/Al 1:6 (A) y mapa de Si (B), mapa de Zr (C) y mapa de Al (D).

Figura 71. Espectros EDS de la probeta de circonita correspondientes a la zona más externa (Espectro1), zona interna (Espectro 2) y soporte de circonita (Espectro 3).

Figura 72. Microfotografía hecha por SEM de una probeta de circonita calcinada a 1450°C/6h entre Al₂O₃/Al 1:6 (A); mapa de Al (B) y mapa de Si (C).

Figura 73. Esquema del ataque del Al_2O a la probeta de circón en los instantes iniciales. ZS: Circón

Figura 74. Esquema de la formación de la capa porosa de circona y comienzo de la formación de alúmina.

Figura 75. Esquema del crecimiento de la capa densa de corindón.

Figura 76. Difractograma de la superficie de una probeta de mullita calcinada a $1450^\circ\text{C}/3\text{h}$ en aluminio. * corindón; ♣ mullita; Φ : silicio.

Figura 77. Microfotografía de una probeta de mullita calcinada a $1450^\circ\text{C}/3\text{h}$ en aluminio; Fractura (A) y Superficie (B).

Figura 78. Espectros EDS de la probeta de mullita calcinada a $1450^\circ\text{C}/3\text{h}$ correspondientes al soporte de mullita (Espectro 1) y al recubrimiento de corindón (Espectro2).

Figura 79. Difractogramas de mullita calcinadas a 1450°C durante 3 horas en distintas mezclas. * corindón; ♣ mullita; Φ : silicio.

Figura 80. Difractogramas de probetas de mullita tratadas a 1450°C durante distintos tiempos entre mezcla de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 1:6 ; ♣ : mullita; Φ : silicio; *: corindón.

Figura 81. Difractogramas de probetas de mullita tratadas durante 3 horas a distintas temperaturas entre mezcla de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 1:6 ; ♣ : mullita; Φ : silicio; *: corindón.

Figura 82. Microfotografía de la fractura de una probeta de mullita calcinada a $1450^\circ\text{C}/3\text{h}$ en $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 1:6 (A) Fractura, (B) Superficie.

Figura 83. Microfotografías de una probeta de mullita calcinada a $1450^\circ\text{C}/6\text{h}$ en $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 1:6.

Figura 84. Microfotografía de la fractura de una probeta de mullita calcinada a $1500^\circ\text{C}/3\text{h}$ en $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 1:6 (A); mapa de Al (B) y mapa de Si (C).

Figura 85. Espectros EDS de la probeta de mullita calcinada a $1500^\circ\text{C}/3\text{h}$ correspondientes al soporte de mullita (Espectro 1) y al recubrimiento de corindón (Espectro2).

Figura 86. Difractograma del circón de partida utilizado en los ensayos. ● circón.

Figura 87. Análisis granulométrico del circón de partida.

Figura 88. Difractogramas de muestras de circón calcinadas en atmósferas de baja P_{O_2} durante 5 horas a distintas temperaturas. ● circón; ⊗ circona.

Figura 89. Porcentaje en peso perdido de probetas de circón calcinadas durante 5 horas a distintas temperaturas en atmósferas de baja PO_2 .

Figura 90. Difractogramas de probetas de circonón calcinadas a 1500°C durante tiempos variables. ● circonón; ⊗ circona.

Figura 91. Porcentaje en peso perdido de probetas de circonón calcinadas a 1500°C durante tiempos variables.

Figura 92. Microfotografías correspondientes a dos probetas de circonón calcinadas durante 5 horas a 1300°C (A), 1400°C (B) y 1500°C(C).

Figura 93. Microfotografías de probetas de circonón calcinadas a 1500°C en atmósferas reductoras durante 1h (A), 2h (B) y 5h (C).

Figura 94. Microestructura del circonón (A) y de la circona superficial (B).

Figura 95. Microfotografía de la interfase circonón-circona de la probeta calcinada a 1500°C/5h.

Figura 96. Microfotografía de la probeta de circonón calcinada a 1500°C/5h en vacío con los correspondientes mapas de Zr(B), Si(C) y O(D).

Figura 97. Espectros EDS correspondientes a la probeta de circonón calcinada a 1500°C/5h en vacío.

Figura 98. Evolución de la superficie específica de recubrimientos de circona sobre circonón calcinados a distintas temperaturas.

Figura 99. Difractograma de la superficie de una probeta de circonón calcinada en N₂ durante 5h a 1500°C. ⊗ circona.

Figura 100. Microfotografía de la fractura de una probeta calcinada a 1500°C/5h en N₂

Figura 101. Fotografía de la fractura de un cilindro de circonón calcinado en N₂.

Figura 102. Difractograma de la superficie de una probeta de circonón calcinada en argón durante 5h a 1500°C.

Figura 103. Microfotografía de la fractura de una probeta calcinada a 1500°C durante 5h en argón.

Figura 104. Diagrama de volatilidad competo para el sistema Zr-O a $P=1\cdot 10^{-3}$ atm y distintas temperaturas.

Figura 105. Diagramas de volatilidad para el sistema Si-O y Zr-O a 1500°C y $1\cdot 10^{-3}$ atm.

Figura 106. Diagrama de volatilidad para el circonón a $1\cdot 10^{-3}$ atm y distintas temperaturas.

Figura 107. Diagramas de volatilidad para el circonón a 1 y $1\cdot 10^{-3}$ atm a 1500°C.

Figura 108. Sistema ZrO-ZrN-ZrC. Secciones isotermales a 1600°C y 2000°C.

Figura 109. Difractograma del circonato de bario utilizado en los ensayos. # circonato de bario.

Figura 110. Análisis granulométrico del circonato de bario.

Figura 111. Difractogramas de probetas de circonato de bario calcinadas en condiciones reductoras durante 5h a diferentes temperaturas. # Circonato de bario; ⊗ circona; □ Zr(C,N,O).

Figura 112. Detalle de los difractogramas de la figura anterior. # Circonato de bario; ⊗ circona; □ Zr(C,N,O).

Figura 113. Porcentaje en peso perdido por muestras de circonato de bario calcinadas durante 5h a distintas temperaturas.

Figura 114. Fotografía de probetas de circonato de bario calcinadas en vacío durante 5 horas a 1300, 1400, 1500 y 1550°C.

Figura 115. Difractogramas de probetas de circonato de bario calcinadas en condiciones reductoras a 1500°C durante tiempos variables. # Circonato de bario; ⊗ circona; □ Zr(C,N,O).

Figura 116. Porcentaje en peso perdido por muestras de circonato de bario calcinadas a 1500°C durante tiempos variables.

Figura 117. Fotografía de probetas de circonato de bario calcinadas en vacío durante a 1500°C durante 1, 2 y 5 horas.

Figura 118. Microfotografías hechas por SEM de la fractura de probetas de circonato de bario calcinadas sobre grafito durante 5h en vacío. 1300°C (A), 1400°C (B), 1500°C (C) y 1550°C (D).

Figura 119. Microfotografías hechas por SEM de la fractura de probetas de circonato de bario calcinadas sobre grafito a 1500°C durante distintos tiempos en vacío. 1h (A), 2h (B).

Figura 120. Mapas de la probeta de circonato de bario calcinada a 1500°C/5h; Zr (A) y Ba (B).

Figura 121. Análisis EDS correspondientes a la probeta anterior. Soporte (Espectro 1); Recubrimiento (Espectro 2).

Figura 122. ATD-TG de una muestra de Zr(C,O,N).

Figura 123. Difractogramas de un recubrimiento de ZrO calcinado a distintas temperaturas en atmósfera de aire. ⊗ circona; □ Zr(C,O,N); ↓ ZrO₂ tetragonal.

Figura 124. Variación de la temperatura con el tiempo para una probeta recubierta de Zr(C,N,O).

Figura 125. Variación de la resistencia con la temperatura de un recubrimiento de Zr(C,N,O).

Figura 126. Difractogramas de la superficie de probetas de circonato calcinadas en vacío a 1500°C/5h sobre distintos soportes. # Circonato de bario; ⊗ circonato; □ Zr(C,N,O).

Figura 127. Microfotografía hecha por SEM de la fractura de una probeta de circonato

Figura 128. Difractograma de probetas de circonato de bario calcinadas sobre grafito en argón y vacío a 1500°C durante 5 h. # Circonato de bario; ⊗ circonato; □ Zr(C,N,O).

Figura 129. Difractogramas de probetas de circonato de bario calcinadas a 1500°C/5h en argón sobre distintos soportes. # Circonato de bario; ⊗ circonato; □ Zr(C,N,O).

Figura 130. Difractogramas de probetas de circonato de bario calcinadas a 1500°C/5h sobre grafito a distintas presiones.

Figura 131. Difractogramas de probetas de circonato de bario calcinadas en N₂ sobre distintos soportes a 1500°C durante 5h. ✦ ZrN; ⊗ circonato.

Figura 132. Recubrimiento de ZrN (A) con los correspondientes mapas para los elementos: O (B); Ba (C) y Zr (D).

Figura 133. Detalle de la capa de ZrN. Zona interna (A) y externa (B).

Figura 134. Microfotografía por MO de una de las zonas del recubrimiento que presenta brillo metálico.

Figura 135. Detalle a más aumentos de la microfotografía anterior.

Figura 136. ATD-TG de polvo de ZrN.

Figura 137. Difractogramas de recubrimientos de ZrN calcinados a distintas temperaturas en atmósfera de oxígeno. ✦ ZrN; ⊗ ZrO₂ monoclinica; ↓ ZrO₂ tetragonal.

Figura 138. Diagrama de volatilidad para el sistema Ba-Zr-O a $P=1 \cdot 10^{-4}$ atm.

Figura 139. Sección isoterma a 1600°C para el sistema ternario ZrO-ZrN-ZrC.

• indican zonas monofásicas y ○ zonas polifásicas.

Figura 140. Diagrama de volatilidad para el sistema Zr-Ba-O a 1500°C en vacío y presión atmosférica.

Figura 141. Esquema comparativo entre el comportamiento del circonato de bario en vacío y bajas PO₂.

RESUMEN

Esta Tesis tiene como propósito el desarrollo de un nuevo método de obtención de recubrimientos cerámicos, basado en el tratamiento térmico de sistemas cerámicos en atmósferas fuertemente reductoras.

Los recubrimientos cerámicos son una de las ramas en las que se divide el campo de las cerámicas avanzadas. Sin embargo, el amplio rango de materiales, técnicas de preparación y tipos de aplicaciones existentes hacen que los recubrimientos cerámicos constituyan una tecnología por sí misma.

Los recubrimientos cerámicos se utilizan con efectividad en multitud de campos, entre los que destacan especialmente las aplicaciones de alta temperatura proporcionando ahorro energético, y extendiendo la vida en servicio de muchos componentes. Generalmente, también se les demandan prestaciones mecánicas, tales como la resistencia al desgaste, erosión y corrosión. Dado el amplio espectro de aplicaciones, es obvio que no puede existir el método de deposición perfecto, que se pueda aplicar en todos los casos. Además, existen tal cantidad de métodos de obtención en un elevado nivel de desarrollo, que a menudo es difícil elegir el adecuado.

La idea de obtener recubrimientos cerámicos mediante atmósferas reductoras controladas surge de estudios previos realizados sobre mullita en el Instituto de Cerámica de Galicia (ICG). Estos estudios permiten obtener mullita pura por reducción selectiva del vidrio que la acompaña. Este procedimiento también se ha aplicado con éxito a la purificación de otros materiales como el corindón. Esta volatilización selectiva se debe a la diferente estabilidad que existe entre los distintos componentes de una muestra. Esto nos llevó a pensar que, controlando cuidadosamente las condiciones experimentales, se puede volatilizar uno o más compuestos, mientras que el más estable, permanece en la superficie formando un recubrimiento.

Por lo tanto, en esta Tesis, se estudia el comportamiento de distintos sistemas cerámicos en atmósferas reductoras de baja PO_2 . Estas atmósferas se consiguen en un horno de grafito que trabaja a vacío o bien produciendo aluminio en fase gas en un horno de alúmina a presión atmosférica.

El estudio de la interacción entre la atmósfera y el sistema cerámico se realizó en todos los casos estudiando los diagramas de volatilidad correspondientes. En esta Tesis se ha realizado una revisión bibliográfica acerca de dichos diagramas, además de

introducir como trabajo propio, el estudio en atmósferas de vacío y la competencia entre reacciones que tengan productos de reacción comunes.

Para la obtención de los recubrimientos cerámicos se estudiaron variables como temperaturas, tiempos, atmósfera del horno, presión interna o uso de diferentes soportes. Estos soportes pueden modificar la presión parcial de determinados gases, y por lo tanto, crear atmósferas locales, de las que podemos valernos para obtener distintas composiciones y microestructuras en los recubrimientos.

Se ha demostrado que, efectivamente, el control sobre las variables de procesamiento nos conduce a obtener recubrimientos con características específicas en función del sistema cerámico y de un modo reproducible sistemáticamente. Asimismo, también se han caracterizado estos recubrimientos con las técnicas más adecuadas en cada caso.

Este método de obtención alternativo tiene como ventajas respecto a otras más convencionales que los tratamientos térmicos se realizan en una única etapa y no requieren un procesamiento posterior. Los reactivos y el equipo no son excesivamente caros y no se utilizan compuestos contaminantes del medio ambiente. Los recubrimientos obtenidos por este procedimiento son considerablemente homogéneos. Algunos presentan propiedades como una elevada superficie específica, que mantienen a temperaturas elevadas. Otros son buenos conductores eléctricos.

Capítulo 1

Justificación y objetivos

1.1. JUSTIFICACION

Esta tesis doctoral se enmarca dentro de una de las líneas de investigación principales del Instituto de Cerámica de Galicia. Esta línea desarrolla como actividades los **Procesamientos no Convencionales de Cerámicas Avanzadas**.

En el año 1991, en el Instituto se comenzó a trabajar en el campo de los materiales no oxídicos como $\text{CSi/Si}_3\text{N}_4$ en atmósferas de N_2 , para su utilización en piezas de enhornamiento y refractarios anti-abrasión. En este campo, se realizó una tesis doctoral titulada *“Materiales Refractarios de $\text{CSi/Si}_3\text{N}_4$ obtenidos por sinterización reactiva”* (1995)

Otro procesamiento estudiado en esta misma línea de trabajo fue el tratamiento térmico de materiales silicoaluminosos, pero en este caso en atmósferas reductoras. Este estudio se desarrolló a partir del proyecto **“Procesamiento de materiales cerámicos en atmósferas no convencionales”**, Proyecto de I+D de la Consellería de Industria de la Xunta de Galicia y AFICEGA. El primer procedimiento estudiado es la purificación de mullita por reducción y volatilización del vidrio que la acompaña. Este procedimiento da lugar a la patente *“Procedimiento para la purificación de mullita por reducción y volatilización”* (1997) y a una publicación posterior *“Purification of mullite by reduction and volatilization of impurities”*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82 (10) pp. 2660-2664** (1999).

Por otra parte, el tratamiento de probetas ya sinterizadas en atmósferas más reductoras que las empleadas en el caso de la purificación de la mullita proporciona un nuevo método para la obtención de materiales con gradiente funcional, FGM's. Este, constituye un método sencillo y económico de fabricación basado en reducciones secuenciales controladas por difusión, que presenta una importante flexibilidad en cuanto a las microestructuras resultantes. Este procedimiento también es objeto de una patente *“Procedimiento para la obtención de FGMs por reducción y volatilización”* (1997). Este trabajo y el anterior se encuentran recogidos en la tesis doctoral *“Obtención de materiales cerámicos avanzados por procedimientos no convencionales”* (1997). Este procedimiento se ha aplicado con éxito a otros materiales como el corindón lo que ha dado lugar a otra publicación *“Purification of corundum by calcination under controlled reducing conditions”*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20(6) pp.**

695-698 (2000). Este procedimiento aplicado a la obtención de recubrimientos cerámicos se ha resumido en otras publicaciones como *“Novel method for obtaining corundum layers of high surface area on ceramic supports for high-temperature catalysis”*, J. Am. Ceram. Soc., 85 (7) pp. 1823-1826 (2002) y *“Development of porous corundum layers on cordierite ceramics”*, J. Eur. Ceram. Soc., 23 pp. 2983-2986 (2003).

Estos tratamientos térmicos en atmósferas reductoras se han aplicado con éxito no sólo a la purificación de cerámicas sino a la obtención de materias primas lo que queda reflejado en el proyecto de licenciatura *“Purificación de materias primas por reducción y volatilización. Obtención de circonita a partir de circonio”* (1999).

Considerando que esta línea de investigación es una de las principales dentro del Instituto de Cerámica y por lo tanto de gran interés, el presente trabajo pretende seguir desarrollando y ampliando este tipo de procesamientos térmicos, ahondando en sus fundamentos teóricos y en la búsqueda de aplicaciones.

1.2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es explorar el procesamiento de materiales cerámicos en atmósferas reductoras y más concretamente:

1. Extrapolar el estudio de los diagramas de volatilidad para óxidos simples a la construcción de diagramas más complejos. Aplicar este conocimiento al comportamiento de cerámicas a temperaturas elevadas y bajo distintas atmósferas. Comprender mediante estos diagramas la termodinámica de reacciones sólido-gas en sistemas cerámicos de una forma sencilla y clara.
2. Elaborar los diagramas de volatilidad correspondientes a los distintos sistemas cerámicos estudiados. Examinar con dichos diagramas los mecanismos de reacción involucrados. Construir los diagramas a distintas presiones absolutas y compararlos con los de presión atmosférica.
3. Examinar la competitividad entre reacciones que presentan productos de reacción gaseosos comunes para dilucidar el mecanismo de reacción que tiene lugar en cada caso concreto.
4. Estudiar como afectan las diferentes variables de procesamiento como temperatura, tiempo, atmósfera del horno o el uso de distintos soportes a la obtención de los recubrimientos anteriormente.
5. Obtener recubrimientos de corindón, circonita y derivados de ésta (ZrN , $Zr(C,N,O)$), con diferentes microestructuras y propiedades, sobre distintas probetas cerámicas.
6. Caracterizar los recubrimientos obtenidos con las técnicas más adecuadas en cada caso concreto.
7. Evaluar la estabilidad de los recubrimientos en distintas condiciones como temperaturas elevadas y atmósfera oxidante.
8. Comparar las diferencias de estabilidad entre el circonita y el circonato de bario a temperaturas elevadas en atmósferas de baja PO_2 .

Capítulo 2

Métodos de obtención de recubrimientos cerámicos. Revisión Bibliográfica

2.1. RECUBRIMIENTOS

2.1.1. INTRODUCCION

A menudo, es necesario aplicar un tratamiento superficial o un recubrimiento a un componente para conseguir su máximo rendimiento.

Existen técnicas para aplicar recubrimientos que se utilizan desde hace mucho tiempo en la industria: cromado, anodizado, etc. Sin embargo, los progresos en ciencia de materiales en este campo han permitido acuñar un nuevo término para englobar todos estos procesos, dando lugar a la Ingeniería de Superficies. Esta parte de la ciencia de materiales ha desarrollado en las dos últimas décadas un gran número de procesos avanzados, que permiten obtener recubrimientos con propiedades controladas como pueden ser espesor, adherencia, dureza y estabilidad química, entre otras.

La Ingeniería de Superficies trata de diseñar procesos para obtener un sistema compuesto (el recubrimiento y el sustrato), con características que cada componente por separado no podría conseguir. Así, un recubrimiento podría ser definido como una zona superficial de un material con propiedades distintas a la base. El objetivo que se pretende recubriendo un material es aportarle propiedades que él no posee, con el fin de mejorar su rendimiento o bien que pueda ser utilizado en condiciones que de otra forma no soportaría. Por lo tanto, un material compuesto de este tipo aprovecha las características del recubrimiento y las del sustrato. Un ejemplo son los catalizadores utilizados para reducir las emisiones en los motores de los coches y en procesos de combustión a nivel industrial [1,2]. Al sustrato, fabricado con cordierita, se le pide un bajo coeficiente de dilatación térmica para soportar las temperaturas a las que salen los gases de escape. Sin embargo, también necesita una elevada superficie específica para soportar la cantidad necesaria de catalizador. Como el sustrato de cordierita no posee dicha superficie, se le recubre con una capa, generalmente de alúmina, que le confiere dicha propiedad.

El proceso de recubrir un sustrato puede afectar tanto a sus propiedades superficiales como a las de todo el material y tiene que tener en cuenta aspectos tan importantes como el tamaño o la forma del sustrato.

Por todo esto, la Ingeniería de Superficies está siendo cada vez más reconocida por parte de la industria para solucionar muchos problemas relacionados con los materiales.

2.1.2. CLASIFICACION

Los recubrimientos se pueden clasificar de varias formas:

- Por sus aplicaciones
- Por sus características físicas y mecánicas
- Por su espesor
- Por sus métodos de obtención

En este capítulo vamos a revisar en profundidad los métodos de obtención de recubrimientos así como sus aplicaciones. De las otras clasificaciones, decir también que es muy habitual hablar de los recubrimientos en función del espesor. En función de esta característica los recubrimientos se dividen en:

- Capas delgadas (*Thin Films*): poseen espesores de unas pocas micras.
- Capas gruesas (*Thick Films*): poseen espesores por encima de las 100 micras.

Aunque no utilicemos esta última clasificación, volveremos sobre ella más adelante ya que cada método de obtención produce un espesor de recubrimiento determinado. Además, las aplicaciones a las que están destinados los recubrimientos son función directa de este espesor.

Las aplicaciones a las que van destinados los distintos recubrimientos también están estrechamente relacionadas con las propiedades físicas y mecánicas de los mismos, por lo que podemos hablar de recubrimientos densos, porosos, duros, decorativos, aislantes o conductores entre otros.

2.1.3. TIPOS DE MATERIALES UTILIZADOS

En este apartado vamos a tratar de forma superficial los distintos tipos de recubrimientos que existen, excepto los recubrimientos cerámicos que se tratan en profundidad más adelante.

Los materiales utilizados comúnmente como recubrimientos son:

- Plásticos
- Metales y Aleaciones
- Cerámicas
- Híbridos orgánico-inorgánico

Que utilicemos uno u otro depende de varios factores, como la aplicación a la que va destinado, el espesor deseado o el método de obtención. Los recubrimientos orgánicos son muy utilizados en aplicaciones estéticas y para mejorar la resistencia a la corrosión y al envejecimiento. Son utilizados cuando se requiere bajo peso, elevada resistencia al impacto y buena procesabilidad; sin embargo tienen baja resistencia contra las ralladuras y la abrasión y una baja resistencia térmica. Para mejorar la dureza y la resistencia a la abrasión se incorpora al polímero un inorgánico, de manera que surgen así los recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos. Los recubrimientos metálicos, además de aportar el aspecto decorativo de las piezas, toman gran importancia como protectores contra la corrosión y en algunos casos específicos, como protección al desgaste. Son estas variables, espesor, adherencia y dureza, las que determinan la calidad del recubrimiento. Pueden lograrse recubrimientos metálicos mediante la electrodeposición de metales como el níquel, cinc, cobre, cadmio, estaño, cromo, etcétera. Otros métodos son la inmersión en metales fundidos, proyección del metal fundido mediante una pistola o reducción química. Podemos incluir también entre los métodos de obtención de recubrimientos metálicos, los procesos de cementación, que consisten en la modificación de la superficie del metal. En este proceso, se convierte la superficie externa de la porción metálica que se quiere proteger en una aleación de alta resistencia a la corrosión. Los recubrimientos de aleaciones se utilizan básicamente como protección contra la corrosión y endurecimiento superficial. Estos recubrimientos están formados por un metal al que se añaden pequeñas proporciones de metales aleantes para mejorar sus propiedades físicas, mecánicas y su resistencia a la corrosión.

Por ejemplo, en las aleaciones de níquel. El níquel es resistente a los álcalis en frío y caliente, ácidos orgánicos y ácidos inorgánicos no oxidantes diluidos, así como a la atmósfera. Entre los elementos que mejoran sus propiedades destacan:

- Cu: mejora su resistencia a la corrosión en medios reductores y agua de mar.
- Cr: aumenta su resistencia a la corrosión en los medios oxidantes.
- Mo: aumenta su resistencia en condiciones reductoras

Algunos recubrimientos con aleaciones metálicas (Al, Co, Cr, Fe) presentan, en las condiciones de preparación, características de materiales cuasicristalinos (baja conductividad térmica, bajo coeficiente de fricción, dureza elevada). Estas características, unidas a su resistencia a la oxidación, permiten su utilización como barreras térmicas y como materiales de protección contra la abrasión.

2.1.4. ASPECTOS RELACIONADOS CON LA ELECCION DE UN RECUBRIMIENTO

La elección de un recubrimiento para una aplicación determinada es, normalmente, un proceso de diseño secuencial que viene determinado por las condiciones de operación a las que estará sometido dicho recubrimiento. Una vez sabido cuál va ser el sustrato, el recubrimiento se elige en función de las necesidades del sistema, para aumentar el rendimiento del mismo a alta temperatura, mejorar su durabilidad o permitir el uso en ambientes en donde de otro modo no se podría utilizar. Además, el recubrimiento debe ser diseñado para que, aun en el caso de sufrir desgaste, no cause la sustitución prematura del componente o su rotura catastrófica. La situación ideal sería, por supuesto, que el recubrimiento pudiese mejorar el rendimiento y propiedades de una pieza en todos los casos. Sin embargo esto nunca ocurre. Normalmente, las piezas mejoran su rendimiento con un recubrimiento pero existen casos en donde un recubrimiento inapropiado causa el fallo prematuro de un componente. Por lo tanto, existe la necesidad de sopesar, tanto las ventajas como las desventajas, a la hora de elegir un recubrimiento [3]. Además, existen una serie de aspectos fundamentales a tener en cuenta cuando elegimos un recubrimiento para un sustrato y una aplicación en concreto.

2.1.4.1. Compatibilidad entre el recubrimiento y el sustrato

El recubrimiento debe ser compatible con el material base para no reaccionar con él y así poder protegerlo de las atmósferas agresivas.

Principalmente, se tienen que dar tres tipos de compatibilidad: química, con el proceso y mecánica.

Compatibilidad química

Un problema de compatibilidad entre el sustrato y el recubrimiento puede ser la interdifusión, ya que puede crear zonas de reacción perjudiciales cerca de la interfase. En estas zonas pueden precipitar otras fases, lo que conduciría a la formación de grietas y, como consecuencia, el desprendimiento del recubrimiento. Por todo esto, el recubrimiento puede disminuir la vida en servicio del componente. Otros problemas pueden ser la formación de compuestos con menor punto de fusión (eutéticos) o cambios estructurales en el recubrimiento. P. ej. Watson et al. [4] citan el caso en el que el recubrimiento disminuye el rendimiento de una nueva superaleación. El objeto del estudio fue desarrollar una aleación de níquel con una mayor resistencia a la deformación, pero la aplicación requería un recubrimiento contra la oxidación. Cuando se aplicó un recubrimiento de una aleación de aluminio, disminuyó la resistencia mecánica debido a la formación de especies secundarias en la interfase por la reacción entre el sustrato y el recubrimiento.

Compatibilidad con el proceso

Un recubrimiento puede ser totalmente compatible con un sustrato y sin embargo no serlo el proceso de obtener dicho recubrimiento. Esto puede ocurrir, por ejemplo, cuando el proceso de obtención del recubrimiento requiere altas temperaturas, un pre-recubrimiento o un pre-tratamiento de la superficie del sustrato, lo que puede cambiar las propiedades del mismo. La incompatibilidad también puede surgir en el caso de que el procedimiento de obtención no alcance a recubrir toda la superficie del sustrato.

Procesos como la deposición física de vapor, PVD (*physical vapor deposition*) y la deposición química de vapor, CVD (*chemical vapor deposition*) requieren

temperaturas elevadas para crecer un recubrimiento con la microestructura adecuada y con la correcta adherencia al sustrato [5]. Sin embargo, estas temperaturas pueden causar daños en el material, producir cambios dimensionales o el abombamiento de la pieza.

Compatibilidad mecánica

Para mantener las características protectoras del recubrimiento, las propiedades mecánicas de éste deben armonizar bien con las del sustrato. Además el recubrimiento debe poder acomodar posibles esfuerzos generados entre ambos componentes en condiciones de uso. Los factores que afectan a la compatibilidad mecánica incluyen el coeficiente de expansión térmica, CTE (*coefficient of thermal expansion*), peso, adhesión, cohesión y rugosidad de la superficie.

Una de las consideraciones más importantes es el hacer coincidir el CTE del recubrimiento y del sustrato, algo que es extremadamente difícil. Una diferencia excesiva entre los CTE puede causar que el recubrimiento se agriete o que llegue a desprenderse debido a los esfuerzos y tensiones generados durante los ciclos térmicos.

Los recubrimientos que protegen contra la oxidación y la corrosión deben acomodar ciertos esfuerzos y ser lo suficientemente dúctiles como para poder soportar la formación de grietas incluso bajo condiciones de operación.

Otro problema puede ser el cambio dimensional debido al recubrimiento. Este puede engrosar ciertos componentes como cuchillas y álabes de turbinas que pueden causar turbulencia y pérdida de eficacia aerodinámica.

2.1.4.2.Limitaciones del proceso

Que un sustrato pueda ser recubierto y cómo, depende enormemente de la habilidad del proceso de obtención del recubrimiento para depositar una capa en ese sustrato. Esta habilidad para recubrir una superficie depende, en mayor medida, de la geometría y tamaño del sustrato y no del material con el cual está fabricado. Un primer aspecto a tener en cuenta es que el proceso pueda cubrir todas las partes requeridas del sustrato. Esta limitación ocurre en el proceso de PVD, que es un proceso en línea

visual, es decir, que sólo recubre las superficies que están en línea con la fuente de material, por lo que no sirve para recubrir substratos con geometrías muy complejas.

Otro aspecto a tener en cuenta es el espesor del recubrimiento que se desea conseguir, ya que muchos procedimientos sólo generan películas delgadas. Otros procedimientos provocan variaciones en el espesor del recubrimiento por lo que a menudo hay que retocarlo después. También hay que contar con el tamaño del componente a recubrir; muchos procesos utilizan tanques cerrados o reactores y algunos componentes son excesivamente grandes (álabes de turbinas o combustores para generadores de potencia).

2.1.4.3. Microestructura y morfología de los recubrimientos

Controlando los parámetros del proceso se puede confeccionar un recubrimiento con la estequiometría, morfología, estructura cristalina y orientación deseadas. El control de la microestructura de los recubrimientos es necesario para optimizar las propiedades mecánicas de un material [6]. Por ejemplo, para mejorar la resistencia mecánica y la tenacidad de fractura, a menudo se requieren recubrimientos formados por granos equiaxiales. En el caso de recubrimientos que tengan que ser resistentes a la oxidación, éstos tienen que ser densos. En el caso de las barreras térmicas, los recubrimientos deben tener la porosidad adecuada para poder acomodar las tensiones provocadas por la diferencia entre los coeficientes térmicos del metal y de la cerámica. Además deben de ser lo suficientemente gruesos para proporcionar la adecuada protección térmica. En función del método de obtención podemos obtener microestructuras columnares (deposición física de vapor por haz de electrones) o lamelares (rociado térmico). En el caso de recubrimientos para catalizadores nos interesan capas con elevada superficie específica, para que soporten mayor cantidad de catalizador y las reacciones sean más eficaces.

En la figura 1 puede verse la microestructura y morfología de los recubrimientos obtenidos por CVD y PVD.

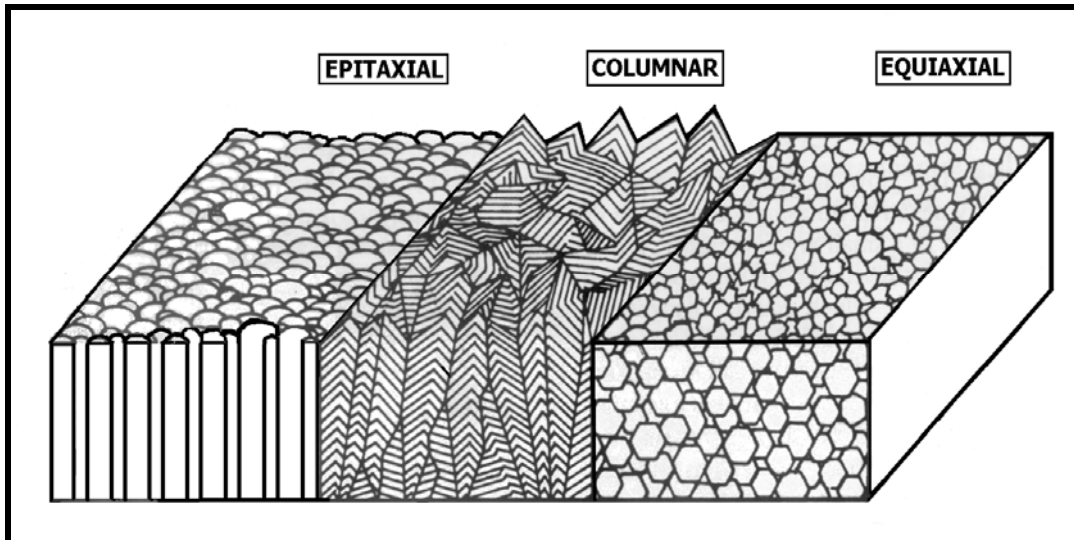


Figura 1. Distintos tipos de recubrimientos que se pueden obtener por CVD y PVD [7].

La técnica de proyección térmica produce otro tipo de microestructura. Debido al tipo de proceso, la estructura es lamelar, como se observa en la siguiente figura:

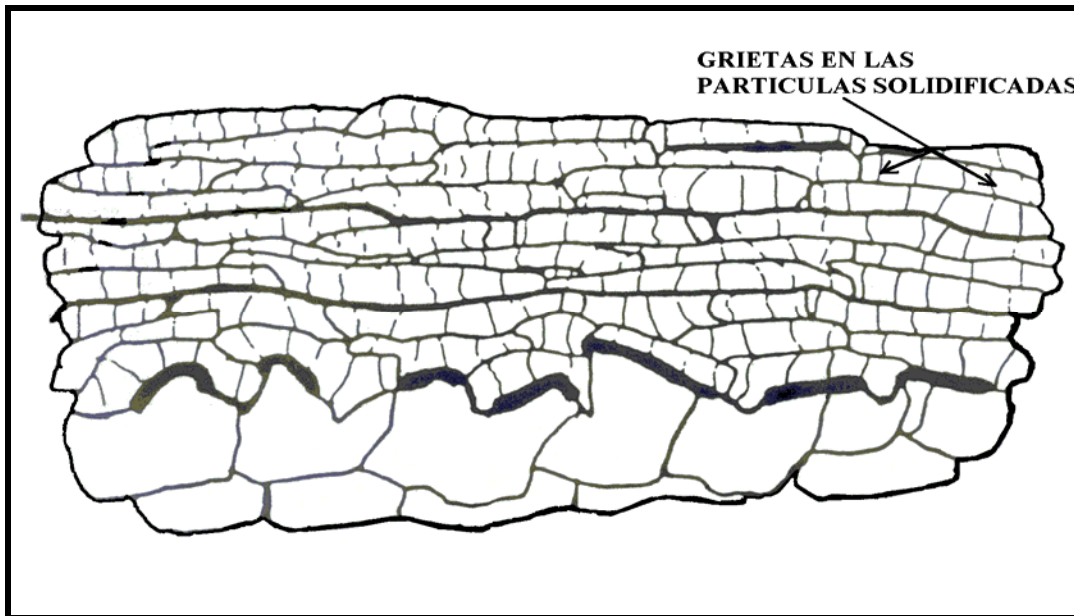


Figura 2. Esquema de la microestructura lamelar obtenida por un proceso de pulverización térmica [7].

2.2. RECUBRIMIENTOS CERAMICOS

2.2.1. INTRODUCCION

Los recubrimientos cerámicos constituyen una de las ramas en las que se divide el campo de las cerámicas avanzadas. Sin embargo, el amplio rango de materiales, técnicas de preparación y tipos de aplicaciones hacen que los recubrimientos cerámicos constituyan una tecnología por sí misma.

Los recubrimientos cerámicos se utilizan con efectividad en multitud de campos entre los que destacan aplicaciones de alta temperatura. Estos recubrimientos proporcionan ahorro energético, extendiendo la vida en servicio de muchos componentes y por lo tanto incrementando la producción.

La adición de un recubrimiento cerámico a un sustrato le proporciona las propiedades físicas y mecánicas típicas de los compuestos cerámicos, que el sustrato no tiene por sí mismo. Las capas cerámicas se usan en un amplio y diverso espectro de aplicaciones que incluyen aparatos electrónicos y ópticos, protección a temperaturas elevadas, mejora de herramientas de corte y en el campo de la automoción y de la arquitectura a gran escala [8]. Muchas de estas aplicaciones requieren propiedades asociadas a estos compuestos inorgánicos. Las propiedades físicas especiales de las cerámicas están condicionadas por su tipo de enlace. En general, las cerámicas son compuestos con enlaces predominantemente iónicos con algo de carácter covalente. Las no oxídicas como SiC y Si₃N₄ son predominantemente covalentes. Por esto, muchas cerámicas tienen completamente llena su banda de valencia, separada por un intervalo prohibido de energía, de la banda de conducción, que está completamente vacía. Por esto suelen ser aislantes eléctricos y transparentes. Las cerámicas que son semiconductoras tienen un intervalo de energía prohibido más pequeño. Debido a la gran cantidad de compuestos cerámicos y a la habilidad de poder introducir aditivos en sus estructuras, sus propiedades ópticas y eléctricas pueden confeccionarse para hacer de ellas semiconductores y materiales electroópticos, muy útiles como guías de ondas, moduladores y detectores. Otras propiedades cerámicas que se acomodan al sector de los recubrimientos son la ferroelectricidad, el ferromagnetismo, la piezoelectricidad y la superconductividad.

Muchos recubrimientos oxídicos vítreos, como en el caso de las vitrocerámicas, proporcionan una superficie que es químicamente inerte y fácil de limpiar, lisa, estética y resistente al rayado y a la abrasión en general. Los recubrimientos cerámicos cristalinos pueden proporcionar una elevada protección térmica, altos niveles de resistencia a la abrasión y al desgaste además de resistencia frente la oxidación y la corrosión [9].

Un recubrimiento de matriz vítrea aplicado a un substrato cerámico recibe el nombre de barniz (*glaze*) [10]. El recubrimiento puede ser totalmente vítreo o no. Un recubrimiento vítreo aplicado a un metal recibe el nombre de esmalte de porcelana (*porcelain enamel*). Un recubrimiento aplicado a un substrato vítreo se llama esmalte vidriado (*glass enamel*). En muchos casos los esmaltes vidriados son materiales cristalinos (mayoritariamente pigmentos) unidos por un vidrio de bajo punto de fusión.

Hoy en día, los recubrimientos cerámicos se pueden aplicar prácticamente sobre cualquier substrato (metálico, plástico y cerámico) y esto viene determinado en gran medida por el método de aplicación. Los recubrimientos cerámicos constituyen una gran familia de materiales con una composición y propiedades muy diversas. Las más usadas son las composiciones basadas en alúmina, circonita, cromita, carburos, nitruros, boruros y recubrimientos de tipo diamante.

La comercialización y validez de los recubrimientos cerámicos de altas prestaciones ya han cambiado la estructura de muchas industrias, como por ejemplo, la de las herramientas de corte. La vida útil de las herramientas cubiertas es mucho mayor que la de las no recubiertas para el mismo material base. Esto, además, ha reducido el coste en este sector al mismo tiempo que ha incrementado la productividad. Asimismo, los recubrimientos cerámicos han hecho posible la reparación in situ de muchos componentes de gran tamaño.

2.2.2. EL MERCADO DE LAS CERAMICAS AVANZADAS: FUTURO DE LOS RECUBRIMIENTOS CERAMICOS

En el área de la tecnología, Estados Unidos es indiscutiblemente una gran potencia en el ámbito mundial. Existen sobre 500 compañías en EE.UU. implicadas en el área de las cerámicas avanzadas entre fabricantes y distribuidores de polvos cerámicos; creación y manufactura de componentes cerámicos avanzados, etc.

El mayor competidor que tiene EE.UU. es Japón y, en el área de la electrónica, las compañías estadounidenses tienen que contar con la importación desde Japón y otros países del Pacífico. Japón domina el mercado mundial de circuitos integrados con lo que EE.UU. tiene que importar entre un 20 y un 30% de capacitores cerámicos, cerámicas piezoeléctricas y cerámicas magnéticas. Sin embargo, algunos componentes cerámicos electrónicos de alto valor añadido y composites de matriz cerámica, sólo se manufacturan en EE.UU. debido a la demanda militar. La mayor competencia viene, quizás, del área de los componentes baratos fabricados a gran escala, ya que en EE.UU. los costes por mano de obra son más caros.

Los materiales cerámicos avanzados constituyen una tecnología emergente con un amplio espectro de aplicaciones, tanto actuales como potenciales y una lista de composiciones que va en continuo aumento. El sector de las cerámicas avanzadas ha ido creciendo de forma regular durante los años 90 y el cambio de siglo supuso una velocidad de crecimiento global del 8,0% por año. Sin embargo, con el reciente descenso en la economía, la BCC (*Business Communication Company, Inc.*) estimó el crecimiento para el período 2000-2005 en el 5,7% por año. Las cerámicas electrónicas todavía constituyen el segmento más grande y con un mercado enormemente consolidado. Un factor que ha impulsado enormemente el mercado de la cerámica electrónica es el crecimiento espectacular sufrido por parte de mercados tan comerciales como el de los ordenadores y el de las telecomunicaciones. A pesar del descenso económico, se predijo un fuerte crecimiento para los superconductores de alta temperatura, cerámicas piezoeléctricas y cerámicas magnéticas.

El valor total del mercado de las cerámicas avanzadas en EE.UU. estimado en 8,46 billones de \$ (americanos) para el 2000 se estima que se incrementará hasta los 11,2 billones de \$ en el 2005 (Tabla 1) [11].

	2000	2005	Velocidad de crecimiento anual promedio, %, 2000-2005
<i>Cerámicas estructurales</i>	541	736	6.3
<i>Cerámicas electrónicas</i>	5470	7236	5.8
<i>Recubrimientos cerámicos</i>	866	1208	6
<i>Aplicaciones relacionadas con el procesamiento químico y el medioambiente</i>	1578	2036	5.3
<i>Total</i>	8455	11167	5.7

Tabla 1. Mercado EE.UU. para las cerámicas avanzadas para el período 2000-2005 (millones de \$);
(Fuente: BCC, Inc)

La figura 3 [11] nos muestra los porcentajes de varios segmentos del mercado de las cerámicas avanzadas para el 2000 (A) y el 2005 (B). En términos de porcentajes de mercado, las cerámicas electrónicas constituyen el 64,7% del mercado en el 2000. Este porcentaje se mantendrá hasta el 2005. Las cerámicas estructurales y los recubrimientos incrementarán su porcentaje de mercado ligeramente mientras que las cerámicas utilizadas para procesamiento químico descenderán ligeramente en el mercado en el 2005.

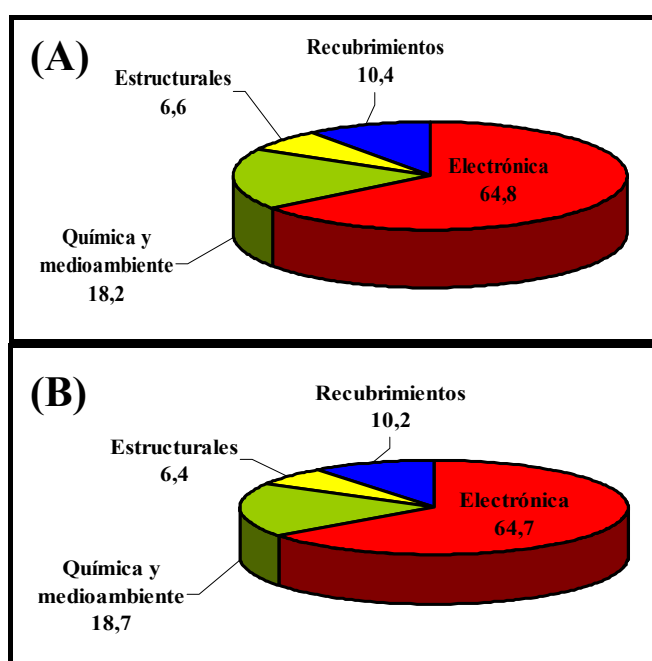


Figura 3. Segmentos del mercado de las cerámicas avanzadas en EE.UU. (%) para el 2000(A) y el 2005(B); (Fuente: BCC, Inc)

La demanda de los recubrimientos cerámicos para el mercado militar sufrió un descenso en los 90. Sin embargo otros mercados como el de las herramientas de corte, componentes resistentes al desgaste y otras aplicaciones industriales mejoraron, permitiendo el crecimiento de este sector. Debido a las nuevas leyes sobre emisiones en automóviles y en la industria, se ha incrementado el uso de soportes catalíticos para automóviles y filtros cerámicos que reducen dichas emisiones. La utilización de estos soportes junto con el de las membranas cerámicas, está creciendo muy rápidamente.

El mercado para los recubrimientos cerámicos para 2000 fue estimado en 866 millones de dólares y se espera que alcance los 1,208 billones en el 2005. El mayor segmento del mercado es para los motores de aviones y otras aplicaciones aeroespaciales. Estas y otras aplicaciones, entre las que se incluyen las herramientas de corte, representarán cerca del 90% del mercado en los próximos años.

Dentro del sector de los recubrimientos, en el que se espera un mayor crecimiento es en el de los recubrimientos finos y ultrafinos o nanorrecubrimientos. El valor mundial de este sector, facturando a ocho de las mayores empresas, alcanzó los 1,1 billones de \$ en 2003 y se espera que crezca hasta los 2 billones de \$ en 2008. En la tabla 2 [12] aparece el mercado mundial en millones de \$ para el sector de los recubrimientos finos y ultrafinos.

	2003	2006	2008	<i>Velocidad de crecimiento anual promedio, %, 2003-2008</i>
<i>Recubrimientos finos (>100 nm)</i>	906,3	1100,9	1252,7	6,7
<i>Nanorrecubrimientos establecidos</i>	222,7	364	505,7	17,8
<i>Nanorrecubrimientos emergentes</i>	0,0	196,5	292,6	22*
<i>Total</i>	1129	1661,4	2051	12,7
<i>Nanorrecubrimientos como % del total</i>	19,7	33,7	38,9	

Tabla 2. Mercado Mundial de recubrimientos finos y nanorrecubrimientos para el periodo 2003-2008 (millones de \$) *Crecimiento esperado para el periodo 2006-2008; (Fuente: BCC, Inc)

Existen tendencias claras en el mercado que justifican la expansión del mercado de los recubrimientos cerámicos. Se está incrementando enormemente el uso de polímeros y muchas aplicaciones necesitan capas protectoras duras y barreras de difusión. Esto hace que se necesite desarrollar nuevas técnicas compatibles con la baja temperatura de procesamiento de los polímeros. La tecnología óptica y electrónica demanda recubrimientos finos para disminuir así las dimensiones laterales. La necesidad de sensores para procesos industriales y aplicaciones médicas ha abierto un amplio rango de requisitos especiales para los recubrimientos. El deseo de poder confeccionar las propiedades de las capas cerámicas a voluntad ha supuesto un gran esfuerzo por controlar el procesamiento a nivel atómico, y ha permitido la construcción de microestructuras controladas a escala nanométrica.

Algunas de las tendencias especialmente interesantes en el campo de los recubrimientos cerámicos, especialmente en el de los recubrimientos finos, son:

- Desarrollo de capas sintéticas de diamante
- Procesamiento de capas superconductoras de alta temperatura
- Obtención de capas finas por el método sol-gel
- El vasto uso de capas finas en la manufactura de circuitos integrados semiconductores
- Uso en el campo del vidrio de automoción y arquitectónico

2.3. METODOS DE OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS CERAMICOS

En este apartado vamos a revisar de una forma general los métodos de obtención de recubrimientos cerámicos más habituales. Los utilizados para obtener recubrimientos de corindón, circonita y derivados de la misma, objeto de estudio de esta tesis, se analizan en el capítulo 5. Se ha introducido esta revisión en el capítulo de resultados, ya que en nuestra opinión, hace la lectura más coherente.

Existen multitud de métodos para la obtención de recubrimientos. Aquí vamos a tener en cuenta aquellos que obtienen recubrimientos cerámicos sobre distintos sustratos. Dentro de la multitud de criterios de clasificación posibles, hemos decidido basarnos en aquel que tiene en cuenta el medio o el estado en el que está el material que formará el recubrimiento, es decir, fase sólida, líquida o gaseosa.

2.3.1. METODOS DE OBTENCION EN FASE VAPOR

Las técnicas de aplicación en fase vapor se dividen en dos grandes categorías. Las técnicas de deposición de vapor, en donde un compuesto que está en fase vapor se deposita sobre la superficie de un sustrato, formando sobre él un recubrimiento, y las técnicas de reacción, en donde el sustrato reacciona directamente con un gas para formar el recubrimiento.

2.3.1.1. Métodos de obtención por deposición de vapor

La deposición de vapor se refiere a cualquier proceso en el cual un material en estado vapor forma un material sólido a través de una condensación o una reacción química.

Dentro de estos procesos existen dos grandes categorías:

- TECNICAS POR DEPOSICION QUIMICA DE VAPOR : CVD**
- TECNICAS POR DEPOSICION FISICA DE VAPOR : PVD**

En las técnicas químicas, CVD, se parte directamente de gases (o en ocasiones de especies líquidas que pasan a estado vapor), los cuales, mediante reacción, dan un producto nuevo que condensa en forma de película delgada sobre el sustrato. En las técnicas físicas, PVD, se parte de un material que se convierte en vapor mediante calentamiento (evaporación) o bombardeo con iones energéticos. El material en forma de vapor termina condensándose sobre la superficie del sustrato en forma de capa delgada.

Tanto la deposición química de vapor como la física han sido áreas muy activas de investigación durante muchos años. Estas dos técnicas ofrecen ventajas potenciales sobre otras técnicas más convencionales. Algunas de ellas son la reducción en los costes de fabricación para materiales cerámicos refractarios, ya que a menudo estos materiales son difíciles de densificar por métodos tradicionales. Otras pueden ser el uso de menos material o el poder confeccionar las propiedades del recubrimiento controlando las variables del proceso.

Entre los recubrimientos que se pueden obtener por estas técnicas se encuentran carburos, nitruros, óxidos o boruros con aplicación en el campo de la electrónica o como protección frente a la oxidación, al desgaste o a la corrosión.

DEPOSICION QUIMICA DE VAPOR, CVD

Las técnicas de deposición química de vapor son ampliamente utilizadas para depositar capas en una amplia variedad de sustratos. Es un proceso utilizado desde hace 20 años para fabricar aparatos microelectrónicos [13], lo que ha conducido a esta técnica a una rápida expansión en muchas áreas del procesamiento cerámico [14,15]. Esta técnica se usa para producir cerámicas avanzadas como carburos, nitruros y boruros utilizados en muchas aplicaciones como herramientas de corte de altas prestaciones, recubrimientos resistentes a la oxidación a temperaturas elevadas y composites reforzados con fibras.

En este proceso, se deposita un material sólido sobre un sustrato calentado como consecuencia de una reacción química en fase gas. El material depositado forma una capa molécula a molécula, ya que la técnica de CVD es un proceso a nivel atómico. Esto trae como consecuencia que el proceso sea lento y los recubrimientos finos, pero los depósitos son densos y de alta calidad con buena adhesión al sustrato. Aunque

existan distintos diseños para los equipos de CVD, todos tienen unos componentes en común, como son los sistemas de alimentación de reactantes, un horno o un sistema similar para calentar el sustrato, y un sistema para el manejo del efluente de gases (que a menudo son tóxicos o corrosivos). Un esquema de un reactor de CVD puede verse en la siguiente figura:

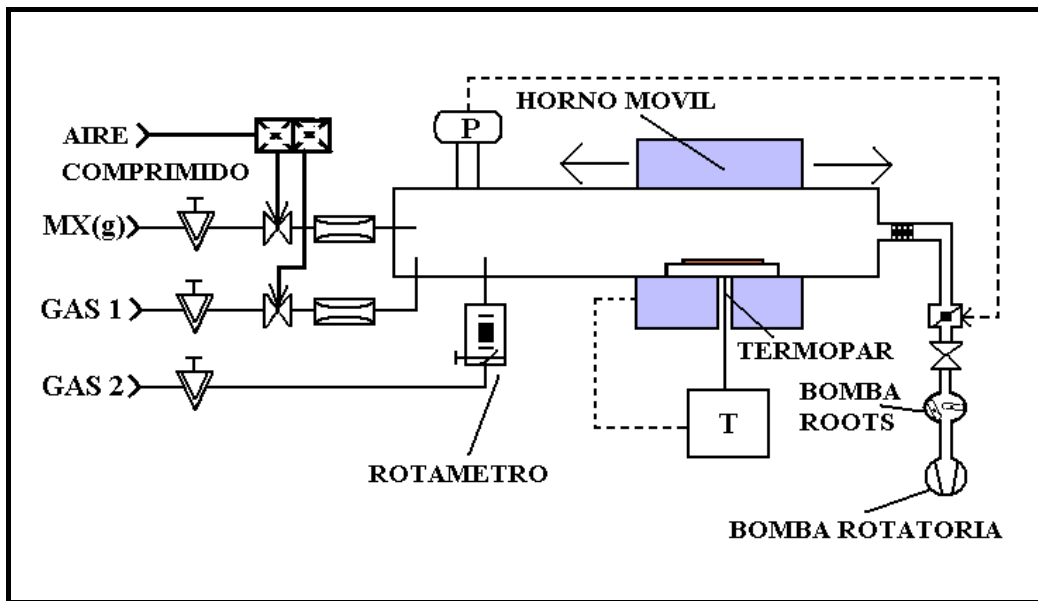
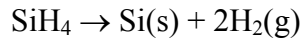


Figura 4. Esquema general de un sistema de CVD

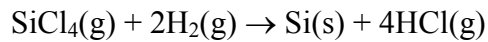
A temperatura ambiente, los precursores pueden estar como sólidos, líquidos o gases y, normalmente, se utilizan haluros metálicos que reaccionan con un gas determinado para formar el recubrimiento cerámico. Para formar óxidos se usa oxígeno o agua; los nitruros se forman a partir de nitrógeno o amoníaco y para los carburos, se utiliza metano. Posteriormente, empezaron a utilizarse vapores de compuestos organometálicos para sustituir a los haluros con bajas presiones de vapor. Los reactantes que son sólidos o líquidos tienen que calentarse hasta que su presión de vapor alcance niveles suficientemente altos. A continuación, los vapores son transportados por el gas portador (Ar o H₂) hasta el reactor a la velocidad deseada. En el reactor, el sustrato puede estar suspendido por un alambre, sobre una plataforma o inmerso en un lecho fluido de partículas. El efluente de gases proveniente del reactor generalmente lleva el gas portador, reactantes parcialmente descompuestos y vapores de HCl o HF, que deben ser eliminados mediante un lecho cáustico o una trampa fría.

En los procesos de CVD se utilizan una serie de reacciones químicas para la formación de la capa sólida sobre la superficie del sustrato. Las más importantes son:

- Pirólisis o descomposición térmica de especies gaseosas sobre una superficie caliente:

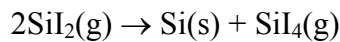


- Reducción de muchos halogenuros metálicos por hidrógeno:

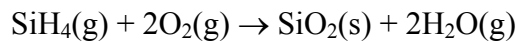
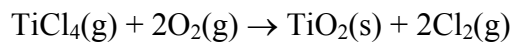


El HCl hay que retirarlo del medio de reacción para evitar que reaccione con el recubrimiento.

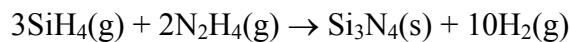
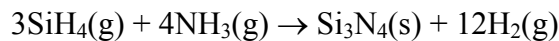
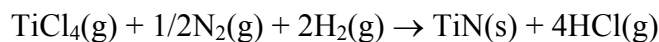
- Dismutación de especies gaseosas a temperaturas elevadas:



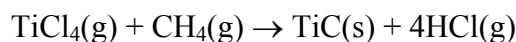
- Oxidación: un ejemplo típico es la oxidación de hidruros:



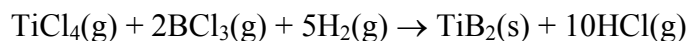
- Nitruración



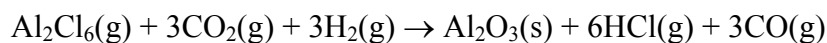
- Carburación



- Síntesis



- Hidrólisis



Generalmente, los pasos implicados en un proceso de CVD son [16]:

1. Generación de los reactivos gaseosos (si el precursor no es un gas).
2. Transporte de las especies gaseosas dentro de la cámara de reacción.
3. Los reactantes gaseosos sufren una reacción química en fase gas para formar las especies intermedias.

- (a) A temperaturas elevadas, por encima de la temperatura de descomposición de las especies intermedias, puede tener lugar la reacción en fase gas homogénea, en la que las especies intermedias sufren una reacción y/o descomposición por la cual se forman polvos y subproductos volátiles en la fase gas. El polvo se recoge en la superficie del sustrato pudiendo actuar como centros de cristalización y los subproductos son transportados lejos de la cámara de deposición. La capa depositada puede tener poca adhesión.
 - (b) A temperaturas por debajo de la de disociación de las especies intermedias, tiene lugar la difusión de estas especies a través de la capa límite (capa muy fina que rodea la superficie del sustrato). A partir de aquí ocurren los pasos (4)-(7).
4. Adsorción de los reactantes gaseosos sobre la superficie del sustrato calentado, de manera que la reacción heterogénea ocurre en la interfase sólido-gas y se forma un depósito del material y los subproductos.
 5. Los depósitos difunden por la superficie caliente del sustrato formando centros de cristalización para que crezca el recubrimiento.
 6. Los subproductos gaseosos se eliminan de la capa límite.
 7. Los subproductos y los precursores que no han reaccionado son transportados lejos de la cámara de deposición.

De estos pasos, el que controla el proceso de CVD es el más lento. Se prefiere que éste sea el de la reacción superficial, en vez de el de transporte de masa a través de la capa límite, porque esto último provoca depósitos no uniformes y agujeros que dificultan la accesibilidad al resto de los reactantes. Disminuyendo la temperatura del sustrato podemos disminuir la velocidad de la reacción sin que se produzcan grandes cambios en el transporte de masa.

En la figura 5 aparece un esquema de los pasos del proceso de CVD.

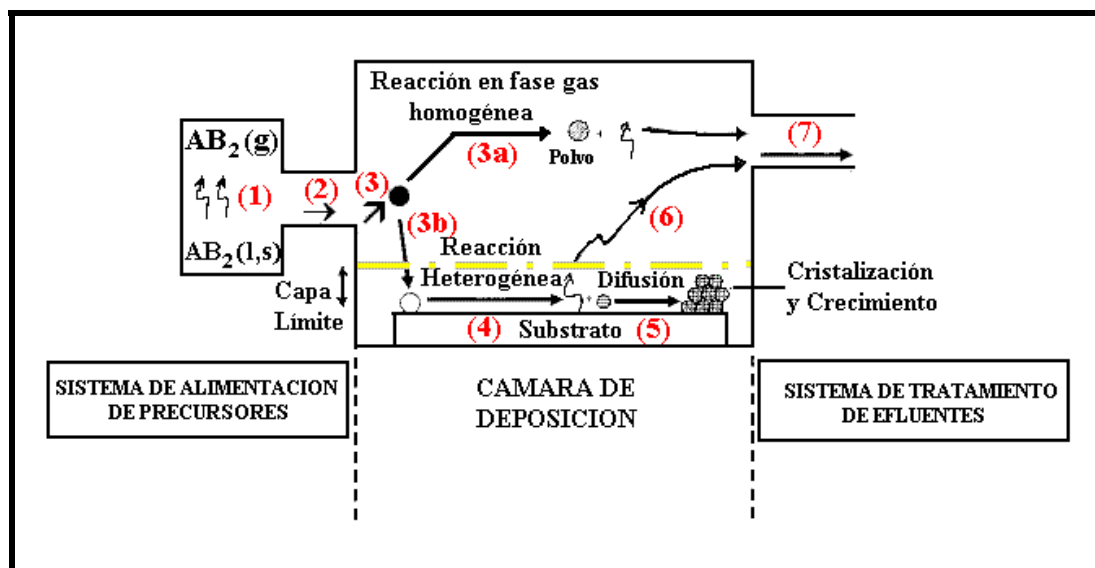


Figura 5. Ilustración esquemática de los pasos clave en un proceso de CVD.

En un proceso, generalmente se dan los dos tipos de reacción, homogénea y heterogénea, aunque una puede predominar sobre la otra. Así, cuando se pretende obtener un recubrimiento denso de espesor homogéneo en forma de película delgada sobre un sustrato, es preciso, por una parte, favorecer la reacción heterogénea y por otra, inhibir la homogénea. Esto se puede conseguir disminuyendo la presión de los gases en el interior del reactor para reducir la probabilidad de colisión entre las moléculas en la fase gas. Si lo que se pretende es obtener un recubrimiento poroso, se busca una combinación de los dos tipos de reacción. Las reacciones homogéneas también provocan la deposición de partículas manométricas en distintas zonas del reactor e incluso a lo largo de las líneas de evacuación, ya que pueden ser arrastradas por los gases de salida.

Una de las grandes ventajas del proceso de CVD es que se puede obtener la microestructura deseada variando los parámetros del proceso. Existe una gran diversidad en las microestructuras obtenidas para las reacciones heterogéneas según el tipo de crecimiento [17,18]:

- Epitaxial: aquí los cristales tienen la misma orientación que los del sustrato. Suele ocurrir cuando no hay una excesiva concentración de reactantes y cuando el sustrato se calienta a temperaturas elevadas que favorecen la difusión.

- Policristales de grano fino o grueso: En ésta, la nucleación tiene lugar en distintas zonas de la superficie del sustrato, lo que conduce al crecimiento de islas que coalescen para formar un recubrimiento policristalino. El crecimiento policristalino puede dar lugar a dos tipos de microestructuras:
 - *Columnar*: esta microestructura consiste en granos columnares de orientación preferencial y surge a concentraciones altas de reactantes y temperaturas de sustrato bajas.
 - *Equiaxial*: consiste en granos finos y orientados al azar y surge a concentraciones de reactantes superiores al caso anterior.
- Whiskers: son fibras monocristalinas que surgen como consecuencia de un crecimiento preferencial en defectos de la superficie del sustrato.
- Depósitos amorfos: Tienden a formarse cuando la temperatura del sustrato es baja.
- Plaquetas y dendritas: Este tipo de microestructuras son las menos comunes.

Entre las ventajas del proceso de CVD tenemos la capacidad de obtener materiales puros y de gran densidad; producción de recubrimientos uniformes con buena reproducibilidad y adhesión a velocidades de deposición considerablemente elevadas; control de la estructura cristalina, la morfología y la orientación mediante el control de los parámetros del proceso; utilización de un amplio rango de precursores químicos; deposición de capas uniformes sobre formas complejas.

La principal desventaja del proceso de CVD es que la temperatura necesaria para que ocurra la reacción de deposición a menudo excede la máxima temperatura de uso para sustratos metálicos. Otras desventajas son el generar como subproductos gases tóxicos, corrosivos o inflamables; el relativamente elevado costo de los reactivos y del equipo necesario. Además, los reactantes o los productos gaseosos pueden afectar al sustrato a las temperaturas necesarias para llevar a cabo la reacción de deposición. Otra limitación de esta técnica es la dificultad para depositar materiales multicomponentes con una estequiometría controlada, debido a que los precursores tienen diferentes velocidades de vaporización.

Existe una gran variedad de procesos de deposición química de vapor como:

- ❑ Deposición química de vapor activada térmicamente
 - Deposición química de vapor a presión atmosférica, APCVD (*atmospheric pressure chemical vapor deposition*)
 - Deposición química de vapor a presión reducida, LPCVD (*low pressure chemical vapor deposition*)
- ❑ Deposición química de vapor activada por plasma, PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*)
- ❑ Deposición química de vapor asistida por fotones, PACVD (*photon assisted chemical vapor deposition*)
- ❑ Deposición química de vapor metalorgánica, MOCVD (*metal-organic chemical vapor deposition*). También conocida por MOVPE (*metal-organic vapor phase epitaxy*)
- ❑ Epitaxia por deposición de capas atómicas, ALE (*atomic layer deposition*)
- ❑ Deposición química de vapor por combustión, CCVD (*combustión chemical vapor deposition*)

CVD activado térmicamente

La reacción química se favorece trabajando a temperaturas relativamente elevadas (400-1000°C). Existen diferentes métodos para conseguir la activación térmica del proceso: calentamiento del sustrato a depositar mediante una resistencia local (reactor de pared fría) o bien calentamiento de la región del reactor donde tiene lugar la reacción (reactor de pared caliente).

-Reactor de pared fría

En estos reactores el calentamiento de los sustratos se realiza directamente, bien sea mediante un horno alojado en el interior del reactor, o bien mediante un sistema de calentamiento por inducción. La ventaja de los reactores de pared fría es que, aparte de consumir menos energía, la reacción de deposición tiene lugar preferentemente sobre los sustratos (disminuyendo además el consumo de reactantes). Esto permite un mejor

control de la cinética de deposición. En los reactores de pared fría se evita además el posible depósito no deseado sobre las paredes que, con el tiempo, acaba desprendiéndose, formando partículas que pueden alterar la formación de capas en determinadas zonas de los sustratos.

-Reactor de pared caliente

En los reactores de pared caliente, el calentamiento se efectúa generalmente mediante un horno que rodea el reactor, que está formado por un tubo de cuarzo situado en su interior. Aun cuando presentan los inconvenientes asociados a la formación de depósitos no deseados en las paredes, se utilizan muy a menudo en la formación de capas delgadas debido a la facilidad de diseño. La homogeneidad de la temperatura en una amplia zona del reactor facilita la deposición sobre un gran número de muestras.

El proceso de CVD activado térmicamente también puede ser dividido en función del rango de presión en el cual ocurre la deposición. Tenemos entonces el CVD a presión atmosférica y el CVD a baja presión.

Deposición química de vapor a presión atmosférica, APCVD

La técnica de APCVD es la más simple ya que no requiere el uso de vacío. Los gases se introducen en el reactor una vez caliente, normalmente produciendo una sobrepresión con objeto de evitar el reflujó de aire de la atmósfera por la boca de salida de gases. Previamente es preciso hacer un purgado de la atmósfera de aire del reactor mediante un barrido con algún gas inerte. La velocidad de reacción puede ser bastante elevada sobre todo si ocurre a temperaturas altas, por lo que esta técnica se usa a menudo cuando se pretende obtener películas gruesas de un material. Para este tipo de aplicaciones tiene el inconveniente, sin embargo, de que la alta presión de los gases favorece la reacción en fase homogénea, produciendo una concentración elevada de partículas sobre el sustrato y, a su vez, defectos en el recubrimiento.

Deposición química de vapor a presión reducida, LPCVD

Durante los procesos de formación de recubrimientos por CVD, la velocidad de deposición de las capas se encuentra determinada fundamentalmente por la difusión a través de la capa que rodea al sustrato (capa límite) y la reacción en superficie. En la técnica de APCVD ambos procesos presentan velocidades similares. Sin embargo, para una temperatura dada, cuando se baja la presión, la velocidad de difusión aumenta notablemente, por lo que es la reacción en la superficie la que determina la cinética de formación de la película. Al mismo tiempo, mejora también la uniformidad de espesor de las capas. De esta forma, es posible un control más preciso del proceso mediante la elección adecuada de los parámetros experimentales. El trabajo a presión reducida permite además la deposición de un gran número de muestras en un sólo experimento, colocando las muestras muy próximas entre sí, sin pérdida de la homogeneidad de espesor. Esto hace que la técnica de CVD a baja presión resulte muy económica, y de ahí que se haya extendido en la industria electrónica en procesos de deposición de materiales aislantes, de silicio amorfo y policristalino y siliciuros.

Entre los materiales cerámicos obtenidos por la técnica de CVD activada térmicamente nos encontramos con TiC, TiN, TiB₂ para aplicaciones tribológicas [4], MoSi₂ que ofrece una buena resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas [19], el Al₂O₃ y el SiO₂ también proporcionan protección contra ambientes corrosivos [20]. Otro ejemplo son las películas de SnO₂ sobre partículas de Al₂O₃ para aplicaciones donde se requieran cerámicas conductoras [21].

CVD activado por plasma

La presencia de una descarga eléctrica en forma de plasma en el interior del reactor hace que las moléculas de los gases pasen a estados de energía elevada favoreciendo la velocidad de reacción. Las descargas se consiguen mediante radiofrecuencia de alta energía o con microondas. En la técnica de CVD asistido por plasma de radiofrecuencia normalmente se trabaja a presiones bajas (0,01-1 Torr) aunque la temperatura de operación suele ser más baja (<350°C) que la utilizada en la técnica de CVD activado térmicamente. En la técnica asistida por microondas, el calentamiento local del sustrato se lleva a cabo mediante una bobina de inducción

situada debajo del portasubstratos y permite conseguir temperaturas próximas a los 1000°C. Asimismo, la muestra puede ser desplazada verticalmente para conseguir la máxima transferencia de energía de la descarga a la mezcla gaseosa. Esta técnica utiliza el vacío y un reactor más sofisticado que en el CVD activado térmicamente y, por lo tanto, también es más cara. Su ventaja principal es que la deposición ocurre a temperaturas relativamente bajas sobre grandes superficies. Entre los recubrimientos depositados por esta técnica está el Si_3N_4 . Mientras que el CVD normalmente usa temperaturas de entre 800 y 900°C para obtener estos recubrimientos, Smith et al. han propuesto un mecanismo de deposición usando una mezcla de SiH_4/NH_3 a temperaturas de 350°C, con la formación de un aminosilano intermedio que se adsorbe en la superficie del substrato y condensa para formar Si_3N_4 [22]. Utilizando precursores organometálicos se pueden conseguir temperaturas aún más bajas. Rie et al. han depositado capas y multicapas de TiN, TiC, TiCN, ZrCN, ZrBCN y BCN sobre substratos de acero y otros para mejorar la resistencia a la corrosión [23].

CVD activado por fotones

La técnica de CVD activada por fotones utiliza una fuente luminosa como lámparas de arco, láser de CO_2 , Nd-YAG y Excimer para alcanzar la temperatura del substrato y causar la descomposición térmica del precursor en la fase gas y/o en la superficie del substrato. Las ventajas que presenta esta técnica son menor temperatura, alta velocidad de deposición, área de deposición localizada y baja energía de excitación. Las aplicaciones de esta técnica se centran exclusivamente en el campo de la microelectrónica donde se incluyen recubrimientos aislantes como SiO_2 y Si_3N_4 [24]. También se han depositado capas de TiN y TiC utilizando mezclas de TiCl_4 , NH_3 , C_2H_4 y H_2 y activando la reacción con un láser de CO_2 [25].

CVD metaloorgánico

Esta técnica utiliza como reactivos precursores metal-orgánicos como trimetil-Ga (TMGa), dietil-Zn (DEZn) o dimetil-Cd (DMCd), que contienen átomos de metal unidos a radicales orgánicos. Estos compuestos tienen temperaturas de descomposición

más bajas que los haluros o los hidruros pero también son mucho más caros. También tienen baja estabilidad térmica y suelen ser muy volátiles. Sin embargo, la temperatura de deposición es baja y se pueden obtener recubrimientos con distintas morfologías como epitaxiales, policristalinos y amorfos,. En el proceso de crecimiento por MOCVD, los átomos se llevan hasta el sustrato en forma gaseosa. Esta técnica no requiere alto vacío pero es más difícil de monitorizar el crecimiento de la capa in situ.

Entre los materiales para recubrir que se obtienen normalmente por MOCVD nos encontramos tanto con carburos, nitruros u óxidos simples como complejos. Se han obtenido recubrimientos de Al_2O_3 sobre silicio a partir de acetilacetato de Al [26]. Otros recubrimientos que también se han obtenido sobre silicio son BN y GaN [27]. También se han obtenido recubrimientos ferroeléctricos de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ y del grupo del PZT (lead zirconate titanate) [28,29].

Epitaxia por deposición de capas atómicas, ALE

Esta técnica puede ser considerada como una variante especial de CVD y se utiliza para el crecimiento controlado de películas epitaxiales. La característica más importante de esta técnica es su propia limitación para el crecimiento de capas, lo que conduce a un gran control del espesor de la capa, interfaces bien definidas, uniformidad en grandes superficies, buena reproducibilidad, posibilidad de depositar multicapas y una gran calidad del recubrimiento a temperaturas relativamente bajas. Esta técnica se puede llevar a cabo a presión atmosférica o en vacío. Entre los materiales que se pueden depositar nos encontramos con óxidos, nitruros o carburos [30-32].

CVD por combustión, CCVD

El proceso de CCVD es una técnica que no necesita vacío y que trabaja abierto a la atmósfera [33]. Además utiliza precursores químicos baratos en disolución. Los pasos del proceso de CCVD son los siguientes [34]:

1. Preparación de la disolución: los precursores se disuelven en los disolventes, orgánicos o inorgánicos, adecuados.
2. Atomización: la disolución se atomiza en gotas submicrónicas.
3. Combustión: las gotas son transportadas hasta la llama donde se queman.
4. Deposición: el calor de la llama proporciona la energía para vaporizar las gotas atomizadas, causando que los precursores reaccionen o se descompongan para formar el material deseado mientras fluyen hacia la superficie del sustrato, donde se depositan.

Esta técnica ofrece capacidades como depositar capas de alta calidad en una amplia variedad de sustratos; facilidad en la fabricación de microestructuras; producción continua de recubrimientos; los subproductos no son perjudiciales para el medioambiente y una reducción en los costes de capital y operaciones.

Los recubrimientos obtenidos por CCVD tienen aplicaciones en el campo de la electrónica y en el sector energético y van desde óxidos simples, pasando por óxidos complejos, multicapas y recubrimientos compuestos [35,36].

DEPOSICION FISICA DE VAPOR, PVD

Esta técnica está basada en la volatilización de un material que posteriormente va a ser depositado como una película delgada. El vapor generado se transporta en línea recta desde la fuente hasta el sustrato (generalmente en vacío).

El recubrimiento formado suele ser fino debido a la baja velocidad de deposición. Sin embargo tiene la ventaja de que no hay que calentar el sustrato a temperaturas muy elevadas, con lo que esta técnica es muy utilizada en el campo de la microelectrónica.

Los pasos implicados en un proceso general de PVD son:

1. **Evaporación:** durante esta etapa, un blanco (*target*) del material que va a ser depositado se evapora por calentamiento o por un bombardeo intenso con partículas cargadas.
2. **Transporte:** en esta etapa, simplemente se transporta el material vaporizado desde el blanco hasta el sustrato, que está en línea recta con el blanco.

3. **Reacción:** esta etapa no se da en todos los procesos, sólo en aquellos donde se evapora un blanco en presencia de un gas reactivo.
4. **Deposición o condensación:** en esta etapa el material crece como un recubrimiento en la superficie del sustrato.

Los métodos por PVD difieren unos de otros en la forma de producir el vapor (calentamiento, deposición catódica, etc.). En la siguiente figura, aparece un esquema de una cámara utilizada para la deposición física de vapor, en donde el vapor se produce mediante un cañón de electrones.

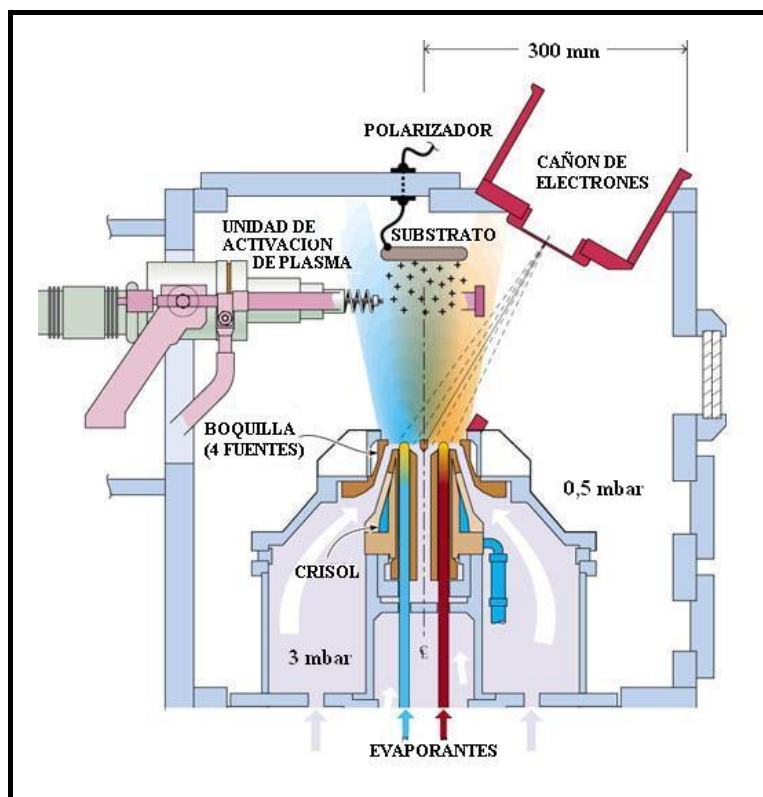


Figura 6. Esquema de una cámara de PVD.

Entre los métodos más habituales de PVD nos encontramos con tres grandes grupos:

- Técnicas de Evaporación
- Técnicas de Deposición Catódica o Dispersión (*Sputtering*)
- Técnicas de Deposición Asistida por Bombardeo Iónico, *IBAD* (*Ion Beam Assisted Deposition*)

Técnicas de Evaporación

Son técnicas de deposición muy versátiles. En ellas, el material que va a ser depositado se calienta a vacío hasta que alcanza una presión de vapor lo suficientemente grande como para que condense en la superficie fría de un sustrato. Normalmente la evaporación se hace a presiones reducidas, del orden de 10^{-6} torr, con objeto de evitar la reacción del vapor con la atmósfera ambiente. A estas bajas presiones, el recorrido libre medio de los átomos en fase vapor es del orden de las dimensiones de la cámara de vacío, por lo que estas partículas viajan en línea recta desde la fuente de evaporación hasta el sustrato. Además, la energía cinética media de los átomos que llegan a la superficie suele ser baja, lo que puede afectar seriamente a la morfología de las capas, resultando frecuentemente un material poroso y poco adherente.

Se pueden usar muchos métodos para calentar la muestra a evaporar, como son: resistencias eléctricas, radiación, inducción, arcos, ablación láser y haces de electrones, EB-PVD (*electrón-beam physical vapor deposition*), siendo este último uno de los más utilizados.

Las técnicas de evaporación ofrecen velocidades de evaporación relativamente elevadas, no dañan el sustrato y no suelen incorporar gases residuales en el recubrimiento. Entre las desventajas tenemos una pequeña área de evaporación, lo que hace necesario un contenedor giratorio para el blanco. Otra desventaja es que no se tiene la posibilidad de limpiar el sustrato in situ.

-Evaporación por calentamiento mediante una resistencia eléctrica.

En esta técnica el material que se va a evaporar se calienta hasta su temperatura de fusión mediante un filamento o placa metálica (efecto Joule). Esta técnica no es utilizada para todas las cerámicas debido a su elevado punto de fusión.

-Evaporación por calentamiento mediante un haz de electrones

Esta técnica está basada en el calentamiento producido por el bombardeo de un haz de electrones de alta energía sobre el material a depositar. El haz es generado mediante un cañón de electrones, el cual utiliza la emisión termoiónica de electrones producida por un filamento incandescente (cátodo). Los electrones, emitidos en forma

de corriente eléctrica, son acelerados hacia un ánodo mediante una diferencia de potencial muy elevada. El ánodo puede ser el propio crisol o un disco perforado situado en sus proximidades. El crisol que contiene el material está refrigerado, con lo que se evitan problemas de contaminación por calentamiento y la desgasificación de las paredes de la cámara de vacío.

Muchos de los sistemas modernos usan esta tecnología del haz de electrones de alto vacío porque permite altas velocidades de evaporación, está libre de contaminación y hay un buen control del proceso. Uno o más haces pueden ser desviados en ángulos de 270° para incidir en uno o más evaporantes, los cuales están normalmente en crisoles de cobre refrigerados por agua. La habilidad que tiene el cañón para desviar el haz de electrones le permite permanecer limpio porque puede colocarse lejos del vapor.

Esta técnica ofrece la posibilidad de obtener microestructuras columnares con poros entre las columnas, lo que le confiere una mayor resistencia al choque térmico y una mayor tolerancia mecánica. Debido a esto, el EB-PVD es muy utilizado en la obtención de barreras térmicas.

Mediante las distintas técnicas de evaporación se han obtenido recubrimientos de YSZ (*yttria stabilized zirconia*), nitruros, óxidos, carburos y capas de diamante entre otros [37,38].

Técnicas de Deposición Catódica o Sputtering

Esta técnica implica el bombardeo del material que va a ser depositado con iones de alta energía. Estos pueden generarse mediante un cañón de iones o a partir de una fuente de plasma [39,40]. Esto último es lo más utilizado. Los iones provenientes de la fuente son atraídos por el blanco, que está cargado negativamente, y le transfieren parte de su energía al impactar. Esto forma una cascada de átomos secundarios que también pueden colisionar. Cuando esta cascada choca contra la superficie del blanco, el material sale despedido hacia el substrato, cubriendo su superficie.

El uso de una fuente de radiofrecuencia previene que el blanco sufra una acumulación de carga positiva, algo que tiende a ocurrir en aislantes eléctricos y permite la deposición de cerámicas aislantes.

Una ventaja que tiene el sputtering sobre otras técnicas como el CVD, es que el substrato puede ser mantenido a bajas temperaturas, lo cual permite hacer deposiciones

en materiales no refractarios y minimizar las reacciones con el sustrato. Además, la baja temperatura del sustrato también minimiza las tensiones a temperatura ambiente, originadas por las diferencias en los coeficientes de expansión térmica entre el recubrimiento y el sustrato.

Una de las mayores desventajas de este método es que algunos de los átomos del gas que se utiliza para mantener el plasma son incorporados al recubrimiento. Otra desventaja es que debido al uso de bajas temperaturas de deposición, aparecen tensiones residuales en el recubrimiento y se genera una estructura fibrosa, la cual es menos estable frente a altas temperaturas que el recubrimiento formado por granos equiaxiales.

Mediante esta técnica es posible depositar materiales compuestos utilizando blancos elementales con gases reactivos. Así, se pueden depositar óxidos y nitruros de metales en atmósferas reactivas de oxígeno y nitrógeno respectivamente.

Una técnica de sputtering alternativa a las arriba mencionadas es la técnica de Magnetron Sputtering (figura 7) [41].

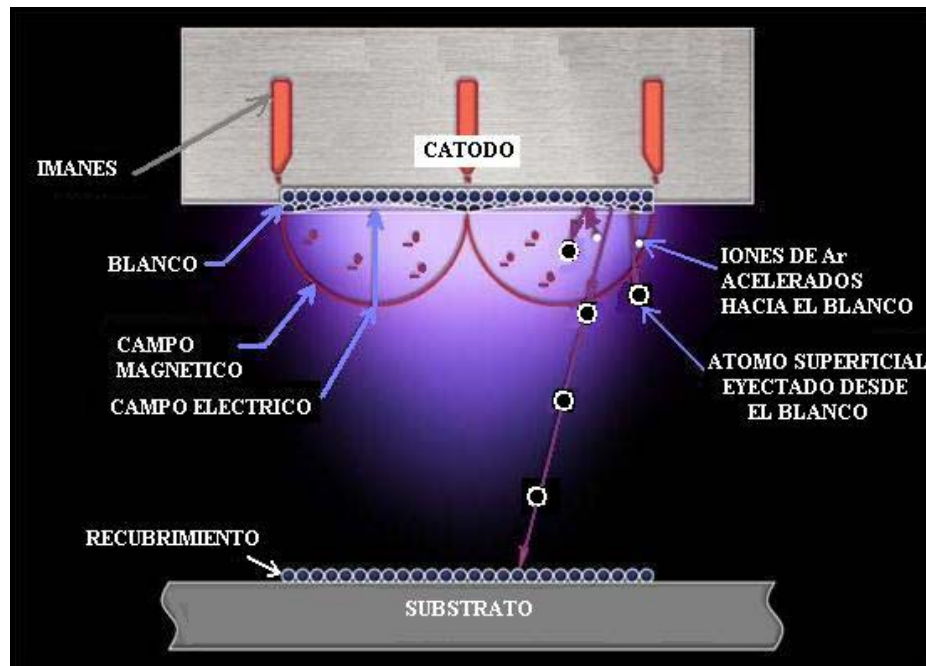


Figura 7. Esquema general del proceso de deposición catódica tipo magnetrón.

Se caracteriza por utilizar campos magnéticos transversales a los campos eléctricos en la superficie del blanco. La aplicación de este campo magnético transversal da lugar a cambios importantes en el proceso básico de sputtering. Los electrones secundarios generados en el blanco no bombardean el sustrato debido a que son

atrapados en trayectorias cicloidales. Así, disminuye la temperatura del sustrato y disminuye el daño por radiación. Este hecho permite recubrir sustratos que no resistan temperaturas altas y superficies sensibles. Además, en esta técnica, las velocidades de deposición son más altas que en el sputtering tradicional, pudiendo utilizarse combinada con sputtering reactivo.

Técnicas de deposición asistida por bombardeo iónico, IBAD

La técnica de deposición asistida por bombardeo iónico se utiliza cada vez más en el campo de las películas delgadas para intentar resolver problemas de adhesión, tensiones en capas internas o para generar propiedades especiales en la superficie de los sustratos. Esto se consigue porque los átomos que llegan al sustrato tienen mayor energía.

El proceso de IBAD es una combinación de dos procesos físicos en alto vacío: la implantación iónica y la deposición física de vapor. En ella iones de alta energía se aceleran mediante un campo eléctrico y se intercalan en la red del sustrato. El bombardeo iónico da como resultado una microaleación o mezcla de los átomos del sustrato con los del recubrimiento, alterándose substancialmente las propiedades del área bombardeada. Esta mezcla de átomos hace desaparecer la intercara abrupta y mejora la adhesión.

Los recubrimientos obtenidos por IBAD poseen una gran adhesión, alta densidad, menos tensiones, y presenta una combinación de propiedades de los materiales obtenidos por sputtering y por ionización del material [42]. Esta técnica también es una herramienta muy útil para generar modificaciones especiales en superficies.

En la actualidad, se está utilizando tanto para el recubrimiento de herramientas de corte, como para solucionar problemas relacionados con la industria óptica y electrónica. Los recubrimientos de carbón tipo diamante, TiN y TiC son un ejemplo de los obtenidos mediante esta técnica [43].

La principal ventaja de IBAD es la mejora en la adherencia con respecto a los procesos de evaporación o sputtering. El bombardeo iónico del sustrato dispersa el material haciendo que la superficie no sea homogénea y aumentando por tanto la unión mecánica. También aumenta la temperatura de la superficie del sustrato sin

incrementar apenas la temperatura global. Este aumento mejora la difusión y las reacciones químicas en la interfase, lo que conduce a una mayor adhesión. La morfología del recubrimiento que está siendo depositado también se ve modificado debido a que la mezcla es más homogénea y la concentración de defectos, menor.

2.3.1.2. Métodos de obtención por reacción con la atmósfera

La característica fundamental, común a todos ellos, es que los gases se hacen reaccionar con la superficie del material para que en éste se forme un recubrimiento. Uno de los componentes del recubrimiento ya está presente en la superficie del material que se va a cubrir. Por ejemplo, la reacción del Si y Al con agentes oxidantes (O_2 , O_3 , etc.) para dar SiO_2 y Al_2O_3 respectivamente o Si con N_2 o NH_3 para obtener Si_3N_4 [44-46].

Dentro de estos métodos, existe uno conocido como técnica de modificación superficial. Esta incluye tratamientos con plasmas, llama, fotones, haces de electrones, haces iónicos, rayos X o rayos gamma, siendo la primera de ellas la más versátil.

Para obtener las propiedades requeridas para las diferentes aplicaciones, se usan distintos gases como argón, oxígeno, nitrógeno, flúor, dióxido de carbono y agua.

2.3.2. METODOS DE OBTENCION POR VIA HUMEDA

En ellos, el material con el cual se va a formar el recubrimiento va disperso en un medio líquido. Los medios más utilizados suelen ser agua y alcohol ya que no se necesitan temperaturas elevadas para evaporarlos. El material se aplica normalmente en forma de barbotina o como un sol, que posteriormente se convertirá en gel.

Entre los métodos de obtención por vía húmeda más habituales tenemos:

- Recubrimiento por inmersión
- Recubrimiento por deposición electroforética, EPD (*electrophoretic deposition*)
- Recubrimiento por deposición electrolítica, ELD (*electrophoretic deposition*)
- Recubrimiento por pulverización

- Recubrimiento por giro
- Recubrimiento por fluido
- Recubrimiento por rodillo
- Serigrafía

2.3.2.1. Recubrimiento por inmersión

Es un proceso para recubrir sustratos de forma sencilla, rápida y eficaz. Es ampliamente utilizada en la obtención de recubrimientos porosos y cuando la apariencia del producto final no es excesivamente importante. Dos factores importantes a tener en cuenta son el tamaño y forma del sustrato. Este se sumerge en un tanque lleno del material con el cual se va a recubrir, se retira, se drena el exceso y se deja secar. En el caso de que quedara algún hueco al descubierto, se podría retocar con la barbotina.

La textura de la superficie del sustrato depende de muchos factores:

- Densidad, viscosidad y tixotropía de la barbotina
- Tamaño de partícula del material
- Porosidad y temperatura del sustrato
- Tiempo de inmersión
- Aditivos de la barbotina

Aunque debido a su sencillez es un proceso fácil de automatizar, también presenta desventajas como que el espesor del recubrimiento varíe desde la superficie al fondo de la pieza (efecto cuña). Además, para conseguir el espesor adecuado, se necesitan sucesivas impregnaciones, lo que incrementa el coste. También puede ocurrir que el reflujó de gases sobre el sustrato arranque parte del recubrimiento y que exista peligro de incendio si el disolvente es inflamable.

Esta técnica debido a su sencillez permite obtener una gran cantidad de recubrimientos [47,48] aunque después, al calcinar, la temperatura debe ser compatible con el sustrato.

Recubrimiento por inmersión-centrifugado

Un contenedor centrífugo es, en la actualidad, un tanque de inmersión modificado, con lo cual se puede decir que este método es sólo una modificación de la anterior. Después de que la pieza haya sido introducida en una cesta interior, el tanque y la cesta se cargan con la barbotina suficiente para cubrir la pieza y después se vacía el tanque. Entonces la cesta se pone a girar a gran velocidad para eliminar el exceso de barbotina debido a la fuerza centrífuga. El exceso de barbotina se recoge en un colector situado en la parte inferior del tanque, para ser reciclado. El espesor del recubrimiento se controla mediante la viscosidad de la barbotina, su contenido en sólidos y la velocidad de rotación.

2.3.2.2. Recubrimiento por deposición electroforética, EPD

El fenómeno de la electroforesis es conocido desde el siglo XIX pero su aplicación en cerámica comenzó aproximadamente hace 40 años. La técnica de EPD es un proceso en dos etapas. En la primera, las partículas cargadas suspendidas en un medio líquido migran hacia un electrodo por la presencia de un campo eléctrico. En una segunda etapa, las partículas se depositan formando un recubrimiento relativamente denso y homogéneo. Posteriormente se requiere un tratamiento térmico para alcanzar el grado de densificación adecuado. Una de sus ventajas es que puede depositar gran cantidad de materiales, tanto en recubrimientos simples como complejos. Existen varios artículos de revisión muy completos sobre esta técnica [49-51].

2.3.2.3. Recubrimiento por deposición electrolítica, ELD

La deposición electrolítica es relativamente nueva en el procesamiento cerámico y produce recubrimientos cerámicos a partir de las disoluciones de sales metálicas. En el método de deposición electrolítica catódica, se generan grupos OH que incrementan el pH en el electrodo y a consecuencia de esto las partículas coagulan para formar depósitos en el cátodo. Se utiliza para obtener recubrimientos con aplicaciones

biomédicas, de alta temperatura o en celdas de combustible [49]. Therese y Kamath han publicado una revisión de los avances de esta técnica antes del 2000 [52].

2.3.2.4. Recubrimiento por pulverización

La pulverización es un proceso por el cual una barbotina del material que va a ser depositado se descompone en una nube de finas partículas que son transferidas al sustrato mediante fuerzas neumáticas, mecánicas o eléctricas [7]. Este proceso necesita una pistola, un alimentador, un agente impulsor y una cabina que mantenga una presión negativa.

Los recubrimientos que se obtienen pueden ser de diferentes espesores y de porosidad variable.

La gran ventaja que presenta es que puede recubrir uniformemente sustratos de muchas formas y tamaños.

Este método se presta muy bien al montaje de sistemas automatizados para fabricar grandes volúmenes de piezas. Mediante una cinta transportadora, las piezas pasan a un túnel precalentado y posteriormente, el material es aplicado desde una batería de pistolas de pulverización colocadas en diferentes ángulos. La recuperación del material sobrante es una parte esencial de los sistemas automatizados.

La calidad del recubrimiento pulverizado y posteriormente calcinado va a depender de varios factores:

- Densidad, viscosidad y tixotropía de la barbotina
- El tamaño de partícula del material para recubrir
- Presión y velocidad del flujo de aire
- Apertura del pulverizador
- Porosidad y temperatura del sustrato
- Número y posición de las pistolas de pulverización

Pulverización electrostática

La pulverización electrostática es utilizada para sustratos conductores y mejora la calidad y la uniformidad del recubrimiento [53]. En este sistema, la barbotina se rompe en gotitas ya sea por atomización con aire o mediante una fuerza centrífuga, desde una superficie rotatoria. Las gotas, que adquieren una carga negativa, son dispersadas como una neblina y son conducidas hacia el sustrato siguiendo las líneas de fuerza. Así, el material alcanza la superficie inferior de la pieza y puede cubrir todos sus lados, con lo que se consigue una nube homogénea alrededor de la pieza.

2.3.2.5. Recubrimiento por giro

En el proceso de recubrimiento por giro, el sustrato gira sobre un eje que tiene que estar perpendicular al área que se va a recubrir.

Este proceso se desarrolló mucho en un principio para la obtención de recubrimientos vidriados en el campo de la microelectrónica y en sustratos con simetría esférica, como lentes ópticas o lentes de visión. Consta de tres etapas fundamentales:

1. Deposición de la barbotina (o del sol) en el sustrato.
2. El sustrato se acelera hasta la velocidad de rotación deseada.
3. El sustrato gira a velocidad constante y se evapora el disolvente.

Un esquema del proceso se muestra en la figura 8:

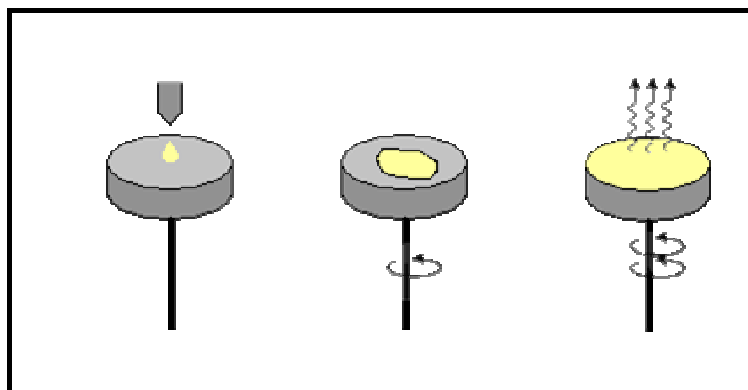


Figura 8. Etapas del proceso de recubrimiento por giro

En la industria del vidrio oftalmológico se ha desarrollado este procedimiento de una forma totalmente automatizada y en habitaciones extremadamente limpias. El espesor del recubrimiento varía entre unos cientos de nanómetros hasta las 10 micras, e incluso se consiguen espesores de recubrimientos muy homogéneos con substratos que no son planos. Sin embargo, hay que controlar muy bien los parámetros reológicos para que la calidad del recubrimiento sea buena.

Existen tecnologías que dependen enormemente de la alta calidad de los recubrimientos obtenidos. Mediante esta técnica se obtienen recubrimientos fotoresistores, capas aislantes o semiconductoras para la fabricación de microcircuitos, recubrimientos para discos compactos (DVD, CD-ROM) y recubrimientos antireflexión para pantallas planas [54,55].

2.3.2.6. Recubrimiento por fluido

En este proceso, el substrato que va a ser recubierto está suspendido e inclinado y el líquido se vierte sobre él. El exceso de material se deja gotear y se recoge para reutilizar (figura 9).

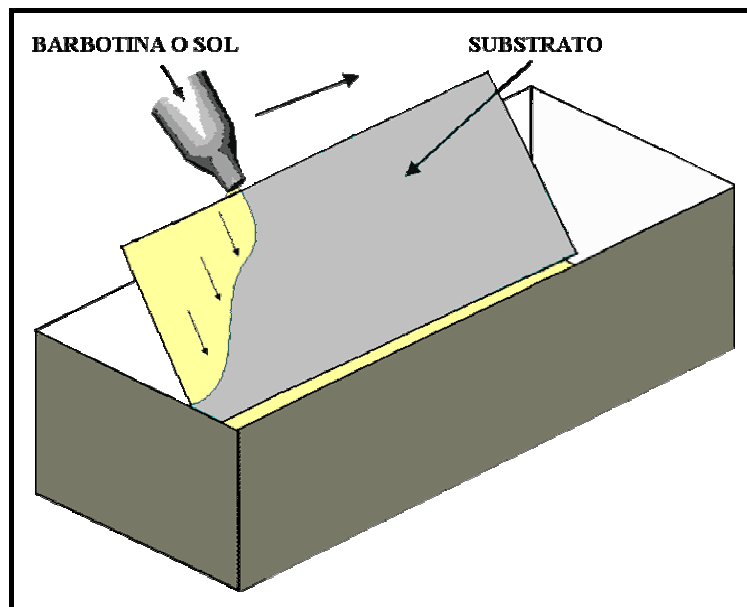


Figura 9. Proceso de recubrimiento por fluido

El espesor del recubrimiento dependerá del ángulo de inclinación, de la viscosidad del medio líquido y de la velocidad de evaporación del disolvente. La principal variable a controlar es la viscosidad del líquido.

Este procedimiento se utiliza para sustratos grandes o para sustratos poco comunes que no se pueden recubrir por inmersión [56]. Los recubrimientos mejoran su apariencia haciendo girar el sustrato durante el goteo. Ventajas de este proceso son que no se necesitan sucesivas impregnaciones, bajo coste y escaso mantenimiento y mano de obra.

2.3.2.7. Recubrimiento por rodillo

Este proceso consiste en aplicar un recubrimiento a un sustrato plano haciéndolo pasar entre dos rodillos. La barbotina se dosifica, mediante uno o más rodillos auxiliares, sobre el rodillo aplicador, el cual gira a lo largo del sustrato plano que es transportado por una cinta. Este procedimiento puede ser de dos tipos: directo o inverso, según si el rodillo aplicador gire en la misma dirección que el desplazamiento del sustrato o en dirección contraria [57].

Un esquema de este último puede verse en la figura 10.

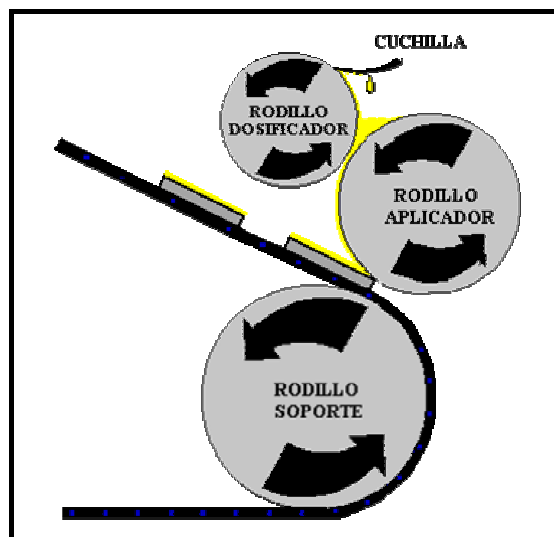


Figura 10. Proceso de recubrimiento por rodillo

2.3.2.8. Serigrafía

Se utiliza, sobre todo, en substratos empleados en el sector de la electrónica que sólo necesitan recubrir determinadas zonas, aunque también se utiliza con fines decorativos sobre tejas y baldosas. Se basa en dispersar el polvo muy fino en un medio líquido para formar una pasta, que se presiona con una escobilla de goma contra una pantalla. Este es el componente más importante en el proceso de serigrafía y consiste en un armazón y en una malla muy fina estirada y sujeta al armazón. La malla antiguamente estaba hecha de seda por eso a menudo a esta técnica se le denomina también silk screen printing. Hoy en día esta hecha de poliéster o metal. El patrón va pegado a la malla y es el que lleva el dibujo que irá sobre el substrato. Las zonas del patrón que están agujereadas son las que irán recubiertas en el substrato. En la figura 11 aparece un esquema de este proceso.

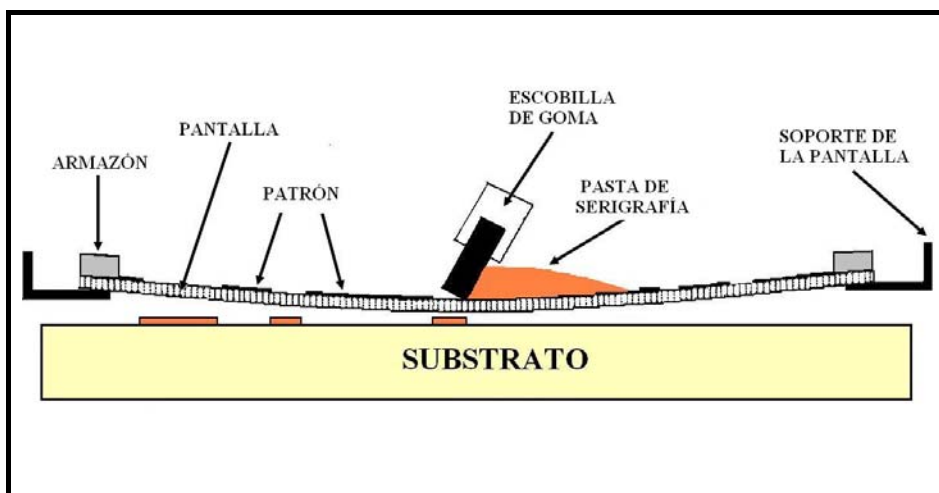


Figura 11. Esquema del proceso de recubrimiento por serigrafía

2.3.3. METODOS DE OBTENCION POR VIA SECA

Los métodos de aplicación en fase sólida (también llamadas técnicas en seco) reciben este nombre porque el polvo se aplica en estado sólido y no requiere la preparación previa de una barbotina. Algunos de ellos, al igual que pasaba con los de aplicación en vía húmeda, necesitan una calcinación posterior para que el material quede bien adherido y forme un recubrimiento continuo.

Entre los métodos de obtención por vía seca más habituales nos encontramos con:

- Deposición electrostática de polvo
- Rociado térmico (Thermal Spraying)

2.3.3.1. Deposición electrostática de polvo

Es uno de los procesos de aplicación en seco más utilizados y se ha desarrollado en gran medida para la aplicación de todo tipo de fritas a substratos conductores.

Consiste en cargar las partículas mediante un voltaje elevado y pulverizarlas hacia la superficie del sustrato para formar el recubrimiento. En un principio fue desarrollada para pinturas orgánicas ya que las partículas cargadas requieren una elevada resistencia y una baja densidad, cualidades ambas que cumplen mejor que las partículas cerámicas. Por esto, mientras que las partículas orgánicas cargadas serán atraídas hacia el sustrato y se adherirán a él sin pérdida de carga, las cerámicas se depositan en el sustrato y pierden su carga, por lo que se caerán. Para resolver este problema, las cerámicas que van a ser cargadas para ser utilizadas como recubrimientos, tienen que ser primero encapsuladas en un compuesto orgánico que pueda proporcionarle propiedades eléctricas [7].

Después de moler el material por debajo de las 30 μm , el polvo se seca y se inyecta con el 0,5% de encapsulante como máximo. Este material encapsulado se suspende en aire comprimido limpio dentro de un contenedor de lecho fluido [58]. El material fluidificado es pulverizado mediante aire a gran velocidad a través de un venturi y es propulsado a través de tubos de alimentación hasta unos cañones especiales de polvo electrostático para aplicaciones de baja presión. Las partículas salen del cañón como una nube difusa y son propulsadas hacia el sustrato con un potencial de hasta 100kV, lo que causa que busquen y se adhieran al sustrato. El recubrimiento depositado es frágil comparado con los obtenidos mediante otras técnicas de aplicación, por lo que transferir la pieza al horno de cocción es difícil.

2.3.3.2. Rociado térmico (Thermal Spraying)

El rociado térmico (también llamado proyección o pulverización térmica) es una de las técnicas utilizada más a menudo y con más éxito para obtener recubrimientos. Cualquier material puede ser depositado, siempre y cuando, su temperatura de fusión esté al menos 300K por debajo de su temperatura de vaporización o descomposición [59]. Esta técnica permite además obtener recubrimientos sobre una gran cantidad de sustratos.

La fuente de calor acelera y calienta el material cuando está separado aún del sustrato y se depositará sobre él en estado fundido o semifundido. La superficie del sustrato puede ser mantenida por debajo de 150°C, enfriándola con un chorro de aire durante la pulverización o bien manteniendo la temperatura baja con un gas líquido (enfriamiento criogénico) o con chorros de nieve carbónica.

Las partículas que están siendo rociadas interfieren química y físicamente en cierta forma con el ambiente, con lo que pulverizar en aire incrementa drásticamente la oxidación al aumentar la temperatura. Aunque esto pueda ser evitado utilizando vacío o una atmósfera controlada, el coste se eleva en una relación de 3 a 10 comparado con la pulverización en aire.

Las partículas aceleradas en estado fundido o semifundido golpean la superficie del sustrato, se extienden sobre ella y forman laminitas delgadas que se adaptan y se adhieren a las irregularidades de la superficie, previamente preparada, y unas a otras [60]. Después del impacto, estas plaquitas se enfrían muy rápidamente (generalmente en unas decenas de microsegundos) con lo que las siguientes partículas que se depositen afectarán algo a las plaquitas ya solidificadas. De esta forma, el recubrimiento formado tendrá una estructura lamelar (Figura 2) y la capa depositada tendrá generalmente unas propiedades y una química diferente a la que tiene el mismo material en bloque.

Un esquema general del proceso se muestra en la siguiente figura:

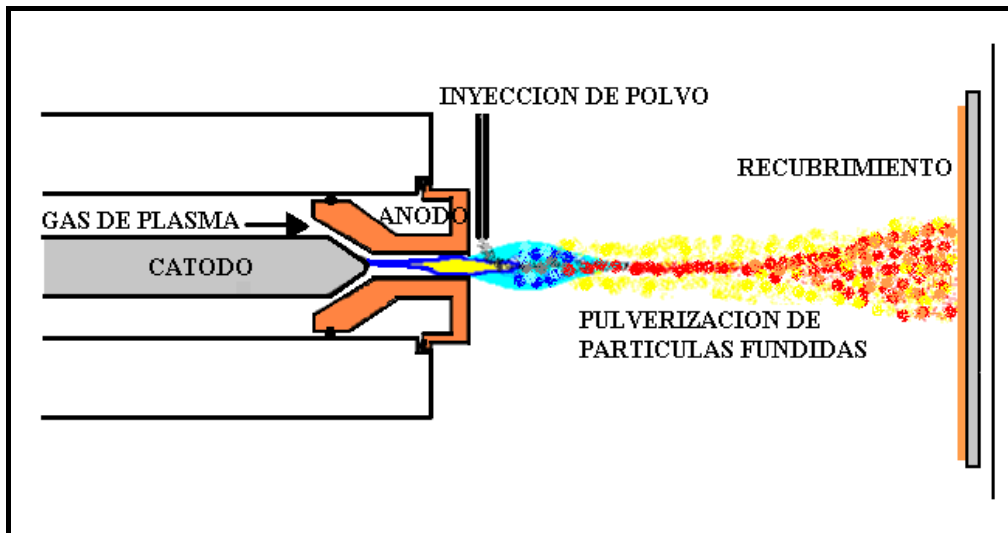


Figura 12. Esquema del proceso de deposición por pulverización de partículas fundidas

Las propiedades de los recubrimientos dependerán, principalmente, de la temperatura y, en menor medida, de la velocidad de las partículas (y por lo tanto de la fuente utilizada para acelerarlas y calentarlas). Otros factores que van a afectar a las propiedades son la preparación y la naturaleza del sustrato; el precalentamiento, calentamiento o enfriamiento del sustrato y del recubrimiento durante y después de la pulverización. Los problemas derivados de estos calentamientos y enfriamientos son, evidentemente, más problemáticos en las cerámicas debido a sus bajas conductividades térmicas.

Los sustratos, en los cuales son aplicados estos recubrimientos, incluyen metales, cerámicas, vidrio, muchos plásticos, composites y madera y su preparación en esta técnica es necesaria y comprende dos pasos:

1. Limpieza de la superficie para eliminar la contaminación
2. Proporcionar a la superficie pequeñas irregularidades para mejorar la adhesión del recubrimiento y proveerla de una mayor área superficial efectiva.

El sustrato debe de ser rociado poco después de esta preparación (alrededor de los 30 minutos).

Existen muchas variantes dentro del proceso de rociado térmico entre las que se incluyen:

- ❑ Rociado térmico por arco eléctrico
- ❑ Rociado térmico por llama (polvo, alambre)
- ❑ Rociado térmico por plasma (atmosférico, vacío, inducción)
- ❑ Rociado térmico de alta velocidad, HVOF (*high velocity oxy-fuel spraying*)
- ❑ Rociado térmico por arma de detonación

De todas ellas las más utilizadas para las cerámicas son las tres últimas.

Los recubrimientos generados por proyección térmica generalmente no son muy lisos y son bastante porosos y sus aplicaciones están limitadas por estas características. La porosidad puede ser mejorada con la proyección en vacío.

Entre las diferentes aplicaciones de esta técnica se encuentran:

- Protección contra diferentes mecanismos de desgaste: abrasión, adhesión o erosión
- Protección ante los siguientes tipos de corrosión: oxidación, corrosión por gases calientes, atmosférica y corrosión por inmersión
- Aislamiento térmico
- Reparación de piezas con desgastes o defectos localizados
- Superficies que deban reunir cualidades especiales:
 - Aumento de la superficie específica
 - Recubrimientos con superficie activa o inerte
 - Aislamiento o conducción eléctrica
 - Capas autolubrificantes
 - Superficies con propiedades catalíticas
 - Barreras de difusión
 - Recubrimientos para absorción o reflexión luminosa
 - Recubrimientos decorativos
- Aplicaciones especiales:
 - Fijación de sondas
 - Fabricación de sensores

2.4. APLICACIONES

2.4.1. BARRERAS TERMICAS

Las recubrimientos utilizados como barreras térmicas, TBC's (*thermal barrier coatings*), no sólo limitan la transferencia de calor a través del recubrimiento, sino que protegen a los componentes del motor de la oxidación y de la corrosión. Un único recubrimiento no puede cumplir todas estas funciones, por lo tanto, es necesario utilizar un sistema más complejo. Las investigaciones de los últimos 20 años han conducido al desarrollo de un sistema consistente en tres capas [61] para lograr una mayor efectividad.

La primera capa, la más interior, es metálica y recibe el nombre de capa de enlace o unión y su función es proteger al material base contra la oxidación y la corrosión. Además, debe estar relativamente libre de tensiones y permanecer bien adherida al sustrato para evitar el fallo prematuro del sistema. También debe proporcionar una buena adhesión a la capa cerámica, más externa, que hace de aislamiento térmico. Para ello, se crece mediante un procesamiento térmico una capa muy fina de óxido de aluminio [62].

La capa más interna normalmente es MCrAlY (donde M es Ni o Co) y se obtiene normalmente por proyección de plasma de baja presión o por deposición física de vapor por haz de electrones [63].

La capa más externa debe tener una baja conductividad térmica para maximizar la caída térmica a través del recubrimiento. Es preferible que esta capa tenga un coeficiente de expansión térmica diferente al del componente sobre el cual es aplicado. Para esto se suele utilizar una capa porosa y de microestructura columnar de YSZ. Esta capa es aplicada utilizando las técnicas de deposición física de vapor por haz de electrones y pulverización por plasma [64,65].

En la figura 13 aparece la sección transversal de una berrera térmica, en donde se muestran las distintas partes del recubrimiento y la caída de temperatura a través del mismo.

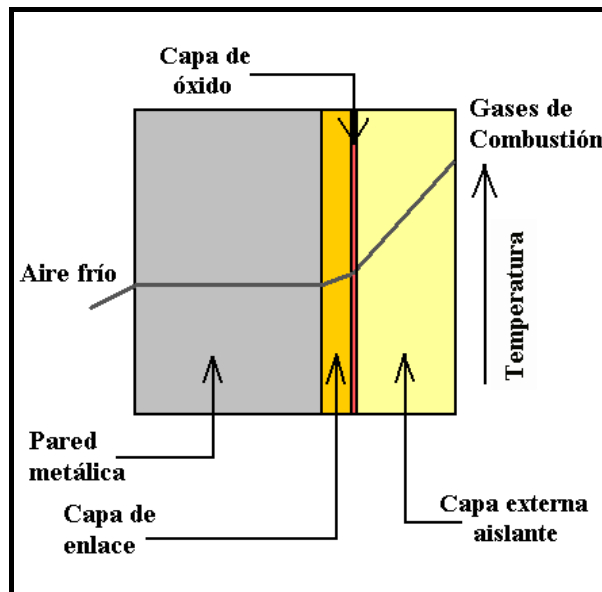


Figura 13. Esquema de las distintas partes de un recubrimiento usado como barrera térmica

Los componentes metálicos utilizados en las turbinas de gas son normalmente superaleaciones que funden a temperaturas entre 1200 y 1315°C. Los gases de combustión que fluyen a través de estos motores están a temperaturas de ~1350°C o mayores. Para que estos motores funcionen sin fundir, se utilizan grandes cantidades de aire comprimido para enfriar los componentes del motor y de esta forma prevenir la fusión, la fatiga térmica y otras posibles formas de fallo. Sin embargo, el enfriar los componentes de esta forma, implica una disminución en el rendimiento del motor y un aumento en el gasto de combustible. Por esto, utilizando TBC's, se disminuye la cantidad de aire utilizado y la temperatura de los componentes metálicos con lo que disminuye el gasto de combustible y aumenta la vida en servicio de los componentes del motor.

En la siguiente figura, se observa un aspa recubierta por EB-PVD de una turbina de gas (A) y la cabeza de un pistón de un motor diesel (B).

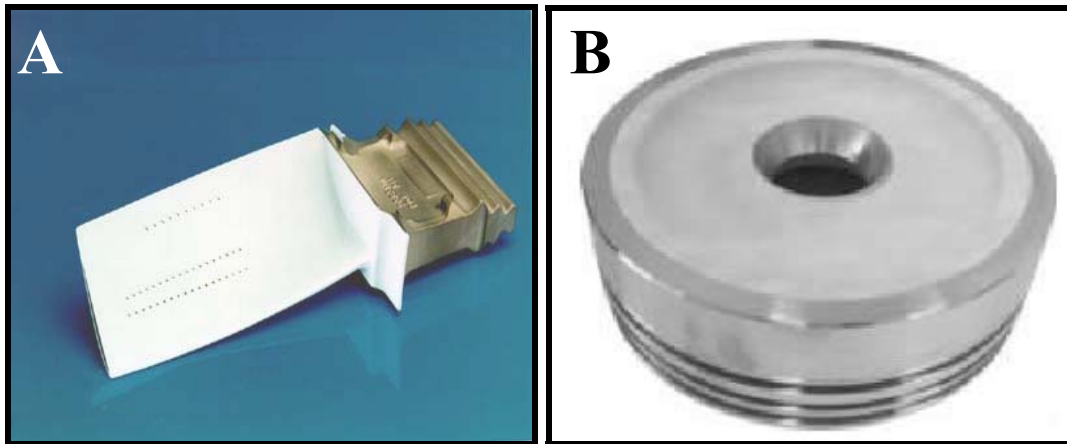


Figura 14. Ejemplos de recubrimientos utilizados como barreras térmicas.

2.4.2. RECUBRIMIENTOS PARA CATALISIS

La Ley del Aire Limpio, promulgada en 1970 por la EPA (*Environmental Protection Agency*) [66], creó un nuevo y amplio mercado para los convertidores catalíticos. La regulación de emisiones, tanto en fuentes móviles como en procesos industriales en grandes instalaciones, exige que estos sistemas catalíticos precisen un gran número de requisitos que un solo material no puede abarcar. Por esta razón, los sistemas catalíticos están formados por varios componentes; un soporte que proporciona la resistencia mecánica adecuada y un recubrimiento estable con una superficie específica elevada (figura 15), necesaria porque sobre él van soportados los metales catalíticamente activos [67].

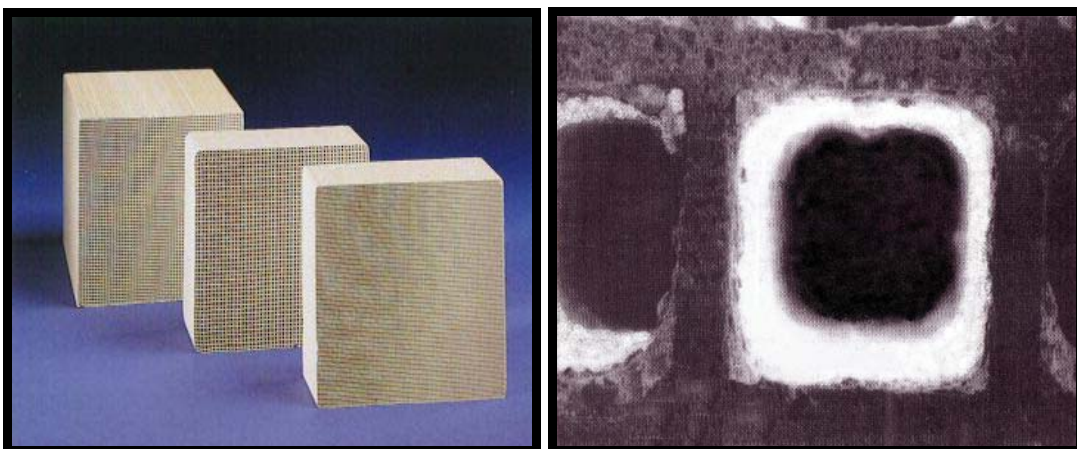


Figura 15. Monolito cerámico de cordierita (izquierda) y fotografía hecha por SEM de un recubrimiento de alúmina sobre las paredes del mismo.

Los recubrimientos deben mantener su superficie específica a temperaturas elevadas y tener una baja volatilidad. Conviene que los coeficientes de expansión térmica del recubrimiento y del monolito no sean muy diferentes y el recubrimiento debe ser compatible químicamente con él.

Existen varios métodos para obtener estos recubrimientos cerámicos. Los más utilizados son impregnación con barbotinas y el método sol-gel. A menudo requieren el uso de varias etapas y exigen un control cuidadoso de variables como el contenido en sólidos de la barbotina, la viscosidad, pH o tamaño de partícula [68-70]. Los recubrimientos así obtenidos generalmente no son homogéneos y pueden aparecer problemas de sobrepresión al taponarse los canales del monolito.

Entre los materiales cerámicos utilizados como recubrimientos en catálisis destacan las γ -alúminas, debido a su elevada superficie específica; el mayor problema que tienen estos materiales es que pierden superficie a temperaturas elevadas debido al cambio de fase a la forma α [71]. Para evitar esto, son estabilizadas con iones alcalino-térreos u otros como La^{+4} , Th^{+4} o Zr^{+4} [72] Otros materiales utilizados son:

- Circona estabilizadas con itria, magnesio o lantano [68]
- SiC [73]
- Perovskitas como SrZrO_3 o LaAlO_3 [1]

2.4.3. RECUBRIMIENTOS PARA USOS ELECTRICOS Y EN ELECTRONICA

La electrónica es el sector que más factura hoy en día dentro del campo de las cerámicas avanzadas, y por lo tanto es un gran impulsor de la tecnología de los recubrimientos cerámicos. Dentro de las diferentes aplicaciones en este campo están los aislantes eléctricos (propiedad en general inherente a las cerámicas), recubrimientos conductores y semiconductores. Otros recubrimientos aprovechan propiedades como la piezoelectricidad, ferroelectricidad o superconductividad. Estas dos últimas son de gran importancia en la actualidad.

2.4.3.1. Recubrimientos ferroeléctricos

Existe un gran número de aplicaciones para los materiales cerámicos ferroeléctricos no recubiertos, pero hay una tendencia cada vez mayor a utilizar películas ferroeléctricas, tanto delgadas como gruesas. Aparte de las ventajas obvias, como el pequeño tamaño, menor peso y una mejor adaptación a la tecnología de los circuitos integrados, las películas ferroeléctricas ofrecen ventajas adicionales como [74]:

- 1) Menor voltaje de operación
- 2) Mayor velocidad en el proceso
- 3) Facilidad para fabricar estructuras únicas a nivel microscópico

No tan obvio es el hecho de que muchos materiales que son difíciles de fabricar como piezas densas son relativamente fáciles de producir como películas. Además, las temperaturas de sinterización de los recubrimientos son normalmente mucho menores que las de los materiales sin recubrir, y éste es un factor que muy a menudo es decisivo en el diseño y la aplicación [75].

El desarrollo de los materiales ferroeléctricos ha sido, por lo tanto, una cuestión de forma (materiales sin recubrir frente a materiales recubiertos) más que de composición. La mayoría de las composiciones que se utilizan hoy en día para fabricar recubrimientos han tenido sus comienzos en los materiales masivos. Algunos de estos materiales incluyen BaTiO₃, titanato de estroncio y bario, PZT (*lead zirconate titanate*) y sus derivados, PLZT(La), PNZT(Nb), PSZT(Sn), PBZT(Ba), PT (*lead titanate*), titanato de bismuto, PMN (*lead magnesium niobate*), niobato de litio, niobato de estroncio y bario, niobato de potasio y tantalato de estroncio y bario.

Las películas delgadas ferroeléctricas de composiciones basadas en titanato de plomo son materiales muy estudiados por su aplicación en una gran variedad de dispositivos, tales como memorias ferroeléctricas, sensores piroeléctricos de IR y sistemas electromecánicos. Estas láminas hay que obtenerlas con orientaciones cristalinas controladas porque los materiales ferroeléctricos tienen un eje polar y sus propiedades eléctricas dependerán de la orientación de sus granos constituyentes. Asimismo, estas propiedades también dependen del espesor, que oscila entre ~0,1 µm, las más finas, y de 22 µm, las más gruesas.

Entre las aplicaciones con más futuro nos encontramos con el desarrollo de películas ferroeléctricas para memorias de acceso aleatorio no volátiles, FERAM (Ferroelectric Random Access Memory), tarjetas inteligentes y códigos de identificación por radiofrecuencia.

El crecimiento de láminas delgadas, tanto orientadas como no, se ha llevado a cabo por los métodos habituales, aunque los materiales y las técnicas se han vuelto mucho más sofisticadas. Existen buenas revisiones del estado del arte de estas técnicas [75-78].

En la siguiente tabla aparecen los métodos que se utilizan en la actualidad para producir recubrimientos ferroeléctricos [74].

<i>Técnicas de obtención de recubrimientos ferroeléctricos</i>
<p>Deposición física de vapor</p> <p>Sputtering (RF, magnetrón, dc, haz de iones)</p> <p>Evaporación (haz de electrones, epitaxia por haces moleculares)</p> <p>Ablación láser</p>
<p>Deposición química de vapor</p> <p>MOCVD</p> <p>PECVD</p> <p>LPCVD</p>
<p>Deposición a partir de una disolución</p> <p>Sol-gel</p> <p>MOD (descomposición metaloorgánica)</p>

Tabla 3. Métodos de obtención más utilizados para la fabricación de recubrimientos ferroeléctricos

Algunos de los sustratos que han sido utilizados con más éxito para depositar recubrimientos incluyen silicio, zafiro, magnesia, titanato de estroncio, niobato de litio, sílice fundida y zirconio.

2.4.3.2. Recubrimientos superconductores

La superconductividad es un fenómeno que consiste en poseer una resistencia cero al paso de la corriente y que presenta un material cuando se le enfría por debajo de

una temperatura crítica, que dependerá de la naturaleza y estructura del mismo. Otra característica que poseen los superconductores es que pueden expulsar los campos magnéticos de su interior dando lugar al fenómeno que se conoce como levitación magnética.

Los primeros superconductores fueron metálicos y necesitaban temperaturas bajísimas para manifestarse como tales, por lo que sólo se podían refrigerar con He líquido, muy costoso y difícil de manipular. La búsqueda de mayores temperaturas críticas ha estado ligada al descubrimiento de nuevos materiales. Estos superconductores de alta temperatura, HTS (*High Temperature Superconductors*) son cerámicos y presentan superconductividad cuando son refrigerados a la temperatura del nitrógeno líquido, que es diez veces más barato que el helio. En la tabla 4 aparecen algunos de los materiales más investigados [78].

Tipo de Material	Composición	Tc (K)
<i>Metales</i>	Hg	4.15
	Pb	7.2
	Nb	9.2
<i>Aleaciones</i>	V ₃ Si	17.1
	Nb ₃ Sn	18.0
	Nb ₃ Ge	23.2
<i>Cupratos</i>	YBCO 123: YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	92
	YBCO124: YBa ₂ Cu ₄ O ₈	80
	BSCCO 2212: Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _{8+x}	92
	BSCCO 2223: Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+x}	110
	TBCCO 2212: Tl ₂ Ba ₂ CaCu ₂ O _{8+x}	105
	TBCCO 2223: Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8.5+x}	125
	HBCCO 1212: HgBa ₂ CaCu ₂ O _{5.5+x}	122
HBCCO 1223: HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8.5+x}	135	
<i>Compuestos orgánicos</i>	(BEDT-TTF) ₂ Cu(CNS) ₂	11.1
<i>Fullerenos</i>	K ₃ C ₆₀	19.3
	Rb ₃ C ₆₀	30.0
<i>Boruros</i>	MgB ₂	36.6

Tabla 4. Clasificación de materiales superconductores más utilizados.

En la actualidad se obtienen los materiales superconductores en forma de películas delgadas. En ellas es posible aislar un defecto específico, estudiarlo e incluso en ciertos casos sacarle provecho. En los materiales masivos, en cambio, existen numerosos defectos de todo tipo, susceptibles de influir fuertemente en las propiedades físicas.

Es también en las capas delgadas donde hoy se registran las mayores densidades de corriente (intensidad por sección transversal). Las altas densidades de corriente son un requisito necesario para las aplicaciones que necesitan corrientes importantes o campos magnéticos intensos. Además hacen más útil y fácil el cableado en computadoras y otras aplicaciones.

Otro avance importante son las superredes, que es un apilamiento de capas muy delgadas, de uno o más compuestos, superconductores o no, cuyo espesor y composición se puede variar a voluntad. Esta idea surgió partiendo de la propia estructura de las cerámicas, que es un apilamiento de capas a nivel atómico.

Los métodos para la obtención de películas superconductoras son los habituales. Ma et al [79] obtuvieron recubrimientos de YBCO por CVD mientras que Stadel et al. los obtuvieron por MOCVD [80]. Tsabba et al. prepararon recubrimientos de HBCCO 1223 sobre YSZ mediante la técnica de inmersión, utilizando un gel de nitrato de Ba, Cu y Ca [81]. La técnica de deposición electroforética también ha sido utilizada para la obtención de composites metal/ BSCCO 2212 [82].

Entre las aplicaciones de los recubrimientos superconductores están los dispositivos superconductores de interferencia cuántica, SQUIDs (*Superconducting Quantum Interference Device*) [83], que se emplean en medicina como sensores para realizar magnetocardiogramas o magnetoencefalogramas. También se utilizan en prospecciones geológicas para medir las propiedades de las ondas magnéticas reflejadas en la superficie de la tierra. Otra de las grandes aplicaciones es en el campo de la electrónica. Las películas superconductoras se utilizan para la medida del flujo magnético y además pueden reemplazar en los circuitos a los conductores convencionales, ya que para el mismo tamaño hay menos pérdida de corriente y por lo tanto menos consumo de potencia.

2.4.4. RECUBRIMIENTOS OPTICOS

El sector de los recubrimientos ópticos es uno de los más importantes dentro de la industria óptica, que engloba mercados como el de la medicina, el transporte, la electrónica o el de las telecomunicaciones. Las aplicaciones más habituales son en lentes, filtros y espejos.

Un recubrimiento óptico tiene como finalidad modificar las propiedades de reflexión o transmisión en la superficie de un sustrato. Suelen ser muy finos (del orden de angstroms) y pueden ser de una capa o estar formados por varias, para adquirir la reflexión/transmisión deseada. Las técnicas utilizadas para obtener estas películas utilizan el alto vacío y entre las más habituales se encuentran la deposición física y química de vapor [84,85]. Independientemente del método empleado, el factor más importante a controlar es el espesor de la capa.

Las películas ópticas suelen dividirse en tres grandes grupos:

- Películas anti-reflexión: se usan para maximizar la cantidad de luz transmitida.
- Películas de alta reflexión: utilizadas para maximizar la cantidad de luz reflejada.
- Películas para divisores de haz: existen de varios tipos y su función es dividir el haz de luz incidente en dos. Las que se utilizan para filtros dicróicos dividen el haz en dos regiones de longitudes de onda, una transmitida y otra reflejada.

En la siguiente figura vemos un ejemplo de películas ópticas sobre espejos.



Figura 16. Ejemplos de recubrimientos utilizados en el sector óptico

Existen varios materiales cerámicos que se utilizan como películas ópticas. Uno de los más utilizados como recubrimiento antireflexión es el MgF_2 [86], que se suele utilizar en una sola capa. También se han preparado recubrimientos compuestos de este material [87]. El SiC se suele utilizar para regiones del espectro con $\lambda < 100\text{nm}$ [88]. Otros recubrimientos que se están desarrollando en la actualidad son los de diamante por sus altas reflectividades [89].

2.4.5. RECUBRIMIENTOS BIOCERAMICOS

Las biocerámicas se definen como cerámicas avanzadas con aplicaciones en el campo de la medicina y que tienen que cumplir el requisito fundamental de ser biocompatibles. Otras características que se les exige a estos materiales según las aplicaciones a las que se destinan son: ser bioinertes, bioactivos y biorreabsorbibles. Estos materiales se utilizan para reemplazar y reparar partes dañadas del cuerpo como huesos y dientes.

Uno de los principales avances de los últimos años en este campo son los recubrimientos de hidroxiapatito (HA) en metales, aunque también se pueden utilizar de otros fosfatos cálcicos. Los recubrimientos se obtienen por deposición electroquímica, la deposición catódica, el láser pulsado o el sol-gel entre otras [90-92]. Sin embargo, la técnica que se utiliza habitualmente es la de rociado térmico por plasma, porque es la única aceptada a nivel clínico por la FDA (*Food and Drug Administration*) [93]. Sin embargo presenta desventajas, como la aparición de fases secundarias solubles o que produce superficies poco porosas o con grietas.

El HA se usa como recubrimiento en distintas partes de las prótesis de cadera (figura 17) para mejorar la unión implante-hueso y la osteointegración.

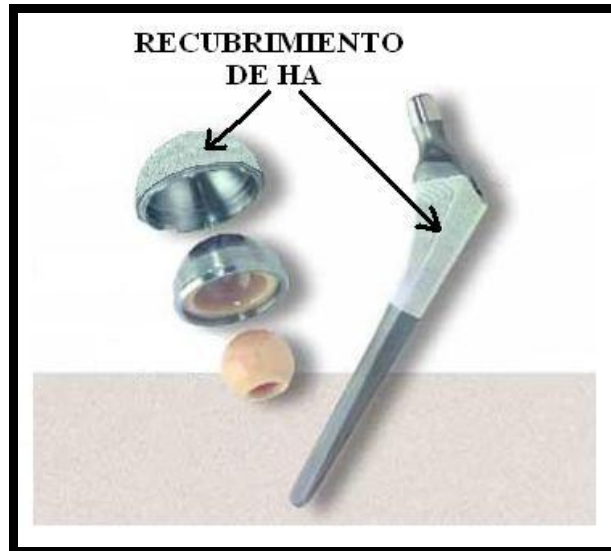


Figura 17. Recubrimiento de hidroxapatita sobre un vástago y un acetábulo utilizados en implantes de cadera.

Por esta misma razón se usa en implantes dentales (Figura 18). La parte superior del tornillo que aparece en la figura está recubierto de TiN y mejora la visibilidad de la interfase implante/tejido. El tornillo tiene un recubrimiento de HA de elevada superficie específica que permite una integración en el hueso, más rápida y mejor.



Figura 18. Recubrimiento de TiN en un tornillo para implante dental.

Un material recientemente investigado para aplicaciones biomédicas es el carbono tipo diamante [94].

2.4.6. RECUBRIMIENTOS DUROS. RECUBRIMIENTOS ANTI-DESGASTE/FRICCIÓN

La mayor parte del desarrollo inicial en la tecnología de los recubrimientos se debe a la búsqueda de materiales cada vez más duros. La relación entre la dureza y la

resistencia al desgaste focalizó las investigaciones en la obtención de recubrimientos cerámicos. Estudios más exhaustivos de los mecanismos de desgaste han generado el desarrollo de capas que posean buen comportamiento tribológico, abandonando la línea inicial de consecución de elevadas durezas. La obtención de propiedades combinadas como dureza, coeficiente de fricción y tenacidad son la base de las investigaciones que en este sector realiza la ingeniería de superficies.

El desgaste y la fricción son los responsables de muchos problemas y pérdidas en las industrias modernas. El desgaste es la pérdida de material por parte de un componente como consecuencia de una acción mecánica. Los mecanismos de desgaste más habituales son el abrasivo, el erosivo y el adhesivo. La fricción se origina entre dos cuerpos que están en contacto mecánico, deslizándose uno contra el otro, y tiene sentido opuesto al de deslizamiento. El desgaste y la fricción, junto con la lubricación, forman la disciplina científica llamada Tribología. El mayor objetivo de esta ciencia es diseñar superficies en donde se minimicen estos problemas. De este modo, se consiguen tanto beneficios económicos como ambientales, en muchas aplicaciones tecnológicas. Menos desgaste significa más tiempo de vida útil porque se producen menos reparaciones y reemplazos. Menos fricción entre dos superficies supone menos pérdidas energéticas, lo que conlleva un menor consumo de energía y menos generación de calor.

Los recubrimientos de elevada dureza son muy utilizados para herramientas de corte y piezas mecánicas. Estos permiten aumentar, sin un coste excesivo, el tiempo de vida de herramientas sometidas a un rozamiento intenso. Entre los materiales más utilizados están aquellos que tienen enlaces predominantemente de tipo covalente, como el diamante, o bien compuestos con un enlace mezcla de iónico y covalente, como es el caso de boruros, carburos y nitruros de ciertos metales de transición como titanio, circonio, vanadio y tungsteno [95-97]. También se utilizan materiales con función gradiente, FGM's (*Functional Gradient Materials*) que, debido a su composición, aumentan el rendimiento y la vida en servicio [98]. En la figura 19 se presentan recubrimientos de distintos materiales sobre brocas de taladro y otras herramientas. Según la composición obtenemos distintos colores, lubricidad, resistencia a la erosión y desgaste, etc.



Figura 19. Recubrimientos de TiN, ZrN, CrN, TiCN, TiAlN sobre distintas herramientas.

Estos materiales pueden obtenerse por técnicas de CVD o PVD (deposición catódica reactiva). Como recubrimientos duros son muy utilizadas las capas de diamante aunque como alternativa a éstas están las DLC (*Diamond-Like Carbon*), más fáciles de sintetizar. Una alternativa más reciente, fruto de una especulación teórica realizada por Cohen en 1985 [99], sería el carburo de nitrógeno ($\beta\text{-C}_3\text{N}_4$), de estructura similar a una cerámica bien conocida (nitruro de silicio, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$). En 1989 Cohen et al. [100] calcularon que este material debería presentar una dureza comparable o superior a la del diamante. Este material se ha sintetizado recientemente como recubrimiento aunque estos materiales son normalmente no cristalinos y deficientes en nitrógeno [101].

2.4.6.1. Recubrimientos de diamante y de carbono tipo-diamante (*diamond-like carbon o DLC*)

El diamante posee unas propiedades físicas y químicas muy notables en comparación con otros materiales. Es el material más duro conocido y tiene una elevada resistividad eléctrica. También tiene una elevada conductividad térmica, lo que no es habitual en un material no metálico. Esto lo hace un buen candidato para disipar el calor

en circuitos eléctricos de alta velocidad y potencia, y en todo tipo de herramientas sometidas a desgaste y fricción.

Los diamantes industriales se sintetizan desde hace más de 40 años mediante técnicas de alta presión y temperatura, pero en los últimos años se sintetiza en forma de película delgada. La técnica más utilizada para depositar recubrimientos de diamante y tipo-diamante es la de CVD asistido por plasma. Otras técnicas que surgieron a mediados de los 90 usan láseres interactivos o fullerenos en un plasma de argón producido por microondas [102,103]. Al final de los 90 surge otra tecnología que es usada a gran escala por Schick's. Esta tecnología usa un arco para vaporizar grafito y forma un plasma ionizado para depositar capas de DLC [104].

Para sintetizar las capas de diamante por CVD, se utiliza metano o algún otro hidrocarburo saturado como fuente de carbono. La fase diamante requiere altas temperaturas de deposición (1000°C), además de hidrógeno atómico. Las capas DLC requieren temperaturas menores y poseen una estructura amorfa o grafitica, pero que posee una elevada proporción de enlaces sp^3 . Esto confiere a este material unas propiedades intermedias entre las del grafito y del diamante. Desde el punto de vista eléctrico (es aislante) y mecánico (es muy duro), el DLC es un sustituto del diamante. Además puede obtenerse con mayor facilidad que éste y a baja temperatura mediante técnicas de sputtering y bombardeo iónico.

El número de aplicaciones de las capas de diamante, tanto actuales como potenciales, ha crecido mucho en los últimos años. Abarcan desde cuchillos quirúrgicos, herramientas de corte, ventanas de infrarrojo y lentes, hasta aparatos microelectrónicos. Las capas DLC se utilizan en componentes de automóviles y mayoritariamente en el mercado para cuchillas de afeitar. Otra aplicación importante que está surgiendo para estos recubrimientos es, en el campo de la biomedicina, para implantes, como ya se mencionó anteriormente [94].

2.4.6.2. Recubrimientos de nitruro de boro (BN)

Dado que muchas de las extraordinarias propiedades del diamante se deben a su peculiar estructura cristalina, se ha especulado, desde los años 50, con la posibilidad de sintetizar otros materiales de propiedades comparables. El primero de estos ha sido el Nitruro de Boro, sintetizado mediante técnicas de alta presión a finales de los 50 y que

se obtiene ahora mediante deposición catódica de radiofrecuencia [105], CVD asistido por plasma [106], deposición física de vapor [107] y deposición electroquímica [108].

El BN es un material de gran potencial debido a su bajo coeficiente de fricción, alta resistividad eléctrica, buena conductividad y estabilidad térmica y transparencia óptica. También es inerte químicamente contra el oxígeno y materiales ferrosos, incluso a temperaturas elevadas. El BN tiene dos polimorfos cristalinos, uno hexagonal, isomorfo con el grafito, y otro cúbico, isomorfo con el diamante. El BN cúbico tiene una dureza elevadísima, muy próxima a la del diamante, pero supera a este material en la aplicación en herramientas de corte debido a su estabilidad química frente a los materiales ferrosos [109]. El diamante está limitado en este uso debido a que el carbono difunde en el sustrato reaccionando con él para dar carburos.

2.4.7. RECUBRIMIENTOS ANTICORROSION

Llamamos corrosión a la alteración que provoca el ambiente en un objeto manufacturado, excluyendo los efectos puramente mecánicos. Uno de los ejemplos más conocidos es la corrosión química de metales. Sin embargo, la corrosión es un fenómeno mucho más amplio que afecta a todos los materiales (metales, cerámicas, polímeros) y a todos los ambientes (medios acuosos, atmósfera, alta temperatura, etc.).

La corrosión depende del material utilizado, de la concepción de la pieza (forma, tratamiento, montaje) y del ambiente. Aunque la primera idea es escoger un material que no interactúe con el ambiente, no siempre es posible. En este caso, la solución es aislar este material mediante el uso de un recubrimiento.

Materiales cerámicos como la alúmina o el óxido de cromo proporcionan una excelente resistencia a la corrosión [110], ocultando al sustrato del ambiente. Además tienen la ventaja de que generalmente no aceleran la corrosión aunque sean ligeramente permeables.

Los recubrimientos cerámicos son especialmente importantes en determinados aspectos como:

- La resistencia de muchas cerámicas a ser mojadas por un fundido o un líquido corrosivo. Si el líquido no moja a la cerámica, no es de esperar una corrosión excesiva de la misma. Un buen ejemplo son los recubrimientos de TiB_2 y BN [111].

- Si el producto de una reacción es soluble en el medio corrosivo, la reacción no se detendrá. Existen cerámicas que una vez formadas sobre el sustrato lo pasivan impidiendo posteriores ataques. Como ejemplo tenemos la capa de sílice sobre SiC y Si_3N_4 o Al_2O_3 sobre Al. En ocasiones esta capa de sílice es susceptible de sufrir volatilización y corrosión por parte de agentes reductores o ambientes húmedos [112,113]. Para evitarlo, se utilizan recubrimientos de mullita [114]. Esta impide las pérdidas de peso por parte de los materiales de SiC bajo condiciones de oxidación activa. Además, aunque la mullita también es susceptible de sufrir volatilización, la alúmina que se forma en superficie es muy estable.
- Los materiales de grafito y los composites C-C son muy buenos como componentes estructurales de alta temperatura para tratamientos en vacío y en atmósferas inertes o reductoras, pero son oxidados rápidamente en aire a temperaturas superiores a 600°C . Esta resistencia se mejora por deposición de una capa de SiC [115], pero pueden darse problemas por formación de microgrietas. Una solución es depositar un vidrio de borosilicato bajo la capa de SiC [116], que funde alrededor de los 900°C , con lo que el vidrio fluirá por las grietas y las sellará.

Capítulo 3

Materiales y Métodos

3.1. MEDIDA DE LAS PROPIEDADES FISICAS

3.1.1. ANALISIS GRANULOMETRICO

Para la determinación del tamaño de partícula se emplea el equipo Micromeritics Sedigraph 5100. Este equipo trabaja basándose en la ley de Stokes, en la cual se calculan las velocidades de sedimentación por gravedad de las diferentes partículas en suspensión dentro de un líquido con propiedades conocidas.

Como la velocidad de caída es proporcional al peso, las partículas grandes caen más rápido, mientras las pequeñas lo hacen más lentamente, hasta que todas decantan en el fondo dejando el medio sin partículas en suspensión.

Como las diferentes partículas rara vez tienen una forma regular, cada tamaño de partícula es representada por el diámetro que tendría una esfera del mismo material con la misma velocidad gravitacional (“diámetro esférico equivalente”).

Se introduce una suspensión bien dispersada del material del cual se quiere determinar su distribución granulométrica en el interior de una celda a través de la cual se hacen pasar Rayos X. Se sitúa la celda de modo que un haz de rayos colimado de baja energía de Rayos X incida en su parte superior. La celda desciende con una velocidad proporcional a la densidad del material y a la densidad del medio. La distribución de las partículas en las diferentes zonas de la celda afecta al número de pulsos de Rayos X que llegan al receptor y la intensidad recogida es proporcional a la densidad del medio, del material y al diámetro esférico equivalente. El número de cuentas detectado es usado para calcular la distribución y el porcentaje de partículas con un diámetro dado. Las partículas que se analizan deben ser más densas y más absorbentes que el líquido en el que están dispersas.

El detector y generador de Rayos X son fijos, mientras la celda tiene un movimiento vertical.

El sistema determina la distribución de partículas dentro de un rango comprendido entre las 100 μm y 0,1 μm de diámetro. No obstante, en caso de existir partículas fuera del rango de análisis, estas son mostradas como porcentaje acumulado.

En este trabajo se estudia la distribución granulométrica de las materias primas sintetizadas.

3.1.2. MEDIDA DE LA DENSIDAD REAL

La densidad real de los polvos cerámicos fue determinada de forma automática mediante la técnica de picnometría de gas (He). El equipo utilizado es un picnómetro de He Accupyc 1330 de Micromeritics. La técnica se basa en la determinación del volumen de una cantidad de polvo de masa conocida, mediante la medida de diferencia de presión ejercida por una cantidad fija de He en una celda de referencia. Para obtener la densidad real del material con exactitud, éste debe estar libre de humedad y molido muy fino.

3.1.3. MEDIDA DE LA DENSIDAD APARENTE

Para calcular la densidad aparente se ha empleado el equipo GeoPyc 1360 de Micromeritics, formado por el conjunto de un cilindro (perfectamente calibrado) provisto de un émbolo acoplable, en el interior del cual se introduce la muestra, y un material denominado Dryflo™. El DryFlo™ es lo que se denomina fluido sólido y consiste en esferas de 100 µm de diámetro de un material muy resistente a la compresión.

Cuando se lleva a cabo un ensayo hay que llenar previamente el cilindro con el DryFlo™ y realizar un ciclo en blanco para saber exactamente qué volumen ocupa. Acto seguido, se introduce el material (previamente pesado) y el equipo comprime el conjunto muestra/fluido sólido para poder saber así, por diferencia de volúmenes, el volumen que ocupa la muestra. Conocido el peso y el volumen se calcula la densidad aparente.

3.1.4. MEDIDA DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA

La medida de la superficie específica se basa en la técnica BET de adsorción de N₂ a baja temperatura. El equipo empleado es un analizador Gemini 2360 de Micromeritics.

Para que la medida de la superficie específica sea fiable, la muestra debe estar libre de humedad. Por esto hay que colocar el tubo con la muestra en un puerto de desgasificación el tiempo que se juzgue oportuno. La desgasificación de la muestra se hace con N_2 en un FlowPrep 060 de Micromeritics.

Con esta técnica se midió la superficie específica de los materiales de partida para comparar con la del recubrimiento. La superficie específica se midió sobre fibras del material fabricadas por extrusión.

Medida de la superficie específica de recubrimientos

La superficie específica de los recubrimientos se mide sobre fibras del material de diámetro perfectamente conocido. La superficie se mide sobre fibras debido al tamaño de los tubos que utiliza el Gemini, que imposibilitan la medida sobre otro tipo de probetas utilizadas en este trabajo. En la figura 20 aparece un esquema de una fibra después del correspondiente tratamiento térmico para formar el recubrimiento. El procedimiento experimental de obtención de estos recubrimientos se detalla en el capítulo 5.

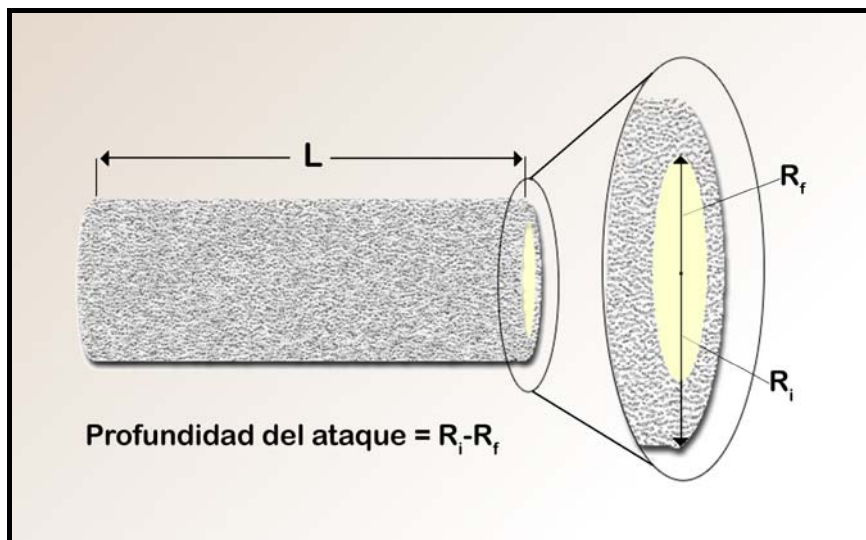


Figura 20. Esquema de una fibra recubierta donde se distingue la profundidad del ataque.

Para medir la superficie específica de los recubrimientos cerámicos recurrimos a cálculos matemáticos. Estos consisten en recalcular la superficie específica obtenida por BET para la masa del recubrimiento. Esta masa la calculamos a partir del volumen, que

a su vez lo hallamos restando al volumen inicial de fibras, el volumen después del tratamiento térmico. El volumen inicial de las fibras (V_i) es:

$$V_i = \pi \cdot r_i^2 \cdot L$$

El volumen final (V_f) es el volumen después del ataque:

$$V_f = \pi \cdot r_f^2 \cdot L$$

El radio final lo calculamos a partir de la profundidad del ataque (figura 20), la cual obtenemos a partir de las micrografías realizadas por SEM.

Por lo tanto, el volumen del recubrimiento (V_R) es:

$$V_R = V_f - V_i$$

La masa final (M_f) después de calcinar las fibras es la suma de la masa del soporte (M_S) interno que permanece inalterado y la masa del recubrimiento (M_R).

$$M_f = M_S + M_R \quad \text{donde}$$

$$M_S = V_f \cdot \rho_s \quad (\text{donde } \rho_s \text{ es la densidad del material de partida)}$$

$$M_R = V_R \cdot \rho_s \cdot \% \quad (\text{del compuesto que forma el recubrimiento en el material de partida)}$$

Consideramos el porcentaje del compuesto que forma el recubrimiento en el material de partida y no su densidad real porque el recubrimiento es muy poroso.

Una vez conocida la masa final de las fibras podemos conocer la superficie que ocupa dicha masa. De esta superficie nos interesa conocer cual es la del recubrimiento.

La superficie final (S_f) es la suma de la superficie del soporte interno (S_S) y la superficie del recubrimiento (S_R).

$$S_f = S_S + S_R$$

La S_f la obtenemos por BET y la recalculamos para la M_f y la S_S se calcula de la siguiente manera:

$$S_f = 2 \cdot \pi \cdot r_f \cdot L$$

Conociendo S_f y S_S calculamos la superficie de los recubrimientos.

A la superficie específica contribuyen el soporte interno y el recubrimiento. Con estas operaciones matemáticas hemos recalculado la superficie específica sólo teniendo en cuenta la masa del recubrimiento y no la de todas las fibras.

Evolución de la superficie específica

Para determinar como varía la superficie específica de los recubrimientos con la temperatura, se introducen las fibras tratadas en atmósfera reductora, en un horno de atmósfera oxidante. Se utilizan diferentes temperaturas y tiempos de calcinación. El horno utilizado es tipo mufla con paredes aislantes de alúmina.

3.1.5. MEDIDA DE PROPIEDADES ELECTRICAS

La resistencia eléctrica de un material es la oposición neta que presenta ese material al paso de la corriente eléctrica. La unidad de resistencia eléctrica en el S.I. es el Ohmio (Ω), definido como la resistencia de un conductor en el cual la corriente es de un Amperio cuando la diferencia de potencial entre sus extremos es de un Voltio. La resistencia está relacionada con la intensidad y el voltaje a través de la Ley de Ohm.

$$\mathbf{V=I \cdot R}$$

La resistencia depende de la longitud del conductor, de su sección y de la temperatura del mismo. Así tenemos la siguiente expresión:

$$\mathbf{R = \rho (T) \frac{l}{s}}$$

En la que:

R=Resistencia

l=Longitud

s=Sección

ρ = Resistividad

Cada material tiene una resistividad característica que puede variar con la temperatura y con el contenido de impurezas. Se indica con la letra ρ y se mide en Ω -m o en Ω -cm. Los materiales con alta resistividad se llaman Aislantes Eléctricos (Ej:

Alúmina), los de media resistividad son los semiconductores (Ej: Silicio) y los de baja resistividad son los Conductores (Ej: Cobre)

Para determinar la resistencia eléctrica del conductor y la relación voltaje-corriente construimos un circuito eléctrico utilizando una fuente variable de voltaje e intensidad y cables de conexión. En los extremos de la pieza conectamos un polímetro para calcular la resistencia y un termómetro en la parte superior. El circuito se muestra esquemáticamente en la figura 21.

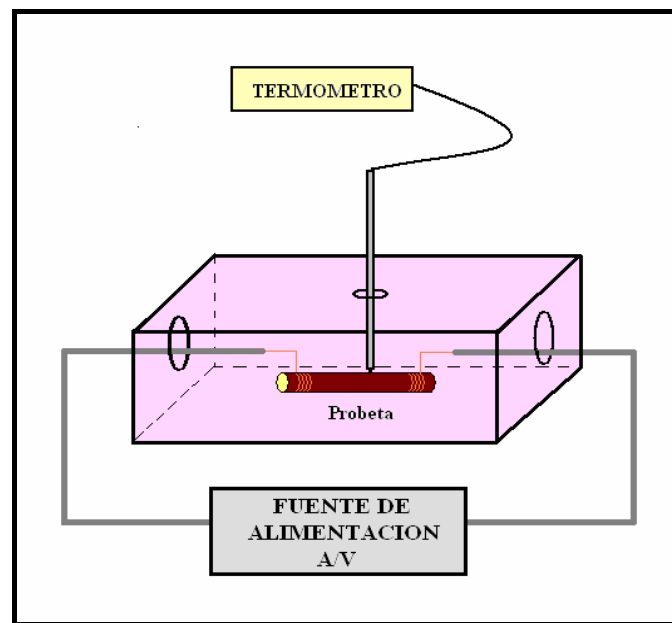


Figura 21. Esquema del circuito usado para medir la relación V-I de un Resistor

Para determinar la variación de la resistencia eléctrica con la temperatura se utilizó un horno de atmósfera inerte de la marca Heraeus. La muestra se conectó a la fuente de alimentación mediante hilos de platino pegados con pegamento de plata.

3.2. TECNICAS DE CARACTERIZACION

3.2.1. ANALISIS DE FASES: DIFRACCION DE RAYOS X (DRX)

Para la identificación de las fases cristalinas se usa la técnica de difracción de rayos X. El equipo utilizado es un difractómetro Siemens modelo D-5000, empleándose la radiación $K_{\alpha 1}$ del Cu ($\lambda = 1.5402 \text{ \AA}$), filtro de Ni y un monocromador secundario de grafito.

Los rayos X al incidir sobre la materia sufren diferentes procesos. Si la sustancia es amorfa, la radiación se dispersa debido a procesos de interferencia y no recogemos ninguna señal. Cuando la sustancia es cristalina, debido al ordenamiento de la estructura, se producen interferencias constructivas en las direcciones en que se cumple la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{Sen}\theta$$

$n\lambda$: Múltiplos de la longitud de onda incidente.

d_{hkl} : Espaciado de la familia de planos.

θ : Angulo formado entre el rayo incidente, la familia de planos y el ángulo difractado.

Los rayos X difractados por la muestra pueden ser recogidos en una serie de picos que forman un difractograma, característico para cada especie. El estudio del difractograma obtenido se hace comparando los espectros de difracción de la muestra con los patrones que posee el propio equipo en su base de datos, identificando así las posibles fases cristalinas presentes.

En la tabla 5 se recogen los parámetros empleados para los análisis de DRX realizados.

Intensidad	25(30) mA.
Voltaje	35(40) KV.
Colimador de divergencia	2 mm.
Colimador de dispersión	2 mm.
Colimador de detección	0,2 mm.

Tabla 5. Parámetros fijados en el difractómetro.

Análisis DRX de muestras en polvo

Para la identificación de las fases minerales presentes se usa la técnica de difracción de Rayos X conocida como método de polvo de Debye-Scherrer. Esta técnica la utilizamos para comprobar la evolución de las síntesis.

Es una técnica rápida, con una preparación de muestra sencilla. Para poder someter la muestra a este análisis se debe moler muy finamente una pequeña porción del material a analizar, de modo que todo el contenido pase por un tamiz con una luz de 63µm. El uso de la técnica de DRX por el método de polvo es adecuado tanto para el análisis cualitativo como para el semicuantitativo de las fases cristalinas presentes en una mezcla.

Análisis DRX de recubrimientos

El análisis por DRX de los recubrimientos formados se hace sobre las muestras conformadas, de superficie plana y con el diámetro adecuado, después de haber sido calcinadas en atmósferas reductoras. No se utiliza el método de polvo porque la cantidad de recubrimiento es un porcentaje muy pequeño con respecto al material masivo que actúa de soporte. Además, otro factor a tener en cuenta cuando analizamos los recubrimientos por DRX es que puede haber orientaciones preferenciales.

Evaluación de la resistencia a la oxidación

Para determinar la resistencia a la oxidación de los recubriéndos obtenidos se utiliza la técnica de quenching (apagar, sofocar). Esta se emplea para congelar reacciones químicas por enfriamiento súbito del sistema de reacción. Con ello, se paralizan rápidamente y se puede medir la formación de un producto (o la extinción de un reactivo) a una temperatura o un tiempo determinado. El método consiste en introducir la probeta recubierta en el horno, que se sube, a 10°C/m, hasta la temperatura de estudio, donde permanece una hora. Entonces se retira del horno y se enfría rápidamente para detener la reacción. La evolución de las fases se sigue por DRX.

El horno utilizado para realizar el quenching es un horno de fusión rápida de ENTECH equipado con una plataforma móvil que permita abrir el horno en cualquier momento del ciclo.

Refinamiento de parámetros estructurales. Método Rietveld

Este método permite caracterizar adecuadamente distintas fases por DRX. Este método fue desarrollado por Hugo Rietveld en 1969 para refinar estructuras cristalinas utilizando difracción de neutrones [117]. Este método permite, hoy en día, medir defectos cristalinos, tamaño de cristal, parámetros cristalinos y realizar análisis cuantitativos.

El procedimiento consiste en ajustar el patrón de difracción experimental a un patrón calculado y consiste una alternativa para especies de las que no tenemos monocristales. El ajuste o refinamiento se lleva a cabo por mínimos cuadrados y se continúa hasta que se consigue el mejor ajuste entre los dos patrones. El método Rietveld es de gran importancia en análisis cuantitativo de sistemas multicomponentes cuando se conoce la estructura de los componentes individuales, ya que permite refinar varias estructuras a la vez.

Los ajustes del espectro de DRX por el método de Rietveld se realizaron utilizando el programa TOPAS 2.1 (Bruker AXS, 2003). Se escogió como función de perfil la función Pseudo-Voigt (PV), refinándose los siguientes parámetros:

- El ruido de fondo que se modelizó con una función polinómica de Chebychev de cuarto grado.
- Parámetros instrumentales globales como el desplazamiento de la posición cero del difractómetro.
- Parámetros de red de las fases hkl.
- Tamaño del cristal y microtensiones.

Para conocer si el refinamiento que se lleva a cabo es el adecuado existen una serie de parámetros. En este trabajo nosotros tenemos en cuenta el parámetro Rwp (R-weighted pattern) ya que es el parámetro que mejor refleja el progreso del ajuste entre el análisis realizado y el patrón calculado.

3.2.2. ANALISIS DE MICROESTRUCTURAS: MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

El estudio por microscopía de barrido permite la identificación de las fases y su distribución espacial. Se estudia la superficie, fractura y cortes pulidos. Esta técnica nos

permite evaluar el tamaño de grano del recubrimiento así como el espesor alcanzado después de los correspondientes tratamientos térmicos. El microscopio electrónico empleado es un JEOL JSM-6400.

Antes de su observación las muestras deben recubrirse con una capa conductora de Au-Pd mediante “sputtering”.

En el microscopio electrónico de barrido se irradian las muestras con un haz de electrones, estudiándose las superficies. La irradiación produce varios tipos de radiaciones emergentes, de las cuales las más interesantes son:

- Electrones secundarios, muy sensibles al relieve, con los que se estudia la superficie de la muestra.
- Electrones retrodifundidos, cuya intensidad es proporcional al número atómico. Este tipo de radiación permite obtener imágenes en las que se distinguen las zonas por las que se distribuyen átomos de diferente número atómico por sus tonalidades en grises.
- La fluorescencia de rayos X, constituida por fotones característicos de los elementos presentes en la muestra.

El análisis de este espectro permite estudiar cualitativa y cuantitativamente los constituyentes.

Se dispone de dos técnicas analíticas en función de las características de la radiación que se mide: EDS (espectrómetro de dispersión de energías) y WDX (espectrómetro de dispersión de longitudes de onda).

El análisis por EDS mide la energía de los fotones emitidos; se trata de una técnica rápida de resolución media, muy indicada para análisis cualitativos y semicuantitativos

La técnica WDX determina la longitud de onda de los fotones. Es más lenta que la EDS, pero su alta resolución espectral la hace idónea para análisis cuantitativos.

Preparación de cortes pulidos

La preparación de los cortes pulidos consta de tres etapas, inclusión de las muestras en resina, cortado y preparación mecánica. Para el desbaste y pulido se utiliza una pulidora automática Buehler Ecomet III.

- Inclusión

Las muestras se colocan en moldes de plástico a los que previamente se les ha aplicado un desmoldeante. A continuación se llenan con una mezcla de resina epoxi de fraguado a temperatura ambiente (Buehler 20-8128-032) y catalizador (Buehler 20-8128-0082). Estos moldes se colocan en un desecador conectado a una bomba de vacío, para así eliminar mejor las burbujas de la resina e impregnar bien la muestra.

- Cortado

Las probetas de resina se fijan a un soporte con un termoplástico. Las muestras fijadas al soporte se colocan en el brazo articulado de una cortadora Buehler Isomet 2000. Los cortes se realizan con un disco giratorio de diamante. Mediante este corte lo que se consigue es eliminar la capa superficial de resina de la muestra y así dejar al descubierto la superficie que se va a pulir. Idealmente las dos caras del bloque de resina deben quedar paralelas por lo que también se realiza un corte por la base. Esto se hace para que el pulido sea uniforme.

- Preparación mecánica

En la preparación mecánica se utilizan sucesivamente partículas abrasivas de tamaño decreciente para eliminar el material de la superficie. Se divide básicamente en dos etapas: desbaste y pulido. El desbaste es utilizado para proporcionar la planaridad a toda la superficie, eliminando zonas deformadas y dañadas por el corte. Se utilizan discos con partículas fijas gruesas de diamante (40 y 20 micras). El pulido proporciona una superficie con menores imperfecciones. Se utilizan suspensiones de diamante de 12, 6 y 3 micras.

3.2.3. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMETRIA (ATD-TG)

El equipo que hemos empleado para realizar el análisis térmico diferencial de las muestras es un STA-1640.

El análisis térmico permite obtener información sobre propiedades y transformaciones físicas y/o químicas de una muestra cuando es sometida a variaciones de temperatura en una atmósfera específica. A partir de los resultados podemos deducir: características y estado de los cristales, si han ocurrido transformaciones polimórficas o transiciones vítreas, las temperaturas y calores específicos de transición y de fusión, detectar fenómenos de sublimación, reacciones de oxidación, descarbonatación, etc. La medición instrumental de estos fenómenos tiene la ventaja de poseer alta sensibilidad, precisión y exactitud. El análisis térmico permite la identificación, control de pureza y estabilidad de las sustancias, ya que las transiciones de estado ocurren a temperaturas características para cada una de ellas. Las técnicas de Análisis Térmico que se emplean en este trabajo son el Análisis Térmico Diferencial (ATD) y la Termogravimetría (TG). El ATD mide la diferencia de temperatura entre la muestra en ensayo y una referencia inerte, ambas calentadas bajo las mismas condiciones. TG registra el peso de la muestra en función de la temperatura o del tiempo de calentamiento, mediante el empleo de una termobalanza.

El equipo consta de una balanza situada en el interior de un horno, provista de dos platillos. En uno de ellos colocamos la muestra, y en el otro una cantidad de igual peso de alúmina, que sirve de referencia, ya que este material no sufre reacción alguna durante el ciclo de calentamiento. El aparato también va dotado de un termopar que mide las diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia, transformándolas en una señal eléctrica proporcional.

En cada análisis obtenemos dos curvas para la muestra. Una de ellas representa la variación de peso que experimenta durante el calentamiento y se expresa en porcentaje con respecto al peso inicial. La otra curva se debe a reacciones que sufre la muestra durante el ciclo, registrándose una señal en forma de pico, positivo para las exotérmicas y negativo para las endotérmicas.

En este trabajo utilizamos el ATD para evaluar la estabilidad en atmósfera oxidante de algunos recubrimientos.

3.2.4. MICROSCOPIA OPTICA

Para el análisis de algunas microestructuras y recubrimientos se ha empleado la microscopía óptica de luz reflejada. En nuestro caso es especialmente adecuada para el análisis de probetas en las cuales el recubrimiento presenta un color diferenciado.

Se ha empleado un microscopio modelo OPTIPHOT2-PQL provisto de polarizador Nikon junto con un sistema de microfotografía digital OLYMPUS con una cámara DP-12 de 3,3 Mpixels.

3.3. TECNICAS DE PROCESAMIENTO

En este apartado se describen los diferentes métodos de procesamiento que se han usado, bien para la obtención de formas, bien para la preparación de muestras.

3.3.1. MEZCLADO DE MATERIAS PRIMAS

El mezclado de las materias primas correspondientes se realiza en el caso de aquellas cerámicas que obtengamos por vía de síntesis. Esta operación hace que la síntesis sea homogénea y completa. El equipo utilizado es una mezcladora Turbula[®] T2F de WAB.

3.3.2. MOLIENDA EN ATRICION

La molienda por atrición se utiliza para disminuir el tamaño de partícula de la cerámica sintetizada. El proceso consiste en la agitación violenta del material con un medio de molienda que en este caso son bolas de Y-TZP en el seno de un fluido (agua). También añadimos al medio de atrición unas gotas de una disolución de hexametáfosfato sódico concentrado (calgón) para evitar la formación de agregados y conseguir que la molienda sea más homogénea. El equipo del que se dispone consiste en un cuerpo de acero inoxidable revestido de teflón, al cual se acopla un eje, provisto de una serie de álabes, conectado a un motor, encargado de mover el conjunto (figura 22).

Una vez que el material ha sido atricionado, lo separamos del medio de atrición por filtrado con ayuda de un embudo Büchner y un matraz kitasato, acoplado el conjunto a una bomba de vacío.

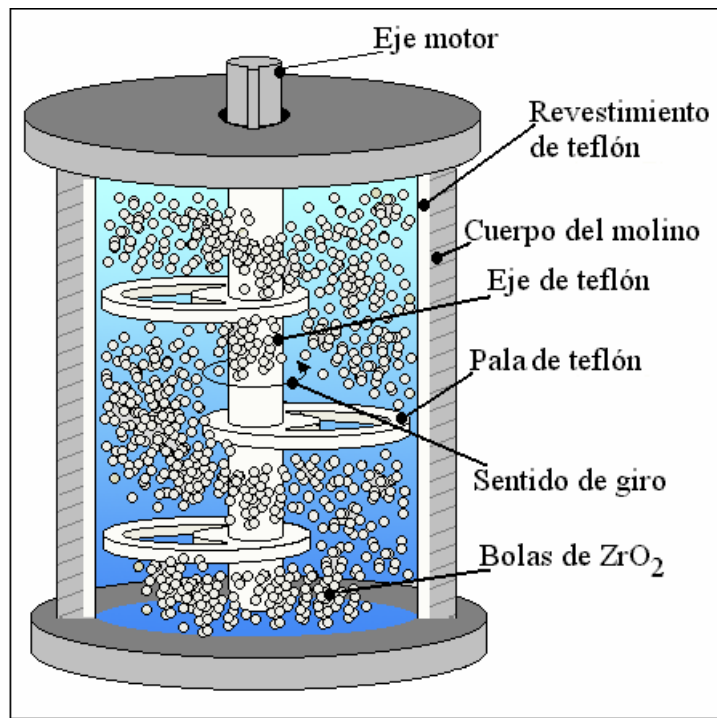


Figura 22. Esquema del molino de atrición

3.3.3. PRENSADO UNIAXIAL EN SECO

Las muestras cilíndricas se conforman por prensado uniaxial en seco. La prensa empleada es una prensa manual hidráulica de la casa Graseby-Specac que permite alcanzar valores de prensado de 15 toneladas. En esta prensa se indican los incrementos de presión de tonelada en tonelada. No es posible utilizar valores intermedios con garantía de reproducibilidad.

La fabricación de piezas mediante prensado uniaxial permite la obtención de probetas con alto grado de compactación. Este método de procesamiento se usa para la obtención de piezas con geometrías sencillas a partir de polvo. Por lo general las piezas que se obtienen poseen baja porosidad. En este trabajo se han preparado probetas cilíndricas por prensado a 5 Tm con dos diámetros distintos: 5 y 1,3 cm.

Se ha empleado un molde cilíndrico con un diámetro interno provisto de una toma de vacío, que ayuda a la compactación de la pieza, disminuyendo en lo posible el aire atrapado en bolsas. Cuando esto ocurre se pueden producir aumentos locales de presión que impiden la correcta compactación de las piezas, generándose así el

conocido efecto de la deslaminación por la presión. Para evitar la que la pieza deslamine se ha empleado como aditivo Metilcelulosa, MC.

3.3.4. EXTRUSION DE PASTAS

La extrusión es una forma fácil y económica de fabricar en continuo piezas de formas geométricas relativamente sencillas. La extrusión se basa en presionar, mediante un pistón o tornillo una pasta contra una barrera en la que se ha practicado una salida. A medida que avanza, la masa de extrusión adopta la forma de la boquilla. Por este método es posible fabricar formas de sección constante. Debido a que las cerámicas utilizadas en esta tesis no poseen plasticidad en contacto con el agua se hace necesario utilizar aditivos para su extrusión (MC). Las pastas se han elaborado con las siguientes proporciones:

- 55,8 % en sólidos
- 4,5 % MC
- 39,7 % agua

La MC sufre un proceso de gelificación con la temperatura que cambia su comportamiento de adhesivo a cohesivo. La gelificación facilita la extrusión de la pasta favoreciendo que ésta no se pegue a las paredes. La pasta se introduce 24 horas en una estufa a 37°C para que gelifique. Posteriormente se extrude en forma de fibras, de 350 y 250 micras de diámetro, para la medición de la superficie específica. También se han extrudido cilindros de 2mm para la medida de la conductividad eléctrica.

Después de extrudidas, las piezas se secan para su posterior cocción. Primero se secan a temperatura ambiente y luego en una estufa a 100°C.

La MC se elimina del interior de la pieza por calcinación. Esta se lleva a cabo a unos 225°C y produce gran desprendimiento de gases (CO, CO₂ y H₂O_(g)), que pueden producir poros, grietas y defectos en la pieza; esta fase es bastante crítica y debe hacerse con sumo cuidado para evitar la aparición de defectos.

De acuerdo con los datos publicados se ha establecido un programa de eliminación de la MC que consiste en el calentamiento lento de la pieza (1°C/minuto hasta 500°C) en atmósfera oxidante. Este programa se suele incluir en el de sinterización de las piezas.

Es importante a la hora de llevar a cabo la eliminación del ligante que las piezas se encuentren completamente secas para evitar una evaporación súbita de agua que podría deteriorar la pieza.

3.4. PROCESAMIENTOS TERMICOS

Los procesamientos térmicos llevados a cabo en esta tesis son de tres tipos. Los realizados en atmósfera oxidante, se han utilizado para efectuar síntesis y sinterización de piezas. Las calcinaciones en atmósfera inerte se han realizado en un horno de tubo de alúmina para depositar recubrimientos densos de corindón. Las calcinaciones en atmósfera reductora, efectuadas en un horno de grafito de baja PO_2 , son las utilizadas para la obtención de todos los demás recubrimientos.

3.4.1. COCCION EN ATMOSFERAS OXIDANTE

Las calcinaciones en atmósfera oxidante se utilizan para las síntesis y para conseguir el grado de sinterización adecuado en los materiales de partida.

Los tratamientos térmicos se llevan a cabo en hornos tipo mufla con paredes aislantes de alúmina y las temperaturas y tiempos se detallan en cada capítulo para cada material en concreto.

3.4.2. CALCINACIONES EN ATMOSFERA INERTE

Los ensayos se han llevado todos a cabo en crisoles de alúmina densa de dimensiones $12 \times 3 \times 2$. Estas dimensiones son sólo función de las del propio horno.

El gas argón para la atmósfera del horno es del tipo Alphagaz™ Ar ① de Air Liquide ($H_2O < 3 \text{ ppm}$; $O_2 < 2 \text{ ppm}$; $N_2 < 5 \text{ ppm}$)

El horno empleado en los ensayos es un Thermolyne 35900 que consta de un tubo cilíndrico hueco de alúmina, cuya longitud es de 1,25 m y con un diámetro interno de 4,5 cm. De toda la longitud del tubo, sólo 48 cm están en la zona caliente del horno y sólo esta zona alcanza la temperatura del programador. El tubo se cierra con unas tapas herméticas en los extremos. Una de ellas se conecta a la bombona de gas mientras que el otro va a un borboteador con agua, en donde burbujea el gas cuando hay

sobrepresión. Mediante estos cierres, el horno puede trabajar en atmósfera estática o en corriente de gas.

Las rampas de subida y bajada utilizadas son de 5°C/min, siendo las temperaturas y los tiempos variables. El argón se utiliza para conseguir una atmósfera inerte en el horno y evitar así la oxidación prematura de las especies implicadas. El flujo de argón se mantiene constante en 0,2L/min hasta 1100°C donde se corta. El horno se deja estanco hasta la temperatura de trabajo y durante el tiempo de meseta. Al iniciarse la rampa de descenso y sobre 1200°C, se vuelve a abrir el argón, con el fin de que al enfriarse el horno, no haya una disminución de volumen y el tubo succione el agua del borboteador.

Este tipo de horno es el utilizado en los ensayos para la obtención de recubrimientos de corindón densos descritos en el capítulo 5.2.3.

3.4.3. CALCINACIONES EN ATMOSFERA REDUCTORA

Las calcinaciones de cerámicas en atmósferas reductoras a altas temperaturas pueden provocar un drástico cambio microestructural y mineralógico en su superficie.

Los tratamientos para la obtención de recubrimientos se realizan en un horno Pyrox HI-16L/17 como el que se muestra en la figura 23, con paredes y elementos calefactores de grafito y termopares de WRe5%/WRe26%.



Figura 23. Horno Pyrox HI-16L/17 de paredes de grafito

El equipo dispone de un sensor de presión interna (Pirani) que registra cualquier cambio que se produzca durante el ciclo termico. La temperatura máxima de uso a presión atmosférica es de 1700°C y de 1600°C si se trabaja en vacío.

Para efectuar los tratamientos térmicos, las muestras se colocan sobre distintos soportes, cuya importancia se discutirá más adelante.

Para las calcinaciones en vacío, las muestras se introducen en el horno, se cierra y se conecta la bomba de vacío hasta que se alcanza una presión interna de $1 \cdot 10^{-4}$ atm; en este momento, se llena con Alphagaz™ N₂ ① de Air Liquide (impurezas máximas: H₂O < 3 ppm; O₂ < 2 ppm; C_nH_m < 0,5 ppm) hasta presión atmosférica. Este proceso de purga se repite una vez más, es decir, que el horno se vacía y se llena 2 veces. En este instante se conecta nuevamente la bomba de vacío, iniciándose el calentamiento una vez que la presión interna ha descendido por debajo de $1 \cdot 10^{-4}$ atm (excepto en el capítulo 5.3.1 en donde los ensayos se realizan a $1 \cdot 10^{-3}$ atm). Con esto se asegura una P_{O₂} al comienzo del ciclo térmico de $2 \cdot 10^{-10}$ atm. La bomba de vacío se mantiene funcionando durante todo el ciclo térmico.

En las calcinaciones a presión atmosférica, las muestras se introducen en el horno, que se vacía y se llena con gas dos veces. Los gases utilizados fueron Alphagaz™ N₂ ① y Alphagaz™ Ar ① de Air Liquide, con el mismo nivel de impurezas que el anterior.

Este tipo de tratamientos se han llevado a cabo para la obtención de recubrimientos sobre cordierita, circón y circonato de bario.

3.5. MATERIAS PRIMAS

3.5.1. REACTIVOS EMPLEADOS EN LA OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE CORINDON

Obtención de recubrimientos porosos

- Al_2O_3 empleado fue suministrado por Alcoa. Tiene una pureza aproximada del 99,6% y un tamaño medio de partícula de 4 μm .
- MgO comercial es de Merck y su pureza es aproximadamente del 97%.
- SiO_2 es de RAMSA y tiene una pureza del 99% y un tamaño medio de partícula inferior a 63 μm .

Obtención de recubrimientos densos

- Aluminio metal en polvo (purísimo) de Panreac.
- Alúmina SC-B/01 (San Ciprián, Lugo). Tamaño de partícula de 4 μm .
- Circón Zirconio M5 (Almiberia S. A., Valencia). Tamaño de partícula de 5 μm .
- Mullita: sintetizada en el I. C. G. a partir de sílice y alúmina de pureza elevada.

3.5.2. REACTIVOS EMPLEADOS EN LA OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE CIRCONA Y DERIVADOS

Obtención de recubrimientos de circona

El circón utilizado en todos los ensayos de este trabajo es comercial. El circón es micronizado del tipo M-3 (MICROMED, Micronizados del Mediterráneo S. A) y su análisis químico es el que aparece en la tabla 6.

Componente	SiO_2	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O
Contenido (% en peso)	33,6	0,096	0,63	0,425

Tabla 6. Análisis químico del circón de partida

Obtención de recubrimientos derivados de circonita

- BaCO_3 para análisis de Panreac. Riqueza mínima: 99,0 %
- ZrO_2 de grado especial Selectipur® de Merck. Impurezas: 20-100 ppb.

Capítulo 4

Estudio, construcción e interpretación de los diagramas de volatilidad

4.1. DIAGRAMAS DE VOLATILIDAD PARA UN OXIDO

4.1.1. REVISION BIBLIOGRAFICA

4.1.1.1. Introducción

Hoy en día disponemos de numerosos datos termodinámicos acerca de óxidos, nitruros, carburos y otras cerámicas de alta temperatura. Existen recopilaciones muy extensas de estos datos como son el Appendix of Kubaschewski's Metallurgical Thermochemistry, el Metals Handbook y las tablas JANAF y programas informáticos como el Solgasmix, el HSC o el FactSage. Esta información es esencial para entender el procesamiento y el comportamiento de estas cerámicas a altas temperaturas, así como el de los metales de las cuales proceden. A menudo la cantidad de datos es tan grande, que la tarea de manejarlos resulta abrumadora. Por esto, cuando estudiamos un sistema termodinámico en particular, la cuestión más importante no es la cantidad de información disponible, sino cómo organizar y utilizar dicha información. Una forma útil de manejar gran cantidad de información son las representaciones gráficas. Los diagramas de Ellingham o Richardson son un ejemplo de representaciones gráficas de gran valor. Un solo diagrama de Ellingham contiene mucha información acerca de varios óxidos y sus metales así como de su comportamiento a todas las temperaturas y en todos los ambientes. Sin embargo tienen algunas limitaciones como el que sólo consideran variaciones de energía libre estándar y los diagramas se refieren solamente a sustancias en estados termodinámicos estándar; pero en la práctica, las concentraciones pueden variar continuamente y las actividades desviarse de la unidad. Esto lleva a que procesos que son aparentemente imposibles bajo condiciones estándar puedan ocurrir satisfactoriamente en operaciones de extracción llevadas a cabo bajo condiciones no estándar; por ejemplo, la obtención de magnesio con silicio (Proceso Pidgeon). Otra limitación que tienen estos diagramas es que ignoran la formación de especies gaseosas intermedias. Estas especies gaseosas pueden ser muy importantes en algunos sistemas cerámicos, como es el caso de la sílice (la especie mayoritaria sobre la sílice es el $\text{SiO}(\text{g})$). En muchos casos, existen representaciones alternativas también muy útiles como son los diagramas de volatilidad. En particular, se ha encontrado que son

especialmente útiles en el caso de cerámicas de alta temperatura cuando está presente más de una especie gaseosa.

Los diagramas de volatilidad son representaciones isotermas. En ellos se muestran las presiones parciales de dos especies gaseosas en equilibrio con las distintas fases condensadas posibles en el sistema. La ventaja que presentan estos diagramas es que una de las especies gaseosas contiene al metal (éste es un elemento que los diferencia de los diagramas de predominio). Este hecho es de gran utilidad debido a que los sistemas cerámicos a menudo son abiertos, y la presión de algunos compuestos volátiles de interés puede utilizarse explícitamente como una variable más del diagrama de volatilidad. Las líneas de estos diagramas representan soluciones gráficas a la termodinámica de varias reacciones sólido-gas, y por lo tanto delimitan campos donde podemos encontrar las distintas fases condensadas de un sistema en equilibrio con las correspondientes especies gaseosas. De esta forma permiten entender fácilmente el comportamiento a alta temperatura, y con ello, conducir a la mejor elección de las condiciones de trabajo y procesamiento. Aunque los diagramas han sido utilizados por muchos científicos [118-120], los principales promotores de su uso en aplicaciones cerámicas han sido Lou, Mitchell y Heuer [121,122]. Su trabajo pretende explorar nuevas vías para simplificar y clarificar los métodos de construcción de diagramas ya conocidos. Estos autores introdujeron innovaciones en el estudio de estos diagramas como el uso de la línea isomolar, las líneas isobáricas y las líneas de composición constante (H_2O/H_2 o CO_2/CO). En los siguientes apartados veremos como se construyen e interpretan dichos diagramas.

4.1.1.2. Estudio de un sistema. Bases de datos

El estudio de un sistema determinado es una tarea compleja, dada la gran cantidad de especies distintas que contiene y el gran número de reacciones que pueden tener lugar en él. Por ello los diagramas de volatilidad tratan de mostrar de una forma simplificada los datos más relevantes.

Para hacer más sencilla la elaboración del diagrama de volatilidad, se tienen en cuenta las siguientes simplificaciones. Dentro de un sistema tenemos fases gaseosas y fases condensadas. Con respecto a las fases condensadas, se consideran sólidas o líquidas en función de las temperaturas de estudio, eliminando todas las demás. Dentro

de las fases gaseosas, hay muchas que tienen presiones de vapor muy bajas que podemos despreciar. Eliminaremos así todos los radicales cargados así como los compuestos diméricos y triméricos en favor de sus correspondientes especies monoméricas. Sin embargo, aunque hayamos reducido el número de especies presentes en el sistema, existe una gran cantidad de reacciones que deben ser consideradas. Por ello los diagramas de volatilidad son especialmente útiles cuando consideramos reacciones que implican al menos una fase condensada y no más de una especie gaseosa (sin contar el oxígeno). Las reacciones que sólo implican especies gaseosas no se consideran.

Nociones de termodinámica

El estudio termodinámico de un proceso permite estudiar la viabilidad del mismo. Los diagramas de volatilidad son métodos gráficos de representación que demuestran ser muy útiles, puesto que contienen más información directa que los cálculos laboriosos o el examen de largas tablas para eliminar las reacciones termodinámicamente imposibles. Por esto, hemos creído conveniente incluir un pequeño resumen de las ecuaciones que tienen una mayor relación con dichos diagramas.

La termodinámica clásica indica la posibilidad de que una reacción química llegue a producirse o no bajo unas condiciones dadas, siendo una de sus limitaciones la de no poder aportar información sobre la velocidad con la que el proceso se llevará a cabo, es decir, sobre su cinética.

Todo sistema puede ser descrito por los valores que poseen sus propiedades observables macroscópicas, llamadas también variables termodinámicas. Estas variables del sistema sólo están definidas cuando éste se encuentra en equilibrio (químico, térmico y mecánico). En el estado de equilibrio la composición del sistema permanece constante.

Si tenemos un sistema cualquiera:



Según la ley de acción de masas:

$$\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \text{cte}$$

Este cociente de reacción en el equilibrio tiene, a cada temperatura, un valor constante al que se llama constante de equilibrio termodinámica, K^0

A presión y temperatura constantes, el sentido del cambio espontáneo es el sentido de la disminución de G, la energía libre de Gibbs. Es decir una reacción es tanto más favorable termodinámicamente cuanto más bajo sea su valor de ΔG .

En un sistema fuera del equilibrio:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (1)$$

Donde Q es el cociente de reacción (producto de las concentraciones fuera del equilibrio).

Cuando el sistema alcanza el equilibrio $\Rightarrow \Delta G=0$ y $Q=K$

Por lo tanto la ecuación queda de la siguiente forma:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 \quad (2)$$

Esta última ecuación nos permite calcular la constante de equilibrio termodinámica a partir del valor de la variación de energía libre estándar de una reacción.

La constante de equilibrio puede escribirse de distintas formas según el estado de agregación de las especies que intervienen en la reacción. Así la constante de equilibrio puede expresarse en función de las concentraciones, de las presiones parciales o de las fracciones molares (para sistemas gaseosos pueden usarse las tres). También se pueden escribir unas en función de las otras.

➤ En función de las concentraciones:

$$K_c^0 \equiv \prod_i (C_{i,eq} / C^0)^{\Delta v_i} \quad \text{Donde } C^0 \equiv 1M \quad (3)$$

➤ En función de las presiones parciales:

$$\mathbf{K}_P^0 \equiv \prod_i \left(\mathbf{P}_{i,\text{eq}} / \mathbf{P}^0 \right)^{\Delta v_i} \quad \text{Donde } \mathbf{P}^0 \equiv 1 \text{ atm} \quad (4)$$

➤ En función de las fracciones molares:

$$\mathbf{K}_X \equiv \prod_i \left(\mathbf{X}_{i,\text{eq}} \right)^{\Delta v_i} \quad (5)$$

De la ecuación general de los gases ideales se deduce la siguiente relación:

$$\mathbf{K}_P^0 = \mathbf{K}_C^0 (\mathbf{RT})^{\Delta v_i} \quad (6)$$

Y de la ley de Dalton de las presiones parciales se deduce que:

$$\mathbf{K}_P^0 = \mathbf{K}_X \quad (7)$$

$$\text{Si } \Delta v_i = 0 \Rightarrow \mathbf{K}_P^0 = \mathbf{K}_C^0 = \mathbf{K}_X$$

Puesto que P_i/P^0 y C_i/C^0 en (3) y (4) son adimensionales, \mathbf{K}_P^0 y \mathbf{K}_C^0 también lo son y están definidas para sus estados estándar, $P^0 \equiv 1 \text{ atm}$ y $C^0 \equiv 1 \text{ M}$. Estas constantes de equilibrio termodinámicas sólo dependen de la temperatura.

A veces es conveniente trabajar con una constante de equilibrio, K_P , [123] que es el cociente de las presiones parciales en el equilibrio y que está relacionada con la constante de equilibrio termodinámica de la siguiente forma:

$$\mathbf{K}_P^0 = \frac{\prod_{i=\text{prod}} \left(\frac{\mathbf{p}}{\mathbf{p}^0} \right)_i^{n_i}}{\prod_{i=\text{react}} \left(\frac{\mathbf{p}}{\mathbf{p}^0} \right)_i^{n_i}} = \frac{\prod_{i=\text{prod}} \mathbf{p}_i^{n_i}}{\prod_{i=\text{react}} \mathbf{p}_i^{n_i}} \cdot (\mathbf{p}^0)^{-\Delta n} = \mathbf{K}_P (\mathbf{p}^0)^{-\Delta n} \quad (8)$$

Definimos por lo tanto la constante de equilibrio (o constante de equilibrio en función de las presiones parciales) K_p como:

$$K_p = \prod_i (P_{i,eq})^{\Delta v_i} \quad (9)$$

De lo que se deduce que:

$$K_p = K_x (P)^{\Delta v_i} \quad (10)$$

Contrariamente a K_p^0 , K_p sí tiene unidades. Sólo cuando $p^0 = 1$ atm y las presiones vienen expresadas en atmósferas, el valor numérico de K_p coincide con el valor de K_p^0 . Sólo las constantes de equilibrio adimensionales pueden ser empleadas en las ecuaciones termodinámicas en las que se apliquen logaritmos como es el caso de la ecuación (2).

4.1.1.3. Construcción de diagramas de volatilidad. Estudio del sistema Si-O

Aunque se pueden construir diagramas de volatilidad para muchos sistemas como carburos y nitruros, nos vamos a centrar en el estudio de cerámicas oxídicas ya sea para compuestos sencillos o para compuestos formados por dos o más óxidos. Además se estudiará el comportamiento de estas cerámicas en presencia de gases inertes, vacío y atmósferas reductoras. Para ver cómo se realiza la construcción de los diagramas de volatilidad y como se interpretan, vamos a escoger un sistema de gran importancia en Cerámica: el sistema Si-O.

Los diagramas de volatilidad para óxidos se construyen siempre con el $\log P_{O_2}$ como eje de abscisas y con el log de la presión parcial de la especie metálica correspondiente (P_{MO_x} donde M es el metal y x puede ser 0 o positivo) en ordenadas. De todas las fases existentes para el sistema Si-O, las que hemos elegido por los criterios anteriormente descritos son: Si(l), SiO₂(s), Si(g), SiO(g) y SiO₂(g).

En la tabla 7 aparecen las reacciones entre estas especies, que hemos tenido en cuenta en la elaboración del diagrama de volatilidad.

Nº de reacción	Reacción	K_{eq}^0 (1500°C), $P^0=1$ atm
(1)	$\text{SiO}_{2(s)} \rightarrow \text{Si}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$	$K_P = P_{\text{O}_2} = 2,856 \cdot 10^{-18}$
(2)	$\text{Si}_{(l)} \rightarrow \text{Si}_{(g)}$	$K_P = P_{\text{Si}} = 2,018 \cdot 10^{-6}$
(3)	$\text{SiO}_{2(s)} \rightarrow \text{Si}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$	$K_P = P_{\text{Si}} \cdot P_{\text{O}_2} = 5,94 \cdot 10^{-24}$
(4)	$2\text{Si}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{SiO}_{(g)}$	$K_P = P_{\text{SiO}}^2 / P_{\text{O}_2} = 3,156 \cdot 10^{14}$
(5)	$2\text{SiO}_{2(s)} \rightarrow 2\text{SiO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$	$K_P = P_{\text{SiO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2} = 2,574 \cdot 10^{-21}$
(6)	$\text{SiO}_{2(s)} + \text{Si}_{(l)} \rightarrow 2\text{SiO}_{(g)}$	$K_P = P_{\text{SiO}}^2 = 9,013 \cdot 10^{-4}$
(7)	$\text{Si}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SiO}_{2(g)}$	$K_P = P_{\text{SiO}_2} / P_{\text{O}_2} = 1,011 \cdot 10^9$
(8)	$\text{SiO}_{2(s)} \rightarrow \text{SiO}_{2(g)}$	$K_P = P_{\text{SiO}_2} = 2,887 \cdot 10^{-9}$

Tabla 7: Reacciones más importantes para el sistema Si-O con sus correspondientes constantes de equilibrio a 1500°C y 1 atm (las actividades de los sólidos y líquidos puros se toman igual a 1) Los valores de las constantes de equilibrio están extraídos del programa Factsage™ 5.3 [124]

Para explicar cómo se construyen los diagramas de volatilidad vamos a hacerlo por partes. En primer lugar representaremos por separado las distintas especies gaseosas presentes.

Examinando las constantes de equilibrio para cada una de las reacciones que intervienen en el sistema, vemos que variando la P_{O_2} podemos variar la P_{SiO} , la P_{Si} o la P_{SiO_2} (en aquellas reacciones en donde intervengan las dos especies). Sin embargo hay reacciones como la (2) y la (8) que son independientes de la P_{O_2} .

La reacción 1 describe la oxidación del Si a SiO_2 y sólo depende de la P_{O_2} . En el diagrama de la figura 24(A) aparece como la línea vertical (1) que divide al diagrama en dos zonas de predominio de fases condensadas, la del Si a la izquierda y la del SiO_2 a la derecha. A 1500°C la K_{eq} para la reacción 1 tiene un valor de $2,856 \cdot 10^{-18}$ lo que supone un valor de $P_{\text{O}_2} = 2,856 \cdot 10^{-18}$ atm ($\text{Log} P_{\text{O}_2} = -17,54$)

La reacción 2 describe el equilibrio de evaporación de Si para dar $\text{Si}_{(g)}$. En el diagrama viene representada por la línea (2), que es horizontal debido a que es

independiente de la PO_2 . A $1500^\circ C$, la $K_{eq}=2,018 \cdot 10^{-6}$ y la $P_{Si}=2,018 \cdot 10^{-6}$ atm ($\text{Log}P_{Si}=-5,7$).

La evaporación de la sílice para formar $Si(g)$ y $O_2(g)$ está representada por la reacción 3 y la línea (3) de la figura 24(A). La $K_{eq}=5,94 \cdot 10^{-24}$ y depende de la P_{Si} y de la PO_2 . La línea es oblicua y tiene una pendiente negativa lo que significa que al aumentar la PO_2 , la P_{Si} disminuye.

En la figura 24(B) vamos a representar como varía la P_{SiO} con la PO_2 en presencia de las fases condensadas para este sistema. La reacción 4 representa la oxidación de Si para formar $SiO(g)$ y viene representada por la línea (4) en la figura. Esta línea tiene una pendiente positiva que significa que al aumentar la PO_2 aumenta la P_{SiO} . La reducción de la sílice para dar $SiO(g)$ y $O_2(g)$ está representada por la reacción 5 y en el diagrama de volatilidad por la línea (5). Ahora la pendiente de la recta es negativa lo que implica que un aumento en la PO_2 supondrá una disminución de la P_{SiO} . El punto P de la figura 24(B) es el punto de corte de las líneas (4) y (5) y viene representado en la Tabla 7 por la reacción 6.

En la figura 24(C) vamos a representar la tercera especie gaseosa del sistema, el $SiO_2(g)$, también frente al $\text{Log}PO_2$.

La reacción 7 implica la oxidación del Si para formar $SiO_2(g)$. En la figura 24(C) viene representado por la línea (7), cuya pendiente es +1. Esta línea significa que al aumentar la PO_2 también aumentará la P_{SiO_2} . La línea (8) de la figura representa la reacción 8 y supone la vaporización del SiO_2 para dar $SiO_2(g)$. Esta reacción no depende de la PO_2 por eso la línea (8) es paralela al eje de abscisas.

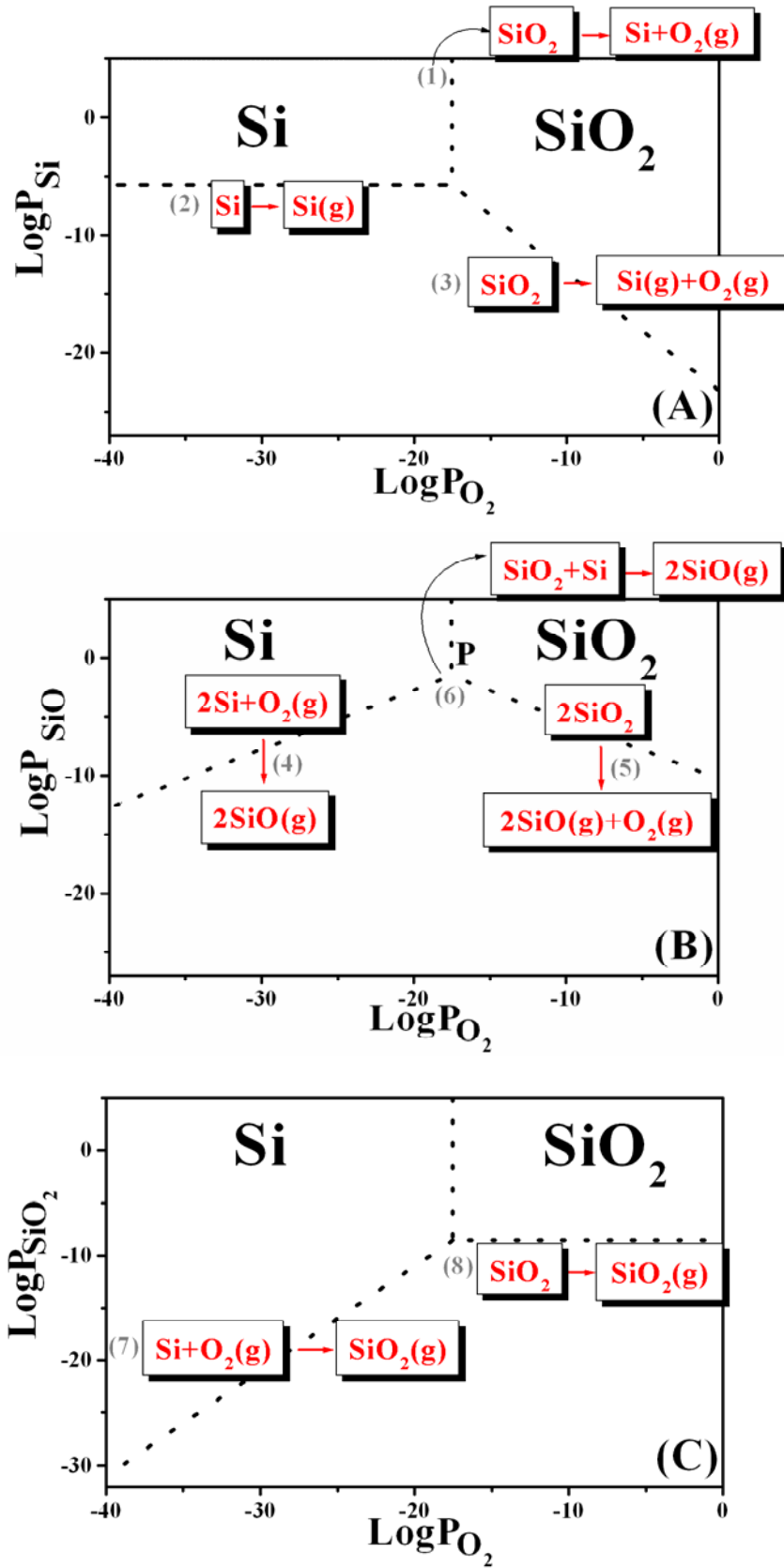


Figura 24. Diagramas de volatilidad parciales para el sistema Si-O a 1500°C y 1 atm en donde se representa el logP_{O₂} frente a las distintas especies gaseosas del sistema; (A) Si(g) (B) SiO(g), (C) SiO₂(g).

El siguiente paso en la construcción del diagrama de volatilidad completo es juntar los diagramas (A), (B) y (C) de la figura 24 en uno solo (figura 25). El objetivo final de estos diagramas es elegir la información más relevante. Por lo tanto y como aproximación, se utilizan únicamente las líneas que representan las máximas presiones parciales de equilibrio de las especies gaseosas. En la figura 25 aparecen representadas por líneas continuas. Las líneas discontinuas representan especies con menores presiones de vapor y se eliminan por comodidad. Es decir,

que las líneas continuas representan las líneas de máxima presión parcial en equilibrio con la fase condensada correspondiente. Al aplicar esta aproximación al diagrama de volatilidad, se pone claramente de manifiesto que la especie gaseosa mayoritaria es el SiO(g), excepto a muy bajas o altas presiones de O₂ donde la especie predominante es el Si(g) o el SiO₂(g) respectivamente.

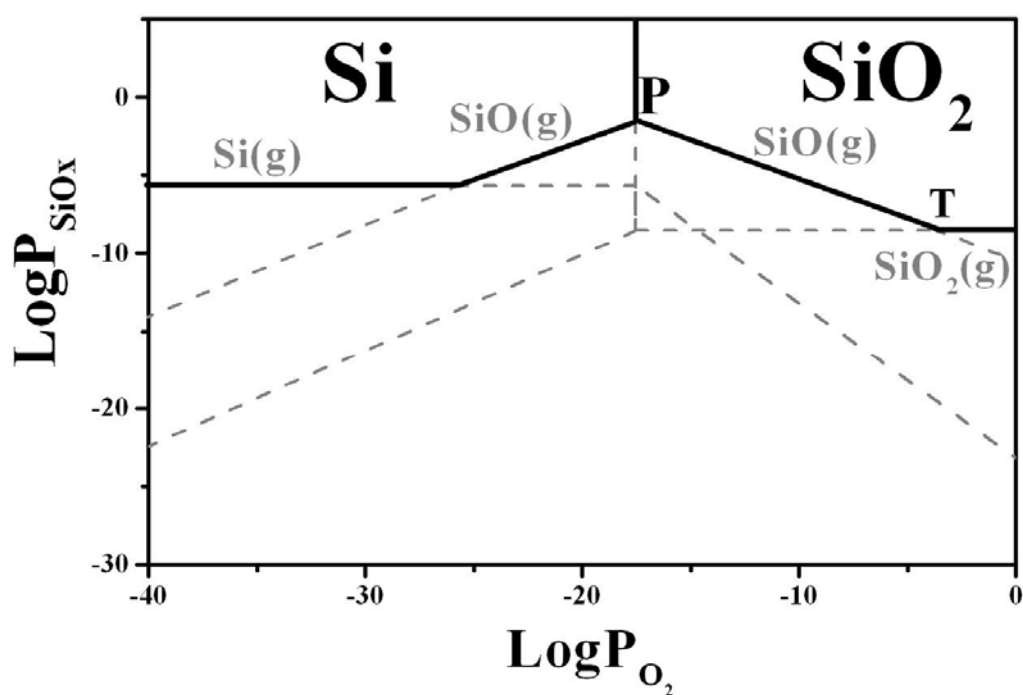


Figura 25. Diagrama de volatilidad para el sistema Si-O a 1500°C y P=1 atm.

El punto T que aparece en el diagrama es la intersección de las líneas de máxima presión de equilibrio sobre SiO₂ para el SiO(g) (5) y el SiO₂(g) (8). Este punto marca la transición en donde cambia la especie gaseosa mayoritaria de SiO(g) a la izquierda del punto, a SiO₂(g), a la derecha de T. El punto P representa la mayor presión de SiO(g) posible para el sistema Si-O a esta temperatura y la mínima presión parcial de O₂

necesaria para prevenir la reducción de SiO_2 a Si o la oxidación de Si a SiO_2 . En este punto coexisten las tres especies, SiO_2 , Si y SiO(g) .

Una vez hecho este diagrama, es muy fácil construir el diagrama de volatilidad para este sistema con las líneas de máxima presión de equilibrio, para el rango de temperaturas que nos interese en cada caso concreto. En la figura 26 aparece dicho diagrama para el rango 1200-1700°C

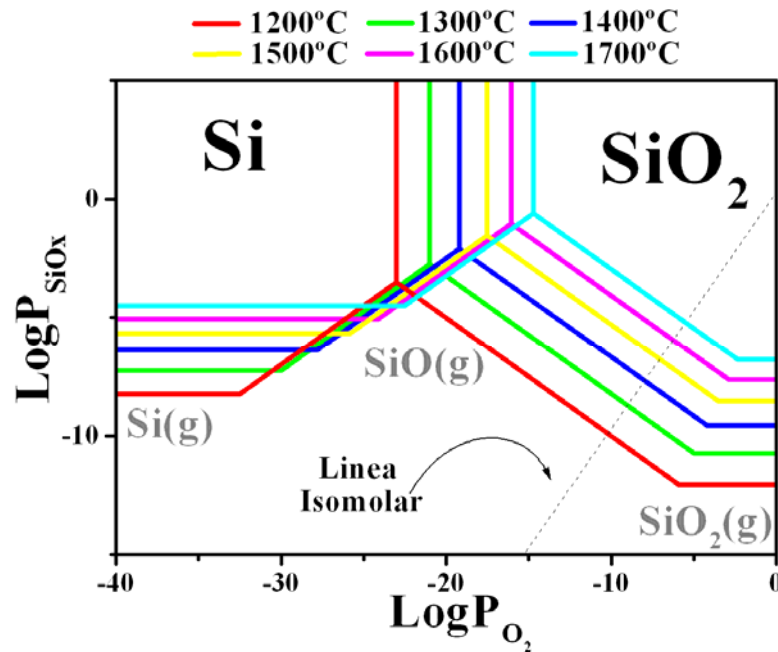


Figura 26. Diagrama de volatilidad para el sistema Si-O definido entre 1200 y 1700°C.

(A) Volatilización en ambientes no reactivos. Uso de la línea isomolar

La volatilización de la sílice puede tener lugar en condiciones reactivas o no reactivas. Consideramos que hablamos de ambientes no reactivos cuando calcinamos en atmósferas de baja PO_2 o en atmósferas donde la presión parcial de gas reactivo (CO o H_2) es despreciable.

Aunque en un amplio margen de PO_2 la especie gaseosa mayoritaria es el SiO(g) , decíamos en el apartado anterior que podíamos modificar la especie predominante variando las condiciones de PO_2 . Sin embargo, un aspecto fundamental a tener en cuenta, es el criterio de balance de masas. Cuando un mol de SiO_2 sufre evaporación se tiene que producir un mol de SiO(g) y medio mol de O_2 según la reacción:



Asumiendo un comportamiento ideal e igual difusividad para todas las especies gaseosas, el criterio de balance de masa estipula que:

$$P_{\text{SiO}} = 2P_{\text{O}_2}$$

Tomando logaritmos en esta expresión

$$\text{Log}(P_{\text{SiO}}) = \text{Log}(2P_{\text{O}_2}) \Rightarrow \text{Log } P_{\text{SiO}} = \text{Log } P_{\text{O}_2} + \text{Log } 2$$

Esta relación viene en la figura 26 representada mediante una línea de puntos y se conoce como línea isomolar. En el punto de intersección de la línea isomolar con las líneas de máxima presión de equilibrio, se ven satisfechos tanto el criterio de balance de masa como la termoquímica para cada temperatura.

La línea isomolar es muy útil porque delimita la máxima presión de SiO(g) sobre SiO₂ en ambientes no reactivos y delimita también la porción del diagrama que es válida en estas condiciones. Sólo se cumplirán las condiciones que estén a la derecha de la línea isomolar.

En la figura 27 vemos un detalle de la figura 26, donde vemos los puntos isomolares a cada temperatura. Así, la presión de vapor de equilibrio para el SiO(g) a 1300°C es $1,9 \cdot 10^{-9}$ atm ($\text{Log } P_{\text{SiO}} = -8,72$) y la $P_{\text{O}_2} = 9,5 \cdot 10^{-10}$ atm. Esta P_{SiO} es la presión que nos define el punto de corte entre la línea isomolar y la línea de máxima presión de equilibrio para el SiO(g) a 1300°C y viene definido en la figura como punto (1). También vemos en la figura 27 que al aumentar la temperatura, la P_{SiO} sobre la sílice también aumenta. Así para una $T^a = 1500^\circ\text{C}$ la $P_{\text{SiO}} = 1,7 \cdot 10^{-7}$ atm ($\text{Log } P_{\text{SiO}} = -6,77$) en el punto 2 mientras que a una $T^a = 1700^\circ\text{C}$ la P_{SiO} aumenta hasta $6,13 \cdot 10^{-6}$ atm ($\text{Log } P_{\text{SiO}} = -5,21$) en el punto 3.

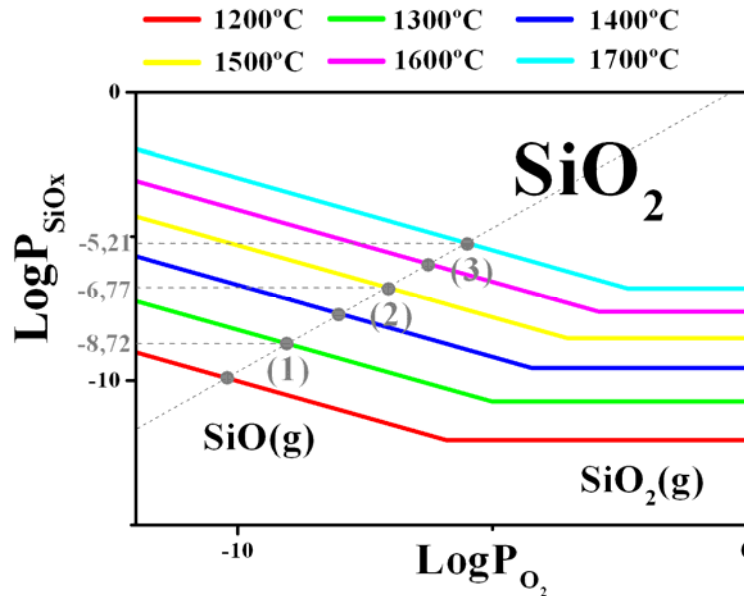


Figura 27. Detalle del diagrama de volatilidad del sistema Si-O donde se muestran los puntos isomolares a distintas temperaturas.

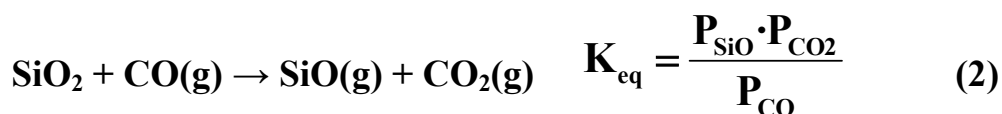
El punto isomolar (punto de corte de la línea de máxima presión de equilibrio con la línea isomolar a una T^a dada) indica que, cuando calentamos un cristal de SiO_2 en un horno en un ambiente no reactivo, el SiO_2 se disocia para dar 1 mol SiO(g) y $\frac{1}{2}$ mol de $\text{O}_2(\text{g})$ y que las presiones parciales de estas especies están en una relación fija dada por la constante de equilibrio. Por esto, cuando calentamos la sílice en un horno se degrada emitiendo SiO(g) , pero nunca llegamos a obtener silicio metal. Para que la sílice se reduzca a silicio necesitaremos condiciones más agresivas (Reducción carbotérmica)

Por el contrario, si introducimos Si en un horno y calentamos, el diagrama de volatilidad nos es útil para predecir si se forma SiO_2 y en qué condiciones. Si en el horno hay algo de oxígeno molecular el Si se oxida para dar SiO(g) . Esto se conoce con el nombre de *oxidación activa* y este proceso lleva asociada una pérdida de peso por parte de la muestra de silicio metal. Si la P_{O_2} en el horno aumenta lo suficiente el silicio pasa a estar en equilibrio con la sílice en lugar de con el SiO(g) y se formará una capa superficial de SiO_2 sobre el silicio. Esta reacción que transcurre con ganancia de peso recibe el nombre de *oxidación pasiva*. Estos dos procesos se explican con más detalle en otros apartados.

(B) Volatilización en ambientes reactivos. Uso de las líneas isobáricas y de las líneas de composición constante

Hemos visto en el apartado anterior que un óxido se volatiliza por calentamiento en condiciones no reactivas. La presencia de gases reductores como CO o H₂ en el sistema puede hacer que las pérdidas de peso por parte de las muestras sean mayores que por volatilización directa. Los diagramas de volatilidad son capaces de predecir las presiones de vapor de las especies gaseosas implicadas en una reacción. En presencia de un gas reactivo las presiones de vapor que se dan para una reacción son mayores y ya no es aplicable la línea isomolar. En este caso, tendremos que introducir datos complementarios en los diagramas. Por ejemplo, en el caso del CO, con una relación CO₂/CO=1·10⁻², la PO₂ será 2,29·10⁻¹² a 1500°C, lo que de acuerdo con la figura 26 corresponderá a una P_{SiO}=3,28·10⁻⁵ (LogP_{SiO}=-4,48). Estos cálculos se pueden hacer para cualquier temperatura y para una relación fija CO₂/CO, las PO₂ y P_{SiO} de equilibrio caen en una línea recta.

En la figura 28 hemos construido unas escalas nomográficas para la relación CO₂/CO (se puede construir para otros gases como H₂O/H₂). Estas escalas se construyen mediante la disposición lineal o logarítmica de dos escalas tales que, la intersección de una línea recta entre ellas, permite leer de forma aproximada la solución en una tercera escala, sin necesidad de efectuar cálculos. Los valores para construir estas escalas se extraen de la K_{eq} de las siguientes reacciones:



Dando valores a la relación P_{CO₂}/P_{CO} en la ecuación (2) podemos deducir los valores de P_{SiO} para cada temperatura. Los valores de P_{O₂} los deducimos de la ecuación (3) o bien los leemos directamente en el diagrama.

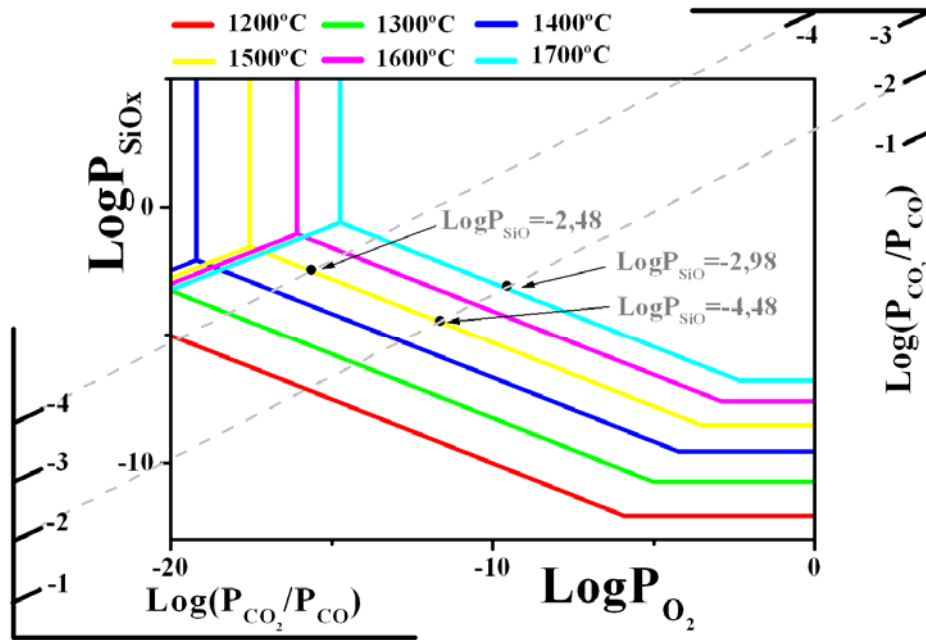


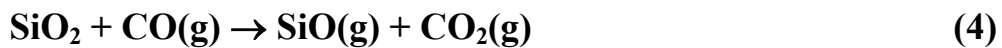
Figura 28. Diagrama de volatilidad Si-O a diversas temperaturas con las líneas de composición constante CO₂/CO.

Por lo tanto, si unimos mediante una línea recta las dos escalas para una relación fija CO₂/CO, podemos determinar la P_{SiO} y la P_{O₂} sobre la sílice a cualquier temperatura. Si la relación CO₂/CO=1·10⁻², la P_{SiO}=3,28·10⁻⁵ (LogP_{SiO}=-4,48) a 1500°C. Si aumentamos la temperatura hasta 1700°C, la P_{SiO} se incrementa hasta 1,04·10⁻³ (LogP_{SiO}=-2,98).

Por otra parte, vemos en el diagrama de volatilidad que si cambiamos la relación CO₂/CO de 1·10⁻² a 1·10⁻⁴, la P_{SiO} se incrementa de 3,28·10⁻⁵ (LogP_{SiO}=-4,48) a 3,28·10⁻³ (LogP_{SiO}=-2,48), lo que implica que la cantidad de SiO evaporada es mayor.

En resumen, a partir del diagrama podemos predecir el comportamiento del SiO₂ en presencia de una mezcla de estos dos gases a cualquier temperatura.

Según el diagrama, la P_{SiO} puede incrementarse hasta el punto P (Figura 25), donde coexisten Si, SiO₂ y SiO(g) y alcanza su máximo valor. Sin embargo, al igual que ocurría en el caso de los ambientes no reactivos, tenemos que tener en cuenta el balance de masas. Supongamos que estamos trabajando en presencia de un gas reductor como el CO, la reacción que tendrá lugar es:



Según la reacción (4), por cada mol de SiO se produce 1 mol de CO₂. Por lo tanto, asumiendo que $P_{SiO} = P_{CO_2}$, podemos calcular dichas presiones dando valores a la P_{CO} y sustituyéndolos en la constante de equilibrio a cualquier temperatura. Por ejemplo, a 1500°C y a una $P_{CO} = 1 \cdot 10^{-4}$ atm, la P_{SiO} o P_{CO_2} será $5,73 \cdot 10^{-6}$ atm. A este punto se le conoce como *punto isobárico*. En la figura 29 se ven los puntos isobáricos para una P_{CO} fija en el rango de temperaturas 1200-1700°C. Vemos como los puntos caen en una línea recta, al igual que pasaba con las líneas de composición constante. A esta línea se le denomina *línea isobárica*. Debido a la dependencia que tienen con la presión las líneas isobáricas, no se incluyen directamente en el diagrama de volatilidad; lo que se hace es incluir escalas nomográficas para permitir que se puedan construir las líneas a una determinada presión de CO.

En el diagrama de la figura 29 hemos construido dichas escalas nomográficas para el LogP_{CO}. Para conocer la P_{SiO} a cualquier temperatura, unimos las dos escalas para el mismo valor de P_{CO} y se lee en el eje Y el logP_{SiO}.

Al igual que pasaba con la línea isomolar, para una P_{CO} fija, el límite de validez del diagrama de volatilidad vuelve a estar a la derecha de la línea isobárica.

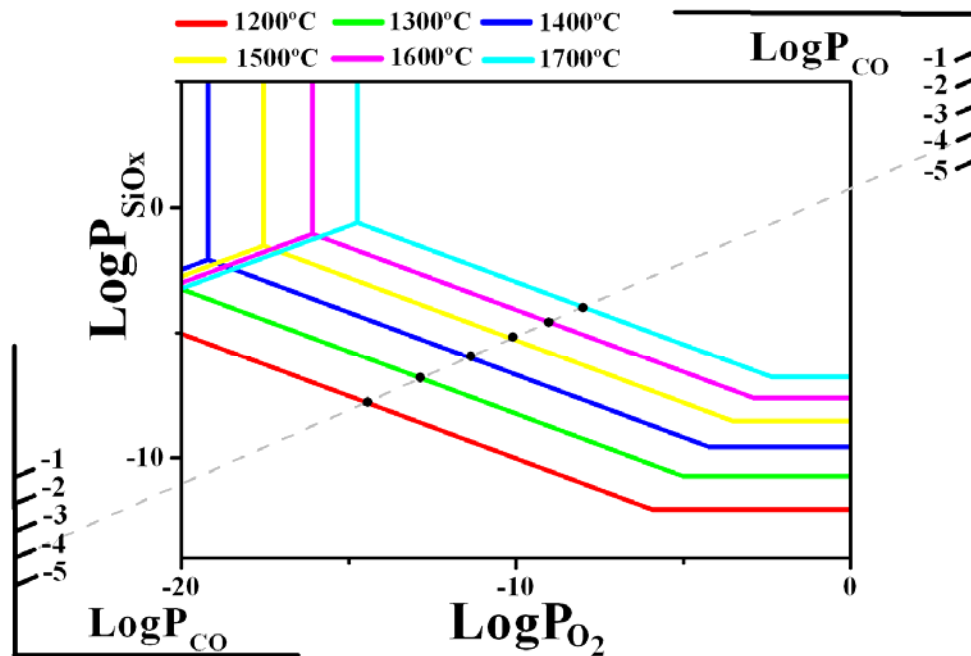


Figura 29. Diagrama de volatilidad a distintas temperaturas con las escalas para construir las líneas isobáricas

De esta forma, con las líneas de composición constante podemos predecir el comportamiento de la sílice en presencia de una atmósfera de CO.

Combinando en un único diagrama los que hemos ido revisando hasta el momento, tenemos el diagrama de volatilidad completo para el sistema Si-O a varias temperaturas, que aparece en la figura 30. Este diagrama nos presenta de forma útil y clara una gran cantidad de información termodinámica.

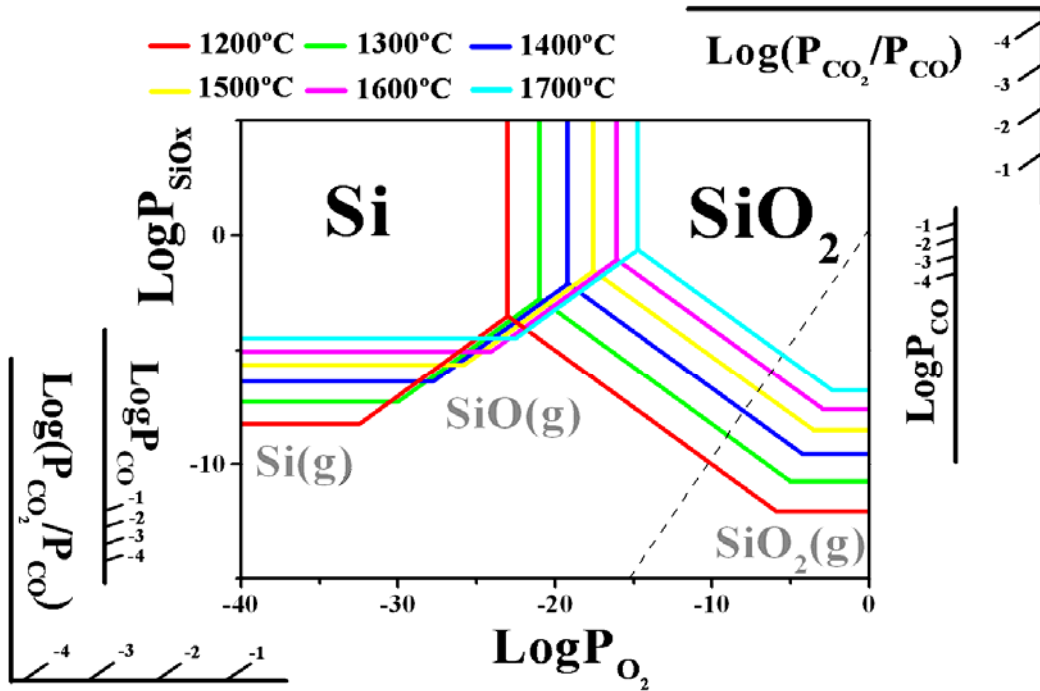


Figura 30. Diagrama de volatilidad completo para el sistema Si-O.

Resumiendo, el rango de validez del diagrama de volatilidad para ambientes no reactivos está a la derecha de la línea isomolar. Para atmósferas reductoras como CO/CO₂, las escalas nomográficas de CO se usan para determinar la validez del diagrama a una P determinada de CO. Este rango de validez, a una temperatura determinada, se encuentra a la derecha de la intersección entre la línea isobárica a esa P_{CO} y la línea de máxima presión de equilibrio para dicha temperatura.

(C) Estudio de la oxidación activa y pasiva

i. Ambientes no reactivos

La oxidación de ciertos metales puede tener lugar a través de dos mecanismos distintos, conocidos como oxidación activa y oxidación pasiva. La oxidación activa se caracteriza por una continua emisión de gases por parte del metal, lo que se traduce en una constante pérdida de peso. En la oxidación pasiva, se forma una capa superficial protectora de óxido, que impide el contacto directo entre el agente oxidante y el metal, e impide que éste continúe oxidándose. En este caso, el proceso transcurre con ganancias de peso.

El conocer y distinguir estos dos tipos de mecanismos de oxidación es de gran importancia en Metalurgia y en el procesamiento de cerámicas. A continuación vamos a estudiar el proceso de oxidación del silicio, basándonos en el diagrama de volatilidad para el sistema Si-O.

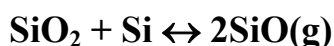
La oxidación activa es un fenómeno importante en el silicio y cerámicas que lo contienen, debido a que el SiO(g) es muy volátil a temperaturas elevadas y en atmósferas reductoras. Además, veremos que esta explicación se puede aplicar a otros sistemas como el Al-O.

La oxidación del silicio puede tener lugar por dos mecanismos diferentes:



La reacción (1) es la oxidación activa y la reacción (2) es la oxidación pasiva.

La oxidación del silicio tiene lugar por uno u otro mecanismo en función de la presión parcial de SiO(g) sobre el silicio. Existe, por lo tanto, una presión parcial de SiO(g) crítica por debajo de la cual se produce la oxidación activa del metal y que cuando se alcanza o se supera, tiene lugar la oxidación pasiva. Esta presión parcial es distinta para cada temperatura y en el diagrama de volatilidad de la figura 25 viene representado por el punto P, de acuerdo con la siguiente reacción:



Como puede apreciarse en esta figura, cuando la P_{SiO} está por debajo de la P_{SiO} crítica del punto P, el silicio (sólido o líquido dependiendo de la temperatura) está en equilibrio con SiO(g) . Por el contrario, por encima del punto P, el silicio pasa a estar en equilibrio con SiO_2 y la reacción (1) ya no puede tener lugar. A partir de este punto, la única reacción de oxidación posible es la reacción (2), cuyo efecto es la formación de una capa continua de SiO_2 sobre la superficie del silicio.

Vamos a estudiar estas reacciones con un ejemplo. Imaginemos que tenemos una pieza de silicio en un horno a 1500°C en una atmósfera de baja PO_2 , pero que podamos incrementarla gradualmente. En la figura 31(A) vemos que para una $\text{PO}_2=1\cdot 10^{-15}$ atm podríamos esperar una $P_{\text{SiO}}=0,026$ atm, producida por la reacción del silicio con el O_2 (punto 1). No obstante, esta reacción debe cumplir el balance de masas (línea isomolar), por lo que la P_{SiO} real que vamos a tener es $2\cdot 10^{-15}$ atm (punto 2). El SiO(g) así formado, es estable y la oxidación activa del silicio continúa. Si incrementamos la PO_2 en el horno, las presiones de SiO(g) también se irán incrementando. Por ejemplo, si la $\text{PO}_2=1\cdot 10^{-10}$ atm, la $P_{\text{SiO}}=2\cdot 10^{-10}$ atm. Sin embargo, la situación cambia cuando la PO_2 alcanza el valor del punto isomolar a esta temperatura. Este valor de PO_2 es de $8,54\cdot 10^{-8}$ atm y el valor de P_{SiO} que le corresponde es de $1,70\cdot 10^{-7}$ atm (punto 3) Como puede verse en la figura 31(A), en este momento el SiO(g) alcanza el equilibrio con SiO_2 y comienza a formarse humo de sílice. En estas condiciones, el mecanismo de reacción es oxidación activa con formación de humo de sílice. Si aumentamos nuevamente la PO_2 en el horno, la reacción será más intensa y será mayor la cantidad de SiO(g) formado. Por ejemplo, si aumentásemos la PO_2 hasta el punto 4 donde la $\text{PO}_2=1\cdot 10^{-5}$ atm, podríamos pensar que la P_{SiO} alcanzará un valor de $2\cdot 10^{-5}$ atm. Sin embargo, esta P_{SiO} está por encima de la P_{SiO} de equilibrio, por lo que el sistema evolucionará intentando recuperar dicho equilibrio, formando más humo de sílice. Así para una $\text{PO}_2=1\cdot 10^{-5}$ atm la P_{SiO} tendrá un valor de $1,48\cdot 10^{-8}$ atm (punto 5). Si aumentamos nuevamente la PO_2 hasta alcanzar un valor de 0,2 atm (punto 6), la P_{SiO} debería ser de 0,4 atm. Como vemos en la figura 31(A), este valor de SiO(g) está por encima del correspondiente al punto P ($P_{\text{SiO}}=0,03$ atm). En este punto y por encima de él, el silicio pasa a estar en equilibrio con la sílice en lugar de con el SiO(g) , cesa la oxidación activa y se forma una capa continua de SiO_2 sobre la superficie del silicio. Este es el mecanismo de oxidación pasiva y una vez formada la capa de sílice, las pérdidas de peso cesan completamente. En este momento, sólo tenemos una capa de SiO_2 en una atmósfera rica en O_2 que impide el contacto del Si con la atmósfera oxidante. Por lo tanto, las únicas reacciones

que pueden producirse son entre el SiO_2 y dicha atmósfera. De acuerdo con la figura 31(A), la especie predominante en estas condiciones será el $\text{SiO}_2(\text{g})$ siendo su presión parcial de $3,02 \cdot 10^{-9}$ atm (punto 7).

En resumen, podemos decir que para cualquier presión de $\text{SiO}(\text{g})$ por debajo del punto 3 se produce la oxidación activa del silicio y este rango de P_{SiO} aparece en la figura 31(B) sombreado en verde. Por encima del punto 3 y hasta el punto P, tenemos el mecanismo de oxidación activa con formación de humo de sílice y ésta es la zona que aparece sombreada en amarillo. En el punto P y para cualquier valor de P_{SiO} por encima de él se producirá la oxidación pasiva del silicio (zona sombreada en azul).

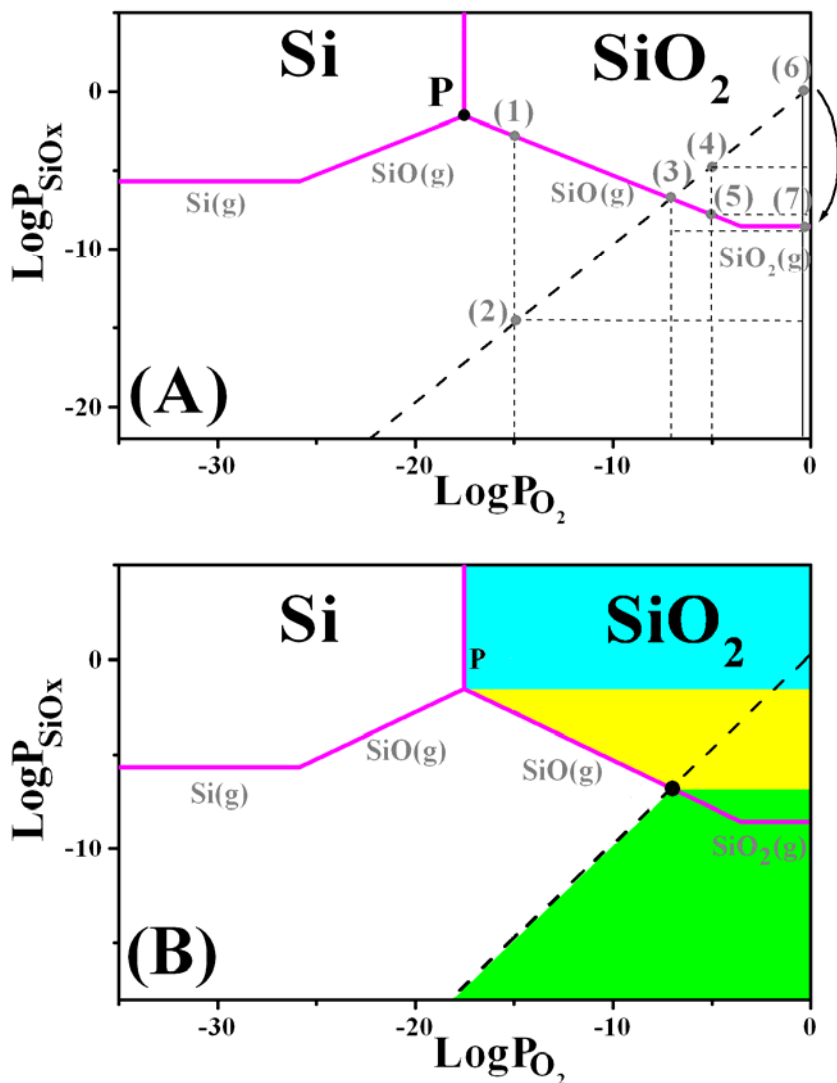
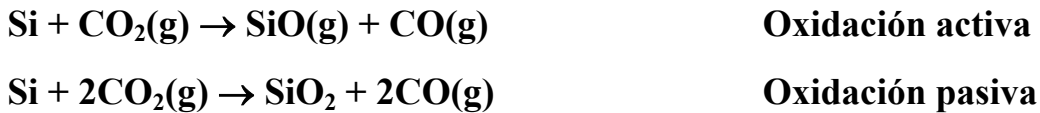


Figura 31. Diagrama de volatilidad del sistema Si-O a 1500°C. (A) Los puntos 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 se refieren a la transición activa-pasiva discutida en el texto para ambientes no reactivos. (B) Aparecen sombreados los rangos de P_{SiO} en los que se produce la oxidación activa (verde), activa+humo de sílice (amarillo) y oxidación pasiva (azul).

Para concluir, podemos decir que aunque la transición activa→pasiva pueda ser definida en términos de la PO_2 , en realidad viene determinada por la $PSiO$; la transición debe ocurrir cuando la PO_2 es la mitad de la $PSiO$, en el punto P.

ii. Ambientes reactivos

Los diagramas de volatilidad también son útiles para predecir las condiciones de la transición oxidación activa→pasiva en el caso de tener ambientes reactivos, como por ejemplo CO_2/CO . En este caso consideramos que la especie oxidante es el CO_2 . Las reacciones de oxidación activa y pasiva para el silicio en el caso de ambientes reactivos son:



Las escalas nomográficas CO_2/CO nos permiten calcular la PO_2 . En la figura 32 vemos que para una relación $CO_2/CO=1 \cdot 10^{-4}$, la $PO_2=2,3 \cdot 10^{-16}$ atm. En este caso, al igual que hacíamos en ambientes no reactivos podemos tener en cuenta el balance de masas y así podemos suponer que la $PCO_2=PSiO$.

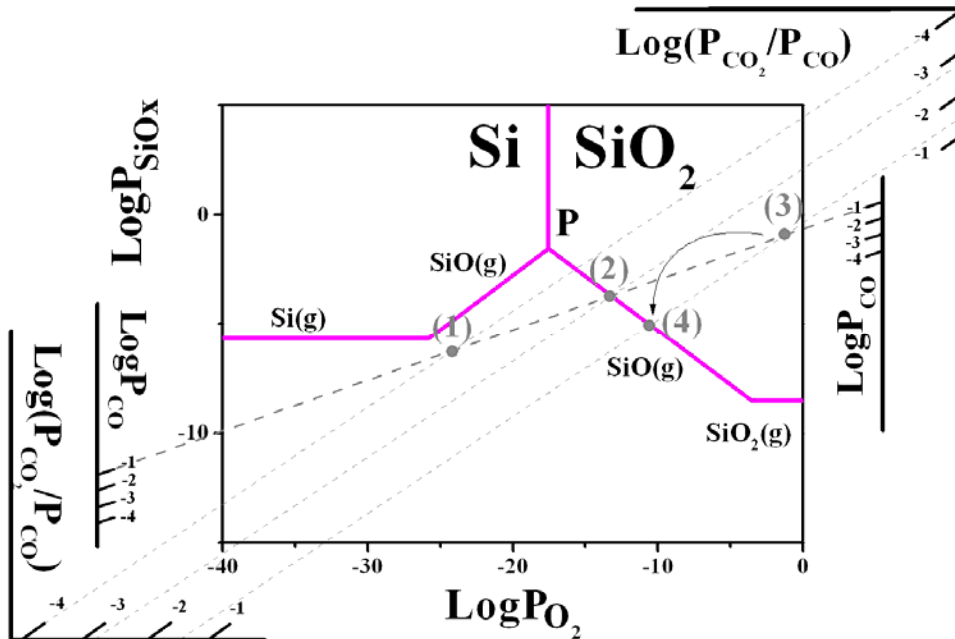


Figura 32. Diagrama de volatilidad para el sistema Si-O a 1500°C. Los puntos 1, 2, 3 y 4 se refieren a la transición activa-pasiva mencionada en el texto para ambientes reactivos.

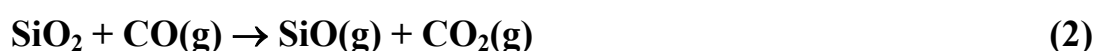
Vamos a suponer que introducimos una pieza de silicio en el horno y que la relación $\text{CO}_2/\text{CO}=1\cdot 10^{-4}$. Para una P_{CO} de $1\cdot 10^{-1}$ atm, la P_{SiO} sobre el silicio será de $\sim 1\cdot 10^{-5}$ atm (punto 1). Como este valor de P_{SiO} está por debajo del valor crítico para la condensación de la sílice (punto P, $P_{\text{SiO}}=0,03$ atm), tiene lugar la oxidación activa del Si. Si para la misma presión de CO aumentamos la relación CO_2/CO hasta un valor de $\sim 2\cdot 10^{-3}$ atm, alcanzaremos el punto isobárico (punto 2). En este momento, el silicio continúa en régimen de oxidación activa pero con formación de humo de sílice. La cantidad de humo de sílice aumenta a medida que aumenta la relación CO_2/CO hasta que se alcanza el punto 3. A partir de este punto, donde la relación $\text{CO}_2/\text{CO}=0.032$, la P_{SiO} es la crítica para la transición activa \leftrightarrow pasiva y por lo tanto se formará una capa protectora de SiO_2 sobre la superficie del silicio. Una vez formada, la sílice está en equilibrio con el $\text{SiO}(\text{g})$ y la presión de este gas caerá hasta el punto 4.

En resumen, los ambientes reactivos son muy útiles porque podemos provocar la formación de una capa protectora de sílice o bien todo lo contrario, eliminarla mediante volatilización a $\text{SiO}(\text{g})$. En ambientes no reactivos, la transición pasiva-activa es más difícil de alcanzar debido a la menor P_{SiO} , pero en presencia de pequeñas cantidades de CO(o H_2) se puede conseguir eliminar fácilmente la capa de SiO_2 .

4.1.2. COMPETENCIA DE REACCIONES

Hemos explicado en apartados anteriores cómo se utilizan los diagramas de volatilidad en función de las condiciones experimentales, es decir, en función de que la atmósfera del horno sea no reactiva o reactiva con respecto a la cerámica estudiada. Sin embargo, hay que puntualizar cuándo podemos considerar un ambiente como reactivo o no, ya que esto no depende únicamente de que haya un gas reductor en la atmósfera del horno, sino de la presión parcial de ese gas dentro del horno.

Volvamos a elegir el caso de la sílice. En presencia de un agente reductor como el CO y a altas temperaturas, pueden tener lugar las siguientes reacciones:



Si nos fijamos en estas dos reacciones, observamos que presentan un producto gaseoso común, el SiO(g). Esto quiere decir que las dos reacciones no se pueden producir simultáneamente ya que una inhibirá a la otra. De las dos, tendrá lugar aquella que genere la P_{SiO} más alta.

Vamos a ver con ejemplos concretos como el diagrama de volatilidad de la sílice nos permite predecir en cada caso qué reacción tiene lugar y porqué. También veremos que el considerar una atmósfera como reductora depende en cada caso de la temperatura y de la presión parcial del gas reductor.

Imaginemos que tenemos sílice en un horno con una P_{CO}=1·10⁻⁴ atm. Si nos fijamos en el diagrama de volatilidad de la figura 33, para esta presión de CO, la isobara corta las líneas de máxima presión de equilibrio por encima de la línea isomolar para las tres temperaturas, por lo que siempre predominará la reacción (2). Vamos a ver esto con números. A 1300°C, la K_{eq} para la reacción (1) tiene un valor de 5,66·10⁻¹⁴ lo que supone una P_{SiO} sobre la sílice de 1,82·10⁻⁹ atm. La K_{eq} para la reacción (2) vale 4,17·10⁻⁹ lo que implica para una P_{CO}=1·10⁻⁴ atm, una P_{SiO}=6,45·10⁻⁷ atm. La P_{SiO} para la reacción (2) es ~690 veces mayor que la generada por la reacción (1) lo que implica que esta última se verá bloqueada. Podemos ver en el diagrama de la figura 33 que a 1500°C y a 1700°C la situación es la misma y que la P_{SiO} generada por la reacción (2) es mayor que la generada por la reacción (1) aunque esta diferencia se va haciendo más pequeña a medida que aumenta la temperatura.

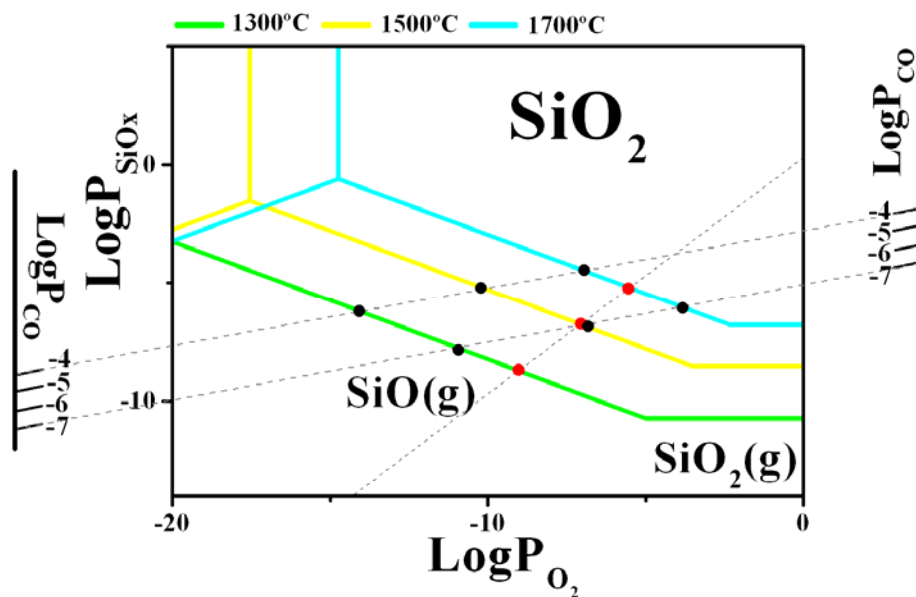


Figura 33. Diagramas de volatilidad de la sílice a presión atmosférica donde aparecen la línea isomolar y dos isobaras de CO.

Imaginemos ahora que calcinamos sílice en un horno donde la $P_{CO}=1\cdot 10^{-7}$ atm. A $1300^{\circ}C$ la P_{SiO} generada por la reacción (2) es $1,74\cdot 10^{-8}$ atm mientras que la máxima P_{SiO} que se alcanza con la reacción (1) es $1,82\cdot 10^{-9}$ atm. A esta temperatura y para esta P_{CO} , sigue favorecida la reacción (2), por lo que podemos seguir considerando el ambiente como reactivo. Sin embargo, si aumentamos la temperatura de calcinación de la sílice en las mismas condiciones de P_{CO} , la situación cambia. Como puede verse en la figura 33, a $1500^{\circ}C$, la P_{SiO} generada por las reacciones (1) y (2) prácticamente coinciden y por encima de esta temperatura, la situación se invierte. A modo de ejemplo, a $1700^{\circ}C$, la P_{SiO} generada por la reacción (1) es $6,45\cdot 10^{-6}$ atm mientras que la generada por la reacción (2) es $9,33\cdot 10^{-7}$ atm. A esta temperatura, predomina la reacción (1) porque es la que produce la P_{SiO} más alta.

Podemos decir para concluir, que una atmósfera será no reactiva o reductora en función de la presión parcial del gas reductor y de la temperatura de calcinación. Gráficamente, para una temperatura dada, la atmósfera se considera reactiva cuando el punto isobárico, para una P_{CO} y temperatura determinada, está por encima del punto isomolar.

4.1.3. ESTUDIO EN ATMOSFERAS DE VACIO

De todo lo explicado anteriormente, se podría decir que las atmósferas que se utilizan en el horno, entre las que se incluye el vacío, pueden tener una gran influencia en las reacciones que se estén llevando a cabo.

El vacío implica trabajar a presiones absolutas reducidas y puede afectar o no a una reacción. Este efecto es especialmente importante en aquellas reacciones que implican especies gaseosas.

Bajo condiciones controladas, el vacío proporciona una atmósfera limpia, reproducible y no reactiva. Pero aunque el vacío pueda considerarse una atmósfera neutra, en muchas ocasiones existen reacciones químicas que implican especies volátiles o se dan reacciones con la atmósfera residual. Una baja presión parcial de oxígeno, junto con la extracción de los gases, conduce a una reducción, por pérdida de O_2 , de muchos compuestos. Además, existen hornos de vacío que emplean componentes y elementos calefactores de grafito. Se usa grafito porque este elemento resiste altas temperaturas y su volatilidad es muy baja; sin embargo, el oxígeno residual del horno

puede reaccionar con él para dar CO, que es un agente muy reductor a altas temperaturas. El CO₂ también puede reaccionar con el grafito para dar CO por la reacción de Boudouard: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}(\text{g})$

El uso de atmósferas de vacío también tiene importantes aplicaciones prácticas. El vacío puede usarse como atmósfera de sinterización para mejorar la densidad y las propiedades de los materiales. También es utilizado para la eliminación de oxígeno y carbono en el acero y para la limpieza de superficies. El vacío, asimismo, es útil para favorecer que una reacción, que en condiciones estándar de presión no tiene lugar, se lleve a cabo. Un ejemplo claro de esto a nivel industrial es el proceso Pidgeon. Este consiste en la reducción con silicio de un compuesto de magnesio para obtener el metal. Esta reacción, que no se produce a presión atmosférica, ocurre si se disminuye la presión total.

Trabajar en vacío supone una disminución de la presión total del sistema debido a la retirada de gas del mismo. El descenso de la presión total es una forma de desplazar una reacción que ha alcanzado el equilibrio en un sentido u otro dependiendo de los moles gaseosos implicados en la reacción. Por ejemplo, si tenemos la reacción de evaporación de un sólido para dar especies gaseosas y queremos desplazar la reacción hacia la formación de dichas especies gaseosas, sólo tenemos que disminuir la presión total.

Los cambios de presión no afectan a la posición de equilibrio cuando sólo participan en la reacción sólidos, líquidos o en aquellas reacciones gaseosas donde no hay un cambio de volumen neto ($\Delta n=0$). Sin embargo, la posición de equilibrio en reacciones en las que sí tienen lugar cambios en el volumen gaseoso, puede desplazarse por cambios de presión. Un aumento de la presión desplaza el equilibrio hacia donde haya menor número de moles gaseosos y una disminución de la presión desplaza el equilibrio hacia donde haya más moles gaseosos, de modo que se mantenga constante el valor de K_p^0 . Es decir, la presión no cambia el valor de la constante de equilibrio termodinámica, pero sí afecta a la composición de la mezcla en el equilibrio.

Cuando trabajamos en vacío no podemos aplicar las expresiones que impliquen la constante de equilibrio termodinámica, ya que ésta sólo es aplicable en condiciones estándar de presión (1 atm). Esta constante sólo varía con la temperatura como ya se explicó en apartados anteriores.

Supongamos que variamos isotérmicamente el volumen del sistema, con lo que variamos la presión total y la presión parcial de cada gas. Puesto que K_p^0 es independiente de P, esta variación no tiene efecto alguno sobre K_p^0 . Sin embargo K_p , la constante de equilibrio en función de las presiones parciales, sí depende de la presión (excepto si $\Delta |v| = 0$). Por tanto si $\Delta |v|$ es positivo, habrá un número menor de moles de reactivos que de productos y una disminución de presión desplazará el equilibrio hacia la formación de productos. Así una disminución isoterma de la presión desplaza el equilibrio hacia el lado donde el número de moles sea mayor, aumentando por lo tanto la presión.

Hemos construido el diagrama de volatilidad para el sistema Si-O a 1500°C a distintos valores de presión absoluta (Figura 34). En la tabla 8 aparecen las reacciones que hemos tenido en cuenta hasta ahora para este sistema con sus correspondientes valores de K para dichos valores de presión.

Nº	Reacción	$K_{1 \cdot 10^{-1}}$	$K_{1 \cdot 10^{-2}}$	$K_{1 \cdot 10^{-3}}$	$K_{1 \cdot 10^{-4}}$
(1)	$\text{SiO}_{2(s)} \rightarrow \text{Si}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$	$2,856 \cdot 10^{-17}$	$2,856 \cdot 10^{-16}$	$2,856 \cdot 10^{-15}$	$2,856 \cdot 10^{-14}$
(2)	$\text{Si}_{(l)} \rightarrow \text{Si}_{(g)}$	$2,018 \cdot 10^{-5}$	$2,018 \cdot 10^{-4}$	$2,018 \cdot 10^{-3}$	$2,018 \cdot 10^{-2}$
(3)	$2\text{Si}_{(l)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{SiO}_{(g)}$	$3,156 \cdot 10^7$	$3,156 \cdot 10^8$	$3,156 \cdot 10^9$	$3,156 \cdot 10^{10}$
(4)	$2\text{SiO}_{2(s)} \rightarrow 2\text{SiO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$	$2,574 \cdot 10^{-12}$	$2,574 \cdot 10^{-11}$	$2,574 \cdot 10^{-10}$	$2,574 \cdot 10^{-9}$
(5)	$\text{SiO}_{2(s)} + \text{Si}_{(l)} \rightarrow 2\text{SiO}_{(g)}$	$9,013 \cdot 10^1$	$9,013 \cdot 10^2$	$9,013 \cdot 10^3$	$9,013 \cdot 10^4$
(6)	$\text{SiO}_{2(s)} \rightarrow \text{SiO}_{2(g)}$	$2,887 \cdot 10^{-8}$	$2,887 \cdot 10^{-7}$	$2,887 \cdot 10^{-6}$	$2,887 \cdot 10^{-5}$

Tabla 8. Reacciones para el sistema Si-O a 1500°C y K_{eq} para distintos valores de presión

Puede verse claramente en el diagrama que las presiones parciales de las especies gaseosas implicadas aumentan al disminuir la presión total. Esto ocurre así porque en las reacciones utilizadas en la construcción del diagrama, $\Delta n > 0$.

Así, a presión atmosférica y en ambientes no reactivos, la máxima P_{SiO} sobre sílice en el equilibrio es de $1,7 \cdot 10^{-7}$ atm. Si disminuye la presión total hasta $1 \cdot 10^{-2}$ atm, la P_{SiO} aumentará hasta $1,7 \cdot 10^{-5}$ atm y si lo hace hasta $1 \cdot 10^{-4}$ atm la P_{SiO} tendrá un valor de $1,7 \cdot 10^{-3}$ atm.

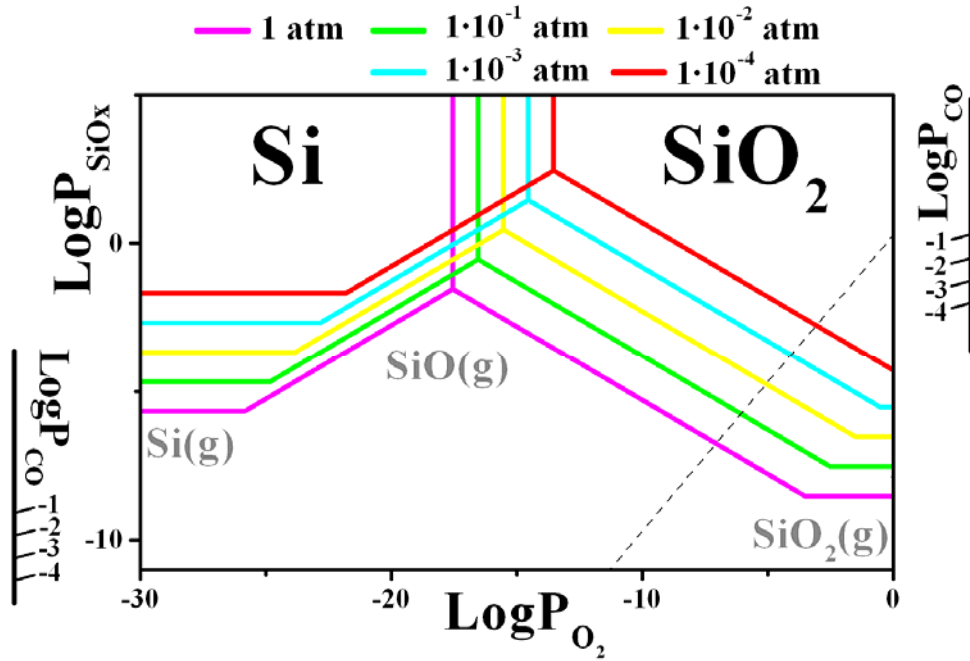


Figura 34. Diagrama de volatilidad para el sistema Si-O a 1500°C y distintos valores de presión.

En el caso de ambientes reactivos, las reacciones también se verán favorecidas al disminuir la presión total ya que en la reacción de la sílice con el CO, el incremento en el número de moles es positivo. Así, al disminuir la presión total K aumentará y por lo tanto aumentará también la P_{SiO} . Podemos ver en el diagrama de la figura 34, que a temperatura constante y una P_{CO} fija, la P_{O_2} y P_{SiO} de equilibrio caen en una línea recta. Para un P_{CO} fija, vemos que a temperatura constante, al disminuir la presión total, aumenta la P_{SiO} .

4.2. DIAGRAMAS DE VOLATILIDAD PARA SISTEMAS FORMADOS POR MAS DE UN OXIDO

4.2.1. INTRODUCCION

Hemos estudiado en apartados anteriores cómo se construyen e interpretan los diagramas de volatilidad para óxidos simples. También hemos visto como las condiciones de trabajo (temperatura, presión absoluta, composición de la atmósfera) modifican la volatilidad de los mismos. Sin embargo, es muy habitual en el laboratorio trabajar con sistemas más complejos, que están formados por dos o más óxidos. Ejemplos muy comunes son el circón: $ZrO_2 \cdot SiO_2$; la mullita: $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; o más complejos como la cordierita: $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$. Teniendo esto en cuenta y en base a los trabajos de Lou et al. [121,122], hemos construido en el Instituto de Cerámica, los diagramas de volatilidad para estos sistemas. Creemos que dan una idea muy clara del comportamiento de estas cerámicas, ya que nos muestran la distinta estabilidad de los óxidos que las constituyen. En los siguientes apartados explicamos qué tipo de aproximaciones se utilizan para construirlos y porqué. La metodología para representarlos es la misma que para los óxidos simples.

En resumen, se puede decir que estas representaciones graficas se pueden construir para cualquier sistema del que se quiere evaluar su comportamiento, tanto en ambientes inertes como en atmósferas reductoras, y dan una idea muy clara de la estabilidad a altas temperaturas. Además, permiten comparar de una forma muy fácil la volatilidad de los distintos óxidos a una temperatura fija, dibujando las líneas de máxima presión de equilibrio y su intersección con la línea isomolar. De esta forma se podrá conocer cual de los óxidos es el más estable y cual será más fácilmente reducido.

4.2.2. ESTUDIO DEL SISTEMA Si-Al-O. LA MULLITA

La mullita es un compuesto cerámico constituido por dos óxidos de muy distintas características: SiO_2 y Al_2O_3 . Estos dos óxidos tienen una estabilidad termodinámica muy diferente, por lo que frente a unas mismas condiciones, también

tendrán un comportamiento distinto. Supongamos que tenemos una mezcla de polvos de SiO₂ y Al₂O₃ y la introducimos en un horno de atmósfera inerte a temperatura elevada. Para estudiar el comportamiento y la estabilidad relativa de ambos óxidos frente a la atmósfera, vamos a tener en cuenta, como primera aproximación, que no existe reacción química entre ellos. Puesto que el estudio del comportamiento de estos dos óxidos lo realizaremos mediante los correspondientes diagramas de volatilidad, es necesario, en primer lugar, construir el correspondiente al sistema Al-O. El diagrama de volatilidad de la alúmina se construye siguiendo el procedimiento anteriormente descrito para la sílice, teniendo en cuenta las reacciones propias de este sistema y las especies gaseosas con mayor presión de vapor. En la tabla 9 aparecen las reacciones para este sistema con sus correspondientes constantes de equilibrio a 1500°C. Las reacciones sombreadas en azul son las que hemos tenido en cuenta a la hora de construir el diagrama (son las que producen las presiones de vapor más altas en el equilibrio).

Nº	Reacción	K ⁰ _{eq}
(1)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Al} + 3/2\text{O}_2(\text{g})$	$2,3513 \cdot 10^{-33}$
(2)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Al}(\text{g}) + 3/2\text{O}_2(\text{g})$	$8,0531 \cdot 10^{-40}$
(3)	$2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{AlO}_2(\text{g})$	$7,1414 \cdot 10^{-57}$
(4)	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al} \rightarrow 3\text{AlO}(\text{g})$	$7,7825 \cdot 10^{-28}$
(5)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$1,6465 \cdot 10^{-25}$
(6)	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{Al} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$	$8,0731 \cdot 10^{-10}$
(7)	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{AlO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$1,2658 \cdot 10^{-58}$
(8)	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{AlO}_2(\text{g}) + \text{Al}$	$7,1414 \cdot 10^{-57}$
(9)	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}(\text{g})$	$5,8523 \cdot 10^{-4}$
(10)	$\text{Al} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{AlO}_2(\text{g})$	$1,0891 \cdot 10^3$
(11)	$2\text{Al} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{AlO}(\text{g})$	$4,7849 \cdot 10^3$
(12)	$4\text{Al} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$	$4,9033 \cdot 10^{15}$
(13)	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Al}(\text{g}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$	$2,3208 \cdot 10^{-28}$

Tabla 9. Reacciones y constantes de equilibrio para el sistema Al-O a 1500°C y 1 atm.

En la figura 35 vemos el diagrama de volatilidad completo para el sistema Al-O a 1500°C. La reacción (1) representa la oxidación del aluminio para dar alúmina y

separa los campos de estabilidad para estas dos fases condensadas. De acuerdo con las reacciones (2) y (9), la especie gaseosa mayoritaria sobre el aluminio y la alúmina es el Al(g), en un amplio rango de P_{O_2} . Sin embargo a presiones de O_2 elevadas, la especie mayoritaria sobre la alúmina es el $AlO_2(g)$ (reacción3).

La línea isomolar se construye teniendo en cuenta el balance de masas en la reacción (2) que indica que la $P_{Al}=4/3P_{O_2}$. Las escalas nomográficas de CO y CO_2 se construyen de acuerdo con la reacción (13).

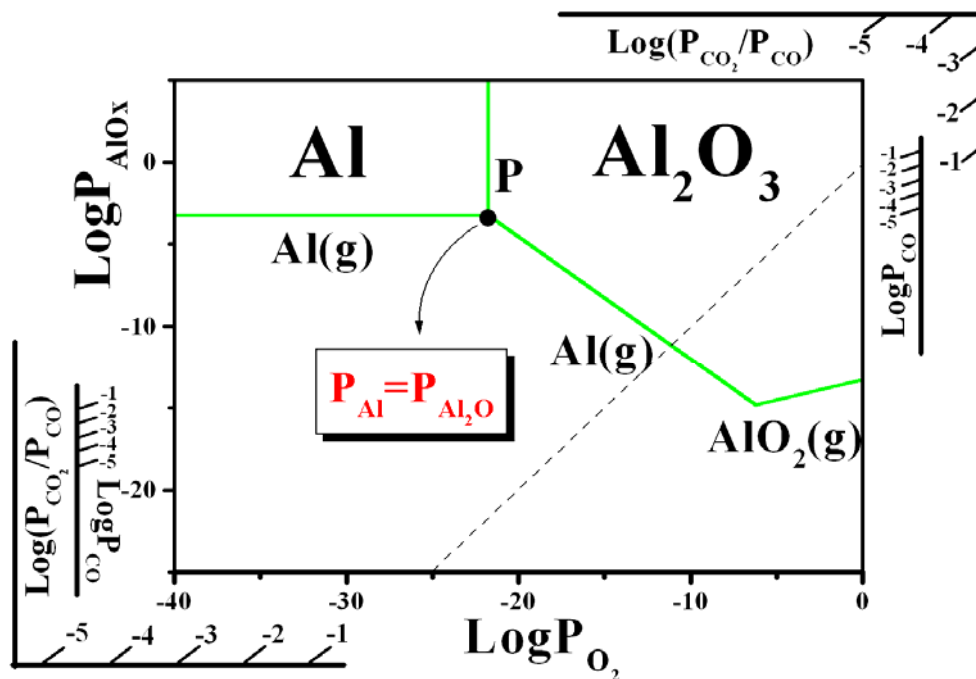


Figura 35. Diagrama de volatilidad para el sistema Al-O a 1 atm y 1500°C

Decíamos en el apartado anterior de este capítulo que como aproximación sólo dibujábamos las líneas que representan las máximas presiones de vapor en el equilibrio. En el sistema Al_2O_3/Al existen varias especies gaseosas intermedias posibles; pero teniendo en cuenta las constantes de equilibrio, la reacción de descomposición del Al_2O_3 para dar Al(g) bloquearía al resto debido a que se produce una competencia entre las distintas reacciones. Por lo tanto en este diagrama sólo dibujamos las líneas del Al(g) y del $AlO_2(g)$ y no las de AlO(g) ni la del $Al_2O(g)$. Sin embargo en este sistema hay que tener en cuenta que aunque la línea del Al_2O siempre está por debajo de la de Al(g) a todas las P_{O_2} , en el punto P (representa la reacción 6 de la tabla 7), la P_{Al_2O} coincide con la P_{Al} . Además, ésta es la mayor presión de estas dos especies gaseosas

que se puede alcanzar en el sistema. Sin embargo, esto solo ocurre cuando coexisten las dos fases condensadas ya que tanto sobre Al como sobre Al_2O_3 , la especie mayoritaria es el $\text{Al}(\text{g})$. De esta forma, en algunas ocasiones será necesario tener en cuenta líneas que de otro modo no consideraríamos. Esto se explicará con más detalle en el capítulo 5.2.3, ya que es lo que hemos considerado a la hora de elaborar las condiciones experimentales para obtener recubrimientos densos de corindón.

Una vez construido el diagrama de volatilidad para la alúmina ya podemos compararlo con el de la sílice. Para hacer esta comparación, vamos a superponer en una misma figura los diagramas de volatilidad para los dos sistemas. Para una mayor simplicidad, vamos a considerar la atmósfera como no reactiva y por lo tanto no vamos a incluir las escalas de CO ni las de CO_2/CO .

En la figura 36 aparecen los diagramas de volatilidad superpuestos para los sistemas Si-O y Al-O a 1500°C y 1 atm.

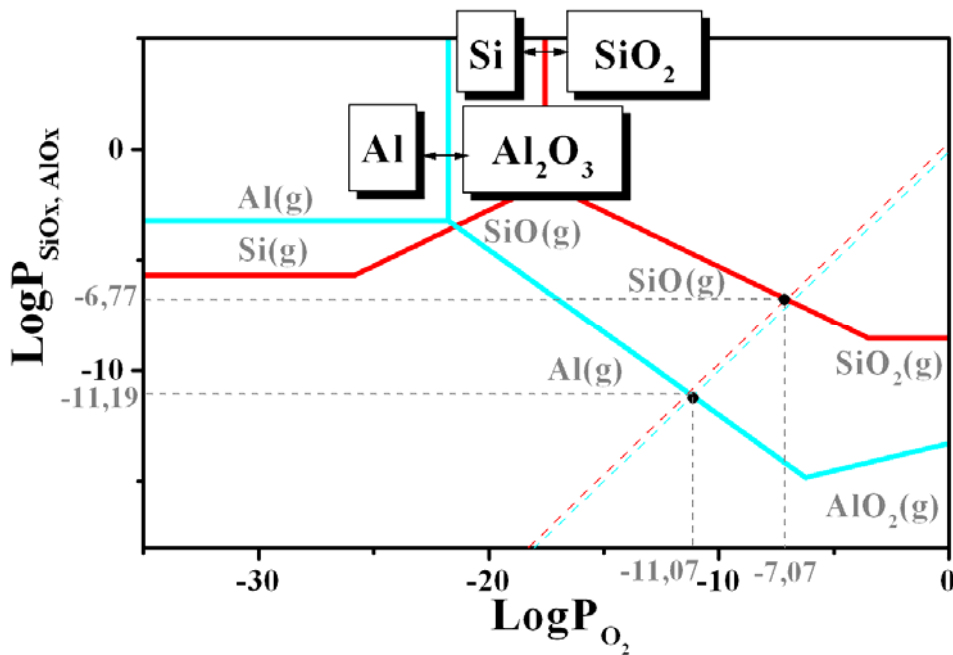
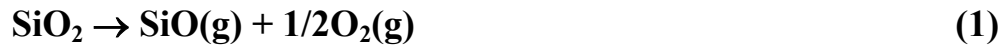


Figura 36. Diagramas de volatilidad para los sistemas Si-O y Al-O a 1500°C . Las líneas isomolares aparecen en líneas de puntos, roja para la sílice y azul para la alúmina

En condiciones inertes, la volatilización de los dos óxidos se produce de acuerdo con las siguientes reacciones:

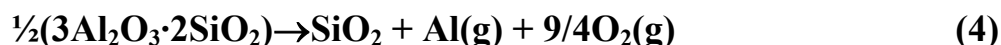
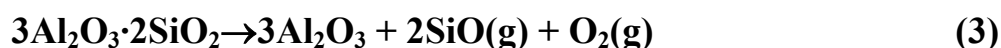


Imaginemos que introducimos la mezcla de Al_2O_3 y SiO_2 en un horno con atmósfera inerte y donde la $P_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-15}$ atm. Esta P_{O_2} está por debajo de la P_{O_2} de equilibrio para las reacciones (1) y (2), por lo tanto, los dos óxidos se descompondrán hasta alcanzarla. A la vista de los diagramas de volatilidad de la figura 36, a 1500°C , las condiciones de equilibrio de ambas reacciones son las correspondientes a sus puntos isomolares. Para la sílice, la $P_{\text{SiO}}=1,7 \cdot 10^{-7}$ atm ($\text{Log}P_{\text{SiO}}=-6,77$) y la $P_{\text{O}_2}=8,54 \cdot 10^{-8}$ atm ($\text{Log}P_{\text{O}_2}=-7,07$). Para la alúmina la $P_{\text{Al}}=6,46 \cdot 10^{-12}$ atm ($\text{Log}P_{\text{Al}}=-11,19$) y la $P_{\text{O}_2}=8,61 \cdot 10^{-12}$ atm ($\text{Log}P_{\text{O}_2}=-11,07$). Las reacciones (1) y (2) tienen un producto de reacción común, O_2 , y son por tanto competitivas. En estas condiciones, y puesto que la P_{O_2} alcanzada para la descomposición de la sílice es superior en varios órdenes de magnitud a la P_{O_2} alcanzada para la descomposición de la alúmina, ésta no se produce. El resultado final es la volatilización y eliminación de la sílice, quedando la alúmina inalterada. Sólo cuando todo el SiO_2 se ha eliminado podría comenzar la degradación del Al_2O_3 , pero las presiones parciales producidas por la reacción (2) son tan bajas que se puede considerar que la alúmina permanece estable en estas condiciones.

Los diagramas de volatilidad nos muestran que la P_{Al} es del orden de $2 \cdot 10^6$ veces más baja que la P_{SiO} , o lo que es lo mismo, la alúmina es 2 millones de veces más estable que la sílice en las mismas condiciones.

Consideremos ahora el caso en el que la alúmina se une a la sílice para formar mullita. La sílice incrementa entonces su estabilidad disminuyendo el valor de ΔG_f^0 . La magnitud de este descenso no es sin embargo, en ningún caso, lo suficientemente grande como para incrementar la estabilidad de la alúmina [125]. Sabiendo esto, si la mullita es más estable que la sílice pura, será más difícil de volatilizar. Por ello, es previsible suponer que si sometemos a la mullita a condiciones en la que pueda ser reducida, perderá SiO(g) al igual que pasa con la sílice, quedando el óxido más estable inalterado. Esto se puede comprobar fácilmente comparando las constantes de equilibrio de las posibles reacciones del sistema.

Supongamos que tratamos mullita en un horno a 1500°C y 1 atm y en una atmósfera de baja P_{O_2} . Las posibles alternativas que tenemos para la descomposición de la mullita son:



Las constantes de equilibrio para estas dos reacciones a 1500°C son:

$$K_{\text{eq}} = 3,5469 \cdot 10^{-22} \quad (\text{Reacción 3})$$

$$K_{\text{eq}} = 8,6729 \cdot 10^{-60} \quad (\text{Reacción 4})$$

Resolviendo matemáticamente las ecuaciones de las constantes de equilibrio obtenemos una $P_{\text{O}_2} = 4,46 \cdot 10^{-8}$ atm para la reacción (3), mientras que la $P_{\text{O}_2} = 6,63 \cdot 10^{-12}$ atm para la reacción (4). Como la P_{O_2} para la reacción (4) es de varios ordenes de magnitud inferior a la generada por la reacción (3), ésta inhibe totalmente la primera, y entonces, la única ruta posible para la reducción de la mullita es la pérdida de sílice. Como resultado final de estos tratamientos aparecen granos de corindón, tal y como ha sido probado experimentalmente [126].

Teniendo en cuenta esto, y utilizando el procedimiento de construcción de los diagramas de volatilidad descrito para la sílice, hemos construido el diagrama de volatilidad de la mullita. Para ello hemos considerado las reacciones sombreadas en azul que aparecen en la tabla 10.

Nº	Reacción	K_{eq}
(1)	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Si} + 2\text{O}_2(\text{g})$	$1,1244 \cdot 10^{-36}$
(2)	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Si}(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g})$	$5,0860 \cdot 10^{-48}$
(3)	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$3,5469 \cdot 10^{-22}$
(4)	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2(\text{g})$	$1 \cdot 10^{-18}$
(5)	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + 2\text{CO}(\text{g}) \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$	$1,5475 \cdot 10^{-14}$

Tabla 10. Reacciones para la mullita a 1 atm y 1500°C

Las reacciones que aparecen en la tabla sólo consideran la degradación de la sílice, manteniéndose la alúmina inalterada [126]. También se ha supuesto, como aproximación, que el Si no reacciona con el Al_2O_3 por lo que las líneas de máxima presión de equilibrio sobre Si son aproximadamente las mismas que para el sistema

simple Si-O (esto ocurre porque si consideramos que el silicio no está combinado con la alúmina, su estabilidad es la misma)

La reacción (1) divide el diagrama de volatilidad en dos partes: el campo de estabilidad de la mullita a la derecha y el de la alúmina a la izquierda. La reacción (3) representa como varía la $PSiO$ con la PO_2 sobre la mullita y la reacción (4) representa la $PSiO_2$ sobre la mullita. La línea isomolar está representada por la ecuación (2) e indica que la $PSiO=2PO_2$. En todo caso, y sea cual sea la reacción que produzca, la reducción de la mullita siempre deja el corindón inalterado.

En la figura 37 aparece el diagrama completo para la mullita con las escalas nomográficas del CO y CO_2/CO .

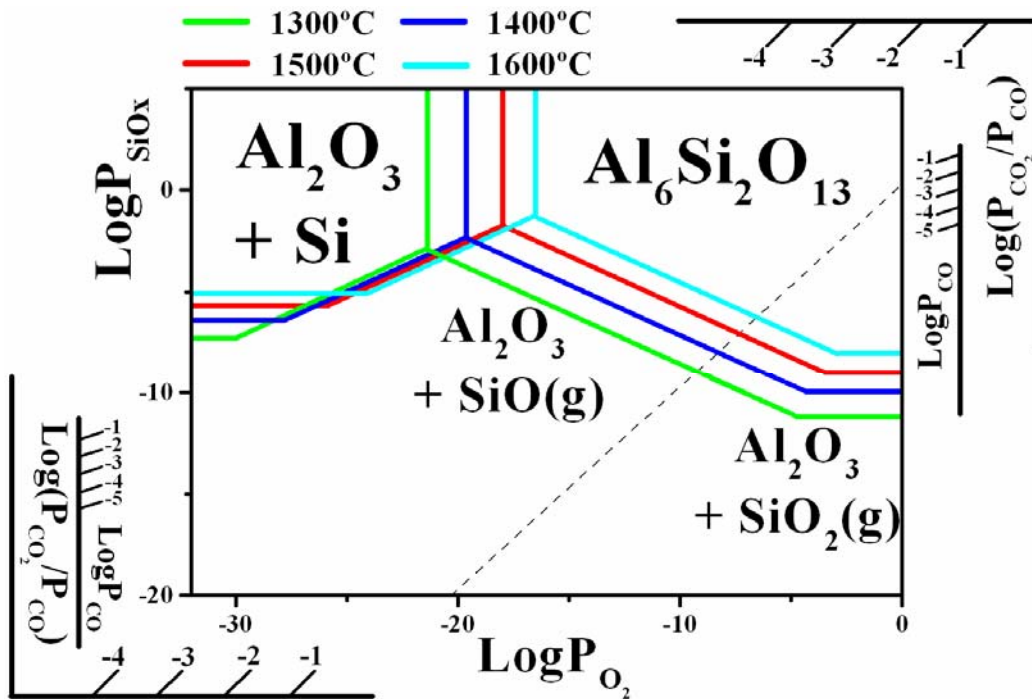


Figura 37. Diagrama de volatilidad completo para la mullita

La $PSiO$ será, en todo caso, más baja sobre la mullita que sobre la sílice pura teniendo en cuenta que aquella es más estable. Esto se ve claramente haciendo un estudio comparativo de los diagramas de volatilidad de la sílice y de la mullita, que aparecen de forma simplificada en la figura 38.

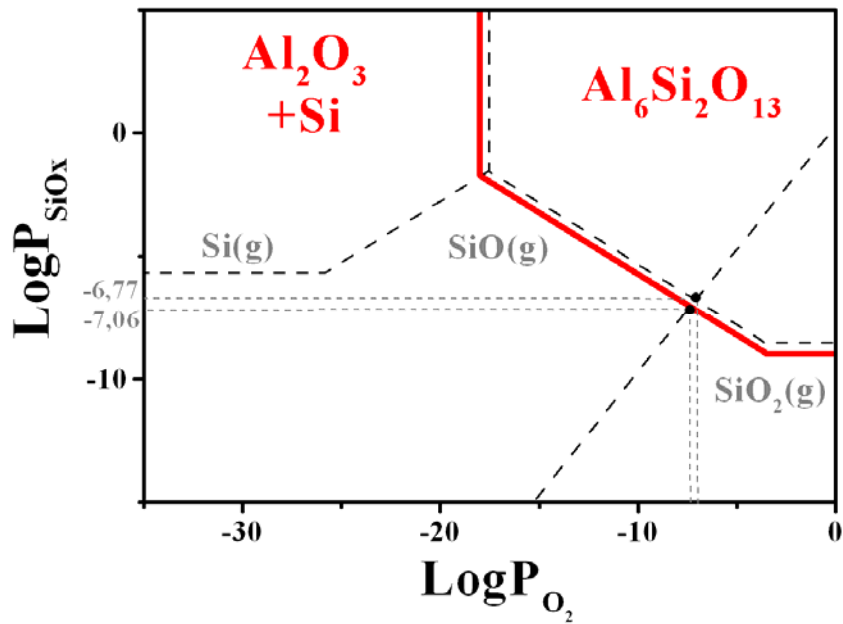


Figura 38. Diagrama de volatilidad de la mullita y el de la sílice en líneas de puntos a 1500°C para tratamientos en condiciones inertes.

En la figura 38 observamos que en las condiciones en las que aplicamos la línea isomolar, la PSiO sobre la sílice es $1,7 \cdot 10^{-7}$ atm ($\text{LogPSiO} = -6,77$), mientras que la PSiO sobre la mullita es $8,71 \cdot 10^{-8}$ atm ($\text{LogPSiO} = -7,06$). Como puede verse, la PSiO sobre la mullita es más baja que la PSiO para la sílice pura. Expresándolo en otros términos, para conseguir la misma PSiO sobre la mullita que sobre la sílice tendríamos que elevar la temperatura. De igual forma, para una misma presión de CO (o de H_2) también se cumple que la presión de SiO(g) sobre la mullita es más baja que sobre la sílice pura.

Capítulo 5

Aplicación de los diagramas de volatilidad a la obtención de recubrimientos cerámicos

5.1. INTRODUCCION

En este trabajo se presenta un nuevo método de obtención de recubrimientos cerámicos basado en la interacción entre un sistema determinado y la atmósfera. El método consiste, básicamente, en someter a un material determinado al tratamiento térmico adecuado en atmósferas controladas fuertemente reductoras. El objetivo buscado es provocar la volatilización selectiva de uno de los componentes del sistema, quedando el resto inalterados. La volatilización selectiva se produce debido a la diferencia de estabilidad entre los distintos óxidos que forman parte del sistema bajo las mismas condiciones, diferencia que, como ya hemos descrito, queda claramente reflejada en los diagramas de volatilidad. Hemos demostrado en el capítulo anterior, que estas representaciones son muy útiles para entender las interacciones sólido-gas en un sistema cerámico. El avance de una reacción sólido-gas está controlado tanto por factores cinéticos como termodinámicos y aunque los diagramas de volatilidad sólo tienen en cuenta cálculos termodinámicos, a menudo son suficientes para predecir el mecanismo y dirección de una transformación química en sistemas multicomponente. Además los diagramas de volatilidad representan soluciones gráficas sencillas que evitan innumerables cálculos termodinámicos

En este capítulo vamos a exponer los resultados experimentales así como la discusión de los mismos. En un primer bloque, mostraremos los recubrimientos de corindón obtenidos. Estos presentan diferentes microestructuras en función del método de utilizado para producirlos. Los recubrimientos porosos se generan sobre cordierita en un horno de grafito en vacío. Los densos se obtienen sobre circón y mullita en un horno de alúmina a presión atmosférica. En ambos casos se utilizan temperaturas elevadas y atmósferas de muy baja PO_2 , aunque la forma de obtener estas bajas PO_2 es diferente. En el primer caso se consiguen por reacción del oxígeno residual con el grafito del horno y en el segundo caso por reacción del oxígeno con el aluminio que se utiliza como reactivo.

En un segundo bloque se muestran los resultados obtenidos para los recubrimientos de circona y derivados. Los recubrimientos de circona se obtienen sobre circón, mientras que los recubrimientos de $Zr(C,N,O)$ se obtienen sobre circonato de bario. La composición de los recubrimientos generados sobre el circonato varía mucho

en función de las condiciones experimentales. Asimismo, se comparó el comportamiento de las cerámicas de circonio y las de circonato de bario frente a las mismas condiciones experimentales y las diferencias que presentan.

La discusión de los resultados experimentales se ha realizado utilizando los diagramas de volatilidad de los sistemas correspondientes. Los diagramas de volatilidad de los sistemas formados por dos o más óxidos se han construido como parte de esta tesis.

5.2. OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE CORINDON

5.2.1. METODOS DE OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE Al_2O_3 . REVISION

5.2.1.1.Introducción

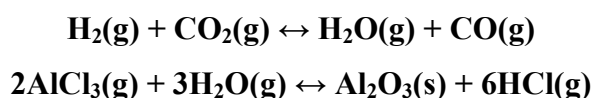
El corindón o α - Al_2O_3 es la forma cristalográfica de alta temperatura de la alúmina. Es su forma más estable y también la de mayor importancia tecnológica. En la Naturaleza se encuentra como el mineral corindón, aunque es escaso, así que para su uso a escala industrial se obtiene de menas como la bauxita, la criolita o de arcillas. El corindón cristaliza en el sistema hexagonal y su grupo espacial es el R-3c. Su dureza es de las más elevadas en la escala de Mohs (9), posee un alto punto de fusión (2015 ± 15), tiene una gran resistencia e inercia al ataque químico, posee una buena conductividad térmica, baja volatilidad a temperaturas elevadas y es un buen aislante eléctrico. Debido a estas propiedades, los recubrimientos de alúmina tienen importantes aplicaciones en herramientas de corte, como recubrimientos ópticos y en el sector de la electrónica como capacitores, transistores y semiconductores. Existen diversos métodos de obtención y cada método proporciona un recubrimiento con una microestructura y porosidad determinada, que dependerá de la aplicación a la que va destinado. En el siguiente apartado hacemos una revisión de los métodos de obtención que se utilizan frecuentemente para fabricar recubrimientos de Al_2O_3 . A continuación presentamos un nuevo método de obtención de recubrimientos porosos de α - Al_2O_3 sobre cerámicas de cordierita y de recubrimientos densos sobre circón y mullita.

5.2.1.2.Recubrimientos de alúmina por CVD

La deposición química de vapor (apartado 2.3.1.1) proporciona recubrimientos de alúmina de elevada calidad. Estos recubrimientos pueden ser preparados por hidrólisis [127] o por pirólisis [128]. La hidrólisis implica la reacción entre un haluro de aluminio, p. ej. $AlCl_3$ [127] o $AlBr_3$ [129], con una mezcla de CO_2 - H_2 . El $AlCl_3$ se

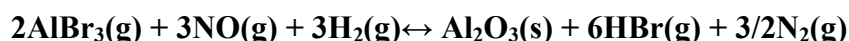
obtiene haciendo reaccionar ácido clorhídrico con exceso de aluminio a 250°C. El vapor del AlCl₃ se introduce a la cámara de reacción a través de un tubo caliente para evitar la deposición. Los gases que van a reaccionar se mezclan justo encima del sustrato que va a ser recubierto [127].

Un esquema general del mecanismo es el siguiente:



La hidrólisis del AlBr₃ también produce recubrimientos de alúmina por CVD. La reacción de descomposición tiene lugar en un horno calentado por una resistencia a 910°C en presencia de NO y H₂ [129].

La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Se han obtenido recubrimientos de alúmina sobre sustratos de silicio mediante pirólisis de compuestos organometálicos como el triisopropóxido de aluminio, Al(OC₃H₇)₃. Los vapores del alcóxido son transportados con He hasta el sustrato y posteriormente se mezclan con N₂ y O₂ a una temperatura de deposición de 420°C [130].

Otro alcóxido que se utiliza también es el trimetilaluminio [131]. El recubrimiento obtenido por esta técnica es denso, cubre la superficie uniformemente y tiene una elevada resistividad eléctrica, por lo que se utiliza para recubrir aparatos semiconductores.

Existen parámetros de deposición que son críticos a la hora de obtener un recubrimiento de alúmina por CVD. Entre ellos se incluyen la presión, la temperatura, naturaleza del sustrato [127,132], la composición inicial de la mezcla de gases, velocidad de flujo de gases [127], y condiciones de nucleación y crecimiento [133].

Efecto del sustrato

Un factor a tener en cuenta en el proceso de CVD de alúmina es el pre- y post-calentamiento del sustrato. Para piezas de carburo pre-recubiertas de TiC, es

aconsejable un precalentamiento del sustrato para mejorar la calidad del recubrimiento de alúmina [127]. Otro ejemplo lo encontramos en los recubrimientos sobre silicio, que necesitan un calentamiento posterior para mejorar la adherencia [134].

A menudo también se requiere un pre-recubrimiento del sustrato para mejorar la adherencia. Esto ocurre en carburos cementados de WC-Co [135], donde se recomienda un pre-recubrimiento de TiC y TiN.

Efecto de la presión

En la obtención de recubrimientos de alúmina por CVD, se puede incrementar la velocidad de deposición, incrementando las presiones parciales de los reactantes [136] y las velocidades de flujo de gases [135].

La composición inicial de los gases también afecta a la velocidad de deposición de la alúmina y a la microestructura del recubrimiento. En el caso de la obtención de recubrimientos a partir de AlCl_3 con CO_2 y H_2 , se pueden obtener recubrimientos de corindón blancos en vez de los negros no estequiométricos, disminuyendo la presión parcial de CO_2 y aumentando la de AlCl_3 [127]. Funk et al. [135] determinaron que la velocidad de deposición disminuye ligeramente al aumentar la P_{AlCl_3} o la P_{H_2} . Doo y Tsang [137] demostraron que los recubrimientos de alúmina pueden ser amorfos, policristalinos e incluso epitaxiales en función de la velocidad de flujo.

Efecto de la temperatura

La temperatura puede afectar a la velocidad de deposición y a las propiedades del recubrimiento como estructura, índice de refracción, resistencia dieléctrica y conductividad eléctrica [136].

Los tratamientos térmicos a temperaturas elevadas pueden ocasionar cambios de fase que produzcan tensiones entre el recubrimiento y el sustrato, como en el caso de alúmina sobre silicio, debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica, lo que causa un deterioro en el recubrimiento [130].

La microestructura del recubrimiento también se puede variar modificando la temperatura del sustrato [137] o la temperatura de deposición (temperatura de la cámara de reacción).

Asimismo, la temperatura afecta a la resistencia dieléctrica. Esta propiedad disminuye al aumentar la temperatura de deposición debido a la influencia que tiene sobre el tamaño de grano de la alúmina. La resistencia dieléctrica de los recubrimientos está optimizada en el rango de temperatura entre 700 y 900°C [136].

Aplicaciones

Recientemente, los recubrimientos de alúmina por CVD han encontrado aplicaciones en el sector de los componentes electrónicos y en la industria de las herramientas de corte [133]. Estos recubrimientos también se han utilizado como capas difusoras de luz en la superficie interna de lámparas eléctricas [131,138]. Estas capas están formada por partículas esféricas con un tamaño entre 40 y 500nm [133].

Los recubrimientos de alúmina son más efectivos para la pasivación de semiconductores que los recubrimientos de sílice, debido a sus excelentes propiedades dieléctricas [133] y protegen mejor los componentes de silicio frente a la migración de iones sodio, ya que la difusión en el Al_2O_3 es menor que en el SiO_2 [139].

Las herramientas de corte de carburo mejoran su dureza y su resistencia a la oxidación a temperaturas elevadas cuando se recubren con capas de alúmina. Estas capas aumentan la vida útil de las piezas y disminuyen el calor generado [135]. Las herramientas de corte de alta velocidad de AlN recubiertas, también mejoran sus propiedades [140]. La alúmina también se ha depositado con éxito sobre óxido de titanio para mejorar su resistencia al desgaste [141]. Los recubrimientos de alúmina se usan generalmente donde se requiera alta estabilidad térmica y resistencia a la abrasión como ejes, cojinetes, rodamientos de bolas y anillos de pistón [130].

5.2.1.3. Recubrimientos de alúmina por PVD

El fundamento de la técnica de deposición física de vapor ya se explicó en el apartado 2.3.1.1. En este apartado vamos a ver como se obtienen los recubrimientos de alúmina por las diferentes técnicas de PVD.

Evaporación térmica

La evaporación reactiva es una variante de la evaporación térmica convencional y en el caso de los recubrimientos de alúmina se realiza de la siguiente forma [142]:

1. En un crisol de berilia se coloca el polvo de aluminio (muy puro) que se evapora por calentamiento.
2. En el sistema, por encima de la fuente de aluminio, se inyecta un gas oxidante, como vapor de agua [142], oxígeno [143] o aire [144]. La reacción se lleva a cabo en una chimenea para mantener una elevada concentración de gas oxidante.
3. Entre el sustrato y la chimenea de reacción hay colocado un obturador que se abre para permitir que la alúmina se deposite sobre la superficie del sustrato.
4. Una vez depositado, el recubrimiento de alúmina es calcinado.

La calidad del recubrimiento de alúmina depende de los materiales que se evaporan y del proceso de reacción en sí mismo. La velocidad de deposición afecta a la estequiometría del recubrimiento ya que por encima de un cierto valor, puede depositarse aluminio sin oxidar [143]. También puede producirse la contaminación de la alúmina por iones H^+ o OH^- , que afectan al comportamiento electrónico del material. Otro tipo de contaminantes puede provenir de la fuente de aluminio o de la cámara de reacción [142].

Evaporación por haz de electrones

En esta técnica se obtienen recubrimientos de alúmina mediante el bombardeo de un blanco de aluminio con un haz de electrones en una atmósfera de oxígeno [145].

Se ha estudiado cómo el crecimiento, la uniformidad de los recubrimientos y su efecto en las propiedades dieléctricas, son dependientes del tipo de sustrato utilizado, de la velocidad de evaporación, temperatura del sustrato y de las condiciones atmosféricas en la cámara de reacción [145].

Estos recubrimientos se utilizan predominantemente en el sector de la electrónica, formando parte de componentes dieléctricos en semiconductores [145,146]. Las propiedades y características de los recubrimientos de Al_2O_3 obtenidos por haces de electrones han sido el objeto de muchas investigaciones. Algunas de las propiedades

más estudiadas son la constante dieléctrica y el índice de refracción [146], ruptura dieléctrica [145], el factor de pérdidas [147] y velocidad de disolución por parte de varios ácidos como HF, HCl caliente, H₃PO₄, NaOH [148], la densidad [145,146,148], resistividad en corriente continua, estequiometría y estructura [148].

Deposición catódica (Sputtering)

Las técnicas de sputtering se utilizan para depositar recubrimientos dieléctricos de alúmina sobre aparatos semiconductores [149]. La técnica más utilizada es el sputtering reactivo en la que una mezcla de oxígeno y argón se introduce en la cámara mientras que se pulveriza un blanco de aluminio, para depositar un recubrimiento fino de óxido de aluminio. Este método se utiliza para depositar capacitores y resistores [150]. Frieser [151] observó que la velocidad de deposición disminuye al aumentar la PO₂ en la mezcla de gas. Otros factores que afectan a la velocidad de deposición son el voltaje, la presión del gas y la densidad de corriente.

Thornton y Chin [152] observaron que la estructura del recubrimiento se ve afectada por la temperatura del sustrato. Para temperaturas <500°C observaron recubrimientos no cristalinos mientras que a temperaturas >1100°C observaron que se formaba α -Al₂O₃. El uso de temperaturas intermedias conduce a la formación de fases polimórficas.

La técnica de sputtering puede competir con la evaporación térmica pero el equipamiento es más caro y complejo y la velocidad de deposición es menor.

5.2.1.4. Rociado térmico

Este procedimiento, ya explicado en el apartado 2.3.3.2, produce recubrimientos de alúmina que se utilizan en aplicaciones donde se requiere protección térmica y contra la corrosión y el desgaste.

La mayor parte de las veces, los recubrimientos obtenidos por pulverización de llama o plasma consisten en α -Al₂O₃ con algo de γ -Al₂O₃ [153]. Por DRX también se detectaron otras formas metaestables de alúmina. Para transformar estas alúminas a la forma alfa [154], que es la de mayor conductividad, se necesita un tratamiento térmico. Debido a este tratamiento térmico, se produce una contracción de volumen que provoca

la formación de grietas debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre recubrimiento y sustrato. También es posible obtener $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ directamente calentando el sustrato por encima de la temperatura de transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ [154].

Aplicaciones

Se han obtenido recubrimientos duros y densos de alúmina mediante rociado térmico de llama y que son ópticamente estables.

Los recubrimientos obtenidos a partir de rociado por plasma pueden ser usados sobre una amplia variedad de sustratos como vidrios de sílice, metales y plásticos, para su uso en celdas de combustible, baterías, en test de laboratorio y otras aplicaciones [155]. Esta técnica se usa para producir recubrimientos de alta emitancia para contenedores de radioisótopos [156].

En el sector de las biocerámicas también se utilizan recubrimientos de alúmina obtenidos mediante esta técnica. Su viabilidad se estudió desde el punto de vista de su compatibilidad fisiológica y del crecimiento del hueso natural sobre la cerámica porosa [157]. Los recubrimientos de alúmina se obtuvieron tanto por la técnica de llama como por la de plasma y su porosidad puede ser regulada mediante las condiciones del proceso [158]. Estos recubrimientos tienen un uso potencial en aplicaciones que no requieren carga. Las aplicaciones donde existe carga no han tenido éxito debido a la baja resistencia del enlace metal-cerámica [158].

5.2.1.5. Técnicas por vía húmeda

Estas técnicas se utilizan para obtener recubrimientos de alúmina sobre sustratos de geometría complicada como esponjas o monolitos. Uno de los procedimientos para recubrir un monolito es el siguiente [159]:

1. Se prepara un sol de alúmina que se mezcla con un plastificante y con un surfactante no iónico.
2. Se sumerge el monolito cerámico en el sol, moviéndolo en la dirección de los canales para asegurar que el sol entre en contacto con toda la superficie. A

continuación se retira el monolito y se hace pasar a través de él una corriente de aire. La pieza se seca y se calcina.

Este tipo de piezas con una estructura de canales también se utilizan como filtros para metales fundidos, para absorber impurezas como hidrógeno, sodio y similares en un recubrimiento de alúmina activada [160].

Las técnicas de vía húmeda se utilizan para recubrir partículas [161] y también para impregnar fibras y whiskers [162] para ser usados en composites.

La anodización electroquímica del aluminio es una técnica en vía húmeda en donde el recubrimiento de alúmina se forma a partir de una disolución. Las características y velocidad de crecimiento de estos recubrimientos depende de la orientación cristalográfica, voltaje, densidad de corriente y del electrolito y su concentración [163].

Otro aspecto de la deposición anódica es que se pueden incorporar otros iones al recubrimiento de alúmina. Cocke et al.[164] estudiaron la incorporación de iones a partir de disoluciones como MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , CrO_4^{2-} y MnO_4^- . Estos iones afectan de forma drástica a la estructura, propiedades eléctricas y estabilidad de la alúmina formada.

5.2.1.6. Recubrimientos por reacción con la atmósfera

En esta técnica se modifica la superficie de un sustrato de aluminio por formación del recubrimiento de alúmina. La oxidación térmica ocurre cuando el sustrato de aluminio se expone al aire a temperaturas elevadas. A menudo, la capa así obtenida también sirve como precursor para el proceso de anodización [165].

5.2.2. OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE CORINDON POROSOS

5.2.2.1. Síntesis y caracterización de la cordierita de partida

La cordierita se obtiene por vía de síntesis debido a la escasez del mineral en su forma natural. La síntesis se lleva a cabo por reacción de los óxidos en piezas conformadas por prensado en seco y extrusión.

Para obtener la cordierita hay que mezclar los óxidos en la siguiente proporción:

Al₂O₃: 34,9%

MgO: 13,8%

SiO₂: 51,3%

Para que la reacción entre estos óxidos sea más efectiva es necesario disminuir el tamaño de partícula y mezclarlos bien. Para ello se atriciona el material como se explica en el apartado 3.3.2. En la figura 39 se muestra la curva de distribución de tamaño de partícula, en la que se observa que el 95% de las partículas tiene un tamaño inferior a 3 μm. El tamaño medio del polvo (D50) es de aproximadamente 1,57 μm.

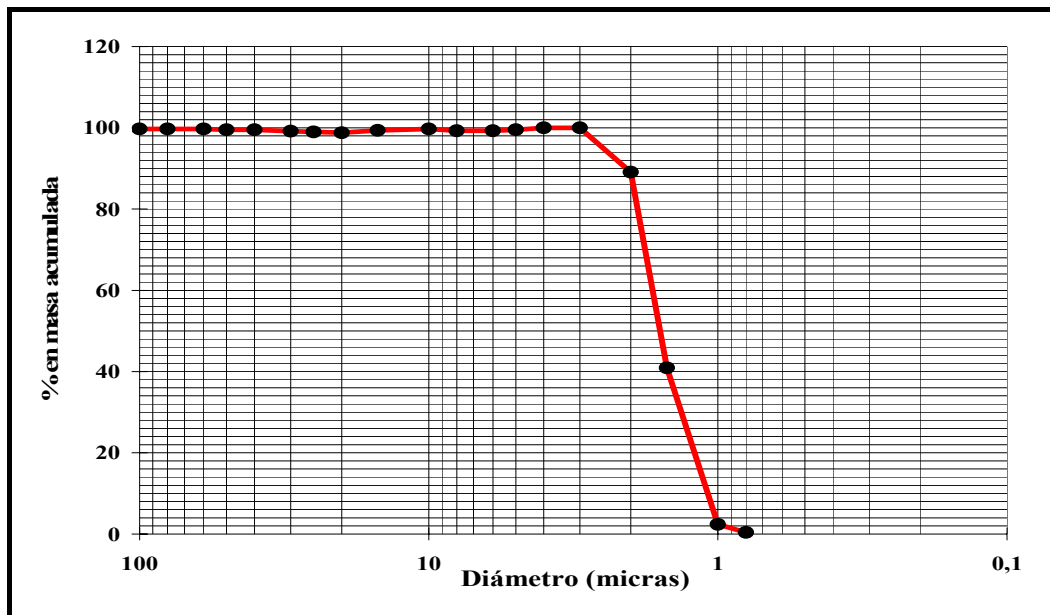


Figura 39. Análisis granulométrico de la cordierita de partida

Las probetas obtenidas por prensado en seco se calcinan en un horno mufla a 1420°C durante 4 horas. El análisis por difracción de rayos X de las probetas calcinadas

(Figura 40) muestra que la fase cristalina presente es indialita (la indialita es la fase de alta temperatura de la cordierita).

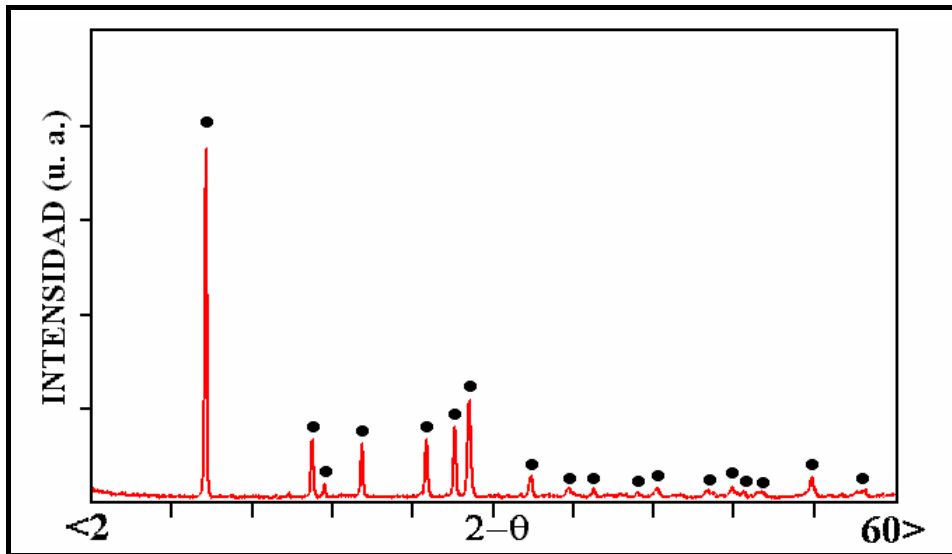


Figura 40. Difractograma de la cordierita sintetizada; • Cordierita

En la figura 41(A) mostramos una microfotografía obtenida por SEM de la cordierita sintetizada. Se ve que, a pesar de presentar una pequeña porosidad residual, en general es bastante densa y presenta cantidades apreciables de vidrio. También podemos observar el análisis EDS (Figura 41(B)) correspondiente a la superficie de fractura de esta probeta.

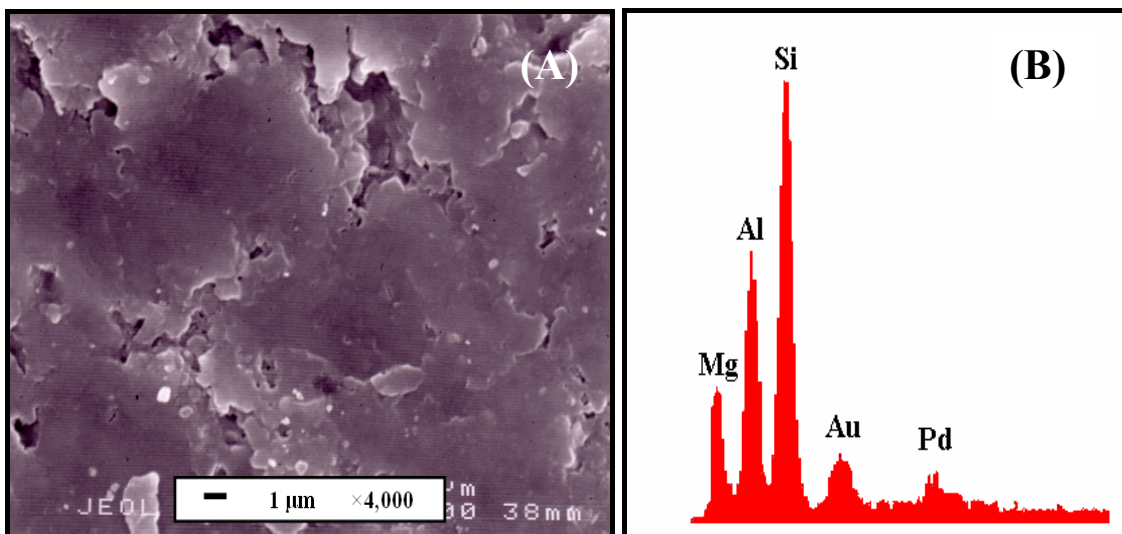


Figura 41. Microfotografía hecha por SEM de la cordierita de partida (A) y análisis EDS de la misma (B)

5.2.2.2. Calcinaciones en atmósferas de baja PO_2

Las probetas de cordierita se introducen en el horno Pyrox para realizar las correspondientes calcinaciones en vacío en una atmósfera de baja PO_2 . El proceso de purga del horno aparece detallado en el apartado 3.4.3. Los soportes sobre los que se colocaron las probetas de cordierita son de alúmina.

El análisis por DRX de las pastillas calcinadas durante 5 horas a 1350, 1400 y 1450°C (Figura 42), muestran como la cordierita se va degradando en superficie por efecto de la temperatura.

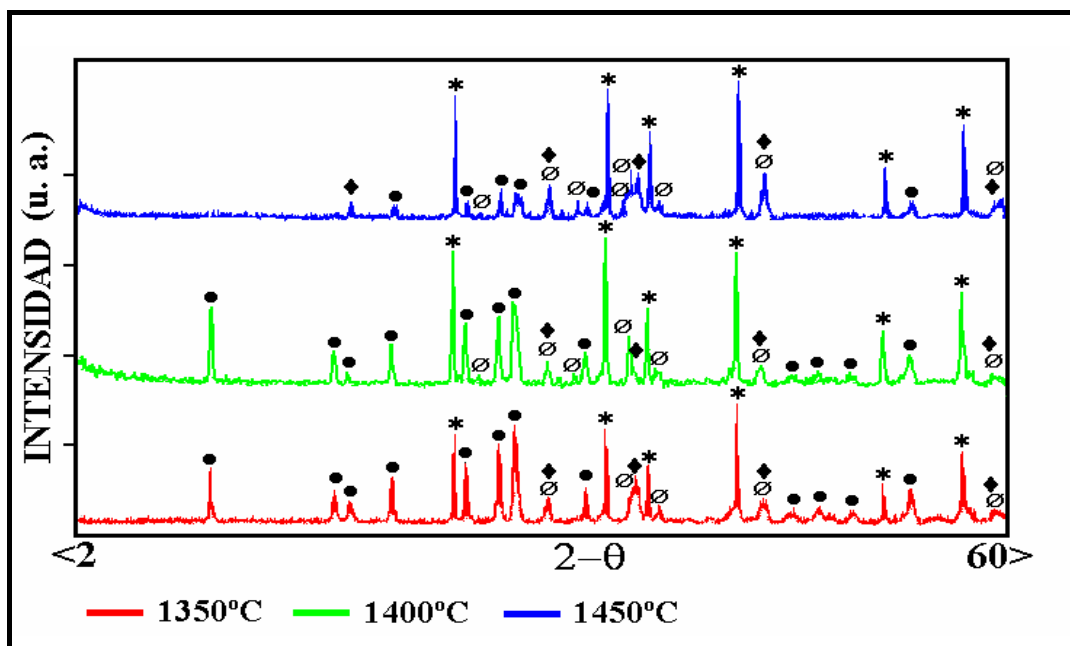


Figura 42. Difractogramas de la superficie de las pastillas de cordierita calcinadas durante 5 horas a distintas temperaturas. (●: Indialita, *: Corindón, ◆: Espinela, ∅: Safirina)

En los DRX podemos apreciar que entre las dos primeras temperaturas, las diferencias no son muy significativas, pero a 1450°C, los picos de cordierita se han reducido considerablemente. Los picos de corindón tienen una intensidad similar a 1400 y 1450°C y algo mayor que a 1350°C. También se refleja que los picos correspondientes a la safirina y a la espinela aumentan con la temperatura.

Los cambios gravimétricos para las pastillas de cordierita calcinadas en el horno de grafito usando bajas presiones parciales de O_2 y vacío, a temperaturas de 1350, 1400, y 1450°C se muestran en la figura 43 donde se representa el porcentaje en peso perdido por la indialita frente a la temperatura, a un tiempo fijo. Se puede observar en esta

gráfica, que la evaporación de la sílice y del MgO de la cordierita aumenta con la temperatura de tratamiento, incrementándose la intensidad del ataque de la cordierita y las pérdidas de peso registradas. Esto confirma que las reacciones que tienen lugar están activadas térmicamente.

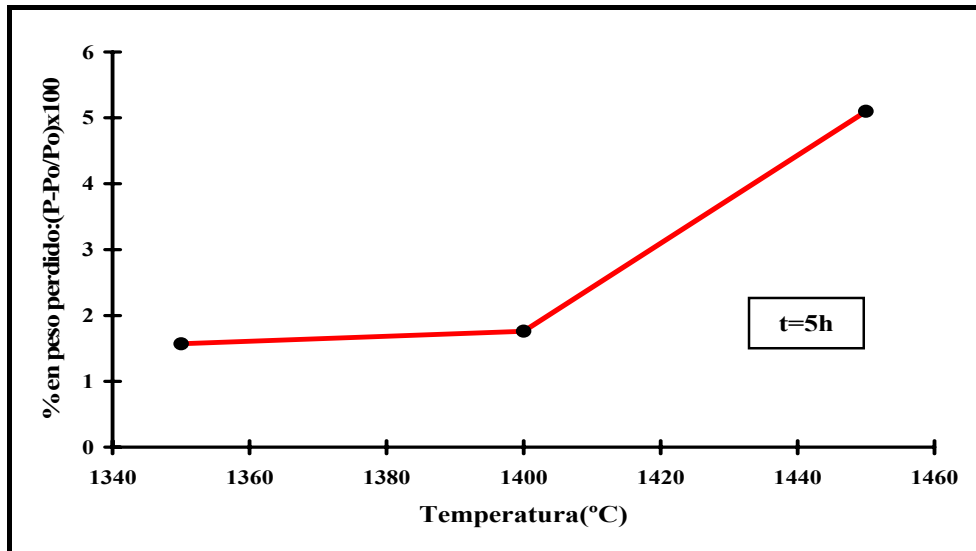


Figura 43. Porcentaje en peso perdido de muestras de cordierita calcinadas durante 5 horas a distintas temperaturas en atmósferas reductoras

El tratamiento de cordierita durante tiempos variables a una misma temperatura (Figura 44) muestra que la cordierita se va degradando con el tiempo.

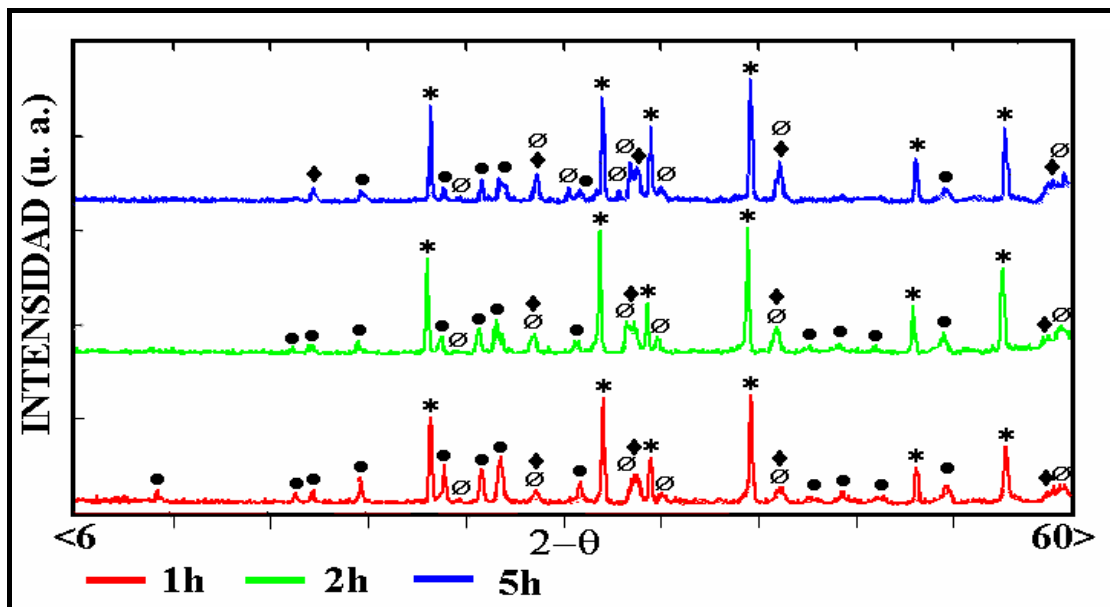


Figura 44. Difractogramas de las superficies de las pastillas de cordierita tratadas a 1450°C durante tiempos variables. •: Indialita, *: Corindón, ♦: Espinela, ∅: Safirina

Aunque se observa que las variaciones con el tiempo son menos significativas que las variaciones con la temperatura, puede apreciarse que, después de sólo 1 hora a 1450°C, los picos de cordierita han disminuido significativamente.

En la figura 45 se representan las pérdidas de peso registradas con el tiempo de calcinación para una misma temperatura. En esta gráfica se aprecia que las pérdidas de peso aumentan igualmente con el tiempo de calcinación. Sin embargo el crecimiento parece estar de acuerdo con un comportamiento asintótico, es decir, que no podemos esperar un crecimiento significativo de los espesores de las capas después de 4-5 horas de tratamiento. De nuevo, las pérdidas de peso confirman los resultados obtenidos por DRX.

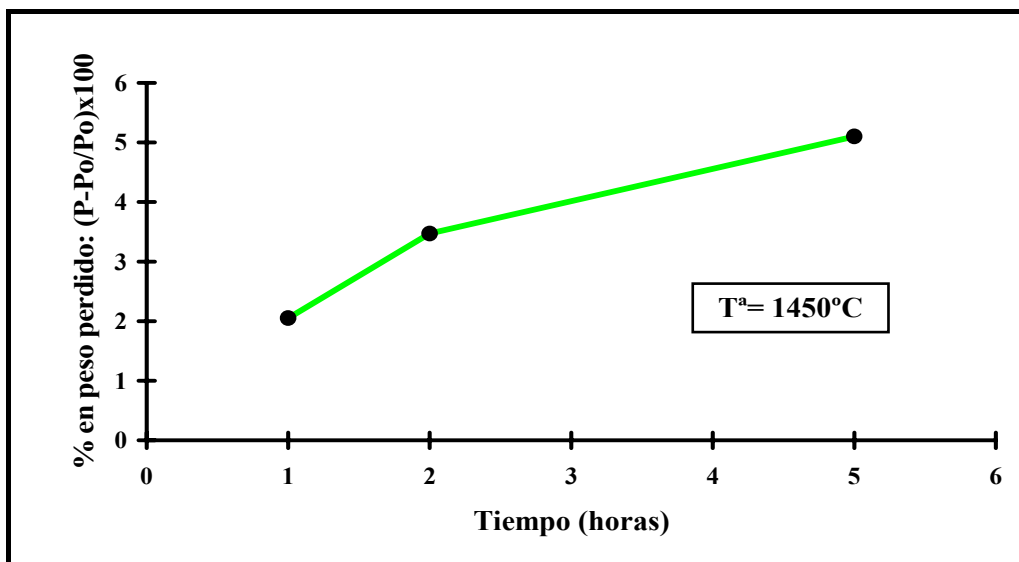


Figura 45. Porcentaje en peso perdido por las muestras de cordierita calcinadas a 1450°C durante distintos tiempos en atmósferas reductoras

En la figura 46 aparece una microfotografía realizada por SEM de una de las probetas de cordierita calcinada a 1350°C durante 5 horas.

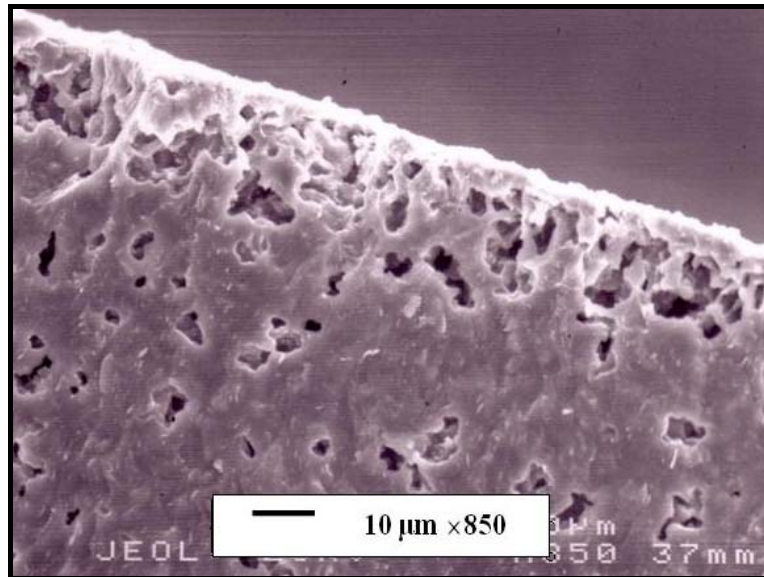


Figura 46. Fotomicrografía del corte transversal de una probeta de cordierita calcinada a 1350°C/5 horas.

Las calcinaciones en condiciones reductoras provocan por lo tanto la degradación en superficie de la cordierita. En el DRX de esta probeta ya se reflejaba que aunque se forma corindón, la degradación de la cordierita a esta temperatura no es muy significativa. El ataque debido a la atmósfera produce la volatilización de las impurezas y del vidrio y posteriormente se produce la reducción de la cordierita para formar compuestos más estables en esas condiciones. Este hecho se discutirá más adelante en base al diagrama de volatilidad correspondiente.

En la figura 47 se muestra una microfotografía de la fractura de una probeta de cordierita tratada a 1450°C durante 5 horas.

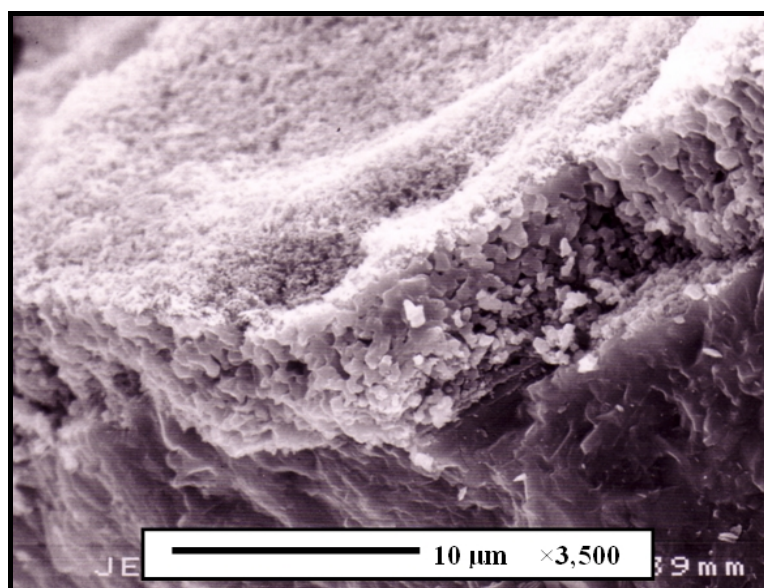


Figura 47. Fotomicrografía de la fractura de una probeta de cordierita calcinada durante 5h a 1450°C.

En esta figura aparece con claridad la base densa de cordierita y, por encima, un recubrimiento con una microestructura diferenciada. La zona más cercana a la probeta está formada por una zona de tamaño medio de grano más grande, mientras que la superficie está formada por partículas de pequeño tamaño. El espesor de esta capa es de $\sim 15 \mu\text{m}$.

La pérdida de sílice es gradual y esto provoca que haya un gradiente de concentración de silicio, desde el interior, en donde es máxima (cordierita), hasta la superficie donde sólo hay corindón. Esto queda reflejado en la siguiente tabla donde se resume la composición de las distintas zonas de la probeta mostrada en la figura 47. Después del tratamiento térmico en atmósfera de baja PO_2 , la única especie que queda en superficie es el corindón, libre de silicio y magnesio.

ZONA	% Al_2O_3	% MgO	% SiO_2
Superficie externa	100	-----	-----
Zona intermedia	89,1	8,6	-----
Zona intermedia	85,6	12,6	-----
Zona intermedia	84,8	11,3	3,9
Zona intermedia	55,9	13,7	30,3
Zona interna	35,8	10,8	53,3
Zona interna	35,2	12,4	52,5
Zona interna	33,4	7,88	58,7

Tabla 11. Composición en tanto por ciento de la probeta cordierita calcinada a 1450°C durante 5h en atmósfera reductora.

En la figura 48(A) se muestra una fotomicrografía de la zona intermedia de la probeta, sombreada en azul en la tabla 11. Se aprecia un tamaño de grano de $2\text{-}3 \mu\text{m}$.

El correspondiente análisis por EDS (Figura 48(B)) indica que en esta zona hay Al, Mg y una ligera cantidad de silicio residual, lo que concuerda con la formación de espinela que se reflejaba en los análisis por DRX.

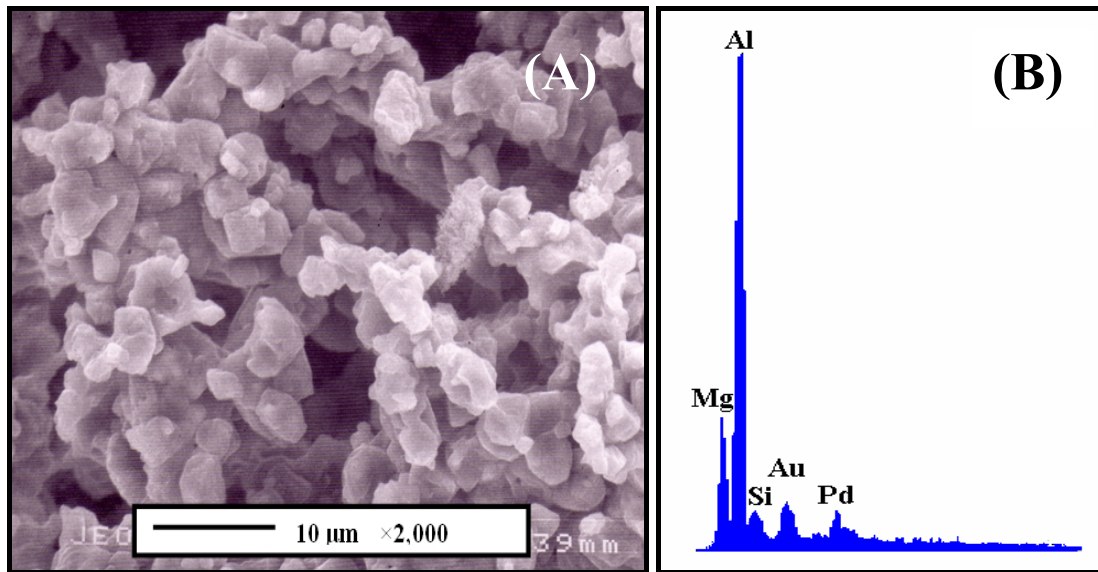


Figura 48. Fotomicrografía de una zona interior de la probeta (A) y análisis EDS de dicha zona (B)

La microestructura de la capa más externa aparece en la figura 49. En esta microfotografía vemos que la superficie no ha sinterizado y es muy porosa.

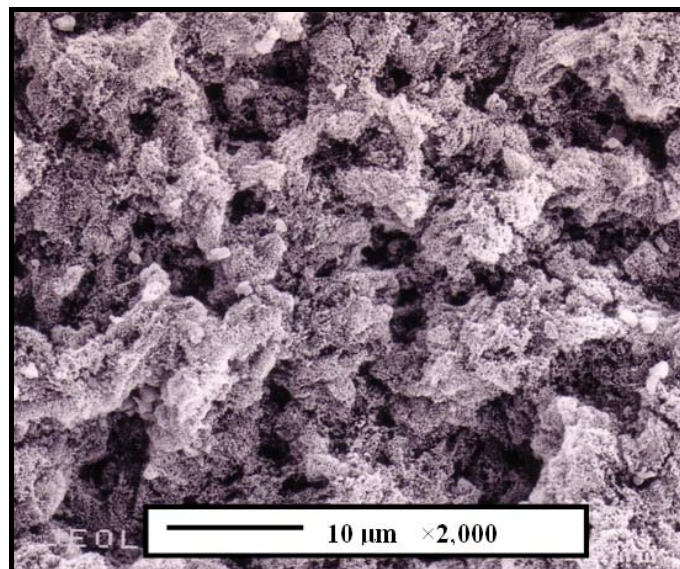


Figura 49. Fotomicrografía de la superficie más externa de la probeta de cordierita.

Una fotomicrografía efectuada por SEM a más aumentos (figura 50 (A)) nos muestra que está formada por partículas redondeadas de muy pequeño tamaño y que el tamaño de dichas partículas es de ~ 100 nm. La superficie específica de estos recubrimientos alcanza los $\sim 15\text{m}^2/\text{g}$. El microanálisis por EDS de esta superficie (figura 50 (B)) pone de manifiesto que sólo existe Al, lo cual aparece reflejado en la zona

sombreada en verde de la tabla 11. Estos hechos concuerdan con los difractogramas observados, en donde se aprecia que los picos mayoritarios corresponden a corindón.

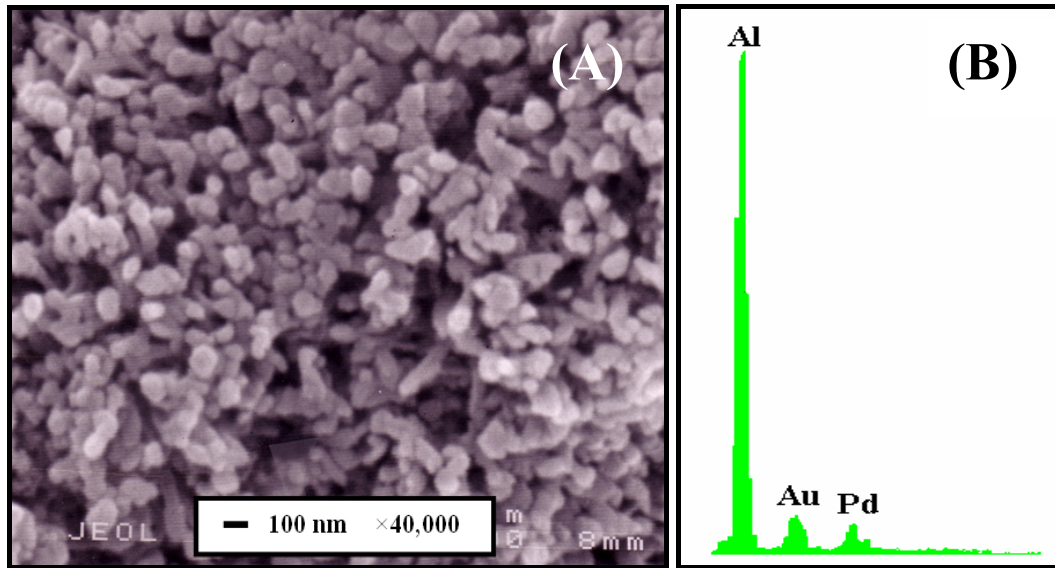


Figura 50. Fotomicrografía de la superficie más externa de la probeta (A) y análisis EDS (B)

En los análisis por DRX, además de corindón, se apreciaban pequeñas cantidades de otros compuestos, como espinela y safirina. Esto está de acuerdo con la pérdida gradual de sílice de la cordierita que observábamos en la tabla 11. Aunque en el recubrimiento no se aprecia una interfase definida entre estos compuestos y el corindón, los microanálisis EDS apoyan estos resultados. El de la espinela aparecía en la figura 48 (B) mientras que el de la safirina aparece en la figura 50, correspondiente a la zona sombreada en amarillo de la tabla. Las otras corresponden al soporte de cordierita.

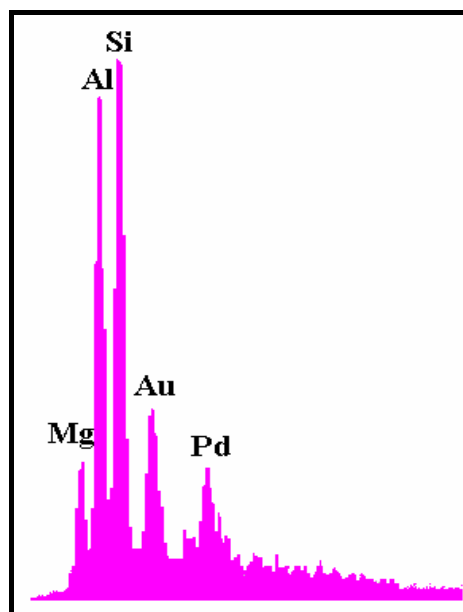


Figura 51. Análisis EDS de la safirina

- Efecto de la presión interna del horno

En este apartado vamos a estudiar cómo afecta la presión absoluta del horno a la degradación de la cordierita. En la figura 52 se muestran los difractogramas correspondientes a dos probetas de cordierita calcinadas a 1450°C durante 5 horas. Una de las probetas se calcinó en atmósfera de N₂ (P_T=1 atm), y la otra en vacío, a 1·10⁻⁴ atm. Las probetas calcinadas en vacío sufren una pérdida de peso del 5,1 % mientras que las probetas calcinadas en N₂ sólo pierden un 1,71 %. Esto supone que la reducción superficial de la cordierita es mayor en las probetas calcinadas en vacío que en las calcinadas en N₂ a presión atmosférica. Los resultados son los esperados de acuerdo a los correspondientes diagramas de volatilidad que veremos más adelante

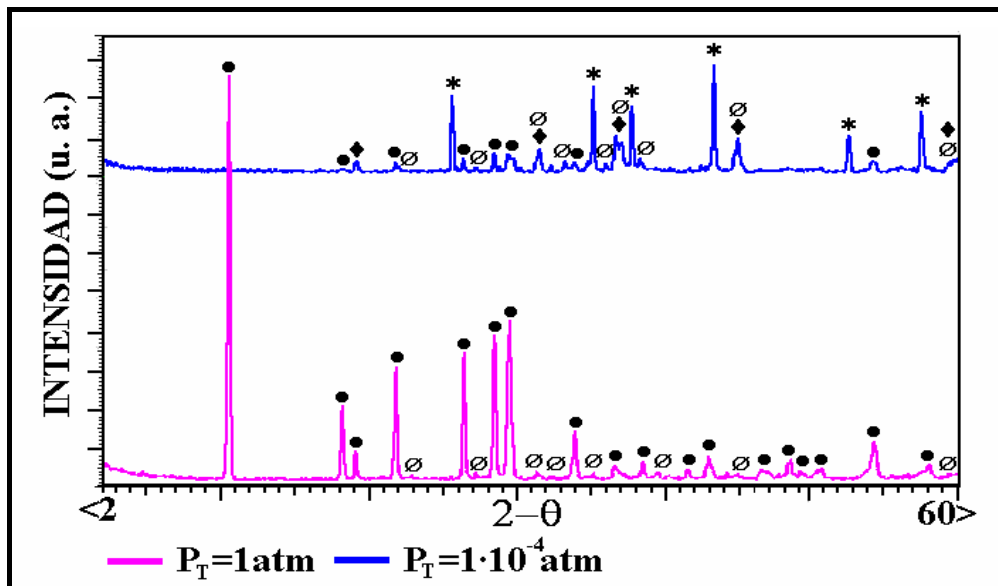


Figura 52. DRX de dos muestras de cordierita tratadas a 1450°C durante 5 horas, a presión atmosférica en N₂ y en vacío; ●: Indialita, *: Corindón, ◆: Espinela, ∅: Safirina.

Los difractogramas de la figura 52 se corresponden con las pérdidas de peso. En los DRX de la figura se refleja que la cordierita calcinada a presión atmosférica sólo se reduce ligeramente en superficie, generando picos de safirina apenas perceptibles, mientras que en vacío, el pico principal de la indialita desaparece totalmente y aparecen picos correspondientes a espinela y corindón.

El N₂ tiene una cantidad residual de O₂ menor de 2 ppm. Asumiendo que todo el oxígeno reacciona con los componentes del horno a alta temperatura, podemos asumir que la cantidad máxima de CO será de 4 ppm. En estas condiciones la atmósfera del

horno se considera no reductora y la presión de SiO(g) será como máximo la que nos da la línea isomolar. La presencia de N₂ provoca la formación de una pequeña cantidad de whiskers de Si₃N₄ alrededor de la muestra por reacción del SiO(g) con el N₂ de la atmósfera. Aunque esta reacción es favorable, la reducción en vacío es mayor debido al funcionamiento continuo de la bomba de vacío, que impide que llegue a alcanzarse el equilibrio.

- Efecto del soporte

Los tratamientos efectuados hasta el momento se realizaron todas sobre soportes de alúmina. Si se calcinan las probetas directamente sobre el grafito, la reducción de la cordierita previsiblemente será mayor, ya que tendrá lugar la reacción en estado sólido entre el soporte y la base de la pieza. En la figura 53 observamos los DRX de muestras de cordierita calcinadas sobre alúmina y sobre grafito.

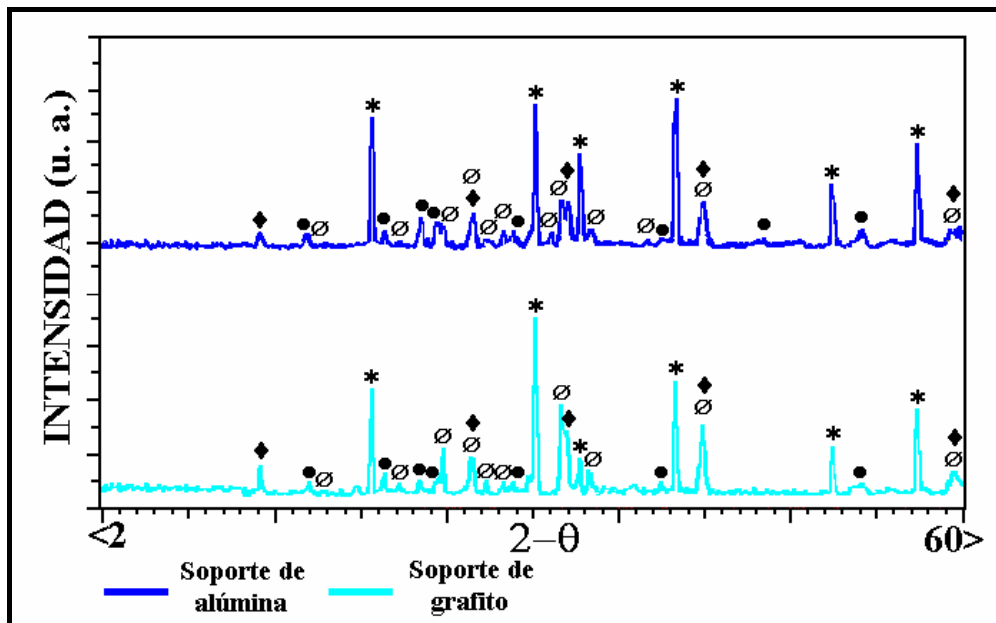


Figura 53. DRX de dos muestras de cordierita calcinadas a 1450°C durante 5h sobre distintos soportes; ●: Indialita, *: Corindón, ◆: Espinela, ∅: Safirina.

En ellos se refleja que la degradación superficial de la cordierita es ligeramente superior sobre este último. Sin embargo se aprecia que la intensidad de los picos de corindón es mayor para la cordierita calcinada sobre alúmina. Este aumento en la intensidad de los picos, que explicaremos con más detalle en el siguiente apartado,

ocurre por la deposición de corindón a partir de la fase gas. El corindón se forma por reacción entre los gases que emite el soporte de alúmina y los que la propia probeta genera.

5.2.2.3. Mecanismo de reducción de la cordierita

El mecanismo para la descomposición de la cordierita puede explicarse, termodinámicamente hablando, en base a los diagramas de volatilidad. Estos se construyen como describimos en el capítulo 4, de la misma forma que para la mullita, pero teniendo en cuenta que la cordierita está formada por tres óxidos. Además hay que considerar la formación de compuestos intermedios como la espinela (la safirina no la hemos incluido porque no es un compuesto estequiométrico). En la figura 54 se muestra el diagrama de volatilidad conjunto para los tres óxidos que forman parte de la cordierita. Los principales hechos a destacar en el diagrama son los siguientes:

- Para una misma temperatura y presión de O_2 , la estabilidad disminuye en el sentido $Al_2O_3 > MgO > SiO_2$, es decir, a medida que ascendemos en el diagrama.
- La estabilidad de la alúmina es considerablemente superior a la de los otros dos óxidos.
- La volatilidad del MgO es sólo ligeramente inferior a la del SiO_2 .

Las escalas de CO_2/CO no se incluyen porque su relación es tan baja que solo podemos considerar las escalas de CO (son las que tienen en cuenta el balance de masas).

La reducción y consiguiente volatilización se producen, por lo tanto, de manera secuencial. Así, al aumentar la temperatura dentro del horno y a bajas presiones parciales de O_2 , las especies se van reduciendo progresivamente de acuerdo con su estabilidad en las condiciones de trabajo.

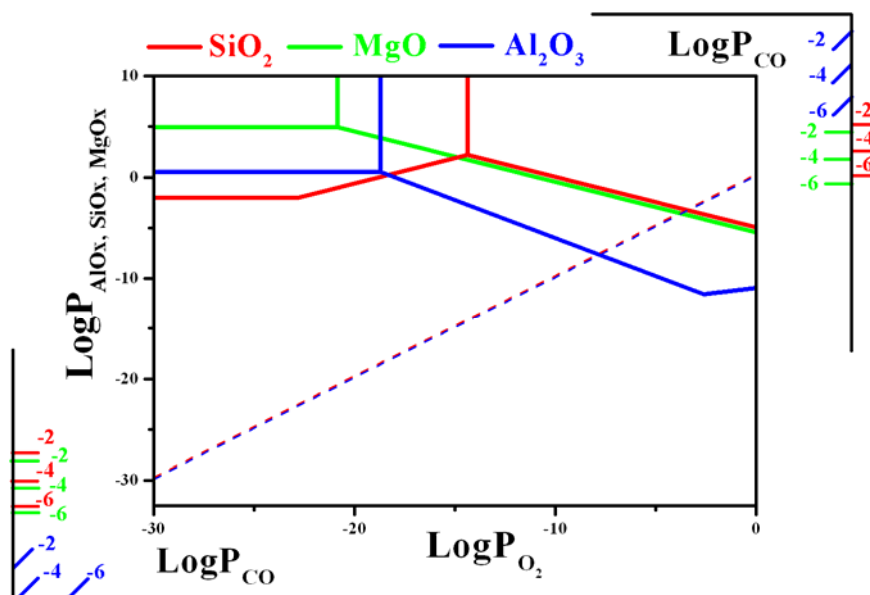


Figura 54. Diagrama de volatilidad para los sistemas Al-O, Mg-O, Si-O, a 1450°C y presión 1·10⁻⁴ atm.

La primera especie que se reduce es la sílice, que es el compuesto menos estable. En la literatura hay estudios de la reducción de sílice de varios silicatos así como de algunos de los mecanismos que tienen lugar [128,166,167].

De acuerdo con el diagrama de volatilidad de la sílice, la especie mayoritaria en condiciones de baja PO₂ es el monóxido de silicio, SiO(g), por lo tanto la reducción que tiene lugar es la siguiente:



En presencia de agentes reductores como H₂(g), C o CO(g), la formación de SiO(g) es todavía más relevante.

En el diagrama de volatilidad de la figura 27 se muestra que la reacción (1) es un proceso activado térmicamente; es decir, que para una misma presión de O₂, al aumentar la temperatura aumenta la presión de SiO(g), con lo cual la degradación será mayor y también las pérdidas de peso.

En nuestras condiciones hay dos causas posibles para la pérdida de sílice, una es la volatilización directa y otra la reacción con el CO(g). Que se de una u otra dependerá de las presiones parciales de los gases implicados. La reacción de reducción sólo se produce cuando la PCO en el sistema produce una P_{SiO} mayor que la producida por la línea isomolar. En este caso la reacción de reducción bloquearía a la de volatilización

directa como se ha explicado en el apartado 4.1.2. En los instantes iniciales, la PCO es $\sim 4 \cdot 10^{-10}$ atm debido a las purgas efectuadas en el horno (apartado 3.4.3), por lo que la reacción que tiene lugar es la volatilización directa.

Cuando la sílice forma parte de una fase condensada (en este caso cordierita), su estabilidad es mayor, es decir, es más difícil volatilizar la sílice de la cordierita que la sílice libre. Esto es debido a que en la cordierita, la sílice está combinada con la alúmina y la magnesia, dos óxidos que son más estables que ella, al igual que ocurre en la mullita (apartado 4.2.2).

Inicialmente, la reacción global que ocurre en las probetas de cordierita bajo las condiciones de trabajo es la siguiente:



La P_{SiO} se puede calcular a partir del correspondiente diagrama de volatilidad (Figura 55) construido en nuestro Instituto a partir de los datos extraídos del programa Factsage. Las constantes de equilibrio para las reacciones de interés a 1450°C aparecen en la tabla 12.

Nº	Reacción	K
(2)	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{MgO} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{SiO}(\text{g}) + 5/2\text{O}_2(\text{g})$	$1,0156 \cdot 10^{-26}$
(4)	$\text{MgAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mg}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	$3,2238 \cdot 10^{-7}$

Tabla 12. Reacciones y constantes de equilibrio a 1450°C ($P=1 \cdot 10^{-4}$) para la degradación de cordierita y espinela

Asumiendo un comportamiento ideal, para una temperatura de 1450°C, la P_{SiO} de equilibrio sobre la cordierita es $4,31 \cdot 10^{-4}$ atm, mientras que la P_{O_2} de equilibrio es $2,16 \cdot 10^{-4}$ atm. Estas son las condiciones dadas por la línea isomolar y es la máxima P_{SiO} que se puede alcanzar en condiciones no reactivas en la superficie de la probeta por la formación de atmósferas locales. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el equilibrio termodinámico no es alcanzado en nuestro sistema, debido a la continua retirada de los productos de la reacción a través de la bomba de vacío.

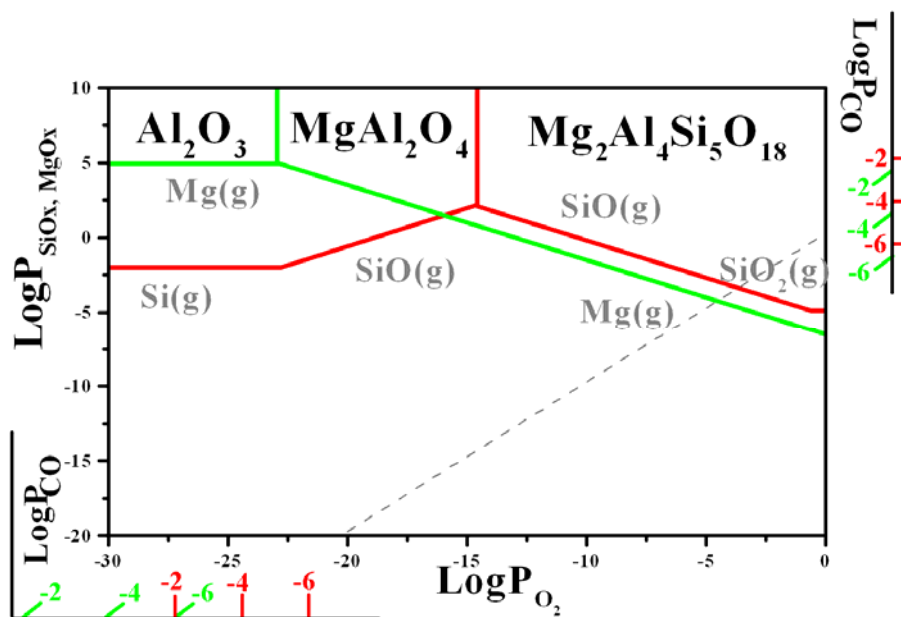


Figura 55. Diagrama de volatilidad de la cordierita a 1450°C y P=1·10⁻⁴ atm

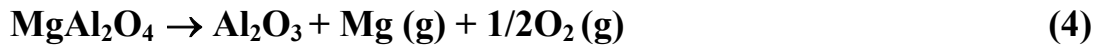
La pérdida de la sílice es gradual, por lo tanto, los resultados de DRX demuestran la aparición de compuestos intermedios como la safirina (silicatos de aluminio y magnesio no estequiométricos). La progresiva pérdida de sílice se traduce en un gradiente de concentración de silicio que se ha observado en trabajos previos realizados en mullita [128,167]. Así, la concentración de silicio va disminuyendo a medida que nos aproximamos a la superficie de la probeta, donde es nula (tabla 11). La aparición de safirina observada en DRX, nos indica que la reacción (2) ocurre en dos etapas. Primero, se forma safirina de acuerdo con la reacción (3):



La eliminación posterior de sílice, deja como producto en superficie, MgO y Al₂O₃, que a las temperaturas de trabajo reaccionan para dar espinela. La reacción (3) no se incluye en la tabla 12 y por lo tanto no se puede construir el diagrama de volatilidad porque no hay datos en el FactSage para la safirina.

La reducción de la cordierita mantiene la presión de O₂ en un valor de 2,16·10⁻⁴ atm. Este valor es más alto que el correspondiente a la reducción de la espinela por lo que ésta permanece estable mientras la PO₂ no descienda. Al avanzar el frente de reacción hacia el interior de la probeta, la PO₂ en la superficie puede descender por

debajo del valor de PO_2 de equilibrio correspondiente a la espinela, degradándose ésta por volatilización de $Mg(g)$. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



A $T^a=1450^\circ C$ y $P=1 \cdot 10^{-4}$ atm, en el equilibrio, la $PO_2=2,96 \cdot 10^{-5}$ atm y la $PMg=5,92 \cdot 10^{-5}$ atm. La espinela se transforma por lo tanto en pequeñas partículas de alúmina, que cristaliza como corindón a las temperaturas de trabajo.

De esta ecuación y de las anteriores se deduce fácilmente que la cordierita se degrada por reducción y volatilización, quedando en superficie el compuesto más estable que es el corindón.

En las condiciones del horno, existe una PO_2 inicial de $2 \cdot 10^{-10}$ atm que se traduce en una $PCO=4 \cdot 10^{-10}$ atm por reacción del O_2 con el grafito del horno. Nuevamente, la línea isobárica correspondiente a esta PCO queda en el diagrama por debajo de la línea isomolar, por lo que podemos considerar que la atmósfera es inerte para la degradación de la espinela.

Según el diagrama de volatilidad, la alúmina se degradaría en condiciones no reactivas de acuerdo con la ecuación:



La línea isomolar de este diagrama nos indica que el valor máximo de presión para el $Al(g)$ en estas condiciones es $1,87 \cdot 10^{-8}$ atm y el valor de $PO_2=1,4 \cdot 10^{-8}$ atm. En general se puede considerar para cualquier cerámica que valores de presión por debajo de $1 \cdot 10^{-6}/1 \cdot 10^{-7}$ atm son despreciables. Por lo tanto podemos considerar que los cristales de corindón permanecen inalterados en las condiciones de trabajo frente a las otras especies del sistema.

- Calcinationes en vacío vs Presión atmosférica

Estudiando los diagramas de volatilidad también podemos justificar los resultados de los DRX de la figura 52. En estos, se refleja como la degradación de la cordierita en atmósfera de N_2 es apenas perceptible. Si nos fijamos en el diagrama de

volatilidad de la figura 56, podemos observar que para una $P=1\cdot 10^{-4}$ atm la PSiO sobre la cordierita tiene un valor de $4,27\cdot 10^{-4}$ atm mientras que el de la PSiO a presión atmosférica es $4,37\cdot 10^{-8}$ atm. Esto quiere decir que la PSiO en vacío es 4 veces mayor que a presión atmosférica, lo cual unido a la continua retirada de los gases por la bomba de vacío, provoca una reducción más acusada de la cordierita. En atmósfera de N_2 sólo se aprecia algún pico muy pequeño de safirina y ya ni siquiera se observa la espinela.

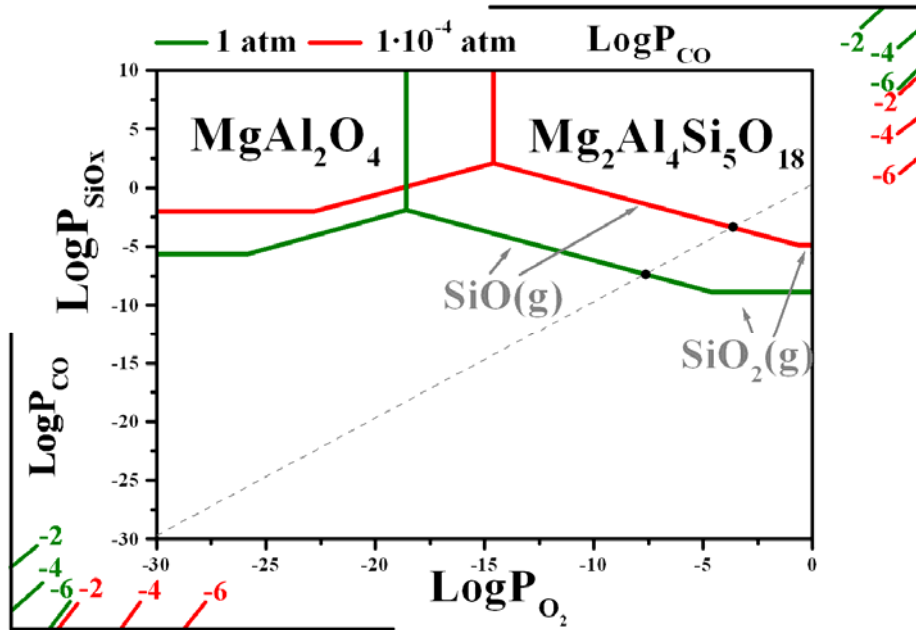


Figura 56. Diagrama de volatilidad de la cordierita a presión atmosférica y $1\cdot 10^{-4}$ atm.

- Medida de la superficie específica

La medida de la superficie específica se realiza sobre fibras de cordierita atacadas en las mismas condiciones que las probetas. Las fibras de cordierita se han obtenido previamente por extrusión y calcinación en aire.

Se mide la superficie específica de las fibras de cordierita calcinadas en atmósfera oxidante para después compararla con la superficie de las fibras tratadas en atmósferas reductoras. La superficie específica inicial fue:

$$S_i=0,21 \text{ m}^2/\text{g}$$

Las fibras de cordierita se colocan en una bandeja de alúmina y se introducen en el horno de grafito. Este se purga con N₂ hasta alcanzar una PO₂=2.10⁻¹⁰ atm. La calcinación se realiza a 1450°C durante 5 horas. La superficie de estas fibras calcinadas en atmósferas reductoras fue de:

$$S_f=1,13 \text{ m}^2/\text{g}$$

Esto nos indica que las fibras prácticamente han quintuplicado su superficie específica. Para el cálculo de la superficie específica de los recubrimientos se ha empleado la metodología explicada en el apartado 3.1.4. Teniendo en cuenta el diámetro de las fibras (250 μm) y la profundidad del ataque es de ~15 μm, realizamos los cálculos necesarios que nos proporcionan un valor de:

$$S_R=15 \text{ m}^2/\text{g}$$

Para comprobar el comportamiento de estos recubrimientos a temperaturas elevadas, se calcinan estas fibras en aire y se va midiendo su superficie específica. En la gráfica de la figura 57 representamos la superficie específica frente al tiempo de calcinación para cada temperatura.

Los ensayos demuestran que en los instantes iniciales el descenso de la superficie es algo más acusado y que es función de la temperatura. A 1000°C la superficie específica permanece prácticamente inalterada mientras que a 1200°C la superficie desciende casi en un 50% después de calcinar las fibras durante 4 horas. A partir de aquí, la superficie se mantiene prácticamente constante en un valor de 8 m²/g.

El descenso inicial en el valor de la superficie específica puede atribuirse a la sinterización de las partículas más pequeñas de corindón. Estas sólo tienen un tamaño de unos pocos nanómetros lo que a temperaturas elevadas hace muy favorable el proceso de sinterización.

De acuerdo con la figura 57 podemos decir que los recubrimientos son más o menos estables dependiendo de la temperatura de calcinación.

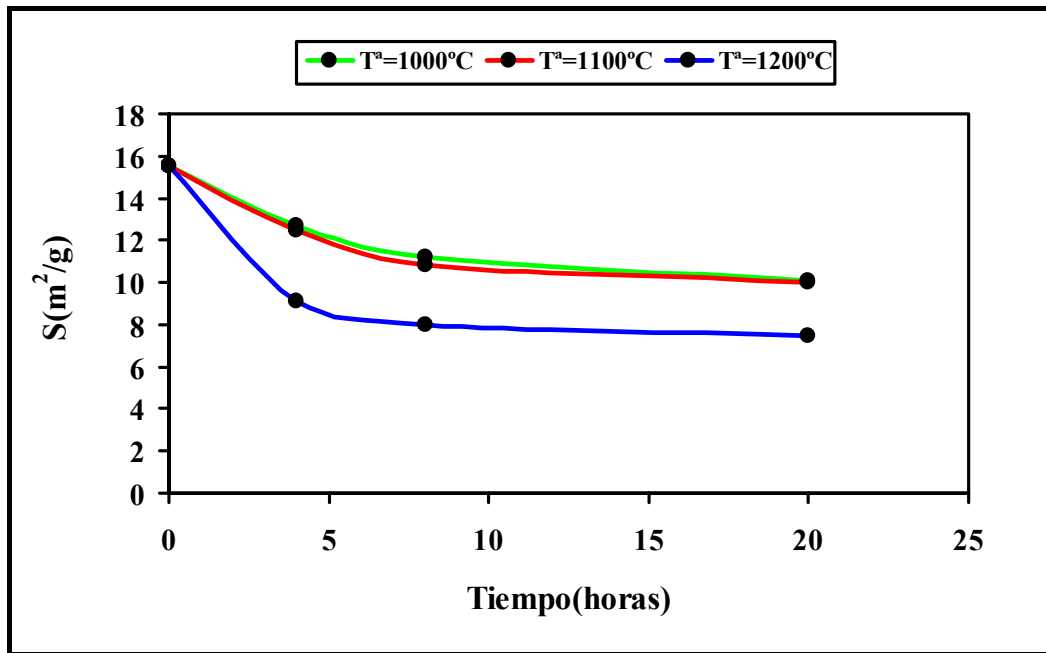
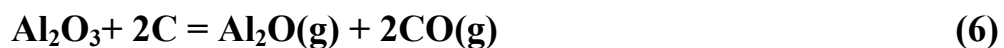


Figura 57. Evolución de la superficie específica a distintas temperaturas durante tiempos variables de fibras de cordierita recalcinadas en aire.

- Influencia de los soportes

La elevada superficie específica de estos recubrimientos es debida al pequeño tamaño de las partículas de corindón. Esto se puede explicar por los DRX que aparecen en la figura 53, en la que se muestran los difractogramas de dos muestras de cordierita calcinadas en atmósfera reductora bajo idénticas condiciones. La única variación entre las dos es el soporte sobre el que se calcina la cordierita. Los análisis DRX de las dos muestras no difieren en gran medida en cuanto al grado de reducción de la cordierita, pero observamos que los picos de corindón son mayores para la muestra calcinada sobre alúmina. Esto se explica teniendo en cuenta que el soporte de alúmina está en contacto directo con el grafito del horno.

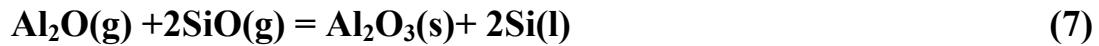
La reacción en estado sólido que se produce es la siguiente:



Esta reacción, aunque no es termodinámicamente favorable a presión atmosférica, sí lo es a bajas presiones. Así a una $T^a=1450^\circ\text{C}$ y $P=1\cdot 10^{-4}$ la reacción (5)

tiene una variación de energía libre negativa. La K de esta reacción tiene un valor de $7,33 \cdot 10^1$, por lo que en el equilibrio, la $PA_{l_2}O$ generada por el soporte será muy elevada.

El $Al_2O(g)$ emitido por el soporte alcanza la probeta de cordierita, que emite $SiO(g)$ por reducción. Este $SiO(g)$ puede reaccionar en fase gas con el $Al_2O(g)$ según:



Esta reacción provoca la formación de humo de corindón que cae sobre la superficie de la probeta. Esta es la razón que justifica el mayor tamaño de los picos de corindón cuando calcinamos cordierita sobre un soporte de alúmina. Además, la deposición del humo de corindón en forma de pequeñas partículas es la responsable del notable incremento que se produce en la superficie específica.

5.2.3. OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE CORINDON DENSOS

5.2.3.1. Fundamento teórico

En esta parte de la tesis se describe la obtención de recubrimientos superficiales densos sobre la cerámica original a partir de un elemento o compuesto ajeno a la misma. En el apartado 5.2.2 hemos expuesto la obtención de recubrimientos de corindón sobre cordierita. Este corindón cristaliza a partir de la alúmina que ya teníamos en la composición original. Ahora, se pretende obtener recubrimientos de corindón a partir de compuestos gaseosos que contengan aluminio, y que por reacción con la probeta, generen los recubrimientos buscados.

Para la obtención de estos recubrimientos densos, es importante conseguir la atmósfera adecuada para llevar a cabo el tratamiento térmico. En nuestro caso es necesario obtener las presiones parciales más altas posibles para las especies gaseosas implicadas en el proceso. Para saber cuales son estas presiones, basta con estudiar el diagrama de volatilidad del sistema correspondiente. Como demuestran los resultados que se exponen a continuación, el tratamiento de las cerámicas a estudiar con los gases adecuados provoca el formación en superficie del recubrimiento.

En este capítulo, se desarrolla este procedimiento para un caso en concreto, los recubrimientos de corindón. Sin embargo, este procedimiento es perfectamente extrapolable a cualquier otro sistema. El método consiste en utilizar atmósferas reductoras y el único requisito es que las especies gaseosas implicadas deben tener una presión parcial lo suficientemente elevada. Las especies reductoras son especies de aluminio en fase gas, que en presencia de un oxidante como el SiO(g), forman corindón que se deposita sobre los substratos.

Para desarrollar estos recubrimientos de corindón, diseñamos el procedimiento basándonos en el estudio del diagrama de volatilidad del sistema Al-Al₂O₃.

El sistema Al-Al₂O₃

La construcción del diagrama de volatilidad para este sistema se ha explicado en el apartado 4.2.2, donde se utilizaba como aproximación, sólo las líneas que representan las máximas presiones parciales de equilibrio. Esto no quiere decir que, en determinadas

condiciones, no puedan tener importancia otras especies gaseosas, como ocurre en este sistema, cuyo diagrama de volatilidad simplificado aparece en la figura 58. En él hemos dibujado también las líneas correspondientes al $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$, cuya máxima presión de equilibrio viene se obtiene del punto triple.

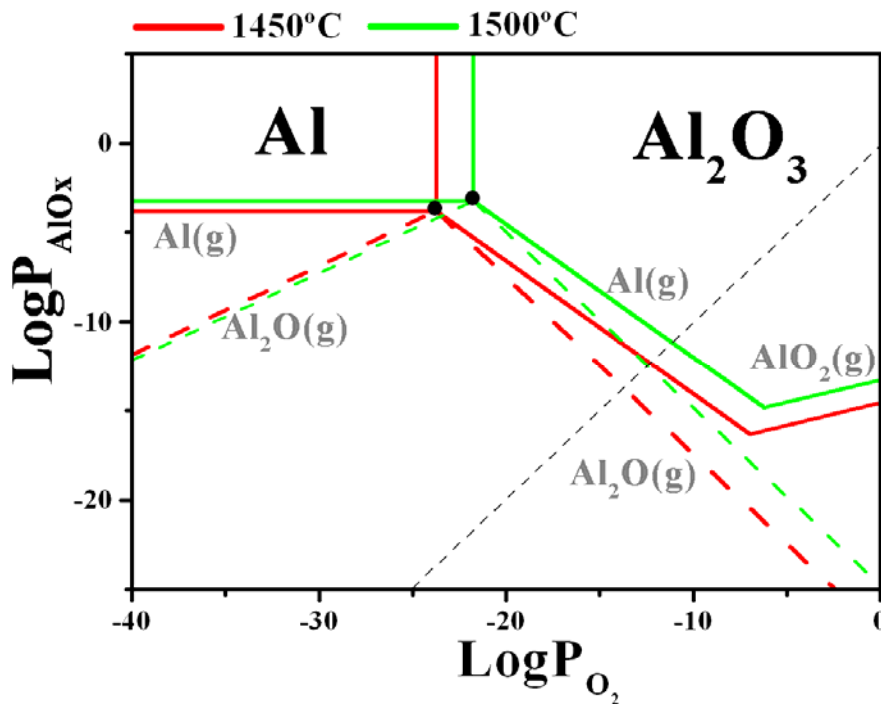


Figura 58. Diagrama de volatilidad para el sistema Al-Al₂O₃ (P=1 atm).

En la figura 58 observamos que en un amplio margen de PO_2 la especie mayoritaria es el $\text{Al}(\text{g})$, tanto sobre el Al como sobre el Al_2O_3 , y sólo predomina el $\text{AlO}_2(\text{g})$ a presiones de $\text{O}_2(\text{g})$ superiores a $1 \cdot 10^{-5}$ atm. A la vista del diagrama, podemos diseñar el procedimiento experimental para que la especie gaseosa mayoritaria sea la que nos interesa en cada situación. Si lo que queremos es que la especie mayoritaria sea $\text{Al}(\text{g})$, tenemos que introducir en el horno aluminio metal y calentarlo a temperaturas elevadas en una atmósfera de baja PO_2 . Por ejemplo, si tenemos aluminio a 1500°C , la PAI será la correspondiente a la evaporación y alcanzará un valor máximo de $4,51 \cdot 10^{-4}$ atm. Para alcanzar esta misma PAI sobre Al_2O_3 no bastaría con calcinar Al_2O_3 en una atmósfera de baja PO_2 ya que tendríamos que considerar siempre las condiciones de la línea isomolar. Por lo tanto, si quisiéramos tener una $\text{PAI}=4,51 \cdot 10^{-4}$ atm, sería necesario utilizar algún reductor cuya isobara estuviese por encima de la línea isomolar y cuya presión parcial fuese lo suficientemente alta para darnos el valor de PAI del punto triple.

Por otra parte, si lo que nos interesa es tener la misma presión parcial de Al(g) y Al₂O(g), es decir, alcanzar las condiciones dadas por el punto triple del diagrama, necesitaremos una mezcla homogénea de Al y Al₂O₃. Si calentamos esta mezcla a 1500°C, la $P_{Al}=P_{Al_2O}= 4,51 \cdot 10^{-4}$ atm.

Para obtener recubrimientos de corindón densos utilizando el procedimiento que discutiremos a continuación, es necesario que se cumpla una condición fundamental: evitar la oxidación pasiva del aluminio. Esto se ha tenido en cuenta a la hora de diseñar el montaje experimental ya que si sucediese, la reacción se detendría. Por lo tanto, debemos trabajar siempre en condiciones de oxidación activa. Las condiciones de oxidación activa y oxidación pasiva ya fueron explicadas para el sistema Si-SiO₂. Para el sistema Al/Al₂O₃, la pasivación del aluminio tiene lugar cuando la P_{O_2} es mayor o igual a 4/3 de la P_{Al} dada por el punto triple. Por ejemplo a 1500°C, el aluminio se pasiva cuando la P_{O_2} es mayor o igual a $9,69 \cdot 10^{-4}$ atm.

5.2.3.2. Montaje experimental

El montaje experimental está basado en un sistema formado por dos componentes fundamentales. Por una parte tenemos un blanco, que actúa de dos formas:

- Como soporte mecánico, es decir, es la base sobre la que se deposita el recubrimiento.
- Como fuente de especies oxidantes: el soporte emite la especie gaseosa in situ SiO(g) que actúa como oxidante de las especies gaseosas de aluminio para formar corindón.

Por otra parte, tenemos un lecho que actúa como fuente emisora de especies gaseosas reductoras. El lecho puede ser:

- Polvo de aluminio: actúa como fuente de Al(g).
- Mezclas de Al₂O₃/Al : actúan como fuente de Al(g) y Al₂O(g). La relación molar es un factor a estudiar en los ensayos.

En todos los casos se evita el contacto directo entre el lecho y la probeta para tener en cuenta sólo las reacciones sólido-gas entre ellos.

Como soportes hemos utilizado circón y mullita, que se prensan en seco para fabricar probetas de 1 cm de diámetro y de 0,5 cm de alto aproximadamente. Los crisoles utilizados son de alúmina densa ya que son perfectamente compatibles con el sistema.

. El gas utilizado es argón para evitar la oxidación prematura de las especies implicadas. La atmósfera utilizada es estática para evitar el arrastre de los compuestos gaseosos de interés

5.2.3.3. Ensayos con circón

Los ensayos en atmósfera inerte se realizaron en un horno tubular de alúmina tal y como se describe en el apartado 3.4.2.

Reacción con Al(g)

En la figura 59 aparece el difractograma de una probeta de circón calcinada en el horno de tubo a 1450°C durante 3 horas. Las calcinaciones de circón utilizando como lecho aluminio metal dan como resultado la aparición de un recubrimiento superficial de circona monoclinica.

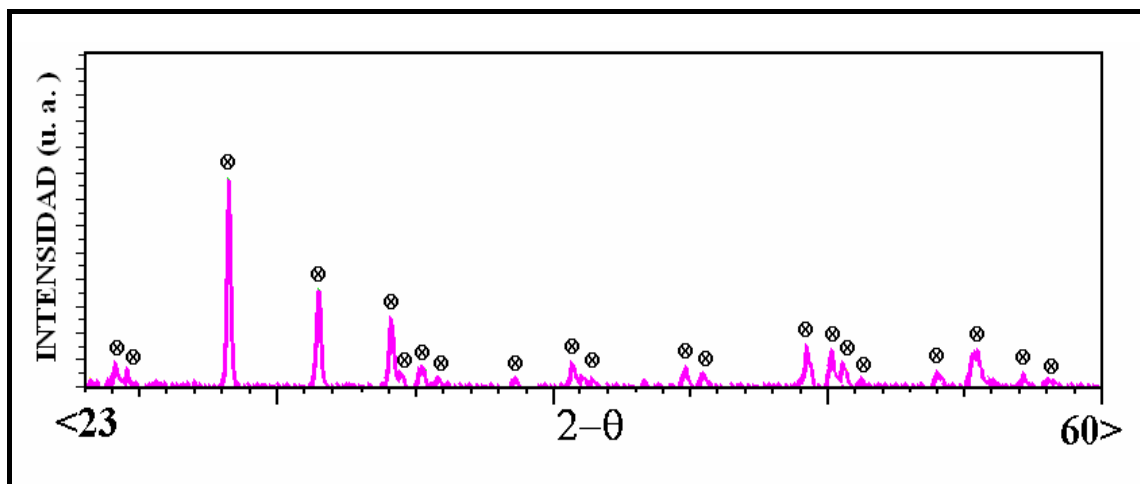


Figura 59. Difractograma de la superficie de una probeta de circón calcinada en un lecho de Al a 1450°C/3h. ⊗ circona (m)

En la figura 60 (A) se muestra una fotomicrografía realizada por electrones retrodifundidos de una probeta de circón calcinada a 1450°C durante 3 horas en un lecho de aluminio. En ella se aprecia la capa de circona sobre el soporte de circón, pero no observamos una capa de corindón.

Los mapas de Si (Figura 60 (B)) y Zr (Figura 60(C)) confirman los resultados observados en difracción. El circonio se hace más intenso a partir de la interfase recubrimiento-soporte, zona donde desaparece el silicio.

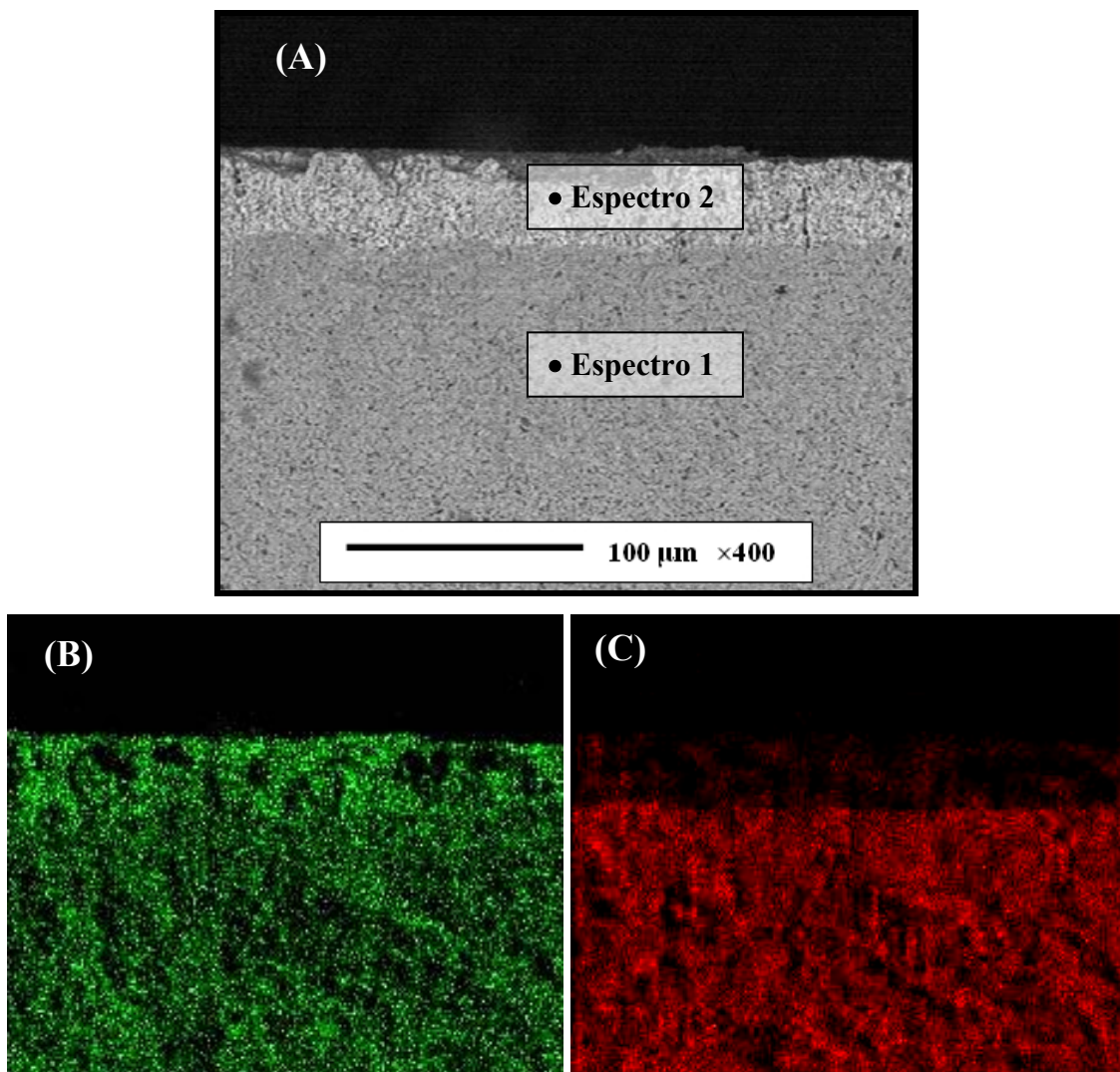


Figura 60. Fotomicrografía hecha por electrones retrodifundidos de una probeta de circón calcinada a 1450°C durante 5h en Al (A) Mapa de Zr (B) Mapa de Si (C)

En la figura 61 aparecen los espectros EDS correspondientes al recubrimiento (Espectro 2) y al soporte (Espectro 1) Los espectros realizados de las dos zonas diferenciadas de la probeta muestran que están formadas por circón y circona

respectivamente. Además en el espectro 2, se distingue un pequeño pico que corresponde a Al, que puede provenir del corindón que se forma por reacción en fase gas, pero que no se queda adherido a la probeta. También podemos apreciar un pequeño pico correspondiente al silicio.

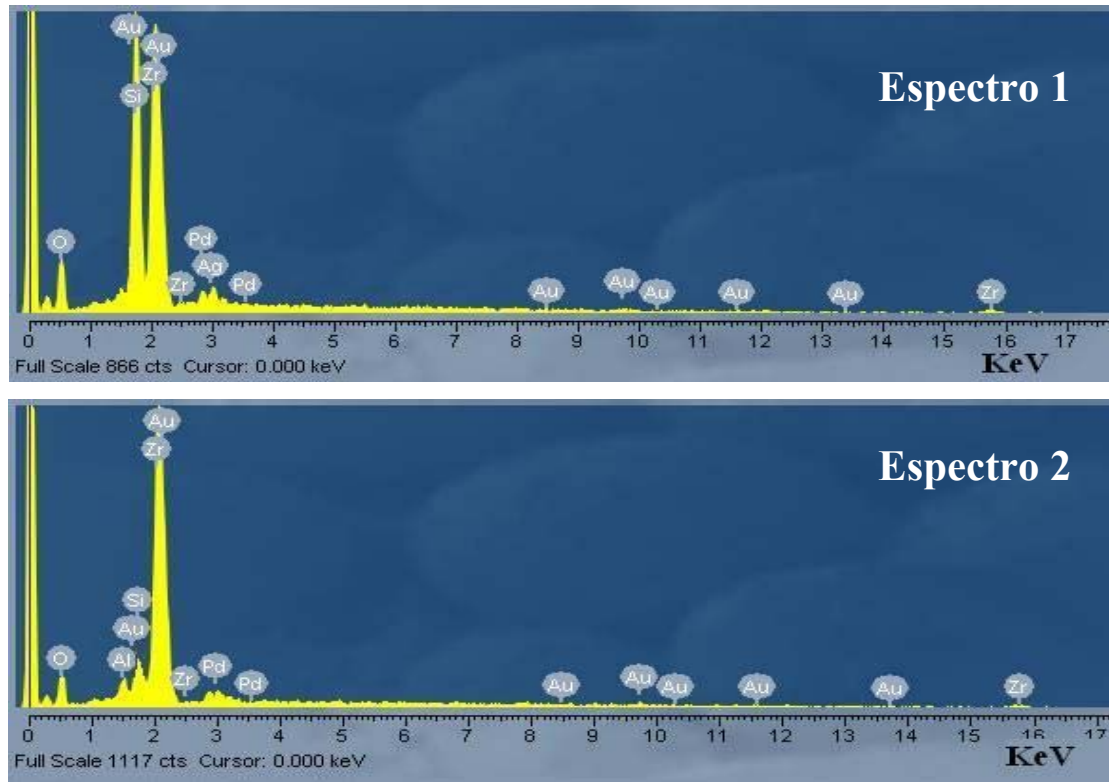


Figura 61. Espectros EDS de la capa de circonita exterior (Espectro 1) y del soporte de circonita (Espectro 2) de la probeta anterior.

Si observamos una fotomicrografía de la superficie de una de estas probetas (Figura 62), se aprecia claramente cómo en algunas zonas y por encima del recubrimiento de circonita, aparecen pequeñas partículas de forma redondeada de Al_2O_3 . Esta alúmina, que se forma en fase gas, se deposita sobre la probeta pero sin formar un recubrimiento continuo.

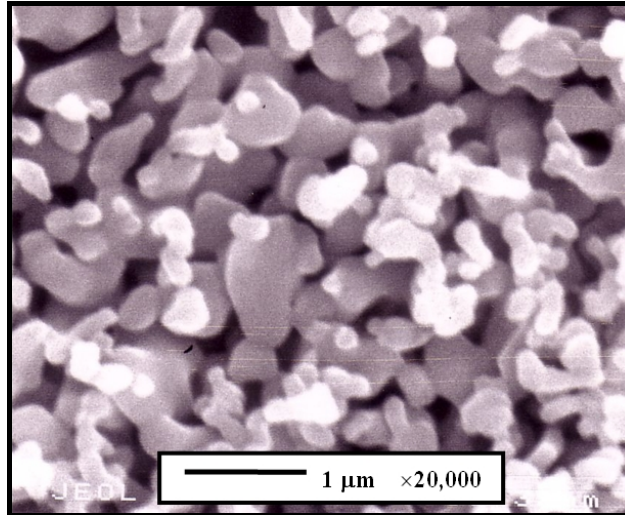
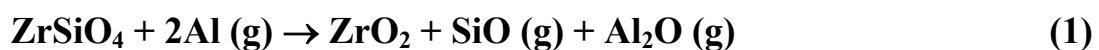


Figura 62. Fotomicrografía de la superficie de la probeta de circón calcinada en Al a 1450°C/3h

Mecanismo de reacción con Al(g)

Cuando las probetas de circón se colocan rodeadas de aluminio sólido y se calientan a temperaturas elevadas, el aluminio se funde y evapora para generar Al(g). A 1450°C la $P_{Al} = 4,51 \cdot 10^{-4}$ atm. Esto crea una atmósfera de baja P_{O_2} y rica en Al(g) sobre la probeta. Este aluminio en fase gas reacciona con la probeta de circón en superficie provocando la formación de un recubrimiento de circona, tal y como se refleja en el difractograma de la figura 59. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



En esta reacción el aluminio es la especie que reduce la sílice que forma parte del circón a SiO(g), mientras que él se oxida a Al₂O(g).

A 1450°C la K_{eq} para esta reacción tiene un valor de $9.5428 \cdot 10^3$ atm, por lo que en el equilibrio, la $P_{SiO} = P_{Al_2O} = 0,044$ atm. Sin embargo como tiene que cumplirse el balance de masas, realmente la $P_{SiO} = P_{Al_2O} = 2,26 \cdot 10^{-4}$ atm.

Los gases generados en la reacción (1), el SiO(g) y el Al₂O(g), salen a través del recubrimiento poroso de circona. Estos gases reaccionan en la atmósfera del horno en fase gas generando pequeñas partículas de corindón. La reacción que tiene lugar es:



Estas partículas de corindón van engrosando a medida que transcurre la reacción y, cuando su tamaño es lo suficientemente grande, se depositan. Un esquema general de este proceso aparece en la figura 63.

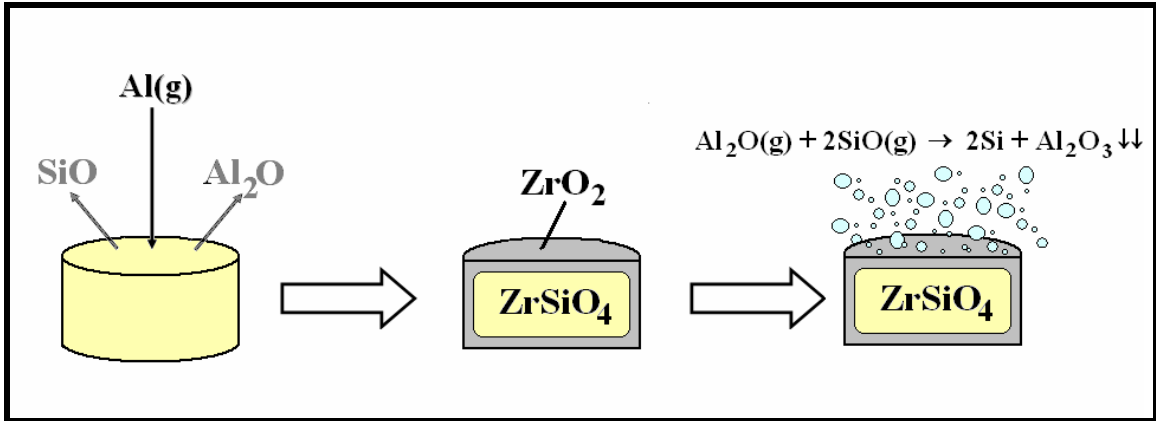


Figura 63. Esquema del ataque del Al(g) sobre el circonón

Este corindón formado en fase gas se va acumulando sobre la probeta y el crisol pero no forma un recubrimiento denso. Cuando retiramos el polvo de la superficie de la probeta y hacemos difracción, sólo observamos circona en superficie. En la figura 64 aparece una fotografía de la probeta de circonón tal y como sale del horno.



Figura 64. Fotografía de una probeta de circonón calcinada a 1450°C/3h rodeada de aluminio, tal y como sale del horno.

Reacción con Al(g y Al₂O(g))

Si ahora cambiamos el lecho de aluminio por mezclas de Al/Al₂O₃ los resultados obtenidos sobre las probetas de circonón cambian completamente. Esto ocurre como consecuencia del cambio de especies gaseosas que reaccionan con el circonón.

En la figura 65 aparecen los difractogramas de tres probetas de circonón calcinadas en el horno de tubo a 1450°C durante 3 horas. A diferencia de lo observado en la figura 59, aquí aparecen, además de los picos de circonona monoclinica, picos de corindón. Vemos que a medida que aumentamos la relación molar del aluminio frente a la alúmina aparecen picos de corindón más grandes cuanto mayor sea esta relación. Mezclas con relación superior a la 1:6 no dieron como resultado el aumento en los picos de corindón, por lo que para las posteriores calcinaciones nos quedamos con la relación de Al₂O₃/Al 1:6.

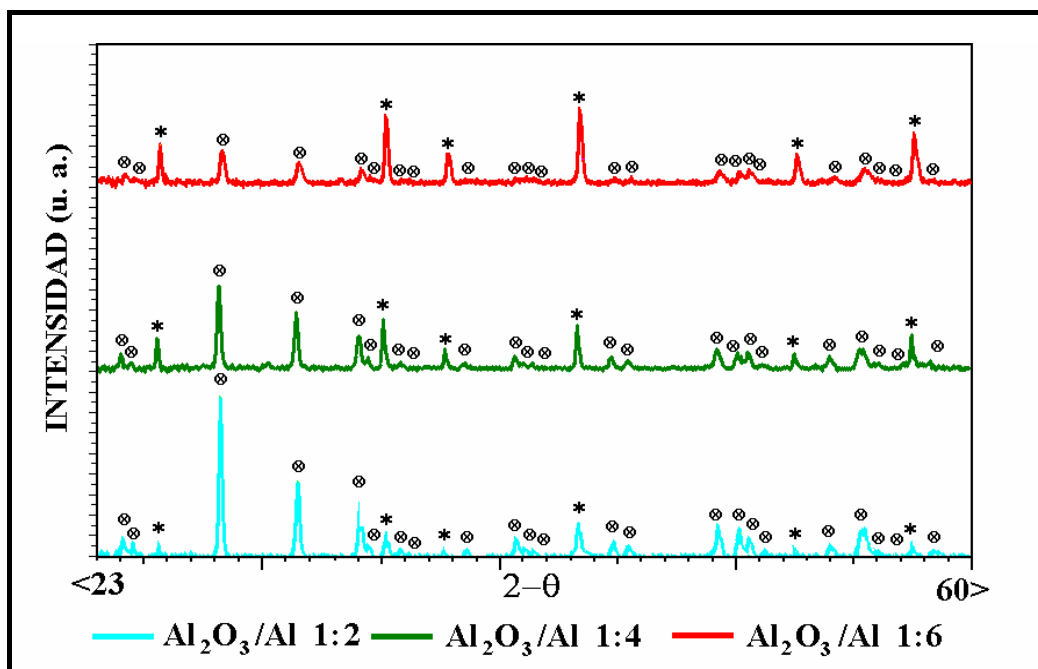


Figura 65. Difractogramas de probetas de circonón tratadas a 1450°C durante 3h con distintas mezclas de Al₂O₃/Al ; ⊗ circonona (m) *: corindón

Los difractogramas de la figura 66 corresponden a tres probetas de circonón calcinadas a 1450°C durante tiempos variables. La mezcla utilizada como lecho fue la 1:6 como se explicó anteriormente.

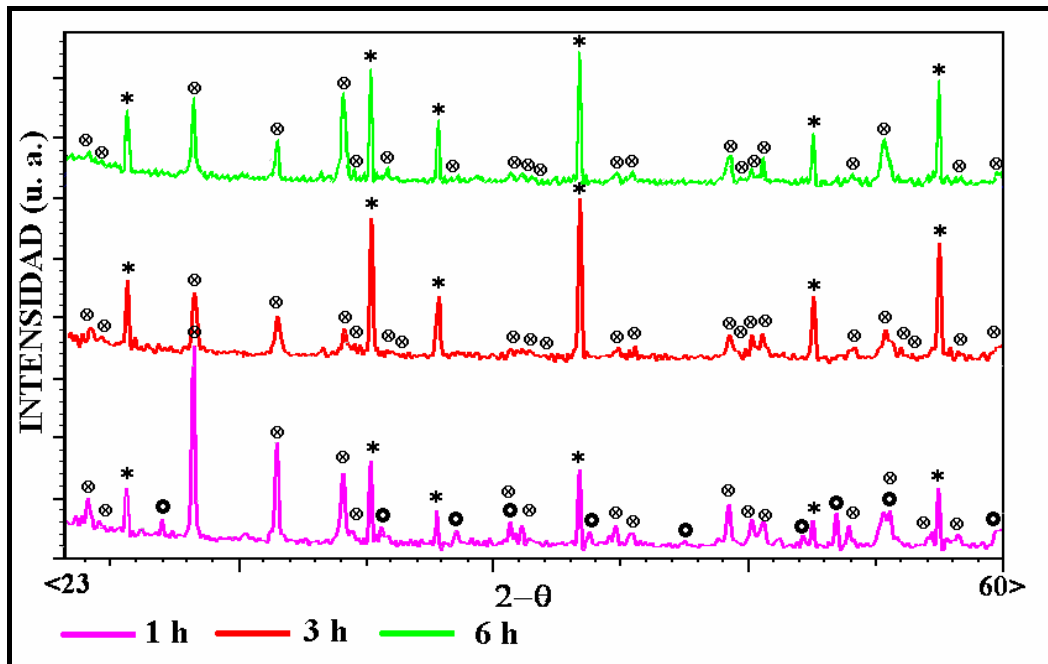


Figura 66. Difractogramas de probetas de circonón tratadas a 1450°C durante distintos tiempos entre mezcla de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 1:6 ; ● : circonón ; ⊗ circonona (m); *: corindón

En la muestra calcinada durante 1 hora se pone de manifiesto que los picos de circonona aún son muy intensos porque apenas hay corindón. Además, el ataque no ha sido lo suficientemente profundo en la superficie ya todavía podemos apreciar los picos correspondientes al circonón. La muestra calcinada durante 3 horas presenta unos picos de circonona ligeramente inferiores que los de la muestra calcinada durante 6 horas, al contrario que los picos de corindón.

La figura 67 nos muestra los difractogramas de tres probetas de circonón calcinadas en el horno de tubo en las condiciones ya descritas, con un tiempo de calcinación de 3 horas y temperaturas variables. De nuevo, las probetas se colocaron en los crisoles entre mezclas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Al}$ 1:6.

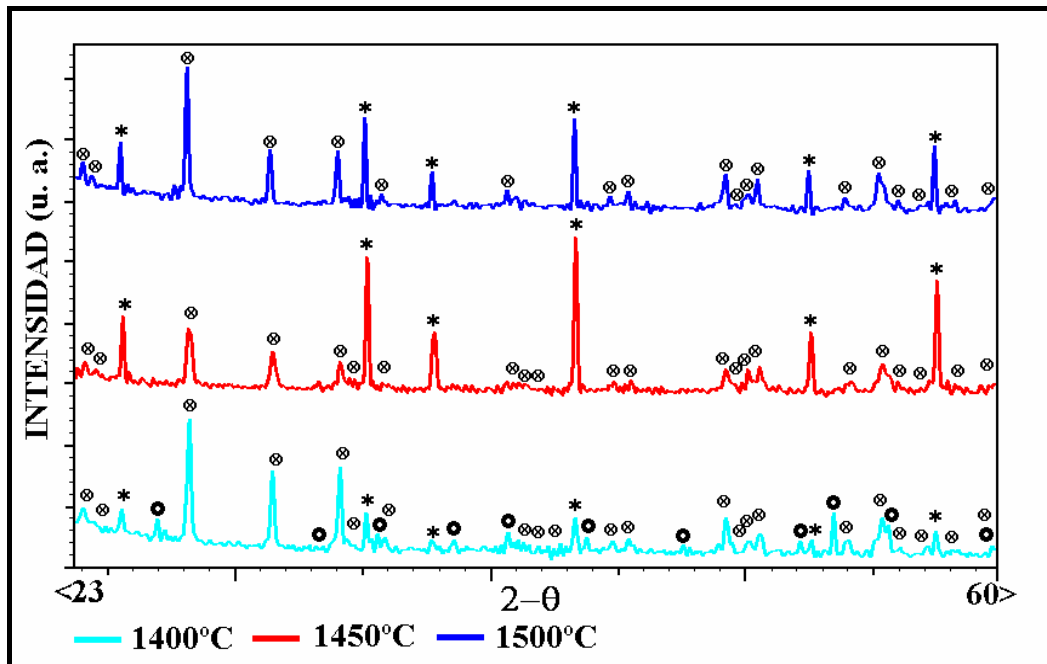


Figura 67. Difractogramas de probetas de circonón tratadas durante 3 horas a distintas temperaturas entre mezcla de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 1:6; ●: circonón; ⊗: circona (m); *: corindón

El ataque menor corresponde a la muestra calcinada a 1400°C , ya que aún pueden verse picos residuales de la probeta de circonón. Además, es la muestra que presenta los picos de corindón más pequeños. Los picos de circona son más pequeñas para la muestra calcinada a 1450°C que en la tratada a 1500°C . Sin embargo, los picos de corindón son ligeramente menos intensos en esta última. Es decir, en la muestra de 1450°C , los picos de circona son menores porque hay más corindón en superficie. Por lo tanto, un aumento de temperatura no provoca la formación de más corindón. Este hecho es consecuencia de que la reacción entre el $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ y el $\text{SiO}(\text{g})$ se hace menos favorable al aumentar la temperatura debido a la disminución en la energía libre de Gibbs.

En la figura 68 (A) aparece la fractura de una probeta de circonón calcinada a 1450°C durante 3 horas entre una mezcla de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 1:6. El recubrimiento está formado por dos fases cristalinas distintas con una microestructura claramente diferenciada. La más externa y densa corresponde al corindón mientras que la interior corresponde a la circona y es completamente porosa.

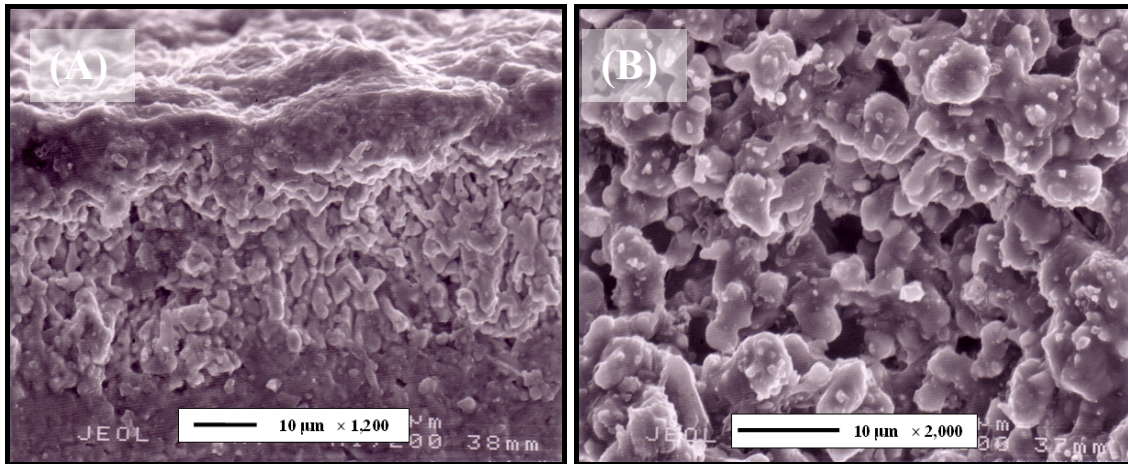


Figura 68. Fotomicrografías de una muestra de circón calcinada a 1450°C durante 3 h en mezcla de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 1:6. En (A) se ve la fractura de la probeta y en (B) la superficie de la misma.

La superficie de la probeta de circón calcinada en estas condiciones aparece en la figura 68 (B). La capa no está cerrada completamente y se ven pequeñas partículas por encima de los granos de corindón.

La figura 69 (A) nos muestra la fractura de una probeta de circón calcinada a 1450°C durante 6 horas entre una mezcla de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 1: 6. En la 69 (B) se observa la misma probeta pero mediante electrones retrodifundidos. En esta microfotografía se distinguen muy bien las capas. El soporte de circón muestra un gris intermedio mientras que la capa de circona aparece muy blanca. La de corindón es la más oscura por ser la de menor masa molecular. En las fotomicrografías (C) y (D) se muestra la superficie de dicha probeta a 2000 y 4500 aumentos. En ellas se pone de manifiesto que la superficie de corindón es totalmente densa y con granos bien cristalizados y definidos. Si comparamos esta fotomicrografía con la de la figura 68(B), advertimos que la superficie ha cristalizado mejor como consecuencia de un mayor tiempo de permanencia a la misma temperatura.

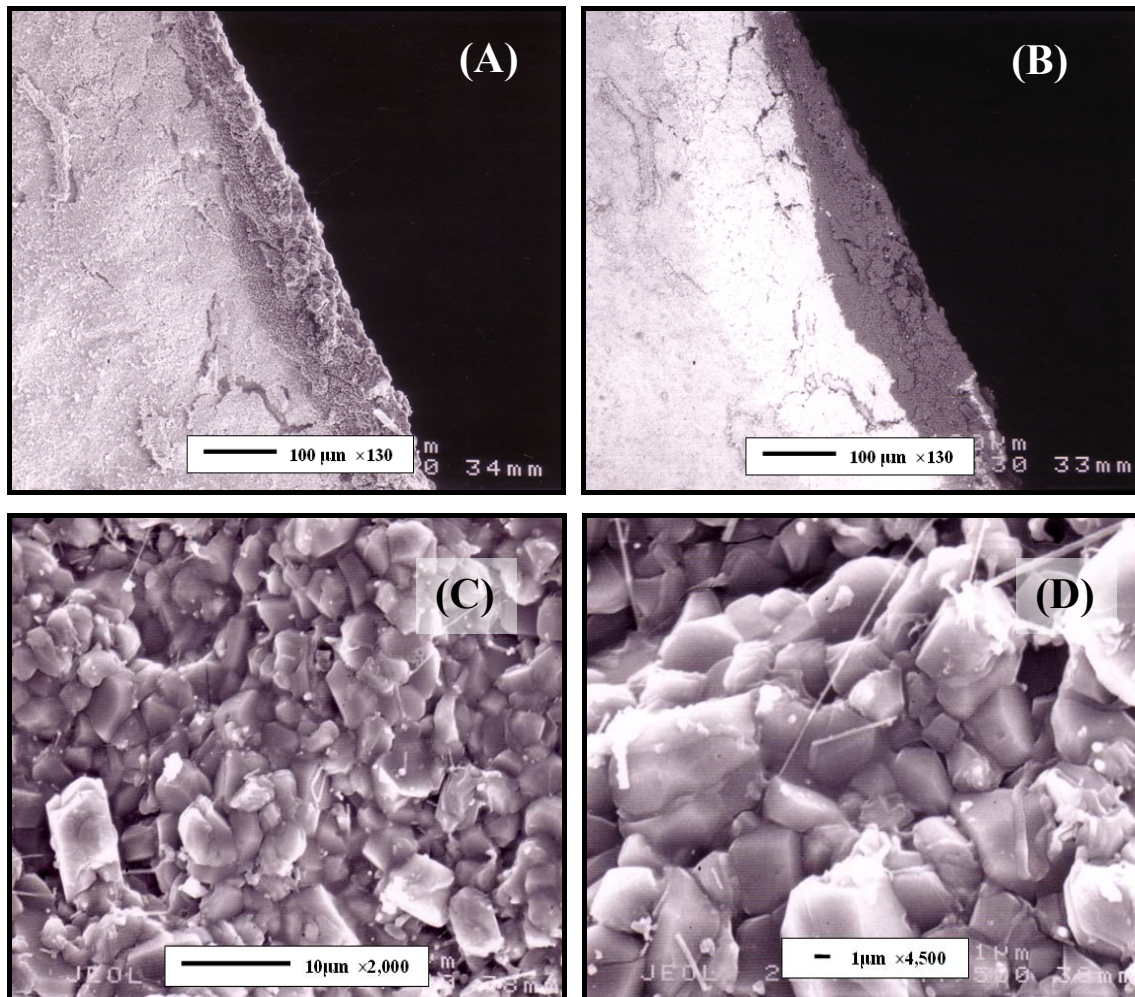


Figura 69. Fotomicrografías por SEM de una probeta de circon calcinada a 1450°C durante 6 horas; (A) Fractura de la probeta, (B) Fractura de la probeta por retrodifundidos, (C y D) superficie de la probeta a distintos aumentos.

En la figura 70 (A) aparece la microfotografía de la fractura da una probeta de circon tratada durante 3 horas a 1450°C. La 69 (B) corresponde a un mapa de silicio de esta probeta. El mapa nos indica como el silicio desaparece en la primera interfase, donde se encuentra la capa de circona, a consecuencia de su volatilización como SiO(g). El mapa de circonio se corresponde con la figura 70 (C). Dicho elemento se presenta más intenso en el centro de la figura porque es la zona correspondiente a la capa de circona. Por último, tenemos el mapa de aluminio en la 70 (D), que refleja como el Al sólo está presente en la capa más externa de la probeta, que es la perteneciente a la capa de corindón.

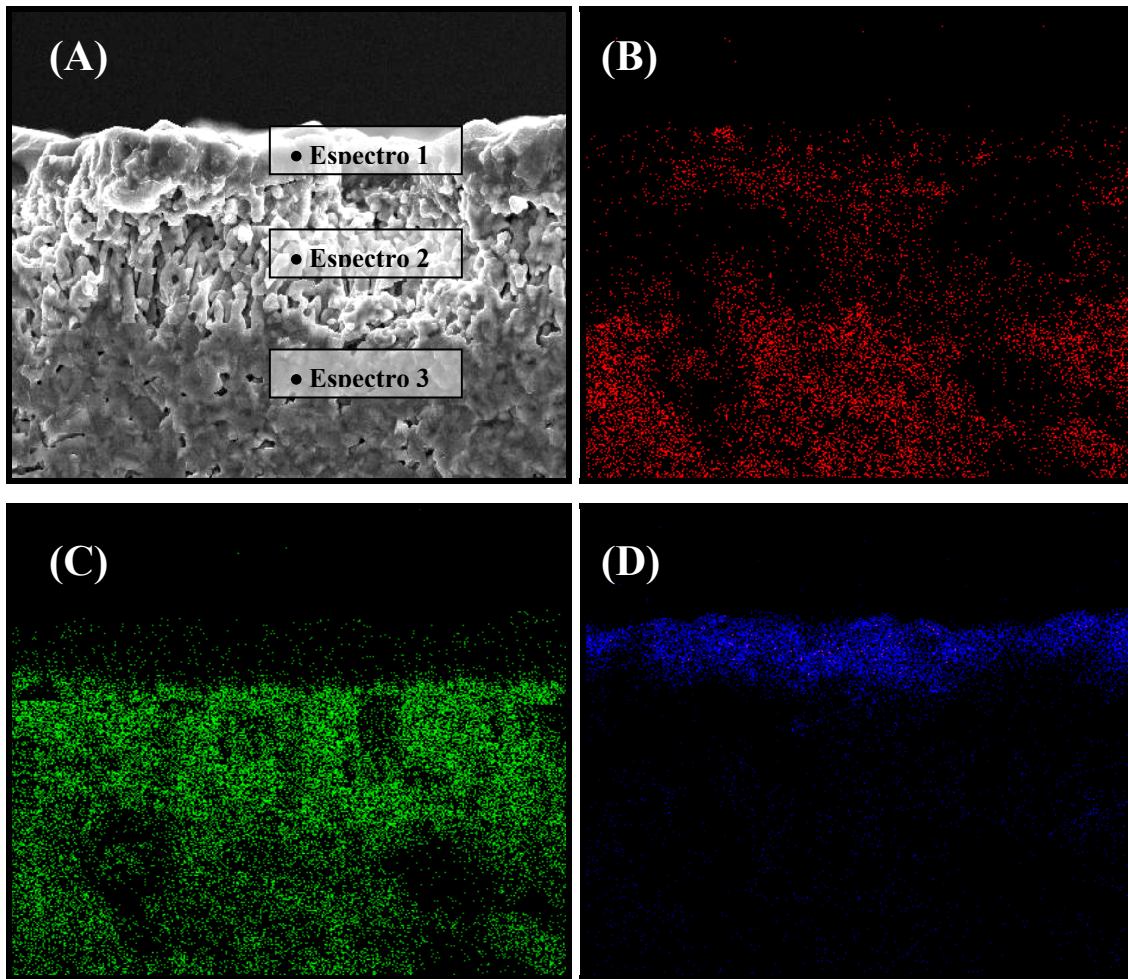


Figura 70. Fotomicrografía de una probeta de circonita calcinada a 1450°C durante 3 h en Al₂O₃/Al 1:6 (A) y mapa de Si (B), mapa de Zr (C) y mapa de Al (D).

La fotomicrografía de la figura 70 (A) nos muestra las tres zonas bien diferenciadas de la probeta (circonita 3h/1450°C Al₂O₃/Al 1:6). Se han realizado los espectros EDS correspondientes para confirmar los resultados obtenidos por DRX. La zona marcada como espectro 1 es la más externa y pertenece a la capa de corindón. La zona interna, marcada como 2, es la correspondiente a la circonita y finalmente, el espectro 3 se refiere al soporte de circonita. Estos tres espectros aparecen recogidos en la figura 71.

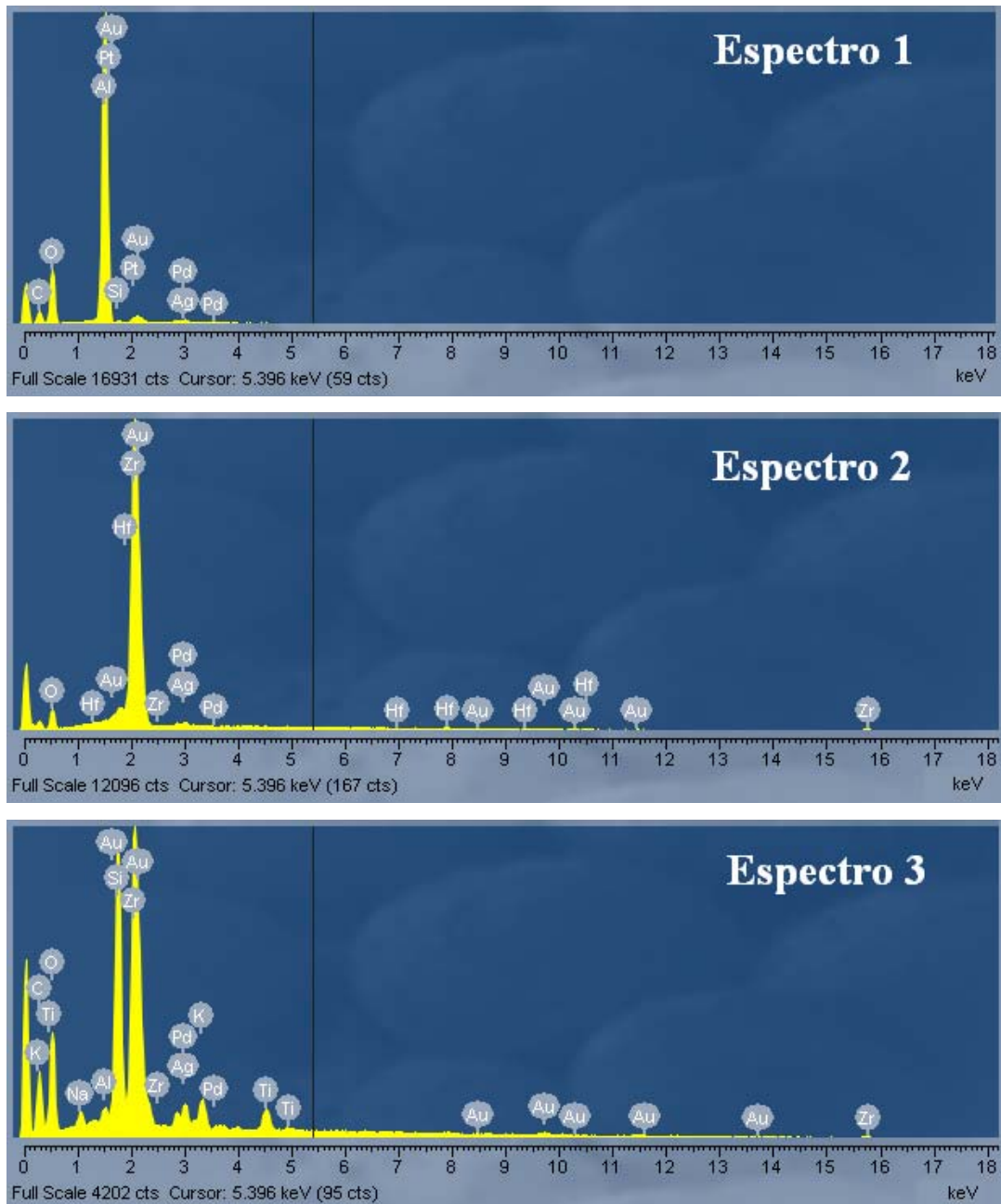


Figura 71. Espectros EDS de la probeta de circon anterior correspondientes a la zona más externa (Espectro 1), interna (Espectro 2) y soporte de circon (Espectro 3)

En la figura 72 (A) aparece la fotomicrografía realizada por SEM de la superficie correspondiente a la probeta de circon calcinada durante 6 horas a 1450°C entre la mezcla de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 1:6. Los mapas de Al y Si se muestran en la figura 72 (B) y (C) respectivamente.

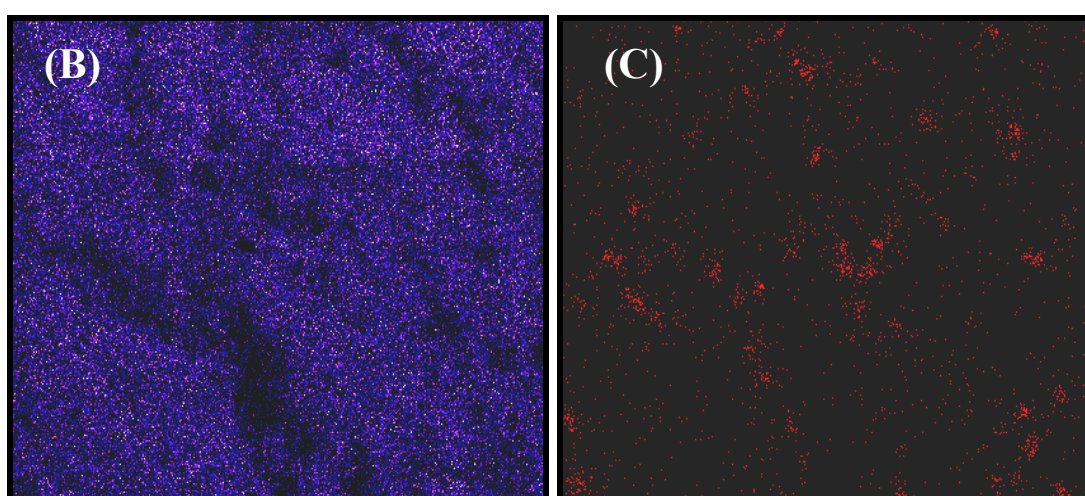
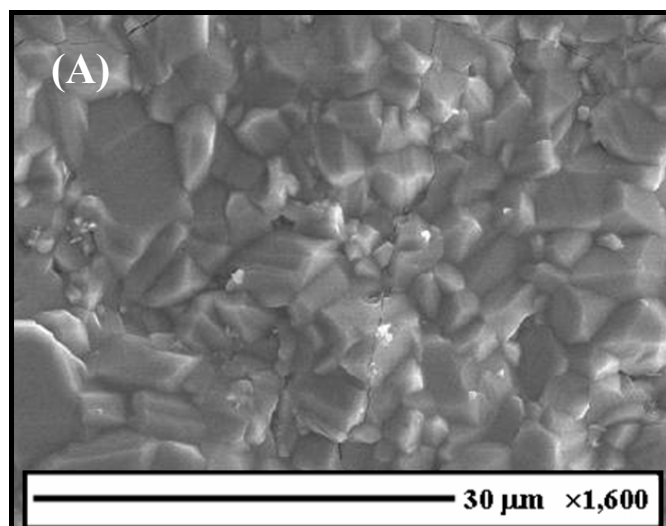


Figura 72. Microfotografía hecha por SEM de una probeta de circonita calcinada a 1450°C/6h entre $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 1:6 (A); mapa de Al (B) y mapa de Si (C).

El aluminio que aparece por toda la figura 72 (B) pone de manifiesto que toda la superficie está compuesta por corindón. En la figura 72 (C) observamos cómo hay pequeñas zonas donde se aprecian cantidades residuales de Si. Esto es consecuencia de la reacción de deposición del corindón, que se explicará con más detalle en la discusión de resultados.

Mecanismos de reacción con Al(g) y $\text{Al}_2\text{O(g)}$

Los resultados muestran que si se utiliza como lecho una mezcla de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, esto produce un cambio de mecanismo con respecto a la utilización de aluminio sólo. Este cambio de mecanismo trae como consecuencia la formación de un recubrimiento

de corindón denso sobre la superficie. Por lo tanto, los hechos a explicar son los siguientes:

1. Formación de una capa superficial densa de corindón.
2. Crecimiento de una capa porosa de circona monoclinica inmediatamente por debajo de la capa de corindón denso.
3. Caída de humo de alúmina sobre la probeta y el crisol. Crecimiento de la capa de corindón.

Para interpretar estos hechos de un modo más claro vamos a dividir el mecanismo por etapas:

Etapa 1

En los instantes iniciales, la mezcla de Al y Al₂O₃ genera una atmósfera compuesta por Al(g) y Al₂O(g) en la misma proporción. El aluminio gas proviene de la evaporación del metal:



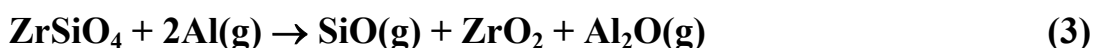
Esta reacción produce una P_{Al} (1450°C)=4,51·10⁻⁴ atm

El Al₂O de la atmósfera proviene de la reacción entre el aluminio y la alúmina:



El aluminio y la alúmina que están en contacto generan al reaccionar una P_{Al₂O} (1450°C)=4,51·10⁻⁴ atm

Estas dos especies gaseosas de aluminio son reductoras por lo tanto ambas son susceptibles de reaccionar con el circón. Las posibles reacciones que pueden tener lugar son las siguientes:



Teniendo en cuenta el balance de masas, la reacción (3) genera una $P_{Al_2O_3} = 2,26 \cdot 10^{-4}$ atm. Esta presión es menor que la generada por la reacción (2), por lo tanto ésta bloquea la reacción (3), produciéndose la reacción (4). Esta reacción provoca la formación de circona monoclinica y corindón en la superficie de la muestra y genera grandes cantidades de $SiO(g)$.

Realizando los cálculos correspondientes, teniendo en cuenta el balance de masas, la $P_{SiO} = 9,02 \cdot 10^{-4}$ atm.

En la figura 73 aparece representada gráficamente esta etapa:

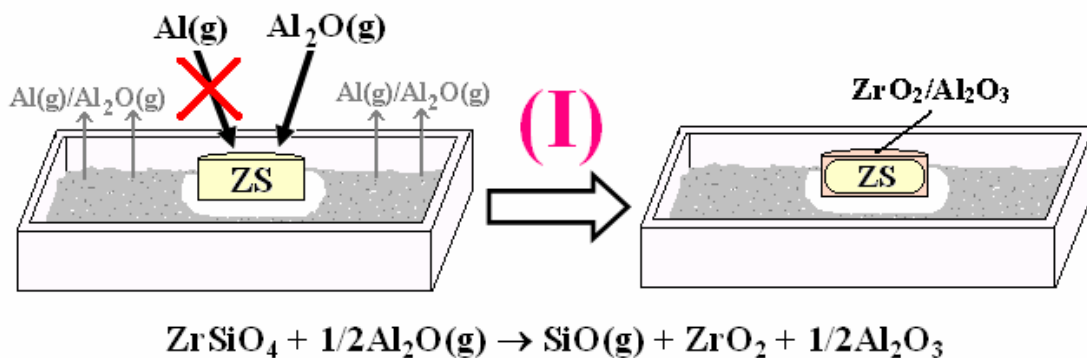


Figura 73. Esquema del ataque del Al_2O_3 a la probeta de circón en los instantes iniciales. ZS: Circón

Etapa 2

La etapa 1 trae como consecuencia la formación de circona y alúmina en la superficie de la probeta de circón. Además la atmósfera del horno se enriquece en $SiO(g)$, desprendido por la muestra a través de la reacción (4). Este $SiO(g)$ puede reaccionar con las dos especies de aluminio presentes en la atmósfera, $Al(g)$ y $Al_2O(g)$ que provienen de la mezcla Al/Al_2O_3 . Las reacciones que pueden tener lugar son las siguientes:



Las constantes de equilibrio para estas dos reacciones son respectivamente $4,06 \cdot 10^7$ y $1,91 \cdot 10^{11}$. De acuerdo con la reacción (5), la PAI_2O generada a $1450^\circ C$ vale $2,26 \cdot 10^{-4}$ atm. Este valor es inferior al producido en la reacción (2) por lo que esta reacción se ve bloqueada y se produce la reacción (6). Esto trae como consecuencia dos cosas:

- Que se consuma el $Al_2O(g)$ y se forme Al_2O_3 en fase gas.
- La atmósfera se enriquezca en $Al(g)$

Si al principio del ataque la $PAI=PAI_2O$, ahora la $PAI \gg PAI_2O$ lo que provoca que se produzca la reacción (3), que anteriormente estaba bloqueada, y se genere una capa porosa de circona. Esta capa porosa se forma por debajo de la alúmina.

Un esquema del proceso aparece representado en la figura 74:

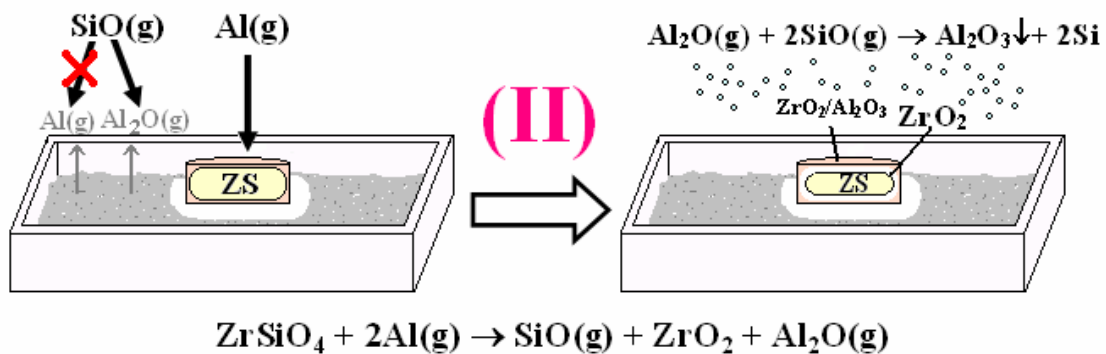


Figura 74. Esquema de la formación de la capa porosa de circona y comienzo de la formación de alúmina.

Etapa 3

En esta última etapa, el $SiO(g)$ generado en la reducción del circón sigue reaccionando con el $Al_2O(g)$ para formar más Al_2O_3 , mientras el $Al(g)$ reduce al circón. El Al_2O_3 generado en fase gas se deposita sobre la probeta y crece sobre la alúmina formada en la reacción (4). Esta alúmina actúa como semilla de cristalización para el crecimiento de la capa densa de corindón. Esta reacción de deposición continúa mientras haya $SiO(g)$ en el ambiente. Cuando la capa de corindón se cierra, la reducción del circón cesa y se deja de emitir $SiO(g)$, por lo que todo el proceso se detiene.

Cuando el crisol sale del horno, además de la capa de corindón vemos que se ha formado gran cantidad de Al_2O_3 que se ha depositado sobre la superficie de la probeta así como sobre el suelo y las paredes del crisol.

En la figura 75 aparece representado un esquema de esta última etapa

:

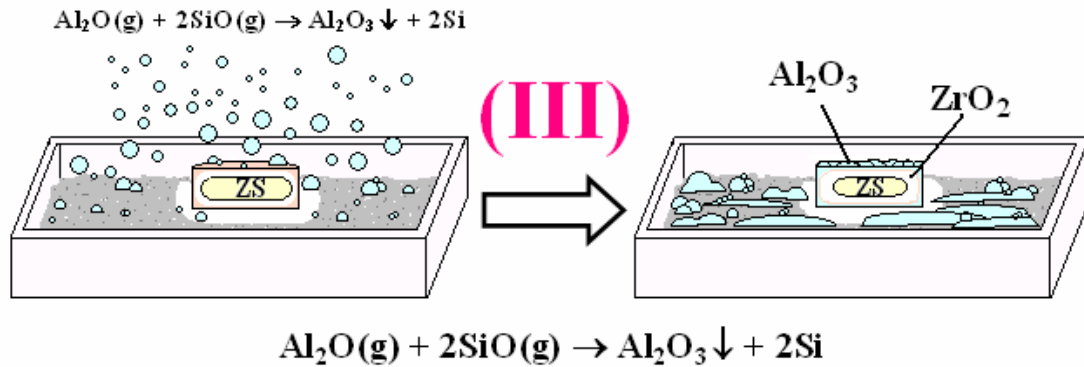


Figura 75. Esquema del crecimiento de la capa densa de corindón

5.2.3.4. Ensayos con mullita

Los ensayos realizados anteriormente para el circón se han repetido sobre cerámicas de mullita. Este silicato emite $\text{SiO}(\text{g})$ cuando se reduce, por lo tanto, cabe esperar que sobre la mullita también pueda crecer una capa de corindón. La diferencia estará en la distinta reactividad de estas dos cerámicas frente a las mismas condiciones y, por lo tanto, en las distintas presiones parciales de los gases generados sobre las probetas.

Reacción con $\text{Al}(\text{g})$

En la figura 76 se muestra el difractograma correspondiente a la superficie de una de las probetas de mullita calcinadas a 1450°C durante 3 horas rodeada de aluminio.

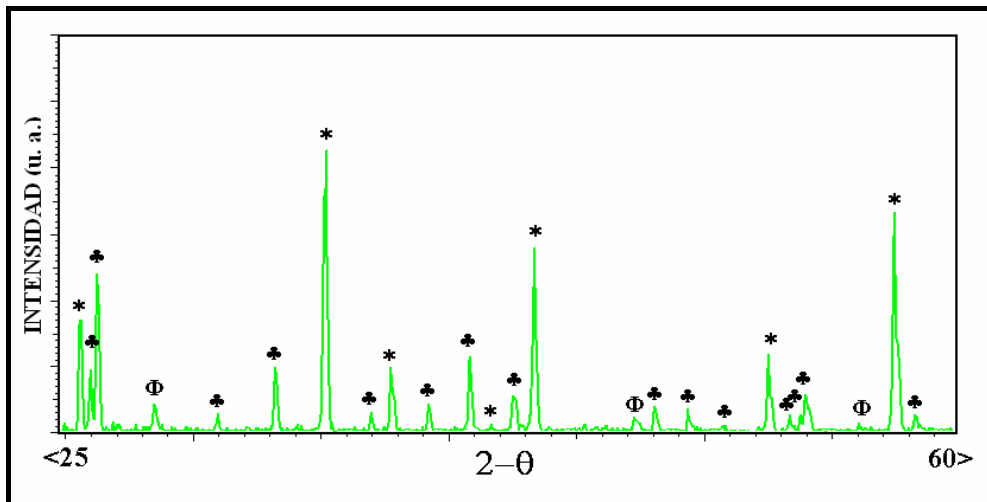


Figura 76. Diffractograma de la superficie de una probeta de mullita calcinada a 1450°C/3h en aluminio.

* corindón; ♣ mullita; Φ: silicio

En el difractograma aparecen picos de corindón junto con los de la mullita de partida. También podemos observar unos picos residuales correspondientes al silicio.

Si observamos ahora la superficie de fractura de esta probeta por SEM, se distingue la formación de un recubrimiento de corindón sobre la probeta de mullita (Figura 77(A)). En la superficie de la misma podemos apreciar la alúmina que ha caído a partir de la reacción en fase gas, pero que no forma parte del recubrimiento (Figura 77(B)). Los crisoles, al igual que ocurre en el caso del circón, también salen recubiertos de polvo de Al_2O_3 .

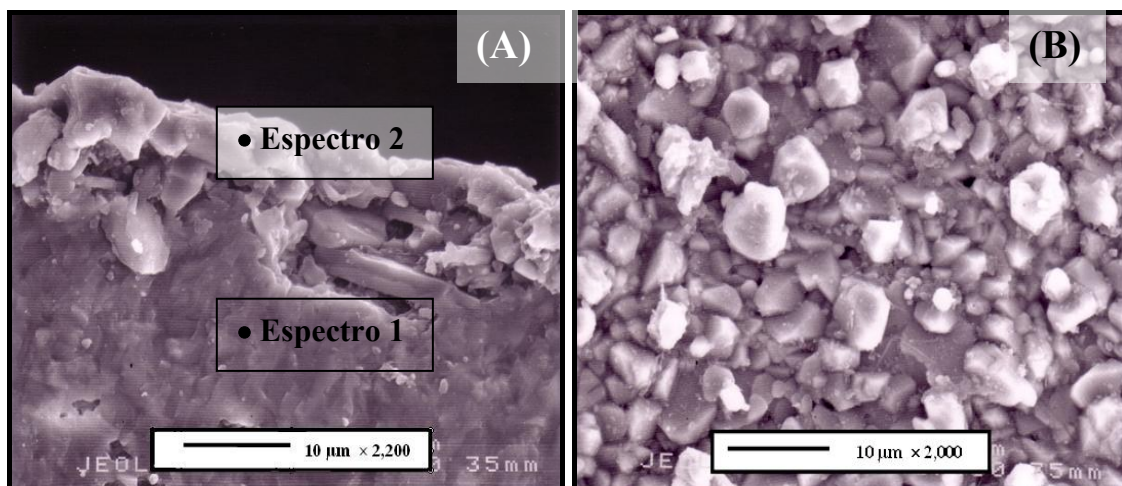


Figura 77. Fotomicrografía de una probeta de mullita calcinada a 1450°C/3h en aluminio; Fractura (A) y Superficie (B)

Los espectros EDS (Figura 78) de las dos zonas diferenciadas de la probeta nos confirman los resultados observados por DRX. El espectro 1 corresponde a la zona interna, formada por mullita, mientras que el 2 pertenece al recubrimiento de corindón.

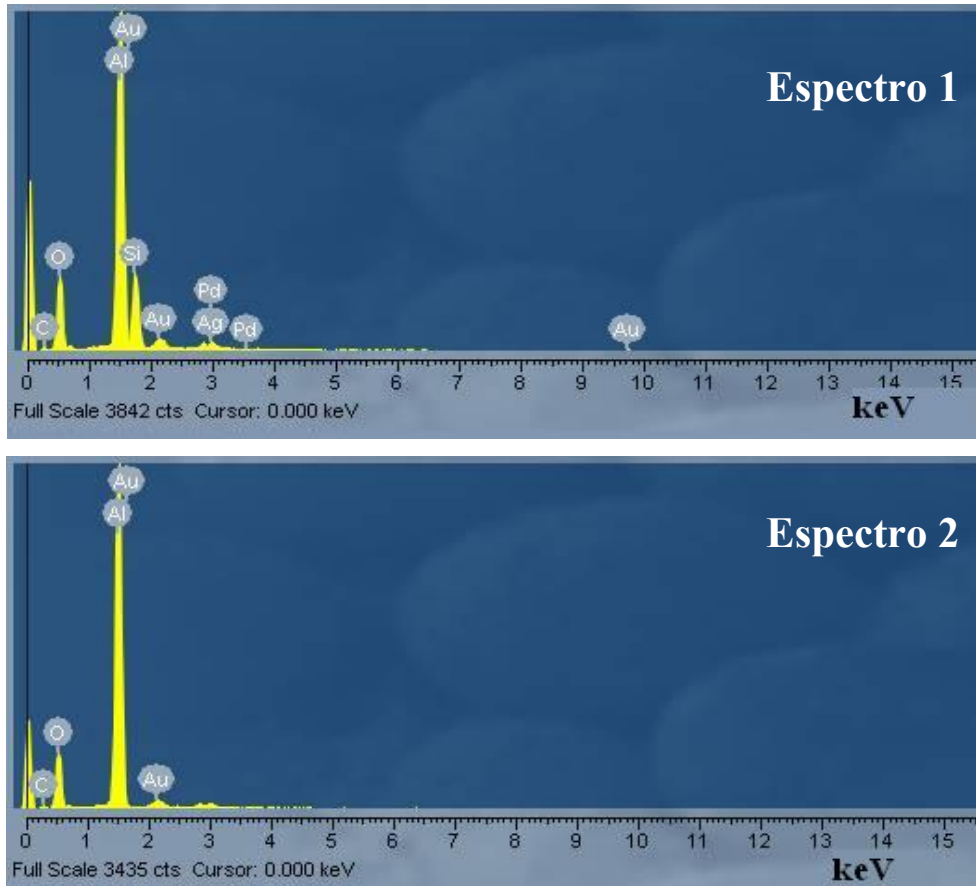


Figura 78. Espectros EDS de la probeta de mullita calcinada a 1450°C/3h correspondientes al soporte de mullita (Espectro 1) y al recubrimiento de corindón (Espectro2)

Mecanismo de reacción con Al(g)

El mecanismo de reducción de la mullita por parte del Al(g) es análogo al del circón. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



La diferencia fundamental con el circón, es que como el Al_2O_3 forma parte de la composición inicial de la mullita, la reducción de la sílice genera corindón en superficie. Esto sucede independientemente de cual sea el reductor utilizado ($\text{Al}(\text{g})$ o $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$).

Por lo tanto una vez que se ha producido la reducción superficial de la mullita, el Al_2O_3 que se produce en fase gas a través de la reacción (6) puede precipitar sobre la probeta, creciendo la capa de corindón.

Reacción con el $\text{Al}(\text{g})$ y $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$

En la figura 79 aparecen los difractogramas correspondientes a probetas de mullita calcinadas a 1450°C durante tres horas, utilizando mezclas de $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en distintas proporciones. La diferencia entre ellas no es muy grande por lo que para posteriores ensayos nos quedamos con la relación 1:6, ya que fue la que mejores resultados produjo en las probetas de circón.

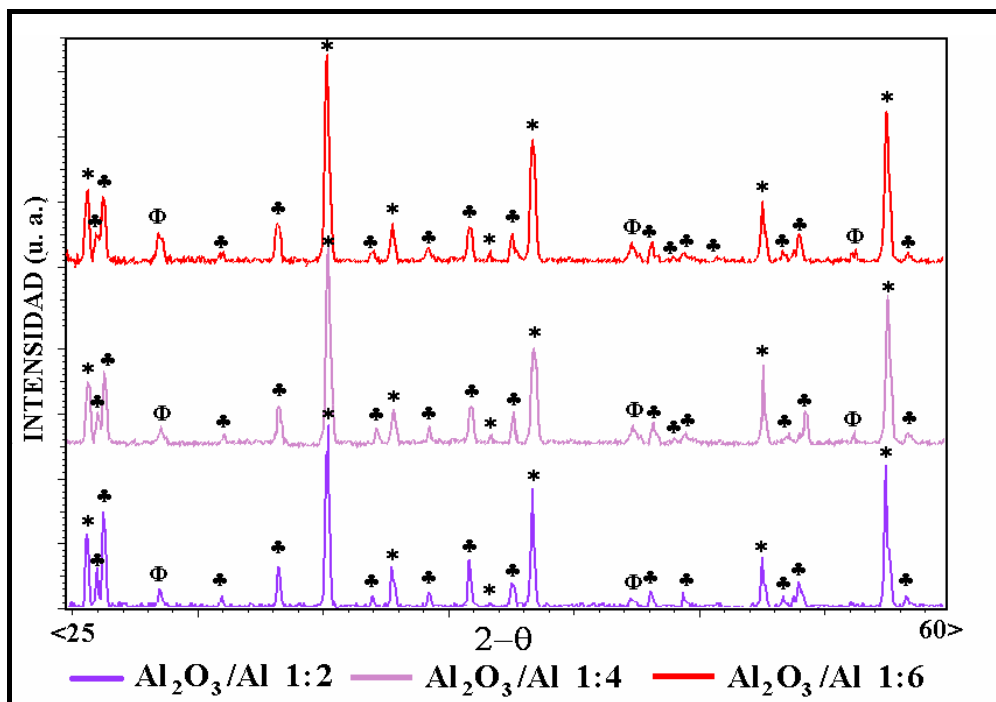


Figura 79. Difractogramas de mullita calcinadas a 1450°C durante 3 horas en distintas mezclas.

* corindón; ♣ mullita; Φ: silicio

En la figura 80 aparecen los análisis DRX de probetas de mullita calcinadas a 1450°C durante distintos tiempos en el horno de tubo con las condiciones ya descritas.

En los difractogramas se aprecia que los picos de corindón aumentan con el tiempo de calcinación hasta 3 horas de tratamiento, mientras que tiempos más largos de calcinación no producen incrementos significativos picos de corindón, aunque la capa es lo suficientemente ancha como para que no aparezcan los picos de mullita del soporte.

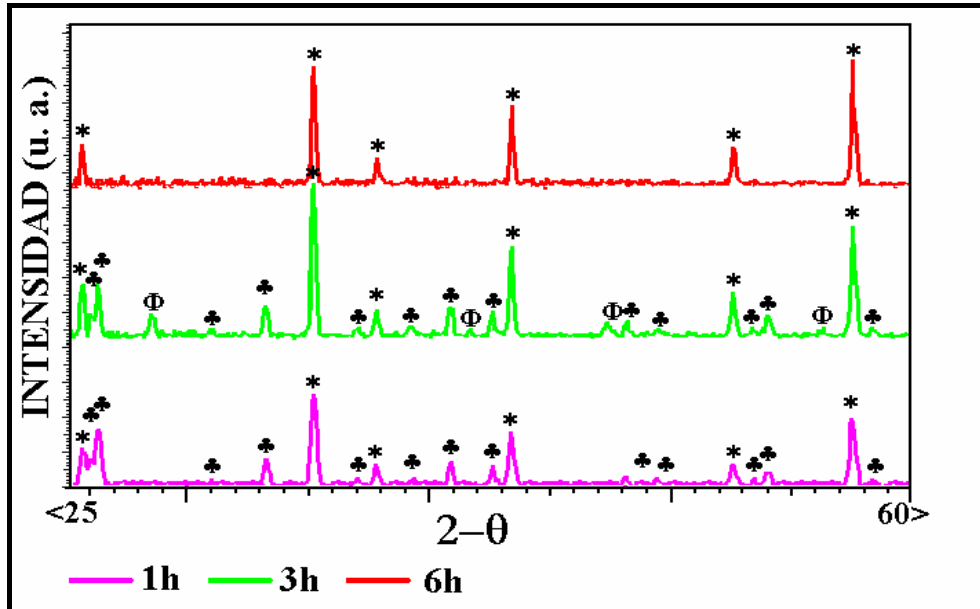


Figura 80. Difractogramas de probetas de mullita tratadas a 1450°C durante distintos tiempos entre mezcla de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 1:6 ; ♣ : mullita; Φ: silicio; *: corindón.

En la figura 81 aparecen los difractogramas de probetas de mullita calcinadas durante 3 horas a distintas temperaturas. Los picos de mullita disminuyen con la temperatura de calcinación a la vez que aumentan los de corindón. Esto significa que el proceso de reducción de la mullita por parte de especies reductoras de aluminio está activado térmicamente. También se detectan picos correspondientes a silicio residual.

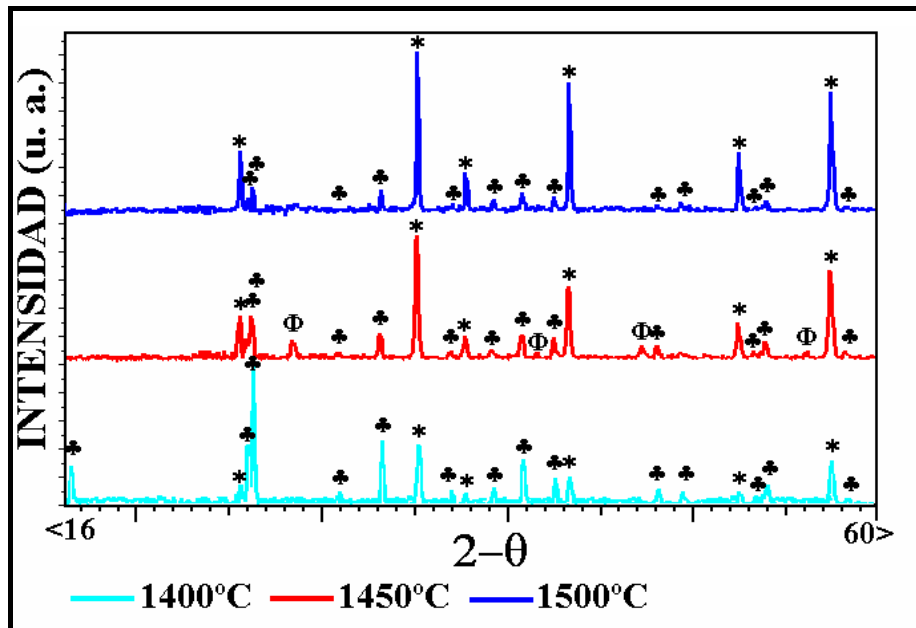


Figura 81. Difractogramas de mullita calcinada durante 3 horas a distintas temperaturas entre mezcla de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 1:6 ; ♣ : mullita; Φ: silicio; *: corindón.

En la figura 82 aparece la fotomicrografía de una probeta de mullita calcinada en un lecho de alúmina y aluminio (1:6) a 1450°C durante 3h. La capa de corindón tiene un espesor de $23\ \mu\text{m}$. Este es mayor que el correspondiente a la probeta calcinada en un lecho de aluminio.

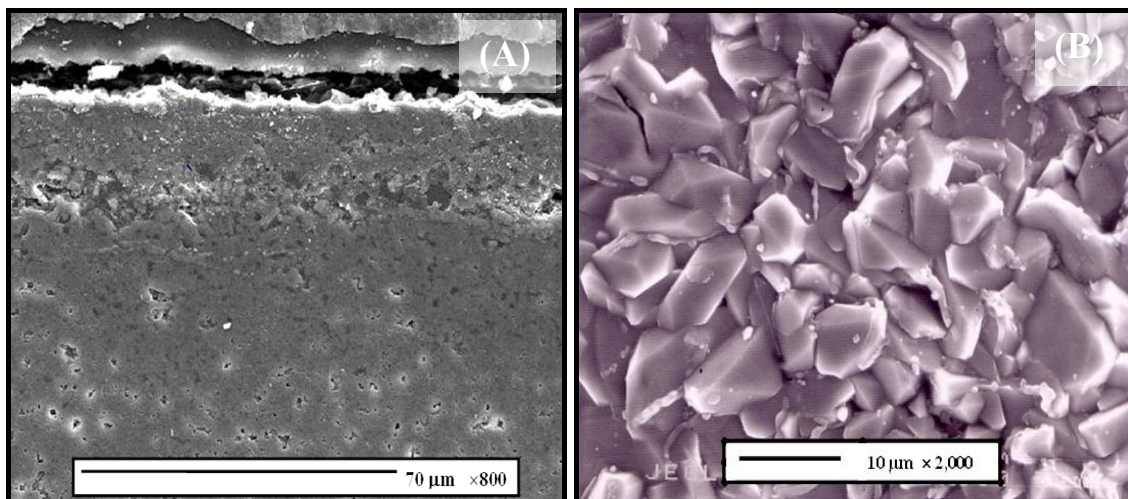


Figura 82. Fotomicrografía de la fractura de una probeta de mullita calcinada a $1450^\circ\text{C}/3\text{h}$ en $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 1:6 (A) Fractura pulida, (B) Superficie

Podemos apreciar en esta figura la diferencia de microestructura en la superficie de esta probeta con respecto a la misma calcinada en un lecho de aluminio. En ella se advierte como los granos de corindón están bien cristalizados con los bordes de grano perfectamente definidos. Esta diferencia también la observábamos en las probetas de circón.

En la figura 83 aparece la microfografía de una de las probetas de mullita calcinadas en un lecho de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ a 1450°C durante 6 horas. En ella podemos apreciar como ha aumentado el espesor de la capa con respecto a la obtenida después de 3 horas.

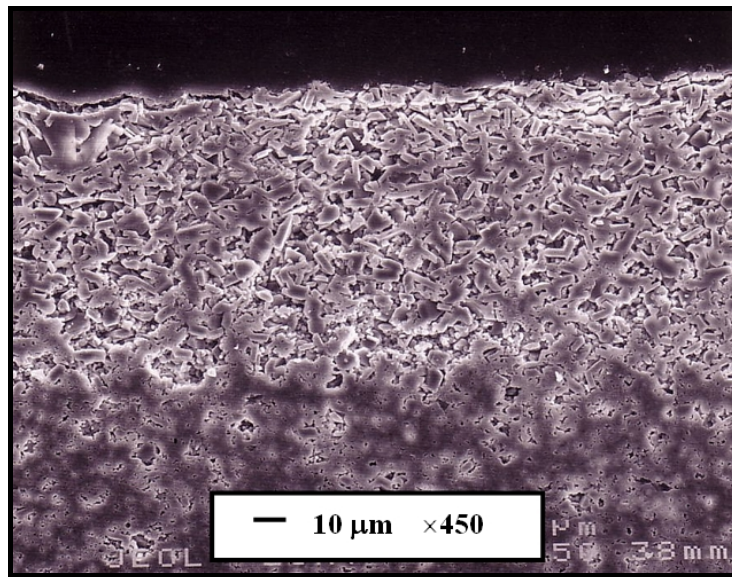


Figura 83. Fotomicrografías de una probeta de mullita calcinada a $1450^\circ\text{C}/6\text{h}$ en $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 1:6

En la figura 84 (A) se muestra la fotomicrografía de la fractura pulida de una probeta de mullita calcinada a 1500°C durante 3 horas sobre $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ en proporción 1:6. El recubrimiento tiene un espesor de $\sim 37 \mu\text{m}$, que es superior al que observábamos para la probeta de $1450^\circ\text{C}/3\text{h}$ que aparecía en la figura 82.

En el recubrimiento de corindón (figura 84 (A)) podemos distinguir dos microestructuras diferenciadas. Una densa, la más externa y otra más porosa, inmediatamente debajo. Esto es consecuencia del mecanismo de formación de esta capa, que se forma en dos etapas como ya explicamos anteriormente.

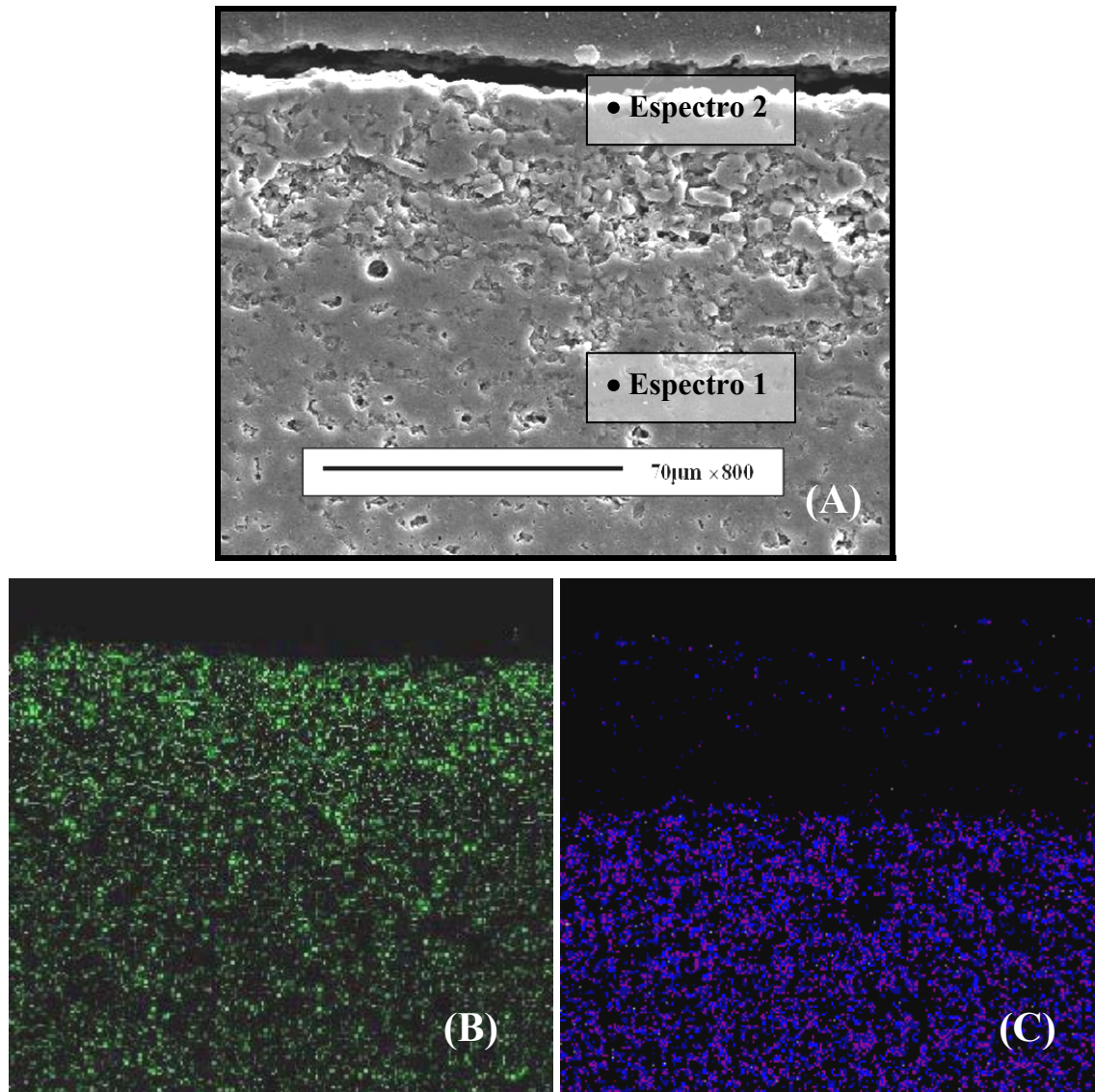


Figura 84. Micrografía de la fractura de una probeta de mullita calcinada a 1500°C/3h en $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 1:6 (A); mapa de Al (B) y mapa de Si (C)

En la figura 84 (B) se muestra el mapa de Al correspondiente a la probeta de mullita. Se aprecia un color más intenso en la zona exterior, donde se encuentra el recubrimiento de corindón. Por otra parte, en la figura 84 (C) vemos el mapa correspondiente al silicio. Este elemento se encuentra en la probeta de mullita y desaparece en la zona donde se encuentra el recubrimiento de corindón, sin embargo, vuelve a aparecer en la zona más externa, debido a la reacción que tiene lugar en fase gas (la reacción de deposición de corindón).

Los espectros EDS correspondientes a la probeta de mullita (Espectro 1) y al recubrimiento de corindón (Espectro 2) aparecen en la figura 85.

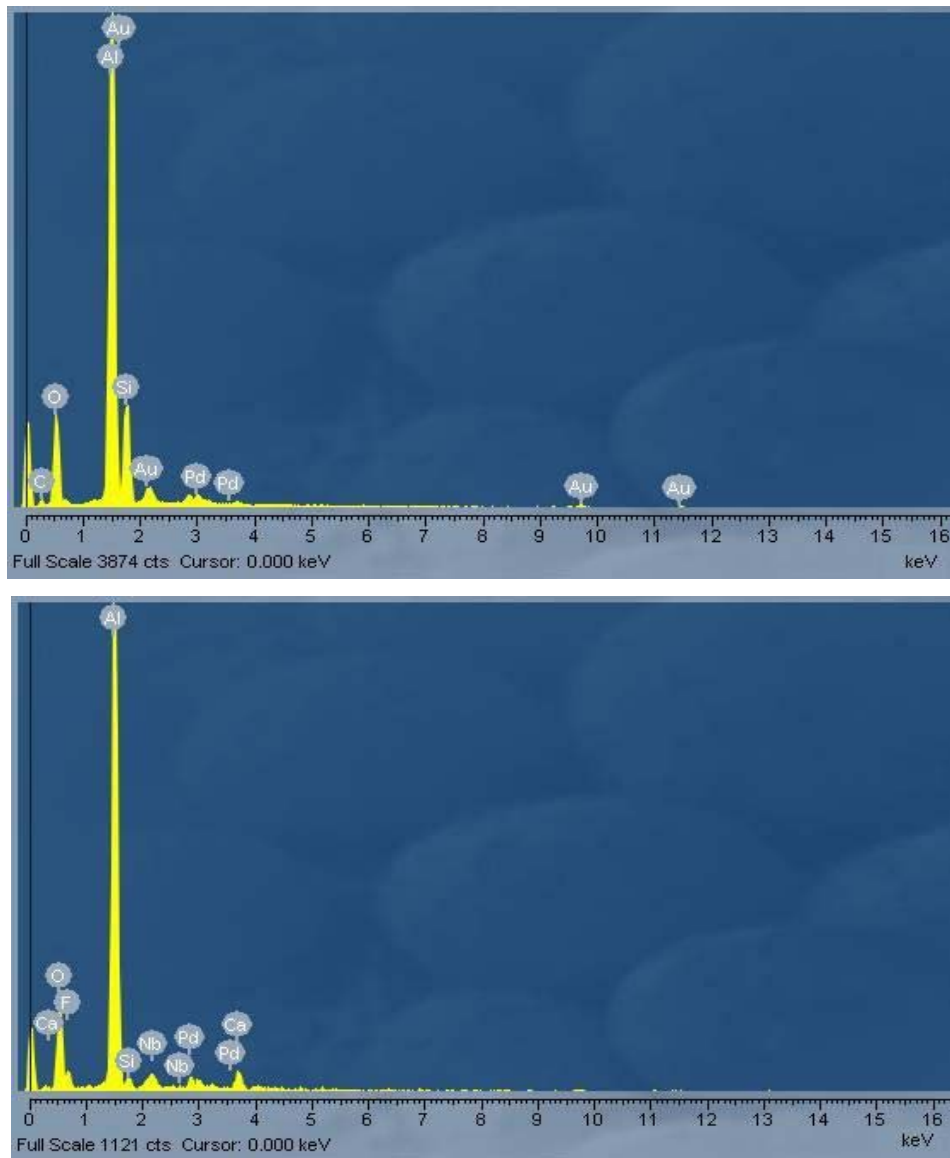


Figura 85. Espectros EDS de la probeta de mullita calcinada a 1500°C/3h correspondientes al soporte de mullita (Espectro 1) y al recubrimiento de corindón (Espectro2)

Mecanismo de reacción con el Al(g) y Al₂O(g)

Al igual que ocurre en el circon, al utilizar una mezcla de Al y Al₂O₃ tenemos dos posibles reacciones con la mullita:



Las constantes de equilibrio para las reacciones (7) y (8) son respectivamente $1,6550 \cdot 10^7$ y $1,9159 \cdot 10^3$. El mecanismo de reacción es el mismo que el explicado para las cerámicas de circón.

Sin embargo, como ya mencionamos anteriormente, ambas reacciones dan como producto de reacción corindón. Por lo tanto, no cabe esperar gran diferencia entre utilizar Al o una mezcla de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Efectivamente, en la figura 79, observamos que en difracción no apreciamos claramente la diferencia entre usar aluminio y usar una mezcla de alúmina y aluminio. Sin embargo, sí que hay una diferencia clara entre utilizar un lecho u otro. Esta diferencia se aprecia comparando las microfotografías de las figuras 77(B) y 82(B) que nos muestran la microestructura de la capa externa de corindón. En la figura 77(B), que es la microfotografía correspondiente a la probeta rodeada de aluminio, puede apreciarse como el recubrimiento no es homogéneo, tiene bolas irregulares por encima de diferentes tamaños, pero no están unidas formando una capa continua. Por el contrario, en la figura 82(B), observamos que la capa tiene una microestructura de granos unidos, bien cristalizados y de bordes bien diferenciados, como corresponde a una capa crecida por deposición a partir de vapor.

5.3. OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE CIRCONA Y DERIVADOS

5.3.1. METODOS DE OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE CIRCONA. REVISION

5.3.1.1. Introducción

La circonita (ZrO_2) presenta tres formas polimórficas bien definidas con distinta estructura cristalina: monoclinica, tetragonal y cúbica; también se ha demostrado que existe una forma ortorrómbica a altas presiones. La circonita sufre una transformación de fase monoclinica-tetragonal que ocurre con un incremento de volumen. Este cambio es perjudicial a la hora de obtener piezas densas de circonita, por lo tanto es necesario impedir esta transformación, estabilizando las fases de alta temperatura. Esto se consigue con pequeños porcentajes de óxidos como CaO, MgO o Y_2O_3 , que entran en solución sólida con la circonita e impiden o dificultan dicha transformación. Debido a propiedades como refractariedad, estabilidad química y térmica y elevada conductividad iónica, las cerámicas de circonita encuentran aplicación en la fabricación de crisoles, intercambiadores de calor, toberas para metales fundidos, electrolito sólido para celdas de combustible o sensores de oxígeno, barreras térmicas, catálisis, etc.

Se han desarrollado gran cantidad de procedimientos para obtener recubrimientos superficiales de circonita, que revisaremos con más detalle en los siguientes apartados. Finalmente presentamos el método desarrollado en nuestro laboratorio para obtener recubrimientos porosos de circonita sobre probetas de circonita y recubrimientos derivados de circonita sobre probetas de circonato de bario. Asimismo, explicamos el porqué de las diferencias existentes entre estas dos cerámicas.

5.3.1.2. Recubrimientos de circonita por CVD

La técnica de CVD; (apartado 2.3.1) es una técnica utilizada para obtener recubrimientos finos de circonita para uso en microelectrónica o en celdas de combustible. Como materiales precursores se han utilizado halogenuros como $ZrCl_4$ y YCl_3 [168], alcóxidos [169] y β -dicetonas [170].

CVD activado térmicamente

El proceso convencional de CVD activado térmicamente proporciona películas de YSZ que contienen sólo la fase cúbica o mezclas de cúbica y monoclinica. Wahl et al. [171] han utilizado $Zr(thd)_4$ y $Y(thd)_3$ (zirconium tetramethylheptanedione e yttria tetramethylheptanedione respectivamente) como precursores a 1300K y 1 kPa en un reactor de paredes calientes, para depositar recubrimientos de YSZ con una estructura predominantemente cúbica. Dubourdieu et al. [172] se han valido de los mismos precursores pero a 723-1123K y 0,4 kPa. El recubrimiento obtenido presenta sólo la fase cúbica o mezcla de monoclinica y cúbica, en función de la temperatura del substrato, contenido en itria y espesor del recubrimiento.

CVD activado por plasma

En esta técnica se utiliza una fuente de energía adicional para aumentar la velocidad de deposición de los recubrimientos de circonita. Bertrand and Mevrel [173] obtuvieron recubrimientos columnares de ZrO_2 parcialmente estabilizada usando $ZrCl_4$ en un reactor de CVD de plasma por microondas. La estabilidad a temperaturas elevadas fue estudiada por Preauchant y Drawing [174]. Los recubrimientos muestran una buena resistencia a los ciclos térmicos hasta un número de 400 y con un tiempo de vida similar al de los recubrimientos obtenidos por EB-PVD.

CVD activado por láser

El proceso de CVD activado por láser consigue velocidades de deposición aún mayores que en el caso anterior (hasta 600 μ m/h) y con estructura columnar. Kimura y Goto [175] prepararon, mediante esta técnica, recubrimientos de YSZ en un reactor de

paredes frías usando un láser de Nd:YAG y como precursores $Zr(dpm)_4$ y $Y(dpm)_3$ (zirconium dipivaloylmethanate e yttria dipivaloylmethanate respectivamente). La potencia del láser y la temperatura del sustrato en cada etapa tienen una gran influencia sobre la velocidad de deposición, estructura cristalina y morfología de los recubrimientos. A temperaturas mayores las columnas están más definidas, con bordes más agudos, como las obtenidas por EB-PVD [176].

Aplicaciones

Entre las aplicaciones más destacadas de los recubrimientos de circonita obtenidos por las distintas técnicas tenemos las barreras térmicas, celdas de combustible, sensores de gas, aplicaciones ópticas y membranas para la separación de gases [177].

5.3.1.3. Recubrimientos de circonita por PVD

Las técnicas de PVD también han sido utilizadas para la obtención de recubrimientos de circonita, y entre las más empleadas están la deposición catódica de radio-frecuencia y la evaporación térmica por haz de electrones.

Deposición catódica

Mediante las técnicas de deposición catódica se han obtenido recubrimientos de circonita sobre varios sustratos. A menudo, necesitan un tratamiento térmico posterior para reparar daños sufridos durante el proceso. Gao et al. [178] han logrado recubrimientos por sputtering reactivo de RF utilizando diferentes distancias entre el blanco y el sustrato y distintas potencias de RF. Se observó que aparecía tanto la fase monoclinica como la tetragonal y que todos los recubrimientos presentaban una orientación aleatoria.

Otra técnica utilizada es el sputtering reactivo de magnetrón. Jones [179] ha utilizado esta técnica para depositar recubrimientos de circonita con una velocidad de deposición elevada, de hasta 9 $\mu\text{m}/\text{h}$. También se pueden obtener recubrimientos de circonita con alúmina para estabilizar la fase tetragonal [180].

Evaporación térmica por haz de electrones y deposición asistida por iones

Estas dos técnicas también se utilizan para la obtención de recubrimientos de circonita, siendo la primera la que tiene una mayor velocidad de deposición. La microestructura obtenida por EB-PVD es columnar y cada columna está formada a su vez por pequeñas subcolumnas con diferentes orientaciones [181]. La técnica de IBAD de baja energía se ha utilizado para obtener recubrimientos de YSZ sobre aleaciones de Ni-Cr [182].

Aplicaciones

Entre las aplicaciones más importantes destacan, de nuevo, recubrimientos para celdas de combustible y como barreras térmicas debido a su estructura columnar [181].

5.3.1.4. Recubrimientos de circonita por rociado térmico

Los recubrimientos de YSZ obtenidos por rociado térmico encuentran aplicación como barreras térmicas en turbinas de gas y son, debido a su particular microestructura que se caracteriza por sus poros y grietas, los principales competidores de los recubrimientos obtenidos por EB-PVD. Existen muchos parámetros que influyen en la calidad de los recubrimientos depositados, como temperatura, recocido posterior, velocidad de flujo del gas portador o la potencia de la antorcha.

Scagliotti et al. [183] han producido recubrimientos de circonita estabilizada con itria mediante rociado por plasma. Los recubrimientos son densos y sin porosidad abierta después de su sinterización en vacío a alta temperatura (>2000°C) y recocido en aire. La fase encontrada es cúbica y la conductividad es similar a la que presentan monocristales de la misma composición.

5.3.1.5. Recubrimientos de circonita obtenidos por métodos en vía húmeda

Los métodos para obtener recubrimientos de circonita son los habituales, como inmersión en barbotina o en un sol, recubrimiento por giro, serigrafía o deposición electroforética.

El método de inmersión en barbotina es un proceso fácil y barato, que normalmente produce recubrimientos porosos pero que también puede dar lugar a capas densas. Zhang et al. [184] han obtenido recubrimientos de YSZ sobre Ni-YSZ a partir de suspensiones de YSZ y posterior calcinación en aire a 1400°C. Los recubrimientos así obtenidos son densos y libres de grietas, con espesores de 20-30 µm. Otra técnica utilizada es la deposición electroforética. Ishihara et al. [185] han obtenido recubrimientos finos de YSZ sobre soportes de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, utilizados como cátodo poroso, que son útiles como electrolitos sólidos en celdas de combustible. La conductividad del sustrato es lo suficientemente elevada a temperatura ambiente como para poder depositar satisfactoriamente los recubrimientos. Se necesitan sucesivas deposiciones y sinterizaciones para minimizar las tensiones debidas a las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica entre la YSZ y el sustrato.

Aplicaciones

Las aplicaciones de los recubrimientos de circonita obtenidos mediante estas técnicas son las mismas que para las otras (celdas de combustible, barreras térmicas o recubrimientos ópticos). La aplicación es función sobre todo del espesor y de la microestructura de los recubrimientos.

5.3.2. OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS POROSOS DE CIRCONA

5.3.2.1. Caracterización del circón de partida

El circón de partida se analizó por DRX (Figura 86) para comprobar que era la única fase cristalina presente.

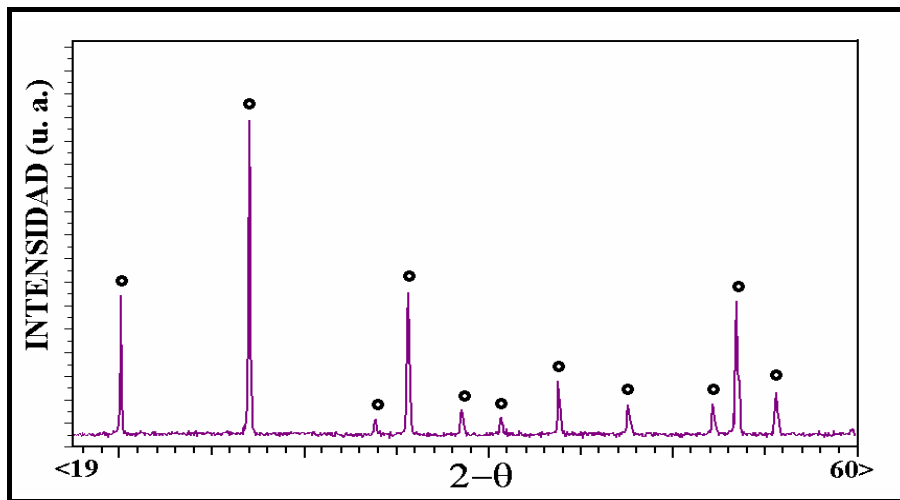


Figura 86. Difractograma del circón de partida utilizado en los ensayos. ● circón

En la figura 87 se muestra la curva de distribución de tamaño de partícula para el polvo de circón, en la que se ve que el 96% de las partículas tienen un tamaño inferior a 5 micras. El tamaño medio del polvo de circón (D50) es ~ 1,6 micras.

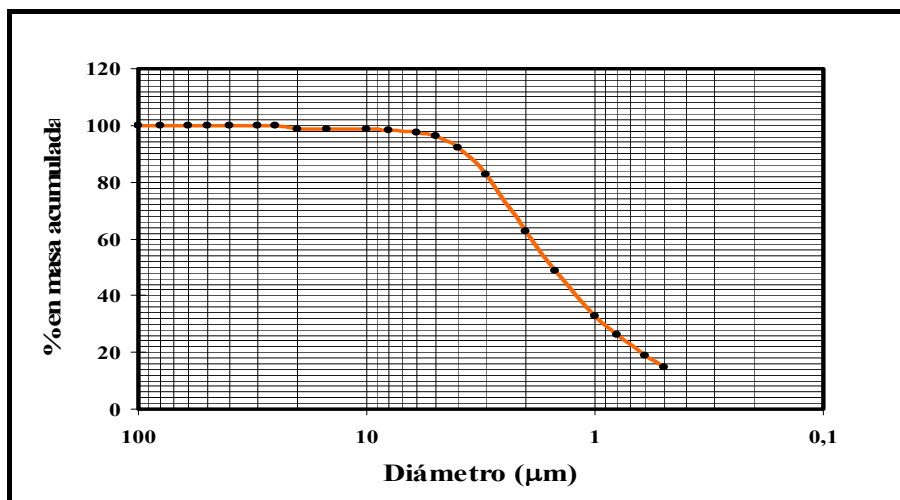


Figura 87. Análisis granulométrico del circón de partida

El polvo de circonita se conforma por prensado en seco en pastillas de 5 cm de diámetro, que se calcinan a 1600°C durante 6 horas en atmósfera oxidante. El porcentaje de densidad teórica alcanzado es del 88%. Para medir la superficie específica conformamos fibras por extrusión de una pasta gelificada con metilcelulosa, obtenida de la misma manera que la explicada para la cordierita (apartado 3.3.4). Las fibras se calcinan utilizando el mismo ciclo que las pastillas.

Los ensayos en atmósfera reductora en vacío y a presión atmosférica se realizan como se detalla en el capítulo de materiales y métodos.

5.3.2.2. Calcinações en atmósferas de baja PO_2

A/CALCINACIONES EN VACIO

El tratamiento de circonita en atmósferas de baja PO_2 y vacío ($1 \cdot 10^{-3}$ atm) provoca su reducción en superficie obteniéndose circonita. Los resultados de esta reducción se muestran en los difractogramas de probetas de circonita tratadas durante 5 horas a distintas temperaturas (Figura 88).

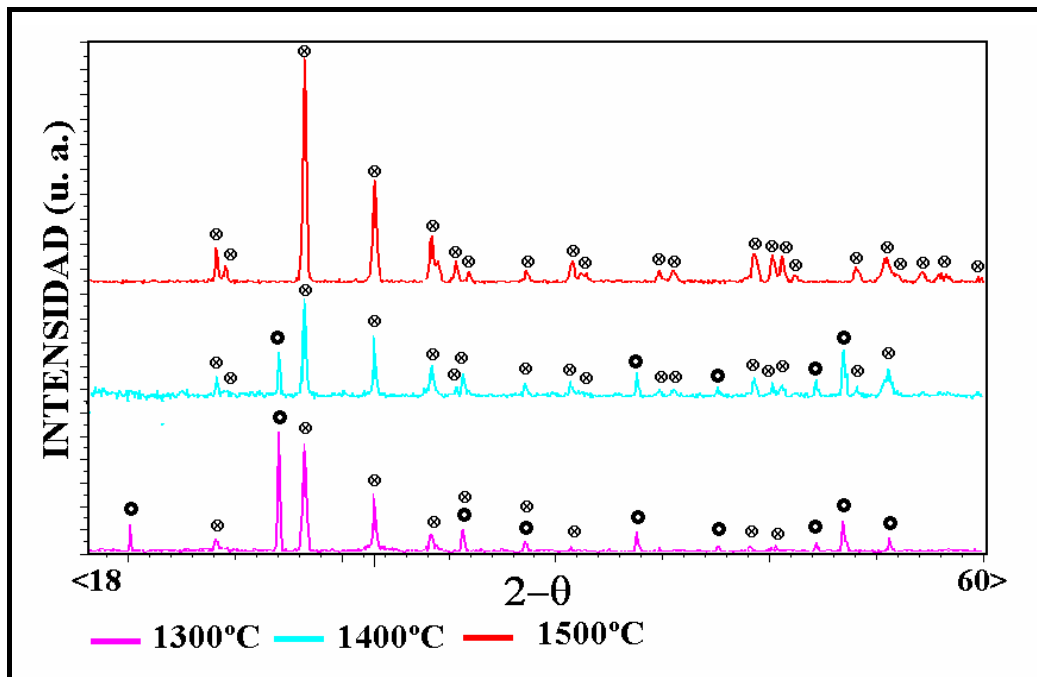


Figura 88. Difractogramas de muestras de circonita calcinadas en atmósferas de baja P_{O_2} durante 5 horas a distintas temperaturas. \bullet circonita; \otimes circonita (m).

Como puede observarse en estos difractogramas, a 1300°C los picos de circón aún son muy intensos. A 1400°C, los picos de circona se hacen más grandes, mientras que se reduce la intensidad de los de circón. A 1500°C la capa de circona es lo suficientemente grande como para que no aparezcan los picos circón correspondientes a la probeta.

Los cambios gravimétricos para las probetas de circón calcinadas en estas condiciones aparecen en la figura 89. En esta figura representamos el porcentaje en peso perdido por las muestras de circón frente a la temperatura del tratamiento para un tiempo fijo. Las pérdidas de peso aumentan con la temperatura lo que implica que la volatilización de la sílice del circón también aumenta. Esto confirma que el proceso de reducción del circón es un proceso activado térmicamente.

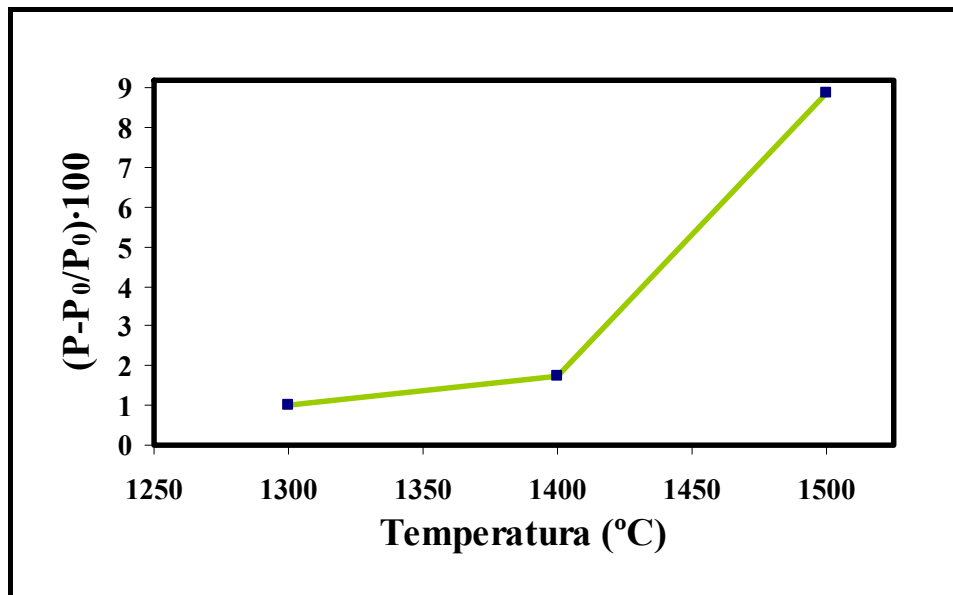


Figura 89. Porcentaje en peso perdido de probetas de circón calcinadas durante 5 horas a distintas temperaturas en atmósferas de baja PO₂.

El análisis por DRX de las probetas calcinadas a 1500°C durante tiempos variables aparece en la figura 90. En ellos se pone de manifiesto que la reducción superficial ya es considerable después de 1 hora de tratamiento a 1500°C. Aquí no podemos ver cómo evoluciona la reducción porque no vemos los picos del circón aunque se ve que los de circona son más intensos al aumentar el tiempo de calcinación.

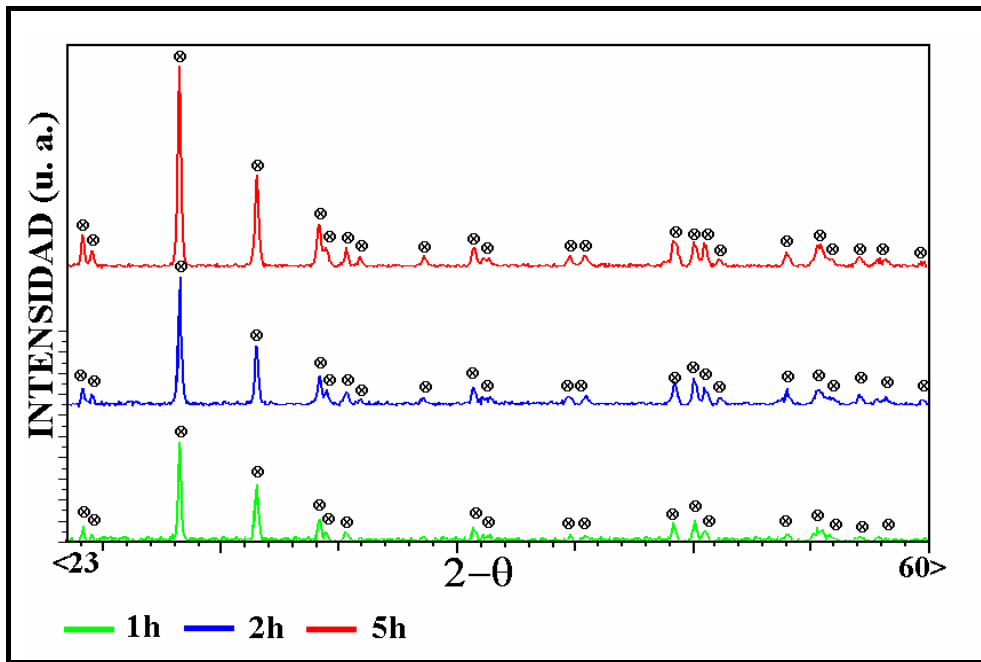


Figura 90. Difractogramas de probetas de circón calcinadas a 1500°C durante tiempos variables.

● circón; ⊗ circona (m).

En la figura 91 se muestra la gráfica de pérdidas de peso para las probetas de circón calcinadas a 1500°C durante tiempos variables. En ella se aprecia como las pérdidas de peso aumentan con el tiempo de calcinación y que este aumento es prácticamente lineal. Esto confirma que la reducción del circón también es más intensa a una temperatura determinada cuanto mayor es el tiempo de calcinación.

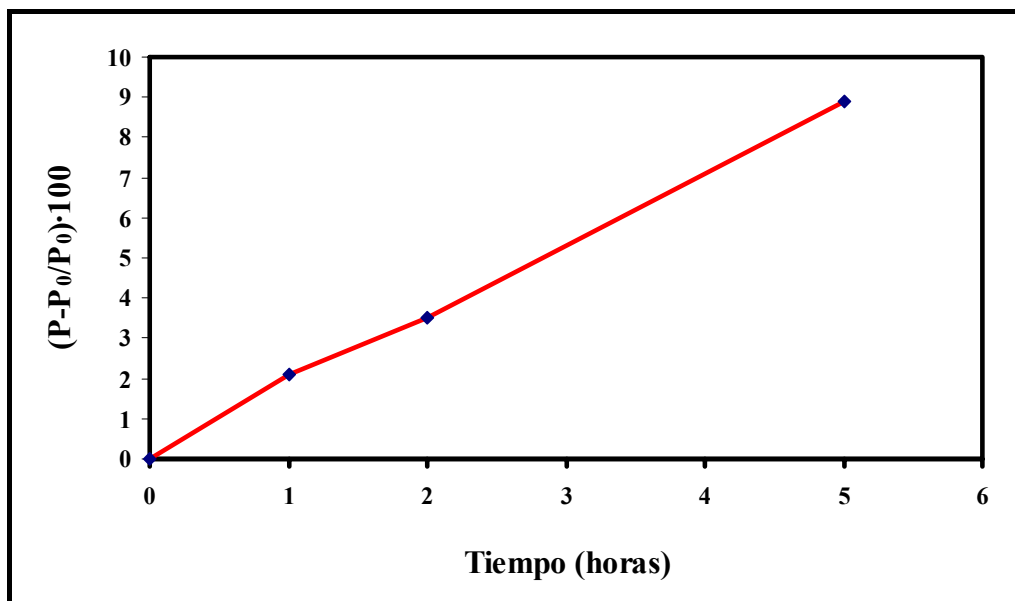


Figura 91. Porcentaje en peso perdido de probetas de circón calcinadas a 1500°C durante tiempos variables.

En la figura 92 aparecen las microfografías correspondientes a las probetas calcinadas durante 5 horas a 1300 (A), 1400 (B) y 1500°C (C) en vacío.

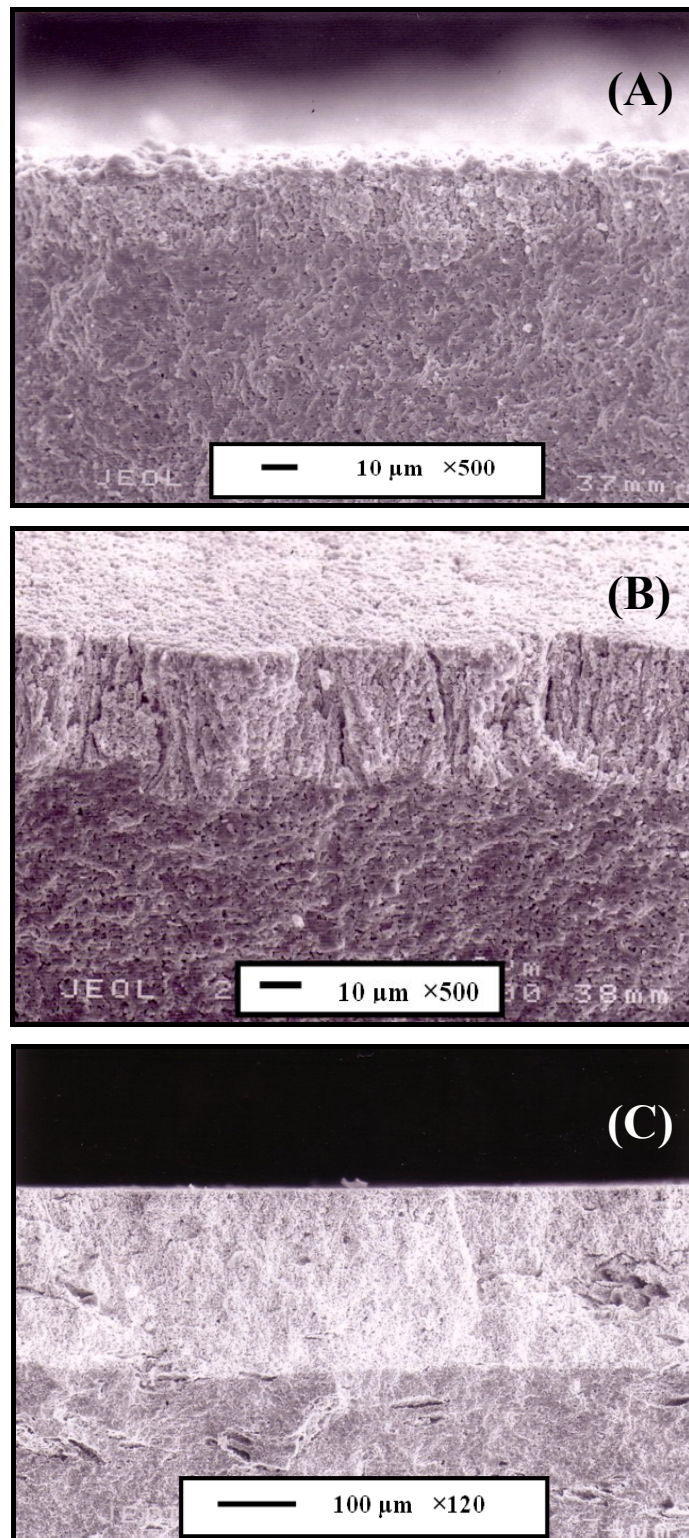


Figura 92. Fotomicrografías correspondientes a dos probetas de circon calcinadas durante 5 horas a 1300°C (A), 1400°C (B) y 1500°C(C)

En ellas se confirma que la superficie de las probetas resulta fuertemente degradada, siendo mayor la profundidad del ataque cuanto más alta es la temperatura de calcinación. Así, a 1300°, el recubrimiento no alcanza las 30 micras y a 1400° la capa mide aproximadamente 40 micras. A 1500° se obtienen valores superiores a las 200 micras. Estos resultados concuerdan con las pérdidas de peso sufridas por las probetas. Es decir, que a mayor pérdida de peso, mayor es el espesor del recubrimiento de circonita formado.

La observación de los recubrimientos generados después de tratamientos de 1 y 2 horas a 1500°C en vacío (Figura 93), demuestra que el espesor aumenta de forma prácticamente lineal con el tiempo.

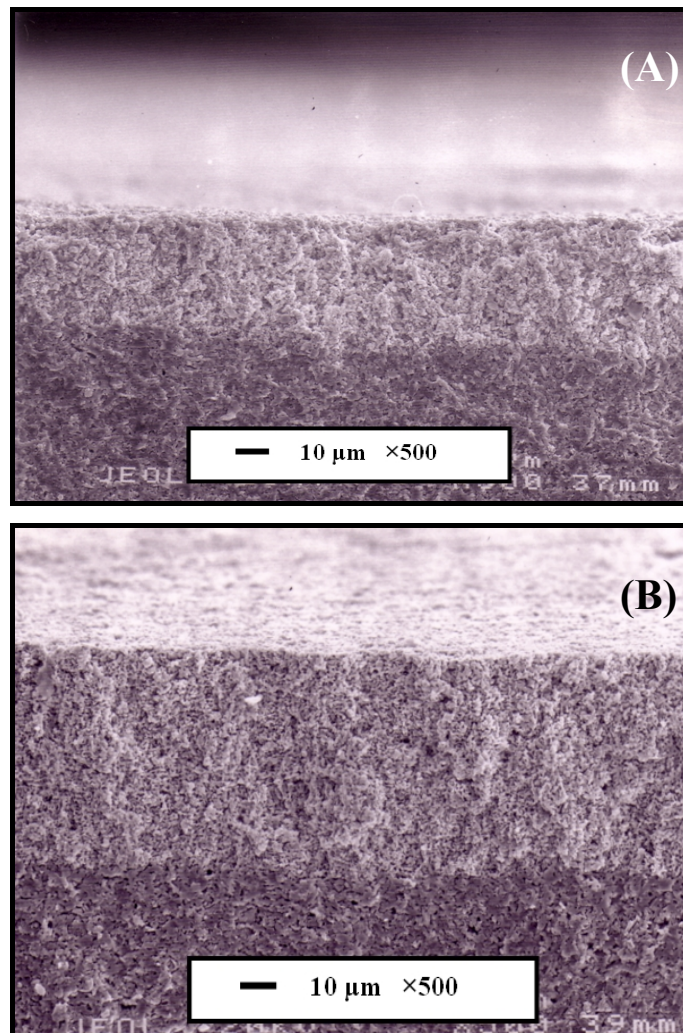


Figura 93. Micrografías de probetas de circonita calcinadas a 1500°C en atmósferas reductoras durante 1h (A), 2h (B) y 5h (C)

Así, después de 1 h a 1500°C el espesor alcanzado es de unas 45 micras mientras que después de 2 h ronda las 65 micras. Esto es debido a que a medida que la probeta se

reduce y emite gases, éstos van siendo retirados por la bomba, por lo que la reacción nunca se detiene. Además como los recubrimientos son porosos no impiden la salida de los gases de las probetas.

Por SEM podemos distinguir claramente dos microestructuras bien diferenciadas. En la figura 94 (A) aparece la microestructura del circón, que es más o menos densa, mientras que la figura 94 (B) nos muestra una microestructura totalmente distinta, muy porosa y formada por partículas de pequeño tamaño. Esta corresponde a la superficie del recubrimiento de circona.

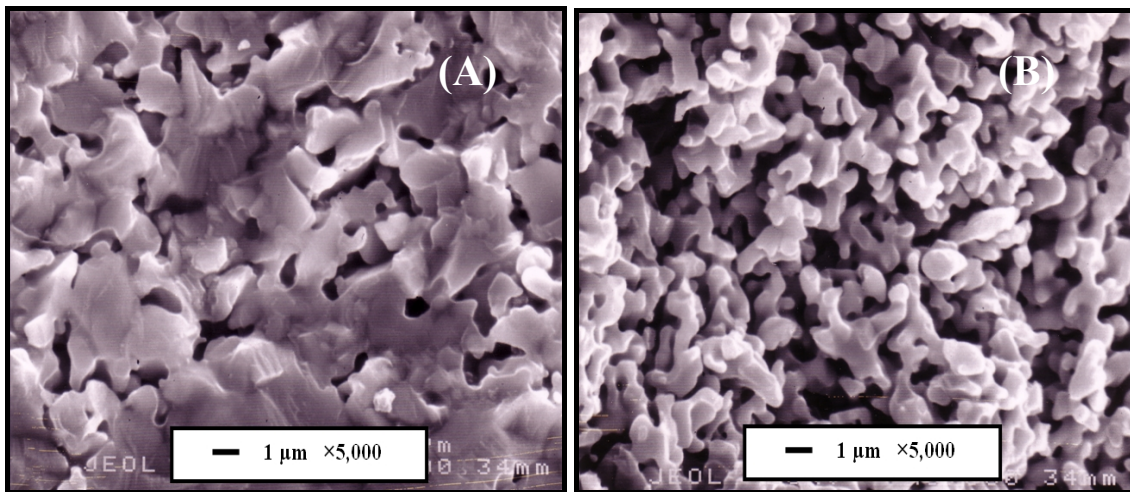


Figura 94. Microestructura del circón (A) y de la circona superficial (B)

En la figura 95 pueden apreciarse perfectamente diferenciadas estas dos microestructuras en la interfase de la probeta.

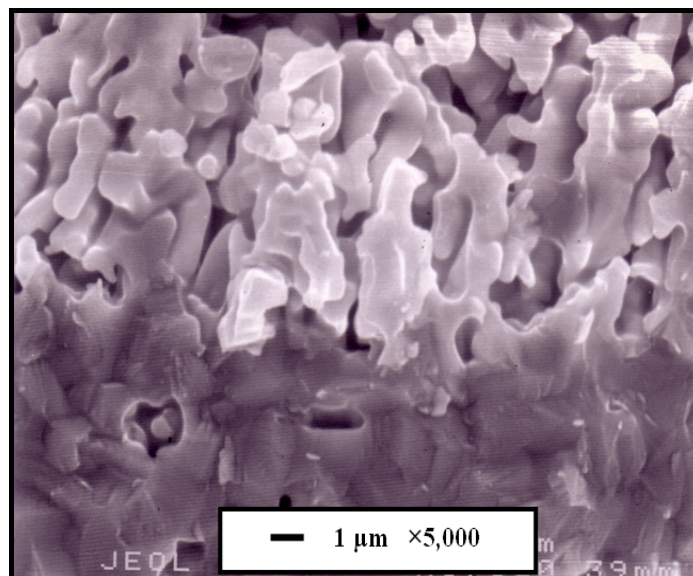


Figura 95. Fotomicrografía de la interfase circón-circona de la probeta calcinada a 1500°C/5h

En la fotomicrografía se aprecia cómo el soporte de circonita es más o menos denso con algo de vidrio, mientras que la capa de circonita presenta una microestructura muy porosa. Podemos observar en las probetas, así como en la interfase, la total ausencia de grietas. El recubrimiento de circonita es suficientemente poroso y puede acomodar el incremento de volumen producido en la transformación de fase monoclinica-tetragonal que ocurre cuando la muestra se enfría. Además, la ausencia de grietas en la interfase se justifica debido a que, aunque la interfase está claramente diferenciada, presenta un gradiente de composición, es decir, no hay un cambio brusco de una fase a otra.

Los análisis realizados por EDS demuestran para todas las muestras que el recubrimiento superficial está compuesto únicamente por circonita y que el soporte es circonita. En la figura 96 mostramos los mapas de Zr(B), Si(C), y O(D) correspondientes a la muestra calcinada en vacío durante 5 horas a 1500°C. En ellos se aprecia que el silicio desaparece en la interfase donde empieza el recubrimiento. En el mapa de circonita vemos como este elemento se hace más intenso en el recubrimiento superficial.

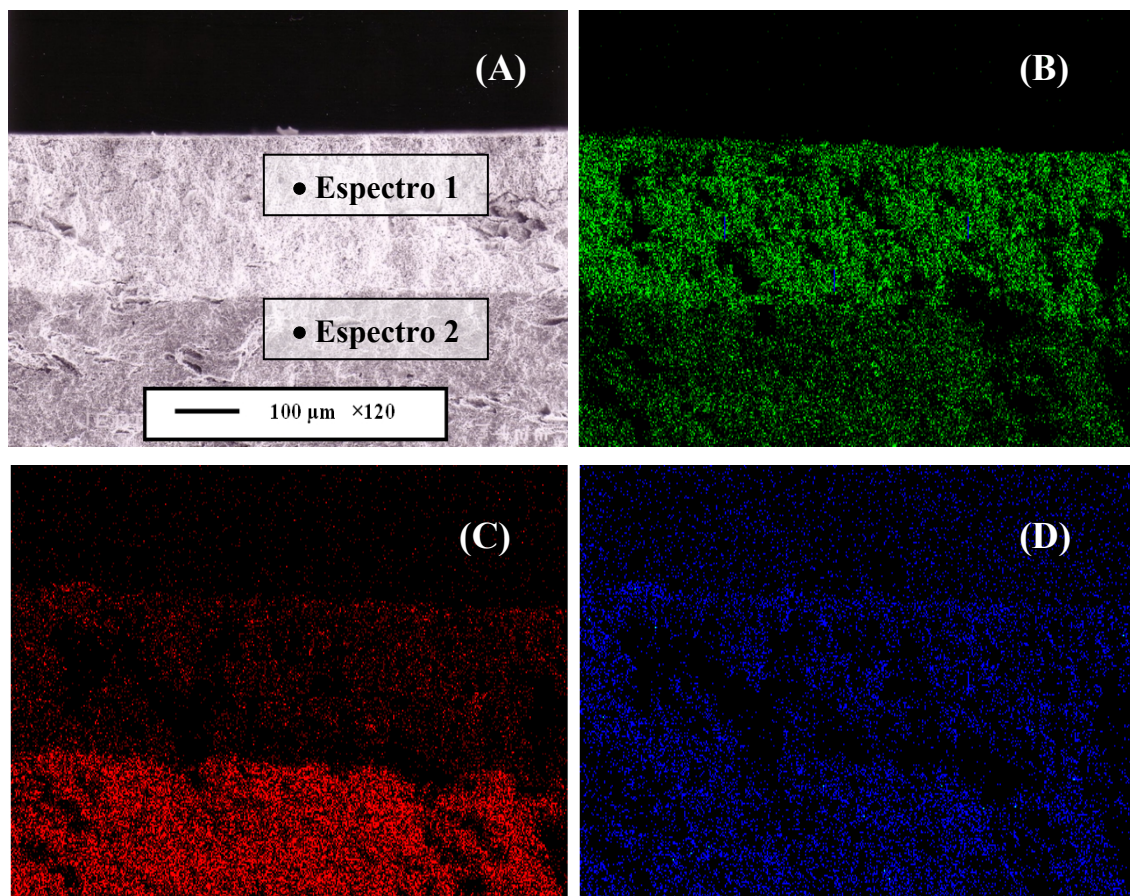


Figura 96. Fotomicrografía de la probeta de circonita calcinada a 1500°C/5h en vacío con los correspondientes mapas de Zr(B), Si(C) y O(D).

En la figura 97 aparecen los espectros correspondientes a las dos zonas diferenciadas de la probeta. El espectro 1 corresponde al recubrimiento superficial de circona y el 2 corresponde al soporte de circón.

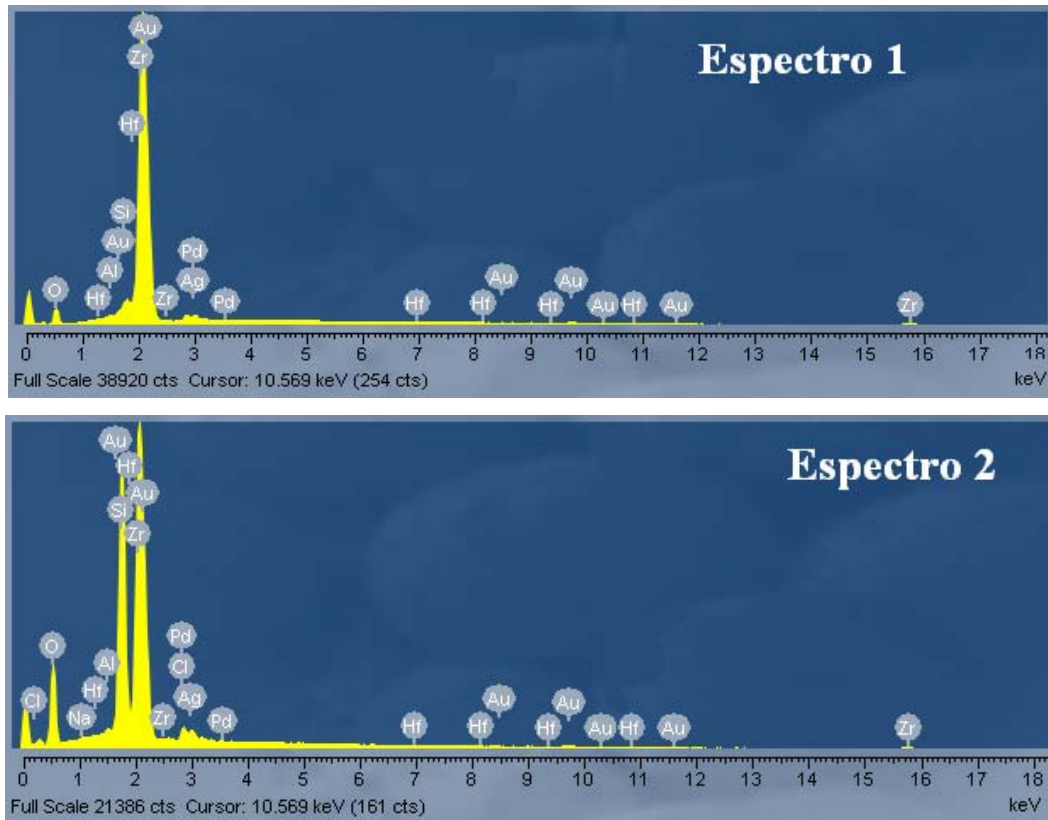


Figura 97. Espectros EDS correspondientes a la probeta de circón calcinada a 1500°C/5h en vacío

Medida de la superficie específica

El análisis por la técnica BET de adsorción de N₂ nos indica que la superficie específica de las fibras de circón sin calcinar es de 0,17 m²/g. Después de los tratamientos térmicos en vacío (1500°C/5h), la superficie específica de los recubrimientos de circona oscila entre 4-5m²/g (calculada según lo explicado en el apartado 3.1.4). Al igual que hicimos con las fibras de cordierita, calcinamos distintas porciones de fibras de circón recubiertas de circona en atmósfera oxidante a 1000, 1100 y 1200°C durante distintos tiempos, para comprobar el descenso de la superficie específica de los recubrimientos. En la figura 98 representamos la superficie específica frente al tiempo de calcinación a cada temperatura. Vemos que el descenso más acusado se produce en las primeras 4 horas de tratamiento pero luego se mantiene constante. Finalmente la superficie específica permanece en torno a los 3,5-4 m²/g. El que los

recubrimientos de circonita no densifiquen después de ser calcinados en atmósferas oxidantes es debido a su gran porosidad, y que están siendo tratados por encima de la temperatura de transformación monoclinica-tetragonal, lo que impide la densificación de estas capas.

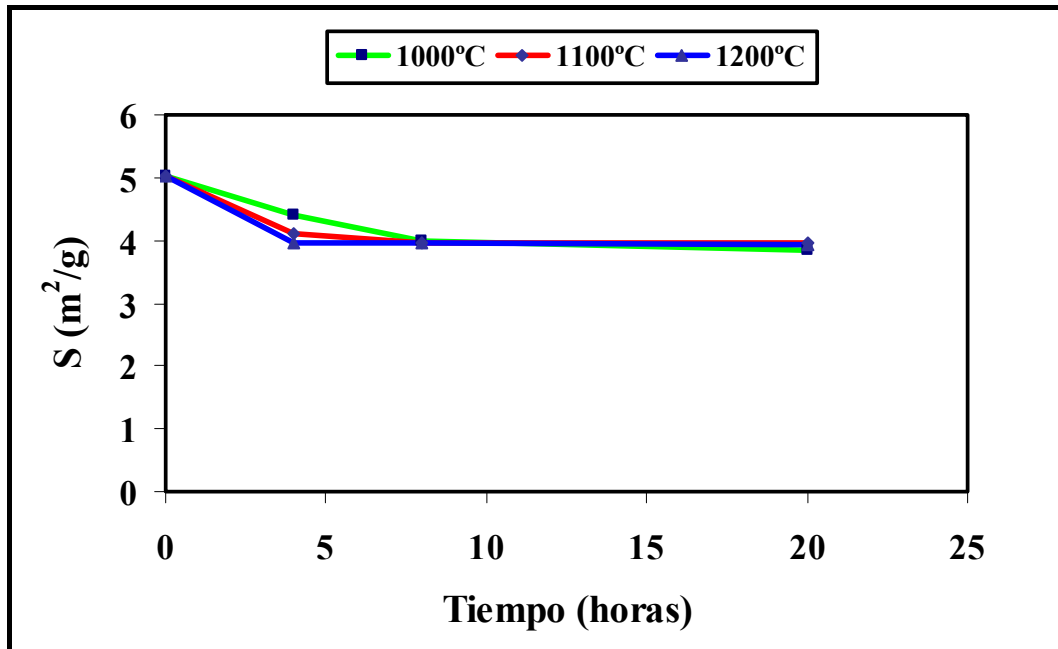


Figura 98. Evolución de la superficie específica de recubrimientos de circonita sobre circonita calcinados a distintas temperaturas.

B/ CALCINACIONES A PRESION ATMOSFERICA

Atmósfera de Nitrógeno

Se calcinan muestras de circonita a presión atmosférica en N₂50 para comprobar el comportamiento del circonita y compararlo con el que tiene en las mismas condiciones en vacío. Cuando se retiran las muestras de circonita del horno de grafito después del ciclo térmico, aparecen rodeadas de whiskers de nitruro de silicio. En la figura 99 se muestra el análisis por DRX de la superficie de una probeta calcinada a 1500°C durante 5 horas (el análisis se realizó después de retirar las fibras de la superficie). En este difractograma observamos que toda la superficie está formada por circonita monoclinica y que el espesor del recubrimiento es lo suficientemente grande como para que no se

detecte por DRX el circón de la base. El peso que pierde el circón al calcinarlo en nitrógeno oscila alrededor del 7,1%.

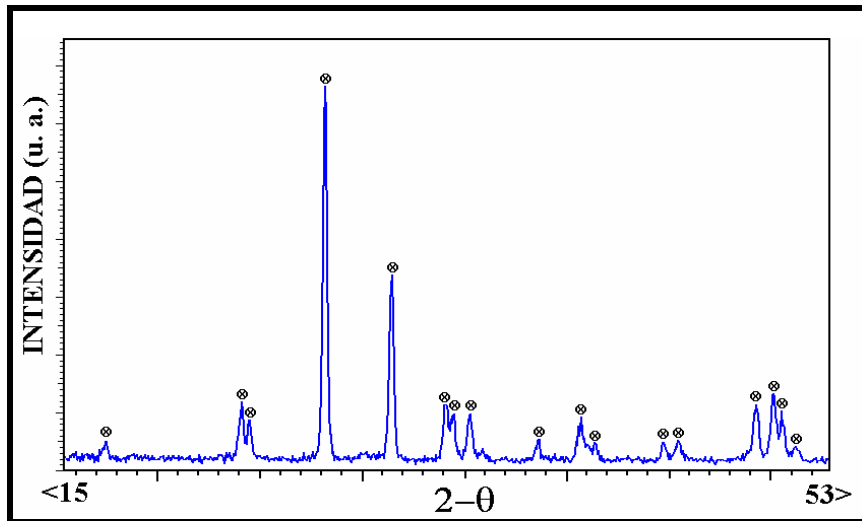


Figura 99. Difractograma de la superficie de una probeta de circón calcinada en N₂ durante 5h a 1500°C.

⊗ circona (m).

En la figura 100 aparece la fotomicrografía de la fractura de una probeta de circón calcinada a 1500°C durante 5 horas en atmósfera de N₂. La capa de circona formada tiene un espesor de ~130 micras. Aunque éste es elevado, no llega a ser tan grande como el alcanzado en la probeta calcinada en las mismas condiciones en atmósfera de vacío. Este dato es congruente con las pérdidas de peso sufridas por las muestras, que son menores en atmósfera de N₂.

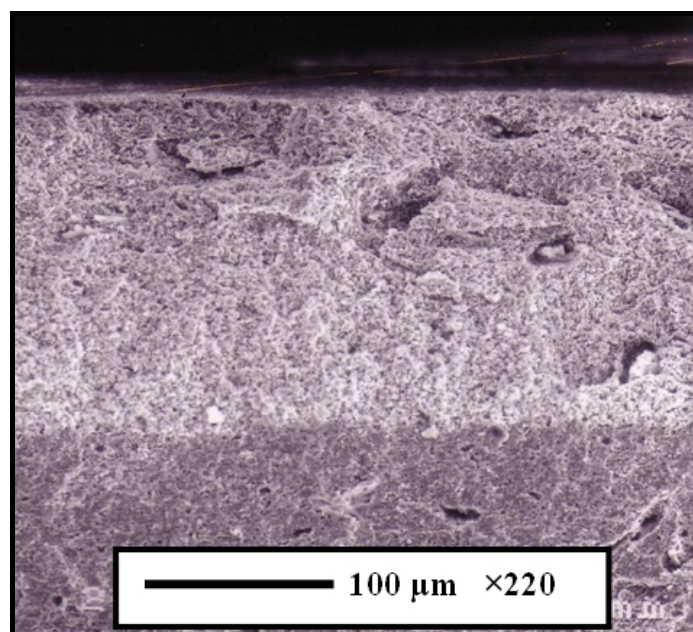


Figura 100. Fotomicrografía de la fractura de una probeta calcinada a 1500°C/5h en N₂

En la figura 101 aparece una imagen ampliada de la fractura de la probeta calcinada a 1500°C/5h en N₂ realizada en la lupa. En ella se aprecia claramente como el recubrimiento de circona se ha formado en toda la superficie y que el espesor de la capa es bastante homogéneo.



Figura 101. Fotografía de la fractura de un cilindro de circonón calcinado en N₂

Atmósfera de Argón

Se calcinan muestras de circonón a presión atmosférica en argón para compararlas con las realizadas en N₂ y en vacío. En la figura 102 se muestra el análisis por DRX de la superficie de una probeta calcinada a 1500°C durante 5 horas.

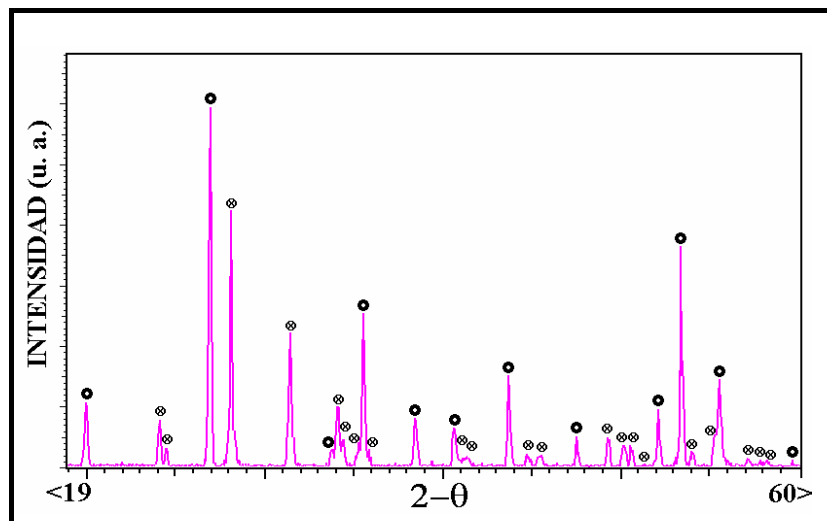


Figura 102. Difractograma de la superficie de una probeta de circonón calcinada en argón durante 5h a 1500°C. ●circonón; ⊗ circona

El difractograma indica que hay ataque por parte de la atmósfera del horno, ya que aparecen picos de circona monoclinica Sin embargo, el ataque superficial de la probeta ha sido pequeño ya que se aún se observan los picos de circón aún muy intensos. Las pérdidas de peso sufridas por las muestras en estas condiciones rondan el 0,76%.

En la figura 103 aparece la fotomicrografía de la fractura de una probeta de circón calcinada a 1500°C durante 5 horas en atmósfera de argón. La observación detenida de la microestructura por SEM confirma los resultados obtenidos por DRX. Si comparamos la profundidad del ataque en las mismas condiciones a presión atmosférica y en vacío, vemos que el recubrimiento formado en vacío es mucho mayor y que el espesor del recubrimiento a presión atmosférica en argón apenas alcanza las 10 micras. Esto está de acuerdo con las bajas pérdidas de peso.

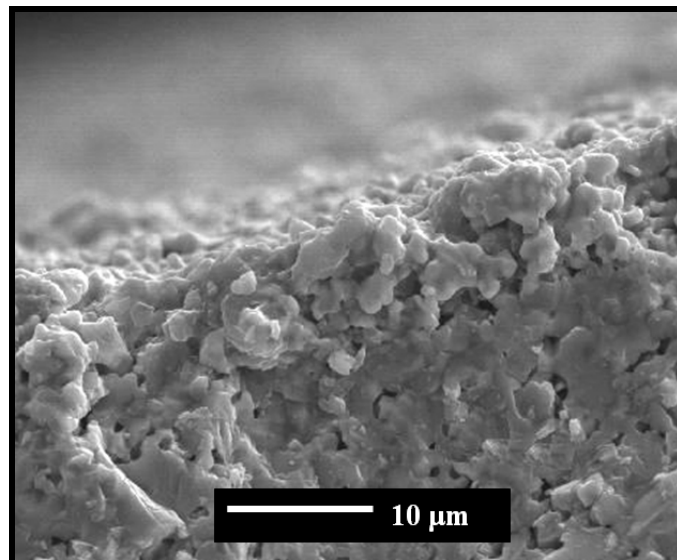


Figura 103. Microfotografía de la fractura de una probeta calcinada a 1500°C durante 5h en argón

5.3.2.3. Mecanismo de reducción del circón

La discusión de los resultados experimentales expuestos en el apartado anterior se hace en base a la distinta estabilidad termodinámica entre la sílice y la circona, ambos óxidos que forman parte del circón. Esta distinta estabilidad hace que se comporten de forma muy diferente frente a las mismas condiciones (T^a , atmósfera del horno). Estudiando los diagramas de volatilidad para la sílice y la circona vemos de forma muy clara la diferencia entre los dos óxidos.

Hemos construido el diagrama de volatilidad para la circona teniendo en cuenta las reacciones que aparecen sombreadas en la tabla 13. También mostramos las constantes de equilibrio a 1300, 1400 y 1500°C y $P=1 \cdot 10^{-3}$ atm.

Nº	Reacción	K_{eq}^{1300}	K_{eq}^{1400}	K_{eq}^{1500}
(1)	$ZrO_2 \rightarrow Zr + O_2(g)$	$1.8747 \cdot 10^{-24}$	$2.600 \cdot 10^{-22}$	$2.063 \cdot 10^{-20}$
(2)	$ZrO_2 \rightarrow ZrO_2(g)$	$1.0024 \cdot 10^{-13}$	$3.556 \cdot 10^{-12}$	$8.377 \cdot 10^{-11}$
(3)	$ZrO_2 \rightarrow ZrO(g) + 1/2O_2(g)$	$9.2920 \cdot 10^{-21}$	$1.626 \cdot 10^{-18}$	$1.588 \cdot 10^{-16}$
(4)	$ZrO_2 \rightarrow Zr(g) + O_2(g)$	$2.657 \cdot 10^{-34}$	$5.829 \cdot 10^{-31}$	$5.351 \cdot 10^{-28}$
(5)	$Zr \rightarrow Zr(g)$	$1.287 \cdot 10^{-10}$	$2.015 \cdot 10^{-9}$	$2.310 \cdot 10^{-8}$
(6)	$Zr + O_2(g) \rightarrow ZrO_2(g)$	$4.858 \cdot 10^{10}$	$1.229 \cdot 10^{+10}$	$3.616 \cdot 10^9$
(7)	$Zr + 1/2O_2(g) \rightarrow ZrO(g)$	$4.503 \cdot 10^3$	$5.623 \cdot 10^3$	$6.856 \cdot 10^3$
(8)	$ZrO_2 + CO(g) \rightarrow ZrO(g) + CO_2(g)$	$2.163 \cdot 10^{-17}$	$1.054 \cdot 10^{-15}$	$3.317 \cdot 10^{-14}$

Tabla 13. Reacciones para el sistema Zr-O con sus K_{eq} a 1300, 1400, 1500°C y $P=1 \cdot 10^{-3}$ atm.

En la figura 104 aparece el diagrama de volatilidad completo para la circona a distintas temperaturas. La reacción 1 separa los campos de estabilidad del Zr y del ZrO_2 . La línea isomolar se construye teniendo en cuenta el balance de masa dado por la reacción 3 y las escalas nomográficas se elaboran dando valores a la constante de equilibrio correspondiente a la reacción 8.

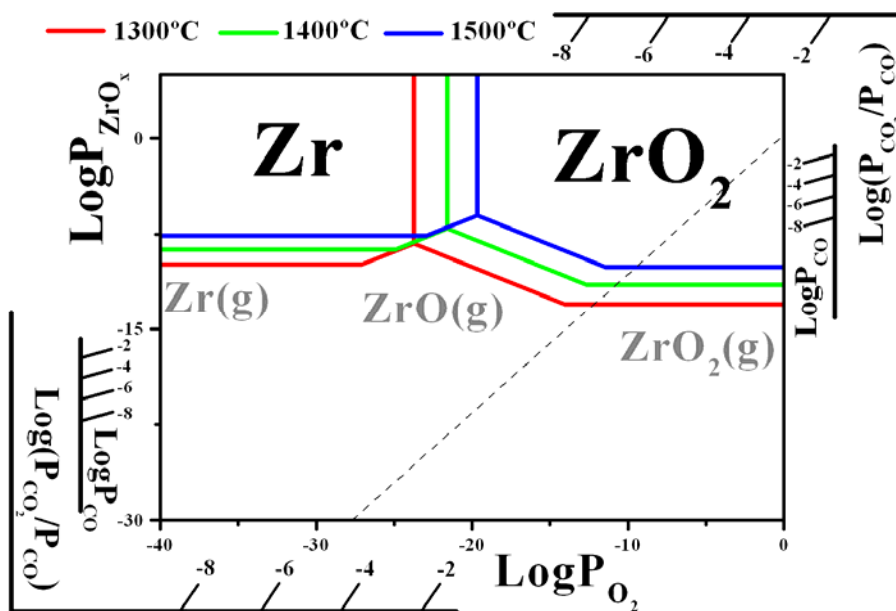


Figura 104. Diagrama de volatilidad completo para el sistema Zr-O ($1 \cdot 10^{-3}$ atm) y distintas temperaturas.

Si superponemos los diagramas de volatilidad simplificados correspondientes a estos dos sistemas, sílice y circona, a 1500°C y $1 \cdot 10^{-3}$ atm (Figura 105), se observa claramente la diferencia de estabilidad entre estos dos óxidos.

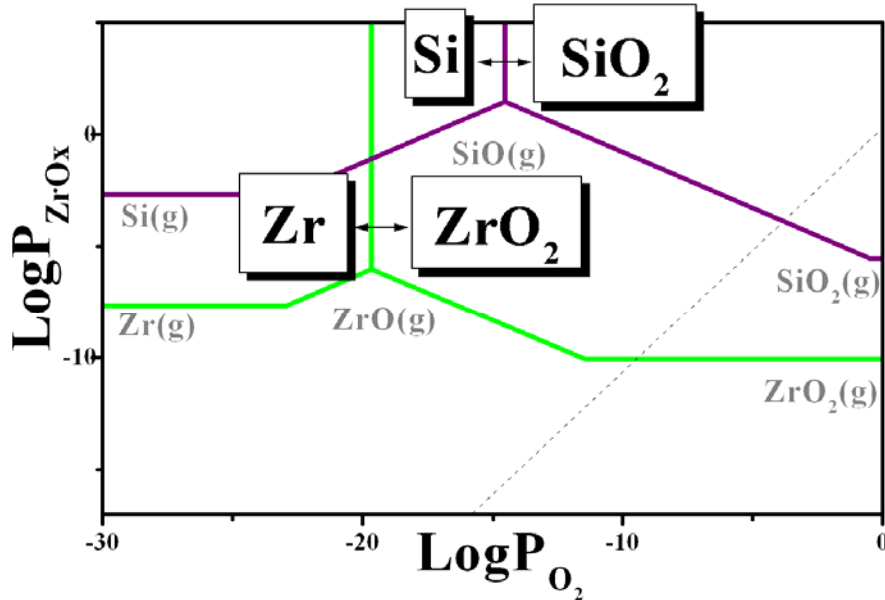


Figura 105. Diagramas de volatilidad para el sistema Si-O y Zr-O a 1500°C y $1 \cdot 10^{-3}$ atm.

Las reacciones para la reducción de la sílice y la circona ($T=1500^{\circ}\text{C}$, $P=1 \cdot 10^{-3}$ atm) según la línea isomolar son las siguientes:



Realizando los cálculos correspondientes, en el equilibrio, obtenemos una $P_{\text{SiO}}=1,70 \cdot 10^{-4}$ atm y una $P_{\text{O}_2}=8,51 \cdot 10^{-5}$ atm en el caso de la sílice. Para la circona, la $P_{\text{ZrO}}=3,69 \cdot 10^{-11}$ atm y una $P_{\text{O}_2}=1,85 \cdot 10^{-11}$ atm. La P_{O_2} que se genera a consecuencia de la reducción de la sílice, es del orden de $\sim 4,6 \cdot 10^6$ veces mayor que la producida en la reducción de la circona, por lo que la reacción (1) evita que se produzca la reacción (2) y la circona permanece inalterada.

Para estudiar el comportamiento del circón vamos a construir su diagrama de volatilidad para las distintas temperaturas de trabajo. De acuerdo con los cálculos realizados anteriormente y con lo explicado para la mullita, construimos el diagrama del

circón considerando que se reduce la sílice y la circonita permanece estable. Esto también lo hemos tenido en cuenta a la hora de plantear las reacciones para la construcción del diagrama. En la tabla 14 aparecen estas reacciones con sus correspondientes constantes de equilibrio a 1300°C, 1400°C y 1500°C a $P=1 \cdot 10^{-3}$ atm.

Nº	Reacción	K_{eq}^{1300}	K_{eq}^{1400}	K_{eq}^{1500}
(1)	$ZrSiO_4 \rightarrow ZrO_2 + Si + O_2(g)$	$7,6116 \cdot 10^{-19}$	$5,2577 \cdot 10^{-17}$	$2,6798 \cdot 10^{-15}$
(2)	$ZrSiO_4 \rightarrow ZrO_2 + Si(g) + O_2(g)$	$4,2202 \cdot 10^{-23}$	$2,2159 \cdot 10^{-20}$	$5,6994 \cdot 10^{-18}$
(3)	$ZrSiO_4 \rightarrow ZrO_2 + SiO(g) + 1/2O_2(g)$	$1,3354 \cdot 10^{-9}$	$5,5555 \cdot 10^{-8}$	$1,5051 \cdot 10^{-6}$
(4)	$ZrSiO_4 \rightarrow ZrO_2 + SiO_2(g)$	$1,0860 \cdot 10^{-8}$	$1,7600 \cdot 10^{-7}$	$2,1601 \cdot 10^{-6}$
(5)	$ZrSiO_4 + CO(g) \rightarrow ZrO_2 + SiO(g) + CO_2(g)$	$3,1087 \cdot 10^{-6}$	$3,6006 \cdot 10^{-5}$	$3,1438 \cdot 10^{-4}$

Tabla 14. Reacciones para el sistema Zr-Si-O a $P=1 \cdot 10^{-3}$ atm y distintas temperaturas

En la figura 106 aparece el diagrama de volatilidad para el circón a $P=1 \cdot 10^{-3}$ atm y distintas temperaturas. La reacción 1 es la que separa los campos de predominio de las dos fases sólidas, el circón a la derecha del diagrama y la circonita a la izquierda.

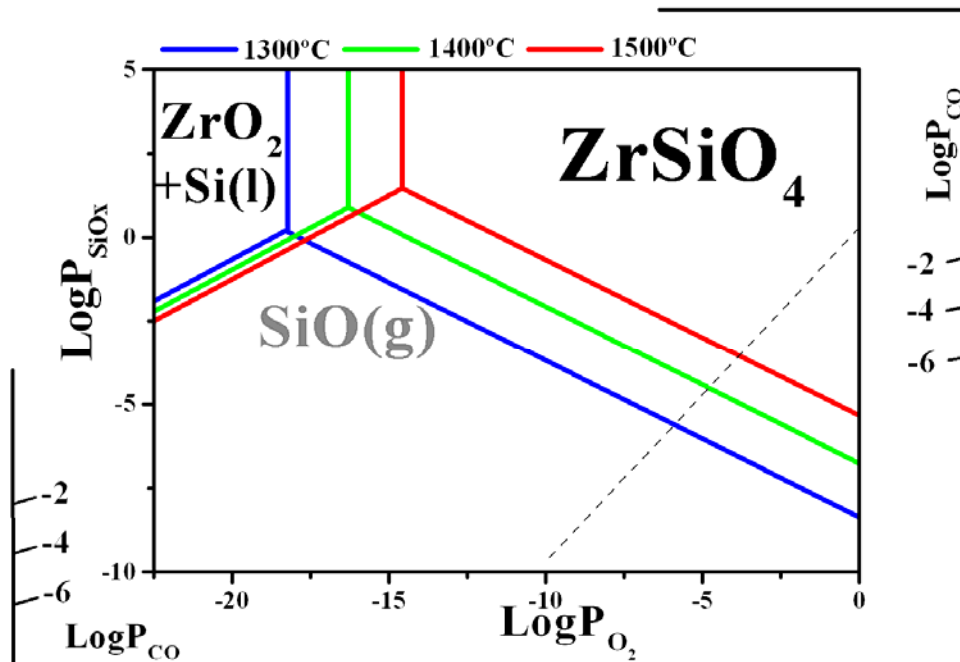
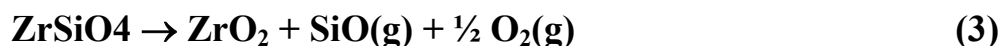


Figura 106. Diagrama de volatilidad para el circón a $1 \cdot 10^{-3}$ atm y distintas temperaturas.

Al igual que ocurría en el caso de la cordierita, dado que la PCO es tan baja se puede considerar que la atmósfera no es reactiva ya que la isobara de CO está situada por debajo de la isomolar. Nuevamente, no se han incluido las escalas de composición constante debido a que la relación CO₂/CO es muy baja.

Por lo tanto, a temperaturas elevadas y en atmósferas de baja PO₂, el circón se descompone según la siguiente reacción:



Según el diagrama de volatilidad, la P_{SiO} sobre el circón aumenta con la temperatura de calcinación. Así, a 1300°C la P_{SiO} sobre el circón vale 2,51·10⁻⁶ atm (LogP_{SiO}=-5,60). A 1400°C, P_{SiO}=3,16·10⁻⁵ atm (LogP_{SiO}=-4,50) y a 1500°C, la P_{SiO}=2,95·10⁻⁴ atm (LogP_{SiO}=-3,53). El diagrama de volatilidad nos indica que al aumentar la temperatura la reducción del circón es mayor (figura 88) y las pérdidas de peso también son mayores (figura 89).

Los valores que nos proporciona el diagrama de volatilidad son los valores máximos de P_{SiO} que se pueden alcanzar sobre circón en condiciones de equilibrio a cada temperatura. Sin embargo, el equilibrio no se alcanza ya que la bomba de vacío está retirando continuamente los productos de reacción. Esta continua retirada de gases también explica por qué el espesor de los recubrimientos aumenta con el tiempo de calcinación. Además, como los recubrimientos son muy porosos, no impiden la salida de los gases que emite el circón. La porosidad de estos recubrimientos es consecuencia de la pérdida de la estructura cristalina del circón cuando se reduce superficialmente su sílice como SiO(g), la cual constituye más del 30% en peso de la cerámica. Como resultado, se generan microcristales de ZrO₂, que van uniéndose por sus puntos de contacto. Sin embargo, la densificación no es completa debido a que la circona no es capaz de rellenar todo el espacio libre que deja la sílice al volatilizarse.

- Calcinationes en vacío vs Presión atmosférica

Teniendo en cuenta que hemos calcinado circonita a presión atmosférica, vamos a comparar el diagrama de volatilidad a 1500°C a P=1 atm y 1·10⁻³ atm. Los diagramas superpuestos aparecen en la figura 107.

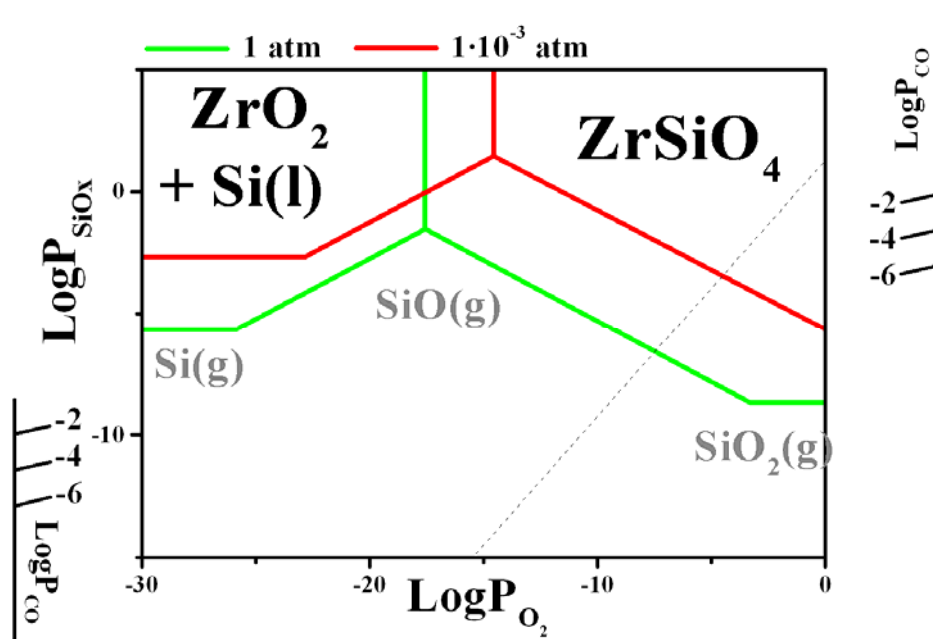


Figura 107. Diagramas de volatilidad para el circonita a 1 y 1·10⁻³ atm a 1500°C

De acuerdo con los diagramas de volatilidad, la P_{SiO} va a ser menor a presión atmosférica que a 1·10⁻³ atm. Esto concuerda con las pérdidas de peso, que son más bajas cuando calcinamos en argón y N₂ que en vacío. Además, tenemos que tener en cuenta, de nuevo, que la bomba de vacío desplaza las reacciones hacia la formación de productos gaseosos. Cuando calcinamos las probetas a presión atmosférica en argón, la reducción del circonita crea una atmósfera local sobre la probeta, donde los valores de las especies gaseosas se ajustan a sus valores de equilibrio a esta temperatura, que no son excesivamente altos. En este caso no hay arrastre de los productos de reacción, sino que estos difunden lentamente hacia la cámara del horno por lo que la reacción prácticamente se detiene.

Cuando calcinamos en N₂, la presión dada por el diagrama de volatilidad a 1 atmósfera es igual que en el caso del argón. Sin embargo hay que tener en cuenta que la atmósfera de nitrógeno no es inerte con respecto a la sílice, como ocurre en el caso de

las calcinaciones en argón. Cuando calcinamos sílice en presencia de N₂ y grafito, se produce la nitruración de la sílice de acuerdo con la siguiente reacción:



Esta reacción tiene lugar en dos etapas. En una primera etapa se produce la reducción de la sílice SiO(g). Una vez formado el SiO(g), éste puede reaccionar con el N₂ de la atmósfera para formar Si₃N₄. El polimorfo de Si₃N₄ generado es la forma α y cristaliza en forma de whiskers que se depositan en la superficie de toda la probeta.

En nuestro caso, el circón se reduce emitiendo SiO(g) debido a las bajas PO₂ existentes en el horno. El SiO(g) formado puede ser retirado del sistema por reacción con el N₂ de la atmósfera, desplazándose el equilibrio hacia la derecha. Por lo tanto, podemos escribir como reacción global:



5.3.3. OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DERIVADOS DE CIRCONA

5.3.3.1. Fundamento teórico

El sistema ZrO_2 -Zr es un sistema de sobra conocido y muy estudiado. Además existen otros compuestos como el ZrN y el ZrC con grandes posibilidades tecnológicas. Sin embargo, se ha demostrado la existencia de compuestos de circonio con estados de oxidación intermedios y con una amplia variedad de composiciones, principalmente soluciones sólidas del tipo $Zr(C,N,O)$

El circonio presenta un sistema pseudoternario del tipo “ZrO-ZrC-ZrN” (Figura 108) [186], donde aparecen soluciones sólidas sustitucionales que corresponden a zonas monofásicas relativamente grandes. En la figura 108 podemos apreciar las secciones isotermales a 1600 y 2000°C, en las cuales se observa como hay una solubilidad considerable del ZrO en la fase carburo/nitruro. También se pone de manifiesto como esta solubilidad se incrementa con la temperatura.

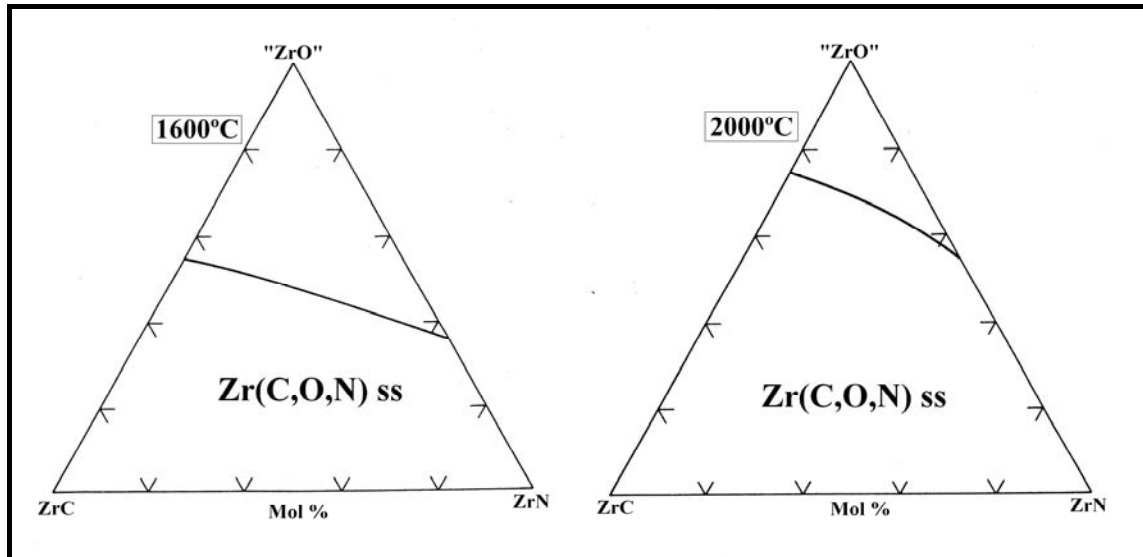


Figura 108. Sistema ZrO-ZrN-ZrC. Secciones isotermales a 1600°C y 2000°C

Estas soluciones sólidas, llamadas $Zr(C,N,O)$, son eléctricamente conductoras [187] y tienen la misma estructura cristalina (SG:Fm-3m) que las fases ZrO, ZrC y ZrN de las esquinas del diagrama. El parámetro a_0 de la celdilla unidad de la fase $Zr(C,N,O)$ depende de las cantidades de ZrC, ZrN y ZrO, y varía desde 4.570 hasta 4.693 Å. Se

han obtenido estas fases por carbonitruración de circón y circona [189-191] y se ha estimado su composición a través del parámetro a_0 calculado por el método Rietveld.

Con respecto al ZrO hay que destacar que la falta de datos termodinámicos nos impide hacer una revisión muy extensa sobre este compuesto.

Monóxido de circonio, “ZrO” y Zr(C,O,N)

El monóxido de circonio tiene una estructura cúbica centrada en las caras (F_{m-3m}) y es similar estructuralmente al ZrC y al ZrN. Los difractogramas respectivos son muy similares aunque pueden diferenciarse a través de las dimensiones de la celdilla unidad. Quizás la evidencia más clara de la existencia de este compuesto son los datos del patrón de difracción *JCP2.2CA: 20-684* con una $a_0=0.4620$ nm. Posteriormente se incorporó la ficha *JCP2.2CA: 51-1149* con una $a_0=0,46258$ nm. En general, se cree que el ZrO no puede existir como compuesto sólido puro a temperatura ambiente [195] y por lo tanto carecemos de datos de la energía libre de formación de este compuesto. Sólo hemos encontrado en la literatura un valor de energía libre de formación obtenido a partir de datos experimentales extraídos de una reacción entre Al y ZrO₂, pero este dato no está contrastado [193].

Leverkoehne et al [194] obtuvieron composites de Al₂O₃-ZrO, eléctricamente conductores a partir de mezclas Al/ZrO₂ (44/56 en peso) por sinterización en atmósfera inerte. Los autores explican la formación de ZrO por la estabilización de este compuesto por el C intersticial que proviene del horno de grafito.

Zhe y Hendry [195] obtuvieron composites de naturaleza conductora formados por Al₂O₃, ZrO₂ y ZrO a partir de mezclas Al/ZrO₂ (20/80). La sinterización se lleva a cabo por prensado en caliente en aire en un horno de grafito. Estos autores especulan con la estabilización del ZrO con C y N provenientes de la atmósfera de sinterización. La formación del ZrO se debe a la reducción de la circona en atmósferas deficientes en oxígeno, las cuales se pueden generar por reacción del C con oxígeno residual para formar CO. La circona reducida puede atrapar C y N para formar una solución sólida de ZrO. El ZrO contribuye de forma importante a la dureza y a la conductividad eléctrica de los composites y ha sido introducido recientemente en la base de datos de difracción. Esto ha sido sugerido por Ackerman et al. [192], que explican que los monóxidos de los metales de transición pueden ser estabilizados por impurezas como C y N que pueden actuar como dopantes para estabilizar el ZrO a temperatura ambiente para formar

soluciones sólidas. La incorporación de N junto con la deficiencia de O también es el responsable de la estabilización de la ZrO_2 en su fase cúbica a temperatura ambiente.

La existencia de ZrO también se pone de manifiesto en la oxidación del ZrC. Kato et al [196] han realizado un estudio por fotoemisión del proceso de oxidación de ZrC (100) y han encontrado que sobre su superficie se forma una capa de ZrO bien ordenada, cuando la superficie cubierta con oxígeno es calentada a 1000°C. Se ha encontrado que estas superficies formadas por subóxidos tienen una considerable influencia en la actividad catalítica del ZrC. Kitaoka et al [197] nos muestran como la superficie del ZrC(100) es inerte hacia la adsorción de agua, mientras que sobre la superficie de la capa de ZrO se adsorbe disociativamente formando hidroxilos (OH) y especies atómicas (O).

Poirier et al. [198] han depositado un recubrimiento muy fino de pequeños aglomerados de ZrO mediante la ablación láser de un blanco de circonio en una atmósfera deficiente en oxígeno. El ZrO se forma como consecuencia de una condensación ultrarrápida del circonio gaseoso y de la reacción química explosiva entre las gotas de Zr pirofórico, que previamente coalescen, y el oxígeno, formando un depósito de aglomerados sobre la superficie del sustrato.

Nitruro de circonio, ZrN

El nitruro de zirconio (ZrN) es un material tecnológicamente muy importante ($d=7,09 \text{ g/cm}^3$) debido a su extrema dureza (más de 8 en la escala de Mohs), su elevada resistencia a la abrasión, su buena lubricidad, su elevado punto de fusión (2980°C) y su elevada conductividad eléctrica. Aunque su resistencia en atmósfera oxidante no es muy elevada, es muy estable a altas temperaturas en atmósferas inertes. Por otra parte el ZrN es resistente al ataque de metales fundidos como Ce, Fe y Be.

Todas estas propiedades hacen de él un material muy atractivo para ser usado como recubrimiento. Los recubrimientos de nitruro de circonio tienen interés en aplicaciones como recubrimientos duros y anti-desgaste para herramientas de corte y brocas de taladro. Estos recubrimientos son adecuados para su aplicación sobre metales o aleaciones no-férreas. También son utilizados en barreras de difusión en circuitos integrados.

Los recubrimientos de ZrN se han sintetizado por las técnicas habituales de obtención de recubrimientos, tanto físicas como químicas. Wautelet et al.[199] han obtenido, mediante sputtering reactivo, recubrimientos de nitruro de circonio con distintas estequiometrías variando la fracción molar de N₂ en una mezcla N₂-Ar. La técnica de CVD ha sido utilizada por Haygarth [200] para depositar recubrimientos con propiedades de refractariedad y resistencia a la oxidación adecuadas para ser utilizados en aplicaciones solares. Horita et al. [201] han depositado recubrimientos de ZrN_x sobre sustratos de silicio y han investigado propiedades como cristalinidad, composición química y resistividad en función de los parámetros de deposición.

En este capítulo de la tesis, se obtienen este tipo de soluciones sólidas en forma de recubrimientos superficiales. En el apartado 5.3.2 vimos que la reducción superficial del circonón permite obtener recubrimientos de circona monoclinica, pero no se detectaba la presencia de estas especies reducidas derivadas de la circona. A la vista del mecanismo de reducción del circonón, la eliminación de la sílice como SiO(g) y O₂(g), estabiliza la PO₂ sobre la superficie del material en torno al valor de equilibrio para esta reacción a la temperatura de tratamiento. Los resultados experimentales demuestran claramente que la circona permanece estable en estas condiciones de PO₂ y que no se reduce.

De acuerdo con estos resultados, el desarrollo de este tipo de recubrimientos requiere de atmósferas locales con una PO₂ más bajas, PO₂ que no se consiguen en el circonón. Sin embargo, estudiando el diagrama de volatilidad del circonato de bario, se ve que la reducción del BaZrO₃ para formar circona, genera una PO₂ sobre la probeta inferior a la del circonón. Esta PO₂ no es lo suficientemente alta y el ZrO₂ que se forma en superficie es inestable y se reduce, dando lugar a la aparición de soluciones sólidas del tipo Zr(C,N,O) sobre la probeta. Sin embargo, de nuevo la falta de datos termodinámicos nos impide la construcción el diagrama completo para el sistema ZrO₂-Zr teniendo en cuenta la fase intermedia “ZrO”.

5.3.3.2. Síntesis y caracterización del circonato de bario

El circonato de bario se obtiene por vía de síntesis ya que no se encuentra de forma natural. Se introducen en una mezcladora las cantidades necesarias de BaCO_3 y ZrO_2 para obtener una relación 1:1 molar en agua durante 6 horas. El material se seca y tamiza por 63 micras. Se calcina en un horno tipo mufla a 1300°C durante 3 horas. En la figura 109 se muestra el análisis por DRX del circonato de bario, donde se aprecia que la reacción es completa.

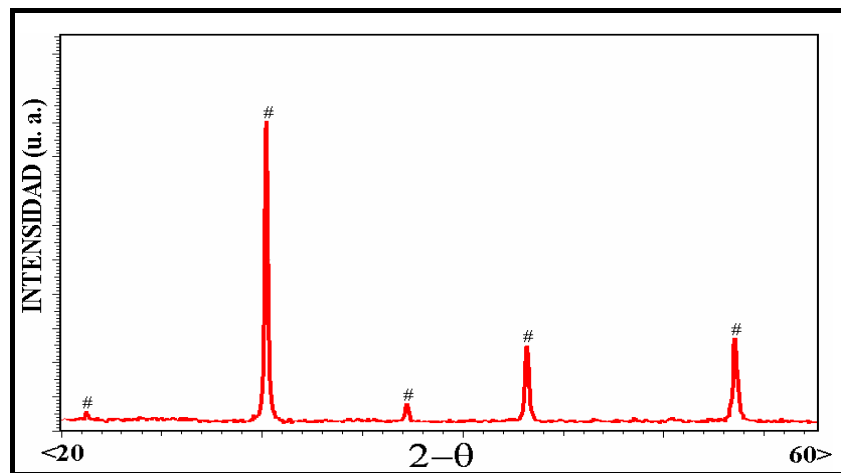


Figura 109. Difractograma del circonato de bario utilizado en los ensayos. # circonato de bario

La última etapa en el procesamiento del polvo de BaZrO_3 ha consistido en una molienda en atrición. Para ello se utilizaron bolas de Y-TZP con una relación en peso bolas/polvo 1:1. En la figura 110 se muestra la curva de distribución de tamaño de partícula para el polvo de circonato de bario después de una molienda de 12 horas.

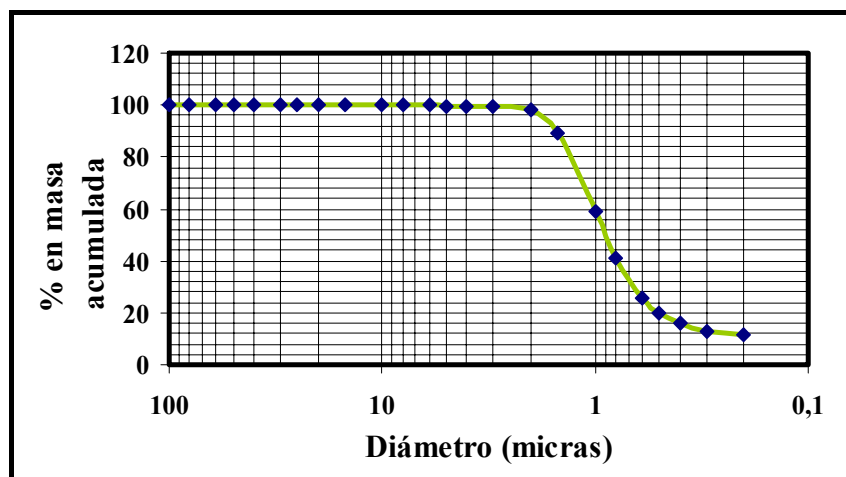


Figura 110. Análisis granulométrico del circonato de bario

En esta figura observamos que el ~100% de las partículas tienen un tamaño inferior a 2 micras, mientras que el tamaño medio del polvo de circonato de bario (D50) es de aproximadamente 0,9 micras.

El polvo se conforma como pastillas, cilindros y fibras según se detalla en el capítulo 3. Las piezas conformadas se calcinan en atmósfera oxidante a 1550° durante 6 horas. La densidad aparente de las piezas fue de 5,35 siendo el porcentaje de densidad teórica de ~87%

Los ensayos en atmósfera reductora se realizan como se detalla en el capítulo de materiales y métodos. Los soportes utilizados de forma mayoritaria son de grafito

5.3.3.3. Calcinações en atmósfera de baja PO₂

A/ CALCINACIONES EN VACIO

Los análisis por DRX de la superficie de probetas de circonato de bario nos indican que este compuesto se reduce por tratamiento a temperaturas elevadas en atmósferas de baja PO₂ en vacío. En la figura 111 aparece el análisis por DRX de la superficie de probetas de circonato de bario calcinadas en estas condiciones sobre grafito durante 5 horas a distintas temperaturas.

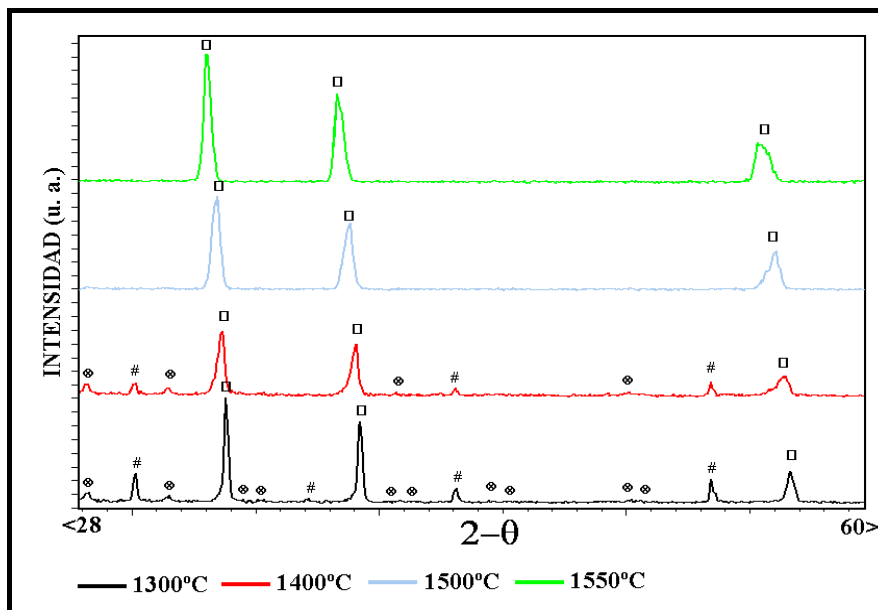


Figura 111. Difractogramas de probetas de circonato de bario calcinadas en condiciones reductoras durante 5h a diferentes temperaturas. # Circonato de bario; ⊗ circona (m); □ Zr(C,N,O)

Los difractogramas muestran como efectivamente el circonato de bario se reduce en superficie. La especie predominante como resultado de estos tratamientos es el $Zr(C,N,O)$. Se detectan igualmente pequeñas cantidades residuales de ZrO_2 y $BaZrO_3$ después de tratamientos a 1300 y 1400°C. Por encima de esta temperatura la única especie presente es el $Zr(C,N,O)$. Esto implica que la reducción superficial del circonato es mayor cuanto más alta es la temperatura de calcinación.

Como se observa en la figura 111, el aumento de la temperatura también afecta a la posición y forma de los picos de $Zr(C,N,O)$. Estos se van ensanchando y desplazando hacia la izquierda mientras que los de circonato y circonita permanecen en su posición original, lo que se aprecia con más detalle en la figura 112.

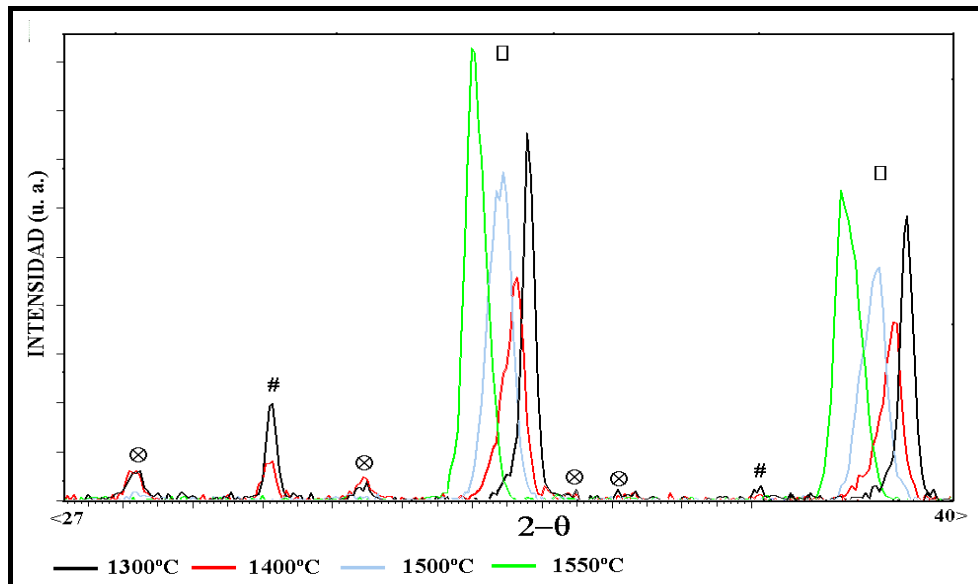


Figura 112. Detalle de los difractogramas de la figura anterior. # Circonato de bario; ⊗ circonita (m);
□ $Zr(C,N,O)$

Usando el método de Rietveld podemos calcular el parámetro a_0 de la celdilla unidad para las fases $Zr(C,N,O)$. Esta fase es la principal y su contenido aumenta con la temperatura. En la tabla 15 aparece el valor de a_0 para cada temperatura con el correspondiente valor de R_{wp} .

Temperatura (°C)	a_0 (Å)	R_{wp}
1300	4.58692±0.000153	10.330
1400	4.60188±0.01230	11.695
1500	4.64205±0.00099	12.087
1550	4.65681±0.00093	11.603

Tabla 15. Valores de a_0 y R_{wp} para los recubrimientos de Zr(C,N,O) obtenidos a distintas temperaturas.

En la figura 113 aparecen las pérdidas de peso que experimentan las probetas de circonato de bario calcinadas sobre grafito durante 5 horas a distintas temperaturas en vacío.

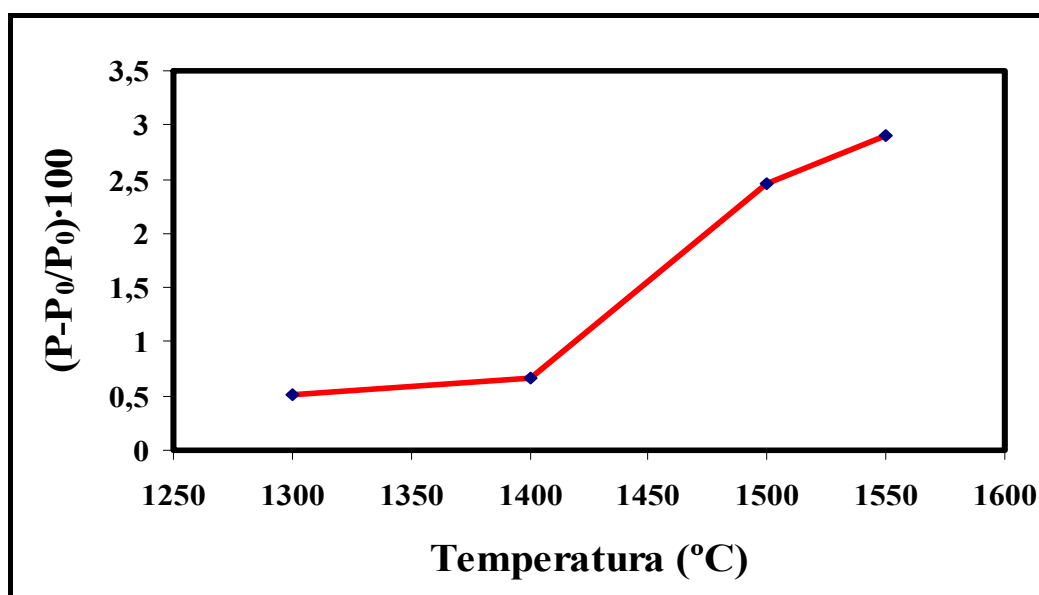


Figura 113. Porcentaje en peso perdido por muestras de circonato de bario calcinadas durante 5h a distintas temperaturas.

En esta gráfica se refleja como las pérdidas de peso aumentan con la temperatura de calcinación, lo que implica que la reducción del circonato de bario también es mayor.

Las probetas de circonato de bario originales no presentan color. Sin embargo, una vez calcinadas en vacío, la superficie aparece coloreada y este color es distinto en función de la temperatura de calcinación. En la figura 114 aparece una fotografía de la probeta de circonato de bario original (BZ) y las probetas calcinadas a 1300°, 1400°, 1500° y 1550°C colocadas en este orden, de izquierda a derecha.

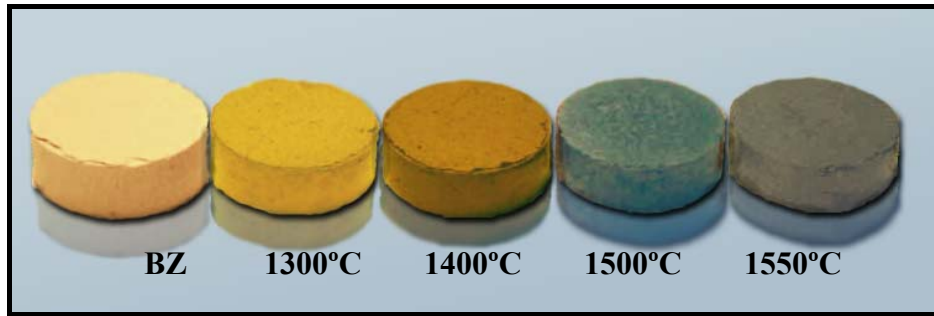


Figura 114. Fotografía de probetas de circonato de bario calcinadas en vacío durante 5 horas a 1300, 1400, 1500 y 1550°C

El tratamiento de circonato de bario durante tiempos variables a una misma temperatura (Figura 115) muestra que la cantidad de circonato de bario que se reduce en superficie depende del tiempo de calcinación. Como puede verse, los picos de circonato de bario y los de circonato prácticamente desaparecen después de 2 horas a 1500°C y ya no se observan después de 5 horas. Esto nos indica que el espesor de la capa de $Zr(C,N,O)$ es cada vez mayor.

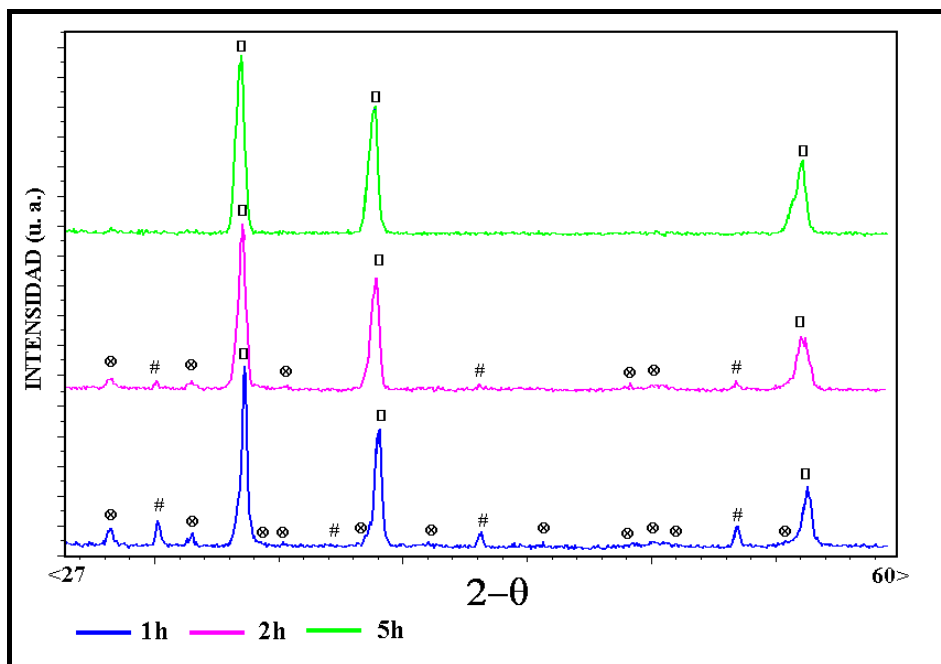


Figura 115. Difractogramas de probetas de circonato de bario calcinadas en condiciones reductoras a 1500°C durante tiempos variables. # Circonato de bario; ⊗ circonato (m); □ $Zr(C,N,O)$

Con respecto a los picos de $Zr(C,N,O)$ también se aprecia un ligero desplazamiento hacia la izquierda, si bien este desplazamiento es menor que el

producido por el aumento de temperatura. Asimismo también puede verse como los picos se hacen ligeramente más anchos.

Al igual que hicimos anteriormente, podemos refinar los parámetros de red para los recubrimientos obtenidos en función del tiempo. En la tabla 16 aparecen los valores de a_0 y R_{wp} para estas muestras.

Tiempo (horas)	a_0 (Å)	R_{wp}
1	4.61214±0.00103	11.860
2	4,62393±0,00040	11.765
5	4.64205±0.00099	12.087

Tabla 16. Valores de a_0 y R_{wp} para los recubrimientos de $Zr(C,N,O)$ a distintos tiempos.

En la figura 116 se muestra la gráfica de pérdidas de peso para las probetas de circonato de bario calcinadas sobre grafito a 1500°C durante tiempos variables.

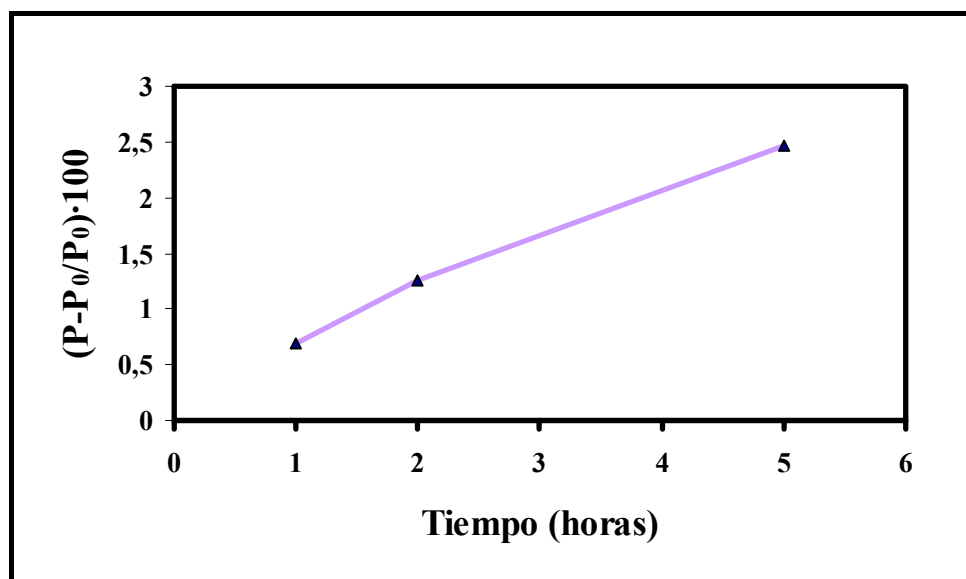


Figura 116. Porcentaje en peso perdido por muestras de circonato de bario calcinadas a 1500°C durante tiempos variables.

En la gráfica se observa como las pérdidas de peso aumentan con el tiempo de calcinación y que este aumento es prácticamente lineal.

Anteriormente, veíamos que el circonato de bario se reduce al calcinar las probetas en vacío, cambiando el color de su superficie. Al igual que el color del

recubrimiento es distinto en función de la temperatura de calcinación, también varía en función del tiempo de calcinación (Figura 117).

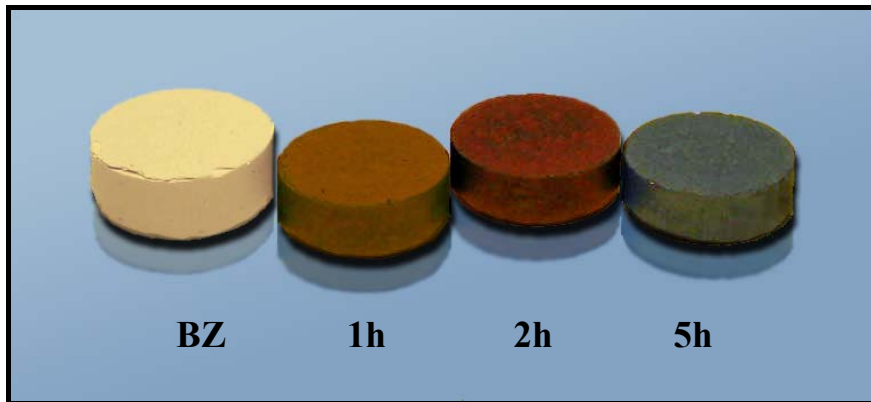


Figura 117. Fotografía de probetas de circonato de bario calcinadas en vacío durante a 1500°C durante 1, 2 y 5 horas.

En la figura 118 se muestran las fotomicrografías realizadas por SEM de la superficie de fractura de probetas de circonato de bario calcinadas sobre grafito en vacío durante 5 horas a distintas temperaturas. La fotomicrografía de la muestra calcinada a 1550°C/5h se ha realizado por análisis de electrones retrodifundidos, para apreciar más nítidamente el espesor del recubrimiento. En ellas se ve que el espesor del recubrimiento superficial aumenta con la temperatura de calcinación, hasta superar las 100 μm a 1550°C. De este modo, un aumento de la temperatura provoca una mayor reducción del circonato de bario y unas mayores pérdidas de peso.

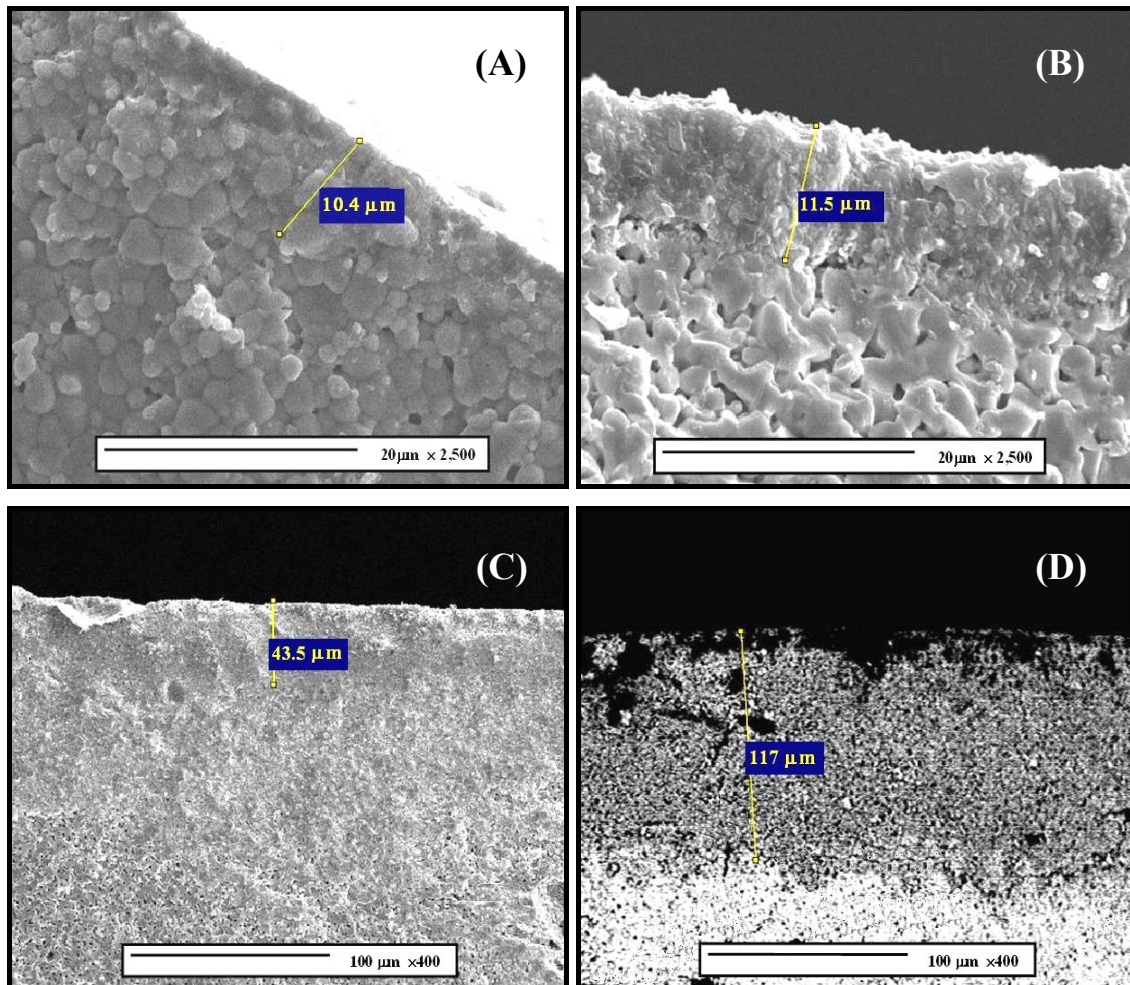


Figura 118. Fotomicrografías hechas por SEM de la fractura de probetas de circonato de bario calcinadas sobre grafito durante 5h en vacío. 1300°C (A), 1400°C (B), 1500°C (C) y 1550°C(D)

Las fotomicrografías de la fractura de probetas de circonato de bario calcinadas a 1500°C en vacío y sobre grafito durante distintos tiempos se muestran en la figura 119.

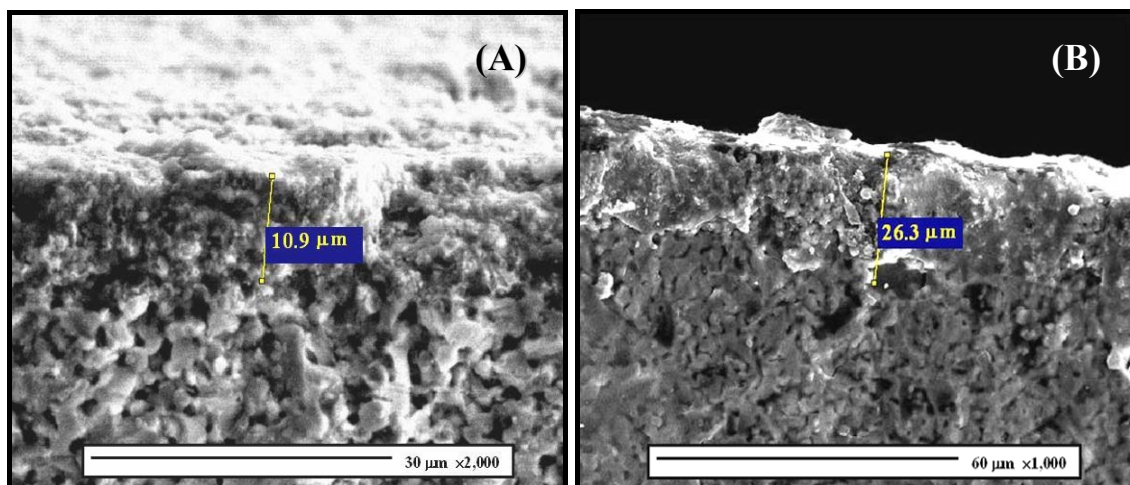


Figura 119. Micrografías hechas por SEM de la fractura de probetas de circonato de bario calcinadas sobre grafito a 1500°C durante distintos tiempos en vacío. 1h (A), 2h (B)

. De acuerdo con estas fotomicrografías, el espesor de los recubrimientos también aumenta con el tiempo de calcinación y es prácticamente lineal.

Analizando las muestras por EDS nos encontramos con el mismo resultado para todas las probetas. En la figura 120 aparecen los mapas correspondientes a la probeta de circonato calcinada a 1500°C/5h. Se observa que el bario aparece por toda la probeta y desaparece donde empieza el recubrimiento. A partir de aquí aparece más intenso el circonio.

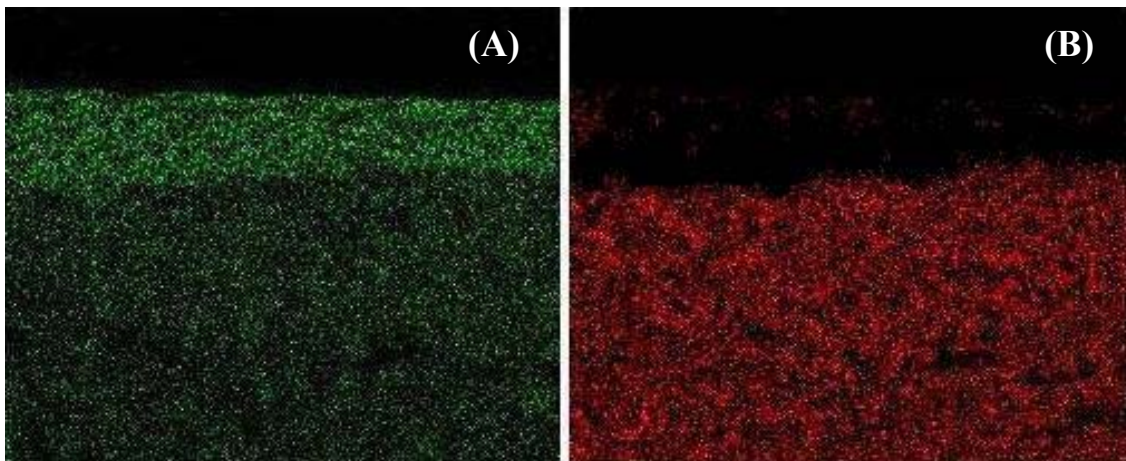


Figura 120. Mapas EDS de la probeta de circonato de bario calcinada a 1500°C/5h; Zr(A) y Ba(B)

En la figura 121 mostramos los espectros EDS de esta probeta para las dos zonas de interés. El espectro 1 corresponde al soporte de circonato de bario mientras que el espectro 2 corresponde al recubrimiento. Ambos confirman que el soporte está formado únicamente por circonato de bario, mientras que en el del recubrimiento aparece ZrO, con pequeñas cantidades de C. Sin embargo, la detección de estos elementos ligeros por EDS resulta difícil debido a su similitud de pesos atómicos.

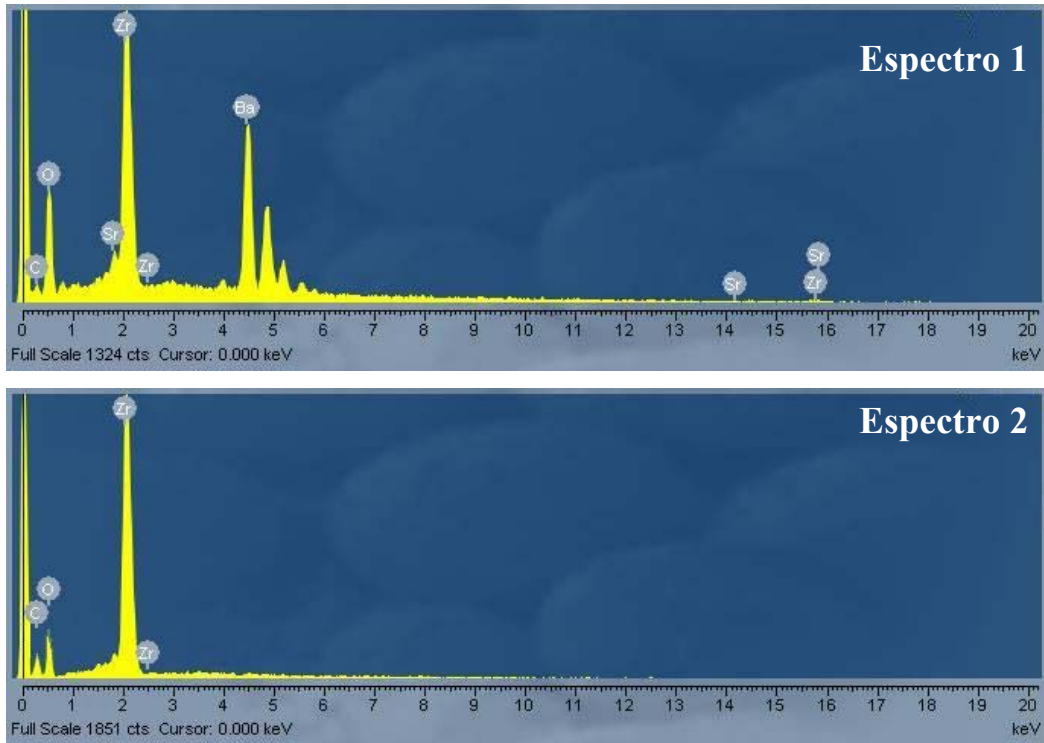


Figura 121. Análisis EDS correspondientes a la probeta anterior. Soporte (Espectro 1); Recubrimiento (Espectro 2)

- Resistencia a la oxidación

Para comprobar la resistencia a la oxidación hemos recogido la capa superior de una de las probetas calcinadas a 1550°C/5h mediante un raspado superficial. Se ha seleccionado esta muestra puesto que posee el recubrimiento de mayor espesor, y realizamos un ATD (figura 122).

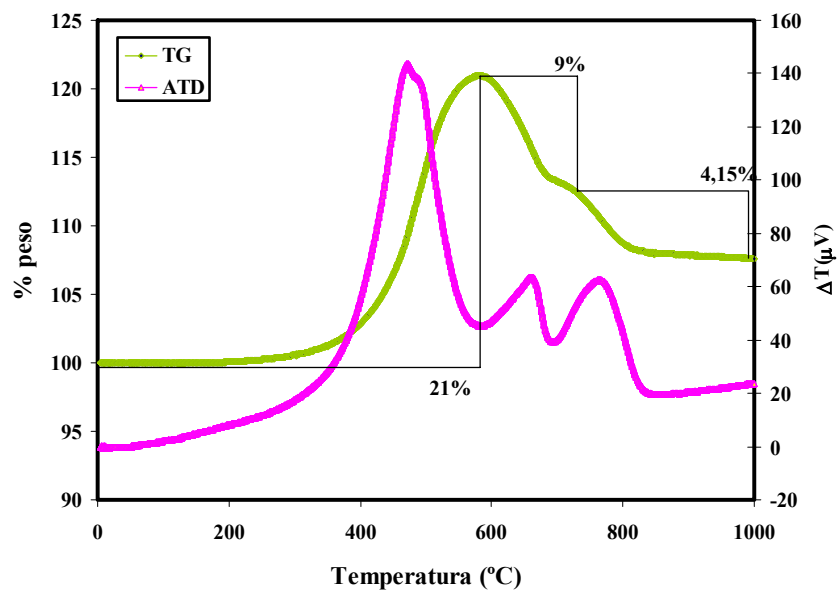


Figura 122. ATD-TG de una muestra de Zr(C,O,N)

En el termograma de la figura 122 aparecen tres picos exotérmicos correspondientes a reacciones de oxidación. El primero se encuentra a $\sim 460^\circ\text{C}$ y lleva asociado una ganancia de peso. Este pico corresponderá a la oxidación del $\text{Zr}(\text{C},\text{O},\text{N})$ a ZrO_2 . Los otros dos picos implican pérdidas de peso, y se asocian a la oxidación del C y el N, que se eliminan como compuestos gaseosos. El resultado final es una ganancia de peso por parte de la muestra del 7,85%.

Para confirmar estos resultados, se realizaron calcinaciones de estos recubrimientos a distintas temperaturas en atmósfera oxidante. Después de cada calcinación se realizó un quenching y se obtuvieron los correspondientes análisis por DRX.

En la 123 aparecen los difractogramas de la superficie de la probeta recubierta de $\text{Zr}(\text{C},\text{O},\text{N})$ después de las distintas calcinaciones.

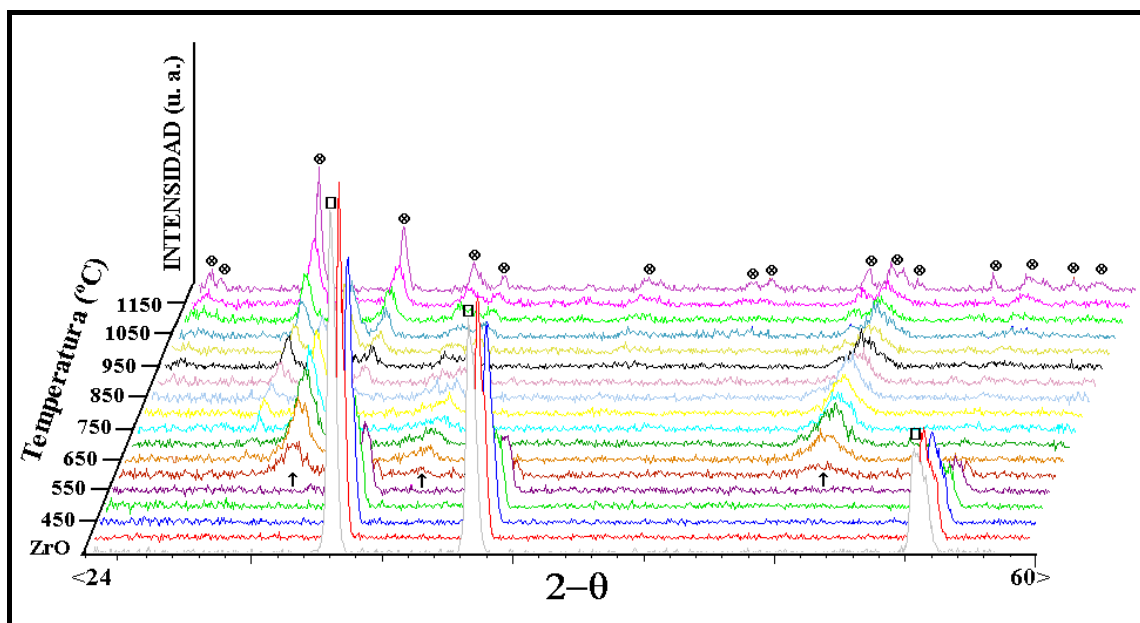


Figura 123. Difractogramas de un recubrimiento de ZrO calcinado a distintas temperaturas en atmósfera de aire. \otimes circonita (m); \square $\text{Zr}(\text{C},\text{O},\text{N})$; \downarrow ZrO_2 tetragonal

En esta figura, podemos comprobar que la intensidad de los picos de $\text{Zr}(\text{C},\text{O},\text{N})$ experimentan un importante descenso entre 400 y 500°C . Asimismo empieza a observarse un ensanchamiento y un desplazamiento de los picos de $\text{Zr}(\text{C},\text{O},\text{N})$ hacia la derecha, como resultado de la incorporación de oxígeno al recubrimiento. En un primer momento se forma circonita tetragonal a partir de los 600°C . Existen evidencias claras de que la energía libre superficial de la circonita tetragonal es menor que la energía

superficial de la circona monoclinica. Por lo tanto, para una transformación en estado sólido asociada a un efecto endotérmico durante el calentamiento, debe existir un tamaño de cristal crítico, por debajo del cual la estructura de alta temperatura es estable (no metaestable) a temperaturas mucho menores que la temperatura de transformación [205].

A partir de los 750°C empieza a desaparecer la circona tetragonal, que se transforma en circona monoclinica. A temperaturas superiores el único efecto que se observa es el crecimiento de estos picos de circona.

- Medida de la resistencia eléctrica. Variación con la temperatura

Anteriormente habíamos comentado que estos materiales (Zr(C,N,O)) eran conductores de la electricidad. En este apartado se pretende medir cual es la resistencia eléctrica de estos materiales y por lo tanto su conductividad eléctrica. El procedimiento seguido aparece en el apartado 3.1.5 del capítulo de Materiales y Métodos. Las probetas utilizadas tienen una longitud de 1,1cm y 0,55cm de radio. La resistencia se mide en el instante en el que se conecta la corriente y a temperatura ambiente. Los valores de la resistencia y de la conductividad eléctrica para las probetas de circonato de bariocalcinadas en vacío sobre grafito aparecen en la tabla 17.

	Resistencia (Ω)	Conductividad, σ ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
1500°C/1h	2,7	108,27
1500°C/2h	1,6	75,83
1500°C/5h	1,4	52,48
1300°C/5h	2,9	105,64
1400°C/5h	2,6	106,57
1550°C/5h	0,6	45,83

Tabla 17. Valores de resistencia y conductividad de las probetas de circonato

Estos valores de conductividad eléctrica son típicos de compuestos semiconductores. Las diferencias entre ellos son debidas a la variación en la composición del recubrimiento, asociada a la temperatura y al tiempo de tratamiento.

Estas probetas, al someterlas a una corriente eléctrica, se calientan y comienzan a disipar calor de un modo notable. La temperatura de las probetas aumenta con el

tiempo hasta que llega un momento en que se estabilizan. Como ejemplo vemos en la figura 124 este comportamiento para una de las probetas.

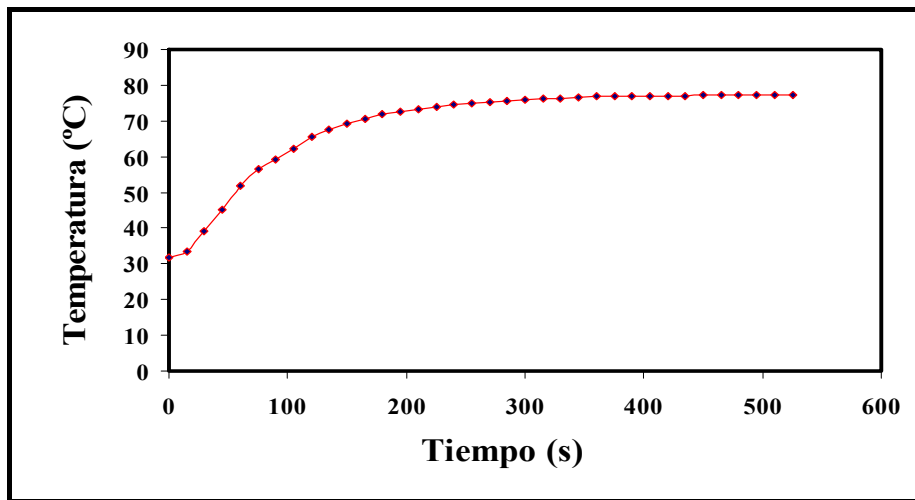


Figura 124. Variación de la temperatura con el tiempo para una probeta recubierta de Zr(C,N,O)

En la figura 125 vemos cómo varía la resistencia de un hilo de circonato recubierto de Zr(C,N,O) para una $I=100\text{mA}$, en un horno de atmósfera inerte. En esta figura vemos como el comportamiento es el típico de un metal, en donde la resistencia aumenta con la temperatura.

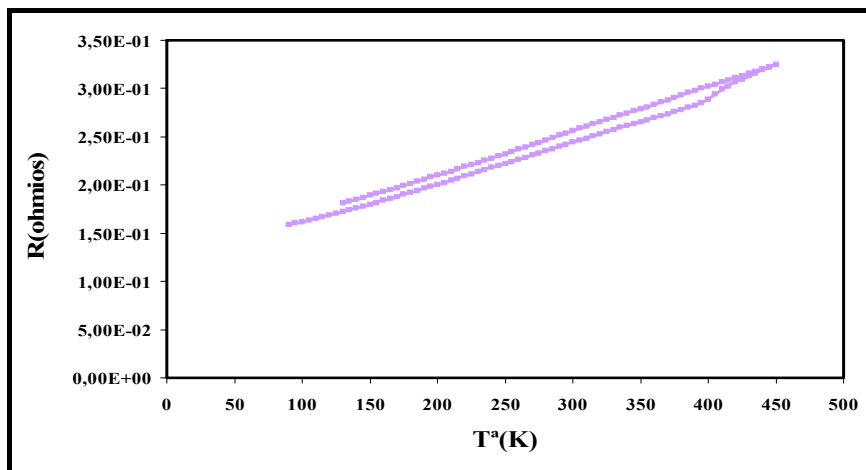


Figura 125. Variación de la resistencia con la temperatura de un recubrimiento de Zr(C,N,O)

- Influencia del soporte

En otros capítulos de esta tesis hemos demostrado que el soporte puede afectar a la formación del recubrimiento mediante la modificación de la atmósfera local que se

crea en torno a la probeta. En la figura 126 comparamos los difractogramas correspondientes a probetas de circonato de bario calcinadas en vacío a 1500°C durante 5 horas utilizando soportes de grafito y alúmina. Como se aprecia en esta figura, en la probeta calcinada sobre alúmina, además de los recubrimientos de Zr(C,N,O), se detectan pequeñas cantidades del circonato de bario de partida y de circona monoclinica, slo que demuestra que la intensidad del ataque es menor que cuando se utiliza grafito como soporte. Las pérdidas de peso correspondientes a las probetas calcinadas sobre grafito son 2,46% y 1,78% para las calcinadas sobre alúmina.

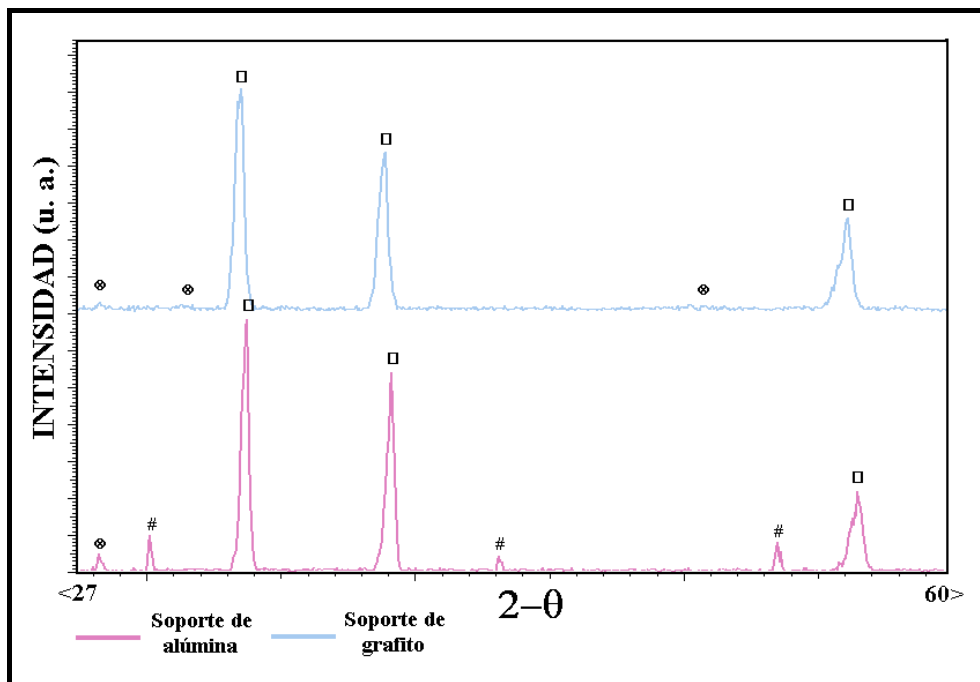


Figura 126. Difractogramas de la superficie de probetas de circonato calcinadas en vacío a 1500°C/5h sobre distintos soportes. # Circonato de bario; ⊗ circona (m); □ Zr(C,N,O)

En la figura 127 aparece una fotomicrografía realizada por SEM de la fractura de la probeta calcinada sobre alúmina.

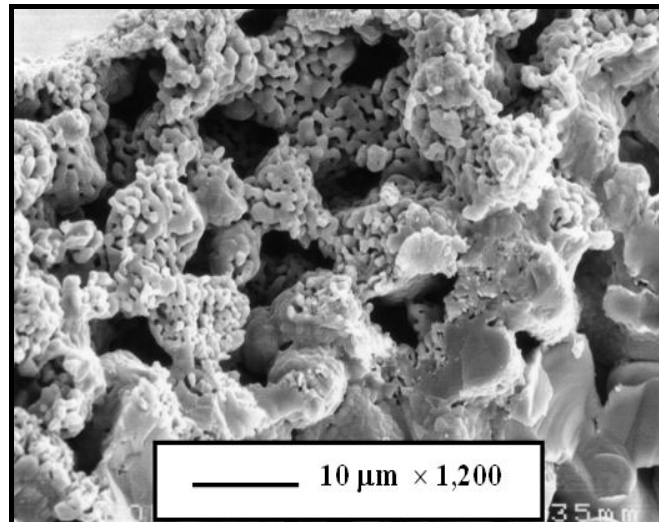


Figura 127. Microfotografía hecha por SEM de la fractura de una probeta de circonato calcinado sobre alúmina en vacío a 1500°C/5h

En esta microfotografía vemos como la microestructura de este recubrimiento es claramente diferente a la obtenida sobre la probeta calcinada sobre grafito (Figura 118(C)). Posee un espesor menor (15-20 micras frente a 43,5 que tenemos en vacío) y es más poroso. Podemos ver perfectamente como esta capa superficial se ha formado por la degradación de los granos de circonato de bario expuestos a la atmósfera.

B/ CALCINACIONES A PRESION ATMOSFERICA

Atmósfera de argón

Se ha calcinado circonato de bario en argón a 1500°C durante 5 horas sobre grafito y se han comparado los resultados con los obtenidos en tratamientos a vacío. En la figura 128 se muestran los DRX de la superficie de estas probetas.

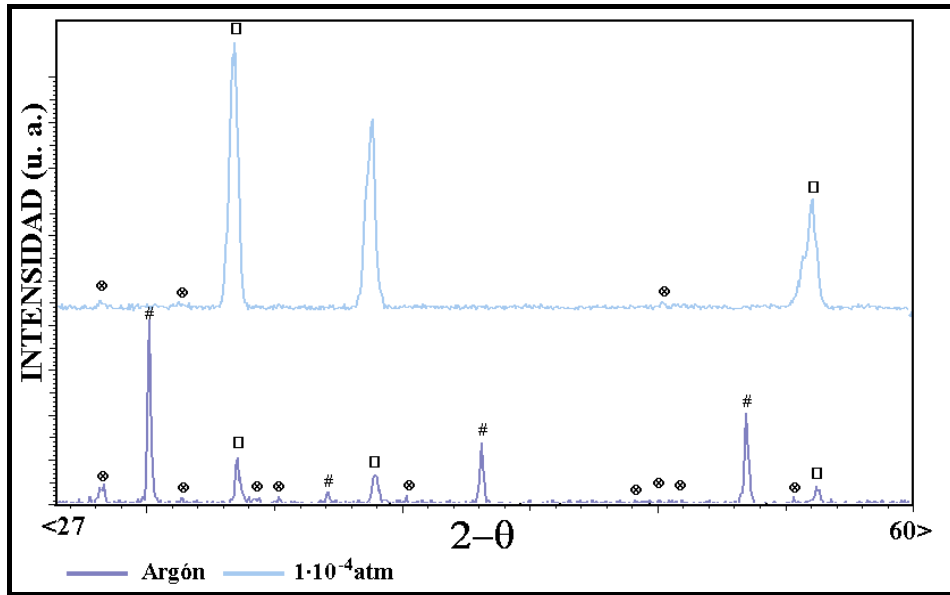


Figura 128. Difractograma de probetas de circonato de bario calcinadas sobre grafito en argón y vacío a 1500°C durante 5 h. # Circonato de bario; ⊗ circona (m); □ Zr(C,N,O)

Las pérdidas de peso son de 2,46% para el caso de probetas calcinadas en vacío y solo del 0,48% para probetas calcinadas en argón. La reducción del circonato de bario es, por tanto, es más intensa en los tratamientos a vacío. Estas diferencias quedan reflejadas en sus correspondientes difractogramas. Como puede verse, en las probetas calcinadas en argón apenas se ha reducido el circonato de bario, y los picos correspondientes a la circona y al Zr(C,N,O) son muy pequeños.

- Influencia del soporte

Al igual que en casos anteriores, hemos estudiado la volatilización del circonato de bario sobre soportes de alúmina y grafito. En la figura 129 aparecen los difractogramas de la superficie de probetas de circonato de bario calcinadas a 1500°C durante 5 horas en argón sobre dichos soportes. En esta figura se aprecia que la diferencia fundamental entre ambos la ausencia total de Zr(C,N,O) en las probetas calcinadas sobre alúmina. En las calcinadas sobre grafito se forma Zr(C,N,O) como consecuencia de las condiciones más reductoras, ya que en el entorno de la probeta, la PO₂ es más baja.

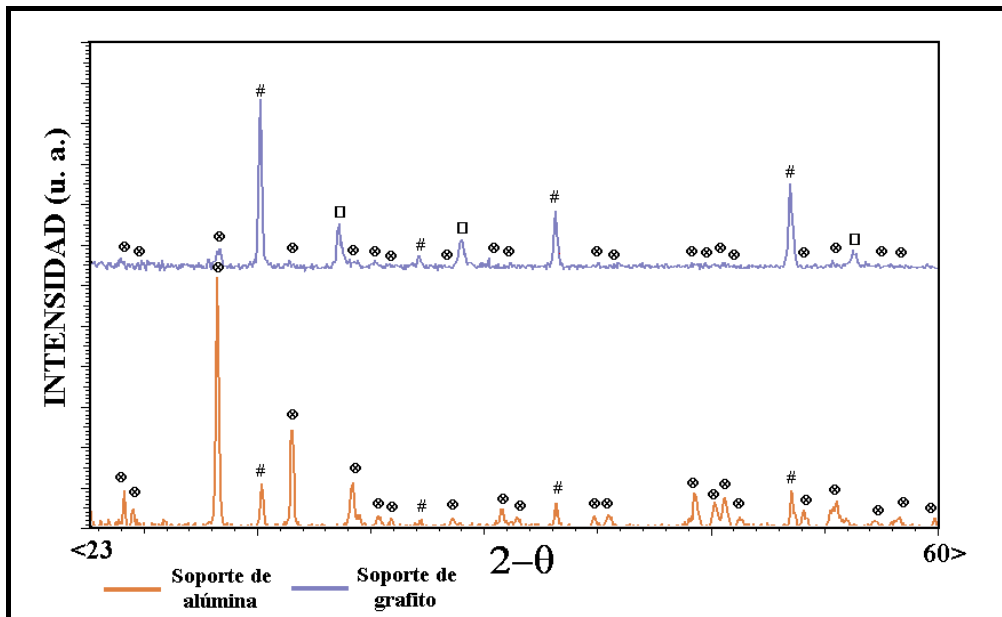


Figura 129. Diffractogramas de probetas de circonato de bario calcinadas a 1500°C/5h en argón sobre distintos soportes. # Circonato de bario; ⊗ circonita (m); □ Zr(C,N,O)

Los resultados observados en los diffractogramas se ven confirmados por las pérdidas de peso sufridas por las muestras. Así, para el circonato calcinado sobre grafito, las pérdidas de peso son del 0,48% mientras que sobre alúmina son del 0,073%.

Atmósfera de nitrógeno

Al calcinar circonato de bario en una atmósfera de nitrógeno, los resultados obtenidos son totalmente distintos a los conseguidos en argón. En este caso, la atmósfera es reactiva con respecto a las probetas, lo que provoca que sobre la superficie se formen recubrimientos de color amarillo, típicos del nitruro de circonio. En la figura 130 se muestran los diffractogramas de la superficie de las probetas calcinadas sobre grafito a 1500°C/5h en vacío y en nitrógeno.

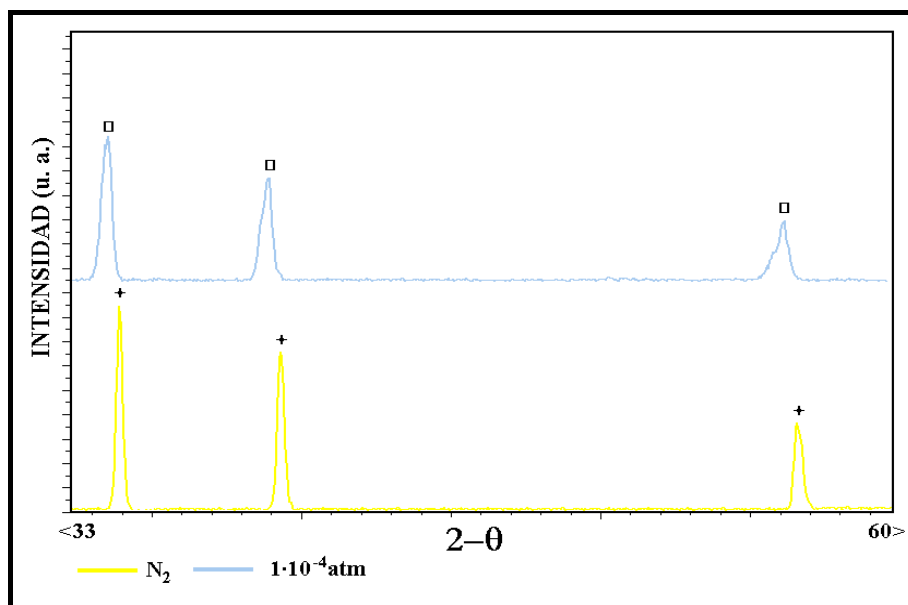


Figura 130. Difractogramas de probetas de circonato de bario calcinadas a 1500°C/5h sobre grafito a distintas presiones. □ Zr(C,N,O) + ZrN

Para estudiar la composición de este recubrimiento, calculamos la constante de red por el método de Rietveld y obtenemos un valor $a_0 = 4,614 \pm 0.005$ ($R_{wp} = 8,512$). Este valor es superior al valor dada por la literatura para el ZrN puro ($a_0 = 4,5700$). El aumento en el valor de la constante de red nos indica la formación de soluciones sólidas con una composición cercana al ZrN. Sin embargo este valor es mucho más pequeño que el valor obtenido para las probetas calcinadas en vacío ($a_0 = 4.642 \pm 0.001$). Esta diferencia se refleja en la figura 130, en donde vemos que los picos de las muestras calcinadas en vacío aparecen desplazados hacia la izquierda y son mucho más anchos.

Las muestras calcinadas en nitrógeno sobre grafito presentan unas pérdidas de peso del 5,14%.

- Influencia del soporte

Al igual que hicimos en atmósfera de argón, hemos evaluado la influencia del soporte en atmósfera de nitrógeno. En la figura 131 se comparan los difractogramas de la superficie de las probetas calcinadas sobre grafito y sobre alúmina. El peso perdido por las muestras calcinadas sobre alúmina ronda el 1,15%.

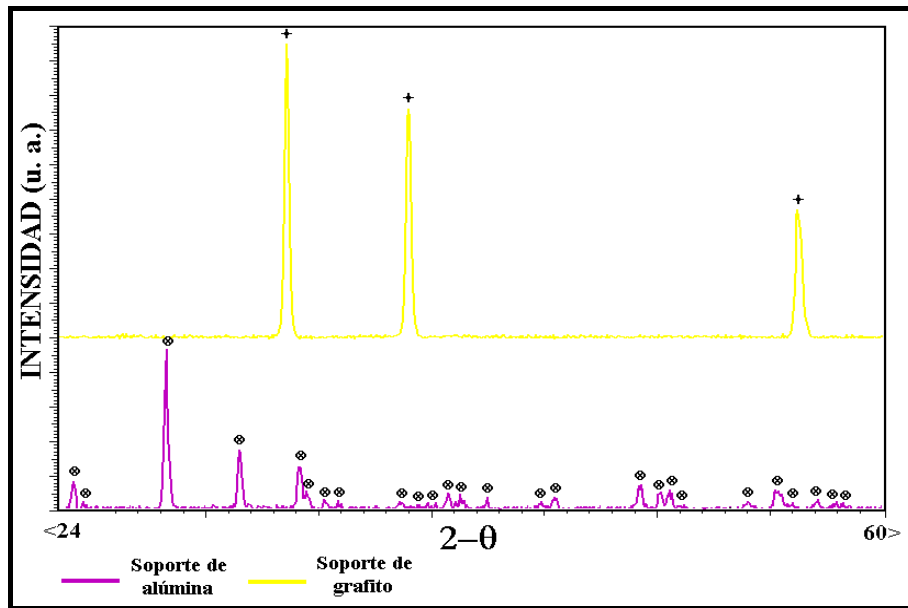


Figura 131. Difractogramas de probetas de circonato de bario calcinadas en N_2 sobre distintos soportes a $1500^\circ C$ durante 5h. \blackstar ZrN; \otimes circona (m).

Se observa que los resultados en N_2 son similares a los obtenidos en Ar cuando se utiliza un soporte de alúmina. En ambos casos, la reducción superficial se detiene en el ZrO_2 . Para obtener las soluciones sólidas próximas al nitruro de circonio es necesario un entorno más reductor, como el proporcionado por los soportes de grafito.

En resumen, para obtener recubrimientos superficiales de ZrN, es necesario calcinar el circonato de bario a temperaturas elevadas en una atmósfera de N_2 , en ambientes con una PO_2 lo suficientemente baja.

En la figura 132 se muestra la fotomicrografía del recubrimiento de ZrN formado sobre la probeta de circonato de bario calcinada a $1500^\circ C/5h$ en N_2 sobre grafito. En ella se aprecia que el recubrimiento formado es bastante grande ($>150 \mu m$), superando al que se obtiene sobre la probeta calcinada en vacío. También mostramos los mapas de alguno de los elementos más significativos. El de O confirma que este elemento desaparece, aunque no totalmente, donde empieza el recubrimiento. El Ba también desaparece en donde comienza la capa de ZrN. A partir de aquí, el circonio empieza a verse de una forma más intensa.

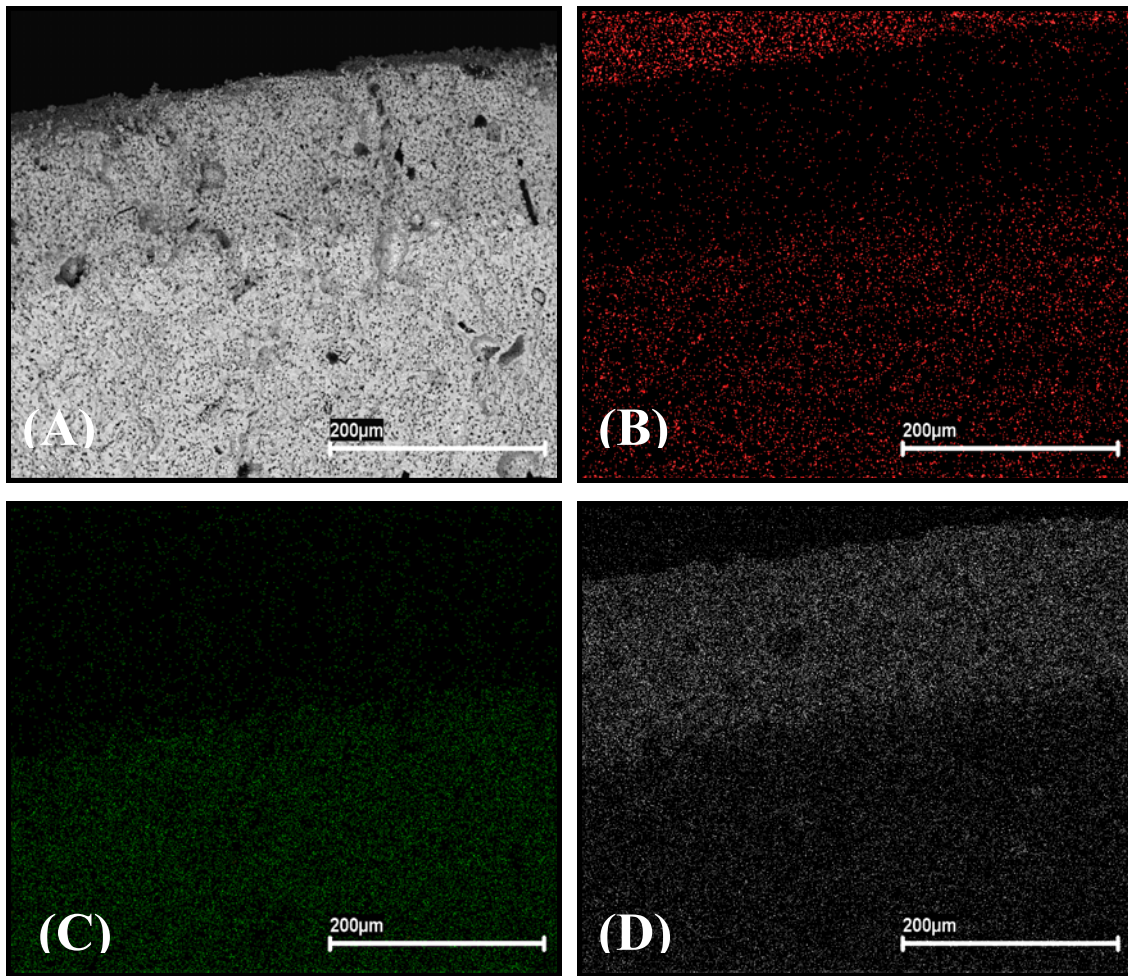


Figura 132. Recubrimiento de ZrN (A) con los correspondientes mapas para los elementos: O (B); Ba (C) y Zr (D).

Al examinar el recubrimiento por SEM a mayores aumentos, nos encontramos con importantes diferencias microestructurales entre la zona más próxima al circonato de bario y la zona más externa. Estas diferencias se aprecian en la figura 133. La microestructura de la zona interna es muy porosa, formada por granos separados entre sí (Figura 133 (A) y (B)). La más externa es diferente, presentando cristales bien definidos, que en algunas zonas llegan a un tamaño aproximado de 10 μm (Figura 133 (D)). Estos cristales proceden de la reacción entre la base de la probeta y el soporte de grafito, que genera ZrO en fase gas y que al reaccionar con el N_2 forma nitruro de circonio. Como la presión parcial de éste es superior a la que existe sobre la probeta, el ZrN se deposita para provocar la disminución de la presión parcial de equilibrio.

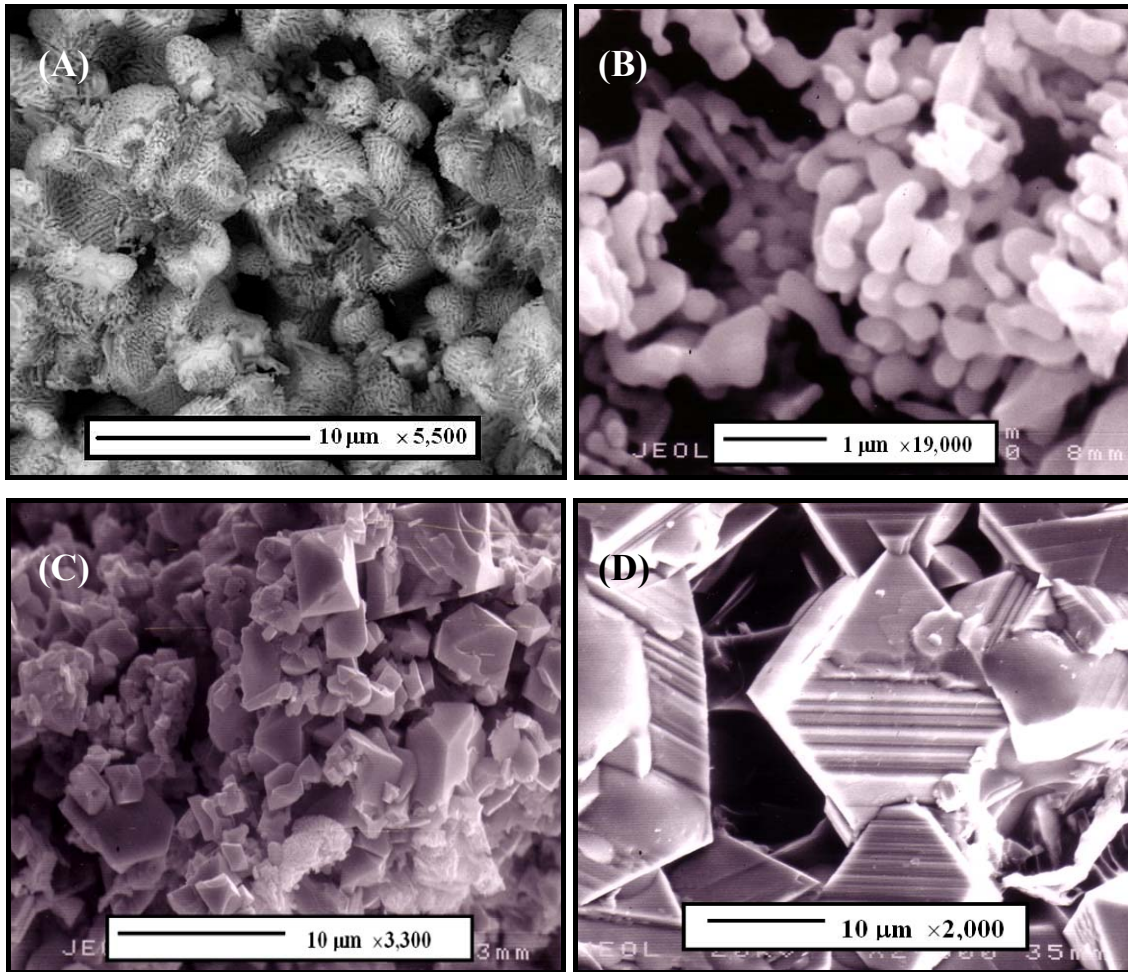


Figura 133. Detalle de la capa de ZrN. Zona interna (A) y (B) y zona externa (C) y (D) a distintos aumentos.

Previamente mencionamos que los recubrimientos obtenidos presentaban color amarillo. Sin embargo, existen zonas que presentan a simple vista un intenso brillo dorado. Estas son las que corresponden a los cristales de 10 μm que aparecen en la figura anterior.

En la figura 134 se puede apreciar una microfotografía realizada por microscopía óptica de una de estas zonas de la probeta.

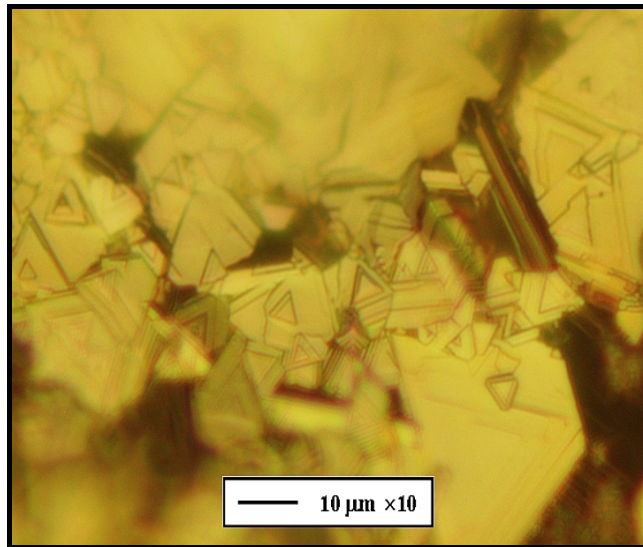


Figura 134. Fotomicrografía por MO de una de las zonas del recubrimiento que presenta brillo

Si observamos esta superficie a más aumentos, nos encontramos de nuevo con cristales con una geometría bien definida. Los cristales de ZrN presentan hábito tetraédrico. Asimismo aparecen algunas gotas sobre algunos de los cristales, cuya procedencia se estudiará con detalle en posteriores investigaciones.

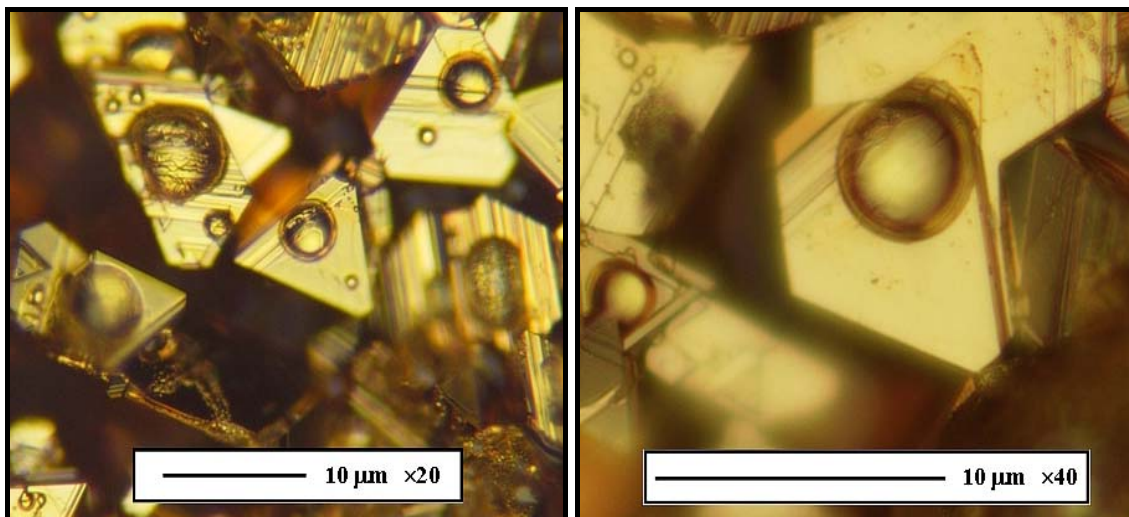


Figura 135. Detalle a más aumentos de la fotomicrografía anterior.

- Resistencia a la oxidación del ZrN

Se ha realizado un análisis por ATD-TG en aire para evaluar la resistencia a la oxidación del ZrN (Figura 136). Este ZrN se extrajo de la superficie de la pastilla calcinada a 1500°C/5h en nitrógeno sobre grafito.

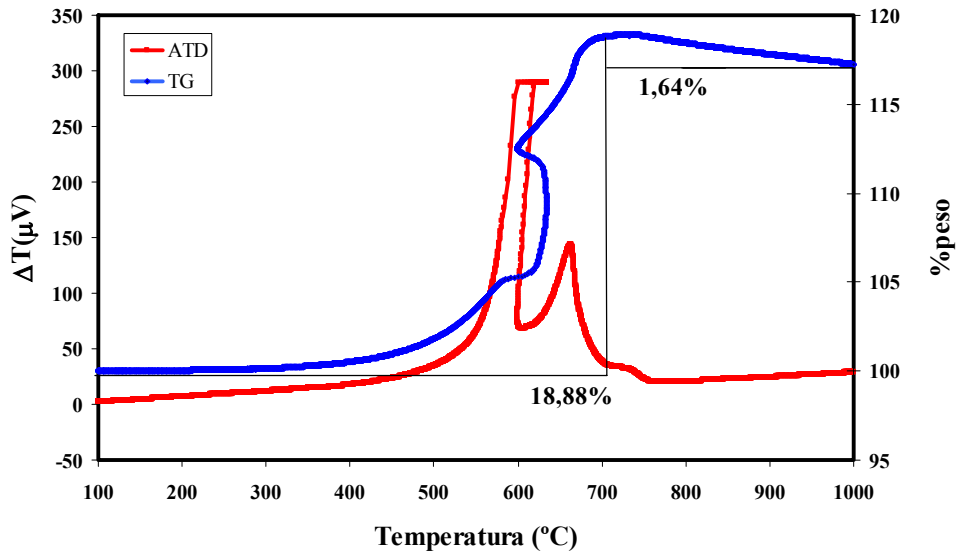


Figura 136. ATD-TG de polvo de ZrN

En el termograma aparecen tres picos exotérmicos. Los dos primeros corresponden a la oxidación del nitruro de circonio a ZrO_2 y llevan asociada una ganancia de peso del 18,88%. El tercer pico, también exotérmico, lleva asociada una pérdida de peso del 1,64% que puede ser debida a la eliminación de N por oxidación.

Al igual que hicimos con el recubrimiento de $Zr(C,N,O)$, se ha calcinado el ZrN en atmósfera oxidante a distintas temperaturas y se han realizado los correspondientes análisis por DRX. Los resultados se muestran en la figura 137.

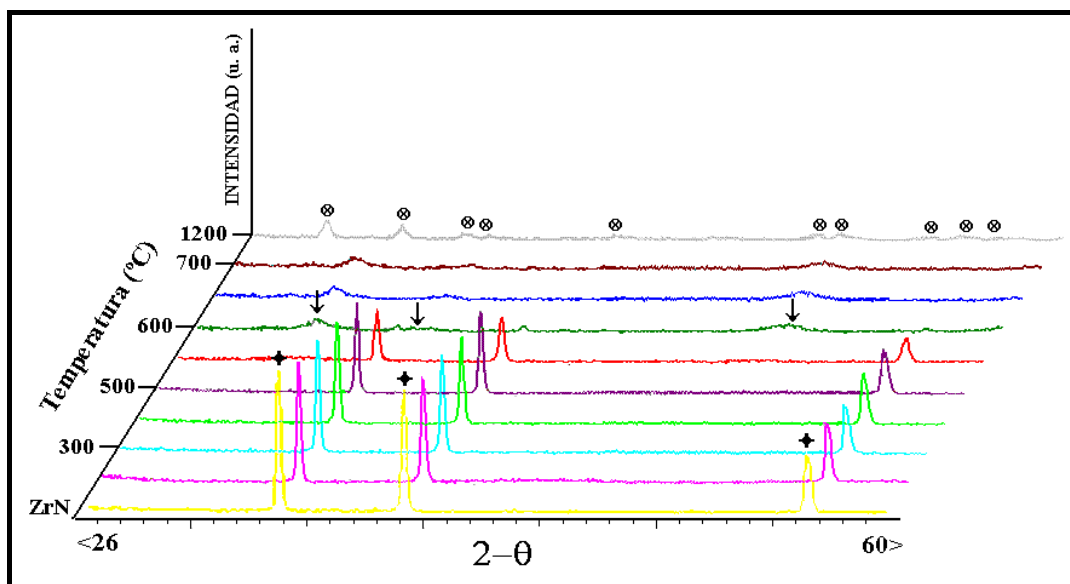


Figura 137. Difractogramas de recubrimientos de ZrN calcinados a distintas temperaturas en atmósfera de oxígeno. † ZrN; ⊗ ZrO_2 monoclinica; ↓ ZrO_2 tetragonal

En la figura aparece el difractograma del ZrN de partida en amarillo. Vemos como el nitruro de circonio es perfectamente estable hasta aproximadamente 550-600°C. A 550°C se registra un importante descenso en la intensidad de los picos de ZrN, al mismo tiempo que se ensanchan. A 600°C aparecen los primeros picos de circona tetragonal, marcados con una flecha en la figura. Esto se corresponde con el primer pico exotérmico del termograma de la figura 136. La cristalización de la circona tetragonal tiene lugar antes que la de la circona monoclinica, al igual que pasaba con los recubrimientos de Zr(C,N;O). Cuando calcinamos la muestra a una temperatura por encima de los 700°C, la circona monoclinica empieza a cristalizar. A 1200°C el recubrimiento está formado totalmente por circona monoclinica.

5.3.3.4. Mecanismo de reducción del circonato de bario

Los resultados experimentales mostrados hasta el momento indican que el circonato de bario es inestable en condiciones reductoras de baja PO_2 a temperaturas elevadas. El resultado de los tratamientos térmicos es la eliminación del óxido de bario y la cristalización de circona monoclinica en la superficie.

Para explicar los resultados de las calcinaciones en vacío utilizamos el diagrama de volatilidad del circonato de bario, construido en nuestro Instituto como parte de esta Tesis. Para construir el diagrama de volatilidad del circonato de bario, hemos considerado las reacciones que aparecen en la siguiente tabla:

Nº	Reacción	K_P^{1300}	K_P^{1400}	K_P^{1500}
1	$BaZrO_3 \rightarrow ZrO_2 + Ba + 1/2 O_{2(g)}$	$1,7758 \cdot 10^{-15}$	$4,0193 \cdot 10^{-14}$	$6,3866 \cdot 10^{-13}$
2	$BaZrO_3 \rightarrow ZrO_2 + Ba(g) + 1/2 O_{2(g)}$	$1,5256 \cdot 10^{-12}$	$7,0210 \cdot 10^{-11}$	$2,0810 \cdot 10^{-9}$
3	$BaZrO_3 \rightarrow ZrO_2 + BaO(g)$	$1,6925 \cdot 10^{-6}$	$1,9325 \cdot 10^{-5}$	$1,6598 \cdot 10^{-8}$
4	$BaZrO_3 + CO(g) \rightarrow ZrO_2 + Ba(g) + CO_{2(g)}$	$1,1231 \cdot 10^{-9}$	$1,4390 \cdot 10^{-8}$	$1,3745 \cdot 10^{-7}$

Tabla 18. Reacciones para el sistema Ba-Zr-O a distintas temperaturas y $P=1 \cdot 10^{-4}$ atm

El diagrama de volatilidad simplificado del circonato de bario, para una $P=1 \cdot 10^{-4}$ atm y distintas temperaturas, aparece en la figura 138.

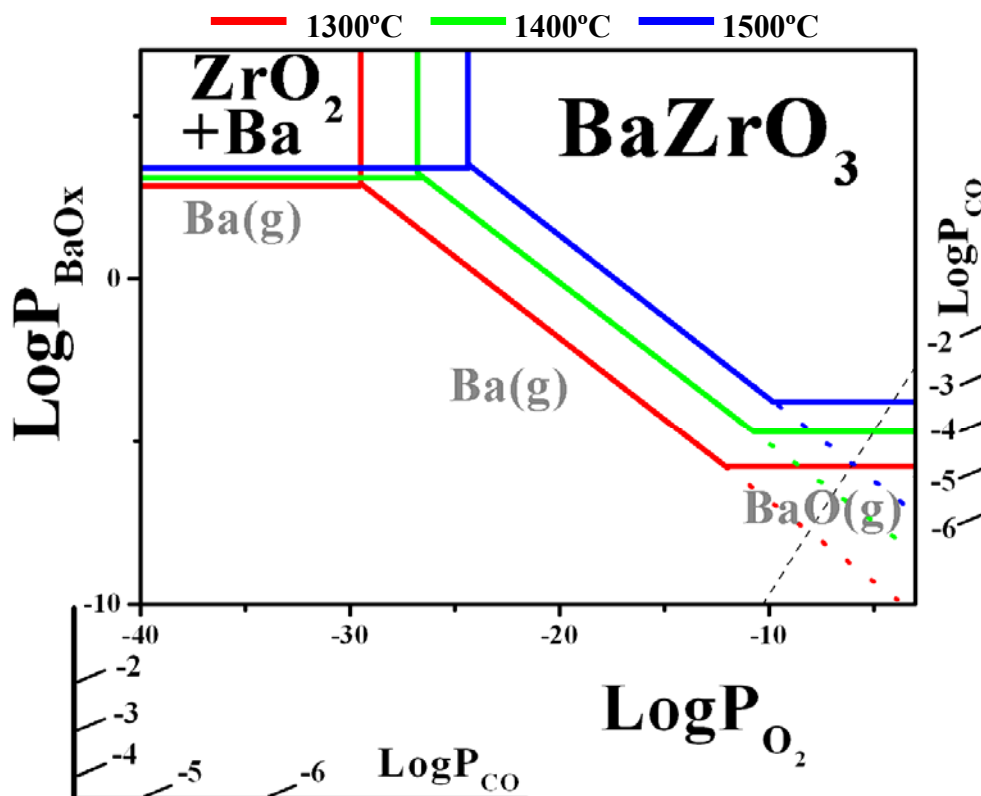
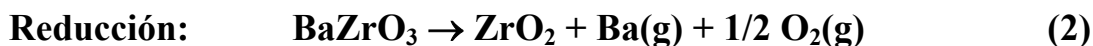
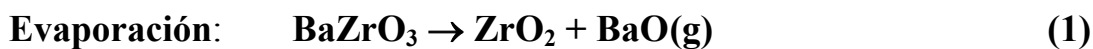


Figura 138. Diagrama de volatilidad para el sistema Ba-Zr-O a $P=1 \cdot 10^{-4}$ atm

A temperaturas elevadas y en atmósferas de baja P_{O_2} , el circonato de bario pierde el óxido de bario de su superficie mediante dos posibles reacciones. Estas reacciones no son competitivas entre sí, porque sus productos de reacción gaseosos no son comunes:



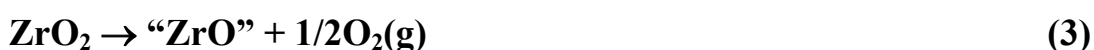
De acuerdo con el diagrama, a 1300°C, la presión parcial de equilibrio (P_{BaO}) para la descomposición del circonato de bario según la reacción (1) es constante e igual a $1,70 \cdot 10^{-6}$ atm. Las máximas presiones de equilibrio para la reacción (2) a esta temperatura son $P_{Ba} = 1,66 \cdot 10^{-8}$ atm y $P_{O_2} = 8,30 \cdot 10^{-9}$ atm. A 1500°C, las presiones parciales de equilibrio para las reacciones (1) y (2) cambian. La composición de la atmósfera es la siguiente: $P_{BaO} = 1,62 \cdot 10^{-4}$ atm, $P_{Ba} = 2,00 \cdot 10^{-6}$ atm y $P_{O_2} = 9,98 \cdot 10^{-7}$ atm. Para calcular la P_{Ba} y P_{O_2} hay que prolongar las líneas de máxima presión parcial

de equilibrio para el Ba(g) a cada temperatura hasta que corten la línea isomolar. En la figura 139 aparecen como líneas punteadas. Hay que recordar que sólo se dibujan como aproximación, las líneas que representan las máximas presiones de vapor en el equilibrio, pero en ciertos casos como éste, son necesarias estas líneas completas para poder realizar los cálculos correspondientes.

En el diagrama de la figura 139 se observa que la PBaO y la PBa sobre el circonato de bario aumentan con la temperatura, por lo tanto, la volatilización del BaO de la superficie será mayor así como las pérdidas de peso (Figura 113).

El efecto de las reacciones (1) y (2) junto con el arrastre continuo de los gases por parte de la bomba de vacío, determina que el ataque a las probetas sea muy intenso, desapareciendo con rapidez el circonato de bario de la superficie de las probetas (Figura 111). La degradación también es más intensa cuanto mayor es el tiempo de tratamiento y la cantidad de circonato volatilizado aumenta de forma prácticamente lineal. (Figuras 115 y 116). El resultado final de esta volatilización es la formación de un recubrimiento superficial de ZrO₂. Esta capa es porosa y permite la salida de los gases generados por las reacciones (1) y (2). Por lo tanto, la PO₂ a la que se encuentra expuesta es la generada por la reacción (2). A 1500°C, la PO₂ = 9,98·10⁻⁷ atm y de acuerdo con el diagrama de volatilidad del sistema ZrO₂-Zr (Figura 104), la circona debería de permanecer estable e inalterada en estas condiciones de PO₂.

Experimentalmente esto no se ajusta a nuestros resultados, que indican que la circona se reduce en superficie. Por lo tanto la reacción que tiene lugar es la siguiente:



La causa de esta discrepancia entre los resultados experimentales y las predicciones del diagrama de volatilidad es debida a que dicho diagrama sólo tiene en cuenta el equilibrio entre ZrO₂ y Zr y muestra que en condiciones de baja PO₂ la circona genera ZrO(g) y O₂(g). En principio se podría construir un nuevo diagrama de volatilidad para la circona pero, como ya hemos mencionado en la introducción de este apartado, esto no es posible por la falta de datos termodinámicos acerca del “ZrO”.

Los análisis por DRX son los que nos indican, en principio, la aparición de este compuesto. Sin embargo, el “ZrO” es isoestructural con el ZrC y el ZrN, y sus picos en difracción aparecen a valores de 2θ muy próximos, por lo que puede haber cierta

confusión entre ellos. Además, la idea generalizada sobre él es que no puede existir a temperatura ambiente como compuesto puro, como ya mencionamos anteriormente, sino que debe ser estabilizado por pequeñas cantidades de C, N o C/N. En nuestro caso el C proviene del horno que está hecho enteramente de grafito y el N proviene de la purga con N₂ que se hace en el horno para eliminar el O₂, y que queda adsorbido en las paredes.

Por otra parte, el “ZrO”, a diferencia de la circonita, presenta distintos colores en función de la temperatura y del tiempo de calcinación y además es conductor de la electricidad, lo cual hemos comprobado experimentalmente.

Los análisis por DRX de estos recubrimientos también nos muestran que la anchura y posición de los picos correspondientes al “ZrO”, también varían con el tiempo y la temperatura de tratamiento. Estas diferencias se explican asumiendo que el “ZrO” es en realidad una solución sólida, en lugar de un compuesto puro, ya que este fenómeno aparece en fases que tienen rangos de composición dependientes de los parámetros de la celdilla unidad. La existencia de estos compuestos se confirma mediante el diagrama ternario “ZrO-ZrN-ZrC”, que nos indica que estos sistemas muestran soluciones sólidas que corresponden a extensas zonas monofásicas. Estas fases, llamadas genéricamente Zr(C,N,O), también son isoestructurales con las tres fases mencionadas.

Estas fases, Zr(C,N,O) aparecen en la superficie de todas las superficies de las muestras y su contenido se incrementa al aumentar la temperatura y el tiempo de calcinación. Utilizando el método de Rietveld hemos calculado los parámetros de red, que nos confirman las hipótesis formuladas. Esta constante de red a_0 aumenta con la temperatura, el contenido en carbono y el tiempo de calcinación.

En la figura 139 se muestra el diagrama de fases pseudoternario para el sistema ZrO-ZrC-ZrN a 1600°C con los parámetros de red para estas fases. La a_0 varía desde 4,57756 Å para el ZrN puro hasta 4,69300 Å para el ZrC puro, siendo 4,62580 Å el valor para el “ZrO”.

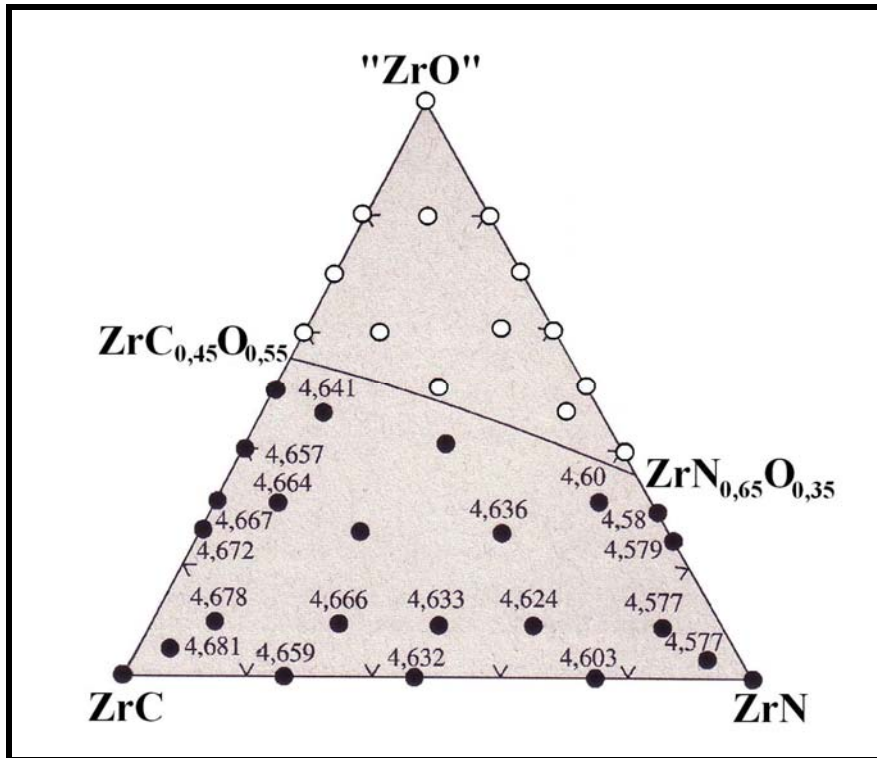


Figura 139. Sección isoterma a 1600°C para el sistema ternario ZrO-ZrN-ZrC. ● indican zonas monofásicas y O zonas polifásicas.

Los valores de a_0 encontrados para nuestras muestras varían entre 4,58692 Å hasta 4,6581 Å, en función de las temperaturas, y desde 4,61214 Å hasta 4,64205 Å, para los tiempos. A las temperaturas más altas, tenemos valores intermedios entre el ZrO y el ZrC. Estos valores se encuentran dentro de los valores de la zona monofásica del diagrama. Según esta figura, se podría calcular la composición aproximada del recubrimiento, pero podrían ser valores erróneos debido a que distintas composiciones pueden tener el mismo valor de la constante de red.

Estos valores y los distintos colores observados para nuestras muestras también están de acuerdo con lo observado por Lerch y Wrba [191]. Estos autores han descrito dos fases distintas del tipo Zr(C,N,O) en la nitruración de circonita en crisoles de grafito. Las zonas de la muestra en contacto directo con el crisol de grafito consisten en una fase tipo sal de roca de color rojo oscuro con $a_0=4,6398$ Å y una composición ZrN:ZrO:ZrC 53:5:42. Los poros y otras partes de la probeta que sólo están en contacto con la atmósfera del horno muestran un color amarillo y un parámetro de red menor que en el caso anterior, $a_0=4,6123$ Å, y una composición 61:16:23. Se confirma por lo tanto, que el incremento de a_0 coincide con el aumento del porcentaje de ZrC. Estos autores realizaron también una prueba usando circonita amorfa obtenida por hidrólisis de un

alcóxido, cuya reactividad es mayor por tener una elevada superficie específica. La fase obtenida era de color negro y su constante de red $a_0 = 4,6594 \text{ \AA}$ lo que da una composición del 36:12:52. El contenido en ZrC vuelve a ser mayor que en las otras dos fases.

Calcinationes a vacío vs presión atmosférica. Influencia de los soportes

Cuando calcinamos el circonato de bario a presión atmosférica los resultados observados son muy distintos a los observados para las calcinaciones realizadas en vacío. Asimismo, los resultados son distintos en función del gas que utilicemos (Ar, N₂). Para comparar los resultados en vacío y en argón podemos utilizar el diagrama de volatilidad del circonato de bario construido a vacío y a presión atmosférica (Figura 140). En él puede verse como la P_{Ba} sobre el circonato es mayor en vacío que a presión atmosférica a la misma temperatura por lo que la reducción del circonato será mayor en vacío. Esto también concuerda con las pérdidas de peso, que son más altas en vacío.

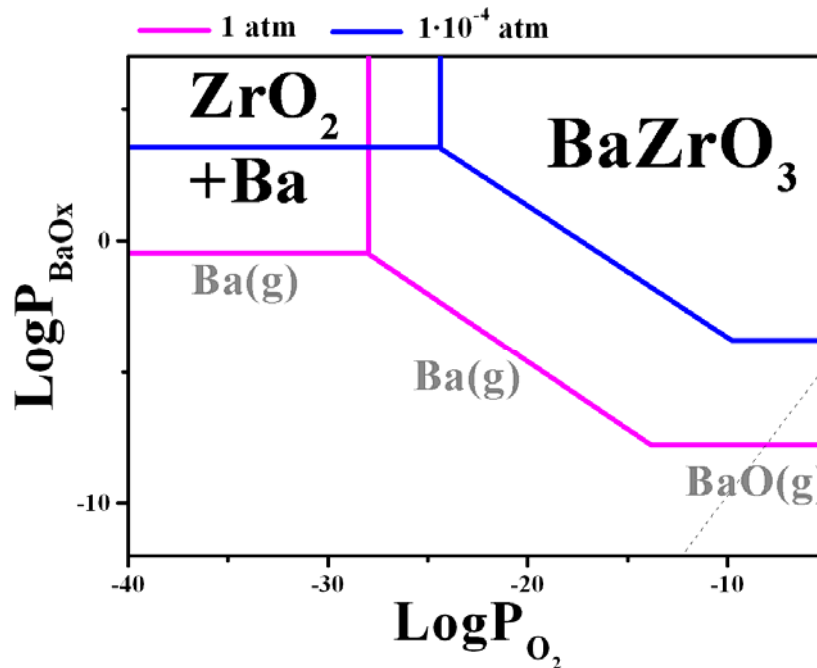


Figura 140. Diagrama de volatilidad para el sistema Zr-Ba-O a 1500°C en vacío y presión atmosférica.

Cuando calcinamos el circonato de bario en atmósfera de argón, se produce inicialmente la reacción (1), que es independiente de la P_{O2}. La reacción (2) sólo se produce cuando la P_{O2} desciende por debajo del valor de P_{O2} de equilibrio para la

descomposición del circonato de bario. Este valor es $1,07 \cdot 10^{-10}$ atm. Los productos de reacción difunden hacia la cámara del horno dejando la circona en superficie. Este recubrimiento de circona puede reducirse emitiendo oxígeno para formar “ZrO” que se estabilizará con las impurezas provenientes del horno. Cuando calcinamos el circonato sobre grafito, la atmósfera local alrededor de la probeta es muy deficiente en oxígeno y llegan a formarse pequeñas cantidades de “ZrO”, sin embargo, usando calcinamos sobre soportes de alúmina se produce la reducción superficial del circonato pero no la de la circona. Esto ocurre así porque la reacción en estado sólido entre la bandeja de alúmina y la base de grafito del horno sobre la que se apoya, mantiene el valor de PO_2 por encima del valor necesario para la reducción de la circona, impidiendo que sobre ésta se forme ZrO.

Al calcinar en vacío, la reducción del circonato es mayor que en argón independientemente del soporte utilizado, debido a las mayores presiones de vapor de los gases y a la continua retirada de los mismos del medio de reacción. Si comparamos las figuras 126 y 129, vemos que en vacío y sobre alúmina se forma “ZrO”, mientras que en argón y sobre alúmina sólo se forma circona.

Los resultados de la calcinación del circonato de bario en vacío y en nitrógeno son muy diferentes. El circonato de bario también se reduce perdiendo el BaO en atmósfera de nitrógeno, al igual que ocurre en argón; la diferencia radica en que, una vez formada la circona, ésta puede reaccionar con el nitrógeno de la atmósfera para formar ZrN. Por este motivo no podemos utilizar los diagramas de volatilidad tal y como lo hemos hecho hasta ahora.

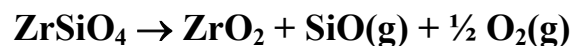
Veámos en la figura 131 que en atmósfera de nitrógeno y sobre grafito se forma ZrN mientras que si calcinamos sobre alúmina lo que obtenemos es una capa de ZrO_2 monoclinica. Por lo tanto está claro que si la PO_2 en el horno no es lo suficientemente baja, el ZrN no se forma y la circona permanece inalterada, al igual que ocurre en los tratamientos en argón.

Por lo tanto, podemos comparar la formación de ZrN en nitrógeno con la formación de $Zr(C,N,O)$ en vacío. Es decir, es necesario que la PO_2 descienda por debajo de un valor determinado, a cada temperatura, para que se formen estos dos compuestos. Así, podemos postular que la PO_2 necesaria para formar ZrN es similar a la necesaria para formar $Zr(C,N,O)$. Consultando los valores adecuados en el programa Factsage, nos encontramos que a $1500^\circ C$ necesitamos una $PO_2 \sim 1 \cdot 10^{-17}$ atm para transformar ZrO_2 en ZrN.

Diferencias de estabilidad entre el circón y el circonato de bario

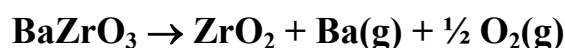
En principio, dada la naturaleza química de estas cerámicas, podría pensarse que el comportamiento de estos dos sistemas a altas temperaturas en condiciones de baja PO_2 debería ser similar: el óxido más inestable se evapora de la superficie de la probeta mientras que el más estable permanece inalterado. En realidad, en los primeros instantes esto es lo que ocurre; el circón pierde su sílice como $SiO(g)$ mientras que el circonato de bario volatiliza el BaO como $BaO(g)$ y $Ba(g)$. El óxido que permanece en superficie es el ZrO_2 . Sin embargo, mientras que en el caso del circón, la circonita permanece inalterada formando un recubrimiento, en el caso del circonato de bario, la circonita es inestable y se reduce para formar compuestos del tipo $Zr(C,N,O)$. Estas diferencias pueden explicarse como una consecuencia directa de las distintas PO_2 que se generan localmente en el entorno de las probetas.

Cuando introducimos circón en el horno de grafito y calentamos, la descomposición del circón estabiliza la PO_2 en la atmósfera local sobre la probeta en torno a su valor de equilibrio dado por la reacción:



A $1500^\circ C$ y $P=1 \cdot 10^{-3}$ atm, la PO_2 es de $3,36 \cdot 10^{-5}$ atm. Este valor de PO_2 es lo suficientemente alto como para impedir la reducción superficial de la circonita y que ésta pueda permanecer estable.

Cuando introducimos en el horno circonato de bario y calentamos, éste también pierde, en un primer momento, su óxido más inestable para formar circonita pero el comportamiento de la circonita en este caso es completamente distinto. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Estas dos reacciones no son competitivas porque no producen compuestos gaseosos comunes, por lo tanto, las dos reacciones tienen lugar y generan circonita. La

primera reacción no genera oxígeno por lo tanto no modifica la atmósfera en la cámara del horno. Sin embargo, como también se produce la segunda reacción, la PO_2 en el entorno de la probeta será la correspondiente al valor de equilibrio de ésta. Así a $1500^\circ C$ y $P=1 \cdot 10^{-4}$ atm el circonato de bario estabiliza la PO_2 en torno a $1,07 \cdot 10^{-6}$ atm. Este valor de PO_2 no es suficientemente alto para evitar que la circona se reduzca en estado sólido por pérdida de $O_2(g)$. Por lo tanto el ZrO_2 se reduce de acuerdo con la siguiente reacción:



La circona se reduce a “ZrO”, que puede ser estabilizado a temperatura ambiente por impurezas de C y N como ya explicamos anteriormente y de este modo podemos hablar de compuestos del tipo $Zr(C,N,O)$ con un amplio rango de composiciones.

Del mismo modo podemos justificar la formación de recubrimientos de ZrN. El ZrN no se detecta en difracción sobre circón mientras que si se forma sobre circonato de bario. La razón de que esto ocurra es, de nuevo, la PO_2 local en el entorno de la probeta. Sobre el circón la PO_2 no desciende lo suficiente como para que la circona formada reaccione con el N_2 para formar ZrN. En el entorno de la probeta de circonato de bario, la PO_2 sí disminuye lo bastante para que la circona formada reaccione con la atmósfera para dar el nitruro correspondiente. En la figura 141 aparece un esquema ilustrativo de las reacciones que tienen lugar en el horno de grafito cuando calcinamos circón y circonato de bario.

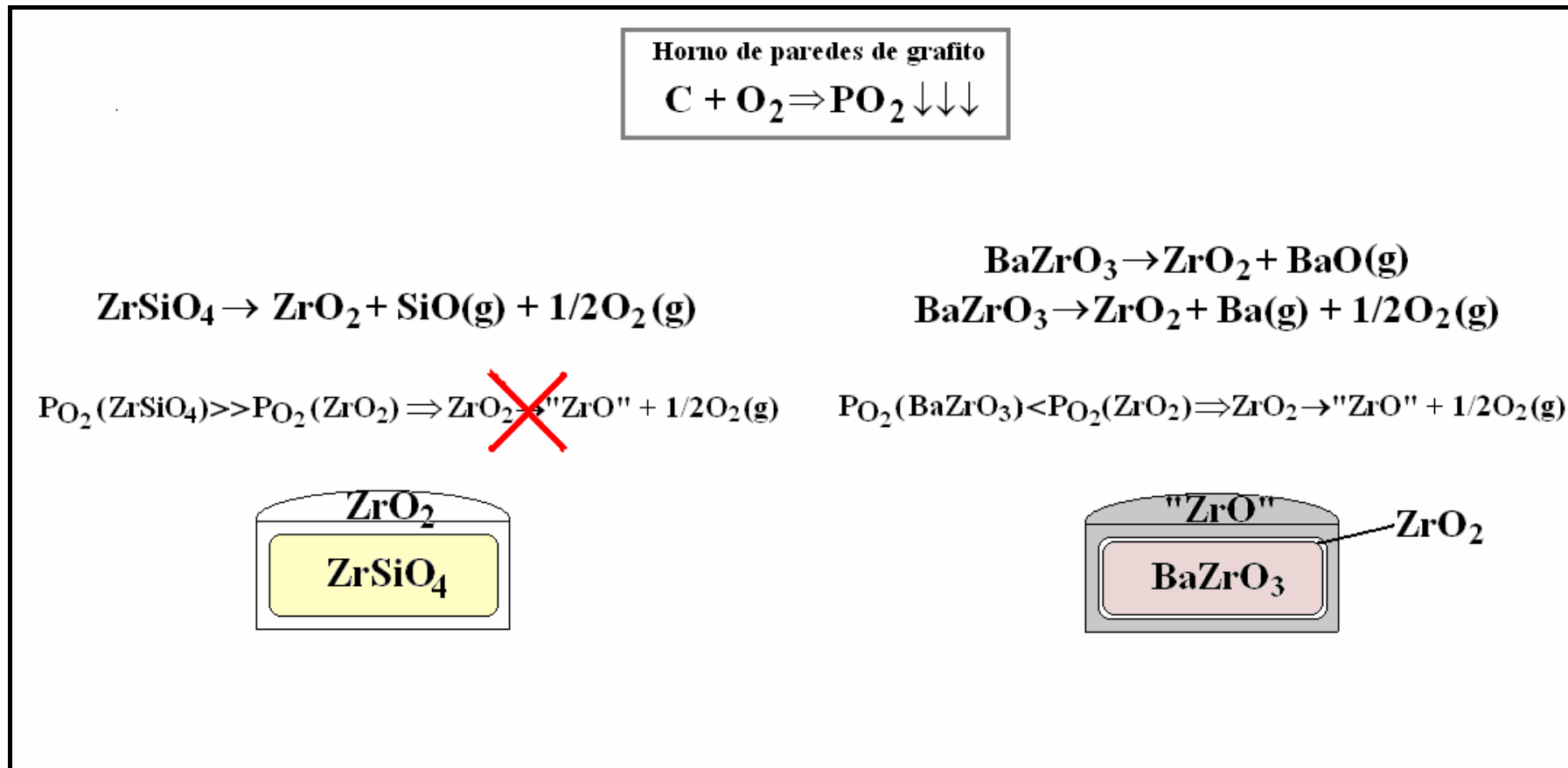


Figura 141. Esquema comparativo entre el comportamiento del circonón y del circonato de bario en vacío y bajas PO_2

Capítulo 6
Conclusiones

CONCLUSIONES

1. Se han obtenido distintos recubrimientos cerámicos mediante el tratamiento de probetas en atmósferas reductoras a temperaturas elevadas. Los recubrimientos se obtienen en una única etapa en un proceso sencillo y fácilmente controlable. Hemos constatado que el espesor, composición o microestructura son función de las variables del proceso.
2. Se ha demostrado que los diagramas de volatilidad son útiles para explicar el mecanismo que rige la formación de estos recubrimientos.
3. Se ha comprobado que la competencia entre reacciones que generan productos comunes determina el mecanismo de volatilización. Los diagramas de volatilidad proporcionan información suficiente para identificar estas reacciones competitivas y establecer las condiciones de equilibrio que tienen lugar.
4. En óxidos puros, la competencia de reacciones permite deducir cuando la descomposición del material se produce por volatilización directa o por efecto de un gas reductor. Esto se deduce gráficamente por la comparación entre las líneas isomolar e isobárica de los diagramas de volatilidad.
5. Extrapolando el concepto de competencia de reacciones a sistemas formados por dos o más óxidos, se determina su estabilidad relativa y su secuencia de volatilización. Teniendo esto en cuenta, se han elaborado los diagramas de volatilidad para estos sistemas, a partir de los cuales se deducen las condiciones de equilibrio para las distintas reacciones posibles.
6. Se ha demostrado que la volatilización de especies gaseosas para obtener recubrimientos es más relevante en atmósferas de vacío que a presión atmosférica. Por lo tanto, se han construido los diagramas de volatilidad para los distintos sistemas cerámicos a diferentes presiones absolutas.
7. Mediante el control de las variables del proceso se han obtenido recubrimientos cuya composición varía de forma gradual desde la superficie, compuesta por corindón, hasta la cordierita inalterada. Este gradiente de composición determina la aparición de safirina y espinela como fases intermedias. Estos recubrimientos presentan superficies específicas de hasta $15 \text{ m}^2/\text{g}$, que se reducen a $8 \text{ m}^2/\text{g}$ después de tratamientos a temperaturas elevadas.

8. Se ha diseñado un método novedoso para obtener recubrimientos de corindón densos aplicable a cualquier sistema cerámico compatible con las temperaturas del proceso. Este se basa en utilizar atmósferas reductoras que contengan especies gaseosas de aluminio. Se han estudiado cuales son las mejores condiciones para obtenerlos y se ha propuesto un mecanismo para explicar su formación.
9. El tratamiento térmico de probetas de circón en atmósferas reductoras se traduce en la formación de recubrimientos porosos de circona monoclinica, con espesores de hasta 250 μm . Estos recubrimientos son estables y están bien adheridos al soporte original, no presentando microgrietas en la interfase circona-circón.
10. Se han obtenido recubrimientos de $\text{Zr}(\text{C},\text{N},\text{O})$ de distinta composición sobre probetas de circonato de bario de distintos espesores y composiciones. Se ha determinado por el método de Rietveld que estos compuestos son soluciones sólidas que presentan diferentes valores de su celdilla unidad. Asimismo se ha determinado la conductividad eléctrica para cada una de ellas.
11. Se ha propuesto un mecanismo de reacción para explicar las diferencias de comportamiento entre circón y circonato de bario en atmósferas reductoras. El estudio se ha realizado en base a los diagramas de volatilidad de ambos materiales. Como resultado fundamental se ha identificado la PO_2 local sobre la probeta como la variable que permite controlar la composición de los recubrimientos.

Bibliografía

BIBLIOGRAFIA

1. M. F. M. Zwinkels, S. G. Järås, P. G. Menon, “Catalytic materials for high temperature combustion” *Catal. Rev.-Sci.Eng.*, **35** [3] 319-358 (1993).
2. B. Zhiqin, L. Jieyao., “Cordierite honeycomb ceramic for exhaust purifier application”
3. O. B. Dyson, “Modelling creep properties of coated superalloys in aggressive environments”, *Mat. Sci. Eng. A.*, **645** [11-12] 120-121 (1989).
4. W. S. Watson, E. W. Ross, K. S. O’Hara and T. M. Pollock, U.S. Pat. No. 5 270 123 (1993)
5. H. Lammerman and G. Kienal, “PVD coatings for aircraft turbine blades”, *Adv. Mat. Proc.*, **140** [6] 18-23 (1991).
6. V. K. Sarin, “Structure/property relationship of CVD-TiC coatings”, Proceedings of First International Conference on the Science of Hard Materials, Plenum Press, 1983.
7. ENGINEERED MATERIALS HANDBOOK, “Ceramic and Glasses” (Vol. 4) ASM International (1991).
8. J. B. Watchman and R. A. Haber (Ed.), CERAMIC FILMS AND COATINGS, Noyes Publications, 1993
9. T. A. Taylor, C. G. Bergeron and R. A. Eppler, “Ceramic Coating”, *Metals Handbook*, Vol. 5, 9th Ed., American Society for Metals, 532-547 (1982).
10. R. A. Eppler, ”Glazes and Enamels”, *Glass Science and Technology*, Vol. 1, Academic Press, 301-337 (1983).
11. T. Abraham, “Growth prediction lowered for U.S. advanced ceramics industry”, (2001),
http://www.ceramicindustry.com/CDA/ArticleInformation/features/BNP__Features__Item/0,2710,61633,00.html.
12. T. Abraham, Ed., *High Tech Ceramics News*, **16** [2] 1-2, (2004), BCC, Inc. Publication.
13. K. E. Bean, “Chemical vapour deposition. application in microelectronic processing”, *Thin Solid Films*, **83** 173-86 (1981)

14. H. E. Hinterman, "Tribological and protective coatings by chemical vapour deposition", *Thin Solid Films*, **84** 215-43 (1981)
15. D. P. Stinton, T. M. Besmann and R. A. Lowden, "Advanced ceramics by chemical vapour deposition techniques", *Am Ceram. Soc. Bull.*, **67** [2] 350-55 (1988)
16. K. L. Choy, HANDBOOK OF NANOSTRUCTURED MATERIALS AND NANOTECHNOLOGY: Synthesis and Processing (Vol.1), p. 533, Ed. by H. S. Nalwa, Academic Press, San Diego, (2000)
17. W. A. Bryant, "Review: the fundamentals of chemical vapour deposition", *J. mat. Sci.*, **12**, 1285-1306 (1977)
18. K. L. Choy, "Chemical vapour deposition of coatings", *Progress in materials science*, **48** 57-170 (2003)
19. P. J. Gaczi and G. J. Reynolds, "Identification of reaction products in the low pressure chemical vapor deposition of molybdenum silicide", *J. Electrochem. Soc.*, **136** [9] 2661-2665 (1989)
20. M. J. Bennett, M. R. Houlton and R. W. M. Hawes, "The improvement by a CVD silica coating of the oxidation behaviour of a 20% Cr/25% Ni niobium stabilized stainless steel in carbon dioxide", *Corros. Sci.*, **22** [2] 111-133 (1982)
21. B. Hua and C. Li, "Production and characterization of nanocrystalline SnO₂ films on Al₂O₃ agglomerates by CVD in a fluidized bed", *Mater. Chem. Phys.*, **59** [2] 130-135 (1999)
22. D. L. Smith, B. Wacker, S. E. Ready, C. C. Chen, A. S. Alimonda, "Mechanism Of SiN_xH_y deposition from NH₃-SiH₄ plasma", *J. Electrochem. Soc.*, **137** [2] 614-623 (1990)
23. K.-T. Rie, A. Gebauer and J. Wöhle, "Plasma assisted CVD for low temperature coatings to improve the wear and corrosion resistance", *Surf. Coat. Tech.*, **86-87** [2] 498-506 (1996)
24. J. M. Jasinski, B. S. Meyerson, and T. N. Nguyen, "Excimer laser-induced deposition of silicon nitride thin films", *J. Appl. Phys.*, **61** [1] 431-433 (1987)
25. L. X. Cao, Z. C. Feng, Y. Liang, W. L. Hou, B. C. Zhang, Y. Q. Wang and L. Li, "Laser chemical vapour deposition of TiN and TiC films", *Thin Solid Films*, **257** [1] 7-14 (1995)

26. S. K. Pradhan, P. J. Reucroft and Y. Ko, "Crystallinity of Al₂O₃ films deposited by metalorganic chemical vapour deposition", *Surf. Coat. Tech.*, **176** [3] 382-384 (2004)
27. J.-H. Boo, C. Rohr and W. Ho, "MOCVD of BN and GaN thin films on silicon: new attempt of GaN growth with BN buffer layer", *Journal of Crystal Growth*, **189-190** 439-444 (1998)
28. D. S. Shin, H. S. Choi, Y. T. Kim and I-H. Choi, "SrBi₂Ta₂O₉ thin films grown by MOCVD using a novel double metal alkoxide precursor", *Journal of Crystal Growth*, **209**, [4], 1009-1012 (2000)
29. M. Shimizu, H. Fujisawa, H. Niu and K. Honda, "Growth of ferroelectric PbZr_xTi_{1-x}O₃ thin films by metalorganic chemical Vapour Deposition (MOCVD)", *Journal of Crystal Growth*, **237-239**, [1], 448-454 (2002)
30. M. Ritala and M. Leskelä, "Atomic layer epitaxy- A valuable tool for nanotechnology?", *Nanotechnology*, **10** 19-24 (1999)
31. P. Martensson, M. Juppo, M. Ritala, M. Leskelä and J. O. Carlsson, "Use of atomic layer epitaxy for fabrication of Si/TiN/Cu structures", *J Vac Sci Technol B*, **17** [5] 2122-2128 (1999)
32. K. Kukli, J. Aarik, A. Aidla, H. Simon, M. Ritala and M. Leskelae, "In situ study of atomic layer epitaxy growth of tantalum oxide thin films from Ta(OC₂H₅)₅ and H₂O", *Appl Surf Sci*, **112** 236-242 (1997)
33. A. T. Hunt, W. B. Carter, and J. K. Cochran, Jr. "Combustion chemical vapour deposition: A novel thin film deposition technique", *Appl. Phys. Lett.*, **63** [2] 266-268 (1993)
34. S. Shanmugham, A. Hunt and D. Motley, "Thin films of advanced materials via CCVD", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **81** [5] 36-41 (2002)
35. M. R. Hendrick, J. M. Hampikian and W. B. Carter, "Alumina coatings applied via combustion chemical vapour deposition and their effects on the oxidation of a Ni-Base chromia former", *J. Electrochem. Soc.*, **145** [11] 3986-3994 (1998)
36. J. M. Hampikian and W. B. Carter, "The combustion chemical vapour deposition of high temperature materials", *Mater. Sci. Eng. A*, **267** [1] 7-18 (1999)
37. R. Thielsch, A. Gatto, J. Heber and N. Kaiser, "A comparative study of the UV optical and structural properties of SiO₂, Al₂O₃, and HfO₂ single layers

- deposited by reactive evaporation, ion-assisted deposition and plasma ion-assisted deposition”, *Thin Solid Films*, **410** [1-2] 86-93 (2002)
38. V. G. Babaev, M. B. Guseva, A. Yu. Bregadze, V. V. Khvostov, A. N. Obraztsov and M. A. Timofeyev, “Diamond film formation by laser Evaporation of highly dispersive diamond in a hydrogen plasma environment”, *Diamond and Related Materials*, **4** [10] 1200-1204 (1995)
 39. L. Holland, “The basic principles of sputter deposition” in science and technology of surface coating, Ed. by B. N. Chapman and J. C. Anderson, Academic Press, 1974, 369-385
 40. J. A. Thornton, "Coating deposition by sputtering," in *Deposition Technologies for Films and Coatings*, Ed. by R. F. Bunshah, (Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1982) 170-243
 41. J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K.H. Nam and J.G. Han, “Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends” *Thin Solid Films*, *In Press*, *Corrected Proof*, Available online 15 September 2004
 42. J. K. Hirvonen, “Ion beam assisted thin film deposition”, *Materials Science Reports*, **6** [6] 215-274 (1991)
 43. X. M. He, H. D. Li, C. H. Liu and W. Z. Li, “IBAD processing of surface coatings and nanocrystalline multi-layers”, *J. Mater. Proc. Tech.*, **63** [1-3] 902-907 (1997)
 44. N. Koyama, T. Endoh, H. Fukuda and S. Nomura, “Growth kinetics of ultrathin silicon dioxide films formed by oxidation in a N₂O ambient”, *J. Appl. Phys.*, **79** [3]1464-7 (1996)
 45. A. Arranz and C. Palacio, “Characterization of the surface and interface species formed during the oxidation of aluminium”, *Surf. Sci.* **355** [1-3] 203-213 (1996)
 46. C. H. F. Peden, J. W. Rogers, N. D. Shinn, K. B. Kidd and K. L. Tsang, “Thermally-grown silicon nitride(Si₃N₄) on silicon(100): surface and interfacial composition”, *Phys. Rev. B: Cond. Matt. Mat. Phys.*, **47** [23] 15622-9 (1993)
 47. I. Van Driessche, G. Penneman, E. Bruneel, and S. Hoste, “Nonvacuum-based deposition techniques for superconducting ceramic coatings”, *Pure Appl. Chem.*, **74** [11] 2101–2109 (2002)

48. P. C. Innocenzi, M. Guglielmi, M. Gobbin and P. Colombo, "Coating of metals by the sol-gel dip-coating method", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **10** [6] 431-436 (1992)
49. A. R. Boccaccini and Igor Zhitomirsky, "Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing", *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **6** [3] 251-260 (2002)
50. P. Sarkar and P.S. Nicholson, "Electrophoretic deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and application to ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* **79** 1987-2002 (1996)
51. O. Van der Biest and L.J. Vandeperre, "Electrophoretic deposition of materials", *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29** 327-352 (1999)
52. G.H.A. Therese and P.V. Kamath, "Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides", *Chem. Mater.*, **12** 1195-1204 (2000)
53. C. H. Chen, M. H. J. Emond, E. M. Kelder, B. Meester and J. Schoonman, "Electrostatic sol-spray deposition of nanostructures ceramic thin films", *J. Aerosol Sci.*, **30** [7] 959-67 (1999)
54. J. Wood, "Spin coating high-mobility films: Fabrication and processing", *Materials Today*, **7** [5] 10 (2004)
55. R. Pareek, A. S. Joshi, P. D. Gupta, P. K. Biswas and S. Das, "Sol-gel based anti-reflection coatings on wedged laser rods using a spin coater", *Optics & Laser Technology*, **In Press, Corrected Proof**, Available online 19 July 2004,
56. T. Mukuno, Y. Kato, T. Kawai and S. Hamase, "Method of coating carbon inside cathode ray tube funnels and an apparatus used therefore" US Appl. No. 20010038880 (2001)
57. F. Graziano, "Coil and sheet coating", *Metal Finishing*, **98** [6] 175-76 (2000)
58. ASM committee on Porcelain Enamelling, Porcelain Enamelling, METALS HANDBOOK, (Vol. 5), 9th ed., American Ceramic Society for Metals, (1982), 509-531
59. H. Herman, S. Sampath and R. McCune, "Thermal spray: current status and future trends", *MRS Bull.*, **25** [7] 17-25 (2000)
60. S. Sampath and X. Jiang, "Splat formation and microstructure development during plasma spraying: deposition temperature effects", *Mat. Sci. Eng. A*, **304-306** 144-150 (2001)
61. T. E. Strangman, "Thermal barrier coatings for turbine airfoils", *Thin Solid Films*, **127**, 93-105, (1985)

62. D. J. Wortman, B. A. Nagaraj and E. C. Duderstadt, "Thermal barrier coatings for gas turbine use", *Mat. Sci. and Eng. A*, **121**, 433-440, (1989)
63. J. R. Nicholls, "Advances in coating design for high performance gas turbines", *MRS Bull.*, **28** [9], 659-70 (2003)
64. O. Unal, T. E. Mitchell and A. H. Heuer, "Microstructures of Y₂O₃-stabilized ZrO₂ electron beam-physical vapour deposition coatings on Ni-based superalloys", *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [4] 984-992, (1994)
65. K. Yasuda, S. Suenaga, H. Inagaki, Y. Goto, H. Takeda and K. Wada, "Relationship between microstructure of plasma-sprayed 8YSZ coatings and thermal fatigue life of thermal barrier coatings", *J. Mat. Sci.*, **35** [2] 317-321, (2000)
66. <http://www.epa.gov/epahome/laws.htm>
67. R. L. Garten, R. A. Dalla Betta and J. C. Schlatter in HANDBOOK OF HETEROGENEOUS CATALYSIS, (ed. G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp), Vol. 4, Wiley-VCH, 1668-1677, (1997)
68. C. Agrafiotis, A. Tsetsekou and A. Ekonomakou, "The effect of particle size on the properties of oxide washcoats deposited on ceramic honeycombs", *J. Mat. Sci.*, **18**, 1421-1424, (1999)
69. C. Agrafiotis and A. Tsetsekou, "The effect of processing parameters on the properties of γ -alumina washcoats deposited on ceramic honeycombs", *J. Mat. Sci.*, **35**, 951-960, (2000)
70. C. Agrafiotis, A. Tsetsekou and I. Leon, "Effect of slurry properties on the coating of ceramic honeycombs with yttria-stabilized-zirconia washcoats", *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [5] 1033-38 (2000)
71. B. Beguin, E. Garbowski and M. Primet, "Stabilization of alumina toward thermal sintering by silicon addition", *J. Catal.*, **74** [2] 595-604 (1991)
72. P. Burtin, J.P. Brunelle, M. Pijolat, M. Soustele, "Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports I. kinetic data", *Appl. Catal.* **34**, 239-254, (1987)
73. M. J. Ledoux, S. Hantzer, C. P. Huu, J. Guille and M. Desaneaux, "New synthesis and uses of high-specific-surface SiC as a catalytic support that is chemically inert and has high thermal resistance", *J. Catal.*, **114** [1] 176-185 (1988)

74. G. H. Haertling, "Ferroelectric ceramics: history and technology", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [4] 797-818 (1999)
75. R. W. Vest, "Metallo-Organic decomposition (MOD) processing of ferroelectrics and electrooptic films: A review", *Ferroelectrics*, **102**, 53-68 (1990)
76. O. Auciello, A. I. Kingon, S. B. Krupanidhi, R. Armes, M de Keijser, G. J. Dormans, S. K. Dey, P. V. Alluri, B. A. Tuttle, R. W. Schwartz, R. E. Jones Jr and S. B. Desu, "Electroceramic thin films, Part I: Processing", *MRS Bull.*, **21** [6] 25-58 (1996)
77. K. D. Budd, S. K. Dey and D. A. Payne, "Sol-Gel processing of PbTiO_3 , PbZrO_3 , PZT and PZLT thin films", *Br. Ceram. Proc.*, **36**, 107-21 (1985)
78. H. Altenburg, J. Plewa, G. Plesch and O. Shpotyuk, "Thick films of ceramic, superconducting and electro-ceramic materials", *Pure Appl. Chem.*, **74** [11] 2083-96 (2002)
79. Y. Ma, K. Watanabe, S. Awaji and M. Motokawa, "Surface morphology and growth mechanism of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films by chemical vapour deposition in a magnetic field", *J. Cryst. Growth*, **233** [3] 483-9 (2001)
80. O. Stadel, J. Schmidt, G. Wahl, C. Jimenez, F. Weiss, M. Krellmann, D. Selbmann, N. V. Markov, S. V. Samoylenkov, O. Yu. Gorbenko and A. R. Kaul, "Continuous YBCO deposition onto moved tapes in liquid single source MOCVD systems", *Physica C*, Parte 4, (Proceedings of the International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity High Temperature Superconductors VI) **341**, 2477-78 (2000)
81. Y. Tsabba and S. Reich, "Superconducting Hg-1223 films obtained by a sol-gel process", *Physica C*, **254** [1-2] 21-25 (1995)
82. S. Huang and D. Dew-Hughes, "Comprehensive investigation on microstructural and transport properties of electrophoretically deposited $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ /silver composite tapes with various heat treatment conditions" *Physica C*, **319** [1-2] 104-126 (1999)
83. J. Ramos, R. Ijsselsteijn, R. Stolz, V. Schultze, A. Chwala, H.-G. Meyer, V. Zakosarenko, and H. E. Hoenig, "Key components for the fabrication of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ flip-chip SQUID magnetometers and current sensors", *Supercond. Sci. Technol.*, **11** [9] 887-890 (1998).

84. G. Eisentein and W. Stulz, "High quality antireflection coatings on laser facets by sputtered silicon nitride", *Appl. Opt.*, **23** [1] 161-64 (1984)
85. Y. Katagiri and H. Ukita, "Ion Beam Sputtered (SiO)_x(Si₃N₄)_{1-x} Antireflection Coatings on Laser Facets Produced Using O₂-N₂ Discharges", *Appl. Opt.*, **29** [34] 5074-79 (1990)
86. P. H. Lissberger, A. K. Roy, I. W. Salter and J. A. Shan, "Thermal and Structural Constants of MgF₂ and ZnS for Optical Applications", *J. Modern Opt.*, **33** [7] 925-38 (1986)
87. R-Y. Tsai, M-Y. Hua, C-T. Wei and F. C. Ho, "Characterization of Composite TiO₂-MgF₂ Films Prepared by Reactive Ion Assisted Coevaporation", *Opt. Eng.*, **33** 3411-18 (11994)
88. P. Melinon, P. Keghelian, A. Perez, J. L. Rousset, A. M. Cadrot, A. Malhomme, A. J. Renonprez and F. J. Cadete Santos Aires, "Amorphous SiC Films Prepared by Low-Energy Cluster Beam Deposition", *Phyl. Magaz. A*, **80** [1] 143-54 (2000)
89. V. T. Airoldi, C. F. M. Borges, M. Moisan and D. Guay, "High Optical Transparency and Good Adhesion of Diamond Films Deposited on Fused Silica Windows with a Surface-Wave Sustained Plasma", *Appl. Opt.*, **38** [19] 4400-02 (1997)
90. L-Y. Huang, K. W. Xu, L. Lu, "A Study of the Process and Kinetics of Electrochemical Deposition and the Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Coatings", *J. Mat. Sci. Materials in Medicine*, **11** [11] 667-73 (2000)
91. Y. Yang, K-H. Kim and J. L Ong, "A Review on Calcium Phosphate Coatings Produced Using a Sputtering Process-An Alternative to Plasma Spraying", *Biomat.*, **26** [3] 327-37 (2005)
92. W. Weng and J. L. Baptista, "Sol-Gel Derived Porous Hydroxyapatite Coatings", *J. Mat. Sci. (Materials in Medicine)*, **9** [3] 159-63 (1998)
93. A. A. Campbell, "Bioceramics for Implant Coatings", *Materialstoday*, **6** [11] 26-30 (2003)
94. R. Hauert, "A Review of Modified DLC Coatings for Biological Applications", *Diamond and Related Materials*, **12** 583-89 (2003)
95. N. G. Odrey, L. Tongson, J. V. Biggers, B. E. Knox and I. Ham, "Cutting Performance and Chemical Characterization of TiC-Coated Carbide Cutting Tools", *Thin Solid Films*, **79** [1] 83-90 (1981)

96. C. Pfohl, A. Bulak and K-T. Rie, "Development of Titanium Diboride Coatings Deposited by PACVD", *Surf. Coat. Tech.*, **131** [1-3] 141-146 (2000)
97. J. M. Molarius, A. S. Korhonen, E. Harju and R. Lappalainen, "Comparison of Cutting Performance of Ion-Plated NbN, ZrN, TiN and (Ti, Al)N Coatings" *Surf. Coat. Tech.* **33** 117-132 (1987)
98. U. Schulz, M. Peters,., Fr.-W. Bach, G. Tegeder, "Graded Coatings for Thermal, Wear and Corrosion Barriers", *Mat. Sci. Eng. A*, **362** [1-2] 61-80 (2003)
99. M. L. Cohen, "Calculation of Bulk Moduli of Diamond and Zinc-Blende Solids", *Phys. Rev. B*, **32** 7988-7991 (1985)
100. A. Y. Liu and M. L. Cohen, "Prediction of New Low Compressibility Solids", *Science*, **245** 841-42 (1989)
101. Md. N. Uddin, H. Notomi, T. Kida, M. Yamazato and M. Nagano, "Finding a Promising Precursor for Chemical Vapor Deposition of Carbon Nitride Thin Films", *Thin Solid Films*, **464-465** (Proceedings of the 7th International Symposium on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures), 170-174 (2004)
102. V. Mortet, A. Kromka, R. Kravets, J. Rosa, V. Vorlicek, J. Zemek and M. Vanecek, "Investigation of Diamond Growth at High Pressure by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition", *Diamond and Related Materials*, **13** [4-8] 604-609 (2004)
103. A. Erdemir, C. Bindal, G. R. Fenske, C. Zuiker, A. R. Krauss and D. M. Gruen, "Friction and Wear Properties of Smooth Diamond Films Grown in Fullerene + Argon Plasmas", *Diamond and Related Materials*, **5** [9] 923-31 (1996)
104. T. Abraham, "Unitated States Takes the Lead in Diamond and DLC Films R&D and Markets", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **82** [2] 23-24 (2003)
105. X. Z. Ding, X. T. Zeng and H. Xie, "Cubic Boron Nitride Films Deposited by Unbalanced RF Magnetron Sputtering and Pulsed DC Substrate Bias", *Thin Solid Films*, **429** [1-2] 22-27 (2003)
106. W. J. Zhang and S. Matsumoto, "Investigations of Crystallinity and Residual Stress of Cubic Boron Nitride Films by Raman Spectroscopy", *Phys. Rev. B*, **63** [7] 73201-73204 (2001)

107. Z. F. Zhou, I. Bello, V. Kremnicam, M. K. Fung, K. H. Lai, K. Y. Li, C. S. Lee and S. T. Lee, "Formation of Cubic Boron Nitride Films on Nickel Substrates", *Thin Solid Films*, **368** [2] 292-96 (2000)
108. M. Pal Chowdhury, B. R. Chakraborty and A. K. Pal, "Novel Electrodeposition Route for the Synthesis of Mixed Boron Nitride Films", *Mat. Lett.*, **58** [26] 3362-67 (2004)
109. C. Ronning, H. Feldermann and H. Hofsäss, "Growth, Doping and Applications of Cubic Boron Nitride Thin Films", *Diamond and related materials*, **9** [9-10] 1767-73 (2000)
110. L. Smialek and H. G. Meier, "High Temperature Oxidation", 293-96 in *Superalloys II*, Ed. By C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel, John Wiley & Sons, New York (1988)
111. S. R. Taylor, "Coatings for Corrosion Protection: An Overview" 1259-69 in *ENCYCLOPEDIA OF MATERIALS: Science and Technology (Vol.2)*, Ed. By K. H. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilshner, E. J. Kramer and S. Mahajan, Elsevier, (2001)
112. N. S. Jacobson, "Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [1] 3-28 (1993)
113. E. J. Opila, "Oxidation and Volatilization of Silice Formers in Water Vapour", *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [8] 1238-48 (2003)
114. S. N. Basu, P. Hou and V. K. Sarin, "Formation of Mullite Coatings on Silicon-Based Ceramics by Chemical Vapour Deposition", *Int. J. Refrac. Met. Hard. Mat.*, **16** 343-52 (1998)
115. Q. Zu, X. Qiu and C. Ma, "Oxidation Reistant SiC Coating for Graphite Materials", *Carbon*, **37** 1475-84 (1999)
116. F. J. Buchanan and J. A. Little, "Glass Sealants for Carbon-Carbon Composites", *J. Mat. Sci.*, **28** 2324-30 (1993)
117. R. A. Young, *THE RIETVELD METHOD*, IUCr, Oxford University Press, NY, USA, 1993
118. E. A. Gulbransen, S. A. Jansson; "The High-Temperature Oxidation, Reduction and Volatilization Reactions of Silicon and Silicon Carbide" *Oxid. Met.*, **4** [3] 181 (1972)
119. S. C. Singhal; "Thermodynamics and Kinetics of Oxidation of Hot-Pressed Silicon Nitride" *J. Mater. Sci.*, **11** 500 (1976)

120. C. Wagner; "Passivity During the Oxidation of Silicon at Elevated Temperatures" *J. Appl. Phys.*, **29** 1295- (1958)
121. H. Heuer; V. L. K. Lou. "Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride and Silicon Carbide and their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation". *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [10], 2789-2802, (1990)
122. L. K. Lou; T. E. Mitchell; A. H. Heuer. "Review-Graphical Displays of the thermodynamics of High-Temperature Gas-Solid Reactions and their Application to Oxidation of Metals and Evaporation of Oxides". *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** [2], 49-58, (1985)
123. Ira N. Levine; FISICOQUIMICA Ed. McGraw-Hill (1984)
124. FactSage™ 5.2: Thermochemical Software and Compound and Solution Databases.
125. J. White, "Investigaciones recientes en materiales para altas temperaturas y sus repercusiones en el futuro de los refractarios" *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, **11** [1] 11-31 (1972)
126. J. Zaykoski, I. Talmy, and M. Norr, "Desiliconization of mullite felt"; *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [10] 2419-2427, (1991)
127. R. Colmet and R. Naslain, "Chemical Vapour Deposition of Alumina on Cutting Tool Inserts from $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{-CO}_2$ Mixtures: Influence of the Chemical Vapour Deposition Parameters and the Nature of the Inserts on the Morphology and Wear Resistance of the Coatings", *Wear*, **80** 221-31 (1982).
128. J. A. Aboaf, "Deposition and Properties of Aluminium Oxide Obtained by Pyrolytic Decomposition of an Aluminium Alkoxide", *J. Electrochem. Soc.*, **114** [9] 948-52 (1967).
129. J. A. Aboaf, D. R. Kerr and E. Bassous, "Charge in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Double Layers on Silicon", *J. Electrochem. Soc.*, **120** [8] 1103-1106 (1973).
130. J. E. Carnes and M. T. Duffy, "Self-Healing Breakdown Measurements of Pyrolytic Aluminum Oxide Films on Silicon", *J. Appl. Phys.*, **42** [11] 4350-56 (1971).
131. L. H. Hall, "Method and Device Employing High Resistivity Aluminium Oxide Film", U.S. Pat. No. 3 698 071.
132. T. R. Johannesson and J. N. Lindstrom, "Factors Affecting the Initial Nucleation of Alumina on Cemented-Carbide Substrates in the CVD Process", *J. Vac. Sci. Tech.*, **12** [4] 854-57 (1975).

133. R. Colmet, R. Naslain, P. Hagenmuller and C. Bernard, "Thermodynamic and Experimental Analysis of Chemical Vapor Deposition of Alumina from AlCl_3 - H_2 - CO_2 Gas Phase Mixtures", *J. Electrochem. Soc.*, **129** [6] 1367-72 (1982).
134. M. Kamoshida, I. V. Mitchell and J. W. Wagner, "Influence of Heat Treatment on Aluminum Oxide Films on Silicon", *J. Appl. Phys.*, **43** [4] 1717-24 (1972).
135. R. Funk, H. Schacher, C. Triquet, M. Kornmann and B. Lux, "Coating of Cemented Carbide Cutting Tools with Alumina by Chemical Vapor Deposition", *J. Electrochem. Soc.*, **123** [2] 285-89 (1976).
136. V. J. Silvestri, C. M. Osburn and D. W. Ormond, "Properties of Al_2O_3 Films Deposited from the AlCl_3 , CO_2 and H_2 System", *J. Electrochem. Soc.*, **125** [6] 902-907 (1978).
137. V. Y. Doo and P. J. Tsang, "Morphology, Structure and Properties of Pyrolytic Aluminum Oxide", *J. Electrochem. Soc.*, **116** [3] 118C (1969).
138. D. C. Henderson and K. M. Maloney, "Alumina Coatings for an Electric Lamp", U.S. Pat. No. 3 842 306.
139. S. K. Tung and R. E. Caffrey, "Pyrolytic Deposition and Properties of Aluminum Oxide Films", *J. Electrochem. Soc.*, **114** [11] 275C-276C (1967)
140. H. Tanaka and Y. Yamamoto, "Aluminum Nitride Sintered Body Coated with Alumina", U.S. Pat. No. 4 203 733.
141. F. Fomzi, "Method of Co-Deposit Coating Aluminum Oxide and Titanium Oxide", U.S. Pat. No. 4 112 148.
142. E. Ferrieu and B. Pruniaux, "Preliminary Investigations of Reactively Evaporated Aluminum Oxide Films on Silicon", *J. Electrochem. Soc.*, **116** [7] 1008-13 (1969).
143. H. Birey, "High-Field Transport Properties of Aluminum-Embedded Aluminum Oxide Films", *Appl. Phys. Lett.*, **23** [6] 316-18 (1973).
144. H. Birey, "Thickness Dependence of the Dielectric Constant and Resistance of Al_2O_3 Films", *J. Appl. Phys.*, **48** [12] 5209-12 (1977).
145. D. Hoffman and D. Leibowitz, " Al_2O_3 Films Prepared by Electron-Beam Evaporation of Hot-Pressed Al_2O_3 in Oxygen Ambient", *J. Vac. Sci. Tech.*, **8** [1] 107-11 (1971).
146. J. Vanfleteren and A. Van Calster, "A Comparative Study of Evaporated Al_2O_3 - SiO_2 and SiO_2 - Al_2O_3 Thin Films", *Thin Solid Films*, **139**, 89-94 (1986).

147. M. Le Contellec and F. Morin, "An Investigation of Metal-Insulator-Semiconductor Structures with Al₂O₃ Insulating Layers Obtained by Electron Gun Evaporation", *Thin Solid Films*, **52**, 63-68 (1978).
148. W. M. Gosney and R. S. Muller, "Aluminum Oxide Films Made from Evaporated Sapphire", *Thin Solid Films*, **14**, 255-66 (1972).
149. C. A. T. Salama, "RF Sputtered Aluminum Oxide Films on Silicon", *J. Electrochem. Soc.*, **117** [7] 913-17 (1970)
150. M. B. Bever; p. 4563 in Encyclopedia of Materials Science and Engineering Vol.6. MIT Press, Cambridge, MA, 1986.
151. R. G. Frieser, "Phase Changes in the Thin Reactively Sputtered Alumina Films", *J. Electrochem. Soc.*, **113** [4] 357-60 (1966).
152. J. A. Thornton and J. Chin, "Structure and Heat Treatment Characteristics of Sputter-Deposited Alumina", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56** [5] 504-508 (1977).
153. I. H. Pratt, "Growth and Electrical Characteristics of RF Sputtered Aluminum Oxide", *Thin Solid Films*, **3**, R23-R26 (1969).
154. V. S. Thompson and O. J. Whittemore, "Structural Changes on Reheating Plasma-Sprayed Alumina", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **47** [7] 637-41 (1968).
155. F. D. Rizelli and K. Papadopoulos, "Alumina Coating", U.S. Pat. No. 4 395 432.
156. J. L. Blumenthal, D. F. Carroll and J. R. Ogren, "Plasma Arc Sprayed Modified Alumina High Emittance Coating for Noble Metals", U.S. Pat. No. 3 751 295.
157. J. L. Drummond, M. R. Simon, S. D. Brown and R. J. Blattner, "Degradation of Plasma-Sprayed Alumina on Metal Substrates in Physiological Media", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** [8] 109-110 (1981).
158. C. M. Baldwin and J. D. Mackenzie, "Flame-Sprayed Alumina on Stainless Steel for Possible Prosthetic Application", *J. Biomed. Mater. Res.*, **10**, 445-53 (1976).
159. J. Hoekstra, "Method of Depositing a High Surface Area Alumina Film on a Relatively Low Surface Area Support", U.S. Pat. No. 3 767 453.
160. T. Naramlya, "Cordierite, Alumina, Silica Porous Ceramic Bodies, Coated With an Activated Alumina Layer", U.S. Pat. No. 4 258 099
161. D. G. Pye, "Method of Coating CrO₂ with Alumina", U.S. Pat. No. 3 736 181.

- 162.** B. E. Yoldas, “Alumina Sol Preparation from Alkoxides”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54** [3] 289-90 (1975).
- 163.** H. Lasser, G. Robinson and B. Almaula, “Preparation of Semiporous Wafers of Aluminum Oxide by High Voltage Anodization”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50** [2] 165-69 (1971).
- 164.** D. L. Cocke, C. A. Polansky, D. E. Halverson, S. M. Kormali, C. V. Barros-Leite, O. J. Murphy, E. A. Schweikert and P. Filpus- Luckys, “The Extent of the Phenomenon of Oscillary Anion Incorporation in Alumina Barrier Films”, *J. Electrochem. Soc.*, **132** [12] 3065-66 (1985)
- 165.** J. Antula, “Thickness Study of Thermally Oxidized and Anodized Thin Al₂O₃ Films”, *Thin Solid Films*, **3**, 183-88 (1969).
- 166.** R. A. Gardner and R. C. Buchanan, “High Temperature Loss of Silica from Zircon and Refractory Silicates”, *J. Electrochem. Soc.*, **122** [2], 205-210, (1975)
- 167.** R. F. Davis; I. A. Aksay; J. A. Pask. “Decomposition of Mullite”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** [2], 98-101, (1972)
- 168.** H. Yamane, T. Hirai, “Yttria Stabilized Zirconia Transparent Films Prepared by Chemical Vapor Deposition”, *J. Cryst. Growth* **94** 880–884 (1989)
- 169.** K.W. Chour, J. Chen, R. Xu, “Metal–Organic Vapor Deposition of YSZ Electrolyte Layers for Solid Oxide Fuel Cell Applications”, *Thin Solid Films* **304** 106–112 (1997)
- 170.** Y. Akiyama, T. Sato, N. Imaishi, “Reaction Analysis for ZrO₂ and Y₂O₃ Thin Film Growth by Low-Pressure Metalorganic Chemical Vapour Deposition using β-Diketonate Complexes”, *J. Cryst. Growth* **147** 130–146 (1995)
- 171.** G. Whal, W. Nemetz, M. Giannozzi, S. Rushworth, D. Baxter, N. Archer, F. Cernuschi, N. Boyle, “Chemical Vapor Deposition of TBC: an Alternative Process for Gas Turbine Components”, *Trans. ASME* **123** 520–524 (2001)
- 172.** C. Dubourdieu, S.B. Kang, Y.Q. Li, G. Kulesha, B. Gallois, “Solid Single-Source Metal Organic Chemical Vapor Deposition of Yttria Stabilized Zirconia”, *Thin Solid Films* **339** [1-2] 165–173 (1999)
- 173.** G. Bertrand, R. Mevrel, Zirconia Coatings Realized by Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, *Thin Solid Films* **292** [1-2] 241–246 (1997)

174. B. Préaucht, S. Drawin, “Isothermal and Cycling Properties of Zirconia-Based Thermal Barrier Coatings Deposited by PECVD”, *Surf. Coat. Technol.* **146–147** 94–101 (2001)
175. T. Kimura, T. Goto, “Rapid Synthesis of Yttria-Stabilized Zirconia Films by Laser Chemical Vapor Deposition”, *Mater. Trans.* **44** 421–424 (2003)
176. C. Leyens, U. Schulz, B.A. Pint, I.G. Wright, “Influence of Electron Beam Physical Vapor Deposited Thermal Barrier Coating Microstructure on Thermal Barrier Coating System Performance under Cyclic Oxidation Conditions”, *Surf. Coat. Technol.* **120–121** 68–76 (1999)
177. J. R. Vargas-García and T. Goto, “Thermal Barrier Coatings by Chemical Vapour Deposition”, *Sci. tech. Adv. Mat.*, **4** [4] 397-402 (2003)
178. P. Gao, L. J. Meng, M. P. dos Santos, V. Teixeira and M. Andritschky, “Influence of Sputtering Power and the Substrate–Target Distance on the Properties of ZrO₂ Films Prepared by RF Reactive Sputtering”, *Thin Solid Films*, **377–378** 557-561 (2000)
179. F. Jones, “High-Rate Reactive Sputter Deposition of Zirconium Dioxide”, *J. Vac. Sci. Tech. A*, **6** [6] 3088-97 (1988)
180. V. Teixeira, A. Monteiro, J. Duarte and A. Portinha, “Deposition of Composite and Nanolaminate Ceramic Coatings by Sputtering”, *Vacuum*, **67** 477-483 (2002)
181. Y-C. Jung, T. Sasaki, T. Tomimatsu, K. Matsunaga, T. Yamamoto, Y. Kagawa and Y. Ikuhara, ”Distribution and Structures of Nanopores in YSZ-TBC Deposited by EB-PVD”, *Sci. Tech. Adv. Mat.*, **4** 571–574 (2003)
182. Y. J. Mao, B. Y. Jiang, C. X. Ren, X. H. Liu and S. C. Zou, “Low Energy Ion Beam Assisted Deposition of Biaxially Aligned Yttria Stabilized Zirconia Films on Polycrystalline Ni–Cr Alloy”, *Nuc Instr. Met. in Phys. Res. B*, **135** [1-4] 492-500 (1998)
183. M. Scagliotti, F. Parmigian, G. Samoggia, G. Lanzi, D. Richon, "Structural Properties Of Plasma Sprayed Zirconia-Based Electrolytes", *J. Mat. Sci.*, **23** 3764-3770 (1988)
184. Y. Zhang, J. Gao, D. Peng, M. Guangyao and X. Liu, “Dip-Coating Thin Yttria-Stabilized Zirconia Films for Solid Oxide Fuel Cells Applications”, *Ceram. Int.*, **30** 1049-53 (2004)

- 185.** T. Ishihara, K. Shimose, T. Kudo, H. Nishiguchi, T. Akbay, and Y. Takita, "Preparation of Ytria-Stabilized Zirconia Thin Films on Strontium-Doped LaMnO₃ Cathode Substrates via Electrophoretic Deposition for Solid Oxide Fuel Cells", *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [8] 1921-27 (1996)
- 186.** R. S. Roth, T. Negas and L. P. Cook, PHASE DIAGRAMS FOR CERAMISTS (Vol. V) 307, Ed. The American Ceramic Society, 1983
- 187.** M. Lerch and J. Wrba, "Formation of rock salt-type Zr(N,O,C) phases by carbothermal nitridation of zirconia", *J. Mater. Sci. Lett.*, **15** [15] 378-380 (1996)
- 188.** A. D. Mazzoni, M. S. Conconi and E. F. Aglietti, "Synthesis of Zr-Si-O-N Phases by Carbonitriding Reaction. Characterization of Crystalline Phases Using the Rietveld Method", *Mat. Res.*, **4** [2] 107-111 (2001)
- 189.** A. D. MAzzoni and E. F. Aglietti, "The Formation of ZrX(O-N-C) Phase by the Carbonitriding of Zircon at High Temperatures", *Mat. Chem. Phys.*, **65** 166-72 (2000)
- 190.** S. A. Tamborenea, A. D. Mazzoni and E. F. Aglietti, "Carbonitriding of ZrO₂: Relation Between the Weight Loss and Crystalline Phase Evolution During Reaction", *Mat. Chem Phys.*, **89** [1] 164-169 (2005)
- 191.** A. D. Mazzoni and M. S. Conconi, "Study of Carbonitriding Reactions of Zirconia. Synthesis of Zr(C,N,O) Phases and β-type Zirconium Oxynitrides", *Ceramics international*, **30** 23-29 (2004)
- 192.** R. J. Ackermann, S. P. Garg and E. G. Rauh, "High Temperature Phase Diagram for the System Zirconium-Oxygen", *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** [7-8] 341-45 (1977)
- 193.** X. Zhe, C. A. Dioka and A. Hendry, "Aluminothermic Reduction of Zirconia", *J. Eur. Ceram. Soc.*, In Press (2004)
- 194.** M. Leverkoehne, R. Janssen and N. Claussen, "Phase Development of Zr_xAl_y-Al₂O₃ Composites During Reaction Sintering of Al/ZrO₂/Al₂O₃ Powder Mixtures", *J. Mat. Sci. Lett.*, **21** 179-83 (2002)
- 195.** X. Zhe and A. Hendry, "In Situ Synthesis of Hard and Conductive Ceramic Composites from Al and ZrO₂ Mixtures by Reaction Hot-Pressing", *J. Mat. Sci. Lett.*, **17** 687-89 (1998)
- 196.** S. Kato, K. Ozawa, K. Edamoto and S. Otani, "Photoelectron Spectroscopy Study of the Oxidation of ZrC(100)", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** 5217-22 (2000)

- 197.** H. Kitaoka, K. Ozawa, K. Edamoto and S. Otani, “The Interaction of Water with Oxygen- Modified ZrC(100) Surfaces”, *Solid State Comm.*, **118** 23-26 (2001)
- 198.** T. Poirier, R. Castell and J. Lira-Olivares, “Deposition of Zirconium Monoxide Glomeruli by Laser Ablation”, *Mat. Res. Innovat.*, **2** [2] 97-102 (1998)
- 199.** M. Wautelet, J. P. Dauchot, F. Debal, S. Edart, and M. Hecq, “Influence of the Composition of Gas Mixture on the Stoichiometry of Sputter-Deposited Compound Films: The Case of Zirconium Nitrides”, *J. Mater. Res.*, **11** [4] 825-829 (1996)
- 200.** John C. Haygarth, “Chemical Vapor Deposition and Solar Thermal Energy Conversion”, *Thin Solid Films*, **72** [1] 51-58 (1980)
- 201.** S. Horita, T. Tujikawa, H. Akahori, M. Kobayashi, and T. Hata, “Material Properties of a ZrN_x Film on Silicon Prepared by Ion-Assisted Deposition Method”, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **11** [5] 2452-2457 (1993)

Bibliografía generada

Development of porous corundum layers on cordierite ceramics

P. Rey, A. Souto, C. Santos, F. Guitian*

Instituto de Cerámica de Galicia, Edificio Monte da Condesa S/N, Campus Sur. Universidad de Santiago de Compostela, 15706 Santiago de Compostela, Spain

Abstract

The surface of cordierite ceramics is transformed into porous corundum (α -Al₂O₃) by heating the ceramic at 1350–1450 °C in a controlled reducing atmosphere with a partial CO pressure below 10⁻⁸ atm. The least stable oxides in the cordierite (SiO₂ and MgO) are selectively reduced and volatilized, leaving the most stable Al₂O₃ as a surface layer up to 15 µm thick, with a specific surface area of up to 15 m²/g. The characteristics of this layer and the chemical and thermal stability of corundum make ceramics treated in this way well suited for use as catalyst supports for high-temperature catalysis.

© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Al₂O₃; Cordierite; Films; Functional applications

1. Introduction

Recent developments in the field of ceramics have included a spectacular increase in the use of surface coatings for protection from wear and heat, and for their various electrical and optical properties.^{1,2} One rapidly expanding area in applications requiring high chemical and thermal resistance is ceramic catalyst supports, which are necessary both for catalytic combustion and for catalytic reduction of gas emissions by vehicles or industrial plant.^{3,4} In both cases, the active catalyst (often a noble metal) is borne by a mechanically sturdy support that, in order to maximize the quantity of catalyst exposed to the reactive gas per unit volume, has a large specific surface area that is stable under working conditions.^{3–5} This surface is often itself achieved by coating a bulk support with a layer of a suitable material. Existing industrial processes for coating ceramics include chemical or physical vapor deposition (CVD, PVD) and successive immersion in dilute suspensions of the coating material.^{1,6,7} These processes are laborious and relatively expensive, and although they allow substrates with a variety of compositions and microstructures to be coated, they impose lower limits on the diameter of gas-flow channels running through the support.

Cordierite (2Al₂O₃·2MgO·5SiO₂) is a ceramic material with numerous important industrial applications that make use of its low coefficient of thermal expansion, low dielectric constant and high resistance to thermal shock.^{2,8} In this paper we describe the transformation of the surface layer of a sintered cordierite ceramic into porous corundum (α -Al₂O₃) by heating the ceramic at high temperature in a controlled reducing atmosphere. Under appropriate conditions, SiO₂ and MgO are selectively reduced and volatilized from the ceramic surface, leaving a surface layer of corundum of high specific surface area. This is a one-step process that leaves the dimensions and geometry of the ceramic unaltered.

The conditions required for the above process were inferred from the volatility diagrams of the various chemical species involved, which were likewise used to interpret experimental results. Volatility diagrams are isothermal plots of solid-gas equilibrium thermochemical data; they show the partial pressures of two gaseous species in equilibrium with the condensed phases in a system.^{9–11}

2. Experimental procedure

Al₂O₃ (mean particle size 5 µm, purity 99.6%; from Alcoa, San Ciprian, Lugo, Spain), MgO (mean particle size 8 µm, purity 97%; from Merck) and SiO₂ (mean particle size 3 µm, purity 99%; from Sigma), in proportions corresponding to the stoichiometry of cordierite, were mixed in water with Y-TZP balls for 6 h. The

* Corresponding author. Tel.: +34-81-594-488; fax: +34-81-564-242.

E-mail address: cekiko@usc.es (F. Guitian).

mean particle size of the resulting mixture, determined by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JSM-6400 apparatus, was smaller than 3 μm . This mixture was compressed to form discs 20 mm in diameter and 5 mm thick, which were then heated in air for 4 h at 1450 $^{\circ}\text{C}$. Analysis of the calcinated discs was by x-ray diffraction (XRD) using a Siemens D5000 apparatus, operating with Cu $K\alpha$ radiation at 25 kV and 35 mA, with a scan rate of $2^{\circ}/\text{min}$. XRD analysis showed that the only crystalline phase was cordierite. The specific surface area, as determined by the BET nitrogen adsorption method in a Micromeritics Gemini 2360 apparatus, was less than $0.01\text{m}^2/\text{g}$.

The cordierite discs prepared as described above were placed in corundum crucibles and loaded into a Pyrox HI-16L/17 graphite-lined furnace equipped with W5%Re/W26%Re thermocouples and a vacuum pump. Once loaded, the furnace was closed, and the pressure inside was pumped down to 10^{-4} atm. It was then filled to atmospheric pressure with nitrogen (N50 from Air Liquide; $P_{\text{O}_2} < 2 \times 10^{-6}$ atm, $P_{\text{CO}} < 0.5 \times 10^{-6}$ atm, $P_{\text{H}_2\text{O}} < 1 \times 10^{-6}$ atm) before being pumped down to 10^{-4} atm again. At this point, with a $P_{\text{O}_2} < 2 \times 10^{-9}$ atm, heating was begun. Temperature was maintained constant between 1350 and 1450 $^{\circ}\text{C}$, usually for ≤ 5 h. The vacuum pump was operated throughout to ensure a constant total furnace pressure of about 10^{-4} atm. Assuming a complete reaction between residual O_2 and the graphite furnace lining at the working temperatures, the value of P_{CO} when surface transformation of the cordierite discs began would have been about 4×10^{-9} atm.

3. Results and discussion

XRD analysis of the surfaces of discs treated for 1 h at 1450 $^{\circ}\text{C}$ shows the appearance of considerable quantities of corundum, along with spinel ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$) and sapphirine ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) (Fig. 1A). The degradation of cordierite subsequently slows down (Fig. 1B,C), the composition attained after about 5 h being practically unchanged by heating for longer periods (results not shown). The alteration of cordierite and the formation of corundum are significantly greater after 5 h treatment at 1450 $^{\circ}\text{C}$ than after 5 h treatment at 1350 $^{\circ}\text{C}$ (Fig. 2). SEM images of the surfaces of treated discs, together with the results of surface analysis by energy-dispersive spectrometry (EDS) using a Link Analytical eXL system with the SEM, show these surfaces to consist of small corundum particles sintered together at their points of contact to form a highly porous layer (Fig. 3). SEM-EDS images of cross sections and fracture surfaces of discs treated for various times at various temperatures in the range 1350 $^{\circ}\text{C}$ –1450 $^{\circ}\text{C}$ showed all to have acquired similar corundum layers (Fig. 4).

These layers reach a maximum thickness of $\sim 15\mu\text{m}$ after 5 h at 1450 $^{\circ}\text{C}$. Examination of these sections at greater magnification, and their analysis at various depths, showed that the spinel illustrated in Fig. 1 lay immediately below the corundum layer, and that the sapphirine lay between the spinel and the unaltered cordierite. For the specific surface area of the corundum layer of discs treated at 1450 $^{\circ}\text{C}$, values of up to $15\text{m}^2/\text{g}$ were estimated using BET/ N_2 measurements of the total post-treatment specific surface area of the disc, together with SEM measurements of the thickness of the layer.

These results may be explained by starting from the relative stabilities of the oxides into which cordierite decomposes under high-temperature reducing conditions. Since both relevant reactions [$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$ and $\text{MgO} \rightarrow \text{Mg}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$] produce oxygen, the reaction for which the partial pressure of oxygen at equilibrium is greatest, which the volatility diagrams show to be the reduction of SiO_2 , suppresses the others. Thus the overall reaction that initially occurs in the cordierite discs under the working conditions is:

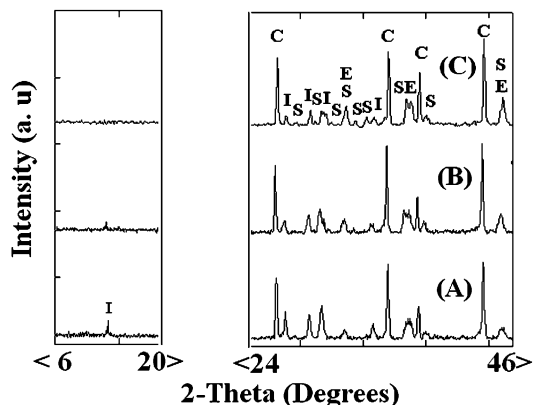


Fig. 1. Diffractograms of the surfaces of cordierite discs after treatment in a reducing atmosphere for 1 h (A), 2 h (B) or 5 h (C) at 1450 $^{\circ}\text{C}$. Peak identification labels: I, cordierite; S, sapphirine; E, spinel; C, corundum.

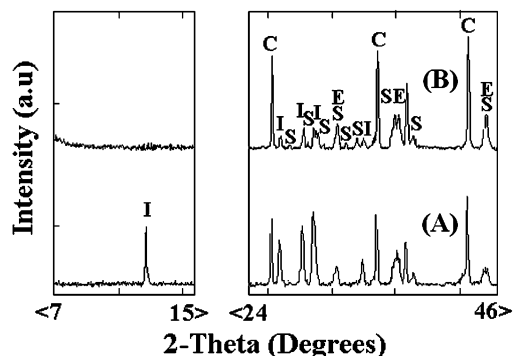


Fig. 2. Diffractograms of the surfaces of cordierite discs after treatment in a reducing atmosphere for 5 h at 1350 $^{\circ}\text{C}$ (A) or 1450 $^{\circ}\text{C}$ (B). Peak identification labels: I, cordierite; S, sapphirine; E, spinel; C, corundum.

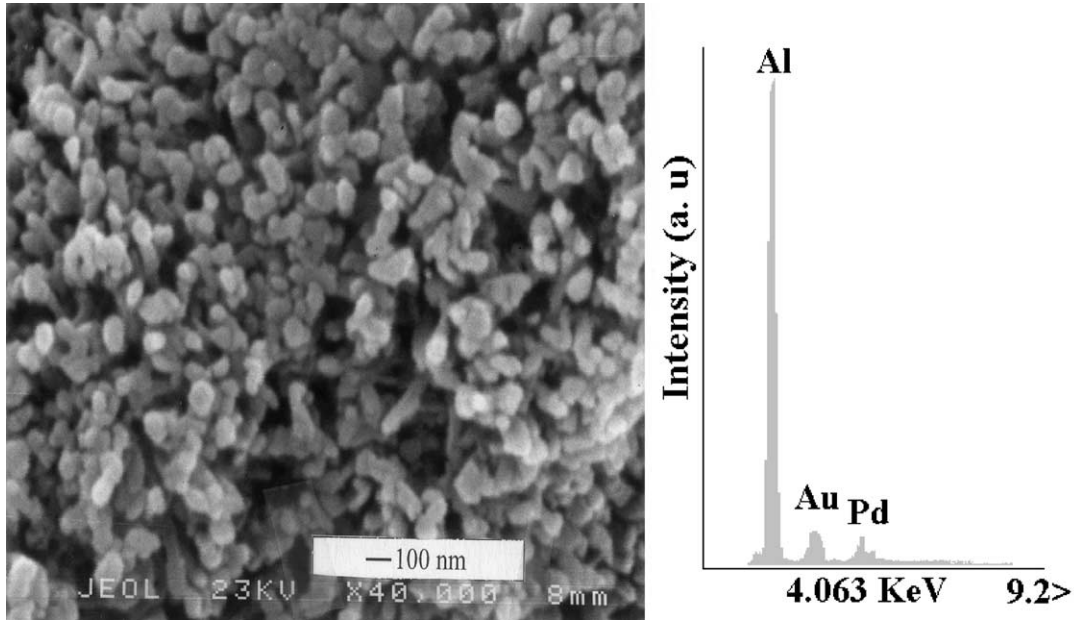


Fig. 3. SEM photomicrograph of the surface of a cordierite disc after 5 h at 1450 °C in a reducing atmosphere, and the results of its analysis by EDS.

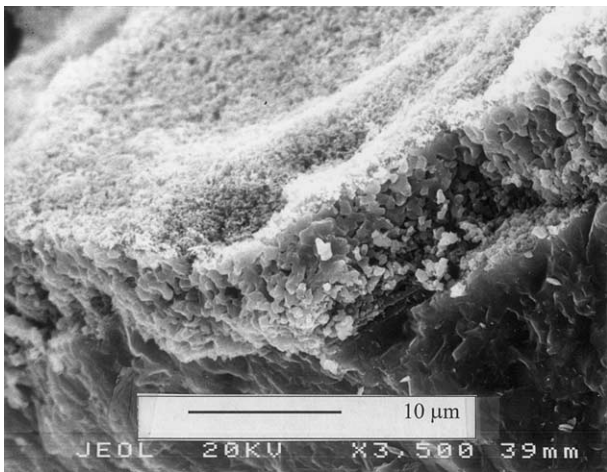
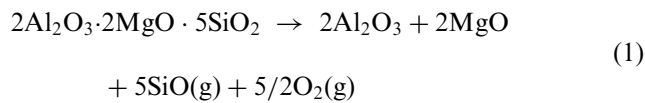


Fig. 4. SEM photomicrograph of the fracture surface of a cordierite disc treated for 1 h at 1450 °C in a reducing atmosphere, showing the corundum layer acquired during treatment.



Assuming ideal behavior, the partial pressures of the gaseous products of this reaction at equilibrium at 1450 °C are 7.8×10^{-8} atm for P_{SiO} and 3.9×10^{-8} atm for P_{O_2} ($K_{p1450^\circ\text{C}} = 8.705 \times 10^{-55}$). The observed formation of sapphirine, $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ shows that the Eq. (1) reaction actually occurs in two steps: the initial formation of this phase followed by further loss of silica to leave the final non-gaseous products of Eq. (1). As these products do not decompose at the P_{O_2}

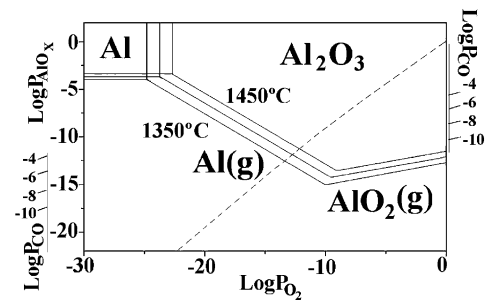


Fig. 5. Volatility diagram for Al–Al₂O₃ system.

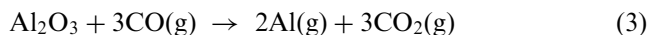
values generated locally by the reaction of Eq. (1), the high working temperature leads to their interacting to form spinel, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$.

Degradation of spinel



for which $P_{\text{Mg}} = 2.55 \times 10^{-9}$ atm and $P_{\text{O}_2} = 5.1 \times 10^{-9}$ atm at equilibrium at 1450 °C ($K_{p1450^\circ\text{C}} = 2.577 \times 10^{-13}$), takes place only when the advance of the reaction front into the cordierite disc eventually results in the P_{O_2} gradient set up between the front and the surface of the disc being such that P_{O_2} falls below the above figure at the outer surface of the spinel. When this occurs, the spinel in this zone is transformed into small particles of alumina that crystallize as corundum at the working temperature used.

According to the volatility diagram of Fig. 5, the corundum layer is itself theoretically involved in a reaction with the carbon monoxide present in the atmosphere of the furnace:



However, at 1450 °C, with a P_{CO} of 4×10^{-9} atm, the equilibrium partial pressures of aluminium and carbon dioxide are 2.8×10^{-11} and 1.9×10^{-11} atm, respectively ($K_p = 1.928 \times 10^{-29}$), which means that the reaction of Eq. (3) is in fact negligible.

The observed virtual stopping of the above reactions after 5 h (at 1450 °C) is attributable to the generated corundum layer being by that time so thick that it hinders the withdrawal of gaseous products from the reaction fronts, so that the build-up of these products quenches the corresponding reactions. The observed increase in the thickness of the corundum layer as processing temperature rises is attributable to the increased temperature increasing the equilibrium partial pressures of the gaseous reaction products.

4. Conclusions

Heating cordierite to high temperatures in controlled reducing atmospheres results in the transformation of its surface into a layer of corundum that is separated from the underlying cordierite by thinner layers of sapphirine and spinel. Studying the volatility diagrams for the various species involved in this process suggests that the process consists of sequential reduction and vaporization of the less stable components of cordierite (SiO_2 and MgO , in this order). The Al_2O_3 component was left as a layer of corundum particles that, under the conditions used in our experiments, attained a thickness of up to 15 μm and a specific surface area of up to 15 m^2/g .

References

1. Geiger, G., Ceramic Coatings. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1992, **71**, 1470–1481.
2. Schneider, S. J., Davis, J. R., Davidson, G. M., Lampman, S. R., Woods, M. S., Zorc, T. B., Uhl, R. C., Lampman, H. F. and Wheaton, N. D., *Engineered Materials Handbook, Vol. 4. Ceramics and Glasses.*, ASM International, USA, 1991.
3. Garten, R. L., Dalla Betta, R. A. and Schlatter, J. C., Handbook of heterogeneous catalysis, Vol. 4. In *Weirtkamp*, ed. G. Ertl and H. Knözinger. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1997, pp. 1668–1677.
4. Punabiki, M., Yamada, T. and Kuyano, K., Advances in auto-exhaust catalysts. In *Catalyst Materials for High Temperature Processes (Ceramic Transactions, Vol. 73)*, ed. K. S. Ramesh, M. Misono and P. L. Gai. The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1997, pp. 1–14.
5. Marcus, F., Zwinkels, M., Järås, S. G. and Menon, P. G., Catalytic materials for high-temperature combustion. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1993, **35**, 319–358.
6. Agrafiotis, C. and Tsetsekou, A., The effect of processing parameters on the properties of γ -alumina washcoats on ceramic honeycombs. *J. Mat. Sci.*, 2000, **35**, 951–960.
7. Agrafiotis, C., Tsetsekou, A. and Leon, I., Effect of slurry rheological properties on the coating of ceramic honeycombs with yttria-stabilized-zirconia washcoats. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**, 1033–1038.
8. De Aza, S. and Espinosa de los Monteros, J., Materiales cerámicos de cordierita. *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, 1967, **6**, 731–744.
9. Lou, V. L. K., Mitchell, T. E. and Heuer, A. H., Review-graphical displays of the thermodynamics of high-temperature gas–solid reactions and their application to oxidation of metals and evaporation of oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, **68**, 49–58.
10. Heuer, A. H. and Lou, V. L. K., Volatility diagrams for silica, silicon nitride and silicon carbide and their application to high-temperature decomposition and oxidation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73**, 2785–3128.
11. Souto, A. and Guitian, F., Novel method for obtaining corundum layers of high surface area on ceramic supports for high-temperature catalysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85**, 1823–1826.

El artículo que lleva por título:

**REDUCCION SUPERFICIAL DE CIRCON EN ATMOSFERAS DE
BAJA P_{O_2} A ALTAS TEMPERATURAS**

Ha sido revisado y aceptado para su publicación en el Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

**REDUCCION SUPERFICIAL DE CIRCON EN ATMOSFERAS DE
BAJA PO_2 A ALTAS TEMPERATURAS**

P. Rey, A. Souto, J. Franco, F. Guitian

Instituto de Cerámica de Galicia.

Edificio Monte da Condesa S/N, Universidad de Santiago de Compostela.

15782 Santiago de Compostela. Spain.

RESUMEN

Se ha estudiado el comportamiento del circón en atmósferas de baja P_{O_2} a distintas temperaturas y presiones absolutas. Los tratamientos se han realizado en un horno de grafito a presión atmosférica y en vacío (1×10^{-3} atm), a temperaturas entre 1300-1500°C, durante tiempos de hasta 5 horas. Tanto el diseño de los experimentos como la interpretación de los resultados se realizaron a partir del diagrama de volatilidad del circón, construido como parte de este trabajo. Los resultados obtenidos demuestran que en estas condiciones el circón es inestable y se reduce, perdiendo su sílice como $SiO(g)$ y dando lugar a la formación de un recubrimiento superficial poroso de circona monoclinica, de espesor variable en función de la temperatura, tiempo y presión absoluta del tratamiento, y superficie específica comprendida entre 4 y $5 m^2/g$. Por su microestructura y propiedades, este tipo de materiales pueden tener aplicaciones como soporte de catalizadores para combustión catalítica o en células de combustible.

Palabras clave: Diagramas de volatilidad, circón, recubrimientos, reducción superficial, condiciones de equilibrio.

I. INTRODUCCIÓN

El circón (ZrSiO_4) es una cerámica caracterizada por un alto punto de fusión, una buena resistencia al choque térmico, y una elevada resistencia en ambientes químicamente corrosivos. Estas propiedades explican el uso frecuente de este material como refractario en distintos procesos industriales^[1], y por la tanto justifican el estudio de su estabilidad y su comportamiento^[2,3].

Numerosas investigaciones evidencian la pérdida de la sílice de un elevado número de cerámicas cuando son expuestas a atmósferas reductoras a altas temperaturas^[4-8]. Esta pérdida de sílice puede producirse por descomposición directa en forma de $\text{SiO}(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$, o por reacción con gases reductores (CO , H_2 , etc.), generando en este caso $\text{SiO}(\text{g})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, etc. La reacción concreta que se produce depende de la composición de la cerámica y de las condiciones específicas del tratamiento (temperatura, presión absoluta y composición de la atmósfera), y puede ser determinada, junto con sus condiciones de equilibrio, a partir de los correspondientes diagramas de volatilidad. Los diagramas de volatilidad son representaciones gráficas que proporcionan información sobre las presiones parciales de las especies gaseosas en equilibrio con las distintas fases condensadas de un sistema a cada temperatura^[9,10].

En este trabajo se investiga la estabilidad de probetas de circón en atmósferas reductoras de baja presión parcial de $\text{O}_2(\text{g})$ (P_{O_2}) a altas temperaturas. En estas condiciones se produce la volatilización selectiva del SiO_2 presente en el circón, formándose recubrimientos porosos de ZrO_2 en las superficies expuestas a la atmósfera reductora. Los espesores de estos recubrimientos alcanzan valores superiores a las $200\mu\text{m}$. El estudio del proceso, la optimización de las distintas variables implicadas, y la interpretación de los resultados se realizan a partir del diagrama de volatilidad del circón, elaborado como parte de este trabajo.

El resultado final de este estudio es un procedimiento de obtención de recubrimientos superficiales de circona sobre cerámicas de circonio alternativo a los actualmente en uso, como la deposición química de vapor (CVD)^[11], pulverización por plasma^[12], o técnicas por vía húmeda por impregnación con barbotinas o procesos Sol-Gel^[13]. Este nuevo método es extensible a cualquier cerámica constituida por circona y otros óxidos de menor estabilidad que ésta en condiciones reductoras a altas temperaturas. Los recubrimientos desarrollados por este método están constituidos por partículas de circona monoclinica de pequeño tamaño unidas entre sí, tienen altas superficies específicas, y se encuentran firmemente adheridos al material original.

II. EXPERIMENTAL

La materia prima empleada en este trabajo fue circón M-5 (Micromed, S. A. Spain. Tamaño medio de partícula: $1.8\mu\text{m}$ (Sedigraph Micromeritics 5100). Análisis químico (wt%), determinado en un Varian Liberty 200 ICP-OES spectrometer, SiO_2 : 33.5, ZrO_2 : 61.5, HfO_2 : 2, Al_2O_3 : <1, TiO_2 : <0.3, Fe_2O_3 : <0.15). Las probetas de circón se obtuvieron por prensado uniaxial del polvo de circón en forma de cilindros de 10mm de diámetro y 20 mm de longitud y posterior calcinación a 1600°C durante 4 horas. La superficie específica de estas probetas, determinada por el método BET de adsorción de N_2 (Micromeritics ASAP 2000) es $<0.01\text{m}^2/\text{g}$. La superficie específica de los recubrimientos de circona obtenidos fue calculada a partir de la superficie específica total medida después del tratamiento en atmósfera reductora (determinada por BET al igual que la superficie inicial) y el volumen del recubrimiento, el cual es estimado a partir de medidas realizadas por SEM de su espesor.

Se ha estudiado el comportamiento del circón y los recubrimientos resultantes de calcinaciones en vacío (presión absoluta $\sim 10^{-3}$ atm) y a presión atmosférica (Ar). Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno Pyrox HI-16L/17, equipado con paredes y resistencias de grafito y termopares de W5%Re-W26%Re. El horno dispone igualmente de un sistema de control de gases, que incluye una bomba de vacío y un registrador de presión interna tipo Pirani. Las probetas de circón se introdujeron en el horno, apoyadas sobre bandejas de grafito. Después de cargadas las probetas y cerrado el horno se conectó la bomba de vacío hasta alcanzar una presión interna de 1×10^{-3} atm, instante en que se llenó el horno con Argón (Air Liquide Ar 1; $\text{PO}_2 < 2 \times 10^{-6}$ atm). A continuación se conectó nuevamente la bomba de vacío. En los tratamientos en vacío, el calentamiento se inició una vez que la presión interna hubo alcanzado nuevamente un

valor de 1×10^{-3} atm. La bomba de vacío se mantuvo en funcionamiento continuo durante todo el ciclo térmico. En este caso, la P_{O_2} residual en el interior del horno después de esta secuencia de purgado puede estimarse en aproximadamente 10^{-7} atm. En los tratamientos a presión atmosférica, después de este segundo ciclo de vacío se llenó el horno con Argón, iniciándose a continuación el calentamiento. En estas condiciones la P_{O_2} al comienzo de la calcinación es de aproximadamente 10^{-6} atm. En ambos casos, el O_2 residual reacciona con los componentes de grafito del horno a medida que sube la temperatura en el interior de éste, generándose una atmósfera prácticamente libre de O_2 a altas temperaturas. La velocidad de subida y bajada de temperatura fue de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, y las temperaturas de tratamiento oscilaron entre 1300°C y 1500°C , durante tiempos generalmente comprendidos entre 1 y 5 horas.

Los resultados de los distintos tratamientos térmicos se evaluaron midiendo la diferencia entre el peso de las muestras antes y después de los mismos. La balanza utilizada es analítica (METTLER AE 200, con un peso máximo de 205 g y un error de 1 mg). La evolución de las fases cristalinas se siguió por Difracción de Rayos X (DRX, modelo Siemens D5000, operando con la radiación $K\alpha$ del Cu a 25 kV y 35 mA, con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$). Las microestructuras de la superficie de fractura y exterior se estudiaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, Modelo Jeol JSM-6400). Para poder observarlas al microscopio se metalizan con un blanco de Au/Pd (60/40) (Emitech K550 Sputter Coater y las condiciones de deposición fueron 35 mA, 2 min de deposición y $1 \cdot 10^{-1}$ mbar). Los análisis químicos elementales de las distintas zonas se determinaron por Análisis de Dispersión de Energías (EDX).

Para la construcción del diagrama de volatilidad del circón se utilizan las reacciones que aparecen en la tabla 1. Estas tienen en cuenta que de los dos óxidos que forman parte del circón, el SiO_2 es el menos estable y es, por lo tanto, el que se va a

volatilizar. Así, la reacción (1), representada por una línea vertical, divide el diagrama en dos zonas de estabilidad, la de circona, a la izquierda y la del circón, a la derecha. La línea de puntos se conoce como línea isomolar y tiene en cuenta el balance de masas para la reacción de volatilización del circón. Las escalas de CO laterales tienen en cuenta el criterio de balance de masas para la reacción del circón con este gas. La forma de representar gráficamente el diagrama de volatilidad así como la interpretación del mismo es similar a la descrita en la bibliografía por Lou et al. [9,10] para óxidos simples. En la Figura 1 se muestran los diagramas de volatilidad del circón para tratamientos a presión atmosférica (Figura 1-A) y en vacío (Figura 1-B).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se muestran las pérdidas de peso de probetas después de tratamientos de 1, 2, y 5 horas a 1500°C, en vacío y a presión atmosférica. Como puede verse, las pérdidas de peso asociadas a tratamientos a presión atmosférica son más bajas que sus equivalentes en vacío. En las calcinaciones a presión atmosférica la velocidad de pérdida de peso es máxima en las dos primeras horas de tratamiento, mientras que en los tratamientos en vacío dicha velocidad se mantiene prácticamente constante durante toda la calcinación. Por otro lado, tratamientos realizados durante tiempos constantes a distintas temperaturas demuestran que la descomposición de las probetas comienza a ser importante aproximadamente a 1300°C, y que la intensidad del ataque aumenta con la temperatura (Figura 3).

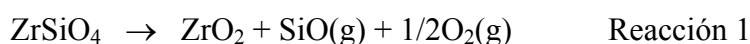
En la Figura 4 se muestran las microestructuras de las superficies de fractura de probetas tratadas durante 5 horas a las temperaturas de 1300°C, 1400°C y 1500°C, en vacío. Como puede verse, la superficie de las probetas resulta fuertemente degradada, siendo mayor la profundidad del ataque cuanto más alta sea la temperatura de calcinación. La observación de los recubrimientos formados después de tratamientos de 1 y 2 horas a 1500°C en vacío (Figura 5) muestra que el espesor aumenta de forma prácticamente lineal con el tiempo. Las diferencias entre los resultados de tratamientos a vacío y a presión atmosférica aparecen claramente reflejadas en la Figura 6, en la que se muestra la microestructura del recubrimiento formado después de un ataque de 5 horas a 1500°C en Ar. Tal y como puede apreciarse, este recubrimiento es mucho más estrecho que su equivalente en vacío (Figura 4).

La observación por SEM de las superficies externas de las probetas muestra en todos los casos una microestructura constituida por partículas con un tamaño aproximado de 1µm parcialmente unidas entre sí. El microanálisis de estas partículas

por EDX demuestra que están constituidas por circona (ZrO_2), no detectándose en ningún caso la presencia de restos de SiO_2 (Figura 7). El estudio de estas superficies por DRX indica que esta circona ha cristalizado en su forma monoclinica (Figura 8). La superficie específica promedio calculada de estas capas superficiales de circona alcanza valores generalmente comprendidos entre 4 y $5m^2/g$.

Los resultados experimentales expuestos anteriormente son la consecuencia de un mecanismo de reacción basado en la inestabilidad del circón a altas temperaturas en atmósferas reductoras.

De acuerdo con la figura 1, el tratamiento del circón a altas temperaturas en ambientes de baja P_{O_2} provoca su descomposición, perdiendo su sílice en forma de $SiO(g)$. En los experimentos realizados en este trabajo, de los distintos mecanismos de reacción posibles para esta degradación, la reacción que se produce es la siguiente:



Las presiones parciales de equilibrio para esta reacción se leen en el diagrama de volatilidad en los puntos de corte entre la línea isomolar y las líneas de máximas presiones de equilibrio a cada temperatura. De acuerdo con esto, en los tratamientos de circón bajo una presión absoluta de 1×10^{-3} atm, las presiones parciales de $SiO(g)$ (P_{SiO}) de equilibrio para la reacción 1 a las temperaturas de $1300^\circ C$, $1400^\circ C$, y $1500^\circ C$ son, respectivamente, 2.5×10^{-6} atm, 3.2×10^{-5} atm y 3.2×10^{-4} atm. A la vista de estos resultados, la degradación del circón es más intensa cuanto más alta sea la temperatura del ataque, lo que se traduce en unas mayores pérdidas de peso y en un mayor volumen de material degradado.

Según la Figura 1, las líneas de máximas presiones parciales de equilibrio aparecen más altas en el diagrama de volatilidad cuanto menor sea la presión absoluta a la que se realiza el tratamiento. De acuerdo con esto, las presiones parciales de $SiO(g)$

en descomposiciones a presión atmosférica son más bajas que las registradas en tratamientos equivalentes en vacío, lo que justifica que las pérdidas de peso asociadas a éstos últimos son muy superiores. A modo de ejemplo, en Argón a 1 atm de presión absoluta y 1500°C, la P_{SiO} de equilibrio para la descomposición del circón es 1.3×10^{-6} atm, aproximadamente dos órdenes de magnitud más baja que la equivalente en un vacío de 10^{-3} atm.

Las diferencias en la evolución de las pérdidas de peso con el tiempo para tratamientos efectuados a 1 atm y 1×10^{-3} atm de presión absoluta (Figura 2), son una consecuencia directa de las condiciones de los tratamientos. En Argón a presión atmosférica, la reacción 1 genera una atmósfera local sobre la probeta en la que las presiones parciales de $\text{SiO}(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$ se ajustan a sus valores de equilibrio para cada temperatura. En este caso, el arrastre y eliminación de los productos de reacción se produce por difusión hacia la cámara del horno, lo que resulta un proceso relativamente lento. Por consiguiente, las altas presiones locales de $\text{SiO}(\text{g})$ y $\text{O}_2(\text{g})$ provocan que la reacción 1 sea muy lenta. Este efecto se hace especialmente importante a medida que transcurre el tiempo, pues el ensanchamiento de la capa superficial de circona dificulta aún más la circulación de gases, y la reacción prácticamente se detiene.

A diferencia de lo anteriormente descrito, la formación de atmósferas locales de equilibrio sobre la probeta en los tratamientos en vacío es imposible debido a la succión de la bomba de vacío, y las pérdidas de peso se mantienen prácticamente constantes durante el tiempo que dure el ataque. En este caso, el crecimiento de la capa superficial porosa de circona por encima del frente de reducción del circón no tiene repercusiones apreciables sobre la cinética de dicha reacción.

Tal y como sucede con el circón, el recubrimiento de circona está expuesto directamente a la atmósfera reductora del horno y debe reaccionar igualmente con ella.

El estudio de esta reacción en el diagrama de volatilidad del sistema Zr-ZrO₂ demuestra que la descomposición de la circona en forma de ZrO(g) y O₂(g) se produce a unas presiones parciales de equilibrio muy bajas, por lo que esta reacción es despreciable a efectos prácticos. A modo de ejemplo, a 1500°C y bajo una presión absoluta de 1x10⁻³ atm, las presiones parciales de los productos de la descomposición de la circona son P_{ZrO}= 1.2x10⁻¹¹ atm y P_{O₂}= 6.3x10⁻¹⁰ atm. En tratamientos bajo una presión absoluta de 1 atm estas presiones parciales de equilibrio son aún menores.

IV. CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un método de obtención de recubrimientos de circona sobre cerámicas de circón mediante tratamientos térmicos a altas temperaturas en atmósferas controladas de baja P_{O_2} . El procedimiento se basa en las diferencias de estabilidad existentes entre el circón y la circona en estas condiciones. Como resultado de estos tratamientos se produce la degradación superficial del circón, que pierde su sílice como $SiO(g)$ y $O_2(g)$. La circona generada en esta reacción permanece inalterada y forma un recubrimiento superficial de aspecto muy poroso, constituido por partículas de pequeño tamaño unidas entre sí. Estos recubrimientos de circona son muy estables, se encuentran firmemente adheridos a la cerámica de partida, y poseen superficies específicas de hasta $5m^2/g$.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- G. Lewis. "Applications for Traditional Ceramics", pp.893-909 en *Engineered Materials Handbook Vol. 4, Ceramics and Glasses*. Ed. Samuel J. Schneider. ASM International, Metals Park, OH, 1991.
- 2.- J. M. Ayala, J. P. Sancho, M. P. García, M. A. Llavona y L. F. Verdeja. "Caracterización de los óxidos de circonio obtenidos por disociación básica del silicato de circonio". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.* **30** [1] 11-16 (1991)
- 3.- R. A. Gardner and R. C. Buchanan. "High Temperature Loss of Silica from Zircon and Refractory Silicates". *J. Electrochem. Soc.* **122** [2] 205-210 (1975).
- 4.- R. Stevens. *An Introduction to Zirconia*, pp. 40-41 (2nd Ed.), Magnesium Elektron Ltd., Twickenham, UK, 2000.
- 5.- N. S. Jacobson. "Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments". *J. Am. Ceram. Soc.* **76** [1] 3-28 (1993).
- 6.- A. Souto, F. Guitián. "Novel Method for Obtaining Corundum Layers of High Surface Area on Ceramic Supports for High-Temperature Catalysis". *J. Am. Ceram. Soc.* **85** [7] 1823-26 (2002).
- 7.- J. Zaykoski, I. Talmy, M. Norr. "Desiliconization of mullite felt". *J. Am. Ceram. Soc.* **74** [10] 2419-2427 (1991).
- 8.- P. Rey, A. Souto, F. Guitián. "Development of porous Corundum Layers on Cordierite Ceramics". *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** 2983-2986 (2003).
- 9.- V. L. K. Lou, T. E. Mitchell, A. H. Heuer. "Review-Graphical Displays of the thermodynamics of high temperature gas-solid reactions and their application to oxidation of metals and evaporation of oxides". *J. Am. Ceram. Soc.* **68** [2] 49-58 (1985).

- 10.- A. H. Heuer, V. L. K. Lou. "Volatility diagrams for silica, silicon nitride and silicon carbide and their application to high temperature decomposition and oxidation". *J. Am. Ceram. Soc.* 73 [10] 2785-3128 (1990).
- 11.- D. P. Stinton, T. M. Besmann, R. A. Lowden, B. W. Sheldon. "Vapor Deposition"; pp. 215-22 en *Engineered Materials Handbook Vol. 4, Ceramics and Glasses*. Ed. Samuel J. Schneider. ASM International, Metals Park, OH, 1991.
- 12.- C. H. Ding. "Nanostructured zirconia coating prepared by atmospheric plasma spraying". *Surface and Coatings Technology*, **150** [1] 31-36 (2002).
- 13.- G. Geiger. "Ceramic Coatings". *Am. Ceram. Soc. Bull.* **71** [10] 1470-1481 (1992).

PIES DE FIGURA

Tabla 1. Reacciones químicas necesarias para la construcción del diagrama de volatilidad del circón.

Figura 1. Diagrama de volatilidad del circón a 1300°C, 1400°C y 1500°C para una presión absoluta de 1 atm (A) y 1×10^{-3} atm (B).

Figura 2. Porcentajes de pérdida de peso después de tratamientos de 1, 2 y 5 horas a 1500°C en vacío y a presión atmosférica.

Figura 3. Porcentajes de pérdida de peso después de tratamientos de 5 horas a 1300°C, 1400°C y 1500°C en vacío y a presión atmosférica.

Figura 4. Microestructura de superficies de fractura de probetas de circón tratadas durante 5 horas a 1300°C, 1400°C y 1500°C en vacío.

Figura 5. Microestructura de superficies de fractura de probetas de circón tratadas durante 1 y 2 horas a 1500°C en vacío.

Figura 6. Microestructura de la superficie de fractura de una probeta de circón tratada durante 5 horas a 1500°C en Argón a presión atmosférica.

Figura 7. Microestructura de la superficie externa de una probeta de circón tratada durante 5 horas a 1500°C en vacío (A) y microanálisis EDX (B).

Figura 8. Análisis por DRX del recubrimiento de circona.

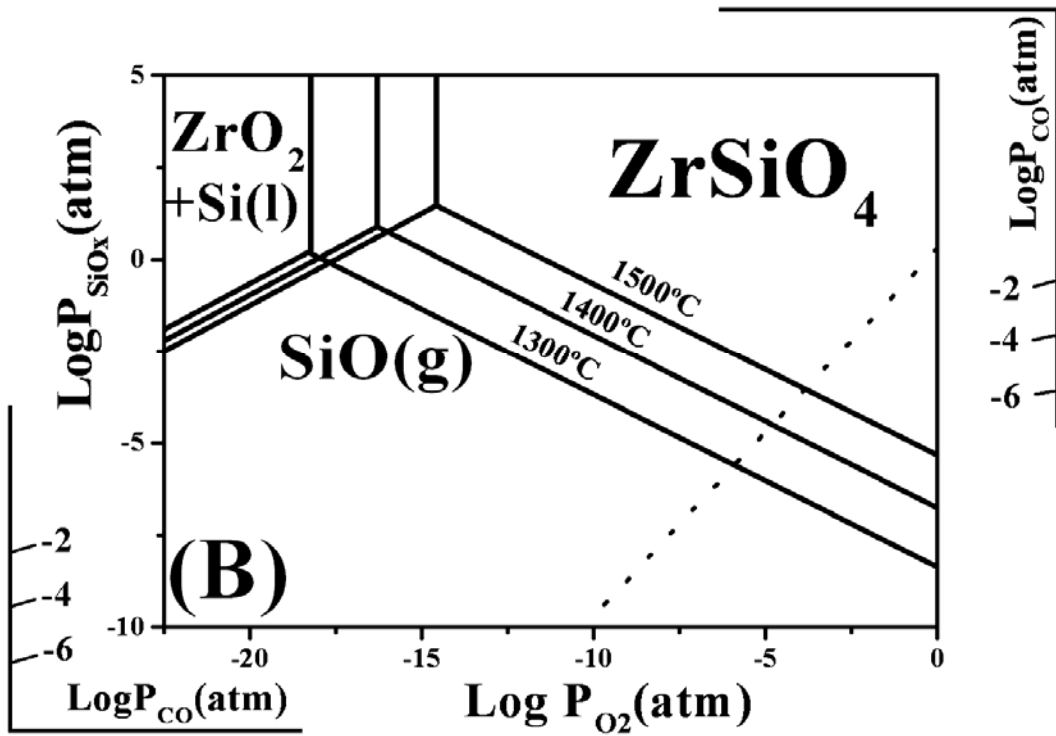
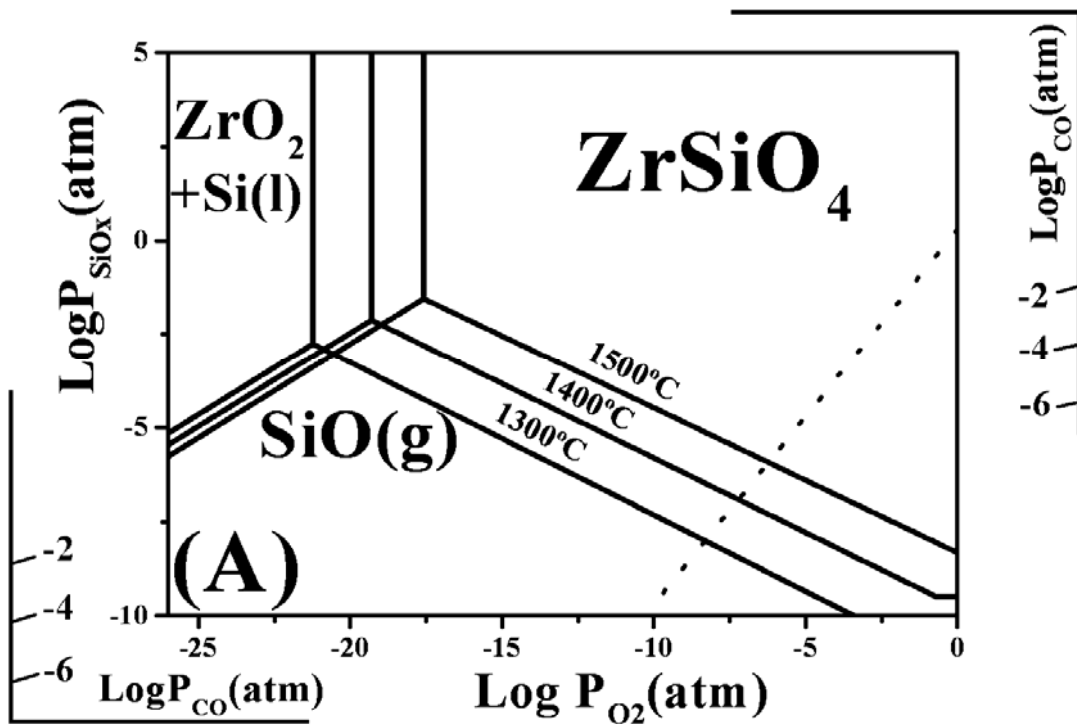


Figura 1

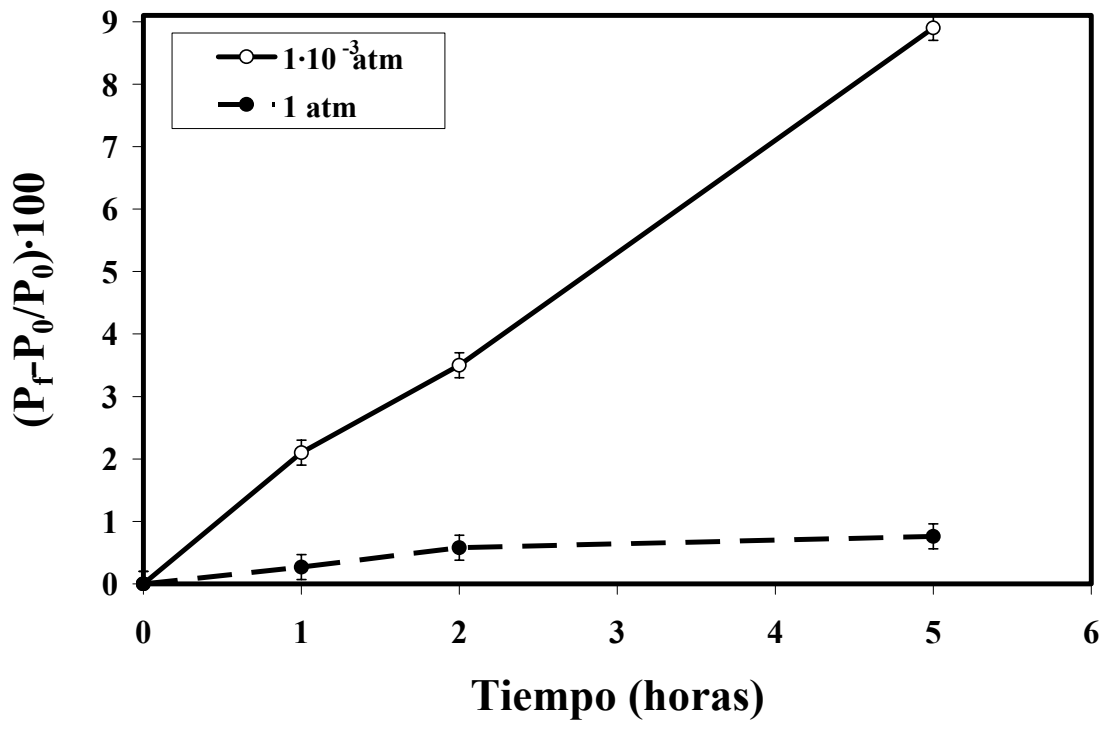


Figura 2

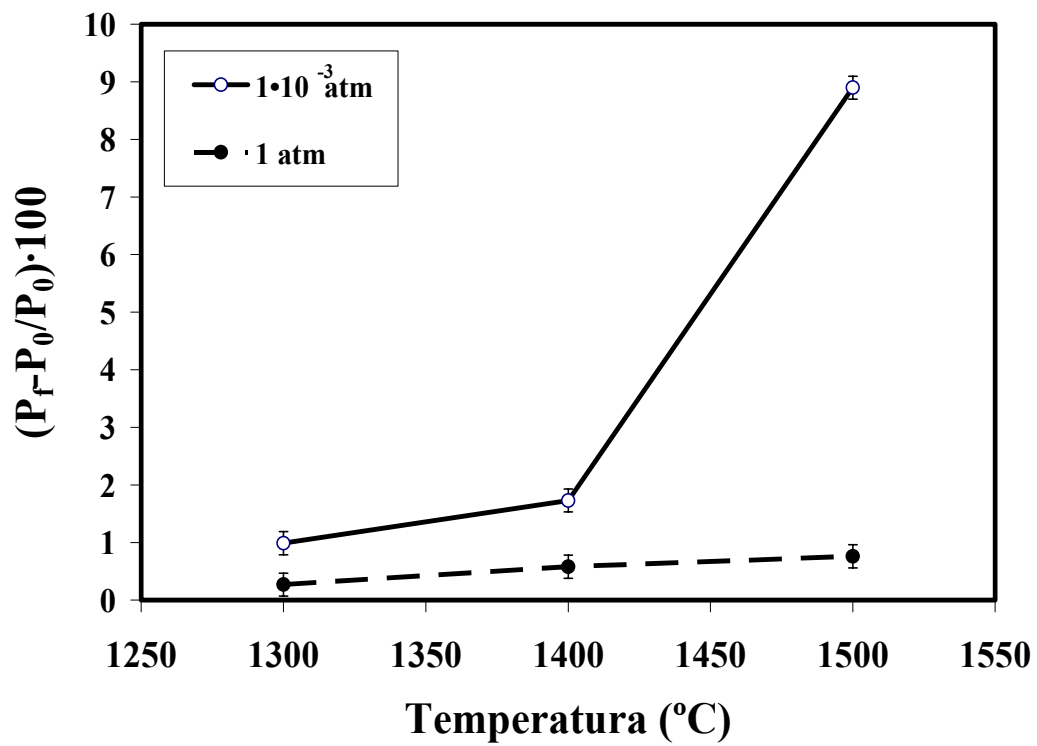


Figura 3

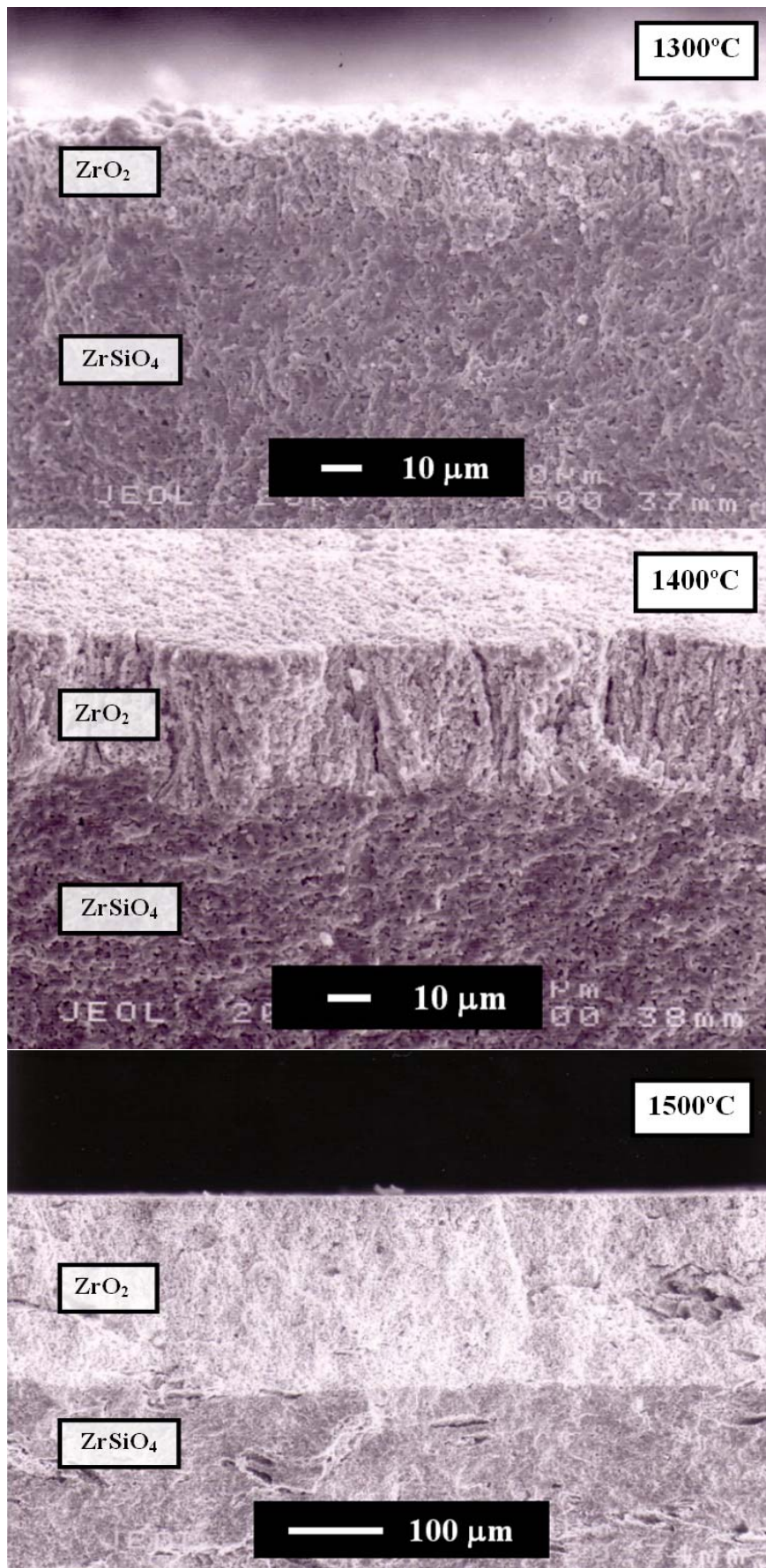


Figura 4

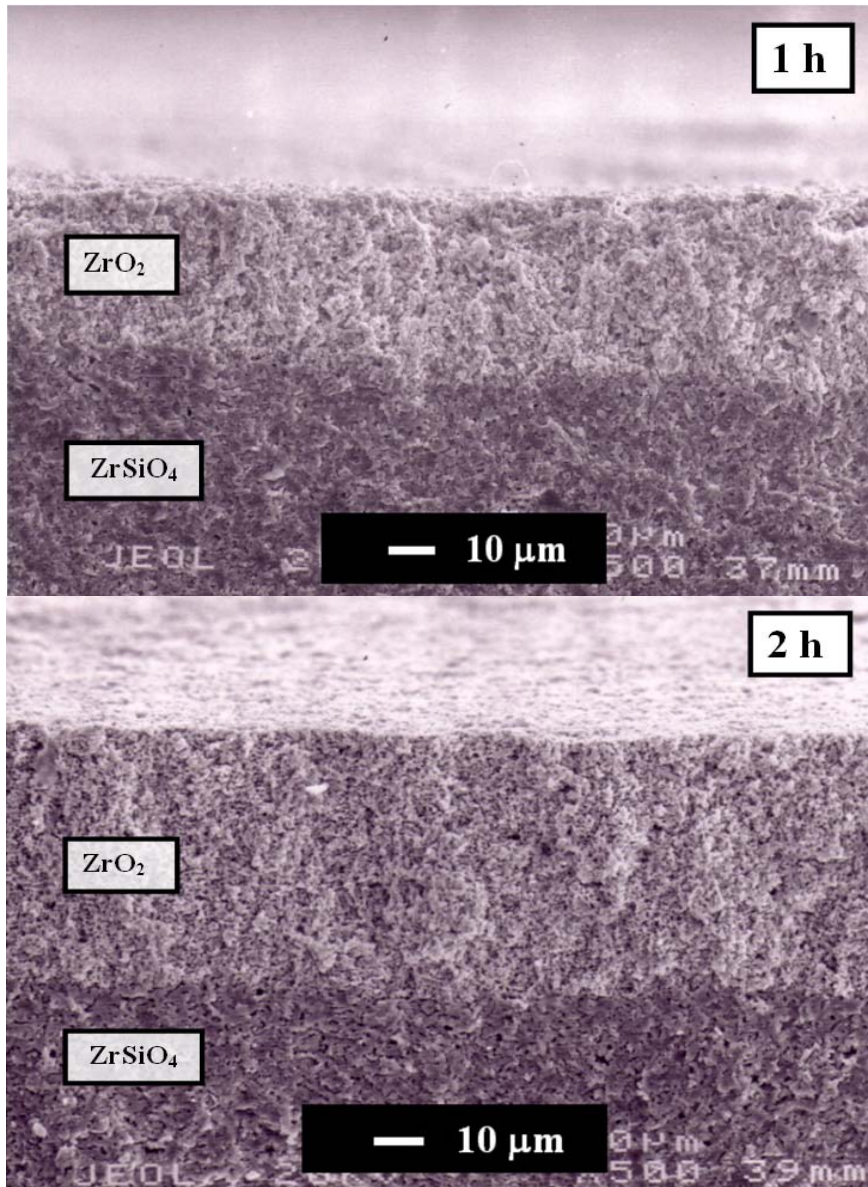


Figura 5

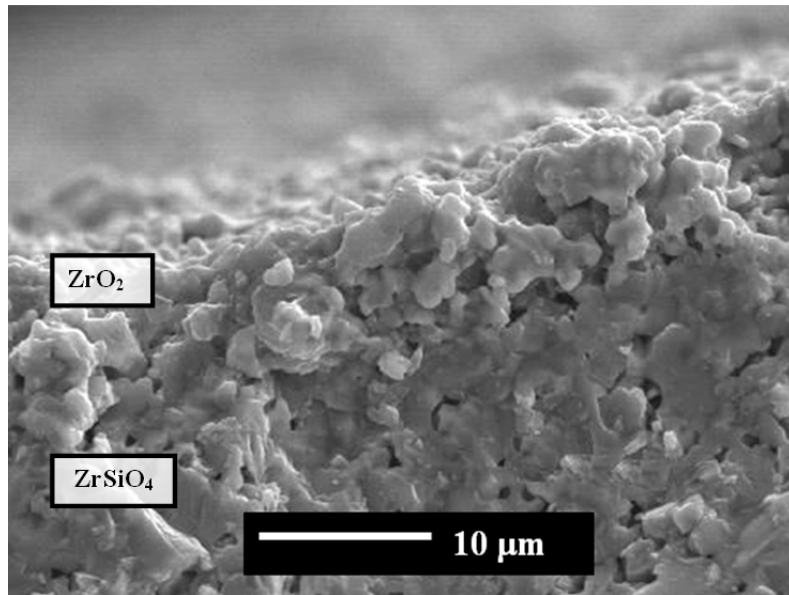


Figura 6

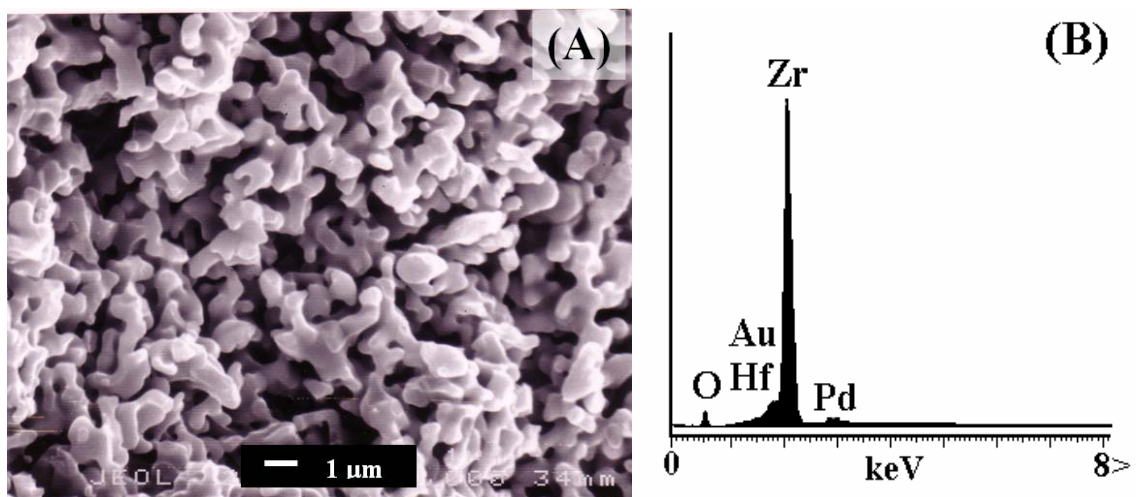


Figura 7

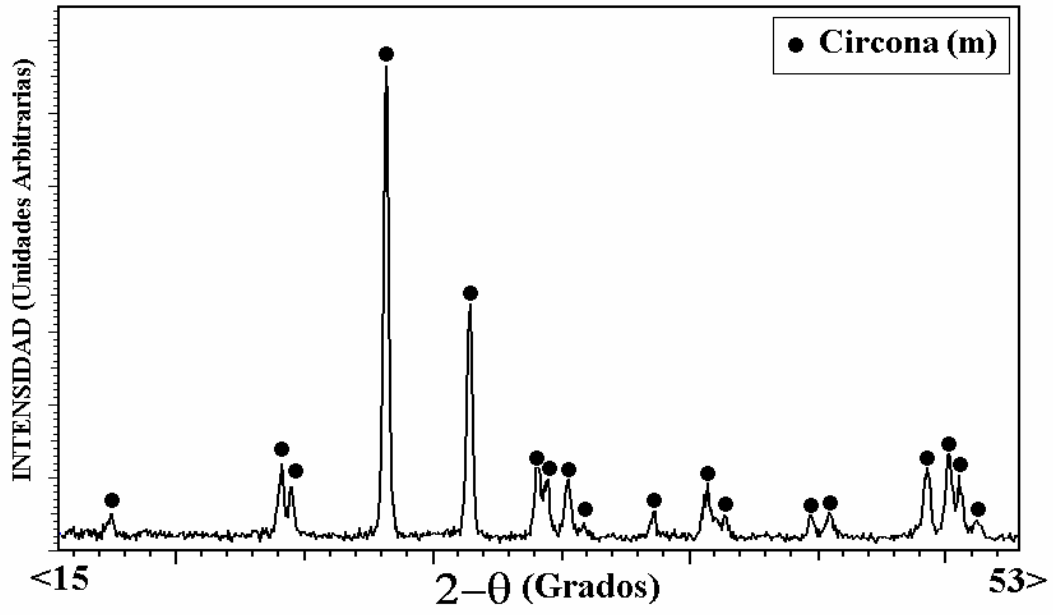


Figura 8

N°	Reacción
(1)	$\text{ZrSiO}_4 \rightarrow \text{ZrO}_2 + \text{Si} + \text{O}_2(\text{g})$
(2)	$\text{ZrSiO}_4 \rightarrow \text{ZrO}_2 + \text{Si}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
(3)	$\text{ZrSiO}_4 \rightarrow \text{ZrO}_2 + \text{SiO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
(4)	$\text{ZrSiO}_4 \rightarrow \text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2(\text{g})$
(5)	$\text{ZrSiO}_4 + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{ZrO}_2 + \text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
(6)	$\text{Si} \rightarrow \text{Si}(\text{g})$
(7)	$\text{Si} + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}(\text{g})$

Tabla 1