

Tesis de Posgrado

Estudio de las interfaces [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor/gas] - Obtención de un nuevo sensor de gases

Lamas, Diego Germán

1999

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Lamas, Diego Germán. (1999). Estudio de las interfaces [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor/gas] - Obtención de un nuevo sensor de gases. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3207_Lamas.pdf

Cita tipo Chicago:

Lamas, Diego Germán. "Estudio de las interfaces [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor/gas] - Obtención de un nuevo sensor de gases". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1999.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3207_Lamas.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Estudio de las interfaces [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor/gas] - Obtención de un nuevo sensor de gases

por Diego Germán Lamas

Director de Tesis: Dra. Noemí E. Walsøe de Reca

**Lugar de Trabajo: Programa de Investigaciones en Sólidos (PRINSO)
CITEFA-CONICET**

Trabajo de Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias Físicas

Año: 1999

Nº 3

Resumen

En este trabajo de Tesis Doctoral se estudiaron nuevos métodos de obtención de materiales funcionales nanoestructurados para sensores de gases por gelificación-combustión, como así también sus propiedades estructurales y eléctricas. Los materiales analizados fueron: dióxido de circonio (o "circonia", ZrO_2) dopado con Y_2O_3 , MgO , CaO o CeO_2 (óxidos de conducción iónica) y dióxido de estaño (SnO_2 , semiconductor). Sobre la base del conocimiento de las propiedades de la interfaz [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor] se obtuvieron dos sensores originales de monóxido de carbono (CO), contruidos con discos cerámicos de circonia tetragonal policristalina estabilizada con itria (Y-TZP) y con electrodos de SnO_2 de dos tipos (películas gruesas depositadas por técnicas serigráficas con polvos nanocristalinos de SnO_2 como agente activo y películas delgadas crecidas por "flash-pyrolysis"), depositados en forma simétrica sobre ambas caras del disco. Se empleó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica para la caracterización eléctrica de las interfaces. Ambos sensores resultaron operables en el rango 400-550°C, mostrando alta sensibilidad y respuesta rápida (10-20 seg.) frente a bajas concentraciones (10-350 ppm) de CO en aire sintético, señalando un nuevo procedimiento para sensar gases. Se destacan ventajas de estos sensores con respecto al único dispositivo similar registrado por la literatura, el cual debe operar a altas temperaturas ya que emplea como óxido conductor iónico la circonia estabilizada en su fase cúbica.

Palabras clave: Materiales nanoestructurados; Sensores de gases; Interfaz [Óxido de conducción iónica/óxido semiconductor/gas]; Interfaz [Y-TZP/ SnO_2].

STUDY OF [IONIC CONDUCTOR OXIDE/SEMICONDUCTOR OXIDE/GAS] INTERFACES - A NOVEL GAS SENSOR

Abstract

In this Doctoral Thesis, novel synthesis methods by gel-combustion and structural and electrical properties of several nanostructured functional materials for gas sensors have been studied. Zirconium dioxide ('Zirconia', ZrO_2) doped with Y_2O_3 , MgO , CaO or CeO_2 (solid ionic conductors) and tin dioxide (SnO_2 , semiconductor) were analyzed. Knowing the properties of the [ionic conductor oxide/semiconductor oxide] interface, two original carbon monoxide (CO) sensors were obtained with ceramic disks of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP) and with two types of SnO_2 electrodes (thick films deposited by serigraphic techniques with nanocrystalline SnO_2 powders as active agent and thin films grown by flash-pyrolysis), symmetrically deposited on both faces of the disk. The electrochemical impedance spectroscopy technique was used for the electrical characterization of interfaces. Both sensors could be operated in the range of 400-550°C, showing high sensitivity and fast response (10-20 sec.) for small CO concentrations (10-350 ppm) in synthetic air. The advantages of these sensors are pointed out in comparison with the only similar device reported by literature, made of cubic stabilized zirconia (as ionic conductor oxide) that requires high operation temperatures.

Keywords: Nanostructured materials; Gas sensors; [ionic conductor oxide/semiconductor oxide/gas] interface; [Y-TZP/ SnO_2] interface.

ÍNDICE

	Pág.
1 Introducción	1
2 Antecedentes	7
2.1 <i>Obtención, caracterización estructural y propiedades de materiales cerámicos de circonia dopada</i>	7
2.2 <i>Obtención, caracterización estructural y propiedades de polvos, películas y cerámicos de dióxido de estaño</i>	37
2.3 <i>Sensores de gases basados en la interfaz [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor/gas]</i>	43
3 Procedimiento experimental	46
3.1 <i>Obtención y caracterización de polvos nanocristalinos y materiales cerámicos de circonia dopada</i>	46
3.2 <i>Obtención y caracterización de polvos nanocristalinos y películas de dióxido de estaño</i>	55
3.3 <i>Preparación y caracterización de sensores de interfaz [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor/gas]</i>	57
4 Resultados	59
4.1 <i>Obtención y caracterización de polvos nanocristalinos y materiales cerámicos de circonia dopada</i>	59
4.2 <i>Obtención y caracterización de polvos nanocristalinos y películas de dióxido de estaño</i>	93
4.3 <i>Preparación y caracterización de sensores de interfaz [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor/gas]</i>	105
5 Discusión	111
5.1 <i>Obtención de polvos nanocristalinos por gelificación-combustión</i>	111
5.2 <i>Caracterización de polvos nanocristalinos de circonia dopada homogéneos en composición</i>	113
5.3 <i>Tamaños de cristalita y microdeformaciones de los polvos nanocristalinos de circonia dopada</i>	114
5.4 <i>Morfología de los polvos de circonia dopada obtenidos por gelificación-combustión</i>	117

5.5	<i>Obtención y caracterización estructural de materiales cerámicos de TZP y PSZ</i>	117
5.6	<i>Caracterización eléctrica de los materiales cerámicos de Y-TZP</i>	120
5.7	<i>Caracterización de los polvos nanocristalinos de dióxido de estaño obtenidos por gelificación-combustión</i>	120
5.8	<i>Preparación y caracterización de películas gruesas nanoestructuradas de dióxido de estaño</i>	121
5.9	<i>Caracterización de películas delgadas de dióxido de estaño obtenidas por "flash-pyrolysis"</i>	122
5.10	<i>Preparación y caracterización de sensores de interfaz [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor/gas]</i>	122
6	Conclusiones	127
	Apéndice 1: Métodos para el estudio del tamaño de cristalita y microdeformaciones mediante difracción de rayos X	134
	Apéndice 2: El método de Rietveld y su aplicación para el estudio del tamaño de cristalita y microdeformaciones	144
	Referencias	148
	Trabajos publicados	156
	Agradecimientos	157

Capítulo 1: Introducción

En esta tesis doctoral se estudiaron métodos de obtención y propiedades estructurales y eléctricas de materiales funcionales nanoestructurados para sensores de gases. Se analizaron en profundidad dos materiales de enorme interés tecnológico: el dióxido de circonio (o “circonia”, ZrO_2 , óxido de conducción iónica) y el dióxido de estaño (SnO_2 , óxido semiconductor). Estos materiales fueron utilizados para la obtención de un nuevo sensor de monóxido de carbono (CO) basado en las propiedades de la interfaz $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$.

Los materiales nanoestructurados son sólidos que tienen una alta densidad de defectos (bordes de grano, defectos puntuales, dislocaciones, etc.), de modo que la distancia entre defectos vecinos es cercana a las distancias interatómicas. Debido a este alto grado de desorden los mismos pueden presentar nuevas propiedades (eléctricas, magnéticas, ópticas, mecánicas, etc.) [1], por lo que tienen un gran interés tanto básico como aplicado. También se ha encontrado la retención de fases que no son termodinámicamente estables, las cuales en muchos casos tienen mejores propiedades que las estables [1,2]. Esto ocurre, por ejemplo, en el caso de la fase tetragonal de la circonia, como se explicará a continuación.

Los cerámicos de circonia son materiales de enorme interés tecnológico debido a sus excelentes propiedades eléctricas y mecánicas [3-6]. Estas propiedades están estrechamente relacionadas con las distintas estructuras cristalinas que presentan y sus transformaciones de fases. A pesar de que estos cerámicos han sido estudiados por muchos autores, aún existen diversos temas sin comprender y numerosas discrepancias, y además se siguen encontrando nuevas aplicaciones. Por ello, las propiedades básicas de estos materiales siguen siendo objeto de intensa investigación y han sido estudiadas en este trabajo.

La circonia pura presenta tres fases dependiendo de la temperatura, de estructura monoclinica, tetragonal y cúbica [5]. A temperatura ambiente la fase estable es la monoclinica, de poco interés tecnológico. A 1170°C se encuentra una transformación martensítica a la fase tetragonal, mientras que a 2370°C se produce otra transformación martensítica a la fase cúbica. La fase cúbica tiene la estructura de la fluorita (CaF_2), mientras que las fases tetragonal y monoclinica presentan una estructura similar, apenas

distorsionada [5]. Las fases de alta temperatura tienen excelentes propiedades eléctricas y mecánicas, especialmente la fase tetragonal.

Si se dopa la circonia con otros óxidos formando soluciones sólidas, las fases tetragonal y cúbica pueden ser retenidas a temperaturas más bajas. La fase tetragonal sigue siendo inestable a temperatura ambiente (la fase estable es la monoclinica), pero puede ser retenida en materiales cerámicos si los mismos presentan un tamaño de grano suficientemente pequeño, menor que un cierto tamaño crítico. Estos materiales cerámicos se denominan “circonia tetragonal policristalina” (TZP, ‘Tetragonal Zirconia Polycrystals’). El tamaño de grano crítico depende del dopante y de su concentración, pero en general se deben tener granos submicrométricos. Por ejemplo, en los cerámicos de TZP estabilizada con Y_2O_3 (Y-TZP), este tamaño crítico varía entre 0.2 y 1 μm para composiciones entre 2 y 3 %molar Y_2O_3 [7]. Uno de los aportes originales más importantes de esta tesis doctoral es la preparación de cerámicos de TZP estabilizada con CaO (Ca-TZP) de composición ZrO_2 - 4 %molar CaO, que presentó un tamaño de grano crítico de 150 nm [8].

Para obtener materiales cerámicos de circonia dopada con otros óxidos (itria, calcia, magnesia, ceria, etc.) que presenten tamaños de grano tan pequeño se debe partir de polvos nanocristalinos, que deben ser muy reactivos para poder alcanzar densidades altas sin necesidad de sinterizarlos a temperaturas elevadas (lo que causaría un crecimiento muy importante de los granos). Por la misma razón es necesario partir de polvos homogéneos en composición, ya que no se puede aplicar un tratamiento largo a altas temperaturas, que es lo que se utiliza normalmente para lograr materiales cerámicos de composición homogénea cuando se parte de la mezcla de los óxidos de interés.

La obtención de polvos nanocristalinos de circonia dopada, homogéneos en composición y de alta reactividad, es uno de los temas más importantes que se estudió en este trabajo. Para ello se utilizaron métodos químicos llamados de “gelificación-combustión”, ya que los mismos permiten obtener polvos con las características mencionadas y además son de sencilla implementación y parten de materias primas de bajo costo. Dichos métodos se basan en la gelificación de soluciones de sales de los metales de interés (en general se prefiere el uso de nitratos, que son muy oxidantes) mediante el agregado de algún combustible orgánico (glicina, urea, carbohidracina, etc.), seguida de una intensa combustión debida a la reacción de oxidación-reducción exotérmica entre los nitratos y el combustible. Durante esta reacción se libera muy

rápidamente un gran volumen de gases, lo que provoca la desintegración del gel precursor generando las partículas nanocrystalinas deseadas. Durante el desarrollo de esta tesis se encontró un nuevo método de gelificación-combustión para la obtención de polvos nanocrystalinos de circonia dopada con itria, calcia o magnesia basada en la aplicación de ácido cítrico como combustible [8-11], que fue simultáneamente propuesto por otros grupos de investigación para la obtención de distintos óxidos [12-15]. Además, en este trabajo se probaron otros combustibles más conocidos, como glicina [9-10] y urea [9].

También se estudiaron las fases presentes en polvos nanocrystalinos, homogéneos en composición, de circonia dopada con itria, calcia, magnesia o ceria preparados por gelificación-combustión. Los materiales homogéneos en composición no presentan las fases previstas de acuerdo con el diagrama de equilibrio de fases. En la literatura se encuentran estudios en polvos homogéneos de circonia dopada con diversos óxidos obtenidos por otros métodos [16-21]. Por ejemplo, en el caso del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 , han sido obtenido por fusión en hornos de arco seguido de un enfriamiento rápido [16,18,19] o por reacción de estado sólido [17]. Para composiciones correspondientes al campo bifásico tetragonal+cúbica (t+c) del diagrama de equilibrio de fases, se ha encontrado la presencia de una única forma tetragonal, llamada t' [16-19]. También se ha reportado la existencia de una región de composiciones con otra forma tetragonal de cociente axial $c/a_f = 1$, pero con los iones óxido desplazados de las posiciones que presentan en la fase cúbica, denominada t'' [16-19]. En el caso de los polvos nanocrystalinos preparados por gelificación-combustión que fueron estudiados en esta tesis doctoral, se encontraron las mismas formas tetragonales, pero se observó que el desplazamiento de los iones óxido depende del tamaño de cristalita, siendo mayor para tamaños de cristalita menores [22-24]. Debido a esto, el límite en composición t''/c depende también del tamaño de cristalita. La influencia del tamaño de cristalita en el desplazamiento de los iones óxido y en el límite t''/c no había sido reportada previamente y es otro resultado importante de esta tesis.

También se estudiaron las condiciones para la retención de la fase tetragonal en el caso de los polvos, que no están aún claramente establecidas, aunque se sabe que se requieren tamaños de cristalita del orden de los 10 nm. Si bien se cree que la energía libre de superficie es muy importante en el mecanismo de estabilización [4], las tensiones y los defectos también podrían ser relevantes [6]. En la literatura se encuentran muy pocos antecedentes sobre este tema, la mayoría basados en el estudio del tamaño de cristalita y

microdeformaciones a partir de los perfiles de las líneas de difracción de rayos X [25-27]. Estudios similares se aplicaron en este trabajo para los polvos obtenidos por gelificación-combustión.

Los materiales cerámicos de circonia tetragonal o cúbica son excelentes conductores iónicos por vacancias de oxígeno. Los óxidos de metales divalentes o trivalentes, utilizados como dopantes para estabilizar las fases tetragonal y/o cúbica, forman soluciones sólidas con la circonia. Los nuevos cationes metálicos reemplazan al catión Zr^{4+} y, como resultado de su menor valencia, generan vacancias en la subred de oxígeno, que son los portadores de carga a alta temperatura. El rango de composiciones para el cual se estabilizan las fases tetragonal y/o cúbica es estrecho y depende tanto de la temperatura como del dopante. Debido a su alta conductividad iónica, la circonia es aplicada en sensores de oxígeno, bombas de oxígeno, pilas y baterías. Se ha encontrado que los cerámicos de circonia tetragonal tienen mayor conductividad iónica a temperaturas moderadas (300-500°C) que los de fase cúbica, a pesar de tener una menor cantidad de vacancias de oxígeno por su menor concentración del dopante, tema que aún no está claramente comprendido [28]. En este sentido, en este trabajo se han estudiado las propiedades eléctricas de los materiales cerámicos de Y-TZP preparados a partir de los polvos nanocrystalinos sintetizados por gelificación-combustión y estos resultados fueron comparados con los obtenidos en materiales preparados con polvos comerciales.

Los materiales cerámicos de circonia se destacan también por sus excelentes propiedades mecánicas, especialmente por su tenacidad a la fractura, que es debida al mecanismo de “tenacidad por transformación”. Cuando una grieta se propaga en el material, las tensiones que se generan inducen la transformación de tetragonal a monoclinica y la consecuente absorción de energía detiene a la grieta, evitando su fractura. Además, esta transformación está acompañada de un aumento de volumen de 3 a 5%, lo que permite cerrar dicha grieta. Muchos materiales son reforzados con partículas de circonia tetragonal para lograr una mayor tenacidad a la fractura gracias a este mecanismo. Por ejemplo, se han obtenido materiales compuestos de alúmina-circonia y de mullita-circonia de excelentes propiedades mecánicas [5,29-32]. El estudio de las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos durante el desarrollo de esta tesis, especialmente de los nuevos cerámicos de Ca-TZP, es uno de los temas de mayor interés que queda para investigaciones futuras.

En esta tesis doctoral también se estudio intensamente el dióxido de estaño. Este material es uno de los óxidos semiconductores de mayor interés tecnológico. Por ejemplo, se lo aplica como conductor transparente en celdas solares y cristales líquidos. También es muy utilizado en sensores de gases de estado sólido, especialmente para sensado de gases reductores como CO, H₂ y CH₄.

Aunque se han desarrollado numerosos sensores de gases reductores basados en películas delgadas, películas gruesas y cerámicos de SnO₂ [33], en la mayoría de los casos los estudios son empíricos y existen muchos temas aún no resueltos. Se sabe actualmente que las propiedades de sensado dependen críticamente de la microestructura, es decir del tamaño de partícula, de la forma de las mismas y de su área específica, debido a que las reacciones en la superficie son las que gobiernan las propiedades del sensor [34]. Por esto, la obtención de sensores de SnO₂ con partículas nanocristalinas tiene gran interés y es actualmente tema de intensa investigación.

En la literatura se encuentra que se han probado diversos métodos para la obtención de polvos nanocristalinos de SnO₂, pero en la mayoría de las aplicaciones se utiliza la precipitación a partir de SnCl₄. En este caso no se puede evitar la contaminación con los aniones cloruro, que pueden afectar sensiblemente las propiedades del material, por lo que se decidió explorar otros posibles métodos. Una contribución original muy importante de esta tesis doctoral es el desarrollo de métodos de gelificación-combustión para la obtención de polvos nanocristalinos de SnO₂ [35]. La aplicación de los métodos de combustión para la obtención de polvos de SnO₂ no había sido reportada con anterioridad a este trabajo.

Finalmente, se estudió la interfaz Y-TZP/SnO₂ (óxido de conducción iónica/óxido semiconductor) para su aplicación como sensor de monóxido de carbono [36]. Para ello, los polvos nanocristalinos de SnO₂ obtenidos por gelificación-combustión fueron utilizados como elemento activo en pastas para la preparación de películas gruesas, las que fueron aplicadas en materiales cerámicos de Y-TZP por técnicas serigráficas. También se estudiaron sensores de interfaz Y-TZP/SnO₂ con SnO₂ depositado por la técnica de 'flash-pyrolysis'. Este tipo de sensores es una propuesta original de esta tesis doctoral, pero en los últimos años se estudiaron interfaces [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor] para su aplicación en sensores de CO y H₂, aunque utilizando circonia cúbica en lugar de circonia tetragonal [37-39]. Sin embargo, la forma de sensado que se propone en este trabajo es novedosa y permite detectar muy

bajas concentraciones de CO (unas pocas ppm) a temperaturas considerablemente mas bajas que las reportadas en la literatura [36].

La estructura de este trabajo es la siguiente. En el capítulo 2 se exponen en detalle los antecedentes sobre los métodos de obtención y las propiedades estructurales y eléctricas de los sistemas basados en circonia ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$, $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ y $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$) y del dióxido de estaño, como también los fundamentos de los sensores de interfaz [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor] propuestos recientemente. En el capítulo 3 se describen en detalle los procedimientos experimentales seguidos para la obtención y caracterización de los materiales mencionados y para el estudio de la interfaz Y-TZP/ SnO_2 . Los resultados obtenidos se exponen en el capítulo 4. En el capítulo 5 se presenta una discusión de estos resultados y se comparan con los antecedentes presentados en el capítulo 2. Finalmente, las conclusiones se exponen en el capítulo 6. Además se incluyen dos apéndices que describen en detalle los métodos de difracción de rayos X para el estudio de tamaño de cristalita y microdeformaciones de polvos y la aplicación del método de Rietveld para este tipo de estudios.

Capítulo 2: Antecedentes

2.1 Obtención, caracterización estructural y propiedades de materiales cerámicos de circonia dopada

2.1.1 Introducción

Los materiales cerámicos basados en circonia (dióxido de circonio, ZrO_2) son desde hace varias décadas muy estudiados y utilizados debido a dos propiedades fundamentales: gracias a su elevada conductividad iónica a alta temperatura son materiales útiles para sensores de oxígeno, bombas de oxígeno, pilas y baterías de estado sólido [3]; además por su gran estabilidad química, térmica y mecánica son también materiales cerámicos de importancia estructural. En este último aspecto, ciertos cerámicos de circonia se destacan por su alta tenacidad a la fractura debido al mecanismo de “tenacidad por transformación”, descubierto por Garvie, Hannink y Pascoe en 1972 [4-7]. Además, la circonia puede ser utilizada para reforzar otros materiales gracias al mismo mecanismo [5]. Estas propiedades eléctricas y mecánicas de los materiales de circonia están estrechamente relacionadas con las estructuras cristalinas que presenta y sus transformaciones de fases. Aunque estos materiales han sido estudiados por numerosos autores, existen aún numerosas discrepancias y temas sin comprender, por lo que sus propiedades básicas siguen siendo objeto de intensa investigación.

La circonia pura presenta tres estructuras dependiendo de la temperatura. A temperatura ambiente la fase estable tiene estructura monoclinica, correspondiente al grupo espacial $P2_1/c$. Aproximadamente a una temperatura de 1170°C , se encuentra una transformación martensítica a la fase tetragonal de grupo espacial $P4_2/nmc$, mientras que a 2370°C se produce otra transformación martensítica a la fase cúbica de grupo espacial $Fm\bar{3}m$ [5]. La Figura 2.1 muestra elecciones simples de las celdas unidad de estas tres estructuras. Para altas presiones se ha encontrado también una fase ortorrómbica, que no será tratada en esta tesis. En la Figura 2.2 se muestra el diagrama p,T de la circonia pura [40].

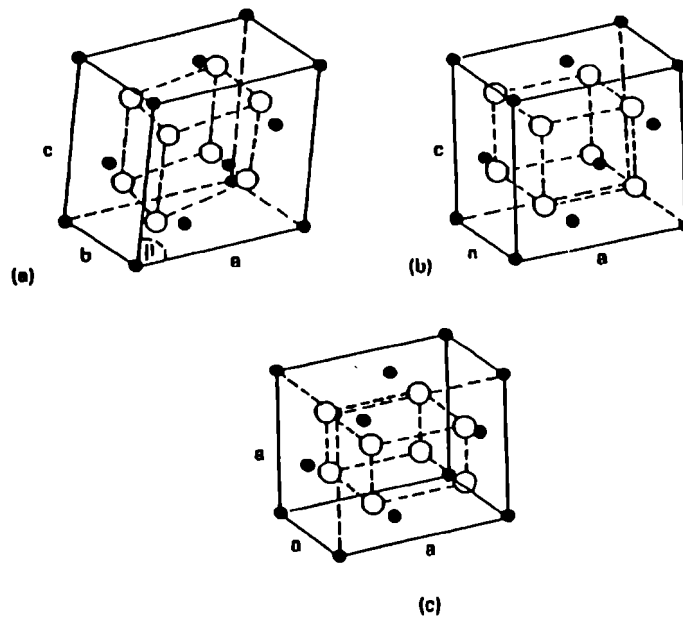


Figura 2.1: Elecciones simples de las celdas unidad de las fases monoclinica (a), tetragonal (b) y cúbica (c) de la circonia.

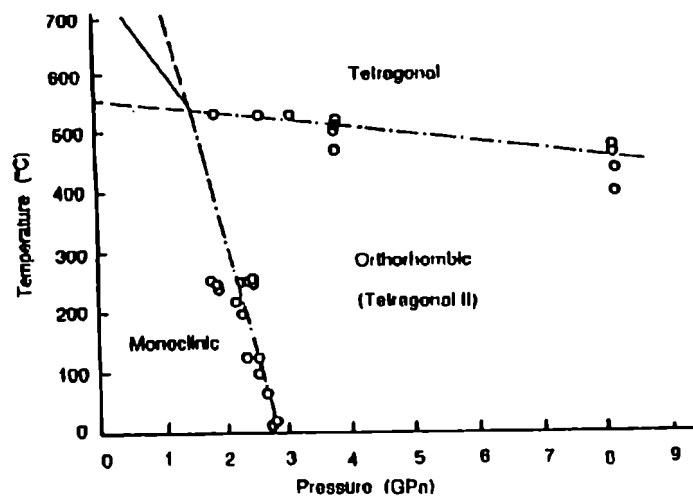


Figura 2.2: Diagrama p,T para la circonia pura [40].

Las fases de alta temperatura tetragonal y cúbica pueden ser retenidas a temperaturas más bajas o incluso a temperatura ambiente mediante el dopaje con otros óxidos, generalmente del tipo MO o M_2O_3 (M =Metal), que formen soluciones sólidas con la circonia. Los nuevos cationes metálicos, que tienen valencia $2+$ o $3+$,

reemplazan al catión Zr^{4+} y como resultado de su menor valencia generan vacancias en la subred de oxígeno, que son los portadores de carga a alta temperatura. El rango de composición para el cual se estabilizan las fases tetragonal y/o cúbica es estrecho y depende tanto de la temperatura como del dopante elegido, siendo Y_2O_3 , CaO y MgO los más utilizados. También se suele aplicar el dopaje con CeO_2 , pero en este caso los mecanismos de estabilización de las fases son distintos ya que el catión que se introduce tiene valencia 4+ y por lo tanto no se generan vacancias de oxígeno (estos materiales no son conductores iónicos sino mixtos y generalmente se los utiliza por sus excelentes propiedades mecánicas). Es importante mencionar que el mecanismo por el cual se estabilizan las fases tetragonal y cúbica no está aún claramente entendido [5].

La transformación de tetragonal a monoclinica ($t \rightarrow m$) está acompañada de un aumento de volumen de 3 a 5%, el cual genera tensiones que pueden deteriorar al material. Sin embargo, en los cerámicos de circonia que presentan la fase tetragonal esta transformación tiene una aplicación muy importante: cuando una grieta se propaga en el material, las tensiones que se generan inducen la transformación $t \rightarrow m$ y la consecuente absorción de energía detiene a la grieta, evitando la fractura del material. Además, el aumento de volumen permite cerrar dicha grieta. Éste es el principio básico del mecanismo de “tenacidad por transformación” mencionado anteriormente [4-7]. Muchos materiales son reforzados con partículas de circonia tetragonal para lograr una mayor tenacidad a la fractura gracias a este mecanismo. Por ejemplo, se han obtenido materiales compuestos de alúmina-circonia y de mullita-circonia de excelentes propiedades mecánicas [5,29-32].

Para altas temperaturas, los sistemas de circonia dopada presentan típicamente tres regiones, de acuerdo con su composición. A bajas concentraciones del dopante se estabiliza la fase tetragonal; a concentraciones intermedias se encuentra una mezcla de las fases tetragonal y cúbica, y a concentraciones más altas se retiene la fase cúbica [5,41]. A temperatura ambiente, la fase estable no es la fase tetragonal sino la monoclinica, pero en determinadas condiciones puede ser retenida. Los materiales cerámicos de circonia dopada se clasifican también en tres grupos, según las fases presentes [5,41]:

- Cerámicos de “circonia tetragonal policristalina” (‘Tetragonal Zirconia Polycrystals’, TZP), que presentan la fase tetragonal.

- Cerámicos de “circonia parcialmente estabilizada” (‘Partially Stabilized Zirconia’, PSZ), que son una mezcla de las fases tetragonal y cúbica.
- Cerámicos de “circonia completamente estabilizada” (‘Fully Stabilized Zirconia’, FSZ), que sólo presentan la fase cúbica.

Aunque la fase tetragonal no es estable a temperatura ambiente, se ha encontrado que puede ser retenida en el caso de los cerámicos si éstos tienen un tamaño de grano menor que un cierto tamaño crítico. Por ejemplo, en el sistema $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, este tamaño crítico varía entre 0.2 y 1 μm para cerámicos con 2 a 3 %molar Y_2O_3 [7]. Debido al tamaño de grano tan pequeño que deben tener los cerámicos para retener la fase tetragonal, es necesario partir de polvos nanométricos para su preparación. Además éstos son muy reactivos y permiten alcanzar altas densidades con temperaturas de sinterizado relativamente bajas. Por esto, se han probado diversos métodos de obtención de polvos nanométricos de circonia dopada, como coprecipitación [20,42,43], citratos amorfos [20], sol-gel [44-46], procesos de complejamiento por polimerización [47-49] y gelificación-combustión [8-11,50-54].

Las condiciones para la retención de la fase tetragonal en el caso de los polvos no están aún claramente establecidas, aunque se sabe que se requieren tamaños de cristalita del orden de los 10 nm. Si bien se cree que la energía libre de superficie es muy importante en el mecanismo de estabilización [4], las tensiones y los defectos también podrían ser relevantes [6]. En la literatura se encuentran muy pocos estudios sobre este tema, la mayoría basados en el estudio del tamaño de cristalita y microdeformaciones a partir de los perfiles de las líneas de difracción de rayos X [25-27].

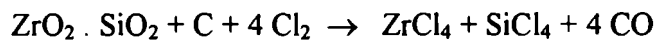
Los cerámicos de circonia cúbica tienen interés como electrolitos sólidos desde fines del siglo pasado. El primero en sugerir que la circonia es un conductor iónico por ión óxido fue W. Nernst en 1899, pero la explicación del mecanismo de conducción fue dada recién en 1943 por C. Wagner. A partir de este descubrimiento, se los ha aplicado intensamente en sensores de oxígeno, bombas de oxígeno, pilas y baterías. Sin embargo, se ha encontrado que los cerámicos de circonia tetragonal tienen mayor conductividad iónica a temperaturas moderadas (200-500°C), a pesar de tener una menor cantidad de vacancias de oxígeno por la menor concentración del dopante [28], tema que aún no está claramente comprendido. La posibilidad de obtener temperaturas de trabajo más

bajas es la razón por la cual las propiedades eléctricas de los cerámicos de TZP son intensamente estudiadas.

Asimismo, como se explicó anteriormente, los cerámicos de circonia tetragonal tienen excelentes propiedades mecánicas debido al mecanismo de tenacidad por transformación. Además de su alta tenacidad a la fractura, tienen alta dureza y alta resistencia debido a su tamaño de grano pequeño, típicamente del orden de las décimas de micrón. A pesar de las excelentes propiedades de los cerámicos de TZP, estos no son aún muy utilizados debido a que se degradan en atmósfera húmeda, a temperaturas de 150 a 400°C [5]. Actualmente se buscan nuevos materiales de TZP que no presenten esta degradación.

2.1.2 Métodos de obtención de polvos de circonia dopada

La circonia deriva principalmente de dos fuentes naturales: circón ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) y baddeleyita (circonia monoclinica impura, generalmente con sílice, óxido de hierro y/o titania). Hay un gran número de métodos comerciales para producir circonia pura a partir de los materiales anteriores. En muchos de ellos se aprovecha que el circón se disocia en circonia y sílice a temperaturas por encima de 1750°C. Por ejemplo, inyectando arena de circón en un plasma que se encuentra a temperaturas mayores que 6000°C se produce la disociación y ambos materiales se funden. La circonia solidifica primero en forma de dendritas y luego la sílice solidifica sobre ella formando un vidrio, que puede ser eliminado. A temperaturas entre 2100 y 2300°C la disociación del circón sigue ocurriendo, pero se produce circonia sólida en sílice líquida. La descomposición térmica del circón puede ser modificada para producir cloruros. Si el circón se calienta a temperaturas entre 800 y 1200°C con carbono y cloro, se produce la reacción:



Los productos son volátiles y pueden ser destilados y condensados. Luego el ZrCl_4 se hidroliza con agua y resulta el oxiclورو de circonio, que puede ser calcinado para obtener circonia. También puede precipitarse circonia tetragonal muy fina agregando amoníaco.

La circonia requiere, para prácticamente todas las aplicaciones comerciales, la estabilización completa o parcial de alguna de las fases de alta temperatura agregando

ciertos óxidos dopantes. Las propiedades del material resultante dependen críticamente de la uniformidad de la composición, por lo que la mezcla de los óxidos debe realizarse a escala atómica. Esto descarta los métodos por simple mezcla de los óxidos de interés, si bien se han aplicado al caso de la circonia estabilizada en fase cúbica. En este caso se requieren temperaturas de sinterizado muy altas con tiempos largos para asegurar la difusión de los componentes, pero es difícil lograr homogeneidad en la composición. Además, de esta manera resultan materiales de granos muy grandes y de alta porosidad, lo que no es adecuado para la mayoría de las aplicaciones.

Los métodos de obtención de polvos de circonia dopada generalmente se basan en mezclas de soluciones (métodos por vía húmeda), aunque también pueden aplicarse métodos por reacción en fase vapor, que no serán tratados aquí. Los métodos por vía húmeda permiten obtener polvos muy finos (en general nanocristalinos) y de gran reactividad. Los métodos más comunes para la obtención de circonia dopada son los siguientes:

- Coprecipitación

Este método se basa en la formación de un producto sólido a partir de una solución líquida mediante el agregado de un agente químico, cambiando la temperatura de la solución o excediendo el límite de solubilidad de las especies deseadas. La variante más común es la primera, y muchas veces se da la precipitación de una mezcla de compuestos por lo que en general se habla de una “coprecipitación”.

Los métodos por coprecipitación han sido aplicados para la preparación de polvos de circonia dopada [20,42,43], ya que son sencillos y resultan polvos extremadamente finos y de alta reactividad, pero en general es difícil tener un buen control de la estequiometría. Por ejemplo en el caso de circonia-calcia se puede partir de una solución acuosa de oxiclورو de circonio y cloruro de calcio en proporciones adecuadas de acuerdo a la composición final buscada y precipitarlos mediante la adición de una mezcla de hidróxido de amonio y oxalato de amonio [43]. De esta manera precipita una mezcla amorfa de hidróxido de circonio con microcristales de oxalato de calcio monohidrato, que luego se calcina. También se puede partir de una solución de carbonato de calcio y oxiclورو de circonio en ácido clorhídrico y precipitarla con hidróxido de amonio [20,42].

- Método de los citratos amorfos

Este método está basado en la descomposición de un gel formado a partir de los nitratos de los metales de interés y ácido cítrico. El mismo permite obtener polvos finos y homogéneos a baja temperatura, y se lo aplica para otros materiales desde hace unos 30 años. Por ejemplo, este método ha sido aplicado para la obtención de polvos de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ [20] partiendo de una solución acuosa de nitrato de circonilo y carbonato de calcio, a la cual se le agrega ácido cítrico y se la concentra en una placa calefactora hasta la obtención del gel. Éste se descompone a 450°C hasta eliminar todos los restos orgánicos y luego se calcina el material obtenido a 1000°C .

- Sol-gel

Ésta es una técnica muy investigada porque permite obtener polvos muy finos con muy bajo grado de aglomeración, aunque en general debe partirse de materias primas costosas y son bastante más difíciles de implementar que los otros métodos por vía húmeda. Se basa en la hidrólisis de una solución alcohólica de un alcóxido del metal cuyo óxido se quiere obtener, resultando un gel por concentración de la solución hidrolizada. Finalmente se seca el gel obtenido y se lo calcina.

Estos métodos han ido muy exitosos para la obtención de polvos nanocristalinos de circonia dopada [44-46]. Por ejemplo, se puede partir de una solución de n-propóxido de circonio en isopropanol y mezclarla con etanol y ácido nítrico en atmósfera de nitrógeno; luego se le agrega lentamente una solución de agua destilada con ácido acético para controlar la velocidad de la hidrólisis. El gel resultante es luego secado y calcinado a temperaturas moderadas para evitar el crecimiento de las partículas. Para obtener polvos de circonia dopada con itria se agrega acetato de itrio disuelto en isopropanol y ácido nítrico a la solución de circonio [45,46].

- Proceso de complejamiento por polimerización

Este método, también denominado “liquid-mix”, es muy similar al de citratos amorfos, pero con la diferencia que se agrega etilenglicol a la mezcla de nitratos y citratos. Esto causa un proceso de polimerización que permite la obtención de un gel homogéneo. Gracias a la red polimérica resultante se evita la precipitación de

segregación o evaporación de alguno de los cationes de interés. Este método también ha sido aplicado para la preparación de polvos finos de circonia dopada [20,47-49].

- Métodos de gelificación-combustión

Estos métodos están basados en la gelificación de soluciones de sales de los metales de interés (en general se prefieren los nitratos, que son iones oxidantes) mediante el agregado de algún combustible orgánico, como ácido cítrico [8-11], glicina [10], urea [9,50,51], carbohidracina [52,53], dihidracina oxálica [54], etc. La combustión se debe a la reacción redox exotérmica entre los iones nitrato y el combustible. Durante la reacción de combustión se produce un gran volumen de gases que son liberados muy rápidamente, lo que provoca la desintegración del gel precursor y genera las partículas nanocristalinas deseadas. Las principales ventajas de los métodos de gelificación-combustión son su simplicidad, bajo costo y excelente control de la estequiometría. Diversos trabajos han establecido que se obtienen polvos muy homogéneos en composición [14,55-57].

Estos métodos han sido exitosamente aplicados para la preparación de polvos nanocristalinos de circonia dopada y han sido un tema de estudio muy importante de esta tesis, especialmente se estudió en detalle la aplicación de ácido cítrico como combustible [8-11]. Simultáneamente con estas investigaciones, otros grupos presentaron métodos similares para la preparación de otros materiales, también con el uso de ácido cítrico [12-15].

2.1.3 Preparación de materiales cerámicos

Una vez obtenido el polvo generalmente se le hace una molienda, lo que permite romper los aglomerados y homogeneizar el tamaño de partícula. Sin embargo, este proceso es muchas veces causa de contaminación.

Luego sigue el proceso de compactación. Es común la utilización de una prensa uniaxial, que se basa en aplicar una presión al polvo que se encuentra contenido en una matriz con la forma del material buscado. De este modo el material se redistribuye de modo de formar un arreglo compacto. Sin embargo, este método generalmente causa orientaciones preferenciales y variaciones en la densidad de los cerámicos. Debido a esto es preferible utilizar una prensa isostática, que consiste en insertar el polvo en un molde

de goma y sumergirlo en un líquido (normalmente agua o aceite) que es presurizado, lo que transmite la presión al molde uniformemente. Este método permite obtener cuerpos de formas variadas con densidades uniformes, pero es más caro y más difícil de automatizar.

Por último, se sinteriza el material compactado en un horno a alta temperatura. En este proceso, las velocidades de calentamiento y enfriamiento, la temperatura final y el tiempo que se deja la muestra a esta temperatura son críticos. En especial todos estos parámetros son importantes en el caso de la circonia pues la transición $m \rightarrow t$ en el calentamiento o $t \rightarrow m$ en el enfriamiento pueden causar daños importantes debido al cambio de volumen. Para evitar esta última transformación se debe enfriar el material suficientemente rápido, pero debe tenerse cuidado de no causar un choque térmico (la circonia es muy sensible a los cambios bruscos de temperatura). Las temperaturas típicas de sinterizado para cerámicos de circonia tetragonal son de 1400°C - 1600°C , mientras que la circonia parcialmente estabilizada requiere temperaturas superiores a los 1800°C . En algunos casos en que se parte de polvos nanocristalinos y se desea lograr cerámicos de tamaños de grano muy pequeño también se puede aplicar un “sinterizado rápido” (“fast-firing”). El mismo consiste en utilizar altas velocidades de calentamiento y enfriamiento (de 200 a $500^{\circ}\text{C}/\text{min.}$) hasta llegar a 1400 - 1600°C y permanecer sólo unos pocos minutos a esa temperatura.

2.1.4 Fases de la circonia pura

- La circonia monoclinica

La estructura monoclinica de la circonia a temperatura ambiente fue por primera vez identificada por K. Yardley, quien identificó el grupo espacial $P2_1/c$ y la presencia de cuatro moléculas de ZrO_2 por celda unidad [5]. Además reconoció que se trata de una distorsión de una celda unitaria del tipo de la fluorita (CaF_2). Más tarde se encontró que la estructura tetragonal de alta temperatura es también una celda tipo fluorita distorsionada si se toma una celda unidad centrada en las caras (pseudo-fluorita), mientras que a temperaturas aún mayores se encuentra la fase cúbica, que tiene verdaderamente dicha estructura. Sin embargo, el primer trabajo donde se presentó la resolución completa de la estructura de la circonia monoclinica fue realizado por J.D. McCullough y K.N.

Trueblood en 1959 [58] y confirmado en 1962 por D.K. Smith y H.W. Newkirk [59], quienes además mostraron en forma completa la coordinación de los átomos.

En la Figura 2.1 (a) se muestra una elección simple de la celda unidad monoclinica con cuatro moléculas de ZrO_2 . En la Figura 2.3 se muestra el poliedro de coordinación del circonio donde se observa que estos iones están coordinados con siete iones de oxígeno. Los iones O_{II} prácticamente forman un tetraedro (están casi en un plano), con tres de los ángulos muy cercanos al ángulo del tetraedro (109.5°) mientras que uno se aleja bastante: 134.3° . En cambio, los iones O_{I} están en coordinación triangular con su plano paralelo al plano de los O_{II} . En la Tabla 2.1 se dan los valores de los parámetros de red de la circonia monoclinica en comparación con los de otras circonias estabilizadas en fase tetragonal y cúbica [5].

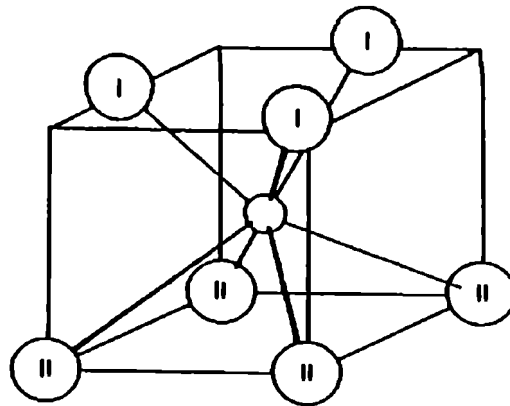


Figura 2.3: Poliedro de coordinación de los iones de Zr^{4+} en la circonia monoclinica, donde se observa que están coordinados con siete iones de oxígeno. Los iones O_{II} prácticamente forman un tetraedro, mientras que los iones O_{I} están en coordinación triangular con su plano paralelo al plano de los O_{II} .

- La circonia tetragonal

La forma de alta temperatura tetragonal de la circonia fue por primera vez observada por O. Ruff y F.Z. Ebert en 1929 al calentar la fase monoclinica a temperaturas entre 1100 y 1200°C [5]. En 1962, G. Teufer [60] determinó que su grupo espacial es $P4_2/nmc$ y mostró que la circonia tetragonal tiene una estructura similar a la de fluorita, apenas distorsionada. Por ello se la suele describir en términos de una red de

Bravais tetragonal centrada en las caras (pseudo-fluorita) en lugar de la red tetragonal centrada en el cuerpo que se usa generalmente para describir a las redes tetragonales centradas. Con esta elección la red tetragonal puede pensarse como una red cúbica con los iones de oxígeno apenas desplazados en el eje c , de modo que el parámetro c es apenas mayor que el a (la diferencia es del 1%, aproximadamente).

Un esquema de la celda unidad de la circonia tetragonal que se elige habitualmente se muestra en la Figura 2.1 (b). Cada ión circonio está rodeado de ocho iones oxígeno, cuatro a una distancia de $2.065\text{\AA}$ formando un tetraedro delgado y cuatro a $2.455\text{\AA}$ formando un tetraedro mayor como se muestra en la Figura 2.4 (a). Los parámetros de red la fase tetragonal se dan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Parámetros de red de distintos materiales cerámicos de circonia dopada [5].

Material	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Monoclínica (pura)	5.1463	5.2135	5.3110	99.2
Tetragonal (3 %molar Y_2O_3)	5.096		5.180	
Tetragonal (5 %molar Y_2O_3)	5.116		5.157	
Tetragonal (12.2 %molar CeO_2)	5.125		5.220	
Cúbica (9.8 %molar MgO)	5.080			
Cúbica (8.4 %molar CaO)	5.132			
Cúbica (5 %molar Y_2O_3)	5.130			

La temperatura de la transformación $t \rightarrow m$ ha sido estudiada para el comienzo y la finalización de la reacción por un gran número de técnicas como difracción de rayos X, dilatometría, microscopía electrónica, análisis térmico diferencial, etc. y se han reportados valores muy distintos para la temperatura de comienzo de la transformación durante el calentamiento, todos ellos entre 950 y 1150°C . Estas diferencias pueden deberse a pureza, preparación del cerámico, tamaño de grano, etc. Esta transformación, de naturaleza martensítica, puede ser inducida por cambios en la presión.

- La circonia cúbica

La forma cúbica de la circonia es la más fácil de describir, pues es una estructura del tipo de la fluorita. El grupo espacial es el $Fm\bar{3}m$ y su parámetro de red es de $5.080\text{\AA}$,

aproximadamente. Este valor es muy similar a los valores de a y c de la red tetragonal (cuando se la describe con una celda pseudo-fluorita), por lo que es muy difícil separar cuantitativamente sus respectivas concentraciones mediante difracción de rayos X cuando ambas fases están presentes. La transformación de tetragonal a cúbica en la circonia pura fue estudiada por primera vez por D.K. Smith y C.F. Cline en 1962 [61], quienes establecieron mediante difracción de rayos X a alta temperatura que esta transformación ocurre a $(2285 \pm 50)^\circ\text{C}$, con una histéresis de sólo 30°C .

La Figura 2.1 (c) muestra la elección más sencilla de la celda unidad. Comparando las figuras 2.1 (b) y (c) se puede observar que para obtener la celda de la circonia tetragonal que se muestra en 2.2b sólo se necesita desplazamiento de los iones de oxígeno a lo largo de eje c . En el caso de la circonia cúbica, los iones circonio están rodeados por ocho iones oxígeno, todos ellos a la misma distancia, lo que se muestra en el esquema de la Figura 2.4 (b) (comparar con la Figura 2.4 (a)).

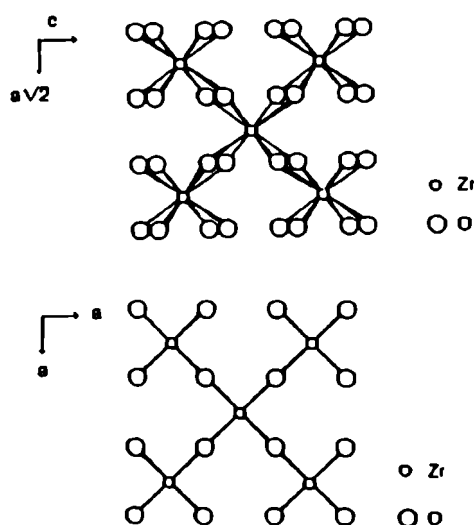


Figura 2.4: Esquemas que muestran la coordinación octaédrica de los iones Zr^{4+} en la circonia tetragonal (a) y en la cúbica (b). En el primer caso se tiene una proyección sobre el plano (110) y en el segundo sobre el (100).

2.1.5 Sistemas binarios basados en circonia: diagramas de equilibrio de fases

Como se explicó anteriormente, todas las aplicaciones comerciales de la circonia requieren la estabilización de alguna de sus fases de alta temperatura agregando óxidos dopantes como CaO , MgO , Y_2O_3 , CeO_2 , etc. El mecanismo exacto de estabilización no se

comprende todavía, aunque se cree que cuando la proporción de unión iónica aumenta la fase cúbica se hace más estable. Por otra parte, ciertos dopantes favorecen el ordenamiento de los iones oxígeno, lo que hace más estable a la red. Se exponen a continuación los diagramas de equilibrio de fases de los sistemas binarios de interés.

- $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$

El diagrama de equilibrio de fases de la Figura 2.5, propuesto por H.G. Scott en 1975 [62], es el más aceptado pues es consistente con todos los resultados experimentales reportados. La principal característica de este sistema es el amplio rango de composiciones que tienen los campos t y t+c, lo que facilita la obtención de estos materiales.

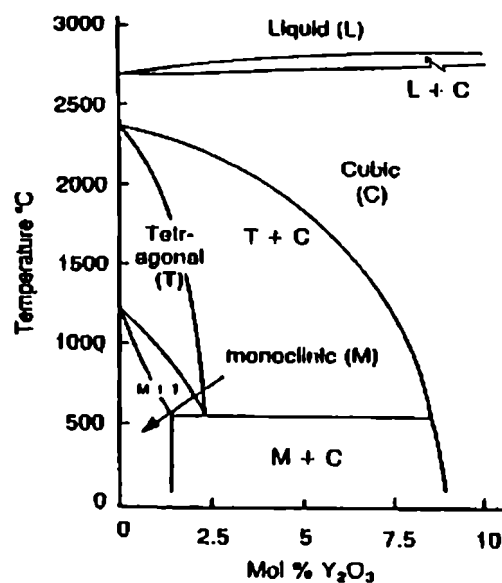


Figura 2.5: Diagrama de equilibrio de fases de $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ propuesto por H.G.Scott [62].

La fase tetragonal puede ser estabilizada gracias a la combinación del alto límite de solubilidad y la baja temperatura del eutectoide, si los granos son suficientemente pequeños. Se ha encontrado experimentalmente que el tamaño de grano crítico para retener la fase tetragonal está entre 0.2 y 1 μm , según la composición del material.

La circonia parcialmente estabilizada puede ser obtenida sinterizando un material con composición adecuada a temperaturas mayores, del orden de los 1700°C, para

asegurar que una cantidad suficiente de finos granos de la fase tetragonal se retengan luego del enfriamiento.

Para enfriamientos muy rápidos desde alta temperatura, ya sea en el campo t o $t+c$, se ha encontrado una fase tetragonal de características distintas a la usual denominada t' . En este caso la red es mucho más parecida a la cúbica ($c/a_f = 1.003-5$ en lugar de $c/a_f = 1.015$ obtenido para la fase t usual) y contiene una cantidad de itria similar a la de la fase cúbica. Su principal característica es su gran resistencia a la transformación a la fase monoclinica, pero se ha encontrado que se transforma en $t + c$.

- $ZrO_2 - MgO$

En la Figura 2.6 se muestra la región rica en ZrO_2 del diagrama de equilibrio de fases de este sistema propuesto por C.F. Grain en 1967 [63].

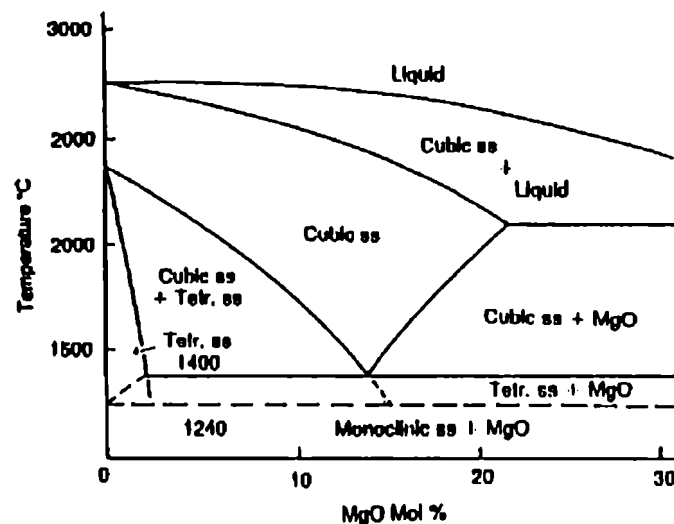


Figura 2.6: Diagrama de equilibrio de fases de $ZrO_2 - MgO$ propuesto por C.F. Grain [63].

La magnesia prácticamente no tiene solubilidad en la circonia monoclinica, salvo en el rango de temperaturas de 900 a 1190°C, con un valor máximo de 1.6 %molar a 1120°C. Sin embargo tiene solubilidad en la circonia tetragonal para un rango de temperaturas mucho mayor, con un máximo de 1.7 %molar a 1400°C. Como se observa en la figura, la solubilidad de la magnesia en la circonia cúbica es enormemente mayor y ésta es la razón para el gran interés que existe en este material. También es muy

importante el amplio campo t+c, lo que ha permitido encontrar materiales con mayor resistencia al choque térmico y de alta tenacidad a la fractura. En cambio, para este sistema no se han podido obtener cerámicos de fase tetragonal a temperatura ambiente.

La obtención de materiales de circonia parcialmente estabilizada con magnesia (Mg-PSZ) requiere tratamientos a muy alta temperatura, del orden de los 1800°C dependiendo de la composición, seguido de un enfriamiento rápido. Esto retiene la fase cúbica, si bien un precipitado muy fino de circonia tetragonal se forma también. Un posterior tratamiento a 1400°C permite el crecimiento de las partículas tetragonales hasta alcanzar un tamaño cercano al tamaño crítico de transformación de tetragonal a monoclinica.

• ZrO_2 - CaO

Si bien se han realizado muchos estudios sobre el diagrama de fases de este sistema, el propuesto por V.S. Stubican y P.S. Ray en 1977 [64], que se muestra en la Figura 2.7, es el más citado.

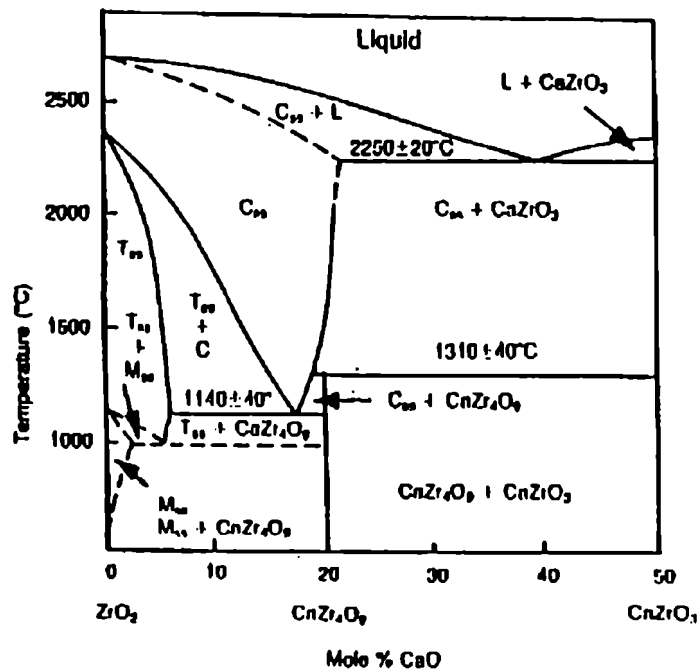


Figura 2.7: Diagrama de equilibrio de fases de ZrO_2 - CaO propuesto por V.S.Stubican y P.S.Ray [64].

Este diagrama es muy similar al correspondiente al sistema ZrO_2 - MgO , aunque el campo tetragonal es más amplio. También en este caso los materiales de interés son los cerámicos totalmente estabilizados o parcialmente estabilizados (al igual que en el sistema anterior, no se ha podido obtener circonia dopada con calcia en fase tetragonal). Los primeros pueden obtenerse fácilmente enfriando rápidamente al material en el campo t y son muy utilizados como electrolitos sólidos, mientras que los segundos han tenido gran interés por sus propiedades mecánicas. Es importante notar que en los sistemas ZrO_2 - MgO y ZrO_2 - CaO tanto la fase tetragonal como la cúbica no son estables a temperatura ambiente. Sin embargo, los cerámicos de circonia parcialmente estabilizada con calcia (Ca-PSZ) de propiedades adecuadas son más difíciles de obtener que los de Mg-PSZ. Esto se debe a que, si bien el procedimiento es similar al explicado en Mg-PSZ, en la práctica el tratamiento de crecimiento de las partículas tetragonales para alcanzar un tamaño cercano al crítico y obtener mejores propiedades mecánicas sólo se consigue para un pequeño rango de composiciones y temperaturas.

Es importante destacar que, hasta el comienzo de esta tesis en la literatura no se reportaba la retención de la fase tetragonal en materiales cerámicos de circonia tetragonal policristalina dopada con calcia (Ca-TZP), lo que podría ser de gran interés tecnológico. Como en este sistema la fase tetragonal es menos estable en comparación con los sistemas ZrO_2 - Y_2O_3 y ZrO_2 - CeO_2 , se podría absorber más energía durante la transformación de tetragonal a monoclinica inducida por el campo de tensiones de una grieta y se lograrían materiales de mayor tenacidad a la fractura.

- ZrO_2 - CeO_2

En la Figura 2.8 se muestra el diagrama de equilibrio de fases propuesto por P. Durán *et al.* [65]. La principal característica de este diagrama es el amplio rango de composiciones de los campos t y $t+c$. Esto ha facilitado la obtención de materiales cerámicos de circonia tetragonal policristalina dopada con ceria (Ce-TZP) para composiciones entre 12 % molar CeO_2 y 20 % molar CeO_2 , que es un rango mucho más amplio que en el caso de Y-TZP. Las temperaturas de sinterizado de estos materiales son similares a las de Y-TZP, del orden de 1500-1600°C. Los cerámicos de Ce-TZP generalmente presentan granos más grandes que los de Y-TZP, de hasta 8 μm .

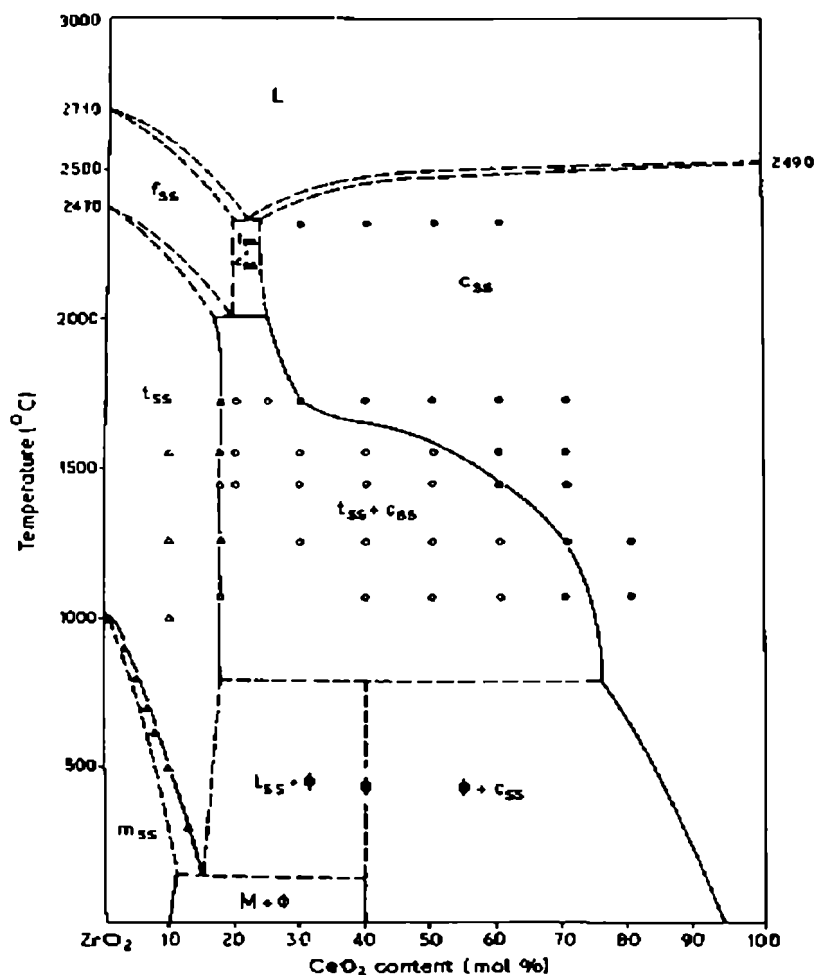


Figura 2.8: Diagrama de equilibrio de fases de ZrO_2 - CaO propuesto por V.S.Stubican y P.S.Ray [65].

2.1.6 Sistemas binarios basados en circonia: soluciones sólidas homogéneas en composición

Yashima *et al.* han estudiado las estructuras cristalinas de soluciones sólidas homogéneas en composición de diversos sistemas como ZrO_2 - Y_2O_3 [16-19], ZrO_2 - Er_2O_3 [18,19], ZrO_2 - Nd_2O_3 [19], ZrO_2 - Sm_2O_3 [19], ZrO_2 - Yb_2O_3 [19], ZrO_2 - CaO [20] y ZrO_2 - CeO_2 [21]. Salvo en el caso del sistema ZrO_2 - CaO , los polvos fueron preparados fundiendo los óxidos de partida en un horno de arco, seguido de un enfriamiento muy rápido. En el caso de polvos de ZrO_2 - CaO este método no se puede aplicar porque la calcia se evapora más fácilmente que la circonia y por lo tanto se han elegido métodos por vía húmeda, como citratos amorfos, acetatos amorfos y coprecipitación.

En todos estos sistemas los autores reportaron la existencia de tres formas de la fase tetragonal, denominadas t , t' y t'' , todas ellas pertenecientes al grupo espacial $P4_2/nmc$. La forma t es la que aparece como la fase tetragonal en el diagrama de equilibrio de fases y está restringida al límite de solubilidad que se predice en el mismo. Existe una forma t' con una solubilidad mayor, pero que es inestable y en el equilibrio se transforma en la mezcla de las fases tetragonal t y cúbica. Las formas t y t' tienen un cociente axial $c/a > 1$, aunque en ambos casos a y c no alcanzan diferencias mayores que el 1.5%. Para concentraciones del dopante aún mayores se encontró una tercera forma de la fase tetragonal con $c/a = 1$, pero con los aniones óxido (O^{2-}) desplazados de sus posiciones ideales de la fluorita (sitios 8c del grupo espacial $Fm\bar{3}m$) a lo largo del eje c . La forma t'' es muy difícil de distinguir de la cúbica mediante difracción de rayos X, y por ello los autores utilizaron difracción de neutrones y espectroscopía Raman para determinar los límites t'/t'' y t''/c .

Los resultados de Yashima *et al.* mostraron que en los sistemas ZrO_2 - Y_2O_3 , ZrO_2 - Er_2O_3 , ZrO_2 - Nd_2O_3 , ZrO_2 - Sm_2O_3 y ZrO_2 - Yb_2O_3 los límites t'/t'' y t''/c son independientes del dopante y se encuentran aproximadamente para composiciones de 9 %molar y 11 %molar, respectivamente [19]. En el sistema ZrO_2 - CaO , el límite t'/t'' se encuentra entre 8 y 10 %molar CaO y el límite t''/c está en 14 %molar CaO , aproximadamente [20]. En el caso del sistema ZrO_2 - CeO_2 , el límite t'/t'' se encuentra para 60 %molar CeO_2 , mientras que el límite t''/c está entre 80 y 90 %molar CeO_2 [21].

2.1.7 Propiedades eléctricas de los cerámicos de circonia y sus aplicaciones

- Electrolitos sólidos: generalidades

La conducción eléctrica se debe a movimientos de largo alcance de partículas cargadas, ya sean electrones o iones, o bien ambos a la vez. En la mayoría de los sólidos, tanto iónicos como covalentes, el movimiento de iones para conducir electricidad no ocurre, salvo a temperaturas muy altas. Sólo a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión se genera un gran número de defectos y los iones tienen la energía suficiente como para migrar, pero a temperaturas más bajas no conducen iónicamente. Sin embargo, existe un pequeño conjunto de sólidos, llamados “electrolitos sólidos” o bien “conductores iónicos”, que tienen iones de gran movilidad a temperaturas mucho menores que la temperatura de fusión del material. Algunos, incluso, son buenos conductores a

temperatura ambiente. Estos materiales generalmente tienen estructuras complejas con túneles abiertos o planos a través de los cuales los iones móviles se desplazan con facilidad. Este es el caso, por ejemplo, de la β -alúmina, cuya conductividad iónica por ión Na^+ a temperatura ambiente es comparable con la de electrolitos líquidos fuertes.

En el caso de la circonia dopada con óxidos de metales de la forma MO o M_2O_3 la conductividad iónica se debe a que en la solución sólida el dopante introduce vacancias de iones O^{2-} que se mueven con facilidad a temperaturas del orden de los 700°C o mayores. Mecanismos similares se dan en la toria y en la hafnia.

- Mecanismos de transporte iónico en electrolitos sólidos

En los electrolitos sólidos policristalinos hay dos mecanismos para la migración de los iones: en volumen y en borde de grano. En el primer caso los iones se mueven en el interior de los granos del material, mientras que el segundo se refiere al movimiento entre granos. La conductividad iónica en volumen de un dado material es intrínseca a éste y no depende de su microestructura, tan sólo de su composición y su estructura cristalina. En cambio, la conductividad en borde de grano depende del tamaño de grano, espesor y composición (muchas veces se presentan impurezas) del borde de grano, densidad del material, etc. La relación entre la conductividad en borde de grano de un material y su microestructura permite una caracterización adecuada para muchas aplicaciones.

Para estudiar ambos mecanismos de transporte se utiliza generalmente la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. Esta técnica se basa en aplicar una señal alterna de amplitud pequeña (para no afectar al sistema que se quiere estudiar) y medir la corriente resultante obteniendo con el cociente V/I la impedancia Z (se usa la impedancia en el plano complejo $Z = |Z|e^{i\alpha}$, donde α es el desfase entre V e I) lo que se repite variando la frecuencia de la señal en un rango muy amplio. Los resultados obtenidos generalmente se estudian representando $-Z_{\text{im}}$ vs Z_{re} para cada frecuencia, lo que permite obtener el “gráfico de Nyquist” o “espectro de impedancia”. También es posible representar los resultados mediante gráficos de Bode, espectros de admitancia, etc. La aplicación de la técnica de espectroscopía de impedancia para el estudio de sólidos de conducción iónica fue propuesto por J.E. Bauerle en 1969 [66] para su aplicación en cerámicos de circonia-itra y a permitido estudiar los mecanismos de conducción de diversos materiales.

En los espectros de impedancia de electrolitos sólidos policristalinos se encuentran dos semicírculos, uno asociado a la conducción en volumen y otro a la conducción en borde de grano, mientras que en monocristales se observa un único semicírculo (que, obviamente, se interpreta como debido a la conducción en volumen) [66,67]. El círculo de conducción en borde de grano de los materiales policristalinos es pequeño si los granos son grandes y si los bordes de grano están relativamente “limpios” (es decir, si hay pocas impurezas que dificulten el transporte de los iones). El mismo siempre se encuentra a la derecha del de volumen, lo que se debe a que tiene una mayor constante de tiempo y por lo tanto una frecuencia característica menor.

Para describir cada semicírculo se utiliza un circuito equivalente dado una resistencia en paralelo con un capacitor, ya que este circuito tiene el mismo espectro de impedancia, donde el diámetro del semicírculo corresponde al valor de la resistencia. A partir de las resistencias de conducción en volumen y de conducción en borde de grano es posible obtener las respectivas resistividades a partir de la expresión:

$$\rho = RS / L \quad (2.1)$$

donde ρ es la resistividad, R la resistencia, L la longitud de la muestra y S su sección transversal. En general estas mediciones se realizan a distintas temperaturas, lo que permite obtener las energías de activación de estos procesos a partir de una expresión de tipo Arrhenius:

$$\rho = A_0 T \exp(-\epsilon / kT) \quad (2.2)$$

donde A_0 es una constante característica del material y del proceso de transporte analizado, ϵ es la energía de activación del proceso, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura. Graficando $\ln(\rho/T)$ en función de $1/T$ se obtiene una recta cuya pendiente permite obtener ϵ .

- Electrolitos sólidos de circonia dopada

Como se mencionó anteriormente, dopando la circonia con óxidos de metales como CaO , MgO o Y_2O_3 se introducen vacancias de iones O^{2-} que pueden migrar a alta

temperatura. Los iones del dopante se incorporan en los sitios del Zr^{4+} , pero como tienen distinta valencia quedan sitios de O^{2-} libres. En la circonia estabilizada (fase cúbica) se introduce aproximadamente 10 a 20% de átomos dopantes, de modo que se genera un gran número de vacancias. En la Tabla 2.2 se da la conductividad a 1000°C de distintas circonias estabilizadas, con las respectivas energías de activación [68].

Tabla 2.2: Conductividades iónicas y energías de activación para distintas circonias cúbicas a 1000°C .

Material	$\sigma_x 10^2 (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$\Delta H_V (\text{eV})$
$\text{ZrO}_2\text{-9\%Y}_2\text{O}_3$	12	0.8
$\text{ZrO}_2\text{-12\%CaO}$	5.5	1.1
$\text{ZrO}_2\text{-10\%Sm}_2\text{O}_3$	5.8	0.95
$\text{ZrO}_2\text{-8\%Yb}_2\text{O}_3$	8.8	0.75
$\text{ZrO}_2\text{-10\%Sc}_2\text{O}_3$	25	0.65

El sistema más estudiado desde el punto de vista de las propiedades eléctricas es el sistema de circonia-itra [66-72]. Los primeros trabajos comparando los resultados obtenidos en circonia tetragonal y circonia cúbica fue realizado por N. Bonanos *et al* [67,69,70]. Los autores compararon cerámicos de Y-TZP de composición $\text{ZrO}_2\text{-3 \%molar Y}_2\text{O}_3$ y de Y-PSZ de composición $\text{ZrO}_2\text{-6 \%molar Y}_2\text{O}_3$, que son mayoritariamente cúbicos. En la Tabla 2.3 se dan las respectivas energías de activación en el rango de temperaturas $200\text{-}500^\circ\text{C}$ y conductividades a 300°C en volumen y en borde de grano [69].

Tabla 2.3: Conductividades y energías de activación de migración en volumen y en borde de grano de 3%Y-TZP y de 6%Y-PSZ [69].

Material	$\sigma_V (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ 300°C	$\Delta H_V (\text{eV})$ 200-500°C	$\sigma_{BG} (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ 300°C	$\Delta H_V (\text{eV})$ 200-500°C
$\text{ZrO}_2\text{-3\%molarY}_2\text{O}_3$ (TZP)	$7.7 \cdot 10^{-6}$	0.92	$1.6 \cdot 10^{-6}$	1.09
$\text{ZrO}_2\text{-6\%molarY}_2\text{O}_3$ (PSZ)	$5.6 \cdot 10^{-6}$	1.07	$1.3 \cdot 10^{-5}$	1.12

Como se observa, la conductividad en volumen de los cerámicos de Y-TZP es mayor que la de los cerámicos de Y-PSZ, lo que es sorprendente teniendo en cuenta la

mayor cantidad de vacancias de oxígeno, que son los portadores de carga. Por otra parte, la conductividad en borde de grano para Y-TZP es un orden de magnitud menor que para PSZ, lo que se debe principalmente a que los granos de los cerámicos de Y-TZP son muy pequeños (alrededor de $0.5\mu\text{m}$) y están rodeados completamente por un borde de grano continuo. En los materiales de Y-PSZ los granos son más grandes, de unos $10\mu\text{m}$ para la fase cúbica (que es la mayoritaria) y hay mayor contacto entre los granos. También hay que tener en cuenta que los resultados son dependientes de los parámetros de los procesos de obtención de los cerámicos y, sobre todo, de las impurezas presentes.

Es importante notar que las energías de activación de ambos mecanismos de conducción son muy similares en el caso de la muestra mayoritariamente cúbica. Éste es un resultado conocido desde hace muchos años y debido a ello Bauerle sugirió que existen regiones de contacto bien establecido que facilitan la conducción entre granos, las que denominó “caminos fáciles” [66]. En la circonia tetragonal, las energías de activación se distinguen más, por lo que no existiría este mecanismo o al menos no sería el dominante, es decir que los iones deben moverse entre los granos atravesando regiones con otras composiciones, impurezas, etc. El modelo de conducción más sencillo sin incluir caminos fáciles se denomina “modelo de capas de ladrillos” (“brick layer model”) que supone granos cúbicos separados por bordes de grano delgados.

- Reacciones de electrodo

Los materiales basados en circonia tienen un gran número de aplicaciones como sensores de gases, celdas de combustible, bombas de oxígeno (ya sea para la generación del gas o su control en la atmósfera) o bien en reactores electroquímicos para producción de sustancias.

Un gran número de procesos que se dan en los electrodos son críticos para estas aplicaciones y deben estudiarse en detalle. En todos los casos el mecanismo fundamental es el mismo: se produce la reducción de oxígeno en la interfaz electrolito/cátodo generándose así un transporte de iones a través del material hasta llegar al ánodo, donde se produce la descarga. Esta descarga puede producirse simplemente a través de la evolución de los iones como en una bomba de oxígeno o por reacciones de los mismos con las especies presentes. Estos procesos se esquematiza en la Figura 2.9.

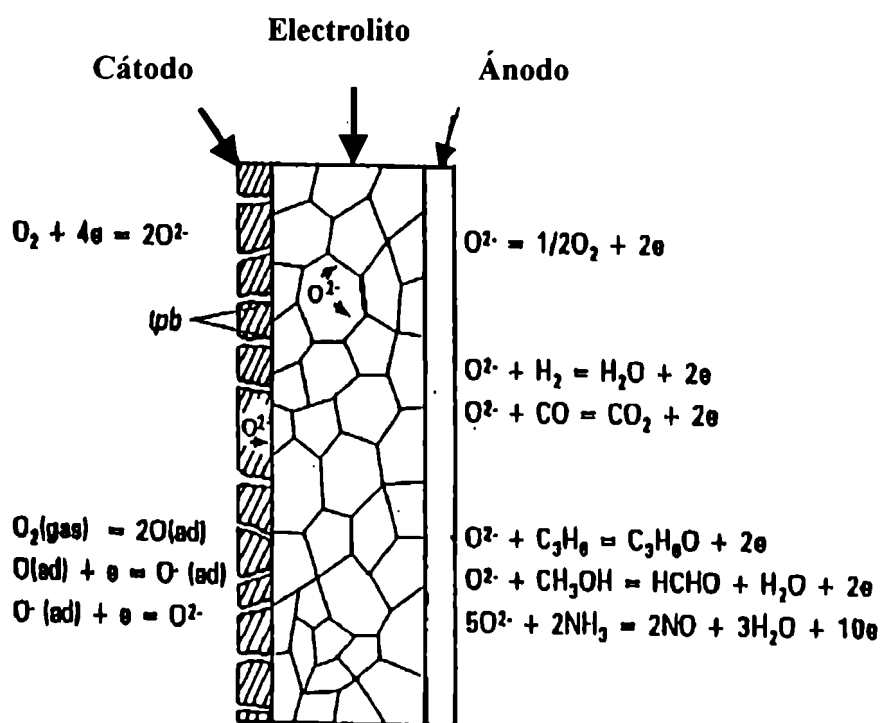


Figura 2.9: Aplicaciones de los cerámicos de circonia y reacciones de electrodo.

La reducción del oxígeno en el cátodo se produce de acuerdo a la siguiente cadena de procesos: difusión gaseosa, adsorción/disociación en el electrodo o en la superficie del electrolito, difusión de las especies a los sitios de reacción y reacciones de transferencia de carga. En la interfaz electrolito/ánodo los iones se descargan simplemente liberando electrones en el electrodo, aunque en ciertos casos pueden darse mecanismos más complejos involucrando adsorción/disociación de las especies del medio en sitios activos del electrodo o de la superficie del electrolito y la posterior reacción con los iones que se descargan. Esto es común en presencia de gases como CO_2 , H_2 , CH_4 , etc. Evidentemente estos procesos son muy dependientes del material del electrodo, su conductividad iónica y electrónica, porosidad, etc. En muchos materiales que tienen poca solubilidad de oxígeno o baja movilidad de los iones, es crucial el papel de los bordes triples, es decir donde convergen gas, electrodo y electrolito. Esto genera dificultades porque la estructura del electrodo debe estar cuidadosamente preparada y por ello se prefieren materiales de buena conducción por ión óxido como la circonia.

- Aplicaciones eléctricas más importantes de los materiales en base a circonia

1) Sensores de oxígeno

Existen dos clases de sensores de oxígeno: potenciométricos (los más conocidos y utilizados comercialmente) y amperométricos, de acuerdo con la magnitud que se mida en el sistema para determinar la presión de oxígeno.

Los sensores potenciométricos siguen el esquema de la Figura 2.10. Estos sensores se basan en el hecho de que la FEM de esta celda (E) es una medida de las presiones parciales de ambos lados del electrolito ($P_{O_2}^C$ es la presión en el cátodo y $P_{O_2}^A$ es la presión en el ánodo), de acuerdo a la expresión:

$$E = (RT/4F) \ln(P_{O_2}^C/P_{O_2}^A) \quad (2.3)$$

donde se ha usado la ecuación de Nernst para las reacciones en los dos electrodos y se combinaron en una única expresión. Entonces, midiendo este voltaje es posible determinar una de las presiones si la otra es conocida, por lo que se elige un “sistema de referencia”. Como sistema de referencia puede usarse aire o bien una mezcla de un metal y su óxido en equilibrio (Pd/PdO, Fe/FeO, etc.).

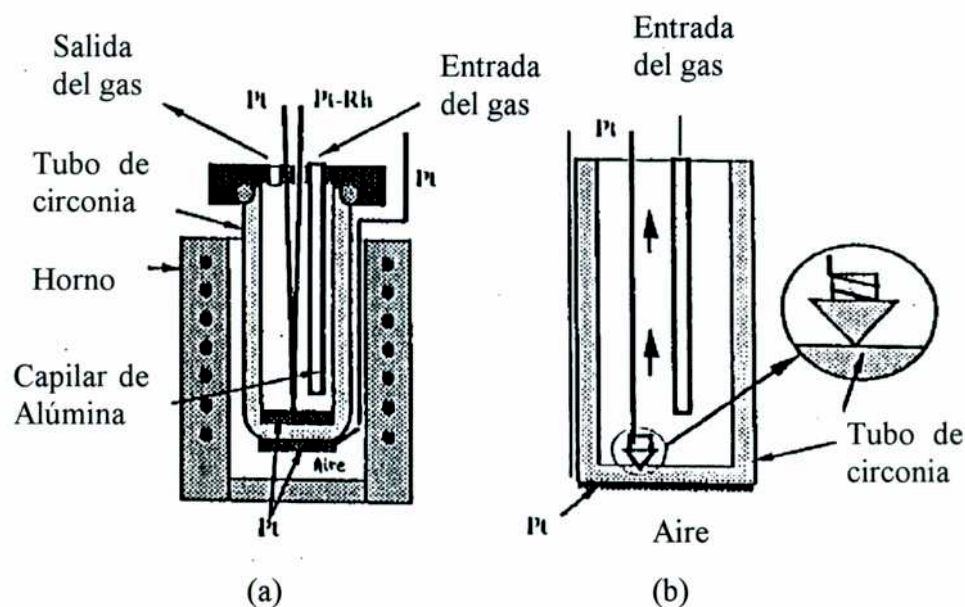


Figura 2.10: Esquema de los sensores de oxígeno potenciométricos basados en circonia. (a): Sensor convencional; (b): Sensor de “punta de circonia”.

Estos sensores pueden trabajar con precisión en un rango de presiones muy grande, alcanzando a sensar presiones tan pequeñas como 10^{-16} atm. En el caso de la circonia, para mejorar la resistencia al choque térmico del electrolito y poder aplicar estos sensores industrialmente, ha sido necesario utilizar materiales parcialmente estabilizados, ya que la temperatura de trabajo es de 600-800°C.

En cambio, los sensores amperométricos en base a circonia tienen un diseño similar al que se muestra en la Figura 2.11. Estos sensores se basan en medir la corriente en función del voltaje aplicado en presencia de una “barrera” que controle el paso del oxígeno hacia el cátodo. La celda en general está formada por un disco de circonia estabilizada con itria o calcia con electrodos de platino. Cuando el gas entra por un pequeño orificio sobre el cátodo, una corriente continua de oxígeno atraviesa el disco de circonia y sale finalmente al exterior en el ánodo. En estas condiciones las curvas I-V presentan una corriente límite para un rango amplio de voltajes. Esta corriente límite depende de la concentración de oxígeno en el gas.

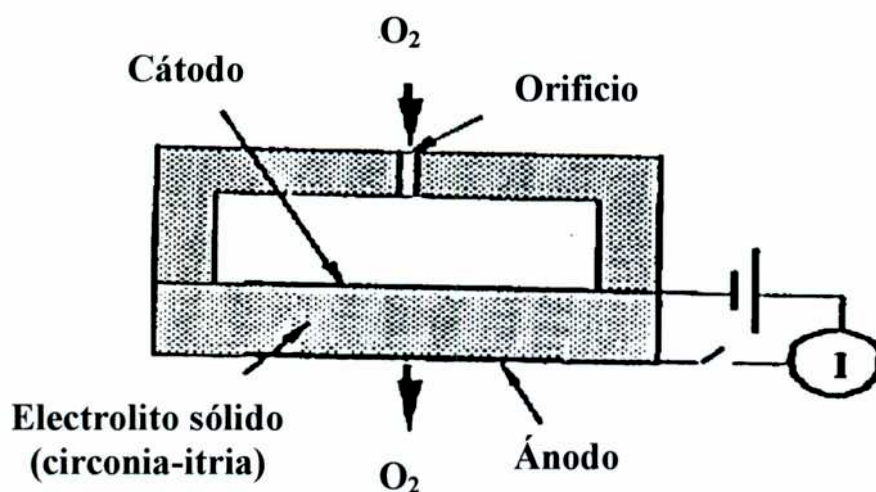


Figura 2.11: Esquema de los sensores de oxígeno amperométricos basados en circonia.

2) Celdas de combustible

La circonia estabilizada es también extensamente utilizada para este propósito. El principio de funcionamiento de estas celdas de combustible se muestra en la Figura 2.12a. Están formadas por un disco o un tubo del electrolito que separa dos compartimentos: uno con aire o bien oxígeno puro y el otro con el gas combustible como H_2 o CO . Los

electrodos que cubren a la circonia son porosos y deben ser compatibles con los gases en contacto. La energía química que se obtiene a partir de la reacción de los gases es convertida en energía eléctrica de la siguiente forma: las moléculas de O_2 que entran a la celda se disocian y toman electrones del cátodo reduciéndose a iones oxígeno, que se mueven dentro del electrolito y reaccionan en el ánodo con el gas combustible liberando electrones. Éstos entran en el circuito externo y vuelven hacia el otro electrodo, finalizando así el proceso de conversión: la energía obtenida está lista para ser utilizada.

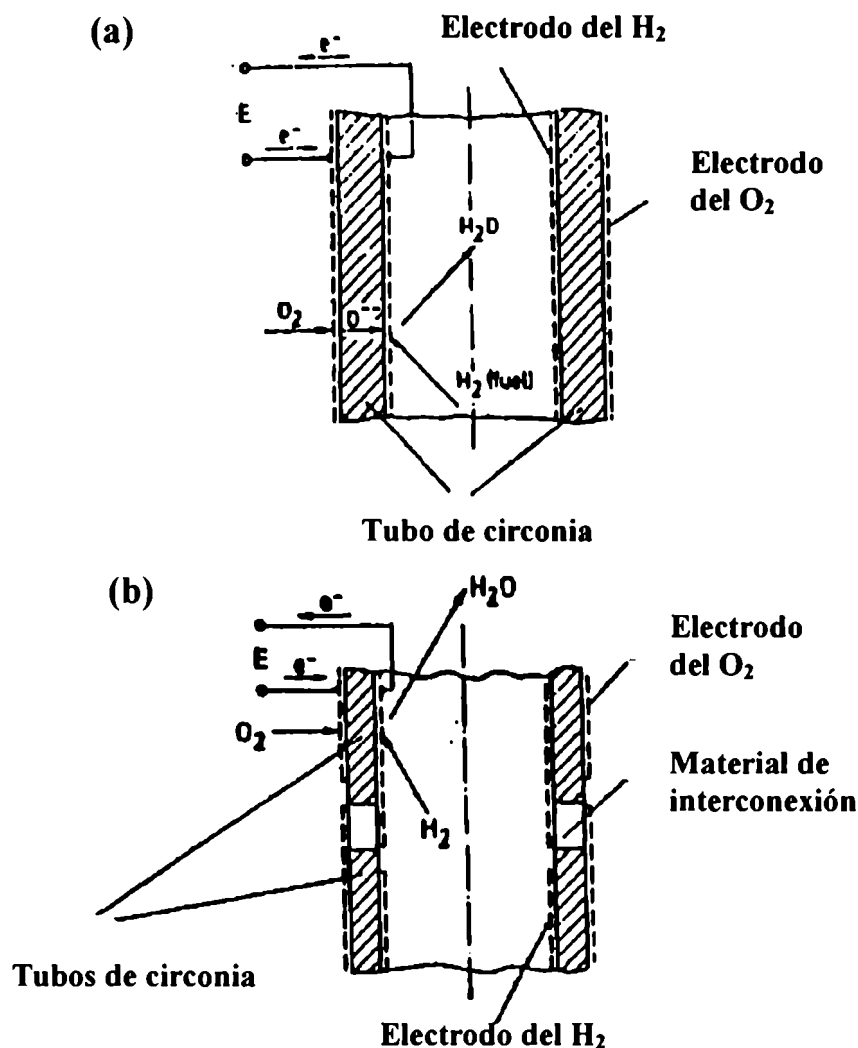


Figura 2.12: (a): Sección de un tubo de circonia utilizado en una celda de combustible de alta temperatura. (b): Conexión en serie de tubos para mayor voltaje o potencia.

El voltaje que resulta en una celda de este tipo es del orden de 1 Volt. Para obtener mayor voltaje o mayor potencia deben conectarse entre sí varias celdas como se muestra en la Figura 2.12b. El material de conexión debe ser un conductor electrónico que no se

degrade en la atmósfera de oxígeno que tiene de un lado ni en la atmósfera del combustible que tiene del otro lado.

3) Bombas de oxígeno

Una bomba de oxígeno es un dispositivo permeante de introducción o de extracción de oxígeno en una mezcla de gases. Generalmente se tiene un tubo de circonia estabilizada cubierta con platino de ambos lados dentro de un horno (las temperaturas de operación típicas están entre 600 y 850°C) como muestra la Figura 2.13. De un lado hay aire, mientras que del otro se encuentra el gas de interés. Haciendo pasar una determinada corriente por la celda es posible controlar la fracción molar de oxígeno, que puede ser introducido o extraído de acuerdo con el sentido de dicha corriente. Dispositivos como éste han sido propuestos para desoxigenar metales.

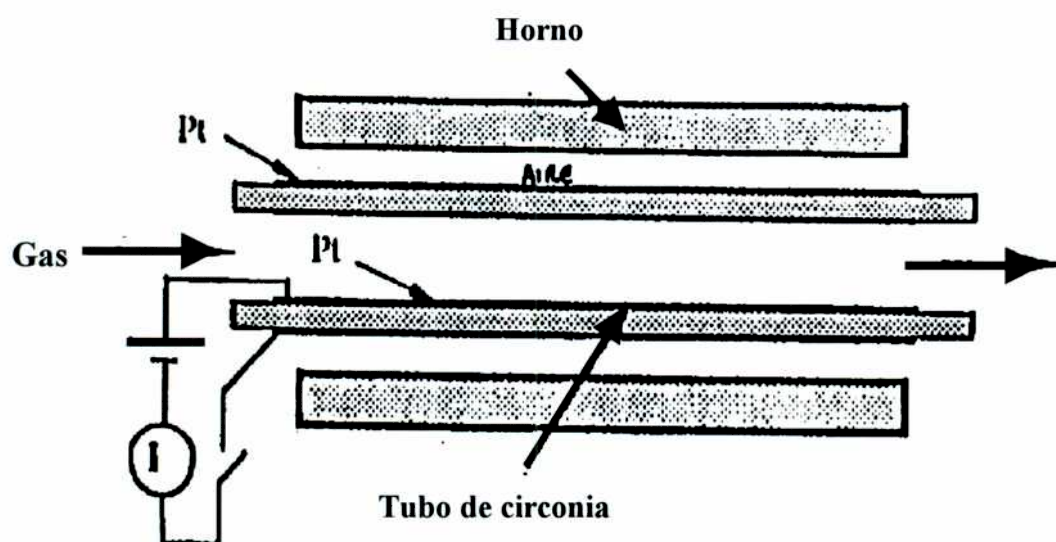


Figura 2.13: Esquema de una bomba electroquímica de oxígeno.

2.1.10 *Propiedades mecánicas de los cerámicos de circonia dopada y sus aplicaciones*

En la Tabla 2.4 se comparan las propiedades mecánicas de materiales cerámicos de circonia dopada con las de otros materiales muy utilizados [5].

Tabla 2.4: Valores típicos de las propiedades mecánicas de distintos cerámicos
(E : Módulo de Young; σ_f : Módulo de rotura; K_{Ic} : Tenacidad a la fractura; H : Dureza)

Material	E (GPa)	σ_f (MPa)	K_{Ic} (Mpa m ^{1/2})	H (GPa)
Al ₂ O ₃ (densidad 99.9%)	400	550-600	3-6	19
Mullita	230	150-400	2-3	14
Si ₃ N ₄	320	600-1000	3-8	16
Y-TZP	170	800-1300	6-15	11
Y-PSZ	200	650-1000	6-8	10

Como se observa en la Tabla 2.4, los materiales que contienen circonia tetragonal tienen una muy alta tenacidad a la fractura. Esto se debe al mecanismo de “tenacidad por transformación” descubierto por Garvie, Hannink y Pascoe [4], ya citado anteriormente. El mismo se basa en la supresión de la transformación de tetragonal a monoclinica en toda la muestra excepto en el campo de tensiones de las grietas que se propagan. Debido al campo de tensiones intenso con esfuerzos de tracción y de corte en el extremo de la grieta que se propaga se inicia la transformación a la fase estable monoclinica. La transformación detiene a la grieta sobre todo gracias a la absorción de energía por el aumento de volumen producido.

La Tabla 2.5 muestra valores típicos de las propiedades mecánicas de varios cerámicos de circonia y se discuten a continuación las características más importantes de estos materiales.

Tabla 2.5: Propiedades mecánicas de cerámicos de circonia

Material	E (GPa)	σ_f (MPa)	K_{Ic} (MPa m ^{1/2})	H (GPa)
Y-TZP	140-200	800-1300	6-15	10-12
Ce-TZP	140-200	500-800	6-30	7-10
Mg-PSZ	170-210	440-720	6-20	10-14
Ca-PSZ	200-220	400-650	6-12	14-17
Y-PSZ	180-220	650-1000	6-8	8-12

- Cerámicos de TZP

Los cerámicos de Y-TZP tienen muy alta resistencia mecánica debido a su muy pequeño tamaño de grano, lo que puede conseguirse gracias a que pueden sinterizarse a temperaturas relativamente bajas en comparación con los de PSZ, entre 1400 y 1550°C. Entonces, si se parte de un polvo muy fino, resultan tamaños de grano pequeños. En estos materiales se requieren bajas concentraciones de Y_2O_3 (2 a 3% molar) y los tamaños de grano son muy finos, del orden de 0.5 μm , aunque si se sinteriza el material a temperaturas relativamente altas, mayores a 1600°C, se encuentran granos mucho más grandes dispersos que corresponden a la formación de la fase cúbica (esto se da con concentraciones de Y_2O_3 del 2.5% o mayores). La incerteza en el límite t/t+c del diagrama de fases ZrO_2 - Y_2O_3 hace difícil predecir la cantidad de fase cúbica a formarse a una dada temperatura.

El contenido exacto de Y_2O_3 juega un papel muy importante en la estabilidad de la fase tetragonal y por lo tanto también en la tenacidad, encontrándose un valor máximo para un 2% de Y_2O_3 [71]. El tamaño de grano también afecta seriamente las propiedades mecánicas de estos materiales, pues también se relaciona con la estabilidad de la fase tetragonal, como se explicó anteriormente. Se ha encontrado la existencia de un tamaño crítico para la retención de la fase tetragonal: con tamaños mayores se produce la transformación a la fase monoclinica con la consecuente caída en la densidad, la resistencia y la fractotenacidad. Es interesante notar que el valor máximo de la fractotenacidad en función de la concentración de Y_2O_3 que se encuentra para una concentración de 2 %molar Y_2O_3 no concuerda con el máximo de resistencia que se da a concentraciones algo mayores, entre 2.5 y 3 %molar Y_2O_3 . Esto se debe a la deformación inelástica que se da en los materiales muy tenaces.

Por último, es importante mencionar que estas propiedades pueden depender fuertemente de las impurezas. Una de las más frecuentes es la sílice, que puede derivar de los procesos de obtención del polvo o bien de la molienda. También es común la presencia de alúmina, lo que promueve la formación de la fase amorfa de Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 en los bordes de grano, que puede causar microgrietas debido a la diferencia en los coeficientes de expansión de ambas fases.

Los cerámicos de Ce-TZP tienen muchas propiedades similares a las de Y-TZP, con la ventaja de tener un gran rango de concentraciones de CeO_2 en que se logra la estabilización de la fase tetragonal, entre 12 y 20% molar, lo que facilita su obtención.

Para un valor de K_{Ic} similar al de Y-TZP, un tamaño de grano mayor se alcanza en el caso de Ce-TZP. En estos materiales se han podido obtener valores de fractoténacidad muy altos, aún mayores que en los cerámicos de Y-TZP.

- Cerámicos de PSZ

La obtención de cerámicos de Mg-PSZ y Ca-PSZ requiere la sinterización a muy alta temperatura (unos 1800°C) y un enfriamiento rápido durante el cual se forma también un precipitado muy fino de circonia tetragonal. Con un posterior tratamiento a 1400°C es posible lograr el crecimiento de las partículas tetragonales en la matriz cúbica [5]. Para evitar la formación de circonia monoclinica en los bordes de grano, que lleva a una caída en la resistencia y la tenacidad, se necesitan tiempos muy largos de sinterización de modo de redissolver todas las fases secundarias que se puedan formar. Por esto se obtienen granos muy grandes (de alrededor de 80 μm), lo que provoca una alta porosidad. El tratamiento térmico a 1400°C durante unas 4 ó 5 horas permite hacer crecer las partículas tetragonales hasta un tamaño crítico para el cual las tensiones en la matriz evitan la transformación a monoclinica en el enfriamiento. Este tratamiento es delicado pues si las partículas tetragonales crecen demasiado se producen tensiones que degradan al material.

En el caso de cerámicos de Mg-PSZ, se suele hacer además un tratamiento a 1100°C que genera la formación en los bordes de grano de $\delta\text{-Mg}_2\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ y que ha permitido mejorar la resistencia de estos cerámicos a los choques térmicos [5].

Los cerámicos de Ca-PSZ se preparan de manera similar a los de Mg-PSZ, es decir generando partículas de fase t muy finas en el enfriamiento y luego realizando un segundo tratamiento para su crecimiento de modo de estabilizarse con las tensiones en la matriz y no transformarse a la fase monoclinica a baja temperatura. En el caso de Ca-PSZ, sin embargo, se encuentra en la práctica que sólo se puede aplicar un tratamiento como éste en un rango de composiciones y temperaturas muy pequeño. La propiedad más importante que tienen estos cerámicos es su altísima dureza, la mayor de todos los sistemas binarios expuestos aquí, aunque tienen también alta resistencia y alta tenacidad.

Los cerámicos de Y-PSZ se obtienen con tratamientos similares a los de Y-TZP, es decir a temperaturas cercanas a 1500°C durante 2 ó 3 horas, pero en materiales con composiciones de ZrO_2 - 4 a 8% de Y_2O_3 . Como se mencionó anteriormente, en este rango de composiciones se ha encontrado la presencia de otra fase tetragonal denominada t', que

es más parecida a la fase cúbica y tiene concentraciones de Y_2O_3 similares a las de la cúbica. Esta fase t' es resistente a transformarse en monoclinica, pero se transforma en $t+c$ durante tratamientos térmicos relativamente prolongados (por ejemplo 24 horas a $1600^\circ C$).

Los valores de tenacidad y resistencia que se dan en la Tabla 2.5 muestran que los cerámicos de Y-TZP tienen mejores propiedades mecánicas que los de Y-PSZ (aunque éstos tienen también un excelente comportamiento), especialmente por el alto módulo de rotura. Sin embargo, los cerámicos de PSZ son actualmente preferidos, pues en éstos, si tienen una concentración de Y_2O_3 de 5% molar o mayor, no se da la degradación a baja temperatura por humedad que sufren los de Y-TZP.

- Aplicaciones mecánicas de los cerámicos en base a circonia

Los cerámicos de circonia dopada son extensamente utilizados debido a las excelentes propiedades mecánicas mencionadas. Entre ellas pueden mencionarse: refractarios, herramientas de corte, materiales para prótesis (en general se trata de piezas de Mg-PSZ que es biocompatible y que puede alcanzar un pulido excelente), piezas especiales sometidas a condiciones extremas de tensión o roce en distintas máquinas (gracias a la gran resistencia al desgaste de la mayoría de estos cerámicos), etc. Sin embargo, en algunas áreas no se ha podido lograr el uso generalizado de los cerámicos de circonia dopada. Esto se debe a la poca resistencia al choque térmico que tienen estos materiales y, en el caso de los cerámicos de Y-TZP, a su degradación por humedad a temperaturas de $200-300^\circ C$.

2.2 Obtención, caracterización estructural y propiedades de películas y cerámicos de dióxido de estaño

2.2.1 Introducción

El dióxido de estaño es uno de los óxidos semiconductores de mayor interés tecnológico. Por ejemplo, se lo aplica como conductor transparente en celdas solares y cristales líquidos (en ambos casos se trata de películas delgadas de este material). También es muy utilizado en sensores de gases de estado sólido, especialmente para sensado de gases reductores como CO , H_2 y CH_4 .

La estructura cristalina del dióxido de estaño es la del rutilo (TiO_2), que corresponde al grupo espacial $P4_2/mnm$. En la Figura 2.14 se muestra esta estructura y los parámetros de red de este material.

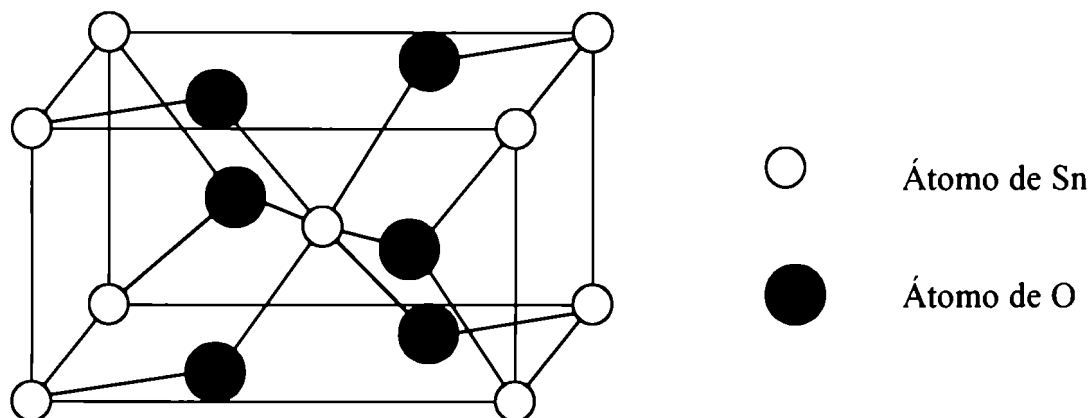


Figura 2.14: Estructura cristalina del SnO_2 .

Si bien el material estequiométrico sin dopar es un aislante con un “gap” de energía de 3.6 eV, la deficiencia de oxígeno permite obtener un semiconductor tipo *n*. También se puede lograr que sea un conductor tipo *n* dopando al material de manera de reemplazar el Sn por elementos del grupo V de la Tabla Periódica como Sb o As, o bien reemplazando el O por halógenos como F o Cl.

Aunque se han desarrollado numerosos sensores de gases reductores basados en películas delgadas, películas gruesas y cerámicos de SnO_2 [33], en la mayoría de los casos los estudios son empíricos y existen todavía diversos temas no resueltos. Se sabe actualmente que las propiedades de sensado dependen críticamente de la microestructura, es decir del tamaño de partícula, de la forma de las mismas y de su área específica, debido a que las reacciones en la superficie son las que gobiernan las propiedades del sensor. Por esto, la obtención de sensores de SnO_2 con partículas nanocristalinas tiene gran interés y es, actualmente, tema de intensa investigación.

2.2.2 Métodos de obtención de polvos de SnO_2

Se han probado diversos métodos para la obtención de polvos nanocristalinos de SnO_2 , como precipitación [34], sol-gel [72] y métodos hidrotérmicos [73].

En la mayoría de las aplicaciones se utiliza la precipitación a partir de una solución acuosa de SnCl_4 y se precipita $\text{Sn}(\text{OH})_4$ mediante el agregado de amoníaco [34]. Para la obtención del SnO_2 se hace una calcinación a temperaturas mayores a 400°C . Es importante mencionar que en este caso no se puede evitar la contaminación con los aniones cloruro, que pueden afectar las propiedades del material [73].

En los métodos de sol-gel se procede en forma similar a los explicados para la obtención de circonia dopada. Por ejemplo, puede partirse de solución de n-butanol de estaño(II) 2-etilexanoato y se ajusta a $\text{pH}=1$ con ácido nítrico, de donde resulta un gel, que es secado a temperaturas moderadas (95°C) y calcinado a temperaturas del orden de los 550°C [72].

Finalmente, pueden aplicarse métodos hidrotérmicos, que son sencillos y no involucran la presencia de cloruros. Por ejemplo, puede partirse de una solución de estaño metálico disuelto en ácido nítrico y concentrarla hasta sequedad en una placa calefactora a 150°C , aproximadamente. Luego se calcina el polvo obtenido en aire a la misma temperatura [73].

Es importante mencionar que hasta el comienzo de este trabajo no se había reportado la obtención de dióxido de estaño por métodos de gelificación-combustión. Los mismos fueron desarrollados en este trabajo, como se presentará más adelante, lo que constituye una contribución muy importante de esta tesis doctoral [35].

2.2.3 Sensores de gases de dióxido de estaño

En las últimas décadas se ha desarrollado una gran variedad de sensores de gases basados en dióxido de estaño, ya sea para alarmas domésticas o para uso industrial. En estos desarrollos se aplican tanto materiales cerámicos como películas gruesas o películas delgadas [33].

La mayoría de los sensores de gases tóxicos comerciales que se utilizan actualmente están basados en materiales cerámicos de SnO_2 , siguiendo los métodos habituales de preparación. Para asegurar una larga estabilidad de estos dispositivos, el proceso de sinterizado es muy largo, del orden de las semanas, con un estricto control de la temperatura y atmósfera. Estos sensores tienen una excelente sensibilidad y estabilidad.

También se fabrican sensores de gases de SnO_2 policristalinos aplicando la tecnología de película gruesa. Para ello se parte de pastas con polvo de SnO_2 como material activo y distintos materiales orgánicos como vehículo o materiales de unión.

Estas pastas se aplican sobre un sustrato cerámico mediante técnicas serigráficas. Generalmente se hacen distintas modificaciones a las pastas o tratamientos previos de la película en los gases de interés para aumentar su sensibilidad. Esto ha permitido lograr excelentes sensores, aunque existen todavía mecanismos que no son bien comprendidos.

Uno de los problemas más importantes que tienen los sensores basados en cerámicos y en películas gruesas es su pobre selectividad. Además son dependientes de la temperatura y de la humedad ambiente. Estas dificultades han sido, en buena medida, resueltas aplicando tecnologías de película delgada. Por ejemplo, pueden obtenerse sensores de película delgada policristalinos mediante evaporación, 'sputtering' o 'flash-pyrolysis'. Como sustrato generalmente se utiliza silicio o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Usualmente es necesario un recocido para controlar la concentración de defectos. También se obtienen películas de SnO_2 epitaxiales con diferentes orientaciones y con grandes dominios (es decir, los efectos de borde de grano son despreciables), las que generalmente se crecen sobre monocristales de TiO_2 o Al_2O_3 con orientaciones específicas.

En todos los casos, estos dispositivos de SnO_2 se pueden ajustar con distintos dopantes y tratamientos para el sensado de diversos gases como CO , CH_4 , NO_x , H_2 , SO_2 , H_2S , etc. Esta tesis doctoral está centrada en la obtención de un nuevo sensor de CO . El estudio de formas de detección de este gas es de gran interés debido a que su inhalación trae serias consecuencias a la salud. Esto se debe a que el CO tiene unas 300 veces más afinidad con la hemoglobina que el oxígeno y si se combina con ella perturba el transporte de oxígeno a través del cuerpo. La exposición a altas concentraciones de CO (1000-2000 ppm) produce serios trastornos respiratorios, mientras que más de 4000 ppm pueden ocasionar la muerte.

2.2.4 Propiedades del dióxido de estaño nanoestructurado

En los óxidos metálicos, la adsorción de oxígeno en la superficie produce una capa superficial de carga espacial y por lo tanto se produce una barrera de potencial en la superficie. Si el material es policristalino, cada cristalita presenta esta barrera, que depende de la longitud de Debye y de la intensidad de la adsorción.

En el caso de los sensores de gases conductimétricos (que sensan por variaciones en la conductividad o en la resistividad) basados en SnO_2 , que se aplican para gases inflamables como CO o H_2 , los adsorbatos de oxígeno juegan un papel fundamental. Distintos tipos de adsorbatos, como O_2^- , O^- y O^{2-} , cubren la superficie del semiconductor

cuando trabaja en aire [74]. El más reactivo con gases inflamables a temperaturas entre 300 y 500°C es el O⁻ [75]. La barrera de potencial establecida controla el movimiento de los electrones.

Cuando el sensor es expuesto a gases inflamables a temperaturas elevadas, los adsorbatos reaccionan con el gas hasta que se establece un nuevo estado estacionario en la superficie. Como resultado de estas reacciones, los electrones atrapados por los adsorbatos regresan a los granos de óxido y por lo tanto la altura de la barrera de potencial decrece, lo mismo que la resistencia. En la Figura 2.15 se muestra un esquema de este proceso. Este cambio de resistencia es el parámetro de medida de los sensores de gases semiconductores, donde la sensibilidad S se define como la relación de la resistencia en aire a la resistencia en presencia del gas:

$$S = R_{\text{aire}} / R_{\text{aire+gas}} \quad (2.4)$$

La reactividad de las especies de oxígeno es función del tipo de gas inflamable y de la temperatura del sensor. Por lo tanto, la temperatura a la cual se observa la máxima sensibilidad depende del gas considerado. Como para la mayoría de los gases inflamables se tienen mecanismos como los expuestos precedentemente, los rangos de temperatura de operación adecuados son similares para diversos gases, lo que lleva a una pérdida de la selectividad del sensor (el sensor no opera para un gas específico).

El tamaño de grano es uno de los factores más importantes que afecta las propiedades de sensado, teniendo en cuenta la relación entre el tamaño de cristalita D y el ancho de la barrera L . Si D decrece a dimensiones del orden de $2L$, siendo L el ancho de la barrera, entonces una parte importante de la cristalita formará la capa de carga de los adsorbatos y la caída en la resistencia debida a las reacciones con el gas inflamable será más importante. C. Xu *et al.* demostraron que en este caso se obtienen sensibilidades muy altas y encontraron que el tamaño de cristalita D crítico para el cual se hace comparable a $2L$ en el SnO₂ puro es de 6 nm [76]. Estos valores de D tan pequeños sólo se alcanzan con polvos tratados a bajas temperaturas, lo que restringe las temperaturas de operación del sensor. En la Figura 2.16 se muestra un esquema de las situaciones $D \gg 2L$, $D \geq 2L$ y $D < 2L$. En el primer caso, la variación en la conductividad es debida a reacciones entre los adsorbatos y el gas inflamable que se producen en el borde de grano; en el segundo dominan las reacciones en el “cuello” de los granos, que están conectados debido a los

adsorbatos; mientras que en el último caso prácticamente toda la cristalita presenta los adsorbatos de oxígeno y las reacciones están controladas por todo el grano.

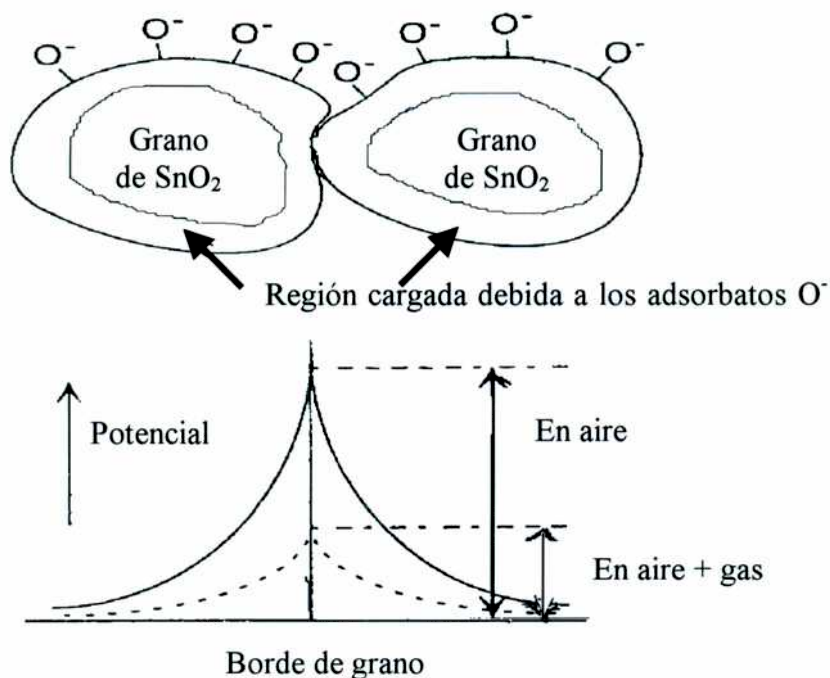


Figura 2.15: Modelo de barrera de potencial en el borde de grano para la conducción electrónica. La altura de la barrera decrece en presencia de un gas inflamable.

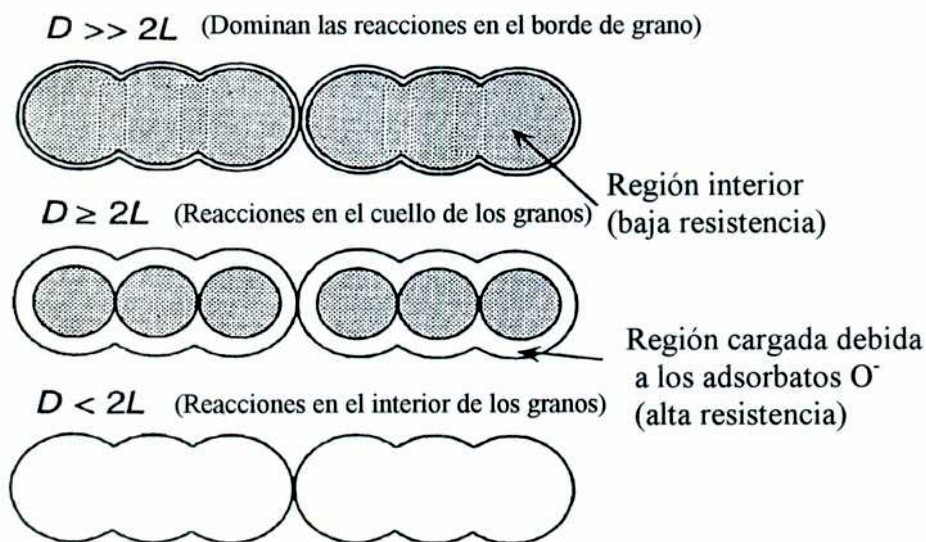


Figura 2.16: Esquema de los procesos que se producen durante el sensado para distintas relaciones entre el tamaño de cristalita (D) y el ancho de la barrera (L).

2.3 Sensores de gases basados en la interfaz [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor/gas]

Si bien este tema no tenía antecedentes antes del comienzo de esta tesis doctoral, en los últimos años N. Yamazoe y colaboradores presentaron distintos sensores potenciométricos para CO y H₂ basados en estas interfaces [37-39,77].

La propuesta de Yamazoe para sensores de CO [37-39] se basa en la aplicación de un electrolito sólido de circonia estabilizada con itria (YSZ) con electrodos mixtos (es decir, se utilizan dos materiales distintos en los electrodos), ya sea dos óxidos o un óxido y un metal (platino). En la Figura 2.17 se muestran las configuraciones propuestas por este autor. Se trata de sensores tubulares con un único lado en contacto con el gas. También propuso un sensor adecuado para su miniaturización como el de la Figura 2.18.

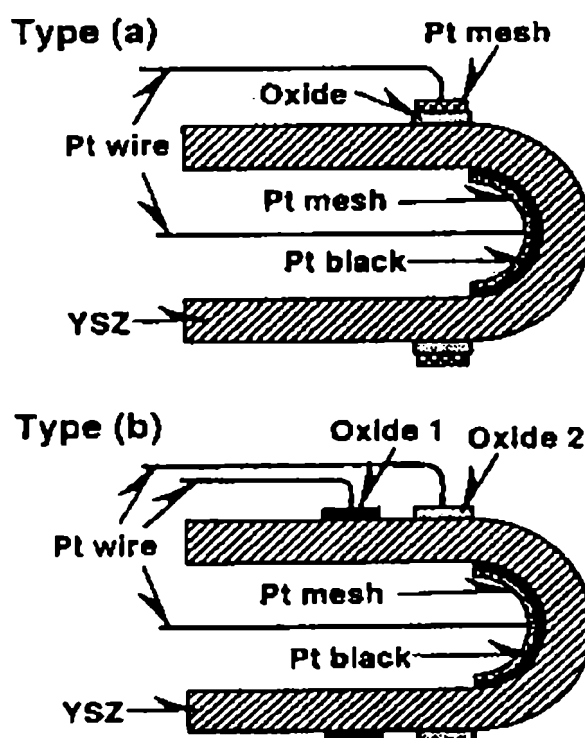


Figura 2.17: Sensores de interfaz óxido de conducción iónica/óxido semiconductor con un óxido semiconductor y platino (tipo a) o dos óxidos semiconductores como electrodos (tipo b) propuesto por Yamazoe y colaboradores [37].

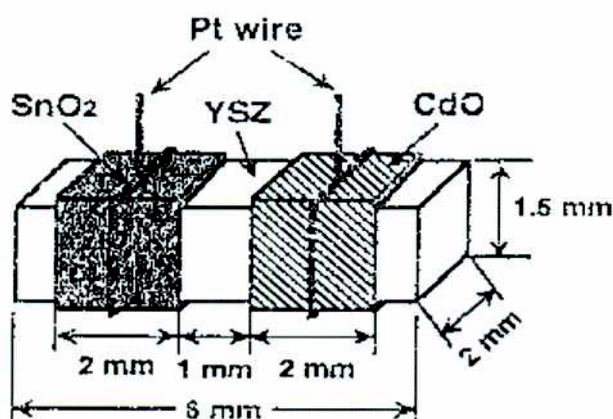


Figura 2.18: Sensor de interfaz óxido de conducción iónica/óxido semiconductor propuesto por Yamazoe y colaboradores [38] adecuado para su miniaturización.

Mediante el estudio de los sensores con electrodos de platino y óxido semiconductor, los autores notaron que los óxidos más sensibles a los gases CO y H₂ son ZnO, CdO, In₂O₃ y SnO₂. La aplicación de un electrodo de CdO dio la mayor respuesta al CO, pero con pobre selectividad con respecto al H₂. Pero combinando electrodos de CdO y SnO₂ se puede tener una buena respuesta al CO y muy baja ante el H₂. Los tiempos de respuesta de estos sensores fueron del orden de los 10 seg.

En cuanto a los mecanismos de sensado, en el sensor tubular con dos óxidos distintos en los electrodos y platino como electrodo de referencia, se tienen dos celdas electroquímicas:

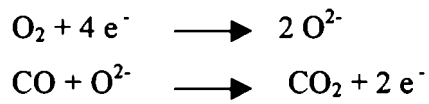
aire, Pt | YSZ | CdO, pt, CO (+aire)

aire, Pt | YSZ | SnO₂, pt, CO (+aire)

Del lado izquierdo de cada celda, se tiene sensibilidad al oxígeno y se produce la reacción:



hasta alcanzar el equilibrio. Para el caso de atmósfera de aire (21 %vol de oxígeno), el potencial está fijo. En cambio, del lado derecho, se tiene sensibilidad al CO, que los autores sugieren debida a las reacciones:



que se producen en la interfaz entre el óxido de conducción iónica y el óxido semiconductor debido a la presencia de la mezcla de CO y O₂.

Para una evaluación cuantitativa de este mecanismo, los autores estudiaron el potencial mixto, es decir el potencial para el cual ambas reacciones se producen a la misma velocidad. Para ello, analizaron la respuesta no Nerstiana de las interfaces [38], encontrando que existe una relación lineal entre el potencial mixto y la concentración de CO. Para la evaluación experimental de este modelo, los autores midieron las curvas de polarización del dispositivo tubular con electrodos de un óxido y platino, y estimaron el potencial mixto, que resultó muy similar al potencial observado con el sensor. Esto muestra que el mecanismo de sensado propuesto es adecuado en estos sensores.

Capítulo 3: Procedimiento experimental

3.1 Obtención y caracterización de polvos nanocristalinos y materiales cerámicos de circonia dopada

3.1.1 Obtención de polvos nanocristalinos de circonia dopada por gelificación-combustión

Se sintetizaron y caracterizaron polvos nanocristalinos de los sistemas de mayor interés tecnológico: $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$, $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ y $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$. Para ello, se utilizó el método de gelificación-combustión y como combustible orgánico se probaron ácido cítrico, glicina y etilenglicol.

Para la síntesis de estos materiales se utilizaron como materias primas sales u óxidos de los metales de interés. En todos los casos, se partió de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y para introducir los dopantes se utilizó Y_2O_3 en el caso del sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, CaO o CaCO_3 para preparar $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$, MgO para $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ y $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ para $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$. Se disolvieron las materias primas en ácido nítrico en la proporción adecuada según la composición del material que se deseaba preparar, y se concentró la solución resultante hasta la completa eliminación de los iones cloruro (lo cual se verificó mediante un análisis cualitativo de precipitación de cloruros con nitrato de plata). Luego se agregó el combustible (ácido cítrico, glicina o etilenglicol) en una proporción de 1 a 2 moles por mol de metal, se ajustó el pH de la solución a $\text{pH}=7$ con hidróxido de amonio y se la concentró en una placa calefactora a, aproximadamente, 200°C . Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

La evolución del sistema y el procedimiento seguido dependió del combustible utilizado. En el caso de ácido cítrico y glicina, al concentrar la solución se obtuvo un gel oscuro y viscoso que finalmente entró en combustión debido a una reacción exotérmica (esta reacción es muy poco intensa si se omite el paso de neutralizar la solución). Durante todo el proceso no se observaron inhomogeneidades o precipitados. En cambio, en el caso de utilizar etilenglicol la solución no se gelificó, sino que precipitó un polvo blanco y se liberaron gases nitrosos. Este precipitado fue secado y luego se continuó con la calcinación.

Las cenizas obtenidas luego de la reacción de combustión, o el precipitado obtenido en el caso del proceso con etilenglicol, fueron calcinados en aire a temperaturas entre 600 y 800°C durante 1 ó 2 horas, con un tratamiento previo de 1 hora a 350°C para una primera eliminación lenta de los residuos carbonosos. De esta manera, se obtuvo un polvo blanco muy liviano y de aspecto esponjoso. Estas temperaturas fueron elegidas de modo de asegurar la eliminación de los residuos sin provocar un aumento apreciable del tamaño de cristalita del material. Esto se estudió mediante difracción de rayos X para determinar el tamaño de cristalita y análisis termogravimétrico para comprobar que no se continuaba perdiendo peso a la temperatura de calcinación elegida, asegurándose así la completa eliminación de los residuos de la combustión.

Para el estudio de los sistemas elegidos se prepararon polvos de diversas composiciones y se utilizaron distintos tratamientos de calcinación:

- En el sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, se prepararon polvos de composiciones ZrO_2 - 2.8 a 12 %molar Y_2O_3 (2.8, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12 %molar Y_2O_3), todos ellos por gelificación-combustión nitrato-citrato y calcinados en aire a 600°C durante 2 hs. Los polvos de composiciones ZrO_2 - 9 a 12% Y_2O_3 fueron calcinados en aire a 1000°C y a 1400°C durante 1h para estudiar el efecto del crecimiento del tamaño de cristalita. También se prepararon polvos de ZrO_2 - 5 %molar Y_2O_3 por combustión nitrato-glicina calcinados a 700°C durante 2 hs. y de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 por etilenglicol calcinados a 800°C durante 1h.
- En el sistema $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$, se estudiaron las composiciones ZrO_2 - 4 y 8 %molar CaO . Se estudiaron polvos obtenidos por combustión nitrato-citrato calcinados en aire a 700°C durante 2 hs.
- En el sistema ZrO_2 - MgO , se estudiaron polvos de ZrO_2 - 4 %molar MgO obtenidos por combustión nitrato-citrato calcinados a 700°C durante 2 hs.
- En el sistema ZrO_2 - CeO_2 , se estudiaron polvos de ZrO_2 - 35 %molar CeO_2 obtenidos por combustión nitrato-glicina calcinados a 600°C durante 2h y a 1200°C

durante 2 hs. para estudiar la homogeneidad de los polvos obtenidos por combustión y los efectos de una calcinación a alta temperatura.

Para la preparación de materiales cerámicos, los polvos de partida fueron molidos para romper los aglomerados. Para esta molienda se utilizó un recipiente plástico con esferas de circonia en medio húmedo (etanol), rotando a 110 rpm durante 3 horas. En los polvos de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 se estudió el efecto de la molienda en el tamaño de cristalita y microdeformaciones.

3.1.2 Estudio del gel nitrato-citrato y del proceso de combustión

El proceso de combustión fue estudiado mediante las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y por análisis termogravimétrico (TGA). Se utilizaron un calorímetro TA Instruments (DuPont) 910, trabajando entre temperatura ambiente y 500°C, y un equipo TA Instruments (DuPont) 951, entre temperatura ambiente y 700°C, respectivamente. En ambos casos la velocidad de calentamiento fue de 20°C/min. Para estos análisis se partió del gel nitrato-citrato preparado para una composición final de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 con una proporción de ácido cítrico de 2 moles por mol de metal. A partir de estos resultados fue posible también determinar la temperatura de calcinación adecuada.

3.1.3 Caracterización estructural de los polvos por difracción de rayos X

Para la caracterización de los polvos nanocristalinos mencionados anteriormente por difracción de rayos X (XRD), se utilizó un difractómetro convencional para polvos Philips PW 3710 utilizando como radiación incidente la radiación $\text{K}\alpha$ del cobre. También se estudió el polvo comercial TZ-3Y de la empresa TOSOH Corporation, de origen japonés. El mismo tiene una composición de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 . El equipo se operó a 40 kV y 30 mA y se utilizó un monocromador de grafito. Las condiciones del barrido fueron las siguientes: barrido por paso en el intervalo $2\theta = 20-90^\circ$, paso = 0.02° y tiempo por paso = 2 seg. para los estudios más sencillos de identificación de fases y 12, 24 ó 48 seg. para los estudios por el método de Rietveld. La región de $2\theta = 70-77^\circ$ fue estudiada en detalle, con un tiempo por paso de 80 seg., ya que se puede observar el

desdoblamiento de los picos $(004)_t$ y $(400)_t$ que permite identificar la fase tetragonal (la fase cúbica presenta un único pico en esa región). Midiendo con precisión las posiciones de los picos de alto ángulo $(400)_t$ y $(004)_t$, se determinaron los parámetros de red a_f y c . Para identificar la fase monoclinica se estudió la región $2\theta = 26-33^\circ$, ya que las reflexiones más intensas de esta fase, $(111)_m$ y $(\bar{1}11)_m$, se encuentran en este intervalo.

Cuando se encuentran presentes las fases monoclinica y tetragonal, el análisis de la región de bajo ángulo $2\theta = 26-33^\circ$ permite calcular la fracción en volumen de la fase monoclinica V_m con el método de Toraya et al. [80]:

$$V_m = \frac{1.311 X_m}{1 + 0.311 X_m} \quad (3.1)$$

$$X_m = \frac{I(\bar{1}11)_m + I(111)_m}{I(111)_t + I(\bar{1}11)_m + I(111)_m} \quad (3.2)$$

donde I indica la intensidad integrada y los subíndices m y t se refieren a las fases monoclinica y tetragonal, respectivamente. En estas expresiones, los índices de Miller de la fase tetragonal están referidos a una celda unidad pseudo-fluorita. Las intensidades integradas se calcularon ajustando las líneas $(111)_t$, $(111)_m$ y $(\bar{1}11)_m$ de la región de bajo ángulo del difractograma con funciones Pearson VII simétricas mediante el programa Winfit versión 1.2.1 [81].

Para la determinación del tamaño de cristalita de la fase de interés, se aplicó el método del ensanchamiento de las líneas de difracción de rayos X, utilizando la ecuación de Scherrer [82-84]:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \sin \theta} \quad (3.3)$$

donde D es el tamaño de cristalita, λ es la longitud de onda de la radiación incidente (1.4518 Å para la radiación Cu-K α), β es el ancho a mitad de altura del pico considerado y θ es su posición. Para determinar el ancho instrumental (contribución propia del equipo al ancho de las líneas) y corregir el valor de β , se estudió un polvo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un tamaño de partícula de 25 μm y se aplicó la expresión:

$$\beta^f = \beta^h - \beta^g \quad (3.4a)$$

donde β^f es el ancho correspondiente a la muestra, β^h es el ancho correspondiente a los efectos conjuntos de la muestra y del instrumento (que es el que se observa realmente) y β^g es el ancho instrumental. La expresión (3.4a) se basa en la suposición de que el perfil del pico sea Lorentziano (ver ecuaciones (A1.21a) y (A1.21b) del apéndice 1 para una explicación más completa de las correcciones instrumentales en este tipo de análisis), que es el caso más común cuando existe ensanchamiento por tamaño pequeño de cristalita [85,86]. Si el perfil es Gaussiano, entonces debe utilizarse la ecuación:

$$(\beta^f)^2 = (\beta^h)^2 - (\beta^g)^2 \quad (3.4b)$$

El análisis de los difractogramas mediante el método de Rietveld se realizó mediante el programa FullProf [87]. Se asumió que la fase tetragonal corresponde al grupo espacial $P4_2/nmc$ con los cationes Zr^{4+} y dopantes (Y^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} o Ce^{4+}) en las posiciones especiales 2a y los aniones O^{2-} en las posiciones 4d y se ajustaron los parámetros de red a y c , y la coordenada z del anión O^{2-} en la unidad asimétrica tetragonal, $z(O)$. En el caso de la fase cúbica, se supuso que corresponde al grupo espacial $Fm\bar{3}m$ con los cationes Zr^{4+} y dopantes (Y^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} o Ce^{4+}) en las posiciones especiales 4a y los aniones O^{2-} en las posiciones 8c y se ajustó únicamente el parámetro de red a . En el caso de polvos donde se presenta también la fase monoclinica, se consideró que ésta corresponde al grupo espacial $P2_1/c$ con todos los iones en posiciones generales y se refinaron los parámetros a , b , c y β de la celda unidad mientras que no se ajustaron las posiciones de los iones en la celda sino que se utilizaron los datos reportados en la literatura [58,59].

Es importante aclarar que, en la literatura, se suele utilizar una red pseudo-fluorita en lugar de la red tetragonal usual, que fue la utilizada en los refinamientos [5]. Los resultados del cociente axial estarán dados en función de los parámetros de la celda pseudo-fluorita: $c/a_f = c/(\sqrt{2}a)$. En la Figura 3.1 se muestran ambas celdas, donde queda claro que $c_f = c$ y $a_f = \sqrt{2}a$.

El fondo se ajustó con una función polinómica en $(2\theta)^n$ de seis parámetros ($n = 0$ a 5) y como parámetros instrumentales se consideraron los efectos debidos a falta de centrado de la muestra y a la absorción. Se tomaron factores de vibración isotropos. También se consideraron parámetros de asimetría. Para el perfil de las líneas de difracción se probaron las funciones pseudo-Voigt convencional (pV) y Thompson-Cox-Hastings modificada (pV-TCHZ) [86]. En el primer caso se ajustaron los parámetros U, V, W y Z del ancho a mitad de altura Γ de las líneas y los coeficientes N_A y N_B del parámetro de mezcla η (ver ecuaciones (A2.1a) y (A2.1b) del apéndice 2), mientras que en el segundo se utilizaron X e Y para Γ_L y U, V, W y Z para Γ_G (ecuaciones (A2.3a) y (A2.3b) del mismo apéndice). Para el estudio del perfil instrumental se analizó un polvo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial con tamaño de partícula mayor que $25\ \mu\text{m}$ en las mismas condiciones anteriores.

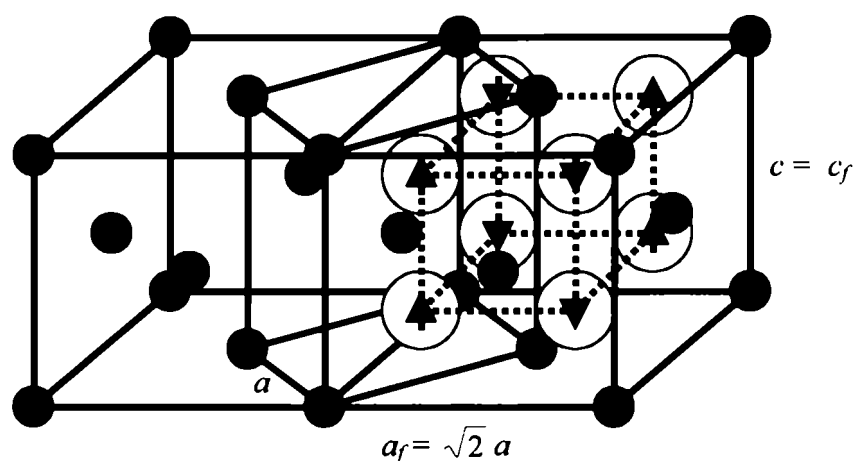


Figura 3.1: Estructura cristalina de la circonia tetragonal. Se muestra la relación entre las celdas tetragonal y pseudo-fluorita. Los círculos negros representan los cationes Zr^{4+} e Y^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} o Ce^{4+} según el dopante, mientras que los blancos representan a los aniones O^{2-} . Las flechas señalan los desplazamientos de los aniones O^{2-} a lo largo del eje c .

3.1.4 Área específica y tamaño de partícula de los polvos

El área específica de los polvos molidos de circonia tetragonal estabilizada con itria o calcia fue medida mediante un equipo Flow Sorb 2300 Micromeritics determinando la cantidad de oxígeno que es absorbido como una capa monomolecular

en la muestra. A partir del área específica se calculó el tamaño de partícula de los polvos, asumiendo que están formados por partículas esféricas, mediante la ecuación:

$$d = \frac{6}{\rho A} \quad (3.5)$$

donde d es el tamaño de partícula, ρ es la densidad teórica del material, y A es el área específica del polvo.

3.1.5 Estudio de los polvos por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía por dispersión en energías

Para la caracterización por microscopía electrónica de barrido convencional (SEM) y ambiental (ESEM) se utilizaron los microscopios Philips 505 y Philips-ElectroScan 2010, respectivamente. En el primer caso se trabaja en alto vacío y en el caso de observar materiales aislantes, como los cerámicos de circonia, se debe recubrir la muestra con una película conductora (Au, Au-Pd o Pt). En cambio, en el caso de la microscopía ambiental no es necesario utilizar un recubrimiento conductor y se trabaja en bajo vacío en una atmósfera de vapor de agua. Mediante estos estudios se observaron los aglomerados y se determinó también un tamaño medio de partícula que se comparó con el calculado a partir del área específica mediante la ecuación (3.5) y con el tamaño de cristalita determinado con la ecuación de Scherrer.

Para verificar la composición de los polvos y su homogeneidad se utilizó la técnica de espectroscopía por dispersión en energías (EDS) mediante un equipo EDAX 9100 acoplado al SEM.

3.1.6 Preparación de los materiales cerámicos

A partir de los polvos nanocristalinos se prepararon materiales cerámicos de circonia tetragonal dopada con itria (Y-TZP) y de circonia parcialmente estabilizada con itria (Y-PSZ), con composiciones de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 y ZrO_2 - 5 %molar Y_2O_3 , respectivamente. También se prepararon cerámicos de Y-TZP partiendo de los polvos

comerciales TZ-3Y de la empresa TOSOH Corporation (composición: ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3).

Para la preparación de estos materiales cerámicos, los polvos molidos fueron compactados en una prensa hidráulica uniaxial a presiones en el rango de 100-300 MPa dependiendo del material. Para facilitar este paso y lograr una buena densidad antes del sinterizado, en algunas muestras se agregó polietilenglicol 4000 (1 a 2% en peso), material orgánico que se elimina durante el sinterizado. Para este proceso se utilizó un horno Nabertherm programable (que alcanza una temperatura de 1800°C) en aire a temperaturas entre 1400 y 1600°C durante 2 a 4 horas, utilizando una rampa controlada de 2°C/min durante el calentamiento y el enfriamiento propio del horno.

Para el caso de materiales cerámicos de circonia-calcia, se siguió un procedimiento no convencional, llamado “sinterizado rápido”, que consiste en compactar el polvo nanocristalino de partida a alta presión, entre 300 y 500 MPa, y hacer un tratamiento a temperaturas entre 1400-1500°C durante 3 a 5 min., con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 500-750°C y 250-500°C, respectivamente. Este procedimiento fue necesario dado que no se pudo retener la fase tetragonal con un sinterizado convencional (como el aplicado a los materiales de circonia-itria), debido al crecimiento del tamaño de grano. De esta manera, se prepararon cerámicos de circonia tetragonal dopada con calcia (Ca-TZP) y de circonia parcialmente estabilizada con calcia (Ca-PSZ) sin la presencia de la fase monoclinica.

3.1.7 Caracterización microestructural de los materiales cerámicos

Para el análisis de los materiales cerámicos se aplicaron las técnicas de XRD, SEM, ESEM y EDS mediante los mismos equipos utilizados para el estudio de los polvos.

Como se explicó anteriormente, mediante la técnica de XRD se identificaron las fases cristalinas del material y se determinó el tamaño de partícula a través de la fórmula de Scherrer. En el caso de los cerámicos, la determinación del tamaño de cristalita es más difícil pues durante el proceso de sinterizado la cristalita crece y el ensanchamiento por tamaño puede hacerse comparable al ensanchamiento instrumental. Como en el caso de los polvos, midiendo con precisión las posiciones de los picos de alto ángulo $(400)_h$ y $(004)_h$, se determinaron los parámetros de red a y c .

Mediante SEM o ESEM se midieron los tamaños de grano de los cerámicos y por EDS se verificó que el material tenía la composición deseada.

Además de las técnicas anteriores, en el caso de los materiales cerámicos se hicieron medidas de densidad y microdureza Vickers para una carga de 1 kgf utilizando el dispositivo H-400-G de un microscopio óptico LECO-300.

3.1.8 Caracterización eléctrica de los materiales cerámicos

Para la caracterización eléctrica de los materiales cerámicos de Y-TZP preparados a partir de los polvos nanocristalinos obtenidos por gelificación-combustión nitrato-citrato, se aplicó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Se utilizó un potenciostato-galvanostato EG&G-PAR modelo 273A con un analizador de respuesta en frecuencia Schlumberger SI 1255. El mismo se operó con frecuencias entre 100 kHz y 0.1 Hz con voltajes de 50 a 200 mV. Las mediciones se realizaron en aire a temperaturas entre 200 y 350°C, dejando 1h. para estabilizar la temperatura del sistema. Como electrodos se utilizaron películas de Ag preparadas a partir de pinturas comerciales. También se estudiaron cerámicos de Y-TZP preparados con el polvo comercial TOSOH TZ-3Y para comparar con los obtenidos a partir de los polvos de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 sinterizados por combustión. En ambos materiales se estudiaron los gráficos de Arrhenius siguiendo lo visto en el capítulo 2, sección 2.1.7, aplicando las ecuaciones (2.1) y (2.2).

3.2 Obtención y caracterización de polvos nanocristalinos y películas de dióxido de estaño

3.2.1 Obtención de polvos nanocristalinos de SnO_2 por gelificación-combustión

Para la síntesis de los polvos nanocristalinos de SnO_2 se utilizó el método de gelificación-combustión siguiendo un procedimiento similar al utilizado para los polvos de circonia dopada (ver la sección 3.1.1 de este capítulo). Como combustible orgánico se probó ácido cítrico. Para introducir el estaño se utilizaron dos rutas: partiendo de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y de estaño metálico.

En el caso de los polvos preparados partiendo de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se prepararon soluciones acuosas de esta sal con ácido nítrico, ácido cítrico e hidróxido de amonio. Se exploraron relaciones molares Sn/combustible entre 1:1 y 1:8 y en todos los casos el pH de la solución se mantuvo entre 6 y 6,5. Las soluciones obtenidas fueron concentradas a temperaturas de 80-100°C en una placa calefactora hasta formar un gel oscuro. Para iniciar la reacción exotérmica, este gel fue calentado a temperaturas más altas, de aproximadamente 300°C, y se formó una llama intensa durante algunos segundos. Las cenizas resultantes fueron calcinadas en aire a temperaturas entre 400 y 600°C para eliminar los restos carbonosos.

Para los polvos preparados a partir de estaño metálico se siguió un procedimiento similar. Se disolvieron 0.02 moles de Sn^0 en ácido nítrico, se agregó el ácido cítrico y se llevó el pH de la solución a pH=7 con hidróxido de amonio. Se estudiaron tres relaciones molares Sn/ácido cítrico, de 1:4, 1:6 y 1:8. La solución resultante se concentró en una placa calefactora hasta la formación del gel. Se probaron dos temperaturas de ignición: 300°C y 850°C. Las cenizas obtenidas fueron calcinadas a distintas temperaturas (500°C, 600°C y 700°C) para la completa eliminación de los residuos de la combustión.

3.2.2 Estudio del gel nitrato-citrato y del proceso de combustión

El gel precursor nitrato-citrato con una proporción de 6 moles de ácido cítrico por mol de metal fue estudiado por calorimetría diferencial de barrido y por análisis térmico diferencial utilizando los equipos mencionados en 3.1.2. Las mediciones de DSC se realizaron entre temperatura ambiente y 400°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. y en el caso de TGA se trabajó entre temperatura ambiente y 700°C con una velocidad de calentamiento de 20°C/min.

3.2.3 Caracterización de los polvos

Para la caracterización estructural y morfológica de los polvos nanocrystalinos de SnO_2 se utilizaron las técnicas de XRD (difractómetro Philips PW 3710, operado en condiciones similares a las presentadas en 3.1.3), microscopía estereográfica (STEM1 SV11 Carl Zeiss), área específica BET (Autosorb-1, Quantachrome), SEM (Philips 505) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, Nicolet Magna 550).

Como en el caso de los polvos de circonia dopada, la técnica de XRD se utilizó para identificar el compuesto SnO_2 y para determinar el tamaño de cristalita aplicando la fórmula de Scherrer (3.3) con la corrección instrumental (3.4a). Para el estudio del perfil instrumental se analizó un polvo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con tamaño de partícula mayor que $25\text{ }\mu\text{m}$.

El resto de las técnicas se aplicaron para el estudio de la morfología del polvo. La microscopía estereográfica permitió tener una visualización tridimensional de los agregados macroscópicos que forman el polvo, mientras que con SEM se observaron las partículas microscópicas. A partir del área específica BET se determinó el tamaño medio de partícula mediante la ecuación (3.5), asumiendo que las mismas eran esféricas. La técnica de FTIR también permitió estudiar la forma de las partículas.

3.2.4 Preparación de películas gruesas de SnO_2

Las películas gruesas de SnO_2 fueron obtenidas por técnicas serigráficas partiendo de pastas preparadas a partir de los polvos nanocrystalinos de SnO_2 sintetizados mediante gelificación-combustión por nitrato-citrato con la ruta de Sn metálico. Estas películas gruesas fueron preparadas por la Ing. Liliana Fraigi, Laboratorio de Sensores del Centro de Investigación y Desarrollo de Electrónica e Informática (CITEI) del Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) [88].

Las pastas fueron formuladas en relaciones porcentuales en peso de los constituyentes respecto al material activo (SnO_2). Se utilizó ortosilicato de tetraetilo como material de unión y una mezcla de terpenol, butilcarbitol y etilcelulosa (thinner 400 ESL) como vehículo, y se probaron distintas proporciones hasta encontrar una adecuada reología y adherencia al sustrato. Las películas fueron secadas a 110°C durante 20 min. y luego se realizó el sinterizado con una temperatura pico de 850°C durante 10 min. y velocidades de calentamiento y enfriamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Como sustratos se utilizaron cerámicos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comerciales y de Y-TZP preparados a partir del polvo comercial TOSOH TZ-3Y.

3.2.5 Preparación de películas delgadas de SnO_2 por “flash-pyrolysis”

La técnica de “flash-pyrolysis” se basa en la pirólisis de una niebla obtenida a partir de una solución de alguna sal de los metales de interés. En este caso se partió de

una solución de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua y alcohol metílico y la niebla fue producida con un nebulizador ultrasónico de 1.7 MHz. Estas películas fueron preparadas por Lic. Nicolas Di Lalla del Departamento de Materiales del Centro Atómico Constituyentes (CAC) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). Como sustratos se utilizaron cerámicos de Y-TZP preparados a partir del polvo comercial TOSOH TZ-3Y con una temperatura del sustrato de 350°C. Para el empleo de estos materiales en los sensores de CO, los mismos fueron tratados posteriormente a 650°C durante 2 hs., evitando así el crecimiento de grano de las películas de SnO_2 durante el funcionamiento de los sensores para temperaturas de trabajo menores de 550°C.

3.2.6 Caracterización de las películas de SnO_2

Las películas gruesas de SnO_2 preparadas por técnicas serigráficas a partir de polvos nanocristalinos sintetizados por gelificación-combustión y las películas delgadas obtenidas por “flash-pyrolysis” fueron caracterizadas por XRD y SEM con los equipos anteriores. Con XRD nuevamente se estudiaron las fases presentes y el tamaño de cristalita, mientras que con SEM se estudió la morfología de las películas.

3.3 Preparación y caracterización de sensores de interfaz [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor/gas]

3.3.1 Preparación de los sensores de interfaz Y-TZP/ SnO_2 para determinación de CO

Para la fabricación de los sensores, se prepararon cerámicos cilíndricos de Y-TZP a partir del polvo comercial japonés de circonia dopada con itria (ZrO_2 -2.8% Y_2O_3) TOSOH TZ-3Y. El mismo fue prensado a 100MPa y sinterizado a 1500°C durante 4 hs. Ambas caras de los cerámicos fueron recubiertas con películas gruesas de SnO_2 obtenidas por técnicas serigráficas (sensores de tipo I) o películas delgadas depositadas por “flash-pyrolysis” (sensores de tipo II).

3.3.2 Caracterización eléctrica de la interfaz

La caracterización eléctrica de la interfaz se realizó por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) con los equipos mencionados en la sección 3.1.8. El

mismo se operó con frecuencias entre 100 kHz y 0.1 Hz para estudiar las reacciones en los electrodos con voltajes de 20-100 mV. Ambas variedades de sensores fueron caracterizadas por espectroscopía de impedancia electroquímica en atmósferas de aire sintético y de diferentes diluciones de CO en aire sintético a temperaturas entre 400 y 550°C. En todas las mediciones realizadas, el caudal del gas fue de 500 cm³/min.

En el caso de los sensores de tipo I, las mediciones se realizaron a 400, 450, 500 y 550°C y las concentraciones de CO fueron de 50, 100, 150 y 350 ppm. En el caso de los sensores de tipo II, las temperaturas de operación estudiadas fueron de 450, 500 y 550°C y las concentraciones de CO en aire sintético fueron de 10, 20, 50, 100, 150 y 350 ppm.

Estas diluciones con caudal controlado fueron preparadas mediante un banco computadorizado para mezcla de gases desarrollado en el Laboratorio de Sensores del Centro de Investigación y Desarrollo de Electrónica e Informática (CITEI) del Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) por los Ing. Liliana Fragi y Daniel Filippini. El mismo consta de tres líneas de gases con flujos máximos de 2000, 500 y 5 cm³/min, que pueden combinarse de modo de controlar la concentración de los gases en la mezcla y el flujo másico deseado. Por otra parte, este banco permite conmutar el gas de ensayo con un gas de barrido (en este caso se utilizó aire sintético) manteniendo las condiciones del flujo de gas sobre el sensor. En la Figura 3.2 se muestra una fotografía de este banco de mezcla de gases.



Figura 3.2: Fotografía del banco de mezcla de gases utilizado (CITEI, INTI).

Capítulo 4: Resultados

4.1 Obtención y caracterización de polvos nanocristalinos y materiales cerámicos de circonia dopada

4.1.1 Obtención de polvos nanocristalinos de circonia dopada por gelificación-combustión

Los métodos propuestos para la obtención de polvos nanocristalinos de circonia dopada con itria, calcia, magnesita o ceria están basados en la gelificación de una solución acuosa de los nitratos de los metales de interés mediante el agregado de un combustible orgánico y la posterior *combustión* del gel resultante debida a la reacción exotérmica entre este combustible y los iones nitrato.

Inicialmente, se parte de una solución traslúcida donde los cationes de interés se mezclan en forma homogénea. Al ser concentrada en una placa calefactora, la solución comienza a hacerse viscosa, sin perder su homogeneidad durante todo el proceso. Si el sistema se enfría en este punto, se obtiene un gel claro. Al calentarse nuevamente, este gel se funde y comienza a oscurecerse, mientras que la viscosidad aumenta hasta que se obtiene una consistencia espumosa. Cuando el gel se seca completamente, se produce la reacción de combustión, si la temperatura del sistema es suficientemente alta. Durante esta reacción se liberan gases y calor, y en pocos segundos se forma una llama de gran intensidad que se sostiene y se propaga a todo el material hasta que el combustible se consume por completo. Este proceso se muestra en la secuencia de fotografías de la Figura 4.1, que corresponde a la obtención de polvos de circonia tetragonal policristalina de composición $\text{ZrO}_2 - 2.8\% \text{molar Y}_2\text{O}_3$ con el procedimiento descrito en el capítulo 3 (sección 3.1.1), utilizando ácido cítrico como combustible. El gel oscuro inicial se muestra en la fotografía de la Figura 4.1 (a), mientras que el comienzo de la reacción se observa en la fotografía 4.1 (b). La temperatura del sistema se eleva rápidamente y se forma una llama intensa como se muestra en la fotografía 4.1 (c), que se apaga lentamente luego de propagarse a todo el material (fotografías 4.1 (d) a (g)). Cuando el proceso concluye resultan cenizas grises, como se observa en la fotografía 4.1 (h). La Figura 4.2 muestra estas cenizas con más detalle, mientras que en la Figura 4.3 se puede observar el polvo blanco que se obtiene luego de la calcinación a 600-

700°C. Para todos los dopantes utilizados y todas las concentraciones, se observó una evolución similar.

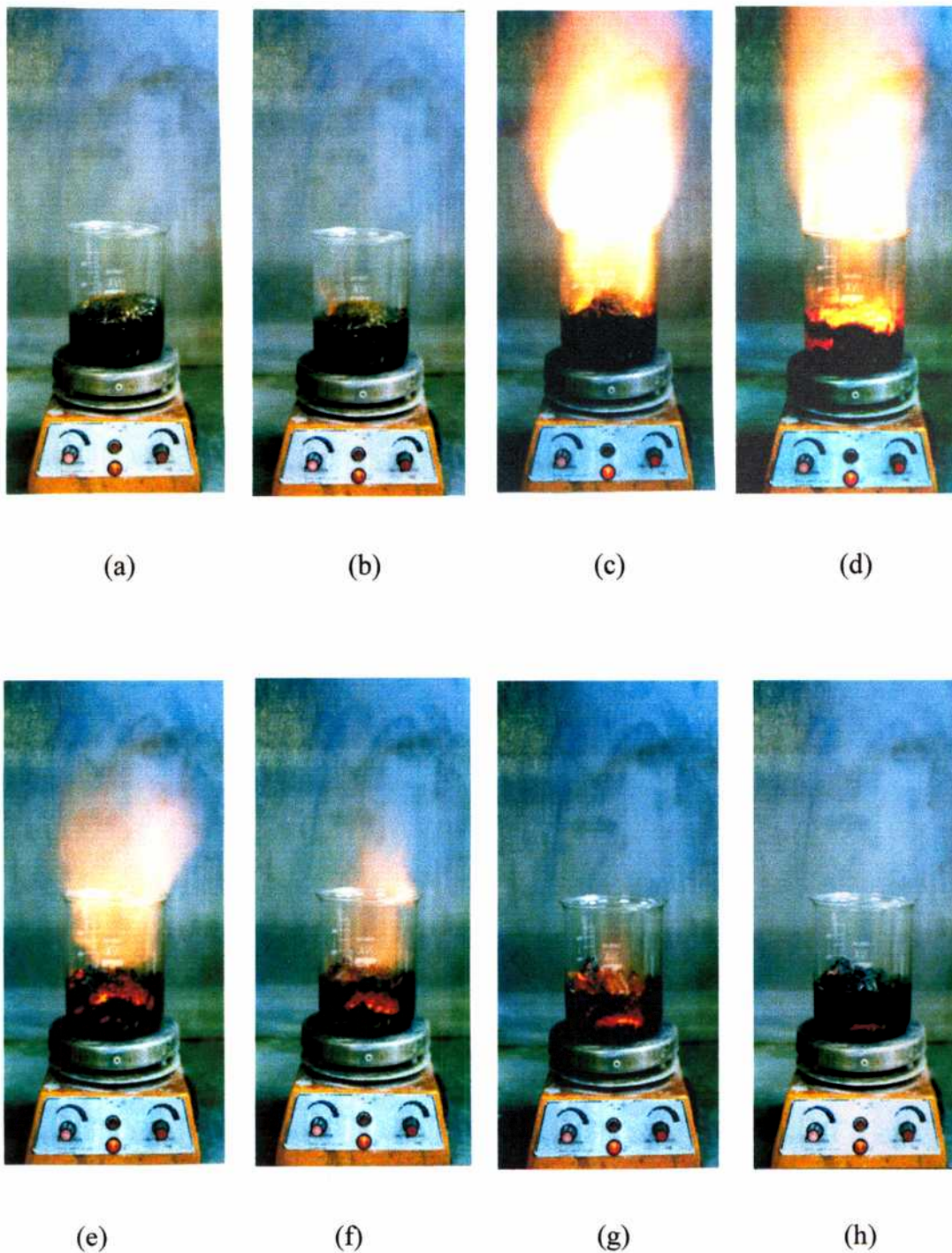


Figura 4.1: Proceso de gelificación-combustión por nitrato-citrato para la obtención de polvos nanocristalinos de circonia dopada.



Figura 4.2: Cenizas obtenidas luego del proceso de combustión por nitrato-citrato.



Figura 4.3: Polvo de circonia dopada con itria obtenido mediante gelificación-combustión por nitrato-citrato luego de la calcinación.

La Figura 4.4 muestra los gráficos de DSC y TGA obtenidos para el gel oscuro de la Figura 4.1 (a). El gráfico de DSC muestra que la combustión se produce a unos 285°C . En este caso es debida a la reacción de redox exotérmica entre los iones nitrato (oxidantes) y citrato (reductores). Este proceso es muy rápido, como lo muestra la abrupta caída en el gráfico de TGA que se encuentra entre 150°C y 300°C , mientras que la caída más lenta entre 300°C y 500°C es probablemente debida a la eliminación de los

residuos carbonosos por oxidación a CO_2 . A partir de esta última temperatura, no se existe una pérdida de peso apreciable, por lo que se puede tomar como temperatura de calcinación.

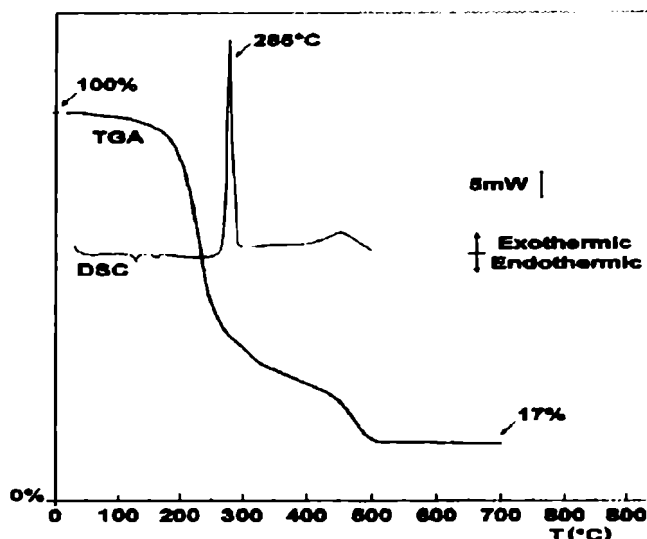


Figura 4.4: Gráficos de DSC y TGA del gel precursor nitrato-citrato.

Si bien la reacción es intensa, durante la combustión del gel nitrato-citrato no se alcanzan temperaturas muy altas y puede utilizarse simplemente un vaso de precipitado para la síntesis de los materiales. En el caso de las combustiones con glicina, la evolución del sistema fue similar, pero la reacción fue más intensa y se alcanzaron temperaturas más altas en tiempos más cortos. A pesar de esto, la síntesis de los materiales de circonia dopada también se pudo realizar utilizando material de vidrio. En otros sistemas, sin embargo, la combustión de geles con glicina se ha debido realizar en recipientes de acero inoxidable [55,56].

En cambio, cuando se utilizó etilenglicol como combustible se observó un proceso distinto. Al concentrar la solución de nitratos con etilenglicol precipita un polvo blanco muy fino, a la vez que se liberan gases pardos de NO_x . El precipitado obtenido no pudo ser identificado por XRD, pero podría tratarse de formiato de circonilo, ya que el patrón de difracción mostró un espectro similar a otros formiatos, como el formiato de bario. Una vez secada la solución y calcinado el precipitado obtenido, se obtuvo un polvo blanco muy fino de circonia dopada, cuya caracterización se presenta en la próxima sección.

4.1.2 Polvos nanocristalinos de circonia-itra

- Caracterización por difracción de rayos X

Se estudiaron polvos con composiciones de ZrO_2 - X %molar Y_2O_3 con $X = 2.8, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11$ y 12 obtenidos mediante gelificación-combustión por nitrato-citrato siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 3, sección 3.1.1. La calcinación se realizó a 600°C en aire durante 2h. Los polvos de composiciones ZrO_2 - 9 a 12% Y_2O_3 fueron también calcinados a 1000°C y a 1400°C durante 1h en aire para estudiar el efecto del crecimiento del tamaño de cristalita en el desplazamiento de los iones óxido y en el límite t''/c . La caracterización de los polvos obtenidos utilizando glicina y etilenglicol en lugar de ácido cítrico se expondrá más adelante.

La Figura 4.5 muestra un difractograma típico de los polvos de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 obtenidos luego de la calcinación a 600°C , donde se observan únicamente las líneas correspondientes a la fase tetragonal, a pesar de que la fase estable es la monoclinica. También se muestra el desdoblamiento de líneas $(400)_t$ y $(004)_t$, que es característico de la fase tetragonal. La fase cúbica presenta una única línea $(400)_c$, pero dado que el cociente axial c/a_f de la fase tetragonal es muy cercano a la unidad, en muchos casos es difícil diferenciar ambas fases.

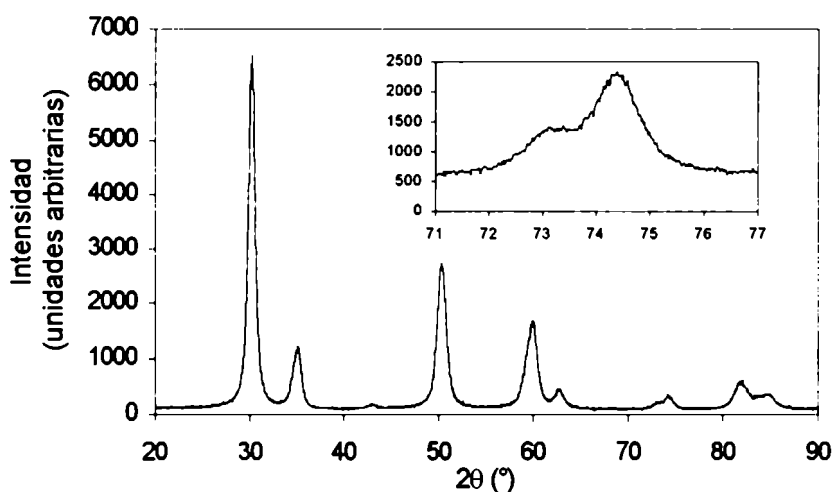
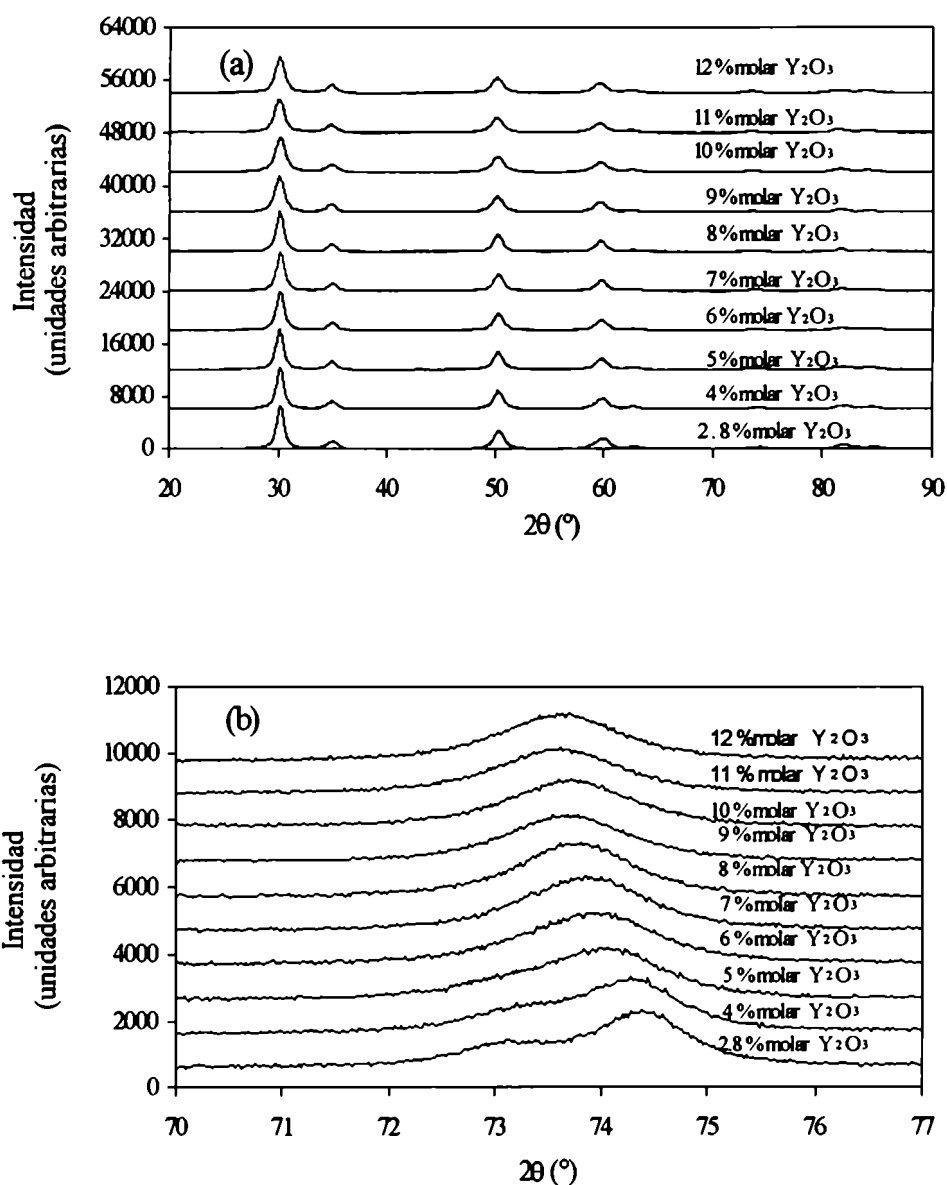


Figura 4.5: Difractograma de rayos X de los polvos de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 preparados por combustión nitrato-citrato calcinados a 600°C . Se muestra en detalle la región de alto ángulo con el desdoblamiento $(400)_t$ y $(004)_t$.

La Figura 4.6 (a) muestra los difractogramas de rayos X de los polvos con composiciones de 2.8 a 12 %molar Y_2O_3 y el detalle de la región de alto ángulo se observa en la Figura 4.6 (b). En esta última figura se observa el desdoblamiento de las líneas $(400)_t$ y $(004)_t$ para los polvos de baja concentración de Y_2O_3 , mientras que a medida que aumenta la concentración de itria la diferencia entre las posiciones de estas líneas se hace menor y para polvos con altas concentraciones de itria se encuentra una única reflexión. Esto no asegura que se trate de una transición de tetragonal a cúbica, ya que la forma t'' muestra también una única línea en la región de alto ángulo. Si bien la fase monoclinica es estable para concentraciones de Y_2O_3 menores al 9 %molar de acuerdo al diagrama de fases de este sistema (Capítulo 2, sección 2.1.5), esta fase no se identificó en ninguno de los polvos anteriores.

Los polvos calcinados a $600^\circ C$ presentaron picos muy anchos debido a su pequeño tamaño de cristalita, lo que hizo muy difícil distinguir las fases tetragonal y cúbica. Sin embargo, el análisis por el método de Rietveld permitió verificar que todos estos polvos presentaban sólo una fase tetragonal correspondiente al grupo espacial $P4_2/nmc$ con cociente axial c/a_f decreciente con la composición, hasta hacerse prácticamente igual a la unidad para los polvos con 9 %molar Y_2O_3 . En la Tabla 4.1 se presentan los resultados de a , c , $z(O)$ y c/a_f obtenidos con los refinamientos utilizando el método de Rietveld y los factores de acuerdo R_p , R_{wp} , R_{exp} y χ^2 . Para los polvos de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 se retuvo la forma t de la fase metaestable tetragonal, los polvos con concentraciones de Y_2O_3 entre 4 y 8 %molar presentaron la forma t' (sistema tetragonal, con $a_f < c$ para concentraciones correspondientes a la región $t+c$ o c del diagrama de equilibrio de fases), mientras que los polvos con concentraciones mayores que 9 %molar presentaron la forma t'' (sistema tetragonal, $a_f = c$, pero los aniones O^{2-} están desplazados de sus posiciones en la fluorita según el eje c , es decir $z(O) < 0.25$). Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por Yashima *et al.* [16-19] para soluciones sólidas homogéneas en composición presentadas en la sección 2.1.6 del Capítulo 2. Sin embargo, estos autores reportaron la existencia del límite t''/c para la composición ZrO_2 - 11 %molar Y_2O_3 , aproximadamente, lo que no concuerda con los resultados obtenidos para los polvos de ZrO_2 - 12 %molar Y_2O_3 . Los valores de a_f y c en función del contenido de Y_2O_3 se grafican en la Figura 4.7, mientras que en la Figura 4.8 se muestra el cociente c/a_f en función de la concentración de Y_2O_3 , donde se observa claramente el límite t'/t'' , que corresponde a 9 %molar Y_2O_3 .



Figuras 4.6: Difractogramas de rayos X de los polvos de circonia-itra preparados mediante gelificación-combustión por nitrato-citrato calcinados a 600°C . La Figura (b) muestra en detalle la región de alto ángulo con el desdoblamiento de las líneas $(400)_t$ y $(004)_t$ para los polvos de baja concentración de Y_2O_3 .

Tabla 4.1: Parámetros estructurales y factores de acuerdo obtenidos con el método de Rietveld para los polvos de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ calcinados a 600°C .

	2.8 %molar Y_2O_3	4 %molar Y_2O_3	5 %molar Y_2O_3	6 %molar Y_2O_3	7 %molar Y_2O_3
a	3.6067 (5)	3.6100 (5)	3.6162 (4)	3.6180 (5)	3.6251 (5)
c	5.1802 (6)	5.1647 (7)	5.1576 (6)	5.1438 (7)	5.1401 (8)
c/a_f	1.0148 (3)	1.0116 (3)	1.0085 (2)	1.0053 (3)	1.0026 (3)
$z(\text{O})$	0.204 (1)	0.202 (1)	0.202 (1)	0.203 (1)	0.204 (1)
R_p	3.50	6.18	6.22	6.43	6.64
R_{wp}	4.54	8.12	8.08	8.37	8.63
R_{exp}	2.84	6.85	6.91	6.87	6.86
χ^2	2.56	1.40	1.36	1.48	1.58

	8 %molar Y_2O_3	9 %molar Y_2O_3	10 %molar Y_2O_3	11 %molar Y_2O_3	12 %molar Y_2O_3
a	3.6294 (4)	3.6286 (6)	3.6275 (6)	3.6297 (7)	3.6325 (9)
c	5.1433 (8)	5.1371 (8)	5.1371 (9)	5.1394 (10)	5.1426 (20)
c/a_f	1.0021 (3)	1.0011 (3)	1.0014 (3)	1.0012 (4)	1.0011 (5)
$z(\text{O})$	0.204 (1)	0.202 (1)	0.204 (1)	0.202 (1)	0.205 (1)
R_p	6.85	6.16	6.01	6.21	5.77
R_{wp}	8.76	7.86	7.78	8.03	7.32
R_{exp}	7.06	5.86	5.79	5.90	4.47
χ^2	1.54	1.80	1.80	1.85	2.68

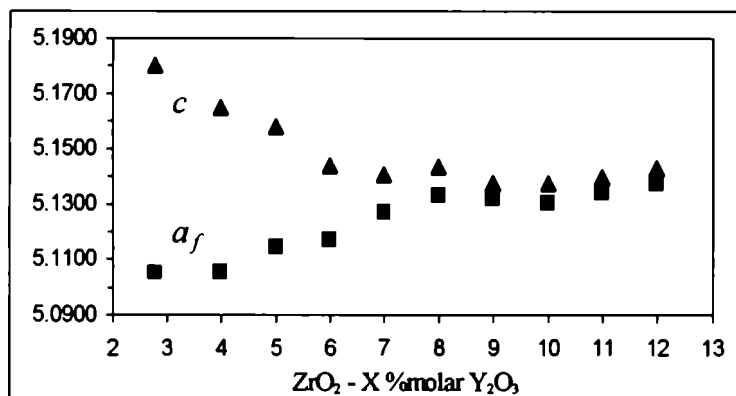


Figura 4.7: Parámetros de red a_f y c en función del contenido de Y_2O_3 .

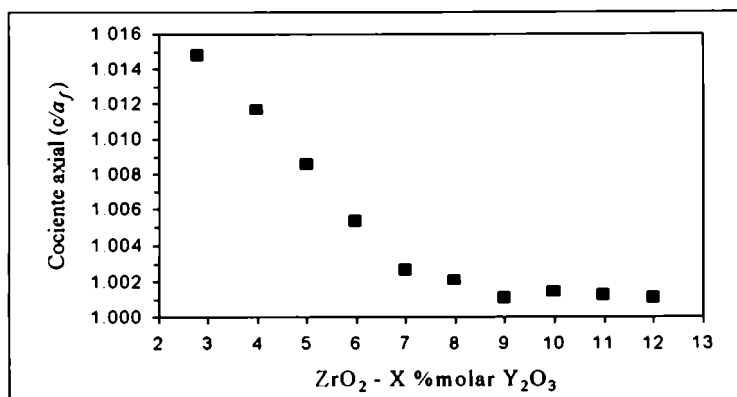


Figura 4.8: Cociente axial c/a_f en función de la concentración de Y_2O_3 .

En las tablas 4.2 y 4.3 se muestran los resultados de a , c , $z(O)$, c/a_f , R_p y R_{wp} obtenidos con el método de Rietveld para los polvos de ZrO_2 - 9 a 12 %molar Y_2O_3 calcinados a 1000°C y a 1400°C, respectivamente. Estos polvos también presentaron la forma t'' de la fase tetragonal, pero los iones O^{2-} presentaron un desplazamiento a lo largo del eje c de sus posiciones ideales de la fluorita ($z(O) = 0.25$) menor que para los polvos calcinados a 600°C y decreciente con la temperatura de calcinación. Esto indicaría que el desplazamiento de los aniones óxido depende del tamaño de cristalita, lo que es un resultado novedoso que debe ser verificado con otras técnicas más sensibles al oxígeno, como difracción de neutrones y espectroscopía Raman.

Tabla 4.2: Parámetros estructurales y factores de acuerdo obtenidos con el método de Rietveld para los polvos de ZrO_2 - 9 a 12 %molar Y_2O_3 calcinados a 1000°C.

	9 %molar Y_2O_3	10 %molar Y_2O_3	11 %molar Y_2O_3	12 %molar Y_2O_3
a	3.6341 (5)	3.6366 (6)	3.6395 (5)	3.6411 (5)
c	5.1500 (9)	5.1471 (9)	5.1516 (9)	5.1498 (12)
c/a_f	1.0021 (3)	1.0008 (3)	1.0009 (3)	1.0001 (4)
$z(O)$	0.222 (1)	0.223 (1)	0.222 (1)	0.220 (1)
R_p	7.90	7.89	6.21	7.88
R_{wp}	9.63	9.48	8.03	9.63
R_{exp}	5.58	5.49	5.90	5.74
χ^2	2.97	2.98	2.78	2.82

Tabla 4.3: Parámetros estructurales y factores de acuerdo obtenidos con el método de Rietveld para los polvos de ZrO_2 - 9 a 12 % Y_2O_3 calcinados a 1400°C.

	9 %molar Y_2O_3	10 %molar Y_2O_3	11 %molar Y_2O_3	12 %molar Y_2O_3
a	3.6361 (2)	3.6380 (2)	3.6401 (2)	3.6419 (3)
c	5.1438 (5)	5.1469 (5)	5.1491 (4)	5.1514 (6)
c/a_f	1.0003 (2)	1.0004 (2)	1.0002 (3)	1.0002 (2)
$z(\text{O})$	0.225 (1)	0.226 (1)	0.225 (1)	0.231 (1)
R_p	10.2	11.2	9.36	9.52
R_{wp}	10.2	11.3	9.41	11.1
R_{exp}	3.32	3.21	3.27	5.70
χ^2	9.44	12.5	8.25	3.78

Los resultados presentados en las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 también muestran que los valores de $z(\text{O})$ son prácticamente independientes de la composición para una misma temperatura de calcinación. Los promedios de estos valores de $z(\text{O})$ corresponden a corrimientos de los aniones O^{2-} de 0.24Å para los polvos calcinados a 600°C, 0.15Å para los calcinados a 1000°C y 0.12Å para los calcinados a 1400°C.

En la Tabla 4.4 se comparan los resultados de los refinamientos de los polvos de ZrO_2 - 12 %molar Y_2O_3 calcinados a 600°C, 1000°C y 1400°C suponiendo que corresponden al grupo espacial $P4_2/nmc$ (sistema tetragonal) o al grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (sistema cúbico con la estructura de la fluorita). Los polvos con esta composición fueron estudiados con mayor detalle porque de acuerdo con los trabajos de Yashima *et al.* [16-19], los mismos deberían presentar la fase cúbica (estos autores encontraron que el límite t"/c está en 11 %molar Y_2O_3). En el caso de los difractogramas de los polvos calcinados a 600°C, los perfiles de las líneas fueron ajustados con una función pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings (TCH) modificada, la cual es adecuada para el caso de ensanchamiento por tamaño de cristalita y/o microdeformaciones, mientras que para los difractogramas de los polvos calcinados a 1000°C y a 1400°C fueron analizados con una función pseudo-Voigt convencional. La Tabla 4.4 muestra que el ajuste según el modelo $P4_2/nmc$ presenta un mejor acuerdo que el modelo $Fm\bar{3}m$ en todos los casos, pero en los polvos calcinados a 1400°C la diferencia entre los factores de acuerdo de ambos modelos es menor. Nuevamente, es importante notar que los valores de $z(\text{O})$ obtenidos con el modelo $P4_2/nmc$ indican que a medida que la temperatura de calcinación aumenta

los iones óxido se acercan a sus posiciones ideales de la fluorita. Esto podría estar relacionado con el aumento del tamaño de cristalita.

Tabla 4.4: Parámetros estructurales y factores de acuerdo obtenidos por el método de Rietveld para polvos de ZrO_2 - 12 %molar Y_2O_3 calcinados a 600°C, 1000°C y 1400°C comparando los modelos $P4_2/nmc$ y $Fm\bar{3}m$.

	$P4_2/nmc$ 600°C	$Fm\bar{3}m$ 600°C	$P4_2/nmc$ 1000°C	$Fm\bar{3}m$ 1000°C	$P4_2/nmc$ 1400°C	$Fm\bar{3}m$ 1400°C
a	3.6325 (9)	5.1378 (14)	3.6411 (5)	5.1496 (6)	3.6419 (3)	5.1508 (3)
c	5.1426 (20)		5.1498 (12)		5.1514 (6)	
$z(\text{O})$	0.205 (1)		0.220 (1)		0.231 (2)	
R_p	5.77	7.73	7.88	9.16	9.52	10.3
R_{wp}	7.32	9.20	9.63	10.7	11.1	11.8
R_{exp}	4.47	4.53	5.74	5.75	5.70	5.70
χ^2	2.68	4.13	2.82	3.45	3.78	4.25

A partir de los ajustes mediante el método de Rietveld se hizo también un estudio del tamaño de cristalita y de las microdeformaciones de los polvos nanocristalinos calcinados a 600°C.

Para una primera aproximación del tamaño de cristalita se ajustaron con funciones Pearson VII simétricas las líneas (111)_h de todos los polvos calcinados a 600°C y a partir de estos ajustes se determinaron los anchos integrados y se calcularon los tamaños de cristalita utilizando la ecuación de Scherrer (3.3), despreciando el efecto de las microdeformaciones, pero descontando el ensanchamiento instrumental mediante la expresión (3.4a) (para la determinación del ensanchamiento debido a efectos instrumentales se estudió un polvo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 25 μm de tamaño de partícula). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.5. Esta estimación no sólo da un orden de magnitud sino que tiene un valor cuantitativo en este caso ya que el ensanchamiento debido a las deformaciones es generalmente poco importante para ángulos bajos (es proporcional a $\tan\theta$). Los errores fueron evaluados a partir de las diferencias encontradas en distintas síntesis.

Tabla 4.5: Tamaños de cristalita estimados para los polvos de ZrO_2 - 2.8 a 12 %molar Y_2O_3 obtenidos mediante combustión por nitrato-citrato calcinados a 600°C .

Polvo	$\langle D \rangle_v$ (nm) (Estimado)
ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3	10.5 ± 0.5
ZrO_2 - 4 %molar Y_2O_3	11.0 ± 0.5
ZrO_2 - 5 %molar Y_2O_3	10.5 ± 0.5
ZrO_2 - 6 %molar Y_2O_3	10.5 ± 0.5
ZrO_2 - 7 %molar Y_2O_3	10.5 ± 0.5
ZrO_2 - 8 %molar Y_2O_3	11.0 ± 0.5
ZrO_2 - 9 %molar Y_2O_3	9.0 ± 0.5
ZrO_2 - 10 %molar Y_2O_3	8.5 ± 0.5
ZrO_2 - 11 %molar Y_2O_3	8.5 ± 0.5
ZrO_2 - 12 %molar Y_2O_3	9.0 ± 0.5

Se considerará ahora en detalle el caso del polvo de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 calcinado a 600°C para ejemplificar el procedimiento seguido y hacer algunas observaciones cualitativas. Si bien la función pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings (pV-TCH) modificada es más adecuada para estos análisis, se hizo un primer análisis utilizando una función pseudo-Voigt convencional (pV) y se ajustaron los parámetros detallados en el procedimiento experimental. Los anchos integrados de las líneas a partir de los parámetros ajustados con la función pseudo-Voigt convencional se calcularon utilizando la expresión (A1.27) y se construyó el gráfico de Williamson-Hall $\beta \cos \theta$ vs. $\sin \theta$ (ver Apéndice 1), como se muestra en la Figura 4.9. En estos valores de β no se han realizado correcciones instrumentales, pero se han eliminado los efectos de la radiación $K\alpha_2$. Como se observa en la figura, si bien existe una pequeña curvatura, los puntos se encuentran aproximadamente sobre una recta, de modo que domina la componente Lorentziana. Además hay una marcada inclinación de los puntos, lo que indica que los efectos de deformaciones son apreciables (en caso contrario se esperaría una recta horizontal, como predice la ecuación de Scherrer). A partir de los valores de la ordenada al origen b y la pendiente m , se puede obtener otra estimación de $\langle D \rangle_v$ y $\tilde{\epsilon}$ considerando que el ancho medido es la suma de los anchos debidos al tamaño de

cristalita y a las microdeformaciones (lo cual sería válido en forma exacta si ambos efectos originaran perfiles Lorentzianos) mediante las siguientes igualdades: $\langle D \rangle_v = \lambda / b$; $\tilde{\epsilon} = m / 4$. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.6.

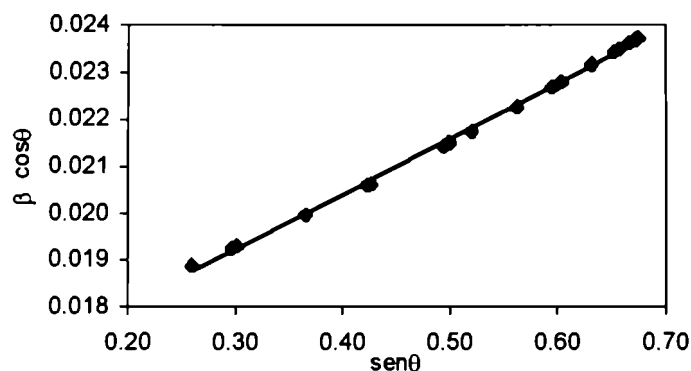


Figura 4.9: Gráfico de Williamson-Hall $\beta \cos \theta$ vs. $\sin \theta$ para el polvo de composición ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 calcinado a 600°C

Tabla 4.6: Valores de $\langle D \rangle_v$ y $\tilde{\epsilon}$ del polvo calcinado obtenidos a partir de gráfico de Williamson-Hall para el polvo de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 calcinado a 600°C .

$\langle D \rangle_v$ (nm)	$\tilde{\epsilon}$ ($\times 10^{-3}$)
9.8 ± 0.1	2.95 ± 0.05

Luego de estas observaciones cualitativas y estimaciones de $\langle D \rangle_v$ y $\tilde{\epsilon}$ para el polvo sintetizado no molido, se dan ahora los resultados obtenidos utilizando una función pV-TCH modificada, sin considerar efectos anisotrópicos. En este caso se descontaron los efectos instrumentales. Los resultados del ajuste de los perfiles de las líneas de difracción mostraron que la componente Gaussiana de las microdeformaciones, β^D_G , es despreciable y que la componente Lorentziana total domina sobre la Gaussiana. Los valores β^S_L , β^D_L y β^S_G calculados mediante las

igualdades (A1.35) y los resultados de β^S , β^D , $\langle D \rangle_v$ y $\tilde{e}$ obtenidos a partir de ellos se exponen en la tabla 4.7.

Tabla 4.7: Valores de $\langle D \rangle_v$ y $\tilde{e}$ obtenidos con el método de Rietveld para el polvo de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 calcinado a 600°C empleando la función pV-TCH modificada

β^S_L (°)	β^S_G (°)	β^D_L (°)	β^D_G (°)	β^S (°)	β^D (°)	$\langle D \rangle_v$ (nm)	$\tilde{e}$ ($\times 10^{-3}$)
0.51 (1)	0.44 (1)	0.74 (2)	---	0.70 (3)	0.74 (2)	10.8 ± 0.3	3.2 ± 0.1

Del mismo modo, se analizaron los difractogramas de los polvos con otras composiciones y en todos los casos se encontró el mismo comportamiento cualitativo, es decir: ausencia de la componente Gaussiana de las microdeformaciones y una componente Lorentziana total mucho mayor que la Gaussiana. En la Tabla 4.8 se presentan los resultados de $\langle D \rangle_v$ y $\tilde{e}$ obtenidos para todos los polvos de ZrO_2 - Y_2O_3 .

Tabla 4.8: Valores de $\langle D \rangle_v$ y $\tilde{e}$ obtenidos por el método de Rietveld en polvos de ZrO_2 - 2.8 a 12 %molar Y_2O_3 calcinados a 600°C empleando la función pV-TCH modificada.

Polvo	$\langle D \rangle_v$ (nm)	$\tilde{e}$ ($\times 10^{-3}$)
ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3	10.8 ± 0.3	3.2 ± 0.1
ZrO_2 - 4 %molar Y_2O_3	11.2 ± 0.3	4.4 ± 0.2
ZrO_2 - 5 %molar Y_2O_3	10.6 ± 0.3	4.8 ± 0.2
ZrO_2 - 6 %molar Y_2O_3	10.3 ± 0.3	5.2 ± 0.2
ZrO_2 - 7 %molar Y_2O_3	10.2 ± 0.3	5.3 ± 0.2
ZrO_2 - 8 %molar Y_2O_3	11.3 ± 0.3	4.9 ± 0.2
ZrO_2 - 9 %molar Y_2O_3	8.5 ± 0.2	4.9 ± 0.2
ZrO_2 - 10 %molar Y_2O_3	7.9 ± 0.2	4.9 ± 0.2
ZrO_2 - 11 %molar Y_2O_3	8.2 ± 0.2	5.2 ± 0.2
ZrO_2 - 12 %molar Y_2O_3	8.2 ± 0.2	4.5 ± 0.2

Los valores de $\langle D \rangle_v$ presentados en la Tabla 4.8 son consistentes con los estimados a partir del ancho integrado de la reflexión $(111)_h$ aplicando la ecuación de Scherrer, lo que demuestra el valor cuantitativo de dicho procedimiento.

En el caso de los polvos calcinados a 1000°C no se hizo este estudio detallado de tamaño de cristalita y microdeformaciones pero, aplicando la ecuación de Scherrer, se encontró que sus tamaños de cristalita estaban entre 30 y 40 nm. Los polvos calcinados a 1400°C no pudieron ser estudiados porque los anchos de los picos eran comparables a los instrumentales. Mediante observaciones por SEM se encontró que estos polvos estaban formados por partículas de 300 nm.

En los polvos de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 calcinados a 600°C se estudió también el efecto de la molienda en las fases presentes, el tamaño de cristalita y en las microdeformaciones. La Figura 4.10 muestra el patrón de difracción de rayos X del polvo molido. El mismo presentó también una pequeña proporción de la fase monoclinica, lo cual se verifica por la presencia de las líneas más intensas $(\bar{1}11)_m$ y $(111)_m$ que se observan, muy débiles, para $2\theta = 28.1^\circ$ y $2\theta = 31.3^\circ$, respectivamente. Mediante un ajuste de los perfiles de estas líneas y de la línea $(111)_h$ mediante funciones Pearson VII simétricas y el cálculo de las correspondientes intensidades integradas, se obtuvo la fracción en volumen de la fase monoclinica V_m mediante el método de Toraya (ecuaciones (3.1) y (3.2) del capítulo 3), resultando que $V_m = (16 \pm 1)\%$. La presencia de la fase monoclinica podría deberse a tensiones introducidas durante el proceso.

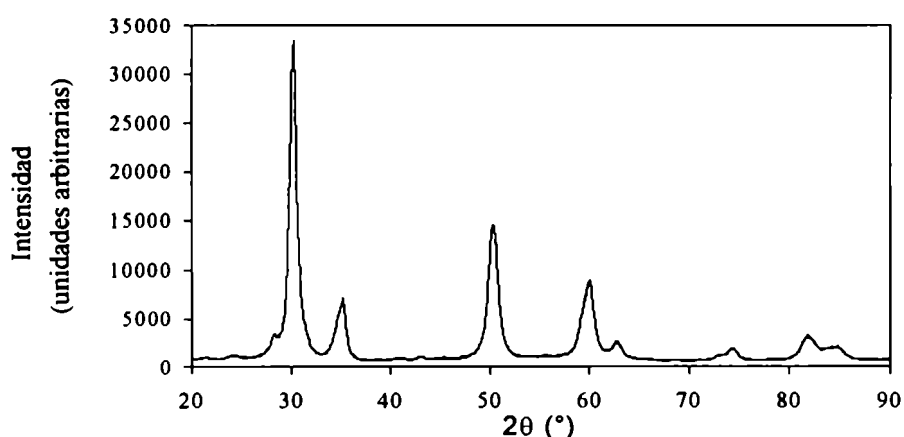


Figura 4.10: Difractograma del polvo de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 calcinado a 600°C y molido.

Los resultados del ajuste de los perfiles de las líneas de difracción mediante el método de Rietveld para el polvo molido mostraron que β^D_G es despreciable para la fase tetragonal, mientras que para la fase monoclinica resultó que el ensanchamiento debido a las microdeformaciones es despreciable (tanto β^D_L como β^D_G). Los valores de β^S_L , β^S_G , y β^D_L y β^D_G para ambas fases calculados mediante las igualdades (35) y los correspondientes valores de β^S , β^D , $\langle D \rangle_v$ y $\tilde{\epsilon}$ se exponen en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9: Valores de $\langle D \rangle_v$ y $\tilde{\epsilon}$ obtenidos con el método de Rietveld para el polvo de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 calcinado a 600°C y molido.

Fase	β^S_L (°)	β^S_G (°)	β^D_L (°)	β^D_G (°)	β^S (°)	β^D (°)	$\langle D \rangle_v$ (nm)	$\tilde{\epsilon}$ ($\times 10^{-3}$)
Tetragonal	0.63 (1)	0.41 (1)	0.76 (2)	---	0.89 (3)	0.76 (2)	9.9 (3)	3.3 (1)
Monoclínica	0.62 (1)	0.61 (1)			1.06 (3)		8.3 (4)	

Como se observa en la Tabla 4.9, el tamaño de cristalita de la fase tetragonal en el polvo molido es menor que en el caso del polvo sin moler, mientras que no hubo diferencias importantes en las microdeformaciones de esta fase. Nuevamente, se encontró que la componente Gaussiana del perfil debido a microdeformaciones para la fase tetragonal era despreciable. El tamaño de cristalita de la fase monoclinica resultó aún menor, y $\tilde{\epsilon}^m$ resultó despreciable (tanto la componente Gaussiana como la Lorentziana), lo que podría interpretarse como la relajación de las tensiones con de la transformación de tetragonal a monoclinica. El menor tamaño de cristalita de la fase monoclinica con respecto a la fase tetragonal fue observado por J.D. Lin y J.Q. Duh en polvos de circonia dopada preparados por co-precipitación [25].

Para este sistema, también se estudiaron polvos de ZrO_2 - 5 %molar Y_2O_3 obtenidos por combustión nitrato-glicina y de ZrO_2 - 2.8 y 5 %molar Y_2O_3 preparados por etilenglicol (que no se puede considerar un método de combustión, sino de precipitación y posterior descomposición térmica). Los polvos preparados por nitrato-glicina mostraron características similares a los de nitrato-citrato, ya que tampoco se encontró la fase monoclinica y el tamaño de cristalita fue de (12.0 ± 0.5) nm. Los polvos

obtenidos por etilenglicol con concentraciones de 5 %molar de Y_2O_3 o mayores, no se encontraron los cocientes axiales esperados para estos polvos, sino cercanos al correspondiente a 2.8 %molar. Esto indica que el itrio no precipita completamente con el circonilo, por lo que este método no permite un buen control de la estequiometría. En los polvos de baja concentración de itria, en cambio, se encontró la completa estabilización de la fase tetragonal y el cociente axial estuvo dentro de los valores esperados. Los polvos calcinados a 800°C presentaron un tamaño de cristalita de $(17\pm 2)\text{nm}$.

- Morfología de los polvos

La morfología de los polvos de circonia-itria preparados mediante gelificación-combustión por nitrato-citrato calcinados a 600°C sin moler y molidos se pueden observar en las figuras 4.11 y 4.12, respectivamente. Ambas son micrografías ESEM correspondientes a los polvos de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 . Los polvos con otras concentraciones de itria mostraron una morfología similar.

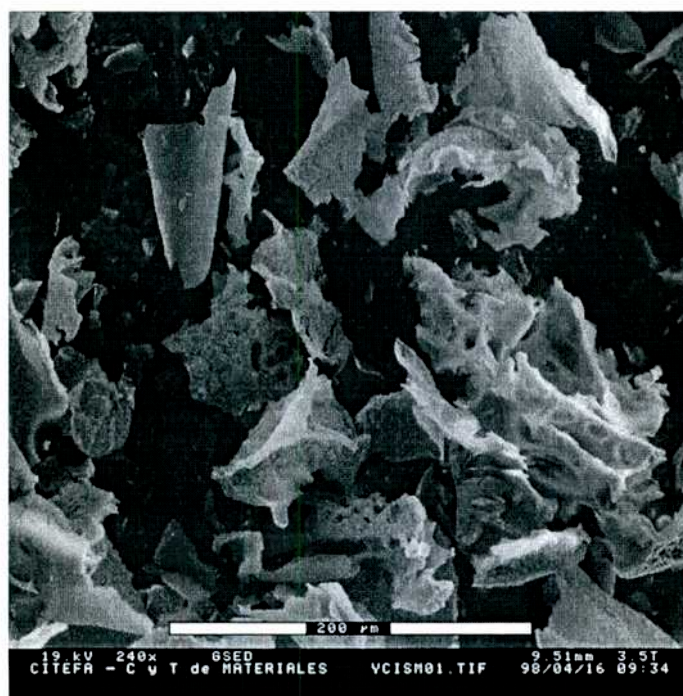


Figura 4.11: Micrografía ESEM donde se muestran los agregados presentes en los polvos de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 obtenidos mediante gelificación-combustión por nitrato-citrato calcinados a 600°C. La barra corresponde a 200 µm.



Figura 4.12: Micrografía ESEM de los polvos de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 obtenidos luego del proceso de molienda. La barra corresponde a 5 μm .

Como se observa en la Figura 4.11, los polvos obtenidos presentaron agregados grandes con aspecto arborescente. Los mismos eran voluminosos pero muy livianos. Sus tamaños típicos estuvieron entre 50 y 100 μm . Con la molienda, estos agregados se rompen formando partículas esféricas con diámetros de 100-150 nm. Estos tamaños fueron muy similares para todos los polvos estudiados. El área específica de los polvos molidos de composición ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 fue de 8.0 m^2/g , lo que da un tamaño de partícula de 125 nm mediante la ecuación (3.5), concordando con los resultados obtenidos con microscopía. Esta diferencia entre el tamaño de cristalita y el tamaño de partícula indica que los polvos molidos también tienen un importante grado de aglomeración.

En los polvos obtenidos mediante combustión por nitrato-glicina, se encontró una morfología similar mientras, lo que no ocurrió en el caso de los polvos obtenidos con etilenglicol ya que estaban formados por partículas esféricas muy homogéneas, con tamaños de 200 nm o aún menores. En las figuras 4.13 (a) y (b) se muestran micrografías ESEM de polvos de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 preparados por este método, donde se observan las características mencionadas.

Finalmente, mediante los estudios por EDS se verificó que todos los polvos preparados por nitrato-citrato y nitrato-glicina tenían la concentración de Y_2O_3 elegida, encontrándose una gran homogeneidad en la composición de los mismos. Los polvos obtenidos utilizando etilenglicol como combustible no fueron analizados con esta técnica.

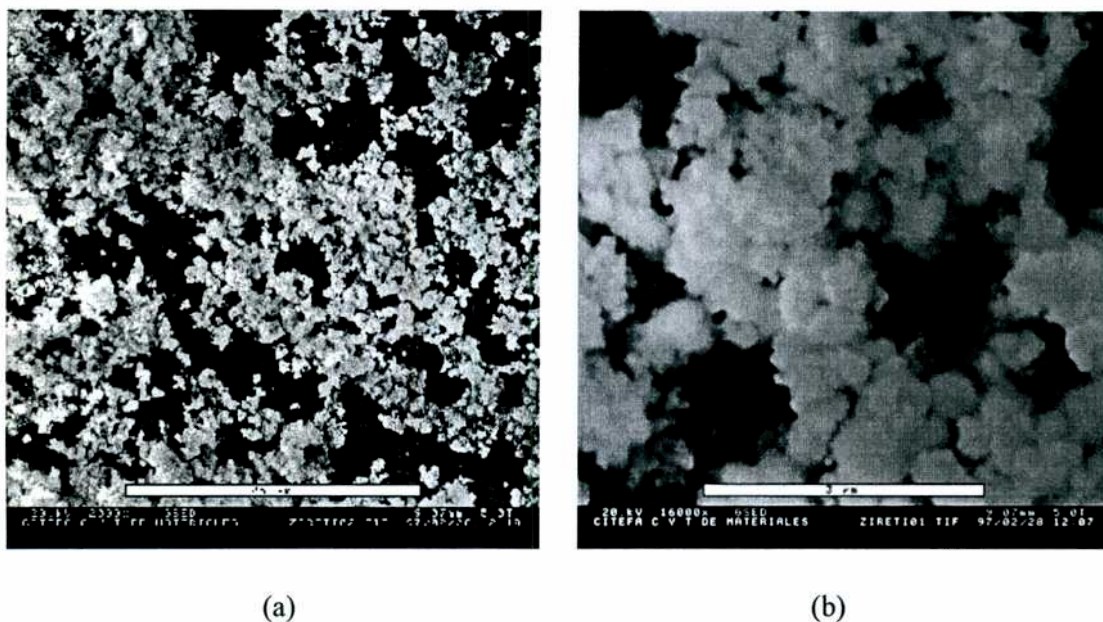


Figura 4.13: Micrografía ESEM de polvos de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 obtenidos por etilenglicol calcinados a 800°C. La barra corresponde a 25 μm en (a) y a 3 μm en (b).

4.1.3 Polvos nanocristalinos de circonia-calcia

- Caracterización por difracción de rayos X

Se estudiaron los polvos con composiciones ZrO_2 - 4 y 8 %molar CaO (que fueron aplicados posteriormente para la preparación de cerámicos de Ca-TZP y Ca-PSZ, respectivamente, mediante un “sinterizado rápido”) obtenidos por gelificación-combustión siguiendo el mismo procedimiento que para los polvos de circonia-itra, y calcinando a 700°C en aire durante 2hs. También se prepararon polvos por la ruta de nitrato-glicina, los que presentaron propiedades muy similares a los de nitrato-citrato.

La Figura 4.14 muestra los difractogramas típicos de los polvos nanocristalinos de ZrO_2 - 4 y 8 %molar CaO, donde se presenta en detalle la región de altos ángulos de ambos polvos. En el primer caso, se observa el desdoblamiento característico de la fase

tetragonal, que presentó un cociente axial de $c/a_f=1.018$, mayor que el encontrado en todos los polvos de $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$. El segundo es poco claro, pero podría tratarse de una mezcla de las fases tetragonal y cúbica, lo que estaría de acuerdo con los resultados de la bibliografía [20]. En la Tabla 4.10 se dan los tamaños de cristalita de ambos polvos estimados a partir de la ecuación de Scherrer (3.3).

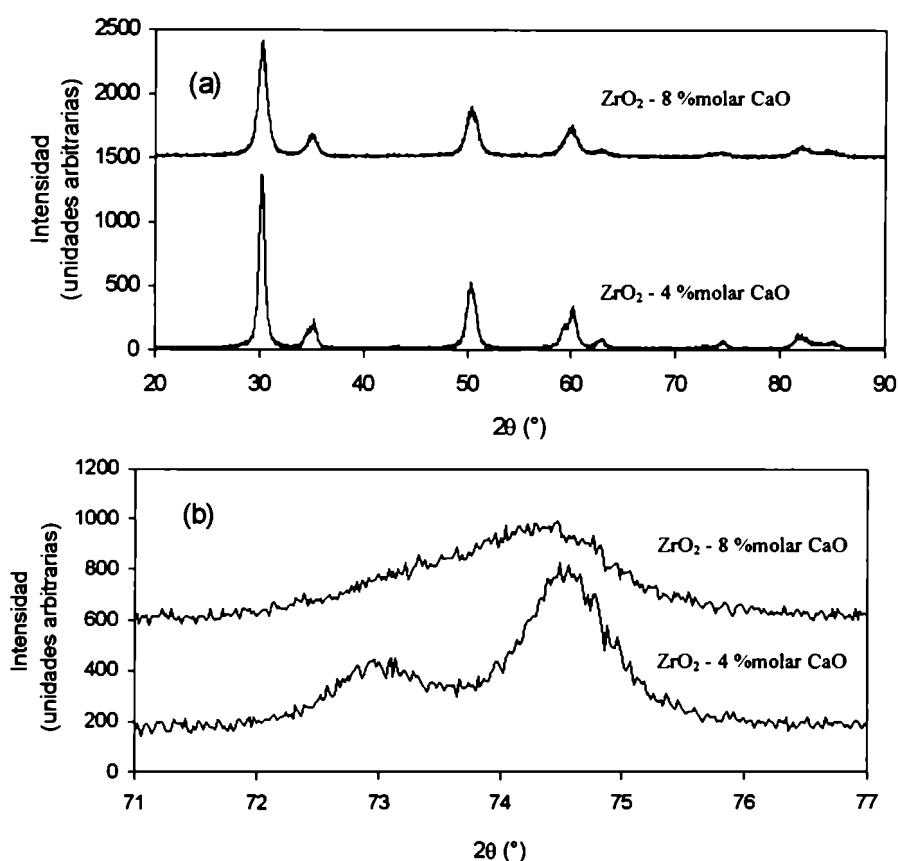


Figura 4.14: Difractogramas típicos de los polvos nanocristalinos de ZrO_2 - 4 y 8 %molar CaO. En la figura (b) se muestra en detalle la región de alto ángulo de ambos polvos.

Tabla 4.10: Tamaños de cristalita estimados para los polvos de ZrO_2 - 4 y 8 %molar CaO obtenidos por combustión nitrato-citrato calcinados a 700°C.

Polvo	$\langle D \rangle_v$ (nm) (Estimado)
ZrO_2 - 4 %molar CaO	12.5 ± 0.5
ZrO_2 - 8 %molar CaO	9.5 ± 0.5

- Morfología de los polvos

En las figuras 4.15 y 4.16 se muestra la morfología de los polvos de circonia-calcia preparados por gelificación-combustión nitrato-citrato calcinados a 700°C sin moler y molidos, respectivamente. Ambas micrografías corresponden a los polvos de ZrO_2 - 4 %molar CaO. Los polvos de ZrO_2 - 8 %molar CaO presentaron un aspecto similar.

La Figura 4.15 es una fotografía obtenida en un estereomicroscopio que permite tener una visualización tridimensional de los agregados presentes en el polvo resultante de la calcinación. Como se observa, se forman agregados extensos con un aspecto arborescente.

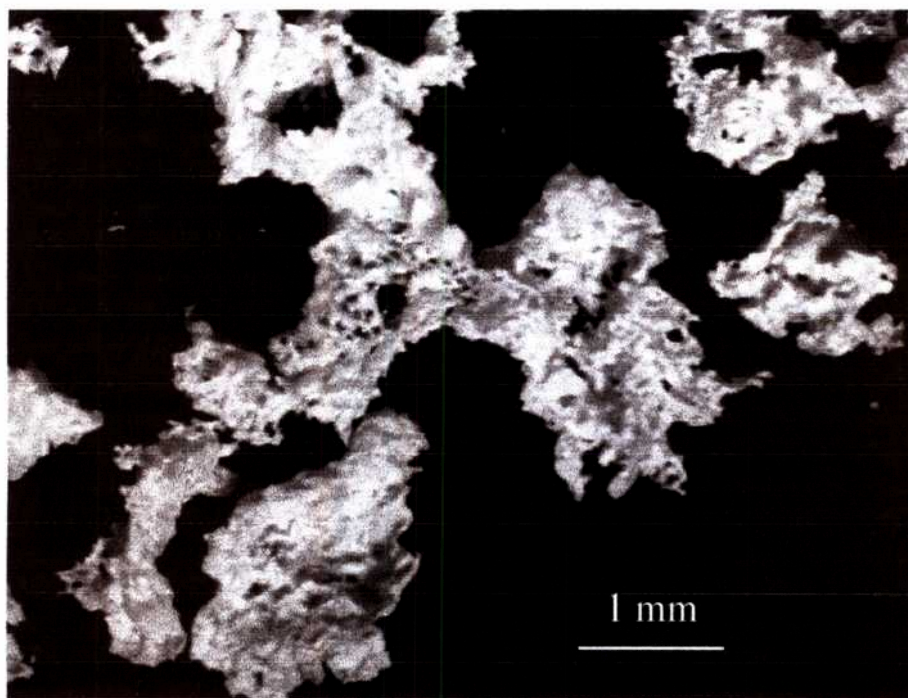


Figura 4.15: Micrografía de los polvos de ZrO_2 - 4 %molar CaO obtenidos mediante gelificación-combustión por nitrato-citrato calcinados a 700°C.

Mediante el proceso de molienda, estos aglomerados se rompen y resultan partículas esféricas muy pequeñas, con un diámetro medio de 100 nm, aproximadamente, como se observa en la micrografía SEM de la Figura 4.16. Los resultados del tamaño de partícula obtenidos a partir de las mediciones de área específica son consistentes con estos resultados, como se muestra en la Tabla 4.11. Esto indica que los polvos molidos presentan también un importante grado de aglomeración,

ya que estos valores son mucho mayores que el tamaño de cristalita determinado por difracción de rayos X.

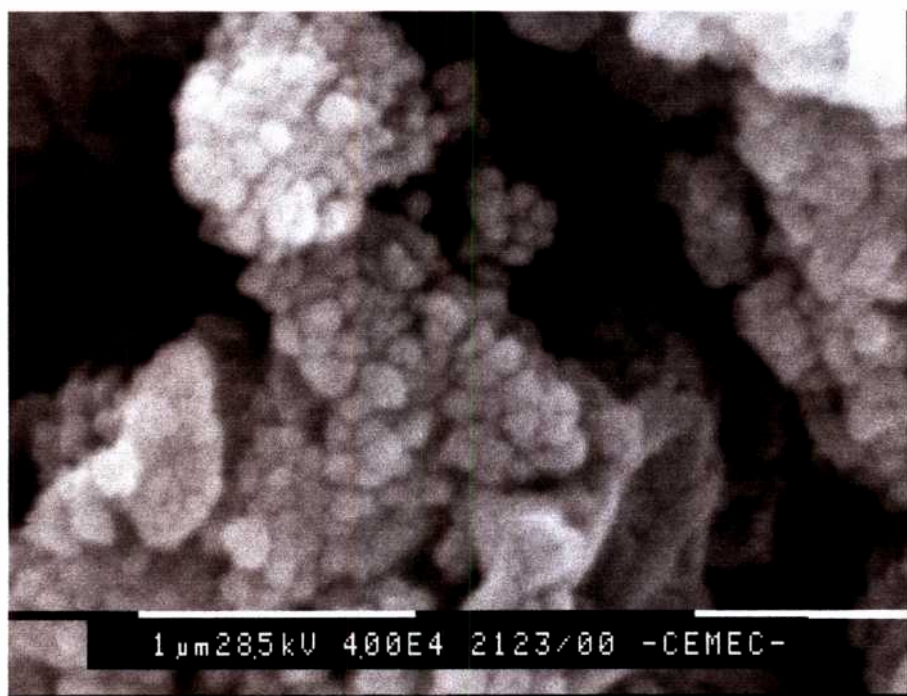


Figura 4.16: Micrografía SEM de los polvos de ZrO_2 - 4 %molar CaO obtenidos luego del proceso de molienda. La barra equivale a $1 \mu\text{m}$.

Tabla 4.11: Valores de $\langle D \rangle_v$, área específica BET y tamaño de partícula de polvos de ZrO_2 - 4 %molar CaO obtenidos luego del proceso de molienda.

Polvo	$\langle D \rangle_v$ (nm)	Área específica BET (m^2/g)	Tamaño de partícula (nm)
ZrO_2 - 4 %molar CaO	12.5 ± 0.5	9.9 ± 0.1	102 ± 1
ZrO_2 - 8 %molar CaO	9.5 ± 0.5	14.6 ± 0.2	69 ± 1

4.1.4 Polvos nanocristalinos de circonia-magnesia

En este sistema se consideraron polvos de ZrO_2 - 4 %molar MgO obtenidos mediante gelificación-combustión por nitrato-citrato calcinados a 700°C para estudiar la posibilidad de retener la fase tetragonal a temperatura ambiente con este dopante.

En este caso, a diferencia de los sistemas anteriores, los polvos obtenidos luego de la calcinación mostraron una muy pequeña proporción de la fase estable

monoclínica, entre 1 y 2 %vol, de acuerdo con lo obtenido con el método de Toraya (ecuaciones (3.1) y (3.2) del Capítulo 3). El cociente axial resultó aún mayor que en el caso del sistema $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$, con un valor de $c/a_f=1.020$. El tamaño de cristalita resultó considerablemente mayor que en los polvos de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$, resultando de (22 ± 2) nm según lo evaluado mediante la ecuación de Scherrer (3.3). Como en los casos anteriores, el error en el tamaño de cristalita se debe a los diferentes valores encontrados en distintas síntesis. La morfología de los polvos calcinados y molidos de este sistema fue similar a la observada en los sistemas anteriores.

4.1.5 Polvos nanocristalinos de circonia-ceria

En este caso, se estudiaron polvos de ZrO_2 - 35 %molar CeO_2 sintetizados mediante gelificación-combustión por nitrato-glicina calcinados a 600°C para estudiar la retención de la forma t' de la fase tetragonal con este dopante y los efectos de un tratamiento posterior a altas temperaturas (1200°C). En la Figura 4.17 se muestran los difractogramas del polvo sintetizado (a) y del tratado a 1200°C (b).

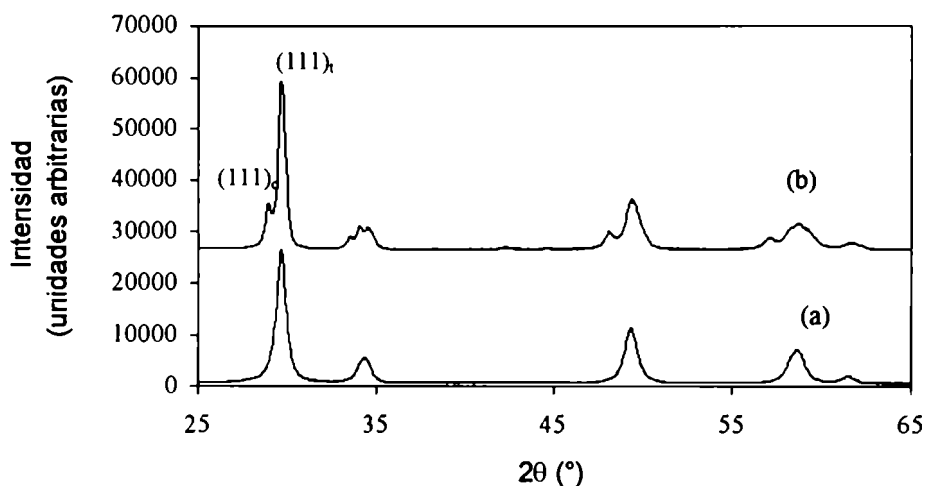


Figura 4.17: Difractogramas típicos de un polvo de ZrO_2 - 35 %molar CeO_2 sintetizado mediante gelificación-combustión por nitrato-glicina calcinado a 600°C (a) y luego de ser tratado a 1200°C (b).

El polvo sintetizado (calcinado a 600°C) presentó únicamente la fase tetragonal, con un cociente axial de $c/a_f=1.010$. Luego de un tratamiento a 1200°C , en cambio, se encontró una mezcla de las fases tetragonal y cúbica, como lo demuestra la aparición de

una línea a la izquierda de todas las reflexiones (por ejemplo, a la izquierda de la reflexión $(111)_t$ se observa una línea, que no puede ser atribuida a la fase tetragonal, por lo que se la interpreta como debida a la fase cúbica). Esta mezcla de fases es la prevista de acuerdo con el diagrama de equilibrio de fases de este sistema (Capítulo 2, sección 2.1.5). Esto muestra que el polvo ha perdido la homogeneidad en composición al ser calcinado a alta temperatura. La morfología de los polvos calcinados a 600°C fue similar a la observado en los sistemas anteriores.

4.1.6 Materiales cerámicos de grano submicrométrico de TZP y PSZ

A partir de los polvos anteriores se prepararon materiales cerámicos de Y-TZP, Y-PSZ, Ca-TZP y Ca-PSZ. Especial interés tiene la preparación de materiales cerámicos de Ca-TZP, que no se habían podido obtener con anterioridad a esta tesis doctoral. También se hicieron sinterizados en distintas condiciones para la preparación de Mg-TZP, pero no se pudo retener la fase tetragonal en estos materiales, probablemente debido a un tamaño crítico de estabilización de la fase tetragonal muy pequeño y a una alta velocidad de crecimiento del tamaño de grano.

- **Materiales cerámicos de Y-TZP**

La fase tetragonal también fue retenida en los materiales cerámicos de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 preparados por prensado uniaxial y sinterizado convencional en aire a 1400-1500°C partir de los polvos nanocristalinos obtenidos por combustión nitrato-citrato y por etilenglicol.

En la Figura 4.18 se muestra el difractograma de un cerámico de Y-TZP preparado a partir de un polvo obtenido por combustión nitrato-citrato y sinterizado a 1450°C. Se presenta en detalle la región de alto ángulo, donde se observa el desdoblamiento $(400)_t$ y $(004)_t$ característico de la fase tetragonal, además del debido al doblete $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ de la radiación incidente. Los parámetros de red de la fase tetragonal en este cerámico estuvieron de acuerdo con los obtenidos para el polvo de la misma composición, dentro de los errores experimentales. Los cerámicos preparados a partir de los polvos obtenidos por etilenglicol presentaron difractogramas similares.

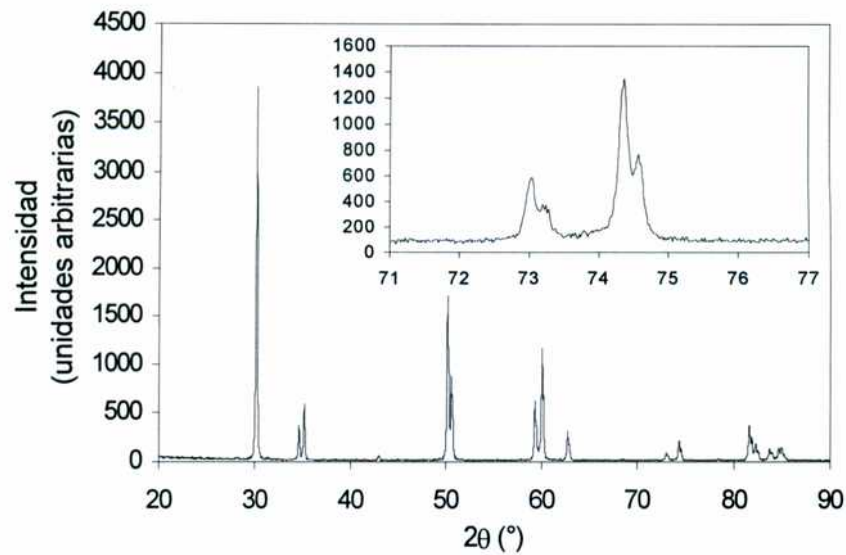


Figura 4.18: Difractograma de un cerámico de Y-TZP preparado a partir de un polvo obtenido por combustión nitrato-citrato y sinterizado a 1450°C. En la región de alto ángulo se muestra el desdoblamiento $(400)_t$ y $(004)_t$ de la fase tetragonal y el debido al doblete $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ de la radiación incidente.

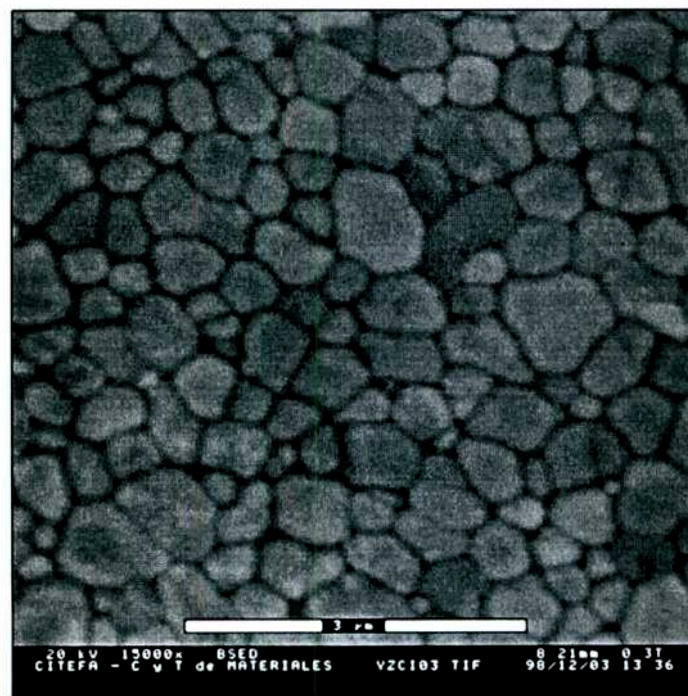


Figura 4.19: Micrografía ESEM de un cerámico de Y-TZP preparado a partir del polvo obtenido por combustión nitrato-citrato y sinterizado a 1500°C.

La Figura 4.19 muestra la microestructura de un cerámico de Y-TZP preparado a partir de los polvos nitrato-citrato sinterizado en aire a 1500°C durante 4 hs. El mismo tiene un tamaño de grano medio de 0.4 μm y baja porosidad. Estos materiales presentaron la densidad relativa más alta, que fue de 97%, mientras que los sinterizados a 1450°C presentaron una densidad relativa del 95%. La microdureza Vickers de las muestras sinterizadas a 1500°C fue de (11.6 ± 0.4) GPa, que coincide con los valores reportados en la literatura [5].

- Materiales cerámicos de Y-PSZ

En este caso se estudiaron materiales cerámicos de ZrO_2 - 5 %molar Y_2O_3 preparados por prensado uniaxial y sinterizado convencional en aire a 1500-1600°C a partir de los polvos nanocristalinos obtenidos por nitrato-citrato y nitrato-glicina.

En los cerámicos preparados a partir de los polvos nitrato-citrato nuevamente no se encontró la fase estable monoclinica, mientras que la región de alto ángulo (ver la Figura 4.20) mostró la presencia de dos formas de la fase tetragonal, en lugar de una mezcla de las fases tetragonal y cúbica, como se espera según el diagrama de equilibrio de fases (ver Capítulo 2, sección 2.1.5). En la Tabla 4.12 se muestran los parámetros de red a y c_f , y el cociente axial c/a_f para ambas formas tetragonales. La presencia de una forma tetragonal de bajo cociente axial c/a_f , llamada t' , en lugar de una fase cúbica se ha reportada también en trabajos recientes [89] y es actualmente tema de discusión.

Tabla 4.12: Parámetros de red a y c_f , y el cociente axial c/a_f de las fases tetragonales t y t' presentes en los cerámicos de Y-PSZ.

Forma tetragonal	a	c	c / a_f
t	5.098 ± 0.005	5.180 ± 0.005	1.016 ± 0.002
t'	5.132 ± 0.005	5.156 ± 0.005	1.005 ± 0.002

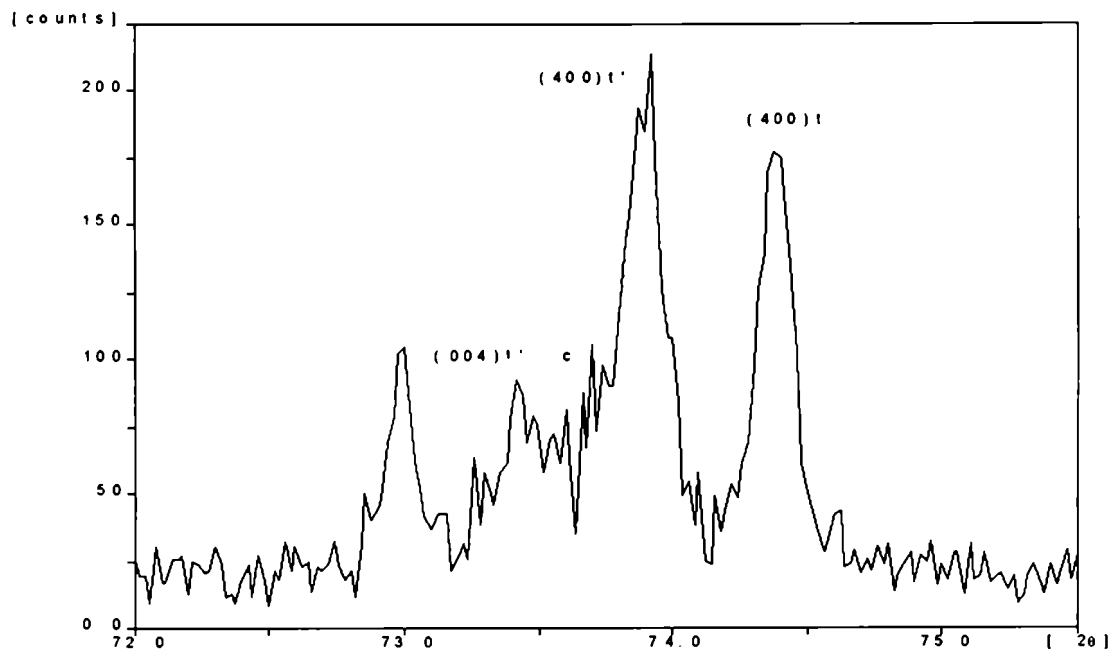


Figura 4.20: Región de alto ángulo del difractograma de un cerámico de ZrO_2 - 5 %molar Y_2O_3 preparado a partir de los polvos nitrato-citrato y sinterizado a 1500°C . Se ha eliminado la radiación $\text{K}\alpha_2$.

La Figura 4.21 muestra una micrografía típica de estos cerámicos, donde se observa que los mismos tenían una baja porosidad y que estaban formados por granos pequeños de $0.4\text{-}0.5\ \mu\text{m}$, probablemente correspondientes a la fase t, y otros más grandes de $2\text{-}4\ \mu\text{m}$, que serían los de fase t'.

Los cerámicos preparados a partir de los polvos nitrato-glicina, en cambio, presentaron una proporción importante de la fase monoclinica ($V_m = 20\%$, aproximadamente). Los mismos tenían una microestructura similar a la de la figura 42, pero con una mayor porosidad y con los granos de la fase tetragonal o monoclinica más grandes, de $0.6\ \mu\text{m}$, lo que probablemente está relacionado con la desestabilización de la fase tetragonal. La presencia de la fase monoclinica y la mayor porosidad de estos cerámicos explica la menor dureza que presentaron en comparación con la de los cerámicos preparados partiendo de polvos nitrato-citrato. En la Tabla 4.13 se comparan el contenido de fase monoclinica, la densidad y la microdureza Vickers de ambos cerámicos.

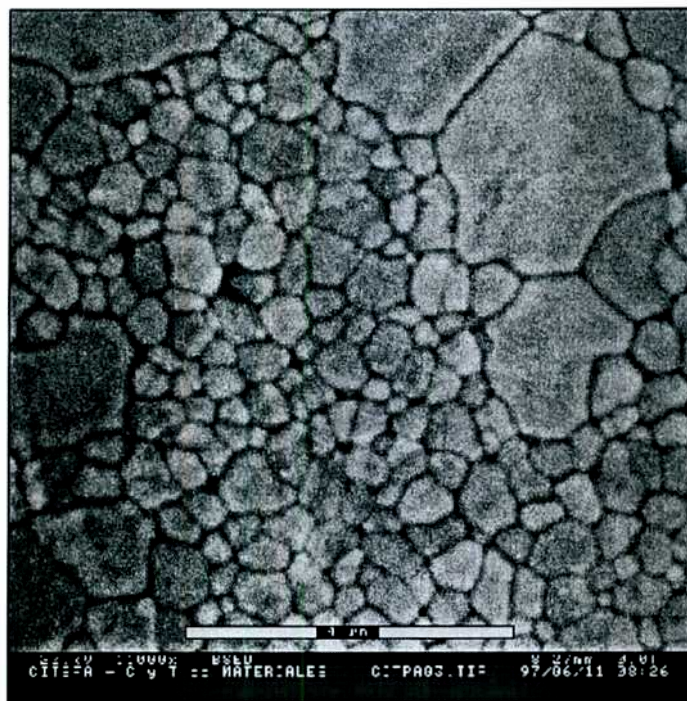


Figura 4.21: Micrografía de cerámicos de Y-PSZ (ZrO_2 - 5 %molar Y_2O_3) preparados a partir de los polvos obtenidos por combustión nitrato-citrato.

Tabla 4.13: Contenido de fase monoclinica (V_m), densidad relativa (% teórica) y microdureza Vickers (H_v) de cerámicos de Y-PSZ (ZrO_2 - 5 %molar Y_2O_3) preparados a partir de los polvos obtenidos por combustión nitrato-citrato y nitrato-glicina.

Polvo de partida	V_m (%)	Densidad (% teórica)	H_v (GPa)
Nitrato-citrato	—	96 ± 2	9.5 ± 0.3
Nitrato-glicina	20 ± 2	93 ± 2	7.8 ± 0.3

- Materiales cerámicos de Ca-TZP

Para la preparación de cerámicos de Ca-TZP de composición ZrO_2 - 4 %molar CaO fue necesario utilizar un sinterizado no convencional denominado “sinterizado rápido”, que consiste en compactar el polvo nanocristalino de partida a muy alta presión, entre 300 y 500 MPa y hacer un tratamiento a temperaturas entre 1400-1500°C durante 3

a 5 min. con muy altas velocidades de calentamiento y enfriamiento, las que en este trabajo fueron de 500-750°C y 250-500°C, respectivamente. Esto fue necesario dado que con un sinterizado convencional como el aplicado a los materiales de circonia-itra no se pudo retener la fase tetragonal, probablemente debido al crecimiento del tamaño de grano.

La retención de la fase tetragonal en estos cerámicos dependió de la temperatura máxima del tratamiento y del tiempo a esta temperatura. Las muestras tratadas a 1500°C durante 3 min. mostraron la completa retención de la fase tetragonal, mientras que aquellas sinterizadas durante 5 min. presentaron importantes proporciones de la fase monoclinica ($V_m \sim 60\%$). En cerámicos tratados a 1450°C durante tiempos de 5 min. o menores no se encontró la fase monoclinica. Por ejemplo, la Figura 4.22 muestra un difractograma típico de un cerámico de Ca-TZP preparado a 1450°C durante 5 min., donde se observan únicamente las reflexiones de la fase tetragonal. En la región de alto ángulo se muestra el desdoblamiento $(400)_t$ y $(004)_t$ de la fase tetragonal.

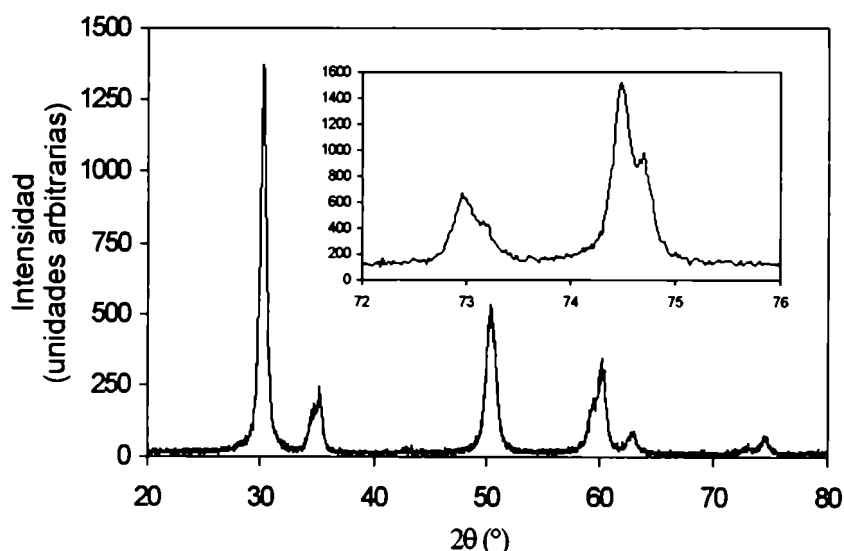


Figura 4.22: Difractograma típico de los cerámicos de Ca-TZP preparados a 1450°C durante 5 min. donde se observan únicamente las reflexiones de la fase tetragonal. La región de alto ángulo se muestra en detalle.

Los materiales cerámicos preparados a 1400-1450°C y aquellos compactados a presiones relativamente bajas (300 MPa o menores) mostraron una importante porosidad, mientras que los compactados a 500 MPa y sinterizados a 1500°C durante 2

ó 3 min se encontró una muy baja porosidad. La Figura 4.23 muestra una micrografía típica de estos materiales, en la cual se observa un cerámico denso de granos muy pequeños, con un tamaño medio de 100nm. En cambio, con tratamientos de 5 min. o más largos a la misma temperatura se encontró la presencia de grietas, probablemente debidas al cambio de volumen durante la transformación de tetragonal a monoclinica. Mediante mediciones del tamaño de grano promedio en cerámicos tratados en distintas condiciones se encontró que el tamaño de grano critico para la retención de la fase tetragonal en estos materiales era de 150 nm, aproximadamente.



Figura 4.23: Micrografía de cerámicos de Ca-TZP (ZrO_2 - 4 %molar CaO) sinterizados a 1500°C durante 3 min.

Tabla 4.14: Densidades relativas (% teórica) de cerámicos de Ca-TZP preparados por sinterizado rápido en distintas condiciones.

Temperatura de sinterizado (°C)	Tiempo (min.)	Densidad (% teórica)
1450	5	91 ± 1
1500	3	97 ± 1
1500	5	94 ± 1

En la Tabla 4.14 se dan las densidades relativas de muestras sinterizadas en distintas condiciones. La máxima densidad relativa se obtuvo para las muestras tratadas a 1500°C durante 3 min., lo que concuerda con las observaciones por microscopía electrónica.

- Materiales cerámicos de Ca-PSZ

Siguiendo un procedimiento similar al anterior de compactación a alta presión y sinterizado rápido se prepararon cerámicos de Ca-PSZ (con las fases tetragonal y cúbica) de composiciones ZrO_2 - 8 %molar CaO. Como en el caso de los cerámicos de Ca-TZP, no fue posible aplicar un sinterizado convencional similar a los utilizados para los cerámicos de Y-TZP e Y-PSZ ya que se inducía la formación de fase monoclinica debido al crecimiento de los granos.

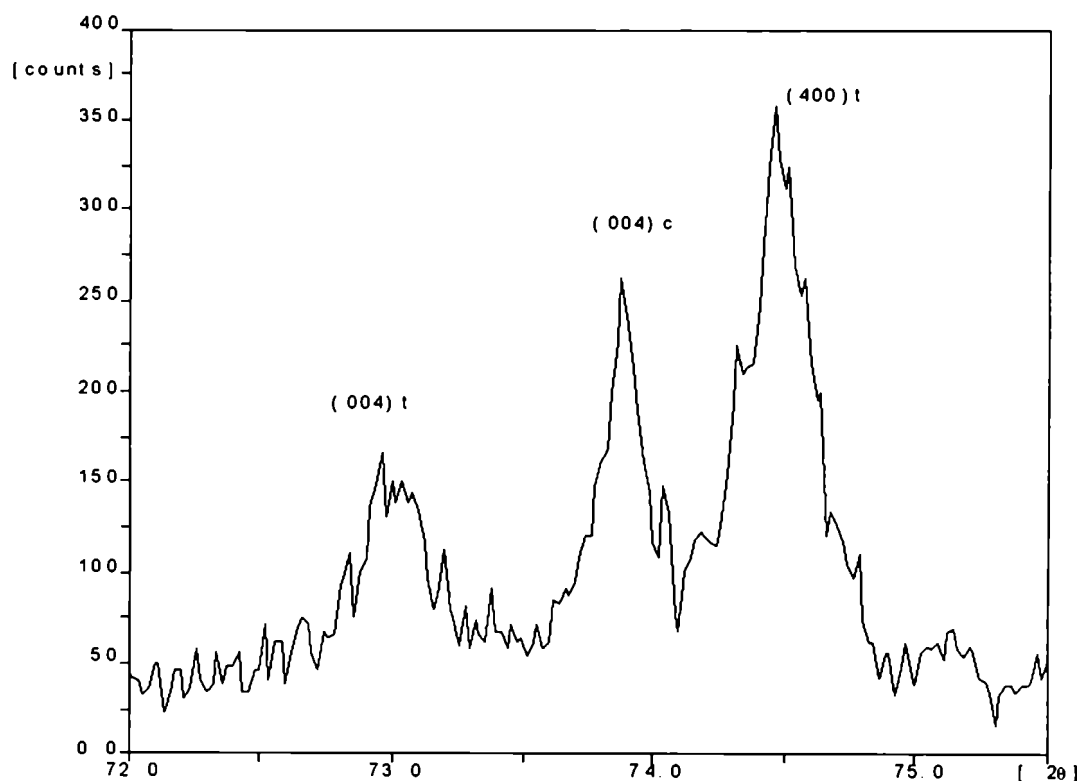


Figura 4.24: Región de alto ángulo del difractograma de un cerámico de Ca-PSZ de composición ZrO_2 - 8 %molar CaO sinterizado a 1500°C durante 3 min.

En la Figura 4.24 se muestra la región de alto ángulo del difractograma de un cerámico de Ca-PSZ de composición ZrO_2 - 8 %molar CaO sinterizado en aire a 1500°C durante 3 min., donde se observa la presencia de tres reflexiones $(400)_h$, $(004)_h$ y $(400)_c$. La microestructura de estos cerámicos fue similar a los de Ca-TZP (Figura 4.23) y se encontró una baja porosidad.

4.1.7 Propiedades eléctricas de los materiales cerámicos de TZP

Para la caracterización eléctrica de los materiales cerámicos de Y-TZP preparados a partir de los polvos nanocrystalinos obtenidos por gelificación-combustión nitrato-citrato, se aplicó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Las mediciones se realizaron en aire a temperaturas entre 200 y 350°C. También se estudiaron cerámicos de Y-TZP preparados con el polvo comercial TOSOH TZ-3Y.

La Figura 4.25 muestra el espectro de impedancia, medido en aire a 300°C, de un cerámico de Y-TZP preparado a partir de los polvos nitrato-citrato sinterizado a 1500°C. El mismo tiene un aspecto muy similar a los que se reportan en la literatura [66-72], con la presencia de dos semicírculos. El de la izquierda, se interpreta como debido a la conducción en volumen o intragranular y el de la derecha como debido a la conducción en borde de grano o intergranular. El primero es característico del material y sólo depende de su composición y estructura cristalina, mientras que el segundo depende de la microestructura. Para verificar esto, en la Figura 4.26 se compara este espectro con el obtenido a la misma temperatura en un cerámico preparado a partir del polvo comercial TOSOH TZ-3Y en idénticas condiciones (ambos polvos de partida tienen la misma composición pero distintos tamaños de cristalita, área específica y morfología, por lo que la microestructura de ambos cerámicos resulta diferente). Como se observa, los semicírculos de la izquierda son iguales, lo que muestra que se trata de un mecanismo característico del material como es la conducción en volumen, pero los de la derecha son muy diferentes debido a la distinta microestructura. El espectro de la muestra preparada con polvos nitrato-citrato es muy similar a los reportados en la literatura (ver, por ejemplo, ref. [3]) y la mayor resistencia en borde de grano que presentan se puede interpretar como debida a bordes de grano con poca desordenados, con una importante densidad de defectos y de impurezas, lo que resulta perjudicial para la migración intergranular de los iones óxido.

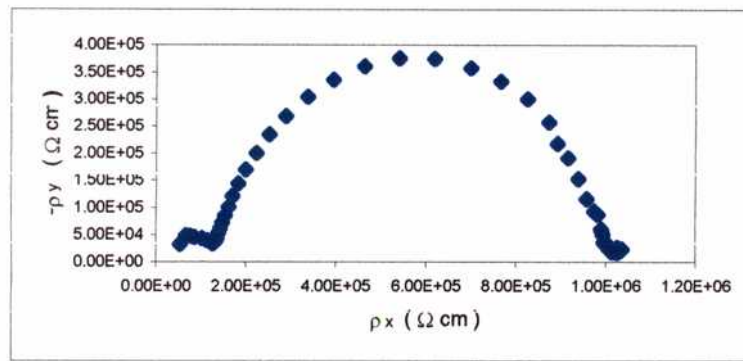


Figura 4.25: Espectro de impedancia, medido en aire a 300°C, de un cerámico de Y-TZP preparado a partir de los polvos nitrato-citrato sinterizado a 1500°C. En este espectro se grafican $\rho_x = Z_{re} S/L$ y $-\rho_y = -Z_{im} S/L$ (L = altura, S = superficie de la sección transversal de la muestra cilíndrica).

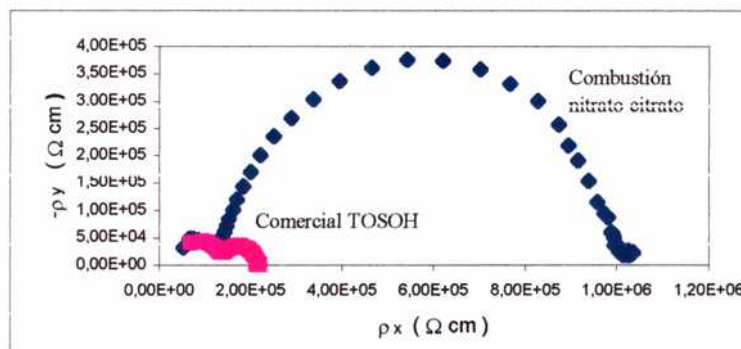


Figura 4.26: Espectros de impedancia de dos cerámicos de Y-TZP preparados a partir del polvo sintetizado por gelificación-combustión nitrato-citrato y del polvo comercial TOSOH TZ-3Y en idénticas condiciones. Ambos espectros se midieron en aire a 300°C.

La Figura 4.27 muestra los gráficos de Arrhenius para la resistividad en volumen y en borde de grano de un cerámico de Y-TZP preparado a partir de los polvos nitrato-citrato sinterizado a 1500°C. Como se observa, la energía de activación para la conducción en volumen es menor que la de borde de grano (menor pendiente). En las figuras 4.28 y 4.29 se comparan estos gráficos con los obtenidos para una muestra sinterizada a partir del polvo comercial TOSOH TZ-3Y a la misma temperatura y en idénticas condiciones. En la Tabla 4.15 se muestran las resistividades a 300°C y las energías de activación para la conducción en volumen y en borde de grano de ambas

muestras. Como se observa, prácticamente no hay diferencias en la conducción en volumen en ambos casos. En cambio, existe una diferencia muy importante en el factor preexponencial de la resistividad en borde de grano, aunque no en la energía de activación (ya que las pendientes de ambas rectas son prácticamente iguales).

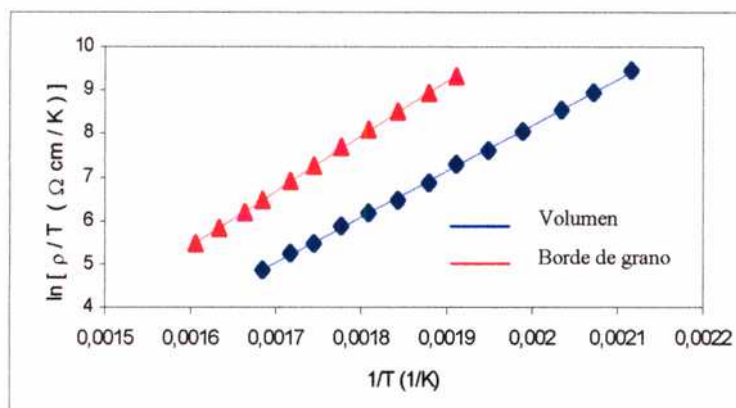
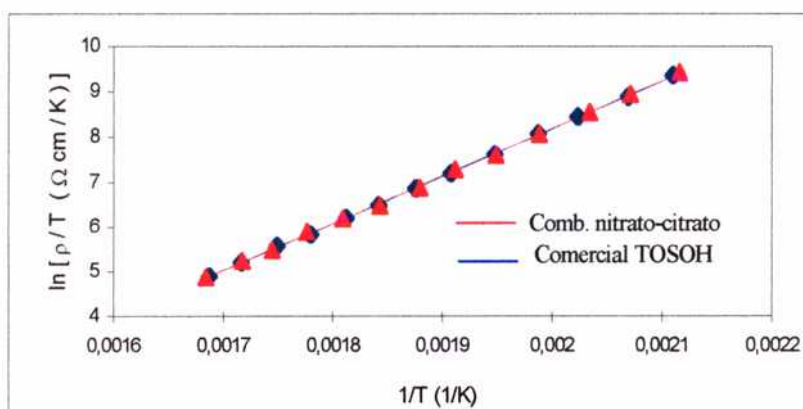
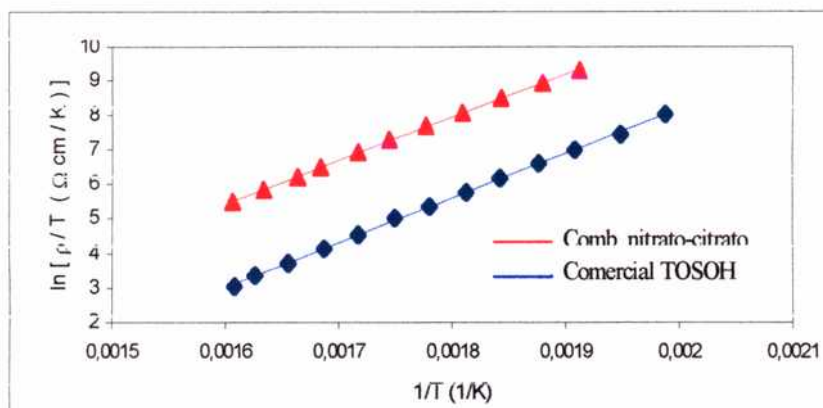


Figura 4.27: Gráficos de Arrhenius para la resistividad en volumen y en borde de grano de un cerámico de Y-TZP preparado a partir del polvo sintetizado por gelificación-combustión, sinterizado a 1500°C. Se grafican también las rectas obtenidas mediante el ajuste por cuadrados mínimos.



Figuras 4.28: Gráficos de Arrhenius para la resistividad en volumen de dos cerámicos de Y-TZP preparados a partir del polvo nitrato-citrato y del polvo comercial TOSOH TZ-3Y, respectivamente, en idénticas condiciones. Se grafican también las rectas obtenidas mediante el ajuste por cuadrados mínimos.



Figuras 4.29: Gráficos de Arrhenius para la resistividad en borde de grano de dos cerámicos de Y-TZP preparados a partir del polvo sintetizado por gelificación-combustión y del polvo comercial TOSOH TZ-3Y en idénticas condiciones.

Tabla 4.15: Resistividades a 300°C y energías de activación para la conducción en volumen y en borde de grano de dos cerámicos de Y-TZP preparados a partir del polvo nitrato-citrato y del polvo comercial TOSOH TZ-3Y en idénticas condiciones.

Muestra	$\rho_{vol}(300^{\circ}C)$ ($\Omega cm \times 10^5$)	Factor preexp. ($\Omega cm/K$)	ϵ_{vol} (eV)	$\rho_{bg}(300^{\circ}C)$ ($\Omega cm \times 10^5$)	Factor preexp. ($\Omega cm/K$)	ϵ_{bg} (eV)
Combustión Nitr.-citr.	1.41 ± 0.05	$(2.6 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	0.91 ± 0.01	8.4 ± 0.3	$(4.1 \pm 0.5) \times 10^{-7}$	1.08 ± 0.01
Comercial TOSOH	1.42 ± 0.05	$(2.5 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	0.91 ± 0.01	0.77 ± 0.03	$(2.2 \pm 0.3) \times 10^{-8}$	1.11 ± 0.01

4.2 Obtención y caracterización de polvos nanocrystalinos y películas de dióxido de estaño

4.2.1 Obtención de polvos nanocrystalinos de dióxido de estaño por gelificación-combustión

Para la obtención de polvos nanocrystalinos de dióxido de estaño se siguió un procedimiento similar al utilizado en el caso de los polvos de circonia dopada. Como se indicó en el Capítulo 3, sección 3.2.1, la preparación de la solución de nitrato-citrato, se probaron dos rutas: partiendo de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ y de estaño metálico. En el primer caso se

probaron ácido cítrico y glicina como combustible y, en el segundo, se probó únicamente ácido cítrico.

En todos los casos la evolución del sistema fue similar al descrito para la obtención de circonia. Se parte de una solución traslúcida y homogénea, que al ser concentrada en una placa calefactora, comienza a hacerse viscosa y a oscurecerse hasta que se obtiene una consistencia espumosa. Cuando el sistema se seca completamente, se produce la reacción de combustión (si la temperatura del sistema es suficientemente alta) y en pocos segundos se forma una llama de gran intensidad, que se propaga a todo el material. En el caso de combustiones con presencia de cloruros se observó que la combustión es más lenta, lo que se reflejó en los mayores tamaños de cristalita obtenidos (una velocidad mayor en el proceso de combustión permite liberar gases a mayor velocidad y obtener partículas más pequeñas). En la Figura 4.30 se muestra la llama observada en una combustión partiendo de estaño metálico con una proporción de 6 moles de ácido cítrico por mol de estaño.



Figura 4.30: Proceso de combustión para la obtención de polvos de dióxido de estaño nanocristalinos, partiendo de estaño metálico con una proporción de 6 moles de ácido cítrico por mol de estaño.

Las figuras 4.31 y 4.32 muestran los gráficos de DSC y TGA, respectivamente, obtenidos para un gel preparado partiendo de estaño metálico con una proporción de 6 moles de ácido cítrico por mol de estaño. Estas técnicas muestran un proceso de descomposición en una única etapa, ya que se observa un escalón muy pronunciado en la curva de TGA y un único pico muy delgado en el gráfico del DSC. Entre 60 y 180°C se observan pequeños picos endotérmicos con una pérdida de peso de 1.5% aproximadamente, los que se deberían a la eliminación de humedad. La pronunciada caída en el peso a 235°C indica que se inicia el proceso de combustión a dicha temperatura.

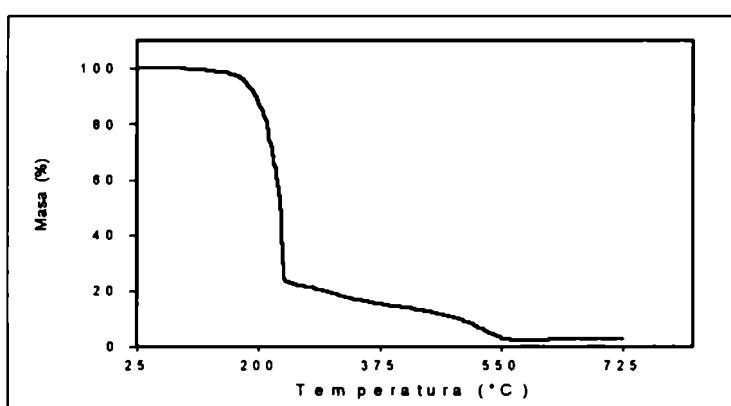


Figura 4.31: Análisis termogravimétrico del gel precursor preparado partiendo de estaño metálico con una proporción de 6 moles de ácido cítrico por mol de estaño.

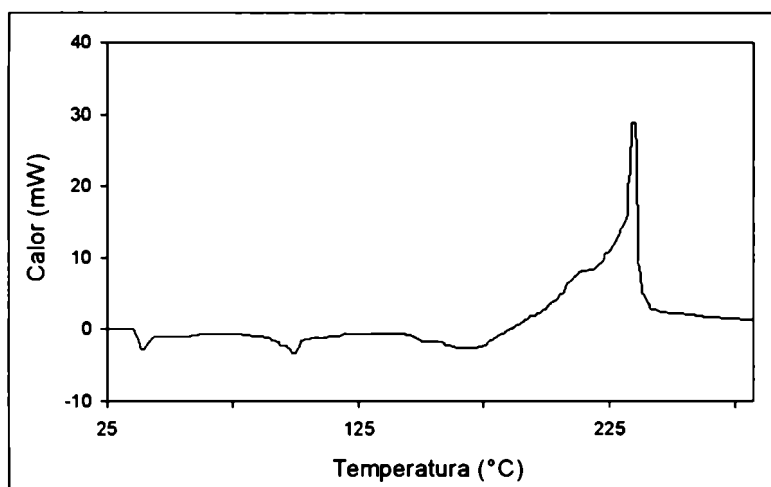


Figura 4.32: Análisis térmico diferencial del gel precursor preparado a partir de estaño metálico con una proporción de 6 moles de ácido cítrico por mol de estaño.

4.2.2 Caracterización de polvos nanocrystalinos de dióxido de estaño

- Caracterización por difracción de rayos X

En la Figura 4.33 se muestra el difractograma de un polvo de SnO_2 obtenido por gelificación-combustión partiendo de una solución preparada con una relación molar $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /ácido cítrico de 1:2 y con 20 ml de ácido nítrico, donde se observan las reflexiones características de la estructura tipo rutilo del SnO_2 . El tamaño de la cristalita $\langle D \rangle_v$ de este material, estimado mediante la ecuación de Scherrer, es de 20 nm aproximadamente. En la Tabla 4.16 se presentan los valores de $\langle D \rangle_v$ en polvos obtenidos con distintas relaciones molares $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /ácido cítrico y distintos volúmenes de ácido nítrico. De los valores de $\langle D \rangle_v$ obtenidos se puede apreciar la poca influencia de la concentración de ácido nítrico, mientras que la relación molar $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /ácido cítrico es muy importante. También se encontró que se logran menores tamaños de cristalita si se aumenta la temperatura de ignición y si se parte de pequeños volúmenes, lo que se mostrará con mayor detalle en el caso de los polvos obtenidos por Sn metálico. Por ejemplo, los polvos obtenidos partiendo de una relación molar $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /ácido cítrico de 1:6 y 50 ml de ácido nítrico, con una temperatura de ignición de 850°C aplicada a pequeñas porciones del gel y calcinados a 600°C durante 30 min. presentaron un tamaño de cristalita de 20 nm.

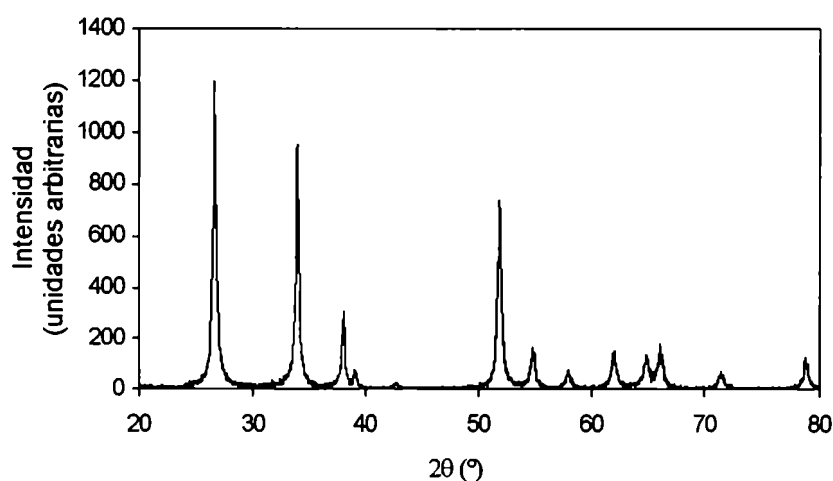


Figura 4.33: Difractograma de un polvo de SnO_2 obtenido por gelificación-combustión partiendo de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con una relación molar $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /ácido cítrico de 1:2 y 20 ml de ácido nítrico.

Tabla 4.16: Valores de $\langle D \rangle_v$ de polvos de SnO_2 obtenidos partiendo distintas relaciones molares $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /ácido cítrico y concentraciones de ácido nítrico.

Relación molar $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /ácido cítrico	ácido nítrico (ml)	$\langle D \rangle_v$ (nm)
1:1.3	50	35 ± 3
1:2	50	24 ± 2
1:2	20	20 ± 2
1:4	50	70 ± 5

En la Figura 4.34 se muestran los difractogramas de los polvos de SnO_2 obtenidos partiendo de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y de Sn metálico. Ambos fueron preparados en idénticas condiciones para comparar los métodos, partiendo de soluciones con una relación molar $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o Sn/ácido cítrico de 1:6 y 50 ml de ácido nítrico. La temperatura de ignición fue de 850°C y la calcinación se realizó a 600°C en aire, durante 30 min. Como se observa, los picos del polvo obtenido partiendo de Sn metálico son más anchos, lo que indica su menor tamaño de cristalita. Esto se podría explicar por la menor velocidad de la reacción exotérmica en el caso del gel obtenido a partir de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

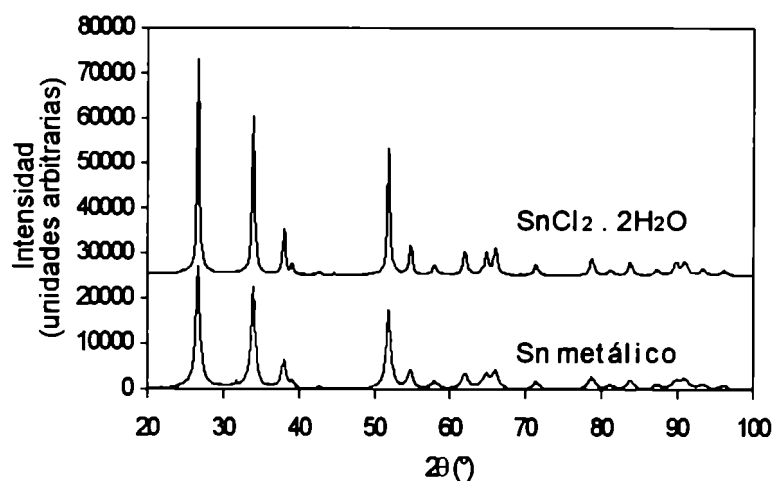


Figura 4.34: Difractogramas de polvos de SnO_2 obtenidos por gelificación-combustión a partir de Sn metálico y de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

En la Figura 4.35 se observan los difractogramas de polvos de SnO_2 obtenidos mediante la ruta por Sn metálico para dos temperaturas de ignición, 300°C y 850°C , ambos calcinados a 600°C durante 30 min. El tamaño de cristalita fue de 30 nm en el primero y de 10 nm en el segundo, lo que demuestra la importante disminución del tamaño de cristalita que se logra al aumentar la temperatura de ignición. Esto se debería a que, de esta manera, se aumenta la velocidad de la reacción y los gases son liberados más rápidamente, de modo que el gel se descompone violentamente y se generan partículas más pequeñas.

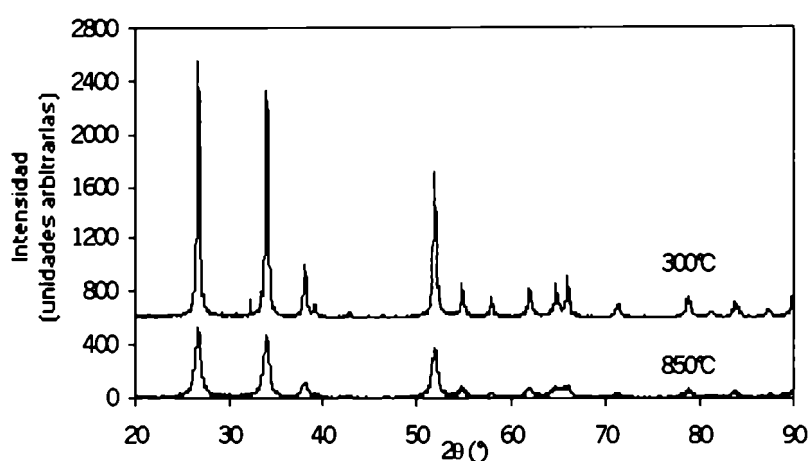


Figura 4.35: Difractogramas de polvos de SnO_2 obtenidos mediante la ruta por Sn metálico para dos temperaturas de ignición: 300°C y 850°C .

La influencia de la temperatura de calcinación y de la relación molar Sn metálico/ácido cítrico en el tamaño de cristalita se expone en la Tabla 4.17. De este análisis se deduce que el tamaño de cristalita es prácticamente independiente de la relación Sn metálico/ácido cítrico y aumenta con la temperatura de calcinación, aunque lentamente. En la Figura 4.36 se muestran los difractogramas de los polvos preparados con una relación Sn metálico/ácido cítrico de 1:6 sin calcinar y calcinados a 500°C , 600°C y 700°C . Se observa que los picos se hacen más angostos a medida que crece la temperatura de calcinación, de modo que aumenta el tamaño de cristalita. Sin embargo, en los polvos preparados con una relación Sn metálico/ácido cítrico de 1:8 se encontró una diferencia mucho menor.

Tabla 4.17: Valores de $\langle D \rangle_v$ (en nm) de polvos de SnO_2 obtenidos con distintas relaciones molares Sn metálico/ácido cítrico y temperaturas de calcinación.

Relación Sn/ácido cítrico Temperatura de calcinación	1:4	1:6	1:8
500°C	9 ± 1	9 ± 1	8 ± 1
600°C	11 ± 1	10 ± 1	9 ± 1
700°C	15 ± 2	19 ± 2	11 ± 1

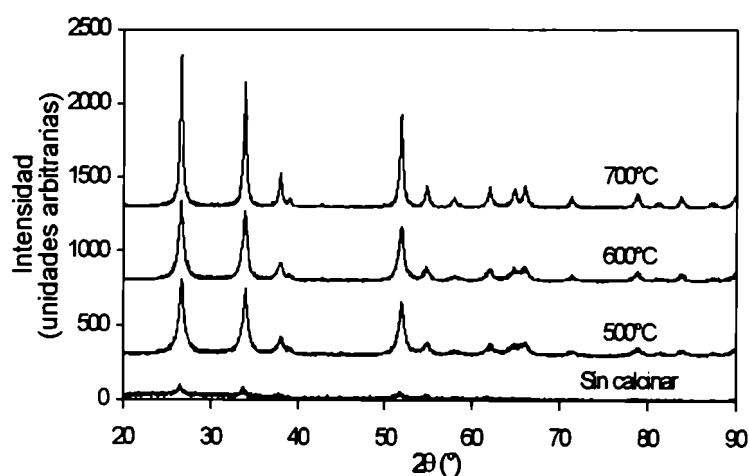


Figura 4.36: Diffractogramas de los polvos de SnO_2 preparados con una relación Sn metálico/ácido cítrico de 1:6 sin calcinar y calcinados a 500°C, 600°C y 700°C.

- Morfología de los polvos

La morfología de los polvos obtenidos partiendo de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y de Sn metálico con una relación molar de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o Sn/ácido cítrico de 1:6 con una temperatura de ignición de 850°C y calcinados a 600°C resultó muy similar, ya que ambos casos presentaron grandes agregados con tamaños típicos de 100-200 μm o aún mayores. En la Figura 4.37 se muestra la morfología de estos agregados para el caso de la ruta por estaño metálico.

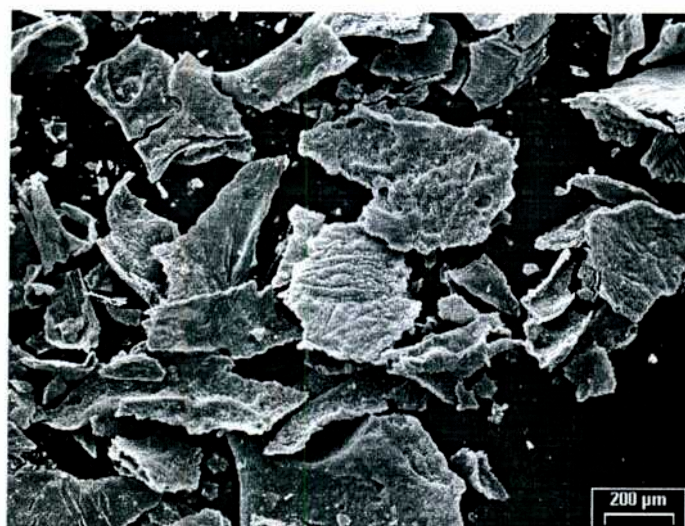


Figura 4.37: Micrografía SEM mostrando los agregados resultantes de la calcinación en polvos de SnO_2 obtenidos por combustión nitrato-citrato partiendo de estaño metálico.

En la Figura 4.38, que también corresponde al polvo obtenido por estaño metálico, se muestra que estos agregados están formados por partículas esféricas muy pequeñas débilmente aglomeradas. La superficie rugosa de estas esferas sugiere que las mismas están formadas por partículas más finas. Esto se verificó mediante las mediciones de área específica BET, que para este material resultó de $49.4 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que corresponde a un tamaño de partícula de 17.4 nm , de acuerdo con la ecuación (3.5). En la Tabla 4.18 se dan los valores de tamaño de cristalita, área específica BET y tamaño de partícula de los polvos obtenidos con ambas rutas en idénticas condiciones que se mostraron en las figuras 4.36 (a) y (b), de donde se demuestra que la ruta por Sn metálico permite obtener polvos de mayor área específica BET, con menor tamaño de partícula y de cristalita. Si se comparan los tamaños de cristalita y de partícula se observa que ambos polvos tienen un bajo grado de aglomeración.

Tabla 4.18: Valores de $\langle D \rangle_v$, área específica BET y tamaño de partícula de polvos de SnO_2 obtenidos por las rutas de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y de Sn metálico.

Ruta	$\langle D \rangle_v$ (nm)	Área específica BET (m^2/g)	Tamaño de partícula (nm)
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21 ± 1	23.1 ± 0.6	37 ± 1
Sn metálico	10.5 ± 0.5	49.4 ± 0.3	17.4 ± 0.1

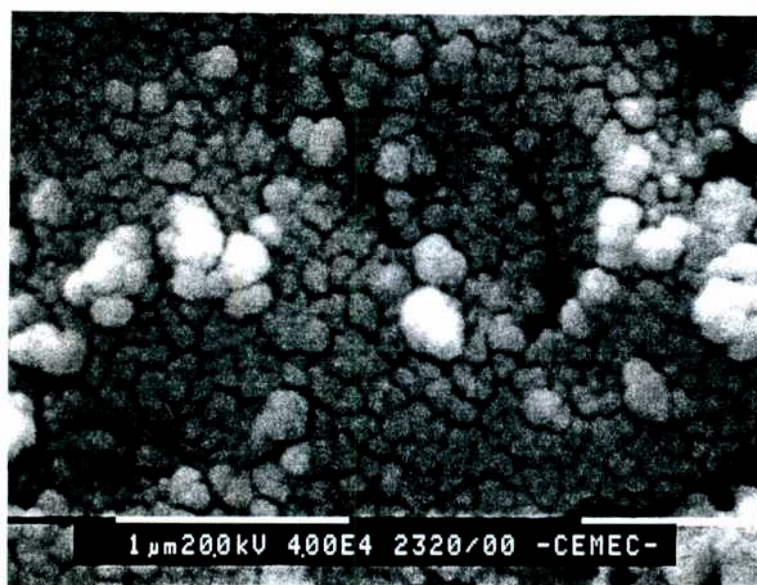


Figura 4.38: Micrografía SEM del polvo obtenido por Sn metálico. Los agregados están formados por partículas esféricas débilmente aglomeradas.

En la Tabla 4.19 se dan los valores del tamaño de cristalita, área específica BET y tamaño de partícula de polvos de SnO_2 obtenidos partiendo de Sn metálico con distintas relaciones molares Sn/ácido cítrico con una temperatura de ignición de 850°C y calcinados a 600°C . Aunque los tres polvos tienen un tamaño de cristalita similar, la relación óptima de Sn metálico/ácido cítrico que permite alcanzar una mayor área específica y menor tamaño de partícula es la de 1:6.

Tabla 4.19: Valores de $\langle D \rangle_v$, área específica BET y tamaño de partícula de polvos de SnO_2 obtenidos partiendo de Sn metálico con distintas relaciones molares Sn/ácido cítrico.

Relación molar Sn/ácido cítrico	$\langle D \rangle_v$ (nm)	Área específica BET (m^2/g)	Tamaño de partícula (nm)
1:4	11.0 ± 0.5	25 ± 1	35 ± 1
1:6	10.0 ± 0.5	49.4 ± 0.3	17.4 ± 0.1
1:8	9.0 ± 0.5	33 ± 1	26 ± 1

Finalmente, los polvos obtenidos por Sn metálico fueron estudiados con espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. Por ejemplo, en la Figura 4.39 se muestra el espectro del polvo obtenido con una relación molar Sn/ácido cítrico de 1:6. El mismo presenta dos picos bien definidos en 615 y 525 cm^{-1} , otros dos menos definidos alrededor de 480 y 570 cm^{-1} y un hombro centrado en 680 cm^{-1} . El óxido de estaño (IV) tiene cuatro modos activos IR: A_{2u} en 465 cm^{-1} y E_u en 243, 284 y 605 cm^{-1} [90]. Sin embargo, las posiciones, intensidad relativa y anchos de las bandas de absorción IR de los materiales microcristalinos dependen fuertemente de la forma y del estado de agregación de las partículas presentes en el polvo [91]. En este caso, las bandas obtenidas se pueden interpretar como la suma de contribuciones debidas a partículas cuasi-esféricas en 480, 525 y 570 cm^{-1} para el modo A_{2u} , y en 615 y 680 cm^{-1} para el modo E_u .

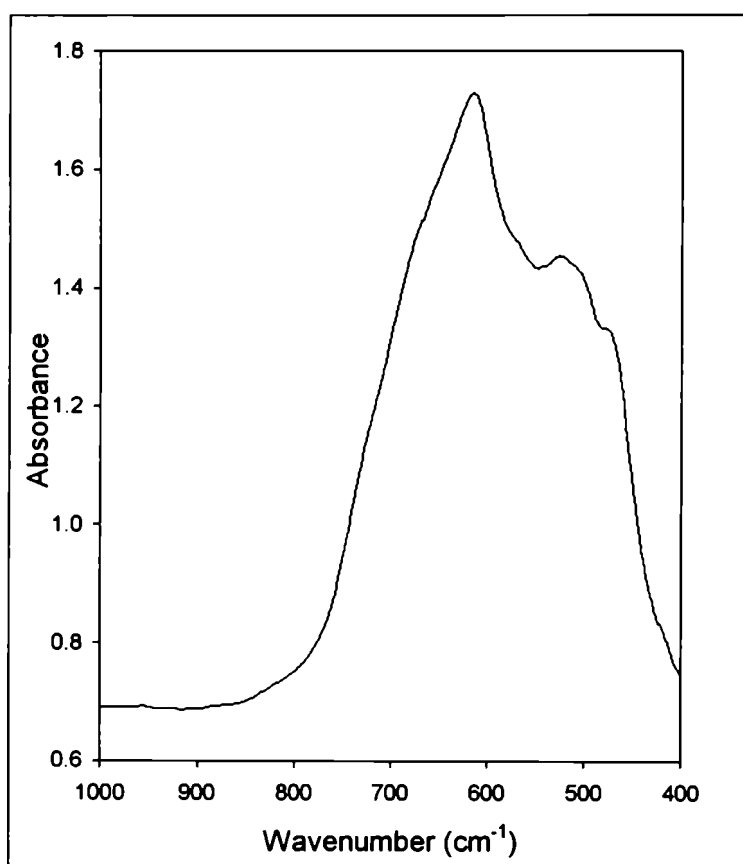


Figura 4.39: Espectro FTIR del polvo obtenido por Sn metálico con una relación Sn/ácido cítrico de 1:6.

4.2.3 Películas gruesas de dióxido de estaño

Las películas gruesas de SnO_2 fueron obtenidas por técnicas serigráficas a partir de los polvos nanocrystalinos obtenidos por gelificación-combustión nitrato-citrato. Para ello se prepararon pastas con los polvos nanocrystalinos de SnO_2 como material activo y se utilizó ortosilicato de tetraetilo como material de unión y una mezcla de terpinol, butilcarbitol y etilcelulosa (thinner 400 ESL) como vehículo. Como sustrato se utilizaron cerámicos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comerciales y de Y-TZP preparados a partir de los polvos nanocrystalinos de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 sintetizados por gelificación-combustión nitrato-citrato y del polvo comercial TOSOH TZ-3Y. El vehículo orgánico elegido permitió lograr una suspensión homogénea de las partículas de SnO_2 y una adecuada reología para la impresión de las películas. El agregado de ortosilicato de tetraetilo permitió alcanzar una mejor adherencia de la película a los sustratos utilizados. Las proporciones que permitieron obtener mayor adherencia, mojabilidad y tensión superficial fueron de 8,4% y 60,4% de peso de vehículo y material de unión en % en peso de SnO_2 respectivamente.

Las películas fueron secadas a 110°C durante 20 min. y sinterizadas a 850°C durante 10 min. con velocidades de calentamiento y enfriamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Las películas sinterizadas fueron analizadas por XRD. Se comprobó que este tratamiento no altera significativamente el tamaño de cristalita. La Figura 4.40 muestra el difractograma de una película gruesa de SnO_2 preparada a partir de un polvo obtenido por combustión partiendo de Sn metálico con una relación Sn/ácido cítrico de 1:6 calcinado a 600°C . Las líneas más angostas corresponden al sustrato de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

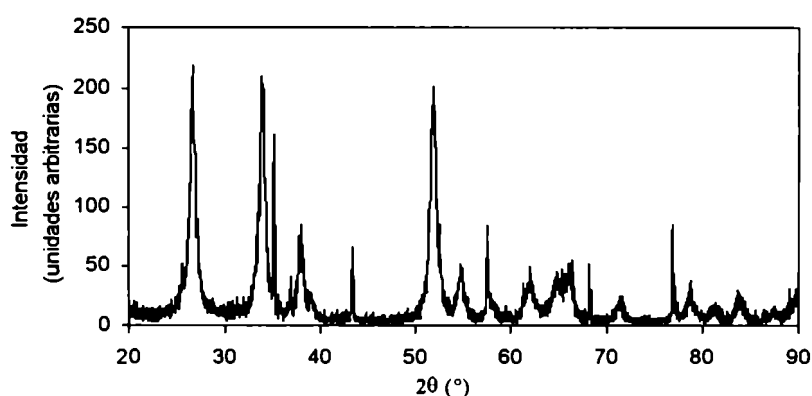


Figura 4.40: Difractograma de una película gruesa de SnO_2 preparada con un polvo obtenido por combustión con una relación Sn metálico/ácido cítrico de 1:6.

En la Figura 4.41 se muestra la microestructura de dos películas gruesas de SnO_2 , la primera utilizando como material activo el polvo comercial y la segunda utilizando el polvo obtenido mediante gelificación-combustión. Se observa que el tamaño de grano es menor en esta última muestra, lo cual es favorable para lograr una mayor sensibilidad del sensor.

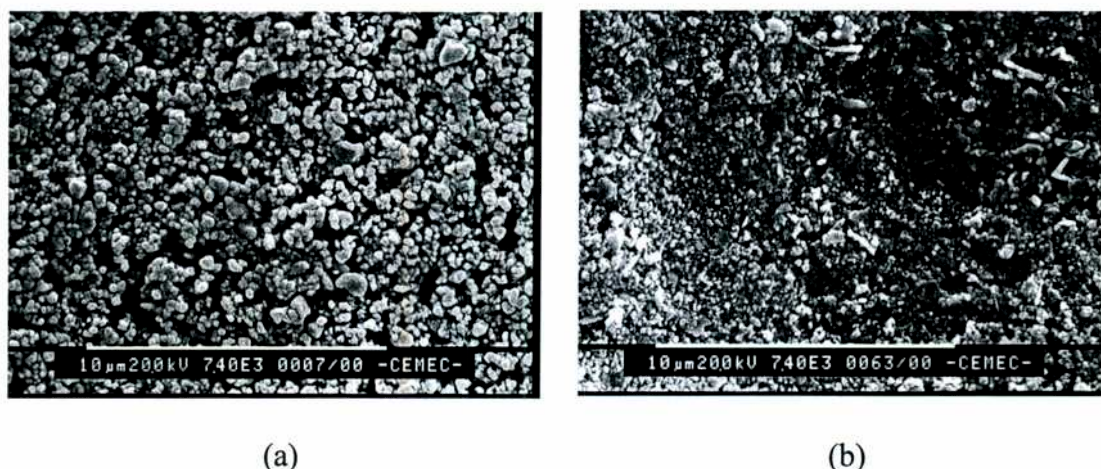
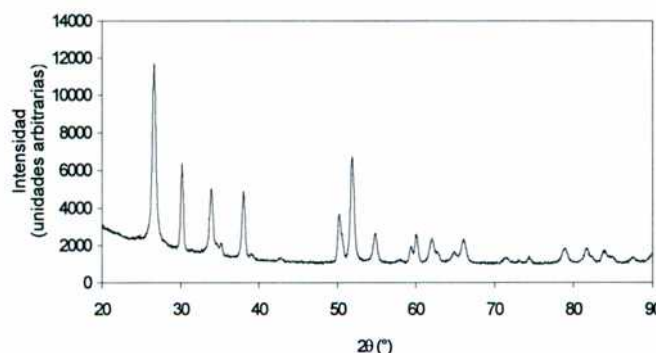


Figura 4.41: Micrografías SEM de películas gruesas de SnO_2 . Material activo: (a) polvo comercial; (b) polvo obtenido por gelificación-combustión.

4.2.3 Películas delgadas de dióxido de estaño obtenidas por “flash-pyrolysis”

La Figura 4.42 muestra el difractograma de una película de SnO_2 depositada sobre un disco cerámico de Y-TZP con una temperatura del sustrato de 350°C , donde



se pueden identificar las líneas del SnO_2 y se observan también las líneas del cerámico.

Figura 4.43: Difractograma de una película delgada de SnO_2 depositada por “flash-pyrolysis” sobre un disco cerámico de Y-TZP. Se utilizó incidencia rasante.

Este difractograma fue obtenido utilizando incidencia rasante con un ángulo de incidencia de 1° de modo de reducir la intensidad de las líneas del sustrato, ya que el espesor de las películas fue de 350 nm, aproximadamente. En la Figura 4.43 se muestra la microestructura de estas películas luego de ser tratadas a 650°C durante 2 hs. (tratamiento necesario para evitar el crecimiento de los granos durante el funcionamiento de los sensores). El tamaño de grano medio resultó de, aproximadamente, 200 nm de modo que estas películas no eran nanoestructuradas.



Figura 4.43: Microestructura de una película delgada de SnO_2 depositada por “flash-pyrolysis” tratada a 650°C durante 2 hs. La barra corresponde a 1 μm .

4.3 Preparación y caracterización de sensores de interfaz [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor/gas]

Como se describió en el Capítulo 3, sección 3.3, los sensores de interfaz Y-TZP/ SnO_2 se prepararon con piezas cerámicas cilíndricas de Y-TZP obtenidos a partir de los polvos comerciales TOSOH TZ-3Y y ambas caras fueron recubiertas con películas gruesas de SnO_2 obtenidas por técnicas serigráficas (sensores de tipo I) o películas delgadas depositadas por “flash-pyrolysis” (sensores de tipo II).

Estos sensores fueron caracterizados por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en atmósferas de aire sintético y de diferentes diluciones de CO en aire sintético, en un rango de 10 a 350 ppm. Para comparar las respuestas obtenidas en aire sintético y en presencia de CO, se utilizó el cociente de los módulos de las impedancias $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$ y se estudió su dependencia con el logaritmo de la frecuencia. Para encontrar la temperatura de trabajo adecuada para estos sensores, se

estudió la dependencia de estas curvas con la temperatura para una concentración de CO fija, que se eligió de 350 ppm.

4.3.1 Sensores de tipo I (electrodos: películas gruesas nanoestructuradas de SnO_2)

En la Figura 4.44 se muestran los gráficos de $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$ en función del logaritmo decimal de la frecuencia obtenidos para los sensores de tipo I a distintas temperaturas de trabajo. Todas las mediciones corresponden a diluciones de 350 ppm de CO en aire sintético y presentan un máximo a bajas frecuencias. Graficando estos valores máximos $[|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}]_{\text{MAX}}$ en función de la temperatura, se encontró que la temperatura óptima para el funcionamiento del sensor era de 450°C (Figura 4.45).

Para esta temperatura de trabajo óptima, se realizaron mediciones para diluciones de CO en aire sintético con concentraciones de 50, 100, 150 y 350 ppm. Como se observa en los gráficos de la Figura 4.46, en todos los casos el cociente de los módulos de impedancia $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$ presentó un valor máximo, que correspondió a una frecuencia de, aproximadamente, 6.3 Hz. En la Figura 4.47 se observa el crecimiento del valor máximo de este cociente con la concentración de CO.

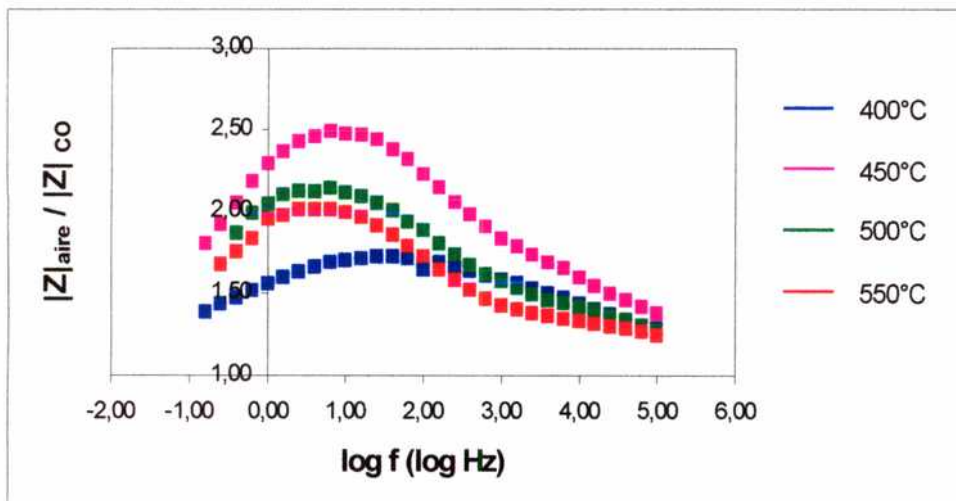


Figura 4.44: Cociente $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$ en función del logaritmo decimal de la frecuencia a distintas temperaturas para la elección de la temperatura de trabajo de los sensores de tipo I. La concentración de CO fue de 350 ppm en todos los casos.

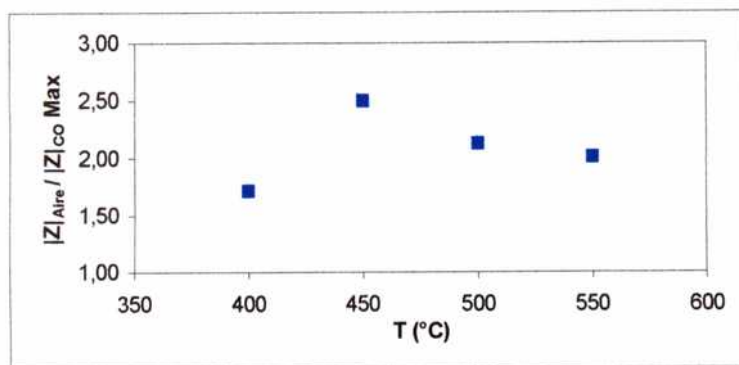


Figura 4.45: Gráfico de $|Z|_{\text{aire}} / |Z|_{\text{CO}}$ máximo vs. temperatura de trabajo para una concentración de CO fija de 350 ppm.

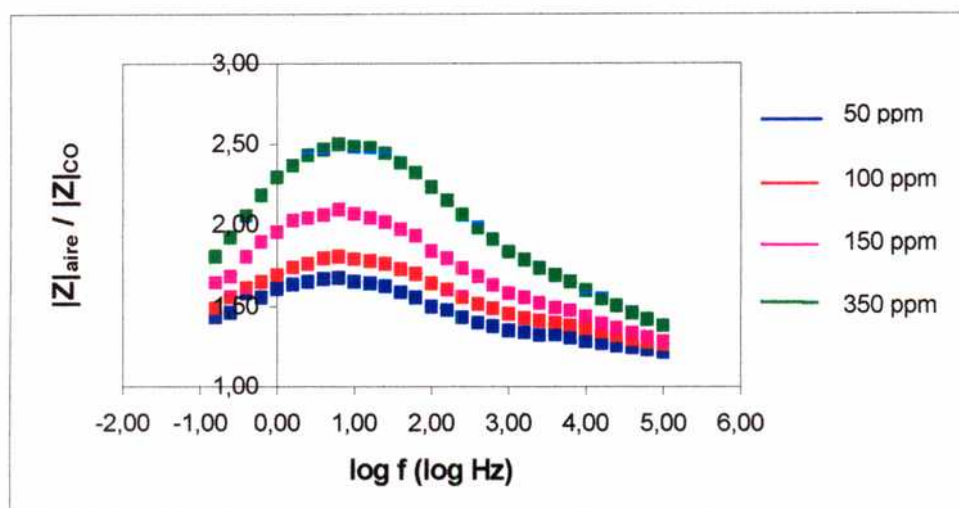


Figura 4.46: Cociente $|Z|_{\text{aire}} / |Z|_{\text{CO}}$ en función del logaritmo decimal de la frecuencia para distintas concentraciones de CO medidos a la temperatura de trabajo óptima (450°C).

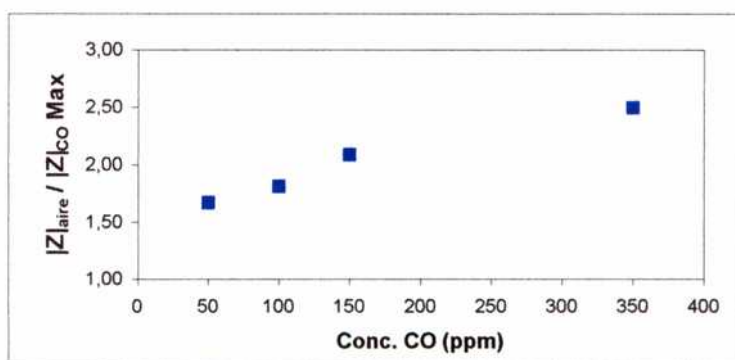


Figura 4.47: Gráfico de $|Z|_{\text{aire}} / |Z|_{\text{CO}}$ máximo en función de la concentración para la temperatura de trabajo óptima (450°C).

Es importante mencionar que la respuesta de los sensores de tipo I fue muy buena aún para muy bajas concentraciones de CO. El cociente $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$ presentó un valor máximo de $[|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}]_{\text{MAX}} = 1.69$ para una concentración de CO de 50 ppm, con tiempos de respuesta de 10 segundos, aproximadamente.

4.3.2 Sensores de tipo II (electrodos: películas delgadas de SnO_2 obtenidas por "flash-pyrolysis")

Para estos sensores, no se encontró un comportamiento similar al caso anterior: el cociente $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$ no mostró un valor máximo como función del logaritmo de la frecuencia en el rango analizado, sino que se observaron curvas decrecientes. En la Figura 4.48 se muestran los gráficos de $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$ en función de $\log f$ para distintas temperaturas, todos ellos correspondientes a diluciones de 350 ppm de CO en aire sintético. Los valores máximos $[|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}]_{\text{MAX}}$ fueron crecientes con la temperatura de trabajo, como se muestra en la Figura 4.49 (no se encontró una temperatura óptima para el funcionamiento del sensor en el rango analizado), por lo que se eligió una temperatura de trabajo para los sensores de tipo II de 550°C . No se utilizaron temperaturas más altas para evitar el crecimiento de los granos durante las mediciones.

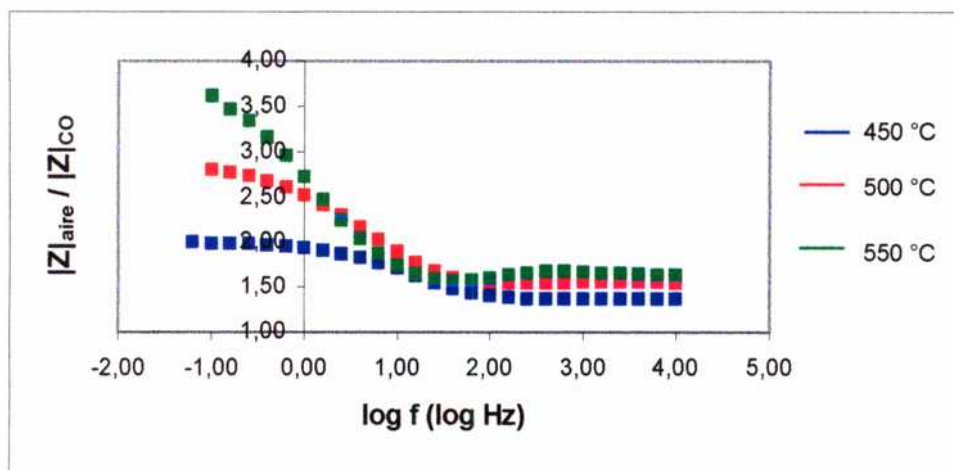


Figura 4.48: Cociente $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$ en función del logaritmo decimal de la frecuencia a distintas temperaturas de trabajo para los sensores de tipo II. Se utilizó una concentración de CO fija de 350 ppm.

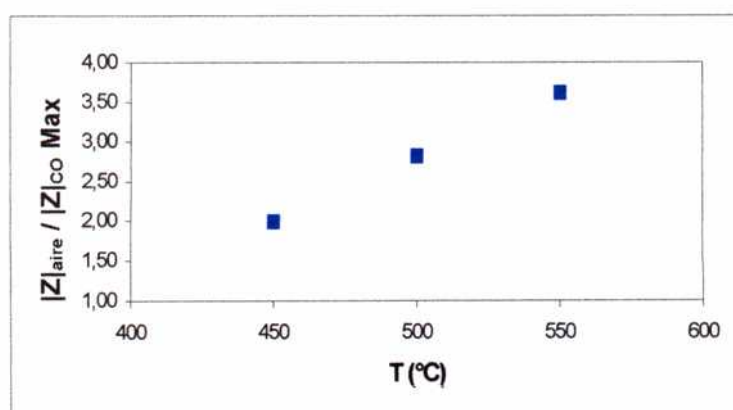


Figura 4.49: Gráfico de $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$ máximo vs. temperatura de trabajo para una concentración de CO de 350 ppm.

Se realizaron también mediciones para diluciones de CO en aire sintético con concentraciones de 10, 20, 50, 100, 150 y 350 ppm a la temperatura de trabajo elegida (550°C), que se muestran en la Figura 4.50. En la Figura 4.51 se puede observar el crecimiento del valor máximo del cociente $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$ con la concentración de CO.

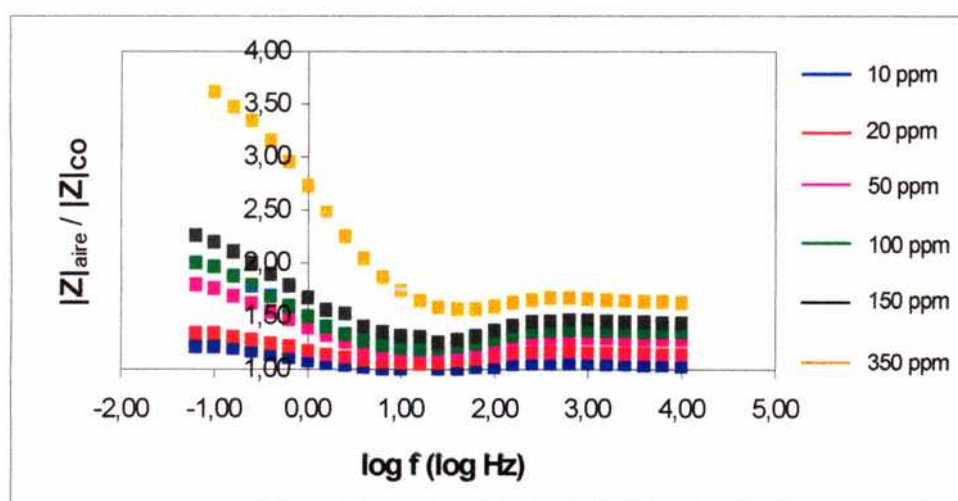


Figura 4.50: $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$ en función del logaritmo decimal de la frecuencia para distintas concentraciones de CO medidos a la temperatura de trabajo elegida (550°C).

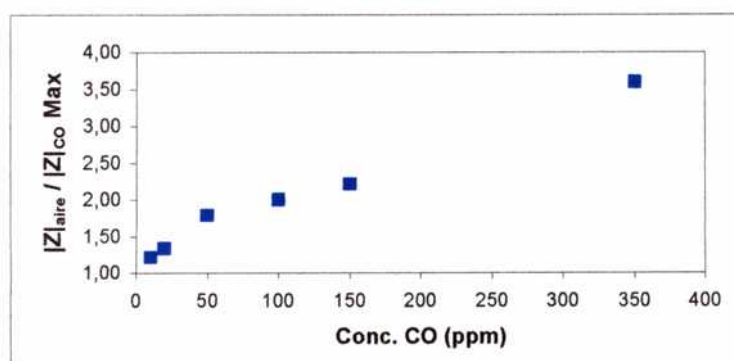


Figura 4.51: Gráfico de $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$ máximo en función de la concentración de CO para la temperatura de trabajo elegida (550°C).

La respuesta de los sensores de tipo II también fue muy buena para bajas concentraciones de CO. El valor máximo del cociente $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$ fue de $[|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}]_{\text{MAX}} = 1.22$ para una concentración de CO de 10 ppm. Los tiempos de respuesta fueron de 20 segundos, aproximadamente.

Si se comparan ambos sensores para una misma concentración de CO, los sensores de tipo II mostraron una mejor performance. El valor máximo del cociente $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$ para una concentración de CO de 350 ppm fue de $[|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}]_{\text{MAX}} = 2.50$ para los sensores de tipo I y de $[|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}]_{\text{MAX}} = 3.61$ en los sensores de tipo II. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los sensores de tipo I mostraron tiempos de respuesta más cortos y que estos sensores operaron a una temperatura más baja que los sensores de tipo II.

Capítulo 5: Discusión

5.1 Obtención de polvos nanocristalinos por gelificación-combustión

Con el objeto de sintetizar polvos nanocristalinos de circonia dopada y de dióxido de estaño, se recurrió a los métodos de gelificación-combustión. En el caso de la circonia dopada, es necesario partir de polvos nanocristalinos para la preparación de cerámicos de grano submicrométrico que retengan la fase metaestable tetragonal. Los cerámicos de Y-TZP tienen una excelente conductividad por ión óxido a temperaturas moderadas (300-500°C) y pueden ser utilizados a temperaturas más bajas que los de Y-FSZ (fase cúbica). En el caso del dióxido de estaño, la obtención de polvos nanocristalinos permitió preparar películas gruesas nanoestructuradas, con el consecuente aumento en la sensibilidad de los sensores (ver Capítulo 2, Sección 2.2.4).

En esta tesis se desarrolló un nuevo método de gelificación-combustión utilizando ácido cítrico como combustible, que se aplicó para la obtención de polvos de circonia-itra [9-11,22-24], circonia-calcia [8,10], circonia-magnesia y dióxido de estaño [35]. También se utilizó el método de combustión por nitrato-glicina para la preparación de polvos de circonia-itra y circonia-ceria. Es importante destacar que la preparación de polvos nanocristalinos de dióxido de estaño por gelificación-combustión no había sido reportada previamente.

Los métodos de gelificación-combustión tienen varias ventajas con respecto a otros métodos de obtención de polvos de partículas finas. Una característica muy importante es que permiten un excelente control de la estequiometría en el caso de óxidos mixtos, resultando polvos homogéneos en composición, lo que es muy difícil de lograr mediante otros métodos. Además, son de implementación relativamente sencilla y las materias primas de partida son de bajo costo. Esto hace que sean prometedores para su aplicación a escala industrial y ya existen antecedentes de la aplicación de métodos de gelificación-combustión por nitrato-glicina en la industria cerámica [92].

En cuanto a las desventajas de estos métodos, debe mencionarse que en algunos materiales (como en el caso de los polvos de circonia dopada estudiados en este trabajo) los polvos tienen un considerable grado de aglomeración. Sin embargo, en el caso de los polvos de dióxido de estaño se obtuvieron muy altas áreas específicas y tamaños de partícula comparables a los de cristalita.

El método propuesto en este trabajo de gelificación-combustión por nitrato-citrato es una nueva combinación de los métodos por vía húmeda de citratos amorfos y de complejamiento por polimerización (o de “liquid-mix”) con los métodos de combustión. El proceso de combustión se produce debido a la reacción de oxidación-reducción exotérmica entre los iones nitrato, que son muy oxidantes, y los iones citrato, que son reductores. La temperatura necesaria para iniciar la reacción exotérmica resultó similar en todos los sistemas estudiados, entre 250 y 300°C. Una vez iniciada la reacción, la misma se autopropaga rápidamente a todo el material, con una duración total de unos pocos segundos. El rápido desprendimiento de gases desintegra al gel precursor, lo que produce las partículas nanocristalinas deseadas. Para lograr tamaños de cristalita nanométricos es necesario alcanzar tiempos de reacción suficientemente cortos, que no superen los pocos segundos. Cuanto más rápida es la reacción, menor es el tamaño de cristalita que se obtiene. Por ejemplo, esto se verificó en el caso de la obtención de polvos de dióxido de estaño ya que, al acelerar la combustión aumentando la temperatura de ignición, se logró un menor tamaño de cristalita. Por otra parte, se encontró que la inclusión de iones cloruro retarda la combustión, resultando mayores tamaños de cristalita y de partícula.

La homogeneidad de los polvos fue verificada a partir de los análisis de espectroscopía por dispersión en energías, pero también se confirmó por la presencia de polvos monofásicos a pesar de tener composiciones correspondientes a campos bifásicos según el diagrama de equilibrio de fases. Éste fue el caso de los polvos nanocristalinos de circonia-itra, circonia-calcia y circonia-ceria con composiciones correspondientes al campo t+c, que presentaron una única fase, de simetría tetragonal, llamada t' por Yashima *et al.* en sus trabajos sobre polvos homogéneos de circonia dopada [16-21]. Para estas composiciones, se demostró también que se pierde la homogeneidad en la composición si los polvos obtenidos con temperaturas de calcinación moderadas (600-700°C) son tratados a temperaturas más altas (1000-1200°C o aún mayores). Esto se debe a que, al aumentar la temperatura y crecer el tamaño de cristalita, el sistema evoluciona hacia su estado de equilibrio, que corresponde a una mezcla de las fases tetragonal y cúbica, los cuales tienen composiciones diferentes. Esto se mostró en detalle en el caso de polvos de ZrO_2 - 35 %molar CeO_2 obtenidos mediante combustión por nitrato-glicina.

5.2 Caracterización estructural de los polvos nanocristalinos, homogéneos en composición, de circonia dopada

La caracterización por difracción de rayos X de los polvos de circonia dopada con itria obtenidos por gelificación-combustión mostró que el mismo permite retener a temperatura ambiente las fases de alta temperatura (tetragonal y/o cúbica) en todos los sistemas estudiados: $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$, $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ y $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$.

Mediante la aplicación del método de Rietveld, no sólo fue posible determinar con precisión los parámetros de red sino que también se estudió el corrimiento de los iones óxido en la red de la circonia. Esto fue estudiado en detalle para el sistema circonia-itra [22-24]. Este resultado ya había sido observado en polvos homogéneos obtenidos por fusión en hornos de arco seguido de un enfriamiento rápido [16,18,19] o por reacción de estado sólido [17].

Todos los polvos nanocristalinos de circonia-itra estudiados (ZrO_2 - 2.8 a 12 %molar Y_2O_3) presentaron simetría tetragonal, con cociente axial c/a_f decreciente con la composición, hasta hacerse igual a la unidad para una composición de, aproximadamente, 9 % molar Y_2O_3 . Para polvos de concentraciones mayores se encontró que la simetría sigue siendo tetragonal, a pesar de tener un cociente axial unitario, debido a que existe un corrimiento de los iones óxido según el eje c, es decir que presentaron la forma t'' de la fase tetragonal. La presencia de esta forma t'' y el límite t'/t'' resultaron consistentes con lo informado en la literatura [16-19]. Sin embargo, se encontró que los polvos de ZrO_2 - 12 %molar Y_2O_3 no tienen simetría cúbica, como se observó en dichos estudios, sino que presentaron la misma forma t'' . Al estudiar con el método de Rietveld polvos calcinados a 1000 y 1400°C, se encontró que el corrimiento de los iones óxido decrece con el aumento del tamaño de cristalita. Esta dependencia del límite t''/c y del corrimiento de los iones óxido en la red tetragonal con el tamaño de cristalita es un resultado muy importante de esta tesis [22-24], sugiriéndose otros estudios de verificación, como difracción de neutrones y espectroscopía Raman.

Los tamaños de cristalita de los polvos de circonia-itra calcinados a 600°C estimados mediante la ecuación de Scherrer resultaron entre 8 y 11 nm. Para una evaluación más precisa del tamaño de cristalita, considerando simultáneamente el efecto de las microdeformaciones producidas en los polvos cerámicos, se ha empleado el método del ancho integral para múltiples órdenes de una reflexión, propuesto por J.I.

Landford *et al.* [85,86], combinado con el método de Rietveld para el ajuste de todo el difractograma. Estos resultados se discuten en 5.3.

En el caso del sistema circonia-calcia, no existen estudios en polvos homogéneos preparados por fusión en hornos de arco ya que la calcia se evapora con mayor facilidad que la circonia. En cambio, existen estudios en polvos de partículas finas preparados por citratos amorfos, acetatos amorfos y coprecipitación [20]. Los resultados encontrados en este trabajo en polvos de ZrO_2 - 4 y 8 %molar CaO obtenidos mediante combustión por nitrato-citrato mostraron la completa estabilización de las fases de alta temperatura. En los polvos de ZrO_2 - 4 %molar CaO se estabilizó la fase tetragonal con un cociente axial de $c/a_f = 1.018$, que es mayor que los cocientes axiales determinados en el sistema circonia-itra para todas las composiciones estudiadas. Los tamaños de cristalita de los polvos de ZrO_2 - 4 y 8 %molar CaO fueron de 12.5 y 9.5 nm, respectivamente

Los polvos nanocristalinos de ZrO_2 - 4 %molar MgO mostraron también la estabilización de la fase tetragonal, con un cociente axial de $c/a_f = 1.020$, el cual es aún mayor que el determinado para los polvos de ZrO_2 - 4 %molar CaO. En este caso se encontró una proporción muy pequeña de la fase monoclinica y el tamaño de cristalita resultó de 22 nm, aproximadamente.

5.3 Tamaños de cristalita y microdeformaciones de los polvos nanocristalinos de circonia dopada

Mediante la aplicación del método de Rietveld para el estudio de los difractogramas de difracción de rayos X fue posible ajustar simultáneamente los parámetros estructurales y los parámetros que definen el perfil de las líneas de difracción. A partir de estos ajustes, se determinaron los tamaños de cristalita y las microdeformaciones aplicando el método del ancho integral con múltiples líneas propuesto por Langford *et al.* [85,86]. Se encontró que los polvos de circonia-itra, sintetizados mediante gelificación-combustión por nitrato-citrato y calcinados a 600°C, presentan cristalitas nanométricas con tamaños de $\langle D \rangle_v = 8-11$ nm y microdeformaciones de $\tilde{\epsilon} = 3-5 \cdot 10^{-3}$.

Es interesante notar que estos valores de $\tilde{\epsilon}$ son mucho menores que los informados por J.D. Lin y J.Q. Duh para polvos obtenidos por coprecipitación [25-27], los cuales estaban en el rango $\tilde{\epsilon} = 1-2 \cdot 10^{-2}$ ($\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}_{L=3\text{nm}} = 2-3 \cdot 10^{-2}$). Esto puede estar relacionado con la presencia de una importante proporción de la fase monoclinica en

dichos polvos aunque también podría deberse a inhomogeneidades en la composición. Los valores de la deformación encontrados por F. Sánchez-Bajo y F.L. Cumbreira [93] en polvos nanocristalinos de ZrO_2 - 9 %mol Y_2O_3 (correspondientes a la fase cúbica de acuerdo con el diagrama de fases) fueron del mismo orden de magnitud que los reportados por J.D. Lin y J.Q. Duh, $\tilde{\epsilon} = 1\text{-}3 \cdot 10^{-2}$, aunque encontraron anisotropías, lo cual no fue evaluado en otros trabajos. Sin embargo, no informaron el método de preparación de los polvos. En cambio, B. Morosin *et al.* [94] informaron valores de $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ promediados entre $L=1\text{ nm}$ y $L= \langle D \rangle_a$ en el rango $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} = 1\text{-}4 \cdot 10^{-3}$ para polvos de circonia pura tratados a alta presión, valores que son del mismo orden que los obtenidos en este trabajo. Estos autores estudiaron sólo la fase monoclinica, aunque los polvos presentaban también una pequeña proporción de la fase tetragonal.

J.D. Lin y J.Q. Duh discutieron, además, los distintos métodos para el estudio del tamaño de cristalita y de deformaciones en polvos de circonia [25-27] y concluyeron que el más adecuado es el método de Fourier de Warren-Averbach. Sin embargo, en los métodos del ancho integral sólo consideraron la versión simplificada debida a Th. H. de Keijser *et al.* [88] con una única línea de difracción en lugar del modelo más general de J.I. Langford *et al.* [89] que fue aplicado en este trabajo de tesis. Además, por la fuerte superposición de las líneas que existe en el caso de la fase tetragonal, sólo es posible separar las líneas $(111)_t$ y $(222)_t$ para aplicar un método con múltiples órdenes de una misma reflexión. Esto es más complicado aún en el caso de tener una mezcla de las fases tetragonal y monoclinica, que es el caso de los polvos estudiados por los autores mencionados. Por la misma causa, el método de la varianza queda descartado ya que el mismo es dependiente de la elección del fondo y del intervalo de integración, los cuales son difíciles de determinar cuando hay superposición de líneas. En cambio, en el caso de polvos de circonia cúbica no se presentan estos problemas ya que hay varias líneas bien separadas. Por ejemplo, en el trabajo de F. Sánchez-Bajo y F.L. Cumbreira [93], mencionado anteriormente, se aplicó una variante del método de la varianza para funciones de Voigt.

Por lo tanto, debido a la importante superposición que presentan la mayoría de las líneas de la fase tetragonal en el caso de polvos nanocristalinos, el estudio del perfil de las líneas de difracción debe realizarse aplicando el método de Rietveld, ya que el mismo tiene en cuenta tanto la estructura cristalina del material como los efectos de tamaño y microdeformaciones y permite ajustar simultáneamente *todas* las líneas del

difractograma. Para este análisis se supuso que las microdeformaciones son isotrópicas. Los excelentes valores de los factores de acuerdo obtenidos indican que esta aproximación es correcta.

Un resultado novedoso de estos estudios es el perfil Lorentziano debido a microdeformaciones que presentaron los polvos nanocristalinos obtenidos por gelificación-combustión. Este hecho no es común, ya que la situación normal es un perfil Lorentziano para el efecto del tamaño de cristalita y un perfil Gaussiano para las microdeformaciones. Mediante el gráfico de Williamson-Hall $\beta \cos \theta$ vs. $\sin \theta$ se mostró claramente que la componente dominante era la Lorentziana. Esto muestra que el método usual del ancho integral con una única línea de difracción [95], el cual supone la presencia de un perfil Lorentziano para el debido al tamaño de cristalita y Gaussiano para el referido a las microdeformaciones, no puede ser aplicado en este caso.

Se estudió también el efecto de la molienda en la estabilidad de la fase tetragonal para polvos de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 obtenidos mediante gelificación-combustión por nitrato-citrato y calcinados a 600°C. Se encontró que este proceso provoca la transformación de la fase tetragonal a la monoclinica, lo que también fue observado por J.D. Lin y J.Q. Duh [25], quienes lo atribuyeron a las tensiones introducidas durante el proceso. Se encontró, además, un tamaño de cristalita de la fase tetragonal significativamente menor que en el caso del polvo sintetizado, mientras que no hubo diferencias importantes en las microdeformaciones de esta fase. Nuevamente se verificó que la componente Gaussiana del perfil debido a las microdeformaciones para la fase tetragonal era despreciable. El tamaño de cristalita de la fase monoclinica resultó aún menor y $\tilde{\epsilon}^m$ resultó despreciable (tanto la componente Gaussiana como la Lorentziana), lo que podría interpretarse como la relajación de las tensiones por la transformación de tetragonal a monoclinica. El menor tamaño de cristalita de la fase monoclinica con respecto a la fase tetragonal también fue observado por J.D. Lin y J.Q. Duh, pero estos autores encontraron un aumento de $\langle \epsilon^2 \rangle_{L=3\text{nm}}^{1/2}$ de la fase monoclinica. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que estos polvos obtenidos por coprecipitación presentaban la fase monoclinica antes de la molienda, por lo que los autores mencionados no pudieron evaluar las microdeformaciones de la fase monoclinica introducida por la molienda como en el caso del presente trabajo.

Estos resultados indican que el tamaño de cristalita no es el único factor importante para la estabilización de la fase tetragonal, ya que en los polvos molidos se

presentó la fase monoclinica a pesar de cumplirse que $\langle D \rangle_v^m$ era menor que $\langle D \rangle_v^l$, y probablemente sería necesario considerar el efecto de las tensiones. Sin embargo, el mecanismo no parece claro pues en los trabajos de J.D. Lin y J.Q. Duh [25-27] se encontró la fase monoclinica en polvos con alta deformación en tanto que en este trabajo se apreció la fase monoclinica aunque $\tilde{\epsilon}^m$ resultara despreciable.

5.4 Morfología de los polvos de circonia dopada obtenidos por gelificación-combustión

Todos los polvos de circonia dopada con itria, calcia o magnesita sintetizados por gelificación-combustión por nitrato-citrato presentados en esta tesis doctoral presentaron una morfología similar, con agregados grandes de aspecto arborescente. Los mismos eran voluminosos y livianos, con tamaños típicos entre 50 y 100 μm . Con la molienda, estos agregados se rompen formando partículas esféricas con diámetros de, aproximadamente, 100 nm según lo observado por SEM. Los tamaños de partícula determinados a partir de las mediciones de área específica en los polvos molidos concordaron con dichas observaciones. La importante diferencia entre el tamaño de cristalita y el tamaño de partícula indica que los polvos molidos también tienen un importante grado de aglomeración.

En el caso de los polvos obtenidos por gelificación-combustión por nitrato-glicina se encontró una morfología similar mientras que los sintetizados con etilenglicol como combustible mostraron una morfología muy diferente. Estos polvos estaban formados por partículas esféricas muy homogéneas, con tamaños de 200 nm o aún menores, muy poco aglomeradas. La principal desventaja del empleo del método de etilenglicol fue que no permitió un buen control de la estequiometría para altas concentraciones de los dopantes estudiados, debido a que se producía precipitación.

5.5 Obtención y caracterización estructural de materiales cerámicos de TZP y PSZ

- Materiales cerámicos de Y-TZP

Los cerámicos de Y-TZP fueron preparados, a partir de los polvos nanocristalinos de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 sintetizados por gelificación-combustión, mediante prensado uniaxial y sinterizado convencional en aire a 1500°C. Los mismos

mostraron la completa estabilización de la fase metaestable tetragonal, mientras que no se identificó la fase monoclinica.

Se alcanzó una densidad de hasta el 97% de la densidad teórica del material, con un tamaño de grano medio de, aproximadamente, 0.3 μm . Si bien los cerámicos obtenidos a partir de los polvos comerciales presentaron densidades mayores, los valores de microdureza de ambos cerámicos fueron similares, y en ambos casos fueron comparables los valores más altos informados en la literatura [5].

- Materiales cerámicos de Y-PSZ

En este trabajo de tesis también se prepararon materiales cerámicos de Y-PSZ de composición de ZrO_2 - 5 %molar Y_2O_3 siguiendo el procedimiento convencional: prensado uniaxial y sinterizado convencional en aire a 1500°C. Se encontró la presencia de dos formas tetragonales [10], que no es lo esperado para cerámicos de circonia parcialmente estabilizada, los cuales generalmente presentan una mezcla de las fases tetragonal y cúbica. Estas formas tetragonales presentaron cocientes axiales de $c/a_f = 1.016$ y $c/a_f = 1.005$, respectivamente.

Éste es un resultado importante, ya que la existencia de dos formas tetragonales en lugar de una tetragonal y una cúbica es actualmente tema de discusión y tiene importancia en la determinación de las proporciones relativas de ambas fases por difracción de rayos X (técnica aplicada habitualmente). Recientemente, F. Sánchez-Bajo *et al.* [89] han reportado también la presencia de dos formas tetragonales en polvos de ZrO_2 - 4.7 %molar Y_2O_3 preparados por molienda de monocristales de este material.

Los cerámicos obtenidos en este trabajo de tesis presentaron muy baja porosidad y alta microdureza, comparable a los resultados publicados en la literatura [5].

- Materiales cerámicos de Ca-TZP

La preparación de materiales cerámicos de circonia tetragonal estabilizada con calcia (Ca-TZP) es uno de los aportes originales más importantes de esta tesis doctoral [8], ya que no se habían podido obtener con anterioridad a este trabajo. Esto se logró para materiales con una composición de ZrO_2 - 4 %molar CaO .

Para la retención de la fase tetragonal en estos materiales fue necesario utilizar un tratamiento no convencional denominado “sinterizado rápido” (*‘fast-firing’*). En estos tratamientos se parte de polvos nanocristalinos y se efectúa un sinterizado durante

pocos minutos a temperaturas de 1400-1500°C con altas velocidades de calentamiento y enfriamiento (típicamente entre 100 y 500°C/min). De esta manera se logra que el material alcance altas densidades sin provocar a la vez un crecimiento importante de los granos. Para que esto sea posible, es importante que los polvos sean compactados a alta presión.

Los estudios de difracción de rayos X y de microscopía electrónica de barrido permitieron determinar la existencia de un tamaño de grano crítico para la transformación de la fase tetragonal a la monoclinica. Por encima de este tamaño de grano, el material transforma a monoclinica, con la consecuente degradación de sus propiedades debido al aumento de volumen. Esto también se ve reflejado en una disminución de la densidad, observándose microgrietas en el cerámico. Este tamaño de grano crítico resultó de 150 nm, lo que explica la necesidad de aplicar el método de “sinterizado rápido”

- Materiales cerámicos de Ca-PSZ

Siguiendo un procedimiento similar al anterior se prepararon cerámicos de Ca-PSZ, los cuales presentan una mezcla de las fases tetragonal y cúbica, de composición ZrO_2 - 8 %molar CaO. Como en el caso de los cerámicos de Ca-TZP, no fue posible aplicar un sinterizado convencional similar a los utilizados para los cerámicos de Y-TZP e Y-PSZ ya que se inducía la formación de la fase monoclinica debido al crecimiento de los granos.

Los cerámicos de Ca-PSZ tradicionales son preparados partiendo de la mezcla de los óxidos de circonio y calcio mediante un sinterizado a temperaturas de 1800°C o mayores seguido de un enfriamiento muy rápido a temperatura ambiente durante el cual precipita la fase tetragonal [5]. Mediante un tratamiento posterior a temperaturas más bajas (del orden de 1400°C) se hace crecer las partículas tetragonales hasta llegar a un tamaño cercano al tamaño crítico de retención de la fase tetragonal. Estos cerámicos presentan granos muy grandes de circonia cúbica (de tamaños del orden de los 50 μm o aún mayores) con partículas pequeñas tetragonales y suelen exhibir una importante porosidad. La aplicación de un sinterizado rápido partiendo de polvos nanocristalinos, en cambio, permitió obtener cerámicos de granos submicrométricos para ambas fases con alta densidad.

5.6 Caracterización eléctrica de los materiales cerámicos de Y-TZP

Para la caracterización eléctrica de los materiales cerámicos de Y-TZP preparados a partir de los polvos nanocristalinos obtenidos por gelificación-combustión por nitrato-citrato, se aplicó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. También se estudiaron cerámicos de Y-TZP preparados con el polvo comercial TOSOH TZ-3Y.

Los resultados obtenidos para la conductividad en volumen y la energía de activación de este proceso en ambos materiales fueron muy similares a los informados en la literatura [67,69]. La conductividad en volumen es característica del material y depende sólo de su composición y estructura cristalina, por lo que es de esperar que los resultados sean consistentes. En cambio, la conductividad en borde de grano depende de la microestructura del material y de las impurezas presentes, por lo que los resultados pueden variar considerablemente. Por ejemplo, la conductividad en borde de grano de los cerámicos de Y-TZP preparados a partir de los polvos nanocristalinos sintetizados por gelificación-combustión resultó un orden de magnitud menor que la de los cerámicos obtenidos a partir del polvo comercial TOSOH TZ-3Y, a pesar de haber sido sinterizados en idénticas condiciones. Los espectros de impedancia electroquímica de las muestras de Y-TZP preparadas con polvos nanocristalinos son muy similares a los reportados en la literatura [67,69], y los valores de conductividad en borde de grano encontrados se pueden interpretar como debidos a bordes de grano con gran desorientación de los granos, lo que implica mayor concentración de defectos y de impurezas en los mismos. Esta diferencia en la conductividad en borde de grano puede estar relacionada también con la mayor densidad que presentaron estos cerámicos obtenidos con los polvos comerciales. Es importante notar que las energías de activación para la conducción en borde de grano en ambos materiales resultaron muy similares.

5.7 Caracterización de los polvos nanocristalinos de dióxido de estaño obtenidos por gelificación-combustión

Otro aporte importante de este trabajo es la aplicación de métodos de gelificación-combustión para la obtención de polvos nanocristalinos de SnO_2 [35]. Se utilizó el método de combustión por nitrato-citrato siguiendo un procedimiento similar al aplicado para los

polvos de circonia dopada. Para introducir el estaño se utilizaron dos rutas: partiendo de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y de estaño metálico.

En el caso de los polvos de SnO_2 obtenidos partiendo de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, los tamaños de la cristalita resultaron entre 20 nm y 70 nm. En cambio con la aplicación de Sn metálico se logró reducir el tamaño de cristalita hasta 10 nm. Los estudios de DSC y TGA demostraron que la combustión en la ruta con estaño metálico es más rápida, lo que provoca que se liberen gases a mayor velocidad durante la reacción, con la consecuente reducción del tamaño de cristalita.

En ambas rutas, se encontró que se logran menores tamaños de cristalita si se aumenta la temperatura de ignición y si se parte de volúmenes pequeños. También resultó muy importante la relación molar Sn/ácido cítrico, para la cual la proporción óptima resultó de 1:6. Esto se estudió en detalle en el caso de la ruta por estaño metálico, siguiendo no sólo la evolución del tamaño de cristalita sino también el área específica. En cuanto a la calcinación, se observó un pequeño crecimiento del tamaño de cristalita a medida que aumenta la temperatura, lo cual resultó significativo sólo por encima de los 700°C.

La morfología de los polvos obtenidos fue similar al caso de los polvos de circonia dopada, con grandes agregados muy livianos de aspecto esponjoso. Estos agregados están formados por partículas esféricas muy pequeñas, del orden de las decenas de nm, débilmente aglomeradas. Esto se verificó mediante las mediciones de área específica. Por ejemplo, en los polvos obtenidos partiendo de estaño metálico con una relación molar Sn/ácido cítrico de 1:6 se obtuvo un tamaño de cristalita de 10 nm y un tamaño de partícula de 17 nm, por lo que estos polvos presentaron un bajo grado de aglomeración. Finalmente, es importante mencionar que las técnicas de SEM y FTIR permitieron verificar la forma esférica de las partículas obtenidas, lo que es característico de los polvos preparados por este método.

5.8 Preparación y caracterización de películas gruesas nanoestructuradas de dióxido de estaño

Las películas gruesas de SnO_2 fueron obtenidas por técnicas serigráficas a partir de los polvos nanocristalinos sintetizados mediante gelificación-combustión por nitrato-citrato y depositadas sobre cerámicos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comerciales y de Y-TZP preparados a partir del polvo comercial TOSOH TZ-3Y. Si bien las técnicas serigráficas son

ampliamente utilizadas para la preparación de sensores de gases basados en SnO_2 , son muy pocos los trabajos publicados donde se parte de polvos nanocristalinos [96].

La preparación de estas películas mediante la tecnología de película gruesa con los polvos nanocristalinos de SnO_2 como material activo está siendo desarrollada en nuestro país por la Ing. Liliana Fraigi [88]. Se encontró que la aplicación de una mezcla de terpenol, butilcarbitol y etilcelulosa (thinner 400 ESL) como vehículo permite lograr una suspensión homogénea de las partículas de SnO_2 y una adecuada reología para la impresión de las películas. El agregado del tetraetil ortosilicato como material de unión permite alcanzar una mejor adherencia de la película a los sustratos utilizados. Además se determinaron las proporciones de vehículo y material de unión para obtener mayor adherencia, mojabilidad y tensión superficial.

Las películas gruesas, obtenidas luego del sinterizado, mostraron tamaños de cristalita muy similares a los polvos de partida de 10 nm, aproximadamente. Este resultado es muy importante pues permite obtener sensores de excelente sensibilidad [34]. De acuerdo con lo observado por microscopía electrónica de barrido se encontró que las mismas presentaban una importante porosidad.

5.9 Caracterización de películas delgadas de dióxido de estaño obtenidas por “flash-pyrolysis”

La técnica de “flash-pyrolysis” permite obtener películas delgadas de SnO_2 con alta conductividad y transparencia partiendo de una solución acuosa de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o SnCl_4 . Esta técnica requiere un equipamiento sencillo, de muy bajo costo. Si bien los depósitos se realizaron a una temperatura de 350°C , los mismos fueron tratados posteriormente a 650°C durante dos horas, evitando así el crecimiento de grano durante el funcionamiento de los sensores, lo que permite estabilizarlos hasta temperaturas de trabajo de 550°C . Las películas depositadas presentaron espesores del orden de los 350 nm, con un tamaño de grano medio de 200 nm.

5.10 Preparación y caracterización de sensores de interfaz [óxido de conducción iónica/óxido semiconductor/gas]

Los sensores de interfaz óxido de conducción iónica/óxido semiconductor se prepararon con piezas cerámicas cilíndricas de Y-TZP obtenidos a partir del polvo

comercial de circonia dopada con itria TOSOH TZ-3Y con ambas caras recubiertas por electrodos idénticos de SnO_2 y en contacto con el gas de interés. Esta configuración simétrica con dos electrodos es una de las formas más sencillas para el estudio de este tipo de interfaces, aunque también pueden aplicarse técnicas con tres electrodos [71,72]. Los electrodos de SnO_2 fueron depositados utilizando la tecnología de película gruesa partiendo de polvos nanocristalinos sintetizados por gelificación-combustión como material activo (sensores de tipo I) o por “flash-pyrolysis” (sensores de tipo II).

Ambas variedades de sensores fueron caracterizadas por espectroscopia de impedancia electroquímica en atmósferas de aire sintético y de diferentes diluciones de CO en aire sintético a temperaturas entre 400 y 550°C. Este rango de temperaturas fue elegido debido a que a temperaturas más bajas la circonia tetragonal no tiene una buena conductividad, mientras que a temperaturas más altas se afectaría la microestructura de los electrodos (por el crecimiento de los granos).

Para comparar las respuestas obtenidas en aire sintético y en mezclas de CO y aire, se utilizó el cociente de los módulos de las impedancias $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$. Se estudió su dependencia con el logaritmo de la frecuencia a distintas concentraciones de CO y temperaturas de trabajo [36].

Los resultados obtenidos (presentados en el capítulo 4, sección 4.3) muestran que ambas clases de sensores no tienen el mismo comportamiento. En los sensores de tipo I, con electrodos de SnO_2 nanoestructurado (las películas gruesas presentaron un tamaño de cristalita similar al de los polvos de partida, del orden de los 10nm), mostraron dos características importantes:

1) El cociente de módulos de impedancia $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$ en función del logaritmo decimal de la frecuencia presentó un valor máximo para una frecuencia de, aproximadamente, 6.3 Hz.

2) Se encontró una temperatura de trabajo óptima, que resultó de 450°C.

En cambio, los sensores de tipo II mostraron curvas crecientes de $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$ en función del logaritmo decimal de la frecuencia para todas las concentraciones de CO y las temperaturas estudiadas. Por otra parte, el valor máximo del cociente $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$ fue creciente con la temperatura. Es importante destacar que las películas delgadas obtenidas por “flash-pyrolysis” que se aplicaron en estos sensores no fueron

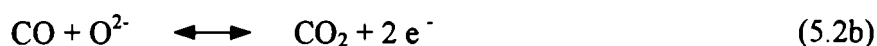
nanoestructuradas, sino que presentaron un tamaño de grano de, aproximadamente, 200 nm.

Estas diferencias indican que, en el caso de los sensores de tipo I, existe un nuevo proceso que tendría una temperatura óptima cercana a los 450°C.

Para un primer análisis de los procesos que se producen en la interfaz, consideremos el modelo propuesto por Yamazoe y colaboradores [37-39]. En aire, la reacción dominante es la denominada “reacción de transferencia de carga”, la cual está restringida a regiones de contacto triple [electrolito/electrodo/gas]:



En cambio, en presencia de CO, además de esta reacción, se produce la reacción entre el CO y los iones óxido y, por lo tanto, se tiene:



Es importante notar que en los trabajos mencionados no se tuvo en cuenta la microestructura de los electrodos (por ejemplo, no se informa el tamaño de cristalita).

Las reacciones (5.2) propuestas por Yamazoe y colaboradores son también las esperables en el caso de los electrodos preparados por “flash-pyrolysis” depositados en los sensores de tipo II. En cambio, en el caso de los sensores de tipo I se producen otros procesos debido al tamaño nanométrico de los granos de los electrodos de película gruesa.

Como se explicó en el Capítulo 2, sección 2.2.4, en los sensores conductimétricos basados en óxidos semiconductores que se emplean para gases inflamables como CO o H₂, los adsorbatos de oxígeno juegan un papel fundamental. Distintos tipo de adsorbatos, como O₂⁻, O⁻ y O²⁻, cubren la superficie del semiconductor cuando trabaja en aire [76] y se establece una barrera de potencial que controla el movimiento de los electrones. Cuando el sensor es expuesto a gases inflamables a temperaturas elevadas, los adsorbatos reaccionan con el gas hasta que se establece un nuevo estado estacionario en la superficie y los electrones que estaban atrapados por los

adsorbatos regresan a los granos del óxido. Por lo tanto la altura de la barrera de potencial decrece, lo mismo que la resistencia eléctrica.

En el caso del SnO_2 , el adsorbato más reactivo con gases inflamables a temperaturas entre 300 y 500°C es el O^- [77], que se forma de acuerdo a la reacción:



En presencia de CO, los iones O^- reaccionan con él para formar CO_2 :



Estas reacciones son muy importantes si el tamaño de cristalita es suficientemente pequeño, menor o del orden de $2L$, siendo L el ancho de la barrera de potencial debida a los adsorbatos. En este caso, una parte importante de la cristalita forma parte de la capa de carga de los adsorbatos y la caída en la resistencia, debida a las reacciones con el gas inflamable, es mucho más abrupta. Por lo tanto, la sensibilidad de los sensores aumenta en el caso de tener tamaños de cristalita del orden de los nanómetros [77,78].

En los sensores de tipo I, los electrodos de SnO_2 presentaron tamaños de cristalita de 10 nm, aproximadamente. Por lo tanto, se espera que los procesos mencionados sean muy importantes. Entonces, en los sensores de tipo I tendrían lugar las siguientes reacciones:

En aire:



En diluciones de CO en aire:



En los sensores de tipo II, en cambio, las reacciones (5.5b), (5.6c) y (5.6b) no son importantes porque los electrodos utilizados (que fueron obtenidos por “flash-pyrolysis”) no presentaron granos nanométricos y por lo tanto los procesos de adsorción y reacción del CO con los adsorbatos fueron menos importantes.

Este modelo sencillo explica la existencia de un nuevo proceso de baja frecuencia y de una temperatura de operación óptima de 450°C en los electrodos nanoestructurados de los sensores de tipo I: la reacción del CO con los adsorbatos O⁻. Esta temperatura concuerda, aproximadamente, con las temperaturas óptimas de adsorción de O⁻ en SnO₂ puro [76].

La sensibilidad de ambos sensores fue muy alta. El valor máximo del cociente $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$ para una concentración de CO de 350 ppm fue de $[|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}]_{\text{MAX}} = 2.50$ para los sensores de tipo I y de $[|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}]_{\text{MAX}} = 3.61$ en los sensores de tipo II.

Es importante destacar que, debido a la alta conductividad iónica a temperaturas entre 300 y 500°C de los cerámicos de Y-TZP (fase tetragonal) utilizados en los sensores, fue posible emplear temperaturas de trabajo considerablemente más bajas que en el caso de los sensores propuestos por Yamazoe y colaboradores, quienes aplicaron materiales cerámicos de Y-FSZ (fase cúbica). En estos sensores, la temperatura de trabajo utilizada fue de 600°C. También es importante notar que, en el caso de los sensores de tipo I con SnO₂ nanoestructurado, los procesos de adsorción de especies de oxígeno en los electrodos de SnO₂ y las reacciones de los adsorbatos de oxígeno con el CO alcanzan su máxima actividad en el rango de temperaturas de 300-500°C, en el cual la circonia tetragonal muestra su funcionamiento óptimo.

Capítulo 6: Conclusiones

En esta tesis doctoral se estudiaron métodos de obtención y propiedades estructurales y eléctricas de materiales nanoestructurados para sensores de gases. Los materiales tratados fueron: circonia-itra, circonia-calcia, circonia-magnesia, circonia-ceria y dióxido de estaño. A partir de estos resultados se propuso un nuevo sensor de monóxido de carbono basado en las propiedades de la interfaz $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ (óxido de conducción iónica/óxido semiconductor).

De los resultados obtenidos y la discusión anterior resultan las siguientes conclusiones:

- El método de gelificación-combustión por nitrato-citrato propuesto en esta tesis [8-11,35] está basado en la gelificación de soluciones de nitratos de los metales de interés mediante el agregado de ácido cítrico, seguido de una intensa combustión debida a la reacción exotérmica entre los iones nitrato y citrato. Los violenta liberación de gases durante esta reacción desintegra al gel precursor, produciendo nanopartículas. La ruta de nitrato-citrato fue propuesta en nuestro laboratorio en forma simultánea con otros grupos del exterior [12-15] y fue aplicada para la obtención de circonia dopada por primera vez en este trabajo [8-11]. Por otra parte, los métodos de gelificación-combustión no se habían aplicado para la obtención de polvos de dióxido de estaño con anterioridad a esta tesis [35].
- Los resultados de la caracterización por difracción de rayos X de polvos de ZrO_2 - 2.8 a 12 %molar Y_2O_3 , ZrO_2 - 4 y 8 %molar CaO y ZrO_2 - 35 %molar CeO_2 preparados por gelificación-combustión mostraron que este método permite retener las fases de alta temperatura tetragonal y/o cúbica. Esto está relacionado con los tamaños de cristalita muy pequeños que presentaron los polvos, de 8-11 nm. En los polvos de ZrO_2 - 4 %molar MgO se encontró una muy pequeña proporción de la fase monoclinica, lo que puede estar relacionado con el mayor tamaño de cristalita que presentaron estos polvos, de 22 nm, aproximadamente.
- El método de Rietveld permitió el estudio de tamaño de cristalita y microdeformaciones simultáneamente con el refinamiento de los parámetros

estructurales, por lo que parece el más adecuado para el caso de polvos de circonia tetragonal o de mezclas de tetragonal y cúbica o de tetragonal y monoclinica, que presentan una fuerte superposición de las líneas de difracción de rayos X. Para el ajuste de los perfiles de las líneas mediante el método de Rietveld se utilizó la función pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings modificada, considerando un modelo de tamaño de cristalita y microdeformaciones isotropos. Los excelentes factores de acuerdo obtenidos indican que esta aproximación es correcta.

- Los polvos nanocristalinos de circonia-itra (ZrO₂ - 2.8 a 12 %molar Y₂O₃) homogéneos en composición mostraron la presencia de tres formas de la fase tetragonal, t, t' y t'', según la composición (todas ellas pertenecen al grupo espacial *P4₂/nmc*). La forma t'', de cociente axial unitario y con desplazamiento de los iones óxido según el eje c, se encontró para los polvos de 9 a 12 %molar Y₂O₃. Se determinó que el desplazamiento de los iones óxido depende fuertemente del tamaño de cristalita [22-24]. También se encontró que el límite t''/c en polvos nanocristalinos no se presentaba para la misma composición que en el caso de polvos homogéneos sintetizados por fusión en horno de arco o por reacción de estado sólido [16-19].
- Los polvos nanocristalinos de ZrO₂ - 35 %molar CeO₂ preparados por gelificación-combustión por nitrato-glicina presentaron la forma t' a pesar de tener una composición correspondiente al campo t+c del diagrama de equilibrio de fases. Esto muestra la homogeneidad en composición de estos materiales. Se encontró que esta homogeneidad se pierde con calcinación del polvo a 1200°C y resulta una mezcla de las fases tetragonal y cúbica. Esto se debe a que, al calcinar el polvo a altas temperaturas y crecer el tamaño de cristalita, el sistema evoluciona hacia su estado de equilibrio, que es el previsto según el diagrama de fases.
- Los polvos de circonia-itra obtenidos luego de la calcinación (sin moler) presentaron microdeformaciones de $\tilde{\epsilon} = 3 \text{ a } 5 \cdot 10^{-3}$. Estos valores de $\tilde{\epsilon}$ son mucho menores que los reportados para polvos obtenidos por coprecipitación [25-27]. El perfil de estos polvos debido al tamaño de cristalita presentó componentes Lorentziana y Gaussiana, siendo más importante la primera, y el perfil debido a las

deformaciones sólo presentó la componente Lorentziana, contrariamente a lo que se encuentra en general (los perfiles de microdeformaciones normalmente presentan un perfil Gaussiano).

- En polvos de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 , se encontró que la molienda induce la transformación parcial de la fase tetragonal a la monoclinica. El tamaño de cristalita de la fase tetragonal del polvo molido fue significativamente menor que en el caso del polvo sintetizado, pero no hubo diferencias importantes en las microdeformaciones de esta fase. El tamaño de cristalita de la fase monoclinica resultó aún menor, mientras que las microdeformaciones resultaron despreciables.
- Todos los polvos de circonia dopada con itria, calcia, magnesita o ceria sintetizados por gelificación-combustión presentaron una morfología similar, con agregados grandes de aspecto arborescente y tamaños típicos entre 50 y 100 μm . Con la molienda, estos agregados se rompen formando partículas esféricas con diámetros de 100 nm, aproximadamente [8-11]. La importante diferencia entre el tamaño de cristalita y el tamaño de partícula indica que los polvos molidos también tienen un importante grado de aglomeración. Los polvos obtenidos con etilenglicol mostraron una morfología diferente con partículas esféricas muy homogéneas de unos 200 nm o aún menores, muy poco aglomeradas. La principal desventaja del método de etilenglicol es que no se logra un buen control de la estequiometría para altas concentraciones de los dopantes estudiados, debido a que se produce una precipitación.
- Los cerámicos de Y-TZP preparados a partir de los polvos nanocristalinos de ZrO_2 - 2.8 %molar Y_2O_3 sintetizados por gelificación-combustión mediante prensado uniaxial y sinterizado convencional mostraron la completa estabilización de la fase metaestable tetragonal mientras que no se identificó la fase monoclinica [11]. Se alcanzaron densidades relativas de hasta el 97% y una microdureza de (11.6 ± 0.4) GPa, valor comparable a los más altos reportados en la literatura [5].
- En los cerámicos de Y-PSZ de composición de ZrO_2 - 5 %molar Y_2O_3 preparados por prensado uniaxial y sinterizado convencional se identificaron dos formas

tetragonales [10], de bajo cociente axial. Esto no es lo que se espera para cerámicos de PSZ, los cuales generalmente presentan una mezcla de las fases tetragonal y cúbica. Este resultado está de acuerdo con lo informado recientemente por F. Sánchez-Bajo *et al.* [89] en polvos de ZrO_2 - 4.7 %molar Y_2O_3 preparados por molienda de monocristales de este material. Los cerámicos obtenidos presentaron muy baja porosidad y alta microdureza.

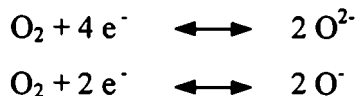
- La preparación de materiales cerámicos de circonia tetragonal estabilizada con calcia (Ca-TZP) es uno de los aportes originales más importantes de esta tesis [8] ya que los mismos no se habían podido obtener con anterioridad a este trabajo. Esto se logró para materiales con una composición de ZrO_2 - 4 %molar CaO aplicando un tratamiento no convencional, denominado “sinterizado rápido”. Los estudios de difracción de rayos X y microscopía electrónica permitieron determinar que el tamaño de grano crítico para la transformación de tetragonal a monoclinica de este material es de 150 nm, lo que explica por qué no se había logrado la estabilización de cerámicos de TZP con calcia con anterioridad al presente trabajo.
- Siguiendo un procedimiento similar al anterior se prepararon también cerámicos de Ca-PSZ (que presentan las fases tetragonal y cúbica) de composición ZrO_2 - 8 %molar CaO, con granos submicrométricos para ambas fases y alta densidad. Los cerámicos de Ca-PSZ tradicionales presentan granos muy grandes de circonia cúbica (de tamaños del orden de los 50 μm o aún mayores), con partículas pequeñas tetragonales y suelen presentar una importante porosidad. En cambio, la aplicación de un sinterizado rápido partiendo de polvos nanocristalinos permite lograr materiales con mayor densidad.
- La caracterización eléctrica de los materiales cerámicos de Y-TZP preparados a partir de los polvos nanocristalinos obtenidos mediante gelificación-combustión por nitrato-citrato se realizó mediante la espectroscopía de impedancia electroquímica. La conductividad en volumen y la energía de activación de este proceso fueron muy similares a los obtenidos en cerámicos preparados a partir del polvo comercial TOSOH TZ-3Y y a los informados en la literatura. En cambio, la conductividad en borde de grano de los cerámicos de Y-TZP preparados a partir de los polvos nitrato-

citrato resultó mucho mayor que la de los cerámicos obtenidos a partir del polvo comercial TOSOH TZ-3Y, a pesar de haber sido sinterizados en idénticas condiciones. Esto se debería a bordes de grano con gran desorientación, lo que implica mayor concentración de defectos y de impurezas en los mismos.

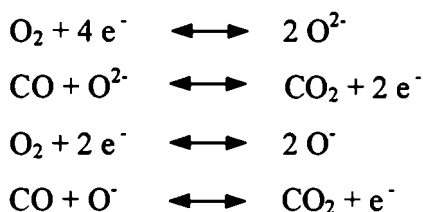
- Otra contribución muy importante de esta tesis doctoral es la aplicación de métodos de gelificación-combustión para la obtención de polvos nanocristalinos de SnO_2 [35]. Se compararon dos rutas: partiendo de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y de Sn metálico. Se encontró que en la combustión partiendo de Sn metálico se alcanza una mayor velocidad de reacción, por lo que se logran menores tamaños de cristalita (10 nm, aproximadamente). En ambos casos, se encontró que se logran menores tamaños de cristalita si se aumenta la temperatura de ignición y si se parte de volúmenes pequeños. También se estudió la influencia de la relación molar Sn/ácido cítrico y de la temperatura de calcinación.
- La morfología de los polvos de SnO_2 obtenidos por combustión fue similar al caso de los polvos de circonia dopada, con grandes agregados muy livianos de aspecto esponjoso. Estos agregados están formados por partículas esféricas muy pequeñas débilmente aglomeradas. Por ejemplo, en los polvos obtenidos partiendo de estaño metálico con una relación molar Sn/ácido cítrico de 1:6 se obtuvo un tamaño de cristalita de 10 nm y un tamaño de partícula de 17 nm, lo que muestra que estos polvos tienen un bajo grado de aglomeración.
- Las películas gruesas de SnO_2 preparadas por técnicas serigráficas a partir de los polvos nanocristalinos obtenidos por combustión mostraron tamaños de cristalita muy similares a los polvos de partida, lo que permite obtener una mayor sensibilidad a los gases [34]. Se encontró además una muy importante porosidad. La aplicación de una mezcla de terpenol, butilcarbitol y etilcelulosa como vehículo permite lograr una suspensión homogénea de las partículas de SnO_2 y una adecuada reología para la impresión de las películas. El agregado del ortosilicato de tetraetilo como material de unión permitió alcanzar una mejor adherencia de la película a los sustratos utilizados.

- La técnica de “flash-pyrolysis” permite obtener películas delgadas de SnO₂ con alta conductividad y transparencia partiendo de una solución acuosa de SnCl₂·2H₂O o SnCl₄. Esta técnica requiere un equipamiento sencillo, de muy bajo costo. Las películas depositadas presentaron espesores del orden de los 350 nm, con un tamaño de grano medio de 200 nm.
- Los sensores de interfaz Y-TZP/SnO₂ con electrodos nanoestructurados obtenidos por la tecnología de película gruesa (sensores de tipo I) presentaron un valor máximo del cociente de módulos de impedancia $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$ en función del logaritmo decimal de la frecuencia [36]. Este máximo correspondió a una frecuencia de, aproximadamente, 6.3 Hz. Además, se encontró una temperatura de trabajo óptima, que resultó de 450°C. Esto se debería a la adsorción de O⁻ en la superficie de las partículas nanométricas del polvo y a su reacción con el CO. Las reacciones más importantes en la interfaz serían:

En aire:



En diluciones de CO en aire:



- Los sensores de tipo II mostraron curvas crecientes de $|Z|_{\text{aire}} / |Z|_{\text{CO}}$ en función del logaritmo decimal de la frecuencia para todas las concentraciones de CO y las temperaturas estudiadas [36]. Por otra parte, el valor máximo del cociente $|Z|_{\text{aire}} / |Z|_{\text{CO}}$ fue creciente con la temperatura. Las películas delgadas obtenidas por “flash-pyrolysis” que se aplicaron en estos sensores no fueron nanoestructuradas, sino que presentaron un tamaño de grano de, aproximadamente, 200 nm. Por ello, la formación de los adsorbatos y sus reacciones con el CO no serían procesos

importantes en este caso. Por lo tanto, se puede esperar que en este caso las reacciones en los electrodos relevantes sean las propuestas por Yamazoe y colaboradores [37-39].

- La sensibilidad de ambos sensores fue muy alta [36]. El valor máximo del cociente $|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}$ para una concentración de CO de 350 ppm fue de $[|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}]_{\text{MAX}} = 2.50$ para los sensores de tipo I y de $[|Z|_{\text{aire}}/|Z|_{\text{CO}}]_{\text{MAX}} = 3.61$ para los sensores de tipo II.
- La alta conductividad iónica a temperaturas entre 300 y 500°C de los cerámicos de Y-TZP (fase tetragonal) utilizados en los sensores permitió emplear temperaturas de trabajo considerablemente más bajas que en el caso de los sensores propuestos por Yamazoe y colaboradores, quienes aplicaron materiales cerámicos de Y-FSZ (fase cúbica). En el caso de los sensores de tipo I con SnO₂ nanoestructurado, los procesos de adsorción de especies de oxígeno en los electrodos de SnO₂ y las reacciones de los adsorbatos de oxígeno con el CO alcanzan su máxima actividad en el rango de temperaturas de 300-500°C en el cual la circonia tetragonal muestra su funcionamiento óptimo.

Apéndice 1: Métodos para el estudio del tamaño de cristalita y microdeformaciones mediante difracción de rayos X

A1.1 Introducción

El análisis de los perfiles de las líneas de difracción de rayos X para el estudio de propiedades microestructurales de los materiales es casi tan antiguo como la difracción de rayos X. Hace ya 80 años, P. Scherrer encontró que el ancho de los picos varía inversamente con el tamaño medio D de las cristalitas presentes en la muestra y obtuvo la relación [82-84]:

$$\beta_s = \frac{K \lambda}{D \cos \theta} \quad (\text{A1.1})$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, θ es el ángulo de Bragg, β es alguna medida del ancho de la línea y K es una constante del orden de la unidad, conocida como la constante de Scherrer, la cual depende de la forma de la cristalita y de las definiciones de β_s y D que se utilicen. Como medida del ancho pueden elegirse el ancho integrado (β), la varianza (W) o el ancho a mitad de altura (Γ). La ecuación (A1.1) es hoy conocida como la ecuación de Scherrer. De esta ecuación puede verse que β_s (el subíndice S indica tamaño) no depende del orden de la reflexión.

A.R. Stokes y A.J.C. Wilson encontraron que la elección natural de D para el caso del ancho integral (se define como el cociente entre el área de la línea y su altura y geométricamente corresponde al ancho que tendría un rectángulo con igual altura y área que la línea considerada) es el promedio en volumen de la dimensión T de la cristalita en la dirección normal a los planos de difracción considerados [82-84]:

$$\langle D \rangle_v = \frac{1}{V} \int T dV \quad (\text{A1.2})$$

ya que al usar esta elección la constante de Scherrer es la unidad:

$$\beta_s = \frac{\lambda}{\langle D \rangle_v \cos \theta} \quad (\text{A1.3})$$

Para el método de Warren-Averbach, en cambio, la elección más conveniente de D es un promedio en superficie proyectada en la dirección perpendicular a los planos de difracción, que se indicará con $\langle D \rangle_a$. Es importante notar que $\langle D \rangle_v$ puede ser fácilmente un 100% mayor que $\langle D \rangle_a$ [97]. En el método de la varianza se obtiene el llamado “tamaño verdadero” τ , que se define como $\tau = V^{1/3}$, siendo V el volumen de la cristalita. Una excelente revisión de estos conceptos fue realizada por J.I. Langford y A.J.C. Wilson [84].

El ensanchamiento de los picos debido a las microdeformaciones fue reportado en 1925 por Van Arkel, pero ha sido causa de debate desde entonces. En general, se han utilizado dos planteos distintos del problema [85]:

- Se define la microdeformación $\tilde{\epsilon}$ considerando variaciones locales del espaciado interplanar d como $\tilde{\epsilon} = \Delta d/d$ y se evalúa el ancho integral en el rango angular correspondiente a $(d + \Delta d)$ y $(d - \Delta d)$, suponiendo que la ley de Bragg vale en todo el rango. Esto implica que partes de la muestra con espaciados $(d + \Delta d)$ y $(d - \Delta d)$ difractan independientemente, es decir, incoherentemente. De este modo se obtiene la siguiente expresión (el subíndice D indica deformación):

$$\beta_D = 4 \tilde{\epsilon} \tan \theta \quad (A1.4)$$

- La componente de la deformación $\epsilon(n)$ es la deformación media entre dos celdas unidad separadas n celdas en una columna perpendicular a los planos de difracción. Para una distribución Gaussiana de $\epsilon(n)$, independiente de la separación de las celdas n (es decir que $\langle \epsilon^2(n) \rangle = \langle \epsilon^2 \rangle$), se obtiene un perfil de deformaciones Gaussiano. La región que contiene la variación en la distancia interplanar se considera, en este caso, que difracta coherentemente y se obtiene:

$$\beta_D = 2(2\pi)^{1/2} \langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} \tan \theta \quad (A1.5)$$

Es decir que ambos planteos llevan a la misma dependencia angular, por lo que es posible relacionar los parámetros $\tilde{\epsilon}$ y $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ con la expresión:

$$\tilde{\epsilon} = \frac{1}{2} (2\pi)^{1/2} \langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} \quad (A1.6)$$

Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la distribución de $\varepsilon(n)$ puede no ser Gaussiana. J.N. Eastbrook y A.J.C. Wilson, por ejemplo, mostraron que en el caso de valores grandes de n , $\varepsilon(n)$ resulta ser una Lorentziana, aunque éste tampoco es el caso general [86]. La igualdad (A1.6) sólo es válida si $\varepsilon(n)$ tiene una distribución Gaussiana, es decir, si el perfil de las líneas de rayos X causado por las deformaciones es Gaussiano. Es importante notar también que el ensanchamiento por deformación depende del orden de difracción, a diferencia del ensanchamiento por tamaño.

Para el estudio del tamaño de cristalita y microdeformaciones por difracción de rayos X se pueden aplicar distintos métodos, los que se detallan a continuación.

A1.2 Gráficos de Williamson-Hall y casos sencillos

En 1949, W.H. Hall propuso un método gráfico para separar los efectos de tamaño y de deformación, el cual fue perfeccionado con un trabajo de G.K. Williamson y W.H. Hall en 1953 [98]. Estos autores notaron que si se grafica $\beta \cos \theta$ vs. $\sin \theta$ debe obtenerse una recta en el caso de que el perfil total sea Lorentziano, de donde $\langle D \rangle_v$ y $\tilde{\varepsilon}$ se obtienen a partir de la ordenada al origen y la pendiente, respectivamente. También notaron que si existe una componente Gaussiana apreciable, en el gráfico anterior se observan importantes desviaciones con respecto a la relación lineal. En el caso de un perfil total Gaussiano, se encontrará una recta si se grafica $\beta^2 \cos^2 \theta$ vs. $\sin^2 \theta$. Aunque estos casos sencillos no suelen presentarse en la práctica, los gráficos de $\beta \cos \theta$ vs. $\sin \theta$ y $\beta^2 \cos^2 \theta$ vs. $\sin^2 \theta$ permiten una primera visualización cualitativa del perfil que se desea analizar, aunque no tienen un valor cuantitativo. Esto sólo ocurre si alguna de las componentes, ya sea la Gaussiana o la Lorentziana, es despreciable.

A1.3 El Método de Fourier de Warren-Averbach

La teoría más general que considera el perfil de las líneas de difracción debido al efecto simultáneo del tamaño de cristalita y microdeformaciones fue propuesta por B.L. Warren y B.L. Averbach en los años 1950-52 [82,83].

El perfil de las líneas de rayos X observado $h(x)$ puede considerarse como la convolución de distintos efectos, algunos originados por la muestra que se desea

estudiar, que en su totalidad dan un perfil $f(x)$, y otros instrumentales, que producen un perfil $g(x)$. Entonces se puede escribir:

$$h(x) = f(x) * g(x) \quad (A1.7)$$

y, por lo tanto, si se consideran las respectivas transformadas de Fourier, resulta:

$$H(t) = F(t) G(t) \quad (A1.8)$$

de donde queda claro que, haciendo el cociente de $H(t)$ y $G(t)$ y antitransformando, se puede obtener el perfil propio de la muestra $f(x)$.

Si se considera que el perfil $f(x)$ es la convolución de los efectos debidos al tamaño de cristalita $f_s(x)$ y a las microdeformaciones $f_D(x)$, entonces los coeficientes de Fourier del perfil total son el producto de los coeficientes de cada uno de estos perfiles:

$$A(n,l) = A^S(n) A^D(n,l) \quad (A1.9)$$

donde A indica los coeficientes de Fourier coseno normalizados con la condición $A(0,l)=1$, n es el número del armónico considerado y l es el orden de la reflexión. Como se mencionó anteriormente, los coeficientes del perfil causado por el tamaño $A^S(n)$ es independiente del orden de reflexión l . Se considerará ahora el caso sencillo de una red ortorrómbica de parámetros de red a_1 , a_2 y a_3 , y se tomarán como planos de difracción a los planos de la forma $(00l)$. Si el dominio de difracción o cristalita se piensa como formado por columnas de la celdas unidad perpendiculares a los planos de difracción, entonces puede demostrarse que [82,83]:

$$A^S(n) = N(n) / N_3 \quad (A1.10)$$

$$A^D(n,l) = \langle \cos 2\pi l Z(n) \rangle \quad (A1.11)$$

donde $N(n)$ es el número de celdas en toda la muestra que tienen una celda vecina a una distancia de n celdas en la misma columna, N_3 es el tamaño del dominio de difracción en unidades de celdas unidad perpendiculares a los planos $(00l)$ y $Z(n)$ es la diferencia entre los desplazamientos de dos celdas unidad apartadas en n celdas. Los corchetes en

la ecuación (A1.11) indican el promedio sobre todos los pares de celdas unidad a una distancia de n celdas en la misma columna para toda la muestra. Si definimos: $\varepsilon(n) = Z(n)/n$, resulta:

$$A(n,l) = \frac{N(n)}{N_3} \langle \cos 2\pi n l \varepsilon(n) \rangle \quad (\text{A1.12})$$

y como $A^D(n,l)$ depende de l pero no ocurre así con $A^S(n)$, los efectos de tamaño y deformación pueden separarse tomando logaritmos:

$$\ln A(n,l) = \ln(N(n)/N_3) + \ln \langle \cos 2\pi n l \varepsilon(n) \rangle \quad (\text{A1.13})$$

Si el argumento del coseno en la ecuación (A1.13) es pequeño se puede desarrollar en serie de potencias y resulta:

$$\ln A(n,l) \cong \ln(N(n)/N_3) - 2\pi^2 n^2 l^2 \langle \varepsilon^2(n) \rangle \quad (\text{A1.14})$$

ecuación que vale exactamente si $\varepsilon(n)$ tiene una distribución Gaussiana. De acuerdo con la ecuación (A1.14), es posible determinar $A^S(n) = N(n)/N_3$ y $\langle \varepsilon^2 \rangle$ a partir del gráfico $\ln A(n,l)$ vs. l^2 calculando la pendiente y la ordenada al origen.

Para calcular el tamaño de cristalita a partir de lo anterior se sigue el siguiente procedimiento [82,83]: se grafica $A^S(n)$ vs. n y se busca la intersección de la recta que tiene la pendiente inicial de este gráfico con el eje de las abscisas, el cual corresponde al valor de N_3 . Una vez obtenido este valor, se puede obtener el tamaño de cristalita promediado en superficie (proyectada en la dirección perpendicular a los planos de difracción) con la expresión: $\langle D \rangle_a = N_3 a_3$.

Finalmente, es importante mencionar que la derivada segunda de $A^S(n)$ da la distribución de tamaños de cristalita [82,83].

A1.4 El método del ancho integral

En este caso, a diferencia del método de Warren-Averbach, se hacen suposiciones importantes sobre el perfil de la muestra $f(x) = f_S(x) * f_D(x)$, que se

aproxima por una función Voigt, es decir la convolución de una función Lorentziana y una Gaussiana. Como indicó J.I. Langford [99], esta representación es válida si:

$$\begin{array}{ccc} 2 / \pi & \leq & \Gamma / \beta \leq 2 (\ln 2 / \pi)^{1/2} \\ \text{Lorentziana} & & \text{Gaussiana} \\ \text{pura} & & \text{pura} \end{array} \quad (\text{A1.15})$$

donde Γ es el ancho a mitad de altura y β es el ancho integrado.

En la versión más sencilla de este método, desarrollada por Th. H. de Keijser et al. [95], se supone que el perfil debido al tamaño $f_s(x)$ es Lorentziano y el debido a las microdeformaciones $f_D(x)$ es Gaussiano. De este modo, es posible hacer un análisis de tamaño de cristalita y microdeformaciones con una única línea de difracción, aproximándola por una función Voigt y encontrando sus componentes Lorentziana $f_L(x)$ y Gaussiana $f_G(x)$, es decir:

$$f(x) = f_L(x) * f_G(x) \quad (\text{A1.16})$$

Entonces, si se supone:

$$f_s(x) = f_L(x) \quad (\text{A1.17a})$$

$$f_D(x) = f_G(x) \quad (\text{A1.17b})$$

aplicando las ecuaciones (A1.3) y (A1.4), resulta:

$$\langle D \rangle_v = \frac{\lambda}{\beta_L \cos \theta} \quad (\text{A1.18a})$$

$$\tilde{\epsilon} = \frac{\beta_G}{4 \tan \theta} \quad (\text{A1.18b})$$

donde β_L y β_G son los anchos integrados de las componentes Lorentziana y Gaussiana, respectivamente. Th. H. de Keijser et al. calcularon también expresiones aproximadas para β_L y β_G en función de $\phi = \Gamma/\beta$ [95]:

$$\frac{\beta_L}{\beta} = 2.0207 - 0.4803 \phi - 1.7756 \phi^2 \quad (\text{A1.19a})$$

$$\frac{\beta_G}{\beta} = 0.6420 + 1.4187 \left(\phi - \frac{2}{\pi}\right)^{1/2} - 2.2043 \phi + 1.8706 \phi^2 \quad (\text{A1.19b})$$

En este método, para la eliminación de los efectos instrumentales se sigue el siguiente procedimiento. Si en la ecuación (A1.7) se considera que las funciones $f(x)$, $g(x)$ y $h(x)$ son todas Voigt, entonces [95]:

$$h_L(x) = f_L(x) * g_L(x) \quad (\text{A1.20a})$$

$$h_G(x) = f_G(x) * g_G(x) \quad (\text{A1.20b})$$

y de aquí resulta:

$$\beta_L^f = \beta_L^h - \beta_L^g \quad (\text{A1.21a})$$

$$(\beta_G^f)^2 = (\beta_G^h)^2 - (\beta_G^g)^2 \quad (\text{A1.21b})$$

En el caso más general de componentes Lorentzianas y Gaussianas tanto para $f_S(x)$ como para $f_D(x)$, el procedimiento para determinar $\langle D \rangle_V$ y $\tilde{\epsilon}$ requiere el análisis de los perfiles de las líneas correspondientes a dos o más órdenes de una misma reflexión. Este método fue propuesto por J.I. Langford et al. [85]. En este caso, el procedimiento de deconvolución (eliminación de los efectos instrumentales) dado por las ecuaciones (A1.20) y (A1.21) sigue siendo válido. Si se supone que $f(x)$, $f_S(x)$ y $f_D(x)$ son funciones Voigt, resulta:

$$\beta_L^f \cos\theta = \beta_L^S + \beta_L^D \sin\theta \quad (\text{A1.22a})$$

$$(\beta_G^f)^2 \cos^2\theta = (\beta_G^S)^2 + (\beta_G^D)^2 \sin^2\theta \quad (\text{A1.22b})$$

y por lo tanto graficando $\beta_L^f \cos\theta$ vs. $\sin\theta$ pueden obtenerse β_L^S y β_L^D , mientras que del gráfico de $(\beta_G^f)^2 \cos^2\theta$ vs. $\sin^2\theta$ resultan $(\beta_G^S)^2$ y $(\beta_G^D)^2$. A partir de los anchos integrados de las componentes Lorentzianas y Gaussianas de $f_S(x)$ y $f_D(x)$ pueden encontrarse β^S y β^D utilizando la expresión:

$$\beta = \beta_G \exp(-k^2) / \{1 - \text{erf}(k)\} \quad (\text{A1.23})$$

siendo $k = \beta_L / \pi^{1/2} \beta_G$ y $\text{erf}(x)$ es la función error. En lugar de la ecuación (A1.23) puede utilizarse la aproximación [95]:

$$\frac{\beta_G}{\beta} = -\frac{1}{2} k \pi^{1/2} + \frac{1}{2} (\pi k^2 + 4)^{1/2} - 0.234 k \exp(-2.176k) \quad (\text{A1.24})$$

Es importante notar que los valores β^S y β^D que se obtienen de esta manera son las constantes que multiplican a $1/\cos\theta$ y a $\tan\theta$ en las ecuaciones (A1.3) y (A1.4) y no deben confundirse con los anchos integrados del modelo anterior de una única línea (en ese caso S y D se indicaron como subíndice y ahora están como superíndices para distinguirlos). Si se compara con las ecuaciones (A1.3) y (A1.4), se encuentra que para obtener $\langle D \rangle_v$ y $\tilde{e}$ a partir de β^S y β^D , simplemente deben utilizarse las siguientes igualdades:

$$\langle D \rangle_v = \lambda / \beta^S \quad (\text{A1.25a})$$

$$\tilde{e} = \beta^D / 4 \quad (\text{A1.25b})$$

Finalmente, es importante mencionar que hay diversos programas de análisis o ajuste de los perfiles de las líneas de difracción de rayos X que no tienen la posibilidad de trabajar con la función Voigt. Por ejemplo, éste es el caso de los programas de Rietveld más conocidos. En cambio, se suelen aplicar las funciones pseudo-Voigt (suma de una Lorentziana y una Gaussiana) y Pearson VII [86,100]. En ese caso, es posible hacer un ajuste con la función elegida y luego calcular los anchos de las componentes Lorentziana y Gaussiana equivalentes. Th. H. de Keijser et al. calcularon expresiones aproximadas para β_L y β_G en función de los parámetros característicos de estas funciones [83]. Para mostrar este procedimiento, se considerará ahora el caso de la función pseudo-Voigt:

$$pV(2\theta) = I_0 \{ \eta L(2\theta) + (1-\eta)G(2\theta) \} \quad (\text{A1.26})$$

donde $L(2\theta) = \{1 + (2\theta - 2\theta_0)^2/\Gamma^2\}^{-1}$ y $G(2\theta) = \exp\{-\ln 2(2\theta - 2\theta_0)^2/\Gamma^2\}$ son las funciones de Lorentz y de Gauss, respectivamente, $2\theta_0$ es la posición de la línea considerada, η es el parámetro de mezcla y Γ es el ancho a mitad de altura de la línea. El ancho integral de una función pseudo-Voigt es:

$$\beta = \Gamma \{ \pi\eta + (1-\eta) (\pi/\ln 2)^{1/2} \} \quad (\text{A1.27})$$

Para calcular los anchos β_L y β_G equivalentes se utilizan las siguientes expresiones aproximadas [96]:

$$\frac{\beta_L}{\beta} = 0.017475 + 1.50048\eta - 0.534156\eta^2 \quad (\text{A1.28 a})$$

$$\frac{\beta_G}{\beta} = 0.184446 + 0.812692(1 - 0.998497\eta)^{1/2} - 0.659603\eta + 0.44542\eta^2 \quad (\text{A1.28 b})$$

A1.5 El método de la varianza

Si se descompone el perfil total $h(x)$ como la convolución de $f(x)$ y $g(x)$ según la ecuación (A1.7), entonces la varianza de las funciones es aditiva:

$$W(h) = W(f) + W(g) \quad (\text{A1.29})$$

de modo que en este método es sencillo descontar los efectos instrumentales. De igual manera son aditivos los efectos de tamaño y deformación. Estas propiedades hacen que la varianza sea una medida muy útil para el análisis de los perfiles de las líneas de difracción, pero se encuentran dos importantes dificultades: el valor de la varianza depende del rango de integración y es muy sensible al fondo escogido.

A.J.C. Wilson demostró que la varianza total es [83]:

$$W_{20} = \frac{K \lambda \Delta(2\theta)}{2\pi^2 \tau \cos \theta} - \frac{T_a \lambda^2}{4\pi^2 \tau^2 \cos^2 \theta} + 4 \tan^2 \theta < e^2 > \quad (\text{A1.30})$$

siendo τ el “tamaño verdadero” ($\tau = V^{1/3}$, V es el volumen de la cristalita), $T_a = \tau^2 V'(0)/V(0)$ (donde $V(t)$ es el volumen común que tienen una cristalita y su “imagen” desplazada una distancia t en la dirección perpendicular a los planos de difracción considerados), $K = -V'(0)/[V(0)]^{2/3}$, $\langle e^2 \rangle$ es la varianza de la distribución de deformaciones locales de la red ($e = \Delta d/d$) y $\Delta(2\theta)$ es el rango de integración de W . En general, T_a es despreciable y K es aproximadamente la unidad, de modo que para obtener τ y $\langle e^2 \rangle$ se suele utilizar la expresión simplificada:

$$\frac{W_{2\theta} \cos \theta}{\Delta(2\theta)\lambda} = \frac{1}{2\pi^2\tau} + \frac{4 \sin \theta \tan \theta \langle e^2 \rangle}{\Delta(2\theta)\lambda} \quad (A1.31)$$

y se hace un ajuste lineal de $W_{2\theta} \cos \theta / \Delta(2\theta)\lambda$ vs. $4 \sin \theta \tan \theta / \Delta(2\theta)\lambda$ (τ se obtiene a partir de la ordenada al origen y $\langle e^2 \rangle$ es la pendiente).

Apéndice 2: El método de Rietveld y su aplicación para el estudio del tamaño de cristalita y microdeformaciones

El método de Rietveld permite representar un patrón de difracción de rayos X experimental a partir de un modelo estructural basado en las posiciones atómicas aproximadas y de un modelo no-estructural que tiene en cuenta las contribuciones individuales de los perfiles de las líneas de difracción en términos de funciones analíticas. Ambos modelos son importantes para alcanzar una óptima representación del patrón observado. La intensidad total de las reflexiones de Bragg y sus posiciones están determinadas, en una primera aproximación, por el modelo estructural, pero el perfil de las líneas (el modelo no-estructural) depende de la geometría del equipo y de la microestructura y de otras propiedades de la muestra. Por lo tanto, analizando estos perfiles es posible obtener información sobre imperfecciones estructurales de la muestra estudiada, como tamaño de cristalita, variaciones en las distancias interplanares debidas a tensiones internas o a no-estequiometría, maclas, fallas de apilamiento, dislocaciones, etc. En este capítulo se muestran brevemente los procedimientos que se siguen cuando se aplica el método de Rietveld para estudiar las imperfecciones del material. El objetivo principal de este tipo de análisis es encontrar una explicación física tentativa del ensanchamiento de las líneas. Sin embargo, la aplicación más común del método de Rietveld no es ésta sino el refinamiento del modelo estructural.

Una característica importante del método de Rietveld es que no sólo permite tener en cuenta los efectos anteriores sino también incluye parámetros instrumentales para corregir las consecuencias del descentrado de la muestra, absorción, corrimiento del cero de 2θ , etc.

Para el análisis de tamaño de cristalita y deformaciones aplicando el método Rietveld se sigue un procedimiento similar al explicado para el método del ancho integral. Se comienza por ajustar los espectros de la muestra a estudiar y de una muestra de referencia que tenga un ensanchamiento por imperfecciones despreciable, aplicando cualquier función para describir el perfil de las líneas (generalmente los mejores ajustes se logran con las funciones pseudo-Voigt o Pearson VII, como indicaron R.A. Young y D.B. Wiles [100]) y se buscan los anchos integrados de las componentes Lorentziana y Gaussiana con las ecuaciones (A1.19a) y (A1.19b) del apéndice 1, a partir de $\phi = \Gamma/\beta$ o bien con las aproximaciones de Th. H. de Keijser et al. (ecuaciones (A1.28a) y

(A1.28b) en el caso de que el ajuste se realizara con una función pseudo-Voigt) partiendo de los parámetros característicos de la función. Una vez determinados los anchos integrados β_L^h , β_G^h , β_L^s y β_G^s se obtienen β_L^f y β_G^f usando el procedimiento de deconvolución dado por las ecuaciones (A1.21a) y (A1.21b). Finalmente se pueden obtener $\langle D \rangle_v$ y $\tilde{\epsilon}$ asumiendo que β_L^f da cuenta de los efectos de tamaño y β_G^f de las deformaciones en el caso del método simplificado con una única línea, o bien calculando β_L^s , β_L^D , β_G^s y β_G^D con las expresiones (A1.22a) y (A1.22b) y aplicando luego las ecuaciones (A1.23) ó (A1.24) para obtener β^s y β^D en el caso de utilizar el método más general con varios órdenes de una reflexión.

Muchos programas de refinamiento de estructuras mediante el método de Rietveld incluyen la función pseudo-Voigt y ajustan el parámetro de mezcla η y el ancho a mitad de altura Γ a partir de parámetros que modelen sus respectivas dependencias con 2θ . Para η se usa generalmente una relación lineal:

$$\eta = N_A + N_B 2\theta \quad (A2.1a)$$

mientras que para Γ se utiliza la siguiente dependencia:

$$\Gamma^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W + Z / \cos^2\theta \quad (A2.1b)$$

De modo que en total se ajustan 6 parámetros: N_A , N_B , U , V , W y Z .

Otra posibilidad que han incorporado muchos programas es la aplicación de la función pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings modificada [86,101]. En este caso se usa una función pseudo-Voigt pero en lugar de ajustar η y Γ se ajustan directamente los anchos a mitad de altura de las componentes Lorentziana y Gaussiana Γ_L y Γ_G , a partir de los cuales se pueden calcular η y Γ con las expresiones:

$$\eta = 1.36609 q - 0.47719 q^2 + 0.1116 q^3 \quad (A2.2a)$$

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + A \Gamma_G^4 \Gamma_L + B \Gamma_G^3 \Gamma_L^2 + C \Gamma_G^2 \Gamma_L^3 + D \Gamma_G \Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{0.2} \quad (A2.2b)$$

donde $q = \Gamma_L / \Gamma$, $A=2.69269$, $B=2.42843$, $C=4.47163$ y $D=0.07842$. Los anchos Γ_L y Γ_G son ajustados a partir de las siguientes expresiones:

$$\Gamma_L = X \tan\theta + Y/\cos\theta \quad (\text{A2.3a})$$

$$\Gamma_G = (U \tan^2\theta + V \tan\theta + W + Z/\cos^2\theta)^{1/2} \quad (\text{A2.3b})$$

Como se observa, en este caso también se ajustan seis parámetros.

Es importante ahora interpretar los parámetros anteriores. Como $\beta_L = (\pi/2) \Gamma_L$ y $\beta_G = 1/2 (\pi/\ln 2)^{1/2} \Gamma_G$, comparando con las ecuaciones (A1.22a) y (A1.22b), resulta:

$$\beta_L^S = (\pi/2)Y \quad (\text{A2.4a})$$

$$\beta_L^D = (\pi/2)X \quad (\text{A2.4b})$$

$$\beta_G^S = 1/2 (\pi/\ln 2)^{1/2} Z^{1/2} \quad (\text{A2.4c})$$

$$\beta_G^D = 1/2 (\pi/\ln 2)^{1/2} U^{1/2} \quad (\text{A2.4d})$$

aunque deben considerarse las correcciones instrumentales. Si el perfil instrumental puede representarse con la misma función, las ecuaciones (A1.21a) y (A1.21b) implican que para la corrección instrumental sólo deben restarse los coeficientes ajustados. Por ejemplo, en el caso de difracción de neutrones el perfil instrumental es aproximadamente Gaussiano y puede aproximarse sólo con los parámetros U, V y W de la ecuación (A2.3b), de modo que para determinar β_G^D debe utilizarse $(U - U_{\text{ins}})$. Es importante notar que estos parámetros no dependen de la reflexión considerada hkl, de modo que las expresiones anteriores valen si los efectos de tamaño y deformación son isotrópicos. Varios programas, sin embargo, permiten utilizar modelos para corregirlos en el caso de que exista alguna anisotropía [102].

Por último, es importante evaluar la “bondad” de un ajuste o poder comparar ajustes logrados con distintos modelos y para ello se han definido distintos factores. Los más utilizados son el “factor-R de acuerdo pesado” R_{wp} , el “factor-R de acuerdo” R_p , el “factor-R esperado” R_e y la “bondad del ajuste” χ^2 , que se definen a continuación:

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum w_i (y_i(\text{obs}))^2} \right\}^{1/2} \quad (\text{A2.5a})$$

$$R_p = \frac{\sum |y_i (obs) - y_i (calc)|}{\sum y_i (obs)} \quad (A2.5b)$$

$$R_e = \left\{ \frac{N - P}{\sum w_i y_i (obs)} \right\}^{1/2} \quad (A2.5c)$$

$$\chi^2 = [R_{wp} / R_e]^2 \quad (A2.5d)$$

donde y_i es la intensidad observada en el paso i -ésimo del barrido, w_i es un peso estadístico que se da a la contribución i -ésima, N es el número de pasos del barrido y P es el número de parámetros utilizados en el ajuste. De los factores anteriores, el de mayor valor estadístico es R_{wp} , ya que en el numerador contiene el residuo que se trata de minimizar. El factor χ^2 también es muy utilizado.

Referencias

- 1.H. Gleiter, "Nanocrystalline Materials", *Progress in Material Science* **33**, 1-315 (1990).
- 2.H. Gleiter, "Materials with ultrafine microstructures: retrospectives and perspectives", *Nanostruct. Mater.* **1**, 1-19 (1992).
- 3.J. Novotny (ed.), "*Science of Ceramic Interfaces II*", Elsevier Science, Amsterdam (1994).
- 4.R.C. Garvie, R.H.J. Hannink, y R.T. Pascoe, "Ceramic Steel?", *Nature* **258**, 703-704 (1975).
- 5.W.E. Lee y W.M. Rainforth, "*Ceramic Microstructures, Property Control by Processing*", Chapman & Hall, Londres (1994).
- 6.M. Yoshimura, "Phase Stability of Zirconia", *Ceram. Bull.* **67**, 1950-1955 (1988).
- 7.F.F. Lange, "Transformation toughening, Part 3: Experimental observations in the ZrO_2 - Y_2O_3 system", *J. Mater. Sci.* **17**, 240-246 (1982).
- 8.D.G. Lamas, R.E. Juárez, A. Caneiro y N.E. Walsøe de Reca, "Preparation of novel calcia-stabilized TZP ceramics", *Nanostruct. Mater.* **10**, 1199-1207 (1998).
- 9.R.E. Juárez, D.G. Lamas, G.E. Lascalea y N.E. Walsøe de Reca, "Síntesis y caracterización de electrolitos sólidos de $ZrO_2Y_2O_3$ ", *Anales AFA* **6**, 307-310 (1994).
- 10.D.G. Lamas, G.E. Lascalea y N.E. Walsøe de Reca, "Synthesis and characterization of nanocrystalline powders for partially stabilized zirconia ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 1217-1221 (1998).
- 11.R.E. Juárez, D.G. Lamas, G.E. Lascalea y N.E. Walsøe de Reca, "Synthesis of nanocrystalline zirconia powders for TZP ceramics by a nitrate-citrate combustion route", aceptado para su publicación en *Journal of the European Ceramic Society* (1999).
- 12.S. Roy, A. Das Sharma, S.N. Roy y H.S. Maiti, "Synthesis of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ powder by autoignition of citrate-nitrate gel", *J. Mater. Res.* **8**, 2761-2766 (1993).
- 13.M.D. Shaji Kumar, T.M. Srinivasan, P. Ramasamy y C. Subramaniam, "Synthesis of lanthanum aluminate by a citrate-combustion route", *Mater. Lett.* **25**, 171-174 (1995).

- 14.J. Schäfer, W. Sigmund, S. Roy y F. Aldinger, "Low temperature synthesis of ultrafine $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ powder by sol-gel combustion", *J. Mater. Res.* **12**, 2518-2521 (1997).
- 15.S. Roy, W. Sigmund y F. Aldinger, "Nanostructured yttria powders via gel combustion", *J. Mater. Res.* **14**, 1524-1531 (1999).
- 16.M. Yashima, K. Ohtake, H. Arashi, M. Kakihana y M. Yoshimura, "Determination of the cubic-tetragonal phase boundary in $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ solid solutions by Raman spectroscopy", *J. Appl. Phys.* **74**, 7603-7605 (1993).
- 17.M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, Y. Yamaguchi, H. Arashi y M. Yoshimura, "Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal-cubic phase boundary in $\text{ZrO}_2\text{-Y}\text{O}_{1.5}$ solid solutions", *Acta Cryst.* **B50**, 663-672 (1994).
- 18.M. Yashima, M. Kakihana y M. Yoshimura, "Metaestable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application", *Solid State Ionics* **86-88**, 1131-1149 (1996).
- 19.M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana, H. Arashi y M. Yoshimura, "Determination of tetragonal-cubic phase boundary in $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($\text{R} = \text{Nd, Sm, Y, Er and Yb}$) by Raman scattering", *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 17-24 (1996).
- 20.M. Yashima, M. Kakihana, K. Ishii, Y. Ikuma y M. Yoshimura, "Synthesis of metastable tetragonal (t') zirconia-calcia solid solution by pyrolysis of organic precursors and coprecipitation route", *J. Mater. Res.* **11**, 1410-1420 (1996).
- 21.M. Yashima, S. Sasaki, Y. Yamaguchi, M. Kakihana, M. Yoshimura y T. Mori, "Internal distortion in $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ solid solutions: Neutron and high-resolution synchrotron X-ray diffraction study", *Appl. Phys. Lett.* **72**, 182-184 (1998).
- 22.D.G. Lamas y N.E. Walsøe de Reca, "Oxygen ion displacement in compositionally homogeneous, nanocrystalline ZrO_2 - 12 mol% Y_2O_3 powders", aceptado para su publicación en Material Letters (1999).
- 23.D.G. Lamas y N.E. Walsøe de Reca, "X-ray diffraction study of nanocrystalline ZrO_2 - Y_2O_3 powders", presentado en el "XVIIIth International Union of Crystallography Congress and General Assembly", Glasgow, 4 a 13 de Agosto de 1999. El resumen de este trabajo será publicado en Acta crystallographica A.
- 24.D.G. Lamas y N.E. Walsøe de Reca, "X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders", enviado a Journal of Materials Science (1999).

- 25.J.D. Lin y J.Q. Duh, "The use of X-ray line profile analysis in the tetragonal to monoclinic phase transformation of ball milled, as-sintered and thermally age zirconia powders", *J. Mater. Sci.*, **32**, 4901-4908 (1997).
- 26.J.D. Lin y J.Q. Duh, "The use of X-ray line profile analysis to investigate crystallite size and microstrain for zirconia powders", *J. Mater. Sci.* **32**, 5779-5790 (1997).
- 27.J.D. Lin y J.Q. Duh, "Crystallite size and microstrain of thermally aged low-ceria- and low-yttria-doped zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.***81**, 853-860 (1998).
- 28.W. Weppner, "Tetragonal zirconia polycrystals - A high performance solid oxygen ion conductor", *Solid State Ionics* **52**, 25-21 (1992).
- 29.F.F. Lange, "Transformation toughening, Part 4: Fabrication, fracture toughness and strength of Al_2O_3 - ZrO_2 composites", *J. Mater. Sci.* **17**, 247-254 (1982).
- 30.N. Claussen, "Fracture toughness of Al_2O_3 with an unstabilized ZrO_2 dispersed phase", *J. Am. Ceram. Soc.* **59**, 49-51 (1976).
- 31.D.J. Green, "Critical microstructures for microcracking in Al_2O_3 - ZrO_2 composites", *J. Am. Ceram. Soc.* **65**, 610-614 (1982).
- 32.R. Gopi Chandran, K.C. Patil y G.T. Chandrappa, "Combustion synthesis and properties of mullite-zirconia composites", *J. Mater. Sci.* **31**, 5773-5779 (1996).
- 33.W. Göpel y K. D. Schierbaum, " SnO_2 sensors: current status and future prospects", *Sensors and Actuators* **B 26-27**, 1-12 (1995).
- 34.A. Diéguez, A. Romano-Rodriguez, J. R. Morante, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich y W. Göpel, "Morphological analysis of nanocrystalline SnO_2 for gas sensor applications", *Sensors and Actuators* **B31**, 1-8 (1996).
- 35.L.B. Fraigi, D.G. Lamas y N.E. Walsøe de Reca, "Novel method to prepare nanocrystalline SnO_2 powders by a gel-combustion process", *Nanostruct. Mater.* **11**, 311-318 (1999).
- 36.D.G. Lamas, L.B. Fraigi, y N.E. Walsøe de Reca, "[Solid electrolyte oxide/semiconductor oxide/gas] interface: An innovative method to sense gases", enviado a *Sensors and Actuators* **B** (1999).
- 37.N. Moira, T. Raisen, G. Lu y N. Yamazoe, "Zirconia-based potentiometric sensor using a pair of oxide electrodes for selective detection of carbon monoxide", *J. Electrochem. Soc.* **144**, L198-L200 (1997).
- 38.N. Moira, T. Raisen, G. Lu y N. Yamazoe, "Highly selective CO sensor using stabilized Zirconia and a couple of oxide electrodes", *Sensors and Actuators*, **B 47**, 84-91 (1998).

39. N. Yamazoe y N. Moira, "Gas sensors using solid electrolytes", *MRS Bulletin* **24**, 37-43 (1999).
40. A.H. Heuer, V. Lanteri, S.C. Farmer, R. Chaim, R.R. Lee, B.W. Kibble y R.M. Dickerson, "On the orthorhombic phase in ZrO_2 -based alloys", *J. Mater. Sci.* **24**, 124-132 (1989).
41. S.P.S. Badwal, "Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity", *Solid State Ionics* **52**, 23-32 (1992).
42. M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana y M. Yoshimura, "Zirconia - 13 mol% calcia solid solution synthesis by the polymerized complex and coprecipitation routes", *J. Mater. Sci. Lett.* **13**, 1564-1566 (1994).
43. J.S. Lee, J.I. Park, y T.W. Choi, "Synthesis and characterization of CaO-stabilized ZrO_2 fine powders for oxygen ionic conductors", *J. Mater. Sci.* **31**, 2833-2838 (1996).
44. M. Chatterjee, A. Chatterjee y D. Ganguli, "Preparation of ZrO_2 -CaO and ZrO_2 -MgO Fibres by Alkoxide Sol-Gel Processing", *Ceramics International* **18**, 43-49 (1992).
45. P.C. Rivas, M.C. Caracoche, J.A. Martínez, A.M. Rodríguez, R. Caruso, N. Pellegrini y O. de Sanctis, "Phase structured and thermal evolution in coating films and powders obtained by sol-gel process: Part I. ZrO_2 - 11.3 mole % Y_2O_3 ", *J. Mater. Res.* **12**, 493-500 (1997).
46. R. Caruso, E. Benavidez, O. de Sanctis, M.C. Caracoche, P.C. Rivas, M. Cervera, A. Caneiro y A. Serquis, "Phase structured and thermal evolution in coating films and powders obtained by sol-gel process: Part II. ZrO_2 - 2.5 mole % Y_2O_3 ", *J. Mater. Res.* **12**, 2594-2601 (1997).
47. R. Muccillo, N.H. Saito, E.N.S. Muccillo, "Properties of zirconia-magnesia solid electrolytes prepared by the citrate method", *Mater. Letters* **25**, 165-169 (1995).
48. M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana y M. Yoshimura, "Synthesis of Metastable Tetragonal (t') Zirconia - Ceria Solid Solutions by the Polymerized Complex Method", *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 2773-2776 (1996).
49. O. Yokota, M. Yashima, M. Kakihana, A. Shimofuku y M. Yoshimura, "Synthesis of Metastable Tetragonal (t') ZrO_2 -12 mol% $YO_{1.5}$ by the Organic Polymerized Complex Method", *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 1333-1335 (1999).
50. E. Zhou, S. Bhaduri y S.B. Bhaduri, "Development of phases in combustion synthesized nanocrystalline- ZrO_2 ", *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **18**, 653-660 (1997).

- 51.S. Badhuri y S.B. Bhaduri, "Enhanced low temperature toughness of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ nano/nano composites", *NanoStruct. Mater.* **8**, 755-763 (1997).
- 52.N. Arul Dhas y K.C. Patil, "Properties of magnesia-stabilized zirconia powders prepared by a combustion route", *J. Mater. Sci. Lett.* **12**, 1844-1847 (1993).
- 53.A.K. Shulka, V. Sharma, N. Arul Dhas y K.C. Patil, "Oxide-ion conductivity of calcia- and yttria-stabilized zirconias prepared by a rapid-combustion route", *Mater. Sci. Eng.* **B40**, 153-157 (1996).
- 54.K.R. Venkatachari, D. Huang, S.P. Ostrander, W.A. Shulze y G.C. Stangle, "Preparation of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia", *J. Mater. Res.* **10**, 756-761 (1995).
- 55.L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.F. Bates, L.E. Thomas and G.J. Exarhos, "Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders", *Mater. Lett.* **10**, 6-12 (1990).
- 56.L.R. Pederson, G.D. Maupin, W.J. Weber, D.J. McReady and R.W. Stephens, "Combustion synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ glycine/metal nitrate method", *Mater. Lett.* **10**, 437-443 (1991).
- 57.S.T. Aruna y K.C. Patil, "Combustion synthesis and properties of nanostructured ceria-zirconia solid solutions", *NanoStruct. Mater.* **10**, 955-964 (1998).
- 58.J.D. McCullough y K.N. Trueblood, "The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2)", *Acta Cryst.* **12**, 507-511 (1959).
- 59.D.K. Smith y H.W. Newkirk, "The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2) and its relation to the polymorphism of ZrO_2 ", *Acta Cryst.* **18**, 983-991 (1963).
- 60.G. Teufer, "The crystal structure of tetragonal ZrO_2 ", *Acta Cryst.* **15**, 1187 (1962).
- 61.D.K. Smith y C.F. Cline, "Verification of the existence of cubic zirconia at high temperature", *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 249 (1962).
- 62.H.G. Scott, "Phase relationships in the zirconia-yttria system", *J. Mater. Sci.* **10**, 1527-1535 (1975).
- 63.C.F. Grain, "Phase relations in the $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ system", *J. Am. Ceram. Soc.* **50**, 288 (1967).
- 64.V.S. Stubican y S.P. Ray, "Phase equilibria and ordering in the system $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* **60**, 534-7 (1977).
- 65.P. Durán, M. González, C. Moure, J.R. Jurado y C. Pascual, "A new tentative phase equilibrium phase diagram for the $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ system in air", *J. Mater. Sci.* **25**, 5001-5006 (1990).

66. J.E. Bauerle, "Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method", *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 2657-2670 (1969).
67. J. Ross Macdonald, "Impedance Spectroscopy", John Wiley & Sons, Nueva York (1987).
68. H. Rickert, "*Solid state chemistry*", Springer-Verlag, Berlin (1982).
69. N. Bonanos, R.K. Stolorowski, B.C.H. Steele y E.P. Butler, "High ionic conductivity in polycrystalline tetragonal $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ", *J. Mater. Sci. Lett.* **3**, 245-248 (1984).
70. E.P. Butler y N. Bonanos, "Characterization of ZrO_2 engineering ceramics by A.C. impedance spectroscopy", *J. Mater. Sci. Eng.* **71**, 49-56 (1985).
71. E. Schouler, "Etude de cellules a oxyde electrolyte solide para a methode des impédances complexes - Applications à la mesure precise de la conductivité et a l'etude de la réaction d'électrode à oxygène", Tesis doctoral, Institut National Polytechnique de Grenoble (1979).
72. C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert y J.L. Souquet, "*Electrochimie des Solides*", Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble (1994).
73. T. Masaki, "Mechanical properties of toughened $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, 638-640 (1986).
74. A. Chiorino, G. Ghiotti, F. Prinetto, M.C. Carotta, D. Gnani y G. Martinelli, "Preparation and characterization of SnO_2 and $\text{MoO}_x\text{-SnO}_2$ nano-sized powders for thick film gas sensors", *Proceedings of XII Eurosensors*, 657-660 (1998).
75. C. Wang, Y. Hu, Y. Qian y G. Zhao, "A novel method to prepare Nanocrystalline SnO_2 ", *Nanostruct. Mater.* **7**, 421-427 (1996).
76. N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa y T. Seiyama, "Interactions of tin oxide surface with O_2 , H_2O and H_2 ", *Surf. Sci.* **86**, 335-344 (1979).
77. Y. Shimizu y M. Egashira, "Basic aspects and challenges of semiconductor gas sensors", *MRS Bulletin* **24**, 18-24 (1999).
78. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura y N. Yamazoe, "Grain size effects on gas-sensitivity of porous SnO_2 -based elements", *Sensors and Actuators*, **B 3**, 147-155 (1991).
79. G. Lu, N. Miura y N. Yamazoe, "Mixed potential hydrogen sensor combining oxide ion conductor with oxide electrode", *J. Electrochem. Soc.* **144**, L154-L155 (1996).
80. H. Toraya, M. Yoshimura y S. Somiya, "Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO_2 system by X-ray diffraction", *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, C119-C121 (1984).

- 81.S. Krumm, programa Winfit, version 1.2.1 (1997).
- 82.H. Klug y L. Alexander, "*X-ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials*", John Wiley and Sons, Nueva York, 1974.
- 83.B.E. Warren, "*X-ray Diffraction*", Dover Publications, Inc., Nueva York, 1990.
- 84.J.I. Langford y A.J.C. Wilson, "Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of the crystallite size", *J. Appl. Cryst.* **11**, 102-113 (1978).
- 85.J.I. Langford,R. Delhez, Th.H. de Keijser y E.J. Mittemeijer, "Profile analysis for microcrystalline properties by the Fourier and others mehods", *Aust. J. Phys.* **41**, 173-187 (1988).
- 86.Young, R.A. (editor), *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography, Oxford University Press, Nueva York, 1993.
- 87.J. Rodríguez-Carvajal, programa FullProf.98, versión 0.2 (1998).
- 88.L. Fraigi, Tesis doctoral en desarrollo (Directora: Dra. N.E. Walsøe de Reca), a ser presentada en la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires.
- 89.F. Sánchez-bajo, I. Cachidiña, J. de Dios Solier, F. Guiberteau y F.L. Cumbrera, "Differentiation between pseudocubic and cubic phases in Y-ZrO₂ using Rietveld analysis", *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 232-236 (1997).
- 90.R.Summitt, "Infrared absorption in single-crystal stannic oxide: Optical lattice-vibration modes", *J. Appl. Phys.* **39**, 3762-3767 (1968).
- 91.M. Ocaña and C. J. Serna, *Spectrochim. Acta* **47A**, 765 (1991).
- 92."The World Race in A.C.", *Interceram* **46**, 42 (1997).
- 93.Sánchez-Bajo, F. y Cumbrera, F.L., The use of the pseudo-Voigt function in the variance method of the X-ray line-broadening analysis. *J. Appl. Cryst.*, 1997, **30**, 427-430; *ibid*, 1997, **30**, 550 (erratum).
- 94.Morosin, B., Graham, R.A., Zhang, Y., Stewart, J.M. y Hubbard, C.R., X-ray line broadening study on shock-modified zirconia, *Aust. J. Phys.*, 1988, **41**, 251-259.
95. Th.H. de Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittemeijer y A.B.P. Vogels, "Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening", *J. Appl. Cryst.* **15**, 308-314 (1982).
- 96.G.Williams y G.S.V. Coles, "The gas-sensing potential of nanocrystalline tin dioxide produced by a laser ablation technique", *MRS Bulletin* **24**, 25-29 (1999).
- 97.Th.H. de Keijser, E.J. Mittemeijer y H.C.F. Rozendaal, "The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement

- method for the determination of crystal structures”, *J. Appl. Cryst.* **16**, 309-316 (1983).
- 98.G.K. Williamson y W.H. Hall, “X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram”, *Acta Metall.* **1**, 22-33 (1953).
- 99.J.I. Langford, “A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function”, *J. Appl. Cryst.* **11**, 10-14 (1978).
- 100.R.A. Young y D.B. Wiles, “Profile shape functions in Rietveld refinements”, *J. Appl. Cryst.* **15**, 430-438 (1982).
- 101.P. Thompson, D.E. Cox y J.B. Hastings, “Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 ”, *J. Appl. Cryst.* **20**, 79-83 (1987).
- 102.J. Rodríguez-Carvajal, M.T. Fernández-Díaz y J.L. Martínez, “Neutron diffraction study on structural and magnetic properties of La_2NiO_4 ”, *Condens. Mater* **3**, 3215-3234 (1991).

Trabajos publicados

1. D.G. Lamas, G.E. Lascalea y N.E. Walsøe de Reca, "Synthesis and characterization of nanocrystalline powders for partially stabilized zirconia ceramics", *Journal of the European Ceramic Society* **18**, 1217-1221 (1998).
2. D.G. Lamas, R.E. Juárez, A. Caneiro y N.E. Walsøe de Reca, "Preparation of novel calcia-stabilized TZP ceramics", *NanoStructured Materials* **10**, 1199-1207 (1998).
3. L.B. Fraigi, D.G. Lamas y N.E. Walsøe de Reca, "Novel method to prepare nanocrystalline SnO₂ powders by a gel-combustion process", *NanoStructured Materials* **11**, 311-318 (1999).
4. R.E. Juárez, D.G. Lamas, G.E. Lascalea y N.E. Walsøe de Reca, "Synthesis of nanocrystalline zirconia powders for TZP ceramics by a nitrate-citrate combustion route", aceptado para su publicación en *Journal of the European Ceramic Society* (1999).
5. D.G. Lamas y N.E. Walsøe de Reca, "Oxygen ion displacement in compositionally homogeneous, nanocrystalline ZrO₂ - 12 mol% Y₂O₃ powders", aceptado para su publicación en *Material Letters* (1999).
6. D.G. Lamas, L.B. Fraigi, y N.E. Walsøe de Reca, "[Solid electrolyte oxide/semiconductor oxide/gas] interface: An innovative method to sense gases", enviado a *Sensors and Actuators B* (1999).
7. D.G. Lamas y N.E. Walsøe de Reca, "X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders", enviado a *Journal of Materials Science* (1999).

Agradecimientos

Un trabajo que requiere un esfuerzo sostenido durante años, como es una tesis de doctorado, no puede llevarse a cabo sin ayuda. Necesitamos, indudablemente, la comprensión y el apoyo de quienes nos rodean. Por ello, quiero agradecer profundamente a mi novia, Gabriela, a mi familia, a mis amigos y a mis compañeros de trabajo por todo lo que hicieron por mí y por la infinita paciencia que me tuvieron. Sin ellos, no habría podido concluir este trabajo.

En cuanto al desarrollo de la tesis, quiero agradecer a cada una de las personas que colaboraron:

A la Dra. Noemí E. Walsøe de Reca, por haberme introducido en el campo de los sensores de gases y de los materiales nanoestructurados. Quiero agradecerle también el haberme propuesto este tema de tesis y su apoyo durante todo el desarrollo del trabajo.

Al Lic. Ricardo Juárez, por haber traído al grupo los métodos de síntesis de polvos nanocrystalinos, por las muchas combustiones compartidas y por la constante discusión de distintos aspectos del trabajo.

A la Ing. Liliana Fraigi, por la preparación de las películas gruesas de dióxido de estaño, por el trabajo compartido y por su apoyo permanente.

Al Lic. Gustavo Lascalea, por las combustiones compartidas, por las mediciones de microdureza, por las discusiones sobre los métodos de síntesis y por su ayuda en numerosas oportunidades.

A las Lic. Gabriela Alejandro y Rosana Gastien, por las largas horas compartidas en el ESEM.

Al Téc. Alejandro Bucari, por la puesta a punto de los hornos utilizados y por haber solucionado muchos otros problemas técnicos.

A la Lic. Rosana Gastien, por su paciente y minuciosa lectura de la tesis, por sus críticas constructivas y por su apoyo incondicional en todo momento.

Al Laboratorio de Sensores del CITEI-INTI, especialmente a la Ing. Liliana Fraigi y a la Srta. Laura Malato, por haberme permitido utilizar su banco computarizado para mezcla de gases y por su ayuda con las mediciones.

Al Lic. Nicolás Di Lalla, por la preparación de las películas delgadas de dióxido de estaño por flash-pyrolysis.

Al Dr. Alberto Caneiro, por su colaboración en la obtención de cerámicos de Ca-TZP por fast-firing, por la lectura crítica de distintos trabajos y por interesantes discusiones.

A la Dra. Mónica Guraya y al Lic. Sergio González, por las mediciones de área específica.

Al Dr. Carlos Moina, por las mediciones de FTIR y la interpretación de los resultados.

A todos mis compañeros de CITEFA, por su colaboración de una u otra manera.

A mis nuevos compañeros del CAB, por su paciencia y ayuda durante este año.

A las autoridades de CITEFA, por haberme permitido desarrollar este trabajo y por haberme dado la oportunidad de exponerlo en distintos congresos nacionales e internacionales.

Nuevamente, muchas gracias a todos.