UNIVERSIDAD MICHOACANA

DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES

METALURGICAS

MECANOSÍNTESIS DE CERIA DOPADA CON TIERRAS RARAS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRIA EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS

MATERIALES

PRESENTA:

L.F.M. MANUEL VAZQUEZ NAMBO

ASESOR:

DRA. ENA ATHENEA AGUILAR REYES

MORELIA, MICHOACAN, ABRIL DEL 2008

Con todo mi amor a mi hija

Paulina y a esa persona

tan especial.

Mi agradecimiento a la Dra. Ena Athenea por su gran ayuda en la realización de este trabajo y por la paciencia que tuvo durante mi estancia en el instituto. Al Dr. Carlos León, al Dr. Lemus, al Dr. Amadeus, a la Dra. Sandra Bribiesca y a todos los profesores del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas por aportar una parte de su conocimiento a mi vida profesional.

CONTENIDO

	Pág.
DEDICATORIA……	i
AGRADECIMIENTOS……	ii
CONTENIDO……	iii
LISTA DE FIGURAS……	vi
LISTA DE TABLAS……	X
OBJETIVOS……	Xi
RESUMEN……	Xii
CAPÍTULO I	
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II	
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	
2.1. INTRODUCCIÓN AL ALEADO MECÁNICO……	5
2.1.1. Materiales Avanzados……	6
2.1.2. Estabilidad Termodinámica……	6
2.1.3. Bases del Procesamiento en No-Equilibrio……	10
2.1.4. Algunos Métodos de Procesamiento de No-Equilibrio……	12
2.1.5. Aleado Mecánico……	15
2.2. DIAGRAMAS DE FASE ……	21
2.2.1. Fases Cerámicas y Equilibrio de Fases……	22
2.2.2. Diagramas de Fases y Procesos Cerámicos……	23
2.3. SOLUCIONES SÓLIDAS……	24
2.3.1. Mecanismos Complejos de Soluciones Sólidas……	26
2.3.2. Ley de Vegard……	29
2.4. CONDUCTORES IÓNICOS DE OXÍGENO……	31

2.4.1. Óxidos con Estructura Tipo Fluorita…… 32
2.4.2. Aplicaciones de la Ceria Dopada…… 37
2.5. CONDUCTIVIDAD IÓNICA…….. 39
2.5.1. Aumento de la Conductividad a Través de la Composición…… 44
2.5.2. Aumento de la Conductividad a Través de la Microestructura……. 47
2.5.3. Aumento de la Conductividad a Través del Procesamiento…….. 50

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAS PRIMAS…….. 52
3.2. MOLINO DE BOLAS CONVENCIONAL…….. 53
3.3. ALEADO MECÁNICO……. 54
3.3.1. Análisis…… 55
3.4. PRENSADO DE LOS POLVOS…….. 57
3.5. SINTERIZACIÓN DE LAS PASTILLAS…….. 58
3.6. MÉTODOS DE CARACTERIZACION DE LOS POLVOS Y PASTILLAS…….. 59
3.9.1. Difracción de Rayos X…….. 60
3.9.2. Microscopía Electrónica de Barrido…… 62
3.9.3. Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico…… 63
3.9.5. Microscopía Electrónica de Transmisión…….. 65

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACION DE LAS MATERIAS PRIMAS……. 67
4.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)…… 67
4.1.2. Análisis de Distribución y Tamaño de Partícula…… 69
4.2. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO……. 71
4.3. ANÁLISIS POR DILATOMETRÍA…… 73
4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X y LEY DE VEGARD DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS……. 74

4.4.1. Mediciones Precisas del Parámetro de Red…… 81
4.5. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN…… 86
4.5.1. Análisis de Imágenes…….. 87

CONCLUSIONES…….. 92

RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO……….. 93

REFERENCIAS…….. 94

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO II **Pág.**

Figura 2.1. Variación de la energía libre de las fases sólido y líquido como una función de la temperatura. Notar que las energías libres de las dos fases competitivas son iguales en el punto de fusión. Bajo condiciones de equilibrio, la fase del sólido es más estable que la fase del líquido debajo de la temperatura de fusión, T_m, y la fase del líquido es más estable arriba de T_m..... 8

Figura 2.2. (a) Un diagrama de fases eutéctico típico mostrando solubilidad sólida limitada de B en A (fase α) y de A en B (fase β). (b) Variación de la energía libre de las fases α y β como una función de la composición. A composiciones debajo de C_α la fase α existe homogéneamente y arriba de C_β la fase β existe homogéneamente. Entre estas dos composiciones, una mezcla de las fases α y β es la constitución más estable..... 9

Figura 2.3. El concepto básico de "energizar y templar" para sintetizar materiales en no-equilibrio..... 11

Figura 2.4. Etapas del procesamiento de materiales típico en la fabricación de cerámicos..... 24

Figura 2.5. Esquema de una solución sólida sustitucional, los átomos de B (soluto) sustituyen a los átomos de A (solvente)..... 25

Figura 2.6. Esquema de una solución sólida intersticial, los átomos de B (soluto) ocupan los sitios huecos entre los átomos de A (solvente)..... 26

Figura 2.7. Mecanismos de compensación de carga, ya sea iónica (A) o electrónica (B), al dopar una estructura matriz con dopantes aliovalentes..... 28

Figura 2.8. Curvas de composición observadas en tres sistemas binarios. (a) Solubilidad sólida completa; (b) Solubilidad sólida parcial, *A* tiene una mayor valencia que *B*; (c) Presencia de una fase intermedia, mayor interacción electroquímica entre *A* y *B*..... 30

Figura 2.9. Conductividad iónica de algunos de los más prometedores óxidos conductores iónicos en función del inverso de la temperatura……. 32

Figura 2.10. Estructura del óxido tipo fluorita (AO_2). Las esferas rojas representan a los sitios del catión tetravalente A y las esferas azules los sitios del oxígeno……. 33

Figura 2.11. Formación de vacancias en la red cristalina del óxido de cerio por sustitución del ión Ce^{4+} por un ión trivalente……. 34

Figura 2.12. Conductividad isotérmica de algunas soluciones sólidas de ceria a temperaturas próximas a 200°C……. 35

Figura 2.13. Sistema CeO_2-Y_2O_3 de 900°-1700°C. V. Longo and L. Podda, J. Mater. Sci., 16 [3] 839-841 (1981)…… 36

Figura 2.14. Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de reacción en energía eléctrica la diferencia con las baterías convencionales es que estas acumulan la energía y dependen de la cantidad de reactivos químicos almacenados en ellas……. 38

Figura 2.15. Mecanismo de conducción iónica (O^{2-}) a través de las vacantes de oxígeno. (a) Conductor iónico en reposo. (b) Movimiento de los iones de oxígeno con un campo eléctrico externo…….. 40

Figura 2.16. Representación esquemática de una barrera de potencial, la cual tiene que vencer un ion (•) para intercambiar su sitio con una vacancia (□). (a) Sin un campo eléctrico externo; (b) Con un campo eléctrico externo. d = distancia entre dos sitios de red adyacentes y equivalentes; Q = energía de activación……. 41

Figura 2.17. Representación esquemática de la Ec. 2.3 (Gráfica de Arrhenius)……. 43

Figura 2.18. Las principales fuentes de portadores iónicos en óxidos y sus respectivas movilidades compiladas de la literatura……. 44

Figura 2.19. La correlación de la composición, microestructura, procesamiento, y conductividad eléctrica en materiales policristalinos bajo temperatura y atmósfera circundante dados…….. 44

Figura 2.20. Ilustración de una gráfica de impedancia típica para una muestra policristalina con circuito equivalente……. 48

CAPITULO III

Fig. 3.1. Diagrama de flujo del proceso experimental…….. 51

Figura 3.2. Representación esquemática del contenedor polimérico para la mezcla inicial de los polvos con los diferentes porcentajes…… 54

Figura 3.3. Funcionamiento del molino de bolas planetario…… 55

Figura 3.4. Molino de bolas planetario RETSCH PM400 y contenedor de zirconia estabilizada con itria recubierto con acero inoxidable y en su interior bolas de zirconia estbilizada con itria…… 56

Figura 3.5. Prensado de los polvos: (a) Dado de acero templado y (b) Prensa hidráulica marca GIMSA…… 58

Figura 3.6. Gráfica de sinterización de las pastillas de los óxidos cerámicos…….. 59

Figura 3.7. Difractómetro de rayos *X* utilizado para la caracterización de los polvos… 60

Figura 3.8 De acuerdo a la desviación 2θ, el corrimiento de la fase causa interferencias constructiva (izquierda) o destructiva (derecha)…… 61

Figura 3.9. Microscopio electrónico de barrido utilizado para la caracterización de la morfología y tamaño de partícula…….. 63

CAPITULO IV

Figura 4.1. Morfología y distribución de tamaño de partícula del (a) CeO_2, (b) Gd_2O_3 y (c) Nd_2O_3…… 68

Figura 4.2. Rango promedio de tamaño de partícula (micras). (a) Frecuencia relativa y (b) Frecuencia acumulativa…… 70

Figura 4.3. Gráfica de termogravimetría, termogravimetría diferencial y análisis térmico diferencial para el compuesto $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$…….. 72

Figura 4.4. Gráfica de termogravimetria, termogravimetría diferencial y análisis térmico diferencial para el compuesto $Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{1.95}$…….. 72

Figura 4.5. Gráficas de dilatometría de los compuestos: (a) $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ y (b) $Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{1.95}$…… 73
Figura 4.6. Perfiles de difracción de rayos X para los polvos de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ obtenidos por mecanosíntesis y tratados térmicamente a 1350°C por 4 h…….. 76
Figura 4.7. Perfiles de difracción de rayos X para los polvos de $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ obtenidos por mecanosíntesis y tratados térmicamente a 1350°C por 4 h…….. 78
Figura 4.8. Variación de la constante de red cúbica como una función del contenido de Gd^{3+}, x…… 80
Figura 4.9. Variación de la constante de red cúbica como una función del contenido de Nd^{3+}, x…….. 81
Figura 4.10. La variación del $\text{sen}\,\theta$ con θ. El error en $\text{sen}\,\theta$ causado por un error en θ disminuye a medida que θ incrementa ($\Delta\theta$ exagerado)…… 83
Figura 4.11. Imágenes de (a) campo claro y (b) campo oscuro de los polvos procesados a 20 h de molienda para el compuesto $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$…… 87
Figura 4.12. Imágenes de campo claro de los polvos de $Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{1.95}$ procesados a 20 h de molienda…… 87
Figura 4.13. Imagen de alta resolución y FFT de los planos seleccionados para los polvos de procesados durante 20 horas: (a) $Ce_{0.9}Gd_{0.10}O_{1.95}$ y (b) $Ce_{0.9}Nd_{0.10}O_{1.95}$…….. 90
Figura 4.14. Patrones de difracción de los polvos procesados durante 20 horas: (a) $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ y (b) $Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{1.95}$…… 91

LISTA DE TABLAS

CAPITULO II **Pág.**

Tabla 2.1. Desviaciones del equilibrio alcanzadas en diferentes técnicas de procesamiento de no-equilibrio…… 12

CAPITULO III

Tabla 3.1. Polvos químicos precursores…… 53

Tabla 3.2. Parámetros de molienda de alta energía…… 57

OBJETIVO GENERAL

El desarrollo del presente proyecto de investigación se enfoca principalmente en desarrollar los principios teórico-prácticos que conlleven a implementar una metodología de procesamiento por aleado mecánico para la fabricación de materiales de óxido de cerio dopado con tierras raras que cumplan con los requerimientos para su aplicación como electrolito sólido en celdas combustibles cerámicas. Al aplicar el método de síntesis por aleado mecánico se pretende disminuir el tiempo de procesamiento además de originar defectos y en la estructura cristalina, los cuales podrían modificar de manera positiva las propiedades eléctricas del electrolito.

OBJETIVOS PARTICULARES

Los principales objetivos de esta investigación son:

- Lograr activar la inducción de reacciones químicas de los polvos precursores durante la molienda de alta energía proporcionando así una ruta de síntesis directa para la obtención de materiales cerámicos con estructura tipo fluorita.
- Concentrarse en los problemas asociados con la producción de materiales cerámicos de óxido de cerio en relación a la composición y adición de agentes dopantes (tierras raras), y las variables del aleado mecánico (tiempo de molienda y tamaño del medio de molienda).
- Estudio de las transformaciones de los polvos durante el aleado mecánico y el consecutivo tratamiento térmico, es decir, la evolución en la microestructura y la conversión de la reacción por estudios de difracción de rayos X, mediciones de porosidad y densidad, microscopía electrónica y análisis térmico.
- Estudio de la formación de las soluciones sólidas de óxido de cerio y dopantes a través del análisis de rayos X, medición del parámetro de red cristalina y comprobación de la Ley de Vegard de solubilidad.

RESUMEN

En los últimos años se han buscado nuevas alternativas para la producción de energía debido al agotamiento de recursos naturales no renovables, algunos dispositivos que se han encontrado son las celdas de combustible de óxido sólido (*SOFC-solid oxide fuel cell*) con electrolito compuesto de material cerámico. Entre los materiales que presentan conductividad iónica aceptable se encuentra la zirconia estabilizada con itria (*YSZ*) ($\sigma = 0.17$ S/cm a 1000°C, 8YSZ, ZrO_2-8 mol% Y_2O_3), la desventaja es su elevada temperatura de operación lo que aumenta significativamente el costo, esta es una de las causas principales de buscar materiales alternativos que presenten conductividad iónica semejante a la zirconia estabilizada con itria que operen a temperaturas menores.

Un material que es muy prometedor y que ha despertado gran interés en la investigación es la "ceria dopada" con un catión divalente o trivalente y que en proporciones pequeñas de dopaje se ha demostrado que se obtiene conductividad iónica aceptable.

Estudios hechos demuestran que la ceria dopada adquiere una conductividad iónica semejante a la de la zirconia estabilizada con itria pero la ventaja es que su temperatura de operación es menor, aproximadamente en el rango de 500-700°C lo que disminuye significativamente el costo, además de que incrementa la eficiencia y tiempo de vida de los dispositivos electroquímicos.

Los materiales con estructura tipo fluorita presentan vacancias dentro de la red cristalina como una característica intrínseca y es debido a esto que se obtiene un amplio rango de conductividades iónicas que son necesarias para ser usados como electrolitos sólidos para su aplicación en SOFCs. En la actualidad estos compuestos son procesados por diferentes métodos, entre ellos el de reacción en estado sólido que requiere de elevadas temperaturas y tiempos prolongados en su procesamiento para lograr la estructura requerida. En el presente trabajo se utilizó el método de aleado mecánico

como una alternativa de procesamiento para reducir la temperatura y tiempo requeridos para obtener la estructura tipo fluorita del óxido de cerio.

El aleado mecánico se desarrolló en un molino planetario de alta energía, partiendo de óxidos simples comerciales y de alta pureza, que fueron mezclados inicialmente en proporciones estequiométricas variando el contenido del dopante, Gd_2O_3 y Nd_2O_3, en 5, 10, 15 y 20 % mol. Para el estudio de la evolución de las fases en función del tiempo de procesamiento se utilizó el método de difracción de rayos-X. Los difractogramas muestran la formación de la estructura tipo fluorita a partir de las 20 horas de procesamiento, observándose un ensanchamiento en las reflexiones debido a la perdida de cristalinidad y la disminución del tamaño de partícula, y un movimiento de las reflexiones hacia ángulos menores lo que significa que el tamaño de la celda tipo fluorita está aumentado por la incorporación de los iones de Gd^{3+} y Nd^{3+} de mayor radio iónico que el del catión anfitrión, Ce^{4+}.La medición de los parámetros de red en función del contenido del catión dopante mostraron que las soluciones sólidas $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ y $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ siguen la ley de Vegard de solubilidad.

La caracterización térmica comprendió pruebas de dilatometría, análisis térmico diferencial y termogravimetría de los polvos prensados en pastillas.

CAPITULO I

INTRODUCCION

Los materiales electrocerámicos tienen gran importancia debido a su alta conductividad iónica y se caracterizan por permitir el desplazamiento de átomos cargados a través de su red cristalina donde los portadores de carga son iones de oxígeno. Los cerámicos por si solos no son conductores iónicos pero cuando se les agregan impurezas presentan una conductividad iónica avanzada, por lo que requiere de una concentración elevada de defectos estructurales o de vacancias dentro de la red para tener una elevada movilidad iónica. Cada vez que se crean sitios de red vacantes, se requiere mantener una neutralidad de carga global, es el caso cuando un catión y un anión son removidos de la red; sin embargo, en este caso en particular, las vacancias son creadas como una consecuencia de introducir átomos de impurezas cargados en forma distinta dentro de la red iónica, es decir remplazando, por ejemplo, un átomo de un metal monovalente con un átomo divalente. Para mantener la neutralidad de la carga se necesita introducir una vacancia cargada positivamente, esto es si un ion divalente +2 sustituye un ion monovalente +1, un ion extra +1 tiene que ser removido para restaurar la neutralidad de la carga.

En los cristales iónicos, los átomos individuales de la red transfieren electrones entre ellos para formar cationes cargados positivamente y aniones cargados negativamente. Para que los iones se muevan a través de un sólido cristalino, deben tener suficiente energía para pasar sobre una barrera de energía, además un sitio de red equivalente próximo a un ión dado debe estar vacío para que un ión sea capaz de cambiar su posición, por lo que depende de la concentración de vacancias en el cristal, es decir, de defectos Schottky.

Los materiales con estructura tipo fluorita presentan un gran desorden en su estructura debido a los defectos Schottky. Los defectos Schottky representan la creación simultánea

de vacancias de cationes y aniones, ésto se logra dopando el material, que no es otra cosa que agregar impurezas. Un ejemplo de ello es la zirconia estabilizada que alcanza valores de conductividad importantes cuando se dopa con aceptores divalentes o trivalentes en concentraciones superiores al 10 %, la dificultad que se tiene con la zirconia estabilizada es que su rango de operación para las celdas de combustible oscila entre 700-1000°C, por lo que se han buscado materiales cerámicos alternativos que tengan estas mismas características. Algunos de los materiales que se han encontrado, son del tipo MX_2 con estructura tipo fluorita tales como: CeO_2, ThO_2, UO_2, CaF_2 que pueden inducirse a que presenten conductividades iónicas elevadas al doparse con elementos divalentes o trivalentes generando desorden dentro de la red.

Los electrolitos sólidos de zirconatos basados en tierras raras han tenido aplicaciones como: celdas miniatura, dispositivos electrónicos, sensores de gases y celdas de combustibles.

La eficiencia de las celdas de combustible, a diferencia de los motores de combustión (interna y externa) no está limitada por el ciclo de Carnot ya que no siguen un ciclo termodinámico. Por lo tanto, su eficiencia es muy alta, al convertir energía química en eléctrica directamente. La eficiencia de una celda de combustible, bajo condiciones estándares está limitada por el cociente de la variación de la energía libre (estándar) de Gibbs ΔG°, y la variación de la entalpía estándar de la reacción química completa ΔH°. La eficiencia real es igual o normalmente inferior a este valor,

$$\eta = \frac{\Delta G^{\circ}}{\Delta H^{\circ}}. \qquad (1.1)$$

El funcionamiento de una celda de combustible consiste básicamente en la oxidación del hidrógeno, la celda de combustible está compuesta por un ánodo, un cátodo y un electrolito. Sin embargo, siendo la oxidación del hidrógeno igual para todos los tipos de celdas de combustible, los materiales usados en éstas son muy variados.

La reacción producida da lugar a la formación de electricidad, calor y agua. Esto se logra alimentando el hidrógeno en el ánodo de la celda y el oxígeno en el cátodo, los cuales están separados por una membrana electrolítica, la reacción se produce dentro de la celda y depende del electrolito utilizado para el transporte de los iones de oxígeno que es el caso de las celdas de combustible de óxido sólido.

Las celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFCs) tienen un rango de operación de 500-700°C por lo que se les considera altamente prometedoras y podrían ser utilizada en aplicaciones de alta potencia incluyendo estaciones de generación de energía a gran escala e industrial.

Algunas organizaciones que desarrollan este tipo de celdas de combustible también prevén el uso de éstas en vehículos motores. Un sistema de óxido sólido normalmente utiliza un material cerámico en lugar de un electrolito líquido, permitiendo que la temperatura de operación sea elevada pero que tenga una eficiencia aproximadamente del 60%.

Por otro lado, el término “aleación mecánica” fue introducido por E. C. Mc a finales de los 60s. El éxito alcanzado por esta técnica ha dado lugar a una amplia investigación que actualmente sigue y que ha abierto un sinnúmero de aplicaciones, algunas de estas aplicaciones es obtener materiales convencionales con propiedades muy superiores a los materiales base, así como superar las limitaciones presentes en métodos de fabricación establecidos.

La aleación mecánica no solo se utiliza para la dispersión de una segunda fase sino que también para producir extensión de los límites de solubilidad, refinamiento de los tamaños de grano cristalino hasta el rango nanométrico, transformaciones de fase, síntesis de nuevas fases cristalinas, cuasi-cristalinas, etc. Las reacciones químicas se pueden dar a temperatura ambiente durante la molienda debida fundamentalmente a que las partículas de los reactivos sufren una importante reducción de tamaño.

La velocidad está controlada por las fuerzas de impacto y compresión, la cual incrementa significativamente la energía de la red cristalina y disminuye la energía de activación para la reacción.

En el presente trabajo se pretende estudiar la síntesis y caracterización del CeO_2 dopado con Nd_2O_3 y Gd_2O_3, procesados por aleado mecánico para la formación de soluciones sólidas con estructura tipo fluorita con propiedades de conductividad iónica y que puedan ser utilizados como electrolitos sólidos en SOFCs.

CAPÍTULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. INTRODUCCIÓN AL ALEADO MECÁNICO

La investigación de materiales nuevos y avanzados ha sido la mayor preocupación de metalurgistas, ceramistas, y científicos en materiales en siglos pasados. Investigaciones científicas durante las últimas décadas han estado dirigidas continuamente en mejorar las propiedades y el rendimiento de los materiales. Significantes mejoras en las propiedades mecánicas, químicas y físicas se han logrado por el aleado y a través de modificaciones químicas y sometiendo a los materiales a métodos de procesamiento térmicos convencionales, mecánicos y termomecánicos. Algunos materiales exóticos tales como los vidrios metálicos, cuasi-cristales, materiales nanocristalinos, y superconductores de alta temperatura, han sido sintetizados.

Una importante rama de estas síntesis de materiales es el desarrollo de técnicas de caracterización avanzadas para observar las microestructuras, determinar las estructuras cristalinas y analizar la composición de fases con dimensiones cada vez más pequeñas y con más altas resoluciones. Sin embargo, el rápido progreso de la tecnología ha estado demandando constantemente materiales que tengan más altas resistencia o rigidez mejorada, y materiales que puedan ser utilizados a temperaturas mucho más altas y en medio ambientes más agresivos que los materiales tradicionales y comercialmente disponibles. Esto ha dirigido al diseño y desarrollo de materiales avanzados que sean más “fuertes, rígidos, y ligeros” que los materiales existente. La síntesis y el desarrollo de tales materiales han sido facilitados explorando las interrelaciones entre procesamiento, estructura, propiedades y rendimiento de los materiales –el tema fundamental de la ciencia y la ingeniería de materiales. Las industrias de alta tecnología han proporcionado un estímulo adicional para acelerar estos esfuerzos.

2.1.1. Materiales Avanzados

Los materiales avanzados se han definido como aquellos donde la primera consideración está dada en la síntesis sistemática y control de la estructura cristalina de los materiales para proporcionar una serie de propiedades diseñadas con precisión para las aplicaciones demandadas [1]. La atracción de los materiales avanzados es que ellos pueden ser sintetizados con propiedades y rendimiento mejorados.

Es bien reconocido que la estructura y constitución de los materiales avanzados pueden ser mejor controlados procesándolos bajo condiciones de no-equilibrio (o lejos del equilibrio). Esta realización ha conducido al desarrollo de varias técnicas de procesamiento de no-equilibrio durante la segunda mitad del siglo veinte. Entre éstas, se puede hacer especial mención del procesamiento por solidificación rápida, aleado mecánico, procesamiento por plasma, depositación de vapor, y formado por aspersión. Significante esfuerzo de investigación está siendo empleado en cada una de estas tecnologías evidenciado por el incremento en el número de publicaciones de cada año y el número de conferencias dedicados en estos temas [1].

2.1.2. Estabilidad Termodinámica

Examinaremos brevemente los factores que determinan si una fase será estable o metaestable bajo las condiciones dadas de temperatura, presión y composición. La estabilidad de un sistema a temperatura y presión constante está determinada por su energía libre de Gibbs, definida como:

$$G = H - TS \tag{2.1}$$

donde H es la entalpía, T la temperatura absoluta, y S la entropía. Termodinámicamente un sistema estará en equilibrio estable, es decir, no se transformará a ninguna otra fase(s) bajos las condiciones dadas de temperatura y presión, si tiene el valor mínimo posible de la energía libre de Gibbs. La ecuación anterior predice que un sistema a cualquier temperatura puede ser más estable ya sea incrementando la entropía o disminuyendo la entalpía o ambos. Por consiguiente, los sólidos son las fases más estables a bajas temperaturas ya que tienen los enlaces

atómicos más fuertes y por lo tanto las más bajas H. Por otro lado, el término $-TS$ domina a altas temperaturas; por lo tanto, las fases con más libertad de movimiento atómico, es decir, líquidos y gases, llegan a ser más estables. De esta manera, durante las transformaciones en estado sólido, una estructura de empaquetamiento cerrado es más estable a bajas temperaturas, mientras una estructura de empaquetamiento menos cerrado es más estable a temperaturas superiores. Por ejemplo, el titanio con estructura HCP es la fase estable a bajas temperaturas mientras que la estructura BCC es la modificación estable a temperaturas mayores de 882°C. Una fase se puede transformar en otra fase si el ΔG, el cambio en la energía libre, es negativo, es decir, si la fase producto tiene una menor energía libre que la fase primaria.

Consideraremos la estabilidad de fase de un metal puro. A una presión constante, la energía libre, G, disminuye con el incremento de la temperatura debido a la mayor contribución del término de entropía S a altas temperaturas. Pero la velocidad a la cual G disminuye con la temperatura es diferente para las fases sólido y líquido debido a la diferencia en el calor específico y entropía. De esta manera, como se indica en la Figura 2.1, la fase del sólido será más estable hasta T_m , el punto de fusión del sistema (ya que la fase del sólido tiene una menor energía libre de Gibbs que la fase del líquido) y arriba de esta temperatura la fase del líquido será más estable. Aún a más altas temperaturas (no se muestran en la Fig. 2.1), la energía libre de Gibbs de la fase vapor (a presión atmosférica) puede que sea menor que la de la fase líquido o sólido, por consiguiente la fase vapor será más estable.

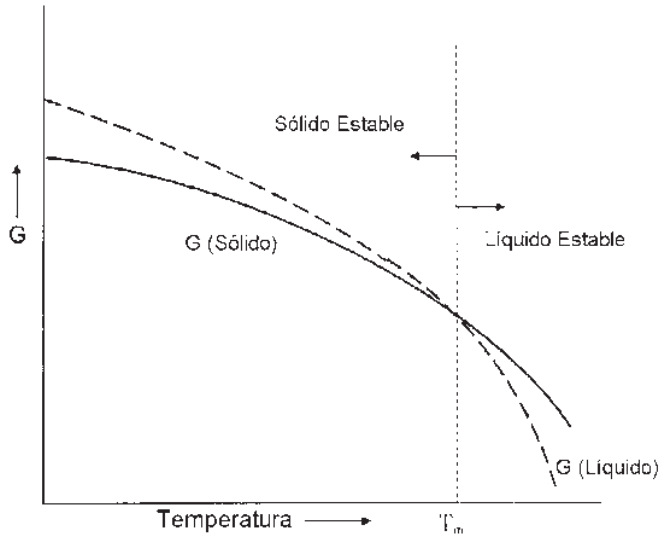


Figura 2.1. Variación de la energía libre de las fases sólido y líquido como una función de la temperatura. Notar que las energías libres de las dos fases competitivas son iguales en el punto de fusión. Bajo condiciones de equilibrio, la fase del sólido es más estable que la fase del líquido debajo de la temperatura de fusión, T_m, y la fase del líquido es más estable arriba de T_m.

Si consideramos un sistema de una aleación binaria A-B con solubilidad sólida limitada de B en A (fase α) y de A en B (fase β) a temperatura ambiente, por ejemplo, como en un sistema eutéctico (Fig. 2.2a) , la variación de energía libre, a temperatura ambiente, de las fases α y β con la composición será como se muestra en la Figura 2.2b. Puede notarse que la energía libre de la fase α continuará disminuyendo con el incremento en el contenido de B hasta que se alcance la composición C_α, la cual representa el mínimo en la curva de G_α contra composición. Igualmente, la energía libre de la fase β continuará disminuyendo con el incremento en el contenido de A hasta que se alcance la composición C_β, el cual representa el mínimo en la curva de G_β contra composición. En una situación ideal, cuando los mínimos de las curvas G_α y G_β son iguales entre sí, las composiciones C_α y C_β representan las fases límites o de frontera en el sistema. En otras palabras, cualquier aleación con un contenido B menor que C_α existirá como la fase α, y cualquier aleación con un contenido en B mayor que C_β existirá como la fase β. A contenidos intermedios de B, la aleación existirá como una mezcla de las fases α y β. Por otro lado, cuando los mínimos de las curvas G_α y G_β son sean iguales entre sí, la estabilidad de las fases se determina dibujando una

tangente común a las curvas de energías libre de las fases α y β. En tal caso, la fase α será estable hasta la composición que representa el punto de intersección de la tangente común y la curva G_α, y la fase β será estable más allá de la composición (contenido de B) que representa el punto de intersección de la tangente común y la curva G_β. Una mezcla de las fases α y β será estable entre estas dos composiciones extremas.

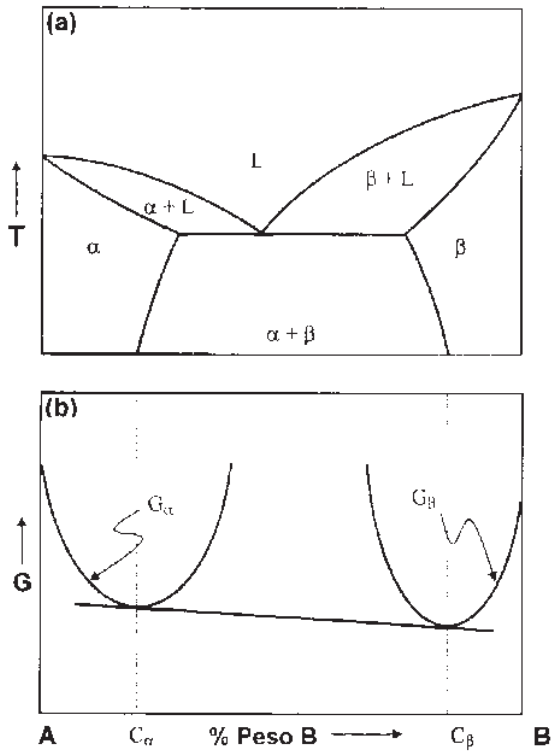


Figura 2.2. (a) Un diagrama de fases eutéctico típico mostrando solubilidad sólida limitada de B en A (fase α) y de A en B (fase β). (b) Variación de la energía libre de las fases α y β como una función de la composición. A composiciones debajo de C_α la fase α existe homogéneamente y arriba de C_β la fase β existe homogéneamente. Entre estas dos composiciones, una mezcla de las fases α y β es la constitución más estable.

Una fase se considera en no-equilibrio o metaestable si tiene una energía libre mayor que en el estado de equilibrio para la composición dada. Si la energía libre de Gibbs de esta fase es menor que la de las fases competitivas (o una mezcla de las mismas), entonces puede existir en un equilibrio metaestable. Por consiguiente, las fases en no-equilibrio pueden ser sintetizadas y retenidas a temperatura y presión

ambiente cuando la energía libre de las fases estables se aumenta a un nivel más alto que bajo condiciones de equilibrio pero se mantiene a un valor bajo la de las otras fases competitivas. Puede también notarse en este contexto que la cinética juega un importante papel. Si la cinética durante la síntesis no es suficientemente rápida para permitir la formación de la(s) fase(s) en equilibrio, es decir, la(s) fase(s) en equilibrio se suprimen por las condiciones apropiadas del sistema, entonces las fases metaestables se podrían formar.

2.1.3. Bases del Procesamiento en No-Equilibrio

El tema esencial central para sintetizar materiales en un estado de no-equilibrio es "energizar y templar", propuesto por Turnbull [1]. Los procesos tales como templado en estado sólido, solidificación rápida, irradiación y condensación de vapor fueron considerados por Turnbull para evaluar la desviación del equilibrio. Sin embargo, hay algunos otros métodos de procesamiento de no-equilibrio que no involucran el templado. Estos incluyen, entre otros, el sobreenfriamiento estático de gotitas de líquido, electrodepositación de aleaciones, aleado mecánico, y aplicación de altas presiones. Por lo tanto, en lugar de calcular la velocidad de templado, podría ser atractivo evaluar la desviación máxima del equilibrio en cada uno de los métodos de procesamiento. Como se representa en la Figura 2.3, la energización involucra traer el material cristalino en equilibrio, con una energía libre G_0, a un estado sumamente de no-equilibrio (metaestable), con una energía libre G_2. Esto podría alcanzarse por alguna fuerza dinámica externa, por ejemplo, a través del incremento de la temperatura T (fusión o evaporación), irradiación, aplicación de presión P, o almacenando energía mecánica E por deformación plástica. La energización también normalmente involucra un posible cambio de estado de sólido a líquido (fusión) o gas (evaporación). Por ejemplo, durante el procesamiento por solidificación rápida el material sólido inicial es fundido y durante la depositación el material es vaporizado. El material energizado es entonces "templado" a un estado configuracionalmente congelado por métodos tales como solidificación rápida o aleado mecánico, de forma que la fase resultante está en una condición altamente metaestable, teniendo una

energía libre G_1. Esta fase podría entonces ser utilizada como un precursor para obtener la constitución química deseada (otras fases menos metaestables) y/o una microestructura (por ejemplo, material nanocristalino) por un posterior tratamiento/procesamiento térmico. Se ha demostrado que los materiales procesados de esta manera poseen características físicas y mecánicas mejoradas en comparación a los materiales procesados por el método convencional de lingote (solidificación). Estas fases metaestables pueden también ser posteriormente transformadas a fases cristalinas en equilibrio por recocido continuo.

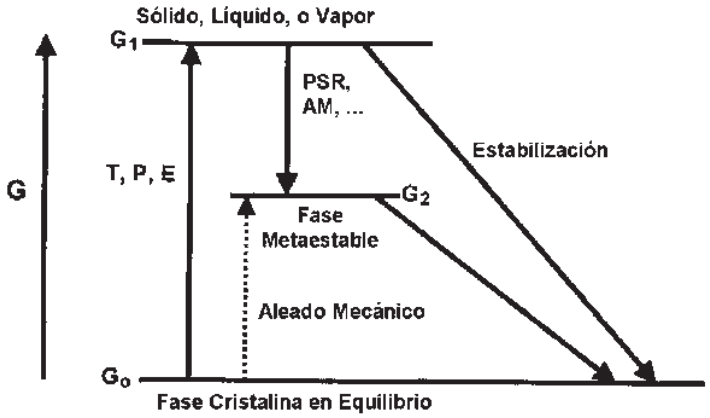


Figura 2.3. El concepto básico de "energizar y templar" para sintetizar materiales en no-equilibrio.

La habilidad de las diferentes técnicas de procesamiento para sintetizar estructuras en no-equilibrio puede ser convenientemente evaluada midiendo o estimando la desviación del equilibrio alcanzada, es decir, la máxima energía que puede ser almacenada en exceso a la de la estructura estable/en equilibrio. Esto ha sido realizado por diferentes grupos para diferentes técnicas de procesamiento en no-equilibrio [1]. Mientras la energía en exceso se expresa en kJ/mol, Turnbull expresa esto como una "velocidad de templado efectivo". La Tabla 2.1 resume las desviaciones calculadas para las diferentes técnicas de procesamiento de no-equilibrio. De la tabla, es claro que las técnicas de depositación de vapor e implantación iónica tienen muy grandes desviaciones del equilibrio (o velocidades de templado efectivo). Es también claro que el aleado mecánico es una técnica que permite al material ser procesado mucho más allá del equilibrio que, por ejemplo, el procesamiento por solidificación rápida, el cual ha sido mostrado que tiene un inmenso potencial en el desarrollo de materiales en no-

equilibrio industrialmente útiles, por ejemplo, láminas de núcleos de transformadores amorfos.

Tabla 2.1. Desviaciones del equilibrio alcanzadas en diferentes técnicas de procesamiento de no-equilibrio [1].

Técnica	Velocidad de templado efectiva (K/s) Ref. 2	Desviación máxima del equilibrio (kJ/mol)	
		Ref. 3	Ref. 4,5
Templado en estado sólido	10^3	-	16
Procesamiento por solidificación rápida	10^5-10^8	2-3	24
Aleado mecánico	-	30	30
Trabajo mecánico en frio	-	-	1
Irradiación/Implantación iónica	10^{12}	-	30
Condensación del vapor	10^{12}	-	160

2.1.4. Algunos Métodos de Procesamiento de No-Equilibrio

Como se mencionó anteriormente, un número de métodos de procesamiento de no-equilibrio han sido desarrollados durante las pasadas décadas para sintetizar materiales novedosos y avanzados. Ahora se describirán brevemente algunas de las diferentes técnicas de procesamiento de no-equilibrio que se han hecho populares en años recientes.

Procesamiento por Solidificación Rápida.

El procesamiento por solidificación rápida (PSR) es el método desarrollado por Pol Duwez en CalTech en 1960 [1]. En este método, un metal o aleación en estado líquido se enfría muy rápidamente a velocidades de aproximadamente 10^6 K/s, o al menos 10^4 K/s. Esto se ha hecho tradicionalmente (1) al permitir que las gotitas del metal o aleación en estado líquido solidifiquen ya sea en forma de salpicadura (sobre un buen sustrato conductor térmico, por ejemplo, como en “gun” quenching) o haciendo incidir una corriente fría de aire o gas inerte contra las gotitas (como, por ejemplo, en atomización), o (2) al estabilizar una corriente de metal o aleación líquida de manera que se congele como un filamento, listón, o lámina continúa al contacto con una

superficie fría móvil (melt spinning y sus variantes), o (3) por tecnologías de fusión de superficie que involucran una fusión rápida en una superficie seguida por un enfriamiento rápido sostenido por extracción rápida del calor hacia un bloque sin fundir (tratamientos de superficies por láser).

La técnica por solidificación rápida ha revolucionado muchos conceptos de la metalurgia y ciencia de los materiales. Por ejemplo, se ha demostrado que los materiales metálicos pueden existir ya sea en un estado vítreo (no-cristalino) o en un estado cuasi-cristalino (en el cual las simetrías cristalinas tradicionalmente prohibidas pueden observarse), además de su estado normal cristalino. Además, es posible producir una variedad de otras fases metaestables, tales como soluciones sólidas supersaturadas y fases intermedias en no-equilibrio. Los materiales solidificados rápidamente han encontrado múltiples aplicaciones, incluyendo un rango de materiales magnéticos suaves y duros, aleaciones ligeras resistentes al desgaste, materiales con comportamiento catalítico mejorado y para aplicaciones en celdas combustibles, aceros y superaleciones para herramientas por metalurgia de polvos, y nuevas aleaciones para implantes médicos y amalgamas dentales[1].

Aleado Mecánico.

El aleado mecánico es una técnica de procesamiento de polvos que fue desarrollado a mitad de los años 60's por John Benjamin para producir superaleaciones reforzadas por dispersión de óxidos en base níquel para aplicaciones en turbinas de gas. Posteriormente, se supo que el aleado mecánico puede también ser utilizado para sintetizar una variedad de materiales ya sea en equilibrio o no-equilibrio a temperatura ambiente e iniciando de polvos elementales mezclados. Esta técnica ha llamado la atención de un gran número de investigadores durante los pasados 15-20 años más o menos. El procesamiento involucra soldadura en frío, fractura, y resoldadura de las partículas de polvo de manera repetida en un molino de bolas de alta energía resultando en la formación de fases aleadas. Esta técnica es también capaz de sintetizar una variedad de fases de aleaciones en equilibrio y no-equilibrio a partir de polvos prealeados. De hecho, todos los efectos de no-equilibrio logrados por RSP (*Rapid solidification processing*) de metales fundidos también han sido observados en

polvos aleados mecánicamente. Por consiguiente, el interés en esta técnica ha estado creciendo constantemente. El aleado mecánico es en este momento una de las técnicas de procesamiento de no-equilibrio más populares.

Procesamiento por Plasma.

La alta temperatura, alta entalpía, y rápidas velocidad de enfriamiento asociadas con el procesamiento por plasma ofrece un potencial ilimitado en la síntesis de materiales novedosos y avanzados con propiedades mejoradas. Las velocidades de enfriamiento asociadas con esta técnica están típicamente en el rango de 10^5-10^7 K/s. Los procesos por plasma son normalmente procesos de una sola etapa con la capacidad de manejar grandes rendimientos en reactores de volúmenes pequeños y en tiempos de procesamiento relativamente cortos. Esta técnica ha sido utilizada para sintetizar una variedad de aleaciones, intermetálicos, y compuestos refractarios [1].

Depositación de Vapor.

Los métodos de depositación de vapor han sido utilizados por muchas décadas para producir fases en no-equilibrio, incluyendo fases amorfas. La velocidad a la cual el vapor se transforma en un sólido es muy alta y puede alcanzar valores de aproximadamente 10^{12} K/s. Bajo estas condiciones, muchos diferentes tipos de fases en no-equilibrio han sido producidas. Variaciones de esta técnica, que incluyen la depositación física de vapor (PVD) y la depositación química de vapor (CVD), están siendo regularmente explotados para estudiar la formación y características tanto de las fases estables como metaestables, además para producir recubrimientos para propósitos decorativos y también mejorar la resistencia al desgaste y a la oxidación [1].

Formado por Atomización (Spray Forming)

En el formado por atomización, un jet de gas altamente energético incide sobre una corriente de material metálico fundido y desintegra el líquido en pequeños ligamentos irregulares. Estos casi inmediatamente se transforman en gotitas esféricas, las cuales son entonces enfriadas por el gas atomizado, el cual facilita la transferencia de momento y causa que las gotitas se enfríen y solidifiquen durante su trayectoria hacia el sustrato. La depositación de una capa de metal sobre la otra resulta en la formación

de una estructura “rociada” en capas, similar a la obtenida en la técnica de “pistola” de solidificación rápida de líquidos metálicos. En cuanto a esto, los tipos de microestructura y naturaleza de las fases producidas por formado por atomización son un tanto similares a las obtenidas en el extremo menor de velocidades de solidificación de RSP.

2.1.5. Aleado Mecánico

El aleado mecánico, AM, es un proceso de molienda de bolas de alta energía para preparar materiales en polvo con fases o microestucturas únicas de aleaciones, compuestos intermetálicos o aún vidrios metálicos. El término “aleado mecánico” es algunas veces utilizado para molienda de mezclas de polvos con diferentes composiciones químicas para formar productos homogéneos, y puede distinguirse del término “molienda mecánica” (MM-*mechanical milling*) por la composición simple de los polvos. Esta técnica fue originalmente desarrollada por Benjamin *y col.* [2] para producir aleaciones en base a níquel en 1970, donde el Y_2O_3 era finamente disperso en la aleación por AM y los subsiguientes tratamientos térmicos conducían a un mejoramiento de la resistencia a la ruptura a elevadas temperaturas. De esta manera, la investigación sobre AM comenzó con el interés industrial y ha sido principalmente utilizado para producir aleaciones reforzadas por dispersión. Debido al descubrimiento de la aleación amorfa $Ni_{60}Nb_{40}$ preparada por AM en 1983, se han realizado muchas investigaciones acerca de la formación de varias aleaciones amorfas, cuyos resultados han sido discutidos en términos de la termodinámica o cinética del aleado, o modelado del proceso de AM [3].

Aunque la técnica de AM ha sido aplicada principalmente en sistemas metálicos, su aplicación apareció muy pocas veces en óxidos cerámicos por largo tiempo; por supuesto, el procedimiento de molienda era llevado a cabo comúnmente para el mezclado o trituración de los polvos en el campo de la síntesis de óxidos cerámicos y algunas transformaciones de fase durante la molienda eran sabidas por los investigadores ceramistas. En 1993, Michel *y col.* [4] reportaron la formación de circonia estabilizada (fase cúbica) por medio de AM a partir de polvos de óxidos

elementales, ZrO_2 monoclínica y CaO, MgO o Y_2O_3. En el mismo año, Chen *y col.* [5] también probaron la fase cúbica de las soluciones sólidas ZrO_2-CeO_2 usando AM. Después de sus reportes, la técnica de AM se ha extendido a varios sistemas de óxidos, por ejemplo, ferritas, dieléctricos tipo perosvkita o materiales para electrodos. Considerando que una gran cantidad de defectos son introducidos por el proceso de AM, se han realizado experimentos para la preparación de varios sistemas de óxidos enfocados a los conductores iónicos, en los cuales la estructura defectuosa juega un importante papel [3].

El método de AM tiene varias ventajas para preparar materiales de óxidos en comparación con el método convencional de sinterización a alta temperatura, por ejemplo, formación de fases metaestables, amorfización o expansión del rango de solución sólida. Debido al método de preparación a temperatura ambiente, además, la reacción en estado sólido es posible sin ningún cambio composicional entre los compuestos con puntos de fusión considerablemente diferentes. La técnica de molienda de bolas de alta energía es aplicada no solamente como un método de síntesis directa del material final, sino también para la preparación de polvos precursores previos al quemado a temperaturas relativamente bajas [6,7]. En este caso, el tratamiento de molienda podría ser referido como un proceso de activación mecanoquímico. Mezclas de partículas extremadamente finas con una distribución de tamaño uniforme promovería la reacción de síntesis, la cual podría resultar en la formación de la fase a temperaturas inferiores. Por esta gran variedad de beneficios, el método de AM se supone que es prometedor como un método de síntesis novedoso como el ya establecido método de sol-gel.

Proceso y Mecanismo del AM

Para los experimentos prácticos de AM, el molino de bolas de alta velocidad es normalmente empleado para proporcionar la alta fuerza energética a la muestra de polvo en contraste con el molino de rotación convencional para propósitos de simple mezclado. Cuando el molino de bolas convencional es operado a una velocidad más alta de rotación, el “pinning” centrífugo de las bolas de molienda y el polvo ocurre sobre las paredes del tambor, el cual previene la evolución del proceso de AM. Aún

para un molino relativamente grande con 40.6 cm de diámetro, la velocidad crítica reportada fue de 63 rpm, la cual es mucho menor que la del molino de bolas planetario que rota típicamente de 200 a 500 rpm para AM. Para prevenir tal pinning, los siguientes tres tipos de molino son comúnmente usados para experimentos de AM a escala de laboratorio; (1) molino de bolas agitado o de atrición donde las bolas y el polvo son cargados en un tanque vertical estacionario y agitado por paletas desde un eje central rotativo. (2) molino vibratorio (ejemplificado por el molino SPEX), las bolas y el polvo son colocados en un pequeño vial el cual es agitado con movimiento complejo. (3) molino de bolas planetario donde las bolas y el polvo son también cargados en contendores colocados sobre un disco de soporte y la operación a alta velocidad sin pinning es posible debido a que los contenedores rotan en sentido contrario a las revoluciones del disco.

En el método de síntesis mecanoquímica, muchos de los parámetros contribuyen al producto final de la muestra en polvo, por ejemplo, velocidad de rotación o vibración, tiempo de molienda, material y tamaño del medio de molienda, relación en masa bolas/polvo (relación de carga) o configuración del equipo de molienda. Aunque el proceso de AM debido a la transferencia energética es bastante complejo para describir analíticamente, los parámetros de molienda en el proceso de AM controlan esencialmente la energía a ser transferida desde las bolas en una colisión simple y la frecuencia de colisión [3].

Mecanosíntesis de Óxidos

El efecto de los intensos golpeteos mecánicos se traduce en una activación que permite acelerar la cinética de las reacciones y modificar la estructura de los sólidos. En particular, la molienda de alta energía ha sido utilizada abundantemente en el curso de los últimos años para la mecanosíntesis de aleaciones y de compuestos intermetálicos. Esta técnica puede igualmente ser aplicada a los óxidos, no solamente para sintetizar compuestos cristalinos sino igualmente para preparar formas amorfas o realizar “in situ” reacciones químicas como, por ejemplo, la reducción de un óxido por un metal o carbono. A continuación se detallarán resultados obtenidos sobre óxidos:

formación de compuestos y soluciones sólidas, transformaciones de fase y amorfización inducidos durante la molienda.

Durante la molienda de alta energía de mezcla de polvos, las reacciones por difusión en estado sólido son fuertemente activadas por el aumento de la superficie de contacto debido a la disminución del tamaño de partícula. Otro factor importante es el efecto de los choques mecánicos que pone a los constituyentes en contacto íntimo y crea defectos estructurales que favorecen la difusión y los re-arreglos atómicos [8].

El diagrama de equilibrio alúmina-zirconia presenta a todas las temperaturas un dominio bifásico para las fases sólidas con un eutéctico para una composición molar 0.38 ZrO_2 – 0.62 Al_2O_3. La mecanosíntesis permite obtener para esta composición una fase homogénea amorfa a partir de una mezcla de fases cristalinas de α-alúmina y zirconia monoclínica [8]. La difracción de rayos X mostró la desaparición progresiva de los picos relativos a estas fases cristalinas cuando el tiempo de molienda aumentó y la aparición simultánea de un fondo modulado característico de un producto amorfo. Para las condiciones experimentales en un molino de bolas planetario de velocidad de rotación del disco igual a 500 rpm y velocidad de los contenedores igual a 250 rpm, una reacción prácticamente completa ocurrió en 3 días. Los análisis locales en diferentes puntos por EDX (MET) indicaron que los polvos obtenidos presentaban una composición química homogénea idéntica a la composición eutéctica de partida. Fases amorfas del mismo tipo fueron también obtenidas para ciertas composiciones de sistemas ternarios ZrO_2-Al_2O_3-Y_2O_3 y ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2. En este último caso, los polvos iniciales fueron una mezcla de α-alúmina y de silicato de zirconio cristalino ($ZrSiO_4$).

Otro ejemplo de mecanosíntesis de óxidos refractarios es la formación de zirconias estabilizadas por reacción entre ciertos óxidos (MgO, CaO, Y_2O_3) y ZrO_2 monoclínica [9]. Por molienda de alta energía, las zirconias estabilizadas son obtenidas a temperatura ambiente con una reacción completa en 24 horas. Para los sistemas de óxidos considerados, las cinéticas de las reacciones en estado sólido son extremadamente lentas por la vía clásica y las soluciones sólidas no se forman sino a temperaturas superiores a 1200°C.

Los polvos obtenidos se presentan en forma de aglomerados cuyo tamaño está en el orden de micras, y están constituidos de partículas nanocristalinas de 10 a 20 nm. Los análisis químicos y estructurales por MET mostraron que los polvos son químicamente homogéneos y se confirmó que están constituidos de la fase cúbica.

Numerosas soluciones sólidas sobresaturadas de aleaciones metálicas han sido sintentizadas así como soluciones sólidas de compuestos metálicos inmiscibles dentro de las condiciones normales. Sin embargo, muy poco trabajo ha sido consagrado a las solubilidades de los diagramas binarios de óxidos.

Se han realizado estudios sobre los tres sistemas siguientes: TiO_2-SnO_2, SnO_2-V_2O_5, TiO_2-V_2O_5 por dos razones, por una parte su dominio de miscibilidad no es bien conocido y es simple y por otra parte se conoce ya el efecto de la molienda sobre los óxidos simples. Además los sistemas binarios de V_2O_5 son de gran interés en el área de catálisis, particularmente para la oxidación selectiva de hidrocarburos, y la literatura reporta que un máximo de contacto entre los dos óxidos conduce a una actividad máxima. La mecanosíntesis es precisamente un medio para aumentar de manera importante el número de interfaces entre dos compuestos [10].

Las soluciones sólidas de estos óxidos fueron elaboradas por molienda, pero su solubilidad depende fuertemente de las herramientas de molienda (metal u óxido). La solubilidad obtenida con herramientas de zirconia es reducida y para contenedores y bolas en acero es de $\approx$ 5 % mol de TiO_2 en SnO_2 y de 3.1 y 40 % at. de V^{4+} en SnO_2 y TiO_2, respectivamente. Durante la molienda, TiO_2 o SnO_2 son parcialmente reducidos por la interacción con los materiales de molienda en acero. La molienda induce una mezcla muy “íntima” de los dos óxidos y facilita las interacciones entre las superficies reactivas. En estas condiciones, el óxido V_2O_5 es reducido por MO_{2-x} y la solución sólida se puede formar.

Los resultados anteriores muestran que las reacciones de óxido-reducción pueden producirse durante la molienda. Este efecto puede ser explotado, controlando la atmósfera y la composición de los polvos de partida, para obtener una estequiometria en oxígeno particular con óxidos de valencia variable. Se han preparado también

diversos sub-óxidos de metales de transición al mezclar un óxido de grado de oxidación elevado con el metal correspondiente.

Los óxidos FeO y Fe_3O_4 se obtienen así a partir de polvos de fierro y del sesquióxido Fe_2O_3. Al igual, una serie de óxidos MO_2 (M = Nb, Mo, W) de tipo rutilo ha sido obtenido por mecanosíntesis con las composiciones de partida respectivamente de $2Nb_2O_5$ + Nb y 2Mo(o W)O_3 + Mo(o W) [8]. De la misma manera, los óxidos TiO y NbO resultan de las reacciones TiO_2 + Ti y Nb_2O_5 + 3 Nb. Los polvos de estos óxidos están formados por nanocristales de tamaño mediano entre 5 y 15 nm.

La molienda de alta energía se traduce sobre los diagramas de difracción de rayos X de polvos por un ensanchamiento importante de las reflexiones y un aumento notable del fondo continuo. El ensanchamiento de las reflexiones puede provenir de las tensiones introducidas durante la molienda y de la disminución del tamaño de los dominios coherentes. Los análisis de los perfiles de rayos X para diferentes óxidos muestran una contribución importante proveniente de las tensiones mecánicas que se añaden generalmente al efecto de la disminución del tamaño de partícula.

Para numerosos óxidos, la molienda induce transformaciones de fase. La acción combinada de cizallamiento y de elevación local de temperatura aumenta las movilidades atómicas y facilita las transformaciones de fase.

Las fases cristalizadas obtenidas después de la molienda corresponden a formas más densas que la fase inicial. Así, la zirconia monoclínica (coordinación 7) se transforma en zirconia cuadrática (coordinación 8) después de la molienda. Esta transformación se produce cual sea la naturaleza del material de molienda, pero en otros casos, la fase formada depende de la naturaleza de los contenedores y las bolas de molienda. Por ejemplo, Y_2O_3 y ciertos óxidos de lantánidos Ln_2O_3 de forma cúbica (Y o Ln en coordinación 6) se transforman en variedad monoclínica, forma de alta presión (coordinación 6 y 7), después de la molienda en materiales de acero y se amorfiza a continuación después de tiempos prolongados de molienda. Cuando la molienda se efectúa en materiales de zirconia estabilizada, el óxido Y_2O_3 de estructura bixbita se transforma en una fase cúbica de tipo fluorita [11]. La forma bixbita es una estructura de la fluorita obtenida por el arreglo ordenado de motivos de fluorita deficientes en

oxígeno, la transformación del tipo orden-desorden producida por molienda conduce a una distribución aleatoria de estas unidades estructurales.

2.2. DIAGRAMAS DE FASE

Un diagrama de fases es simplemente una presentación compacta de una ecuación de estado conocida o postulada de un sistema químico cerrado. La ecuación de estado es una relación entre las variables de estado — presión, temperatura y composición del sistema – y el equilibrio macroscópico del sistema y sus fases y proporciones de fases. Un diagrama de fases es un medio conveniente para presentar una relación de equilibrio conocida (ya sea experimental o derivada teóricamente), extender una relación conocida o una ecuación de estado a condiciones experimentales todavía inexploradas, o para postular relaciones de equilibrio de fases a partir de observaciones limitadas. La habilidad para el uso del formato de diagrama de fase para extender o postular relaciones de equilibrio de fases se deriva de la regularidad general vista en las funciones termodinámicas tanto de las fases puras como de las soluciones [12].

El diagrama de equilibrio de fases también puede ser utilizado para postular estados de no-equilibrio o metaestables obtenidos como resultado de la cinética característica del sistema o a través de la manipulación de los factores del proceso. La metaestabilidad describe un estado con energía de separación del equilibrio calculable; esto es, los estados energéticos de las fases presentes pueden ser extrapolados de los valores de equilibrio.

Cuando un sistema es “templado” — enfriado rápidamente previniendo el avance de procesos de equilibrio para retardar la cinética – se obtiene una condición “encallada” en la cual la condición energética de las fases ya no puede ser determinada por extrapolación de la condición de equilibrio. Para el sistema encallado, el diagrama de fases en equilibrio contiene información valiosa sobre la separación global del equilibrio, la naturaleza de los procesos de reacción plausibles que reducirían la

separación energética del equilibrio, y la cinética o energía térmica que podría ser razonablemente requerida para que proceda el equilibrio.

2.2.1. Fases Cerámicas y Equilibrio de Fases

Los diagramas de fase metalúrgicos son asombrosos por sus relaciones detalladas y precisas del desarrollo microestructural en aceros y aleaciones. El diagrama de fases de óxidos, por otro lado, es frecuentemente menos preciso y generalmente más difícil para determinar de las observaciones microestructurales. Esta diferencia refleja una diferencia química cristalina básica entre los materiales metálicos y iónicos y sus propiedades de transporte y las relacionadas con los defectos. La estabilidad y durabilidad que exhiben los óxidos cerámicos es una reflexión directa de la estructura cristalográfica y los requerimientos estequiométricos del enlace iónico.

La estructura de los óxidos está compuesta de al menos dos subredes, aniónica y catiónica. Éstas están relacionadas a través de la simetría, balance de carga global y la naturaleza direccional del enlace químico — una mezcla de los tipos covalente y iónico. Entre más alto sea el grado de carácter iónico en el enlace, mayor es la resistencia del enlace direccional. Esto se refleja en los altos puntos de fusión y alta tenacidad de la red cristalina.

Las subredes adicionales pueden definirse como aquellas que describen elementos estructurales relacionados típicos de la red y específicos a la química y temperatura. En el Al_2O_3, por ejemplo, la subred O^{2-} es hexagonal de empaquetamiento compacto. El Al^{3+} ocupa dos tercios de los espacios intersticiales en el arreglo, dando electroneutralidad global. Los sitios ocupados definen la segunda subred. La tercera subred está definida por un tercio de los sitios normalmente no ocupados por Al^{3+}.

La descripción energética del óxido y su condición de equilibrio refleja la necesidad de mantener neutralidad de carga global y de punto a punto, y simetría cristalina, enlazando las tres subredes. En términos prácticos, la correlación advierte que una alteración química sobre una subred (como reacción o nucleación de un cambio de fase precedente) requiere un cambio relacionado sobre las otras subredes. El efecto

neto en el Al_2O_3 y otros óxidos refractarios es el comportamiento relativamente inerte y cinéticamente lento observado de los óxidos refractarios y fases minerales relacionadas, particularmente contra reacciones en estado sólido a temperaturas bajas y moderadas.

2.2.2. Diagramas de Fases y Procesos Cerámicos

La creación de productos cerámicos útiles involucra numerosas etapas de proceso. En cada etapa, el ingeniero toma decisiones basadas tanto en la práctica como en la ciencia. Las materias primas deben adquirirse de una fuente rentable y deben también ser apropiadas para la reacción deseada. Los aditivos y medios de consolidación son elegidos para promover homogeneidad y uniformidad, ya que los defectos en cualquiera de las dos conducen a un producto degradado o falla durante la manufactura. Cada especie química introducida dentro del sistema, intencionalmente o no, es potencialmente importante como un componente termodinámico. La secuencia de ensamble del componente y los métodos, el medio de consolidación, el grado de contacto de la fase, y la homogeneidad global de la mezcla influencia influenciarán la iniciación y el curso de los procesos de reacción en las etapas posteriores.

En la Figura 2.4 se muestran en un diagrama las etapas típicas en el procesamiento cerámico. A la izquierda están las decisiones típicas del proceso en cada etapa. A la derecha, se renombran las características termodinámicas que son afectadas por estas decisiones.

Las condiciones mecánicas, electromagnéticas, térmicas, y corrosivas del medioambiente afectarán la estabilidad del producto en uso.

El estudio del procesamiento cerámico y las propiedades no puede separarse de los procesos de reacción y equilibrio de fases. Los defectos en los óxidos están relacionados directamente a la estabilidad química y de las fases de los sistemas cerámicos.

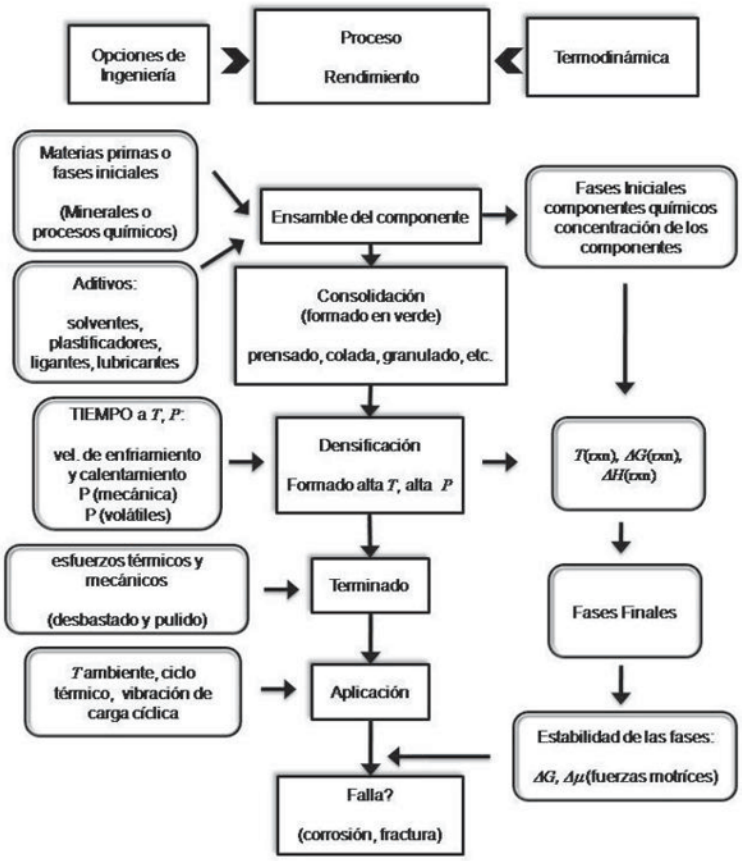


Figura 2.4. Etapas del procesamiento de materiales típico en la fabricación de cerámicos.

2.3. SOLUCIONES SÓLIDAS

Actualmente, muchos de los materiales cerámicos avanzados, incluyendo superconductores de alta T_c (temperatura crítica), electrolitos sólidos, ferroeléctricos y otros electrocerámicos, son soluciones sólidas o fases dopadas cuyas propiedades con frecuencia varían dramáticamente con la composición. Para entender las correlaciones estequiometria-estructura-propiedad y ser capaz de optimizar las propiedades, el conocimiento de la estequiometria de tales fases de soluciones sólidas y su estabilidad como una función de la temperatura (y presión) es esencial. Tales datos de estabilidad están normalmente dados en la forma del diagrama de fase apropiado.

Tradicionalmente, los diagramas de fase dan información sobre las composiciones de las fases (éstas son con frecuencia “líneas” estequiométricas y fijas, especialmente

en muchos de los primeros diagramas de fase publicados), cuáles mezclas de fases son compatibles (es decir, son estables juntas) y cómo las diversas fases y mezclas de fases funden o transforman como una función de la temperatura o presión).

Con materiales en solución sólida, sin embargo, a menudo es posible por medio de un cuidadoso estudio del diagrama de fases, deducir considerablemente más información, particularmente acerca del (los) mecanismo(s) de formación de solución sólida, y de ahí llegar a comprender bien la cristalografía de los sitios de sustitución que son responsables de la formación de la solución sólida. Tal información puede ser una ayuda cristalográfica muy poderosa y de inmenso valor en el entendimiento de las correlaciones estequiometria-estructura-propiedad. Por consiguiente, los diagramas de fase son de gran importancia al investigar nuevos y mejores materiales cerámicos [13].

Una solución sólida es una mezcla homogénea de especies químicas dispersas a escala molecular en el cual los átomos o los iones de los elementos que los forman están dispersos uniformemente. Se dice que un cristal es una solución sólida cuando un átomo de un elemento es capaz de incorporarse dentro de la red cristalina de otro material sin provocar un cambio dentro de la estructura, sin embargo hay ciertas deformaciones dentro de la red que cambian las características del material. En general se puede decir que existen dos tipos de soluciones sólidas.

Soluciones Sólidas Sustitucionales: los átomos de un elemento B se colocan sustituyendo a algunos elementos de A en la red (Fig. 2.5).

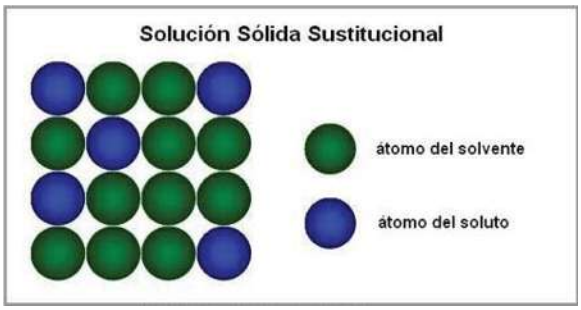


Figura 2.5. Esquema de una solución sólida sustitucional, los átomos de B (soluto) sustituyen a los átomos de A (solvente).

Soluciones Sólidas Intersticiales: son aquellas en que los átomos de B se colocan en posiciones de huecos (no en vacantes) que están entre los átomos de A de la red (Fig. 2.6).

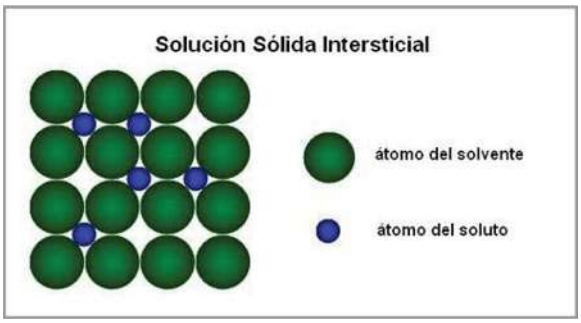


Figura 2.6. Esquema de una solución sólida intersticial, los átomos de B (soluto) ocupan los sitios huecos entre los átomos de A (solvente).

Las soluciones sólidas intersticiales solo se producen cuando el soluto B tiene un radio atómico muy pequeño, además la solubilidad puede ser parcial o total, la solubilidad total solo puede darse en soluciones sólidas sustitucionales y significa que para cualquier porciento de B (desde 0% hasta el 100%) los átomos de B se ubican sustitucionalmente en la red de A y la primera condición de solubilidad total es que A y B cristalicen en la misma red. La solubilidad sólida intersticial está limitada por el hecho de que se pueden ir llenando los huecos dejados por los átomos de A y cuando éstos se completen, si se añaden más átomos de B, originan una deformación de A.

Con frecuencia los elementos que se disuelven intersticialmente no tienen un tamaño lo suficientemente pequeño como para entrar en los huecos de A, por lo que su introducción provoca una deformación en la red. Existen por tanto muchas soluciones sólidas intersticiales en las que el soluto es el que teóricamente cabe dentro de los huecos de A.

2.3.1. Mecanismos Complejos de Soluciones Sólidas

Primero, consideremos los posibles tipos de mecanismos de solución sólida que pueden ocurrir. Éstos pueden ser ya sea simples sustituciones *isovalentes*, en la cuales los iones suplentes tienen carga similar a los iones que son reemplazados, o

sustituciones *aliovalentes* más complejas, en las cuales iones de diferente carga están siendo sustituidos. Se conocen muchos ejemplos de los diversos mecanismos posibles. La mayoría son de interés puramente académico pero algunos proporcionan la clave para generar materiales con propiedades interesantes y útiles. Con frecuencia, el miembro extremo estequiométrico o sin dopar es de poco interés y las propiedades solamente surgen del dopado [13,14].

Un buen ejemplo es la sustitución isovalente de Al^{3+} por Cr^{3+} en Al_2O_3, el cual da origen a un color rubí. El mecanismo puede escribirse como $Al^{3+} \leftrightarrow Cr^{3+}$, dando origen a la solución sólida de fórmula general $Al_{2-x}Cr_xO_3$ donde $0 < x < 2$. Los rubíes, para piedras preciosas o aplicaciones en láser, requieren la presencia de una pequeña pero definitiva (<1%) cantidad de iones Cr^{3+} sustituidos dentro de la Al_2O_3 para generar el color rojo característico. La Al_2O_3 pura es blanca (o transparente como un monocristal); si, sin embargo, se adiciona mucho Cr^{3+} la solución sólida se vuelve verde. El control exacto de la estequiometria es crítico, por consiguiente. En estas soluciones sólidas el Al y el Cr están desordenados en los sitios octaédricos de la estructura cristalina del corindón.

Las sustituciones aliovalentes (heterogéneas) más complejas surgen cuando los iones suplentes son de diferente carga a los iones que son reemplazados. Cambios estructurales adicionales o mecanismos de compensación son entonces necesarios para preservar la electroneutralidad. Estos son de dos tipos: (a) En las fases de soluciones sólidas aliovalentes que tienen mecanismos de compensación *iónica*, estos cambios estructurales típicamente involucran la creación ya sea de vacancias o intersticios: la sustitución con un catión de menor carga necesita ya sea cationes intersticiales o vacancias aniónicas y *viceversa* para un catión de mayor carga. Esto se muestra en la Figura 2.7. (b) En las soluciones sólidas con mecanismos de compensación *electrónica*, electrones o huecos positivos deben ser creados para preservar la electroneutralidad.

Existen muchos ejemplos conocidos de los cuatro mecanismos indicados en la Figura 2.7, por ejemplo: $P^{5+} \leftrightarrow Si^{4+} + Na^{+}$ para dar el conductor iónico de sodio 'NASICON'

$$Na_{1+x}Zr_2(P_{3-x}Si_x)O_{12} \quad (1)$$

$Zr^{4+} + O^{2-} \leftrightarrow Ca^{2+}$ para dar el óxido conductor iónico de zirconia estabilizada con calcia

$$(Zr_{1-x}Ca_x)O_{2-x} \quad (2)$$

$5Li^{+} \leftrightarrow Nb^{5+}$ en niobato de litio ferroeléctrico

$$Li_{1-5x}Nb_{1+x}O_3 \quad (3)$$

$Cu^{+} \leftrightarrow Cu^{3+} + O^{2-}$ para dar el superconductor 'YBCO' o '123'

$$YBa_2(Cu^{+}_{1-x}Cu^{3+}_{x})Cu^{2+}_{2}O_{6+x} \quad (4)$$

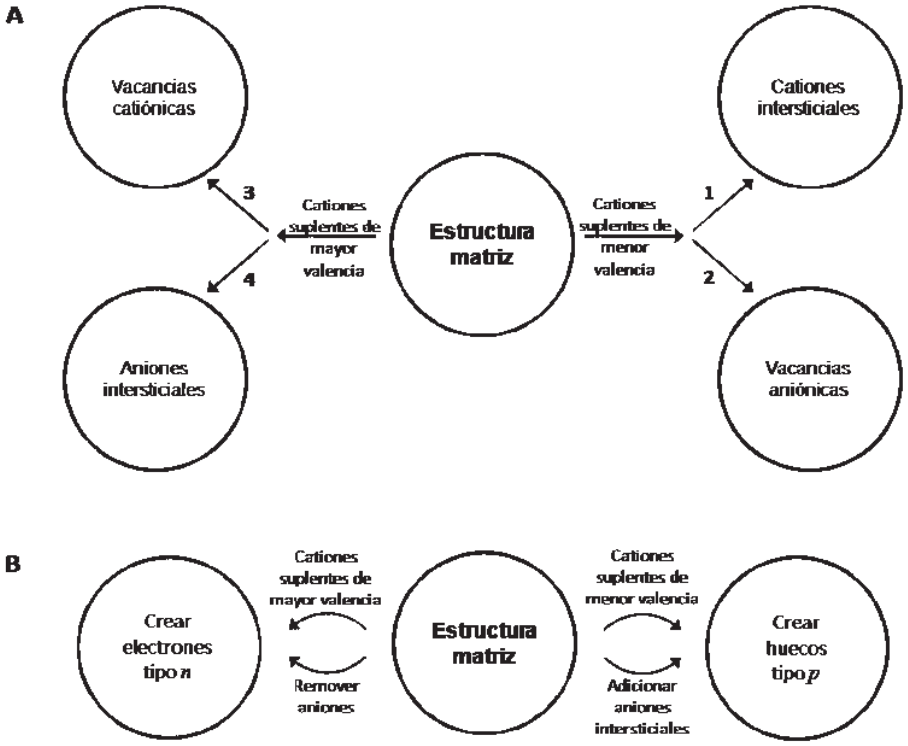


Figura 2.7. Mecanismos de compensación de carga, ya sea iónica (A) o electrónica (B), al dopar una estructura matriz con dopantes aliovalentes.

La fase $NaZr_2P_3O_{12}$ es un sólido típico no conductor pero, con la introducción de iones Na^{+}, por medio del mecanismo (1), el material resultante es un electrolito sólido conductor de iones Na^{+} extremadamente bueno conocido como 'NASICON' (de *Na* S*uper*I*onic* *CON*ductor). El mecanismo (4) muestra la formación de la solución sólida

superconductora $YBa_2Cu_3O_x$ conocida como 'YBCO'. El componente extremo deficiente en oxígeno $YBa_2Cu_3O_6$ es un semiconductor poco interesante pero la introducción de iones de óxido intersticiales (y en gran medida la introducción de iones Cu^{3+} en lugar de Cu^{+} para preservar la electroneutralidad) conduce a $YBa_2Cu_3O_7$, el bien conocido superconductor de 90K.

Para formar soluciones sólidas, la similitud en tamaño es obviamente importante; en soluciones sólidas de aleaciones se ha establecido que una diferencia de tamaño del 15% (en radio) es lo máximo que puede ser tolerado si una sustitución atómica significativa toma lugar: esto algunas veces se le conoce como la regla del 15%. En materiales iónicos, la máxima diferencia en tamaño que puede ser tolerada no ha sido cuantificada en la misma forma pero ciertamente, significantes cantidades de soluciones sólidas son probables solamente si los iones suplentes son de tamaño similar. Hay una amplia evidencia de que la sustitución se hace generalmente más fácil con el incremento de la temperatura. Por ejemplo, las soluciones sólidas formadas por sustituciones de Na ↔ K son comunes pero aquellas formadas por sustituciones de Na ↔ Li son raras, excepto a altas temperaturas [13,14]. La fuerza motriz para que esto suceda es el incremento muy grande en entropía asociada con el desorden posicional en la formación de la solución sólida, y por lo tanto, el término $T\Delta S$ en la ecuación, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ para la energía libre de formación de soluciones sólidas. Con el incremento de la temperatura, el término $T\Delta S$ es cada vez mayor que la entalpía de formación de una solución sólida, ΔH, el cual es usualmente positivo, especialmente cuando los iones de tamaño diferente son introducidos dentro de una red huésped.

Una observación un tanto sorprendente es que la diferencia en carga de los iones suplentes no parece importante, suponiendo por supuesto que la electroneutralidad local se mantiene y los iones suplentes son de tamaño similar.

2.3.2. Ley de Vegard

En general, la ley de Vegard es utilizada en soluciones sólidas formadas por sustitución o distribución al azar. La ley de Vegard es una regla empírica aproximada la

cual sostiene que existe una relación lineal, a temperatura constante, entre la constante de red cristalina de una aleación y las concentraciones de los elementos constituyentes, además de que es usada para calcular el parámetro de red de un material y compararlo con los datos experimentales obtenidos por análisis de difracción de rayos X y su relación con la composición de las soluciones sólidas [15]. En este comportamiento se asume que los cambios en los parámetros de la celda unidad con la composición están gobernados por los tamaños relativos de los átomos o iones que son activos en el mecanismo de la solución sólida [16].

La línea esperada depende de la composición y del espaciamiento de red en el material por lo que para unir la línea que representa los elementos puros se conoce como la ley de Vegard, (Figura 2.8); además, esta ley es válida para determinar un número de saltos iónicos y no es lo bastante adecuada para sistemas metálicos. Sin embargo es posible calcular las desviaciones de la conducta lineal, sin llegar a la realización de cualquier tipo de medición en una solución sólida y utilizando solamente el conocimiento de los distintos parámetros en los componentes puros.

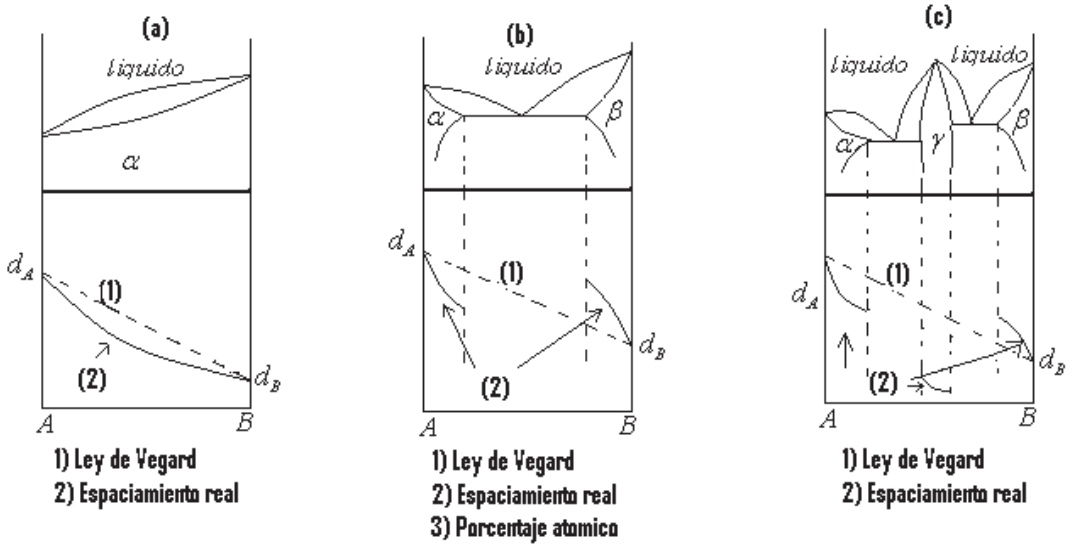


Figura 2.8. Curvas de composición observadas en tres sistemas binarios. (a) Solubilidad sólida completa; (b) Solubilidad sólida parcial, *A* tiene una mayor valencia que *B*; (c) Presencia de una fase intermedia, mayor interacción electroquímica entre *A* y *B*.

2.4. CONDUCTORES IÓNICOS DE OXÍGENO

Los conductores iónicos han proporcionado un fascinante campo de estudio interdisciplinario recientemente, y particularmente en la década pasada, el avance de la investigación ha sido rápido, dirigido por los requerimientos de nuevas fuentes de energía limpia, sensores y baterías de energía de alta densidad.

Un muy interesante subgrupo de esta clase de materiales son los óxidos que muestran conductividad iónica de oxígeno. Además del interés intrínseco en estos materiales, ha habido un impulso continuo por su desarrollo debido a la promesa de importantes dispositivos tecnológicos tales como las celdas combustible de óxido sólido (SOFC), membranas de separación de oxígeno, y membranas para la conversión de metano a syngas (o gas de síntesis). Estos dispositivos ofrecen un potencial comercial enorme y beneficios ecológicos proveyendo un alto funcionamiento conveniente de los materiales que pueden ser desarrollados [17].

En los conductores iónicos de oxígeno, la corriente fluye por el movimiento de los iones oxígeno a través de la red cristalina. Este movimiento es resultado de saltos térmicamente activados de los iones oxígeno, moviéndose de un sitio a otro en la red cristalina, con un flujo de corriente sobrepuesto en la dirección del campo eléctrico. La conductividad iónica es por lo tanto fuertemente dependiente de la temperatura, pero a altas temperaturas puede aproximarse a valores cercanos a 1 S cm^{-1} (Figura 2.9), comparables con los niveles de conductividad iónica encontrados en electrolitos líquidos.

Esto es claramente una propiedad sobresaliente de estos sólidos y para comprender sus orígenes debemos hacer importantes observaciones. La primera observación es que el cristal debe contener sitios desocupados equivalentes a los ocupados por los iones oxígeno en la red. Segunda, la energía implicada en el proceso de migración desde un sitio al sitio desocupado equivalente debe ser pequeña, menor de 1 eV. Para un conductor iónico de oxígeno, esta pequeña barrera de migración parecería a primera vista difícil de alcanzar. Los iones oxígeno son los componentes más grandes de la red, con un radio iónico de 1.4 Å. Intuitivamente, se esperaría que los iones metálicos más pequeños tuvieran una movilidad apreciable en la red y, por lo tanto,

transportaran la corriente. Sin embargo, en ciertas estructuras cristalinas muy especiales y abiertas, este no es el caso y son los iones oxígenos los que migran en el campo eléctrico. Es por lo tanto claro desde estas consideraciones iniciales que los materiales que manifiestan conductividad iónica de oxígeno deben tener estructuras cristalinas sumamente insólitas con sitios de oxígeno parcialmente ocupados y, por lo tanto, el número de óxidos que tenemos que considerar es relativamente pequeño [17].

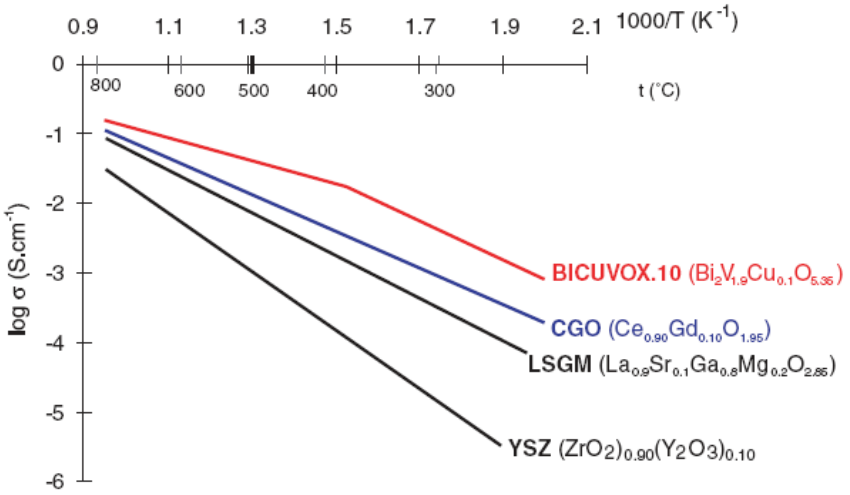


Figura 2.9. Conductividad iónica de algunos de los más prometedores óxidos conductores iónicos en función del inverso de la temperatura [17].

2.4.1. Óxidos con Estructura Tipo Fluorita

El arreglo de los átomos o iones dentro de un material determina la estructura del mismo por lo que dependiendo de la posición y si sigue un modelo que se repite periódicamente en el espacio tridimensional se dice que tiene una estructura cristalina, en caso contrario si los átomos están dispuestos de manera aleatoria o no sigue un orden periódico se dice entonces que se trata de un material amorfo o no cristalino.

Los óxidos tipo fluorita son los clásicos conductores iónicos de oxígeno. La estructura cristalina consiste de una red cúbica simple de oxígenos con estructuras cúbicas centradas en el cuerpo alternadas y ocupadas por cationes octa-coordenados como se muestra en la Figura 2.10. La formula general de un óxido tipo fluorita es AO_2,

donde A es un gran catión tetravalente. Los materiales que se forman en la estructura cristalina de la fluorita son el óxido de uranio (UO_2), el óxido de torio (ThO_2), y la ceria u óxido de cerio (CeO_2). El catión Zr^{4+} es muy pequeño para sostener la estructura de la fluorita y solamente se forma ya sea a altas temperaturas o cuando el ión zirconio se sustituye parcialmente con otro catión (normalmente más grande).

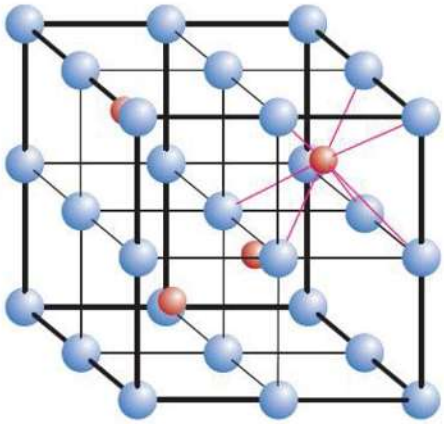


Figura 2.10. Estructura del óxido tipo fluorita (AO_2). Las esferas rojas representan a los sitios del catión tetravalente A y las esferas azules los sitios del oxígeno.

Tomando la terminología de la tecnología de semiconductores, a esta sustitución se le conoce como dopaje. Este dopaje es usualmente llevado a cabo mediante la sustitución de cationes de menor valencia dentro de la red, con el efecto añadido de introducir vacancias de oxígeno para mantener la neutralidad de la carga general (Figura 2.11). Estas vacancias de oxígeno proveen los sitios desocupados equivalentes permitiéndole a los iones oxígeno migrar, como se menciona arriba, y son prerrequisito para la conductividad iónica. Una característica peculiar de la estructura tipo fluorita es que es capaz de mantener un alto grado de sustitución con la consecuente no estequiometria, haciendo a estos materiales altamente desordenados.

El dopaje de estos óxidos de fluorita se alcanza normalmente mediante la sustitución de un catión huésped con una tierra rara o una tierra alcalina. Ejemplos de estos materiales son el óxido de zirconio dopado como la zirconia estabilizada con itria (YSZ-*yttria stabilized zirconia*) con la formula general $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$. Como es evidente en la Figura 2.9, compuestos con sustituciones de Y cercanos al 10% muestran muy altas conductividades a temperaturas de 800°C o mayores y son el electrolito de preferencia

para aplicaciones en regiones arriba de estas temperaturas. Se esperaría que el incremento en la concentración de dopante condujera a la introducción de más vacancias dentro de la red dando como resultado mejor conductividad. Desafortunadamente, esta correlación solo aplica a bajas concentraciones de dopante y se ha encontrado que a más altas concentraciones la conductividad iónica se limita.

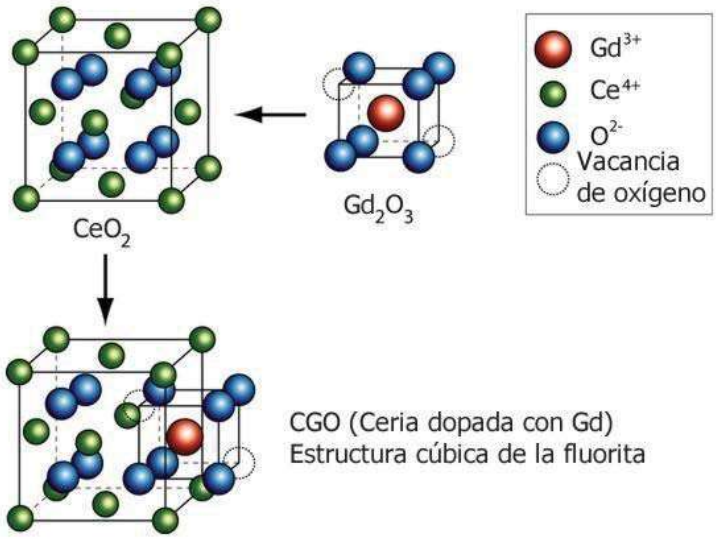


Figura 2.11. Formación de vacancias en la red cristalina del óxido de cerio por sustitución del ión Ce^{4+} por un ión trivalente.

Un análisis simple predeciría que la conductividad alcanza un nivel máximo cuando la mitad de los sitios de oxígeno en la red están vacantes; sin embargo este no es el caso. La conductividad isotérmica aumenta a medida que incrementa el nivel de sustitución, sin embargo se observa un nivel máximo con adiciones relativamente bajas de dopante debido a las interacciones del catión sustitucional con la carga compensatoria de la vacancia de oxígeno que introduce. La ceria dopada con tierras raras ha sido estudiada y un ejemplo de conductividad isotérmica máxima para un número de materiales de óxido de cerio sustituidos se muestra en la Figura 2.12. Es claro que la conductividad cae con adiciones relativamente moderadas de iones de tierras raras, cuando la concentración de vacancias es sólo un pequeño porcentaje. Lo que ahora está claro gracias a una combinación de modelado atómico y estudios experimentales es que el nivel máximo es causado por la interacción de los iones

sustitucionales de tierras raras y las vacancias de oxígeno. Originalmente, se pensaba que esto era un efecto Coulómbico, ya que tanto el ión sustituto como la vacancia actúan como si fueran especies de cargas opuestas dentro de una red neutral. Sin embargo, si este fuera el caso, entonces todos los iones sustitucionales de la misma carga elevarían la conductividad exactamente al mismo nivel, lo que claramente no es el caso como se muestra en la Figura 2.12. El modelado ha mostrado claramente que la mayor interacción entre estos defectos es a través de la deformación elástica introducida a la red cristalina por una incompatibilidad entre el tamaño del ión dopante y el ión que éste reemplaza. Al hacer buenos conductores iónicos de oxígeno parece que así como se introducen las vacancias, dejar la red cristalina tan ordenada como sea posible es altamente deseable. Esto explica porque varios de los mejores conductores iónicos de oxígeno son materiales como zirconia-escandia, $Zr_{1-x}Sc_xO_{2-\delta}$, y ceria-gadolinia, $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ (CGO), donde el ión huésped y el ión dopante tienen un tamaño muy próximo. La zirconia-escandia está en muchas ocasiones descartada por motivos de costos, pero el siguiente mejor material, YSZ, es un material estándar para uso en SOFC's de alta temperatura y CGO es un fuerte candidato para uso en celdas de menor temperatura que operan a temperaturas tan bajas como 550°C [17].

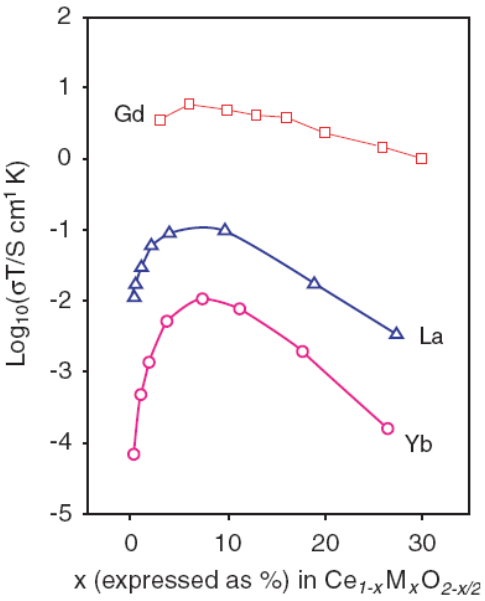


Figura 2.12. Conductividad isotérmica de algunas soluciones sólidas de ceria a temperaturas próximas a 200°C [17].

Una alternativa al uso de la zirconia en las SOFC's para temperaturas de operación intermedias (600-800°C) es el óxido de cerio dopado con tierras raras, en la que los dopantes, tales como samario, gadolinio e itrio, tienen una alta solubilidad. Esta alta solubilidad fue tradicionalmente considerada como una ventaja, en la que se esperaba que a medida que la concentración del dopante incrementara la conductividad debería incrementarse. Sin embargo estudios recientes mostraron que un máximo en la conductividad normalmente aparece a una concentración muy baja de dopante. Por ejemplo, de acuerdo al diagrama de fases de la Figura 2.13, la solubilidad del óxido de cerio dopado con itrio se extiende hasta aproximadamente 80% a 900°C, pero la conductividad llega a un máximo a una concentración de dopante de entre 10 y 15%; arriba de estos valores, la conductividad disminuye con el incremento en la concentración de dopante.

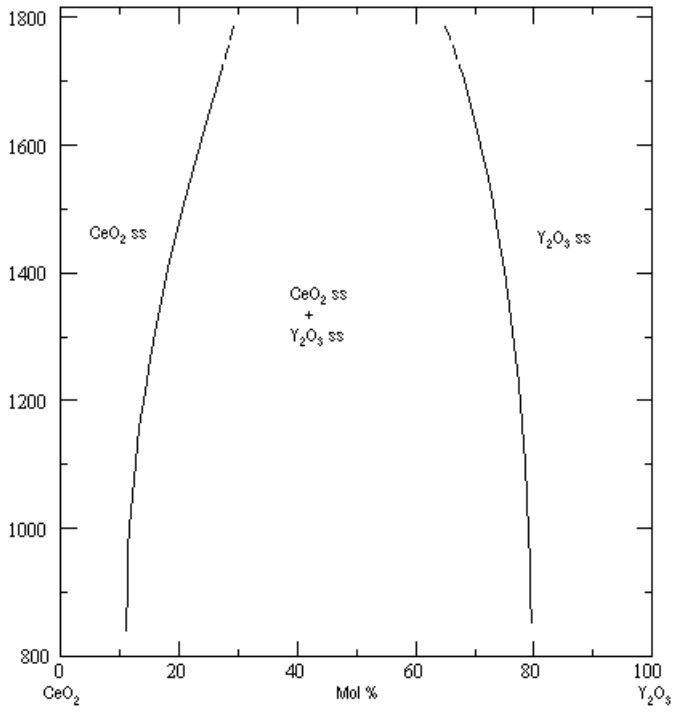


Figura 2.13. Sistema CeO_2-Y_2O_3 de 900°-1700°C [18].

V. Longo and L. Podda, J. Mater. Sci., 16 [3] 839-841 (1981).

2.4.2. Aplicaciones de la Ceria Dopada

Los electrolitos sólidos basados en ceria dopada tienen múltiplos usos como capas tampón que permite la deposición de capas de otros óxidos sobre substratos de otro modo incompatibles, además de utilizarse como catalizador en la oxidación de hidrocarburos. En general, sus aplicaciones se relacionan en todos aquellos donde hay una relación con la conductividad iónica, por lo que existen multitud de campos donde se aplican estas propiedades por ejemplo: bombas de oxígeno, purificadores de gases, estaciones de generación de energía, etc. Aunque las aplicaciones más importantes y que han tenido mayor impacto tecnológico son los sensores de oxígeno y principalmente las celdas de combustible.

Un problema actual con las celdas de combustible es que se busca disminuir la temperatura en el rango de 600-800°C para el electrolito. La posibilidad de generar energía eléctrica con celdas de combustible fue propuesta ya en 1839 por William Grove, pero las mismas dejaron de ser una curiosidad científica recién en los años 60's cuando el programa espacial de los Estados Unidos las empleó para dar energía eléctrica, calor y agua en las misiones Apolo. Se cree que serán utilizadas en viviendas, automóviles, celulares, computadoras portátiles, etc. Desde un punto de vista teórico, estos dispositivos son atrayentes pues podrían alcanzar altas eficiencias, del orden del 95%, en comparación con el límite de las máquinas térmicas $(T_2 - T_1)/T_2$, que llegan sólo al 30%. En la práctica, no se han logrado eficiencias tan altas (65% en la actualidad), pero en los últimos años se han logrado importantes mejoras, por lo que las celdas de combustible tienen un creciente interés en la comunidad científica.

Actualmente existen numerosos tipos de celdas de combustible incluso se encuentran comercialmente algunas de ellas; sin embargo, el electrolito resulta una parte estratégica en una celda de combustible ya que este determina la conductividad y la temperatura de operación, el electrolito de óxido sólido es un conductor iónico para un determinado portador de carga (positiva o negativa en función de la celda de combustible). Es muy importante que forme una barrera con los gases que se introducen dentro del sistema ya que de otra forma podría hacer cortocircuito con el dispositivo. Finalmente debe presentar una conductividad iónica lo mas alta posible.

Las celdas de combustible se consideran como sistemas de generación de energía alternos debido a que convierten la energía química a eléctrica por una reacción electroquímica. Todas las celdas de combustible tienen dos electrodos uno positivo y uno negativo llamado respectivamente cátodo y ánodo, las reacciones que producen electricidad toman lugar en los electrodos, el hidrógeno es el combustible básico que requiere una celda de combustible, aunque debido a las altas temperaturas de operación de las celdas combustibles de óxido sólido (SOFC-*Solid Oxide Fuel Cell*) se puede utilizar incluso hidrocarburos. Todas las celdas de combustible tienen un electrolito el cual transporta los portadores de carga de un electrodo a otro y que en el caso de las SOFC es un óxido no poroso que es buen conductor iónico (Fig. 2.14) [19].

Los electrolitos más utilizados en la actualidad en las celdas de combustible de óxido sólido es la zirconia estabilizada con itria pero el problema con este tipo de electrolito radica en que su temperatura de operación es bastante elevada por lo que se han buscado materiales alternativos como el óxido de ceria dopado con tierras raras, y que se ha demostrado que tiene una conductividad aceptable con una temperatura de operación más baja.

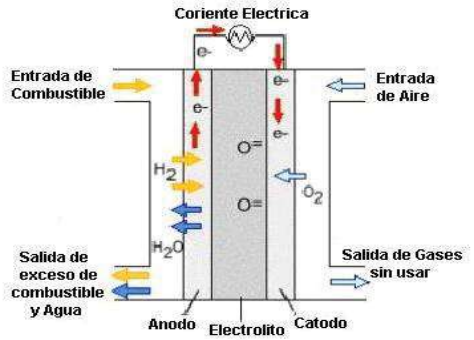


Figura 2.14. Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de reacción en energía eléctrica la diferencia con las baterías convencionales es que estas acumulan la energía y dependen de la cantidad de reactivos químicos almacenados en ellas.

En su forma más simple, una celda combustible consta de un electrolito sólido, y dos electrodos inertes. El hidrógeno (H_2) y el oxígeno (O_2) gaseosos se introducen a través de los compartimientos del ánodo y del cátodo, respectivamente. Existe una fuerza química que induce al oxígeno y al hidrógeno para producir agua. En la celda

combustible, esta simple reacción química es prevenida por el electrolito que separa el combustible (H_2) y el oxidante (O_2). El electrolito sirve como una barrera a la difusión de gas pero permite el transporte de iones. Acorde a esto, las reacciones de media celda, ocurren en el ánodo y cátodo, produciendo iones que pueden atravesar el electrolito. Por ejemplo, si el electrolito conduce iones oxígeno, el O_2 será reducido en el cátodo para formar los iones oxígeno, después de migrar a través del electrolito reaccionará en el ánodo con el H_2 para formar agua y electrones, las reacciones que se llevan a cabo en la celda son las siguientes:

Reacción en el ánodo (combustibles típicos):

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2\bar{e}$$

$$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2\bar{e}$$

$$CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8\bar{e}$$

Reacción en el cátodo:

$$O_2 + 4\,\bar{e} \rightarrow 2O^{2-}$$

Reacción Global (con H_2 como combustible):

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$$

Observe que la reacción es la misma que la de la combustión de hidrógeno, pero la oxidación y la reducción se llevan a cabo en el ánodo y el cátodo por separado. Al igual que el platino en el electrodo estándar de hidrógeno, los electrodos tienen una doble función: sirven como conductores eléctricos y proporcionan la superficie necesaria para la descomposición inicial de las moléculas en átomos antes de que se transfieran los electrones. Es decir, son electrocatalizadores.

2.5. CONDUCTIVIDAD IÓNICA

El análisis del comportamiento de un material debe ser realizado teniendo en cuenta las interacciones que éste produce con el medio que lo rodea. Los procesos de

conducción iónica en los sólidos cristalinos a base de óxidos requieren de temperaturas elevadas para vencer la energía de activación de los mismos. Debido a esta alta temperatura los materiales son altamente sensibles a reaccionar con elementos del entorno en el que se encuentran. La estructura tipo fluorita formada por el CeO_2 puro posee una conductividad iónica muy baja, y una fácil reducibilidad en condiciones de baja presión parcial de oxígeno como sucede bajo la presencia del combustible. Esta reducción da lugar a la formación de defectos en la forma de Ce^{3+}, que producen un aumento de conductividad electrónica y una disminución de la estabilidad mecánica del material.

El mecanismo de transporte de los iones de O^{2-} en este tipo de estructuras tiene lugar mayoritariamente a través de los defectos formados por las vacantes aniónicas (vacantes de oxígeno) en las mismas, y por medio de un mecanismo de "salto" de los iones O^{2-} sobre las vacantes (Fig. 2.15). Cuando se aplica un campo eléctrico sobre el material, los iones de oxigeno pueden ser trasportados a lo largo del mismo ocupando las posiciones de las "vacantes" de oxígeno, por lo que se considera que este último es el portador de carga.

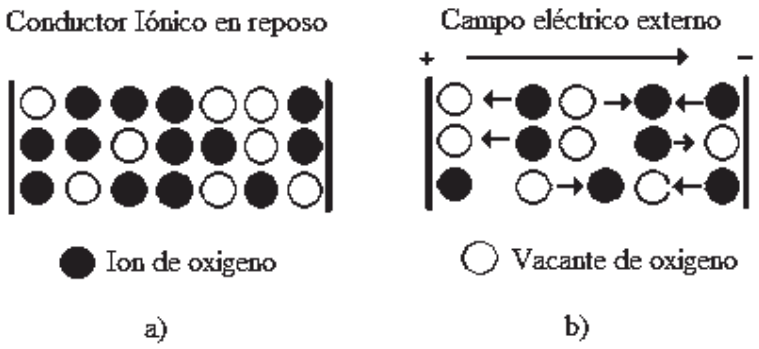


Figura 2.15. Mecanismo de conducción iónica (O^{2-}) a través de las vacantes de oxígeno. (a) Conductor iónico en reposo. (b) Movimiento de los iones de oxígeno con un campo eléctrico externo.

La conducción en materiales iónicos ocurre frecuentemente mediante el movimiento de iones completos, dado que la brecha de energía es demasiado grande para que los electrones entren en la banda de conducción. Por lo tanto la mayoría de los materiales iónicos se comportan como aislantes. Para que los iones puedan ir a través del sólido deben ocupar parcialmente un conjunto de sitios energéticamente

equivalentes en el sólido. Así, si un ion adquiere suficiente energía de las fluctuaciones térmicas de la red entonces podrá saltar la barrera de energía entre los sitios de la red.

En los materiales iónicos la ecuación que describe la movilidad de los portadores de carga, es decir los iones, es:

$$\mu = ZqD/k_BT \tag{2.2}$$

donde D es la constante de difusión, k_B es la constante de Boltzmman, T es la temperatura absoluta, q es la carga eléctrica y Z es la valencia del ion. La movilidad de los iones es de varios órdenes de magnitud menor que la movilidad de los electrones; de ahí que la conductividad eléctrica (σ) sea muy pequeña y puede expresarse como

$$\sigma = nq\mu, \tag{2.3}$$

donde: n es la concentración de los portadores de carga (cm^{-3}), q es la carga (en coulombs), y μ es la movilidad del portador de carga ($cm^2\ s^{-1}\ V^{-1}$).

Las impurezas en los óxidos aumentan su conductividad iónica, ya que se forman vacancias que permiten la difusión y ayudan a transportar los portadores de carga en el material. Las temperaturas elevadas también incrementan la conductividad iónica debido a que aumenta la velocidad de difusión y por lo tanto también aumenta su energía para vencer la barrera de potencial (Fig. 2.16) [20].

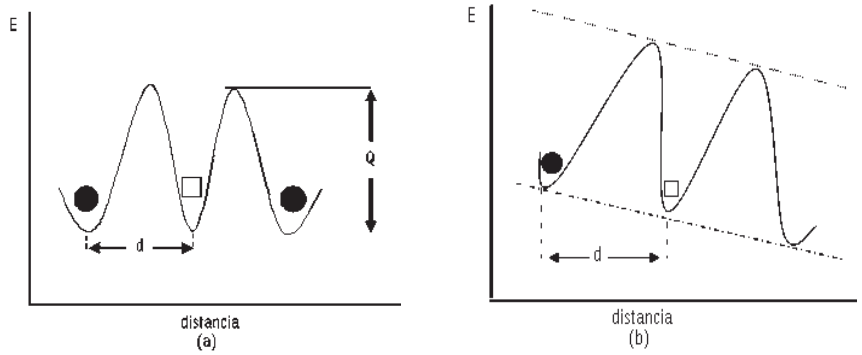


Figura 2.16. Representación esquemática de una barrera de potencial, la cual tiene que vencer un ion (•) para intercambiar su sitio con una vacancia (□). (a) Sin un campo eléctrico externo; (b) Con un campo eléctrico externo. d = distancia entre dos sitios de red adyacentes y equivalentes; Q = energía de activación.

Numerosos estudios en conductividad iónica de ceria dopada con tierras raras y tierras alcalinas han reportado una conductividad iónica que está en el rango de 0.1-0.2 S/cm a una temperatura aproximadamente de 1000 °C y la energía de activación de 0.6-1.0 eV. Esta conductividad iónica fue observada para una concentración de vacancias en óxidos de 1-3%. Además se ha demostrado que la conductividad iónica está en función del parámetro de red (o tipo de dopante) a una temperatura dada en el rango de 800-1000°C. Para un tipo de dopante en particular la variación en la energía de activación depende de la conductividad, en el rango de temperatura intermedio la cual compensa aproximadamente la energía de activación y donde la magnitud de las conductividades son similares a las temperaturas dadas anteriormente [21].

La siguiente ecuación se aplica normalmente a los conductores iónicos de oxígeno, la cual expresa la dependencia de la conductividad iónica con respecto a la temperatura:

$$\sigma T = A \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \tag{2.4}$$

donde: σ es la conductividad iónica, T es la temperatura absoluta, A es la constante pre-exponencial, y E_a es la energía de activación.

La energía de activación normalmente incluye términos de energía para la formación y migración de las vacancias de oxígeno. En el régimen extrínseco, la energía de activación está dominada por la energía de migración. En este caso, la energía de activación puede representarse por la energía de migración para los óxidos conductores iónicos dopados en el régimen extrínseco.

La ecuación (2.4) tiene un comportamiento lineal que se puede comparar con los diagramas de fase y se muestra en la Figura 2.17. Las pendientes de la ecuación anterior muestran dos regiones de la temperatura que son la región intrínseca y la región extrínseca. En la región intrínseca la suma de las energías de activación proporcionan la creación de vacancias lo que permite que haya más movimiento iónico, de tal manera que la temperatura es mayor en esta región y la energía térmica

que se proporciona permite crear vacancias adicionales en el material. En la región extrínseca la temperatura es menor pero suficiente para permitir el salto de los iones hacia los sitios que están vacantes por lo que la conductividad iónica es menor.

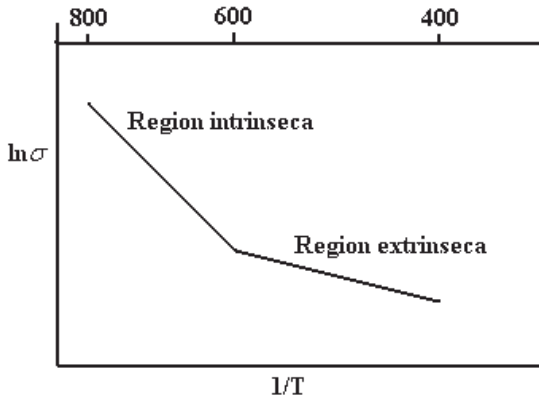


Figura 2.17. Representación esquemática de la Ec. 2.3 (Gráfica de Arrhenius).

Termodinámica y cinéticamente, la conductividad eléctrica en un óxido puede ser relacionada con la temperatura, presión parcial de oxígeno en la atmósfera gaseosa de los alrededores, el tipo y concentración de los dopantes, y la microestructura [22,23]. Las principales fuentes de portadores iónicos en los óxidos y sus respectivas movilidades se resumen en la Figura 2.18, en la cual las flechas punteadas indican donde un gran número de portadores generados por desviación de la estequiometria o dopado pueden alterar las movilidades de los portadores. Para el transporte del ión oxígeno en los electrolitos en base a zirconia o ceria los portadores de carga son las vacancias de oxígeno.

La composición, la concentración de dopante, y las condiciones de procesamiento pueden cambiar las propiedades de los granos y de los límites de grano. Esto, a su vez, afecta la efectividad de los dopantes. Las propiedades de los límites de grano pueden también variar por el tamaño de grano. La composición, la microestuctura, y el procesamiento están completamente relacionados uno con otro en las propiedades eléctricas. Estas relaciones con la conductividad eléctrica se ilustran en la Figura 2.19 [24].

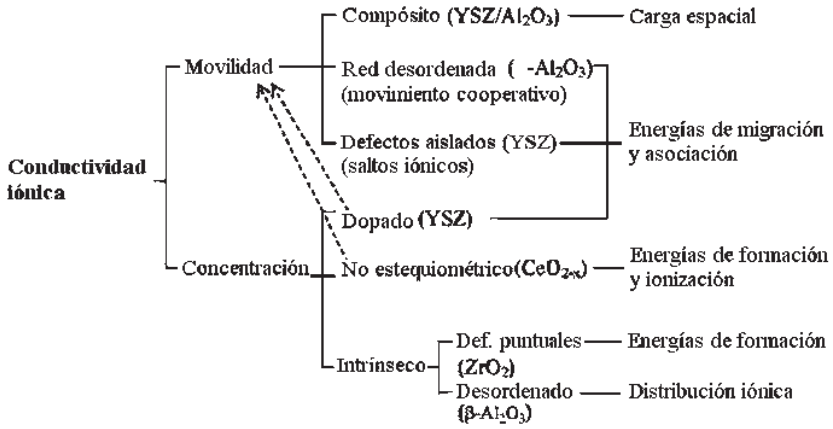


Figura 2.18. Las principales fuentes de portadores iónicos en óxidos y sus respectivas movilidades compiladas de la literatura [24].

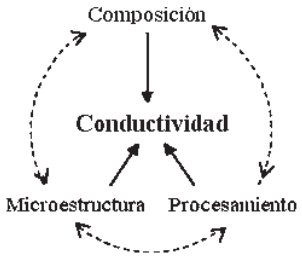


Figura 2.19. La correlación de la composición, microestructura, procesamiento, y conductividad eléctrica en materiales policristalinos bajo temperatura y atmósfera circundante dados.

2.5.1. Aumento de la Conductividad a Través de la Composición

La conductividad isotérmica de la ceria y zirconia dopada con tierras raras ha sido particularmente bien estudiada en la literatura. La conductividad iónica de los electrolitos puede ser maximizada a través de la modificación de la composición seleccionando un dopante aliovalente apropiado y su óptima concentración. El dopado puede ser ya sea homogéneo para formar una solución sólida o heterogéneo para formar un compósito. Para el dopado homogéneo, adicionar cationes aliovalentes a la zirconia o ceria produce vacancias de oxígeno, las cuales proporcionan la trayectoria para los iones de oxígeno conductores. La existencia y la contribución de los microdominios a la conductividad iónica sugieren que las vacancias de oxígeno no son

distribuciones simples al azar. Una región de solución sólida donde las estructuras primarias de fluorita cúbica de la zirconia y ceria se preservan define el rango de composición.

En el caso de los sistemas en base a zirconia, el Sc^{3+} es el dopante más efectivo entre Ca^{2+}, Y^{3+}, Sm^{3+}, etc., mientras que el Mg^{2+} es el menos eficiente para proporcionar una trayectoria abierta para la conducción [25]. Sin embargo, la alta conductividad inicial en la ScSZ es seguida primero por una rápida y después gradual caída en conductividad. Este comportamiento de la degradación en conductividad ha sido atribuido a la existencia de una fase tetragonal metaestable. En relación a la ceria dopada, las más altas conductividades han sido reportadas tanto para ceria dopada con Sm o Gd. Es generalmente reconocido que la adición aliovalente más efectiva para definirse por la relación entre los radios iónicos de la red primaria y del aditivo [26-28]. Sin embargo, todavía hay discrepancia para entender la relación entre las propiedades del dopante y la conductividad iónica. Kilner [29] sugiere que un mejor medio de evaluar la desigualdad iónica relativa del dopante y anfitrión sería comparar el parámetro de red cúbica del óxido anfitrión y el parámetro de red pseudocúbica del correspondiente óxido dopante. En esta forma, se explica porque el Gd y el Sc son excelentes dopantes en ceria y zirconia, espectivamente. Kim [30] propuso el concepto de un radio iónico crítico para el dopante, el cual es el radio de un catión dopante ideal que daría la misma constante de red que la del electrolito sin dopar. El radio iónico crítico para un dopante trivalente en ceria es 1.038 Å. Sin embargo, aunque la ceria dopada con Gd o Sm tienen más altas conductividades iónicas que la ceria dopada con Y, la mejor igualdad ya sea para el radio iónico del Ce^{4+} (0.97 Å) [31] o el radio iónico crítico en ceria es Y^{3+} (1.019 Å) en vez del Gd^{3+} (1.053 Å) o Sm^{3+} (1.079 Å). Kilner y col. [32] y Catlow [33] explicaron que una desigualdad más pequeña en tamaño iónico entre el anfitrión y el dopante era preferible para obtener una alta conductividad.

Además del dopado simple en zirconia y ceria, el dopado múltiple parece mejorar aún más la conductividad iónica del electrolito. Los efectos del dopado múltiple en la conductividad de los electrolitos en base a ceria han sido reportados. Ralph y col. [34,35] han estudiado el efecto de las adiciones de óxidos sobre la conductividad total y en los límites de grano para la ceria dopada con Gd con composiciones de $Ce_{1-x-y}Gd_xM_yO_2$ (M

= Ca, Fe, Pr; x = 0.09, 0.10, 0.18, 0.19, 0.20; y = 0.01, 0.02). Pequeñas cantidades de adiciones de óxidos han aumentado significativamente la conductividad de límite de grano comparada a la de la ceria dopada con Gd sin adiciones. Maricle y col. [36] han estudiado sistemas de electrolitos similares con la composición $Ce_{0.8}Gd_{0.19}M_{0.01}O_2$ (M = Pr, Sm) y demostraron que estas adiciones de óxidos también extendían el límite inferior de presión parcial de oxígeno del dominio del electrolito por dos órdenes de magnitud.

Una ruta alterna para aumentar la conductividad iónica por composición es emplear dopantes heterogéneos que sean insolubles o solubles con bajo límite en la estructura volumétrica de la zirconia o ceria. La alúmina ha sido utilizada más comúnmente para tal propósito en YSZ debido a su solubilidad limitada. Dependiendo de la concentración de alúmina y los materiales del electrolito, las adiciones son benéficas o perjudiciales a la conductividad eléctrica. La adición de alúmina a los electrolitos en base a ceria también ha sido estudiada. Zhan y col. [37] examinaron el efecto de la adición de alúmina a ceria dopada con 20% de Gd y encontraron en el rango de 0-10% de alúmina que la conductividad global era menor. Esto se debió a un ligero incremento en la conductividad en el interior del grano y a una rápida disminución en la conductividad de límite de grano que puede observarse con el incremento en el contenido de alúmina. El aumento de la conductividad en el interior del grano para la 20%-CGO dopada con alúmina se postuló que era atribuido en su mayor parte a la reacción en estado sólido entre alúmina y gadolinia, lo cual resulta en una disminución de la cantidad de gadolinia disuelta en la ceria.

También se ha hecho un gran esfuerzo para fabricar electrolitos compósitos de ceria-zirconia para mejorar la conductividad iónica o para tomar ventaja de ambos componentes en términos de estabilidad y conductividad. Los electrolitos compósitos de ceria-zirconia fueron partículas de ceria dopada embebidas en una matriz continua de YSZ [38] o multicapas de YSZ/ceria dopada [39,40]. En ambos casos, la ceria dopada altamente conductora redujo el espesor efectivo de la capa de YSZ de relativamente baja conductividad mientras que la capa continua de YSZ sirvió como una barrera a la conducción electrónica a través de la ceria dopada. En general, se encontró que había una pobre conductividad comparada con los valores teóricos, debido a la formación de

una fase de solución sólida. La fase de solución sólida probablemente reduce la conductividad iónica de los compósitos y eleva la energía de activación para la conducción iónica. Además, se forman poros en las interfaces de las capas de CGO-YSZ y estos podrían haber contribuido a la reducción de conductividad. Otros estudios sobre la solución sólida revelaron que se trababa de un conductor mixto electrónico y iónico.

2.5.2. Aumento de la Conductividad a Través de la Microestructura

Efecto de los límites de grano. Las conductividades eléctricas de los materiales policristalinos son grandemente influenciadas por sus microestructuras, esto es, las propiedades de grano y de límite de grano. Los límites de grano son las zonas cristalográficas desiguales cuyas propiedades son determinadas por la desigualdad de las redes, impurezas (o segregación de segundas fases), carga espacial, microgrietas, o una combinación de todas estas. En muchos materiales policristalinos los límites de grano proveen una región de transporte de masa relativamente rápido comparado a las propiedades volumétricas de las cristalitas. Sin embargo, en los electrolitos en base a zirconia o ceria los límites de grano tienen una menor concentración de portadores de carga efectiva y por lo tanto resulta en una fase de límite de grano altamente resistiva. La espectroscopía de impendancias de CA (corriente alterna) es ampliamente empleada para obtener información relacionada al comportamiento eléctrico tanto del volumen (interior de los granos) como de los límites de grano. Una gráfica de impedancia típica para una muestra policristalina con circuito equivalente se ilustra en la Fig. 2.19. Para una muestra con una longitud de L y una sección transversal de A, la conductividad volumétrica, σ_b, σ, y la conductividad de límite de grano total, σ_{bg}, puede expresarse como $\sigma_b = L/AR_b$ y $\sigma_{gb} = L/AR_{gb}$, donde R_b y R_{gb} son las resistencias volumétrica y de límite de grano, respectivamente. Entonces, la conductividad eléctrica total, σ^T, puede calcularse de la ecuación [24]:

$$1/\sigma^T = 1/\sigma_b + 1/\sigma_{gb}. \quad (2.5)$$

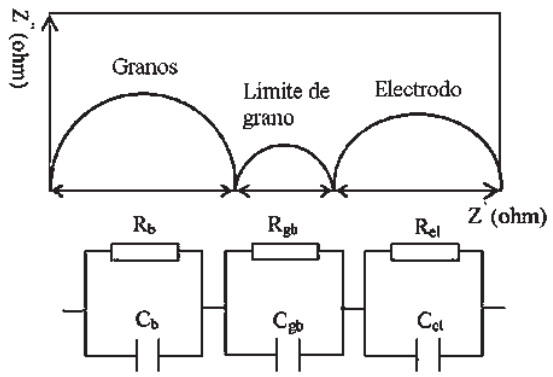


Figura 2.20. Ilustración de una gráfica de impedancia típica para una muestra policristalina con circuito equivalente.

Un modelo de capas de ladrillos ha sido empleado para correlacionar la microestructura con la conductividad de grano y de límite de grano y explicar la variación de la conductividad iónica y electrónica en electrolitos como una función del tamaño de grano. En este modelo, se supone que las muestras cerámicas consisten de granos con una alta conductividad, separadas por límites de grano relativamente delgados y uniformes. Para un potencial de carga espacial positiva, los portadores positivos, tales como las vacancias de oxígeno y los huecos, son agotados y los portadores negativos, tales como los electrones, son aumentados en los límites de grano. El agotamiento relativo de las vacancias de oxígeno, conduce a un incremento de la conductividad tipo n. Potenciales de carga espacial positivos de 0.3 y 0.25 V se han obtenido para ceria y YSZ policristalinos, respectivamente. Se ha reportado que la magnitud de ~0.3 V para ceria es suficiente para causar un aumento de la conductividad tipo n de un orden de magnitud. Como consecuencia, una transición de conductividad predominantemente iónica a electrónica puede ocurrir a un tamaño de grano de aproximadamente 60 nm en ceria.

Efecto del tamaño de grano. En años recientes, ha habido un creciente interés en explorar si la reducción del tamaño de grano a escala nanométrica en electrolitos puede aumentar aún más la conductividad iónica. La nanocristalinidad introduce una alta densidad en las interfaces que las propiedades de conducción pueden llegar a ser controladas por la interface. Muchos investigadores han estudiado la dependencia en el tamaño de grano de la conductividad en electrolitos sólidos policristalinos y han

estado de acuerdo en que los efectos del tamaño de grano pueden observarse cuando el tamaño de grano es menor a 100 nm. Para los electrolitos en base a ceria nanocristalinos, Tschope y Birringer [41] han compilado los resultados experimentales sobre conductividad eléctrica y su energía de activación como una función del tamaño de grano. Los resultados muestran que la ceria nanocristalina posee un incremento en la conductividad eléctrica y una disminución en la energía de activación cuando se disminuye el tamaño de grano. Los autores citados por Tschope y Birringer [42] también concluyen que el óxido de cerio nanocristalino se encontró que era electrónicamente conductor mientras el óxido de cerio microcristalino exhibía predominantemente conductividad iónica bajo la misma temperatura, presión parcial de oxígeno, y nivel de dopado.

Sin embargo, el efecto del tamaño de grano sobre la conductividad eléctrica en electrolitos en base a zirconia y en base a ceria puede no ser monótonamente proporcional en el rango completo de tamaño de grano. Algunos autores han observado una disminución en la conductividad con la disminución del tamaño de grano en el rango de 0.2-20 µm. Bajo esta categoría, las mediciones de impedancia generalmente revelaron una conductividad volumétrica constante o ligeramente incrementada y una conductividad total de límite de grano disminuida asociadas con la disminución del tamaño de grano.

Las variaciones en las propiedades eléctricas pueden ser el resultado de muchos factores tales como modificación de la estructura de bandas debido a la modulación espacial de la red, confinamiento de cuanto de los portadores de carga, y contribuciones dominantes de límites de granos en gran parte defectuosos y deformados. Mediciones más directas de la conductividad electrónica y iónica para los electrolitos nanocristalinos se requieren para mayor entendimiento de los efectos del tamaño de grano.

2.5.3. Aumento de la Conductividad a Través del Procesamiento

Las condiciones de procesamiento son otra área que puede influenciar grandemente la conductividad eléctrica de los electrolitos. Estos incluyen diferentes procesos de sinterización para preparar cerámicos con una microestructura controlada

(tamaño de grano, densidad, pureza). Así, consecuentemente la composición y microestructura del electrolito están completamente relacionados a las condiciones de sinterización. La influencia del procesamiento sobre la conductividad iónica del electrolito puede ayudar a optimizar las condiciones de sinterización y además mejorar las propiedades eléctricas del electrolito. Diferentes condiciones de sinterización resultará en diversas características en las microesturcturas del electrolito tales como tamaño de grano, fases en los límites de grano, y segregación de fases sobre los límites, aglomeración, y densidad relativa. La conductividad iónica varía fuertemente con las condiciones de sinterización del electrolito. Una microestructura completamente densa es un pre-requisito esencial para un conductor iónico de alto rendimiento.

Los métodos de procesamiento también tienen un efecto sobre la conductividad a través de los límites de grano. Los diferentes niveles de impureza de las diferentes rutas pueden conducir a diferencias en los valores de conductividad y energías de activación. Por lo tanto, el procesamiento optimizado debería tener menos aditivos y pasos para prevenir la posible introducción de impurezas dentro de los límites de grano del electrolito.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento que se realizó en la implementación de la técnica de aleado mecánico para la producción de las soluciones sólidas de óxido de cerio dopado con Nd y Gd. Primeramente, se buscó el tiempo óptimo para el procesamiento mediante varios ensayos para obtener la estructura de la fluorita cúbica que es característica de los conductores iónicos de ceria. En seguida, se procedió a la experimentación para la preparación de las soluciones sólidas. Se incluye además en esta sección una descripción detallada de las pruebas que se utilizaron para la caracterización del material.

En la Figura 3.1 se muestra un diagrama de flujo del desarrollo experimental que se llevo a cabo en la presente investigación.

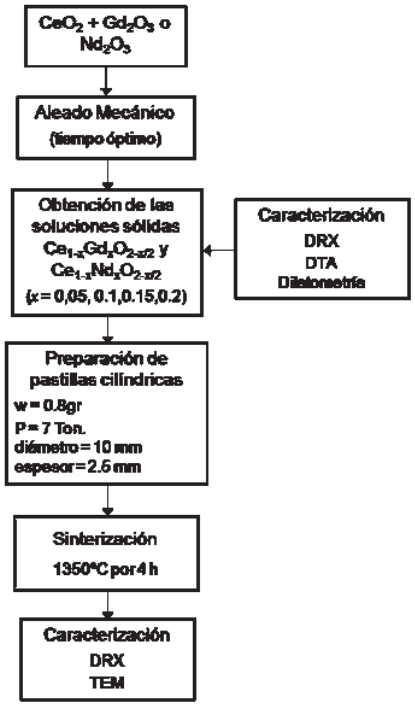


Figura 3.1. Diagrama de flujo del proceso experimental.

El objetivo principal de la ciencia de los materiales es el conocimiento básico de la estructura interna, las propiedades y la elaboración de los materiales. La mayoría de los materiales utilizados en ingeniería se dividen en tres grupos principales: materiales metálicos, poliméricos y cerámicos; estos últimos son materiales inorgánicos formados por elementos metálicos y no metálicos enlazados químicamente entre sí. Los materiales cerámicos pueden ser cristalinos, no cristalinos o mezclas de ambos. La mayoría de los materiales cerámicos tienen una gran dureza y resistencia a las altas temperaturas pero tienden a ser frágiles.

En las últimas décadas, se ha producido toda una nueva familia de materiales cerámicos de óxidos, nitruros y carburos que tienen mejores propiedades. La nueva generación de materiales cerámicos llamados cerámicos avanzados tienen mayor resistencia mecánica, mejor resistencia al desgaste, a la corrosión y al choque térmico.

Mediante tratamientos físicos o químicos (refinación, aleación, síntesis química, etc.) las materias primas obtenidas directamente de la naturaleza se transforman en materiales aptos para su uso en aplicaciones técnico-tecnológicas.

Existe una variedad muy grande de materiales, a fin de sistematizar su análisis, evidentemente existen diversas formas de hacerlo, según se tenga en cuenta sus orígenes, propiedades, naturaleza y su estructura.

3.1. MATERIAS PRIMAS

Los reactivos utilizados en el desarrollo experimental con su respectiva formula química, proveedor y pureza se muestran en la Tabla 3.1.

Los polvos de los óxidos cerámicos se mezclaron en una relación estequiométrica mediante las relaciones:

$$(1-x)\ CeO_2 + x\ Gd_2O_3 \rightarrow Ce1_{-x}Gd_xO_{2-x/2}$$

$$(1-x)\ CeO_2 + x\ Nd_2O_3 \rightarrow Ce1_{-x}Nd_xO_{2-x/2}$$

donde x = 0, 0.05, 0.1, 0.15 y 0.2 con el fin de obtener diferentes relaciones de dopaje en nuestras composiciones, ya que esto determinará las conductividades en el electrolito de óxido sólido del material final.

Tabla 3.1. Polvos químicos precursores.

Reactivo	Fórmula	Proveedor	Pureza %
Oxido de cerio	CeO_2	Aldrich	99.99
Oxido de gadolinio	Gd_2O_3	Aldrich	99.9
Oxido de neodimio	Nd_2O_3	Aldrich	99.8
Ácido acético	CH_3COOH	J. T. Baker	99.7
Alcohol isopropílico	$CH_3CHOHCH_3$	Mallinckrodt	99.99

3.2. MOLINO DE BOLAS CONVENCIONAL

Los molinos de bolas incorporan en el medio de molienda la trituración, compresión, impacto y corte. Los molinos de bolas pueden ser usados para producir partículas con tamaños pequeños en el orden de fracciones de μm; una de las ventajas es que el molino de bolas es aplicable tanto en seco como en húmedo. Una desventaja de los molinos de bolas es que el desgaste del medio de molienda es elevado, ya que las fuerzas de impacto, fricción y corte que interactúan son muy altas por lo que hay bastante contaminación con el material y medio de molienda.

Para cerámicos avanzados, la presencia de impurezas en el polvo es de vital importancia ya que la contaminación del material debe ser mínima, para solucionar este problema es necesario utilizar un medio de molienda con la misma composición que el polvo, esto se puede hacer en muy pocos casos debido a que este procedimiento presenta la mayoría de las veces un costo elevado o no se cuenta con el material adecuado.

Con el fin de obtener una mezcla homogénea de los polvos para la obtención de los compuestos de CeO_2 dopado con Nd_2O_3 y Gd_2O_3, inicialmente, se pesaron los polvos en relación estequiométrica y se realizó la mezcla de polvos en un molino de bolas convencional (FIg. 3.2) durante 2 horas utilizando un contenedor polimérico con bolas

de zirconia y agregando alcohol isopropílico, con el fin de eliminar aglomeraciones en el material. De estos polvos se tomaron muestras para ser procesadas en el molino de bolas planetario de alta energía para obtener los compuestos finales variando el tiempo de molienda.

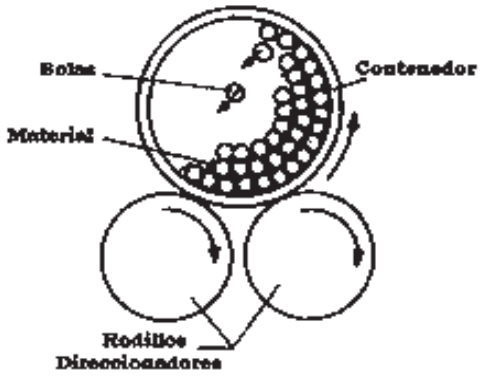


Figura 3.2. Representación esquemática del contenedor polimérico para la mezcla inicial de los polvos con los diferentes porcentajes.

3.3. ALEADO MECÁNICO

El proceso de aleado mecánico fue estudiado y desarrollado por primera vez a mediados de los 60's por John S. Benjamin en el laboratorio de investigación de INCO en un esfuerzo por encontrar el modo de combinar el endurecimiento por dispersión de óxidos con el endurecimiento por precipitación de la fase.

El término "aleación mecánica" fue introducido por E.C. McQueen a finales de los 60's y la primera producción comercial de un material endurecido por dispersión obtenido por este método se realizó a principios de la década de los 70's.

El éxito alcanzado con esta técnica ha dado lugar a una amplia investigación, que actualmente sigue en auge y que ha abierto un abanico de aplicaciones: la posibilidad de síntesis de nuevas fases cristalinas y cuasicristalinas, desarrollo de fases amorfas, inducción de reacciones químicas a bajas temperaturas o a temperatura ambiente.

3.3.1. Análisis

La síntesis se llevó a cabo en un molino de bolas planetario; el movimiento giratorio superpuesto en sentido contrario de los recipientes de molienda con respecto a la rueda principal hace que las bolas se muevan con una gran energía de trituración. La diferencia de velocidad entre las bolas y los recipientes se traduce en una acción combinada de fuerzas de choque y fricción que libera gran cantidad de energía dinámica.

La gran interacción entre dichas fuerzas es responsable del alto grado de pulverización de los molinos de bolas planetarios. Las bolas se mueven adheridas a las paredes del recipiente de molienda en la misma dirección, arrastradas por la fuerza centrífuga ejercida sobre ellas, durante el movimiento se producen diferencias de velocidad entre las bolas y las paredes del recipiente generándose grandes fuerzas de fricción sobre el material, a medida que continua el movimiento de giro, la fuerza centrífuga o de coriolis que actúa sobre las bolas hace que éstas se separen de las paredes del recipiente y comiencen a moverse a través del recipiente de molienda chocando contra el material que se encuentra dentro de los contenedores (Fig. 3.3).

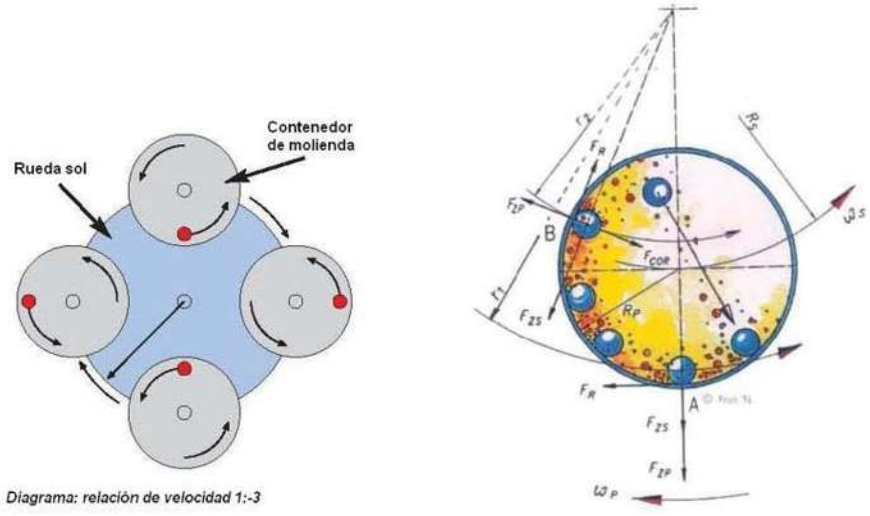


Figura 3.3. Funcionamiento del molino de bolas planetario.

El aleado mecánico mejora la reactividad química de los polvos mediante la ruptura de enlaces durante la fractura debido al impacto y fricción entre las partículas, cambiando las características físicas y químicas del material.

Los polvos obtenidos de la mezcla inicial se colocaron en los contenedores del molino de bolas planetario tipo RETSCH PM400 (Fig. 3.4) en una relación de peso de bolas a peso de polvos de 10/1; se tomaron 25 gr de la mezcla de polvos y se le agregaron 4 gotas de acido acético como aditivo. La finalidad es que los polvos iníciales reaccionen por las fuerzas de impacto y compresión y el Gd^{3+} y Nd^{3+} ocupen sustitucionalmente los sitios del Ce^{4+} en la red del CeO_2 con la creación de vacancias iónicas y así permitir el flujo de los iones de oxígeno a través de la red del electrolito sólido.

Figura 3.4. Molino de bolas planetario RETSCH PM400 y contenedor de zirconia estabilizada con itria recubierto con acero inoxidable y en su interior bolas de zirconia estbilizada con itria.

La molienda mecánica se caracteriza por ser un proceso complicado, por lo que para su optimización involucra un cierto número de variables. En este trabajo se optó por fijar algunos de los parámetros experimentales con el fin de disminuir las variables y como consecuencia la complejidad del sistema, por lo que solamente se decidió variar los porcentajes de los polvos, la velocidad de molienda y el tiempo de molienda, todos estos cambios se hicieron de acuerdo a la literatura revisada y las recomendaciones del proveedor equipo utilizado. Los parámetros de la molienda que se utilizaron para la preparación de los polvos se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Parámetros de molienda de alta energía**.**

Tipo de molino	**Molino de bolas planetario RETSCH PM400**
Relación de velocidad rueda sol/contenedores	1:-3 (diseñado para materiales frágiles)
Velocidad de molienda	350 rpm
Tipo de bolas de molienda	Zirconia estabilizada con itria, con diámetro de 10 mm
Relación peso de bolas/peso de muestra	10/1
Nivel de llenado del vial	80%
Tipo de molienda	Seca
Temperatura de molienda	Temperatura ambiente
Atmósfera de molienda	Aire
Tiempo de Molienda	20 Hrs

3.4. PRENSADO DE LOS POLVOS

Los polvos cerámicos se pueden prensar en condiciones secas, plásticas o húmedas. El prensado en seco se usa comúnmente para productos tales como refractarios estructurales (materiales resistentes a altas temperaturas) y componentes electrónicos de cerámica, y se puede definir como la compactación o formación uniaxial simultánea de un polvo granulado en un molde o dado. Después del prensado en frio, generalmente las piezas son sinterizadas para que alcancen las propiedades requeridas de resistencia y microestructura.

Una vez que se obtuvieron los polvos con los diferentes porcentajes de dopado se prensaron para obtener pastillas de aproximadamente 10 mm de diámetro. El prensado se hizo en frío utilizando un dado metálico de acero inoxidable 01 (grado herramienta) templado en una prensa hidráulica marca GIMSA modelo EG40P aplicando una carga uniaxial de 7 ton métricas = 182 kg/mm^2 (1.78 GPa). El espesor promedio de las pastillas fue aproximadamente de 2.5mm ± 0.05 (Fig. 3.6).

(a) (b)

Figura 3.5. Prensado de los polvos: (a) Dado de acero templado y (b) Prensa hidráulica marca GIMSA.

3.5. SINTERIZACION DE LAS PASTILLAS

Las variables experimentales que se utilizaron para la sinterización de las pastillas de los polvos cerámicos fueron la velocidad de calentamiento, tiempo y temperatura del tratamiento térmico.

La velocidad de calentamiento determina la porosidad del material que a su vez influye en el área superficial, de tal manera que una velocidad de sinterización lenta aumenta la densificación obteniendo una porosidad mínima. El tamaño de grano del material final sinterizado está determinado por la temperatura y tiempo de calentamiento, además una distribución amplia del tamaño de partícula de los polvos presenta la ventaja de proveer un alto número de partículas de menor tamaño con alta actividad en sinterización debido a su mayor área superficial expuesta. Además la alta densidad de empaquetamiento en verde origina mayor número de contactos entre partículas, poros iniciales pequeños, y por tanto el grado de densificación es mayor.

La velocidad inicial de calentamiento fue de 20°C/min hasta 960°C con un tiempo de permanencia de 15 minutos, seguido por una velocidad más lenta, debido al encogimiento que sufre la muestra en este rango de temperatura, de 5°C/min hasta la temperatura máxima de 1350°C con un tiempo de permanencia de 4 horas, y finalmente el enfriamiento de la muestra en el horno, como se indica en la Figura 3.6.

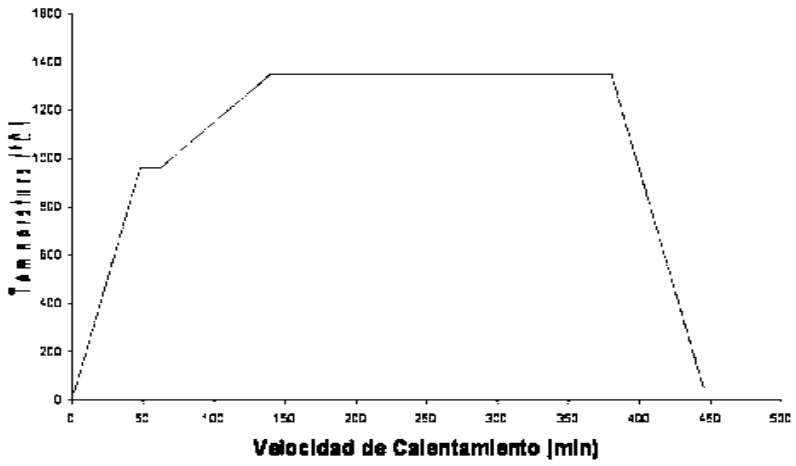


Figura 3.6. Gráfica de sinterización de las pastillas de los óxidos cerámicos.

3.6. MÉTODOS DE CARACTERIZACION DE LOS POLVOS Y PASTILLAS

La caracterización de un material es importante debido a que se pueden conocer en principio el tiempo óptimo de procesamiento, la constitución de las fases presentes, su microestructura y la morfología o tamaño de partícula, entre otros. Para ello, las técnicas utilizadas en este trabajo fueron: Difracción de rayos-X (DRX), Microscopia electrónica de Barrido y Microscopia de Transmisión (MEB y MET), y Análisis térmico.

La característica esencial de la estructura microscópica de un cristal es la periodicidad de su distribución atómica. La difracción de rayos X y la microscopia electrónica, entre otras técnicas, han permitido desentrañar como es la arquitectura de la materia a esa escala. En una muestra policristalina, cada grano está formado por uno o varios cristales. Cada cristal se diferencia de los vecinos por la orientación de sus hileras y planos atómicos. El orden dentro de los cristalitos no es perfecto, pues ocurren alteraciones en la periodicidad (por ejemplo, átomos de impurezas, vacancias, etc.). Las fronteras entre granos son zonas en las que se rompe la periodicidad y se generan tensiones mecánicas y otros efectos que influyen de manera considerable sobre las propiedades de los materiales.

El tipo de estructura más frecuente en los materiales sólidos es precisamente el policristalino. Las propiedades de un material policristalino son las de sus cristalitos

componentes, moduladas por factores que dependen del estado de agrupación. Entre estos últimos los más importantes son el tamaño de cristalito, la textura, la conectividad y los efectos de las fronteras de grano.

Para numerosas investigaciones, especialmente en el estudio de la difracción conviene considerar el cristal formado por un conjunto de planos cristalinos.

3.6.1. Difracción de Rayos X

En el caso particular de este trabajo la técnica de rayos X se utilizó para dar seguimiento a la evolución de las fases presentes, determinando de esta forma el tiempo de molienda adecuado para obtener las soluciones sólidas. Además, a partir de la posición de las reflexiones principales para la fase cúbica de la fluorita se determinaron los parámetros de red comprobando de esta manera la formación de las soluciones sólidas.

Para el análisis de las muestras de polvo se usó un difractómetro de rayos X SIEMENS D5000 con filamento de Cu K_α (λ = 1.5406 Å), realizando barrido de 10° a 90°, con tamaño de paso de 0.02° y tiempo entre pasos de 1 segundo (Fig.3.7).

Figura 3.7. Difractómetro de rayos *X* utilizado para la caracterización de los polvos.

Principio de operación: Se puede obtener información sobre la estructura cristalina de un material utilizando difracción de rayos X. Cuando un haz monocromático (de una sola longitud de onda) del mismo orden de magnitud que el espaciamiento atómico del material que lo golpea, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados, este fenómeno se conoce como difracción. Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg;

$$\operatorname{sen}\theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \tag{3.1}$$

donde el ángulo θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz.

Cuando el material se prepara en forma de polvo fino, siempre habrá algunas partículas de polvo cuyos planos (hkl) queden orientados en el ángulo θ adecuado para satisfacer la ley de Bragg. Por tanto se producirá un haz difractado, a un ángulo de 2θ en relación con el haz incidente, como se muestra en la Figura 3.8.

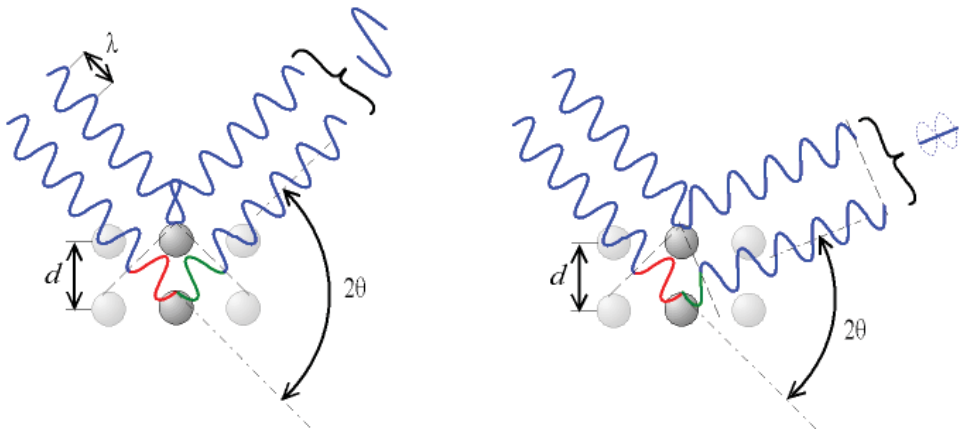


Figura 3.8 De acuerdo a la desviación 2θ, el corrimiento de la fase causa interferencias constructiva (izquierda) o destructiva (derecha).

En un difractómetro, un detector móvil de rayos X registra los ángulos 2θ en los cuales se difracta el haz, dando un patrón característico de difracción. Si se conoce la

longitud de onda de los rayos X se puede determinar los espaciamientos interplanares y finalmente, la identidad de los planos que causan dicha difracción.

3.6.2. Microscopio Electrónico de Barrido

Esta técnica se empleó en el análisis de los polvos recién molidos y de las pastillas sinterizadas, con el objetivo de determinar la morfología y tamaño de partícula de los polvos y, en el caso de las pastillas, la morfología, la presencia de porosidad y el tamaño aproximado de grano, utilizando un equipo JEOL SEM modelo JSM-6400. Las muestras a inspeccionar fueron preparadas en alcohol isopropílico y puestas en agitación ultrasónica durante 10 min para separar los aglomerados, posteriormente, una gota de la suspensión fue colocada en una base de cobre y se les aplicó un recubrimiento de plata con una metalizadora para asegurar una superficie conductora y permitir la observación estructural de los polvos. En el caso de las pastillas, se observaron muestras fracturadas y pulidas, las cuales fueron recubiertas con una película de plata.

Principio de operación: El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento diseñado para estudiar en alta resolución la superficie de los sólidos. En este aspecto el microscopio electrónico de barrido puede ser comparado con el microscopio óptico, donde el primero posee una resolución y profundidad de foco mayores. Además, el microscopio electrónico de barrido presenta mayores ventajas que el microscopio óptico, debido a la utilización de un mayor número de señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos y nos permite obtener mayor información como la orientación cristalina, la composición química, y la estructura magnética o el potencial eléctrico del material en observación.

Los parámetros que nos permiten conocer la calidad de un microscopio electrónico de barrido son: la profundidad de foco (que depende completamente del instrumento), el ruido de la imagen (en el que influye un poco la muestra) y la resolución (en el que la muestra tiene una influencia alta).

El microscopio electrónico de barrido (MEB) se basa en el hecho de escanear la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeño de alta energía y generar una imagen punto a punto de ella. Los electrones emitidos en un punto son recolectados por medio de detectores apropiados y utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos (monitor de TV).

De esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. Si repetimos la operación varias veces y empezamos a barrer la muestra, esa imagen punto a punto representará las características topográficas de la superficie de ésta. Por lo tanto las imágenes mostradas es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra.

Figura 3.9. Microscopio electrónico de barrido utilizado para la caracterización de la morfología y tamaño de partícula.

3.6.3. Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico

Se determinaron simultáneamente Termogravimetría (TG), Termogravimetría Derivativa (DTG) y Análisis Térmico Diferencial (DTA) en un equipo marca Mettler Toledo Modelo 851, con STAR software versión 8.1. La calibración del equipo se realizó con tres diferentes métodos: temperatura, flujo de calor y total. El método de análisis de los polvos fue el siguiente: se pesaron las muestras en paneles de alúmina abiertos de 70 μl de capacidad, se utilizó un flujo de nitrógeno de 10 ml/min, en un rango de

temperatura de 25 a 1500°C con rampa de calentamiento de 10°C/min. El cambio de peso se calculó en porcentaje (%) a diferentes temperaturas de inflexión.

Principio de operación: En el análisis térmico diferencial se engloban un conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura cristalina y su composición química pueden sufrir cambios más o menos importantes. La mayor parte de estos cambios se pueden estudiar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura.

Entre las técnicas de Análisis Térmico más comunes destacan:

- Termogravimetría (TG)
- Análisis Térmico Diferencial (ATD)
- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, del inglés *diferencial scanning calorimetry*)
- Análisis Termomecánico (ATM)
- Análisis Dinamomecánico (ADM)
- Termodifractometria (TDX)

La termogravimetría está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando se le somete a un cambio de temperatura en una atmosfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios nos da información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes.

En un análisis térmico diferencial, se somete a una variación de temperatura tanto a la muestra como a un material de referencia, que es inerte desde el punto de vista térmico, físico o químico. El análisis térmico diferencial mide la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia, en función del tiempo (temperatura constante) o de la temperatura alcanzada en cada momento. Estas medidas se pueden realizar en condiciones ambientales o bajo una atmósfera controlada. En principio, se trata de una técnica cualitativa que permite detectar si se

dan procesos endotérmicos o exotérmicos en nuestra muestra, e indica la temperatura a la cual tienen lugar estos cambios energéticos.

3.6.4. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión

La morfología y tamaño de partícula de los polvos fueron química y micro-estructuralmente caracterizados usando un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo PHILIPS TECNAI F20. Equipado con un sistema micro-analizador EDS EDAX. Con el objetivo de caracterizar el material se emplearon técnicas tales como campo claro y campo oscuro, microscopía de alta resolución, difracción y análisis químicos cuantitativos por EDS.

Principio de operación: Los electrones producidos por el cátodo de filamento incandescente son acelerados a través del ánodo por el potencial de unos 50,000 a 200,000 volts. Después de que el haz de electrones ha pasado por el colimador, atraviesa el objeto de examen y es selectivamente absorbido o difractado por diferentes partes del espécimen. Luego, el haz electrónico es amplificado por bobinas magnéticas, de objetivo y ocular, antes de aparecer en una pantalla fluorescente, o ser fotografiado para producir la micrografía electrónica, análoga de la fotomicrografía ordinaria del microscopio óptico, pero con mayor amplificación y mejor efecto de resolución. En el método de réplica, el espécimen no es el material mismo sino una delgada película en la que se registran finos detalles de la superficie del material. En la microscopia electrónica de transmisión (MET), el objeto es una muestra sumamente delgada del material, en la que pueden observarse detalles de la estructura interna [43].

La información que se puede obtener por MET es el tamaño, tipo y distribución de las entidades microestructurales (granos, precipitados, inclusiones), defectos en la red y esfuerzos, así como transformaciones de fase, efectos de contraste especiales, así como la determinación de la estructura.

En el área para el estudio de las trasformaciones de fase el MET ha sido particularmente provechoso. Han sido determinados el tamaño y distribución de zonas y precipitados en aleaciones endurecidas por envejecimiento.

En el campo de los estudios cinéticos, estos se llevan a cabo ya sea *in situ* en el microscopio electrónico o monitoreando la estructura después de algún tiempo de analizado el espécimen, fuera del microscopio. La disminución y crecimiento de los lazos prismáticos, defectos y no defectos, han sido estudiados para una gran variedad de metales y condiciones. El crecimiento de los lazos bajo ciertas condiciones nos ha mostrado estar relacionado con la oxidación de la superficie.

En la física del estado sólido, y particularmente en el campo de la microelectrónica el MET ha dado importantes resultados, en la estructura y crecimiento de los núcleos de una capa sobre un sustrato, en la naturaleza de los defectos de la red en esta película delgada y como se forma, bajo qué condiciones es formada la película, etc. [43]

Los electrones difractados y trasmitidos son esencialmente los que se utilizan para un microscopio electrónico de transmisión. Por lo tanto, la preparación del espécimen para tener una mayor colección de este tipo de electrones difractados o trasmitidos es importante. Se requiere que el espesor de la muestra (lo cual hace de esta técnica una de las más difíciles en cuanto a su preparación) alcance entre los 500-5000 Å, además debe estar limpia de impurezas, una capa amorfa de impurezas puede reducir enormemente la transparencia del espécimen debido a los efectos grandes de dispersión de los electrones, los cuales no muestran contraste. Esta transparencia de las hojas metálicas cristalinas también se ve afectada por el número atómico del material.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

La finalidad de usar la técnica de mecanosíntesis es presentar un método viable en el procesamiento del compuesto cerámico base a óxido de cerio, y así disminuir el tiempo de procesamiento, mejorar algunas propiedades microcristalinas, como es la presencia de vacancias ya que esta técnica es conocida por favorecer la creación de éstas, además de originar defectos en la estructura cristalina, los cuales podrían modificar de manera positiva las propiedades eléctricas del electrolito.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos siguiendo el protocolo del desarrollo experimental. El capítulo inicia con la caracterización de las materias primas a través de MEB, con micrografías que muestran las diferentes morfologías así como el tamaño de partícula para los diferentes óxidos simples, mismos que concuerdan con el análisis de distribución y tamaño de partícula. En seguida, mediante el análisis de rayos X se presenta la evolución de las fases presentes en función del tiempo de molienda y del contenido del óxido dopante. La caracterización se complementó con un análisis térmico diferencial (DTA), termogravimetría (TGA) y dilatometría de los polvos ya procesados para conocer las temperaturas de cristalización y formación de fases, y en complemento se realizó una prueba de dilatometría para conocer el porcentaje de encogimiento y con la información obtenida implementar la etapa de sinterización de las pastillas. Finalmente, por microscopia electrónica de transmisión (TEM) se obtuvieron micrográficas de alta resolución, y patrones de difracción para la identificación de las fases presentes.

4.1. CARACTERIZACION DE LAS MATERIAS PRIMAS

4.1.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El análisis de la morfología y del tamaño de partícula de los polvos de los óxidos simples de CeO_2, Gd_2O_3 y Nd_2O_3 se realizó mediante el uso del microscopio electrónico de barrido en el modo de electrones secundarios. En la Figura 4.1 se muestran las micrografías para los tres polvos.

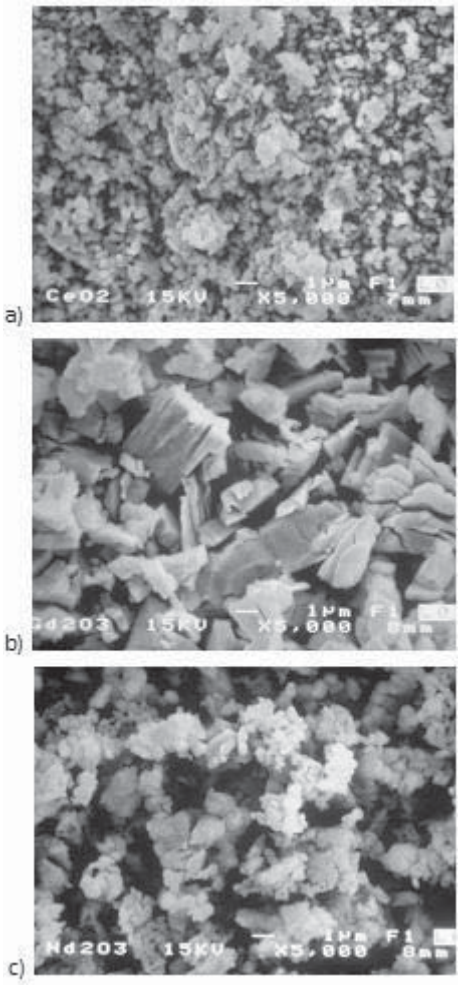


Figura 4.1. Morfología y distribución de tamaño de partícula del (a) CeO_2, (b) Gd_2O_3 y (c) Nd_2O_3.

Podemos observar que el tamaño de partícula del polvo de CeO_2 es menor a una micra con morfología aproximadamente esférica y con aglomeraciones en todo el material. El tamaño de partícula para el polvo de Gd_2O_3 es mayor a una micra con morfología en forma de hojuelas o acicular. En la muestra de polvo de Nd_2O_3 se observa que el tamaño de partícula aproximadamente de una micra y menor pero con aglomeraciones en todo el material y morfología aproximadamente esférica.

4.1.2. Análisis de Distribución y Tamaño de Partícula

Un histograma de distribución de tamaño de partícula es una barra gráfica que muestra la frecuencia de ocurrencia en función del rango de tamaño de partícula, donde la frecuencia relativa de un valor es la fracción o proporción de las veces que se presenta ese valor.

Las gráficas de distribución de tamaño de partícula son más concisas y representativas visualmente, ya que muestran el significado de la media y la desviación de la media, que a su vez depende de la varianza que nos proporciona información de la dispersión de una distribución alrededor de su media.

Un valor pequeño de la varianza indica que la distribución de probabilidad está muy concentrada alrededor de la media y un valor grande de la varianza generalmente indica que la distribución de probabilidad tiene una dispersión amplia alrededor de la media.

Una distribución de frecuencias es una tabla de la frecuencia o de las frecuencias relativas o ambas, con esta construcción se asegura que el área de cada rectángulo sea proporcional a la frecuencia relativa del valor. La mediana para el CeO_2 es 0.38 (micras) lo que quiere decir que la mitad de las partículas se encuentran aproximadamente en ese tamaño y la otra mitad se encuentra distribuida en el rango de 0.5-3 (micras), con una desviación estándar de 0.45. Para el Gd_2O_3 la mediana es 1.26 (micras) lo que indica que la mitad esta aproximadamente en ese tamaño con una desviación estándar de 0.66, y finalmente para Nd_2O_3 la mediana es 0.71 lo que indica que la mitad de las partículas están en 0.71 (micras) con una desviación estándar de 0.66 estos datos de la mediana como se mencionó anteriormente nos indica que la distribución de las partículas se encuentran aproximadamente en el rango de la mediana. Además la desviación estándar es pequeña lo que significa que hay poca variabilidad con respecto a la media. Las mediciones anteriores del tamaño de partícula concuerdan con lo observado por MEB. Las graficas de frecuencia relativa y frecuencia acumulativa para el CeO_2, Gd_2O_3 y Nd_2O_3 se muestran en la Figura 4.2.

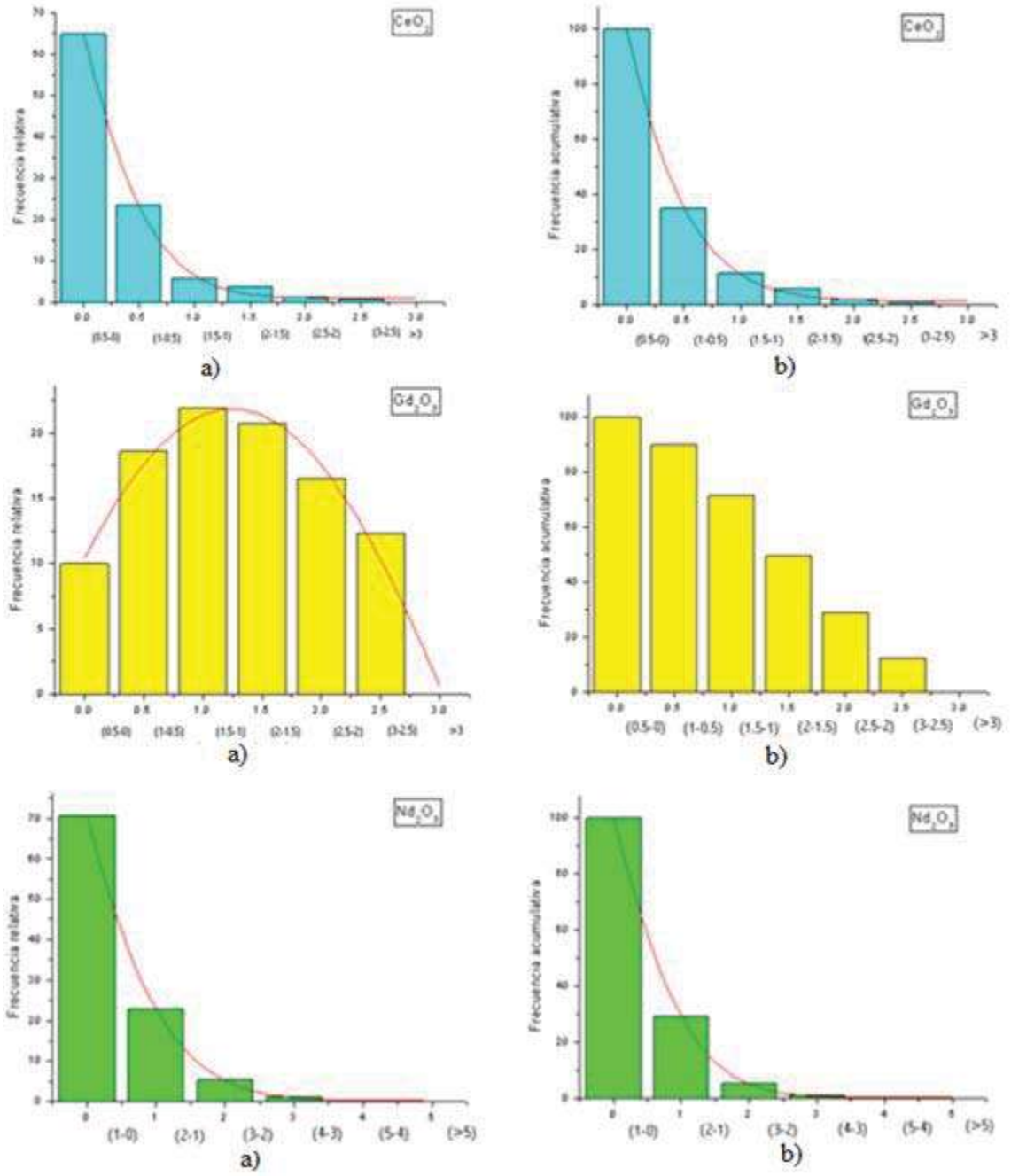


Figura 4.2. Rango promedio de tamaño de partícula (micras). (a) Frecuencia relativa y (b) Frecuencia acumulativa.

4.2. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO

Después de la mecanosíntesis, los polvos se analizaron por las técnicas de Análisis Termogravimétrico, Termogravimétrico Diferencial y Análisis Térmico Diferencial con la

finalidad de obtener información acerca de los cambios (cambios de temperatura o flujo de calor) que ocurren con respecto a la temperatura cuando se somete la muestra a un programa controlado de calentamiento, como son temperaturas de cristalización, temperaturas de fusión y la asociación de estos cambios con la pérdida o ganancia en peso.

En la Fig. 4.3, para la curva termogravimétrica obtenida se aprecian dos intervalos de pérdida de masa significativos, marcados en la figura como los números [1] y [2]. La primera pérdida de masa [1] tiene lugar en el intervalo de temperaturas comprendido entre temperatura ambiente y 120°C que corresponde a un 0.5436% de pérdida de masa de la muestra que puede deberse a la pérdida de agua como humedad. A temperaturas superiores, por encima de 100°C, la masa se mantiene prácticamente constante hasta alcanzar aproximadamente 150 °C, a partir de esta temperatura tiene lugar la segunda pérdida de masa [2], que concluye a unos 500°C y corresponde a un 2.6920% de pérdida de la masa total. Esta segunda pérdida de masa estaría producida por alguna transformación de la estructura cristalina de la fase analizada, la cual se refleja como una serie de transformaciones exotérmicas empalmadas en la curva de análisis térmico diferencial con un máximo alrededor de los 310°C. Además, se puede observar que la temperatura de transición de la fase vítrea ocurre aproximadamente a los 820°C, lo cual es un indicativo de que la mezcla consiste de fase cristalina y vítrea, también se observa en la curva un último evento que corresponde al punto de fusión del compuesto cerámico a 1431°C, lo cual indica que la temperatura de sinterización de las pastillas cilíndricas no debe sobrepasar esta temperatura.

En la Fig. 4.4, se muestra los resultados obtenidos para la muestra $Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{1.95}$, con una pérdida de masa que comprende de los 35°C a 50°C y corresponde a 0.7144%, además se muestra otra significativa pérdida de masa que comprende entre 75°C y 310°C y corresponde a una pérdida de masa de 2.1863%, en cambio para la curva de

DTA se aprecia que la transición a fase vítrea comienza a 880°C y termina a los 1290°C, también se puede apreciar la transformación a fase liquida a los 1435°C.

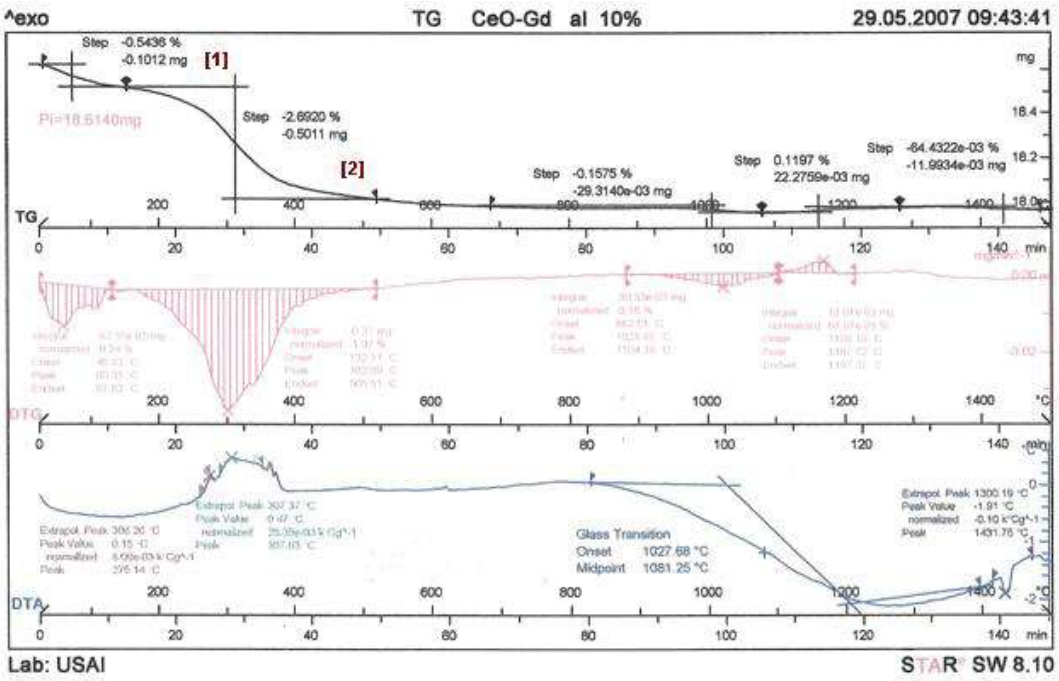


Figura 4.3. Gráfica de termogravimetría, termogravimetría diferencial y análisis térmico diferencial para el compuesto $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$.

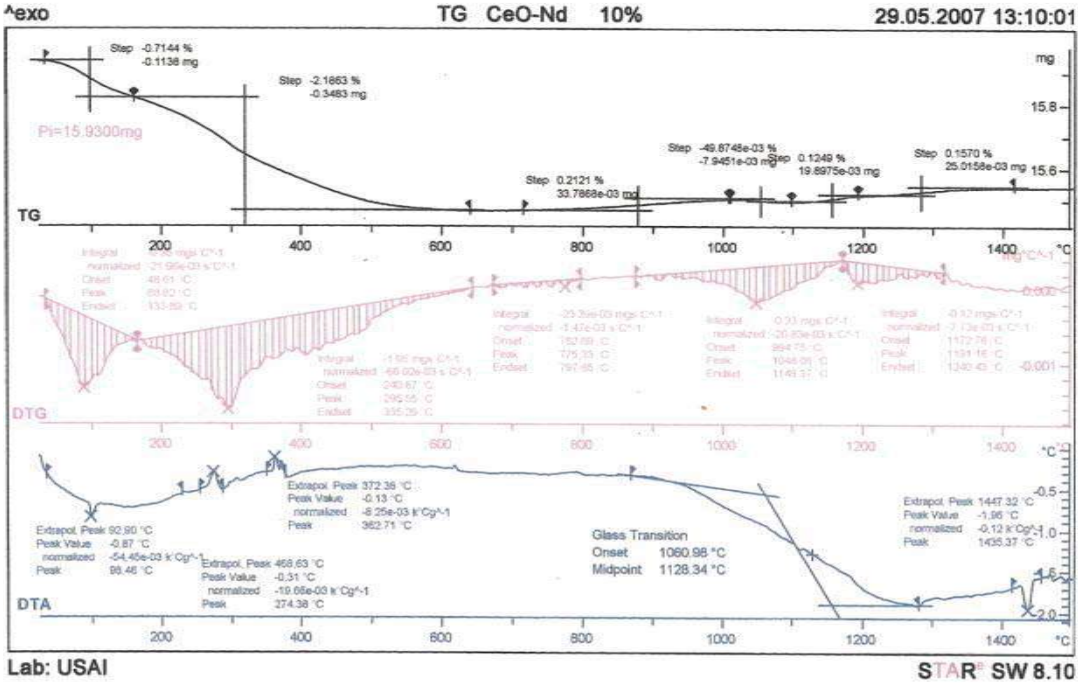


Figura 4.4. Gráfica de termogravimetria, termogravimetría diferencial y análisis térmico diferencial para el compuesto $Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{1.95}$.

4.3. ANÁLISIS POR DILATOMETRIA

Mediante la técnica de dilatometría se analizaron las variaciones en las dimensiones con respecto a la temperatura al someter la muestra a un programa controlado de calentamiento.

En la Figura 4.5 se presentan las curvas dilatométricas para los compuestos $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ y $Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{1.95}$, respectivamente. Se puede observar que para el primer compuesto hay un primer encogimiento de 2.5% que empieza a los 300°C y termina a los 1200°C, se aprecia una segunda contracción considerable de 5% que comienza a 1200°C. La mayor densidad se alcanza a los 1400°C (mayor contracción). Para el segundo compuesto, se aprecia una primera pendiente más lineal con un encogimiento del 1% donde la contracción significativa de 4% comienza a partir de los 800°C con una densidad final máxima a los 1400°C. Estos datos nos proporcionaron la información necesaria para complementar los análisis de DTA y TG para la construcción del ciclo de sinterización del compuesto cerámico.

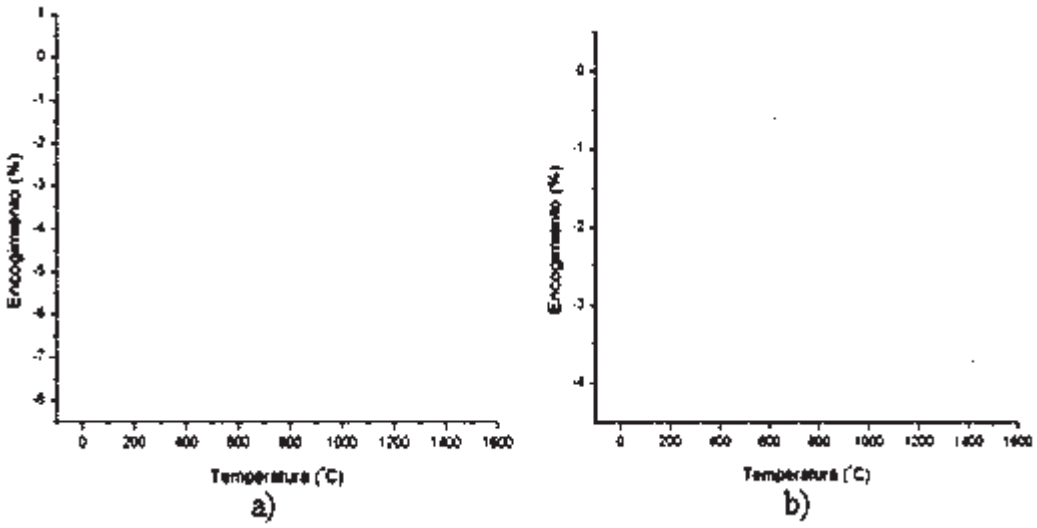
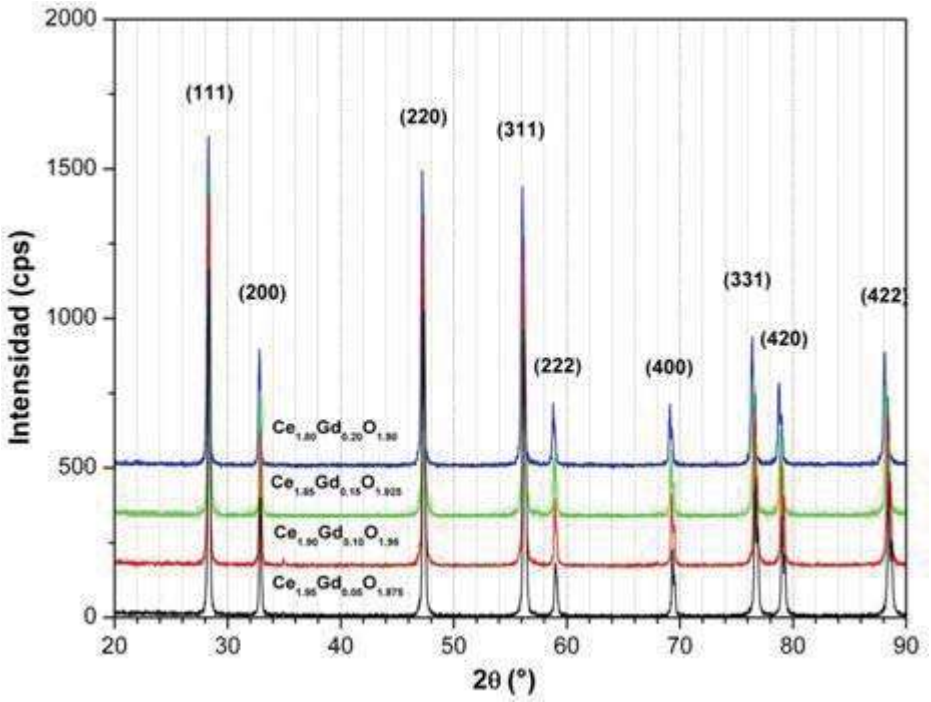


Figura 4.5. Gráficas de dilatometría de los compuestos: (a) $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ y (b) $Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{1.95}$.

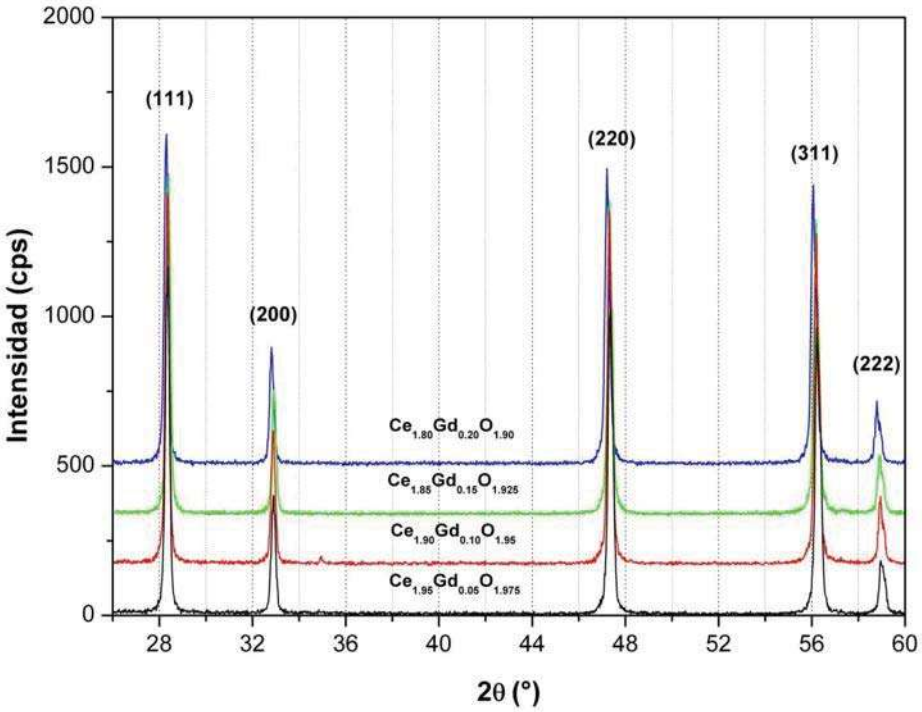
4.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X y LEY DE VEGARD DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS

Los polvos de óxido de cerio dopados con Gd y Nd, obtenidos por mecanosíntesis, se sometieron a tratamiento térmico a 1350°C por 4 h en aire en un horno de cámara Lindberg BlueM con el objetivo de cristalizar completamente y obtener la fase cúbica tipo fluorita característica del óxido de cerio. Después del tratamiento térmico, los polvos obtenidos se analizaron por difracción de rayos X (Philips Diffractometer PW1710) con radiación Cu Kα a 40kV, 20 mA, en un rango de 20 a 90° 2θ con un paso de 0.02° y tiempo de 1 s.

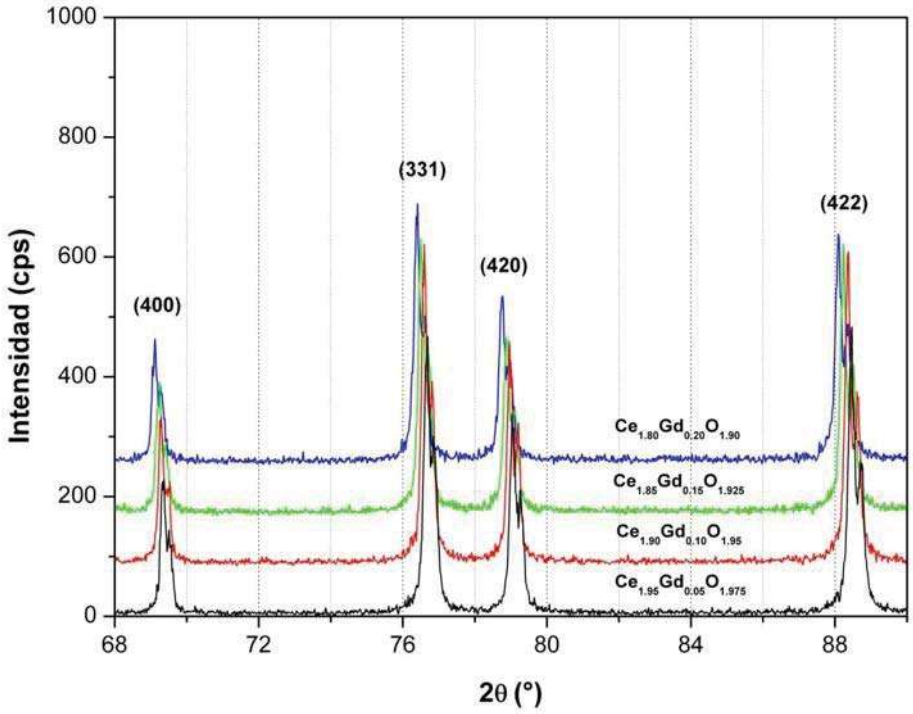
Las Figuras 4.6(a) y 4.7(a) muestran los perfiles de difracción de rayos X (DRX) de los polvos de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ y $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$, respectivamente, después del tratamiento térmico. De acuerdo a los análisis por difracción de rayos X, los polvos obtenidos están compuestos de una sola fase, independientemente de la concentración del dopante en el rango investigado. Los picos relacionados a fases aisladas de gadolinia o neodimia no se observan. Todos los polvos de las soluciones sólidas exhiben estructuras cristalinas tipo fluorita. La disolución del Gd_2O_3 y Nd_2O_3 en la red cúbica tipo fluorita causa un desplazamiento de los picos de ceria hacia ángulos menores indicando la existencia de la solución sólida (Fig. 4.6(b) y (c), y Fig. 4.7(b) y (c)). Esto coincide con los cambios en el parámetro de red, a (Figs. 4.8 y 4.9). El desplazamiento gradual de los planos (111), (200), (220), (311) y (222) (principales reflexiones de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 34-0394 [44]) hacia ángulos menores a medida que incrementa el contenido de Gd^{3+}, revela la expansión de la red cúbica tipo fluorita del óxido de cerio. Todos los picos en los patrones de DRX fueron indizados como estructuras cristalinas cúbicas tipo fluorita. Este resultado se atribuye al radio iónico del Gd^{3+} (1.053 Å, en coordinación octaédrica) [45], el cual es mayor que el radio iónico del Ce^{4+} (0.97 Å, en coordinación octaédrica). De esta manera, dopado con un ión Gd^{3+} de mayor tamaño y con el incremento en la concentración del dopante, se seguirá agrandando la celda unitaria y el parámetro de red medido (a) de la ceria dopada (Fig. 4.8) contra el contenido de Gd^{3+} obedece la Ley de Vegard.


(111)
(200)
(220)
(311)
(222)
(400)
(331)
(420)
(422)
Intensidad (cps)
2θ (°)
Ce1.80Gd0.20O1.90
Ce1.85Gd0.15O1.925
Ce1.90Gd0.10O1.95
Ce1.95Gd0.05O1.975

(a)


(111)
(200)
(220)
(311)
(222)
Intensidad (cps)
2θ (°)
Ce1.80Gd0.20O1.90
Ce1.85Gd0.15O1.925
Ce1.90Gd0.10O1.95
Ce1.95Gd0.05O1.975

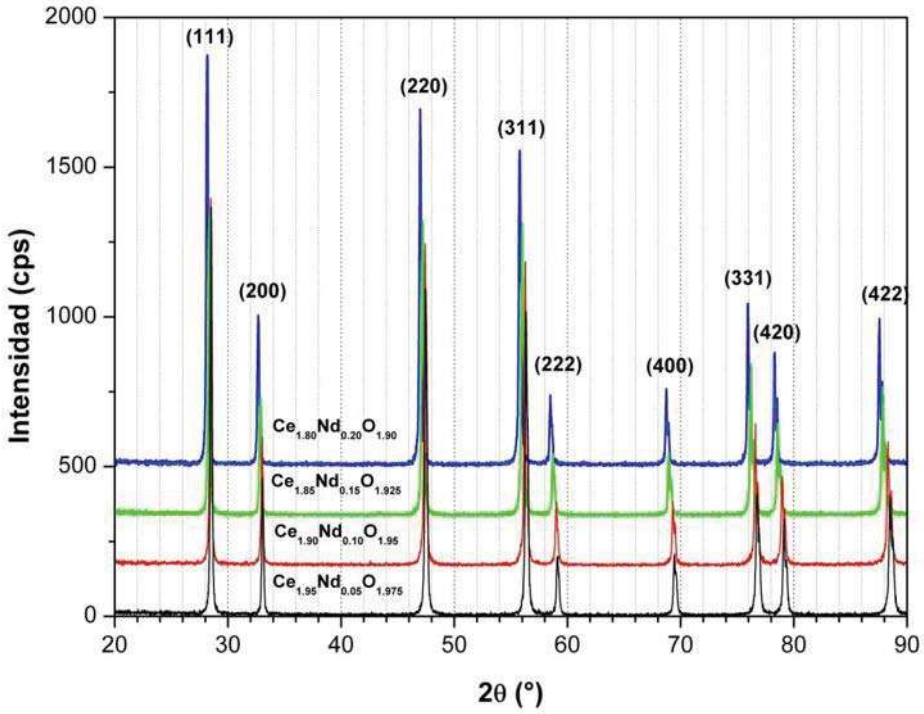
(b)



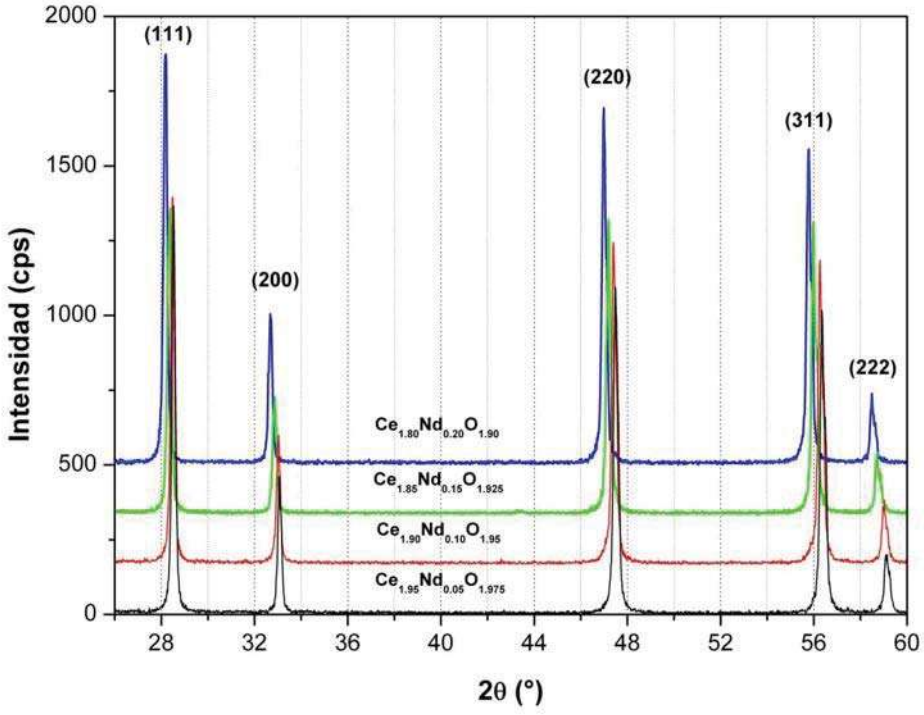
(c)

Figura 4.6. Perfiles de difracción de rayos X para los polvos de $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ obtenidos por mecanosíntesis y tratados térmicamente a 1350°C por 4 h.

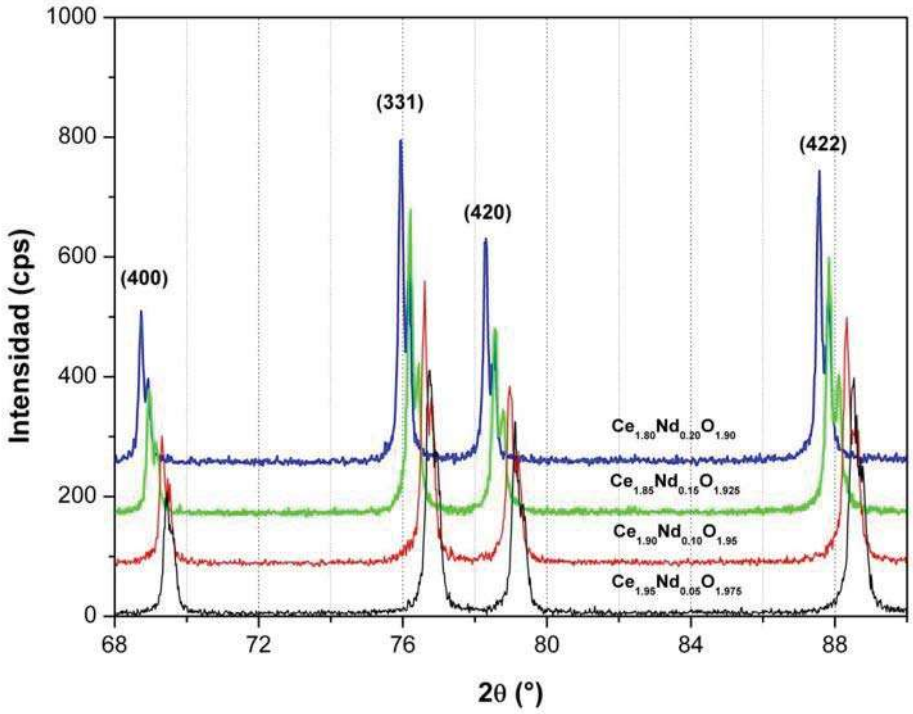
La misma tendencia se observa para los polvos de óxido de cerio dopado con neodimio, es decir, el desplazamiento gradual de los planos (111), (200), (220), (311) y (222) (principales reflexiones de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 34-0394 [44]) hacia ángulos menores a medida que incrementa el contenido de Nd^{3+}. Al igual que en el caso del Gd^{3+}, existe una expansión de la celda cúbica con el incremento en el contenido de Nd^{3+}, ya que su radio iónico (1.0019 Å, en coordinación octaédrica) [45] es ligeramente mayor que el radio iónico del Ce^{4+} (0.97 Å, en coordinación octaédrica), obedeciendo igualmente la Ley de Vegard.


(111)
(200)
(220)
(311)
(222)
(400)
(331)
(420)
(422)
Ce1.80Nd0.20O1.90
Ce1.85Nd0.15O1.925
Ce1.90Nd0.10O1.95
Ce1.95Nd0.05O1.975
Intensidad (cps)
2θ (°)

(a)


(111)
(200)
(220)
(311)
(222)
Ce1.80Nd0.20O1.90
Ce1.85Nd0.15O1.925
Ce1.90Nd0.10O1.95
Ce1.95Nd0.05O1.975
Intensidad (cps)
2θ (°)

(b)



(c)

Figura 4.7. Perfiles de difracción de rayos X para los polvos de $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ obtenidos por mecanosíntesis y tratados térmicamente a 1350°C por 4 h.

La ley de Vegard ha sido utilizada extensamente en mineralogía, metalurgia y ciencia de los materiales en las pasadas seis décadas. De acuerdo a esta ley, los parámetros de las celdas unitarias deberían variar linealmente con la composición para una solución sólida sustitucional continua en la cual los átomos o iones que se sustituyen están distribuidos al azar. Aunque la ley fue postulada sobre evidencias empíricas, varios casos de desviaciones positivas y negativas de esta ley han sido documentados. Sus fundamentos teóricos no han sido críticamente explorados. La desviación de la ley de Vegard se espera aún para las soluciones termodinámicamente ideales cuando hay una diferencia significativa en parámetros de red de los componentes puros. La ley debería ser reclasificada como una aproximación válida para condiciones específicas. La aproximación es válida para soluciones ideales cuando los parámetros de red de los componentes puros difieren por menos de 5%. Para soluciones sólidas con desviaciones positivas de la idealidad, siempre habrá desviaciones positivas de la ley de Vegard. Para soluciones sólidas con desviaciones negativas moderadas de la idealidad, la desviación positiva de la linealidad de los

parámetros de red causada por una desigualdad en tamaño puede ser compensada por la atracción interactiva entre los componentes, resultando conforme a la ley de Vegard [46].

La ley [47,48] establece que los parámetros cristalográficos de una solución sólida sustitucional continua varían linealmente con la concentración a temperatura constante cuando la naturaleza del enlace es similar al de las fases constituyentes. Se entiende en contexto que los átomos sustitucionales están estadísticamente distribuidos. El parámetro de red está controlado por el tamaño relativo de los átomos o especies intercambiados. Esta ley ha sido ampliamente utilizada para cálculos de densidad y para estimar la composición de las soluciones sólidas a partir de datos de difracción. La expresión matemática más simple de la ley de Vegard para una solución binaria A- B es:

$$a = a_A^{\circ}(1 - x) + a_B^{\circ}(x) \qquad (4.1)$$

donde $x = x_B$ es la fracción molar del componente B y a_A° y a_B° son los parámetros de red de los componentes puros A y B, respectivamente.

La falta de bases teóricas y las desviaciones observadas experimentalmente en varios sistemas sugieren que la ley de Vegard no es una regla o generalización la cual describe la variación de los parámetros de red dentro de los límites de la incertidumbre experimental aún para soluciones sólidas sustitucionales ideales con distribución estadística de los átomos. La ley de Vegard no es universal como las leyes de la termodinámica ni aplicable en un contexto idealizado como la ley de Raoult [46].Sin embargo, la ley de Vegard puede considerarse como una herramienta confiable para validar un modelo propuesto para la estructura de una solución sólida para sustituciones tanto isovalentes como heterovalentes [49].

Una gráfica del parámetro de red como una función del incremento en el contenido, x, del catión más grande Gd^{3+}, Fig. 4.8, muestra un comportamiento muy lineal ($R = 0.90195$) de acuerdo con la Ley de Vegard. Un ajuste de las constantes de red cúbicas para $x = 0$ hasta 0.2 proporciona

$$a(\text{Å}) = 5.38541 + 0.11923\, x. \qquad (4.2)$$

Los datos individuales se ajustan a la relación, en promedio, dentro del 0.00597 Å. Parte de la dispersión sin duda se origina de las pequeñas diferencias entre las composiciones actual y nominal de las muestras. Como nota, la constante de red de la fase cúbica con $x = 0.15$ cae por arriba del ajuste de las constantes de red cúbicas restantes y se incluyó en la gráfica y en el ajuste lineal.

De manera similar, una gráfica del parámetro de red como una función del incremento en el contenido, x, del catión más grande Nd^{3+}, Fig. 4.9, muestra un comportamiento muy lineal ($R = 0.90371$) de acuerdo con la Ley de Vegard. Un ajuste de las constantes de red cúbicas para $x = 0$ hasta 0.2 proporciona

$$a(\text{Å}) = 5.40489 + 0.16545\, x. \qquad (4.3)$$

Los datos individuales se ajustan a la relación, en promedio, dentro del 0.0082 Å. Parte de la dispersión sin duda se origina de las pequeñas diferencias entre las composiciones actual y nominal de las muestras.

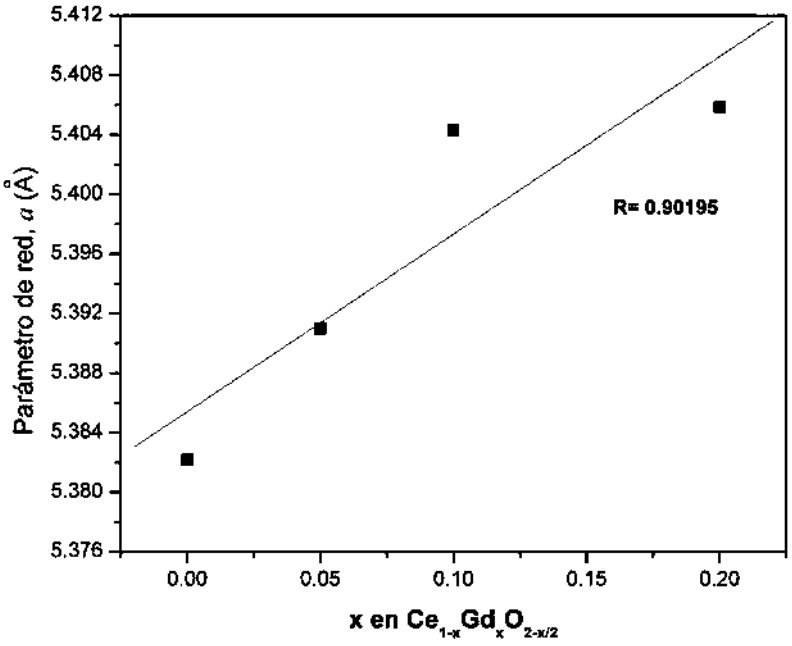


Figura 4.8. Variación de la constante de red cúbica como una función del contenido de Gd^{3+}, x.

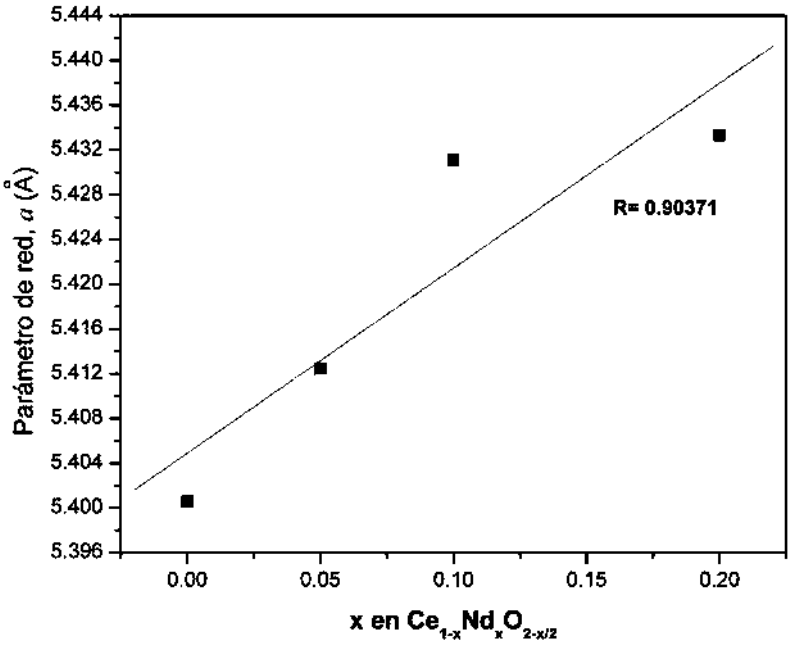


Figura 4.9. Variación de la constante de red cúbica como una función del contenido de Nd^{3+}, x.

4.4.1. Mediciones Precisas del Parámetro de Red

Un método utilizado ampliamente para determinar las dimensiones de la red de una fase cristalina a partir de la ubicación de los picos de un patrón de difracción es el método lineal de mínimos cuadrados introducido por Cohen [50] en 1935; Mueller [51] y col. (1960); Parrish y Wilson [52] (1967).

Últimamente, la popularidad del método Rietveld, el cual facilita las constantes de red como un subproducto, ha hecho al método de Cohen una técnica anticuada. A pesar de esto, algunas características peculiares del método de Cohen todavía lo hacen extremadamente útil en muchas aplicaciones de difracción de polvos en la Ciencia de los Materiales.

Muchas aplicaciones de difracción de rayos X requieren el conocimiento preciso del parámetro (o parámetros) de red del material bajo estudio. Por lo general, estas aplicaciones involucran soluciones sólidas; ya que el parámetro de red de una solución sólida varía con la concentración del soluto, la composición de una solución dada puede ser determinada de una medición de su parámetro de red. Los coeficientes de expansión térmica pueden también ser determinados, sin un dilatómetro, por mediciones del parámetro de red como una función de la temperatura en una cámara o difractómetro de alta temperatura. Debido a que, en general, un cambio en la concentración del soluto o temperatura produce solamente un pequeño cambio en el parámetro de red, mediciones del parámetro de red bastante precisas deben realizarse para medir estas cantidades con precisión. Se abordan primero las sustancias cúbicas, por ser las más simples, pero las conclusiones generales son válidas para materiales no cúbicos.

El proceso para medir un parámetro de red es muy indirecto, y es afortunadamente de tal naturaleza que se obtiene fácilmente una alta precisión. El parámetro a de una sustancia cúbica es directamente proporcional al espaciamiento d de cualquier serie particular de planos de Bragg. Midiendo el ángulo de Bragg θ para hkl y usando la ley de Bragg para determinar d permite el cálculo de a. Pero es el $\operatorname{sen}\theta$, no θ, el que aparece en la ley de Bragg. La precisión en d, o a, por lo tanto depende en la precisión en el $\operatorname{sen}\theta$, una cantidad derivada, y no en la precisión en θ, la cantidad medida. Esto es oportuno porque el valor de $\operatorname{sen}\theta$ cambia muy lentamente con θ en las proximidades de 90°, como se puede observar de la Fig. 4.10. Por esta razón, un valor muy aproximado de $\operatorname{sen}\theta$ puede obtenerse de una medición de θ el cual no es por sí mismo particularmente preciso, *siempre que θ esté cerca de 90°*. Por ejemplo, un error en θ de 1° conduce a un error en $\operatorname{sen}\theta$ de 1.7 por ciento a $\theta = 45°$ pero solamente 0.15 por ciento a $\theta = 85°$. Dicho de otra manera, la posición angular de un rayo difractado es mucho más sensible a un cambio dado en el espaciamiento planar cuando θ es grande que cuando es pequeño.

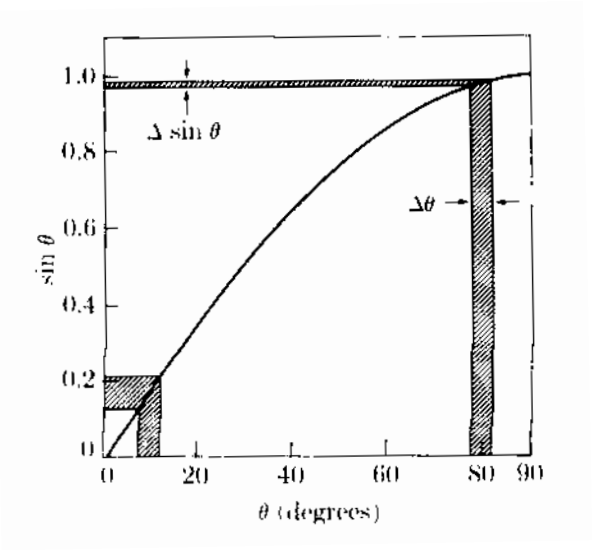


Figura 4.10. La variación del sen θ con θ. El error en sen θ causado por un error en θ disminuye a medida que θ incrementa ($\Delta\theta$ exagerado).

El mismo resultado se deduce directamente de la diferenciación de la ley de Bragg con respecto a θ:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \cot\theta \, \Delta\theta. \tag{4.4}$$

Despreciando $\Delta\lambda$ da

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta \, \Delta\theta. \tag{4.5}$$

En el sistema cúbico

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

Por lo tanto

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta \, \Delta\theta. \tag{4.6}$$

Ya que $\cot\theta$ se aproxima a cero a medida que θ se aproxima a 90°, $\Delta a/a$, el error fraccional en a causado por un error en θ, también se aproxima a cero a medida que θ se aproxima a 90°, o a medida que 2θ se aproxima a 180°. La clave para la precisión en las mediciones del parámetro de red por lo tanto se halla en el uso de rayos retro-reflejados teniendo valores 2θ tan cerca a 180° como sea posible.

Aunque el error en el parámetro de red desparece a medida que 2θ se aproxima a 180°, los rayos difractados no pueden ser observados a este ángulo. Debido a que los valores de a calculados para las diversas líneas sobre el patrón se aproximan más estrechamente al valor verdadero a medida que 2θ incrementa, el verdadero valor de a debería ser encontrado graficando los valores medidos contra 2θ y extrapolando a $2\theta = 180°$. Desafortunadamente, esta curva no es lineal y la extrapolación de una curva no-lineal no es exacta. Si los valores medidos de a son graficados contra ciertas funciones de θ, no obstante, más que contra θ o 2θ directamente, la curva resultante es una línea recta la cual puede ser extrapolada con confianza.

Método de Cohen

El valor más aproximado del parámetro de red de una sustancia cúbica se encuentra graficando el valor de a calculado para cada reflexión contra una función particular, la cual depende del aparato utilizado, y extrapolando a un valor a_0 a $\theta = 90°$. Cohen [53] propuso que el método de mínimos cuadrados fuera utilizado para encontrar la mejor línea recta de manera que los errores aleatorios serían minimizados de una manera reproducible y objetiva.

Sistema cúbico

Suponer una sustancia cúbica. Entonces la ecuación

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} = k \cos^2 \theta, \tag{4.7}$$

define una posible función de extrapolación. En lugar de utilizar el método de mínimos cuadrados para encontrar la mejor línea recta sobre una gráfica de a contra el $\cos^2 \theta$, Cohen aplicó el método a los valores observados $\sin^2 \theta$ directamente. Elevando al cuadrado la ley de Bragg ($\lambda = 2d \sin \theta$) y tomando logaritmos en ambos lados, obtenemos

$$\ln \operatorname{sen}^2 \theta = \ln \left(\frac{\lambda^2}{4}\right) - 2 \ln d. \tag{4.8}$$

La diferenciación da entonces

$$\frac{\Delta \operatorname{sen}^2 \theta}{\operatorname{sen}^2 \theta} = -2 \frac{\Delta d}{d}. \tag{4.9}$$

Sustituyendo esta ecuación en la Ec. (4.7) el error en $\sin^2 \theta$ varía con θ como:

$$\Delta \operatorname{sen}^2 \theta = -2k \operatorname{sen}^2 \theta \cos^2 \theta = D \operatorname{sen}^2 2\theta, \tag{4.10}$$

donde D es una nueva constante. [Esta ecuación es válida solamente cuando la función de extrapolación $\cos^2 \theta$ es válida. Si alguna otra función de extrapolación es utilizada, la Ec. (4.10) debe ser modificada como corresponde]. Ahora el valor verdadero de $\operatorname{sen}^2 \theta$ para cualquier línea de difracción está dado por

$$\operatorname{sen}^2 \theta \ (\text{verdadero}) = \frac{\lambda^2}{4a_0^2}(h^2 + k^2 + l^2), \tag{4.11}$$

donde a_0, el valor verdadero del parámetro de red, es la cantidad buscada. Pero

$$\operatorname{sen}^2\theta\ (\text{observado}) - \operatorname{sen}^2\theta\ (\text{verdadero}) = \Delta \operatorname{sen}^2\theta$$

$$\operatorname{sen}^2\theta - \frac{\lambda^2}{4a_0^2}(h^2 + k^2 + l^2) = D \operatorname{sen}^2 2\theta,$$

$$\operatorname{sen}^2\theta = C\alpha + A\delta, \qquad (4.12)$$

donde

$$C = \frac{\lambda^2}{4a_0^2},\ \alpha = (h^2 + k^2 + l^2),\ A = \frac{D}{10},\ \text{y}\ \delta = 10 \operatorname{sen}^2 2\theta.$$

(El factor 10 se introduce dentro de las definiciones de las cantidades A y δ únicamente para hacer los coeficientes de los diferentes términos en las ecuaciones normales del mismo orden de magnitud.)

Los valores experimentales de $\operatorname{sen}^2\theta$, α, y δ se sustituyen ahora en la Ec. (4.12) para cada una de las líneas de n retro-reflexión utilizadas en la determinación. Esto da n ecuaciones que pueden ser resueltas para los valores más probables de C y A por el método de mínimos cuadrados. Una vez que se encuentra C, a_0 puede ser calculado directamente de la relación dada más arriba; la constante A está relacionada a la cantidad de error sistemático involucrado. Las dos ecuaciones normales que se necesitan para encontrar C y A se encuentran de la Ec. (4.12) y las reglas previamente dadas:

$$\sum \alpha \operatorname{sen}^2\theta = C \sum \alpha^2 + A \sum \alpha\delta,$$

$$\sum \delta \operatorname{sen}^2\theta = C \sum \alpha\delta + A \sum \delta^2.$$

4.5. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Mediante la técnica de microscopia electrónica de alta resolución fue posible comprobar el carácter cristalino y amorfo de los polvos después de 20 hrs de molienda,

además se observa de manera más clara la existencia de aglomerados tal como lo demuestran las imágenes de la Fig. 4.11, en las que se puede distinguir una distribución de tamaño de partícula entre 100 y 200 nm.

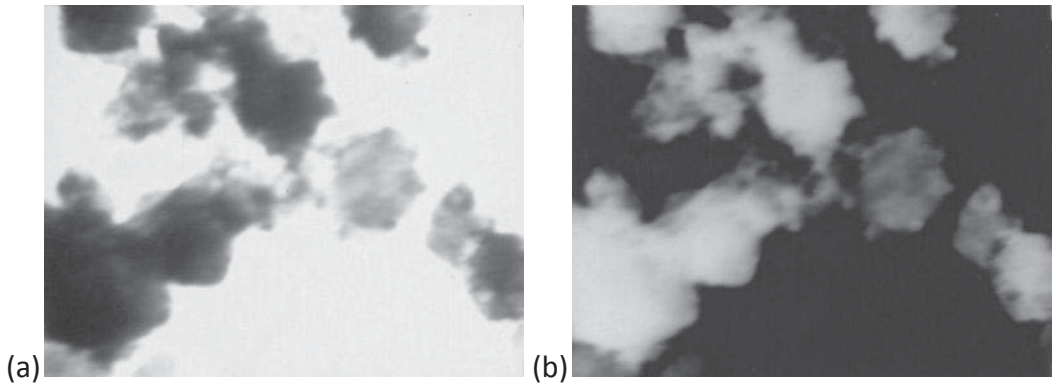


Figura 4.11. Imágenes de (a) campo claro y (b) campo oscuro de los polvos procesados a 20 h de molienda para el compuesto $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$.

Por otro lado, en las imágenes de la Fig.4.12 las partículas logran formar aglomerados después de 20 horas de procesamiento, esto en base al aspecto que presentan las orillas de las partículas donde se ve que se trata de aglomerados de partículas más pequeñas; también de la observación de estas imágenes se puede corroborar la tendencia de las partículas a tomar una forma esférica.

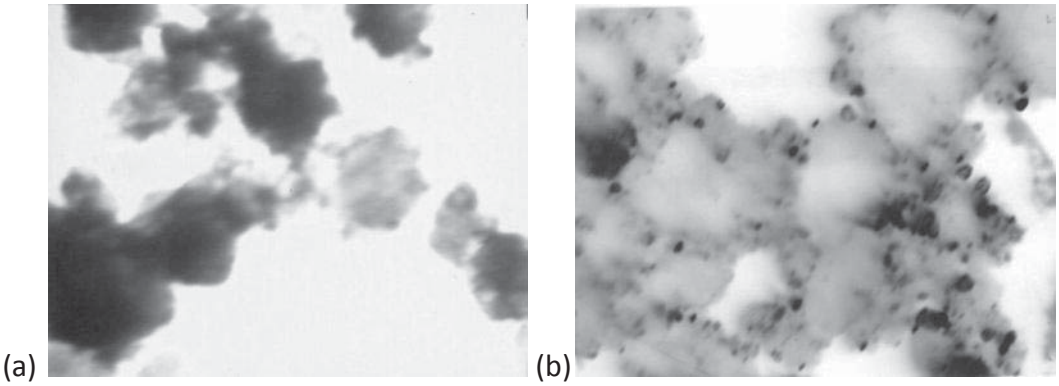


Figura 4.12. Imágenes de campo claro de los polvos de $Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{1.95}$ procesados a 20 h de molienda.

4.5.1. Análisis de Imágenes

La base teórica del procesamiento digital de imágenes en un microscopio electrónico es la teoría de difracción de electrones, donde sabemos que la imagen es aproximadamente la proyección del potencial cristalino de la muestra. Es decir, la imagen no es más que un mapa de la distribución de potencial. En términos matemáticos podríamos decir que dada una imagen de la muestra, las lentes del microscopio electrónico actúan como transformadores de Fourier, de tal manera que el patrón de difracción es la transformada de Fourier del potencial cristalino en la muestra, y la imagen es la segunda transformada de Fourier de dicho potencial. Es decir que tenemos que pasar por la operación de transformación de Fourier para llegar a la imagen. Esta imagen por lo regular se representa por medio de un arreglo periódico de pequeños puntos claros y obscuros y por lo tanto, lo primero que hace es transformarla a forma digital para poder analizarla.

En general la imagen puede ser una micrografía, mostrando una imagen de campo claro, campo obscuro o un patrón de difracción.

Generalmente una imagen de microscopia electrónica contiene ruido proveniente de la muestra de observación y el ruido generado por varios tipos de fuentes como, por ejemplo, la vibración existente alrededor del microscopio. Por lo tanto un primer paso en la interpretación de estas imágenes es reducir el ruido para destacar los detalles con contrastes débiles o las desviaciones no periódicas de la estructura principal, tales como interfaces, fronteras de grano, dislocaciones, fallas de apilamiento, etc. Puede considerarse que si la señal tiene un cierto porcentaje de ruido, este sería la desviación respecto de la señal.

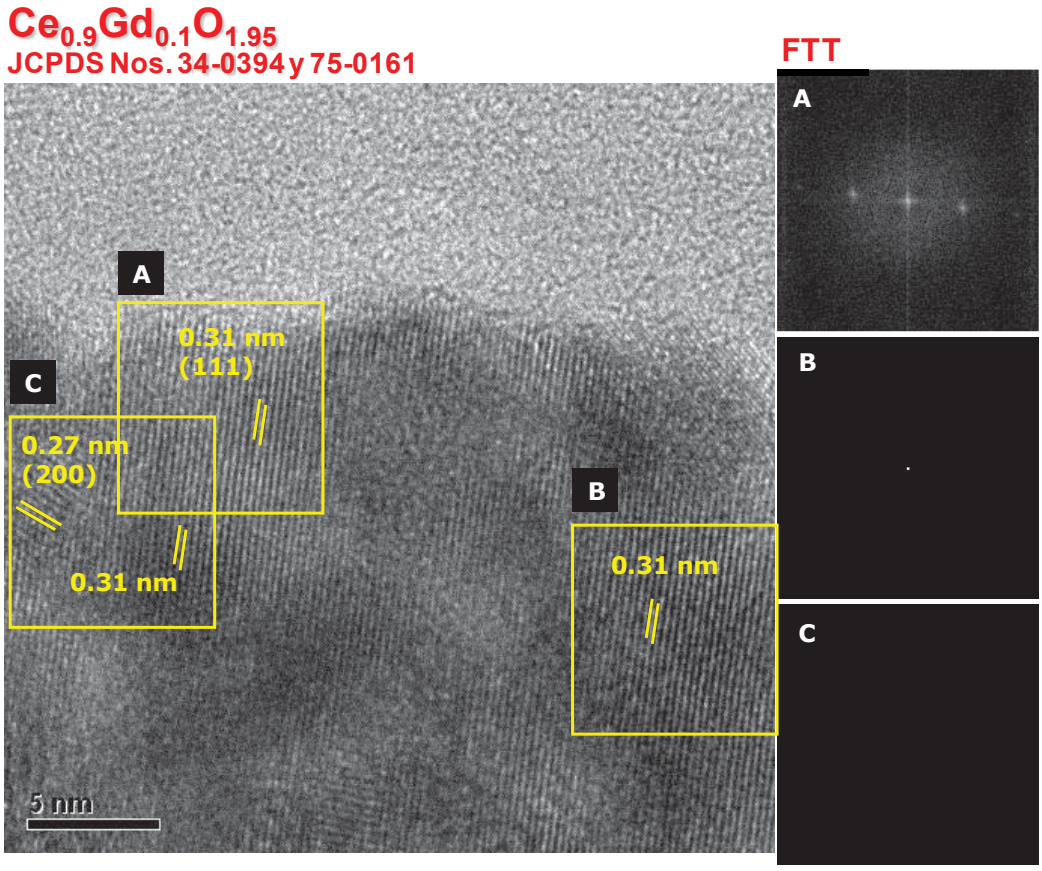
En forma de ecuación el ruido esta dado por $N^{1/2}$, donde N es el número de electrones que llegaron a ese punto en la pantalla; es decir el ruido es proporcional a la raíz del número de electrones.

El ruido sin embargo al ser estadístico, implica que existe por arriba y por abajo del nivel promedio. Si una señal es promediada, el ruido será filtrado, es decir, el ruido será

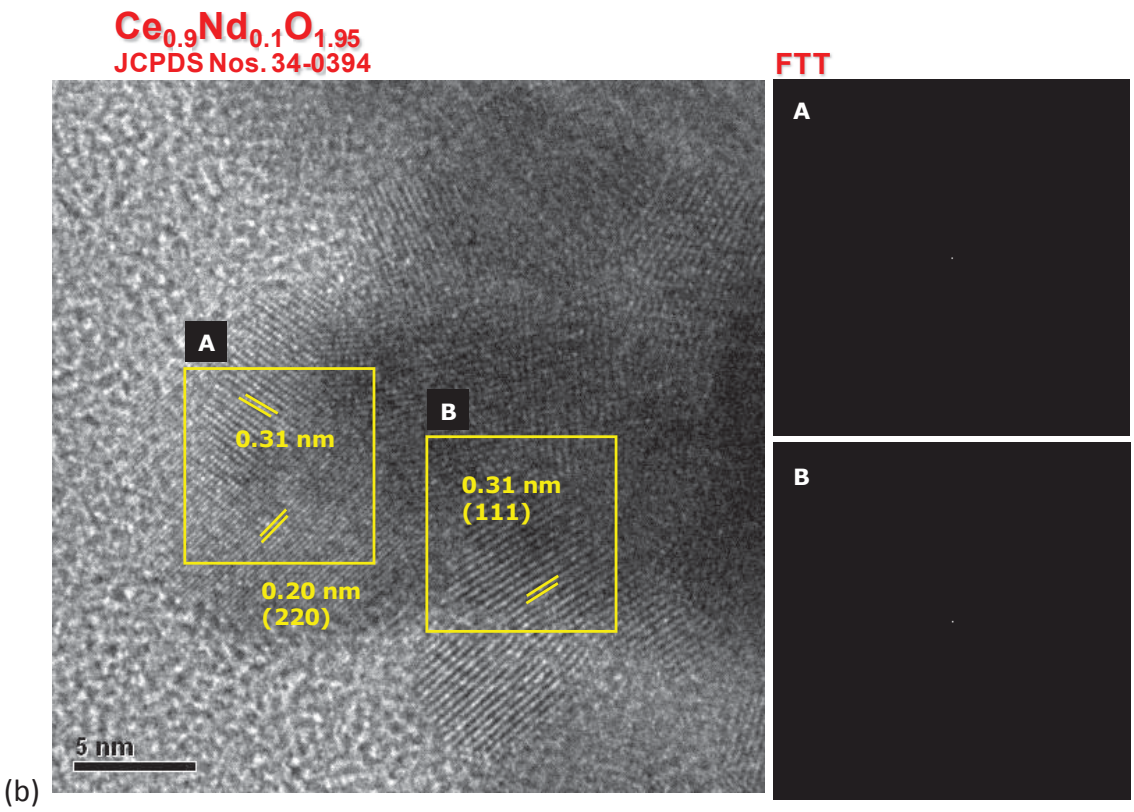
reducido a cero. Al final se reconstruye la imagen y se obtiene modificada, en donde los detalles de interés han sido realizados.

La transformada de Fourier de la imagen es similar al patrón de difracción, excepto que la información sobre las fases de la onda no se ha perdido. Si se obtiene una segunda transformada de Fourier, nuevamente obtendremos la imagen. En los pasos intermedios podemos aplicar filtros que nos impidan el paso de ciertas frecuencias o que nos mejoren otras.

Mediante un análisis detallado de las imágenes de alta resolución (Fig. 4.13) se calcularon las distancias interplanares de los microcristales para corroborar la existencia de la fase cúbica tipo fluorita de los compuestos $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ y $Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{1.95}$, las cuales concuerdan con los datos reportados en las tarjetas JCPDS No. 34-0394 y 75-0161.



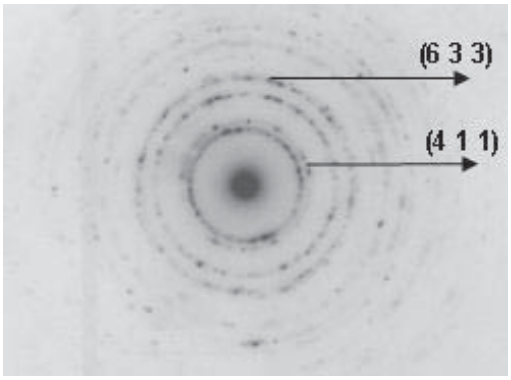
(a)



(b)

Figura 4.13. Imagen de alta resolución y FFT de los planos seleccionados para los polvos de procesados durante 20 horas: (a) $Ce_{0.9}Gd_{0.10}O_{1.95}$ y (b) $Ce_{0.9}Nd_{0.10}O_{1.95}$.

Por otro lado, las distancias experimentales calculadas para el compuesto $Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{1.95}$ a partir de los patrones de difracción mostrados en la Fig.4.14, fueron 2.556 Å para el plano (411) y 1.480 Å para el plano (633) (2.547 Å y 1.4709 Å, respectivamente, de acuerdo a JCDPS No. 34-0394). En cambio las distancias calculadas para el compuesto $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ son 2.556 Å para el plano (411) y 1.5622 Å para el plano (222) (2.549 Å y 1.5601 Å, respectivamente de acuerdo a la tarjeta JCPDS No. 34-0394). Anillos de difracción continuos y ensanchados son producto de materiales policristalinos de grano fino; mientras que, para granos de mayor tamaño, los anillos son formados por puntos. Se puede concluir que la zona analizada corresponde a poli-cristales de $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$, $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ y CeO_2 en una matriz amorfa.

(a) 

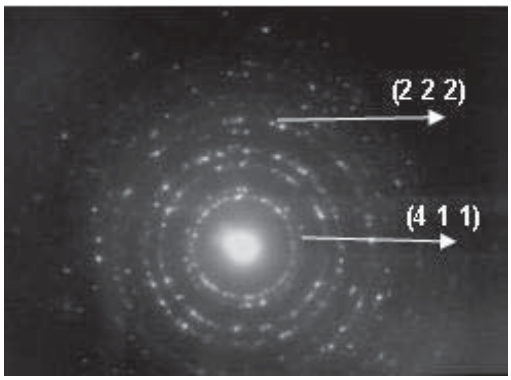
(b) 

Figura 4.14. Patrones de difracción de los polvos procesados durante 20 horas: (a) $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ y (b) $Ce_{0.9}Nd_{0.1}O_{1.95}$.

CONCLUSIONES

- Se comprobó que el aleado mecánico puede ser una ruta viable para obtener las soluciones solidas con estructura tipo fluorita para la preparación de los electrolitos de óxido sólido.

- El método de procesamiento por síntesis mecanoquímica permite obtener soluciones sólidas del sistema en estudio a temperatura ambiente abriendo la posibilidad de controlar el tamaño de partícula y grado de cristalinidad mediante tratamientos térmicos posteriores.

- A partir de los resultados obtenidos por difracción de rayos X se observa que los compuestos $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ y $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-x/2}$ se forman a partir de las 20 horas de procesamiento logrando tener la mayor conversión de los reactivos en el rango de 10 a 20% de dopado con las tierras raras.

- El tiempo de procesamiento por el método de síntesis mecanoquímica es menor que el requerido por los métodos convencionales de reacción en estado sólido para la obtención del producto deseado.

- A partir de los resultados por imágenes de alta resolución en el MET y análisis térmico se concluye que los polvos procesados presentan la existencia de fases micro-cristalinas con una matriz amorfa.

RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO

Entre las pruebas que se tenían contempladas para las soluciones sólidas y que no se pudieron llevar acabo debido a la disponibilidad de los equipos fueron las mediciones de la conductividad iónica de los compuestos a partir de las pastillas cilíndricas sinterizadas. Estas pruebas se realizarán en un celda de conductividad ProboStat™ acoplado a un horno de 1200°C de temperatura máxima y mediante un espectroscopio de impedancias que constituye parte de la nueva infraestructura adquirida por el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas. Estos resultados serán parte del contenido de un artículo científico como continuación del proyecto, además de analizar el efecto de la adición de otras tierras raras y el efecto del potencial oxidante en la conductividad iónica.

REFERENCIAS

1. C. Suryanarayana, **Mechanical Alloying and Milling**, Marcel Dekker, 2004.
2. Benjamin J.B., **Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying**, *Metall. Trans.*, 1, pp. 2943, 1970.
3. Takai S., Esaka T., **Preparation of functional oxide materials by means of mechanical alloying - in view of ionic conductive oxides**, *Defect and Diffusion Forum*, v. 206-207, pp. 3-17, 2002.
4. Michel D., Faudot F., Gaffet E., Mazerolles L., **Stabilized zirconias prepared by mechanical alloying**, *Journal of The American Ceramic Society*, 76 (11), pp. 2884-2888, 1993.
5. Chen Y., Yang D., *Scr. Metal.*, 29, pp. 1349, 1993.
6. Ravindranathan P., Komanerni S., Bhalla A.S., Roy R., **Low temperature chemical routes to smart materials**, *Ferroelectrics*, 188, pp. 125-133, 1996.
7. Loirat Y., Bocquet J.L., Limoge Y., **Diffusivity of Hafnium in the Amorphous Alloy $Ni_{0.54}Zr_{0.46}$**, *Mater. Sci. Forum*, 269-272, pp. 649-654, 1998.
8. Michel D., Mazerolles I., Begin-Colin S., **Effet du broyage a haute energie sur des oxides**, *Annales de Chimie – Science des Materiaux*, 22 (6), pp. 403-416, 1997.
9. Michel D., Faudot F., Gaffet E., Mazerolles L., **Stabilized zirconia prepared by mechanical alloying**, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, pp. 2884, 1993.
10. Begin-Colin S., Le Caer G., Mocellin A., Jurenka C., Zandona M., **Investigation of grinding effects en binary mixtures from the TiO_2-SnO_2-V_2O_5 system**, *J. Solid State Chem.*, 127 (1), pp. 98-108, 1996.
11. Begin-Colin S., Le Caer G., Zandona M., Bouzy E., Malaman B., **Influence of the nature of milling media on phase transformations induced by grinding in some oxides**, *J. Alloys Comp.*, 227 (2), pp. 157-166, 1995.
12. Anna E. McHale, **Phase Diagrams and Ceramic Processes**, International Thomson Publishing, 1998.

13. West A.R., **Phase diagrams of inorganic materials: applications to complex solid-solutions systems, site substitutions and stoichiometry-property correlations**, *J. Mater. Chem.*, 3 (5), pp. 433-440, 1993.
14. West A.R., **Inorganic functional materials: optimization of properties by structural and compositional control**, *The Chemical Record*, 6, pp. 206-216, 2006.
15. Denton A.R., Ashcroft N.W., **Vegard's law**, *Physical Review*, 43 (6), pp. 3161-3165, 1991.
16. Saja Saenz J.A., Rodríguez Pérez M.A., Rodríguez Méndez M.L., **Materiales: Estructura propiedades y aplicaciones**, Thomson Learning Ibero, 2005.
17. Skinner, S.J., Kilner, J.A., **Oxygen Ion Conductors**, *Materials Today*, pp. 30-37, 2003.
18. Michael D. Hill, **Phase Equilibria Diagrams for Solid Oxide Fuel Cells**, The American Ceramic Society (ACerS), National Institute of Standards and Technology (NIST), Fig. 93-054, 2006.
19. Haile S.M., **Materials for fuel cells**, *Materials Today*, pp. 24-29, 2003.
20. Palmqvist A.E.C., Johansson M., Jaras S.G., Muhammed M., **Total oxidation of methane over doped nanophase cerium oxides**, pp. 69-75, 1998.
21. Reis S.T., Brow R.K., **Designing sealing glasses for solid oxide fuel cells**, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 15 (4), pp. 410-413, 2006.
22. H.L. Tuller, in: O.T. Sørensen (Ed.), **Nonstiochiometric Oxides**, Academic Press, New York, 1981.
23. R.W. Vest, J.M. Honing, in: N.M. Tallan (Ed.), **Electrical Conductivity in Ceramics and Glass**, Marcel Dekker, New York, 1974.
24. Hui S., Roller J., Yick S., Zhang X., Decès-Petit C., Xie Y., Maric R., Ghosh D., **A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes**, *Journal of Power Sources*, 172 (2), pp. 493-502, 2007.
25. S.C. Singhal, K. Kendall (Eds.), **High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design, and Applications**, Elsevier Advanced Technology, Oxford, UK, 2003.

26. Inaba H., Tagawa H., **Ceria-based solid electrolytes**, *Solid State Ionics*, 83 (1-2), pp. 1-16 , 1996.
27. Eguchi K., Setoguchi T., Inoue T., Arai H., **Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells**, *Solid State Ionics*, 52 (1-3), pp. 165-172, 1992.
28. Yoshida H., Deguchi H., Miura K., Horiguchi M., Inagaki T., **Investigation of the relationship between the ionic conductivity and the local structures of singly and doubly doped ceria compounds using EXAFS measurement**, *Solid State Ionics*, 140 (3-4), pp. 191-199 , 2001.
29. J.A. Kilner, in: R. Metselaar, H.J.M. Heijingers, J. Schoonman (Eds.), **Solid State Chemistry**, Elsevier Science Ltd., Amsterdam, 1982.
30. Kim D.J., Lattice Parameters, **Ionic Conductivities, and Solubility Limits in Fluorite-Structure MO_2 Oxide [M = Hf^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Th^{4+}, U^{4+}] Solid Solutions**, *Journal of the American Ceramic Society*, 72 (8), pp. 1415-1421, 1989.
31. John A. Dean, **Lange´s Handbook of Chemistry**, Fifteenth Edition, McGraw-Hill, Inc., 1999.
32. Kilner J.A., Brook R.J., **A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides**, *Solid State Ionics*, 6 (3), pp. 237-252, 1982.
33. Catlow C.R.A., **Transport in doped fluorite oxides**, *Solid State Ionics*, 12, pp. 67-73, 1984.
34. Ralph J.M., Kilner J.A., **Grain boundary conductivity enhancement in ceria-gadolinia solid solution**, Proc. of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-V), Eds. U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tawaga and W. Lehnert, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, pp. 1021–1030, 1997.
35. Ralph J.M., Kilner J.A., Steele B.C.H., **Improving Gd-doped ceria electrolytes for low temperature SOFC**, in New Materials for Batteries and Fuel Cells, Eds. D.H. Doughty, L.F. Nazar, M. Arakawa, H.P. Brack and K. Naoi, MRS Symposium Proc., 575, pp. 309–314, 2000.

36. Maricle D.L., Swarr T.E., Karavolis S., **Enhanced ceria — a low-temperature SOFC electrolyte**, *Solid State Ionics*, 52 (1-3), pp. 173-182, 1992.
37. Zhang T., Zeng Z., Huang H., Hing P., Kilner J., **Effect of alumina addition on the electrical and mechanical properties of $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ ceramics**, *Materials Letters*, 57 (1), pp. 124-129, 2002.
38. Mishima Y., Mitsuyasu H., Ohtaki M., Eguchi K., **Solid oxide fuel cell with composite electrolyte consisting of samaria-doped ceria and yttria-stabilized zirconia**, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (3), pp. 1004-1007, 1998.
39. Jang W.S., Hyun S.H., Kim S.G., **Preparation of YSZ/YDC and YSZ/GDC composite electrolytes by the tape casting and sol-gel dip-drawing coating method for low-temperature SOFC**, *Journal of Materials Science*, 37 (12), pp. 2535-2541, 2002.
40. Inoue T., Setoguchi T., Eguchi K., Arai H., **Study of a solid oxide fuel cell with a ceria-based solid electrolyte**, *Solid State Ionics*, 35 (3-4), pp. 285-291, 1989.
41. Tschope A., Birringer R., **Grain size dependence of electrical conductivity in polycrystalline cerium oxide**, *Journal of Electroceramics*, 7 (3), pp. 169-177, 2001.
42. I. Kosacki, B. Gorman, H.U. Anderson, in: T.A. Ramanarayanam, et. al. (Eds.), **Ionic and Mixed Conductors**, Vol. III, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1998, p.631.
43. U. Valdré, **Electron Microscopy in Material Science**, Ed. Academic Press, 1a. Edición, New York, 1971.
44. JCPDS-International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN v. 2.4, 2003.
45. John A. Dean, **Lange´s Handbook of Chemistry**, Fifteenth Edition, McGraw-Hill, Inc., 1999.
46. Jacob K.T., Raj S., Rannesh L., **Vegard's law: a fundamental relation or an approximation?**, *International Journal of Materials Research*, 98 (9), pp. 776-779, 2007.
47. Vegard L., *Zeitschrift fur Physik*, 5 (1), pp. 17-26, 1921.
48. Vegard L., *Zeitschrift für Kristallographie*, 67, pp. 239, 1928.
49. Kostikova G.P., Kostikov Y. P., **Application of Vegard's law to the description of solid solutions**, *Inorganic Materials*, 29 (8), pp. 1136-1137, 1993.

50. Cohen M.U., **Precision lattice constants from x-ray powder photographs**, *Rev. Sci. Instrum.*, 6, pp. 68-74, 1935.

51. Mueller M.H., Heaton L., Miller K. T., **Determination of lattice parameters with the aid of a computer**, *Acta Crystallogr.*, 13, pp. 828-829, 1960.

52. W. Parrish, A.J.C. Wilson, **International Tables for X-ray Crystallography**, Vol. II, Sec. 4.7, pp. 216-234, Kynoch, Birmingham, UK.

53. B.D. Cullity, S.R. Stock, **Elements of X-ray Diffraction**, 3rd. Edition, Ed. Prentice Hall, 2001.