



Universidade de Santiago de Compostela

Instituto de Cerámica de Galicia

Estudio de la volatilización de piezas de circón en atmósfera reductora para su uso como barrera protectora y en la producción de electrodos para dispositivos electroquímicos

Memoria presentada por

Pablo Barreiro González

para optar al grado de doctor por la

Universidade de Santiago de Compostela

Santiago de Compostela, 2009



AFICEGA
Asociación para el Fomento
de la Investigación Cerámica
en Galicia

INSTITUTO DE CERÁMICA DE GALICIA

Maestre Mateo, s/n
Campus Sur
15706 Santiago de Compostela
Tel. 981 563 100 ext. 16870, Fax 981 564 242
Correo electrónico: cesec@usc.es
www.icg.edu.es



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

CERTIFICA:

Que la presente memoria titulada "*Estudio de la volatilización de piezas de circón en atmósfera reductora para su uso como barrera protectora y en la producción de electrodos para dispositivos electroquímicos*", que para aspirar al título de Doctor por la Universidad de Santiago de Compostela presenta D. Pablo Barreiro González, ha sido realizada en el Instituto de Cerámica de Galicia bajo mi dirección.

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

Y para que así conste, expendo el presente certificado en Santiago de Compostela, a 23 de octubre de 2009.

Francisco Guitián Rivera

Director del Instituto de cerámica de Galicia

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer al profesor Francisco Guitián Rivera el haberme dado la oportunidad de trabajar en el Instituto de Cerámica de Galicia y su dirección en la realización de esta tesis. También quisiera dar las gracias a Alejandro Souto Serantes su labor como codirector, así como su consejo e interés en mi trabajo.

Al profesor Arthur H. Heuer quería agradecerle no sólo el interés mostrado por una tesis escrita en un idioma para el desconocido, sino también la amabilidad desplegada desde el primer día.

A mis compañeros del instituto: Alfredo, Álvaro, Bea, Carmen y Carmen, Déborah, Esther, Jaime, Manu, Mar, Marcos, Miguel, Mónica (que aportó unas estupendas ilustraciones a la tesis), Paula, Rubén, Susana, Víctor y Xocas, que son los que están, y a todos los que estuvieron (de entre los cuales este trabajo le debe mucho a Pili). Y a Mercedes, por poner orden en todo.

A Inma, porque cree que soy capaz de entender la deconstrucción, y porque sabe de microscopios electrónicos.

A mi padre porque estaba muy ilusionado con la tesis y me pagó la matrícula, a mi madre porque, sin estar tan ilusionada con la tesis, sí estaba ilusionada conmigo, a mi hermana porque sí.

Al resto de mi familia y al resto de mis amigos, por la paciencia mostrada conmigo hasta ahora y por la que van a tener que mostrar de ahora en adelante.

Índices

Contenido

Índices	7
Introducción	27
1. Resumen	29
2. Justificación y objetivos	31
2.1. Justificación	31
2.2. Objetivos	32
3. Esquema del trabajo	33
4. Cálculo termodinámico	36
4.1. Introducción	36
4.2. Método CALPHAD	37
4.3. Modelización del sistema ZrO_2 - Y_2O_3	42
5. Óxido de circonio	44
5.1. Interés tecnológico de la circona	44
5.2. Obtención de la circona	44
5.2.1. Cloración y descomposición térmica	45
5.2.2. Descomposición con álcalis	45
5.2.3. Fusión con cal	46
5.2.4. Reducción carbotérmica	46
5.2.5. Obtención de circona por plasma	47
5.3. Estructura y estabilización	47
5.3.1. Polimorfos de la circona	47

5.3.2.	Estabilización de la circonita	48
6.	Pilas de combustible.....	50
6.1.	Introducción a las pilas de combustible.....	50
6.1.1.	Fundamentos de las pilas de combustible	50
6.1.2.	Tipos de pilas de combustible.....	51
6.2.	SOFC	53
6.2.1.	Características generales	53
6.2.2.	Combustibles utilizados	53
6.2.3.	Reacciones	54
6.2.4.	Tipos de SOFC	56
6.3.	Materiales empleados	57
6.3.1.	Electrolito	57
6.3.2.	Electrodos	60
6.3.3.	Interconectores	63
6.4.	Métodos de procesado.....	63
6.5.	Termodinámica de electrodos y pilas.....	64
6.5.1.	Reacciones y eficiencia termodinámica	64
6.5.2.	Eficiencia en pilas en operación.....	67
6.5.3.	Comparación con el ciclo de Carnot	68
6.6.	Cinética de las reacciones electroquímicas	69
6.7.	Caracterización dinámica de pilas de combustible	71
7.	Turbinas de gas.....	73
7.1.	Funcionamiento de las turbinas	73

7.2.	Turbinas metálicas	77
7.2.1.	Superaleaciones	77
7.2.2.	Barreras térmicas para turbinas metálicas.....	79
7.3.	Turbinas de estructura no metálica	82
7.3.1.	Cerámicas aplicables en turbinas	82
7.3.2.	Corrosión en entornos de combustión	85
7.3.3.	Barreras de protección de cerámicas estructurales.....	97
8.	Difusión.....	103
8.1.	Difusión	103
8.2.	Leyes de Fick	103
8.2.1.	Difusión en estado estacionario	103
8.2.2.	Difusión en estado no estacionario	104
8.3.	Difusión en medios porosos	108
8.3.1.	Recorrido libre medio de partícula	108
8.3.2.	Difusión de Knudsen	110
9.	Diagramas de volatilidad	114
9.1.	Introducción a los diagramas de volatilidad	114
9.2.	Diagramas de volatilidad para óxidos simples	115
9.3.	Atmósferas reactivas en los diagramas de volatilidad	117
9.4.	Diagramas de volatilidad para carburo de silicio.....	119
9.5.	Diagramas de volatilidad para $ZrSiO_4$	122
9.6.	Oxidación activa y pasiva.....	126
10.	Estimación de la energía libre de formación de los silicatos	133

12 **Índices**

10.1.	Necesidad de métodos de estimación.....	133
10.2.	Métodos de estimación.....	133
10.2.1.	Tardy y Garrels.....	134
10.2.2.	Chermak y Rimstidt	137
10.2.3.	Sverjensky y Molling.....	140
	Métodos y materiales	143
11.	Métodos y materiales experimentales	145
11.1.	Técnicas de caracterización	145
11.1.1.	Análisis Granulométrico.....	145
11.1.2.	Análisis Elemental (ICP).....	145
11.1.3.	Análisis de fases: XRD	146
11.1.4.	Análisis de microestructuras: microscopía electrónica de barrido (SEM) 147	
11.1.5.	Análisis térmico diferencial y termogravimetría	150
11.1.6.	Porosimetría por intrusión de mercurio	151
11.1.7.	Análisis Gravimétrico.....	152
11.1.8.	Determinación de conductividad	152
11.2.	Técnicas de procesamiento y conformación	153
11.2.1.	Molienda en atrición	153
11.2.2.	Prensado uniaxial en seco	153
11.2.3.	Esferonización	154
11.3.	Procesamientos térmicos	154
11.3.1.	Calcinación en atmósfera oxidante	154

11.3.2.	Tratamiento térmico en atmósfera reductora	155
11.4.	Reactivos utilizados	156
11.4.1.	Zircón.....	156
11.4.2.	Otros reactivos	157
12.	Método de cálculo termodinámico.....	158
13.	Modelización del avance de la reacción.....	162
13.1.	Definición básica del modelo	162
13.1.1.	Objetivo del modelo.....	162
13.1.2.	Descripción del modelo	162
13.2.	Características del modelo	164
13.2.1.	Geometría de la pieza	164
13.2.2.	Difusividad	167
13.2.3.	Perfiles de concentración	168
13.2.4.	Valores de concentración en los extremos.....	170
13.2.5.	Densidad y superficie	173
13.2.6.	Resumen del modelo.....	173
13.3.	Solución analítica.....	174
13.4.	Solución iterativa	177
	Resultados experimentales	179
14.	Tratamiento térmico en atmósfera de aire.....	181
15.	Tratamiento térmico en vacío	185
15.1.	Caracterización de la capa porosa	186
15.2.	Pérdida de peso en zircón sintético.....	190

15.2.1.	Pérdida de peso para distintos tiempos de reacción y temperaturas	190
15.2.2.	Influencia de la sinterización previa.....	191
15.2.3.	Presencia de Y_2O_3	193
15.2.4.	Influencia de la porosidad inicial.....	196
15.2.5.	Influencia del purgado de oxígeno	198
15.2.6.	Aditivos reductores	199
15.2.7.	Pérdida de peso con distintos soportes.....	203
15.3.	Oscurecimiento del circón	204
15.4.	Pérdida de peso en alúmina y circón con alúmina	205
15.5.	Perdida de peso en piezas de SiO_2/Y_2O_3	209
16.	Estimación de la energía de formación de silicatos	210
16.1.	Determinación de las energías estándar de formación:	210
16.2.	Obtención de constantes de equilibrio de volatilización	213
16.3.	Aproximación para distintas temperaturas.	217
17.	Resultados del cálculo termodinámico	222
18.	Resultados de la modelización.....	226
18.1.	Constantes de difusión	226
18.2.	Presiones de equilibrio y actividades.....	230
18.3.	Modelo iterativo	232
	Discusión	237
19.	Análisis de las reacciones de volatilización.....	239
19.1.	Efecto de la duración del ataque	239
19.2.	Efecto de la temperatura	240

19.3.	Efecto de la presión de CO.....	241
20.	Estudio de porosidad.....	244
20.1.	Formación de la estructura porosa.....	244
20.1.1.	Diferencias de estabilidad.....	244
20.1.2.	Caracterización de la capa.....	247
20.2.	Efecto de la porosidad en la volatilización.....	249
20.2.1.	Influencia de la sinterización previa.....	251
20.2.2.	Influencia del grafito calcinado.....	252
20.2.3.	Influencia de la capa porosa sobre la reacción.....	254
21.	Análisis de la estimación de la energía de formación de silicatos.....	255
21.1.	Análisis de los resultados obtenidos.....	255
21.2.	Estimación de las energías de formación a diferente temperatura.....	257
21.3.	Estimación de las constantes de equilibrio.....	259
21.4.	Elección del método de estimación.....	262
22.	Efecto de los aditivos.....	264
22.1.	Efecto de los aditivos reductores.....	264
22.1.1.	Incremento de la pérdida de peso.....	264
22.1.1.1.	Efecto del silicio en la pieza.....	264
22.1.1.2.	Efecto del carburo de silicio.....	266
22.1.1.3.	Efecto del grafito en la pieza.....	267
22.1.1.4.	Diferencias en las pérdidas de peso.....	269
22.1.2.	Formación de ZrC.....	273
22.1.3.	Formación de la capa porosa.....	274

22.2.	Efecto del contenido en alúmina.....	277
22.3.	Efecto del Y_2O_3	283
22.3.1.	Disociación del circón y formación de vidrio.....	283
22.3.2.	Estabilización de la circona	287
22.3.3.	Aumento de la pérdida de masa.....	290
22.3.3.1.	Pérdida de peso debida a la estabilización de la circona.....	290
22.3.3.2.	Pérdida de peso debida a la descomposición del circón.....	292
22.3.3.3.	Pérdida de peso debida a la formación de un silicato vítreo	292
23.	Análisis de la modelización de la difusión	294
23.1.	Validez del modelo	294
23.2.	Constantes de difusión	295
23.3.	Actividad de la sílice	297
23.4.	Densidad.....	300
23.5.	Evolución de la pérdida de masa.....	300
23.6.	Modelo iterativo	302
23.6.1.	Comparación con el modelo analítico	302
23.6.2.	Aplicaciones del modelo iterativo	304
24.	Efecto del soporte.....	307
24.1.	Grafito	307
24.2.	Carburo de Silicio	310
24.3.	Alúmina.....	311
25.	Cálculo termodinámico.....	315
26.	Aplicabilidad a vapor de agua	321

27. Aplicación de los resultados	331
27.1. Pilas	331
27.2. Uso como protección	333
27.3. Simulación	334
28. Conclusiones	336
Bibliografía	339
29. Bibliografía	341
Anexos	353
A. Subrutinas de THERMOCALC	355
B. Bibliografía generada	364

Índice de ilustraciones

<i>Figura 1.- Esquema de una pila de combustible simple.</i>	51
<i>Figura 2.- Representación de los diversos mecanismos de polarización del cátodo.</i>	56
<i>Figura 3.- Estructura cúbica del YSZ. FUENTE: [25]</i>	59
<i>Figura 4.- Esquema de un ánodo Ni-YSZ en la oxidación del hidrógeno.</i>	61
<i>Figura 5.- Perovskita ABO_3. FUENTE: [25]</i>	63
<i>Figura 6.- Dependencia del voltaje de una pila (con entropía de reacción $\Delta S < 0$) con la corriente i.</i>	70
<i>Figura 7.- Representación gráfica de un análisis EIS (a) y representación simplificada de la pila como circuito eléctrico (b). FUENTE: [25]</i>	72
<i>Figura 8.- Esquema de una planta de potencia de turbina de gas. Las letras A, B, C y D se refieren a los puntos correspondientes en el ciclo termodinámico (Figura 9).</i>	73
<i>Figura 9.- Representación P-V del ciclo Brayton ideal.</i>	74
<i>Figura 10.- Detalle del diagrama de fases Ni-Al-Ti a distintas temperaturas</i>	78
<i>Figura 11.- Esquema de la disposición de las capas en una barrera térmica.</i>	80
<i>Figura 12.- (a) Representación del enlace tetragonal entre un átomo de carbono y cuatro átomos de silicio en el SiC. (b) Diferentes modos de apilamiento de las capas.</i>	83
<i>Figura 13.- Vista lateral y superior de los apilamientos de capas para el SiC cúbico y hexagonal.</i>	84
<i>Figura 14.- Proceso de oxidación pasiva de Si, SiC y Si_3N_4.</i>	87
<i>Figura 15.- Relaciones de concentración para la difusión en estado estacionario a lo largo de tres tiempos diferentes $t_1 < t_2 < t_3$.</i>	106
<i>Figura 16.- Perfiles de concentración para la difusión en función de la longitud de difusión y la longitud total.</i>	107
<i>Figura 17.- Área (A) y volumen (B) de colisión de una partícula para el cálculo del recorrido medio libre de una partícula.</i>	109
<i>Figura 18.- Diagrama de volatilidad para el sistema Si-O obtenido a partir de los datos de la Tabla 4.</i>	116
<i>Figura 19.- Diagrama de volatilidad del SiO_2 con nomogramas para su uso en atmósferas reductoras, con las relaciones H_2O/H_2 y CO_2/CO.</i>	118
<i>Figura 20.- Diagrama de volatilidad del SiO_2 con nomogramas para las líneas isobáricas de CO y H_2.</i>	118
<i>Figura 21.- Diagrama de volatilidad del sistema Si-O con nomogramas para su uso en atmósferas reactivas.</i>	119
<i>Figura 22.- Diagrama del sistema Si-C-O para altas presiones parciales de CO.</i>	121
<i>Figura 23.- Diagrama de volatilidad del sistema Si-C-O para baja presión parcial de CO.</i>	122
<i>Figura 24.- Diagrama de volatilidad del sistema Si-C-O a baja presión total.</i>	122

<i>Figura 25.- Diagrama de volatilidad para el sistema Zr-O realizado a partir de las reacciones mostradas en la Tabla 5.</i>	124
<i>Figura 26.- Diagramas de volatilidad superpuestos de los sistemas Si-O y Zr-O.</i>	124
<i>Figura 27.- Diagrama de volatilidad del ZrSiO₄ a partir de las reacciones de la Tabla 6.</i>	125
<i>Figura 28.- Diagrama de volatilidad completo del sistema Zr-Si-O para distintas temperaturas.</i>	126
<i>Figura 29.- Representación esquemática de la oxidación activa (A), transición de oxidación activa a pasiva con formación de humo (B) y oxidación pasiva (C).</i>	128
<i>Figura 30.- Diagrama de volatilidad del sistema Si-O para la explicación de la transición de oxidación activa-pasiva.</i>	129
<i>Figura 31.- Diagrama de volatilidad del sistema Si-O para la explicación de la transición de oxidación activa-pasiva en ambientes reactivos.</i>	132
<i>Figura 32.- Microscopio electrónico empleado.</i>	149
<i>Figura 33.- Porosímetro y equipo informático utilizados para las mediciones.</i>	152
<i>Figura 34.- Piezas conformadas por prensado.</i>	153
<i>Figura 35.- Horno utilizado para las calcinaciones en atmósfera oxidante.</i>	155
<i>Figura 36.- Representación esquemática del sistema y sus principales variables.</i>	164
<i>Figura 37.- Modelos de flujo másico por difusión en geometría lineal y cilíndrica y perfiles de concentración.</i>	165
<i>Figura 38.- Perfiles de concentración para difusión en geometría lineal y cilíndrica en estado estacionario para distintos espesores de difusión.</i>	166
<i>Figura 39.- Variación del flujo másico de difusión ($D=10^{-3}$ m²/s) en una geometría plana y una geometría cilíndrica ($r=6,25$ mm) en función del espesor de difusión.</i>	167
<i>Figura 40.- Representación del modelo para estudio del crecimiento de la capa porosa.</i>	174
<i>Figura 41.- Representación esquemática del modelo iterativo utilizado para el estudio del avance de la volatilización.</i>	178
<i>Figura 42.- Análisis termogravimétrico del circón utilizado.</i>	181
<i>Figura 43.- Difractograma del polvo de partida de circón con un 8 % molar de Y₂O₃.</i>	182
<i>Figura 44.- Difractogramas de piezas de ZrSiO₄ con 0, 4 y 8 % molar de Y₂O₃ sinterizadas en aire a 1400 °C durante 2 horas.</i>	183
<i>Figura 45.- Difractograma de una pieza de ZrSiO₄ con Y₂O₃ sinterizada a 1400 °C durante 480 minutos.</i>	184
<i>Figura 46.- Imagen de dos piezas de circón sometidas a tratamiento térmico en vacío durante 240 minutos a 1300 °C (A) y 1400 °C (B), con imágenes de detalle del núcleo de circón (C) y de la capa porosa formada (D).</i>	185
<i>Figura 47.- Resultados del análisis de porosimetría por intrusión de mercurio para una pieza sinterizada y una pieza sinterizada sometida al tratamiento térmico en vacío.</i>	186
<i>Figura 48.- Medida de porosidad de partículas cuasiesféricas de circón sinterizado según su tamaño.</i>	187

<i>Figura 49.- Imagen SEM de una pieza de circón sometida al tratamiento térmico en atmósfera reductora (A) y de sus respectivos mapas EDS de Si (B), Zr (C) e Y (D).</i>	188
<i>Figura 50.- Difractogramas correspondientes a piezas no sinterizadas sometidas al tratamiento térmico en vacío durante dos horas.</i>	189
<i>Figura 51.- Diferenciación cualitativa de circona cúbica y tetragonal en ángulos de difracción elevados.</i>	190
<i>Figura 52.- Pérdida de peso registrada según la duración del tratamiento térmico en pastillas sinterizadas de circón tras el proceso de volatilización a distinta temperatura.</i>	191
<i>Figura 53.- Evolución de las pérdidas de peso registradas tras el tratamiento térmico en vacío a distintas temperaturas de pastillas de circón no sinterizadas previamente.</i>	192
<i>Figura 54.- Pérdidas de peso en piezas de circón sinterizadas y no sinterizadas tras tratamiento térmico a 1400 °C de distinta duración.</i>	192
<i>Figura 55.- Pérdidas de peso para piezas sinterizadas y no sinterizadas a distintas temperaturas tras 240 minutos de tratamiento térmico en vacío.</i>	193
<i>Figura 56.- Pérdidas de peso tras tratamiento en vacío a distintas temperaturas y durante 240 minutos de piezas de circón con 8 % de Y₂O₃.</i>	194
<i>Figura 57.- Pérdidas de peso con el tiempo para piezas no sinterizadas, con distinto contenido de Y₂O₃, tratadas en vacío a 1500 °C.</i>	194
<i>Figura 58.- Pérdidas de peso en función del tiempo y el contenido en Y₂O₃ para pastillas sinterizadas previamente, sometidas a tratamiento térmico en vacío 1400 °C.</i>	195
<i>Figura 59.- Pérdidas de peso registradas para distintos contenidos de Y₂O₃ tras tratamiento térmico en vacío a 1400 °C durante 180 minutos.</i>	195
<i>Figura 60.- Pérdidas de peso experimentadas tras reducción a 1300 y 1400 °C (240 minutos) para piezas de circón con 8 % de itrio previamente sinterizadas, en función de su distinto porcentaje en peso de grafito (en la mezcla inicial, ya que al iniciar el proceso de reducción ya se había calcinado).</i>	196
<i>Figura 61.- Pérdida de peso registrada en función del contenido inicial de grafito para piezas de circón con 8 % de Y₂O₃ tras el tratamiento térmico en condiciones reductoras durante 240 minutos a 1400 °C para piezas sinterizadas y no sinterizadas.</i>	197
<i>Figura 62.- Evolución de la pérdida de peso registrada con el número de ciclos de purgado de oxígeno.</i>	198
<i>Figura 63.- Pérdidas de peso registradas tras volatilización de ZrSiO₄ con distintos aditivos reductores.</i>	199
<i>Figura 64.- Imagen obtenida por microscopía SEM de la fractura una pieza de circón con 5 % en peso de grafito sometida a tratamiento térmico en vacío a 1400 °C durante 180 minutos.</i>	200
<i>Figura 65.- Pérdidas de peso registradas tras volatilización de ZrSiO₄ con distintos aditivos reductores para muestras en polvo.</i>	201
<i>Figura 66.- Comparativa del aspecto de dos piezas de circón con 10 % de SiC tras el tratamiento en vacío a distintas temperaturas.</i>	202

Figura 67.- Difractograma de una pieza de circón (8 % Y_2O_3) con 10 % en peso de grafito, tras ser sometida a tratamiento térmico en vacío a 1500 °C por 240 minutos.	202
Figura 68.- Pérdidas de peso registradas en función del soporte de reacción utilizado.	203
Figura 69.- Imágenes SEM de la cara apoyada sobre el soporte de piezas de circón con 8 % de Y_2O_3 tras 180 minutos a 1400 °C. El soporte era de Al_2O_3 para la muestra 1 y de SiC para la muestra 2. Las imágenes b corresponden a imágenes de electrones retrodifundidos (BSE) en las que la circona aparece en un tono más claro y el circón más oscuro.	204
Figura 70.- Pieza de circón sintético tras su tratamiento térmico (A) y después de ser sometido a una posterior calcinación en oxígeno durante 6 horas (B). (s-vista superior; i-inferior).	205
Figura 71.- Pérdidas de peso registradas en circón Aldrich (sintético) y M-5.	206
Figura 72.- Pérdidas de peso registradas con circón M-5 sobre soportes de reacción de alúmina, carburo de silicio y grafito.	206
Figura 73.- Alúmina depositada sobre la capa porosa de una pieza de circón M-5 sometida a volatilización sobre un soporte de SiC.	207
Figura 74.- Medidas de porosidad en partículas de circón M-5 sinterizadas en función de su tamaño.	208
Figura 75.- Pérdida de peso con el tiempo para piezas de Al_2O_3 con distinto contenido de grafito.	208
Figura 76.- Pérdidas de peso tras el tratamiento térmico en vacío de piezas de SiO_2/Y_2O_3	209
Figura 77.- Diagrama de fases del sistema $ZrO_2-YO_{1,5}$ calculado mediante el uso del programa Thermocalc. Nótese las diferencias con los diagramas experimentales en el área de circona monoclinica.	222
Figura 78.- Actividad de ZrO_2 en relación con la concentración de $YO_{1,5}$	223
Figura 79.- Valor de la energía libre de Gibbs de las distintas fases de ZrO_2 en relación con la temperatura para distintas concentraciones de $YO_{1,5}$	223
Figura 80.- Secciones isotérmicas de los diagramas ternarios de $ZrO_2-YbO_{1,5}-YO_{1,5}$ a 1200 °C (A) and 1400 °C (B).	224
Figura 81.- Diagramas pseudo-binarios del sistema $ZrO_2-Y_2O_3-Yb_2O_3$ con concentración constante de $YbO_{1,5}$ de 1, 3 y 5 % (mol).	224
Figura 82.- Representación del cuadrado del espesor de la capa porosa frente al tiempo para piezas sinterizadas previamente sin contenido de Y_2O_3 volatilizadas a 1500 °C.	226
Figura 83.- Datos y modelización de la pérdida de masa con el tiempo para una pastilla sin contenido de Y_2O_3 a 1500 °C y una presión total de 10^{-4} atm.	227
Figura 84.- Resultados experimentales y del modelo para las pérdidas de masa frente al tiempo a distintas temperaturas. Las piezas no contenían Y_2O_3 y fueron sinterizadas previamente. .	228
Figura 85.- Resultados experimentales y del modelo para las pérdidas de masa frente al tiempo a distintas temperaturas. Las piezas no contenían Y_2O_3 y no fueron sinterizadas previamente.	229
Figura 86.- Incremento de la presión de equilibrio con en contenido en Y_2O_3 , calculado a partir del modelo, para piezas previamente sinterizadas y volatilizadas a 10^{-4} atm de presión total.	232

<i>Figura 87.- Diferencia relativa entre los resultados de pérdida de masa de la resolución por el método analítico o por el método iterativo.</i>	<i>233</i>
<i>Figura 88.- Representación de la pérdida de masa con el tiempo para piezas previamente sinterizadas y sin contenido en Y_2O_3 considerando la variación de temperatura mediante el modelo iterativo. La línea de puntos representa el mismo cálculo aplicado tan solo a la temperatura de 1500 °C.</i>	<i>234</i>
<i>Figura 89.- Representación de la pérdida de masa con el tiempo en la etapa de rampa de temperaturas para piezas previamente sinterizadas y sin contenido en Y_2O_3 considerando la variación de temperatura mediante el modelo iterativo.</i>	<i>234</i>
<i>Figura 90.- Diagrama de volatilidad para el circón a distintas temperaturas. Los puntos A y B indican las máximas presiones de equilibrio a 1300 y 1400 °C.</i>	<i>240</i>
<i>Figura 91.- Diagrama de volatilidad para el circón con nomogramas, utilizado para explicar el efecto de la presión de CO sobre la volatilización.</i>	<i>242</i>
<i>Figura 92.- Diagrama de volatilidad de Y_2O_3 en el que se indican varios puntos para la lectura de las presiones de equilibrio.</i>	<i>244</i>
<i>Figura 93.- Diagrama de volatilidad para el ZrO_2 en el que se indican varios puntos utilizados para determinar las presiones de equilibrio.</i>	<i>245</i>
<i>Figura 94.- Diagramas de volatilidad superpuestos de Y_2O_3, ZrO_2 y $ZrSiO_4$. Las líneas rojas correspondientes a este último se encuentran muy por encima de las restantes, lo que da una idea de su relativamente elevada presión de vapor en equilibrio.</i>	<i>246</i>
<i>Figura 95.- Diagrama de fases del sistema ZrO_2-Y_2O_3 [115] sobre el que se indican las composiciones de 4 y 8 % molar de Y_2O_3.</i>	<i>248</i>
<i>Figura 96.- Influencia de la porosidad en la extensión del frente de volatilización.</i>	<i>250</i>
<i>Figura 97.- Influencia de la porosidad abierta o cerrada en la formación de atmósferas locales que conllevan la inhibición de la reacción de volatilización.</i>	<i>250</i>
<i>Figura 98.- Esquema de la formación de porosidad en las piezas de circón mediante la calcinación de partículas de grafito contenidas en su interior.</i>	<i>252</i>
<i>Figura 99.- Esquema del modo en el que los poros de gran tamaño pueden tener efecto en la formación de capas porosas en el interior de una pieza.</i>	<i>254</i>
<i>Figura 100.- Energías de formación estimadas para monosilicatos frente a las energías de formación de los óxidos correspondientes, a 25 °C. La línea describe una tendencia, no corresponde a un análisis de regresión.</i>	<i>256</i>
<i>Figura 101.- Energías de formación estimadas para disilicatos frente a las energías de formación de los óxidos correspondientes, a 25 °C. La línea describe una tendencia, no corresponde a un análisis de regresión.</i>	<i>257</i>
<i>Figura 102.- Error relativo entre las energías de formación tabuladas y las estimadas para distintos silicatos utilizando la aproximación de temperatura en el método de Tardy y Garrels.</i>	<i>259</i>
<i>Figura 103.- Diagrama de volatilidad del $ZrSiO_4$ comparando el resultado de usar las constantes de las bases de datos y las estimadas por el método de Tardy y Garrels.</i>	<i>261</i>

<i>Figura 104.- Diagrama de volatilidad del circón indicando las presiones máxima de volatilización en vacío (Punto I) y de volatilización por reacción con Si (punto T).</i>	265
<i>Figura 105.- Variación de la energía libre de Gibbs para las reacciones 22.2 y 22.3 del circón con el SiC.</i>	266
<i>Figura 106.- Diagrama de volatilidad del sistema Si-C-O.</i>	267
<i>Figura 107.- Pérdida de peso total por volatilización y pérdida de peso correspondiente a los aditivos reaccionados.</i>	271
<i>Figura 108.- Diagrama de volatilidad del circón con nomogramas con indicación de los puntos más relevantes a una presión de CO de 10^{-3} atm.</i>	272
<i>Figura 109.- Pérdida de peso relativa por volatilización y pérdida de peso correspondiente a los aditivos reaccionados para muestras en polvo.</i>	273
<i>Figura 110.- Imagen SEM de una pieza de circón con 10 % de masa de grafito tras ser sometida a tratamiento térmico en vacío a 1400 °C durante 180 minutos.</i>	275
<i>Figura 111.- Esquema de la inhibición de la formación de capas porosas superficiales debida al gas formado en el interior de la pieza por reacción con aditivos.</i>	276
<i>Figura 112.- Diagramas de volatilidad superpuestos de Al_2O_3 y $ZrSiO_4$.</i>	278
<i>Figura 113.- Porosidad registrada tras la sinterización de partículas de circón sintético (Aldrich) y M-5 (Almiberia).</i>	279
<i>Figura 114.- Representación esquemática de la deposición de alúmina sobre la pieza por reacción con el soporte de grafito.</i>	280
<i>Figura 115.- Circón (M-5) previamente a su volatilización sobre un soporte de grafito (izquierda) e imagen posterior del soporte con depósitos de alúmina (derecha).</i>	281
<i>Figura 116.- Variación de la porosidad medida en partículas sinterizadas previamente a la volatilización para circón Aldrich y M-5.</i>	282
<i>Figura 117.- Banda amorfa detectada en piezas sinterizadas de circón con Y_2O_3, correspondiente a silicatos de itrio en fase vítrea.</i>	283
<i>Figura 118.- Diagrama de fases del sistema Y_2O_3-SiO_2 propuesto por Toporov y Bondar [122].</i>	286
<i>Figura 119.- Diagrama de fases de Scott [115] para el sistema ZrO_2-Y_2O_3.</i>	288
<i>Figura 120.- Evolución de la concentración de equilibrio con el contenido de Y_2O_3 en piezas previamente sinterizadas.</i>	299
<i>Figura 121.- Pérdida de masa con el tiempo en la etapa de rampa de temperaturas para piezas previamente sinterizadas y sin contenido en Y_2O_3 mediante el modelo iterativo considerando que no se alcanza el equilibrio de presión en la superficie de la pieza durante la rampa de temperatura.</i>	303
<i>Figura 122.- Pérdida de masa con el tiempo para piezas previamente sinterizadas y sin contenido en Y_2O_3 utilizando el modelo iterativo considerando que no se alcanza el equilibrio de presión en la superficie de la pieza durante la rampa de temperatura.</i>	304
<i>Figura 123.- Esquema del efecto del soporte de grafito sobre la volatilización.</i>	308

<i>Figura 124.- Esquema de montaje para volatilización selectiva utilizando grafito. Se incluye representación esquemática de las concentraciones de CO en la superficie de la pieza.....</i>	<i>310</i>
<i>Figura 125.- Diagramas de volatilidad superpuestos de Al_2O_3 y $ZrSiO_4$.</i>	<i>312</i>
<i>Figura 126.- Imagen de microscopía SEM de la capa porosa de una pieza sometida a volatilización sobre alúmina. En la parte superior derecha se aprecia un depósito puntual de alúmina.</i>	<i>313</i>
<i>Figura 127.- Diagrama de fases del sistema ZrO_2-Y_2O_3 calculado por Degtyarev et al. [117].</i>	<i>315</i>
<i>Figura 128.- Diagrama de fases del sistema ZrO_2-Y_2O_3 obtenido experimentalmente por Stubican et al. [116].</i>	<i>316</i>
<i>Figura 129.- Comparación entre los diagramas de volatilidad calculados para el sistema ZrO_2-Y_2O_3-Yb_2O_3 y los experimentales obtenidos por Corman et al. [136].</i>	<i>319</i>
<i>Figura 130.- Difusión de agua hacia el frente de reacción y difusión hacia el exterior de los hidróxidos volátiles con un esquema de la evolución de las concentraciones en el interior de la capa porosa.</i>	<i>322</i>
<i>Figura 131.- Diagrama de volatilidad de la sílice con vapor de agua en el eje de abscisas. ...</i>	<i>324</i>
<i>Figura 132.- Diagrama de volatilidad de la sílice en vapor de agua incluyendo la suma de las presiones de equilibrio de los hidróxidos producidos.</i>	<i>325</i>
<i>Figura 133.- Diagrama de volatilidad con los datos obtenidos por Jacobson et al. [138].</i>	<i>325</i>
<i>Figura 134.- Diagrama de volatilidad del sistema Si-O con un nomograma en el lateral derecho para la formación de hidróxidos volátiles según la presión de vapor de agua.</i>	<i>326</i>
<i>Figura 135.- Ejemplo de utilización de la escala de presiones de hidróxidos volátiles en un diagrama de volatilidad.</i>	<i>327</i>

Índice de tablas

<i>Tabla 1.- Datos termodinámicos y eficiencia ideal de reacciones típicas de pilas de combustible en condiciones estándar.</i>	65
<i>Tabla 2.- Relaciones para la descripción de la fase de estado estacionario de la cinética paralineal.</i>	96
<i>Tabla 3.- Coeficientes de expansión térmica para distintos silicatos y disilicatos, así como para Si, SiC y Si₃N₄.</i>	99
<i>Tabla 4.- Reacciones utilizadas para la construcción del diagrama de volatilidad del sistema Si-O.</i>	115
<i>Tabla 5.- Reacciones utilizadas para la construcción del diagrama de volatilidad del sistema Zr-O.</i>	123
<i>Tabla 6.- Reacciones utilizadas para la construcción del diagrama de volatilidad del sistema Zr-Si-O.</i>	125
<i>Tabla 7.- Contribuciones de cada unidad poliédrica a la entalpía y la energía libre de Gibbs totales de un compuesto a una temperatura de 298 K, según Chermak et al. [94].</i>	138
<i>Tabla 8.- Parámetros fijados en el difractorómetro.</i>	146
<i>Tabla 9.- Reactivos utilizados en algunos experimentos en lugar del circonio o como aditivos de este.</i>	157
<i>Tabla 10.- Parámetros de interacción y estabilidad de redes cristalinas del sistema ZrO₂-Y₂O₃.</i>	158
<i>Tabla 11.- Parámetros de interacción de Yb₂O₃ con ZrO₂ e Y₂O₃.</i>	160
<i>Tabla 12.- Estimación de los valores de energía de formación para monosilicatos a 25 °C.</i>	211
<i>Tabla 13.- Estimación de los valores de energía de formación para disilicatos a 25 °C.</i>	212
<i>Tabla 14.- Constantes de equilibrio estimadas para la volatilización de silicatos a 25 °C.</i>	215
<i>Tabla 15.- Constantes de equilibrio estimadas para la volatilización de disilicatos a 25 °C.</i>	216
<i>Tabla 16.- Estimación de las energías de formación de monosilicatos a 1500 °C.</i>	218
<i>Tabla 17.- Estimación de las energías de formación de disilicatos a 1500 °C.</i>	219
<i>Tabla 18.- Estimación de constantes de equilibrio de las reacciones de volatilización de monosilicatos (16.3 y 16.4) a 1500 °C.</i>	220
<i>Tabla 19.- Estimación de constantes de equilibrio de las reacciones de volatilización de disilicatos (16.9 y 16.10) a 1500 °C.</i>	221
<i>Tabla 20.- Resultados de la aplicación del modelo de volatilización a las pérdidas de masa de piezas previamente sinterizadas sin contenido en Y₂O₃.</i>	228
<i>Tabla 21.- Resultados de la aplicación del modelo de volatilización a las pérdidas de masa de piezas no sinterizadas previamente sin contenido en Y₂O₃.</i>	229
<i>Tabla 22.- Resultados de la aplicación del modelo de volatilización a las pérdidas de masa de piezas con contenido en Y₂O₃.</i>	230

<i>Tabla 23.- Pérdidas de peso por volatilización para cada mol o gramo de aditivo reaccionado.</i>	270
<i>Tabla 24.- Constantes de reacción para la oxidación de silicatos de tierras raras en vapor de agua según la reacción 26.3.</i>	329
<i>Tabla 25.- Constantes de reacción para la oxidación de disilicatos de tierras raras con vapor de agua según la reacción 26.4.</i>	330

Introducción

1. Resumen

Esta tesis tiene como propósito el estudio en profundidad de las reacciones de volatilización que tienen lugar en el circón en condiciones reductoras a alta temperatura.

Por un lado esto permite evaluar las posibilidades del circón como barrera protectora en equipos de alta temperatura, especialmente turbinas, y por otra parte se plantea la posibilidad de aprovechar esta volatilización para producir capas porosas de circona estabilizada, de gran interés en dispositivos electroquímicos, tales como pilas de combustible o sensores de oxígeno.

La volatilización del circón en condiciones reductoras tiene lugar por la pérdida de la sílice contenida en el mismo, mientras que la circona permanece prácticamente inalterada formando una capa porosa en la superficie.

Esta capa porosa, que puede ser estabilizada mediante la adición previa de óxido de itrio, puede ser aplicada en dispositivos electroquímicos. Al mismo tiempo la formación de esta capa ralentiza la volatilización de la sílice, protegiendo el circón, y por ello se considera su aplicación como protección frente a atmósferas agresivas en condiciones de alta temperatura.

La presente tesis estudia los efectos de las condiciones experimentales en la volatilización de la sílice contenida en el circón para determinar en qué condiciones ocurre y cuáles son las más favorables para la formación de una capa porosa.

El efecto de distintos aditivos o de la interacción con los soportes utilizados en los hornos de volatilización también se considera, ya que sus efectos sobre la reacción estudiada podrán ser utilizados para favorecerla, creando mayores capas porosas en menos tiempo y con menor coste energético, o bien para evitar la volatilización de una capa protectora, identificando los materiales que favorecen la volatilización por su efecto sobre el equilibrio en la atmósfera o por su incompatibilidad química con el circón a altas temperaturas.

También se presta atención al efecto del óxido de itrio en la formación de la capa porosa, como afecta al proceso de volatilización y su capacidad de estabilizar la circona en la capa porosa. Las capas formadas son caracterizadas mediante métodos

experimentales adecuados, y el sistema ZrO_2 - Y_2O_3 es modelizado matemáticamente a partir de datos extraídos de la bibliografía.

Se constata la influencia de la porosidad inicial de las piezas en el ritmo de volatilización. Asimismo se estudia el ritmo de crecimiento de la capa porosa, ya que la formación de esta capa dificulta la volatilización, de modo que la tasa de formación de la capa porosa se va reduciendo con el tiempo. De este estudio surge un modelo basado en la difusión que corrobora las suposiciones de que la formación de la capa porosa es un proceso limitado principalmente por la difusión de gases a su través y permite predecir la evolución de este proceso en distintas condiciones.

El estudio de interacción entre el circón y la atmósfera y el circón y otros materiales se llevó a cabo utilizando los diagramas de volatilidad correspondientes.

También se realiza una estimación de las energías de formación de varios monosilicatos y disilicatos de tierras raras en base a correlaciones recogidas en la literatura, que permitan aplicar lo expuesto para el circón a cerámicas de gran importancia técnica pero cuyos datos termodinámicos no fueron determinados o no están publicados.

Se introduce también la posibilidad de la introducción de los valores de la presión de vapor de agua en los diagramas de volatilidad, para el estudio de volatilización de silicatos en atmósferas oxidantes.

2. Justificación y objetivos

2.1. Justificación

Esta tesis se enmarca dentro del trabajo de la línea de **Procesamientos no convencionales de cerámicas avanzadas** del Instituto de Cerámica de Galicia.

Los antecedentes de este trabajo comienzan con la tesis titulada “Materiales refractarios de $\text{CSi/Si}_3\text{N}_4$ obtenidos por sinterización reactiva”, de 1995, en la que se estudiaba el tratamiento a alta temperatura de estas cerámicas en atmósferas de N_2 .

Posteriormente se llevó a cabo el estudio del tratamiento térmico de minerales silicoaluminosos en atmósferas reductoras, dentro del proyecto “Procesamiento de materiales cerámicos en atmósferas no convencionales”, proyecto de I+D de la Consellería de Industria de la Xunta de Galicia y AFICEGA. El primer procedimiento estudiado fue la purificación de la mullita por reducción y volatilización del vidrio que la acompaña, dando lugar a la patente “Procedimiento para la purificación de la mullita por reducción y volatilización”, de 1997, y al artículo “Purification of mullite by reduction and volatilization of impurities” [1].

El tratamiento en atmósferas reductoras proporciona un nuevo método para la obtención de materiales con gradiente funcional, basado en reducciones secuenciales controladas por difusión, método que también fue objeto de una patente “Procedimiento para la obtención de FGMs por reducción y volatilización”, de 1997. Este trabajo y el anterior se encuentran recogidos en la tesis doctoral “Obtención de materiales cerámicos avanzados por procedimientos no convencionales”, de 1997. Este procedimiento se aplicó con éxito a otros materiales, como el corindón, dando lugar a la publicación “Purification of corundum by calcination under controlled reducing conditions” [2]. Este procedimiento aplicado a la obtención de recubrimientos cerámicos se ha resumido en otras publicaciones como “Novel method for obtaining corundum layers of high surface area on ceramic supports for high-temperature catalysis” [3], y “Development of porous corundum layers on cordierite ceramics” [4].

Estos tratamientos térmicos en atmósferas reductoras fueron aplicados con éxito a la purificación de cerámicas y a la obtención de materias primas, reflejándose en el

proyecto de licenciatura “Purificación de materias primas por reducción y volatilización. Obtención de circona a partir de circón”, de 1999.

Posteriormente la tesis “Aplicación de los diagramas de volatilidad al diseño y obtención de recubrimientos cerámicos”, de 2005, desarrolla el uso de diagramas de volatilidad para su aplicación en los procesos mencionados y el concepto de competencia de reacciones y diferencias de estabilidad para utilizar este proceso en la formación de recubrimientos porosos sobre cerámicas.

El presente trabajo pretende ampliar y desarrollar este tipo de procesamientos térmicos, estudiando los principales factores que afectan a las reacciones implicadas, profundizando en el estudio de los procesos y buscando nuevas aplicaciones.

2.2. Objetivos

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

- Construir de diagramas de volatilidad y utilizarlos para el estudio de la volatilización de óxidos a baja presión de oxígeno, especialmente para estudiar las diferencias de volatilidad entre dos o más óxidos que conllevan la formación de capas porosas.
- Verificar si es posible la estabilización de la circona obtenida en los recubrimientos de circón mediante la adición de óxidos estabilizadores.
- Estudiar el efecto en la volatilización de los óxidos estabilizadores y de otros aditivos mediante el uso de diagramas de volatilidad.
- Estudiar la influencia en el proceso de la difusión a través de la capa porosa y modelizar este proceso relacionando los espesores alcanzados con el tiempo transcurrido, según las condiciones de reacción.
- Extender el estudio a otros silicatos, especialmente los silicatos de tierras raras, que presentan unas características muy prometedoras para su uso en recubrimientos protectores, pero no hay suficientes datos termodinámicos publicados.
- Proponer diagramas para la extensión de este estudio a atmósferas oxidantes, de alto contenido en vapor de agua.

3. Esquema del trabajo

El presente trabajo se centra en el estudio de la volatilización selectiva de la sílice en piezas de circón sometidas a altas temperaturas en atmósferas reductoras. El estudio se realizará prestando atención a los siguientes aspectos:

Estudio termodinámico de la circona estabilizada

La volatilización del circón da lugar a capas porosas de circona, que pueden ser estabilizadas mediante la adición previa óxido de itrio. Debido al interés de la circona estabilizada como producto, se considera también importante estudiar de forma breve el comportamiento termodinámico de este sistema mediante cálculo termodinámico.

Estudio de los materiales protectores en turbinas de gas

Del conocimiento del comportamiento del circón a altas temperaturas en atmósferas reductoras se abre la puerta a su uso como material protector en estas condiciones. Los recubrimientos protectores de cerámica son muy utilizados en equipos de alta temperatura, y un campo de aplicación que puede ser especialmente interesante para los silicatos es el de las turbinas de gas.

La utilidad del circón como material de recubrimiento y protección a altas temperaturas en ambientes agresivos está siendo investigada, porque presenta características muy deseables. Además de ofrecer una protección moderada de los ataques en ambientes de combustión, el circón presenta un precio muy competitivo y una compatibilidad destacable con otros materiales utilizados en la fabricación de turbinas.

Estimación de propiedades termodinámicas de silicatos de tierras raras

Los materiales que en este momento se consideran como principales candidatos para ser utilizados como recubrimientos en la próxima generación de turbinas son los monosilicatos y disilicatos de tierras raras, cuya baja actividad los hace tremendamente estables en ambientes de combustión a alta temperatura. El inconveniente para comenzar un estudio sobre estos materiales es que apenas se dispone de datos termodinámicos publicados, precisamente debido al interés que la aplicación de estos datos pudiera tener en la investigación, y la competencia que

esto genera. Se propone en este trabajo un método de estimación de la energía de formación de estos silicatos de tierras raras, de cara a establecer analogías entre los experimentos realizados con circón y estos silicatos.

Estudio sobre pilas de combustible

La volatilización selectiva de la sílice en piezas de circón da lugar a la formación de capas porosas de circona. Dado el interés tecnológico de la circona, y especialmente si esta se encuentra estabilizada con óxido de itrio, resulta de gran interés el estudiar el proceso de cara a su aplicación en la obtención de estructuras porosas de circona (estabilizada o no), orientado principalmente a su uso en dispositivos electroquímicos, como es el caso de las pilas de combustible. Tanto las pilas de combustible de alta temperatura como los sensores de oxígeno utilizan estructuras de circona porosa, de modo que la volatilización del circón puede suponer un método novedoso para obtener estas estructuras.

Construcción y uso de diagramas de volatilidad

La reducción selectiva de la sílice y su volatilización es un proceso muy determinado por el equilibrio químico en fase gas, y la presencia de unas especies u otras tendrá su influencia en la evolución de la reacción. Para este tipo de situaciones los diagramas de volatilidad se muestran como las herramientas más fiables para el estudio del proceso. En el presente trabajo se muestra la construcción de los diagramas de volatilidad para el circón y se muestra como su uso ayuda a comprender e interpretar las reacciones que tienen lugar en el proceso, así como a predecir la evolución del sistema para unas circunstancias determinadas.

Estudio de la reacción

El proceso de volatilización se ve condicionado por diversos factores, como la temperatura y la presión, cuyo efecto puede ser analizado mediante el uso de los diagramas de volatilidad mencionados. Asimismo se ampliará el uso de estos diagramas para el estudio de estas reacciones cuando se vean afectadas por la presencia de aditivos o de los materiales que están en contacto con la pieza sometida al proceso, que también intervienen en la reacción de forma directa o indirecta, por medio de la alteración de la atmósfera que rodea a la pieza.

Modelización de la difusión a través de capas porosas

Por último, dado que la volatilización de la sílice está muy determinada por las circunstancias de equilibrio de gases en la atmósfera a su alrededor, y considerando la formación de capas porosas de circonita debido a esta volatilización, no se debe pasar por alto el efecto que la formación de la capa porosa tendrá en la atmósfera, al dificultar la difusión de los gases a su través, de modo que se propone un modelo que describe la evolución de la capa porosa en función de las condiciones de reacción, basado en la difusión de los productos de reacción como aspecto determinante del crecimiento de estas capas.

Para el estudio de la evolución de la capa porosa en función de la difusión de los productos de reacción se propone un modelo de difusión de Knudsen a través de una capa porosa, y a partir de los datos experimentales se determinan las constantes de difusividad. Utilizando estas constantes se puede modelizar la pérdida de peso con el tiempo, que se compara con los resultados obtenidos para verificar su validez.

Estos aspectos permitirán dar una visión conjunta de los factores que afectan a la propia volatilización selectiva de silicatos en combinación con los posibles usos en los que se puede aplicar, así como de las herramientas útiles para su estudio, y de su posible extensión a otros silicatos de gran interés técnico.

4. Cálculo termodinámico

4.1. Introducción

El cálculo numérico de propiedades termodinámicas y del equilibrio de fases permite predecir las propiedades de sistemas formados por varios componentes sin necesidad de realizar experimentos, o realizando unos pocos para unas composiciones determinadas.

El origen de estas técnicas es relativamente antiguo, ya que surgió poco después que la termodinámica. Del estudio de la termodinámica y los diagramas de fases fueron surgiendo distintas relaciones entre las propiedades de un sistema binario y el equilibrio de las fases presentes en este, que con la mayor disponibilidad de datos termodinámicos, cada vez más precisos, permitió estudiar el equilibrio de fases con aspectos termodinámicos como la energía libre de Gibbs [5], la entalpía y la entropía del sistema [6].

Uno de los pasos importantes en el desarrollo de estas técnicas consiste en su relación con la cristalografía, introduciéndose el concepto de “estabilidad de red” [7], que considera las diferencias de las energías libres de Gibbs entre las distintas formas cristalográficas estables y metaestables.

La aparición de la computadora permitió un salto cuantitativo en el cálculo de los diagramas de fases a partir de datos termodinámicos, que en ocasiones se obtenían a mano alzada calculando tangentes de las curvas de datos experimentales de energía de Gibbs disponibles.

La gran capacidad de cálculo disponible, así como las cada vez más extensas bases de datos termodinámicas permiten mejorar estas técnicas, que en principio se utilizaban principalmente para la confección de diagramas de fases y en la actualidad encuentran aplicación en la determinación de gran cantidad de propiedades termodinámicas de sistemas que en ocasiones alcanzan gran complejidad, como es el caso de sistemas cuaternarios (como Si-Al-O-N) o simples aleaciones comerciales, en las que pueden estar presentes, en mayor o menor medida, una docena de elementos distintos.

Poder conocer las propiedades de estos sistemas sin experimentar o realizando apenas unos pocos experimentos en los puntos más sensibles permite un ahorro de tiempo y recursos económicos considerable, además de poder calcular la evolución de distintos parámetros de elevada complejidad al ir modificando el sistema, como es por ejemplo la movilidad de solutos durante un proceso de difusión, y los cambios de fase que esto podría provocar [8].

En la actualidad la aproximación más importante la metodología CALPHAD (*CAL*culacion of *PH*Ase *D*iagrams).

4.2. Método CALPHAD

Para el cálculo del equilibrio de fases en un sistema compuesto por varias fases, es necesario minimizar la energía libre de Gibbs de cada una de las fases ϕ que toman parte en el equilibrio:

$$G = \sum_{i=1}^p n_i G_i^\phi = \text{mínimo}$$

4.1

Donde n_i es el número de moles y G_i la energía de Gibbs de la fase i .

La descripción termodinámica del sistema requiere asignar funciones termodinámicas a cada fase. El método CALPHAD usa distintos modelos para describir la dependencia de la energía de Gibbs de las fases con temperatura, presión y concentración. En general:

$$G^\phi = G_T^\phi(T, x) + G_p^\phi(p, T, x) + G_m^\phi(T_c, \beta_0, T, x)$$

4.2

Donde $G_T^\phi(T, x)$ es la contribución a la energía de Gibbs de la temperatura (T) y la composición (x); $G_p^\phi(p, T, x)$ es la contribución de la presión (p) y $G_m^\phi(T_c, \beta_0, T, x)$ es la contribución magnética de la temperatura de Curie (T_c) y el momento magnético atómico (β_0).

La dependencia de la temperatura de los términos de concentración de G_T^ϕ se suele expresar mediante una serie como la siguiente:

$$G_T^\phi = a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln(T) + \sum d_n \cdot T^n$$

4.3

Donde a , b , c y d_n son coeficientes propios de cada fase, y n es un valor entero. En los sistemas con varios componentes es bastante útil expresar la dependencia de la energía de Gibbs con la concentración como la suma de energía de Gibbs de la suma mecánica de los componentes, la entropía de mezcla de la solución ideal y la energía de exceso, quedando de la siguiente forma:

$$G^\phi = G^0 + G^{ideal} + G^{xs}$$

4.4

Para esto se han propuesto muchos modelos, entre los que destacan los de fases estequiométricas, solución regular para fases desordenadas y subredes cristalinas para fases ordenadas.

La energía de Gibbs utilizando el modelo de fase binaria estequiométrica es:

$$G^\phi = x_A^0 G_A^0 + x_B^0 G_B^0 + \Delta G^f$$

4.5

Con x_A^0 y x_B^0 como fracciones molares de los elementos A y B, determinados por la estequiometría de la fase Φ ; G_A^0 y G_B^0 son los estados de referencia de los elementos A y B y G^f es la energía de formación. En este caso los dos primeros términos corresponden a la energía de la mezcla mecánica (G^0) y el tercer componente corresponde a la energía de exceso (G^{xs}). La G^{ideal} es igual a cero en una fase estequiométrica, puesto que no hay mezcla aleatoria.

Las soluciones binarias, tales como las soluciones líquidas y las soluciones sólidas desordenadas se describen como mezclas aleatorias de los elementos según un patrón de mezcla regular, de forma que en este caso la energía de libre de Gibbs de una fase se expresaría como:

$$G^\phi = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B \sum_{i=0}^n G_i (x_A - x_B)^i$$

4.6

Donde, al igual que en el caso anterior, los dos primeros términos corresponden a G^0 , el tercero a G^{ideal} y el cuarto término a G^{xs} . En este cuarto término G_i son coeficientes propios de cada fase. La suma de los términos $(x_A - x_B)^i$ corresponde a lo que se

conoce como fórmula polinómica de Redlich-Kister, que es de las más usadas a la hora de describir las energías de exceso.

Por último, el modelo más complejo es el de subredes cristalinas (*sublattice model*), que se utiliza para describir soluciones binarias ordenadas. El fundamento de este modelo reside en la asignación de una subred a cada sitio de la estructura cristalina. Por ejemplo, el CsCl (estructura B2) consiste en dos subredes, una ocupada predominantemente por átomos de Cs y otra ocupada predominantemente por átomos de Cl. Una fase de solución sólida ordenada con dos subredes que presente una desviación de la estequiometría debida a la sustitución de átomos puede ser descrita mediante la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
 G^\theta = & x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT\{a^1(y_A^1 \ln y_A^1 + y_B^1 \ln y_B^1) + a^2(y_A^2 \ln y_A^2 + y_B^2 \ln y_B^2)\} \\
 & + y_A^1 y_A^2 G_{AA}^0 + y_A^1 y_B^2 G_{AB}^0 + y_B^1 y_A^2 G_{BA}^0 + y_B^1 y_B^2 G_{BB}^0 \\
 & + y_A^1 y_B^1 y_A^2 \sum_{i=0}^{n_{1A}} G_i^{2A} (y_A^1 - y_B^2)^i + y_A^1 y_B^1 y_B^2 \sum_{i=0}^{n_{1B}} G_i^{2B} (y_A^1 - y_B^1)^i \\
 & + y_A^1 y_A^2 y_B^2 \sum_{i=0}^{n_{1A}} G_i^{1A} (y_A^2 - y_B^2)^i + y_B^1 y_A^2 y_B^2 \sum_{i=0}^{n_{1B}} G_i^{1B} (y_A^1 - y_B^2)^i \\
 & + y_A^1 y_B^1 y_A^2 y_B^2 G^{hp}
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

En esta expresión los términos y_A^1 , y_B^1 , y_A^2 y y_B^2 son las concentraciones de las especies A y B en las subredes 1 y 2, siendo a^1 y a^2 la fracción de huecos de las subredes de modo que:

$$\begin{aligned}
 a^1 y_A^1 + a^2 y_A^2 &= x_A \\
 a^1 y_B^1 + a^2 y_B^2 &= x_B
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Y:

$$\begin{aligned}
 y_A^1 + y_B^1 &= 1 \\
 y_A^2 + y_B^2 &= 1
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

Los dos primeros términos de la expresión 4.7 corresponden a G^0 y el tercer término a G^{ideal} , mientras que los restantes representan la energía de exceso G^{xs} . Los términos G_{AA}^0 , G_{AB}^0 , G_{BA}^0 y G_{BB}^0 son las energías de Gibbs que tendrían las fases formadas cuando cada una de las subredes estuviera ocupada por una sola especie. Los restantes términos de G^{xs} se construyen de una forma similar a la que se utiliza para la solución ideal.

Las ecuaciones 4.5 y 4.6 no son más que casos especiales de la expresión 4.7, que queda reducida a la expresión 4.6 si sólo se considera una subred y a la 4.5 si sólo se considera una especie en el sistema. El modelo de subredes permite la formulación de una descripción general de fases con distintos componentes que puede ser utilizada para cálculo computacional de propiedades termodinámicas.

Partiendo de que la energía de Gibbs en condiciones de equilibrio termodinámico se encuentra en un mínimo, se deriva que el potencial químico μ_n de cada especie n es el mismo en todas las fases:

$$\mu_1^i = \mu_1^{ii} = \dots = \mu_1^\phi$$

$$\mu_2^i = \mu_2^{ii} = \dots = \mu_2^\phi$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$\mu_n^i = \mu_n^{ii} = \dots = \mu_n^\phi$$

4.10

Los potenciales están relacionados con la energía libre de Gibbs según:

$$G = \sum_{i=1}^n \mu_i x_i$$

4.11

La expresión 4.10 deriva en n ecuaciones no lineales que pueden ser utilizadas para calcular numéricamente las propiedades termodinámicas de las fases. Todos los paquetes de software que utilizan el método CALPHAD usan métodos como el de Hillert o Lukas para la minimización de la energía de Gibbs. Las ecuaciones no lineales obtenidas son resueltas utilizando técnicas de Newton-Rapson o similares.

Los coeficientes de las funciones de la energía libre de Gibbs son determinados para cada sistema a partir de datos experimentales. Es preferible para determinar estos

coeficientes utilizar el mayor número de datos posibles, a ser posible a partir de diferentes estudios experimentales. Mediante métodos matemáticos (desde regresión por mínimos cuadrados a estimación Bayesiana) se obtienen los coeficientes a partir de resultados experimentales, y mediante la inclusión de nuevos resultados se van optimizando estos coeficientes.

Para sistemas con más componentes se pueden realizar los cálculos mediante la extrapolación de las magnitudes de exceso termodinámicas de los subsistemas que lo componen. De los distintos métodos desarrollados para realizar esta extrapolación, destaca el de Muggianu [9] porque puede ser generalizado, y es por ello muy práctico de cara a su implementación numérica. A modo de ejemplo, la energía libre de Gibbs de una fase de solución ternaria se obtiene mediante el método de Muggianu a partir de la extrapolación de las energías binarias de la siguiente forma:

$$G^\phi = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C) +$$

$$+ x_A x_B \sum_{i=0}^{nAB} G_i^{AB} (x_A - x_B)^i + x_A x_C \sum_{i=0}^{nAC} G_i^{AC} (x_A - x_C)^i + x_B x_C \sum_{i=0}^{nBC} G_i^{BC} (x_B - x_C)^i$$

4.12

Donde los parámetros G_i^{jk} tienen los mismos valores que en la expresión 4.6 para cada uno de los sistemas binarios AB, AC y BC. Si fuera necesario se podría añadir un término de interacción $x_A x_B x_C G^{ABC}$ para describir la contribución a la energía libre de Gibbs de las interacciones de tres elementos.

Así, para el cálculo de propiedades termodinámicas en un sistema ternario se parte de la descripción termodinámica de los sistemas que constituyen el sistema ternario, y estos se utilizan para la extrapolación de las propiedades del sistema ternario. Lo mismo aplica para sistemas de mayor orden.

Los datos a su vez pueden ser utilizados para diseñar experimentos en los puntos críticos del sistema, para obtener datos experimentales en regiones importantes o de transición, que se compararán con los resultados de la extrapolación y, en caso de ser necesario, se aportarán funciones de interacción a la descripción termodinámica del sistema. De este modo se irán mejorando los parámetros que describen un sistema. En la práctica la extrapolación de los parámetros binarios ofrece en la mayor parte de los casos unos resultados que en general son suficientes para la descripción de sistemas de mayor orden, y por otra parte las fases cuaternarias reales no son

excesivamente abundantes en la naturaleza, de modo que no suele ser necesario realizar una gran cantidad de experimentos para obtener parámetros de interacción.

4.3. Modelización del sistema ZrO_2 - Y_2O_3

La aplicación del cálculo termodinámico al sistema ZrO_2 - Y_2O_3 reviste un interés evidente, en primer lugar, por la importancia tecnológica de este sistema (apartado 5.1), y más teniendo en cuenta que se utilizan para aplicaciones muy exigentes y en productos con un elevado valor añadido, de forma que mejorar el conocimiento del sistema permite grandes ahorros económicos, así como incrementar la efectividad y la durabilidad de las distintas aplicaciones en las que se utilice.

El cálculo termodinámico de las propiedades de este sistema reviste interés también para su aplicación en procesos de volatilización por las posibilidades que ofrece de determinar las energías libres de las distintas fases de circona, así como la variación de la actividad de ésta con el contenido de óxido de itrio, dos factores que pueden resultar de gran influencia de cara a la descomposición térmica del circón y la volatilización.

Si bien la modelización del sistema binario es interesante, aún siendo muy conocido, resulta aún más atractivo si estos dos óxidos forman parte de un sistema ternario o de mayor orden, ya que aplicaciones cada vez más concretas requieren variar algunas propiedades o mejorar algunos aspectos.

En concreto, en el campo de las barreras de protección térmica, la combinación de ZrO_2 - Y_2O_3 con otros elementos puede aportar grandes mejoras. Por ejemplo la inclusión de Gd_2O_3 reduce la conductividad de las protecciones térmicas y aporta una mayor estabilidad de la microestructura a altas temperaturas [10], pero el análisis detallado de las variables termodinámicas del sistema es preciso para determinar en que circunstancias se puede evitar la incompatibilidad de este recubrimiento con sustratos de Al_2O_3 [11].

Otro de los óxidos cerámicos cuya inclusión en el sistema ZrO_2 - Y_2O_3 resulta de gran interés es el Yb_2O_3 . La estabilización de la circona es muy dependiente del tamaño del catión dopante, y tanto el Y como el Yb tienen el tamaño óptimo, mientras que para cationes de distintos tamaños la estabilización no es tan efectiva [12].

Otros óxidos que se han considerado para aplicaciones técnicas son Sc_2O_3 y Nd_2O_3 [13]. Se ha comprobado que la estabilización de la circona con Y_2O_3 y Nd_2O_3

conjuntamente puede evitar la degradación a baja temperatura que experimenta la circona en ambientes con alto contenido en agua [14]. El Yb_2O_3 podría ser utilizado posiblemente en lugar de Nd_2O_3 , y ofrecería una mejor estabilización debido al tamaño del catión [15]. Las propiedades que el Yb_2O_3 aporta al sistema son muy interesantes, por lo que se hará en este trabajo una primera aproximación al sistema ternario formado por los óxidos de Zr, Y e Yb como paso previo a una evaluación de sus propiedades en las condiciones de trabajo requeridas.

5. Óxido de circonio

5.1. Interés tecnológico de la circona

La circona (ZrO_2) es una cerámica muy dura y resistente, con una gran resistencia a las altas temperaturas y a los ataques químicos, por lo que se utiliza en gran cantidad de aplicaciones, especialmente aquellas en las que la exigencia sobre los materiales es alta.

Su dureza hace que sea utilizada en piezas de corte, tanto en aplicaciones sencillas (herramientas, utensilios domésticos...) como en cortadoras industriales (para materiales duros como kevlar, cinta magnética, films plásticos o filtros de cigarrillo). La mayor duración de la circona frente a las piezas de corte convencionales hace además que los recambios sean menos frecuentes, reduciéndose el tiempo de producción perdido en estas operaciones. Dado que puede prolongar enormemente la vida útil de piezas sometidas a condiciones muy duras, se utiliza en gran variedad de aplicaciones, desde moldes de extrusión a piezas de bombas (especialmente si se bombean sustancias químicas agresivas o suspensiones abrasivas) o en componentes de automoción [16].

La circona también se utiliza en composites para mejorar las propiedades de otros materiales. Por ejemplo, los elementos de corte de alúmina-circona presentan excelentes propiedades [17].

Las propiedades eléctricas del ZrO_2 ya habían sido descubiertas por Nernst, que investigó su conductividad iónica. Sus propiedades como conductor de iones O^{2-} permiten su utilización en distintas aplicaciones electroquímicas, como en sensores de oxígeno o pilas de combustible de alta temperatura, aplicaciones para las cuales es el material más utilizado [18].

5.2. Obtención de la circona

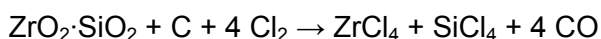
El óxido de circonio aparece en forma natural de forma libre en la baddeleyta, y formando parte de un óxido compuesto en el circón, o silicato de circonio ($ZrSiO_4$).

La purificación de la circona es importante de cara a sus aplicaciones técnicas. Asimismo, la obtención de óxido de circonio a partir del silicato se realiza también mediante procesos químicos. Algunos de los más destacados son los siguientes:

5.2.1. Cloración y descomposición térmica

Se realiza calentando el circón con carbono a 2000 °C de modo que la descomposición tenga lugar después de la disociación de circón en sílice y circona (que ocurre por encima de los 1750 °C). En estas condiciones la sílice se reduce a monóxido de silicio, que es volátil y se retira del sistema, reoxidándose en la boca del horno, para dar lugar a microsíllice. El circonio se encuentra en forma de cianonitruro, que puede ser tratado con Cl₂ para producir tetracloruro de circonio, o puede ser oxidado en aire, en este caso para dar circona de baja pureza, útil para aplicaciones como material refractario [19].

La cloración puede también realizarse directamente en presencia de carbono si los reactivos se encuentran íntimamente mezclados.

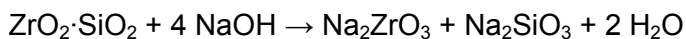


5.1

Este proceso se realiza a temperaturas entre 800 y 1200 °C. Los productos gaseosos son condensados en una etapa posterior (el tetracloruro de circonio a 150-180 °C y el de silicio a -10 °C).

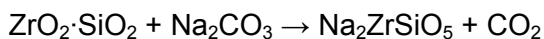
5.2.2. Descomposición con álcalis

La descomposición de circón o baddeleyta mediante reacción con hidróxido de sodio es tal vez el método más común para la producción química del óxido de circonio. A temperaturas superiores a 600 °C el hidróxido de sodio y el circón reaccionan, dando lugar a circonatos y silicatos de sodio. El control de la estequiometría y las condiciones de la reacción permiten alcanzar una conversión casi completa según la siguiente reacción:



5.2

Si se usa carbonato de sodio en lugar de óxido de sodio, la reacción precisa mayor temperatura para la descomposición del circón (en torno a 1000 °C) y muestra mayor dependencia de una correcta relación circonio/sodio.



5.3



5.4

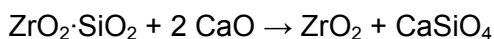
Un lavado con agua hidroliza los circonatos, produciéndose hidróxidos que tras su calcinación dan lugar a óxido de circonio con impurezas. Para obtener un mayor grado de pureza se puede realizar un lavado con ácido sulfúrico y una posterior calcinación.

5.2.3. Fusión con cal

Dependiendo de la relación entre óxido de calcio y circonio y las condiciones de reacción se obtienen diversas proporciones de silicatos y circonatos de calcio.



5.5

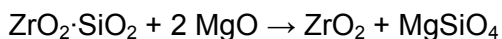


5.6

Las reacciones ocurren de forma análoga cuando el reactivo empleado es óxido de magnesio.



5.7



5.8

La reacción 5.6 es preferible, ya que el silicato cálcico puede ser retirado del sistema mediante un simple lavado con ácido clorhídrico.

5.2.4. Reducción carbotérmica

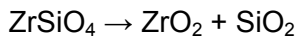
Otro proceso para la obtención de ZrO_2 a partir de ZrSiO_4 consiste en la reducción de la sílice a monóxido de silicio, que se elimina del sistema en fase gas.

La reacción que se persigue es la siguiente:



5.9

El método propuesto por Sokolov [20] para la reducción carbotérmica de la sílice mediante un horno de arco comienza con la descomposición del circonio:



5.10

Esta reacción ocurre a temperaturas relativamente elevadas. A partir de 1960 K (temperatura del eutéctico) y hasta la temperatura de fusión de la circona (2670 K) hay una fase de sílice fundida con presencia de ZrO_2 , de forma que se puede aprovechar esta situación para la reducción de la sílice.

5.2.5. Obtención de circona por plasma

Existen procesos para la obtención de circona por calentamiento de circón en plasma. Al hacer pasar partículas de circón a través de una llama de plasma, las altas temperaturas provocan la fusión de este material y su disociación en ZrO_2 y SiO_2 . Al pasar hacia una parte más fría de la cámara, el ZrO_2 se solidifica en primer lugar formando dendritas, y a menores temperaturas lo hace el SiO_2 , formando un vidrio unido a las dendritas de circona.

Un posterior lavado con sosa cáustica permite separar la sílice (como silicato sódico) de la circona.

5.3. Estructura y estabilización

5.3.1. Polimorfos de la circona

El ZrO_2 presenta a altas temperaturas una estructura cúbica tipo fluorita. Esta estructura no se mantiene a temperaturas menores, debido a que el radio iónico del Zr^{4+} no es lo suficientemente grande para estar coordinado con ocho átomos de oxígeno. La circona presenta tres polimorfos bien definidos [16]: las fases monoclinica, tetragonal y cúbica. Se ha demostrado que existe asimismo una fase ortorrómbica bajo altas presiones [21].

La fase monoclinica es estable hasta los 1170 °C aproximadamente, temperatura a la que tiene lugar la transformación a circona tetragonal, que es estable hasta los 2370 °C. A partir de esta temperatura y hasta el punto de fusión (2680 °C) la fase estable es la cúbica.

Los polimorfos de circona pueden ser diferenciados haciendo uso de la difracción de rayos x (materiales y métodos, apartado 11.1.3). Si bien el análisis cuantitativo es posible para el caso de la fase monoclinica, en el caso de la circona cúbica [22] y

tetragonal [23], debido a la superposición de sus picos de difracción característicos es necesario examinar estos para ángulos elevados ($2\theta = 74-76^\circ$) para poder realizar un análisis cualitativo, y el cuantitativo no es siempre posible debido a la baja intensidad de las reflexiones a ángulos tan altos.

5.3.2. Estabilización de la circona

Los cambios de fase llevan asociado un cambio de volumen. El cambio de volumen en la transición tetragonal-monoclínica supone una expansión en torno al 3-5% del volumen, suficiente como para provocar fracturas en pieza, e incluso en granos relativamente pequeños. Por ello la sinterización de piezas de circona pura presenta dificultades, ya que en el enfriamiento se producen roturas espontáneas.

Para evitar los efectos negativos de los cambios de volumen sobre las piezas cerámicas se pueden añadir óxidos a la circona que tienen capacidad de estabilizar la fase cúbica desde temperatura ambiente hasta su temperatura de fusión. Estos óxidos son principalmente CaO, MgO y Y_2O_3 .

Aunque en principio se puede pensar en una gran cantidad de óxidos que serían válidos para la estabilización de la circona por el valor de su radio atómico, pero debido a otros factores como su poca solubilidad en circona o su presión de vapor, sólo se consideran buenos sustitutos los óxidos de tierras raras. El más usado es el Y_2O_3 , aunque también se utilizan otros óxidos, como los de cerio o escandio. Estos aditivos tienen un mayor valor económico, por lo que se usan para aplicaciones de alto valor añadido, mientras que para materiales con menos requerimientos se utilizan CaO o MgO.

Es de gran importancia el conocimiento del equilibrio de fases de la circona con otros óxidos, especialmente aquellos que son altamente solubles en circona y que por su radio atómico tienden a estabilizar la fase cúbica (tipo fluorita) de la circona.

También debe destacarse el uso de circona parcialmente estabilizada, que consiste básicamente en una mezcla íntima de dos o más fases distintas, de modo que una de las fases puede reforzar a otra. Debido a la restricción impuesta por la matriz, se evita la transición en algunos cristales, que permanecen en un estado que se puede considerar metaestable, y al liberarse esta restricción debido, por ejemplo, a una fractura que se propaga, la transformación tiene lugar, produciéndose una tensión que se opone a la propagación de la fractura [16].

Según la cantidad presente de cada una de las fases, su tamaño y disposición, se pueden alcanzar distintos niveles de dureza o tenacidad en la circona, de modo que se puede utilizar en gran cantidad de aplicaciones industriales. Se ha demostrado que la transformación es dependiente de los tamaños de grano [24].

6. Pilas de combustible

6.1. Introducción a las pilas de combustible

6.1.1. Fundamentos de las pilas de combustible

Las pilas de combustible son células galvánicas electroquímicas en las que una reacción química de oxidación-reducción se aprovecha para obtener energía eléctrica. A diferencia de las pilas galvánicas, en las pilas de combustible el compuesto oxidante y el compuesto reductor no forman parte de los electrodos, sino que son suministrados al sistema desde el exterior y las reacciones tienen lugar sobre los electrodos.

En las pilas de combustible son de aplicación los fundamentos de las pilas galvánicas, pero se han de incluir una serie de consideraciones en cuanto a los mecanismos de las reacciones, ya que las especies que intervienen en la reacción química han de entrar en el sistema (por ejemplo adsorbidas sobre los electrodos) lo que implica procesos a mayores que han de ser considerados en el mecanismo global, y que en casos pueden llegar a ser limitantes del proceso [25].

En la Figura 1 se presenta un esquema de una pila de combustible simple, en la que se hacen borbotear Cl_2 y H_2 en sendos electrodos de platino sumergidos en agua y conectados por un circuito conductor, de modo que el hidrógeno se oxida y el cloro se reduce, estableciéndose una corriente eléctrica del mismo modo que en una celda galvánica, aunque en este caso los electrodos no son un metal que se consuma, sino gases que se aportan de forma continua.

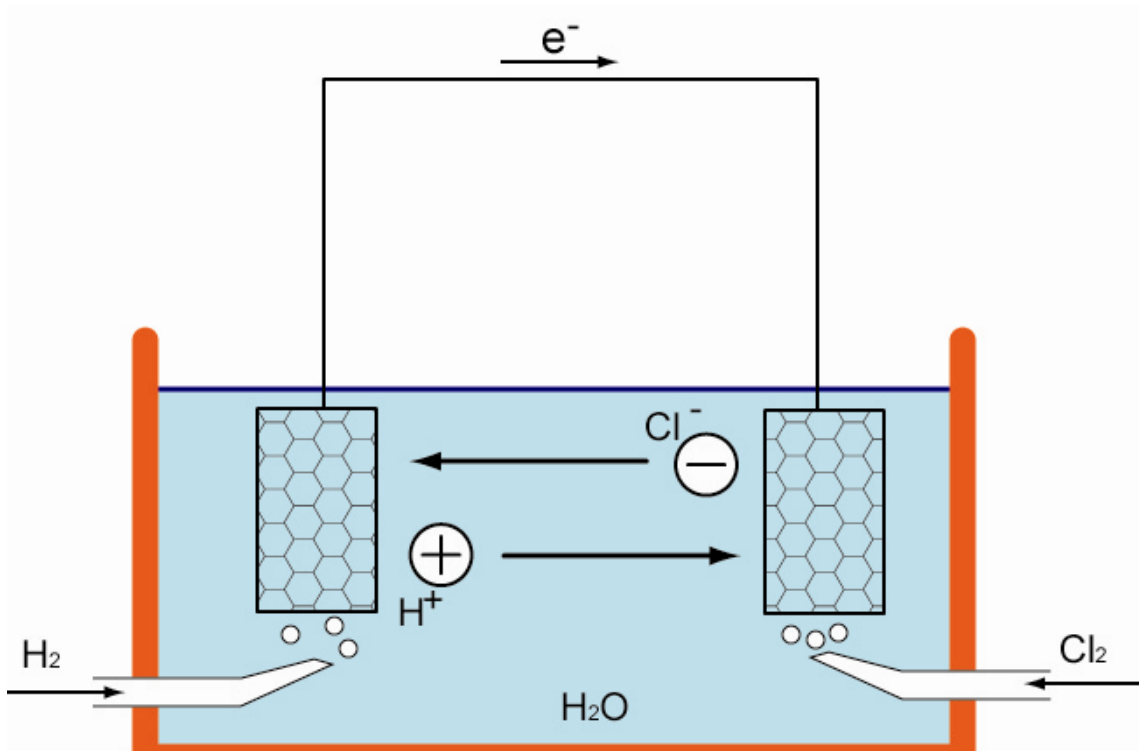


Figura 1.- Esquema de una pila de combustible simple.

6.1.2. Tipos de pilas de combustible

Atendiendo a los materiales de los que están constituidas y su funcionamiento se puede establecer una distinción entre distintos tipos de pilas de combustible.

Pila de combustible alcalina

La más sencilla en su concepción y en su operación. El electrolito utilizado es una solución concentrada de un hidróxido alcalino (generalmente KOH) del que recibe su nombre. Su precio es además muy reducido, aunque las propiedades requeridas para los electrodos pueden elevar algo su precio, principalmente por el precio de los catalizadores (generalmente Pt). Los principales problemas asociados a este tipo de pilas son:

- La operación utilizando aire como oxidante es complicada, ya que la presencia de CO_2 reacciona con el electrolito dando lugar a K_2CO_3 , que se deposita sobre los electrodos, reduciendo su actividad
- El envenenamiento de los catalizadores de los electrodos por CO
- Complejidad en la retirada del producto de reacción, el agua, que de no ser eliminada diluye la solución de electrolito

Pila de ácido fosfórico

Muy similar a las pilas que usan hidróxidos alcalinos como electrolito, sustituido por ácido fosfórico para evitar los problemas de operación asociados al CO_2 presente en el aire. Para conseguir una conductividad iónica del electrolito lo suficientemente alta como para alcanzar un rendimiento aceptable y mantener el ácido fosfórico como ácido pirofosfórico, resultando más fácil su contención, la temperatura mínima de operación ha de ser $150\text{ }^\circ\text{C}$. Estas son las primeras (y prácticamente las únicas) pilas de combustible que tuvieron aplicación comercial.

Pila de carbonato fundido

En este tipo de pilas se usa como electrolito una mezcla eutéctica de carbonato de litio y potasio. En esta pila se evita usar metales nobles en los catalizadores, al contrario que en las pilas de ácido fosfórico, lo que rebaja su coste sobremanera. La temperatura de trabajo suele situarse en torno a los $650\text{ }^\circ\text{C}$. La complejidad del mantenimiento del electrolito y la deposición de carbono sobre los electrodos son sus mayores inconvenientes.

Pila de polímero sólido

Estas pilas se caracterizan por su electrolito, formado por un polímero. Presenta un alto rendimiento, aunque es muy sensible frente a contaminantes presentes en la alimentación de combustible o de oxígeno.

Pila de óxido sólido

La pila de óxido sólido es la que centrará nuestro interés a partir de ahora. Estas pilas aprovechan que a altas temperaturas las limitaciones cinéticas en el cátodo se reducen en gran medida. Asimismo, a elevadas temperaturas la conductividad iónica de los óxidos cerámicos es muy alta, lo que permite usarlos como electrolitos. Su rendimiento es considerable a elevadas temperaturas, aunque los precios de los materiales conductores también lo son, por lo que se investiga para rebajar esta temperatura usando otros materiales. Los principales inconvenientes de estas pilas están asociados a los ciclos de parada y arranque, con las tensiones mecánicas que estas implican, así como la problemática de la facilidad con la que ocurren reacciones químicas no deseadas a altas temperaturas (deposición de carbono, reacciones entre electrolito y electrodos, etc.).

6.2. SOFC

6.2.1. Características generales

Las pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cells*) tienen una serie de características que las diferencian del resto de los dispositivos.

En primer lugar las temperaturas de operación se encuentran en el intervalo entre 650 y 1000 °C, aunque la tendencia es la reducción de estas temperaturas, principalmente porque esto permitiría el uso de materiales más baratos, minimizaría los problemas originados por reacciones químicas secundarias y reduciría el efecto de los ciclos térmicos y las altas temperaturas sobre los materiales de la pila. Por debajo de estas temperaturas ya estaríamos hablando de operación a baja temperatura, que está siendo estudiada en la actualidad.

En las SOFC se encuentran únicamente dos fases, sólida y gaseosa. Esto evita problemas de miscibilidad, aunque implica otros, como las limitaciones de la difusión.

En la reacción se producen simultáneamente electricidad y calor. La eficiencia en la conversión eléctrica puede llegar al 60 %, y el calor producido es a alta temperatura, que tiene mayor número de aplicaciones, lo que convierte estas pilas en óptimas para procesos de cogeneración. En el diseño de las pilas la transferencia de calor es muy importante, no sólo de cara al mayor aprovechamiento energético del combustible, sino para garantizar la estabilidad de la pila.

6.2.2. Combustibles utilizados

El combustible que presenta menos problemas de cara a su utilización es el hidrógeno. Dado que este combustible no tiene un fácil manejo y su logística es complicada se están utilizando otras fuentes. Las pilas actuales se preparan para obtener hidrógeno por reformado de hidrocarburos o el uso de gas de síntesis (H₂ y CO). Uno de los problemas que presentan las SOFC actuales es que el Ni del ánodo es un catalizador de la deposición del carbono cuando se trabaja a altas temperaturas, por lo que se buscan alternativas, o bien un distinto material para el ánodo o bien alcanzar la operación a baja temperatura.

Otras posibilidades son la oxidación directa de metano (incluyendo el aprovechamiento del biogás) [26], hidrocarburos o sulfuro de hidrógeno (del proceso Claus de

desulfurado del crudo [27]), teniendo todas un gran interés, aunque en este momento no se han podido poner en funcionamiento en instalaciones industriales ni alcanzar grandes rendimientos. El paso más interesante es el uso de hidrocarburos directamente, habiendo ya experiencias en este sentido en las que se ha comprobado la oxidación de hidrocarburos sin reformado previo, aunque sin alcanzar tampoco rendimientos satisfactorios [28].

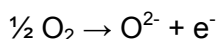
6.2.3. Reacciones

Existe gran cantidad de reacciones propuestas para los electrodos, y todavía no hay un sistema definitivo. Dado que las reacciones implican una especie en fase gas o adsorbida, iones y electrones, parece obvio esperar que las reacciones ocurran en puntos donde se encuentren una fase conductora de electrones (electrodo) una fase conductora de iones (electrolito) y la fase gas (poro). En el entorno de estas triples fronteras (TPB, *Triple Phase Boundary*) es donde se desarrolla la parte principal de la reacción. La introducción de conductores iónicos en los electrodos permite crear TPBs dentro de éstos, y el uso (por ahora aplicado sólo en los cátodos) de materiales que sean simultáneamente conductores iónicos y electrónicos ha permitido extender la reacción más allá de las TPB.

Aún no habiendo un acuerdo definitivo acerca del mecanismo exacto de estas reacciones, sí se puede afirmar que procesos tales como la adsorción de reactivos en fase gas o la difusión en fase gas de reactivos y productos no supone una limitación importante frente a la catálisis de las reacciones electroquímicas y la transferencia de iones al electrolito, principalmente en el cátodo, que es donde estas limitaciones son más relevantes.

Reducción de oxígeno

La reducción del oxígeno tiene lugar en el cátodo. Se producirán iones de oxígeno y una corriente eléctrica que serán transportados por el electrolito hasta el ánodo, donde oxidará el combustible. De forma simplificada la reacción global es:



6.1

La alta temperatura a la que operan las SOFC hace suponer que las reacciones serán rápidas, aunque hay una serie de procesos que pueden suponer una ralentización. La

mayor parte de las pérdidas en una pila se centran en el cátodo y vienen originadas principalmente por:

- Resistencia óhmica del cátodo
- Difusión en fase gas
- Resistencia a la polarización del cátodo

Un buen diseño en cuanto a materiales y microestructura del cátodo reducen en gran parte las pérdidas originadas por los dos primeros problemas, por lo que el principal obstáculo es la resistencia que el cátodo ofrece a la polarización, proceso este que se puede dividir en dos etapas:

- Reducción electroquímica del oxígeno
- Transporte de los iones al electrolito

En cuanto a la reducción electroquímica del electrolito hay una gran variedad de reacciones propuestas, que no siempre ocurren en todos los casos, aunque se ha señalado que las reacciones principales se encuentran reducidas al entorno de las interfases triples electrodo-electrolito-gas (TPB, *Three Phase Boundary*), y que este es el paso determinante en la reacción global. Esto no es del todo cierto, ya que usando algunos materiales concretos se puede extender la reacción de reducción del oxígeno a toda la superficie del cátodo, facilitándose de esta forma la reacción, pero entrarían en juego las pérdidas debidas a la conductividad iónica del cátodo [29].

Esta cuestión se plantea de forma práctica, y en la actualidad los cátodos más ampliamente utilizados son mayoritariamente de dos tipos: o bien los conductores electrónicos (EC, *Electronic Conductors*), como el Pt o los conductores electrónicos e iónicos (MIEC, *Mixed Ionic Electronic Conductors*).

Los primeros permiten únicamente el paso a su través de electrones, por lo que la reducción electroquímica del oxígeno tiene lugar solamente en el entorno de los TPBs. La resistencia a la polarización viene por tanto dada por la difusión en fase gas y la difusión del componente adsorbido. Los MIEC pueden ser de dos tipos, o bien un cermet, de forma que se consigue un mayor número de TPBs en el interior del cátodo o bien un material de una sola fase que permita la reducción electroquímica del oxígeno en toda su superficie, sin limitarse a los TPBs. La resistencia viene por tanto determinada por la difusividad del ión O^{2-} y por la resistencia de la transferencia del cátodo al electrolito. En la Figura 2 se pueden constatar las diferencias entre estos tres tipos de cátodo.

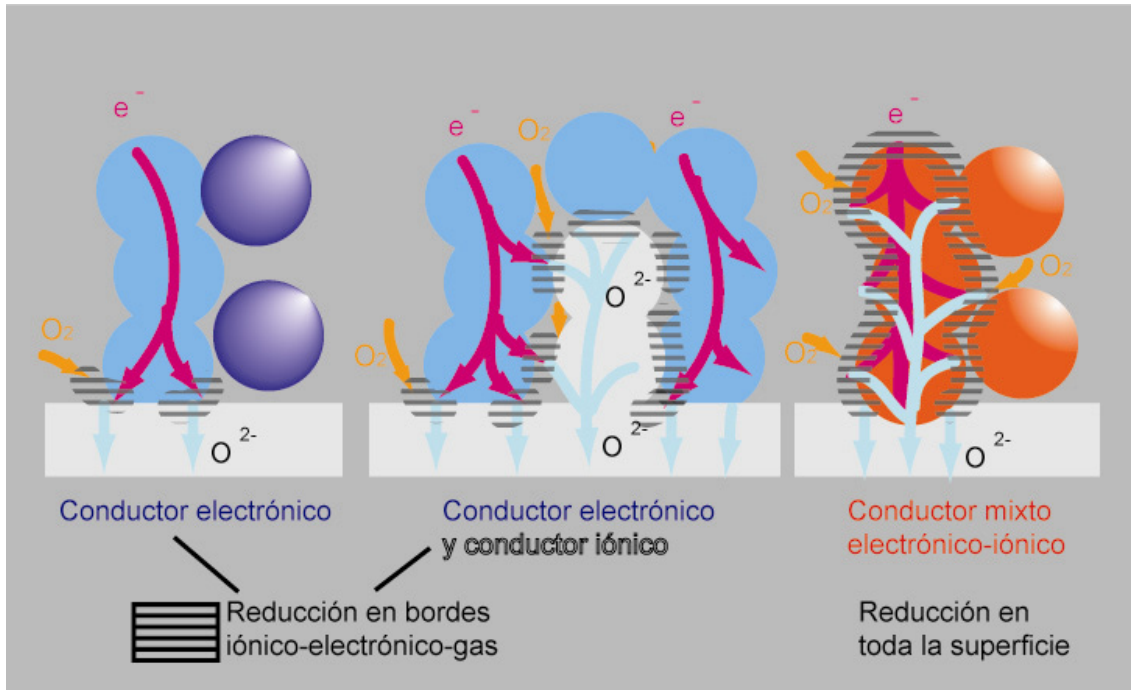
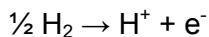


Figura 2.- Representación de los diversos mecanismos de polarización del cátodo.

Oxidación del hidrógeno

En el ánodo tiene lugar la oxidación del hidrógeno, en el caso más sencillo, aunque conviene recordar que existe la posibilidad de usar combustibles más complejos, pero de mayor sencillez de uso y practicidad. La reacción anódica es la siguiente:



6.2

La oxidación del hidrógeno es más rápida que la reacción catódica, que resulta ser la limitante. Incluso se apunta que en algunos tipos de ánodos la fase limitante puede ser la difusión en fase gas, cuestión que depende más del diseño estructural de la pila que de los materiales y catalizadores utilizados [30].

6.2.4. Tipos de SOFC

Se pueden considerar distintos criterios, aunque en este caso el más interesante sea el de la estructura:

- Pilas tubulares
- Pilas planas: se distinguen dos tipologías
 - Electrolito autoportante

- Electrolito soportado sobre un electrodo, el electrolito es una película mucho más fina, lo que ofrece una menor resistencia, y por tanto mejor rendimiento eléctrico

6.3. Materiales empleados

A continuación se analizarán los requisitos de los materiales usados en cada una de las partes de este tipo de pilas.

6.3.1. Electrolito

El electrolito ha de tener una serie de características:

- Alta conductividad iónica, de O^{2-} generalmente, aunque hay pilas que usan conductores de H^+ . Los rangos habituales de conductividad oscilan entre 0,1 y $0,01 S \cdot cm^{-1}$.
- Baja conductividad electrónica. La mayor parte de los materiales tienen cierta conductividad electrónica, aunque se procura que sea la menor posible, porque se cortocircuita la pila, rebajándose por tanto el potencial alcanzado.
- Estanqueidad. El electrolito tiene entre sus funciones también la de separar el combustible y el oxidante, por lo que ha de ser impermeable a los gases.
- Estabilidad química en las condiciones de trabajo. Además de estabilidad termodinámica en el oxígeno y en el combustible, el electrolito ha de ser estable bajo el gradiente de potencial generado.
- Resistencia mecánica y termomecánica. Han de buscarse además coeficientes de dilatación similares entre los electrolitos y los electrodos. Asimismo, en la pila también se crearán gradientes de temperatura en función de su diseño, que los componentes de la pila deben ser capaces de soportar.
- Bajo coste, tanto de las materias primas como del proceso de fabricación.

La circona estabilizada es el conductor de iones O^{2-} más utilizado en aplicaciones prácticas, como sensores de oxígeno. Es muy estable en un amplio rango de presión parcial de oxígeno y de temperatura, tiene alta conductividad iónica y baja conductividad electrónica y tiene una aceptable resistencia mecánica. Por ello es el conductor iónico más utilizado en pilas de combustible ya desde los primeros estudios sobre SOFC. Se han propuesto otros conductores iónicos, como CeO_2 y $LaGaO_3$ [31][32], que presentan mayor conductividad pero su uso se encuentra más limitado por cuestiones de fiabilidad y estabilidad.

Desde las primeras investigaciones modernas en este campo [33] se ha propuesto como electrolito para las pilas operadas a alta temperatura el óxido de zirconio estabilizado con Itrio (YSZ, *Yttria-Stabilized Zirconia*). El óxido de zirconio, como se comenta en el apartado 5 presenta una estructura cúbica a muy altas temperaturas, pero al ir descendiendo la temperatura sufre transiciones a fase tetragonal (2370 °C) y monoclinica (1170 °C). La fase cúbica se puede estabilizar a bajas temperaturas mediante dopaje con iones de menor tamaño que el Zr^{4+} , tales como Ca^{2+} , Y^{3+} o Sc^{3+} . El dopante más extendido es el Y_2O_3 , y se ha estudiado en profundidad el sistema $ZrO_2-Y_2O_3$. En estos estudios se indica que la transición de la fase cúbica tiene lugar a 1000 °C para ZrO_2 con un 10 % molar de Y_2O_3 (10YSZ). Por ejemplo se considera el 8YSZ como totalmente estabilizado, aunque realmente no es, ya que mantiene su estructura cúbica debido a que la difusión de los cationes es muy lenta.

Otro efecto del dopaje es el incremento de la conductividad iónica debido a la creación de vacantes en la estructura. La conductividad crece con el porcentaje de dopante, aunque a concentraciones excesivamente altas se reduce, debido a la asociación de estas vacantes. Estos comportamientos motivan que haya distintas opciones a la hora de escoger la cantidad adecuada de dopante, algunas son:

- 8YSZ es de los más usados, porque presenta la mayor conductividad, aunque a temperaturas de entre 800 y 1000 °C, entre las que están los rangos de operación de muchas pilas de combustible, puede no ser estable. De hecho se observan pérdidas de conductividad iónica tras funcionamientos prolongados.
- 10YSZ presenta una mayor estabilidad.
- 3YSZ, que presenta estructura tetragonal a las temperaturas de operación, resultando por tanto la conductividad menor que en los casos anteriores, se prefiere para algunas aplicaciones concretas por ofrecer una mayor resistencia mecánica.

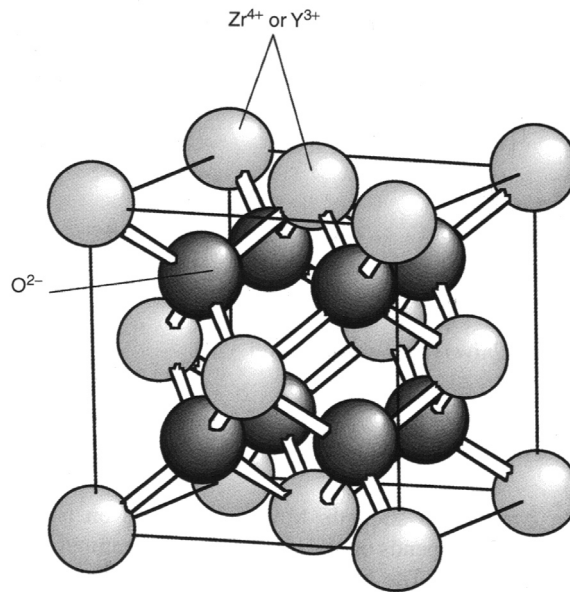


Figura 3.- Estructura cúbica del YSZ. FUENTE: [25]

En el caso de usar Sc_2O_3 como dopante se obtienen mayores conductividades iónicas que con el Y_2O_3 , aunque por motivos del alto coste del óxido de escandio, se prefiere el uso del óxido de itrio.

Uno de los métodos más sencillos para reducir la resistencia al paso de los iones es disminuir el grosor del electrolito, por lo que las pilas modernas llevan una delgada capa de electrolito depuesta sobre uno de los electrodos, que es el que le confiere resistencia estructural. De cara a la mejora de la conductividad iónica de los materiales se ha propuesto muchos métodos, entre ellos el dopaje con otros compuestos a mayores, como Al_2O_3 [34], que ha ofrecido buenos resultados y se ha seguido usando, o la introducción de dislocaciones en el electrolito, aunque este procedimiento no ha tenido tanta repercusión [35].

Los compuestos YSZ presentan una muy reducida conductividad electrónica, aunque esta aumenta en condiciones muy oxidantes o reductoras, aunque siguen siendo utilizables para estas funciones.

Para el caso de las pilas operadas a bajas temperaturas se han propuesto otros electrolitos, como algunos tipo perovskita, por ejemplo LaGaO_3 dopado con Sr y Mg (LSGM). Aún así, los avances más prometedores apuntan al uso de ZrO_2 dopado con Sc (también utilizable a altas temperaturas) y CeO_2 dopado (las mejores conductividades son obtenidas con dopaje de Y_2O_3 y SmO_3). Los ánodos de óxidos de cerio operados a baja temperatura presentan interés de cara a la oxidación directa del

metano, puesto que a baja temperatura se reduce drásticamente la deposición de carbono [26].

En casos más específicos, como la oxidación de sulfuro de hidrógeno, se han propuesto también electrodos basados en perovskitas, al igual que los cátodos, ya que el SH₂ reduce notablemente la vida de los electrodos de Ni [27].

6.3.2. Electrodos

Los electrodos han de presentar una serie de características a fin de obtener un buen rendimiento:

- Alta actividad catalítica, de cara a favorecer las reacciones que tienen lugar en los electrodos
- Alta conductividad electrónica (los electrodos forman parte del circuito eléctrico y han de permitir la rápida evacuación de energía), de al menos 10 Scm⁻¹. De ser posible han de ser también buenos conductores iónicos
- Estabilidad química en las condiciones de operación
- Estabilidad morfológica: durante la sinterización pueden producirse cambios en la estructura, reduciéndose la porosidad. La difusividad debe ser baja, para mantener la microestructura original
- Compatibilidad termomecánica con el electrolito
- Bajo coste de materias primas y procesamiento

Ánodo

La reacción de oxidación tiene lugar en el ánodo. No se han encontrado óxidos metálicos que proporcionen un rendimiento satisfactorio como ánodos en pilas de combustible, y los mejores resultados se han obtenido con materiales basados en el níquel. El Ni tiene una buena actividad electroquímica en reacciones de oxidación de H₂ y CO.

El problema de la utilización de electrodos de Ni es la poca estabilidad morfológica que tiene a las altas temperaturas de operación de estas pilas de combustible y la diferencia entre su coeficiente de dilatación y el del YSZ, electrolito por excelencia. La solución pasa por utilizar un *composite* metal-cerámica Ni-YSZ, de forma que se evita así la aglomeración de partículas de níquel y se reducen las diferencias en la expansión térmica. En los cermets Ni-YSZ las partículas de YSZ sinterizan y tienden a

unirse unas a otros, mientras que las partículas de Ni mantienen una forma esférica y permanecen atrapadas en la estructura de YSZ.

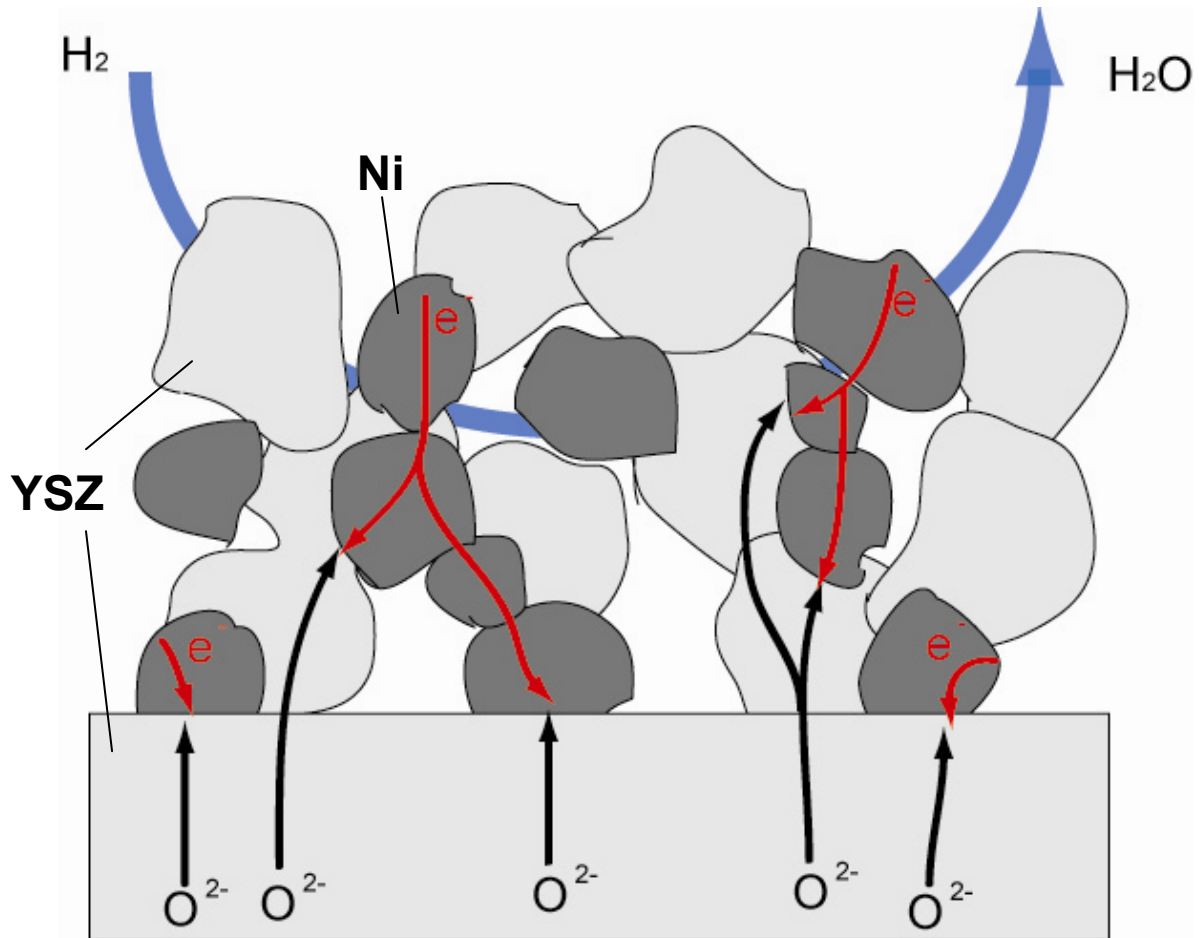


Figura 4.- Esquema de un ánodo Ni-YSZ en la oxidación del hidrógeno.

Los coeficientes de expansión entre este ánodo y el electrolito son, evidentemente, más similares cuanto menor sea el contenido en Ni, aunque ocurre lo mismo con la conductividad, que es muy baja hasta alcanzar el umbral de filtración de las partículas de Ni, alrededor del 30 % del contenido de níquel. Las composiciones habituales de estos electrodos varían entre el 35 y el 50 % de Ni.

Los cermet Ni-YSZ deben poseer las siguientes características:

- El contacto entre partículas de Ni ha de ser bueno, ya que de otra forma la corriente generada habría de pasar por la red de YSZ, con una alta resistencia eléctrica.
- Un buen contacto entre las partículas de YSZ permite aumentar el espesor de la zona activa en el interior del electrodo debido a la presencia de TPBs más allá de la interfase con el electrolito.

- Buen contacto entre partículas de Ni y YSZ para prolongar la vida del electrodo. Aún así debe mantenerse una alta porosidad para facilitar la difusión de gases con reactantes y productos.
- Un tamaño pequeño de partículas significa una mayor presencia de triples fronteras YSZ-Ni-Gas (TPB) en los que ocurren las reacciones, con lo que la efectividad es mayor, aunque si este tamaño es excesivamente reducido se provoca la aglomeración de partículas de Ni en la sinterización, por lo que conviene buscar una solución de compromiso.

El cermet Ni-YSZ es también un buen electrodo para su uso en pilas de combustible a baja temperatura. En el caso de que el electrolito usado sea CeO_2 , el ánodo puede estar basado también en este material, con partículas dispersas de Pt o Ru a modo de catalizador. Estos electrodos parecen adecuados de cara a la oxidación directa de CH_4 , y recientemente se ha demostrado la oxidación directa de hidrocarburos.

La oxidación directa de hidrocarburos es una de las aplicaciones más interesantes a largo plazo. El Ni cataliza la deposición de C a altas temperaturas, que se deposita sobre el ánodo desactivándolo, pero los electrodos de óxidos de cerio permitirían la operación a bajas temperaturas [28].

Cátodo

En el cátodo ocurre la reducción del oxígeno. En este electrodo es donde mejor aplicación encuentra el Pt (que también puede ser usado en el ánodo), pero, debido a su alto precio, su utilización se encuentra restringida a la investigación.

Se ha investigado la utilización de óxidos con estructura tipo perovskita, principalmente aquellos con sustituciones de alcalinotérreos, entre los que destacó por su alta conductividad electrónica e iónica, así como por su alta capacidad catalítica en la reducción del oxígeno, el $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$, pero que presenta el inconveniente de la alta reactividad de tanto LaCoO_3 como de SrCoO_3 con el YSZ del electrolito para dar especies de conductividad mucho menor. Una de las opciones más firmes es $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$.

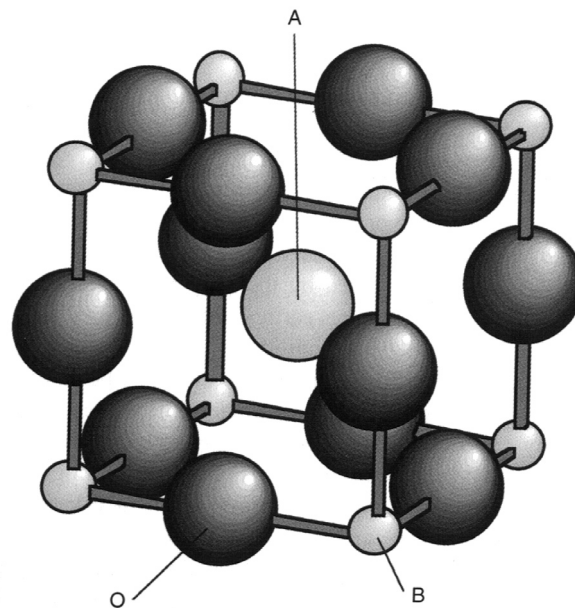


Figura 5.- Perovskita ABO_3 . FUENTE: [25]

Este tipo de perovskitas también pueden ser usadas como cátodos en pilas de baja temperatura, con distintas variedades. El principal problema sigue siendo la reactividad con el YSZ. La reactividad con los electrolitos de óxidos de cerio es sin embargo muy baja.

Se ha estudiado el uso de cobalto como catalizador, inyectado en forma de solución en los poros del cátodo [36; 37].

6.3.3. Interconectores

Los interconectores se usan para conectar varias celdas galvánicas en serie, de forma que se aumente la diferencia de potencial producida al irse agregando unas a otras. Los materiales metálicos no pueden ser usados por encima de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo que a partir de este límite se hace necesario el uso de otros materiales, generalmente cermets, de mucho mayor precio.

6.4. Métodos de procesado

En la actualidad los esfuerzos en procesamiento de los materiales se centran básicamente en las pilas con electrolitos soportados sobre un electrodo.

El substrato puede ser obtenido por distintos procesos, tales como prensado en caliente, extrusión o tape casting.

Los métodos más utilizados para la deposición del electrolito sobre el electrodo son:

- Spray de suspensión
- Deposición electroquímica de vapor (EVD)

Asimismo se encuentran referencias a técnicas de electroforesis. Al ser el electrolito un mal conductor se ha añadido grafito al sustrato, de forma que la deposición pueda tener lugar. El grafito desaparece durante el procesado térmico, dando lugar a una elevada porosidad[38; 39].

Se ha propuesto el uso de materiales en capas con gradiente de concentración Ni-YSZ para la integración del cátodo y el electrolito. De esta forma se consigue un contacto más efectivo entre ambos, lo que redonda en una menor resistencia, y se reducen los problemas de acoplamiento [40].

Aún así los mejores resultados parecen venir de la deposición del electrolito sobre los electrodos, siendo después sinterizados conjuntamente, lo que implica ciertas complicaciones. La tendencia actual es además la utilización de NiO-YSZ, produciéndose la reducción del óxido de níquel durante la sinterización. En ejemplo de procesado de una pila con el electrolito soportado sobre el ánodo en el que se encuentran por distintas técnicas, como la deposición por medio de la aplicación de una suspensión[41] y la electroforesis [38].

Se han ensayado otros métodos, como la **deposición química de vapor** [42], aunque con menor repercusión que otras investigaciones.

6.5. Termodinámica de electrodos y pilas

6.5.1. Reacciones y eficiencia termodinámica

La entalpía de reacción (ΔH) y la entropía de reacción (ΔS) se relacionan con la variación de energía libre mediante la relación de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

6.3

La entalpía de reacción es el calor liberado por la reacción, mientras que la entropía es una medida del cambio del orden del sistema durante la reacción. En el caso de que $\Delta S < 0$ se da la situación de que en valores absolutos $|\Delta G| < |\Delta H|$, de forma que en el caso de una pila de combustible una parte de la energía química es convertida en

calor, aparte del calor originado por la caída de potencial debida a la resistencia interna de la pila.

Se define la eficiencia termodinámica de la conversión como:

$$\xi_t = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

6.4

Para $\Delta S < 0$ las eficiencias son menores de 1, mientras que para variaciones de entropía positivas, la eficiencia se encuentra por encima de 1, lo que significa que se toma calor del medio para convertirlo en trabajo útil. Definiendo el voltaje térmico de pila como $E_H^0 = -\Delta H/nF$ se puede expresar la eficiencia como:

$$\xi_t = \frac{E}{E_H^0}$$

6.5

En la Tabla 1 se presentan los potenciales y eficiencias teóricas de algunas reacciones de oxidación. Se puede observar que el ácido fórmico (tercera reacción) presenta una eficiencia mayor que uno, ya que la variación de entropía de su oxidación es positiva.

Reacción	$-\Delta H^0 \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	$-\Delta G^0 \left(\frac{kJ}{mol} \right)$	$E^{00} \text{ (V)}$	$\xi_t \text{ (%)}$
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	286,0	237,3	1,229	83,0
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	283,1	257,2	1,066	90,9
$HCOOH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	270,3	285,5	1,480	105,6
$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	561,3	522,0	1,350	93,0
$CH_3OH + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$	726,6	702,5	1,214	96,7
$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$	890,8	818,4	1,060	91,9
$NH_3 + \frac{3}{4} O_2 \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2O$	382,8	338,2	1,170	88,4
$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O$	622,4	602,4	1,560	96,8
$Zn + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow ZnO$	348,1	318,3	1,650	91,4

Tabla 1.- Datos termodinámicos y eficiencia ideal de reacciones típicas de pilas de combustible en condiciones estándar.

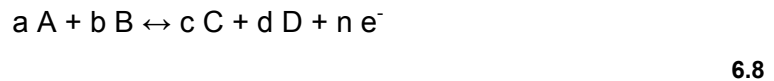
El cambio de energía libre de Gibbs en una reacción química (ΔG), incluidas aquellas que tienen lugar en pilas, puede expresarse en función del cambio de energía libre en condiciones normales (ΔG^0), la constante de los gases R , la temperatura absoluta T y de la constante de la ley de acción de masas a presión constante (K).

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad 6.6$$

Para una reacción electroquímica, que no es más que un tipo particular de reacción química, el cambio de energía libre se puede expresar en función del potencial al que tiene lugar el proceso (E), el número de electrones intercambiados (n) y la constante de Faraday (F).

$$\Delta G = -nFE \quad 6.7$$

Se pueden por tanto igualar ambas expresiones, de manera que para una reacción electroquímica general del tipo:



Combinando las expresiones 6.6 y 6.7 se obtiene:

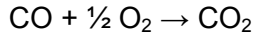
$$\Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \right) = -nFE \quad 6.9$$

Donde se introduce el término E^0 , que representa el cambio de energía libre estándar para la reacción electroquímica y se conoce como potencial normal o estándar. De esta forma la expresión del potencial queda como sigue:

$$E = E^0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \right) \quad 6.10$$

Los combustibles más habituales en las SOFC son hidrógeno o gas de síntesis (mezcla de H_2 y CO), de modo que las reacciones más habituales en las pilas de combustible son, de modo global, las siguientes:





6.12

Las diferencias de potencial generadas en la pila son, en situación de equilibrio, iguales a la energía libre de Gibbs de la reacción. Por lo tanto, la diferencia de potencial generada usando H₂ y CO será, respectivamente:

$$U_{0,H_2} = -\frac{\Delta G_{f,H_2O,T}^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{\sqrt{P_{O_2,cátodo}} \cdot P_{H_2,ánodo}}{P_{H_2O,ánodo}} \right)$$

6.13

$$U_{0,CO} = -\frac{\Delta G_{f,CO_2,T}^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left(\frac{\sqrt{P_{O_2,cátodo}} \cdot P_{CO,ánodo}}{P_{CO_2,ánodo}} \right)$$

6.14

La diferencia de potencial (U_0) es el máximo voltaje alcanzable de una pila de combustible, y su valor depende del tipo de combustible, de la presión de los gases en los electrodos y de la temperatura. Las energías de Gibbs de formación de H₂O y CO₂ dependen de la temperatura según las expresiones siguientes [25]:

$$\Delta G_{f,H_2O,T}^0(T) = -247,4 + 0,0541 \cdot T \quad (\text{kJ/mol})$$

6.15

$$\Delta G_{f,CO_2,T}^0(T) = -282,5 + 0,0866 \cdot T \quad (\text{kJ/mol})$$

6.16

La diferencia de potencial U_0 decrece con el aumento de temperatura, debido a la contribución de la entropía de la reacción a la energía libre de Gibbs. La entropía de reacción es también la causa de que la eficiencia termodinámica (ecuación 6.5) esté por debajo de 1 y se reduzca con el incremento de temperatura.

En principio no hay obstáculos a la oxidación de cualquier otro combustible, como podría ser el metano, aunque su oxidación electroquímica directa requeriría la transferencia simultánea de ocho electrones, que no es muy probable, máxime cuando existe una reacción que compite con ella, que sería el reformado del CH₄, dando CO y H₂ que sí son fácilmente oxidados.

6.5.2. Eficiencia en pilas en operación

Cuando las pilas están en operación, con una intensidad de corriente i pasando a su través, la eficiencia disminuye. La pérdida por la resistencia del electrolito provoca una

caída de voltaje de valor $i \cdot R_E$ (con R_E siendo la resistencia óhmica del electrolito), a lo que se añade las pérdidas en los electrodos en forma de sobrepotenciales (η) debidos a las velocidades de transferencia de carga o de difusión (ver apartado 6.6).

$$\xi_t = \frac{E(i)}{E_H^0} = \frac{E^0 - iR_E - \sum|\eta(i)|}{E_H^0}$$

6.17

Estos valores dependen asimismo de la temperatura. En general se pueden obtener intensidades de corriente de interés industrial con voltajes de pila a partir de 0,8 V.

La tasa de producción de calor debida a la operación de la pila se puede obtener mediante la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} Q &= i \frac{|T\Delta S|}{nF} + i \sum |\eta(i)| + i^2 R_E = \\ &= i(E_H^0 - E^0) + i \sum |\eta(i)| + i^2 R_E \end{aligned}$$

6.18

Por último, para el cálculo de la eficiencia de las pilas se debe considerar las pérdidas de masa de combustible durante la operación, así como la energía necesaria para impulsar el combustible, calefacción o refrigeración, compresión de gases y todo tipo de instalaciones auxiliares necesarias.

6.5.3. Comparación con el ciclo de Carnot

La práctica totalidad de los combustibles utilizados en la práctica para la obtención de energía eléctrica en pilas de combustible tienen valores de ΔG de reacción menores que los respectivos de ΔH , siendo por tanto la eficiencia termodinámica menor del 100%. Por ello, es de interés comparar la eficiencia de las pilas con la del ciclo de Carnot.

La máxima cantidad de trabajo obtenible en una máquina térmica es determinada mediante la siguiente expresión:

$$W = \frac{(T_h - T_c)}{T_c} |\Delta H|$$

6.19

Donde T_h es la temperatura absoluta de la fuente de calor (temperatura mayor del ciclo) y T_c la del sumidero de calor (temperatura menor del ciclo). Para una T_c

constante, las eficiencias de las máquinas térmicas aumentan para T_h crecientes, mientras que en las pilas de combustible (para $\Delta S < 0$) la eficiencia disminuye con las temperaturas crecientes, según la ecuación 6.19. En la práctica, las máquinas térmicas en pocas ocasiones superan el 40 % de la eficiencia, ya que no es posible mantener temperaturas de sumidero tan bajas como sería deseable, frente a eficiencias del orden del 85 % en las pilas de combustible.

6.6. Cinética de las reacciones electroquímicas

En las pilas de combustible el paso de la corriente eléctrica a su través provoca por una parte una pérdida de potencial debido a la resistencia interna del electrolito entre los electrodos, pero a mayores debe considerarse que cada electrodo presenta un diferente comportamiento intensidad-voltaje que afectará al potencial alcanzado por la pila.

Cuando la corriente atraviesa la interfase electrodo-electrolito el potencial galvánico difiere de aquel que sería de esperar en función de la ecuación de Nernst. Esta diferencia es conocida como polarización o sobrepotencial [43], que se define según la ecuación:

$$\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_r = E - E_r$$

6.20

Donde el subíndice r hace referencia a la situación de reposo, el potencial sin corriente atravesando la pila, que se corresponde con el potencial calculado mediante la ecuación 6.7.

Esta desviación entre la diferencia de potencial teórica y la real es causada por distintos factores, aunque en general en el caso las pilas de combustible se encuentran dos causas principales [43]. Para intensidades de corriente bajas la variación del potencial de los electrodos con la corriente se asocia a la dificultad de transferencia de electrones a través de la interfase entre el electrodo (conductor electrónico) y el electrolito (conductor iónico). Este sobrepotencial, llamado *sobrepotencial de transferencia electrónica*, depende de la naturaleza de las especies que participan en la reacción y de las características de los electrodos y el electrolito. En cambio, para altas intensidades de corriente la transferencia de electrones no es tan relevante como las limitaciones debidas al transporte de reactivos o productos de reacción hasta o desde la superficie de los electrodos (*sobrepotencial de difusión*) o por limitaciones cinéticas de la reacción misma (*sobrepotencial de reacción*),

especialmente cuando la reacción ocurre en varias etapas, o incluyendo procesos como la adsorción.

En pilas de combustible, el sobrepotencial de la oxidación del hidrógeno sigue la ecuación de Tafel [44].

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln \frac{i}{i_0}$$

6.21

Donde i es la intensidad de corriente y i_0 es la intensidad de corriente de intercambio. Las características del sobrepotencial de la reacción están influidas por la formación de óxidos sobre la superficie del electrodo [45].

El voltaje y la intensidad de corriente obtenidos en una pila estarán en función de los factores termodinámicos y cinéticos de la reacción. Tal y como se muestra en la Figura 6 la variación de entropía reduce el potencial de la pila desde el valor inicial E_H^0 al valor E_0 (tal y como se explica en el apartado 6.5.1). Si la pila no está en reposo, en función de la intensidad i se disminuye el voltaje debido al sobrepotencial formado en el electrodo η y a la resistencia del circuito R , de forma que el potencial total disminuye, produciéndose pérdidas en forma de calor.

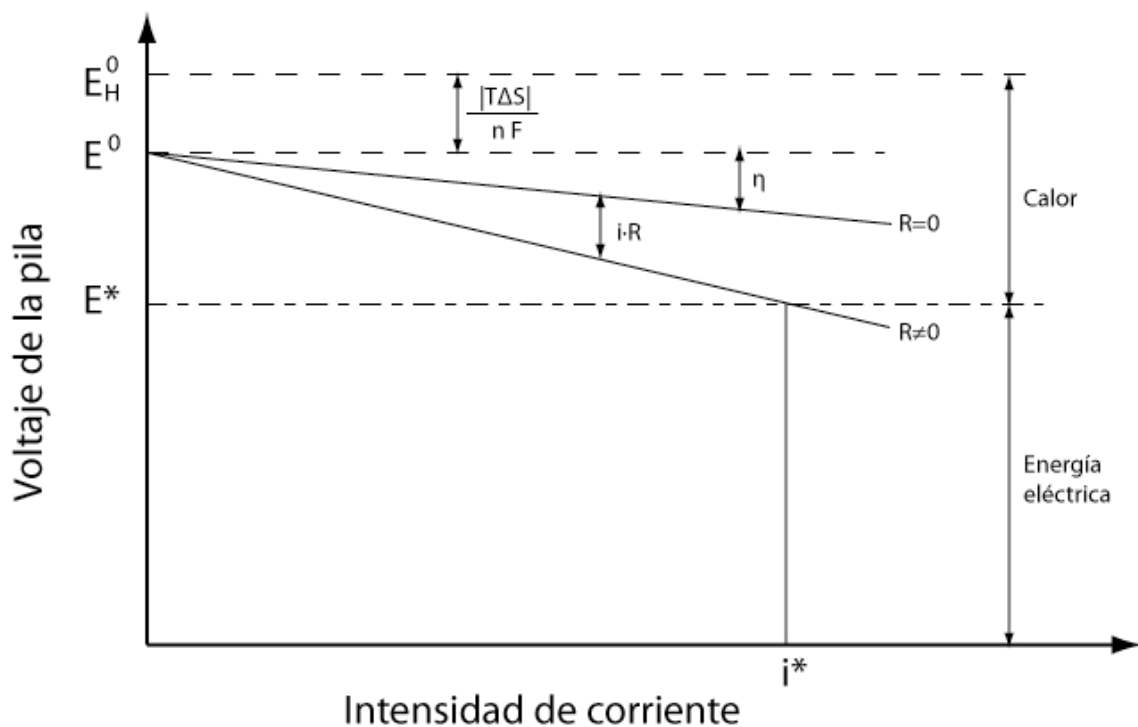


Figura 6.- Dependencia del voltaje de una pila (con entropía de reacción $\Delta S < 0$) con la corriente i .

6.7. Caracterización dinámica de pilas de combustible

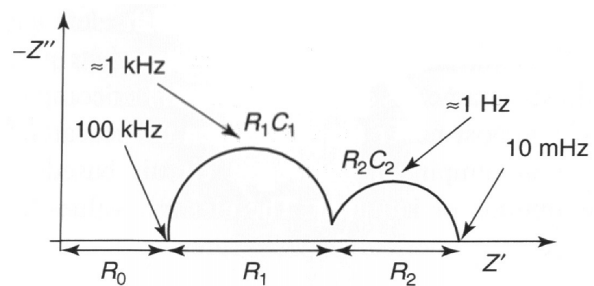
La relación voltaje-intensidad en el funcionamiento de una pila de combustible a distintas temperaturas es muy útil de cara a obtener información práctica de su operación, pero para obtener información acerca de los procesos es una herramienta limitada, puesto que hay gran cantidad de procesos y fases que intervienen, sin que haya uno que sea claramente el limitante.

Es por ello que en el análisis de pilas de combustible se impone la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*).

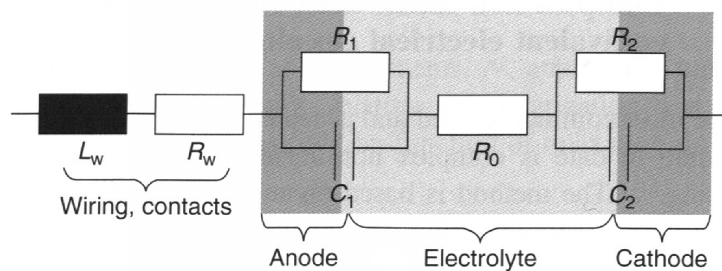
Cuando una corriente de intensidad I atraviesa una celda electroquímica el voltaje U se desvía de su valor en condiciones de circuito abierto U_0 . De esta forma se puede establecer una resistencia, llamada resistencia a la polarización R_{pol} . Conviene recordar que en estas condiciones la relación $U-I$ no es lineal, debido a la gran cantidad de procesos físicos y químicos implicados.

Comparando la señal de entrada (la corriente aplicada) y la de salida (la medida tras atravesar el sistema) se encuentra un desfase, y se puede asignar por tanto una impedancia a la pila, que variará según la frecuencia de la señal de entrada.

Los distintos procesos que contribuyen a la impedancia del sistema se verán entonces separados en función de su período de relajación. Estos términos meramente eléctricos no implican una directa identificación de los procesos, aunque sí se puede hacer en base a la experiencia. En la Figura 7 se aprecia una equivalencia simplificada de la pila de combustible a un circuito eléctrico, así como la representación más habitual de estas medidas: la parte real de la impedancia frente a la parte imaginaria. De este modo, la frecuencia a la que se han tomado las medidas sólo se representa de forma implícita. A los procesos más lentos le corresponde una frecuencia menor.



(a)



(b)

Figura 7.- Representación gráfica de un análisis EIS (a) y representación simplificada de la pila como circuito eléctrico (b). FUENTE: [25]

7. Turbinas de gas

7.1. Funcionamiento de las turbinas

Las turbinas son equipos que transforman la energía de un fluido (energía cinética, de presión e interna) en energía mecánica.

La planta de potencia de turbina de gas incluye además de la propia turbina, que es impulsada por gases a temperaturas elevadas provenientes de una cámara de combustión, un compresor y una cámara de combustión, como se muestra en la Figura 8. El aire utilizado como oxidante es comprimido previamente a la combustión, generalmente mediante un compresor accionado por la turbina, de modo que una parte del trabajo producido en ésta se usa en la compresión. Las turbinas de gas son más eficientes que las máquinas reciprocantes, principalmente debido a que no existen pérdidas debidas a la fricción entre el cilindro y el pistón reciprocante ni por el paso del fluido por las válvulas.

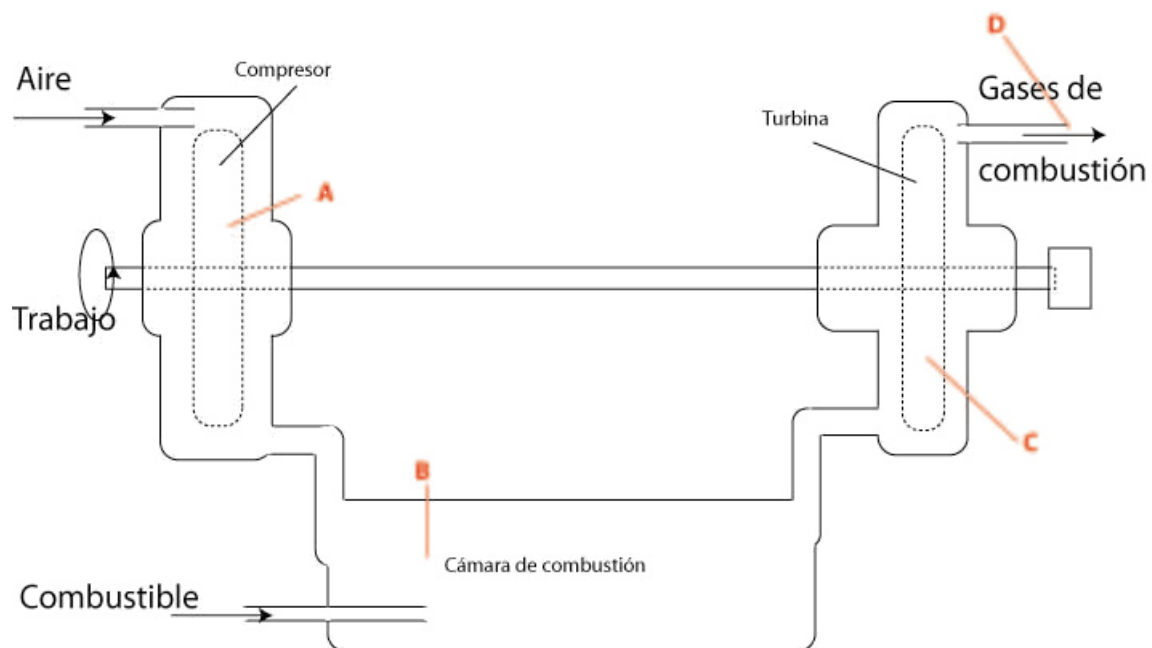


Figura 8.- Esquema de una planta de potencia de turbina de gas. Las letras A, B, C y D se refieren a los puntos correspondientes en el ciclo termodinámico (Figura 9).

En el caso particular de las turbinas de propulsión, la turbina de gas propiamente dicha transforma sólo una fracción de la energía total en trabajo, para mantener el funcionamiento del compresor y obtener energía para otros usos auxiliares, pero la

mayor parte de la energía cinética se aprovecha para generar el empuje por la expulsión de los gases de combustión a alta velocidad a través de una tobera.

La eficiencia de las turbinas de gas está relacionada con la temperatura de los gases que entran en la unidad, aumentando la eficiencia (trabajo producido por unidad de combustible quemado) si se eleva la temperatura de entrada en turbina.

La idealización del ciclo de la turbina de gas es el ciclo Brayton [46], representado en la Figura 9. En este ciclo, considerando el aire como fluido de trabajo, el proceso de compresión (A-B) se representa por una trayectoria adiabática reversible (isoentrópica), donde la presión aumenta desde la atmosférica P_A a P_B . La combustión (B-C) se considera una adición de calor (Q_{BC}) a presión constante. En la turbina se produce trabajo (C-D) por la expansión isoentrópica del aire de nuevo hasta la presión atmosférica. El último paso (D-A) es la cesión de calor a la atmósfera a temperatura constante.

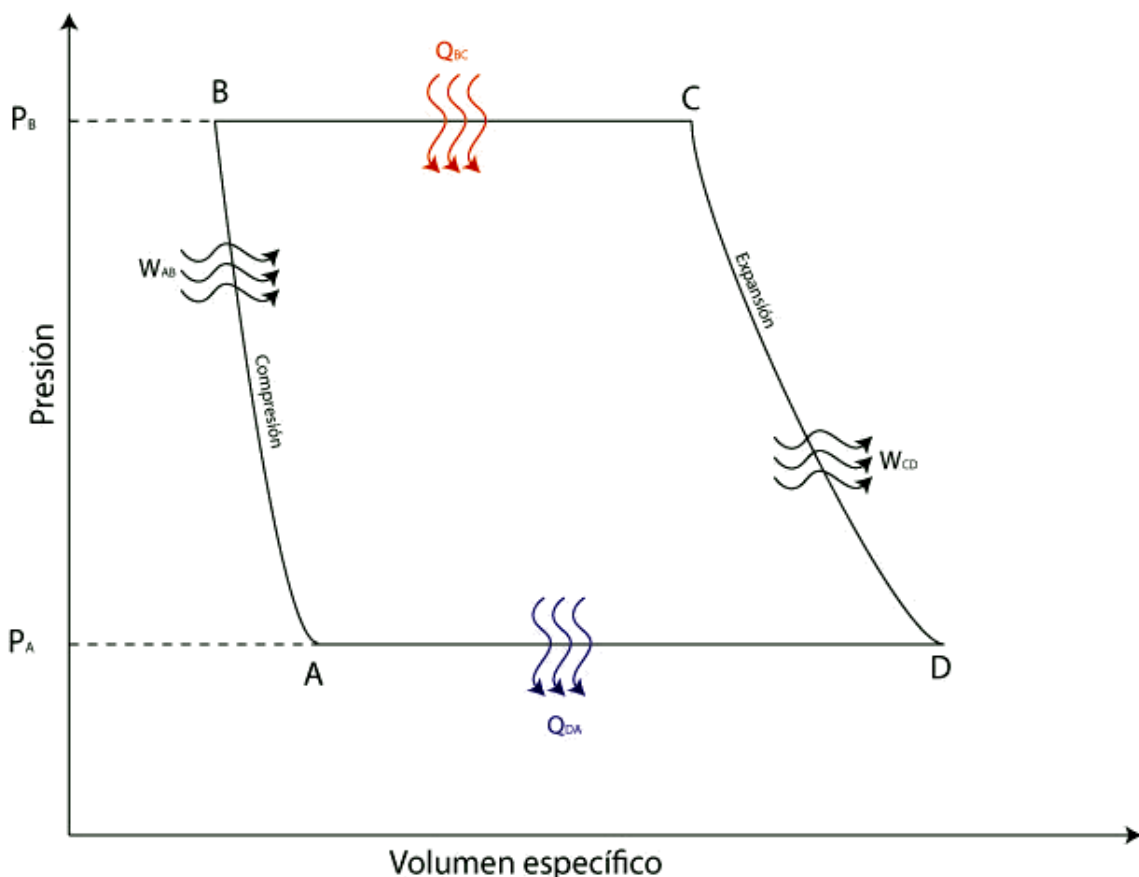


Figura 9.- Representación P-V del ciclo Brayton ideal.

La eficiencia térmica del ciclo se obtiene de la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{W_e(\text{neto})}{Q_{BC}} = \frac{W_{CD} + W_{AB}}{Q_{BC}} \quad 7.1$$

El trabajo realizado al pasar el aire por el compresor está dado por:

$$-W_{AB} = H_B - H_A \quad 7.2$$

Considerando el aire como gas ideal con capacidades caloríficas constantes:

$$-W_{AB} = H_B - H_A = C_p(T_B - T_A) \quad 7.3$$

Del mismo modo, para la combustión y para la turbina resulta, respectivamente:

$$C_{BC} = C_p(T_C - T_B) \quad 7.4$$

$$-W_{CD} = C_p(T_D - T_C) \quad 7.5$$

Sustituyendo estas ecuaciones en la ecuación 7.1 y simplificando se obtiene:

$$\eta = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_B + T_B} \quad 7.6$$

La expresión 7.6 muestra como cuanto mayor sea la temperatura de operación T_B , mayor será la eficiencia.

El caso de las máquinas de propulsión es muy similar, con la diferencia de que la expansión de los gases no tiene lugar en la turbina, sino en una tobera, de forma que la potencia de la que se dispone es en forma de energía cinética en el chorro de gases que sale de la tobera.

Puesto que estos equipos se utilizan para la impulsión de aeronaves, se suele utilizar la energía cinética del aire que golpea contra la entrada del equipo para comprimirlo, mediante un difusor a la entrada del equipo, aunque también suelen incluir un proceso de compresión mediante una turbina alimentada por una etapa de expansión previa a la tobera, de modo que una pequeña parte de la expansión de los gases se utiliza para obtener el trabajo necesario para completar la compresión del aire, y a continuación de de esta etapa se halla la cámara de combustión en la que se inyecta el combustible.

La expansión en la tobera incrementa la velocidad de salida de los gases hasta un nivel superior a la del aire que entra, de forma que se proporciona un impulso hacia delante a la máquina. El ciclo de la propulsión a chorro es idéntico al de la planta de potencia de turbina de gas ideal aunque los pasos de compresión y expansión se llevan a cabo en máquinas distintas.

Las características de operación de una turbina están definidas en buena parte por los materiales a partir de los cuales está formada. Por ejemplo, la resistencia mecánica y al choque térmico alarga la vida útil de los equipos, el uso de materiales ligeros en turbinas de uso aeronáutico permite reducir el consumo y las necesidades de fuerza de empuje, y la resistencia térmica permite elevar la temperatura de operación de la turbina, lo que se traduce en una mayor eficiencia energética, con el consiguiente ahorro económico.

Los metales fueron el primer material utilizado para la fabricación de turbinas, y en la actualidad las turbinas siguen siendo de estructura metálica, aunque se han desarrollado las denominadas superaleaciones que permiten mayor fiabilidad y trabajos a mayores temperaturas.

La temperatura máxima alcanzable en una turbina depende de la resistencia de los materiales que la forman, y es en general inferior a la temperatura de combustión adiabática de la mayoría de los combustibles utilizables, de modo que para mantener la integridad del equipo las turbinas se recubren de materiales protectores, operan con exceso de aire para reducir la temperatura de operación o tienen circuitos de refrigeración que reducen la temperatura de las zonas críticas.

Aún así la temperatura de operación se mantiene dentro de los límites de resistencia del metal, muy especialmente si se trata de turbinas para su uso en aeronaves, por motivos obvios de seguridad, de forma que la reducción de temperatura sobre el metal permite alargar su vida útil o reducir las necesidades de refrigeración, pero no aumentar la temperatura de operación, y con ella la eficiencia. Esto llevó a plantear la sustitución de los metales por cerámicas estructurales, mayormente SiC o Si₃N₄, de modo que se pudiera elevar la temperatura de operación de las turbinas.

El uso de estas cerámicas estructurales plantea dos problemas básicos: por un lado las cerámicas no muestran la misma tenacidad que los metales, especialmente si se comparan con las superaleaciones, cuya microestructura refuerza enormemente las piezas fabricadas, y más cuando los metales muestran síntomas de rotura de forma paulatina, simplificando el control y mantenimiento de los equipos, mientras que en las

cerámicas estas roturas ocurren de forma catastrófica. Por otra parte tanto SiC como Si₃N₄ presentan serios problemas de corrosión en ambientes de combustión. El primer obstáculo puede encontrar su solución mediante el uso de materiales compuestos y el perfeccionamiento de los procesos, mientras que la corrosión en ambientes de combustión se pretende solventar por medio del uso de capas protectoras. Las investigaciones en estos campos todavía no han dado con una solución que permita dar el salto al uso generalizado de cerámicas estructurales en las turbinas.

7.2. Turbinas metálicas

7.2.1. Superaleaciones

Se denominan superaleaciones las aleaciones que pueden ser usadas a muy altas temperaturas y en las que la resistencia a la oxidación y deformación a temperaturas elevadas son los principales criterios de diseño. Existen diferentes tipos de superaleaciones, basadas en hierro, cobalto o níquel, siendo estas últimas las más utilizadas en aplicaciones aeronáuticas.

Las aleaciones de níquel se combinan con aluminio y/o titanio (en una concentración que no suele alcanzar el 10 % atómico), de forma que se alcanza un equilibrio de fases entre γ y γ' , que le otorga resistencia a las altas temperaturas y resistencia a la deformación. En el caso del reforzamiento γ - γ' la fase precipitada presenta además cierta ductilidad, de modo que se incrementa la resistencia sin conferir fragilidad al conjunto.

La matriz de las superaleaciones (fase γ) es una aleación austenítica presenta una estructura cúbica centrada en las caras basada en la fórmula Ni(Al,Ti), que en la mayor parte de los casos presenta una proporción alta de elementos en solución sólida (Co, Cr, Mo o W).

Por su parte, la fase precipitada γ' está basada en la fórmula Ni₃(Al,Ti), que en algunas superaleaciones de alto rendimiento llega a suponer el 70 % del volumen total, es la principal responsable del aumento de la resistencia y presenta una estructura cúbica primitiva, que precipita de forma coherente con la fase γ (sus planos están alineados con los de la fase γ). La compatibilidad química y cristalográfica permiten la cristalización del precipitado γ' de forma homogénea y le confieren una elevada estabilidad [47].

La cantidad de fase γ' depende de la composición de la aleación y de la temperatura, como se muestra en los diagramas de fases. En la Figura 10 se presenta un detalle del diagrama Ni-Al-Ti a 973 y 1573 K, y en estos diagramas se aprecia como para una composición habitual de en torno a un 90 % de Ni, a temperaturas mayores disminuye la presencia de precipitados γ' , lo que se utiliza para disolver estos precipitados en la matriz, para posteriormente, mediante un envejecimiento a menor temperatura permitir la formación de los precipitados de nuevo, esta vez de menor tamaño y más uniformemente distribuidos. El envejecimiento se suele hacer a dos temperaturas distintas para producir precipitados de dos tamaños distintos.

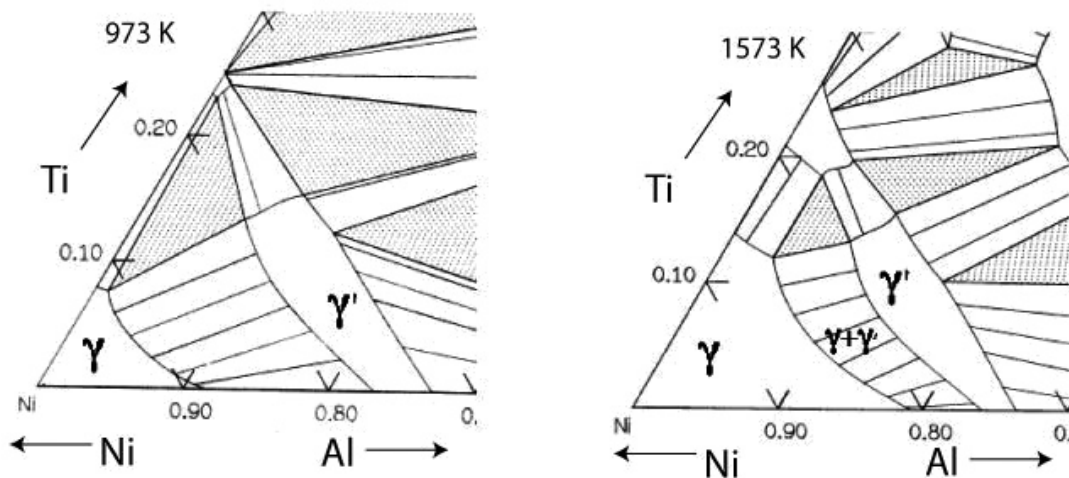


Figura 10.- Detalle del diagrama de fases Ni-Al-Ti a distintas temperaturas

Los procesamientos a los que se someten las superaleaciones para la fabricación de las turbinas son altamente complejos, y permiten un alto control de la microestructura, para un aprovechamiento completo de sus propiedades.

Las técnicas de procesamiento de superaleaciones han ido evolucionando, proporcionando grados de sofisticación cada vez mayores, y mejores propiedades térmicas y mecánicas.

El primer avance consistió en la solidificación direccional. Mediante este proceso se obtienen granos columnares, paralelos al eje de crecimiento de la aleación. En las aleaciones de níquel el crecimiento natural de estos granos es a lo largo del eje cristalográfico $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$, y se consigue mediante el vertido del material fundido en un molde que es enfriado continuamente. La solidificación comienza en la parte inferior del molde, y el metal restante se solidifica lentamente desde la base hasta la parte

superior del molde, de forma direccional. Las propiedades de las piezas producidas mediante este método se deben principalmente a dos factores:

- No se encuentran bordes de grano orientados en sentido transversal a la dirección de las fuerzas ejercidas sobre la pieza.
- La dirección $\langle 100 \rangle$ tiene asociado un módulo muy bajo, lo que aumenta la resistencia a la fatiga termomecánica en áreas en las que la expansión térmica crea altas tensiones.

Las piezas monocristalinas se obtienen de un proceso derivado del anterior, que comienza mediante la selección de un único grano. Durante la solidificación es este grano el que crece hasta formar toda la pieza. La ausencia de límites de grano en el interior de la pieza proporciona una excepcional resistencia a los elementos conformados mediante este proceso. Aparte de esto, no hay necesidad de incluir en la aleación elementos que aporten mayor resistencia a los límites de grano (como C, B, Si o Zr), que reducen la temperatura de fusión. La alta temperatura de fusión, además de hacer posible la operación a mayores temperaturas, permite realizar a mayores temperaturas los tratamientos térmicos de homogeneización, permitiendo una mayor solución y homogeneización de la fase γ' , aumentando así la resistencia de la aleación y la temperatura de operación.

7.2.2. Barreras térmicas para turbinas metálicas

Para aumentar la eficiencia de las turbinas se tiende hacia un aumento progresivo de las temperaturas de operación. Por ello, la protección de los equipos se hace cada vez más importante, no sólo para evitar los daños producidos por desgaste y corrosión, sino para proteger la propia integridad estructural de las turbinas, que en ocasiones están sometidas a temperaturas próximas a las de fusión de las aleaciones de las que están compuestas.

Por ello se recurre a los recubrimientos con capas protectoras, llamadas TBC (*Thermal Barrier Coating*), que se depositan sobre las partes metálicas sometidas a mayores exigencias y provocan una reducción de la temperatura sobre su superficie. Los TBC alargan la vida útil de la turbina al reducir la temperatura a la que está expuesta la estructura metálica, pero no se utilizan para aumentar la temperatura de operación por encima de la temperatura máxima que soporta la estructura, ya que en caso de desprendimiento del recubrimiento la turbina podrá seguir funcionando.

Los requerimientos de las TBC actuales no se ciñen a la limitación de la transferencia del calor hacia las piezas de la turbina, sino que también deben protegerla frente a la oxidación y la corrosión a alta temperatura. Por tanto, los materiales utilizados para los recubrimientos deben cumplir una serie de requisitos, principalmente: baja conductividad térmica, resistencia a los ambientes corrosivos en los que se va a utilizar, compatibilidad química con el sustrato y un coeficiente de expansión térmica similar, para evitar fallos mecánicos debidos a la diferente expansión térmica de estos. La mayor parte de los recubrimientos simples no permiten alcanzar este objetivo, de modo que los recubrimientos suelen estar compuestos de varias capas. Un recubrimiento suele estar formado por tres capas sobre el sustrato [48]. En general se procura que estas capas tengan el menor espesor posible y baja densidad, para reducir el peso, y especialmente la carga centrífuga sobre los álabes de la turbina, y deben también tener compatibilidad térmica y mecánica con el sustrato y entre sí. En la Figura 11 se muestra un esquema de la disposición de las capas de una barrera térmica.

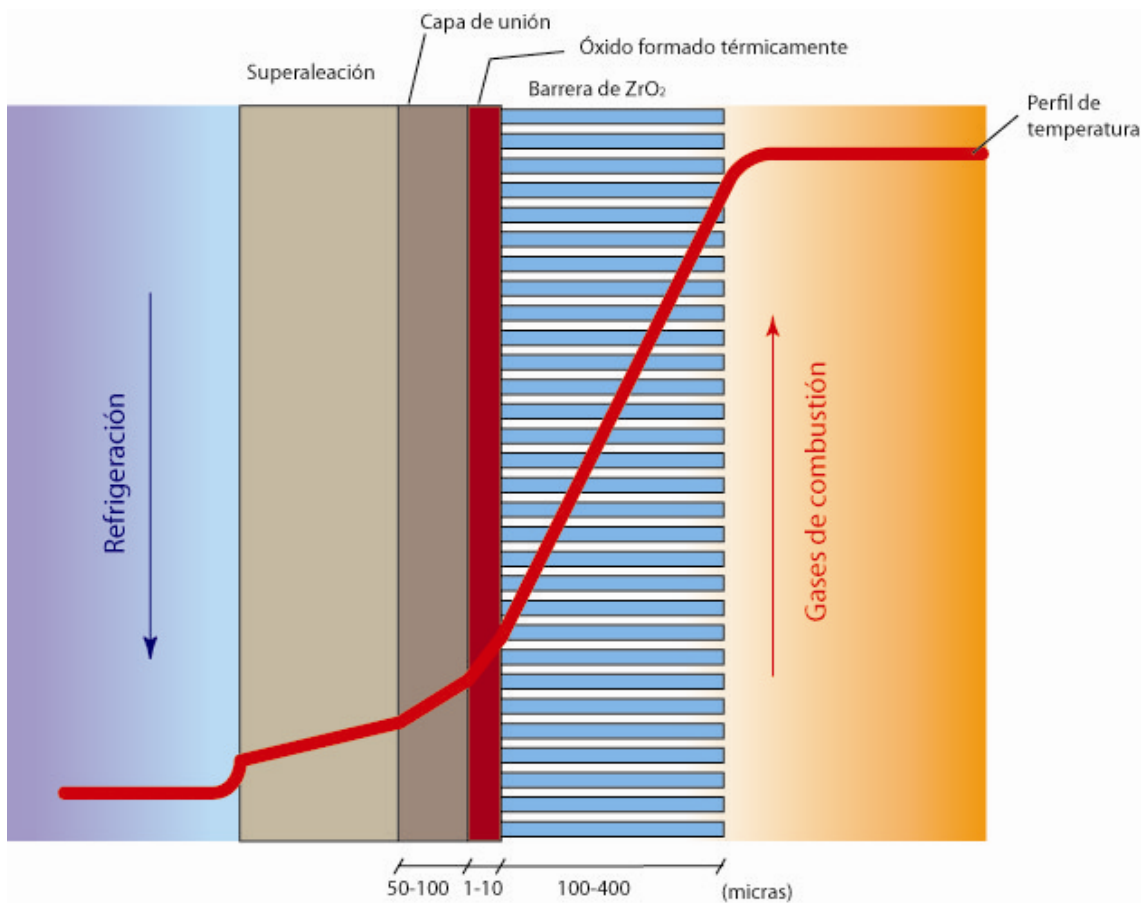


Figura 11.- Esquema de la disposición de las capas en una barrera térmica.

Recubrimiento exterior

La capa externa del recubrimiento constituye la barrera térmica propiamente dicha, y debe ser un material con una muy baja conductividad térmica que permita reducir la temperatura a la que se verá expuesta la estructura de la turbina. Uno de los materiales más usados es la circonita estabilizada con itria (YSZ), que ofrece una muy baja conductividad térmica. Generalmente los recubrimientos de YSZ son porosos, formando columnas, y tienen un espesor de entre 100 y 400 μm .

Thermally Grown Oxide (TGO)

Por debajo de la barrera térmica se encuentra otra capa que ofrece protección frente a la oxidación y la corrosión, para evitar la degradación de la turbina debido a la acción del combustible y los gases de combustión a alta temperatura. Esta capa se forma por tratamiento térmico sobre una tercera capa rica en aluminio

Esta capa debe permanecer relativamente libre de tensiones mecánicas durante largas exposiciones al ambiente de combustión, y debe permanecer adherida al sustrato y mantener la adherencia también con la capa exterior. Suele tener poco espesor (desde menos de 1 μm hasta 10 μm) y se forma sobre la capa inferior por tratamiento térmico. En un principio se consideró la posibilidad de formar esta capa por oxidación sobre el metal, pero las superaleaciones basadas en níquel que se usan en la actualidad, tienen un contenido en aluminio demasiado bajo como para dar lugar al crecimiento de una capa protectora de alúmina, lo habitual es depositar una tercera capa con alto contenido en aluminio sobre el sustrato, y es sobre esta capa sobre la que se forma el óxido de aluminio mediante un procesamiento térmico.

Capa de unión (Bond Coat)

La tercera capa suele tener entre 100 y 50 μm de espesor, y su composición puede variar entre distintas aleaciones metálicas, aunque siempre con un alto contenido en aluminio. De esta forma se consigue una adherencia y una compatibilidad química y termomecánica con el sustrato que no se lograría aplicando una cerámica directamente sobre la superaleación.

7.3. Turbinas de estructura no metálica

7.3.1. Cerámicas aplicables en turbinas

Un salto cualitativo en la eficiencia de las turbinas y en la consiguiente reducción de emisiones requiere el uso de otro tipo de materiales, con una resistencia a la temperatura mayor que los componentes estructurales de las turbinas actuales. Se considera que las aleaciones basadas en el níquel que se usan en la actualidad están alcanzando su máxima resistencia a la temperatura [49], de forma que se utilizan aislantes cerámicos para proteger los componentes metálicos, aunque el componente metálico sigue siendo limitante, porque por cuestiones obvias de diseño y seguridad, se ha de contar con la posibilidad del desprendimiento de parte del recubrimiento. Por el contrario, los componentes estructurales de cerámica (destacando en la actualidad el carburo de silicio y el nitruro de silicio) presentan una mayor resistencia a las temperaturas elevadas que los metales y aleaciones que ahora se utilizan.

Nitruro de silicio

Las cerámicas de Si_3N_4 presentan una alta resistencia mecánica en un gran abanico de temperaturas, dureza y conductividad térmica relativamente baja. Para tratarse de una cerámica posee además un módulo de elasticidad alto y gran resistencia a la fractura [50]. La combinación de las propiedades mencionadas hace que el nitruro de silicio tenga una alta resistencia al choque térmico, así como capacidad de soportar cargas estructurales a altas temperaturas y muy buena resistencia a la fricción.

Se utiliza el nitruro de silicio con cierta frecuencia para otros usos, tan diversos como protección de termopares, tubos de extracción de petróleo, guías para máquinas de hilado de fibras y moldes de extrusión de aluminio, aunque los principales usos industriales del nitruro de silicio en la actualidad se encuentran en las herramientas de corte y piezas sometidas a fricción, como rodamientos y piezas de motores (anillos de pistones, piezas de válvulas y turbocompresores...) o elementos mecánicos con altas exigencias de resistencia a los ataques químicos, como bombas para fluidos corrosivos o con gran cantidad de partículas en suspensión que pueden resultar abrasivos. El nitruro de silicio presenta la resistencia a la fricción y a la temperatura necesarias para proporcionar una larga vida útil a estos elementos, compensando así su coste. En otras aplicaciones, como los rodamientos, la menor densidad y menor expansión térmica del nitruro de silicio permite aligerar los equipos y trabajar con

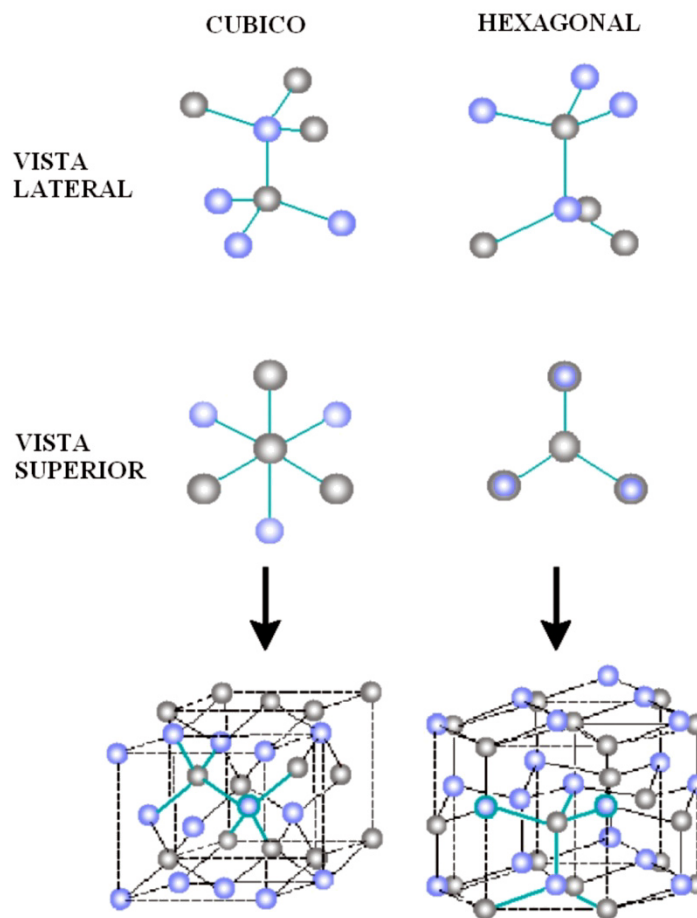


Figura 13.- Vista lateral y superior de los apilamientos de capas para el SiC cúbico y hexagonal.

La secuencia de apilamiento ABC corresponde al β -SiC, de simetría cúbica [52], mientras que las demás se identifican de forma genérica como α -SiC. Mientras todos los α -SiC tienen energías de formación similares, el β -SiC tiene una energía de formación significativamente mayor a los demás, de modo que a temperaturas elevadas (>1600 °C) se transforma a politipos α -SiC.

El carburo de silicio presenta menor tenacidad y resistencia a la corrosión que el nitruro de silicio, pero en general presenta una mejor resistencia al desgaste y una vida útil mayor. Es destacable asimismo su resistencia a algunos ácidos.

El carburo de silicio encuentra aplicaciones como refractario o de modo análogo al nitruro de silicio en la fabricación de piezas de maquinaria (partes de motores o de bombas) sometidas a ambientes corrosivos o altas cargas de fricción.

Otros usos de esta cerámica se encuentran en la industria eléctrica y electrónica (especialmente en tecnología asociada a materiales semiconductores) en la

fabricación de espejos de láser o como sustrato para capas protectoras de diamante. Se usa también en metalurgia para la fabricación de gran cantidad de aleaciones.

Las fibras y *whiskers* de carburo de silicio tienen unas excelentes propiedades mecánicas [51] por lo que se utilizan como refuerzo estructural en gran cantidad de composites, incluyendo los de matriz de carburo de silicio.

El principal problema que presentan las cerámicas estructurales para su aplicación a gran escala es su fragilidad, que deriva en una rotura catastrófica, lo que las hace incompatibles con muchas aplicaciones, especialmente si se requiere una alta fiabilidad. Los metales, por el contrario, tienen una mayor tenacidad y experimentan deformaciones antes de que ocurra el fallo. Por ello la aplicación de cerámicas estructurales en la actualidad se limita a algunas piezas concretas, como válvulas o engranajes, pero las piezas principales siguen siendo metálicas.

Otro problema que surge en el uso de estos materiales es que en ambientes de combustión sufren distintos tipos de corrosión, que pueden limitar su vida útil, por lo que es necesario utilizar recubrimientos.

7.3.2. Corrosión en entornos de combustión

Corrosión por oxidación

La aplicabilidad de los compuestos basados en silicio para su uso en ambientes de combustión, principalmente orientada a turbinas y motores, depende de una serie de factores, como la resistencia termomecánica, el precio de las materias primas y los parámetros de operación requeridos. Uno de los factores clave que influyen sobre la durabilidad de estos materiales a largo plazo es su estabilidad química en entornos de combustión, ya que en esas condiciones se puede provocar una degradación prematura de las piezas.

Los entornos de combustión pueden presentar características muy distintas en función del combustible, la temperatura, la presión y el agente oxidante.

Los combustibles consistentes en mezclas de hidrocarburos son clasificados en función de su punto de ebullición: entre los combustibles de bajo punto de ebullición se incluyen los combustibles de automoción, y entre los de alto punto de ebullición se encuentran los fuelóleos y combustibles de aviación.

La combustión consiste en la oxidación de estos combustibles para dar lugar a CO_2 y H_2O como productos estables en caso de que se trate de una combustión completa. En la práctica los productos finales y sus proporciones en equilibrio tras una combustión dependen de la relación combustible/aire. Una combustión estequiométrica tiene una relación combustible/aire igual a 1, una relación menor implica una combustión rica en oxígeno (o pobre en combustible, *fuel lean*), y una relación mayor corresponde a una reacción con exceso de combustible (*fuel-rich*).

En el caso de las turbinas, la mayor parte de los equipos comercializados operan en las regiones ricas en oxígeno o en proporciones prácticamente estequiométricas [53], de modo que las atmósferas de combustión están formadas mayormente por CO_2 y H_2O , además de una cantidad mayor o menor de oxígeno, en función de la relación combustible/aire.

En la actualidad se producen también muchos equipos que incluyen una zona de combustión pobre, en la que se producen grandes cantidades de CO y H_2 , además de los mencionados CO_2 y H_2O . En estas turbinas se pueden encontrar por tanto dos ambientes distintos, que pueden resultar agresivos para los silicatos.

Las presiones máximas de operación en una turbina se encuentran en torno a las 10 atm. Una composición habitual para gases procedentes de una operación convencional (rica) contiene aproximadamente 10 % O_2 – 8 % H_2O – 7 % CO_2 , y para una combustión pobre se puede considerar 6 % H_2 – 12 % H_2O – 12 % CO – 5 % CO_2 [53].

La mayor parte de los equipos industriales trabajan en condiciones de exigencia mucho menores que las turbinas especialmente en cuanto a presión, aunque la composición de los gases de combustión será similar, y según las aplicaciones a las que estén destinados la combustión variará entre más pobre o más rica.

En los equipos en los que se consume carbón en lugar de hidrocarburos se encuentran situaciones muy similares, salvo que los gases de combustión tendrán un contenido mucho menor en agua aunque se trate de combustión rica en oxígeno, puesto que la presencia de hidrógeno en este combustible es muy reducida.

A mayores de las especies producidas por la combustión habrá que tener en cuenta que se pueden encontrar otros productos derivados de impurezas contenidas en el combustible, procedentes de reactivos en el caso de algunos procesos industriales o incluso de la interacción de los materiales del equipo con los gases de combustión.

Asimismo, en el caso frecuente de que no se alcance el equilibrio en la zona estudiada se pueden encontrar otras especies intermedias de la combustión, como carbono elemental.

Uno de los problemas que surgen a la hora de utilizar cerámicas estructurales en equipos de combustión es, como ya se ha indicado, la corrosión de las cerámicas basadas en silicio. Los principales procesos de corrosión de estas cerámicas en ambientes de combustión son cinco [54]: oxidación pasiva, corrosión inducida por depósitos, oxidación activa, interacción sustrato-recubrimiento y volatilización de recubrimiento.

La **oxidación pasiva** genera una capa protectora de óxido, que acaba por proteger de la oxidación (Figura 14). En el caso de SiC y Si₃N₄ se forma una capa de SiO₂ amorfa que después cristaliza a cristobalita o tiridimita [54]. Este tipo de corrosión es en realidad beneficiosa, puesto que pasiva la cerámica y permite alargar su vida útil.

La reacción que tiene lugar sobre el SiC es la siguiente:



En el caso del Si₃N₄ tienen lugar dos reacciones de forma simultánea, de modo que se forman dos capas (Figura 14):

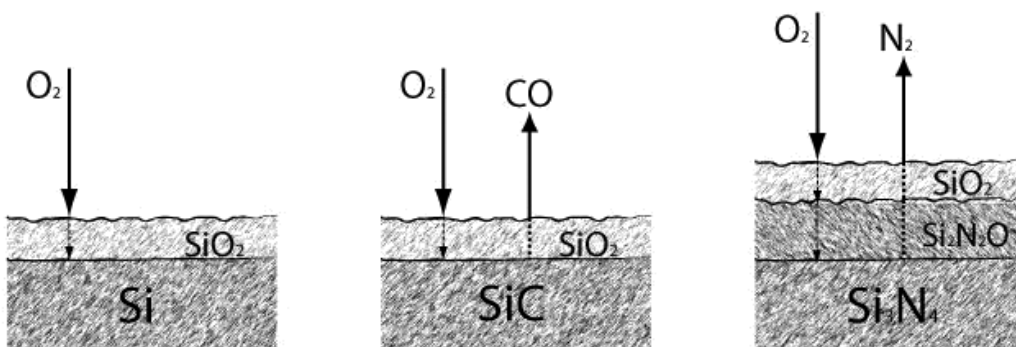
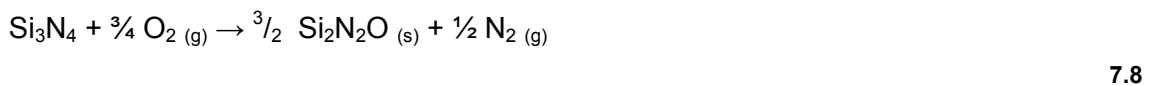
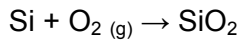


Figura 14.- Proceso de oxidación pasiva de Si, SiC y Si₃N₄.

Para el estudio de estas reacciones se suele establecer una analogía con la oxidación del silicio, una reacción similar aunque más simple y que permite entender la cinética del proceso:

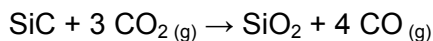


7.10

En esta reacción la especie móvil es el oxígeno, de modo que tiene lugar en la interfase entre el SiO₂ y el silicio, hasta donde se difunde el oxígeno desde el exterior a través del SiO₂. Por tanto, la reacción transcurre en tres etapas: en primer lugar el transporte del oxígeno molecular hasta la capa de óxido formada, después es precisa la difusión del oxígeno a través de esta capa y por último tiene lugar la reacción. El espesor de la capa de óxido se incrementa según transcurre la reacción, incrementándose la resistencia a la difusión de oxígeno, lo que da lugar a un crecimiento lineal-parabólico de la capa de óxido.

Volviendo a la oxidación de SiC y Si₃N₄, el proceso tiene mayor complejidad, al constar de cinco etapas, ya que a las que ocurrían en el caso de la oxidación del silicio (transporte de oxígeno a la superficie, difusión del oxígeno a través de la capa de óxido y reacción) se suman ahora la difusión de los productos a través del óxido formado y el transporte de estos desde la superficie. La complejidad es mayor en el caso del Si₃N₄, ya que se producen dos capas distintas. En todo caso, sin entrar en detalles, el hecho de que sean procesos controlados por la difusión de reactantes lleva también a que el crecimiento de la capa de óxido sea parabólico, ya que al aumentar el espesor de la capa la difusión es más dificultosa.

La oxidación pasiva puede tener lugar con otros agentes oxidantes, siendo CO₂ y H₂O los más habituales en ambientes de combustión. En estos casos las reacciones que tendrán lugar con el SiC son:

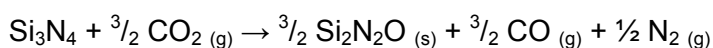


7.11

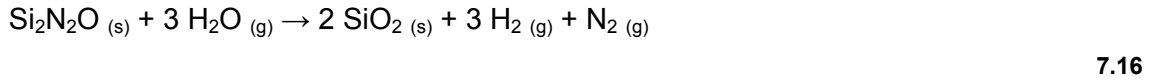
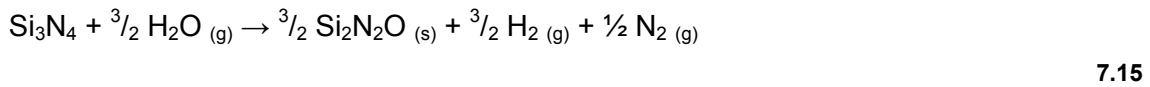
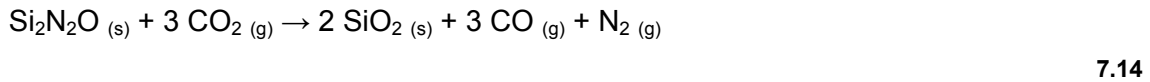


7.12

Y las reacciones con nitruro de silicio ocurren de forma análoga a la reacción con oxígeno:



7.13

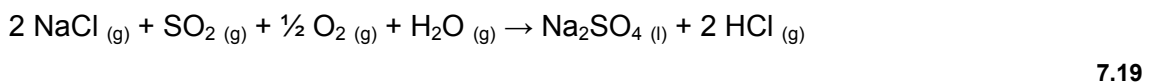


Sobre el Si_3N_4 en entornos de combustión con determinadas proporciones de oxígeno se sigue se han observado comportamientos distintos, con formación de una capa protectora de sílice de igual modo que en los casos anteriores, pero en los que la presión de vapor de agua afecta a la reacción de forma distinta, lo que se atribuye a que tienen lugar las siguientes reacciones [55]:



La oxidación pasiva es, como se ha comentado, un mecanismo de protección de la cerámica. Los siguientes mecanismos de corrosión que se reseñan son más dañinos para la estructura, puesto que su progresión no está limitada. Es importante también tener en cuenta que algunos de estos tipos de corrosión, de la misma forma que atacan al SiC o al Si_3N_4 , también pueden afectar a la capa protectora de sílice formada por oxidación pasiva, desprotegiendo la cerámica.

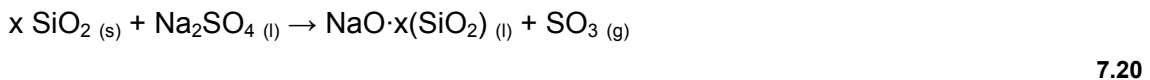
La **corrosión inducida por depósitos** es en la mayor parte de los casos originada por sales de sodio. Los más comunes son probablemente los de Na_2SO_4 , producidos por reacción a alta temperatura de compuestos de azufre, contenidos como impurezas en la mayor parte de los combustibles, con compuestos de sodio (procedente de atmósferas marinas, usado en carreteras para fundir el hielo o incluso como impureza en algunos combustibles, entre otras fuentes):



El sulfato sódico es una molécula altamente estable que forma depósitos sobre piezas del motor, produciendo graves daños con el paso del tiempo. Otros tipos de depósitos se pueden producir a partir de impurezas de vanadio en los combustibles o por deposición de óxidos. En general actúan de forma similar: el primer paso consiste en la deposición y el segundo en el ataque corrosivo.

El modo más sencillo de evitar esta corrosión es evitar la deposición, por lo que es importante determinar en que condiciones se forman los depósitos corrosivos. En general, el Na_2SO_4 resulta corrosivo entre su temperatura de fusión (1157 K) y el punto de rocío. De esta forma las condiciones de operación pueden ser determinantes para evitar este riesgo. Los equipos de combustión tienden, por motivos de eficiencia y rendimiento, a aumentar su temperatura y presión de operación. Las altas temperaturas evitan la corrosión al superarse el punto de rocío, pero éste se incrementa al aumentar la presión, de modo que la selección de las condiciones de operación ha de ser cuidadosa para evitar este tipo de corrosión.

Una vez se forma un depósito sobre una cerámica basada en silicio pueden ocurrir varias reacciones que llevan a la formación de un vidrio con la pérdida de azufre. La reacción más habitual ocurre con la capa de sílice formada por oxidación pasiva, según la siguiente reacción:



La **volatilización del recubrimiento** se produce al alcanzarse una presión de vapor inferior a la de equilibrio, de forma que se pueden producir las reacciones siguientes:



Los diagramas de volatilidad (tratados con mayor detalle en el capítulo 9) simplifican el estudio termodinámico y permiten conocer cuál de las dos especies, $\text{SiO}_2 \text{ (g)}$ o SiO (g) es más estable, y por tanto permite saber cuál de las dos reacciones anteriores es mayoritaria en cada circunstancia.

Los diagramas de volatilidad permiten conocer cual será la especie gaseosa en equilibrio con el recubrimiento, y cual será su presión de vapor en equilibrio, aunque en los casos reales es también muy importante el transporte de materia desde la superficie volatilizada hacia el flujo de gases de combustión. La cantidad de material perdido por vaporización en un ambiente de combustión puede ser determinada a través de la expresión del flujo de una vaporización a través de una capa límite hacia una corriente gaseosa [54]:

$$J = \frac{\frac{\alpha P_{SiO_x}^{eq}}{(2\pi MRT)^{1/2}}}{1 + \frac{\alpha P_t}{(2\pi MRT)^{1/2} h_m}}$$

7.23

Donde α es el coeficiente de adhesión del gas a la superficie, $P_{SiO_x}^{eq}$ la presión de vapor en equilibrio de la especie SiO_x (g), M el peso molecular del SiO_x , R la constante de los gases, T la temperatura, P_t la presión total y h_m el coeficiente de transporte de masa. Este último se puede estimar a partir de distintas correlaciones semiempíricas, y depende de distintos parámetros de los flujos (densidad, velocidad, viscosidad, temperatura...) y la difusividad. Para determinar el límite de presión tolerable para una aplicación, se suele usar la tasa de retroceso R , que mide la disminución de espesor de la cerámica con el tiempo, y está relacionada con el flujo de material volatilizado J mediante la siguiente expresión:

$$R = 10^{-6} J \frac{M}{\rho_{SiO_2}}$$

7.24

Según las exigencias de trabajo y la vida útil deseada se establecerá un límite de flujo máximo, que determinará la presión de vapor máxima admisible.

Los criterios para determinar una tasa de retroceso determinada son muy variados, pero para un caso general se propone una vida útil en torno a 10.000 h de operación y una recesión máxima aceptable de una décima de pulgada [54] o $7 \cdot 10^{-12}$ m/s. Utilizando las ecuaciones 7.24 y 7.23, se obtiene que en las condiciones habituales la máxima presión de vapor en equilibrio para esa tasa de recesión es de 10^{-6} bar. En situaciones en las que la presión de vapor de las especies gaseosas sea superior a ésta el recubrimiento se volatilizará (con la consiguiente degradación del substrato) a velocidades muy elevadas, reduciendo la vida útil de la pieza.

Utilizando diagramas de volatilidad o substituyendo directamente en las constantes de equilibrio de las reacciones 7.21 y 7.22 se pueden conocer las presiones de vapor en equilibrio para distintas condiciones.

La volatilización directa del recubrimiento puede ocurrir conjuntamente a reacciones de oxidación. De esta forma, en un ambiente de combustión con muy baja P_{O_2} podrá darse la oxidación pasiva del substrato por CO_2 o H_2O , con la consiguiente formación

de una capa de sílice, y la volatilización de esa sílice a SiO_2 (g) o SiO (g), lo que lleva a modelos con cinéticas más complejas [54].

En la práctica la volatilización del recubrimiento no suele suponer un problema, puesto que se da a temperaturas muy altas y para ciertas condiciones de presión y composición de los gases, pero la evolución de los equipos de combustión muestra una tendencia al aumento de la eficiencia energética por medio de temperaturas de operación elevadas y la mayor reducción posible de la cantidad de oxígeno introducida, de modo que la volatilización se convierte en un criterio de diseño que cada vez deberá ser tenido en cuenta en mayor cantidad de situaciones reales.

El mecanismo más común de formación de SiO (g) es la **oxidación activa**. Si bien este proceso puede llevar a una rápida degradación de los materiales, sólo ocurre a bajas presiones de oxígeno, mientras que la mayor parte de los entornos de combustión son oxidantes, con grandes cantidades de O_2 , CO_2 y H_2O . Este tipo de corrosión se da en casos como la combustión de carbón, en los que la presión de los oxidantes puede caer por debajo de la necesaria para estabilizar la capa protectora de SiO_2 . Es bajo esas circunstancias que la oxidación activa se ve favorecida:

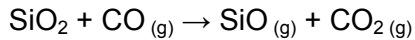


Al no formarse la capa protectora la degradación de la cerámica ocurre de forma muy rápida.

En la mayor parte de los entornos de combustión la oxidación activa de SiC o Si_3N_4 no resulta un problema, puesto que no se suele trabajar en un ambiente tan reductor. Por ejemplo las turbinas de gas en la actualidad suelen operar en proporciones próximas a las estequiométricas, y en los diseños que incluyen una zona de combustión pobre, con muy bajas presiones de oxígeno y presencia de CO y H_2 , la presión de CO_2 y H_2O suele ser suficiente para formar la capa protectora de SiO_2 . Cuando se da esta mezcla de gases oxidantes y reductores se suelen formar una capa protectora por oxidación pasiva, pero esta capa puede sufrir una reducción, según alguna de las siguientes reacciones, para formar SiO gaseoso:



7.28



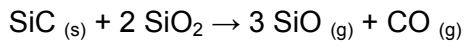
7.29

Aunque el producto sea el mismo que en una oxidación activa en realidad se trata de una reacción de oxidación y la reducción de su producto, de modo que la tasa de degradación de la cerámica será distinta.

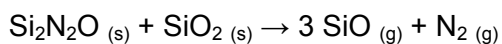
Los ataques por oxidación activa se dan con mucha mayor frecuencia en equipos y procesos industriales en los que se consume carbón que en los que consumen hidrocarburos, puesto que estos últimos generan una gran cantidad de agua en su combustión.

Mediante el uso de diagramas de volatilidad se puede realizar la determinación de la P_{O_2} de transición entre oxidación activa y pasiva [56]. En el capítulo 9, correspondiente a los diagramas de volatilidad se explica con mayor detalle la forma de determinar esta transición.

Por último se encuentra la corrosión debida a la **reacción entre el recubrimiento y el sustrato**, que lleva a la degradación de este último y a la generación de presiones de gas en la interfase. Las reacciones con SiC y Si₃N₄ son las siguientes:



7.30



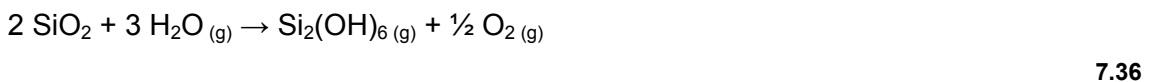
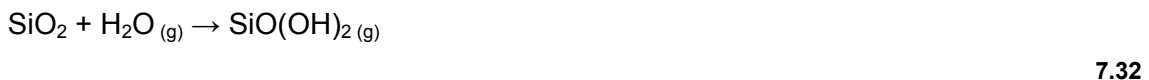
7.31

Estas reacciones precisan de temperaturas elevadas para tener lugar, por lo que en algunas ocasiones delimitan la máxima temperatura de utilización de las cerámicas, pero por lo general en la mayor parte de las aplicaciones de cerámicas en ambientes de combustión otros mecanismos de degradación actúan antes y de forma más destructiva, por lo que se considera que SiC y Si₃N₄ tienen una buena compatibilidad química con los recubrimientos protectores de SiO₂, a lo que se añade la ventaja de que en muchos casos las pérdidas de recubrimiento se reparan por sí solas por la oxidación del sustrato.

Corrosión por vapor agua y formación de hidróxidos

Se ha reseñado que las cerámicas estructurales SiC y Si₃N₄ pueden verse afectadas por la presencia de vapor de agua en un entorno de combustión, pudiéndose producir oxidación activa o pasiva.

Las reacciones de oxidación pasiva producen la deposición de una capa de SiO₂ sobre la cerámica, que limita las propias reacciones de oxidación y protege el sustrato. Como se ha apuntado, en caso de haber una mezcla de gases oxidantes y reductores o cambiar las condiciones de combustión, la capa de SiO₂ puede ser reducida a SiO_(g), desapareciendo la capa protectora. Pero el caso más habitual es que esta capa de sílice sea atacada por el vapor de agua presente en los gases de combustión para dar lugar a hidróxidos o oxihidróxidos volátiles, de acuerdo con las siguientes reacciones [57]:



En el caso de ambientes de combustión rica en oxígeno, a altas temperaturas tendrán lugar dos grupos de reacciones simultáneamente: por un lado la oxidación del SiC o Si₃N₄, que dan lugar a la formación de una capa de sílice, y por otro lado la reacción de la capa de sílice con el vapor de agua (según las reacciones 7.32-7.36).

Las reacciones de oxidación del sustrato y de la capa de sílice acaban por alcanzar un estado estacionario en el que se produce sílice al mismo ritmo que se volatiliza, de forma que el espesor de esta capa es constante, al igual que la tasa de volatilización del sustrato (\dot{y}). A partir de ese punto la tasa de volatilización del sustrato es constante, de modo que la pérdida de masa es lineal frente al tiempo.

La cinética de la reacción se describe mediante la constante de la reacción de oxidación (k_p , parabólica), y la de volatilización (k_l , lineal). Si estas reacciones ocurren

de modo simultáneo, la cinética resultante se denomina *paralela* [58] [59]. De esta forma, siendo x el espesor de la capa superficial de óxido y t el tiempo, se cumple:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{2x} - k_l$$

7.37

Para tiempos largos (o para una k_l muy elevada) se alcanza un estado estacionario en el que el que las velocidades de formación y volatilización del óxido se igualan. La pérdida de peso pasa a ser lineal y el espesor de la capa de óxido x_L pasa a ser constante y viene dado por:

$$x_L = \frac{k_p}{2k_l}$$

7.38

La tasa de formación de la capa de óxido depende de la temperatura y de la presión de vapor de agua, aunque es independiente de la velocidad del flujo de gases de combustión, así que para una determinada temperatura:

$$k_p \propto P_{H_2O}^n$$

7.39

La potencia n debe ser idéntica para todas las cerámicas que forman SiO_2 (como SiC y Si_3N_4), porque la formación de óxido está determinada por la difusión a través de la capa de sílice formada.

La volatilización de la sílice por su parte sí muestra dependencia con la velocidad de los gases de combustión y la presión total, además de la presión de vapor de agua y la temperatura. En el caso de la reacción 7.33 para dar Si(OH)_4 , la volatilización está limitada por el transporte de Si(OH)_4 a través de una capa límite de flujo laminar [57]. Para una geometría plana viene dado por

$$k_l = 0,664 \cdot Re^{1/2} Sc^{1/3} \frac{D \cdot \rho_v}{L}$$

7.40

Donde Re es el módulo de Reynolds, Sc el módulo de Schmidt, D es el coeficiente de difusión del Si(OH)_4 a través de la capa límite, ρ_v la concentración de equilibrio del Si(OH)_4 , y L la longitud característica del sistema. Desarrollando esta expresión se obtiene la siguiente:

$$k_l = 0,664 \left(\frac{L \cdot v \cdot \rho}{\eta} \right)^{1/2} \left(\frac{\eta \cdot \rho}{D} \right)^{1/3} \frac{D \cdot \rho_v}{L}$$

7.41

Que puede ser simplificada y puesta en función de la presión y la velocidad, que son parámetros de operación en los equipos de combustión.

$$k_l \propto \frac{v^{1/2} \cdot P_{Si(OH)_4}}{P_{total}^{1/2}}$$

7.42

Los resultados experimentales confirman este tipo de dependencia [60] [61].

La volatilización por oxidación de la capa superficial de sílice se ve afectada por la presión total y la velocidad de los gases. Es precisamente este factor el que provoca tasas de recesión inadmisibles para la operación en turbinas (combustión a alta velocidad) y hace necesaria la aplicación de elementos de protección.

Otras relaciones que describen el estado estacionario de un sistema que sigue una cinética paralineal, aparte de la tasa de recesión del recubrimiento de sílice, se muestran en la Tabla 2 y están desarrolladas con detalle en la literatura [60].

	Espesor límite de la capa de óxido	Tiempo que se tarda en alcanzar el estado estacionario	Pérdida de masa en estado estacionario
Función de constantes de reacción	$x_L = \frac{k_p}{2k_l}$	$t_L = \frac{k_p}{2 \cdot k_l^2}$	$\dot{y}_L \propto k_l$
Función de variables de combustión	$x_L \propto (P \cdot v)^{-1/2}$	$t_L \propto (P^2 \cdot v)^{-1}$	$\dot{y}_L \propto P^{3/2} v^{1/2}$
Dependencia de temperatura	$x_L \propto \exp\left(\frac{\Delta H_{vol} - \Delta H_{ox}}{RT}\right)$	$t_L \propto \exp\left(\frac{2\Delta H_{vol} - \Delta H_{ox}}{RT}\right)$	$\dot{y}_L \propto \exp\left(\frac{-\Delta H_{vol}}{RT}\right)$

Tabla 2.- Relaciones para la descripción de la fase de estado estacionario de la cinética paralineal

7.3.3. Barreras de protección de cerámicas estructurales

Barreras basadas en alúmina

La sustitución de los metales por cerámicas de silicio en las turbinas y partes de otros equipos en los que haya altos requerimientos térmicos supondría un gran salto tecnológico, que presenta, como principal obstáculo a superar, la degradación que experimentan las cerámicas basadas en silicio en ambientes de combustión a alta velocidad, como el caso de las turbinas.

Este tipo de cerámicas presentan una gran resistencia a las altas temperaturas en ambientes secos debida a la formación una capa porosa de sílice sobre su superficie, que protege la pieza. En condiciones de combustión, con un alto contenido en vapor esta capa de sílice reacciona, dando lugar a diversas especies de hidróxido de silicio [62] [63]. De este modo, la degradación de la cerámica es muy elevada. La solución a este problema pasa por la aplicación de capas protectoras (EBC, *Environmental Barrier Coatings*), que evitan la reacción de las cerámicas basadas en silicio con el ambiente [64].

La mullita fue una de las primeras alternativas que se barajaron como material a usar en las capas protectoras de SiC y Si₃N₄, debido a su bajo coeficiente de expansión térmica, su compatibilidad química con las cerámicas de silicio y su buena adherencia [65]. El principal inconveniente para el uso de la mullita en las capas protectoras se debía a la estabilidad de las fases: las capas de mullita formadas por el proceso de deposición por plasma (Plasma Thermal Spraying) contiene una cantidad significativa de fase amorfa, formada por causa de la rápida velocidad de enfriamiento sobre el substrato. La exposición del recubrimiento a temperaturas superiores a los 1000 °C provoca la cristalización de la fase amorfa, con la consiguiente reducción de volumen, que lleva a la rotura y desprendimiento de la capa protectora [49]. Este inconveniente se intentó resolver manteniendo el substrato a una temperatura superior a la de la cristalización de la mullita amorfa, de forma que el recubrimiento estaba formado íntegramente por mullita cristalina, mejorando sus propiedades de adherencia y resistencia mecánica. La mullita seguía presentando el problema de que tiene una alta actividad de la sílice (en torno a 0,4) y la volatilización de esta en ambientes de combustión era demasiado extensa, dejando en su lugar una capa porosa de alúmina que se desprende con facilidad [66].

La forma de evitar la degradación experimentada por las capas protectoras de mullita en ambientes de combustión es añadir una capa resistente al vapor de agua. La circonita estabilizada con itria (YSZ) es la primera alternativa, ya que viene siendo usada con éxito para protección de turbinas metálicas desde hace años [48]. Debido a la diferencia de coeficientes de expansión se generaban grietas tras exposiciones relativamente breves a altas temperaturas, y la deposición de YSZ directamente sobre SiC o Si₃N₄ presentó resultados similares debido al mismo motivo [49].

Las investigaciones dirigidas a mejorar la calidad de los EBC llevó al uso de los materiales de segunda generación, caracterizados por el uso de un material conocido como BSAS (compuesto $(1-x)\text{BaO}\cdot x\text{SrO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, con $0\leq x\leq 1$), que presenta una alta resistencia, debida al bajo coeficiente de expansión térmica y al bajo módulo del BSAS [49]. Esta capa de BSAS se deposita sobre la mullita, o sobre compuestos de mullita y BSAS, de cara a mejorar la compatibilidad termomecánica [66].

Otra característica de los EBC de segunda generación consiste en el desarrollo de una capa de unión de Si, que proporciona una mayor adherencia de la capa protectora, y por lo tanto una mejor protección. Estas protecciones constan por tanto de tres capas: una capa de unión basada en Si, una capa de mullita o de mullita y BSAS y una capa externa de BSAS.

El punto débil de este tipo de protecciones se encuentra, al igual que en los modelos anteriores, en la volatilización de la capa exterior de BSAS en ambientes de combustión a alta velocidad [53] [66]. Otro aspecto que puede afectar la durabilidad de estos recubrimientos es la reacción entre el BSAS y la sílice que se forma por oxidación en la capa de unión de Si, que dan lugar a un vidrio que funde a bajas temperaturas (en torno a 1300 °C) que causa la degradación de la capa protectora [66].

Barreras basadas en silicatos de tierras raras

Como nueva alternativa para este tipo de recubrimientos se requieren materiales que tengan resistencia a altas temperaturas (en torno a 1500 °C), con una conductividad térmica baja de forma que permita mantener en el sustrato una temperatura inferior a 1300 °C en el sustrato durante los miles de horas de vida útil que se puedan exigir a un equipo de estas características. Se está buscando un material con alta resistencia a las temperaturas y que tenga compatibilidad química y termomecánica con la capa intermedia de mullita o mullita y BSAS a 1400 °C o más. Algunos silicatos de tierras

raras han sido identificados como posibles materiales para la capa exterior del recubrimiento.

Los silicatos de tierras raras presentan no sólo una muy baja volatilidad en ambientes de combustión (menor que las de recubrimientos de BSAS), sino que también presentan una mayor resistencia a la temperatura y una mayor compatibilidad química. La compatibilidad química es especialmente importante en el caso de los recubrimientos sobre Si_3N_4 , ya que algunos de los óxidos utilizados como aditivos para la sinterización de este material pueden resultar muy reactivos a altas temperaturas, favoreciendo la degradación de la cerámica [67].

Material	Coefficiente de expansión térmica medio ($\cdot 10^6 \text{ }^\circ\text{C}$)
Y_2SiO_5	5-6
Er_2SiO_5	5-7
Yb_2SiO_5	3.5-4.5
Lu_2SiO_5	TBD
$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{Sc}_2\text{O}_3$	5-6
$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	TBD
Mullita	5-6
BSAS (monoclinic celsian)	4-5
BSAS (hexagonal celsian)	7-8
Si	3.5-4.5
SiC, SiC/SiC	4.5-5.5
Si_3N_4	3-4

Tabla 3.- Coeficientes de expansión térmica para distintos silicatos y disilicatos, así como para Si, SiC y Si_3N_4 .

La compatibilidad termomecánica de los silicatos de tierras raras con los sustratos de Si, SiC o Si_3N_4 se puede comprobar en la Tabla 3. En la que aparecen los distintos

coeficientes de expansión térmica de varios monosilicatos y disilicatos comparados con los de los substratos [49].

No todos los silicatos ofrecen compatibilidad a todas las temperaturas: los disilicatos de Y, Tm, Er y Ho presentan distintos polimorfos [68] [69]. Entre los monosilicatos, no presentan polimorfos los de Sc, Lu, Yb, Tm, Er y Dy, mientras que los restantes presentan polimorfos con fuertes variaciones de densidad entre ellos [70], lo que los convierte en inapropiados para los recubrimientos de protección.

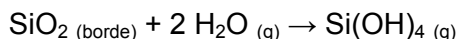
Los silicatos de tierras raras presentan aún una serie de inconvenientes, principalmente relacionados con los desprendimientos y la formación de grietas a su través. Lee *et al.* [49] apuntan a la falta de cohesión química con la capa intermedia de Si para justificar el desprendimiento y como vía de investigación, puesto que al comparar las capas de silicatos de tierras raras con capas protectoras de mullita, en esta última también se formaban grietas similares a su través, pero la capa protectora no se desprendía, de modo que la protección era más duradera.

Barreras basadas en circón

Se ha considerado el uso de circón como material para los recubrimientos de protección de cerámicas basadas en silicio, por su alta resistencia térmica y su resistencia termomecánica, además de una buena compatibilidad química y mecánica con las cerámicas de SiC y Si₃N₄.

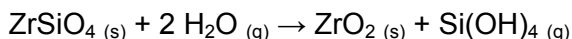
De igual modo que la sílice se degrada en ambientes con vapor de agua a alta temperatura, en el circón ocurre algo similar, aunque en este caso al retirarse la sílice en forma de hidróxidos gaseosos permanece una capa porosa de circona.

La degradación del circón en entornos de combustión se produce, por una parte, en los bordes de grano, que tienen mayor contenido de sílice, debido a la reacción con el vapor de agua a alta temperatura:



7.43

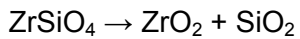
Este ataque provoca alteraciones en los bordes de grano, pero se ha observado también la reacción siguiente [71]:



7.44

Esta reacción provoca, además de un desgaste propio de la pérdida de material por corrosión, un aumento de la proporción de circona en el recubrimiento.

Ueno *et. al.* [71] proponen dos mecanismos posibles para la corrosión del circón en una atmósfera estática de vapor de agua. El primero de ellos es la corrosión de sílice amorfa presente en los bordes de grano, según la reacción 7.43. Si bien la reacción de descomposición del circón:



7.45

No es espontánea hasta temperaturas que son superiores a las de los ambientes de combustión en turbinas, diversos factores pueden reducir esta temperatura [72].

El otro mecanismo posible es la descomposición del circón por acción del vapor de agua, según la ecuación 7.44, lo que da lugar a la formación de Si(OH)_4 y ZrO_2 .

Según el mencionado estudio la corrosión puede tener lugar a través de los dos mecanismos simultáneamente en ambientes estáticos o a poca velocidad, pero a altas velocidades el mecanismo predominante es a través de la reacción 7.44. Esta reacción a bajas velocidades provoca la formación de una capa porosa de circona, con poros provocados por la ausencia de la sílice, pero a altas velocidades esta capa se puede llegar a fundir, produciéndose un recubrimiento denso de circona sobre la superficie del circón, que a pesar de que presenta grietas debido a la diferencia de coeficientes de expansión térmica de circón y circona, preserva la capa de circón de la acción del vapor de agua.

Aunque se ha comprobado experimentalmente la mayor resistencia a la volatilización en ambientes de combustión de algunos silicatos de tierras raras, como el caso del $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [73] ello no siempre implica que el substrato cerámico esté mejor protegido. Por ejemplo, Ueno *et. al.* [74] comprobaron como la tasa de oxidación para el nitruro de silicio en vapor de agua era mayor si estaba protegido con una capa de disilicato de lutecio que si se usaban capas con silicatos de zirconio y hafnio.

Esta diferencia es debida a que, por efecto del ataque del vapor de agua, en la capa protectora de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ se forman grietas que permiten la oxidación del substrato, de modo que aunque el recubrimiento presentaba una mejor resistencia a las condiciones de operación, el grado de protección de la cerámica estructural resultaba ser menor. Este comportamiento se atribuye a las diferencias en los coeficientes de expansión térmica de recubrimiento y substrato, de modo que la capa de sílice formada por la

oxidación del nitruro de silicio se formaba en el caso de la protección con $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a lo largo de toda la interfase entre sustrato y recubrimiento, mientras que cuando la capa protectora era de circón, la sílice se producía principalmente en las regiones próximas a las fracturas de la capa protectora, mientras que el resto de la superficie el circón permanecía adherido al sustrato. Por ello se considera el circón como un posible material para EBCs.

8. Difusión

8.1. Difusión

La difusión se define como un fenómeno de transporte por movimiento atómico, independientemente de cualquier convección que tenga lugar dentro del sistema.

En el caso específico de la difusión en mezclas gaseosas se puede visualizar este fenómeno a partir de la teoría cinética de los gases: a temperaturas superiores al cero absoluto las moléculas individuales se encuentran en un estado de movimiento continuo, aunque fortuito. Dentro de las mezclas de gases diluidos, cada una de las moléculas de soluto se comporta en forma independiente de las otras moléculas de soluto, ya que rara vez se topa con ellas, aunque sí se producen continuamente colisiones entre las moléculas de soluto y solvente. Como resultado de estas colisiones, las moléculas del soluto describen trayectorias en zigzag, a veces hacia una región de mayor concentración, y en ocasiones hacia regiones de menor concentración.

Si bien no se puede establecer la dirección específica en la que viajará una molécula concreta en un lapso de tiempo determinado, sí puede decirse que un número de moléculas determinado pasará de la zona de mayor concentración a la de menor concentración, ya que en las zonas de mayor concentración habrá un número mayor de moléculas de soluto, de modo que el flujo de cada una de las especies moleculares ocurre en la dirección del gradiente negativo de la concentración [75].

8.2. Leyes de Fick

8.2.1. Difusión en estado estacionario

La cantidad de masa transportada es dependiente del tiempo. La velocidad de transferencia de masa o flujo de difusión (J) se define como la masa que se difunde a través de un área de control por unidad de tiempo:

$$J = \frac{M}{A \cdot t}$$

Donde A es el área a través de la cual ocurre la difusión y t es el tiempo. Esta expresión resulta más útil en forma diferencial:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt}$$

8.2

En el caso de que el sistema se encuentre en estado estacionario, el flujo de difusión se mantendrá constante en el tiempo. En este caso el flujo de difusión es proporcional al gradiente de concentración. Para la difusión debida a un gradiente de concentración unidireccional en el eje x la expresión es:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

8.3

Donde J es el flujo de materia ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), D es el coeficiente de difusión (m^2/s) y C es la concentración de la sustancia difundida (mol/m^3). Esta expresión es conocida como la **primera ley de Fick**.

El signo negativo de la expresión indica que la dirección de la difusión es la del gradiente negativo de concentraciones, es decir, desde la mayor concentración hacia la menor concentración.

8.2.2. Difusión en estado no estacionario

En el caso de que se trabaje con un sistema en estado no estacionario se cumplirá que la variación de la concentración con el tiempo (acumulación) es igual a la variación del flujo de masa a lo largo del eje (diferencia entre flujo entrante y saliente):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}$$

8.4

Sustituyendo la ecuación 8.3 en la ecuación 8.4 se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

8.5

En casos en los que el coeficiente de difusividad D sea constante, se obtiene la siguiente expresión, denominada **segunda ley de Fick**:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

8.6

Las ecuaciones 8.5 y 8.6 permiten conocer la evolución de la concentración con el tiempo en un sistema en estado no estacionario.

Las soluciones a la expresión 8.6 se obtienen especificando condiciones límite físicamente significativas. Una de las soluciones más importantes en la práctica es la del medio semiinfinito cuya concentración superficial se mantiene constante.

Para considerar el medio como semiinfinito, la medida característica del medio en la que se efectúa la difusión debe ser considerablemente mayor que la distancia de difusión, quedando por tanto gran parte del medio inalterado por la sustancia difundida. En la práctica hay gran cantidad de ejemplos de difusión en cuerpos semiinfinitos como la carburización de los aceros (generalmente la capa carburizada tiene un espesor muy inferior al total del acero) o la difusión desde un líquido a otro de diferente densidad (como el caso del petróleo al agua). En general se puede aplicar esta aproximación cuando el espesor (L) del medio en el que tiene lugar la difusión es claramente mayor que la distancia difundida en el tiempo estudiado, en general [75]:

$$L > 10 \cdot D \cdot t$$

8.7

Partiendo de que la concentración inicial en el medio semiinfinito es C_0 , y que la concentración superficial se mantiene constante (C_s), las condiciones límite son:

Para $t=0$	$C=C_0$ en $0 \leq x \leq \infty$	Condición inicial
Para $t>0$	$C=C_s$ en $x = 0$	Condiciones de contorno
	$C=C_0$ en $x = \infty$	

La solución a la expresión 8.6 será:

$$\frac{C - C_s}{C_0 - C_s} = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right)$$

8.8

Donde la función error, asociada a la función de distribución de la distribución de Gauss, se define como:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du$$

8.9

Las concentraciones en estado no estacionario en un cuerpo semiinfinito evolucionan con el tiempo del modo que aparece en la Figura 15.

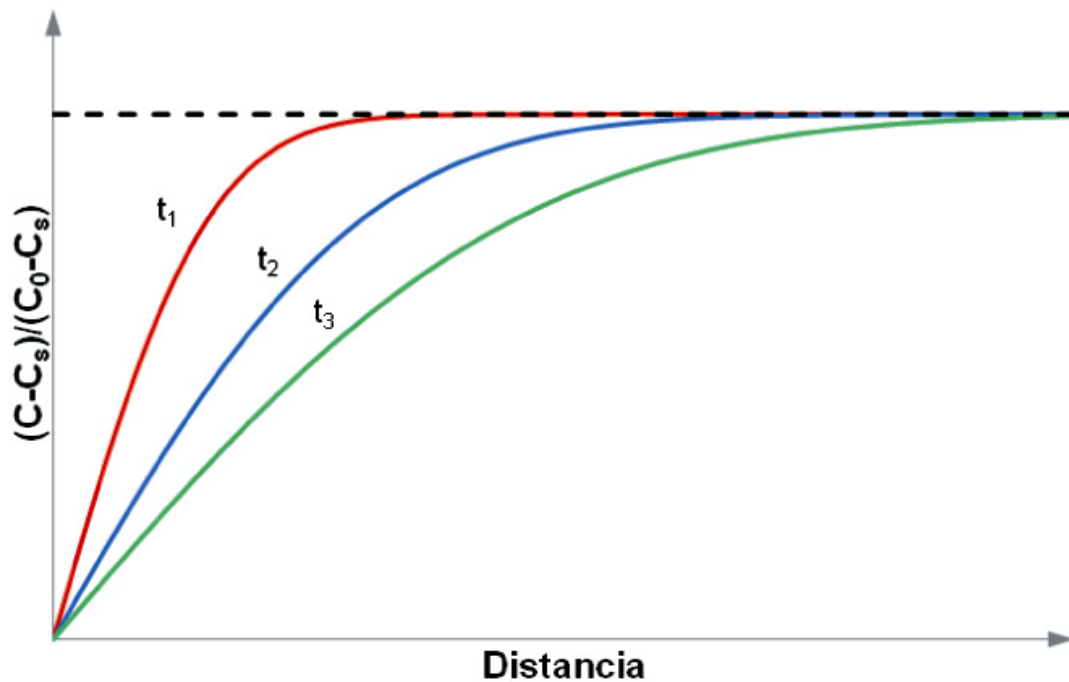


Figura 15.- Relaciones de concentración para la difusión en estado estacionario a lo largo de tres tiempos diferentes $t_1 < t_2 < t_3$.

La longitud de difusión (L_D), que se define de la siguiente forma:

$$L_D = 2\sqrt{Dt}$$

8.10

Esta definición procede de la expresión 8.8 para la difusión en un medio semiinfinito, en la que la función error se aplica la relación entre la distancia x entre la longitud de difusión.

La longitud de difusión se convierte en la dimensión característica para problemas de difusión, incrementándose con la raíz del tiempo. En el caso de la difusión en medios semiinfinitos L_D permite normalizar la solución, de modo que el perfil de concentración es el mismo en todos los casos. Para el caso de medios finitos, la evolución de la difusión es muy dependiente de las dimensiones del medio, y la longitud de difusión permite comparar el efecto tienen estas.

Así, si la longitud de difusión es muy inferior a la longitud del medio, bien por su elevada dimensión o por el breve tiempo transcurrido, el medio puede considerarse semiinfinito, y grandes cambios de concentración en un extremo no afectarán al otro extremo, pudiendo existir grandes gradientes de concentración. Por el contrario, si la longitud de difusión es mucho mayor que la longitud del medio, el perfil de concentración será lineal y básicamente independiente del tiempo, de modo que un cambio en un extremo del medio se verá reflejado en el otro extremo en el tiempo de difusión t . De forma gráfica se puede apreciar en la Figura 16 como para valores de L_D significativamente menores que la dimensión real en la que se produce la difusión el perfil corresponde a una difusión en un medio semiinfinito, mientras que si la L_D característica es significativamente mayor que la longitud, el perfil de concentraciones es lineal.

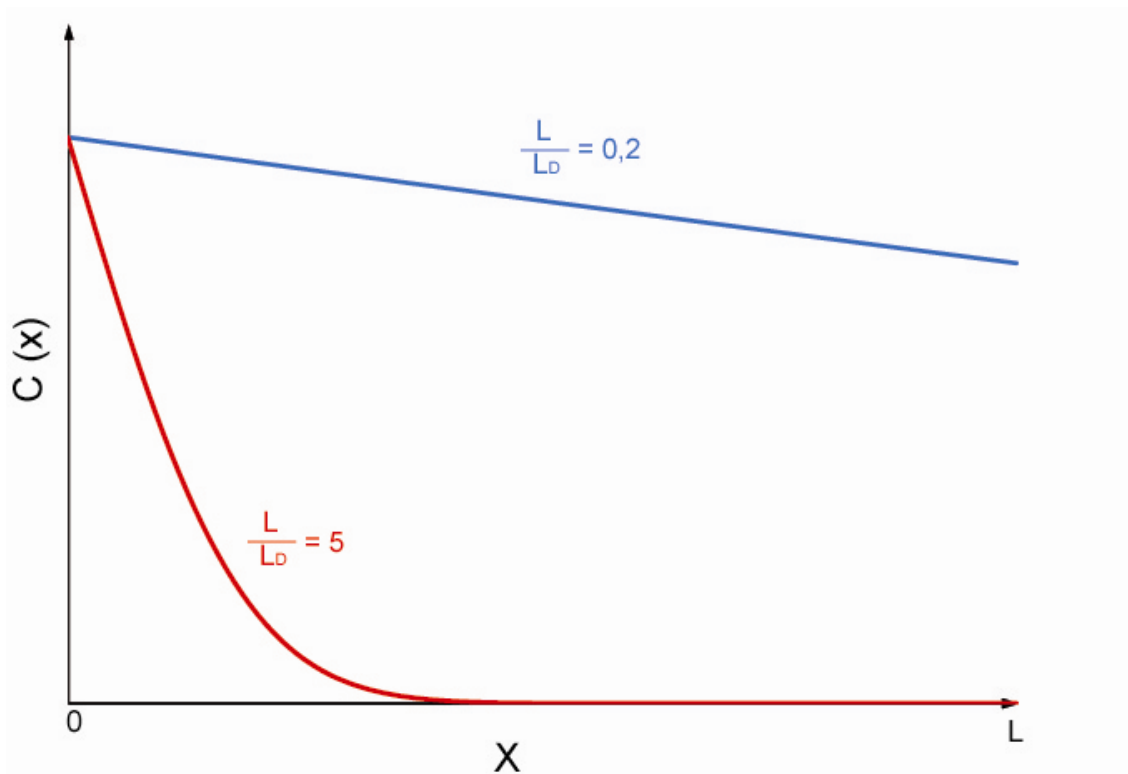


Figura 16.- Perfiles de concentración para la difusión en función de la longitud de difusión y la longitud total.

La relación entre la longitud característica del medio y la longitud de difusión se utiliza para obtener un número adimensional, conocido como el módulo de Peclet [75]:

$$Pe = 4 \cdot \left(\frac{L}{L_D}\right)^2$$

Si el número de Peclet es menor que la unidad, el perfil de concentraciones será lineal, mientras que si es mayor que uno existirán gradientes muy elevados (Figura 16). En el número de Peclet se utiliza la relación de longitudes elevada al cuadrado y multiplicado por 4 porque su principal aplicación es la de comparar el flujo convectivo con el flujo por difusión. Para un fluido que se mueve con una velocidad U , su tiempo de residencia en una longitud L será de L/U , cumpliéndose:

$$Pe = 4 \cdot \left(\frac{L}{L_D}\right)^2 = \frac{4 \cdot L^2}{4 \cdot D \cdot t} = \frac{4 \cdot L^2}{4 \cdot D \cdot (L/U)} = \frac{L \cdot U}{D}$$

8.12

De modo que el módulo de Peclet permite conocer que medio de transporte es más importante en un flujo, la convección o la difusión. En el caso de que el flujo tenga poca importancia, puede ser más interesante trabajar sólo con la relación L/L_D , por su mayor simplicidad, pero el módulo de Peclet proporciona una mayor cantidad de información acerca de las características del sistema.

8.3. Difusión en medios porosos

8.3.1. Recorrido libre medio de partícula

El recorrido libre medio de las partículas de un gas se define como la distancia recorrida por estas entre dos impactos con otras partículas.

Esta expresión se puede desarrollar de la siguiente forma [76]: considerando moléculas con un diámetro d , la sección útil de la colisión puede modelizarse según la Figura 17 A, de modo que el área efectiva de colisión será:

$$\sigma = \pi \cdot d^2$$

8.13

De esta forma se considerará el área de colisión de una molécula como el círculo de diámetro $2 \cdot d$, mientras que las otras moléculas con las que puede chocar se considerarán como masas puntuales. En un intervalo de tiempo t el volumen de colisión se construye con el área de colisión previamente determinada, el tiempo t y la velocidad de partícula \bar{v} , tal y como se refleja en la Figura 17B.

El número de colisiones puede ser estimado por el número de moléculas que se encuentren en el volumen de colisión, de forma que el recorrido libre de partícula

medio puede calcularse como la longitud del volumen dividido por el número de colisiones:

$$\frac{\text{Distancia}}{\text{Volumen}} = \frac{\bar{v}t}{\pi d^2 \bar{v}t \cdot n_v} = \frac{1}{\pi d^2 \cdot n_v}$$

8.14

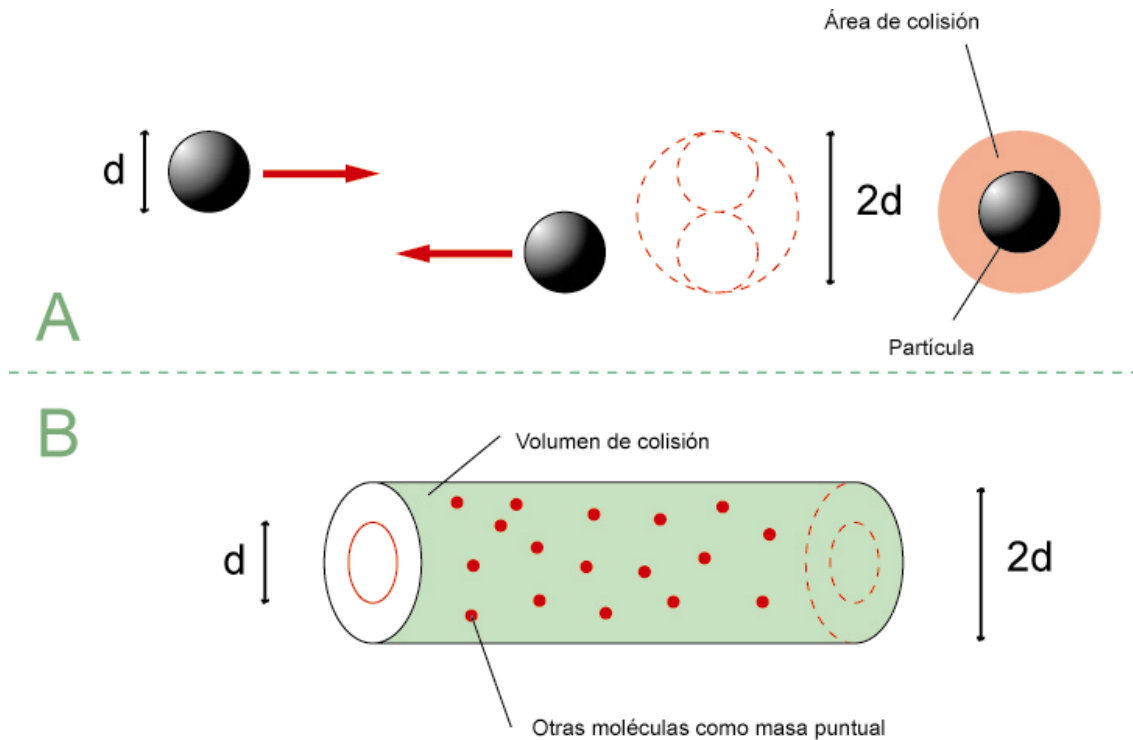


Figura 17.- Área (A) y volumen (B) de colisión de una partícula para el cálculo del recorrido medio libre de una partícula.

Esta expresión no se corresponde totalmente con el recorrido medio, puesto que se calculó asumiendo que las moléculas con las que colisiona la molécula considerada están estáticas, cuando en realidad se están moviendo, con una velocidad relativa respecto de la molécula considerada. Considerando la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann [77], se cumple que:

$$\bar{v}_{rel} = \sqrt{2} \cdot \bar{v}$$

8.15

Corrigiendo de este modo la expresión 8.14, se halla la siguiente expresión para el recorrido libre medio de una partícula:

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 \cdot n_v}$$

8.16

El número de moléculas por unidad de volumen puede ser determinado a través de distintas relaciones. En el caso de que las condiciones de presión y temperatura permitan la aplicación de la ley de los gases ideales, el recorrido libre medio de las partículas será:

$$\ell = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi d^2 \cdot N_A P}$$

8.17

Donde R es la constante de los gases, N_A el número de Avogadro, T la temperatura y P la presión.

8.3.2. Difusión de Knudsen

Cuando el recorrido medio de partícula es menor que la longitud característica del medio en el que se mueven (por ejemplo el diámetro de un poro) la difusión se rige por las leyes de Fick comentadas en el apartado 8.2. Por el contrario, si se trata de magnitudes comparables o el recorrido medio de las partículas es mayor que la longitud característica de la geometría en la que ocurre la difusión, esta será distinta, ya que las moléculas colisionarán más frecuentemente con los límites del poro que con otras moléculas, afectando a la difusión.

Para el cálculo de flujo a través de este tipo de difusión se considera en número de moléculas que llegan a un área de control determinada y la probabilidad de que la atraviesen. Considerando un hueco que tenga a un lado un gas con una densidad n (moléculas/ m^3) a un lado de un hueco, y vacío en el otro, se define J_k como el flujo de moléculas a través de este paso (moléculas/ m^2) como:

$$J_k = w \cdot n \cdot \bar{C}$$

8.18

Donde w es un factor de probabilidad (adimensional) y \bar{C} es la velocidad media de las moléculas (m/s). De la misma forma, si a ambos lados del paso hay una densidad de gas determinada (n_1 y n_2), el flujo es, al igual que ocurre con la ley de Fick (ecuación 8.3), proporcional a la diferencia de concentración:

$$J_k = w \cdot \bar{C} \cdot (n_2 - n_1)$$

8.19

En esta expresión, la velocidad media molecular \bar{c} se puede obtener a partir de la teoría cinética:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M}}$$

8.20

En esta ecuación M es la masa molar del gas ($kg/kmol$), R la constante universal de los gases ($K/kmol \cdot K$) y T la temperatura (K)

Para conocer el valor del factor de probabilidad de paso w es necesario conocer la geometría de las paredes y el tipo de comportamiento que tienen las partículas al interactuar con estas. Para geometrías simples, por medio de las cuales pueden ser descritas de forma aproximada muchas situaciones reales, los valores de w son [78]:

- Para un orificio de espesor infinitesimal:

$$w = 1/4$$

8.21

- Para un orificio cilíndrico de radio r y longitud L (con $L \gg r$):

$$w = 2/3 \cdot \frac{r}{L}$$

8.22

El modelo de poros paralelos parte de la segunda de estas geometrías. Substituyendo las expresiones 8.20 y 8.22 en la ecuación 8.19 se obtiene:

$$J_k = \left(\frac{2 \cdot r}{3 \cdot L}\right) \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M}} \cdot (n_2 - n_1)$$

8.23

La expresión anterior puede escribirse de forma diferencial, a lo largo del eje longitudinal del poro, de la siguiente forma:

$$J_k = -\left(\frac{2}{3} \cdot r\right) \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M}} \cdot \left(\frac{dn}{dz}\right)$$

8.24

Si en vez de considerar el flujo en partículas se considera la concentración de gas (mol/m^3) la relación pasa a ser:

$$J_k = -\left(\frac{2}{3} \cdot r\right) \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M}} \cdot \left(\frac{dC}{dz}\right)$$

8.25

Estableciendo una analogía con la Ley de Fick (expresión 8.3) se define el coeficiente de difusividad de Knudsen D_k , cuyo valor para flujo a través de poros rectos y de longitud mucho mayor que su radio es:

$$D_k = \left(\frac{2}{3} \cdot r\right) \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M}}$$

8.26

El coeficiente de difusividad de Knudsen es proporcional al radio del poro y a la velocidad media de partícula, y permite expresar el flujo a través del poro (ecuación 8.25) de forma análoga a la Ley de Fick (ecuación 8.3), resultando:

$$J_k = -D_k \left(\frac{dC}{dz}\right)$$

8.27

Además del coeficiente de difusividad de Knudsen de la expresión anterior, se define también el coeficiente de Knudsen (K_0), que relaciona la velocidad media molecular con la difusividad de la siguiente forma:

$$D_k = \frac{4}{3} \cdot K_0 \cdot \bar{C}$$

8.28

Dada la complejidad de los sistemas reales, el coeficiente de difusividad de Knudsen se obtiene habitualmente de forma empírica, aunque existen también modelos para su cálculo. El modelo básico para un material poroso consiste en considerar el medio poroso como constituido por un porcentaje determinado de poros abiertos (porosidad, ε) de diámetro igual al diámetro medio de poro, y que a su vez están interconectados entre sí, resultando en trayectos para el flujo que resultan más largos que el trayecto directo en un porcentaje determinado (tortuosidad, τ). De esta forma el coeficiente de difusividad de Knudsen se puede definir para un medio poroso mediante estas magnitudes y el coeficiente para un único poro, de la siguiente forma:

$$D_k^{\text{Medio Poroso}} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot D_k^{\text{Poro}}$$

8.29

El factor porosidad-tortuosidad (ε/τ) suele incluirse en el valor de K_0 .

De lo expuesto anteriormente se concluye que la difusión de Knudsen se analiza de forma análoga a la difusión libre molecular, con la principal diferencia de que la constante de difusión está determinada también en parte por las características del medio poroso en el que se produzca la difusión, especialmente la porosidad y la tortuosidad.

Por lo tanto las leyes de Fick se pueden usar por analogía en difusión a través de medios porosos, aunque teniendo que incluir las variables de este en la constante de difusión, que será la constante de difusión

9. Diagramas de volatilidad

9.1. Introducción a los diagramas de volatilidad

Los datos termodinámicos de gran cantidad de cerámicas a altas temperaturas están publicados y recogidos en bases de datos, como FACTSAGE [79], la utilizada en la redacción de este trabajo. El uso de este tipo de bases de datos puede resultar arduo y su manejo es poco intuitivo, más teniendo en cuenta que para cada elemento aparece en distintas formas y tiene diferentes estados de oxidación, por lo que en muchos casos el problema no se encuentra ya en la disponibilidad de los datos, sino en cómo poder hacer uso de esa cantidad de datos y formarse una idea rápida de cómo evolucionará un sistema.

Como suele ocurrir habitualmente en ingeniería, las representaciones gráficas suponen una alternativa práctica y manejable a las largas series de datos. Como ejemplos están los diagramas de Ellingham (o Robinson) [80] en los que se representa la energía libre asociada a algunas reacciones frente a la temperatura, proporcionando una gran cantidad de información acerca de los metales y sus óxidos, o los diagramas de Pourbaix, que resultan de gran utilidad para trabajos relacionados con la corrosión [81][82].

En el campo de los materiales sometidos a altas temperaturas son muy habituales las reacciones sólido-gas. En el caso cerámicas a alta temperatura con presencia de más de una especie gaseosa las representaciones más adecuadas son los diagramas de volatilidad. Los diagramas de volatilidad son representaciones isotermas de las presiones parciales de dos especies gaseosas en equilibrio con las distintas fases condensadas posibles en el sistema estudiado. Permiten una comprensión rápida e intuitiva de la química de alta temperatura y permiten determinar con facilidad las condiciones a las que un material es estable o las variables de proceso más adecuadas para una determinada reacción. Wagner [83] los utilizó para el estudio de la volatilización del $\text{SiO}_{(g)}$, aunque gran parte de la extensión del uso de los diagramas de volatilidad vino tras la publicación de un artículo de Lou et al. [84], que simplificaba la construcción de estos diagramas y avanzaba en su interpretación y aplicación a sistemas reales, introduciendo los conceptos de línea isomolar, línea isobárica y líneas de composición constante $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ y CO_2/CO , que se explicarán más adelante y que

facilitan en gran medida el uso de estos diagramas, al tiempo que aumentan sus posibilidades.

En el presente trabajo se construirán los diagramas de volatilidad y se interpretarán de acuerdo a la metodología propuesta en el mencionado artículo.

9.2. Diagramas de volatilidad para óxidos simples

Para mostrar la construcción de un diagrama de volatilidad se tomará como ejemplo la sílice (SiO_2).

Para comenzar, se toman las reacciones que tienen lugar en el sistema. Para la construcción de los diagramas de volatilidad se consideran las reacciones que involucran al menos una fase condensada y no más de una especie volátil (aparte del oxígeno). Las reacciones entre gases no se consideran. Las reacciones que utilizadas para la construcción del diagrama se recogen en la Tabla 4, junto a su constante de equilibrio termodinámico (K) para la temperatura de $1400\text{ }^\circ\text{C}$ y una presión total de 10^{-3} atm, condiciones que se toman para el ejemplo.

Reacción	K_{eq}^{1400} a 10^{-3} atm
$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g})$	$6,012 \cdot 10^{-17}$
$\text{Si} \rightarrow \text{Si} (\text{g})$	$4,323 \cdot 10^{-3}$
$\text{Si} + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{SiO} (\text{g})$	$1,084 \cdot 10^9$
$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO} (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g})$	$6,516 \cdot 10^{-8}$
$\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 (\text{g})$	$1,760 \cdot 10^{-7}$

Tabla 4.- Reacciones utilizadas para la construcción del diagrama de volatilidad del sistema Si-O.

La construcción de los diagramas de volatilidad, siguiendo la metodología de Lou *et al.* [84], se realiza representando las presiones de equilibrio más elevadas entre sólidos y gases, con $\text{Log } P_{\text{O}_2}$ en el eje de las abscisas y con $\text{Log } P_{\text{SiO}_x}$ como la ordenada (Figura 18).

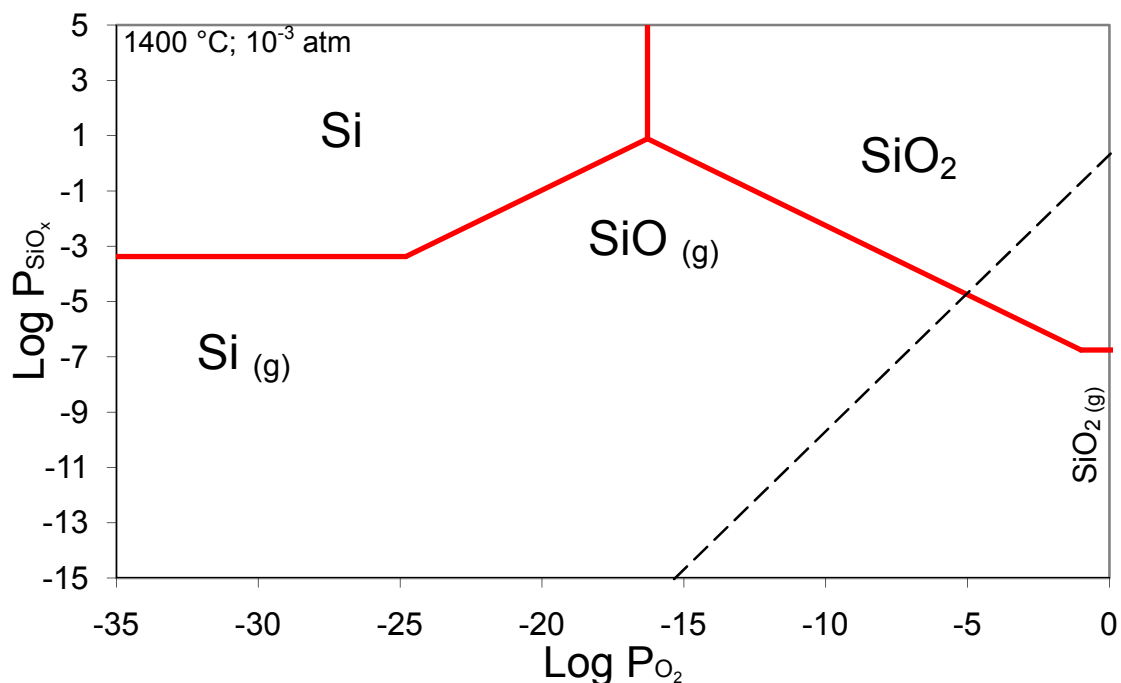


Figura 18.- Diagrama de volatilidad para el sistema Si-O obtenido a partir de los datos de la Tabla 4.

En este tipo de reacciones se encuentra también otro factor que debe ser considerado, como es el criterio de balance de masas. Cuando un mol de SiO₂ se volatiliza según la reacción 1 de la Tabla 4, se producen un mol de SiO (g) y medio de O₂ (g). Asumiendo un comportamiento de gas ideal y la misma difusividad para todas las especies gaseosas, el criterio de balance de masas estipula que:

$$P_{SiO} = 2 \cdot P_{O_2}$$

9.1

Que expresando en logaritmos resulta:

$$\text{Log } P_{SiO} = \text{Log } P_{O_2} + \text{Log } 2$$

9.2

Esta relación se muestra en la Figura 18 como una línea de puntos, que se denomina línea isomolar. En el punto de intersección de la línea isomolar con una línea de máxima presión de equilibrio (denominado punto isomolar) se cumplen tanto el criterio del balance de masa como la termoquímica. De modo conceptual, cuando se produce la disociación del SiO₂ en SiO (g) y O₂ (g), las presiones parciales de estos gases están controladas en una proporción fija por la constante de equilibrio. La línea isomolar define la máxima presión P_{SiO} que puede darse sobre SiO₂ en un ambiente no reactivo, y pone un límite a la porción válida del diagrama de volatilidad, de forma que para la

volatilización de SiO_2 en ambientes no reactivos en un sistema cerrado, sólo se pueden alcanzar condiciones a la derecha de esta línea.

9.3. Atmósferas reactivas en los diagramas de volatilidad

En el caso de atmósferas reactivas ya no se aplica la línea isomolar, puesto que el equilibrio no tiene lugar entre el gas producido y el oxígeno, sino entre ese gas y un gas reductor. Las líneas de equilibrio de la sílice con gases reductores se construyen en forma de nomograma.

Las reacciones entre SiO_2 y H_2 o CO que se consideran para la construcción de las líneas isobáricas de los diagramas de volatilidad son las siguientes:



De cara a la construcción de los nomogramas se dan valores a las relaciones $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ y $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$. Para cada valor determinado de estas relaciones, la P_{SiO} y la P_{O_2}

de equilibrio para las distintas temperaturas se encuentran sobre una misma línea [84] de modo que es indistinta la temperatura para la que se escoja la constante de equilibrio de las reacciones 9.3 y 9.4 con la que se construirá el nomograma, que se muestra en la Figura 19.

Por otra parte, dado que en la reacción 9.3 por cada mol de SiO producido se producirá un mol de H_2O (y en la reacción 9.4 por cada mol de SiO producido se produce otro de CO_2), se puede asumir que la P_{SiO} y la $P_{\text{H}_2\text{O}}$ son iguales (o en su caso la P_{SiO} y la P_{CO_2}), de forma que se pueden calcular las líneas isobáricas e introducirlas en el diagrama como un nomograma, como se refleja en la Figura 20.

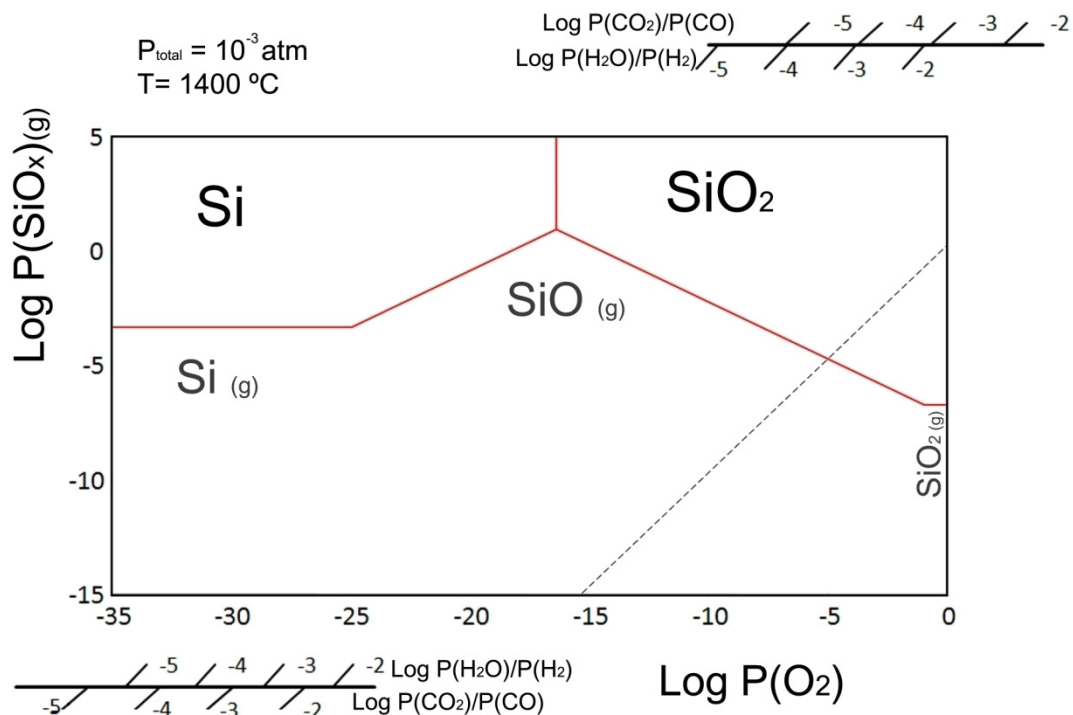


Figura 19.- Diagrama de volatilidad del SiO₂ con nomogramas para su uso en atmósferas reductoras, con las relaciones H₂O/H₂ y CO₂/CO.

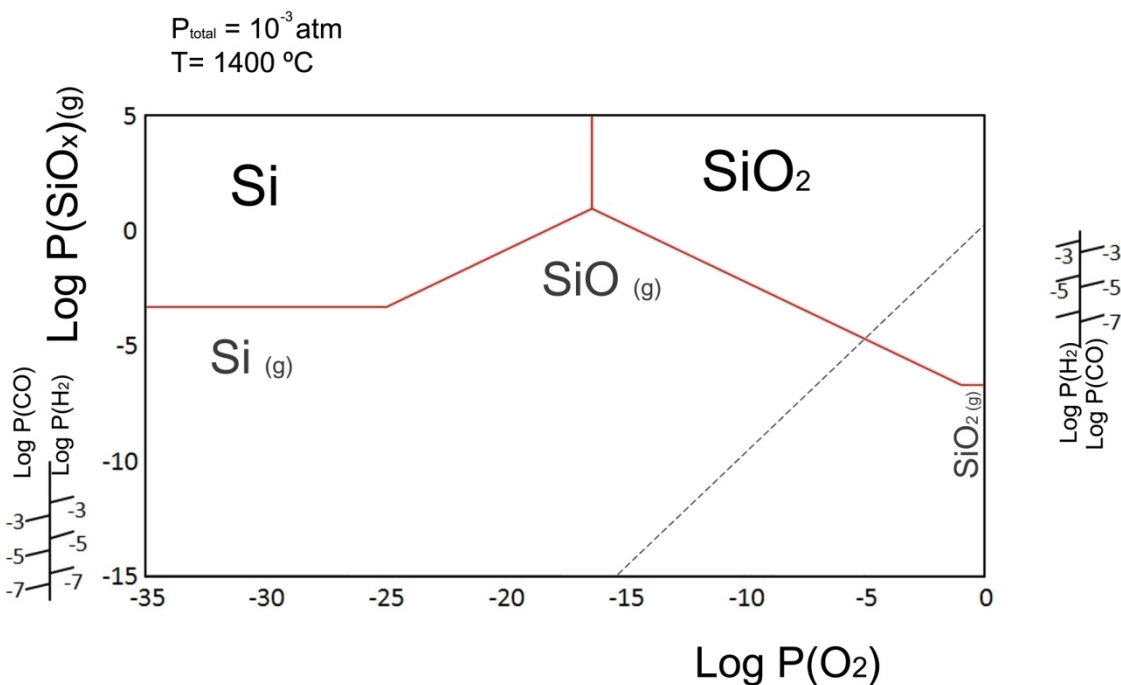


Figura 20.- Diagrama de volatilidad del SiO₂ con nomogramas para las líneas isobáricas de CO y H₂.

En ambientes de H₂/H₂O o CO/CO₂, las líneas isobáricas de H₂ y CO respectivamente se utilizan para determinar la validez del diagrama del mismo modo que la línea

isomolar en el caso de atmósferas no reactivas, puesto que representa el criterio del balance de materia en la reacción y la máxima presión de vapor alcanzable. Por lo tanto, en atmósferas reactivas en un sistema cerrado, el diagrama tiene validez a la derecha de la isobara correspondiente, siendo las relaciones inalcanzables de presiones parciales situadas a su izquierda debido al criterio del balance de masas.

El resultado final de combinar los distintos nomogramas se encuentra en la Figura 21.

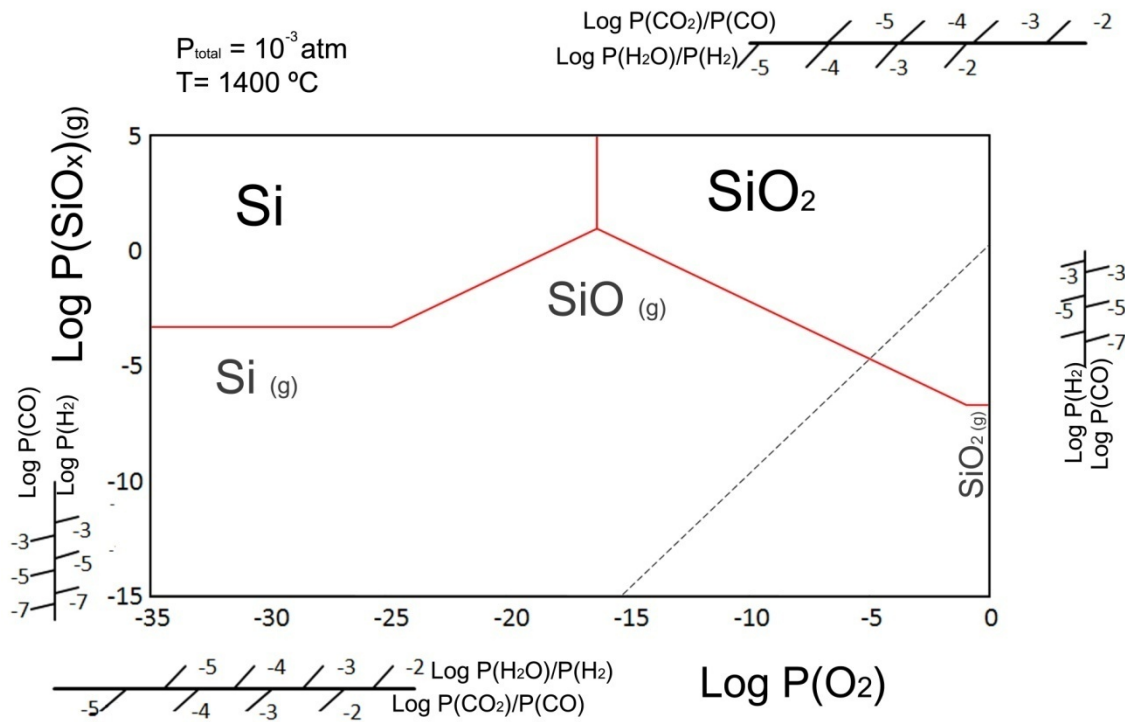


Figura 21.- Diagrama de volatilidad del sistema Si-O con nomogramas para su uso en atmósferas reactivas.

En este sistema deben tenerse en cuenta dos efectos a mayores que no se encuentran reflejados en el diagrama, que son la deposición de hollín y la formación de hidróxidos. La primera reacción ocurre con P_{CO_2}/P_{CO} menor de 10⁻⁴ mientras que la segunda se da de forma muy minoritaria, y empieza a ser relevante para presiones de vapor de agua relativamente altas, con P_{H_2O}/P_{H_2} mayor de 10⁻² [84].

9.4. Diagramas de volatilidad para carburo de silicio

En la Figura 18 se observa el diagrama de volatilidad del sistema Si-O, considerando que tanto Si como SiO₂ presentan una actividad igual a la unidad cuando se

encuentran en fase condensada (sólido o líquido). Si la actividad del silicio se reduce de algún modo, el campo correspondiente al Si_(l) se expande.

Un caso concreto en el que se reduce la actividad del silicio es el SiC, para el que la actividad del Si es función de la presión parcial de CO (P_{CO}).

En el sistema Si-C-O, considerando una actividad de del carbono igual a uno, las reacciones más importantes son, además de las propias del sistema Si-O (Tabla 4) las siguientes:



Y se han de añadir también el carbono (grafito) como una fase sólida estable, y el CO (g) como fase gaseosa activa en el sistema, incluyendo la reacción:



De este modo, se puede obtener el diagrama de volatilidad, que será dependiente de la temperatura, la presión total del sistema y la presión parcial de CO. Dado que la actividad de la sílice depende de la presión parcial de CO, esta tendrá una gran importancia. En la Figura 22 se muestra el diagrama de volatilidad del sistema Si-C-O para una presión total de 1 atm, a 1400 °C y con una P_{CO} de 0,7 atm. Los límites del campo de SiC vienen determinados por las reacciones 9.5 (línea vertical) y 9.6. La línea vertical más a la derecha, que delimita el campo de presencia de grafito y SiO₂ está determinada por la expresión 9.7. En esta figura el campo de estabilidad del Si aparece marcado con fin de facilitar la comprensión.

En el diagrama de la Figura 22 se incluye una línea punteada, que indica la transición entre la producción de gases de SiO y CO (en el lado derecho del diagrama) y de SiO y C (hollín). Esta línea representa la máxima presión de oxígeno a la que el grafito es estable.

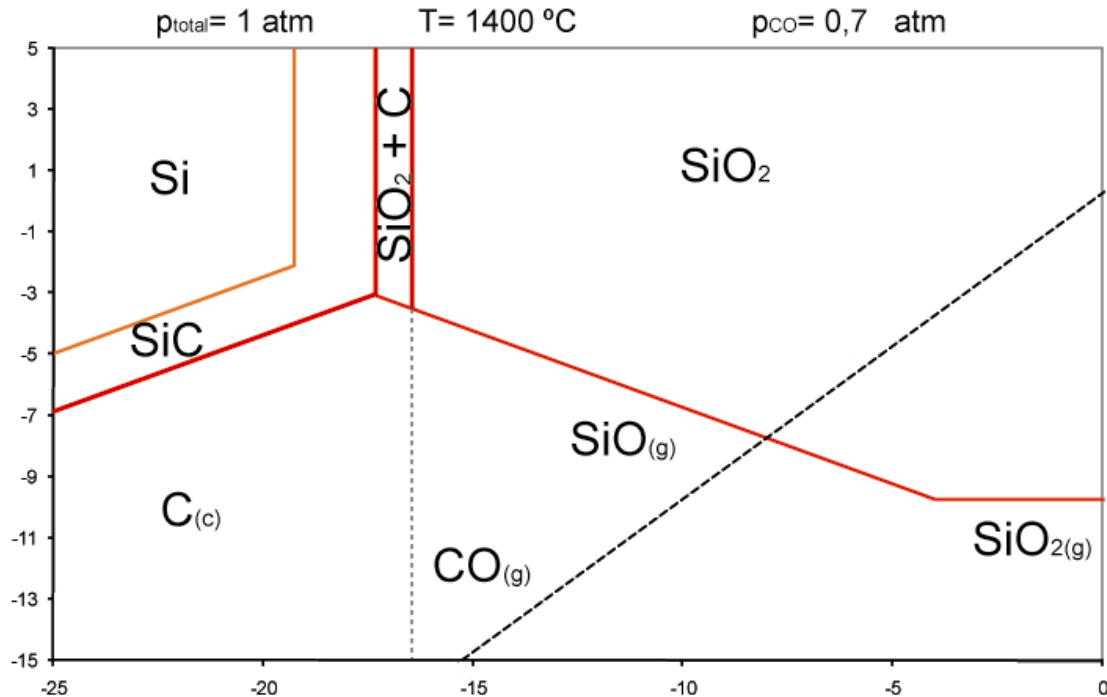
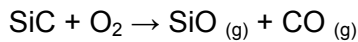


Figura 22.- Diagrama del sistema Si-C-O para altas presiones parciales de CO.

Para presiones parciales de CO menores es necesario considerar también la reacción de oxidación activa del SiC:



9.8

De modo que se afecta al campo de estabilidad del SiC, como se observa en la Figura 23, que se corresponde con la Figura 22, pero con una presión de CO de 10^{-3} atm.

En la Figura 23 se observa, con respecto a la Figura 22, que no existe el campo de estabilidad de SiO₂ y C, y que se reduce el del SiC, ya que se produce la oxidación activa de este, dando lugar a CO, y desplazando la zona en la que se puede producir depósito de hollín hacia la izquierda.

Por último, a muy bajas presiones parciales de CO o, como en el caso de la Figura 24, a bajas presiones totales, el campo del SiC sufre una recesión hacia la izquierda aún mayor, situándose entre el Si y el C. En estos casos la termodinámica de las reacciones sólido gas del SiC es básicamente idéntica a la del Si puro [56].

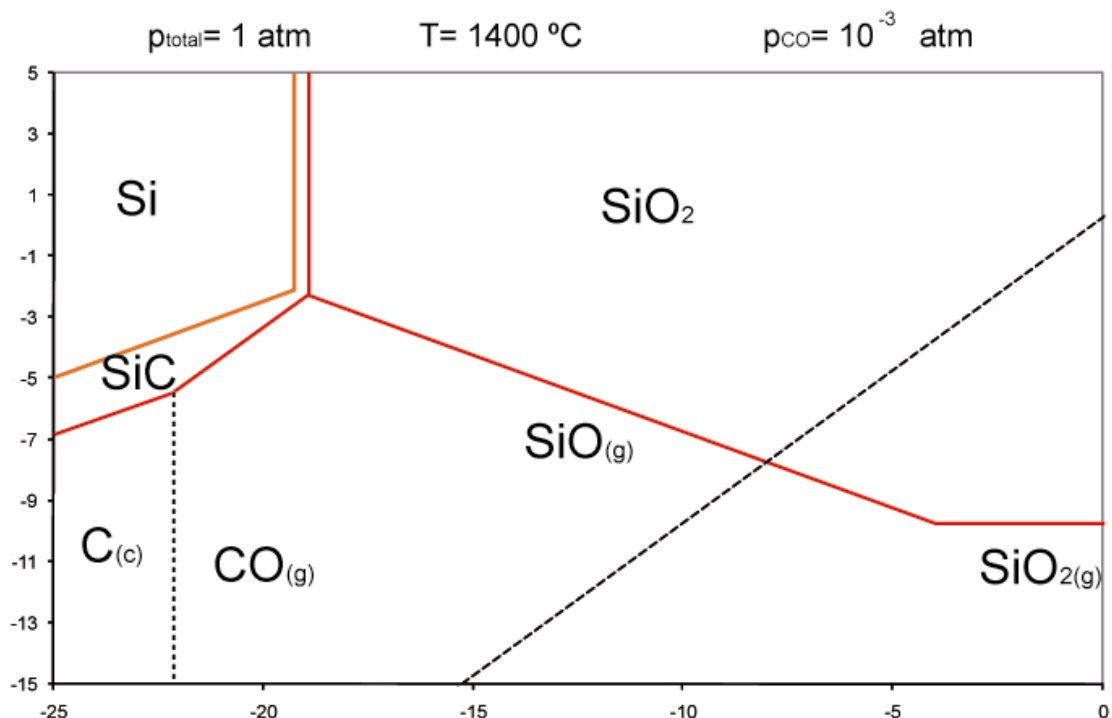


Figura 23.- Diagrama de volatilidad del sistema Si-C-O para baja presión parcial de CO.

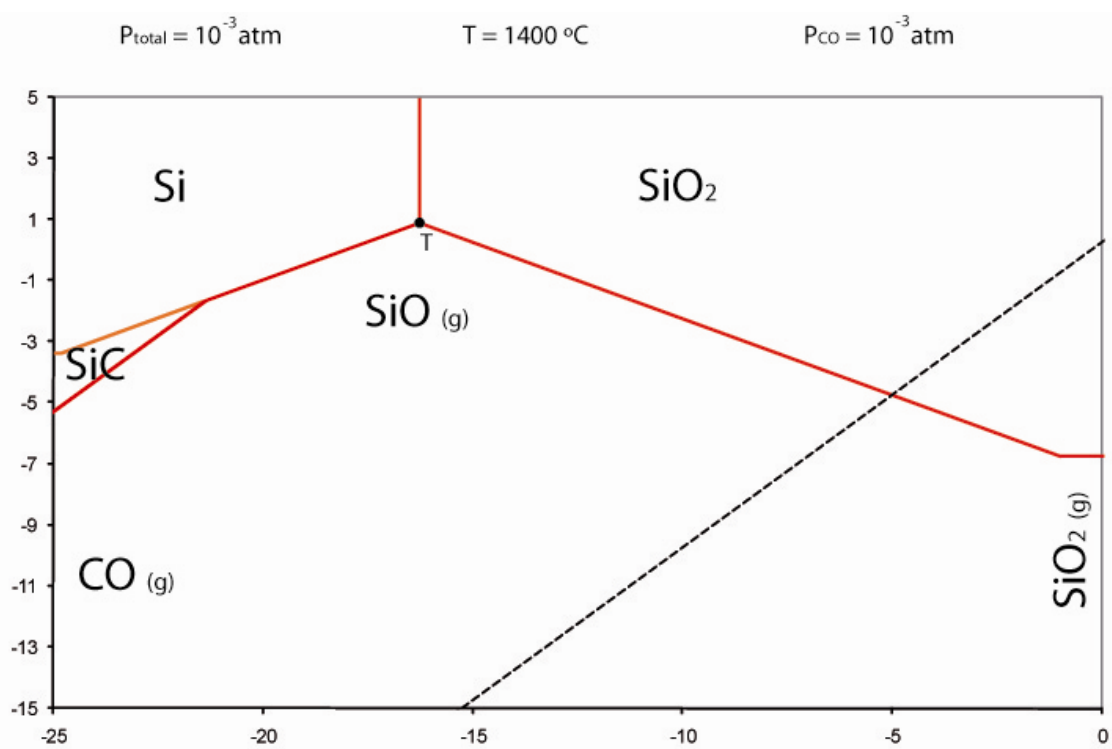


Figura 24.- Diagrama de volatilidad del sistema Si-C-O a baja presión total.

9.5. Diagramas de volatilidad para ZrSiO₄

Se han realizado estudios sobre el circón que incluyen la confección de diagramas de volatilidad y el uso de estos para la obtención de capas porosas [85].

Es muy habitual trabajar con sistemas que están formados por más de un óxido, como es el caso de la mullita ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$) o la cordierita ($2 \text{ MgO} \cdot 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ SiO}_2$) [86]. En este trabajo se centra en el estudio del circón ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$).

La metodología para construir los diagramas de volatilidad en sistemas formados por más de un óxido es la misma que se utiliza en el caso de óxidos simples. Los diagramas de volatilidad en este caso reflejan la distinta estabilidad en las reacciones gas-sólido de los óxidos que forman parte del compuesto.

Resulta más sencillo comprender el comportamiento en volatilización del circón considerando primero el comportamiento conjunto de SiO_2 y ZrO_2 . El diagrama de volatilidad de SiO_2 se encuentra en la Figura 18. Para la construcción del diagrama de volatilidad del sistema Zr-O las reacciones que producen mayores presiones de equilibrio, y que son por tanto las que definen el diagrama, aparecen recogidas en la Tabla 5.

Reacción	K_{eq}^{1400} a 10^{-3} atm
$\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Zr} + \text{O}_2 (\text{g})$	$2,893 \cdot 10^{-22}$
$\text{Zr} \rightarrow \text{Zr} (\text{g})$	$2,015 \cdot 10^{-9}$
$\text{Zr} + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{ZrO} (\text{g})$	$5,624 \cdot 10^3$
$\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{ZrO} (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g})$	$1,627 \cdot 10^{-18}$
$\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2 (\text{g})$	$3,556 \cdot 10^{-12}$

Tabla 5.- Reacciones utilizadas para la construcción del diagrama de volatilidad del sistema Zr-O.

A partir de los datos contenidos en la Tabla 5 se puede construir el diagrama de volatilidad del sistema Zr-O del mismo modo que se hizo con el sistema Si-O. El diagrama de volatilidad para Zr-O a 1400°C y 10^{-3} atm de presión total se presenta en la Figura 25.

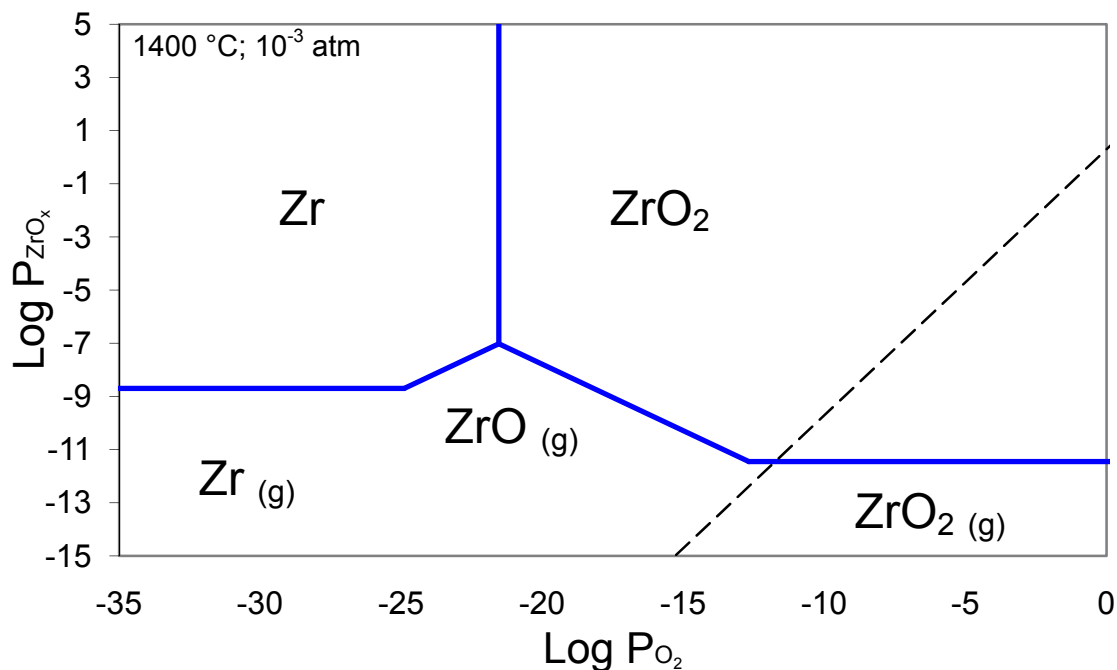


Figura 25.- Diagrama de volatilidad para el sistema Zr-O realizado a partir de las reacciones mostradas en la Tabla 5.

Para la comparación de los dos sistemas se superponen los diagramas de volatilidad de los sistemas Zr-O y Si-O, representados en la Figura 26. En esta figura se aprecia como las fases condensadas ZrO₂ y Zr tiene una presión de vapor de equilibrio varios órdenes de magnitud menor que las correspondientes a SiO₂ y Si en las mismas condiciones.

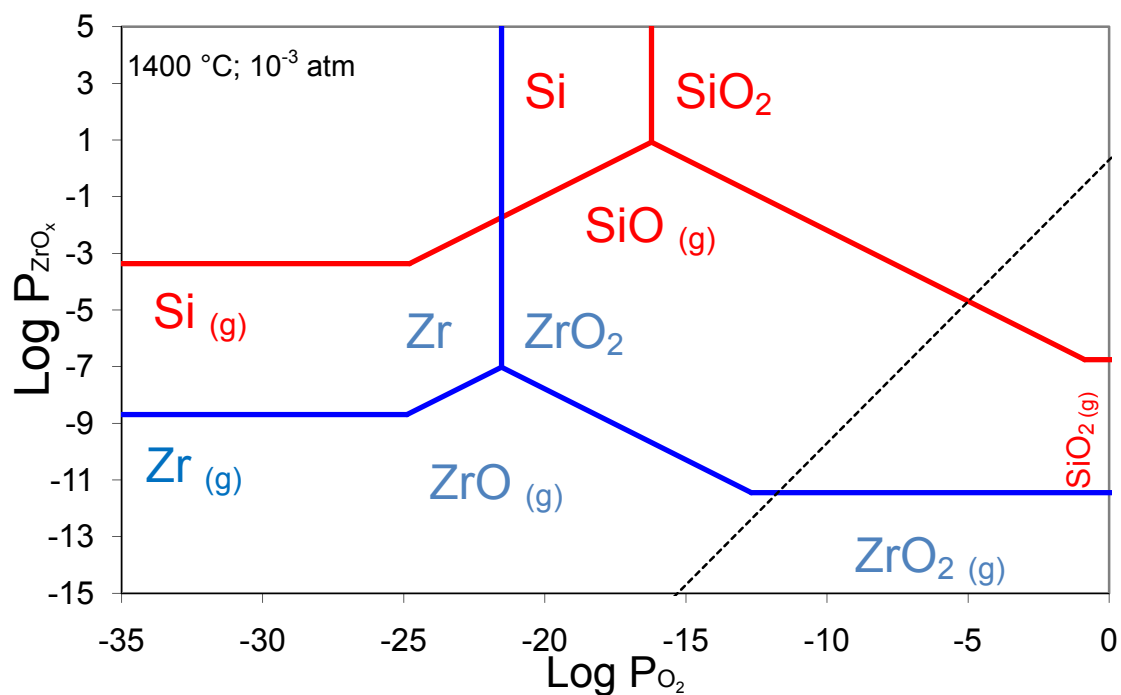


Figura 26.- Diagramas de volatilidad superpuestos de los sistemas Si-O y Zr-O.

En el caso en el que ZrO_2 y SiO_2 se combinan para dar lugar a $ZrSiO_4$ se produce una disminución de la energía libre de Gibbs, de modo que el producto tiene mayor estabilidad que la sílice. Esto implica que el $ZrSiO_4$ será más difícil de volatilizar que la sílice, o en otras palabras, que su presión de vapor en equilibrio será más elevada que la del SiO_2 . Por ello, en la volatilización del $ZrSiO_4$ se producirá $SiO(g)$, del mismo modo que ocurría con la sílice, permaneciendo el ZrO_2 , en comparación, prácticamente inalterado. Esto se comprueba al estudiar los datos termodinámicos del $ZrSiO_4$ para construir su diagrama de volatilidad: el diagrama de volatilidad del circón se realizará de forma similar. Las reacciones utilizadas para la confección del diagrama de volatilidad del $ZrSiO_4$ (sistema Zr-Si-O) se encuentran en la Tabla 6.

Reacción	K_{eq}^{1400} a 10^{-3} atm
$ZrSiO_4 \rightarrow ZrO_2 + Si + O_2(g)$	$5,258 \cdot 10^{-17}$
$ZrO_2 + Si \rightarrow ZrO_2 + Si(g)$	$4,215 \cdot 10^{-4}$
$ZrO_2 + Si + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow ZrO_2 + SiO(g)$	$1,057 \cdot 10^9$
$ZrSiO_4 \rightarrow ZrO_2 + SiO(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$	$5,555 \cdot 10^{-8}$
$ZrSiO_4 \rightarrow ZrO_2 + SiO_2(g)$	$1,760 \cdot 10^{-7}$

Tabla 6.- Reacciones utilizadas para la construcción del diagrama de volatilidad del sistema Zr-Si-O.

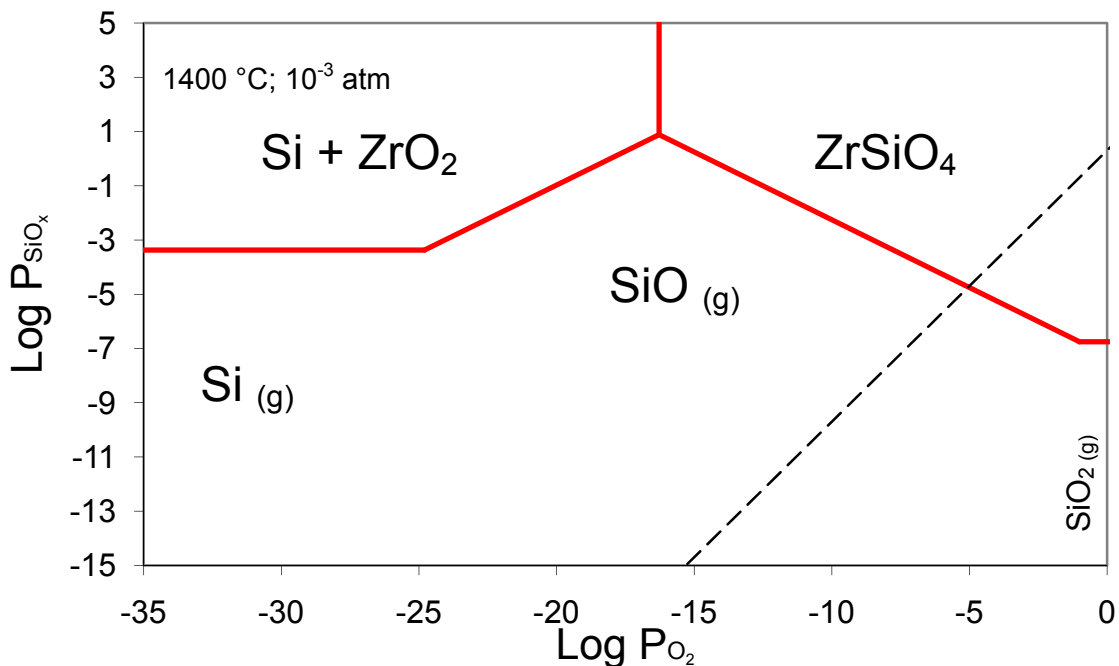


Figura 27.- Diagrama de volatilidad del $ZrSiO_4$ a partir de las reacciones de la Tabla 6.

A partir de los datos de la Tabla 6 se puede construir el diagrama de volatilidad del $ZrSiO_4$ (Figura 27).

Del mismo modo que se hacía para el sistema Si-O, para trabajar con atmósferas reactivas se pueden construir los nomogramas correspondientes en el diagrama de volatilidad del sistema Zr-Si-O. Las reacciones que tienen lugar con H_2 y CO son las siguientes:



Combinando diagramas de volatilidad del $ZrSiO_4$ a distintas temperaturas bajo una presión total de 10^{-3} atm y los nomogramas para determinar las presiones de equilibrio en atmósferas reactivas se obtiene el diagrama de la Figura 28.

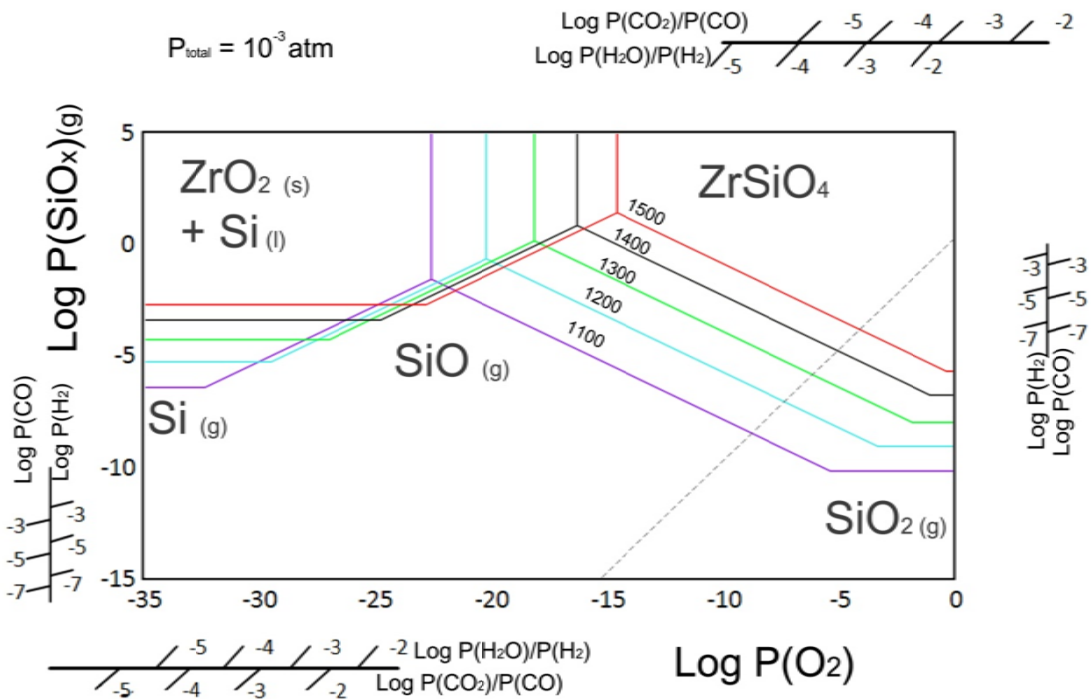


Figura 28.- Diagrama de volatilidad completo del sistema Zr-Si-O para distintas temperaturas.

9.6. Oxidación activa y pasiva

La oxidación de Si y cerámicas basadas en el silicio (Si_3N_4 , SiC) puede derivar en la formación de una capa protectora “pasivante” de SiO_2 , que supone un aumento de

peso, o puede ocurrir de forma “activa”, generándose $\text{SiO}_{(g)}$ (y en su caso C o $\text{CO}_{(g)}$) que va asociada a una pérdida de peso.

Aunque la oxidación activa ocurre a baja p_{O_2} y la oxidación pasiva a alta P_{O_2} , la transición entre un tipo de oxidación y otro según aumenta o disminuye la presión parcial de oxígeno es muy importante, y los diagramas de volatilidad se pueden utilizar para determinar la presión de oxígeno a la que se produce esa transición. Evidentemente los factores cinéticos pueden tener influencia en el cambio de modo de oxidación, que no aparecen en los diagramas de volatilidad, que por definición se refieren a datos termodinámicos.

Las reacciones de oxidación activa y pasiva del silicio consideradas son las siguientes:



Reducción de la presión parcial de oxígeno

En este caso se considera una oxidación a alta temperatura con una alta P_{O_2} , durante la cual se está formando una capa estable de SiO_2 sobre el silicio, en la que la presión parcial de oxígeno es reducida gradualmente.

Esta reducción de la presión de oxígeno llegará a una situación en la que la capa de óxido, que se había formado sobre el silicio y lo estaba protegiendo, sea inestable y comience a evaporarse de forma incongruente para dar lugar a $\text{SiO}_{(g)}$ y $\text{O}_{2(g)}$. Según la volatilización vaya siendo más rápida que la difusión de oxígeno el espesor de la capa comenzará a disminuir, el silicio situado bajo la capa quedará expuesto y la oxidación activa comenzará a ocurrir.

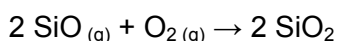
La oxidación activa es un proceso muy importante en el silicio y los materiales basados en el silicio, ya que la volatilidad del $\text{SiO}_{(g)}$ es muy elevada a altas temperaturas y en ambientes reductores.

La transición de oxidación pasiva a oxidación activa se representa en los diagramas de volatilidad en la transición desde el lado derecho del punto triple (punto T en la Figura 30) diagrama donde existe SiO_2 como fase condensada en equilibrio con los gases hacia el lado izquierdo donde la fase en equilibrio es Si.

En la mayor parte de las condiciones experimentales la transición de oxidación pasiva a activa se encuentra en el mismo punto para Si, Si₃N₄ o SiC, porque la única reacción que afecta al sistema es la evaporación de la capa protectora de sílice.

Aumento de la presión parcial de oxígeno

La transición de oxidación pasiva a oxidación activa es un caso distinto del anterior, porque la oxidación activa puede prolongarse mientras la presión de SiO_(g) sea inferior a la presión de condensación de del SiO₂ [83], de acuerdo con la reacción:



9.13

La presión crítica de vapor de SiO_(g) indicada por el punto T (Figura 30) en el diagrama de volatilidad del sistema Si-O define la condición necesaria para la transición de oxidación activa a oxidación pasiva. De forma simplificada, lo que ocurre en la oxidación activa es que todo el oxígeno que llega a la superficie del Si reacciona según la reacción 9.12 para formar SiO_(g), que se difunde desde la superficie del silicio a una velocidad aproximadamente igual a la de difusión del oxígeno hacia la superficie (Figura 29 A). Esta reacción puede transcurrir en modo estacionario mientras se mantengan las condiciones ambientales, a diferencia de la oxidación pasiva en la que la difusión del oxígeno se limita por la capa de sílice formada (Figura 29 C).

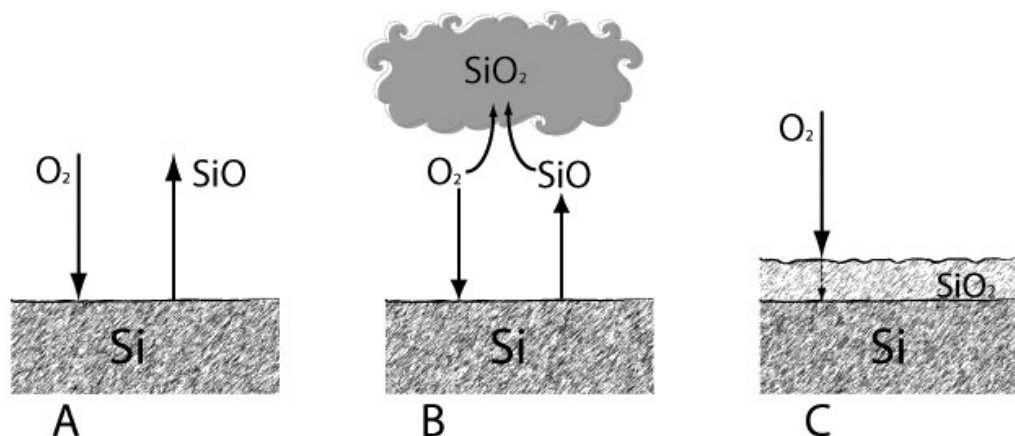


Figura 29.- Representación esquemática de la oxidación activa (A), transición de oxidación activa a pasiva con formación de humo (B) y oxidación pasiva (C).

Como ejemplo se considerará un experimento iniciado a muy baja P_{O_2} que se irá incrementando poco a poco. En la Figura 30 aparece representado el diagrama de volatilidad del sistema Si-SiO₂ a 1500 °C. En unas condiciones iniciales en las que la P_{O_2} fuera de 10⁻²⁰ atm (punto A), la presión de vapor de SiO_(g) será, según el

diagrama, de $1,78 \cdot 10^{-3}$ atm sobre la superficie del silicio. En esas condiciones la sílice es inestable, de modo que tendrá lugar la oxidación activa.

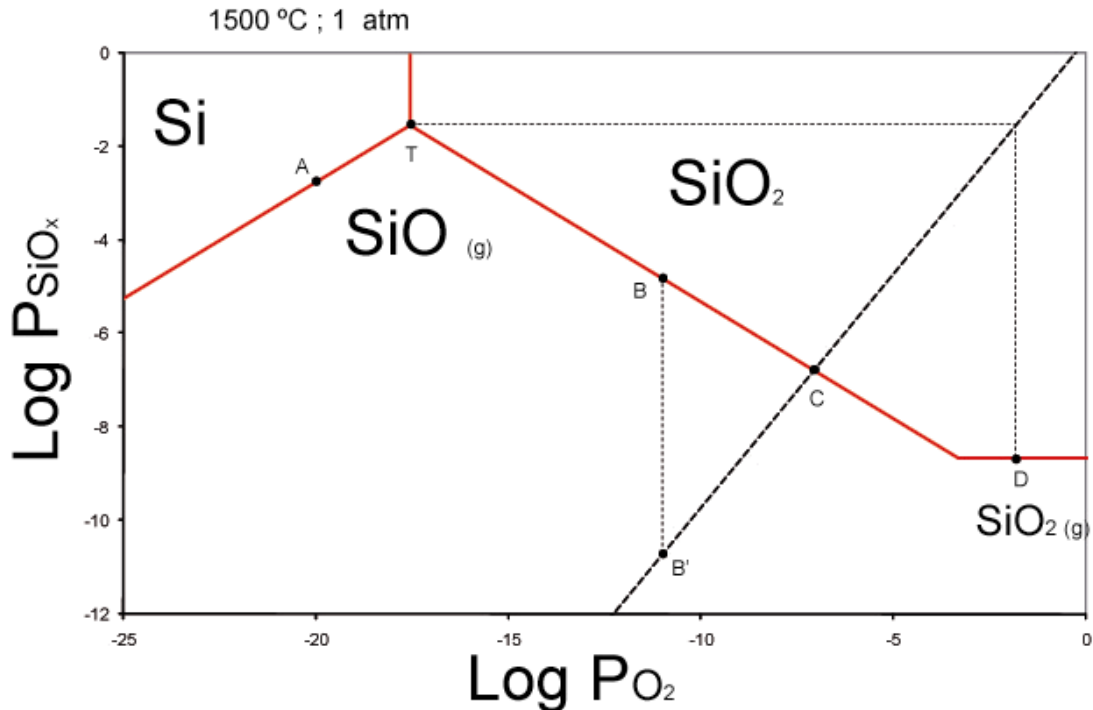
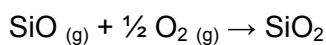


Figura 30.- Diagrama de volatilidad del sistema Si-O para la explicación de la transición de oxidación activa-pasiva.

Si se incrementa gradualmente la presión de oxígeno en el sistema podría parecer que al avanzar por el lado derecho del diagrama (por ejemplo el punto B) la sílice sería estable, pero hay que tener en cuenta el criterio del balance de masas, lo que lleva el equilibrio hasta la línea isomolar. Así, en el punto B, con una P_{O_2} de 10^{-11} atm la presión de vapor de SiO_(g) es la que se lee en el punto B' del diagrama: $2 \cdot 10^{-11}$ atm, condiciones en las que el SiO₂ no se forma, de modo que el oxígeno que alcanza la superficie del silicio reacciona con éste para dar lugar mayoritariamente a SiO_(g).

Esta situación se mantiene para los incrementos de P_{O_2} hasta que se alcanza el punto C ($P_{O_2} = 8,51 \cdot 10^{-8}$ atm), en el que se dan las condiciones requeridas por el balance de masas para la formación de SiO₂, que permitirá la formación de una capa de sílice que proteja el silicio. En el punto C el SiO_(g) se encuentra en equilibrio con el SiO₂ sólido (o líquido para mayores temperaturas), de forma que se forma sílice (en forma de humo de sílice) a través de la siguiente reacción:



Alcanzar la presión de oxígeno del punto C es la condición necesaria para que se produzca la transición de oxidación activa a oxidación pasiva, pero no es condición suficiente. De hecho, en la mayor parte de los casos prácticos esta transición tiene lugar a P_{O_2} mayores, y entre la oxidación activa y pasiva se produce una transición con formación de humo de sílice (Figura 29 B). Esto se debe a cuestiones asociadas al transporte de masas.

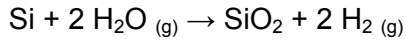
Si en el punto C se permitiera la condensación del humo de sílice producido, se formaría una capa de SiO_2 que protegería al silicio de la oxidación. En la mayor parte de los casos no se dan las circunstancias necesarias para ello, y el humo de sílice se retira de la superficie de reacción. Más aún, en general el humo de sílice se suele formar alejado de la superficie del silicio: en el punto C la presión de $SiO_{(g)}$ es de $1,7 \cdot 10^{-7}$ atm, y sobre el silicio, la P_{O_2} en equilibrio con ésta es de $9,18 \cdot 10^{-29}$; esta P_{O_2} local tan baja no favorece que la reacción 9.14 tenga lugar sobre la superficie, y es fuera de la capa límite, con una P_{O_2} mucho mayor, donde tiene lugar la formación de humo de sílice.

El aumento de la P_{O_2} desde el punto C lleva a que se formen cantidades cada vez mayores de humo de sílice, de modo que si se dan las condiciones adecuadas se podrá producir la transición a la oxidación pasiva, que será cada vez más probable.

Se puede prolongar la oxidación activa hasta alcanzar la P_{O_2} correspondiente al punto D, porque la presión de $SiO_{(g)}$ en ese punto es de $2,97 \cdot 10^{-2}$ atm, es decir: alcanza la del punto T. En estas condiciones la P_{O_2} sobre el silicio es la P_{O_2} de equilibrio para la reacción 9.14 y marca el punto a partir del que puede darse la reacción, de modo que de forma inmediata se crea una capa protectora de SiO_2 sobre la superficie del silicio, y ya sólo la oxidación pasiva puede tener lugar.

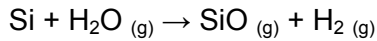
Por lo tanto el punto D es la máxima presión de oxígeno a hasta la que se puede prolongar la oxidación con producción de humo de sílice, y al alcanzar esta debe producirse la transición de oxidación activa a pasiva, si es que no se había producido ya debido a las condiciones de reacción.

En **ambientes reactivos** (como H_2O/H_2) la interpretación de los diagramas se realiza de una forma similar, con la salvedad de que en este caso el transporte de oxígeno es realizado por el H_2O en lugar de por el oxígeno molecular. La reacción de la oxidación pasiva del silicio será por tanto:



9.15

Y la oxidación activa será:



9.16

En la Figura 31 se representa el diagrama de volatilidad del sistema Si-O con un nomograma que permite la determinación directa de la P_{O_2} correspondiente. Por ejemplo, en el punto F la P_{O_2} es de $1,58 \cdot 10^{-15}$, y se puede leer utilizando el nomograma que la relación $\text{Log} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ en ese punto tiene un valor de -3.

Se puede asumir que todas las moléculas de H_2O son consumidas mediante la reacción 9.16 para dar lugar a SiO y H_2 , de forma que se cumpla la relación:

$$P_{SiO}^{interfase} = P_{H_2O}^{ambiente}$$

9.17

Al introducir una pieza de Si en un horno con una presión de H_2 de 0,1 atm y que contenga una mezcla gaseosa de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ las condiciones de equilibrio están indicadas por el punto F de la Figura 31, en la que la P_{SiO} será inferior a la P_{SiO} del punto T, de forma que la oxidación activa tiene lugar.

Al incrementar el contenido en vapor de agua de la atmósfera del horno, y al alcanzar el punto G, definido por la intersección con la línea isobárica, se cumplen las condiciones estequiométricas para la formación de SiO_2 , que se obtiene como humo de sílice formado en la atmósfera del horno. La transición a oxidación pasiva, al igual que ocurría en atmósferas inertes, es posible, según las condiciones del horno, aunque poco probable. La posibilidad de la transición irá aumentando según se vaya aumentando la presión de H_2O , ya que aumentará la cantidad de humo de sílice producida, de forma que se incrementan las posibilidades de una deposición de humo de sílice sobre la superficie y el inicio de la oxidación pasiva.

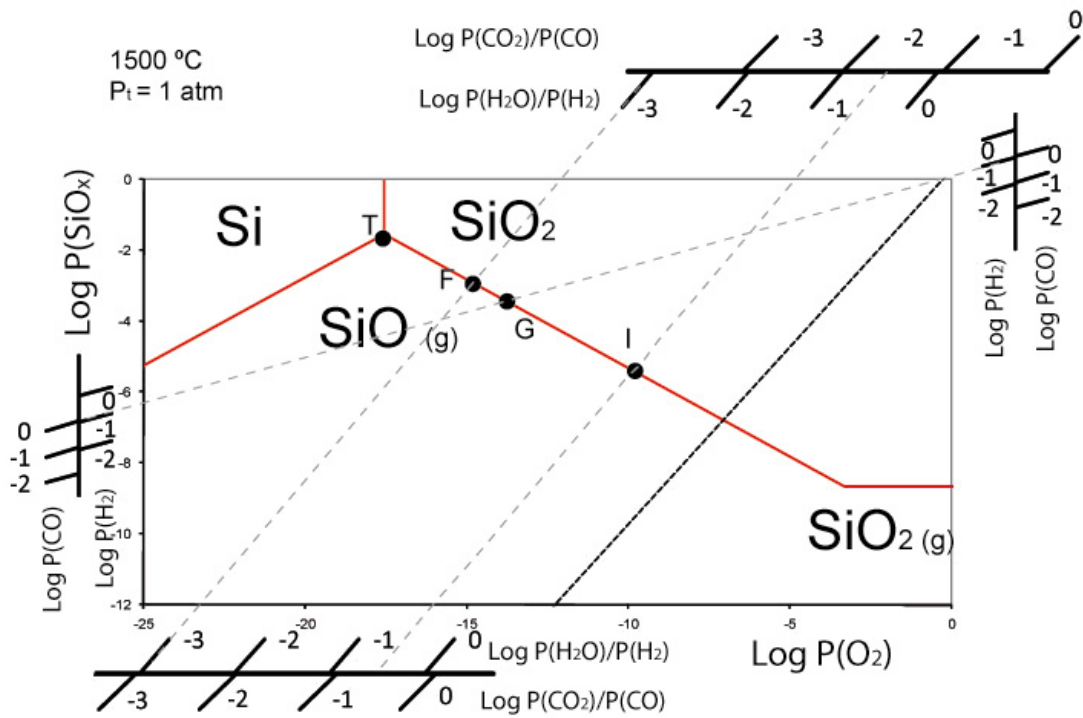


Figura 31.- Diagrama de volatilidad del sistema Si-O para la explicación de la transición de oxidación activa-pasiva en ambientes reactivos.

La presión a la que será inevitable la transición será la P_{SiO} del punto T ($2,97 \cdot 10^{-2}$ atm). Esta P_{SiO} se alcanza, según la relación 9.17 cuando la presión de H₂O en el ambiente tenga el mismo valor, de modo que el valor de $Log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ es de -0,51. Mediante el uso del nomograma se determina el punto H, a partir del cual se formará una capa protectora de SiO₂ de forma inmediata sobre el silicio, produciéndose a partir de ese punto la oxidación pasiva.

En definitiva, para estudiar la transición entre oxidación activa y pasiva deben tenerse en cuenta también factores relacionados con el transporte de materia, ya que en la práctica tiene una gran importancia, y debe considerarse también que el comportamiento puede ser distinto si la P_{O_2} de transición se alcanza bajando la presión total o bajando la presión parcial de oxígeno [87], principalmente porque en la mayor parte de los casos reales el oxidante forma parte de un flujo de gases en régimen turbulento, así que si se baja la presión de oxidante el régimen de flujo seguirá siendo turbulento, mientras que al bajar la presión total se puede alcanzar un régimen de flujo laminar, de modo que las condiciones para la transferencia de masa serán radicalmente distintas.

10. Estimación de la energía libre de formación de los silicatos

10.1. Necesidad de métodos de estimación

Las propiedades de los silicatos los hacen muy interesantes de cara a aplicaciones como barreras protectoras frente a las agresiones químicas o las altas temperaturas en turbinas (apartado 7), así como para otras aplicaciones en las que se puede aprovechar su carácter refractario, su estabilidad química, su bajo coeficiente de dilatación y su buena adherencia a otras cerámicas.

Las amplias posibilidades que ofrecen estos materiales se ven hasta cierto punto limitadas por la escasez de publicaciones con datos termodinámicos de silicatos y disilicatos de tierras raras, así como de resultados de aplicación de estos materiales en turbinas o en ambientes de combustión simulados [49].

Por ejemplo, la energía de Gibbs de formación de gran parte de los monosilicatos y disilicatos de tierras raras no aparece recogida en las bases de datos termodinámicos más utilizadas, como es el caso de FACTSAGE.

Esto hace necesario en ocasiones, aunque sólo sea como una primera aproximación para un experimento, estimar la energía de formación de los silicatos.

La estimación de propiedades termodinámicas es muy utilizada en algunos campos. Concretamente con silicatos la mayor parte de los métodos estaban orientados a la estimación de energías de formación de arcillas de diversa composición, generalmente en grupos muy grandes, que no habían sido clasificados. La aplicación de estos métodos en mono y disilicatos de tierras raras se puede por tanto plantear como posible.

10.2. Métodos de estimación

Existen distintos métodos para la estimación de la energía libre de formación de silicatos. La mayoría de ellos, y la totalidad de los aquí reseñados, se basan en la asunción de cierta correspondencia entre los elementos de una misma familia

estructural, de forma que las distintas combinaciones posibles siguen un mismo esquema y se pueden hacer aproximaciones empíricas.

En los silicatos se observa cierta linealidad al relacionar su energía de formación con la de los óxidos que lo componen. A partir de esta correspondencia se introducen diversas modificaciones, considerando la influencia de otros factores, generalmente parámetros de coordinación o enlace químico, de modo que la relación entre las energías de formación del silicato y los óxidos que lo componen sea lo más lineal posible.

Los métodos pueden avanzar en complejidad, incluyendo más variantes que afecten al resultado final, para de esta forma obtener una expresión que se ajuste mejor a los resultados experimentales. Algunos de estos métodos se describen a continuación.

10.2.1. Tardy y Garrels

La primera aproximación considerada es la metodología propuesta por Tardy y Garrels [88]. En un primer artículo [89] estos dos autores establecieron un método para la estimación de la energía libre de Gibbs de formación de filosilicatos mediante una relación empírica obtenida de la representación de la diferencia entre las energías libres de Gibbs de formación a partir de sus elementos de varios óxidos en estructuras de silicatos y las energías libres de Gibbs de formación como fases libres frente a la electronegatividad de los cationes. Dado que las medidas de electronegatividad en aquel momento no permitían obtener los resultados esperados, se substituyeron por un nuevo parámetro $\Delta_G O^=M^{z+}(aq)$, que posteriormente se comprobó era una función parabólica de la electronegatividad [90].

El parámetro $\Delta_G O^=M^{z+}(aq)$, definido originariamente por Tardy y Garrels [88], referido a un catión M^{z+} se define como la diferencia entre la energía libre de Gibbs de formación (ΔG_f^0) de su óxido (MO_x) y la de su catión en disolución acuosa ($M^{z+}(aq)$), siendo z la carga del catión y x el número de átomos de oxígeno combinados con un átomo del metal M en el óxido. De esta forma, para un átomo de oxígeno se define de la siguiente forma:

$$\Delta_G O^=M^{z+}(aq) = \left(\frac{1}{x}\right) [\Delta G_f^0 MO_x - \Delta G_f^0 M^{z+}(aq)] \quad kJ \cdot mol^{-1}$$

10.1

El parámetro ΔG_{ox}^0 designa la energía libre de Gibbs de formación de un mineral a partir de los óxidos que lo constituyen. Es por tanto la diferencia de la energía libre de

Gibbs de formación de un mineral y la suma de las energías libres de Gibbs de formación de los óxidos constituyentes de ese mineral, definiéndose por lo tanto del siguiente modo:

$$\Delta G_{ox}^0(\text{mineral}) = \Delta G_f^0(\text{mineral}) - \sum_{i=1}^{i=n_i} (n_i) \Delta G_f^0(M_i O_{x_i})$$

10.2

Donde n_i es el número de moles de cada óxido en un mol del mineral. En el caso particular de un mineral compuesto por dos óxidos $M_i O_{x_i}$ y $M_j O_{x_j}$ resulta:

$$\Delta G_{ox}^0 \left[(M_i)_{n_j} (M_j)_{n_i} O_N \right] = \Delta G_f^0 \left[(M_i)_{n_j} (M_j)_{n_i} O_N \right] - n_i \Delta G_f^0 M_i O_{x_i} - n_j \Delta G_f^0 M_j O_{x_j}$$

10.3

Donde N es el número total de átomos de oxígeno en el compuesto:

$$N = n_i x_i + n_j x_j$$

10.4

Definiéndose:

$$X_i = \frac{n_i \cdot x_i}{N}$$

$$X_j = \frac{n_j \cdot x_j}{N}$$

10.5

De modo que:

$$X_i + X_j = 1$$

10.6

La relación general determinada por Tardy [91] para la estimación de las energías libres de Gibbs de formación de un mineral a partir de los dos óxidos que lo componen, es la siguiente:

$$\Delta G_{ox}^0 \left[(M_i)_{n_j} (M_j)_{n_i} O_N \right] = -\alpha \cdot N \cdot (X_i \cdot X_j) \cdot \left[\Delta_G O^= M_i^{z_i+} (aq) - \Delta_G O^= M_j^{z_j+} (aq) \right]$$

10.7

De esta forma, la energía libre de Gibbs de formación a partir de dos óxidos resulta proporcional a tres términos:

1. La diferencia entre los respectivos valores de los parámetros $\Delta_G O^=M^{z+}(aq)$ de cada uno de los dos metales.
2. El parámetro $N(X_i X_j)$, definido por la estequiometría de las especies implicadas (ecuaciones 10.4, 10.5 y 10.6).
3. El coeficiente α , de carácter experimental y dependiente de la familia de compuestos estudiada (silicatos, nitratos, etc.). Para los silicatos tiene un valor de 1.01 [88].

Es de destacar que, según demostraron Vieillard y Tardy [90] la energía de interacción definida por la diferencia de los parámetros $\Delta_G O^=M^{z+}(aq)$ está relacionado con la electronegatividad definida por Pauling [92] como función parabólica de esta, de la siguiente forma:

$$\left(\Delta_G O^=M_i^{Z_i^+}(aq) - \Delta_G O^=M_j^{Z_j^+}(aq) \right) = \left(\chi_{M_i} - \chi_{M_j} \right)^2$$

10.8

En el caso extremo de dos cationes iguales (y por consiguiente con la misma afinidad por el oxígeno) la energía de interacción es igual a cero, y lógicamente no habrá diferencia entre la energía de formación del compuesto y la energía de formación de los óxidos.

Por el contrario, cuanto mayor es la diferencia de electronegatividades, más fuerte es también la energía de interacción, de forma que los cationes más electropositivos aportarán una mayor estabilidad al sistema, puesto que habrá una mayor diferencia entre $\Delta_G O^=M_i^{Z_i^+}(aq)$ y $\Delta_G O^=M_j^{Z_j^+}(aq)$, disminuyendo la energía libre de formación del compuesto.

De un modo análogo, Vieillard definió un método para determinar la entalpía de formación de un mineral a partir de los óxidos que lo componen [93].

Este método permite estimar con la energía libre de Gibbs de formación de una gran cantidad de compuestos, y, como se verá más adelante, el error en esta estimación es relativamente bajo. La estimación se basa en partir de que la energía de formación de un compuesto se puede aproximar por la suma de las energías de formación de los óxidos que lo componen, corregida con las diferencias de electronegatividad de los cationes, que de ser mayor aportará mayor estabilidad al sistema.

En todo caso no se debe olvidar que a pesar de su explicación teórica este método es una correlación de datos experimentales (donde el coeficiente α es exclusivamente empírico).

10.2.2. Chermak y Rimstidt

Mientras la mayor parte de las técnicas desarrolladas para la estimación de las propiedades termodinámicas de arcillas y silicatos se basan en medidas de la solubilidad de los minerales encontrados en las arcillas, Chermak y Rimstidt [94] proponen una técnica basada en un modelo de regresión lineal para determinar la contribución de los óxidos e hidróxidos a la energía libre de Gibbs de formación (ΔG_f^0) y a la entalpía de formación (ΔH_f^0) de distintos silicatos.

Esta técnica de estimación se basa en la observación empírica de que los silicatos se comportan como una combinación de unidades poliédricas básicas [95]. Esta aproximación se usó para modelizar distintas propiedades, como volumen, fracción de isótopos estables [96] o índice de refracción [97].

Mediante una regresión lineal múltiple se determinaron las contribuciones de distintos óxidos e hidróxidos a la ΔG_f^0 y la ΔH_f^0 totales, denominadas g_i y h_i respectivamente. Las contribuciones de diferentes *unidades poliédricas* determinadas por Chermak et al. [94] se recogen en la Tabla 7, junto con el error estándar de la regresión.

La determinación de la energía libre de formación se calcula mediante la expresión:

$$\Delta G_f^0 = \sum n_i \cdot g_i \quad 10.9$$

Donde n_i es el número de moles del componente i en la fórmula del compuesto. La entalpía de formación se puede estimar de forma similar según la siguiente expresión:

$$\Delta H_f^0 = \sum n_i \cdot h_i \quad 10.10$$

De esta forma se pueden conocer las propiedades termodinámicas de compuestos que por motivos como su complejidad o su alto contenido en impurezas no arrojan datos fiables en los análisis calorimétricos.

La entropía también se puede conocer a partir de la expresión:

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S_f^0$$

10.11

Aunque según los propios autores los resultados así obtenidos para la entropía o mediante coeficientes obtenidos por regresión de forma análoga a los determinados para la estimación de ΔG_f^0 y ΔH_f^0 presentan errores mucho mayores, por lo que es recomendable utilizar otras estimaciones, como la propuesta por Holland [98].

Unidad poliédrica	Coordinación	$g_{i,298}$ (KJ · mol ⁻¹)	Error g_i (KJ · mol ⁻¹)	$h_{i,298}$ (KJ · mol ⁻¹)	Error h_i (KJ · mol ⁻¹)
Al ₂ O ₃	4	-1631.32	13.3	-1716.24	11.0
Al ₂ O ₃	6	-1594.52	15.3	-1690.18	15.9
Al(OH) ₃	6	-1181.62	13.2	-1319.55	12.2
SiO ₂	4	-853.95	4.6	-910.97	3.2
MgO	6	-628.86	10.6	-660.06	7.9
Mg(OH) ₂	6	-851.86	10.2	-941.62	9.1
CaO	6	-669.13	5.9	-696.65	5.2
CaO	8-z	-710.08	7.2	-736.04	7.1
Na ₂ O	6-8	-672.50	26.0	-683.00	18.4
K ₂ O	8-12	-722.94	27.4	-735.24	21.1
H ₂ O		-239.91	5.7	-292.37	4.6
FeO	6	-266.29	6.8	-290.55	5.4
Fe(OH) ₂	6	-542.04	24.6	-596.07	8.2
Fe ₂ O ₃	6	-776.07	33.0	-939.18	35.6

Tabla 7.- Contribuciones de cada unidad poliédrica a la entalpía y la energía libre de Gibbs totales de un compuesto a una temperatura de 298 K, según Chermak et al. [94].

Esta técnica cuenta a priori con la ventaja de que los datos experimentales en los que se basa son medidas calorimétricas y de equilibrio de fases a alta temperatura, en lugar de medidas de solubilidad, cuya determinación es más compleja.

Los mismos autores propusieron posteriormente [99] un método para obtener las propiedades termodinámicas de estos compuestos a mayores temperaturas, haciendo uso del mismo sistema de estimación.

El modelo se basa en el desarrollo de una función para la extrapolación de los valores de las contribuciones g_i a temperaturas mayores. Asumiendo que el calor específico no varía entre 298 K (la temperatura a la que se estima g_i) la temperatura estudiada:

$$\frac{\partial C_p}{\partial T} = 0$$

10.12

Se puede formular una función de temperatura para cada componente, a partir de la relación:

$$G = H - TS$$

10.13

La función de temperatura $g_{i,t}$ se obtiene a partir de los valores $g_{i,298}$ y $h_{i,298}$ de la Tabla 7. Estas contribuciones están relacionadas, según la expresión 10.13, de la siguiente manera:

$$g_{i,298} = h_{i,298} - 298 \cdot s_{i,298}$$

10.14

Ordenando los términos de la expresión 10.14, se obtiene:

$$s_{i,298} = \left(\frac{h_{i,298} - g_{i,298}}{298} \right)$$

10.15

Asimismo, integrando la relación

$$g_{i,298} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S$$

10.16

Se obtiene la siguiente expresión:

$$g_{i,T} - g_{i,298} = -s_{i,298}(T - 298)$$

10.17

Debe tenerse en cuenta que para llevar a cabo este paso es necesario que se cumpla la suposición formulada en la expresión 10.12 de que el calor específico no varía con la temperatura, y además que la presión se mantiene constante.

Sustituyendo la ecuación 10.15 en la ecuación 10.17 se llega a la siguiente expresión:

$$g_{i,T} - g_{i,298} = -T \left(\frac{h_{i,298} - g_{i,298}}{298} \right) + 298 \left(\frac{h_{i,298} - g_{i,298}}{298} \right) \quad 10.18$$

Que se puede simplificar, dando lugar a:

$$g_{i,T} = h_{i,298} - T \left(\frac{h_{i,298} - g_{i,298}}{298} \right) \quad 10.19$$

La expresión 10.19 representa una dependencia lineal de la contribución g_i con la temperatura.

La extrapolación de los valores a 298 K para mayores temperaturas, al asumir que ΔC_p es constante, supone mayores errores para temperaturas mayores, por lo que el modelo pierde efectividad, y por encima de 650 K los errores rondan el 0,5 %. A esto se le une el hecho de que muchos minerales experimentan transiciones de fase al aumentar la temperatura, restando precisión al método. Si bien es posible aplicar el método para temperaturas mucho mayores de 650 K con cierto grado de precisión, el error cometido aumentará considerablemente, y cada caso debe de ser analizado individualmente para determinar la fiabilidad de la estimación.

10.2.3. Sverjensky y Molling

Sverjensky y Molling [100] proponen un método de estimación similar al de Tardy y Garrels (apartado 10.2.1), aunque introducen más parámetros relacionados con la estructura cristalina, e introducen una corrección a la energía de solvatación usada por estos, por medio del radio atómico.

En este caso, se llega a una expresión que relaciona las constantes termodinámicas de sólidos inorgánicos y de una forma muy similar a una expresión desarrollada para estudiar el comportamiento de equilibrio y constantes de reacción de compuestos orgánicos en solución acuosa.

Considerando un sólido M_vX , donde M^{2+} es un catión metálico divalente y X es el restante de la composición (en general X es poliatómico) la energía libre de formación de ese compuesto ($\Delta G_f^0 M_vX$) se expresará de la siguiente forma:

$$\Delta G_f^0 M_vX = a_{M_vX} \cdot \Delta G_n^0 M^{2+} + b_{M_vX} + \beta_{M_vX} \cdot r_{M^{2+}} \quad 10.20$$

Donde a_{M_vX} , b_{M_vX} y β_{M_vX} son coeficientes dependientes de la estructura cristalina del sólido considerado, mientras que $r_{M^{2+}}$ representa el radio de Shannon-Prewitt [101] del metal M en un determinado estado de coordinación, expresado en Å. El parámetro $\Delta G_n^0 M^{2+}$ representa una corrección de la energía libre de Gibbs de formación del catión en disolución acuosa ($\Delta G_f^0 M^{2+}(aq)$). Esta corrección se realiza por medio de la siguiente expresión:

$$\Delta G_n^0 M^{2+} = \Delta G_f^0 M^{2+}(aq) - \Delta G_s^0 M^{2+} \quad 10.21$$

En esta expresión $\Delta G_s^0 M^{2+}$ representa la energía libre de Gibbs de solvatación del catión acuoso [102]. Esta energía libre de solvatación se puede calcular en función de los coeficientes de solvatación de Born en medio acuoso para el catión ($\omega_{M^{2+}}$), según la siguiente expresión:

$$\Delta G_s^0 M^{2+} = \omega_{M^{2+}} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon - 1} \right) \quad 10.22$$

Donde ε es la constante dieléctrica del agua (78,47 a 25 °C y 1 bar [103]). Los coeficientes convencionales de solvatación de Born se pueden calcular a partir de la siguiente expresión [102]:

$$\omega_{M^{2+}} = \omega_{M^{2+}}^{abs} - 2\omega_{H^+}^{abs} \quad 10.23$$

El valor de $\omega_{H^+}^{abs}$ es $0,5387 \cdot 10^5 \text{ cal/mol}$ [102]. Los valores del coeficiente de Born absoluto se obtienen a partir de los radios electrostáticos efectivos de los cationes en disolución acuosa ($r_{e,M^{2+}}$), mediante la expresión [102]:

$$\omega_{M^{2+}}^{abs} = (1,66027 \cdot 10^5) \cdot \frac{4}{r_{e,M^{2+}}} \quad 10.24$$

A su vez, $r_{e,M^{2+}}$ se obtiene a partir del radio cristalográfico del catión M^{2+} ($r_{M^{2+}}$) mediante la expresión [102]:

$$r_{e,M^{2+}} = r_{M^{2+}} + 2 \cdot (0,94)$$

10.25

Este es posiblemente uno de los métodos de estimación que dan unos resultados más próximos a los reales (situándose el error en torno a 1 kJ/mol , frente a los 5-10 habituales en otros métodos [100]), aunque esto también depende de los datos disponibles para cada familia de compuestos y la diferencia entre las condiciones en las que se hayan obtenido esos datos y las condiciones en las que se quiera estimar la energía de formación.

Vista la relación entre las energías de formación de compuestos de familias isoestructurales de compuestos sólidos, los propios autores proponen usar una fórmula análoga para estimar las constantes cinéticas de reacciones de sólidos [104].

Métodos y materiales

11. Métodos y materiales experimentales

11.1. Técnicas de caracterización

11.1.1. Análisis Granulométrico

Para la determinación del tamaño de partícula se emplea un equipo Micromeritics Sedigraph 5100. El proceso se basa en la ley de Stokes, mediante el cálculo de las velocidades de sedimentación por gravedad de partículas en suspensión en un líquido de propiedades conocidas.

El procedimiento comienza con la introducción de una suspensión bien dispersada del material del que se quiere conocer la distribución granulométrica. A través de esta suspensión se hace pasar un haz de rayos X.

La velocidad de caída es proporcional al peso, de modo que primero se decantan las partículas más grandes y al final las más pequeñas, hasta que no quedan partículas en suspensión en el medio. El resultado se puede ver ligeramente afectado por la forma de las partículas, que puede afectar a la velocidad de precipitación.

Al otro lado de la suspensión se encuentra un detector de rayos X, que recibe la radiación, siendo la intensidad de la radiación recibida proporcional al diámetro equivalente de las partículas y a las densidades del medio y el material en suspensión.

Este método requiere que el material sea más denso que el medio de suspensión (para que precipite) y más absorbente de radiación (para poder realizar la medida).

11.1.2. Análisis Elemental (ICP)

El análisis químico elemental de algunos de los materiales de partida se realiza mediante espectrometría de emisión ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy*) con un equipo Varian Liberty200. Esta técnica se basa en la emisión de radiación electromagnética por partículas atómicas.

La muestra disuelta es nebulizada y transportada por una corriente de argón a una antorcha de plasma a una temperatura de unos 6000 K, en la que se disocia en átomos libres e iones, que absorben energía del plasma. Al abandonar este estado

excitado liberan energía en forma de radiación electromagnética, recogida por un detector. Dado que la emisión electromagnética tiene para cada elemento unas magnitudes características se puede identificar cada uno de los que componen la muestra.

11.1.3. Análisis de fases: XRD

Para la identificación de las fases cristalinas se usa la técnica de difracción de rayos x (*X Ray Diffraction, XRD*). El equipo utilizado es un difractómetro Siemens modelo D-5000 (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), empleándose la radiación $K_{\alpha 1}$ del Cu ($\lambda=1,5402 \text{ \AA}$), filtro de Ni y un monocromador secundario de grafito.

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

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

11.1

Donde $n \cdot \lambda$ corresponde a múltiplos de la longitud de onda incidente (λ), d_{hkl} representa el espaciado de la familia de planos cristalográficos y θ es el ángulo formado entre el rayo incidente, la familia de planos y el ángulo difractado.

Parámetro	Valor
Intensidad	30 mA
Voltaje	40 kV
Colimador de divergencia	2 mm
Colimador de dispersión	2 mm
Colimador de detección	0,2 mm

Tabla 8.- Parámetros fijados en el difractómetro.

Los rayos X difractados por la muestra son recogidos en una serie de picos formando un difractograma, característico para cada especie. El estudio del difractograma obtenido se hace comparando los espectros de difracción de la muestra con patrones,

identificando así las posibles fases cristalinas presentes. En la Tabla 8 se recogen los parámetros elegidos para los análisis de XRD realizados.

Análisis de XRD de muestras en polvo

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

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

Análisis de XRD de recubrimientos

El análisis por XRD de los recubrimientos formados se hace sobre las muestras conformadas, de superficie plana y con el diámetro adecuado, después de haber sido calcinadas en atmósferas reductoras. No se utiliza el método de polvo porque la cantidad de recubrimiento es un porcentaje muy pequeño con respecto al material masivo que actúa de soporte. Cuando se analizan recubrimientos por XRD hay que tener en cuenta que en este caso el método es mucho menos interesante para los análisis cuantitativos y que en el recubrimiento se pueden encontrar orientaciones preferenciales que desvirtuarían los resultados.

11.1.4. Análisis de microestructuras: microscopía electrónica de barrido (SEM)

El estudio por microscopía de barrido permite la identificación de las fases y su distribución espacial. Se estudia la superficie, fractura y cortes pulidos. Esta técnica permite evaluar el tamaño de grano de los recubrimientos o el espesor alcanzado después de los correspondientes tratamientos térmicos. El microscopio electrónico empleado es un JEOL JSM-6400 (Figura 32).

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

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

- a) Electrones secundarios, muy sensibles al relieve, con los que se estudia la superficie de la muestra.
- b) Electrones retrodifundidos, cuya intensidad es proporcional al número atómico. Este tipo de radiación permite obtener imágenes en las que se distinguen las distribuciones de los diferentes átomos que componen la muestra.
- c) Fluorescencia de rayos X, constituida por fotones característicos de los elementos presentes en la muestra.

El análisis de este espectro permite estudiar cuantitativa y cualitativamente los constituyentes de la muestra.

Se dispone de dos técnicas analíticas en función de las características de la radiación que se mide:

- EDS (espectrómetro de dispersión de energías). El análisis por EDS mide la energía de los fotones emitidos; se trata de una técnica rápida de resolución media, muy indicada para análisis cualitativos y semicuantitativos
- WDX (espectrómetro de dispersión de longitudes de onda). La técnica WDX determina la longitud de onda de los fotones. Es más lenta que la EDS, pero su alta resolución espectral la hace idónea para análisis cuantitativos.



Figura 32.- Microscopio electrónico empleado.

Preparación de cortes pulidos

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

Inclusión

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

Cortado

Las probetas de resina se fijan a un soporte por medio de un termoplástico. Las muestras fijadas al soporte se colocan en el brazo articulado de una cortadora Buehler Isomet 2000. Los cortes se efectúan con un disco giratorio de diamante. Mediante este

corte se retira la capa superficial de resina, dejando al descubierto la superficie de corte que se quiere examinar. A efectos de facilitar el pulido, las caras superior e inferior de la resina han de ser paralelas, para lo que se realiza un corte similar en las base de la probeta.

Preparación mecánica

En la preparación mecánica se utilizan sucesivamente partículas abrasivas de tamaño decreciente para eliminar el material de la superficie. Se divide básicamente en dos etapas: desbaste y pulido. El pulido proporciona una superficie con menores imperfecciones. Se utilizan suspensiones de diamante de 12, 6 y 3 μm .

11.1.5. Análisis térmico diferencial y termogravimetría

El análisis térmico diferencial de las muestras se realiza en un equipo STA-1640.

El análisis térmico permite obtener información sobre propiedades y transformaciones físicas y/o químicas de una muestra cuando es sometida a variaciones de temperatura en una atmósfera específica. A partir de los resultados se pueden deducir aspectos relativos a la muestra, como:

- Características y estado de los cristales
- Transformaciones vítreas o polimórficas
- Temperaturas y calores específicos de transición y fusión
- Sublimación
- Reacciones de oxidación, descarbonatación, etc.

La medición instrumental de estos fenómenos tiene la ventaja de sus altas sensibilidad, precisión y exactitud. El análisis térmico permite la identificación y el control de pureza y estabilidad de las sustancias, ya que las transiciones de estado ocurre a temperaturas características para cada una de ellas.

Las técnicas de análisis térmico empleadas en este trabajo son el análisis térmico diferencial (ATD) y la Termogravimetría (TG). El ATD consiste en la medición de la diferencia de temperatura entre la muestra en ensayo y una referencia inerte, ambas sujetas a las mismas condiciones de temperatura. La termogravimetría consiste en el registro del peso de una muestra en función de la temperatura o del tiempo de calentamiento, mediante el empleo de una termobalanza.

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

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

11.1.6. Porosimetría por intrusión de mercurio

El análisis mediante porosimetría por intrusión de mercurio se ha utilizado para caracterizar la distribución de poros de las piezas obtenidas. Mediante este método se han determinado principalmente el volumen total de poros y el diámetro medio de estos, aunque también se pueden conocer el área superficial de la pieza y las densidades absoluta y relativa.

Las muestras se depositan en un receptáculo, en el que se hace vacío y posteriormente se llena con mercurio. Mediante altas presiones se fuerza al mercurio (que es un líquido que *no moja*) a entrar en los poros. La presión necesaria para vencer la resistencia ejercida por la tensión superficial del líquido permite conocer el tamaño de los poros. La cantidad de líquido que se introduce en estos determina el volumen poroso.

De forma simple, y considerando poros cilíndricos como aproximación, el balance de fuerzas que se establece es el siguiente:

$$P_L - P_G = \frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{D_P}$$

11.2

Donde P_L es la presión del mercurio, P_G la presión del gas (dado que se ha hecho vacío esta presión es prácticamente nula), σ la tensión superficial del mercurio, θ el ángulo de contacto del mercurio con la muestra y D_P el diámetro del poro.

El ángulo de contacto del mercurio con la mayor parte de los sólidos está entre 135° y 142° , por lo que 140° puede ser considerada una buena aproximación.

El equipo utilizado en este trabajo es un porosímetro *Micromeritics*, modelo *Autopore II 9215*, conectado a un equipo informático para su control y la recogida de datos (Figura 33).



Figura 33.- Porosímetro y equipo informático utilizados para las mediciones.

11.1.7. Análisis Gravimétrico

Las pérdidas de peso experimentadas por las piezas tras los procesamientos térmicos se determinan mediante una balanza analítica Mettler Toledo AE 200.

11.1.8. Determinación de conductividad

Para determinar si las piezas presentan conductividad eléctrica se utilizó un polímetro FREAK modelo MY63.

11.2. Técnicas de procesamiento y conformación

11.2.1. Molienda en atrición

Previamente a su conformado, los materiales que se van a utilizar se mezclan en las proporciones adecuadas y se muelen y homogeneizan en un molino de atrición de ágata de Retsch GmbH modelo RMO.

11.2.2. Prensado uniaxial en seco

Las muestras cilíndricas se conforman por prensado uniaxial en seco mediante una prensa manual Graseby-Specac. La fabricación de piezas mediante prensado uniaxial permite la obtención de probetas con alto grado de compactación y, por lo general, con baja porosidad, aunque sólo es aplicable en conformación de geometrías sencillas.

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

En este trabajo se han conformado pastillas cilíndricas de 12,5 mm de diámetro y aproximadamente 1 mm de altura (Figura 34). La presión de conformado total es de 7 toneladas, lo que se traduce en una presión 5.700 kg/cm^2 .



Figura 34.- Piezas conformadas por prensado

11.2.3. Esferonización

Se han producido esferoides, utilizadas únicamente para análisis de porosimetría, de forma que se observe de forma cualitativa el aumento de porosidad. El análisis cuantitativo del aumento de porosidad no es posible por porosimetría si la porosidad no aparece de forma regular, ya que el volumen relativo de las zonas porosas y no porosas influye sobre el resultado.

Para la obtención de las partículas se selecciona la mezcla de partida de los materiales deseados, que se mezcla manualmente con un 30 % en peso de agua destilada. La pasta resultante se seca parcialmente a 37 °C durante 24 h y se introduce en un esferonizador de Caleva Process Solutions Ltd, con una velocidad de rotación de 360 r. p. m. durante dos minutos. Las partículas esféricas resultantes se secan a 110 °C durante 24 horas.

Las partículas pueden ser pasadas por tamices para seleccionar los tamaños.

11.3. Procesamientos térmicos

En este trabajo se han usado dos tipos distintos de tratamiento térmico: para la sinterización de piezas se han utilizado tratamientos térmicos en atmósfera oxidante, mientras que para obtención de recubrimientos porosos se han realizado tratamientos en atmósfera reductora.

11.3.1. Calcinación en atmósfera oxidante

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

Los tratamientos térmicos se llevan a cabo en un horno tipo mufla con paredes aislantes de alúmina de *Lenton Thermal Designs Ltd* (Figura 35).

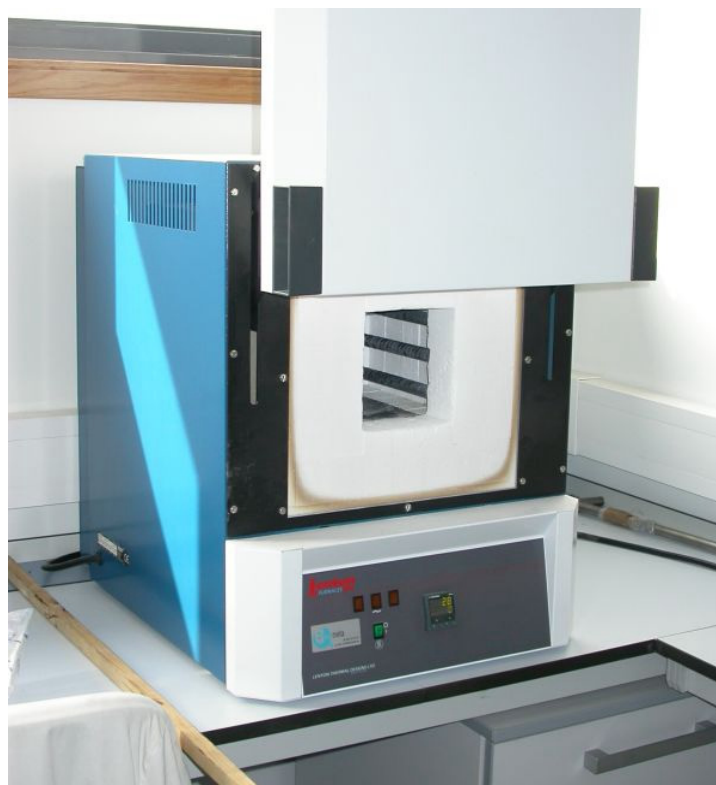


Figura 35.- Horno utilizado para las calcinaciones en atmósfera oxidante

11.3.2. Tratamiento térmico en atmósfera reductora

Los tratamientos térmicos de cerámicas en atmósferas reductoras a altas temperaturas pueden provocar un drástico cambio microestructural y mineralógico en su superficie.

Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno Nabertherm VHT 08/22 GR, con paredes y elementos calefactores de grafito, equipado con un medidor de presión tipo Pirani y una sonda de temperatura.

Para las calcinaciones en vacío las muestras, dispuestas sobre un soporte, se introducen en el horno, que se cierra herméticamente. Se conecta la bomba de vacío hasta alcanzar una presión interna de $1 \cdot 10^{-3}$ atm, para posteriormente llenarlo con N_2 (Alphagaz™ de Air Liquide) hasta alcanzar la presión atmosférica. Este purgado se repite y posteriormente se conecta de nuevo la bomba de vacío hasta haber alcanzado de nuevo una presión interna de $1 \cdot 10^{-3}$ atm. De esta forma la presión parcial de oxígeno se encuentra en torno a $2 \cdot 10^{-9}$ atm. El ciclo térmico comienza a partir de este momento, manteniéndose en funcionamiento la bomba de vacío durante el tiempo que este dure.

Como soporte de las muestras se han utilizado placas de distintos materiales (alúmina, grafito y carburo de silicio). El material utilizado como soporte también interactúa con la atmósfera reductora o con la pieza, de modo que puede provocar distintos efectos y alterar con ello el resultado, y es por eso que se ha decidido estudiar su influencia.

Algunos de los ensayos se han realizado en otras condiciones, variaciones de las aquí indicadas, con objeto de estudiar el comportamiento del sistema.

11.4. Reactivos utilizados

11.4.1. Zircón

El zircón ($ZrSiO_4$) es una cerámica caracterizada por su alto punto de fusión y su resistencia a los ambientes químicamente agresivos. Al no sufrir ningún tipo de transformación térmica, su resistencia a las altas temperaturas y al choque térmico es también elevada. Aunque las propiedades del zircón no son tan destacables como las de la circona, su precio es mucho menor y su disponibilidad mayor, siendo muy utilizado como refractario [105].

En este trabajo se ha empleado zircón de distinta calidad, y en algunos experimentos se utiliza zircón sintético para su uso en laboratorio, mientras que en otros se utiliza zircón procedente de cantera:

Sintético

En la mayor parte de los ensayos, salvo que se indique lo contrario, se ha utilizado $ZrSiO_4$ sintético comercializado por Aldrich, 325 Mesh.

Industrial

En algunos de los ensayos se indica que se ha utilizado el zircón denominado M-5 procedente de cantera y comercializado por ALMIBERIA S. A. Este zircón presenta gran cantidad de impurezas, y en este caso se utiliza para determinar como el grado de pureza puede afectar el proceso de cara a su posible extensión a escala industrial.

Se ha caracterizado este zircón. El tamaño medio de partícula es de 1,8 μm , y la pureza del 95 %, siendo su composición determinada por ICP: SiO_2 : 33,5; ZrO_2 : 61,5; HfO_2 : 2,0; Al_2O_3 <1; TiO_2 <0,3; Fe_2O_3 <0,15.

11.4.2. Otros reactivos

En los ensayos en los que se indica se utilizaron otras sustancias como sílice o alúmina, o se añadieron aditivos en el circón. Los reactivos utilizados aparecen recogidos en la Tabla 9.

Reactivo	Fórmula química	Procedencia
Óxido de itrio	Y_2O_3	Goodfellow Cambridge Ltd., pureza del 99,9 %, tamaño medio de partícula de 1 μm
Sílice	SiO_2	Aldrich, ~99%, 0,5-10 μm
Grafito	C	Merck, grafito extrapuro, grano fino
Carburo de Silicio	SiC	Imexco-Ulrich GmbH, SiC F600
Silicio	Si	Merck, pureza comercial (97,5 %), tamaño 5 μm
Alúmina	Al_2O_3	Alcoa, alúmina comercial tamaño < 4 μm

Tabla 9.- Reactivos utilizados en algunos experimentos en lugar del circón o como aditivos de este.

12. Método de cálculo termodinámico

Los cálculos en el sistema ZrO_2 - Y_2O_3 se realizaron utilizando el paquete de software Thermocalc [106], y utilizando el modelo substitucional. Los datos fueron obtenidos del trabajo de Du et al. [107] e introducidos en el programa haciendo uso del módulo GES del programa, utilizado para la minimización de las funciones de la energía libre de Gibbs. Los datos utilizados se recogen en la Tabla 10.

$G_i^\phi(T)$		$L_{ZrO_2,Y_2O_3}^j$	
$G_{ZrO_2}^{Liq}(T)$	0.0	$L_{Liq,Liq}^0$	$-183750.80+72.39814 \cdot T$
$G_{ZrO_2}^{Cub}(T)$	$-87986.6+29.49600 \cdot T$	$L_{Liq,Liq}^1$	$-48733.30+9.47562 \cdot T$
$G_{ZrO_2}^{Mon}(T)$	$-93954.8+31.75500 \cdot T$	$L_{Cub,Cub}^0$	$-12059.50+11.15647 \cdot T$
$G_{ZrO_2}^{Tet}(T)$	$-99978.8+35.89800 \cdot T$	$L_{Cub,Cub}^1$	$-13783.50-5.37868 \cdot T$
$G_{Y_2O_3}^{Liq}(T)$	0.0;	$L_{Cub,Hex}^0$	50419.50
$G_{Y_2O_3}^{Cub}(T)$	$67419.30+25.10500 \cdot T$	$L_{Cub,Hex}^1$	0.0
$G_{Y_2O_3}^{Tet}(T)$	$-35617.50+26.46250 \cdot T$	$L_{Tet,Tet}^0$	-25800.20
$G_{Y_2O_3}^{Mon}(T)$	$-14697.50+29.91500 \cdot T$	$L_{Tet,Tet}^1$	0.0
$G_{Y_2O_3}^{Hex}(T)$	$-56735.0+20.92000 \cdot T$	$L_{Mon,Mon}^0$	$-58222.90+98.12601 \cdot T$
		$L_{Mon,Mon}^1$	0.0

Tabla 10.- Parámetros de interacción y estabilidad de redes cristalinas del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 .

En el modelo substitucional la energía libre de Gibbs de un mol de solución en la fase ϕ en un sistema binario viene dado por la siguiente expresión:

$$G_m^\phi(x,T) = \sum_{i=1}^2 x_i \cdot G_i^\phi(T) + RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i + x_1 x_2 \sum_{j=0}^1 L_{1,2}^j (x_1 - x_2)^j$$

12.1

El primer sumatorio corresponde a la mezcla mecánica de los componentes puros, el segundo corresponde al modelo de solución ideal y el tercero a la energía de Gibbs de

exceso. En este último término, L_j puede ser expresado en la forma de un polinomio de Redlich-Kister de la forma:

$$L_j = A_j + B_j T + C_j T \ln T + D_j T^2 + \frac{E_j}{T} + F_j T^3$$

12.2

La energía libre de Gibbs de un sistema ternario puede ser extrapolada de los parámetros del sistema binario mediante distintas aproximaciones, siendo la de Muggianu una de las más simples y más extendidas. Este método es, por ejemplo, el sistema de estimación por defecto en Thermocalc. Según este modelo, la energía de Gibbs de exceso se expresará como:

$$G^{ex} = x_1 x_2 \left(L_{1,2}^0 + L_{1,2}^1 (x_1 - x_2) \right) + x_2 x_3 \left(L_{2,3}^0 + L_{2,3}^1 (x_2 - x_3) \right) + x_1 x_3 \left(L_{1,3}^0 + L_{1,3}^1 (x_1 - x_3) \right)$$

12.3

En este caso se considerará que las fases estables para ZrO_2 sólido son las fases monoclinica, tetragonal y cúbica, y para Y_2O_3 serán la fase cúbica y hexagonal. El compuesto intermedio $Zr_3Y_4O_{12}$ será incluido también en los cálculos, asumiendo que forma un compuesto estequiométrico. El sistema se completa con una fase líquida en la que todas las especies están presentes.

Se consideran ZrO_2 y Y_2O_3 cúbicas como una sola fase con un área de inmiscibilidad, según lo asumido por Du et al. [107], y el compuesto $Zr_3O_4Y_{12}$ se introduce en Thermocalc como una fase formada por dos subredes cristalinas ($3 \cdot ZrO_2 - 4 \cdot YO_{1,5}$) y composición fija. A pesar de haber tratado el compuesto como formado por subredes, el cálculo se hace mediante el método substitucional.

En aras de la simplicidad, el sistema se modela con las especies ZrO_2 y $YO_{1,5}$. De este modo las dos especies del sistema tienen un catión, y la introducción de los datos y la resolución de los cálculos se facilitan.

La conversión de la fracción molar de $YO_{1,5}$ en la de Y_2O_3 se realiza mediante la siguiente expresión:

$$X(Y_2O_3) = \frac{1/2 \cdot X(YO_{1,5})}{X(ZrO_2) + 1/2 \cdot X(YO_{1,5})}$$

12.4

En el programa realizado aparecen las especies Zr e Y definidas como elementos, por mayor simplicidad, aunque los parámetros asignados son los correspondientes a sus respectivos óxidos. Trabajar con los óxidos supondría la introducción de un elemento a mayores (oxígeno) que tendría que ser suspendido para realizar los cálculos, ya que su concentración sería dependiente de las de los otros elementos, y se crearían inestabilidades numéricas en el sistema, que llevarían a errores de cálculos o incluso a la imposibilidad de encontrar una solución, hecho observado con frecuencia al utilizar estos métodos, pues no siempre se alcanza la estabilidad numérica necesaria.

Los parámetros de interacción binarios de Yb_2O_3 con ZrO_2 e Y_2O_3 fueron tomados del trabajo de Stubican *et al.* [108], y aparecen en la Tabla 11. El Yb_2O_3 forma una solución sólida con Y_2O_3 . Las fases consideradas en el sistema ZrO_2 - Y_2O_3 son: circona monoclinica, tetragonal y cúbica e Yb_2O_3 cúbico y hexagonal. La especie intermedia $\text{Zr}_3\text{Yb}_4\text{O}_{10}$ se considera de forma análoga a la producida con Y_2O_3 . En el diagrama ternario se referirá esta fase como $\text{Zr}_3(\text{Y},\text{Yb})_4\text{O}_{10}$.

$G_{\text{Yb}_2\text{O}_3}^\phi(T)$		$L_{\text{Y}_2\text{O}_3,\text{Yb}_2\text{O}_3}^j$	
$G_{\text{Yb}_2\text{O}_3}^{\text{Cub}}(T)$	$-65942+25.105 \cdot T$	$L_{\text{Y}_2\text{O}_3,\text{Yb}_2\text{O}_3,\text{Cub}}^0$	20000
$G_{\text{Yb}_2\text{O}_3}^{\text{Liq}}(T)$	0.0	$L_{\text{Y}_2\text{O}_3,\text{Yb}_2\text{O}_3,\text{Cub}}^1$	0.0
$G_{\text{Yb}_2\text{O}_3}^{\text{Mon}}(T)$	$-14000+29.915 \cdot T$	$L_{\text{Y}_2\text{O}_3,\text{Yb}_2\text{O}_3,\text{Hex}}^0$	20000
$L_{\text{Y}_2\text{O}_3,\text{Yb}_2\text{O}_3}^j$		$L_{\text{Y}_2\text{O}_3,\text{Yb}_2\text{O}_3,\text{Hex}}^1$	0.0
$L_{\text{ZrO}_2,\text{Yb}_2\text{O}_3,\text{Cub}}^0$	$-12060+11.16 \cdot T$	$L_{\text{Y}_2\text{O}_3,\text{Yb}_2\text{O}_3,\text{Liq}}^0$	-10000
$L_{\text{ZrO}_2,\text{Yb}_2\text{O}_3,\text{Cub}}^1$	$13800+5.38 \cdot T$	$L_{\text{Y}_2\text{O}_3,\text{Yb}_2\text{O}_3,\text{Liq}}^1$	0.0
$L_{\text{ZrO}_2,\text{Yb}_2\text{O}_3,\text{Hex}}^0$	20000	$L_{\text{Y}_2\text{O}_3,\text{Yb}_2\text{O}_3,\text{Mon}}^0$	20000
$L_{\text{ZrO}_2,\text{Yb}_2\text{O}_3,\text{Hex}}^1$	0.0	$L_{\text{Y}_2\text{O}_3,\text{Yb}_2\text{O}_3,\text{Mon}}^1$	0.0
$L_{\text{ZrO}_2,\text{Yb}_2\text{O}_3,\text{Liq}}^0$	$-183750+72.4 \cdot T$		
$L_{\text{ZrO}_2,\text{Yb}_2\text{O}_3,\text{Liq}}^1$	$48700-9.48 \cdot T$		
$L_{\text{ZrO}_2,\text{Yb}_2\text{O}_3,\text{Mon}}^0$	20000		
$L_{\text{ZrO}_2,\text{Yb}_2\text{O}_3,\text{Mon}}^1$	0.0		

Tabla 11.- Parámetros de interacción de Yb_2O_3 con ZrO_2 e Y_2O_3 .

Los programas realizados para la implementación en Thermocalc de cara al cálculo de las propiedades del sistema binario y ternario se incluyen en los anexos.

13. Modelización del avance de la reacción

13.1. Definición básica del modelo

13.1.1. Objetivo del modelo

Se pretende diseñar un modelo para estudiar la volatilización de ZrSiO_4 en atmósferas de vacío a alta temperatura, y la consiguiente formación de una capa porosa de ZrO_2 .

El modelo debe poder predecir las pérdidas de peso y el espesor de la capa porosa con el tiempo, ajustándose a los datos reales obtenidos de forma experimental, y considerando los distintos factores que puedan tener efecto sobre el proceso.

Desde un primer momento, dada la dificultad que entraña medir concentraciones con la disposición experimental elegida, las concentraciones serán supuestas, y los demás parámetros estarán por tanto en función de los valores elegidos, de modo que servirán para el cálculo y la modelización de este experimento, pero no serán válidos como resultado, ya que sus valores están en función de suposiciones y no de datos experimentales.

Por lo tanto, los valores de la constante de difusión obtenidos mediante este modelo podrán estar muy alejados de los reales, ya que dependen de valores de concentración que se suponen. Lo que se pretende con este modelo es obtener una relación entre los datos de los que se disponen de temperatura, presión, tiempo de reacción y pérdida de masa. Los valores obtenidos para otros parámetros (concentración, actividad, difusividad) podrán no ser válidos al depender de parámetros cuyo valor ha sido supuesto. Si el modelo ofrece una buena relación con los datos experimentales, en el caso de sustituir los parámetros supuestos por sus valores reales, el resto de los parámetros calculados tendrán su valor real.

13.1.2. Descripción del modelo

El modelo se basa en que la volatilización del SiO_2 se encuentra limitada por el hecho de que se alcanzan las presiones de equilibrio de SiO y O_2 , de modo que la difusión de estos gases a través de la capa porosa es el proceso limitante y que determina el ritmo de volatilización de la sílice en el circón. Por lo tanto, la masa volatilizada (medida en los experimentos) será igual a la masa que se puede difundir hacia el exterior, lo que

viene determinado principalmente por las presiones de equilibrio, el espesor de la capa porosa y la constante de difusión, que será determinada a partir de los datos experimentales y permitirá caracterizar la capa porosa.

La difusividad calculada en este caso no tiene por que ser la real, puesto que estará en función de valores elegidos en base a suposiciones, como es el caso de la concentración, de forma que el coeficiente de difusión se alejará probablemente de los valores reales, pero manteniendo la coherencia, de forma que el modelo mantendrá la relación entre los resultados experimentales.

El modelo se encuentra representado de manera esquemática en la Figura 36 y consiste en una capa porosa de espesor L sobre un cuerpo denso. La volatilización del cuerpo denso incrementa el espesor de la capa porosa, y los gases producidos se liberan a través de la capa porosa formando un flujo J .

En el frente de volatilización (límite de la capa porosa con el cuerpo denso) la concentración será la de equilibrio de la reacción. Conociendo o estimando la concentración en el exterior, dado que la pérdida de peso registrada con el tiempo se conoce experimentalmente en distintas condiciones (y por tanto el flujo másico), se podrá determinar el coeficiente de difusión a través de la capa porosa, lo que valdrá para caracterizarla.

Se considera que el avance de la reacción está limitado principalmente por la difusión a través de la capa porosa del SiO y el O_2 producidos en la volatilización. La difusividad y el espesor de la capa porosa (relacionado con el flujo másico a través de la densidad) permiten conocer el ritmo de volatilización.

Partiendo de estas premisas se puede proponer un modelo que describa el avance de la capa porosa (y la pérdida de peso) con el tiempo para distintas temperaturas.

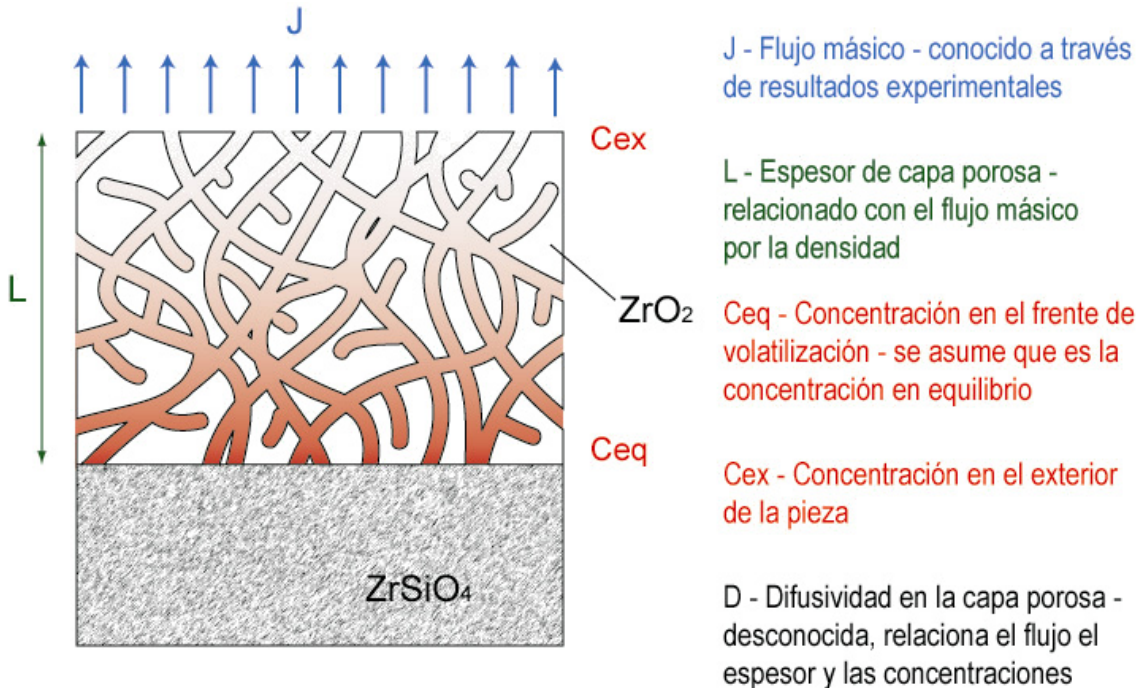


Figura 36.- Representación esquemática del sistema y sus principales variables.

Para completar el modelo será necesario determinar los parámetros utilizados y el sistema de cálculo. Para abordar la solución, se analizan distintos aspectos del sistema y se asumen una serie de simplificaciones que permiten abordar el problema.

13.2. Características del modelo

13.2.1. Geometría de la pieza

Para la modelización se puede considerar la pieza como una superficie plana, ya que el área en la que los efectos de borde pueden ser relevantes es muy inferior al área total afectada por la volatilización.

Dado que el espesor de la capa porosa formado es muy inferior al radio de las piezas sometidas a volatilización (menos de 250 μm en el caso más extremo frente a 6,25 mm), se puede asimilar la geometría de las probetas a una superficie plana con el mismo espesor, así, en vez de considerar la difusión perpendicular a un plano en la cara superior de la pastilla más la difusión perpendicular al eje de un cilindro en los laterales, se considerará difusión perpendicular a un plano en toda la superficie de la pieza.

Así, las expresiones del perfil de concentración y el flujo másico, considerando una geometría plana, en estado estacionario serán, respectivamente [75]:

$$C = \frac{C_2 - C_1}{x_2 - x_1} \cdot x + C_1$$

13.1

$$J = D \cdot \frac{C_2 - C_1}{x_2 - x_1}$$

13.2

En realidad si la pieza tiene otra forma el perfil de concentración y el flujo estarán descritos por otras expresiones, que en el caso concreto de una geometría cilíndrica serán:

$$C = \frac{C_1 - C_2}{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)} \cdot \ln\left(\frac{r}{r_2}\right) + C_1$$

13.3

$$J = \frac{1}{r_2} \cdot D \cdot \frac{C_1 - C_2}{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)}$$

13.4

Los valores de x_1 , x_2 , r_1 , r_2 , C_1 y C_2 en las difusiones en geometría lineal y cilíndrica se muestran de forma gráfica en la Figura 37.

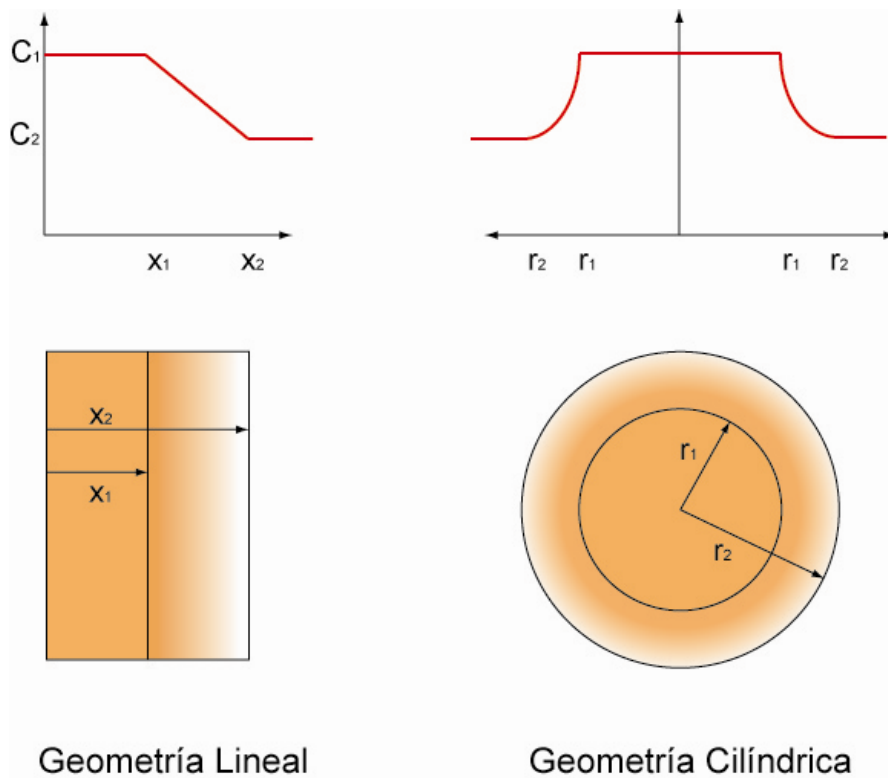


Figura 37.- Modelos de flujo másico por difusión en geometría lineal y cilíndrica y perfiles de concentración.

En el caso de un cilindro de radio 6,25 mm de diámetro, para distintos espesores de capa porosa (espesores de difusión) los perfiles de concentración entre dos concentraciones fijas aparecen representados en la Figura 38, pudiéndose comprobar que los para espesores bajos de la capa porosa el perfil de concentraciones es prácticamente lineal, ya que este es muy poco representativo frente al radio, de modo que la aproximación es posible. Teniendo en cuenta que la mayor parte de la superficie de las pastillas utilizadas en los experimentos corresponde a la cara superior de estas, y que por tanto se ajusta a la superficie lineal, la aproximación puede considerarse válida.

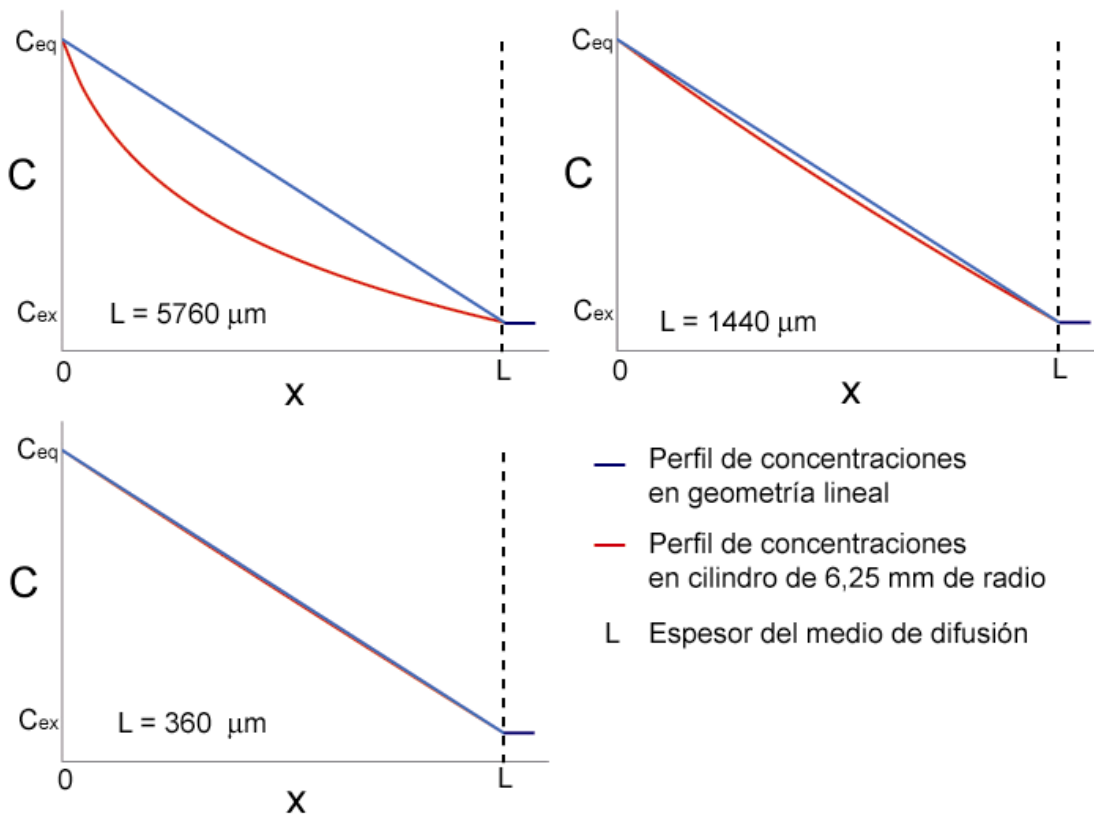


Figura 38.- Perfiles de concentración para difusión en geometría lineal y cilíndrica en estado estacionario para distintos espesores de difusión.

En cuanto al flujo de materia, tampoco hay diferencias muy elevadas entre una geometría lineal y una geometría cilíndrica, siempre y cuando el espesor de difusión sea muy poco significativo frente al radio de la pieza, tal y como se aprecia en la Figura 39, en la que se aprecia como el flujo por superficie disminuye en la geometría cilíndrica con respecto a la geometría lineal, aunque en el caso de un radio de 6,25 mm, si el espesor de difusión está por debajo de 400 μm , como es el caso que nos concierne, la diferencia será mínima.

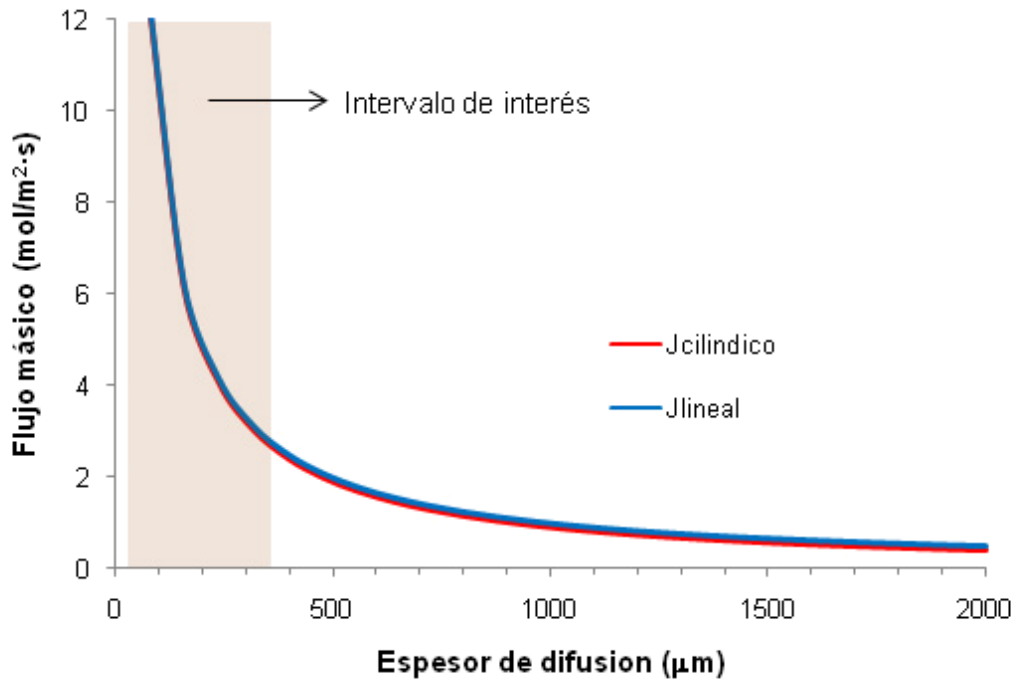


Figura 39.- Variación del flujo másico de difusión ($D=10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$) en una geometría plana y una geometría cilíndrica ($r=6,25 \text{ mm}$) en función del espesor de difusión.

13.2.2. Difusividad

La difusividad de los productos hacia la atmósfera está afectada por su concentración, la presión, la temperatura y la estructura porosa. La temperatura y la presión total son constantes para cada experimento, de modo que a este respecto la difusividad será constante para cada experimento.

En las condiciones experimentales estudiadas el transporte molecular de masa corresponde a una difusión de tipo Knudsen. Según lo visto en el apartado 8.3.2 la difusión será tipo Knudsen cuando el recorrido medio de partículas sea comparable a la dimensión de los poros, esto es:

$$\ell \geq L$$

13.5

Reformulando la expresión 8.17 se obtiene una expresión para el diámetro de poro para el cual la difusión es de tipo Knudsen:

$$L \leq \frac{RT}{\sqrt{2\pi}d^2 \cdot N_A P}$$

13.6

Que en función del diámetro de partícula se expresa como:

$$d^2 \leq \frac{RT}{\sqrt{2\pi L} \cdot N_A P}$$

13.7

Suponiendo que el diámetro de los poros formados en la volatilización medido por porosimetría por intrusión de mercurio se encuentra en torno a 3 μm , para presiones de 10^{-3} atm (las máximas utilizadas en los experimentos) y temperaturas de 1300 °C (las mínimas usadas en los experimentos), el diámetro de partícula en la expresión 13.7 es de $4 \cdot 10^{-6}$ m. Evidentemente el tamaño de las moléculas de SiO se encuentra muy por debajo de este valor, de modo que se concluye que en todos los experimentos realizados la difusión estará afectada por la colisión de las partículas con las paredes del poro (difusión de Knudsen).

En este caso se optará por considerar la porosidad y la tortuosidad de la capa porosa como parámetros constantes en toda la estructura porosa, considerando que esta es homogénea en todo su volumen.

En cuanto a la dependencia de los valores de la difusividad con la concentración, se considerará que la variación será despreciable, pues la presión de vapor máxima alcanzable (la máxima presión en equilibrio de los reactivos) es muy baja, de modo que no llega a haber un gran efecto de la concentración.

Por lo tanto se considerará que la difusividad se mantiene constante para cada experimento en todos los puntos de la capa porosa. Las variaciones de un experimento a otro en la difusividad serán debidas exclusivamente a la distinta temperatura o presión total de estos experimentos.

En este caso se considerará una difusividad conjunta de SiO y O₂. Las difusividades de dos gases en condiciones de tan baja presión son muy próximas, y el hecho de que los dos gases se produzcan en la misma proporción permite utilizar esta aproximación.

13.2.3. Perfiles de concentración

La volatilización de la sílice y la formación de la capa porosa se producen en un proceso no estacionario, en el que las variables del sistema no se mantienen constantes con el tiempo para una determinada posición dentro del sistema. De hecho, el propio sistema cambia con el tiempo, ya que el espesor de la capa porosa aumenta con el tiempo.

El transporte de materia en estado no estacionario puede resolverse a través de la segunda ley de Fick, pero en este caso, debido a que la velocidad de difusión de los gases es, en principio, relativamente alta en comparación con el espesor total de la capa porosa, la modelización se realizará considerando que se alcanza un estado pseudo-estacionario, de modo que a cada instante se considerará que se alcanza un perfil lineal de concentraciones similar a la que tiene lugar en estado estacionario.

Es conveniente definir las condiciones en las cuales se puede asumir esta simplificación. Para ello es de gran utilidad la longitud de difusión:

$$L_D = 2\sqrt{Dt}$$

13.8

La comparación de L_D con el espesor de la capa porosa permitirá determinar si se alcanza el perfil lineal de concentración, tal y como se describe en el apartado 8.2.2.

En los resultados experimentales obtenidos (apartado 15.2, a partir de la página 190) la velocidad de formación de la capa porosa es siempre muy inferior a 400 μm por hora. En ese caso, para alcanzar una longitud de difusión cien veces mayor ($4 \cdot 10^{-2}$ m) la difusividad calculada a partir de la expresión 8.10 debe ser, cuanto menos, $1,1 \cdot 10^{-7}$ m^2/s . Si el coeficiente de difusión supera ese valor se podrá aproximar el perfil de concentración por medio de una recta, de forma que el gradiente se mantenga constante a lo largo del medio.

Esta aproximación en realidad ofrece un margen muy elevado, en primer lugar porque se considera una L muy elevada respecto a los casos experimentales observados, y por otra parte se busca una relación de L y L_D cien veces mayor (en la Figura 16 se aprecia como con valores mucho menores el perfil ya es rectilíneo).

Para casos en los que el coeficiente de difusión a través del cuerpo poroso tenga valores superiores al de $1,1 \cdot 10^{-7}$ m^2/s se podrá aproximar el perfil de concentración a un perfil lineal, mientras que si los valores son menores, deberá considerarse el problema de difusión en estado no estacionario con una frontera móvil [109], ya que el frente de reacción avanza.

En este caso es importante recordar que los perfiles de concentración son lineales en estado estacionario si la geometría es plana, como en este caso se ha supuesto que es (apartado 13.2.1). En el caso de geometrías distintas, el perfil dependerá de otros valores (como ejemplo, en el caso de un cilindro, el logaritmo de la relación entre radios, tal y como aparece en la expresión 13.3).

13.2.4. Valores de concentración en los extremos

Concentración en el frente de reacción

Se considerará que en el frente de reacción la concentración de gases SiO y O₂ serán las concentraciones máximas de equilibrio de estos en las condiciones de presión y temperatura en las que se desarrolle la reacción. Desde un principio se supone que estos no son los valores reales, puesto que es poco probable que la actividad de la sílice en el circón sea 1, pero el valor real de la actividad es desconocido y a mayores, el adoptar un valor u otro para esta presión supondrá simplemente una alteración de la constante de difusión obtenida, pero este error será sistemático, de forma que seguirá ajustándose a las medidas reales.

Las presiones de equilibrio se pueden obtener de los diagramas de volatilidad construidos a partir de la base de datos termodinámicos FACTSAGE según el procedimiento indicado en el capítulo 9.

Las presiones iniciales de SiO y O₂ son despreciables frente a estas presiones de equilibrio, de modo que se considerará que no afectan al equilibrio alcanzado al comenzar la reacción. Considerando que la difusión hacia el exterior es igual para SiO y O₂, la concentración en el frente de volatilización se mantendrá uniforme a lo largo del tiempo de reacción.

Para obtener la concentración molar de gas a partir de las presiones parciales se asume que los gases se comportan como gases ideales:

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{R \cdot T}$$

13.9

Aunque a temperaturas elevadas en ocasiones se recomienda utilizar otras relaciones, como la ecuación de Redlich/Kwong [110] o la correlación de Pitzer [111], la asunción de que los gases se comportan como ideales es utilizada de forma sistemática, y en este caso, al tratarse de una presión muy baja, el error cometido no debería ser muy significativo.

En realidad es de esperar que la concentración real sea menor que la de equilibrio, porque confluyen una serie de factores, como la geometría del frente de reacción, que hacen que la volatilización sea relativamente lenta, lo que unido a una velocidad de difusión rápida hace suponer que no se alcanzará la presión de equilibrio. Esto

afectará al valor de la difusividad calculada, que se alejará por tanto del valor real, pero seguirá siendo válida para representar la pérdida de masa con el tiempo.

Concentración en la superficie de la capa porosa

La concentración de SiO y O₂ en el exterior de la pieza se considerará constante, ya que se asume que en la cámara del horno la difusión es mucho más rápida que en el interior de la capa porosa, y que por lo tanto los gases que alcancen la superficie exterior se diluirán muy rápido en la atmósfera del horno, a lo que ayuda la ventilación forzada de la bomba de vacío, que se mantiene activa durante todo el proceso. La cámara tiene un volumen muy elevado respecto al de la capa porosa, de modo que la concentración en el exterior de la pieza será despreciable con respecto a la del frente de volatilización, y se asumirá que su valor es cero.

Es muy probable que la circulación de la atmósfera no sea lo suficientemente elevada, de modo que se pueda formar una capa límite. Esto implicará la formación de una atmósfera local relativamente rica en SiO y O₂ con respecto al conjunto de la atmósfera del horno. En principio no se considerará este efecto, de modo que si fuera relevante, el resultado afectará al valor obtenido de la constante de difusión en el interior de la capa porosa.

En todo caso, la difusión a través de la capa límite supondrá una dificultad mucho menor al transporte de los gases producidos que la difusión a través de la capa porosa, y dado que el aumento de la temperatura es gradual, es de esperar que al alcanzar la temperatura del experimento la capa límite ya se ha formado casi completamente y se mantendrá estable, de forma que el efecto que la formación de una atmósfera local rica en SiO en torno a las piezas se mantendrá constante.

Dado que el coeficiente de difusión determinado es proporcional a la diferencia de concentraciones, asumir que la concentración exterior es cero afectará al valor de la difusividad obtenido pero, siempre que se cumpla que el perfil de concentraciones es aproximable al del estado estacionario, el error será sistemático, de modo que mientras las condiciones del sistema sean similares se podrá aplicar el modelo, aunque los resultados de difusividad serán levemente distintos. En este caso se pretende mostrar como se puede modelizar el proceso y aplicarlo a este sistema, de modo que es necesario tener en cuenta que puede existir un error, pero esto no afectará al ajuste de los datos.

En los primeros instantes de la reacción la concentración no será constante, pero se supone que el equilibrio se alcanza en un tiempo muy inferior al tiempo total de reacción, de modo que a efectos prácticos sí se puede asumir como constante. Al no haber un flujo importante de gases en el interior de la cámara del horno se considera que la capa límite se puede formar rápidamente y se mantiene con el tiempo.

Al considerar que las condiciones en el exterior de la pieza son estacionarias, se podrá agrupar dentro de un sólo término todos los factores correspondientes a la difusión de los productos de la reacción en el exterior de la pieza, que tendrá un valor constante.

Por otra parte, en el exterior la difusión estará mucho más favorecida, ya que el principal impedimento es la capa porosa, y a ello se puede añadir que existirán pequeñas corrientes de convección, por lo que se alcanzará rápidamente una concentración de equilibrio mucho más baja que la del interior de la pieza.

A fin de simplificar el modelo, en este caso se asumirá que la concentración en el exterior es igual a cero. En caso de haber una concentración significativa el error repercutirá en la difusividad determinada. El flujo de masa se calcula como:

$$J = \frac{(C_{ex} - C_{eq}) \cdot D_k}{L_1} \quad 13.10$$

Si la concentración en el exterior de la capa porosa se aproxima a cero:

$$J = \frac{-C_{eq} \cdot D_k^{aproximación}}{L_1} \quad 13.11$$

La difusividad así calculada frente a la real presenta un cierto error en función de la concentración real en el exterior:

$$\frac{D_k^{aproximación}}{D_k} = 1 - \frac{1}{(C_{ex} - C_{eq})} \quad 13.12$$

El coeficiente de difusión obtenido será ligeramente inferior al real. De esta forma, si se cumple la condición de que $L_D \gg L$ (apartado 13.2.3) para la difusividad estimada, también se cumplirá para la real.

13.2.5. Densidad y superficie

La relación entre la pérdida de masa y el espesor de la capa porosa viene dada por la densidad y la superficie de la pieza. En el caso de la volatilización del circón, la densidad no se corresponde con la densidad real de la sílice, que es el compuesto que se volatiliza, sino con la densidad aparente de la sílice (masa de la sílice en el volumen total del circón). La densidad real relacionaría la pérdida de masa con el volumen de los poros formados.

Tanto la densidad aparente de la sílice como la superficie de las piezas varían entre unas muestras y otras en función de su composición y del proceso de sinterización al que hayan sido sometidas.

Se ha adoptado un valor unitario para todas las piezas, ya que las diferencias de densidad y superficie no son muy elevadas entre unas piezas y otras, mientras que la unificación de densidades permite una comparación más sencilla.

Considerando unas dimensiones uniformes para todas las piezas tras los procesos térmicos de de 6,25 mm de radio y 1 mm de altura la superficie de las piezas será de $1,62 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. Se considera la superficie superior y la lateral, mientras que la inferior no se computa, puesto que prácticamente no sufre volatilización, siempre que el soporte no sea reductor o no se añadan aditivos reductores.

Por otra parte se considera una densidad de la sílice de 2200 kg/m^3 , lo que teniendo en cuenta que la sílice ocupa aproximadamente el 50 % del volumen de la pieza y considerando una porosidad media en torno al 17 %, la densidad aparente de la sílice en el circón es de 935 kg/m^3 .

13.2.6. Resumen del modelo

El modelo utilizado será, considerando los puntos expuestos, el que aparece en la Figura 40, en la que la capa porosa (de espesor L) crece a lo largo del eje x , manteniéndose un perfil de concentración lineal (en rojo) entre dos concentraciones que permanecen constantes. Se considera la difusividad constante. El crecimiento de la capa porosa se debe a la pérdida de masa, con un flujo J , dependiente únicamente de la difusión de los productos de volatilización al exterior.

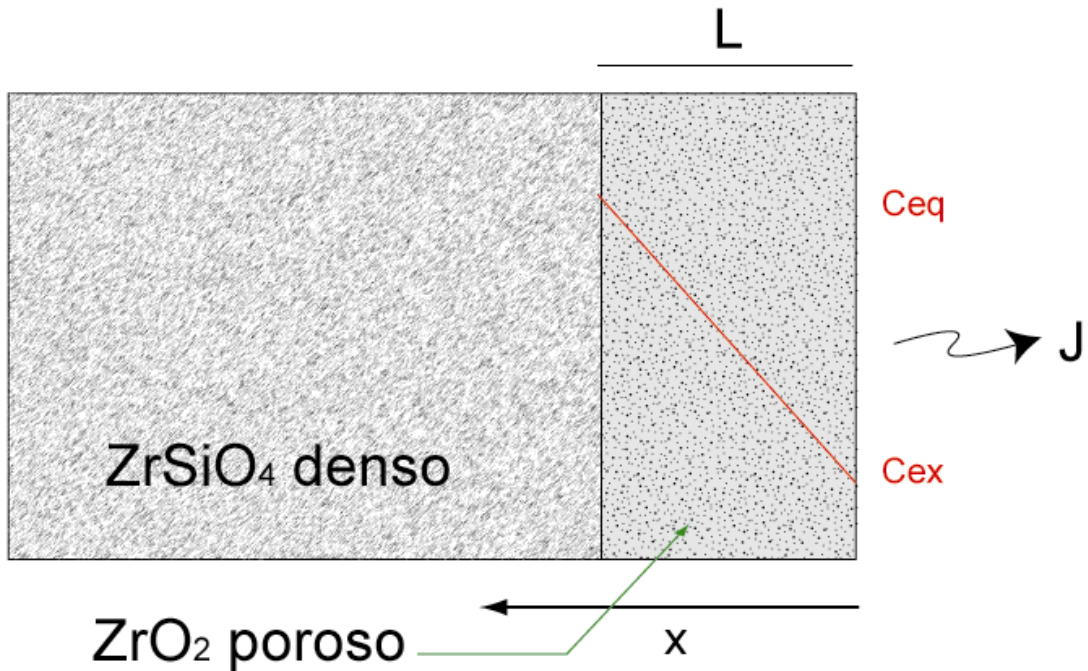


Figura 40.- Representación del modelo para estudio del crecimiento de la capa porosa.

Este modelo, debido a las aproximaciones comentadas, es muy probable que no sea útil para conocer los valores reales de los coeficientes de difusión, de modo que quedarán limitados a este ejemplo concreto, pero al mantenerse la coherencia entre los parámetros se podrá modelizar de forma satisfactoria el sistema.

Más sencillo que utilizar las aproximaciones de concentración y densidad, obteniendo un valor de difusividad distinto del real, sería agrupar todos estos términos en una nueva variable, sin entrar en mayores complejidades, pero se considera importante que el modelo tenga todos los factores desglosados y siendo lo más amplio posible para, en caso de disponer de los datos, poder utilizarlos y obtener valores reales.

13.3. Solución analítica

Se pretende establecer una relación entre la pérdida de masa y el tiempo transcurrido, para ello se comenzará con la propia definición del flujo másico, ya que la pérdida de masa debida a la volatilización es igual al flujo de gas desde la capa porosa hacia el exterior:

$$J = \frac{dm}{dt}$$

13.13

Resultará más práctico expresar la masa volatilizada en función del espesor de la capa porosa y de la densidad. Reordenando la expresión anterior se obtiene:

$$dL = \frac{1}{\rho} J dt$$

13.14

En el apartado 13.2 se describen una serie de consideraciones a tener en cuenta para resolver el modelo. En primer lugar se considera que el perfil de concentraciones es lineal debido a la velocidad de difusión relativamente elevada respecto al espesor de la capa porosa, de modo que es de aplicación la primera ley de Fick:

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

13.15

Es importante recordar que L se refiere al espesor de la capa porosa, que varía con el tiempo y es directamente dependiente de la pérdida total de masa, mientras que x indica la distancia desde la capa porosa.

Dado que el perfil de concentraciones se considera lineal, siendo el gradiente de concentraciones por tanto una constante, se cumplirá la relación:

$$J = -D \frac{dC}{dx} = D \cdot \frac{(C_{int} - C_{ext})}{L}$$

13.16

Por otra parte, se ha asumido en el apartado anterior que las concentraciones permanecen constantes con el tiempo, tanto en el frente de volatilización, donde toma el valor de la concentración de equilibrio, como en la superficie exterior de la capa porosa. De este modo, se puede realizar la sustitución de la expresión 13.16 en la expresión 13.14:

$$dL = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{D \cdot (C_{eq} - C_{ext})}{L} dt$$

13.17

De forma que:

$$L dL = \frac{D \cdot (C_{eq} - C_{ext})}{\rho} dt$$

13.18

Los límites de integración serán desde el tiempo 0 hasta t , en los que el espesor de la capa porosa se incrementa desde 0 hasta L :

$$L^2]_0^L = 2 \cdot \frac{D \cdot (C_{eq} - C_{ext})}{\rho} t]_0^t$$

13.19

De este modo, se verificará que el espesor de la capa porosa crecerá de forma proporcional a la raíz cuadrada del tiempo transcurrido:

$$L = \sqrt{2 \cdot \frac{D \cdot (C_{eq} - C_{ext})}{\rho} t}$$

13.20

El espesor de la capa porosa se puede relacionar con la pérdida de masa experimentada en la volatilización, que es el parámetro medido experimentalmente:

$$m = L \cdot \rho \cdot Area = Area \cdot \sqrt{2 \cdot \rho \cdot D \cdot (C_{eq} - C_{ext}) t}$$

13.21

En el apartado anterior se consideraba la suposición de que la concentración en el exterior sería prácticamente despreciable, de modo que:

$$m = Area \cdot \sqrt{2 \cdot \rho \cdot D \cdot C_{eq} \cdot t}$$

13.22

En el caso de los experimentos realizados se produce volatilización antes de alcanzar la temperatura del experimento, de modo que hay una pérdida de peso m_0 y una capa porosa de espesor L_0 . Los límites de integración que en la expresión 13.19 eran 0 y L serán ahora L_0 y L :

$$L^2]_{L_0}^L = 2 \cdot \frac{D \cdot (C_{eq} - C_{ext})}{\rho} t]_0^t$$

13.23

De este modo:

$$L = \sqrt{2 \cdot \frac{D \cdot (C_{eq} - C_{ext})}{\rho} t + L_0^2}$$

13.24

La pérdida de masa con el tiempo será pues:

$$m = A \cdot \rho \cdot \sqrt{2 \cdot \frac{D \cdot (C_{eq} - C_{ext})}{\rho} t + L_0^2}$$

13.25

Dado que los datos experimentales de los que se dispone son de pérdidas de masa, L_0 se podrá poner en función de la pérdida de masa en el instante 0:

$$m = A \cdot \rho \cdot \sqrt{2 \cdot \frac{D \cdot (C_{eq} - C_{ext})}{\rho} t + \left(\frac{m_0}{\rho \cdot A}\right)^2}$$

13.26

Esta expresión establece una relación entre los datos experimentales de pérdida de masa tras distintos tiempos de reacción a temperatura constante, y a partir de ellos obtener la constante de difusión, que permitirá caracterizar la capa porosa formada.

13.4. Solución iterativa

A pesar de contar con una solución analítica es conveniente plantear una solución iterativa. Esta forma de resolver el problema está basada en una simplificación del problema, de modo que se obtenga un resultado para cada intervalo de tiempo y a partir de este se calcula el siguiente. Utilizar métodos numéricos cuando ya se tiene una solución analítica no tiene sentido, aunque es importante plantearla, puesto que en algunos casos, como geometrías complejas o condiciones variables, la solución analítica puede ser excesivamente compleja o imposible.

El primer paso será el cálculo para un intervalo de tiempo Δt del flujo de masa J_1 a través de la capa porosa de espesor L_1 , según la siguiente expresión:

$$J_1 = \frac{(C_{ex} - C_{eq}) \cdot D_k}{L_1}$$

13.27

Donde D_k es la difusividad de Knudsen de la capa porosa, corregida con los factores de tortuosidad y porosidad del medio. El valor de C_{eq} es el valor de la concentración en equilibrio, que será la concentración en el frente de reacción, y el valor de C_{ex} es el valor de la concentración de producto en el exterior, que en este caso se asume que es cero (apartado 13.2.4).

El valor de J_1 permite conocer m_1 , la masa perdida en el intervalo Δt .

$$m_1 = A \cdot J_1 \cdot \Delta t$$

13.28

Y mediante el valor de la densidad del material volatilizado (ρ) se conoce el incremento de espesor producido en la capa porosa.

$$L_2 = L_1 + \Delta L = L_1 + A \cdot \frac{m_1}{\rho}$$

13.29

Con este nuevo valor del espesor se puede determinar el flujo J_2 en el siguiente intervalo de tiempo mediante la expresión 13.27, y a partir de ahí la masa volatilizada M_2 mediante la fórmula 13.28, que aplicado a la expresión 13.29 permite conocer el nuevo espesor de la capa porosa L_3 . Este procedimiento se lleva a cabo de modo iterativo, representado de forma esquemática en la Figura 41.

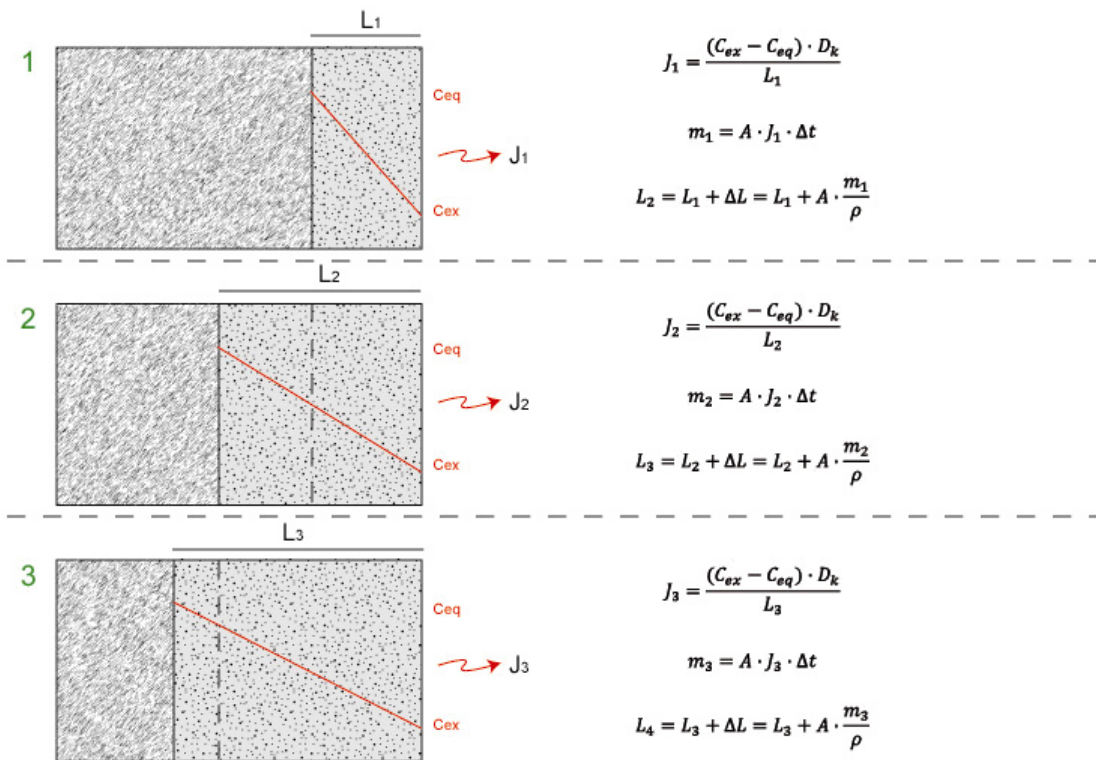


Figura 41.- Representación esquemática del modelo iterativo utilizado para el estudio del avance de la volatilización.

Resultados experimentales

14. Tratamiento térmico en atmósfera de aire

Se llevaron a cabo distintos exámenes de termogravimetría y difracción de rayos X de piezas sinterizadas para tratar de identificar posibles cambios químicos en las piezas de circón utilizadas.

En la Figura 42 se muestra el análisis ATD-TG del circón, realizado hasta una temperatura de 1400 °C, con una rampa de 5 °C/min, manteniendo la temperatura máxima durante 120 minutos. Los resultados muestran que no hay reacciones de oxidación o reducción, ni pérdidas de peso en la muestra.

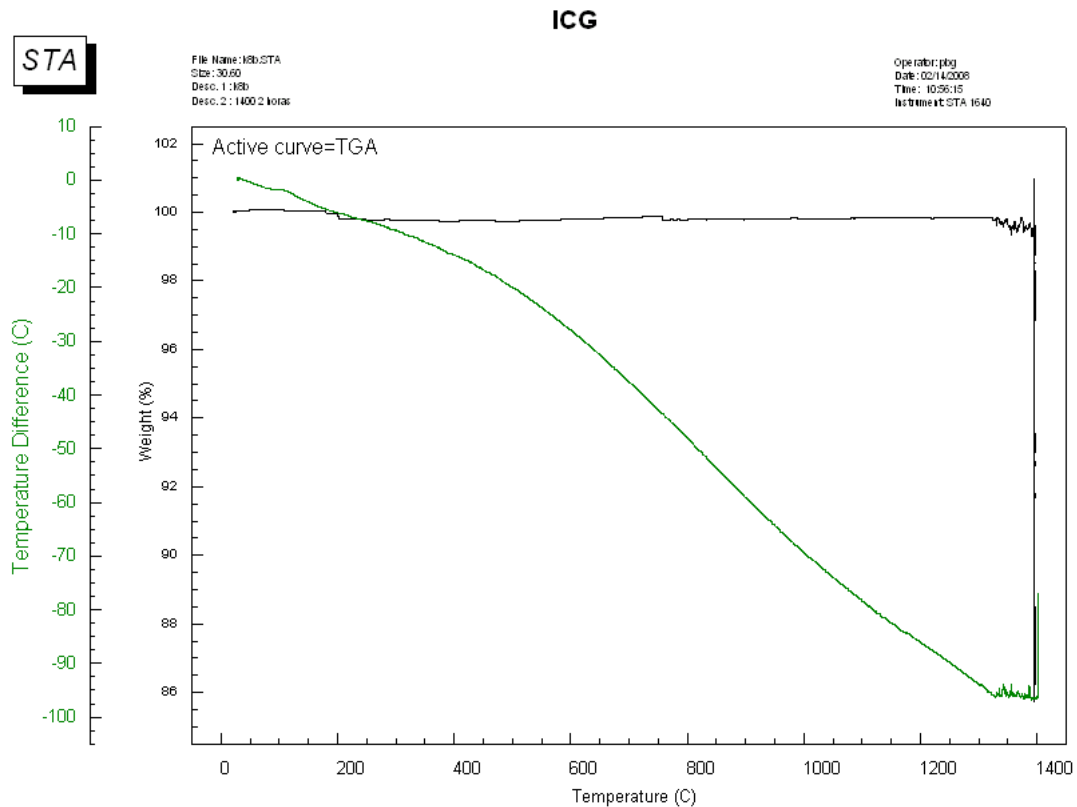


Figura 42.- Análisis termogravimétrico del circón utilizado.

Se han realizado también estudios de difracción de mezclas de circón con distintas cantidades de óxidos de itrio tras distintos tiempos de sinterización en aire. Previamente a la sinterización se distinguen los picos correspondientes al circón y, en el caso de que estuviera presente en el sistema, el Y_2O_3 , como se aprecia en la Figura 43. De este último compuesto muchos de los picos no son visibles, debido a la poca cantidad encontrada en la mezcla.

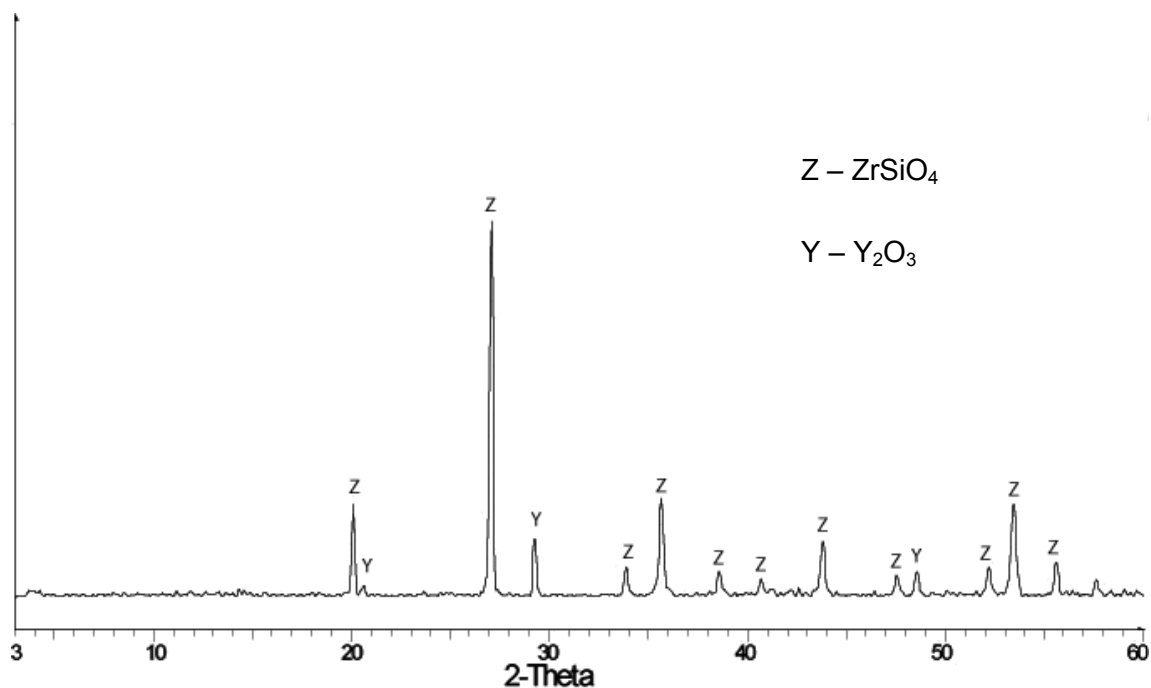


Figura 43.- Difractograma del polvo de partida de circon con un 8 % molar de Y_2O_3 .

Los difractogramas de piezas sinterizadas en aire se muestran en la Figura 44, en la que se aprecia que las piezas que no contenían Y_2O_3 no presentan cambios en sus difractogramas. Por el contrario, en las piezas en las que había contenido de Y_2O_3 , este ya no es detectable en los difractogramas, y tras tiempos de sinterización suficientes pueden aparecer, entre los picos del circon, algunos picos correspondientes a la circona estabilizada.

En estos difractogramas se pueden apreciar algunas diferencias cualitativas entre los picos correspondientes a la circona en las piezas con 4 y 8 % de Y_2O_3 , por lo que fueron identificados como circona tetragonal y cúbica respectivamente, aunque sin que fuera posible determinar con exactitud la proporción presente de cada uno de los polimorfos.

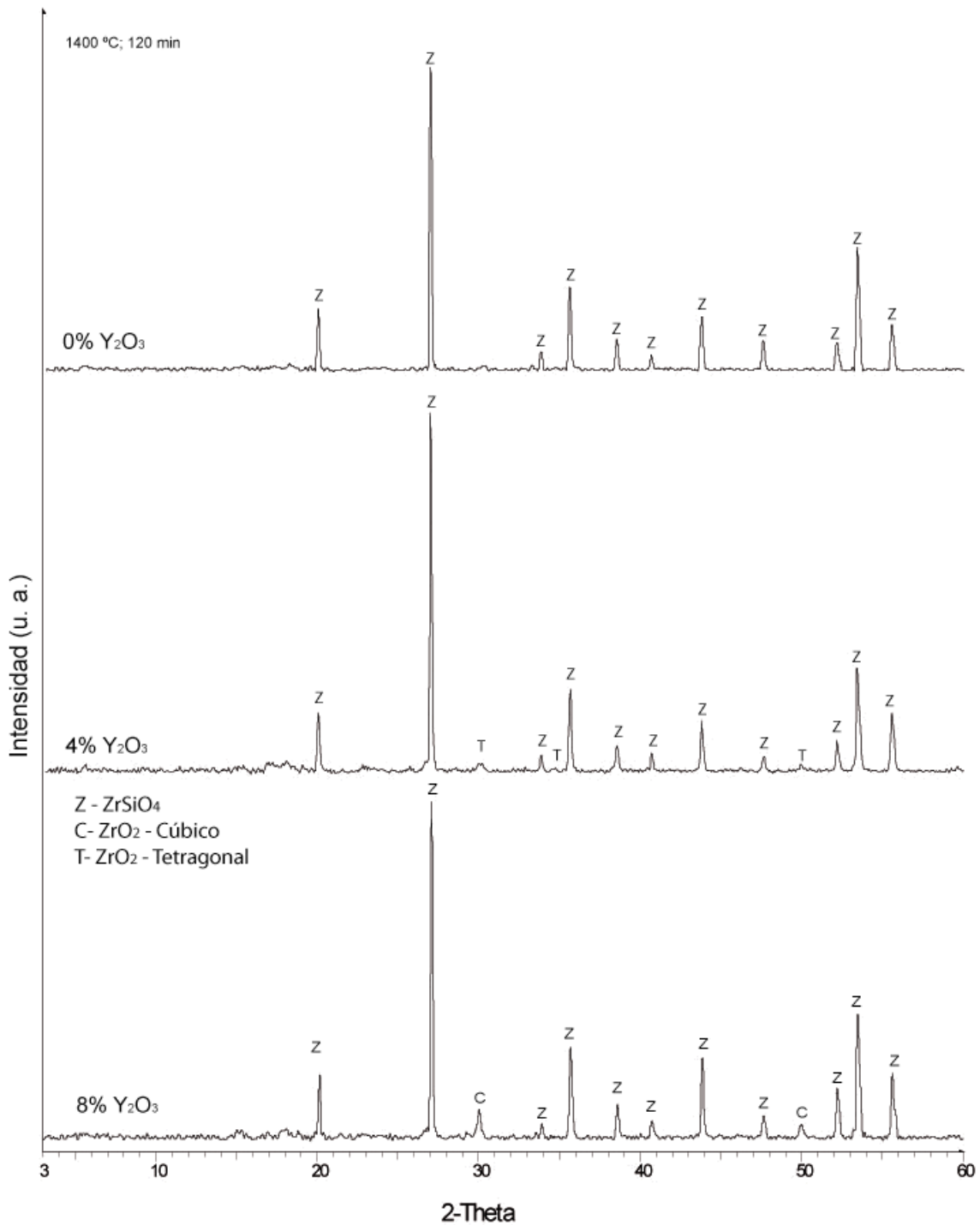


Figura 44.- Difractogramas de piezas de $ZrSiO_4$ con 0, 4 y 8 % molar de Y_2O_3 sinterizadas en aire a 1400 °C durante 2 horas.

Si la sinterización se prolonga los picos de circonita adquieren mayor relevancia, y es destacable la aparición de picos correspondientes al disilicato de itrio, así como de una banda amorfa en torno a $2\theta = 23^\circ$, que podría corresponder a una fase vítrea de sílice, lo que se observa en el difractograma de la Figura 45, correspondiente a una pieza de circonita con un 8 % de Y_2O_3 sometida a 1400 °C durante 8 horas.

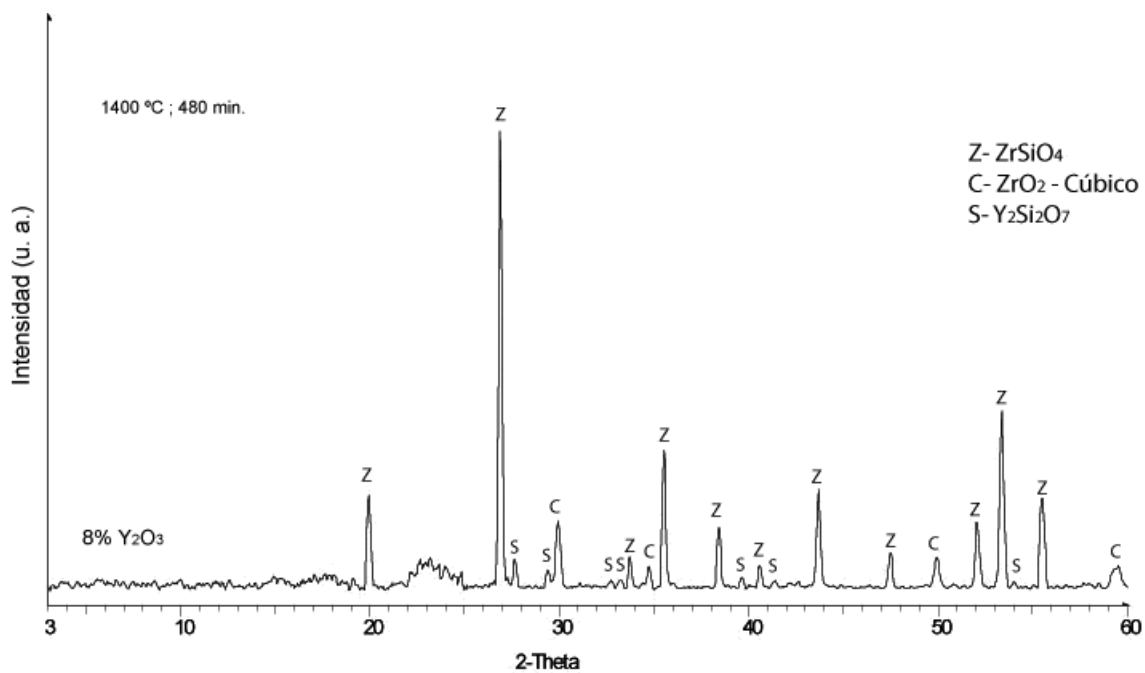


Figura 45.- Difractograma de una pieza de ZrSiO₄ con Y₂O₃ sinterizada a 1400 °C durante 480 minutos.

15. Tratamiento térmico en vacío

El circonón experimenta pérdidas de peso tras ser sometido a tratamiento térmico en atmósferas reductoras. Estas pérdidas de peso son distintas en función de las condiciones de reacción y la duración del proceso, además de los aditivos incluidos en la formulación de las piezas de circonón. En la Figura 46 se aprecia la formación de capas porosas en piezas de circonón, y en mayor detalle se observan las diferencias entre el núcleo y la capa porosa.

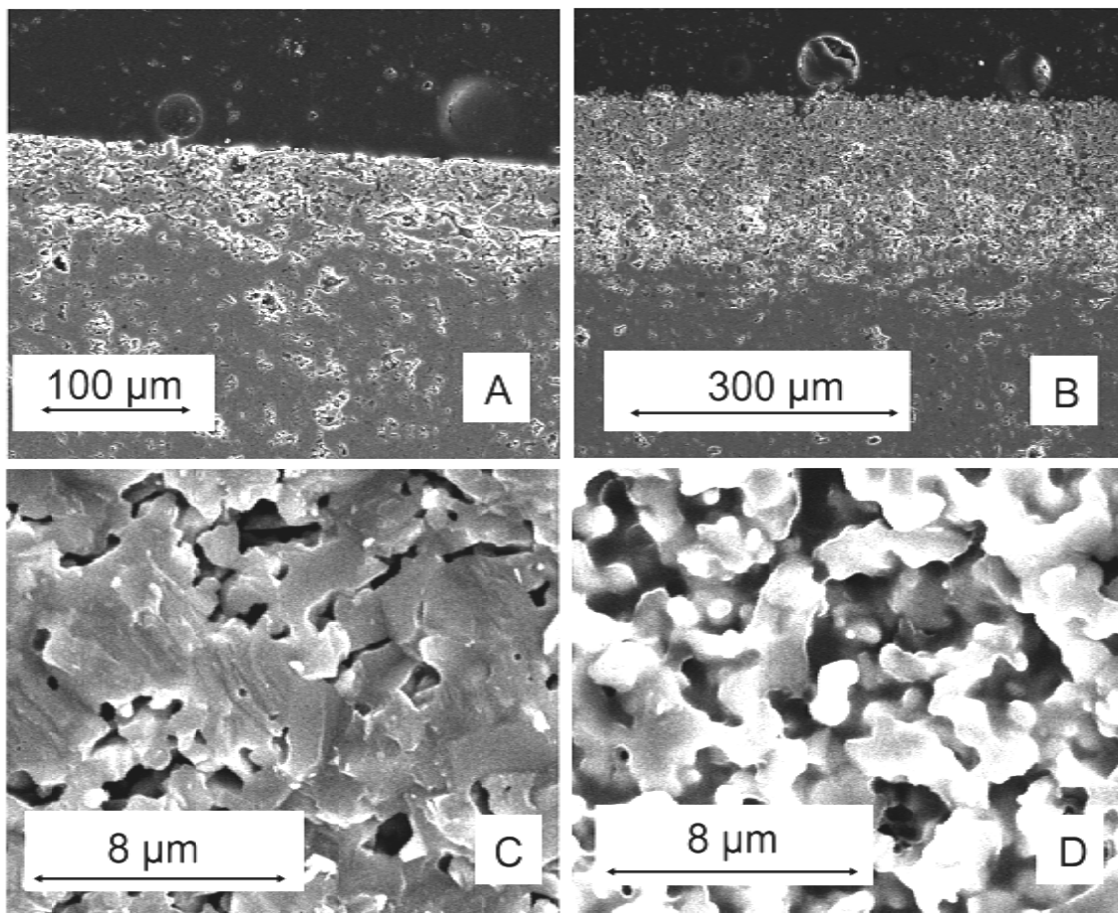


Figura 46.- Imagen de dos piezas de circonón sometidas a tratamiento térmico en vacío durante 240 minutos a 1300 °C (A) y 1400 °C (B), con imágenes de detalle del núcleo de circonón (C) y de la capa porosa formada (D).

Para las piezas de circonón o de circonón con óxido de itrio, esta pérdida de peso va acompañada de la formación de una capa porosa de circona. La capa porosa se forma en las partes expuestas de la pieza, aunque al usar determinado tipo de soportes se puede formar la capa porosa también en la superficie apoyada.

A continuación se describen los resultados del tratamiento térmico en vacío para distintos ensayos en los que se prueba la influencia de las condiciones experimentales o la composición de las piezas.

15.1. Caracterización de la capa porosa

El incremento de la porosidad, evidente al observar las imágenes obtenidas por microscopía SEM (Figura 46), se aprecia también en las pruebas de porosimetría por intrusión de mercurio, que revelan un aumento de la porosidad de las piezas, debido al aumento de la porosidad en la capa exterior. De estos ensayos concluye que el tamaño medio de los poros formados está entre 1 y 3 μm , como se aprecia en la Figura 47.

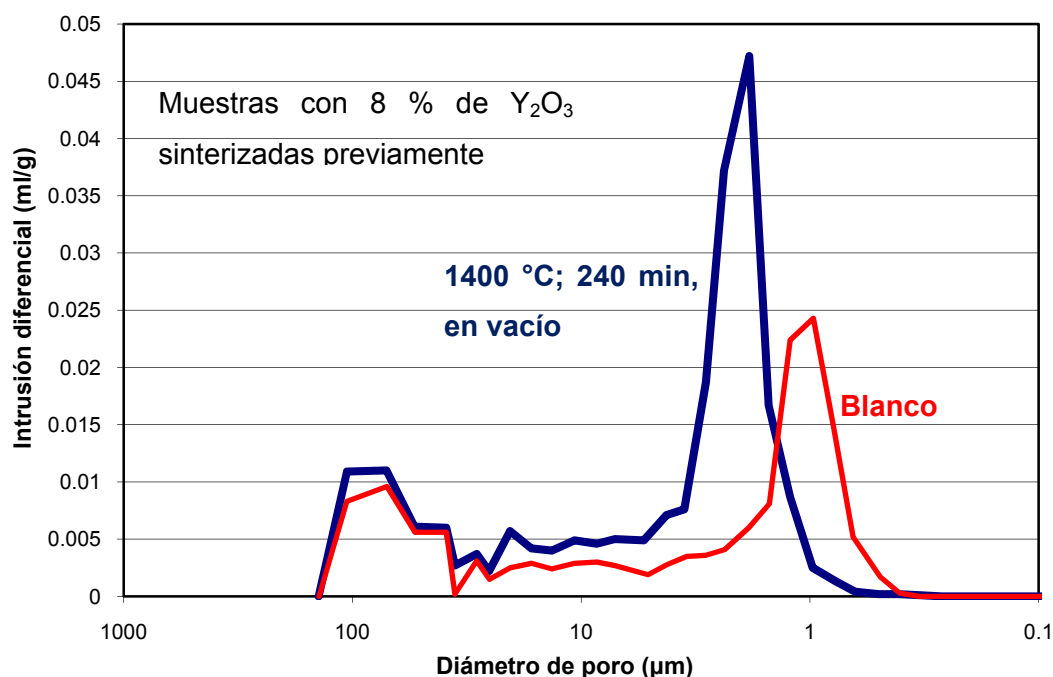


Figura 47.- Resultados del análisis de porosimetría por intrusión de mercurio para una pieza sinterizada y una pieza sinterizada sometida al tratamiento térmico en vacío.

Se aprecia además en el análisis porosimétrico que parte del aumento de la porosidad corresponde al ensanchamiento de poros de en torno a 1 μm de diámetro medio, que aumentan su tamaño en el proceso. No se ha encontrado variación en la distribución o el tamaño de los poros en función del contenido de itria, aunque los distintos polimorfos de la circonita presenten densidades ligeramente diferentes.

Las piezas que no han sido sometidas al tratamiento térmico en vacío presentan una porosidad media del 17,3 %. En las piezas sometidas a este tratamiento la porosidad

varía entre el 17,5 y el 24 % según las características del tratamiento térmico, aunque este valor no corresponde a la porosidad del recubrimiento, ya que parte de la pieza no presenta porosidad, y esto afecta al resultado.

Esto se comprueba en la Figura 48, en la que se observa, que la porosidad medida está relacionada con el diámetro medio de las partículas, puesto que en las de menor diámetro la capa porosa tiene un mayor tamaño relativo.

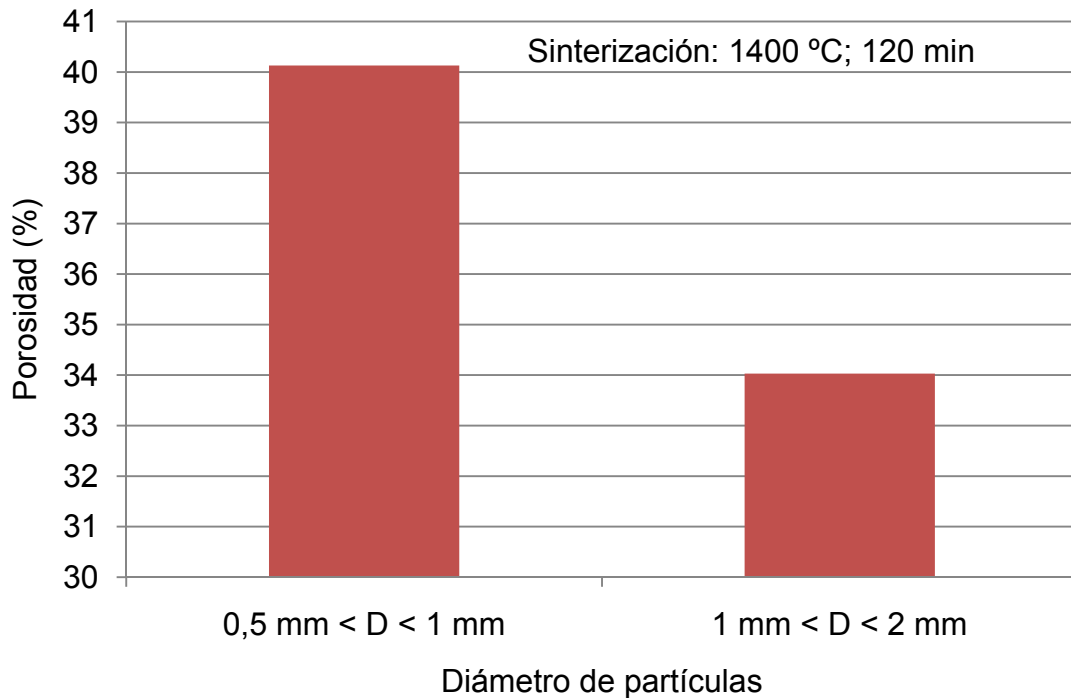


Figura 48.- Medida de porosidad de partículas cuasiesféricas de circón sinterizado según su tamaño.

La Figura 49 muestra una imagen obtenida por microscopía SEM de una pieza de circón sometida al tratamiento térmico en atmósfera reductora, con los mapas EDS obtenidos con el microscopio electrónico (apartado 11.1.4) de Si, Zr e Y. En la capa porosa no hay presencia de átomos de Si, que sí hay en la zona densa, lo que indica que el núcleo de la pieza sigue estando formado por $ZrSiO_4$, mientras que la capa porosa está compuesta por óxido de circonio, que en los casos en que se añade Y_2O_3 en la composición de la pieza está estabilizado en sus formas cúbica o tetragonal.

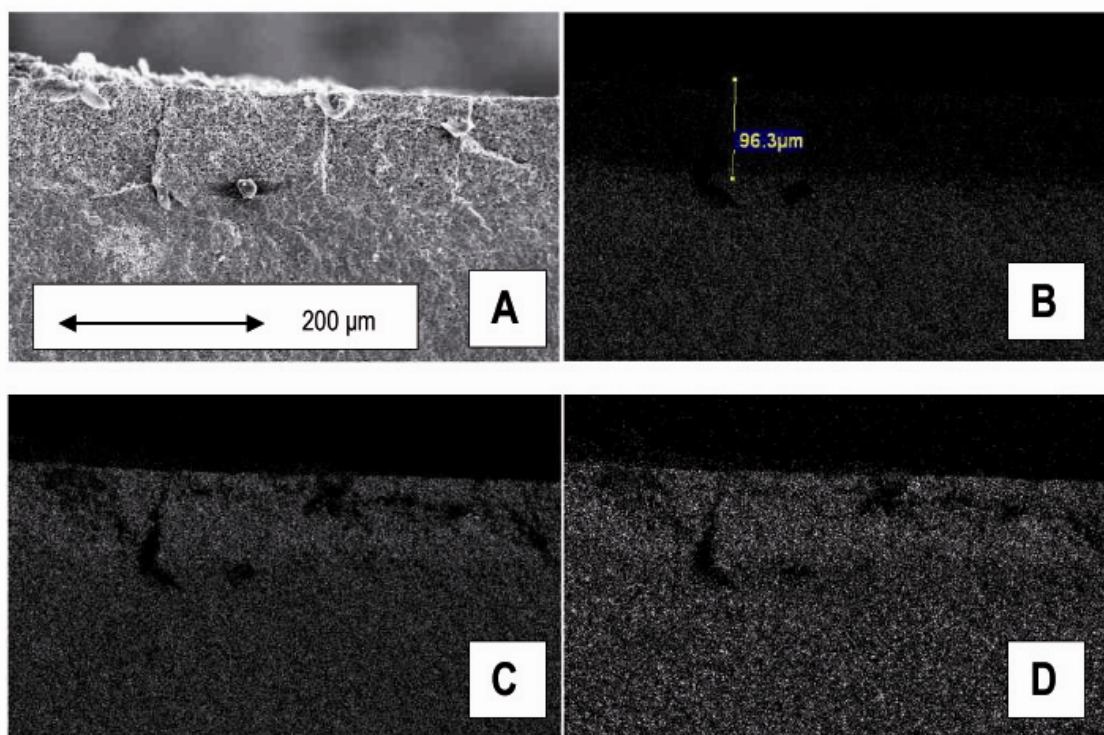


Figura 49.- Imagen SEM de una pieza de circonón sometida al tratamiento térmico en atmósfera reductora (A) y de sus respectivos mapas EDS de Si (B), Zr (C) e Y (D).

Los difractogramas de piezas con distinto contenido de óxido de itrio se pueden apreciar en la Figura 50. Se observa la estabilización de la circona en las muestras con Y_2O_3 , así como una presencia más relevante de picos correspondientes al circonón en las piezas con menor contenido en óxido de itrio. Esto se debe al menor espesor de la capa porosa alcanzado en estas muestras, de forma que se capta el circonón del substrato si la capa de circona formada no tiene un espesor elevado. Se ha encontrado que la adición de Y_2O_3 favorece asimismo la pérdida de peso, y la formación de capas porosas de mayor espesor. Los resultados a este respecto se recogen en el apartado 15.2.3.

De forma cualitativa se puede afirmar que las piezas con 4 % molar de itria presentan una capa de circona mayoritariamente tetragonal, mientras que esta capa está formada predominantemente por circona cúbica en las piezas con un 8 % de Y_2O_3 . Las diferencias en los difractogramas que permiten hacer esta distinción cualitativa no son lo suficientemente claras para el análisis cuantitativo, y apenas para el análisis cualitativo. Al analizar los picos con mayor detalle para valores de 2θ por encima de 60° (Figura 51) se encuentra que los de la mezcla de 4 % molar presentan “hombros” correspondientes a la presencia de dos picos muy próximos, que no se encuentran en los difractogramas de muestras con un 8 % molar, por lo que se supone que en el

primer caso habrá una presencia de circona tetragonal significativamente mayor que en el segundo, aunque no se puede determinar cuantitativamente por difracción.

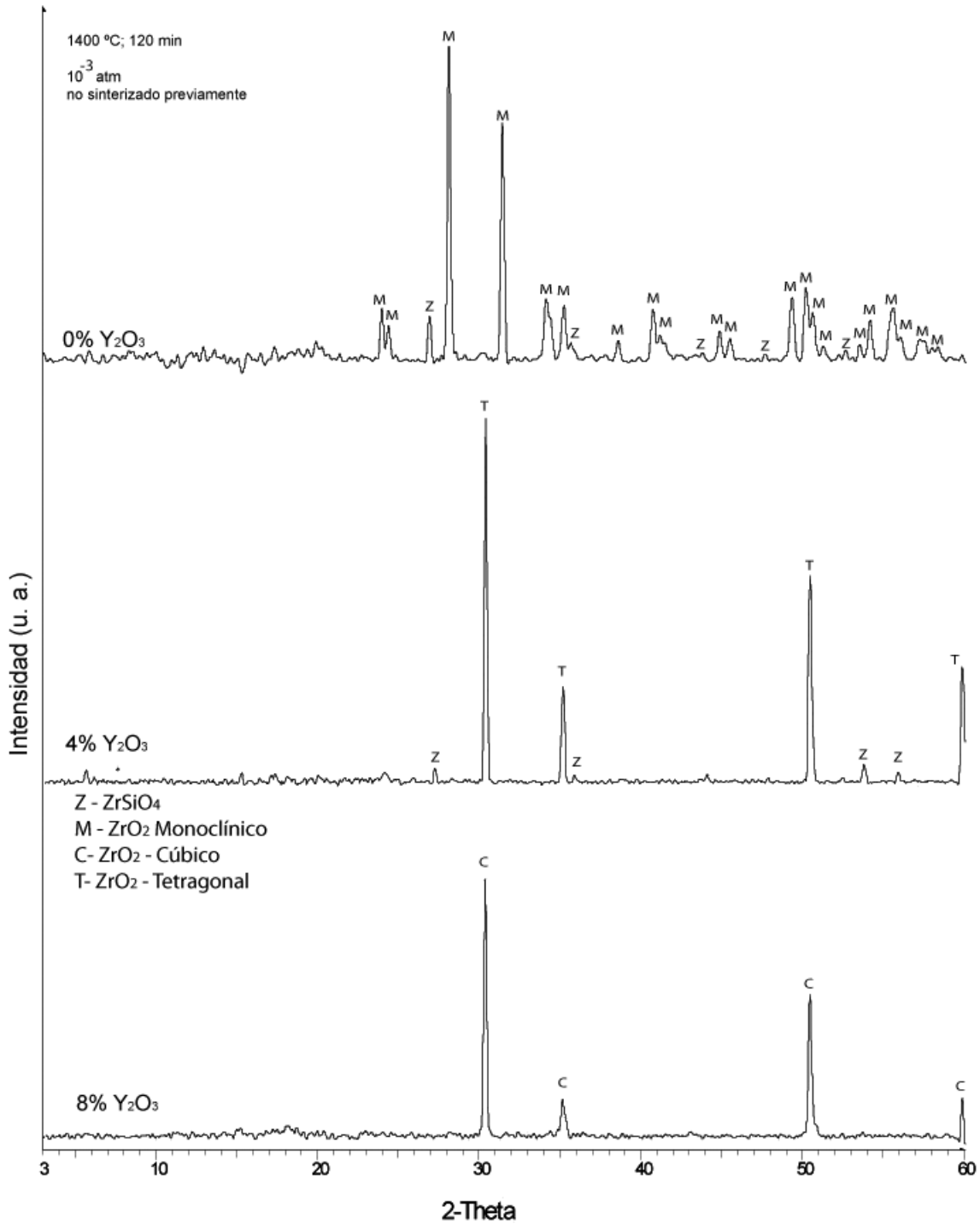


Figura 50.- Difractogramas correspondientes a piezas no sinterizadas sometidas al tratamiento térmico en vacío durante dos horas.

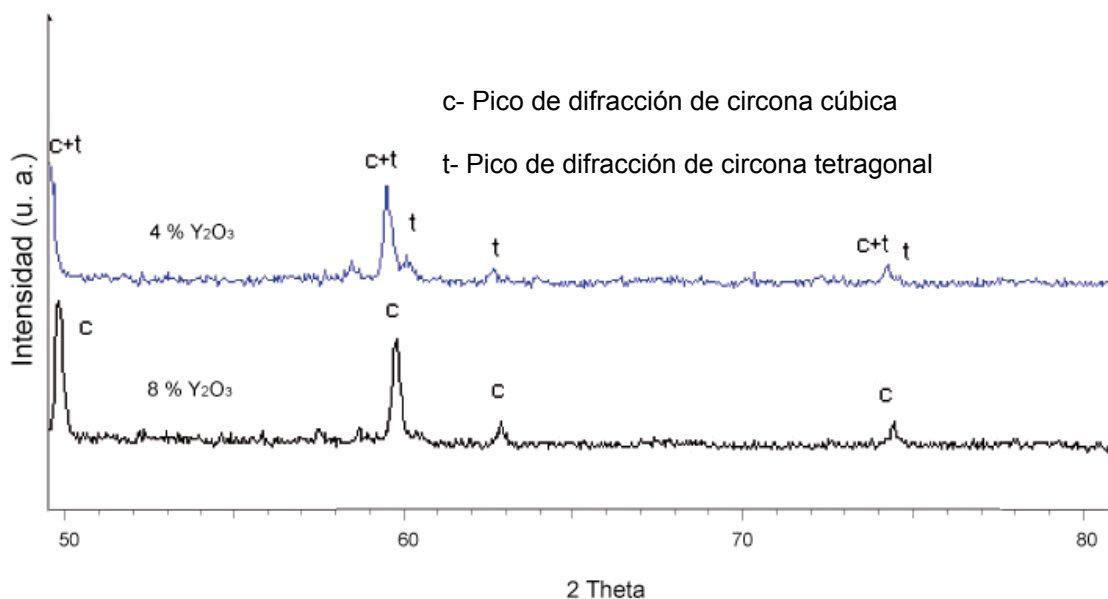


Figura 51.- Diferenciación cualitativa de circonita cúbica y tetragonal en ángulos de difracción elevados.

15.2. Pérdida de peso en circonita sintética

15.2.1. Pérdida de peso para distintos tiempos de reacción y temperaturas

Las pérdidas de peso aumentan al prolongar la duración del tratamiento térmico en vacío. El aumento de la pérdida de masa no es lineal con el tiempo, observándose que se la velocidad de pérdida de masa va disminuyendo con el tiempo, y pareciendo que llega a detenerse.

Esta dependencia con el tiempo se observa en los experimentos realizados con pastillas de circonita en mayor o menor medida, pero en todos los casos. En los siguientes apartados se muestra la dependencia y la evolución de la pérdida de masa registrada con otros factores, pero en todos los casos se observan pérdidas de peso que reducen su intensidad con el tiempo.

Con respecto a las temperaturas, el descenso observado en la masa de las piezas resulta ser mayor cuanto mayor es la temperatura del tratamiento. Por otra parte, la ralentización que se observa en la pérdida de peso según transcurre el tiempo parece ser menor para las temperaturas más altas, mientras que en las más bajas parece que se alcanza antes un valor prácticamente estable de pérdida de peso y a partir de ese momento ya no tienen lugar más pérdidas.

En la Figura 52 se observa la pérdida de peso experimentada por pastillas de circón previamente sinterizadas tras ser sometidas al tratamiento térmico en vacío a distintas temperaturas para distintos tiempos, observándose como a temperaturas mayores las pérdidas son mayores. En los datos obtenidos en ensayos a 1500 °C se aprecia mejor la ralentización de la pérdida de peso, mientras que esta es mucho menos visible a 1400 °C y parece prácticamente constante a 1300 °C, debido principalmente a la diferencia entre las magnitudes.

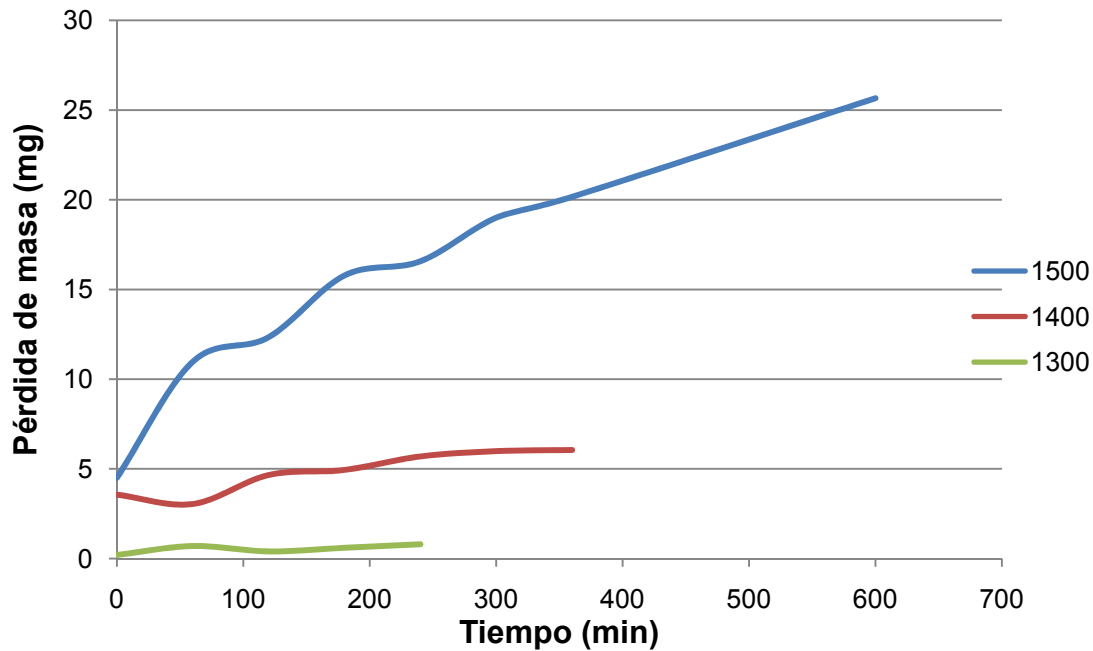


Figura 52.- Pérdida de peso registrada según la duración del tratamiento térmico en pastillas sinterizadas de circón tras el proceso de volatilización a distinta temperatura.

15.2.2. Influencia de la sinterización previa

Se observa que la sinterización de las piezas de circón previa a su tratamiento en atmósfera reductora tiene efecto sobre la cantidad de masa perdida en este proceso. Las piezas sinterizadas presentan una pérdida de peso mucho menor que las que entran en el horno sin haber pasado por este proceso. Esta diferencia se hace más patente cuando las temperaturas son mayores. Se aprecia en la Figura 53 que la evolución con el tiempo de las pérdidas de peso es básicamente similar a la mostrada en la Figura 52 correspondiente a piezas sinterizadas, con la salvedad de que los valores de la pérdida de peso son mayores para las piezas no sinterizadas y que parece que el ritmo de pérdida de peso se ralentiza antes en las piezas sinterizadas que en las no sinterizadas.

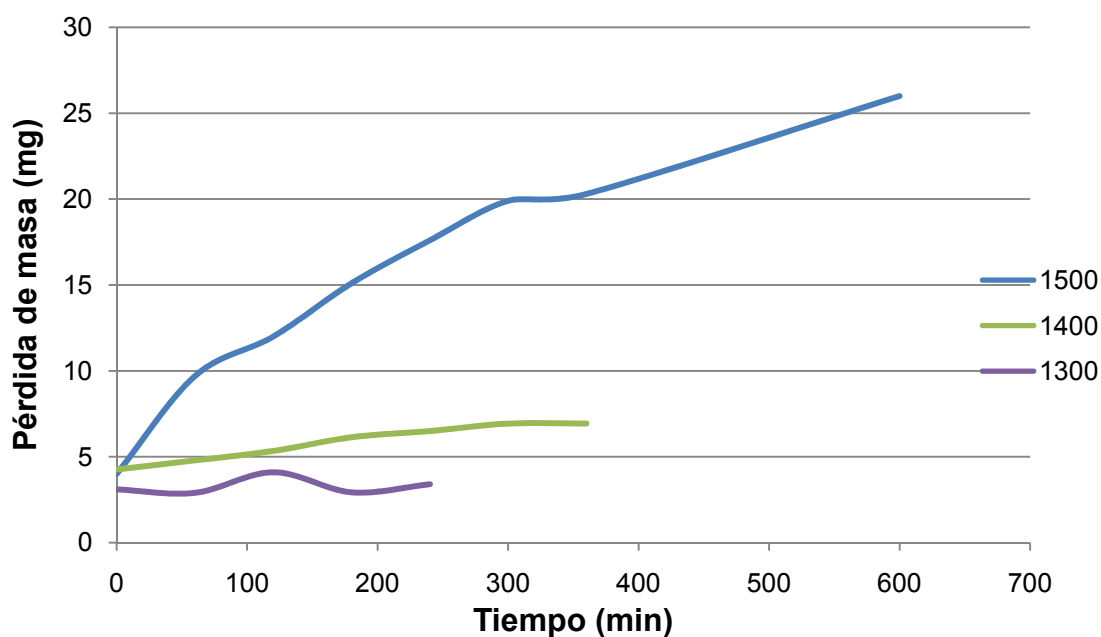


Figura 53.- Evolución de las pérdidas de peso registradas tras el tratamiento térmico en vacío a distintas temperaturas de pastillas de circonio no sinterizadas previamente.

Por lo demás, la evolución de las pérdidas de peso en función de la temperatura y el tiempo es en las piezas no sinterizadas similar a la de las piezas sinterizadas.

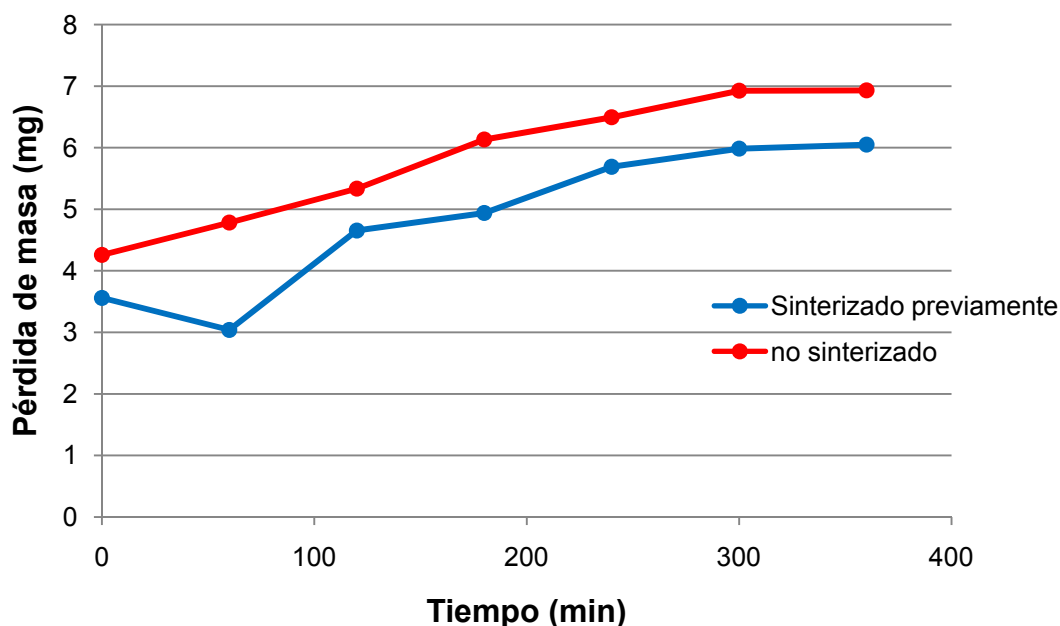


Figura 54.- Pérdidas de peso en piezas de circonio sinterizadas y no sinterizadas tras tratamiento térmico a 1400 °C de distinta duración.

La diferencia en las pérdidas de mas experimentadas por las piezas sinterizadas y las no sinterizadas se aprecia mucho más claramente al comparar los resultados obtenidos en la misma gráfica. En la Figura 54 se muestran las pérdidas de peso de

piezas sinterizadas y no sinterizadas a 1400 °C, observándose que a pesar de observarse un comportamiento similar con el tiempo, son estas últimas las que presentan mayores disminuciones en su masa.

Esta diferencia se aprecia en los ensayos a todas las temperaturas, tendiendo a reducirse con la temperatura creciente, como se muestra en la Figura 55.

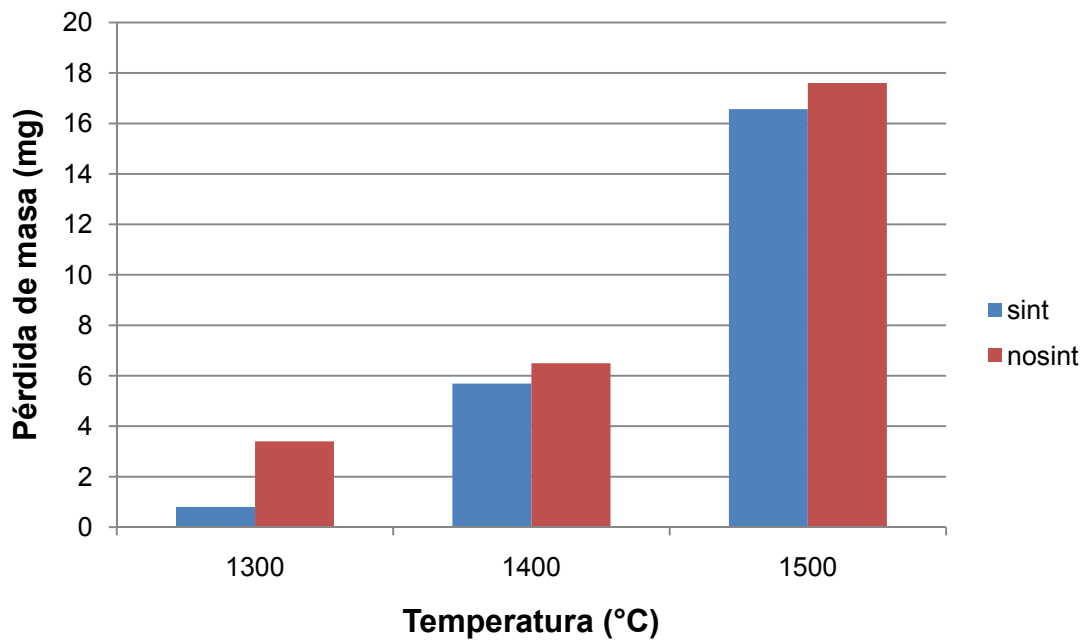


Figura 55.- Pérdidas de peso para piezas sinterizadas y no sinterizadas a distintas temperaturas tras 240 minutos de tratamiento térmico en vacío.

15.2.3. Presencia de Y_2O_3

Se observa que el contenido en Y_2O_3 tiene influencia en la cantidad de masa perdida por las piezas.

Se utilizaron muestras de circonio mezclado con Y_2O_3 en distinto porcentaje molar (en principio se emplearon porcentajes más utilizados comercialmente: 0, 4 y 8 %), que se utilizaron para conformar pastillas según el procedimiento explicado en el apartado de métodos experimentales (11.2.2), algunas de las cuales fueron calcinadas previamente en atmósfera de aire. Tras ser sometidas al tratamiento térmico en vacío durante se registraron mayores pérdidas de peso en las pastillas que contaban con mayor contenido de óxido de itrio.

Las pérdidas de las piezas no sinterizadas previamente son mayores que las de las sinterizadas, tal y como ocurría en las piezas sin adición de Y_2O_3 , aunque parece que en este caso las diferencias se amplían, tal como se aprecia en la Figura 56.

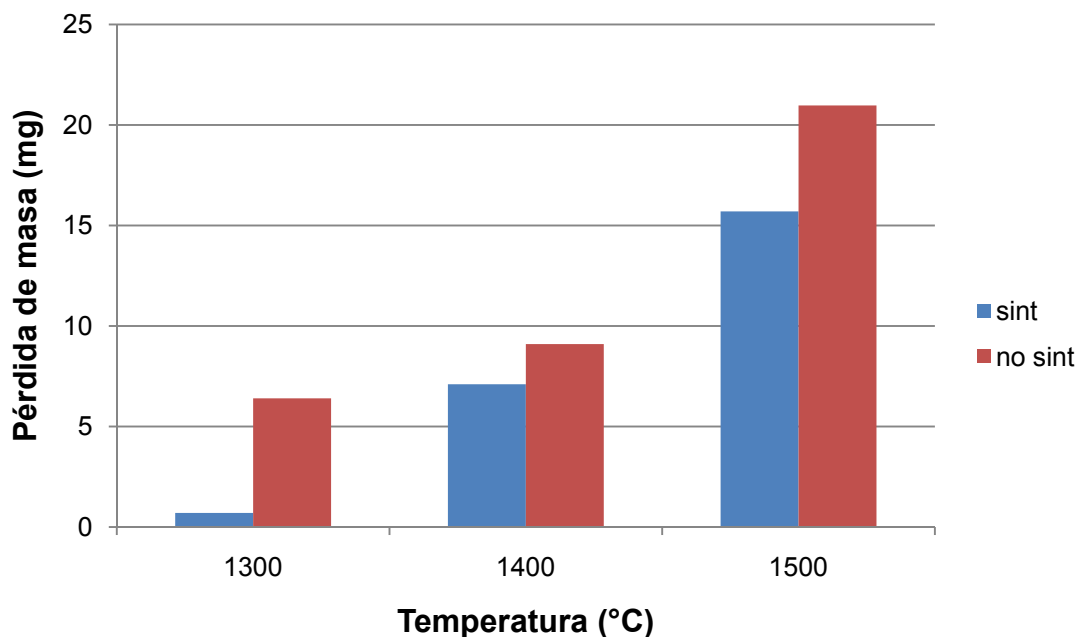


Figura 56.- Pérdidas de peso tras tratamiento en vacío a distintas temperaturas y durante 240 minutos de piezas de circon con 8 % de Y_2O_3 .

En la Figura 57 se reflejan las pérdidas de peso registradas a 1400 °C en piezas no sinterizadas, apreciándose que las piezas con un contenido de Y_2O_3 de un 8 % molar presentan una pérdida de peso muy superior a la registrada en pastillas con 0 y 4 % molar de Y_2O_3 . De estas últimas, las pastillas con un 4 % presentan unas pérdidas de peso ligeramente mayores, aumentando la diferencia con el tiempo.

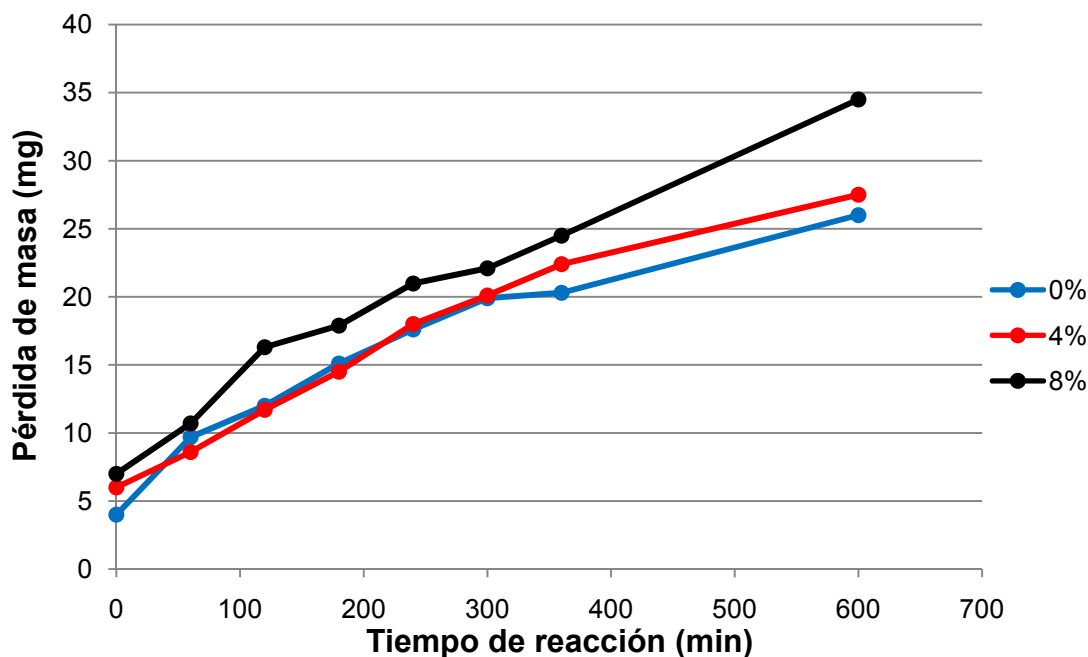


Figura 57.- Pérdidas de peso con el tiempo para piezas no sinterizadas, con distinto contenido de Y_2O_3 , tratadas en vacío a 1500 °C.

En el caso de las pastillas sinterizadas previamente (Figura 58), la influencia del óxido de itrio no es tan importante, aunque si se percibe que las piezas con mayor contenido en este óxido experimentan pérdidas de peso mayores.

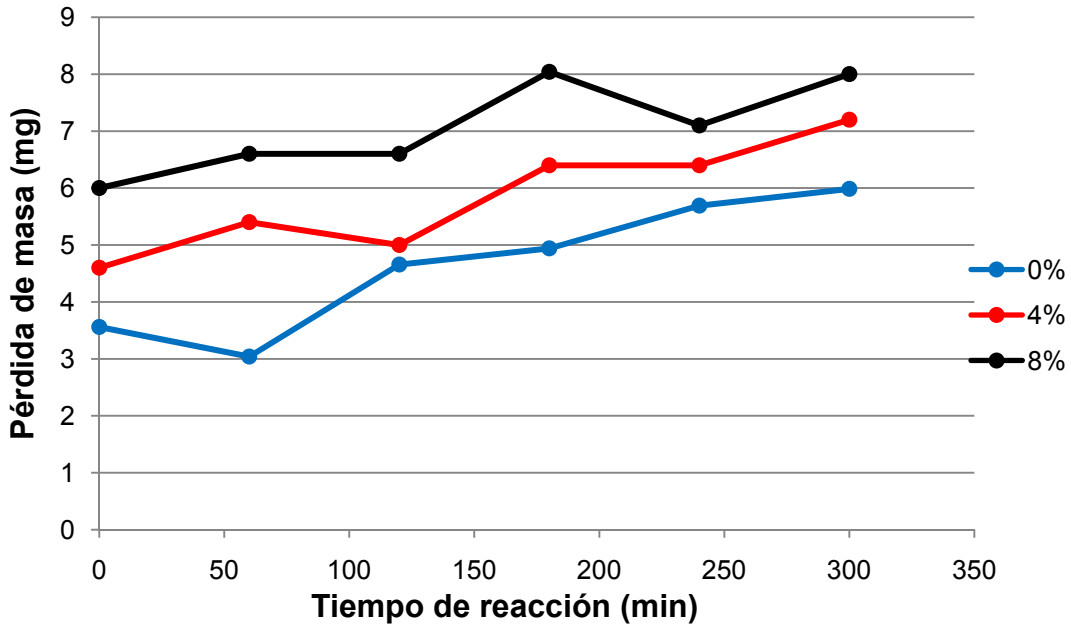


Figura 58.- Pérdidas de peso en función del tiempo y el contenido en Y₂O₃ para pastillas sinterizadas previamente, sometidas a tratamiento térmico en vacío 1400 °C.

Además de confirmarse las observaciones previas de que la pérdida de peso es mayor para temperaturas más altas y para piezas no sinterizadas, se observa que la adición de óxido de itrio favorece la pérdida de peso.

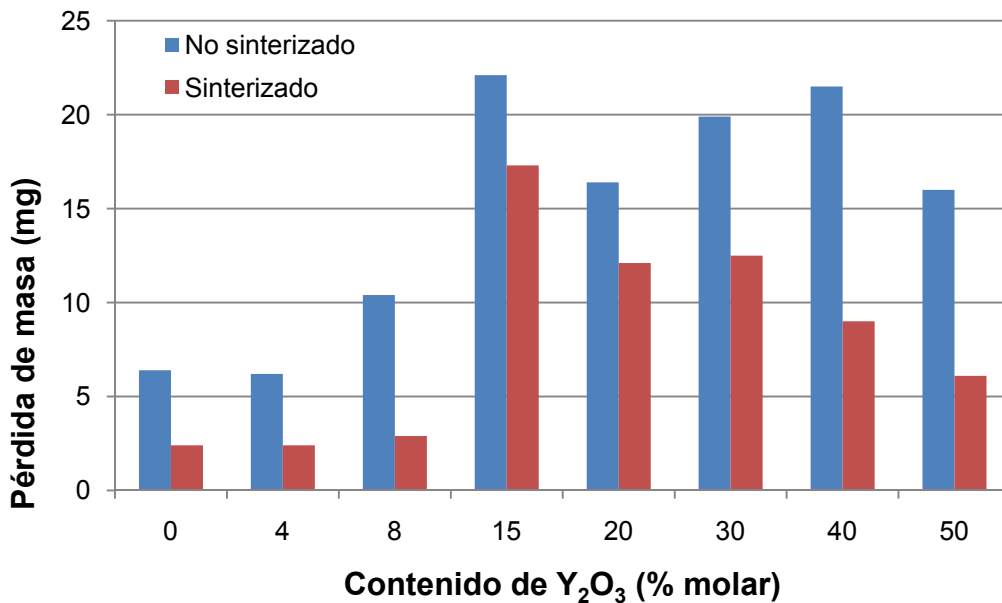


Figura 59.- Pérdidas de peso registradas para distintos contenidos de Y₂O₃ tras tratamiento térmico en vacío a 1400 °C durante 180 minutos.

Aumentando los porcentajes de Y_2O_3 en las piezas se sigue produciendo variación en las pérdidas de peso observadas, aumentando notablemente respecto a las piezas con menor contenido en este óxido. La pérdida de peso no es siempre mayor para mayores porcentajes de Y_2O_3 , como se refleja en la Figura 59, que muestra las pérdidas de peso de piezas sinterizadas y no sinterizadas tras tratamiento térmico en vacío a 1400 °C.

15.2.4. Influencia de la porosidad inicial

Se han preparado muestras de circón con un 8 % molar de óxido de itrio y distinto contenido de grafito, que fueron sinterizadas previamente al proceso de volatilización. Con el fin de garantizar que la combustión del grafito hubiera sido completa antes de la sinterización, al alcanzar los 700 °C se mantiene esta temperatura durante 120 minutos. Posteriormente se reanuda el ascenso hasta los 1400 °C y se mantiene esta temperatura durante dos horas para la sinterización de la pieza, según el procedimiento descrito en el apartado de materiales y métodos (11.3.1).

De esta forma se obtuvieron piezas sinterizadas con una elevada porosidad. Las proporciones de grafito utilizadas fueron de un 5 y un 10 % del peso total de la mezcla. Estas piezas, sometidas al tratamiento reductor, muestran diferentes pérdidas de peso en función de su porosidad, como se refleja en la Figura 60.

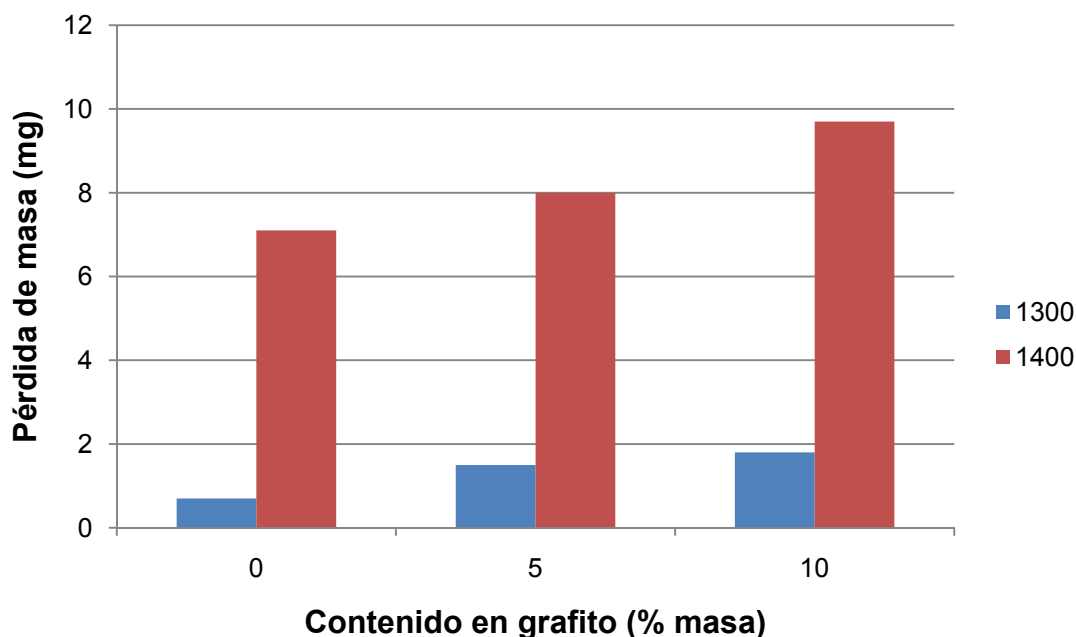


Figura 60.- Pérdidas de peso experimentadas tras reducción a 1300 y 1400 °C (240 minutos) para piezas de circón con 8 % de itrio previamente sinterizadas, en función de su distinto porcentaje en peso de grafito (en la mezcla inicial, ya que al iniciar el proceso de reducción ya se había calcinado).

Se observa que estas piezas de elevada porosidad experimentan una pérdida de peso significativamente mayor que las piezas estudiadas en apartados anteriores, mucho más compactas. La pérdida de masa aumenta además para piezas con mayor cantidad de grafito inicial (correspondiente a una mayor porosidad). Las medidas se realizaron tomando como masa inicial la de la pieza una vez calcinado el grafito, es decir, considerando exclusivamente el $ZrSiO_4$ y el Y_2O_3 , de modo que es equiparable a las medidas realizadas previamente.

Se realizaron experiencias para introducir piezas sin sinterizar en el horno, calcinando el grafito a 700 °C por el procedimiento indicado pero sin completar la sinterización. Estas piezas fueron sometidas a continuación al tratamiento térmico en vacío. Las pérdidas de peso son mucho mayores que en las piezas sinterizadas, del mismo modo que ocurría en las piezas sin contenido en grafito (apartado 15.2.2), aunque en este caso las piezas no llegaban a adquirir consistencia, y se desmenuzaban al ser manipuladas, por lo que apenas se dispone de datos de algunas series, aunque en la Figura 61 se puede apreciar como la pérdida de peso registrada aumenta drásticamente para piezas no sinterizadas previamente al tratamiento térmico en atmósfera reductora.

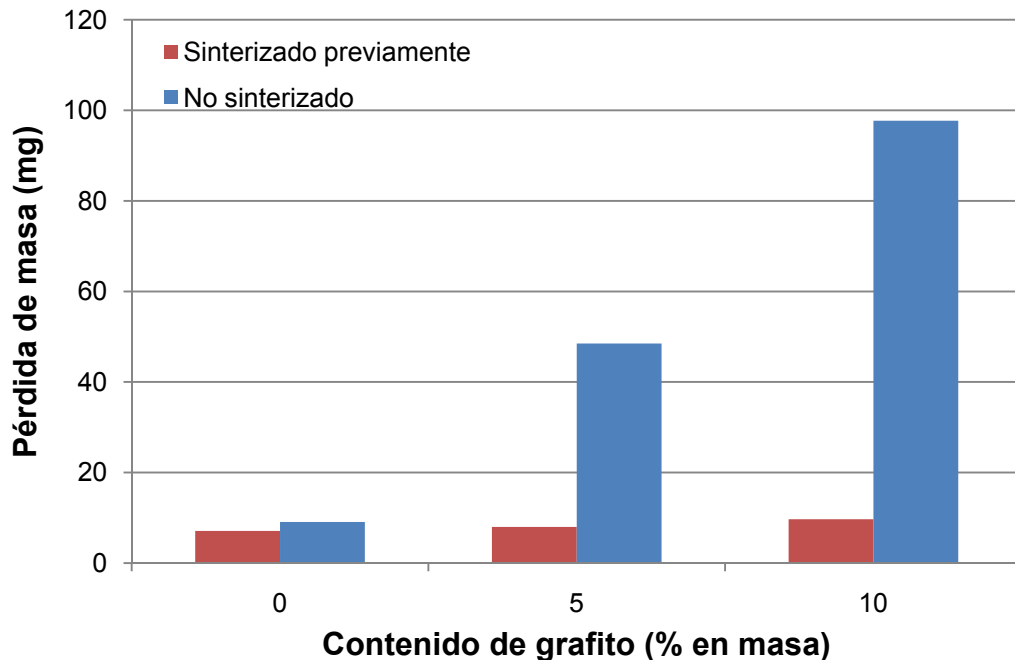


Figura 61.- Pérdida de peso registrada en función del contenido inicial de grafito para piezas de circón con 8 % de Y_2O_3 tras el tratamiento térmico en condiciones reductoras durante 240 minutos a 1400 °C para piezas sinterizadas y no sinterizadas.

15.2.5. Influencia del purgado de oxígeno

El proceso de purgado consiste en el llenado de la cámara del horno con un gas con bajo contenido en oxígeno, que se puede realizar repetidas veces, haciendo vacío posteriormente a su llenado para introducir nuevamente gas. Este proceso permite reducir la presión parcial de oxígeno en la cámara.

En la mayor parte de los experimentos realizados se realizan dos ciclos de purga (tal como se describe en el apartado 11.3.2). El purgado se realiza con gas nitrógeno (Alphagaz N₂ 1, Air liquide).

Dado que este gas tiene una proporción de oxígeno de $2 \cdot 10^{-6}$ por uno, la presión parcial de oxígeno más baja que se puede alcanzar dentro del horno al reducir la presión total a 10^{-3} atm será de $2 \cdot 10^{-9}$ atm, lo que se consigue tras dos purgados consecutivos.

No habrá nuevos aportes de oxígeno, cuando el horno esté en funcionamiento, pero la P_{O_2} inicial tiene efecto sobre los resultados, tal y como se muestra en el gráfico de la Figura 62, que refleja los resultados de pérdidas de peso obtenidos con distintas purgas para piezas no sinterizadas y con un contenido en Y₂O₃ del 8 % molar.

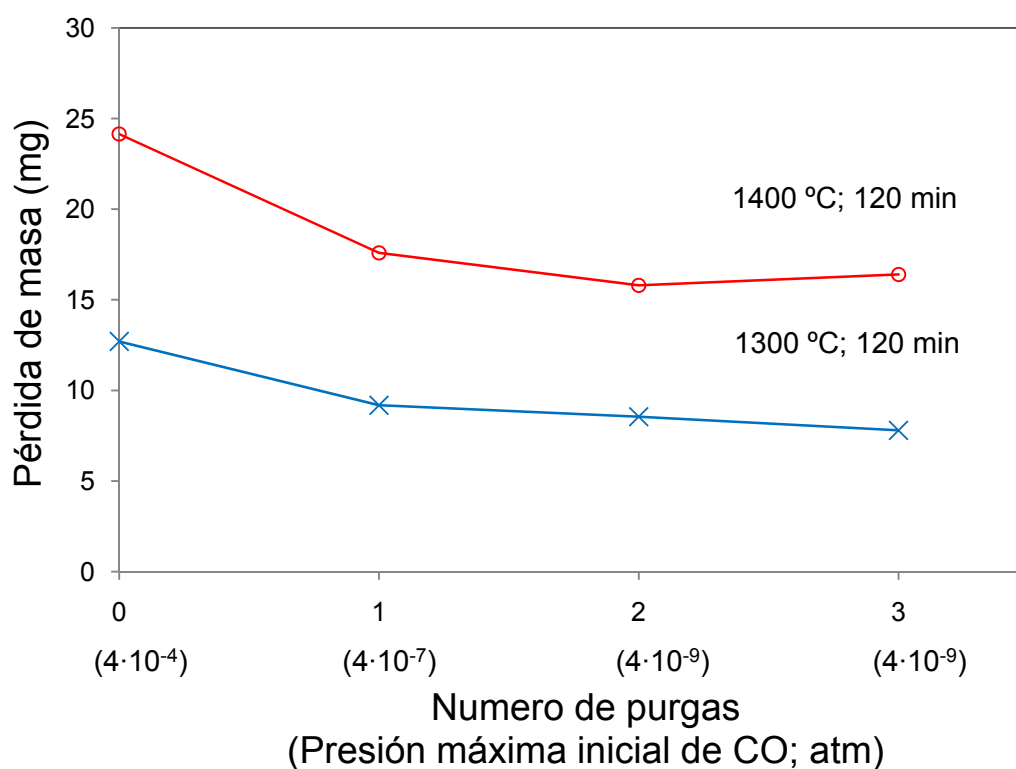


Figura 62.- Evolución de la pérdida de peso registrada con el número de ciclos de purgado de oxígeno.

Es importante tener en cuenta que a las temperaturas de trabajo, y en un horno de paredes de grafito, el oxígeno no se encuentra como tal, sino que habrá reaccionado para dar lugar a CO. Por ello en la Figura 62 aparece junto al número de purgados la presión inicial de CO debida al oxígeno contenido en la cámara del horno. Del mismo modo que no hay nuevas aportaciones de oxígeno, tampoco las habrá de CO, de modo que los valores que aparecen en la gráfica corresponden a la situación inicial, pero en caso de tener lugar alguna reacción, este contenido podrá variar.

15.2.6. Aditivos reductores

Se han introducido distintas cantidades de aditivos reductores en piezas de circón puro y de circón con 8 % molar de Y_2O_3 . Estos aditivos son grafito, silicio y carburo de silicio, en proporciones de un 5 % y un 10 % sobre el peso de la mezcla de circón.

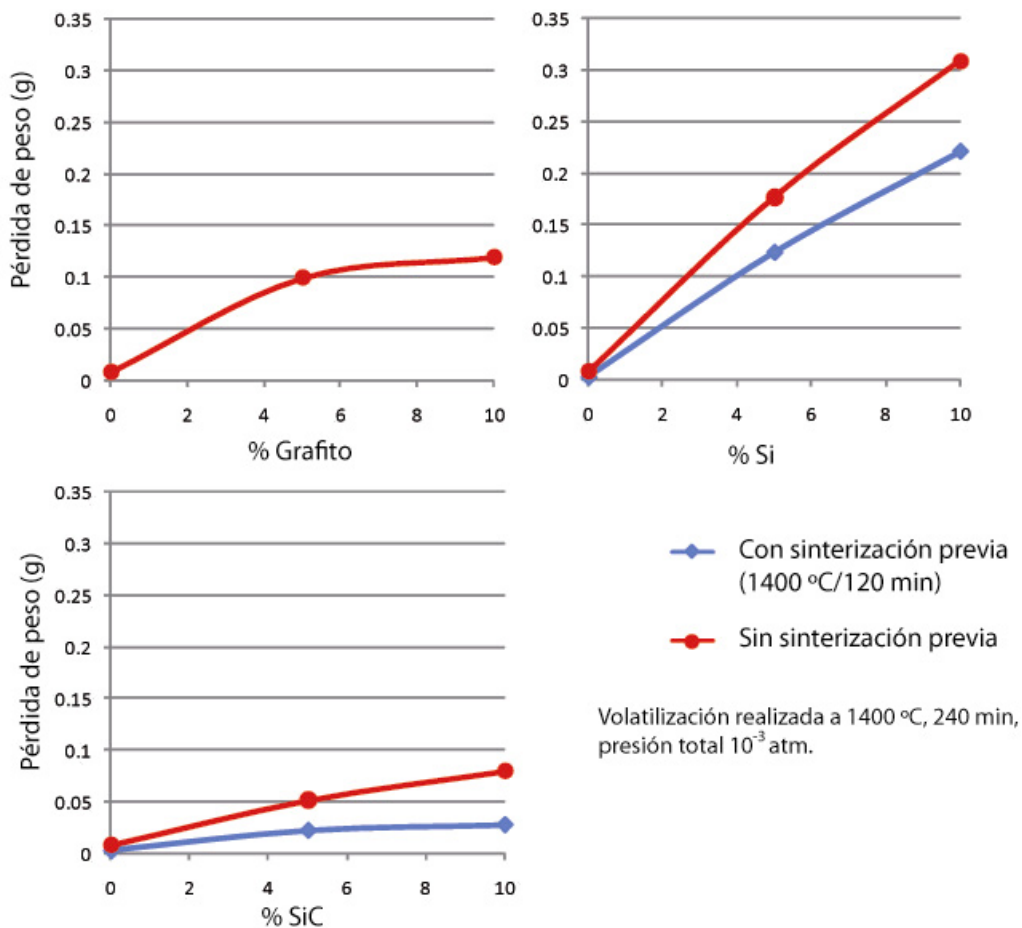


Figura 63.- Pérdidas de peso registradas tras volatilización de $ZrSiO_4$ con distintos aditivos reductores

La inclusión de cualquiera de los tres aditivos incrementa la pérdida de peso registrada tras el tratamiento térmico en atmósfera reductora. En la Figura 63 se muestran las

pérdidas de masa registradas con distintas proporciones de aditivos en piezas de circon con y sin sinterización previa. Obviamente no se incluyen resultados con sinterización previa para el grafito, ya que se calcina y da lugar a poros, tal y como se describe en el apartado 15.2.4.

En las piezas con aditivos reductores es de destacar que a pesar de la pérdida de peso no se encuentra ningún tipo de capa porosa sobre las superficies de la pieza, y que la estructura interna de la pieza presenta un aspecto irregular, propio de una sinterización defectuosa. En la Figura 64 se muestra la ausencia de capa porosa y la microestructura poco definida de una pieza con grafito sometida al tratamiento térmico en vacío. Los ensayos con otros aditivos y cantidades arrojan resultados similares.

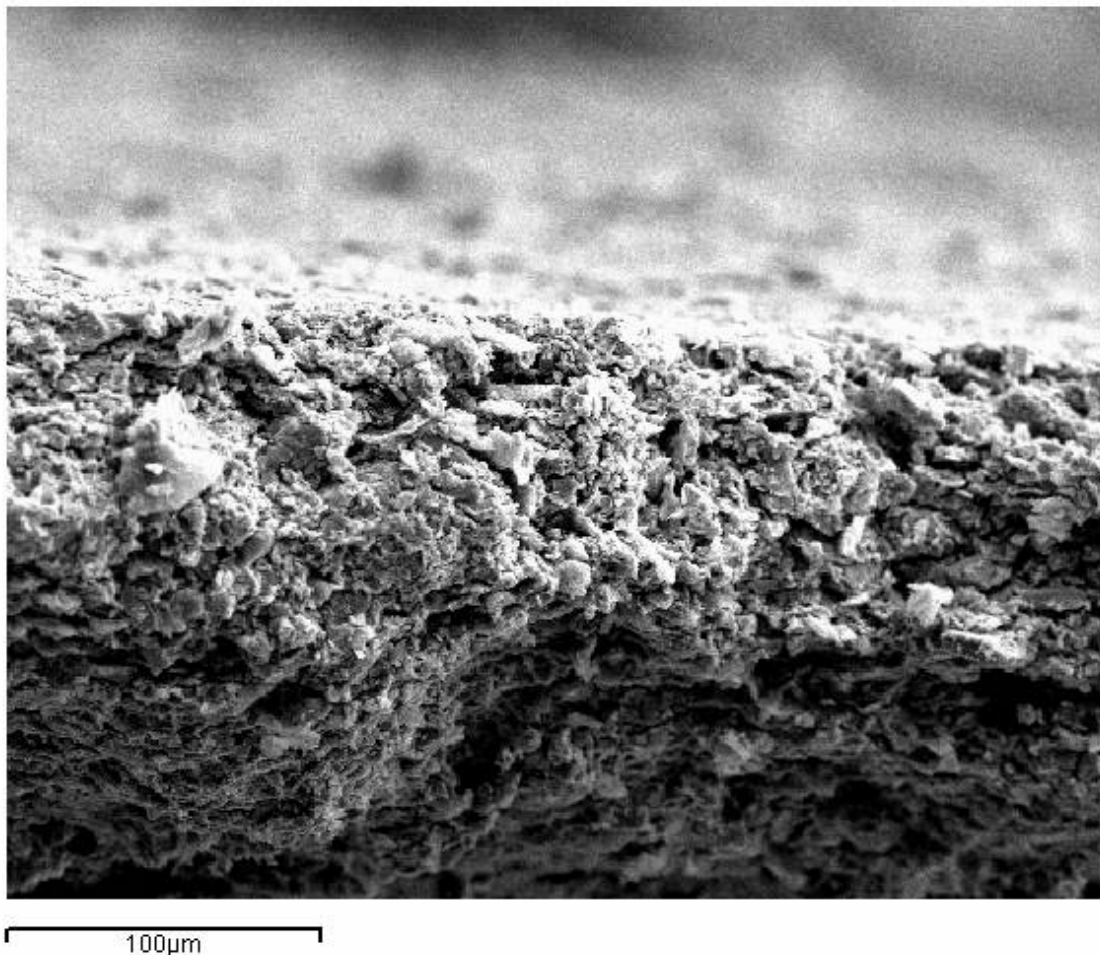


Figura 64.- Imagen obtenida por microscopía SEM de la fractura una pieza de circon con 5 % en peso de grafito sometida a tratamiento térmico en vacío a 1400 °C durante 180 minutos.

Si se somete al proceso de volatilización circón la mezcla de circón con aditivos sin conformar (esto es, en polvo) la volatilización es mucho mayor que en las piezas conformadas, y las pérdidas de peso son muy similares entre unos aditivos y otros, como se aprecia en la Figura 65.

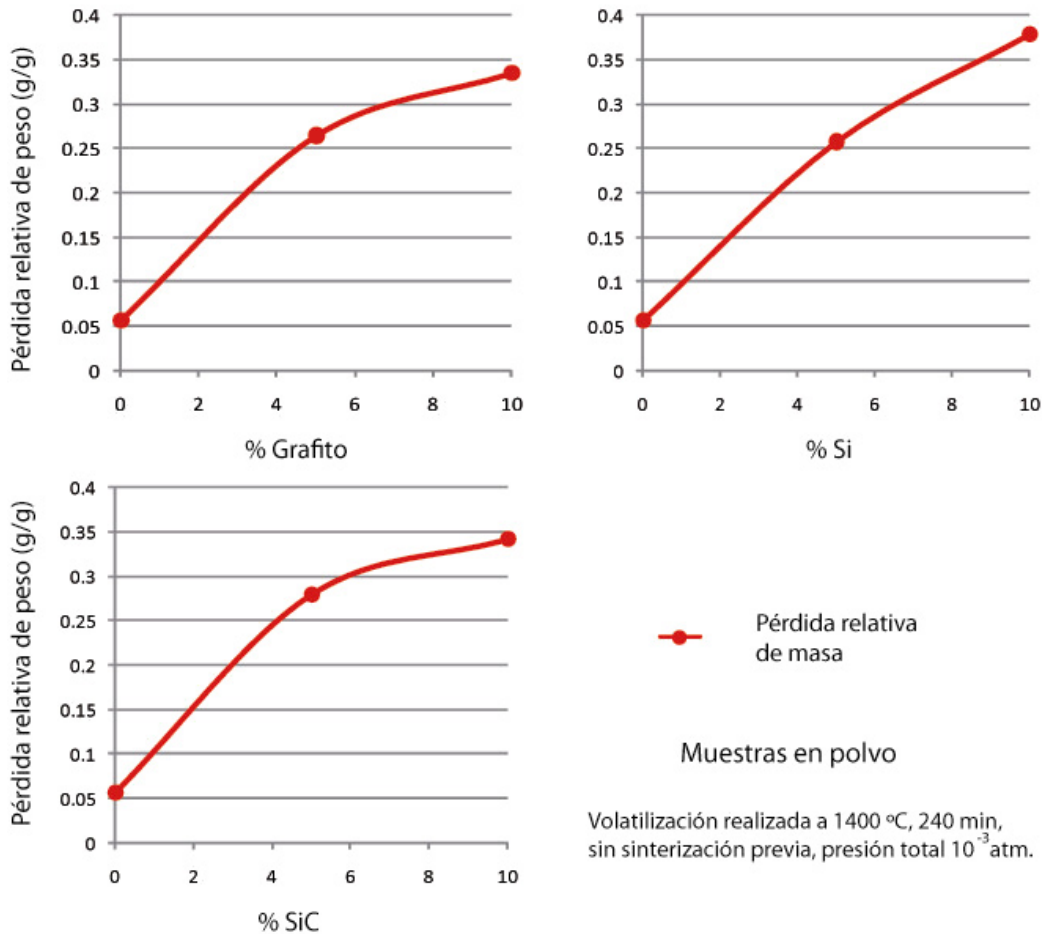


Figura 65.- Pérdidas de peso registradas tras volatilización de $ZrSiO_4$ con distintos aditivos reductores para muestras en polvo.

Por otra parte, en las piezas en las que se usa C o SiC como aditivo se encuentra presencia de ZrC en los difractogramas tras el proceso térmico en vacío cuando este se realiza a temperaturas de 1500 °C (Figura 67). La presencia de ZrC también se revela en el hecho de que la pieza presente conductividad eléctrica (detectada utilizando el polímetro) y en su coloración marronácea, que se aprecia en la Figura 66.

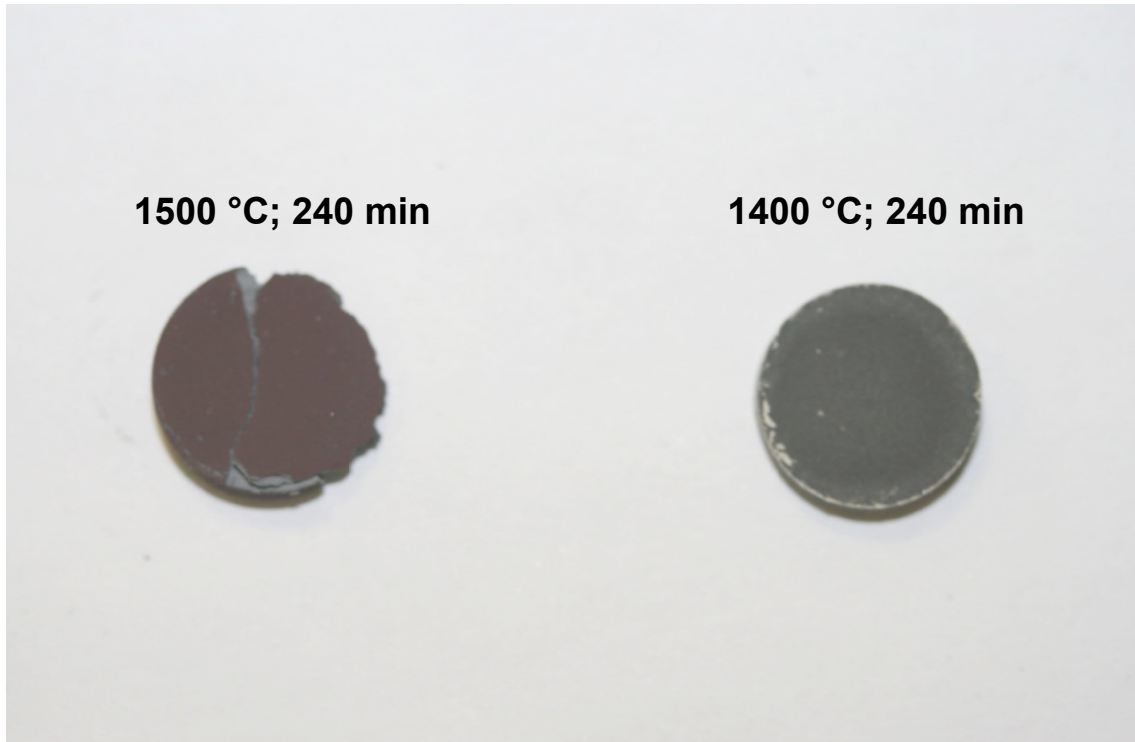


Figura 66.- Comparativa del aspecto de dos piezas de circon con 10 % de SiC tras el tratamiento en vacío a distintas temperaturas.

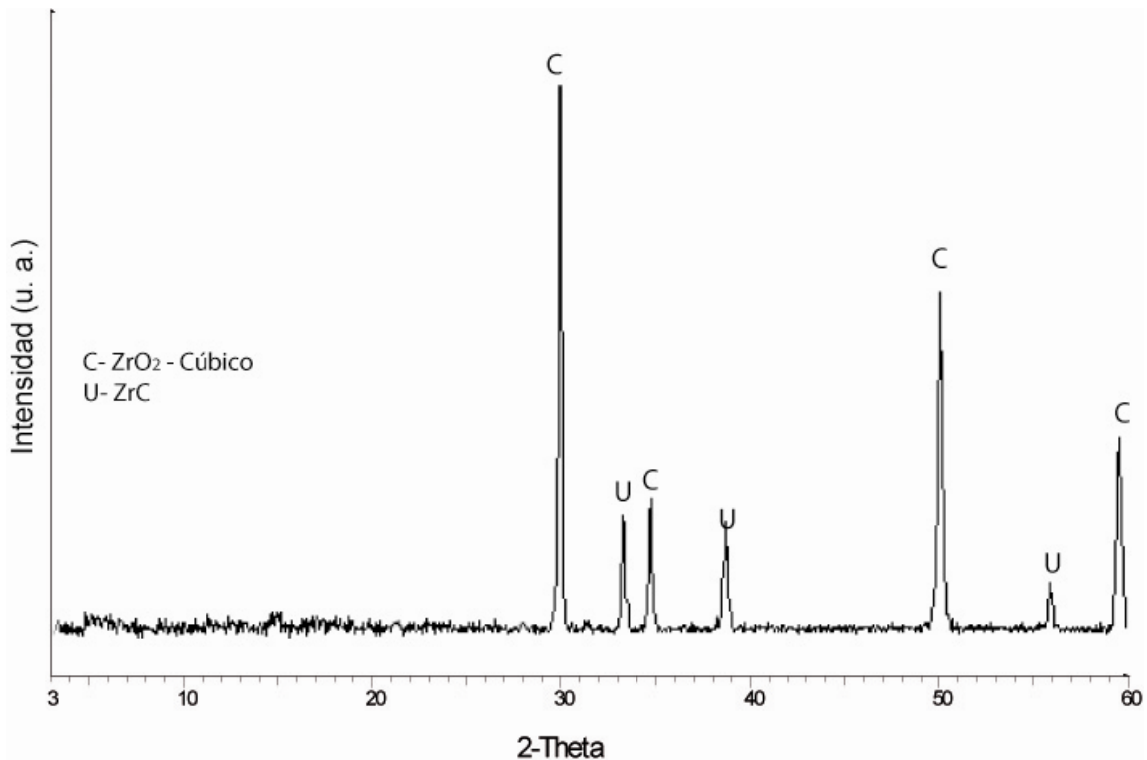


Figura 67.- Difractograma de una pieza de circon (8 % Y₂O₃) con 10 % en peso de grafito, tras ser sometida a tratamiento térmico en vacío a 1500 °C por 240 minutos.

15.2.7. Pérdida de peso con distintos soportes

Se observa que usando distintos soportes para piezas de $ZrSiO_4/Y_2O_3$ los resultados varían. Las pérdidas de peso de piezas tratadas en crisoles de alúmina son las más bajas, mientras que las pérdidas de peso en piezas tratadas sobre crisoles de grafito o carburo de silicio son mayores, como se muestra en la Figura 68.

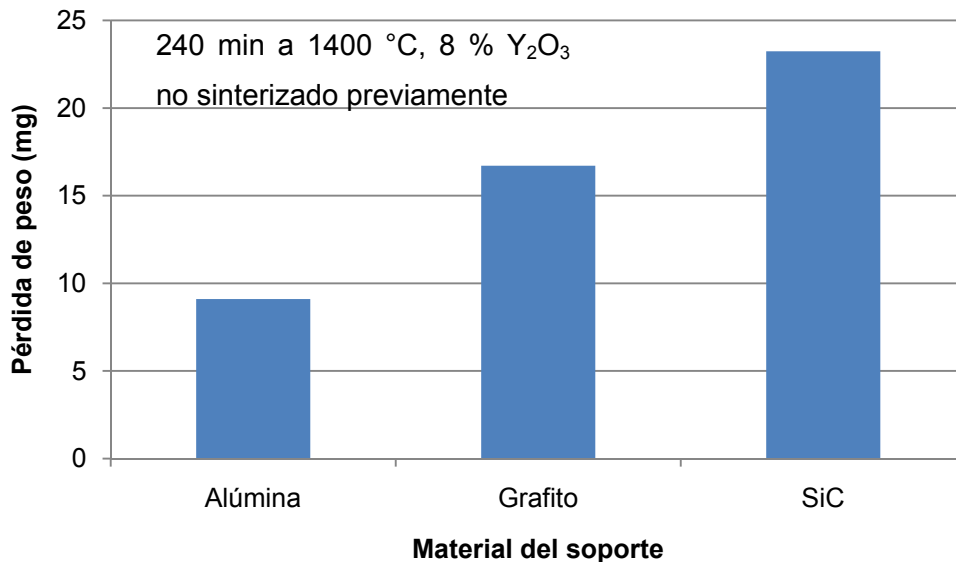


Figura 68.- Pérdidas de peso registradas en función del soporte de reacción utilizado.

Asimismo, también es de destacar el hecho de que las piezas sometidas al tratamiento usando un soporte de alúmina presentan capa porosa sólo en las superficies expuestas a la atmósfera (base superior y superficie lateral), mientras que en las que el soporte era de grafito o carburo de silicio también se formaba una capa porosa en la superficie apoyada, que en ocasiones tenía un espesor claramente mayor que la capa formada en las superficies expuestas. En los casos en los que se encontró una capa porosa en la superficie inferior de las piezas tratadas en un crisol de alúmina se trataba de una capa de un espesor mínimo en comparación con la capa formada en las superficies expuestas de la pieza. En la imagen de la Figura 69 se aprecia la imagen SEM de las caras apoyadas de distintas piezas de circon tras el mismo tratamiento sobre distinto soporte. La pieza de la imagen 1a estaba apoyada sobre Al_2O_3 y la volatilización es mínima, mientras que la de la figura 2a estaba apoyada sobre SiC y la volatilización producida es considerable. Las imágenes 1b y 2b corresponden a imágenes de electrones retrodifundidos de las mismas imágenes, apreciándose la circon en un color más claro que el circon. En la pieza apoyada sobre SiC (2b) se observa la formación de una capa de circon, que no aparece en la

pieza apoyada sobre alúmina (*1b*). Los puntos claros en el interior de la responden a la disociación del circón, favorecida por la presencia de Y_2O_3 .

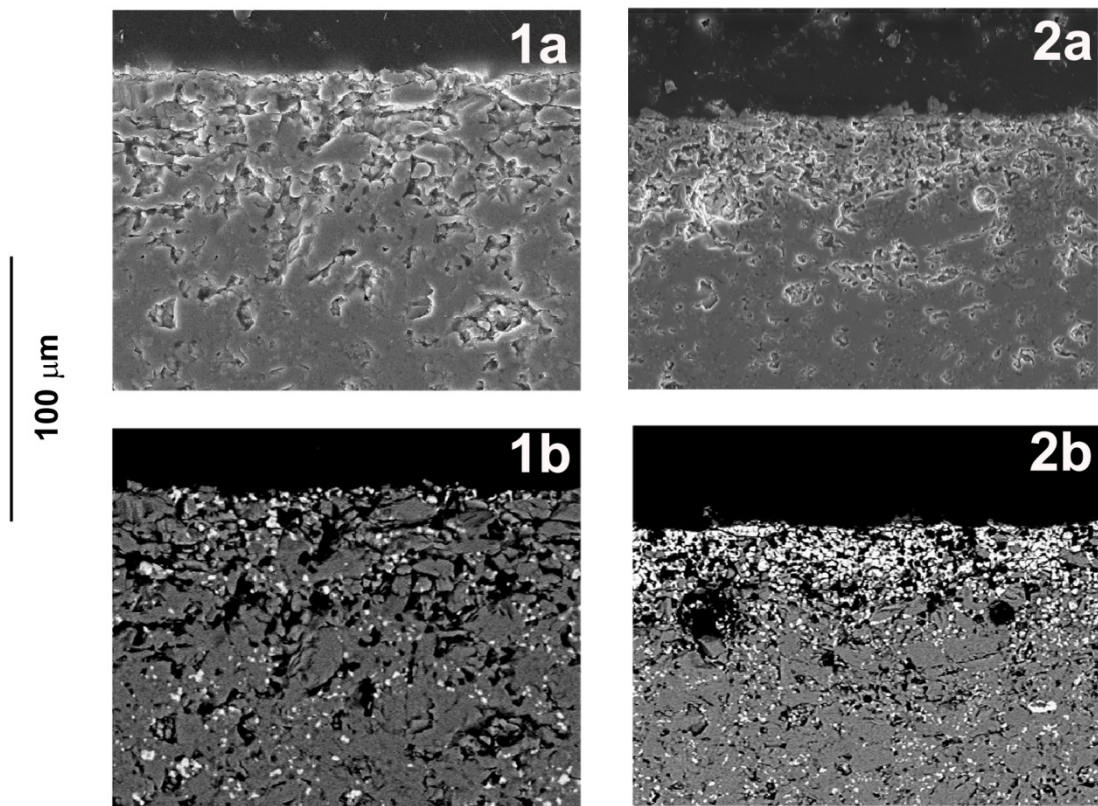


Figura 69.- Imágenes SEM de la cara apoyada sobre el soporte de piezas de circón con 8 % de Y_2O_3 tras 180 minutos a $1400\text{ }^{\circ}C$. El soporte era de Al_2O_3 para la muestra 1 y de SiC para la muestra 2. Las imágenes *b* corresponden a imágenes de electrones retrodifundidos (BSE) en las que la circona aparece en un tono más claro y el circón más oscuro.

15.3. Oscurecimiento del circón

Se observa que en ocasiones aparece un ligero oscurecimiento de las piezas de circón tras el tratamiento térmico en vacío, mayor cuanto mayores sean la temperatura y la duración del tratamiento. El oscurecimiento aparece preferentemente en las superficies de la pieza expuestas a la atmósfera, y en menor medida en la superficie apoyada.

El oscurecimiento en ocasiones es muy intenso, como se muestra en la Figura 70 A, aunque no se encuentra ninguna diferencia en los difractogramas de las piezas o en las imágenes obtenidas mediante el microscopio SEM. En todos los casos se constata además que la coloración oscura revierte tras someter a la pieza a una calcinación en atmósfera oxidante, como se muestra en la Figura 70 B, sin que se aprecie cambio de peso significativo.

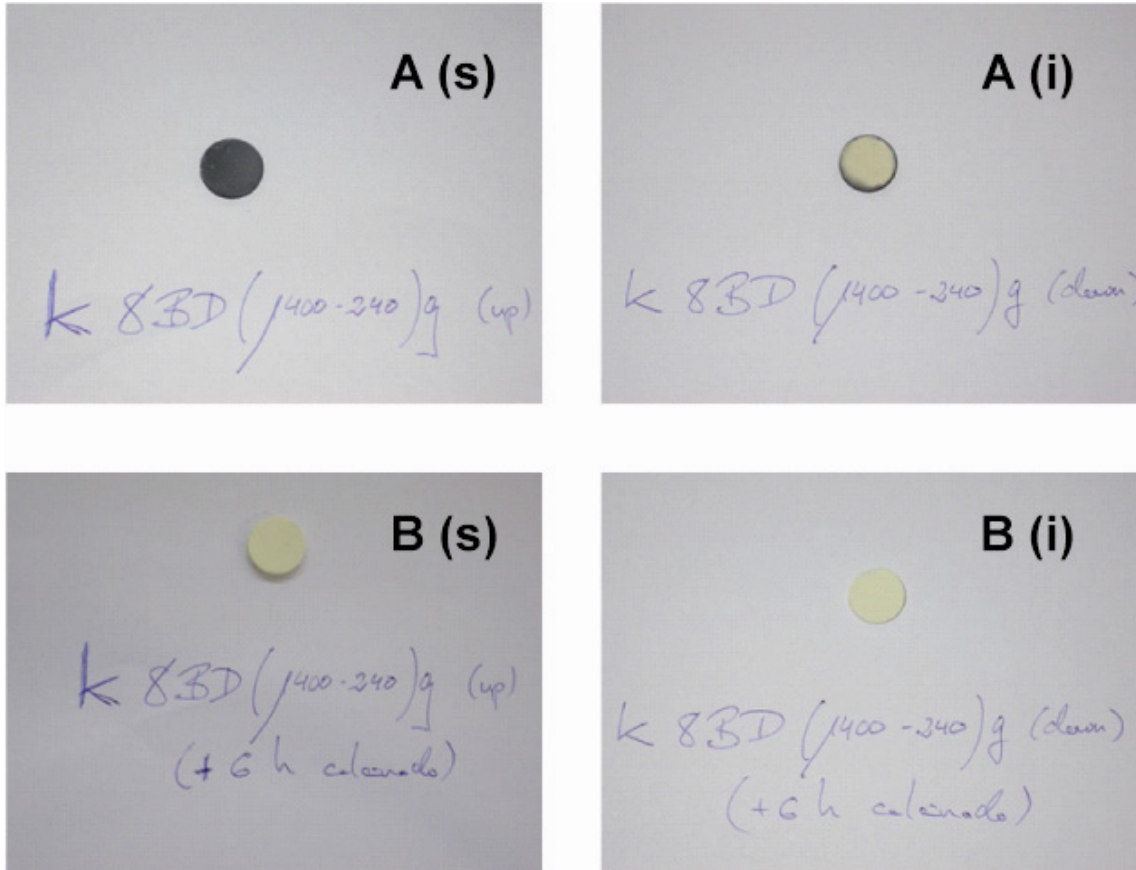


Figura 70.- Pieza de circonio sintético tras su tratamiento térmico (A) y después de ser sometido a una posterior calcinación en oxígeno durante 6 horas (B). (s-vista superior; i-inferior).

15.4. Pérdida de peso en alúmina y circonio con alúmina

Se han realizado experimentos de volatilización variando el tiempo, la temperatura y el soporte de reacción con otro tipo de circonio, conocido bajo la denominación comercial M-5, comercializado por Almiberia. Los resultados de pérdida de peso tras el tratamiento térmico en atmósfera reductora en piezas sinterizadas y no sinterizadas se muestran en la Figura 71 comparados con los resultados obtenidos con el circonio sintético. Estos resultados difieren de los obtenidos con alúmina sintética, ya que las pérdidas de peso son ligeramente inferiores.

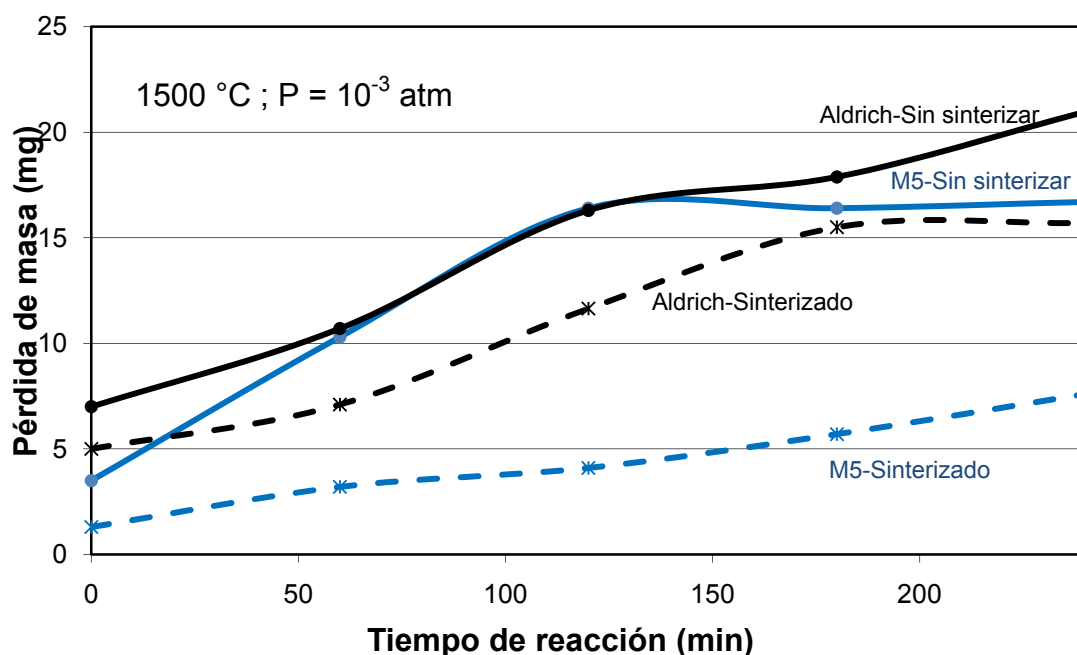


Figura 71.- Pérdidas de peso registradas en circón Aldrich (sintético) y M-5.

Por otra parte, se observa que los resultados al usar como soporte de reacción grafito o carburo de silicio son también diferentes, produciéndose en principio una mayor pérdida de peso que al usar alúmina como soporte de reacción, aunque el peso se estabiliza pronto.

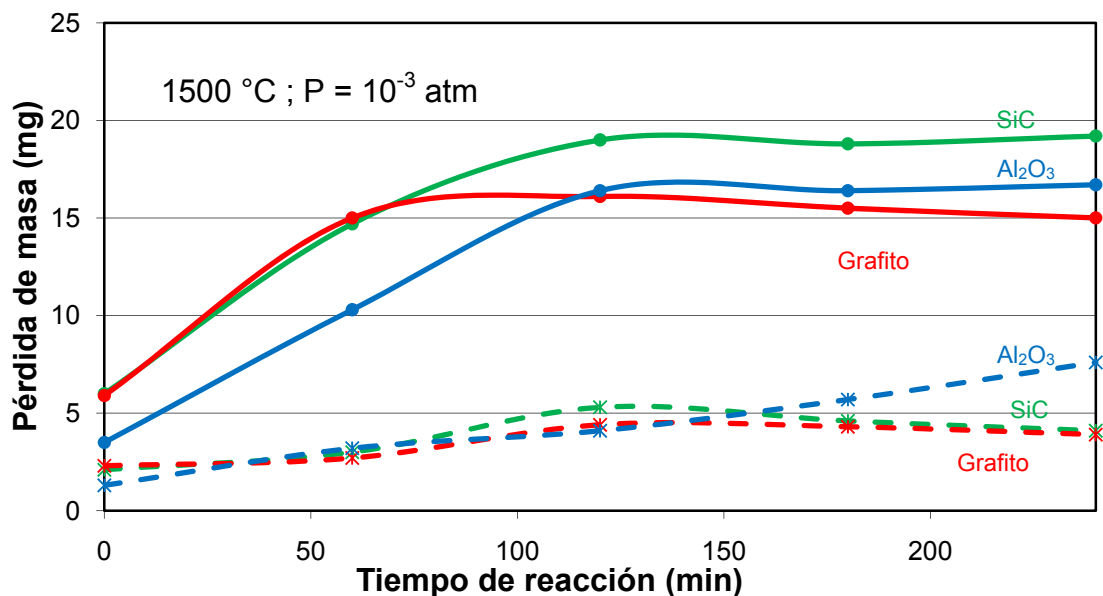


Figura 72.- Pérdidas de peso registradas con circón M-5 sobre soportes de reacción de alúmina, carburo de silicio y grafito.

Por una parte se produce una mayor pérdida de peso, pero la ralentización de la reacción que se produce con el tiempo es en este caso más brusca, y por otra parte se aprecia en los difractogramas de las piezas tratadas sobre estos soportes, además de la zircona estabilizada, la presencia de alúmina, que se deposita sobre las piezas una capa de alúmina densa (Figura 73).

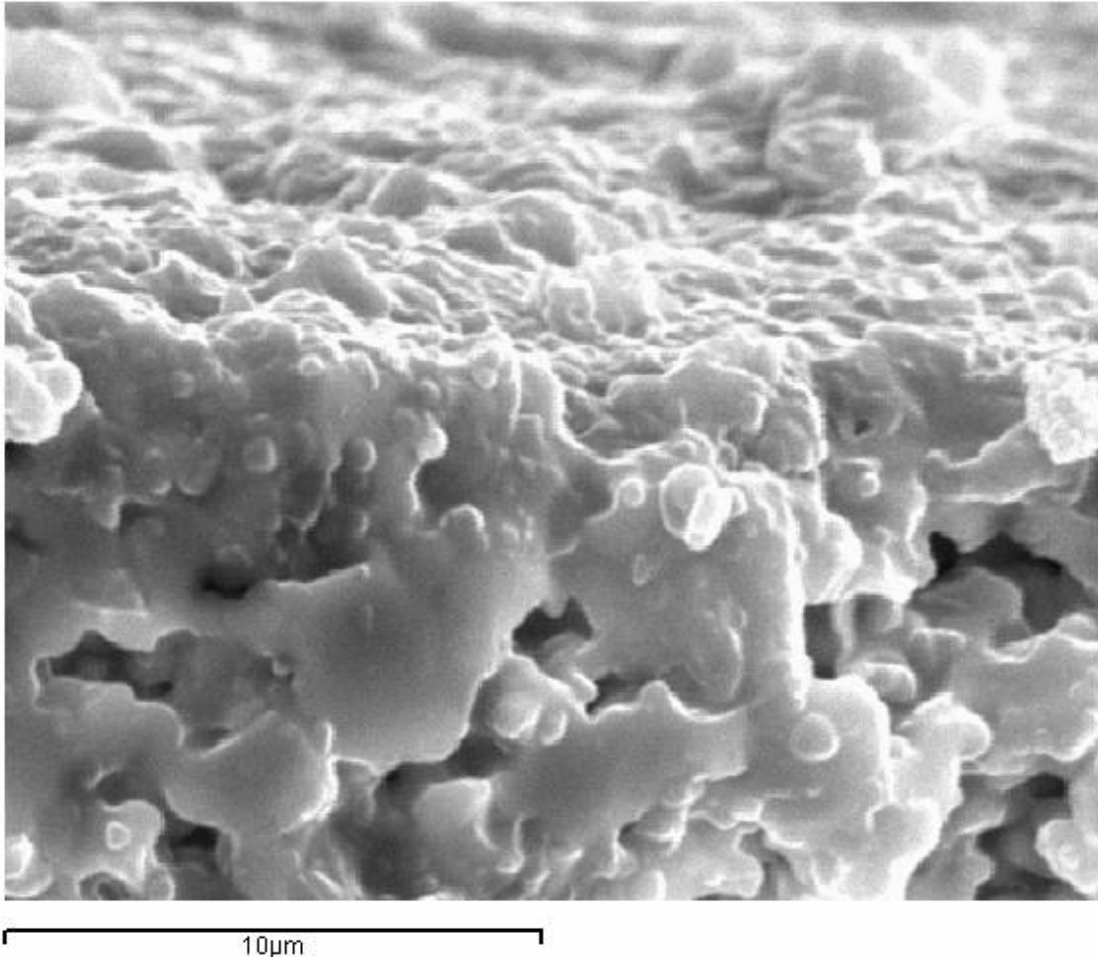


Figura 73.- Alúmina depositada sobre la capa porosa de una pieza de circon M-5 sometida a volatilización sobre un soporte de SiC.

La Figura 74 muestra las medidas de porosidad realizadas con partículas de circon M-5. Debe notarse, en comparación con lo que ocurría en el circon sintético (Figura 48), que las porosidades son menores, aunque al igual que en el circon sinterizado, las medidas de porosidad varían con el diámetro de la partícula debido a la diferente importancia relativa de la capa porosa en el volumen total, de modo que esta información extraída de estos datos debe matizarse en función de este efecto.

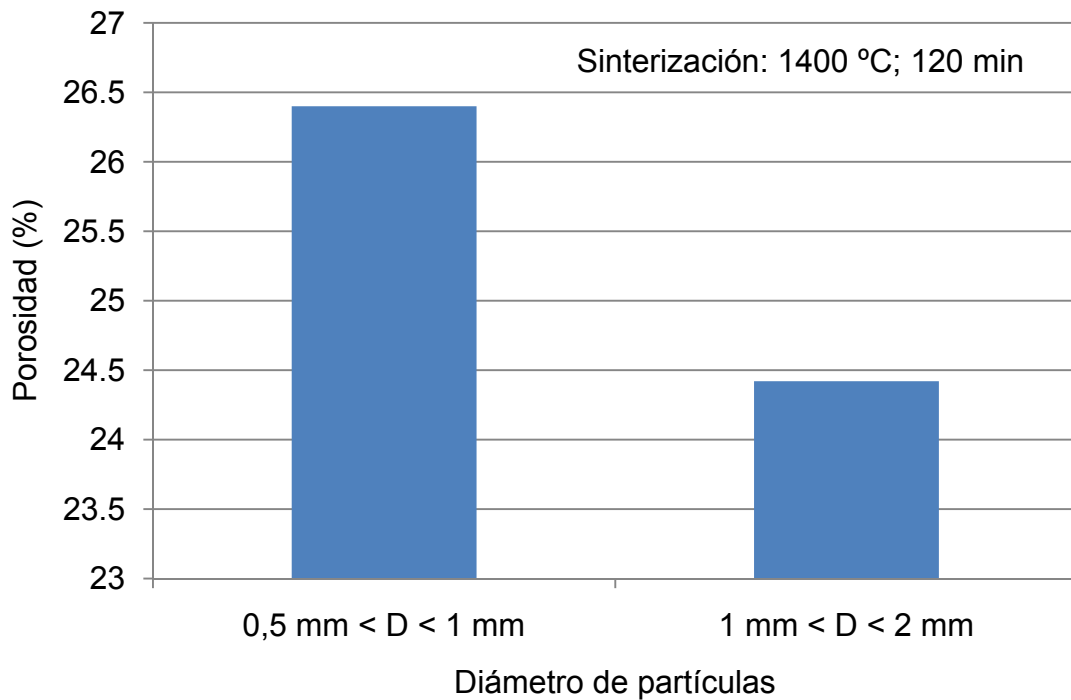


Figura 74.- Medidas de porosidad en partículas de circón M-5 sinterizadas en función de su tamaño.

Asimismo, se han realizado pruebas con alúmina sobre crisoles de grafito, y con contenidos en grafito 0, 5, 10 y 15 % sobre el peso de la alúmina. Estos experimentos con grafito se hicieron, obviamente, sin calcinación previa y los resultados se muestran en la Figura 75.

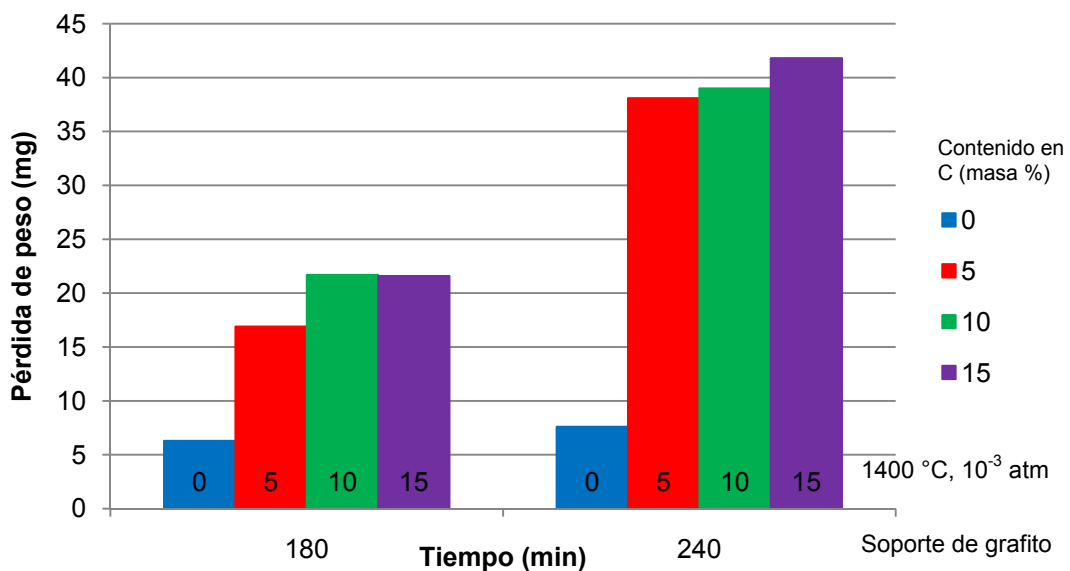


Figura 75.- Pérdida de peso con el tiempo para piezas de Al₂O₃ con distinto contenido de grafito.

15.5. Pérdida de peso en piezas de $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$

Del mismo modo que se conformaron las pastillas de $\text{ZrSiO}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ se conformaron también pastillas con mezclas de SiO_2 y Y_2O_3 . Sometidas al mismo tratamiento de volatilización que las pastillas de mezcla $\text{ZrSiO}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ se observa también una pérdida de peso. En este caso la pérdida de peso es mayor que en los experimentos análogos con circón, y al contrario que en éstos, es prácticamente independiente de si hubo o no sinterización previa y no se observa la formación de ningún tipo de capa porosa.

Por otra parte, al igual que ocurría en el ZrSiO_4 , sí se observa un efecto de la presencia de Y_2O_3 en la mezcla, aumentando las pérdidas de peso registradas (Figura 76).

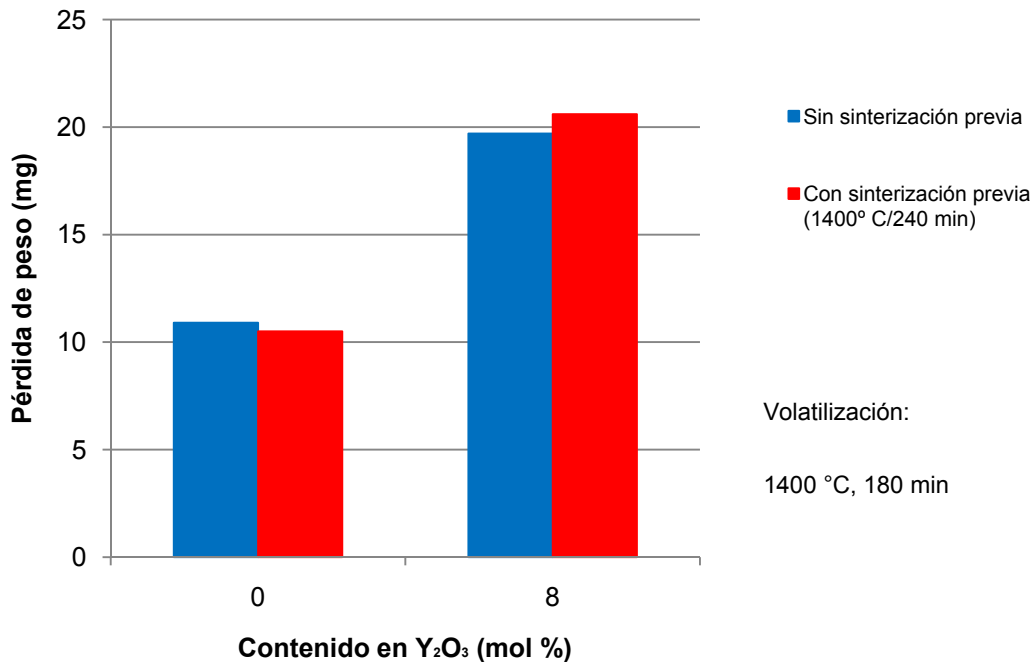


Figura 76.- Pérdidas de peso tras el tratamiento térmico en vacío de piezas de $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$.

16. Estimación de la energía de formación de silicatos

16.1. Determinación de las energías estándar de formación:

Recurriendo a la ecuación 10.7 se puede estimar la energía libre estándar de formación de silicatos y disilicatos.

Como primer paso se calcula la energía de formación de distintos monosilicatos a 25 °C. Para ello se utilizan los valores de energía de formación de los óxidos y de solvatación de los cationes. Estos valores, para el SiO₂, común a todos los silicatos, son [88]:

$$\Delta G_f^0 \text{SiO}_2 = -856.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_G O^= \text{Si}^{4+}(\text{aq}) = -188.1 \text{ kJ/mol}$$

Para cada uno de los otros óxidos estos valores se encuentran en la Tabla 12. Los valores de las energías de formación de los óxidos (y de los silicatos en el caso de que se conocieran) proceden de la base de datos FACTSAGE, mientras que los valores de energía de solvatación proceden distintas publicaciones, indicadas en las tablas [112] [113] o fueron calculados a partir de valores de energía de formación del catión [114], relacionados con la energía de solvatación por la ecuación 10.1.

En el caso de que se conocieran los valores reales de las energías de formación de silicatos, estos aparecen recogidos en la tabla y se calcula el error cometido en la aproximación.

Aplicando el mismo método para determinar la energía de formación de disilicatos, se obtienen los resultados recogidos en la Tabla 13.

Compuesto	Óxido	$\Delta G_f^0 M_i O_{x_i}$	$\Delta G O = M_i^{z_i+}(aq)$	$\Delta G_{f,estimada}^0$	$\Delta G_{f,real}^0$	Error relativo
		(Kj/mol)	(Kj/mol)	(Kj/mol)	(Kj/mol)	%
Al₂SiO₅	Al ₂ O ₃	-1582,3	-202,4 ¹	-2429,1	-2445,4	0,67
ZrSiO₄	ZrO ₂	-1039,8	-141,0 ²	-1927,5	-1913,7	-0,72
CaSiO₃	CaO	-603,1	-50,3 ¹	-1551,3	-1548,8	-0,16
SrSiO₃	SrO	-560,7	-5,3 ¹	-1538,9	-1548,2	0,60
BaSiO₃	BaO	-520,4	43,4 ¹	-1531,0	-1538,0	0,45
MgSiO₃	MgO	-569,3	-115,3 ¹	-1474,1	-1457,9	-1,11
Na₂SiO₃	Na ₂ O	-367,0	147,8 ¹	-1447,2	-1464,6	1,18
K₂SiO₃	K ₂ O	-322,1	242,8 ¹	-1465,7	-1468,1	0,16
Er₂SiO₅	Er ₂ O ₃	-1808,9	-156,7 *	-2684,1	-	-
Yb₂SiO₅	Yb ₂ O ₃	-1726,8	-146,0 *	-2608,4	-	-
Tm₂SiO₅	Tm ₂ O ₃	-1794,5	-156,6 *	-2669,7	-	-
Dy₂SiO₅	Dy ₂ O ₃	-1771,4	-146,7 *	-2652,6	-	-
Lu₂SiO₅	Lu ₂ O ₃	-1788,9	-177,6 *	-2651,5	-	-
La₂SiO₅	La ₂ O ₃	-1703,2	-111,6 *	-2605,3	-	-

¹Datos extraídos de la bibliografía [112]
²Datos extraídos de la bibliografía [113]
*Calculado a partir de los datos de $\Delta G_f^0 M^{z+}(aq)$ de la bibliografía [114] mediante la ecuación 10.1

Tabla 12.- Estimación de los valores de energía de formación para monosilicatos a 25 °C.

Compuesto	Óxido	$\Delta G_f^0 M_i O_{x_i}$	$\Delta G O = M_i^{z_i+} (aq)$	$\Delta G_{f,estimada}^0$	$\Delta G_{f,real}^0$	Error relativo
		(Kj/mol)	(Kj/mol)	(Kj/mol)	(Kj/mol)	%
Al₂Si₂O₇	Al ₂ O ₃	-1582,3	-202,4 ¹	-3270,5	-3009,9	-8,66
Al₆Si₂O₁₃	Al ₂ O ₃	-1582,3	-202,4 ¹	-6420,0	-6442,0	0,34
Ca₃Si₂O₇	CaO	-603,1	-50,3 ¹	-3758,1	-3747,9	-0,27
SrSi₂O₅	SrO	-560,7	-5,3 ¹	-2419,5	-	-
BaSi₂O₅	BaO	-520,4	43,4 ¹	-2418,2	-2411,0	-0,30
MgSi₂O₅	MgO	-569,3	-115,3 ¹	-2340,1	-	-
Na₂Si₂O₅	Na ₂ O	-367,0	147,8 ¹	-2348,3	-2324,5	-1,02
K₂Si₂O₅	K ₂ O	-322,1	242,8 ¹	-2379,4	-2374,2	-0,22
Er₂Si₂O₇	Er ₂ O ₃	-1808,9	-156,7 *	-3575,4	-	-
Yb₂Si₂O₇	Yb ₂ O ₃	-1726,8	-146,0 *	-3511,5	-	-
Tm₂Si₂O₇	Tm ₂ O ₃	-1794,5	-156,6 *	-3561,1	-	-
Dy₂Si₂O₇	Dy ₂ O ₃	-1771,4	-146,7 *	-3555,0	-	-
Lu₂Si₂O₇	Lu ₂ O ₃	-1788,9	-177,6 *	-3519,5	-	-
La₂Si₂O₇	La ₂ O ₃	-1703,2	-111,6 *	-3546,8	-	-

¹Datos extraídos de la bibliografía [112]
*Calculado a partir de los datos de $\Delta G_f^0 M^{z+} (aq)$ de la bibliografía [114] mediante la ecuación 10.1

Tabla 13.- Estimación de los valores de energía de formación para disilicatos a 25 °C.

16.2. Obtención de constantes de equilibrio de volatilización

Para la construcción de los diagramas de volatilidad según Lou et al. [84], es preciso conocer las constantes de equilibrio de las distintas reacciones en las que se ven implicadas al menos una fase condensada con (preferiblemente) no más de una fase gaseosa de un mismo sistema.

Para una reacción determinada se define la variación de la energía de Gibbs de reacción como la diferencia entre las energías de formación de los productos y los reactivos de esa reacción:

$$\Delta G_r = \sum \Delta G_{f,productos} - \sum \Delta G_{f,reactivos}$$

16.1

En la mayor parte de los casos, cuando se trata de silicatos de tierras raras, la escasez de datos termodinámicos publicados es notoria, pero para la mayor parte de los elementos hay suficiente información sobre sus óxidos, por lo que para las reacciones utilizadas en la construcción de diagramas de volatilidad de silicatos de tierras raras el único término desconocido para la ecuación anterior será la energía de Gibbs de formación del silicato, que podrá ser estimada mediante el método reseñado en este mismo artículo.

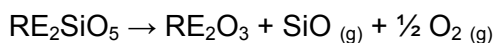
De esta forma, y conocida la ΔG para cada reacción, se puede determinar la constante de equilibrio.

$$\Delta G_r = -RT \ln(K)$$

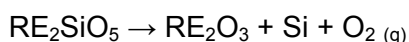
16.2

En el caso de la construcción de los diagramas de volatilidad de silicatos de tierras raras nos encontramos con la situación en las que las propiedades termodinámicas de silicatos y disilicatos no son conocidas, aunque sí lo son las de las demás especies que pueden aparecer en las reacciones del sistema (óxidos de tierras raras, silicio y sus óxidos y oxígeno), de forma que los valores estimados de la energía de formación nos servirán para determinar las constantes de equilibrio de las reacciones.

Las reacciones en las que intervienen silicatos de tierras raras son las siguientes:



16.3



16.4

Por lo tanto, aplicando la fórmula 16.1 para las reacciones 16.3 y 16.4 resulta:

$$\Delta G_{r\ 16.3} = \Delta G_f(RE_2O_3) + \Delta G_f(SiO_{(g)}) + 1/2 \cdot \Delta G_f(O_{2(g)}) - \Delta G_f(RE_2SiO_5)$$

16.5

$$\Delta G_{r\ 16.4} = \Delta G_f(RE_2O_3) + \Delta G_f(Si_{(l)}) + \Delta G_f(O_{2(g)}) - \Delta G_f(RE_2SiO_5)$$

16.6

Y a partir de las variaciones de energía libre de Gibbs para cada reacción se podrán determinar las respectivas constantes de equilibrio de estas, mediante la aplicación de la fórmula 16.2.

Las constantes de equilibrio se definen de la siguiente forma en función de las presiones parciales de las especies gaseosas (P) y la actividad de las especies sólidas (A):

$$K_{16.3} = \frac{A(RE_2O_3) \cdot P(SiO) \cdot P(O_2)^{1/2}}{A(RE_2SiO_5)}$$

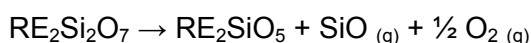
16.7

$$K_{16.4} = \frac{A(RE_2O_3) \cdot A(Si) \cdot P(O_2)}{A(RE_2SiO_5)}$$

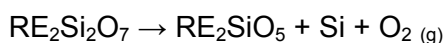
16.8

Para la construcción de los diagramas de volatilidad según Lou et al. [84] se consideran las actividades de los sólidos y líquidos como ideales, es decir, todas son igual a la unidad. De esta forma, los logaritmos de las constantes de equilibrio determinadas para estas reacciones a 25⁰ C se recogen en la Tabla 14. En el caso de haber valores disponibles en FACTSAGE, estos se utilizan para comparar con los valores obtenidos, de igual modo que se hacía con la energía de formación.

En el caso de los disilicatos ocurre algo similar, de modo que los datos termodinámicos de todas las especies que aparecen en el sistema son conocidos, con la excepción de los propios disilicatos:



16.9



16.10

Compuesto	Ln K para reacc 16.3	Real	% Error	Ln K para reacc 16.4	Real	% Error
Al ₂ SiO ₅	-290,8	-296,8	2,04	-341,8	-348,2	1,84
ZrSiO ₄	-307,1	-301,2	-1,95	-358,5	-352,6	-1,68
CaSiO ₃	-331,5	-330,0	-0,45	-382,9	-381,4	-0,40
SrSiO ₃	-343,6	-346,7	0,90	-395,0	-398,1	0,77
BaSiO ₃	-356,7	-359,1	0,67	-408,1	-410,5	0,58
MgSiO ₃	-314,0	-307,1	-2,23	-365,4	-358,5	-1,93
Na ₂ SiO ₃	-384,8	-386,5	0,44	-436,2	-437,9	0,38
K ₂ SiO ₃	-410,4	-410,7	0,06	-461,8	-462,0	0,04
Er ₂ SiO ₅	-302,0	-	-	-353,4	-	-
Yb ₂ SiO ₅	-304,6	-	-	-356,0	-	-
Tm ₂ SiO ₅	-302,0	-	-	-353,4	-	-
Dy ₂ SiO ₅	-304,4	-	-	-355,8	-	-
Lu ₂ Si ₂ O ₇	-296,9	-	-	-348,3	-	-
La ₂ Si ₂ O ₇	-312,9	-	-	-364,3	-	-

Tabla 14.- Constantes de equilibrio estimadas para la volatilización de silicatos a 25 °C.

Procediendo de forma análoga al caso de los monosilicatos, la aplicación de la relación 16.1 en las reacciones 16.9 y 16.10 conduce a las siguientes expresiones:

$$\Delta G_{r\ 16.9} = \Delta G_f(RE_2SiO_5) + \Delta G_f(SiO_{(g)}) + 1/2 \cdot \Delta G_f(O_{2(g)}) - \Delta G_f(RE_2Si_2O_7) \quad 16.11$$

$$\Delta G_{r\ 16.10} = \Delta G_f(RE_2SiO_5) + \Delta G_f(Si_{(l)}) + \Delta G_f(O_{2(g)}) - \Delta G_f(RE_2Si_2O_7) \quad 16.12$$

Las reacciones 16.11 y 16.12 (de disilicato a monosilicato) son las mayoritarias, aunque también se producen otras, como la de disilicato a óxido. Estas reacciones no sólo se producen en menor medida, teniendo una menor presión de vapor en equilibrio, sino que a su vez comparten productos de reacción con las reacciones 16.11 y 16.12 (SiO_(g) y O_{2(g)}), de que modo las reacciones que pudieran competir con estas últimas se ven inhibidas por la presencia de productos de reacción.

Compuesto	Ln K para reacc 16.9	Real	% Error	Ln K para reacc 16.10	Real	% Error
$Al_2Si_2O_7$	-281,6	-176,3	-59,71	-333,0	-244,4	-36,28
$Al_6Si_2O_{13}^*$	-572,8	-581,1	1,42	-675,6	-690,8	2,19
$Ca_3Si_2O_7$	-341,9	-337,5	-1,33	-393,3	-405,5	2,99
$SrSi_2O_5$	-300,5	-	-	-351,9	-	-
$BaSi_2O_5$	-304,1	-300,8	-1,07	-355,5	-368,9	3,63
$MgSi_2O_5$	-304,9	-	-	-356,3	-	-
$Na_2Si_2O_5$	-305,5	-295,6	-3,35	-356,9	-363,6	1,84
$K_2Si_2O_5$	-316,6	-314,2	-0,78	-368,0	-382,2	3,70
$Er_2Si_2O_7$	-308,0	-	-	-359,4	-	-
$Yb_2Si_2O_7$	-314,2	-	-	-365,6	-	-
$Tm_2Si_2O_7$	-307,2	-	-	-358,6	-	-
$Dy_2Si_2O_7$	-313,3	-	-	-364,7	-	-
$Lu_2Si_2O_7$	-299,1	-	-	-350,5	-	-
$La_2Si_2O_7$	-328,8	-	-	-380,2	-	-

*En $Al_6Si_2O_{13}$ la reacción considerada no es para dar monosilicato, sino alúmina.

$$Al_6Si_2O_{13} \rightarrow 3Al_2O_3 + 2SiO_2$$

Tabla 15.- Constantes de equilibrio estimadas para la volatilización de disilicatos a 25 °C.

Las constantes de equilibrio se definen aplicando la ecuación 16.2 de la misma forma que para los monosilicatos, y del mismo modo, de cara a la construcción de los diagramas de volatilidad, se considera que las actividades de sólidos y líquidos son iguales a la unidad. De este modo las constantes de equilibrio para las reacciones 16.9 y 16.10 son las siguientes:

$$K_{16.9} = \frac{A(RE_2SiO_5) \cdot P(SiO) \cdot P(O_2)^{1/2}}{A(RE_2Si_2O_7)} \quad 16.13$$

$$K_{16.10} = \frac{A(RE_2SiO_5) \cdot A(Si) \cdot P(O_2)}{A(RE_2Si_2O_7)} \quad 16.14$$

Los valores obtenidos para las constantes de equilibrio de las reacciones de descomposición aparecen recogidos en la Tabla 15.

Es de destacar que los diagramas de volatilidad se construyen considerando la actividad de los sólidos igual a la unidad, la que sería su actividad ideal, pero en la realidad esto no ocurre así, y en concreto en los silicatos de tierras raras la actividad de la sílice que contienen puede ser muy baja. De este modo en los diagramas de volatilidad los distintos silicatos tienen presiones de vapor parecidas, aunque su comportamiento en volatilización puede divergir de los diagramas de volatilidad en función de la actividad de la sílice.

16.3. Aproximación para distintas temperaturas.

En el caso de no disponer de datos de la energía de formación de los cationes para temperaturas distintas de 25 °C se puede considerar la posibilidad de utilizar estos para otras temperaturas:

Considerando que:

$$\Delta G_f [M_i O_{x_i}] \gg \Delta_G O^= M^{z+} (aq) \quad 16.15$$

Y

$$\Delta G_f [SiO_2] \gg \Delta_G O^= Si^{4+} (aq) \quad 16.16$$

Se puede pensar en extender la aproximación a otras condiciones de temperatura:

$$\Delta G_{ox}^T [(M_i)_{n_j} (M_j)_{n_i} O_N] = -\alpha \cdot N \cdot (X_i \cdot X_j) \cdot [\Delta_G O^= M_i^{z_i+} (aq) - \Delta_G O^= M_j^{z_j+} (aq)] \quad 16.17$$

De esta forma, a 1500 °C y 1 atm de presión, las energías de formación real y estimada de los monosilicatos se muestran en la Tabla 16.

Compuesto	Óxido	$\Delta G_f^0 M_i O_{x_i}$	$\Delta G O = M_i^{z_i+} (aq)$	$\Delta G_{f,estimada}^0$	$\Delta G_{f,real}^0$	Error relativo
		(Kj/mol) (1500 °C)	(Kj/mol) (25 °C)	(Kj/mol)	(Kj/mol)	%
Al₂SiO₅	Al ₂ O ₃	-1107,6	-202,4 ¹	-1694,6	-1704,6	0,59
ZrSiO₄	ZrO ₂	-768,4	-141,0 ²	-1395,3	-1364,9	-2,23
CaSiO₃	CaO	-444,6	-50,3 ¹	-1132,0	-1128,5	-0,31
SrSiO₃	SrO	-406,0	-5,3 ¹	-1123,4	-1127,1	0,33
BaSiO₃	BaO	-375,2	43,4 ¹	-1125,0	-1132,4	0,66
MgSiO₃	MgO	-366,8	-115,3 ¹	-1010,8	-993,3	-1,76
Na₂SiO₃	Na ₂ O	-102,9	147,8 ¹	-922,3	-914,5	-0,86
K₂SiO₃	K ₂ O	-38,6	242,8 ¹	-921,4	-903,7	-1,96
Er₂SiO₅	Er ₂ O ₃	-1392,6	-156,7 *	-2007,0	-	-
Yb₂SiO₅	Yb ₂ O ₃	-1325,6	-146,0 *	-1946,4	-	-
Tm₂SiO₅	Tm ₂ O ₃	-1363,6	-156,6 *	-1978,0	-	-
Dy₂SiO₅	Dy ₂ O ₃	-1362,0	-146,7 *	-1982,4	-	-
Lu₂SiO₅	Lu ₂ O ₃	-1369,9	-177,6 *	-1971,7	-	-
La₂SiO₅	La ₂ O ₃	-1289,5	-111,6 *	-1930,9	-	-

¹Datos extraídos de la bibliografía [112]

²Datos extraídos de la bibliografía [113]

*Calculado a partir de los datos de $\Delta G_f^0 M^{z+} (aq)$ de la bibliografía [114] mediante la ecuación 10.1

Tabla 16.- Estimación de las energías de formación de monosilicatos a 1500 °C.

Del mismo modo se pueden aproximar las energías de formación de los disilicatos, recogidas en la Tabla 17.

Compuesto	Óxido	$\Delta G_f^0 M_i O_{x_i}$	$\Delta G O = M_i^{z_i+} (aq)$	$\Delta G_{f,estimada}^0$	$\Delta G_{f,real}^0$	Error relativo
		(Kj/mol) (1500 °C)	(Kj/mol) (25 °C)	(Kj/mol)	(Kj/mol)	%
Al₂Si₂O₇	Al ₂ O ₃	-1107,6	-202,4 ¹	-2274,2	-2041,8	-11,38
Al₆Si₂O₁₃	Al ₂ O ₃	-1107,6	-202,4 ¹	-4474,4	-4543,3	1,52
Ca₃Si₂O₇	CaO	-444,6	-50,3 ¹	-2761,2	-2759,0	-0,08
SrSi₂O₅	SrO	-406,0	-5,3 ¹	-1123,4	-	-
BaSi₂O₅	BaO	-375,2	43,4 ¹	-1751,4	-1668,0	-5,00
MgSi₂O₅	MgO	-366,8	-115,3 ¹	-1010,8	-	-
Na₂Si₂O₃	Na ₂ O	-102,9	147,8 ¹	-1562,6	-1638,2	4,61
K₂Si₂O₅	K ₂ O	-38,6	242,8 ¹	-1574,4	-1551,9	-1,45
Er₂Si₂O₇	Er ₂ O ₃	-1392,6	-156,7 *	-2637,5	-	-
Yb₂Si₂O₇	Yb ₂ O ₃	-1325,6	-146,0 *	-2588,7	-	-
Tm₂Si₂O₇	Tm ₂ O ₃	-1363,6	-156,6 *	-2608,6	-	-
Dy₂Si₂O₇	Dy ₂ O ₃	-1362,0	-146,7 *	-2624,1	-	-
Lu₂Si₂O₇	Lu ₂ O ₃	-1369,9	-177,6 *	-2578,9	-	-
La₂Si₂O₇	La ₂ O ₃	-1289,5	-111,6 *	-2611,6	-	-

¹Datos extraídos de la bibliografía [112]
*Calculado a partir de los datos de $\Delta G_f^0 M^{z+} (aq)$ de la bibliografía [114] mediante la ecuación 10.1

Tabla 17.- Estimación de las energías de formación de disilicatos a 1500 °C.

Al igual que en el apartado anterior, con las energías de formación se obtienen las constantes para los diagramas de volatilidad (Tabla 18 y Tabla 19).

Compuesto	Ln K para reacc 16.3	Real	% Error	Ln K para reacc 16.4	Real	% Error
Al_2SiO_5	-23,2	-23,8	2,69	-39,8	-40,5	1,71
ZrSiO_4	-25,9	-23,8	-8,85	-42,6	-40,5	-5,23
CaSiO_3	-30,0	-29,7	-0,95	-46,7	-46,4	-0,63
SrSiO_3	-32,0	-32,2	0,64	-48,7	-48,9	0,40
BaSiO_3	-34,2	-34,7	1,32	-50,9	-51,4	0,87
MgSiO_3	-27,0	-25,8	-4,77	-43,7	-42,5	-2,92
Na_2SiO_3	-38,9	-38,4	-1,52	-55,6	-55,0	-1,08
K_2SiO_3	-43,2	-42,0	-2,98	-59,9	-58,7	-2,15
Er_2SiO_5	-25,0	-	-	-41,7	-	-
Yb_2SiO_5	-25,5	-	-	-42,2	-	-
Tm_2SiO_5	-25,0	-	-	-41,7	-	-
Dy_2SiO_5	-25,4	-	-	-42,1	-	-
$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	-24,2	-	-	-40,9	-	-
$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	-26,9	-	-	-43,6	-	-

Tabla 18.- Estimación de constantes de equilibrio de las reacciones de volatilización de monosilicatos (16.3 y 16.4) a 1500 °C.

Compuesto	Ln K para reacc 16.9	Real	% Error	Ln K para reacc 16.10	Real	% Error
$Al_2Si_2O_7$	-22,0	-6,2	-255,72	-38,7	-22,9	-69,14
$Al_6Si_2O_{13}^*$	-44,8	-49,4	9,29	-78,2	-82,8	5,52
$Ca_3Si_2O_7$	-29,9	-29,7	-0,65	-46,6	-46,4	-0,44
$SrSi_2O_5$	16,9	-	-	0,2	-	-
$BaSi_2O_5$	-25,3	-19,6	-29,04	-42,0	-36,3	-15,72
$MgSi_2O_5$	15,5	-	-	-1,2	-	-
$Na_2Si_2O_5$	-27,3	-26,1	-4,60	-44,0	-42,8	-2,83
$K_2Si_2O_5$	-28,8	-27,3	-5,75	-45,5	-44,0	-3,59
$Er_2Si_2O_7$	-26,0	-	-	-42,7	-	-
$Yb_2Si_2O_7$	-27,1	-	-	-43,8	-	-
$Tm_2Si_2O_7$	-25,9	-	-	-42,6	-	-
$Dy_2Si_2O_7$	-26,9	-	-	-43,6	-	-
$Lu_2Si_2O_7$	-24,5	-	-	-41,2	-	-
$La_2Si_2O_7$	-29,52	-	-	-46,23	-	-

*En $Al_6Si_2O_{13}$ la reacción considerada no es para dar monosilicato, sino alúmina.

$$Al_6Si_2O_{13} \rightarrow 3Al_2O_3 + 2SiO_2$$

Tabla 19.- Estimación de constantes de equilibrio de las reacciones de volatilización de disilicatos (16.9 y 16.10) a 1500 °C.

17. Resultados del cálculo termodinámico

El diagrama de fases del sistema binario $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1,5}$ (Figura 77) recoge todas las fases esperadas, aunque hay ciertas diferencias respecto a otros diagramas obtenidos de forma experimental [115] [116] o calculados [117], que serán discutidos en el apartado 25.

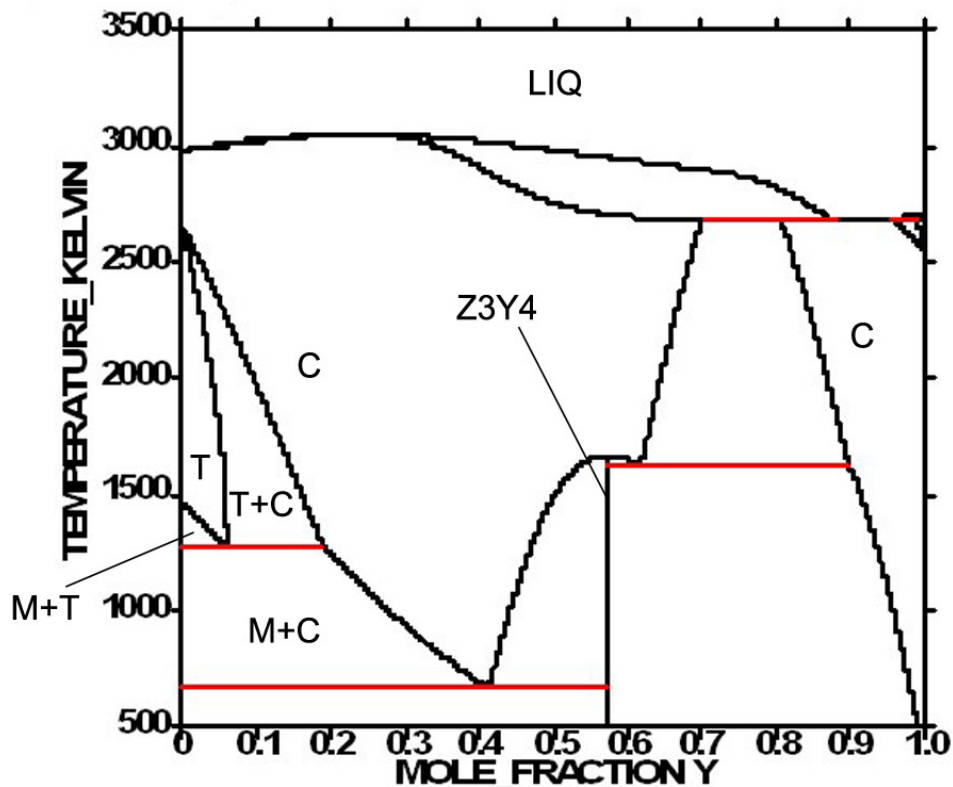


Figura 77.- Diagrama de fases del sistema $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1,5}$ calculado mediante el uso del programa Thermocalc. Nótese las diferencias con los diagramas experimentales en el área de circonita monoclinica.

Las energías libres de Gibbs de formación de las diferentes fases de ZrO_2 y su dependencia con la temperatura y el contenido de Y_2O_3 pueden verse en la Figura 79.

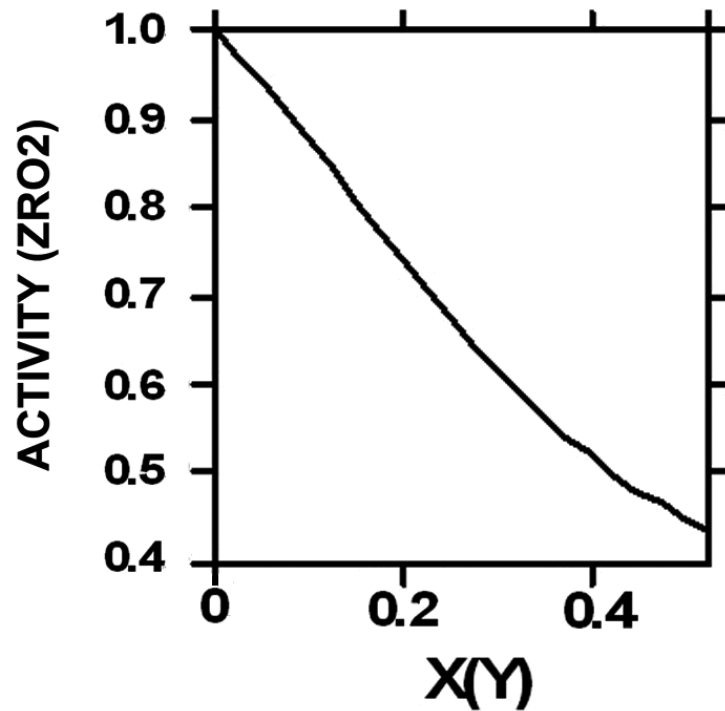


Figura 78.- Actividad de ZrO_2 en relación con la concentración de $YO_{1.5}$.

La Figura 78 muestra la actividad del ZrO_2 en relación con la cantidad total de $YO_{1.5}$ en el sistema. La actividad de ZrO_2 decrece con la concentración de Y_2O_3 , y en las regiones con menor contenido de Y_2O_3 tiene valores ligeramente por debajo de su concentración.

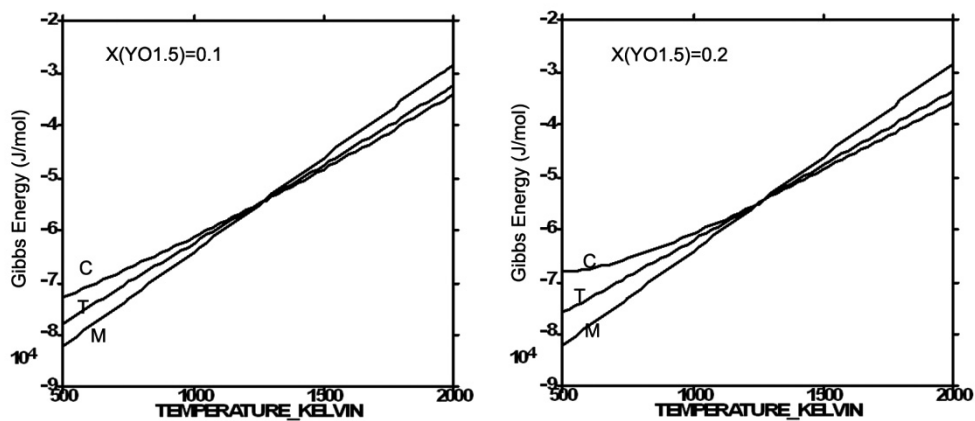


Figura 79.- Valor de la energía libre de Gibbs de las distintas fases de ZrO_2 en relación con la temperatura para distintas concentraciones de $YO_{1.5}$.

Las secciones isotérmicas de los diagramas de fases ternarios a 1200 y 1400 °C se presentan en la Figura 80. La principal diferencia entre ellos se aprecia en el área correspondiente al compuesto $Zr_3(Y,Yb)_4O_{10}$, que deja de ser estable a altas temperaturas para contenidos elevados de Y.

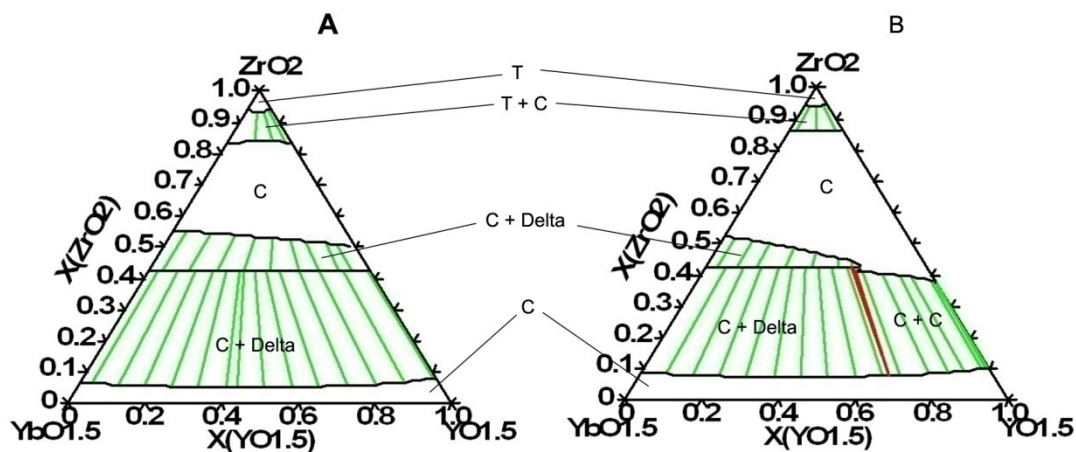


Figura 80.- Secciones isotérmicas de los diagramas ternarios de ZrO_2 - $YbO_{1.5}$ - $YO_{1.5}$ a 1200 °C (A) and 1400 °C (B).

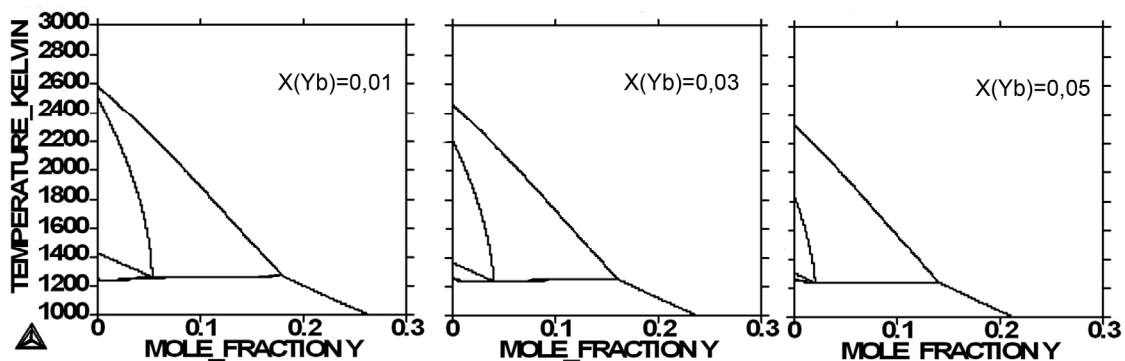


Figura 81.- Diagramas pseudo-binarios del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 - Yb_2O_3 con concentración constante de $YbO_{1.5}$ de 1, 3 y 5 % (mol).

Se han hallado varios diagramas de fases pseudo-binarios para contenidos de $YbO_{1.5}$ de 1, 3 y 5 % molar, que se pueden ver en la Figura 81. Los diagramas muestran irregularidades en una de las líneas de transición de fases ($C+M \rightarrow M+T$), que se analizan en el apartado 25.

Los mismos cálculos del sistema ternario fueron realizados usando el esquema Redlich-Kister-Kohler implementado en Thermocalc en lugar del de Muggianu

(expresión 12.3) utilizado para obtener los resultados mostrados. En este caso el tiempo de computación se incrementa notablemente y el sistema resultó ser numéricamente inestable, obteniéndose líneas de equilibrio deformadas y desplazadas sin ninguna conexión con la realidad

18. Resultados de la modelización

18.1. Constantes de difusión

En el apartado 13.3 se deduce la expresión 13.26 que relaciona la pérdida de masa que experimenta el circón debida a la volatilización de la sílice en vacío con el tiempo transcurrido. Esta expresión puede reformularse para adaptarla a una recta en la forma $y = a x + b$ dando lugar a:

$$\left(\frac{m}{A \cdot \rho}\right)^2 = \frac{2 \cdot D \cdot (C_{eq} - C_{ext})}{\rho} \cdot t + \left(\frac{m_0}{A \cdot \rho}\right)^2$$

18.1

Los resultados experimentales de pérdidas de masa con el tiempo para volatilización en vacío (apartado 15.2.1) deben por tanto representarse de modo que se puedan utilizar en un análisis de regresión lineal por el método de mínimos cuadrados para obtener la pendiente de la recta de la expresión 18.1, y a partir de esta calcular el coeficiente de difusión. Como ejemplo, en la Figura 82 se representan estos valores para la volatilización a 1500 °C y 10^{-3} atm de una pieza previamente sinterizada y sin contenido en Y_2O_3 .

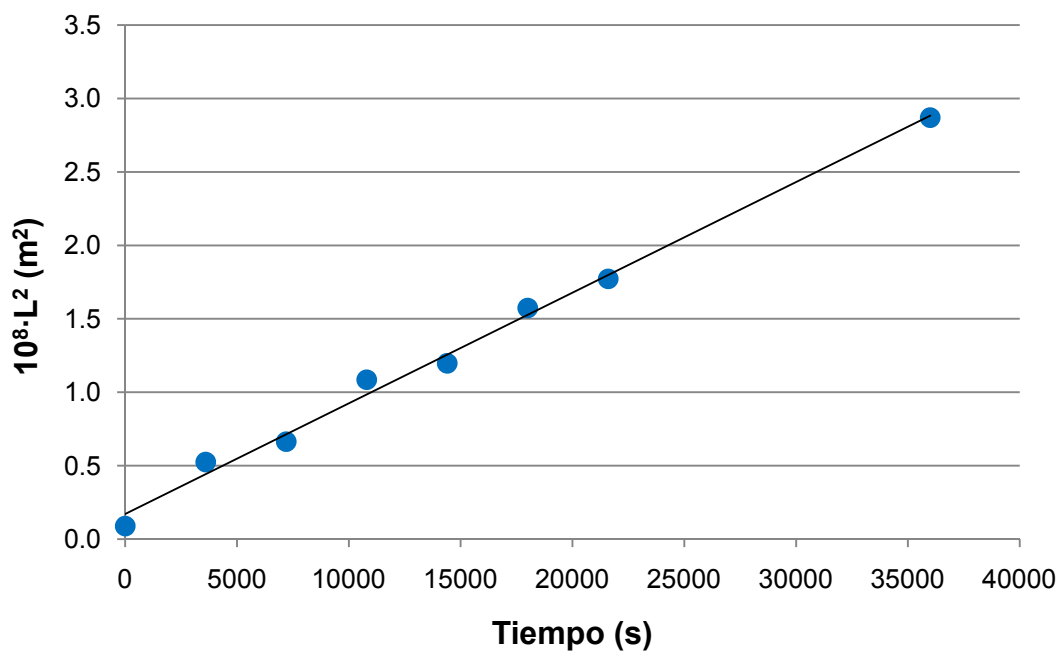


Figura 82.- Representación del cuadrado del espesor de la capa porosa frente al tiempo para piezas sinterizadas previamente sin contenido de Y_2O_3 volatilizadas a 1500 °C.

La regresión lineal de los datos arroja los siguientes valores:

$$\frac{2 \cdot D \cdot (C_{eq} - C_{ext})}{\rho_s} = 7,53 \cdot 10^{-13} \frac{m^2}{s}$$

$$\left(\frac{m_0}{A \cdot \rho_s} \right)^2 = 1,71 \cdot 10^{-9} m^2$$

$$r^2 = 0,994$$

De los que se obtiene que la difusividad en esas condiciones es de $4,81 \frac{m^2}{s}$, y la pérdida de masa inicial de 6,26 mg. Con estos datos se construye el modelo de la pérdida de peso de las pastillas con el tiempo según el modelo propuesto, representado en la Figura 83.

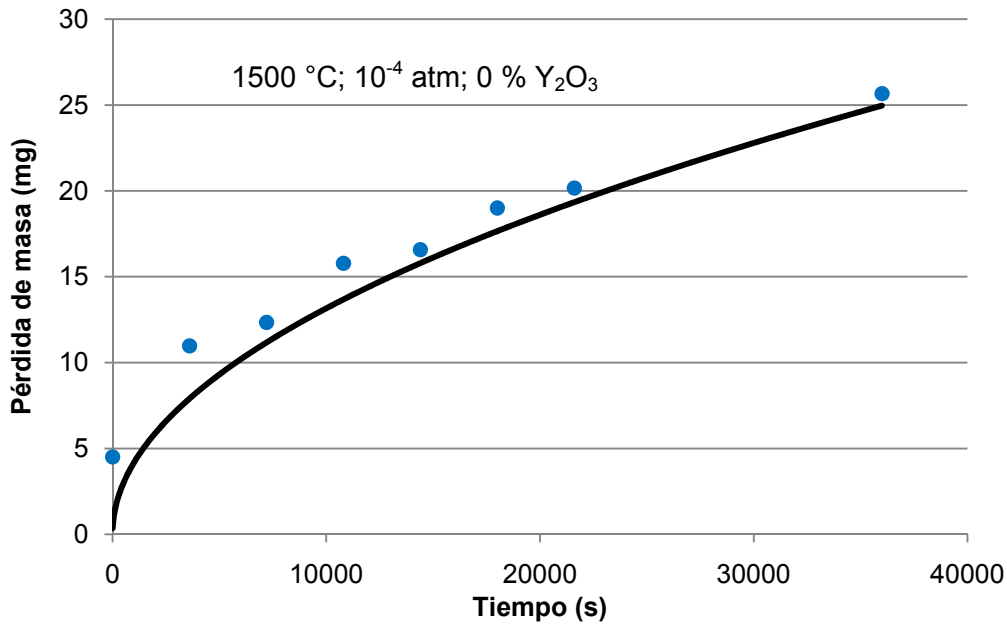


Figura 83.- Datos y modelización de la pérdida de masa con el tiempo para una pastilla sin contenido de Y_2O_3 a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ y una presión total de 10^{-4} atm .

El mismo proceso se puede aplicar a las medidas realizadas a distintas temperaturas, aunque bajo las mismas condiciones de presión (10^{-4} atm) en piezas sinterizadas de circonio sin Y_2O_3 . Los resultados se muestran en la Tabla 20, y las pérdidas de peso medidas experimentalmente frente a los resultados del modelo se encuentran en la Figura 84.

% Y ₂ O ₃	Sinter. previa	P _{total} de volatiliz.	Temp. de volatiliz.	Regresión			D (m ² /s)	m ₀ (mg)
				a	b	r ²		
0	Si	10 ⁻⁴ atm	1300 °C	1,30·10 ⁻¹⁵	5,41·10 ⁻¹²	0,487	0,83	0,35
0	Si	10 ⁻⁴ atm	1400 °C	6,78·10 ⁻¹⁴	4,89·10 ⁻¹⁰	0,910	4,32	3,35
0	Si	10 ⁻⁴ atm	1500 °C	7,53·10 ⁻¹³	1,71·10 ⁻⁹	0,994	4,81	6,26

Tabla 20.- Resultados de la aplicación del modelo de volatilización a las pérdidas de masa de piezas previamente sinterizadas sin contenido en Y₂O₃.

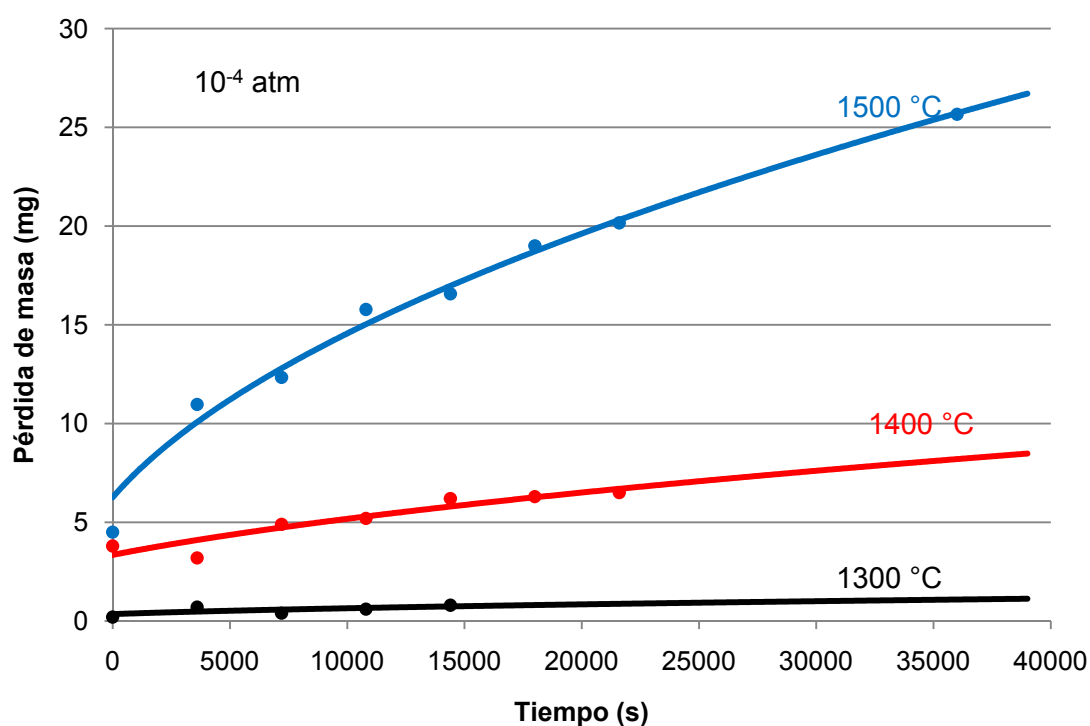


Figura 84.- Resultados experimentales y del modelo para las pérdidas de masa frente al tiempo a distintas temperaturas. Las piezas no contenían Y₂O₃ y fueron sinterizadas previamente.

Del mismo modo se puede proceder para piezas que no hayan sido sometidas a sinterización previa, obteniéndose los resultados indicados en la Tabla 21, en los que se aprecia un incremento en los coeficientes de difusión respecto a las piezas sinterizadas, y como se mantiene el incremento de este coeficiente con la temperatura. La Figura 85 muestra las variaciones de masa registradas en los experimentos y los resultados obtenidos mediante el modelo.

% Y ₂ O ₃	Sinter. previa	P _{total} de volatiliz.	Temp. de volatiliz.	Regresión			D (m ² /s)	m ₀ (mg)
				a	b	r ²		
0	No	10 ⁻⁴ atm	1300 °C	4,93·10 ⁻¹⁵	4,44·10 ⁻¹⁰	0,034	3,15	3,19
0	No	10 ⁻⁴ atm	1400 °C	6,64·10 ⁻¹⁴	8,10·10 ⁻¹⁰	0,968	4,24	4,31
0	No	10 ⁻⁴ atm	1500 °C	8,03·10 ⁻¹³	1,20·10 ⁻⁹	0,992	5,12	5,26

Tabla 21.- Resultados de la aplicación del modelo de volatilización a las pérdidas de masa de piezas no sinterizadas previamente sin contenido en Y₂O₃.

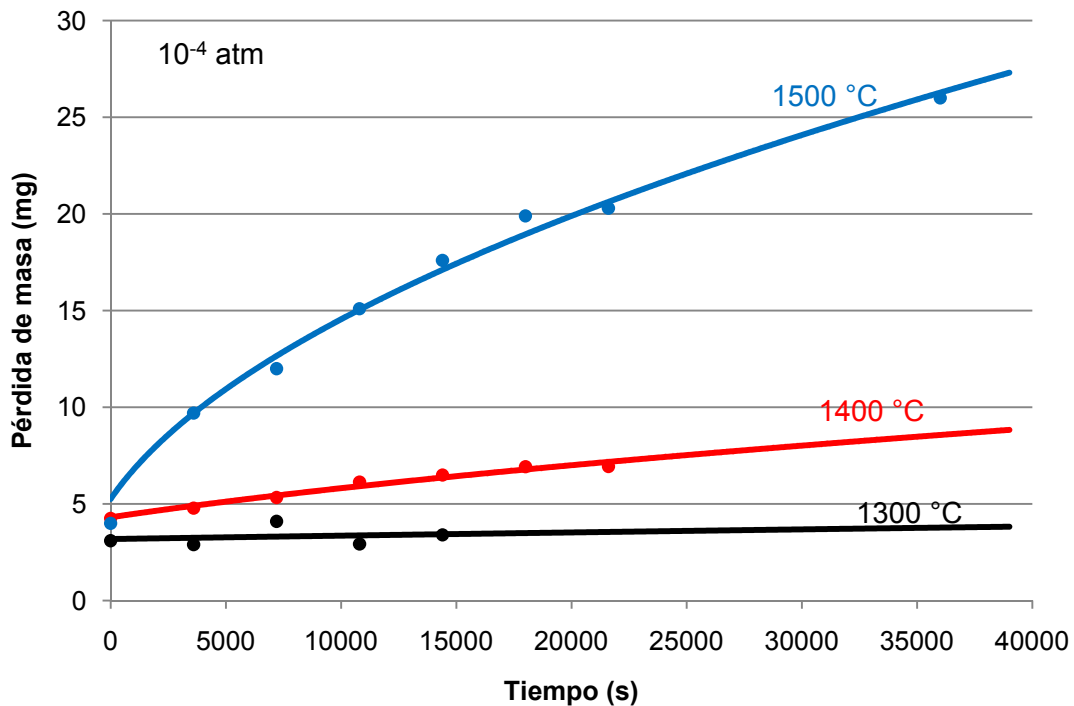


Figura 85.- Resultados experimentales y del modelo para las pérdidas de masa frente al tiempo a distintas temperaturas. Las piezas no contenían Y₂O₃ y no fueron sinterizadas previamente.

En la Tabla 22 se recogen los resultados del análisis de regresión propuesto para las piezas con contenido en Y₂O₃ de 4 y 8 % molar. En esta tabla se observa como los coeficientes de difusión hallados se incrementan con el contenido en Y₂O₃, aunque esta tabla no contempla posibles alteraciones de la presión de equilibrio debidas a la presencia de este compuesto en la mezcla. Por otra parte se observa que los coeficientes de regresión son mucho peores para las piezas con contenido en Y₂O₃ de lo que eran para aquellas que no lo contenían, aunque las medidas realizadas a mayor temperatura se ajustan mejor a la recta.

% Y ₂ O ₃	Sinter. previa	P _{total} de volatiliz.	Temp. de volatiliz.	Regresión			D (m ² /s)	m ₀ (mg)
				a	b	r ²		
4	Si	10 ⁻⁴ atm	1300 °C	2,66·10 ⁻¹⁶	3,84·10 ⁻¹¹	0,002	0,17	0,94
4	Si	10 ⁻⁴ atm	1400 °C	5,56·10 ⁻¹⁴	9,73·10 ⁻¹⁰	0,792	3,54	4,72
4	Si	10 ⁻⁴ atm	1500 °C	7,56·10 ⁻¹³	1,93·10 ⁻⁹	0,982	4,82	6,66
8	Si	10 ⁻⁴ atm	1300 °C	2,30·10 ⁻¹⁶	1,88·10 ⁻¹¹	0,005	0,14	0,66
8	Si	10 ⁻⁴ atm	1400 °C	4,50·10 ⁻¹⁴	1,74·10 ⁻⁹	0,548	2,87	6,31
8	Si	10 ⁻⁴ atm	1500 °C	8,03·10 ⁻¹³	5,49·10 ⁻¹⁰	0,983	5,12	3,55
4	No	10 ⁻⁴ atm	1300 °C	6,65·10 ⁻¹⁴	8,73·10 ⁻¹¹	0,844	4,24	1,41
4	No	10 ⁻⁴ atm	1400 °C	7,76·10 ⁻¹⁴	1,18·10 ⁻⁹	0,854	4,95	5,22
4	No	10 ⁻⁴ atm	1500 °C	9,23·10 ⁻¹³	4,41·10 ⁻¹⁰	0,990	5,88	3,18
8	No	10 ⁻⁴ atm	1300 °C	7,74·10 ⁻¹⁴	5,42·10 ⁻¹⁰	0,783	4,94	3,53
8	No	10 ⁻⁴ atm	1400 °C	6,08·10 ⁻¹⁴	2,69·10 ⁻⁹	0,272	3,88	7,85
8	No	10 ⁻⁴ atm	1500 °C	1,35·10 ⁻¹²	1,31·10 ⁻¹⁰	0,978	8,58	1,74

Tabla 22.- Resultados de la aplicación del modelo de volatilización a las pérdidas de masa de piezas con contenido en Y₂O₃.

Los coeficientes de difusión obtenidos para piezas con contenido de Y₂O₃ definen correctamente la evolución del sistema, pero, dado que no hay grandes diferencias de porosidad entre muestras con y sin Y₂O₃, es probable que la difusividad sea la misma en todas las muestras a la misma temperatura, y por tanto la expresión 18.1 sugiere que la presencia de Y₂O₃ altera las concentraciones de equilibrio, que se calculan en el apartado siguiente.

18.2. Presiones de equilibrio y actividades

En el apartado anterior se calculan los coeficientes de difusión para las piezas con y sin contenido en Y₂O₃. Las piezas que contenían este óxido arrojaban un mayor coeficiente de difusión. Dado que las medidas de porosidad no parecen indicar que pueda existir una gran diferencia de la porosidad en las capas formadas en piezas con

y sin óxido de itrio, y que la volatilización de muestras en polvo, sin formación de capa porosa, es más elevada en mezclas con Y_2O_3 que en aquellas que no lo tienen, debe tenerse en cuenta la posibilidad de que el óxido de itrio altere la actividad de la sílice, elevando la presión de vapor en equilibrio de SiO.

Se considera que la presión de equilibrio en las muestras sin Y_2O_3 será igual a la recogida en la base de datos FACTSAGE, y que en las muestras que contienen Y_2O_3 la presión de equilibrio se encuentra alterada por la influencia de este óxido.

Para determinar el efecto del Y_2O_3 sobre la presión de vapor en equilibrio del SiO sobre $ZrSiO_4$ se puede utilizar la relación 18.1. Considerando que la difusividad para cada temperatura es la determinada en el apartado anterior para las mezclas sin Y_2O_3 , usando este valor de D en la expresión 18.1 se podrá calcular la presión de equilibrio para cada contenido de Y_2O_3 .

Considerando que el coeficiente de difusión no varía con el contenido en Y_2O_3 se utilizarán los valores obtenidos para determinar el aumento de la presión de equilibrio que este óxido provoca. Volviendo a la expresión 18.1, teniendo en cuenta que la diferencia de coeficientes de difusión se puede considerar independiente de la cantidad de Y_2O_3 presente en la mezcla, las diferencias en la difusividad calculada entre dos muestras (A y B) serán debidas a la diferencia la presión de equilibrio, cuya relación será la siguiente:

$$D \cdot (C_{eq}^A - C_{ext}) = D \cdot (C_{eq}^B - C_{ext})$$

18.2

El incremento de la presión de equilibrio está reflejado en la Figura 86, en la que se representa el incremento de la presión de equilibrio calculada mediante la expresión a partir de las difusividades medidas para piezas sinterizadas.

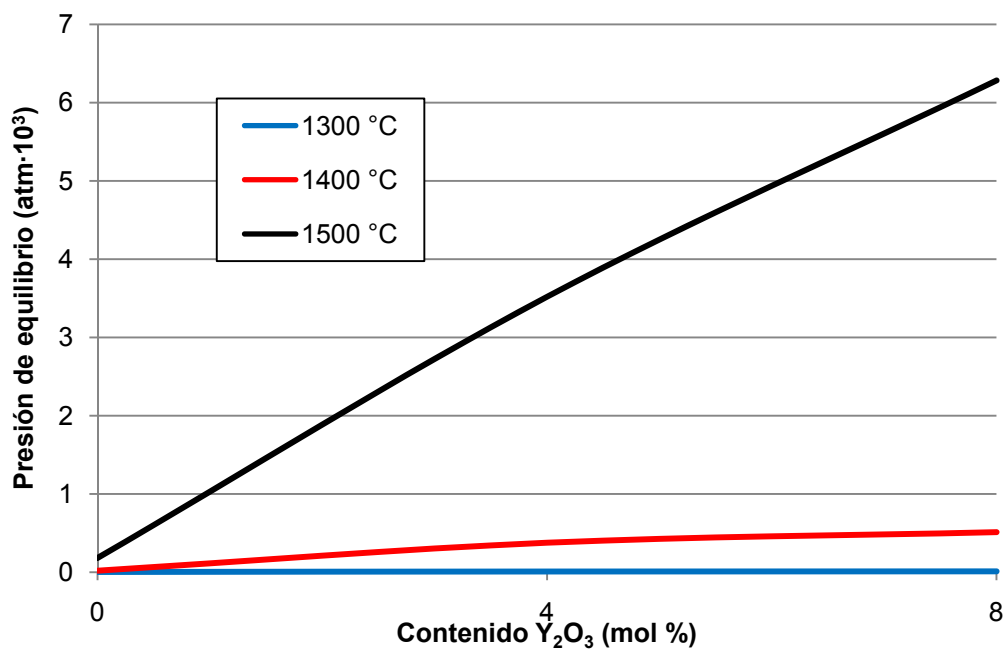


Figura 86.- Incremento de la presión de equilibrio con el contenido en Y₂O₃, calculado a partir del modelo, para piezas previamente sinterizadas y volatilizadas a 10⁻⁴ atm de presión total.

En la Figura 86 se aprecia como para coeficientes de difusión independientes del contenido en Y₂O₃ de la pieza, la presión de equilibrio de los gases producidos por la volatilización del ZrSiO₄ se eleva con el incremento del contenido de Y₂O₃.

Por otra parte se aprecia que los valores de presión en equilibrio obtenidos son excesivos para el caso de 8 % molar de Y₂O₃ (superan los valores de presión total), cuestión que se analiza posteriormente, pero ya se conocía al definir el modelo, puesto que se asume que la concentración en el frente de reacción es igual a la presión de equilibrio y ya al enunciar esta suposición (apartado 13.2.4) se admite que es probable que los valores reales estén en realidad por debajo.

18.3. Modelo iterativo

Utilizando los datos de los coeficientes de difusión y la pérdida de masa para el tiempo inicial obtenidas en el apartado 18.1, se ha representado la pérdida de peso con el tiempo para distintas mezclas usando el modelo iterativo propuesto en el apartado 13.4. En la Figura 87 se recogen las diferencias relativas para la pérdida de masa calculada resolviendo el modelo por el método analítico y el iterativo.

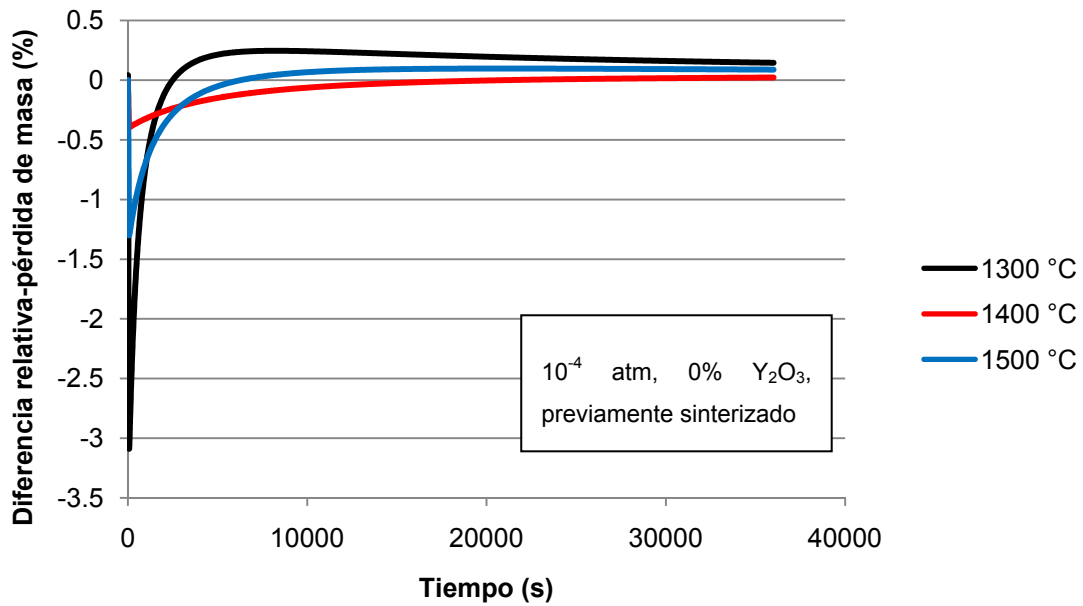


Figura 87.- Diferencia relativa entre los resultados de pérdida de masa de la resolución por el método analítico o por el método iterativo.

Los resultados son muy similares a los obtenidos mediante la solución analítica, estando el error por debajo del 0,5 %, salvo en los instantes iniciales, cuando el algoritmo del método iterativo aún no se ha estabilizado.

Para mostrar las ventajas del sistema iterativo, se propone modelizar la pérdida de peso ocurrida entre el inicio de la rampa de temperaturas y el momento en el que se estabiliza ésta, que en los experimentos se considera como inicio de tiempos. Para ello se considera una rampa de temperaturas de 5 °C por minuto entre 1200 y 1500 °C. La pérdida de peso inicial será igual a cero y la concentración de equilibrio será la correspondiente a cada temperatura según la base de datos FACTSAGE.

El coeficiente de difusión utilizado será una interpolación lineal de los coeficientes calculados en el apartado 18.1 para 1300, 1400 y 1500 °C.

Así, la pérdida de peso con el tiempo en un experimento a 1500 °C y una presión total de 10^{-3} atm de una pieza previamente sinterizada y sin contenido de Y_2O_3 aparece representada en la Figura 88. También se incluye en una línea punteada el resultado de la resolución iterativa considerando sólo las temperaturas estacionarias (como se había hecho con la solución analítica).

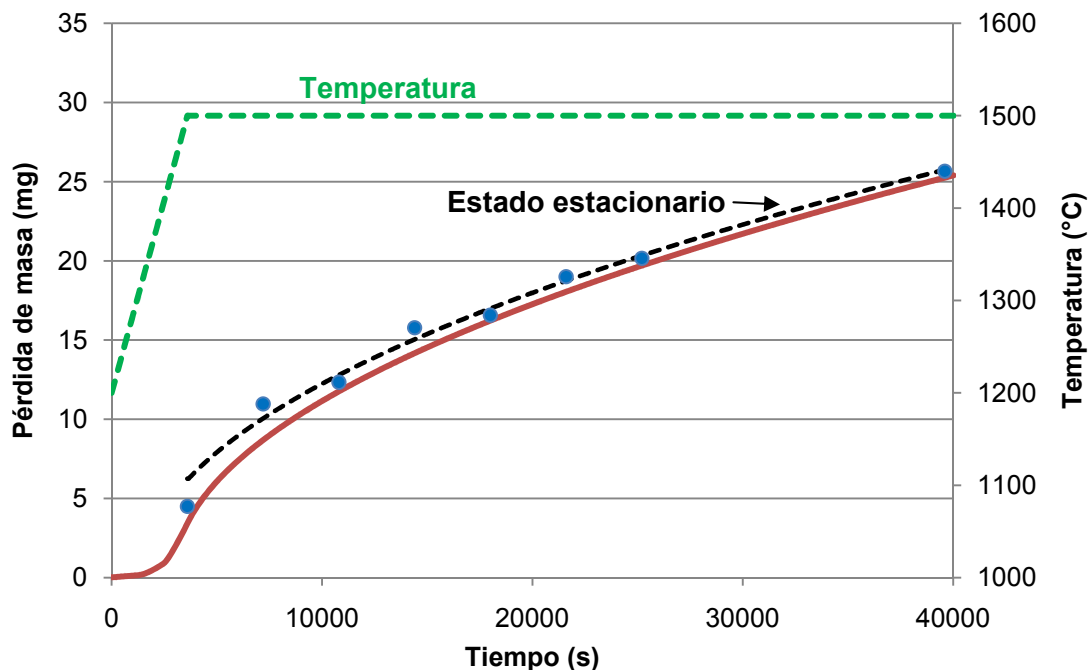


Figura 88.- Representación de la pérdida de masa con el tiempo para piezas previamente sinterizadas y sin contenido en Y_2O_3 considerando la variación de temperatura mediante el modelo iterativo. La línea de puntos representa el mismo cálculo aplicado tan solo a la temperatura de 1500 °C.

En la Figura 89 se presenta con mayor detalle la etapa de rampa de temperaturas, con los datos reales de pérdida de peso en los momentos iniciales a temperaturas de 1300, 1400 y 1500 °C.

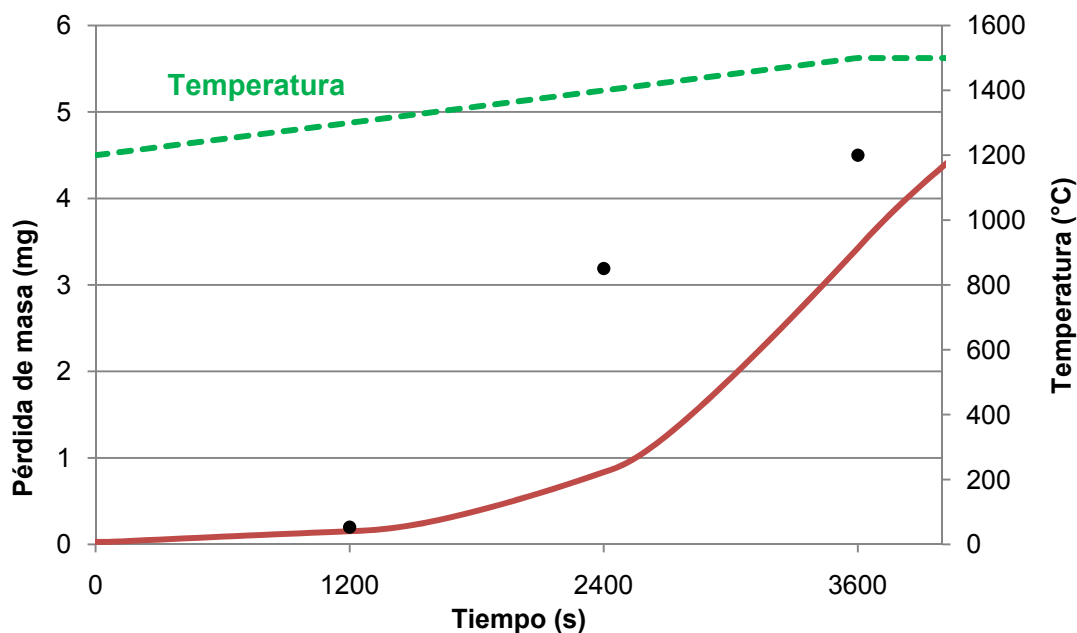


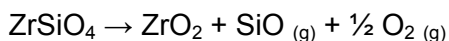
Figura 89.- Representación de la pérdida de masa con el tiempo en la etapa de rampa de temperaturas para piezas previamente sinterizadas y sin contenido en Y_2O_3 considerando la variación de temperatura mediante el modelo iterativo.

La resolución iterativa del modelo con rampa de temperaturas no se ajusta tan bien a los datos experimentales como en el caso de temperatura en estado estacionario. En el apartado 23.6.1 se analizará este aspecto.

Discusión

19. Análisis de las reacciones de volatilización

Las pérdidas de peso que tienen lugar durante el tratamiento térmico en vacío se deben a la reacción de volatilización de la sílice contenida en el circón:



19.1

La volatilización de la sílice da lugar a una capa porosa de circonita que, en el caso de que se haya añadido Y_2O_3 previamente a la mezcla de partida, estará estabilizada en sus fases cúbica o tetragonal.

La pérdida de peso experimentada por las piezas depende de una serie de factores. En primer lugar la pérdida de peso aumenta con el tiempo transcurrido de reacción. Por otra parte las mayores temperaturas producen también mayores pérdidas de peso.

También tiene influencia la presión inicial de oxígeno en el horno, que en realidad, dadas las condiciones de alta temperatura en un horno de grafito, la presión inicial de O_2 se traduce en presión inicial de CO , ya que el oxígeno reacciona con los elementos de grafito del horno.

A continuación se analizan en mayor detalle los efectos que estas condiciones tienen sobre la reacción. El estudio del efecto de las condiciones del experimento sobre la volatilización se lleva a cabo con ayuda de los diagramas de volatilidad construidos a tal efecto según lo expuesto en el apartado 9.

19.1. Efecto de la duración del ataque

La pérdida de peso experimentada por las piezas en el tratamiento térmico en vacío está relacionada con la duración de éste. Esta relación no es lineal, y si bien en los primeros instantes del tratamiento la pérdida de masa parece crecer linealmente con el tiempo de reacción, para tiempos más largos se revela que este crecimiento es parabólico.

Este tipo de crecimiento hace pensar que la reacción está controlada por la difusión de los productos a través de la capa porosa, que al ir incrementando su espesor con el transcurso de la reacción la ralentiza cada vez más. Para comprobar esto se ha

modelizado el sistema matemáticamente según lo definido en el apartado 13, analizándose los resultados del modelo en el apartado 23.

19.2. Efecto de la temperatura

En los ensayos realizados, a temperaturas más elevadas se registran mayores pérdidas de peso. Esto es debido a que las presiones de equilibrio de la reacción de volatilización del circón (reacción 19.1) se incrementan con la temperatura, de modo que la volatilización estará más favorecida.

En el caso de que existan restricciones para la liberación de los productos de reacción se producirá cierta acumulación de estos en el entorno de la zona de reacción, y si las presiones de equilibrio son altas la reacción se verá menos afectada por una acumulación que si son bajas, puesto que se puede alcanzar más fácilmente una situación de equilibrio, deteniéndose el avance de la reacción.

Este efecto se puede estudiar de forma muy sencilla mediante el uso de los diagramas de volatilidad, en los que se representan las presiones de equilibrio.

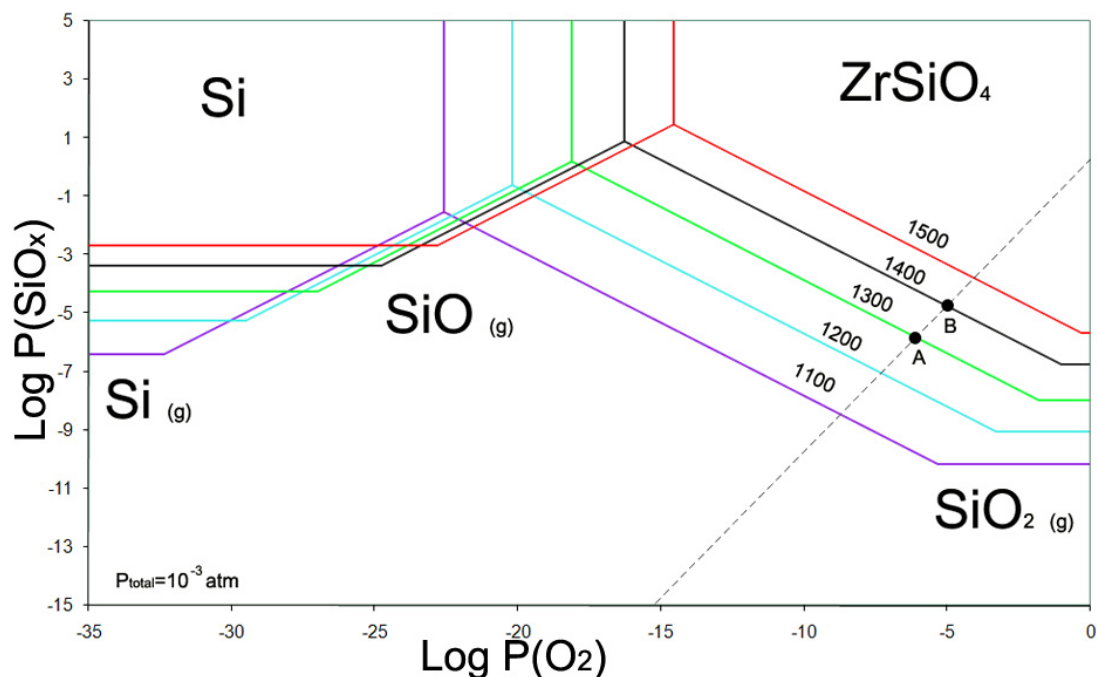


Figura 90.- Diagrama de volatilidad para el circón a distintas temperaturas. Los puntos A y B indican las máximas presiones de equilibrio a 1300 y 1400 °C.

En el diagrama que se presenta en la Figura 90 se observa como para las presiones de equilibrio de los gases son mayores cuanto más elevadas son las temperaturas. Concretamente, en el caso de las máximas presiones de vapor alcanzables por

volatilización en vacío, determinada por la intersección con la línea isomolar, los valores para 1300 y 1400 °C aparecen indicados por los puntos A y B respectivamente. Las presiones de equilibrio a 1300 °C (punto A) son $P_{SiO} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ atm y $P_{O_2} = 7,5 \cdot 10^{-7}$ atm, mientras que a 1400 °C (punto B) son de $P_{SiO} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ y $P_{O_2} = 9,2 \cdot 10^{-6}$ atm.

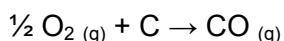
Cuando se eleva la temperatura de 1300 a 1400 °C se incrementa la presión de equilibrio de SiO unas 12 veces, lo que conlleva un favorecimiento considerable de la volatilización, y al mismo tiempo evita que la reacción se detenga en caso de formarse una atmósfera local rica en SiO en torno al frente de reacción.

No solamente se incrementa la presión máxima de equilibrio de SiO, sino también la de O₂. En los experimentos efectuados en este trabajo la presión de oxígeno siempre estaba muy por debajo de la de equilibrio (aparte de la baja presión inicial hay que considerar la reacción del oxígeno con el grafito del horno, que la reduce aún más), pero en situaciones prácticas, de haber una pequeña cantidad de oxígeno en la atmósfera, al rebajar la temperatura de operación se puede disminuir drásticamente la presión de vapor en equilibrio de SiO, reduciéndose así la corrosión en gran medida.

19.3. Efecto de la presión de CO

El distinto número de purgas efectuado en el horno para reducir la cantidad de oxígeno presente en la cámara al iniciar la volatilización tiene también un efecto sobre las pérdidas de peso. Según los resultados experimentales (apartado 15.2.5), cuanto menor es el número de purgas mayor es la pérdida de peso registrada.

Un menor número de purgas supone que la presión de oxígeno en el interior de la cámara del horno al comenzar el experimento es mayor, pero en realidad el oxígeno al subir la temperatura reacciona con el grafito del horno:



19.2

Dada la baja presión de oxígeno en todos los casos se puede considerar que la producción de CO₂ es irrelevante, y que la presión de CO en el horno al inicio de la volatilización será igual al doble de la presión inicial de O₂. Dadas las dificultades técnicas y los riesgos que comportaría el trabajo con atmósfera de CO, variar la presión inicial de CO mediante el purgado parece el método más simple de comprobar el efecto que tiene sobre la reacción.

La presencia de CO en la atmósfera del horno favorece la volatilización, lo que se puede explicar de nuevo mediante el uso de diagramas de volatilidad.

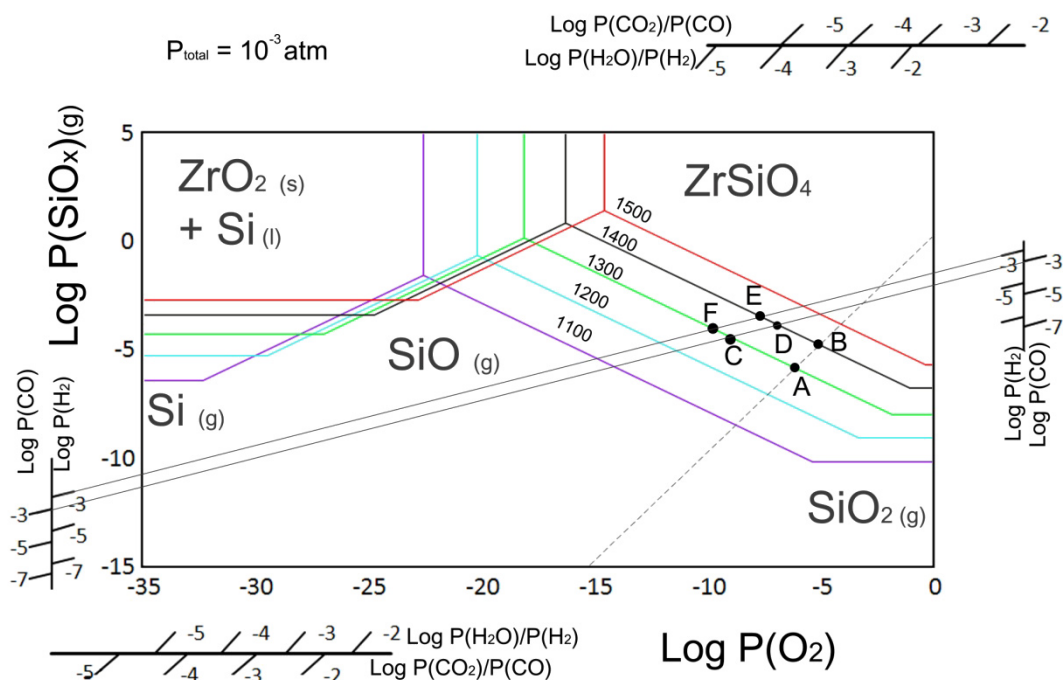
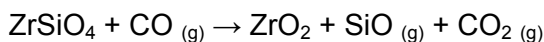


Figura 91.- Diagrama de volatilidad para el circonio con nomogramas, utilizado para explicar el efecto de la presión de CO sobre la volatilización.

En el caso de una atmósfera no reactiva las presiones máximas de SiO en equilibrio a 1300 y 1400 °C eran de $1,5 \cdot 10^{-6}$ y $1,8 \cdot 10^{-5}$ atm respectivamente (puntos A y B en la Figura 91). En cambio, si hay presencia de CO en la atmósfera del horno se produce la reacción:

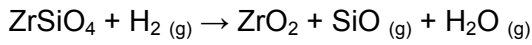


19.3

Haciendo uso de los nomogramas de la Figura 91 se pueden conocer los valores de presión parcial de equilibrio para una presión de CO de 10^{-3} atm a 1300 y 1400 °C (puntos C y D en la Figura 91), que son $5,6 \cdot 10^{-5}$ y $1,9 \cdot 10^{-4}$ atm respectivamente.

Por lo tanto el efecto de la atmósfera reactiva queda confirmado en estos experimentos, en los que una presión inicial de CO relativamente baja (más teniendo en cuenta que no hay una fuente de CO, de modo que la concentración de este gas disminuirá durante el experimento) contribuye a elevar de forma sensible la presión máxima de equilibrio de CO, lo que repercute de forma notable en la pérdida de peso registrada tras el tratamiento térmico en atmósfera reductora.

No se han realizado experimentos con H_2 , debido a cuestiones técnicas y de seguridad, pero según los diagramas de volatilidad se espera que la reacción que tenga lugar sea la siguiente:



19.4

Es también de esperar que la pérdida de peso aumente respecto a los experimentos en vacío, e incluso sea ligeramente mayor que al usar CO, ya que las presiones de equilibrio serán mayores, concretamente, con una presión de H_2 de 10^{-3} atm, la P_{SiO} en equilibrio será de $3,4 \cdot 10^{-3}$ atm a 1400 °C (Figura 91, punto E) y de $9,4 \cdot 10^{-5}$ atm a 1300 °C (Figura 91, punto F). Este incremento de la presión de equilibrio de los gases de reacción favorecerá la volatilización.

Cualquier otra atmósfera reactiva que eleve la presión de equilibrio de $SiO (g)$ favorecerá la volatilización. Por ello la composición de la atmósfera en la que tiene lugar el proceso a alta temperatura es muy importante, ya que está muy controlado por las presiones parciales de los gases en el entorno del circón.

20. Estudio de porosidad

20.1. Formación de la estructura porosa

20.1.1. Diferencias de estabilidad

La formación de la capa porosa responde a la volatilización de la sílice contenida en el circón a altas temperaturas en condiciones de baja presión parcial de oxígeno, de modo que tanto ZrO_2 como Y_2O_3 (en caso de que esté presente en la mezcla), que tienen unas presiones de vapor en equilibrio muy inferiores, permanecen prácticamente inalteradas. La volatilización de la sílice deja huecos en la capa superior del circón, constituyéndose una capa porosa de circona.

La comparación de las estabilidades relativas de los óxidos del sistema se puede efectuar mediante el estudio y comparación de los diagramas de volatilidad respectivos (Figura 92 y Figura 93).

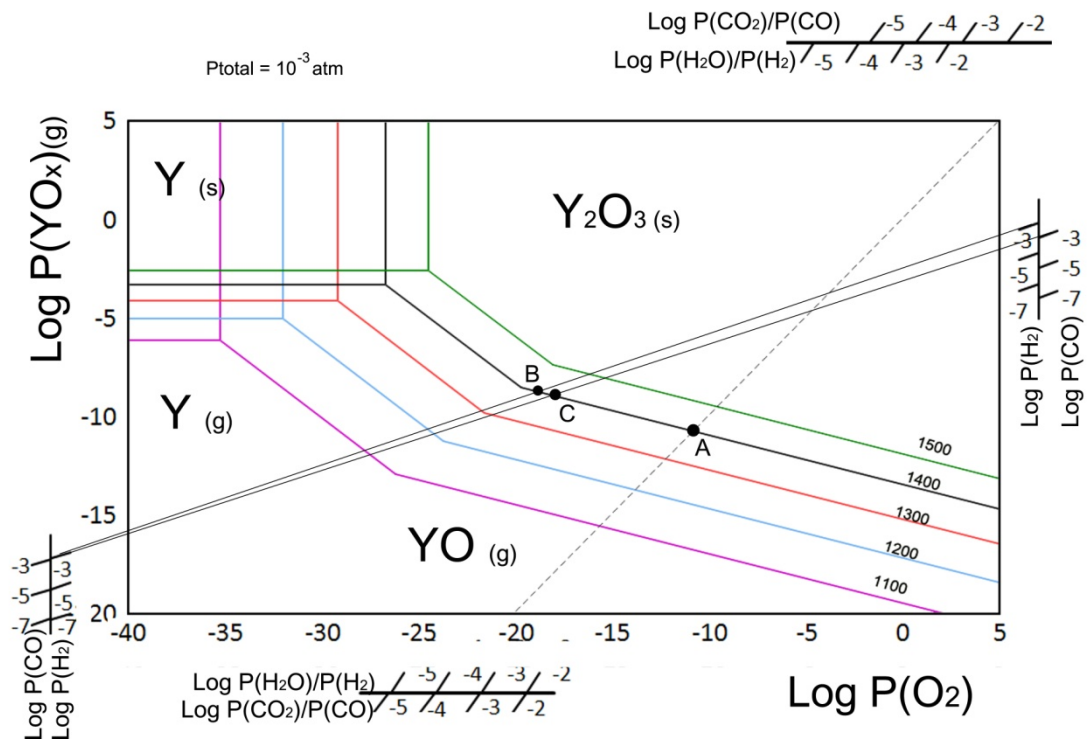


Figura 92.- Diagrama de volatilidad de Y_2O_3 en el que se indican varios puntos para la lectura de las presiones de equilibrio.

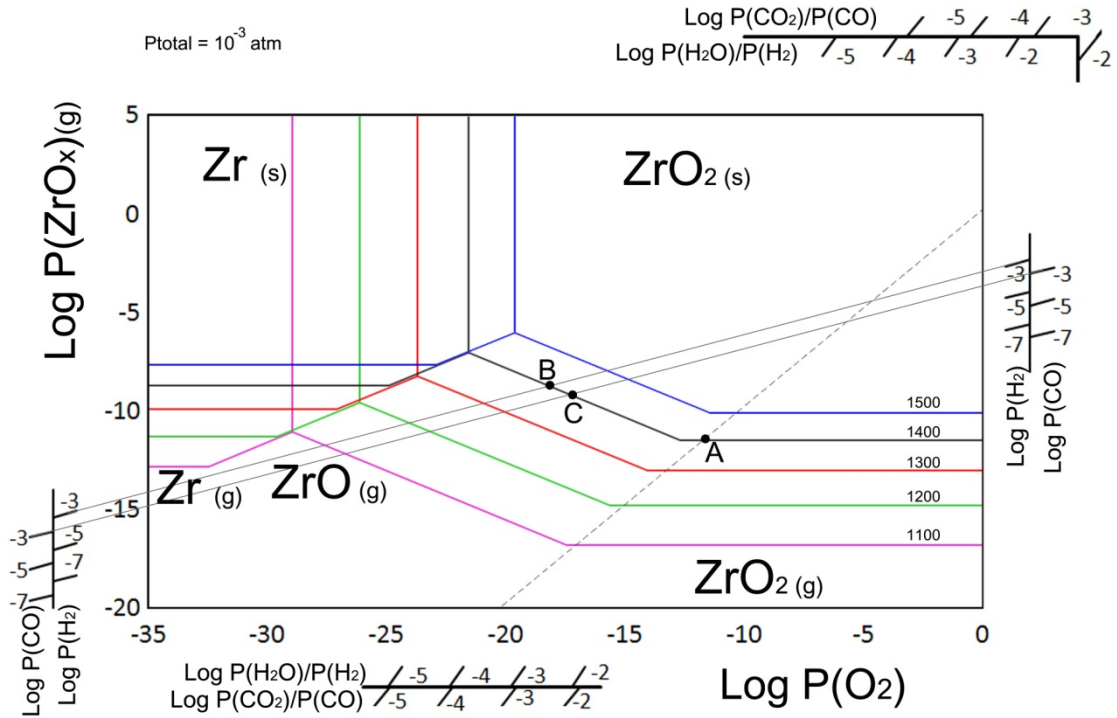
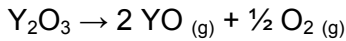


Figura 93.- Diagrama de volatilidad para el ZrO₂ en el que se indican varios puntos utilizados para determinar las presiones de equilibrio.

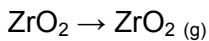
Según los el diagrama de volatilidad para Y₂O₃ (Figura 92) la reacción que tiene lugar a 1400 °C y 10⁻³ atm de presión es:



20.1

En estas condiciones las presiones parciales máximas en equilibrio son $P_{YO} = 2,4 \cdot 10^{-11}$ atm y $P_{O_2} = 6,1 \cdot 10^{-12}$ atm, indicado por el punto A en la Figura 92.

Para ZrO₂, en estas condiciones y si la atmósfera no es reactiva, no se produce ZrO_(g), puesto que las presiones de equilibrio no son alcanzables al no cumplirse la estequiometría de la reacción de descomposición (se encuentra a la izquierda de la línea isomolar), de modo que la reacción que tiene lugar es la sublimación de la circona:



20.2

Según los diagramas, la presión máxima en equilibrio es $P_{ZrO_2} = 3,6 \cdot 10^{-12}$ atm (punto A en la Figura 93).

La $P_{Y_2O_3}$ es $5 \cdot 10^7$ veces menor que la P_{SiO_2} en las mismas condiciones, y la P_{ZrO_2} es $8 \cdot 10^8$ veces menor. Por lo tanto en condiciones en las que la sílice se volatiliza, tanto Y_2O_3 como ZrO_2 permanecen prácticamente inalteradas, quedando como una capa porosa.

La diferencia de estabilidad se acentúa al ocurrir las reacciones de forma simultánea, puesto que el O_2 producido en la volatilización del circonio es también producto de la volatilización del Y_2O_3 , aunque su presión de equilibrio es mayor, de modo la volatilización de Y_2O_3 se ve inhibida por la competencia de la volatilización del $ZrSiO_4$.

Los diagramas de volatilidad de Y_2O_3 , ZrO_2 y $ZrSiO_4$ permiten comprender las diferencias de estabilidad entre los distintos óxidos de una forma visual. La Figura 94 muestra los diagramas de volatilidad superpuestos de dichos óxidos a una temperatura de $1400\text{ }^\circ\text{C}$ y una presión total de 10^{-3} atm.

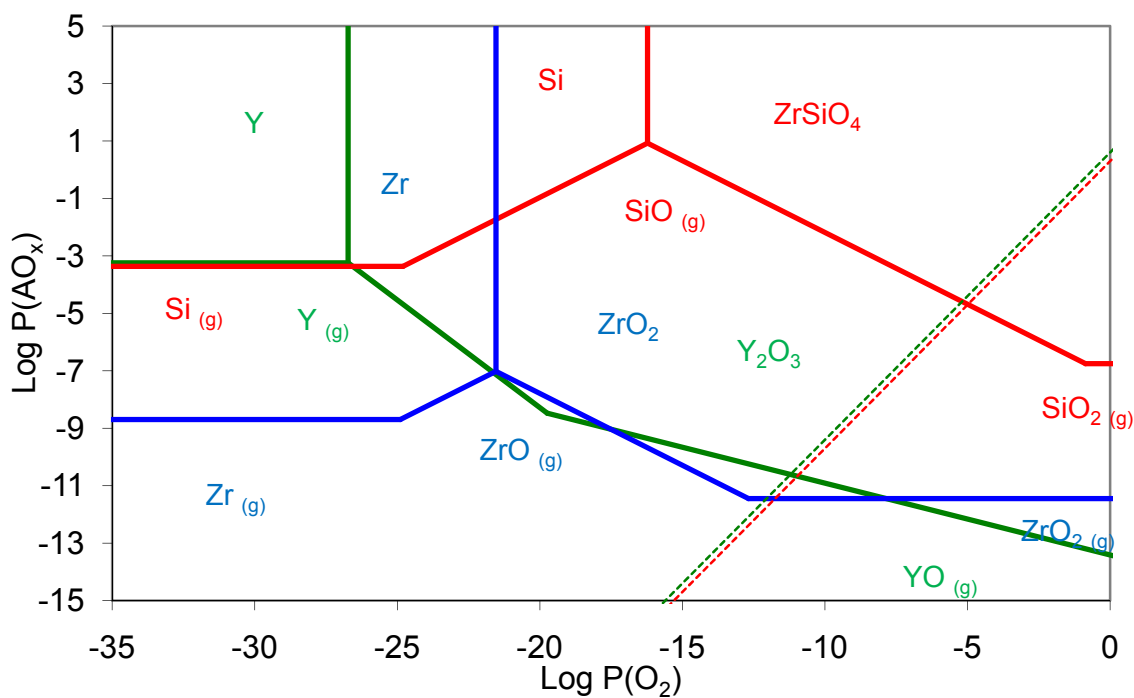


Figura 94.- Diagramas de volatilidad superpuestos de Y_2O_3 , ZrO_2 y $ZrSiO_4$. Las líneas rojas correspondientes a este último se encuentran muy por encima de las restantes, lo que da una idea de su relativamente elevada presión de vapor en equilibrio.

Las diferencias de estabilidad que se observan al superponer los diagramas de volatilidad son muy evidentes, lo que es una ventaja del uso de estos diagramas, ya que se aprecia en cada situación cual es el óxido más estable.

Del mismo modo que se forma una capa porosa por volatilización en vacío es de esperar que ocurra lo mismo por volatilización en atmósfera de CO o H_2 . Las

reacciones mayoritarias de volatilización de Y_2O_3 y ZrO_2 por reacción con estas atmósferas son las siguientes:



Bajo una presión de H_2 de 10^{-3} atm la P_{YO} es de $1,8 \cdot 10^{-9}$ atm (punto B de la Figura 92) y la P_{ZrO} de $1,9 \cdot 10^{-9}$ atm (punto B de la Figura 93). Las presiones de equilibrio en una atmósfera con una presión de CO son de $P_{YO} = 1,2 \cdot 10^{-9}$ atm (punto C de la Figura 92) y $P_{ZrO} = 1,0 \cdot 10^{-9}$ atm (punto C de la Figura 93).

Por su parte las presiones sobre el circonón son mucho más elevadas. Concretamente, las presiones de equilibrio sobre Y_2O_3 y ZrO_2 son en torno a unas 10^5 veces menores que las de SiO en las mismas condiciones, de forma que debido a esta diferencia de estabilidad es de esperar el mismo comportamiento en atmósfera reductora que en vacío, y la formación de una capa de circona sobre el circonón (que estará estabilizada en caso de que haya presencia de Y_2O_3).

Mediante estos ejemplos se muestra asimismo la facilidad del uso práctico de los diagramas de volatilidad para conocer la reacción que tiene lugar de forma mayoritaria y las presiones de equilibrio.

20.1.2. Caracterización de la capa

El tratamiento térmico de las piezas en vacío conlleva la formación de una capa porosa sobre la superficie de estas, compuesta por circona. En los difractogramas del apartado 15.1 se aprecia que en el caso de que se haya añadido Y_2O_3 a la mezcla de partida, esta circona estará estabilizada en forma cúbica o tetragonal, y en el caso contrario se tratará de circona monoclinica.

El análisis de los difractogramas no permite distinguir de forma precisa si la circona estabilizada se trata de circona tetragonal, cúbica o una mezcla de ambas, ya que los picos son muy próximos y sólo se empiezan a distinguir en ángulos grandes, donde la precisión es menor, y apenas es posible un análisis cualitativo. Teniendo en cuenta los mencionados difractogramas (Figura 51) y el diagrama de fases (en la Figura 95 se presenta el obtenido por H. G. Scott [115]) se considera que la circona de la capa porosa está estabilizada en forma mayoritariamente tetragonal en las piezas con un 4 % de Y_2O_3 y en forma cúbica en las piezas con un 8 % de Y_2O_3 . Aún así esta observación no deja de ser cualitativa, ya que el objetivo principal era comprobar la posibilidad de la estabilización de la circona producida a partir de circón en las capas porosas, aunque no determinar exactamente sus condiciones.

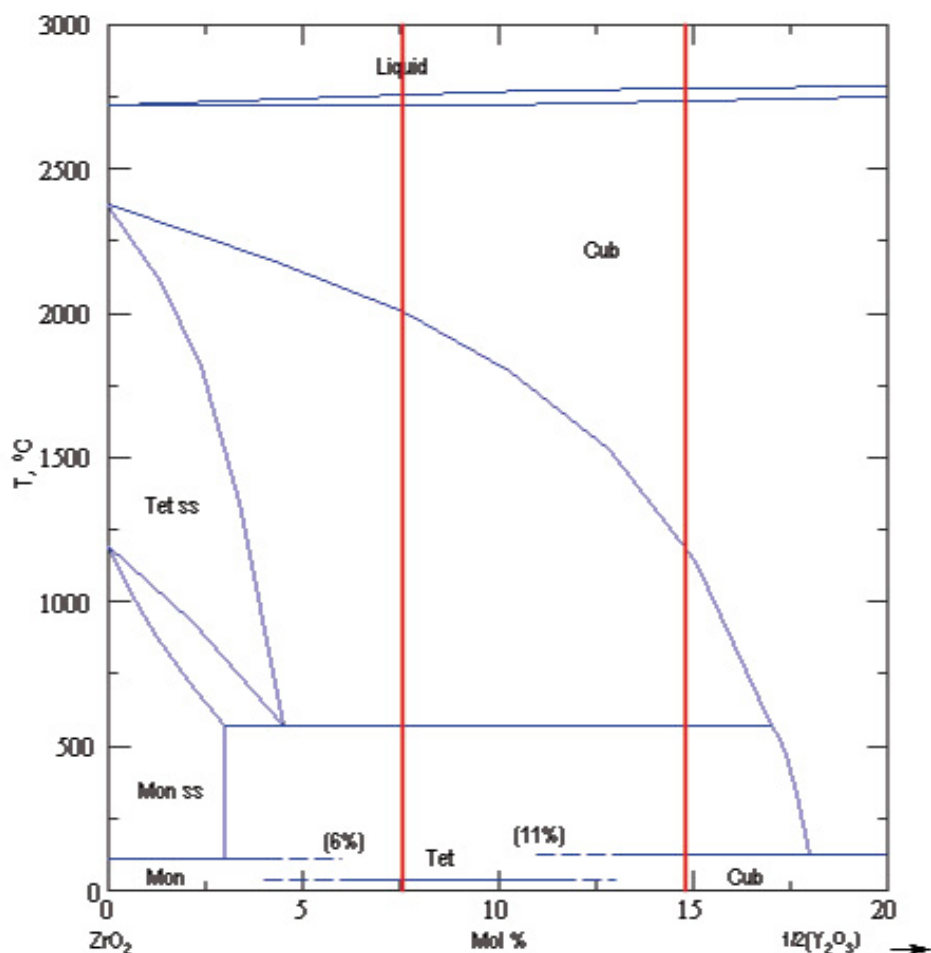


Figura 95.- Diagrama de fases del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 [115] sobre el que se indican las composiciones de 4 y 8 % molar de Y_2O_3 .

Dada la alta porosidad de esta capa, en el caso de que se trate de circonita no estabilizada, es posible acomodar las transformaciones de volumen asociadas a los cambios de fase que tienen lugar al someter la pieza a altas temperaturas sin que la estructura se rompa.

El hecho de que la capa porosa se forme por volatilización superficial hacia la atmósfera del horno hace que en las superficies apoyadas no se forme una capa porosa o que tenga mucho menor espesor que en las otras caras, siempre y cuando no haya ningún tipo de interacción entre la pieza y el soporte, en cuyo caso el resultado sería distinto (apartado 24).

Los análisis realizados por porosimetría de intrusión de mercurio, así como las imágenes obtenidas por SEM (apartado 15.1) muestran que el diámetro medio de poros es de entre 1 y 3 μm . Algunos electrodos para pilas de combustible tienen un tamaño similar de poro, siendo adecuado para permitir el flujo de gases a su través y al mismo tiempo ofrecer una superficie específica relativamente alta.

En cuanto a la porosidad total de la capa externa no se han podido tomar medidas exactas, ya que siempre se han tenido que realizar las medidas con la parte no porosa de la pieza, aunque se puede extrapolar a partir de los datos teóricos. Según los mapas EDS (página 188) de las piezas estudiadas en el microscopio electrónico la presencia de sílice en la capa porosa es prácticamente nula. Esto supondría una volatilización del 32 % del peso en la capa externa, que se correspondería con una porosidad teórica en torno al 50 % y una porosidad real en torno al 65 % (aprox.). Considerando que un electrodo de YSZ-Ni para una pila de combustible tiene una porosidad mínima del 40 %, la porosidad de la estructura porosa de YSZ sin Ni posiblemente habrá de ser mucho mayor. Será necesario pues determinar que otros métodos podrían ser útiles para aumentar la porosidad, aunque previsiblemente se trate de combinaciones de circonita con algún otro material que permita la formación de poros. En todo caso parece más importante el poder controlar el tamaño y la distribución de los poros antes que el propio porcentaje de porosidad.

20.2. Efecto de la porosidad en la volatilización

La porosidad de la pieza de circonita sometida al tratamiento térmico en vacío es un factor muy importante en la evolución de la reacción de volatilización. Si la pieza presenta porosidad abierta tendrá una mayor superficie expuesta a la atmósfera del horno, y por tanto susceptible de volatilizarse, de modo que al aumentar la porosidad

aumenta la superficie del frente de reacción, y por tanto la cantidad de sílice volatilizada será mayor. Esto se muestra de forma esquemática en la Figura 96.

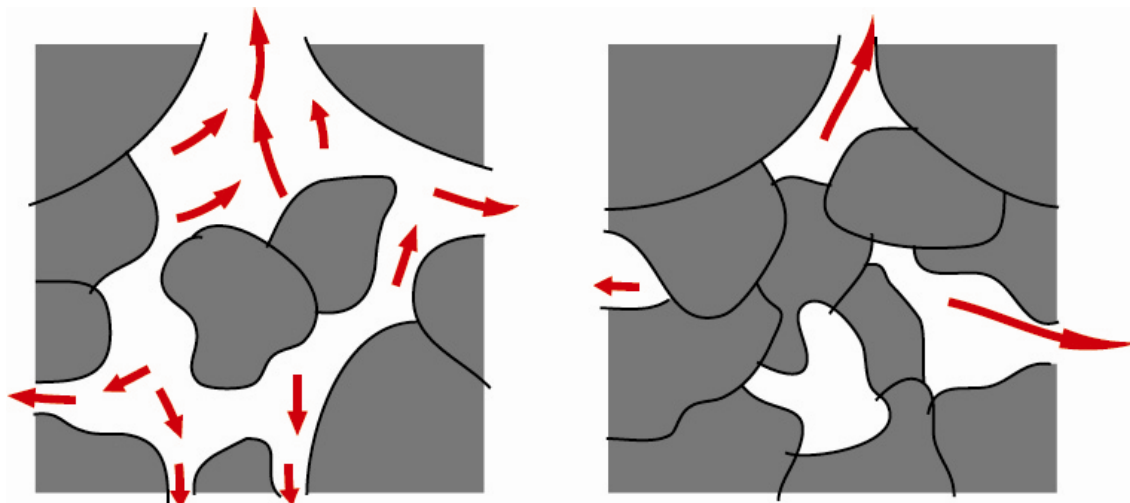


Figura 96.- Influencia de la porosidad en la extensión del frente de volatilización.

Es importante que la porosidad sea abierta, pues de lo contrario, aún pudiéndose volatilizar la sílice en un poro prácticamente cerrado, la dificultad de evacuación de los gases producidos creará una atmósfera local rica en SiO dentro del poro, acercándose a la presión de equilibrio y con ello ralentizando la reacción de volatilización y la formación de la capa porosa. En el esquema de la Figura 97 se observa como en la figura de la derecha, con una porosidad más abierta, el SiO procedente de la volatilización sale del poro con relativa facilidad. Si hay menos vías de escape, como ocurre en la figura de la izquierda, se incrementa la presión parcial de SiO dentro del poro, aproximándose al valor de equilibrio, y ralentizándose por tanto la volatilización.

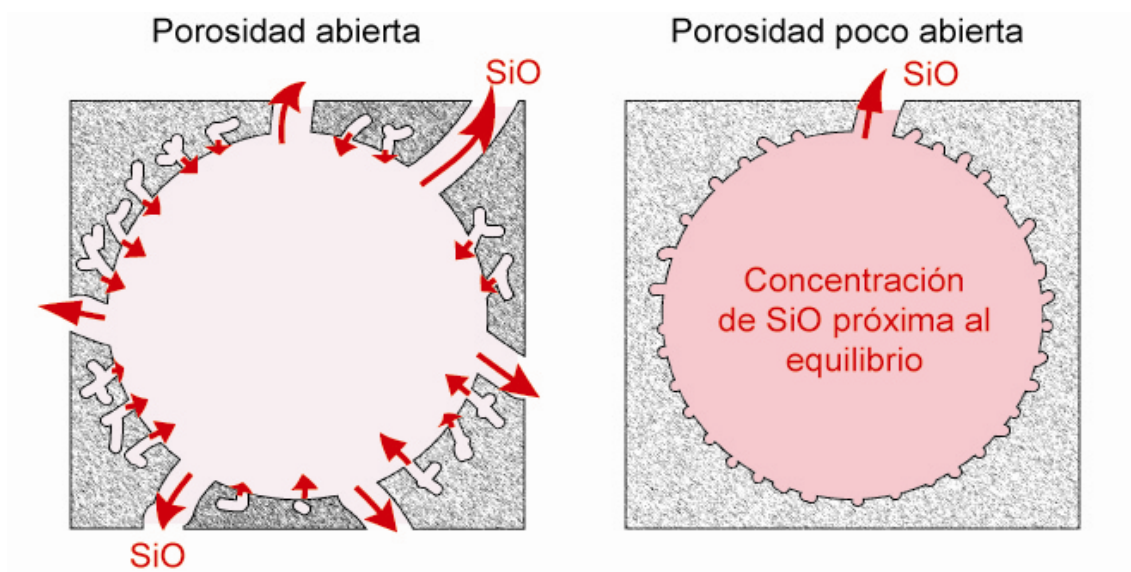


Figura 97.- Influencia de la porosidad abierta o cerrada en la formación de atmósferas locales que conllevan la inhibición de la reacción de volatilización.

Hay diversos factores que influyen en la porosidad de la pieza, como el grado de compactación o la granulometría de los materiales. En el caso de los experimentos realizados en este trabajo se emplea el mismo proceso de conformación en todas las piezas, y las diferencias de porosidad de unas piezas a otras se introducen por dos vías: una de ellas es el proceso de sinterización en atmósfera de aire previo al tratamiento térmico en vacío, y la otra es la introducción de partículas de grafito que son calcinadas antes del tratamiento térmico (y en su caso, también de la sinterización).

20.2.1. Influencia de la sinterización previa

En el apartado 15.2.2 se describe como la sinterización previa de las piezas disminuye sensiblemente la pérdida de peso registrada tras el tratamiento térmico en vacío, y por tanto el espesor de la capa porosa de circona obtenida.

Esto tiene su explicación en que la sinterización de las piezas en oxígeno produce cierta compactación en estas piezas, disminuyendo su porosidad, de modo que en el proceso de volatilización la expulsión de los gases formados (SiO y O_2) es más dificultosa, creándose una atmósfera local rica en estos gases y ralentizando la reacción, y hay una menor cantidad de sílice expuesta a la atmósfera, no pudiendo volatilizarse.

La capa porosa formada por volatilización es muy similar en las piezas sinterizadas previamente y en aquellas que no lo habían sido, y aunque es de esperar que haya cierta diferencia en la densidad, puesto que las primeras estaban más compactadas, esta diferencia no se aprecia experimentalmente.

La sinterización en aire previa al tratamiento térmico en vacío no aporta otras diferencias a la pieza. En el análisis térmico diferencial (página 181) no se aprecia pérdida de masa tras someter el circón a temperaturas de 1400 °C. Esto es de esperar, ya que la presión de oxígeno en estas condiciones es muy superior a la que se encuentra en el horno de grafito, de modo que las presiones de vapor en equilibrio son mucho menores (en el caso del horno de grafito la especie predominante será $\text{SiO}_{(g)}$, mientras que en atmósfera de oxígeno será el $\text{SiO}_2_{(g)}$, con una presión de equilibrio muy inferior)

Dado que no se aprecian otras diferencias entre piezas sinterizadas y no sinterizadas que la mayor compactación de las primeras, la diferencia entre la volatilización de

unas y otras puede ser achacada exclusivamente a la porosidad de las muestras, que tiene una relevancia importante en la volatilización, ya que una mayor porosidad permite por un lado una mayor facilidad de evacuación de los gases producidos, de forma que el frente de reacción se encuentra más lejos de las condiciones de equilibrio, incrementándose el avance de la reacción, y por otra parte si la porosidad es mayor hay una mayor cantidad de sílice expuesta a la atmósfera reductora, de modo que hay una mayor superficie de la pieza que puede ser volatilizada, expandiéndose el frente de reacción hacia el interior de la pieza.

20.2.2. Influencia del grafito calcinado

Las piezas a las que se había añadido grafito y que fueron sometidas a un proceso de calcinación de éste en atmósfera de aire presentan una mayor pérdida de peso tras el tratamiento térmico en atmósfera de vacío. La pérdida de peso se incrementa al aumentar el porcentaje de grafito añadido a las piezas.

Esto se debe a la porosidad interna generada por el grafito calcinado, ya que los huecos que ocupaban las partículas de grafito aparecen como poros en el interior de la pieza. La porosidad es abierta, ya que la salida de gases de combustión hacia el exterior provoca que se abran conductos hacia el exterior, como se muestra en la Figura 98.

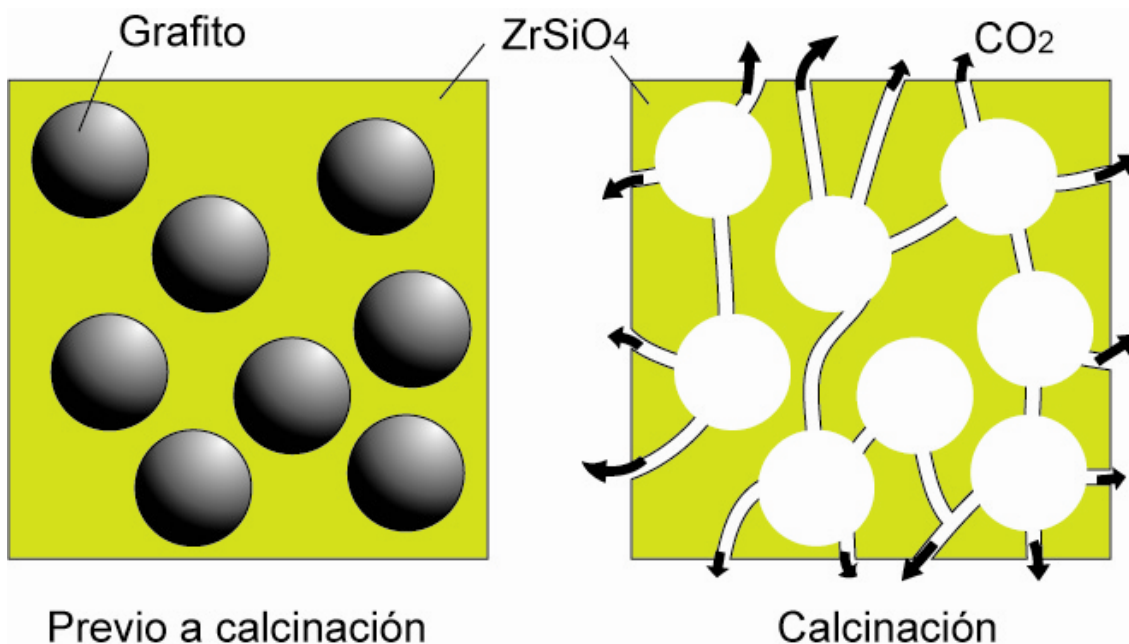


Figura 98.- Esquema de la formación de porosidad en las piezas de circón mediante la calcinación de partículas de grafito contenidas en su interior.

Las pérdidas de peso aumentan para mayores contenidos de grafito, que implican una mayor porosidad.

En el caso de piezas con grafito calcinado ocurre, al igual que en los demás casos, que las piezas sinterizadas previamente al tratamiento térmico en vacío experimentan menores pérdidas de masa que aquellas que se introducen en el horno de grafito sin haber sido sinterizadas, lo que tiene que ver con la menor porosidad que presentan las piezas sinterizadas. Aún así, las piezas sinterizadas presentan mayores pérdidas de peso que las piezas sinterizadas en las que no se había aumentado la porosidad mediante la introducción y calcinación de grafito.

El proceso de aumento de la porosidad mediante la introducción de partículas que se volatilizarán posteriormente es de uso habitual en la industria cerámica, y se pueden utilizar gran variedad de materiales y formas (esferas, partículas irregulares, fibras...). Es interesante destacar que mediante la introducción de partículas de grafito se consigue la porosidad deseada en la circona utilizada en electrodos de pilas de combustible [18] por lo que de cara a una posible aplicación de la volatilización en vacío en la fabricación de estos electrodos, esta parte del proceso ya está muy estudiada y ampliamente aplicada.

Por otra parte, debe considerarse el tamaño de las partículas calcinadas para generar la porosidad y el de los poros generados por volatilización de la sílice, ya que grandes diferencias pueden llevar a distintos resultados finales.

Aunque no se ha detectado que se produjera este efecto con los tamaños de partícula de grafito utilizados en este experimento, la porosidad inducida podría conllevar también la alteración de las áreas de volatilización. Un poro en el interior de la pieza supone un área expuesta relativamente alta para el poco volumen de gas producido que se puede evacuar, creándose atmósferas locales ricas en SiO. Esto inhibirá la volatilización, produciéndose una capa porosa de menor espesor, pero que se extenderá por la superficie del poro, llegando a puntos que en otras condiciones no habrían experimentado volatilización. Un esquema de como los poros de gran tamaño podrían alterar la localización de las capas porosas se presenta en la Figura 99.

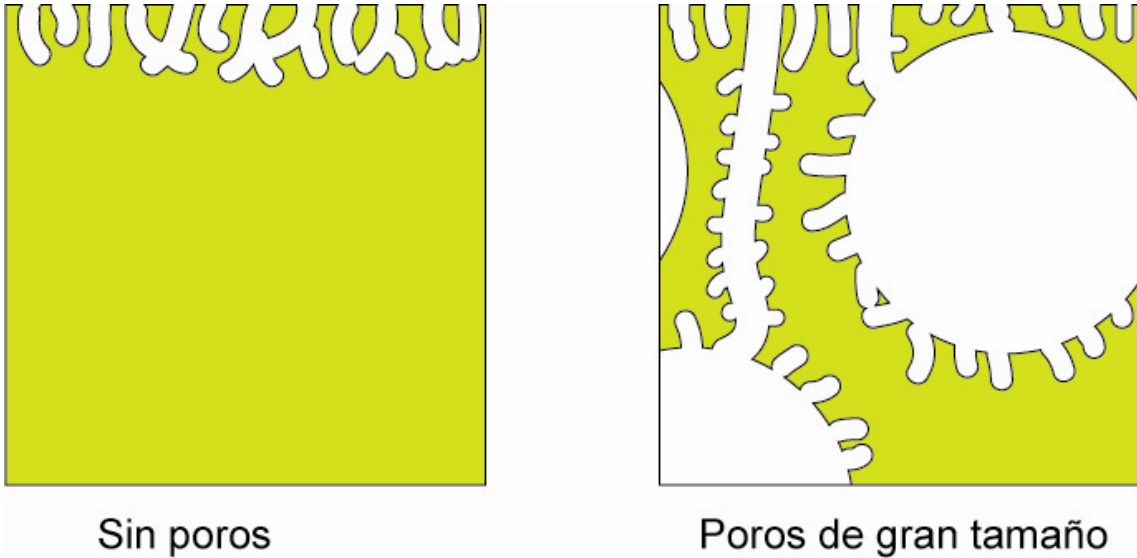


Figura 99.- Esquema del modo en el que los poros de gran tamaño pueden tener efecto en la formación de capas porosas en el interior de una pieza.

20.2.3. Influencia de la capa porosa sobre la reacción

La porosidad de la pieza tiene un efecto considerable sobre la reacción, pero al mismo tiempo la propia reacción va generando una capa porosa sobre la superficie del círculo que puede dificultar el paso de los gases, de forma que puede tener lugar un efecto similar, con la capa porosa favoreciendo la formación de atmósferas locales ricas en SiO₂, e inhibiendo la reacción. Para comprobar esta influencia se realizó la simulación numérica de la evolución de la reacción en función de la difusión de los productos a través de la capa porosa, comprobándose como efectivamente la difusión de los productos a través de la capa porosa limita el avance de la reacción.

21. Análisis de la estimación de la energía de formación de silicatos

21.1. Análisis de los resultados obtenidos

Los resultados que se analizarán en este apartado son aquellos obtenidos a través de la estimación de Tardy y Garrels a 25 °C (apartado 16.1). Los valores obtenidos a diferentes temperaturas (apartado 16.3) se han obtenido utilizando una aproximación de temperatura, evaluándose en el apartado 21.2.

La estimación de las constantes a la temperatura a la que corresponde el valor de la energía de solvatación (en este caso 25 °C) ofrece unos resultados suficientemente próximos a los reales como para ser aceptados en la mayor parte de los casos. En el caso de los monosilicatos de los que se disponen datos termodinámicos (Tabla 12, página 211) el error relativo es muy bajo, lo mismo ocurre con los disilicatos (Tabla 13, página 212) y salvo la excepción del $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, con un error superior al 8 %, el resto de los silicatos presenta un error en la estimación en torno al 1 % en los casos en los que es más elevado y menor en gran parte de los silicatos estudiados.

La divergencia de los datos reales es por tanto mínima, y se puede asumir que será de un orden parecido en los silicatos de los que no se dispone de datos experimentales, por lo que los resultados obtenidos se pueden considerar aceptables, y una buena base para planificar un experimento.

El método de Tardy y Garrels se considera, por lo tanto, suficiente para las necesidades que se plantean, puesto que en la volatilización en vacío de silicatos entran también en juego una serie de cuestiones (equilibrio de gases, régimen de flujo, fluctuaciones de temperatura, presión y actividad de los silicatos) que hacen que la energía de formación y la termodinámica no sean el único factor a tener en cuenta, y resulta necesario un estudio en laboratorio o una simulación, de forma que un error de en torno a un 1 % es asumible.

Incluso de cara a un estudio termodinámico en profundidad, estos valores son utilizables, si bien no como una estimación muy precisa, sí como un comienzo para plantear un experimento para determinación de la energía de formación.

De cara a evaluar los valores obtenidos para silicatos de tierras raras de los que no se disponen datos termodinámicos resulta interesante disponer en gráficas (Figura 100 y Figura 101) los valores obtenidos de la energía de formación del silicato frente a la energía de formación del óxido que se combina con el SiO_2 . Esto permite apreciar si la estimación realizada sigue las pautas de proporcionalidad observadas entre la energía de formación de los silicatos y la de sus óxidos. De esta forma se puede apreciar de forma cualitativa la calidad de las estimaciones, aunque no se puede calcular el error de forma exacta, puesto que en la naturaleza esta relación no es totalmente lineal, hecho que precisamente motiva que en las aproximaciones se introduzcan elementos para corregirlo como, en este caso, la energía de solvatación.

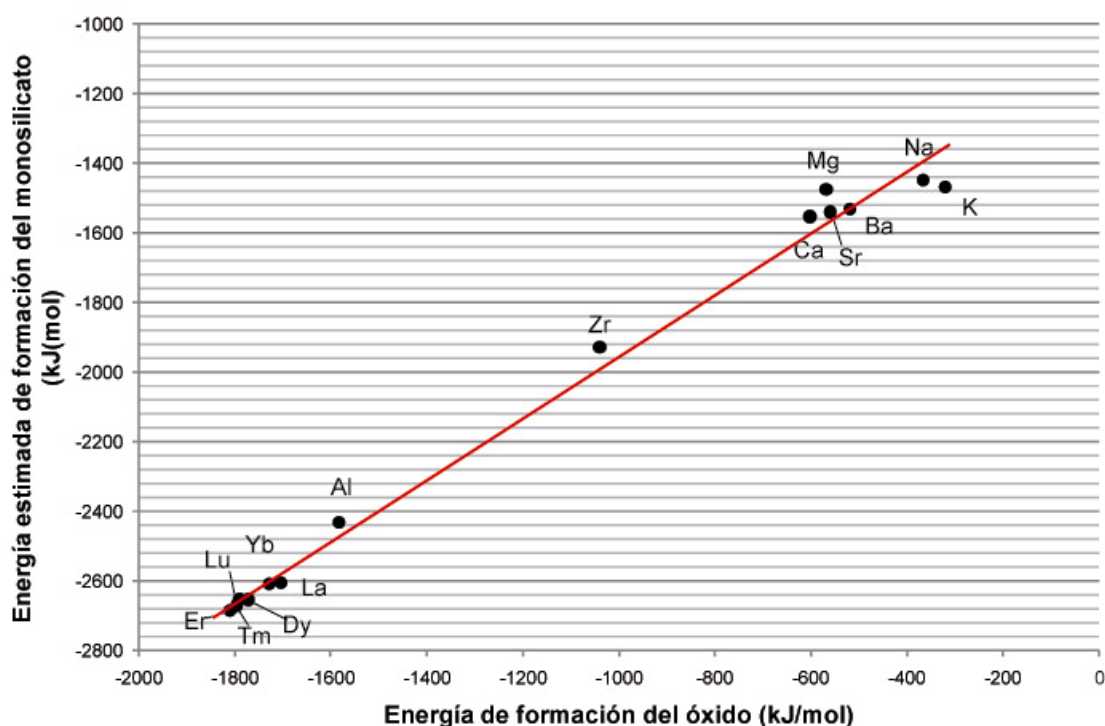


Figura 100.- Energías de formación estimadas para monosilicatos frente a las energías de formación de los óxidos correspondientes, a 25 °C. La línea describe una tendencia, no corresponde a un análisis de regresión.

En la Figura 100 se aprecia como las estimaciones de monosilicatos parecen estar mejor alineadas que en el caso de disilicatos (Figura 101), especialmente en el caso del $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, que se aparta de forma notoria de la tendencia, lo que ya se había observado al comprobar el error relativo respecto a los datos tabulados. El punto correspondiente al $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ no está en realidad alejado de la tendencia, sino que en realidad pertenece a otra tendencia distinta, ya que en lugar de tratarse de una molécula de óxido metálico con dos de SiO_2 , se trata de tres moléculas de óxido con dos de sílice, de modo que distinta proporción de óxidos corresponde una distinta

proporción entre energías de formación del óxido y el silicato. De hecho, el error relativo cometido en esta estimación es menor del 0,3 %.

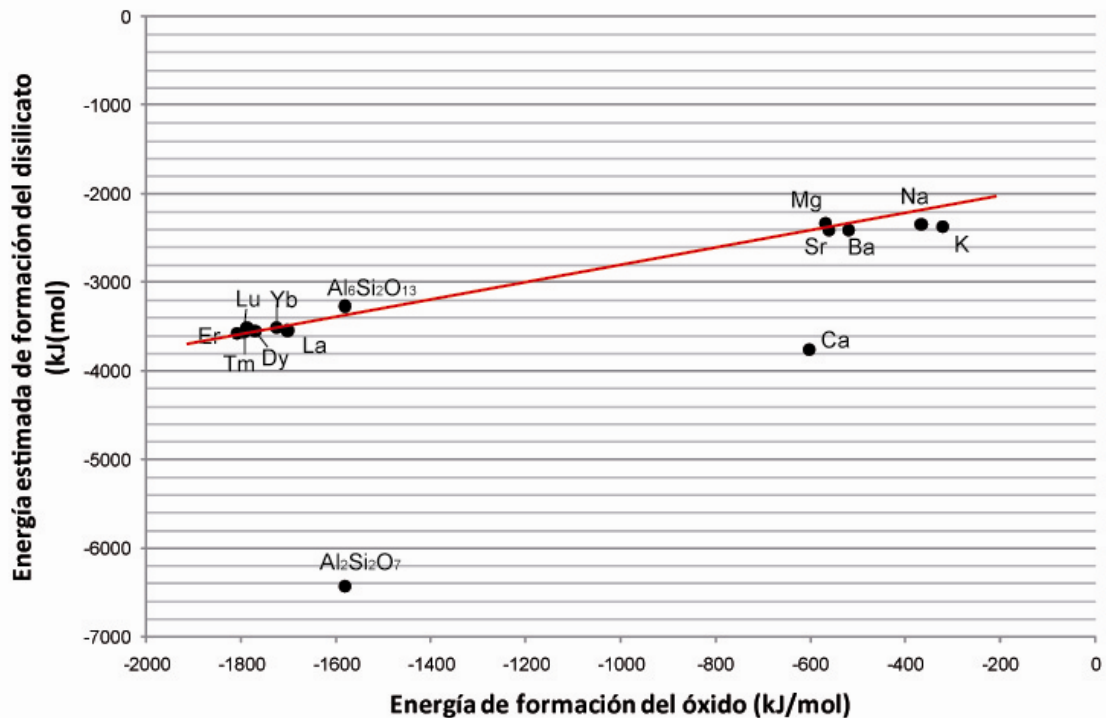


Figura 101.- Energías de formación estimadas para disilicatos frente a las energías de formación de los óxidos correspondientes, a 25 °C. La línea describe una tendencia, no corresponde a un análisis de regresión.

21.2. Estimación de las energías de formación a diferente temperatura

Se ha intentado hacer una aproximación en el método, consistente en mantener la misma energía de solvatación que se usó para la estimación de la energía de formación de los silicatos a 25 °C, usando ese valor en las estimaciones a diferente temperatura.

En este caso, por el mero hecho de haber aproximado la energía de solvatación usando la correspondiente a otra temperatura se puede esperar que el error cometido aumente, como de hecho ocurre. El aspecto interesante de esta aproximación es que el error cometido no es tan elevado como pudiera esperarse de una aproximación en la que la diferencia de temperatura puede alcanzar los 1500 °C. De hecho, en los monosilicatos el error máximo registrado es apenas superior al 2 %. En los disilicatos este error es mayor, por el simple hecho de que debido a los coeficientes de estequiometría el valor aproximado tiene mayor peso en el resultado final, y aún así,

de nuevo con la excepción del $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, en el que el error cometido alcanza el 11 %, en el resto de los disilicatos la estimación supone un error menor al 5 %.

Estos valores ya no presentan tanta fiabilidad, especialmente si se trata de disilicatos o cadenas mayores, pero como aproximación o planteamiento previo a un experimento resultan suficientemente orientativos.

Se puede concluir en este caso que la aproximación de la energía de solvatación utilizando un valor a una temperatura fija acaba llevando a error, pero en una medida moderada, de forma que puede resultar útil de cara a obtener resultados preliminares u orientativos. Por ello es importante saber a que tipo de uso se van a destinar los resultados obtenidos, puesto que en la mayor parte de las aplicaciones industriales un 5 % de desviación es asumible, siempre teniendo en cuenta que en las aplicaciones habituales de la volatilidad (como la industria del silicio o los ataques químicos sobre aceros inoxidable) suele haber un margen de variabilidad alto debido a diversos factores ambientales y con aproximar el orden de magnitud es suficiente para el control del proceso, al menos en un principio. En casos más específicos o aplicaciones más complejas, en los que el control del proceso es mayor y la tolerancia es menor (ataques químicos en diseño de circuitos, por ejemplo), son necesarios datos más precisos.

El incremento del error cometido con la temperatura se puede ver en la Figura 102, en la que se presenta el error relativo entre la energía de formación tabulada y estimada para distintos silicatos. El incremento de la temperatura (y con ello de la diferencia de temperatura entre los datos utilizados para la estimación y la temperatura a la que se pretende hacer la estimación) provoca un incremento del error, aunque se mantiene dentro de unos límites que para muchas aplicaciones pueden resultar tolerables.

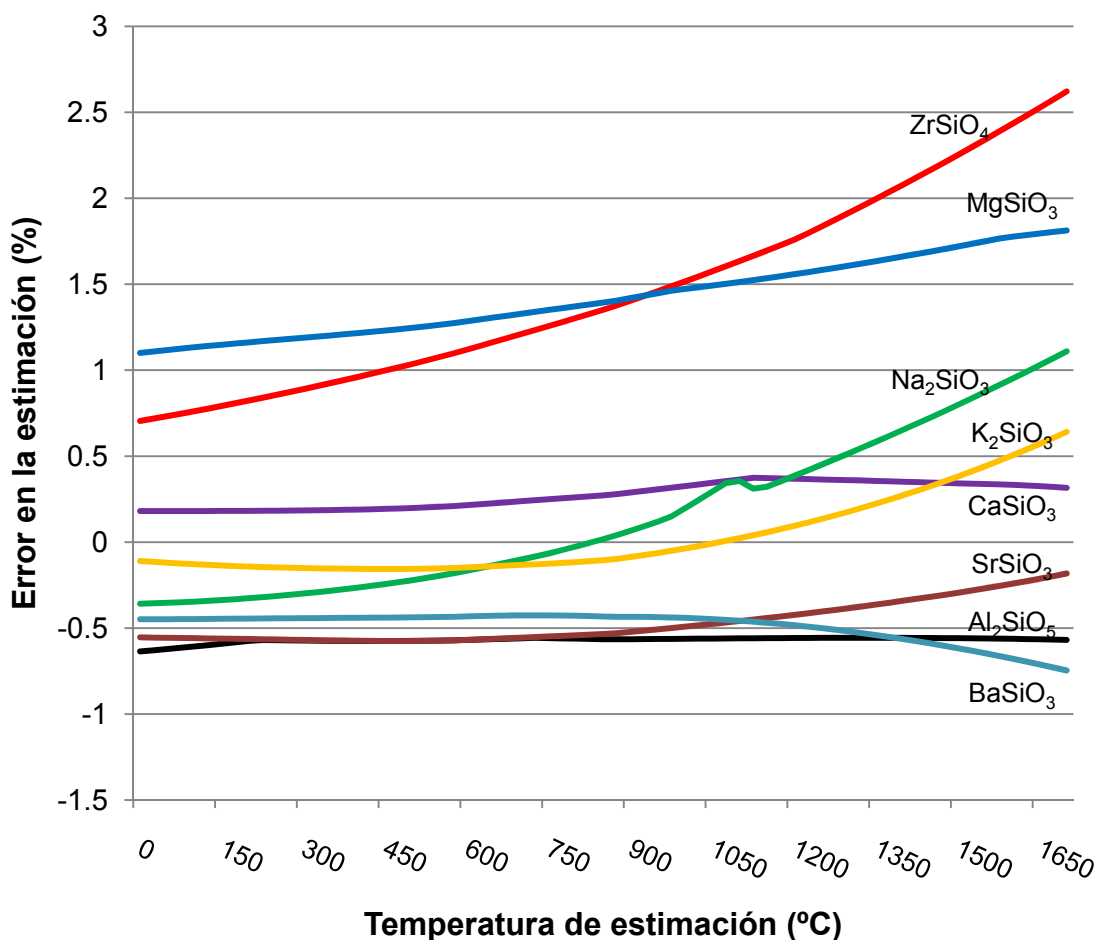


Figura 102.- Error relativo entre las energías de formación tabuladas y las estimadas para distintos silicatos utilizando la aproximación de temperatura en el método de Tardy y Garrels.

Se observa como algunos de los silicatos presentan mejores aproximaciones que otros. Para esto influye, por un lado, el mayor o menor peso relativo que tienen la energía de formación de los óxidos (que varía con la temperatura) y las energías de solvatación (que en esta aproximación se mantuvieron constantes con la temperatura, dando lugar al error), y por otra parte también se encuentra la forma en que varían las energías de solvatación con la temperatura, que para unos cationes evoluciona de forma distinta que para otros. En ambos casos es de esperar que el uso de valores más próximos a la temperatura a la que se está estimando conlleve una reducción del error producido en la estimación.

21.3. Estimación de las constantes de equilibrio

La estimación de las constantes de equilibrio arrastra el error cometido en la estimación de las energías de formación de forma que se deben utilizar con las mismas precauciones. Al utilizar valores de la energía de solvatación adecuados a la

temperatura las constantes de equilibrio son más próximas a la realidad y al estimar valores a temperaturas distintas el error se va incrementando.

En el caso de utilizar el método correctamente, sin aproximar valores de la energía de solvatación, el error es bajo (Tabla 14 y Tabla 15), al igual que lo era al estimar las energías de formación, y aumenta al aproximar, especialmente con la diferencia de temperatura.

Para el uso que se da en este caso a los diagramas de volatilidad, el método de estimación de Tardy y Garrels se puede considerar suficiente. Esto es así debido a que en la volatilización convergen una serie de factores muy diversos y cuyo control es difícil, como es el caso del régimen de flujo de los gases, la composición exacta de la atmósfera o la presencia de impurezas en la cámara, de modo que la termodinámica y el equilibrio de gases, a pesar de ser los mecanismos principales de control del proceso, no permiten definir completamente como evolucionará el sistema, de modo que siempre es precisa cierta parte de experimentación en las condiciones de trabajo, y visto que es necesario corregir las predicciones teóricas, la pequeña desviación que estas presenten no será tan relevante frente a otros factores que alteran en mayor medida el proceso de volatilización.

Como ejemplo se puede citar la deposición de carbono, un factor que depende de las condiciones de trabajo, y es dependiente en gran medida del diseño del equipo y del tipo de combustible que se esté utilizando. La presencia de carbono alterará enormemente la volatilización registrada, y la volatilización se verá afectada por un factor muy distinto del equilibrio de gases producido, de forma que para este caso el valor previsto de volatilización tendrá que ser corregido en una medida bastante mayor que el error producido en la estimación.

Cuando se utilizan valores obtenidos tras haber aproximado el valor de la energía de solvatación a una constante (Tabla 18 y Tabla 19), el error cometido es obviamente mayor, ya que esta aproximación introduce una nueva fuente de error.

Esto se muestra en la Figura 103, en la que aparece el diagrama de volatilidad del $ZrSiO_4$, al que se añaden las líneas que surgirían de aplicar las constantes de equilibrio calculadas mediante el método de Tardy y Garrels. Se puede apreciar a simple vista que la aproximación de la temperatura provoca cierta diferencia, aunque considerando que la aproximación es de 1500 °C, parece que si esta aproximación se realiza en un rango de temperatura menor la diferencia no sería tan elevada y el resultado más aceptable..

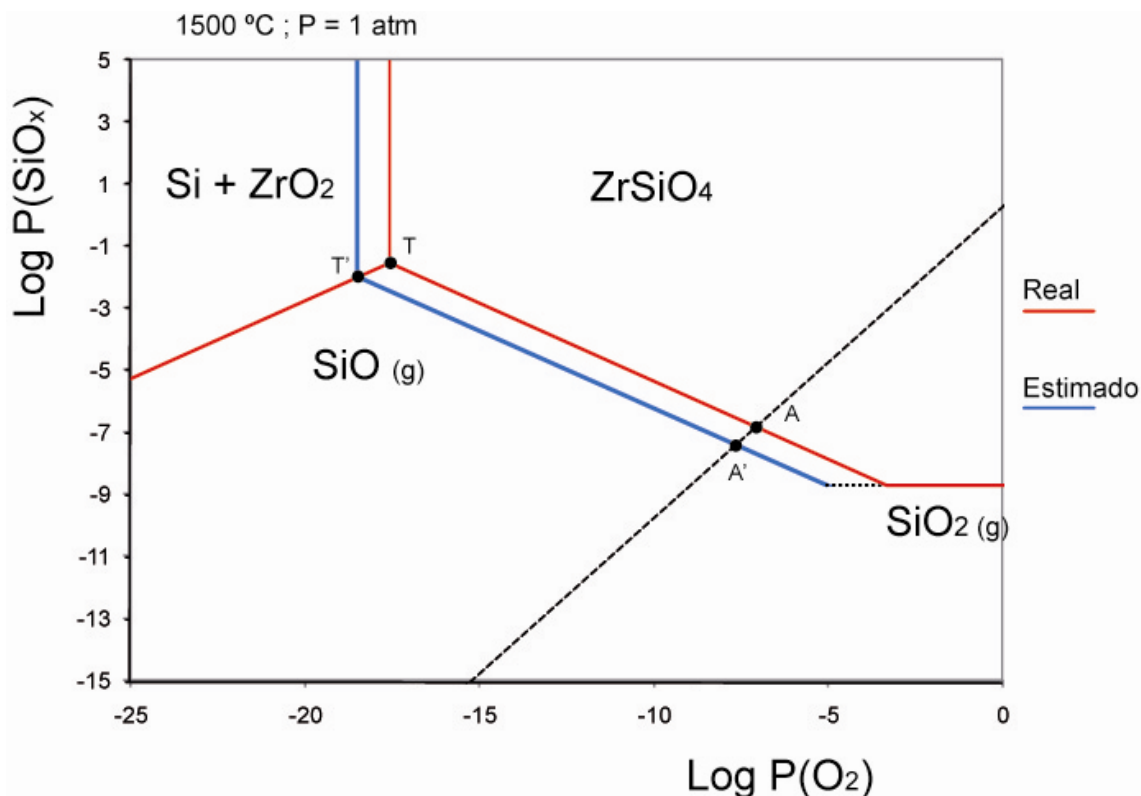


Figura 103.- Diagrama de volatilidad del $ZrSiO_4$ comparando el resultado de usar las constantes de las bases de datos y las estimadas por el método de Tardy y Garrels.

La utilidad de la aproximación se puede evaluar comparando los puntos más usados de los diagramas, en este caso será el punto triple (T en el diagrama real, T' en la aproximación) y el punto isomolar (A en el diagrama real, A' en la aproximación). Se debe recordar que, como se ha visto (capítulo 9), el punto A indica la máxima presión de vapor que se puede alcanzar en la volatilización en vacío o atmósferas inertes, y el punto T indica, entre otras cosas, la presión parcial a la que es inevitable la transición de la oxidación activa a la oxidación pasiva.

Con respecto al punto T, el valor de P_{SiO} en el diagrama construido usando los datos termodinámicos tabulados es de $2,88 \cdot 10^{-2}$ atm, mientras que el leído en el diagrama construido a partir de las estimaciones (T') es de $1,02 \cdot 10^{-2}$ atm. En el punto A la P_{SiO} es de $1,32 \cdot 10^{-7}$ atm, mientras que en el punto A' la P_{SiO} es de $3,24 \cdot 10^{-8}$. Los resultados reales son entre tres y cuatro veces mayores que los estimados, pero el orden de magnitud de los resultados no está tan alejado, de modo que en muchos de los posibles casos prácticos que se llegaran a plantear las estimaciones serían totalmente válidas, aún no siendo totalmente exactas, debe recordarse que este es un caso en el que la aproximación es ya poco fiable al existir una diferencia de temperaturas tan elevada entre los datos reales y los estimados.

21.4. Elección del método de estimación

Se opta por el método propuesto por Tardy y Garrels (apartado 10.2.1) por la mayor disponibilidad de datos en la bibliografía. Los parámetros requeridos para las estimaciones son las energías de formación de los óxidos que forman parte del compuesto y las energías de solvatación de los cationes.

El método de Chermak y Rimstidt (10.2.2) es en este aspecto un poco más complejo cuando se trata de hacer estimaciones rápidas, puesto que los parámetros que se manejan (la aportación a la energía libre de Gibbs y a la entalpía de las *unidades poliédricas*) es mucho más particular, y no es posible encontrar valores en la literatura para un gran número de especies, ya que su uso se circunscribe a la aplicación de este método, y no se encuentran los valores en publicaciones relativas a otros ámbitos. Este método es posiblemente más aconsejable cuando se realiza un trabajo de laboratorio para estimar una energía de formación, puesto que la medida calorimétrica que se requiere es mucho más fiable que las medidas de solvatación, de modo que la obtención de datos es a priori más sencilla, y el hecho de que estos valores se obtengan a partir de una regresión lineal, pudiendo combinar un número elevado de medidas en distintas circunstancias hace que el método de Chermak et al. sea más robusto frente a las estimaciones en condiciones distintas (por ejemplo la temperatura) que el método de Tardy y Garrels, pero este último utiliza datos mucho más frecuentes en la literatura, de modo que para una estimación previa al trabajo en laboratorio resulta mucho más interesante.

El método de Sverjensky y Molling (10.2.3) es básicamente similar al de Tardy y Garrels, pero introduciendo la modificación del radio iónico y los coeficientes de solvatación. Aunque esto añade un poco de complejidad, no es mucha si el cálculo está sistematizado, y es interesante en casos en los que la estimación de Tardy y Garrels no sea suficiente, aunque su simplicidad no deja de ser interesante.

En este caso se utilizó el método de estimación propuesto por Tardy y Garrels, por su mayor simplicidad y la cantidad de datos disponibles en la literatura. Debe tenerse en cuenta además que estas estimaciones se realizan para evaluar las propiedades termodinámicas de silicatos de tierras raras, en los que la principal ventaja es su resistencia a la volatilización, que no es debida exclusivamente a su baja energía de formación, sino también a la baja actividad de la sílice que presentan, que depende de más factores que su composición, de modo que el error cometido en las estimaciones realizadas sobre la energía de formación se puede considerar asumible, ya que la

resistencia a la volatilización de los materiales vendrá muy afectada por la actividad de la sílice en ellos, de forma que a efectos prácticos la precisión en la estimación de las energías de formación no es tan importante. Para otros casos sí será necesario recurrir a alguno de los otros métodos.

El único compuesto que presentaba un error destacable al usar la aproximación de Tardy y Garrels es el $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, aunque el $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ presentaba un error bastante inferior al 1% (Tabla 7). Posiblemente la aproximación de Tardy y Garrels esté excesivamente simplificada, ya que no se tiene en cuenta la coordinación de los distintos elementos, y es probable que haya serie completas de silicatos para los que el resultado no sea lo suficientemente bueno, aunque los resultados obtenidos en este caso sean satisfactorios.

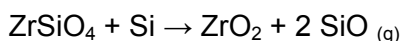
22. Efecto de los aditivos

22.1. Efecto de los aditivos reductores

22.1.1. Incremento de la pérdida de peso

22.1.1.1. Efecto del silicio en la pieza

La adición de silicio a las piezas provoca un aumento en la pérdida de peso registrada en las mismas en el proceso de volatilización. Esto se debe a que el silicio actúa como reductor, y se produce la reacción:



22.1

Esto queda reflejado en los diagramas de volatilidad (Figura 104). El punto T indica la presión de vapor mínima de SiO precisa para evitar esta reacción (que en este caso, a 1400 °C y una presión total de 10^{-3} atm, es 7,65 atm, y por tanto inalcanzable). A presiones por encima de esta se encuentran en equilibrio ZrSiO₄ y Si (líquido o sólido), pero para una P_{SiO} inferior a este valor las dos fases condensadas reaccionan, dando lugar a SiO_(g), que según la presión de oxígeno o de otros gases presentes en la atmósfera resultará estable o no, y en este caso se producirá la formación de una de las dos fases condensadas.

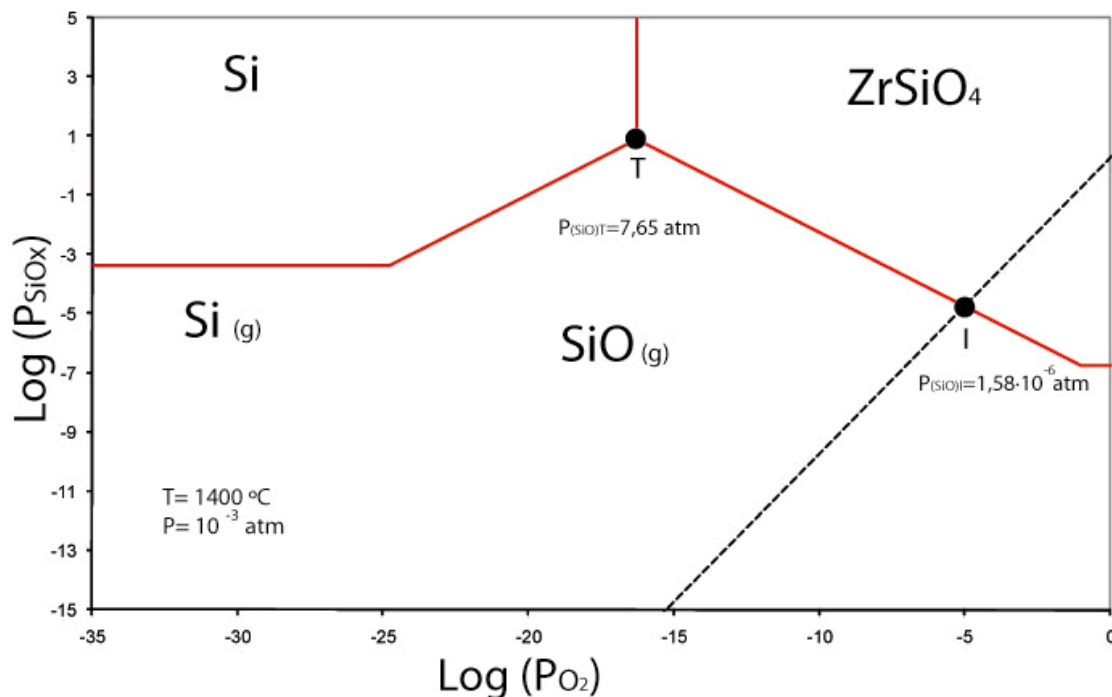


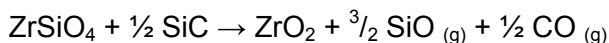
Figura 104.- Diagrama de volatilidad del circonio indicando las presiones máxima de volatilización en vacío (Punto I) y de volatilización por reacción con Si (punto T).

La presión de vapor de $\text{SiO}_{(g)}$ alcanzada por la reacción entre Si y ZrSiO_4 es mucho mayor que la alcanzada por volatilización en vacío, cuyo valor máximo es el reflejado en el punto I de la Figura 104.

Conviene recordar que la línea isomolar de los diagramas de volatilidad del circonio está determinada por la reacción de reducción de la sílice con liberación de O_2 . Dado que en la reacción 22.1 no tiene lugar liberación de oxígeno, la presión de $\text{SiO}_{(g)}$ en equilibrio con las fases condensadas se leerá en el diagrama en función de la presión de O_2 existente en el sistema, siendo teóricamente el valor máximo alcanzable el del punto T, que es la presión de equilibrio en los puntos en los que reaccionan el circonio y silicio. En otro caso, se podrá formar una fase condensada a partir del $\text{SiO}_{(g)}$ cuando se alcance la presión de equilibrio siempre que en el sistema se den condiciones adecuadas. En el caso de que se forme Si, se liberará oxígeno, y para P_{O_2} mayores se formará sílice (difícilmente se combinará en esas condiciones con la circonio para dar lugar a circonio), tomando oxígeno del ambiente, y reduciéndose la P_{O_2} . En ambos casos, de formarse una fase condensada, la P_{O_2} se acercará a aquella del punto P.

22.1.1.2. Efecto del carburo de silicio

El carburo de silicio como aditivo en las piezas de circonón produce un aumento de las pérdidas de peso registradas en el proceso de volatilización a alta temperatura. Este efecto es atribuible a dos posibles reacciones:



22.2



22.3

La reacción más favorecida desde el punto de vista termodinámico es la reacción 22.2 (en la Figura 105 se presenta la evolución de la variación de la energía libre con la temperatura para ambas reacciones), aunque ello no impide que se de la reacción 22.3. En las condiciones en las que se realizaron los experimentos, se ha comprobado que el Si producido reacciona con el circonón (apartado 22.1.1.1), según la reacción 22.1, para dar lugar a más $\text{SiO}_{(g)}$. Los productos finales serán los mismos, así que la ruta de las reacciones consecutivas 22.3 y 22.1 presenta la misma variación de energía libre de Gibbs que la reacción en un sólo paso 22.2.

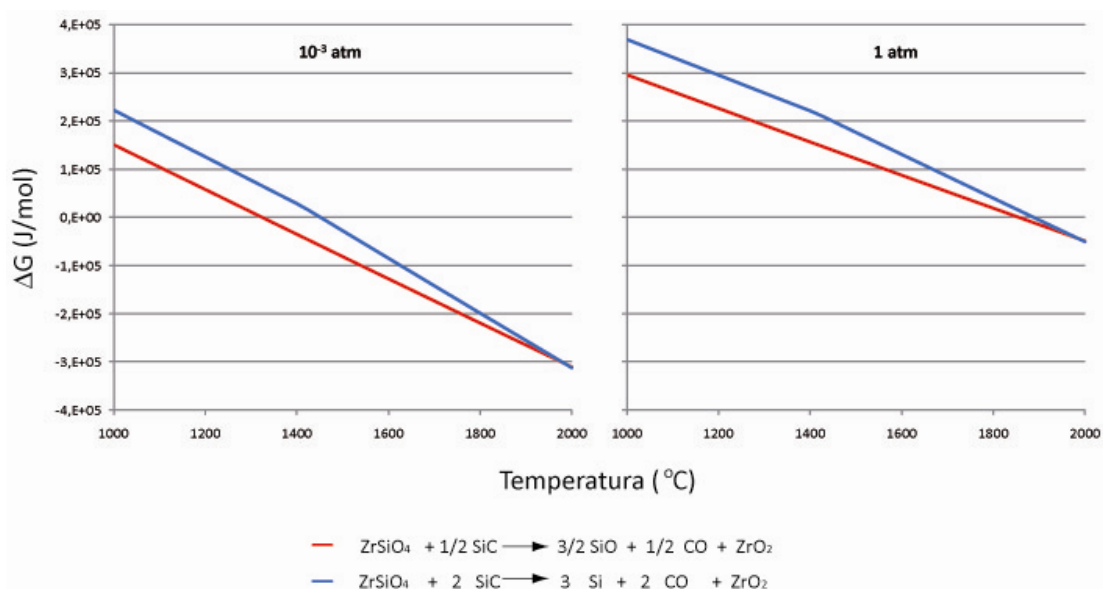


Figura 105.- Variación de la energía libre de Gibbs para las reacciones 22.2 y 22.3 del circonón con el SiC.

En realidad, analizando el diagrama de volatilidad del sistema Si-C-O (Figura 106) se comprueba que a una presión total de 10^{-3} atm y 1400 °C, considerando una presión de CO de 10^{-3} (un máximo que no se llega a alcanzar) el SiC tiene el mismo comportamiento que el Si [56], de forma que las presiones de CO alcanzadas en el

sistema no influyen en la volatilización, y la P_{SiO} de equilibrio se encuentra, como en el caso del uso de silicio como aditivo, en el punto T de la Figura 106, que coincide con el de la Figura 105, con el valor de 7,65 atm.

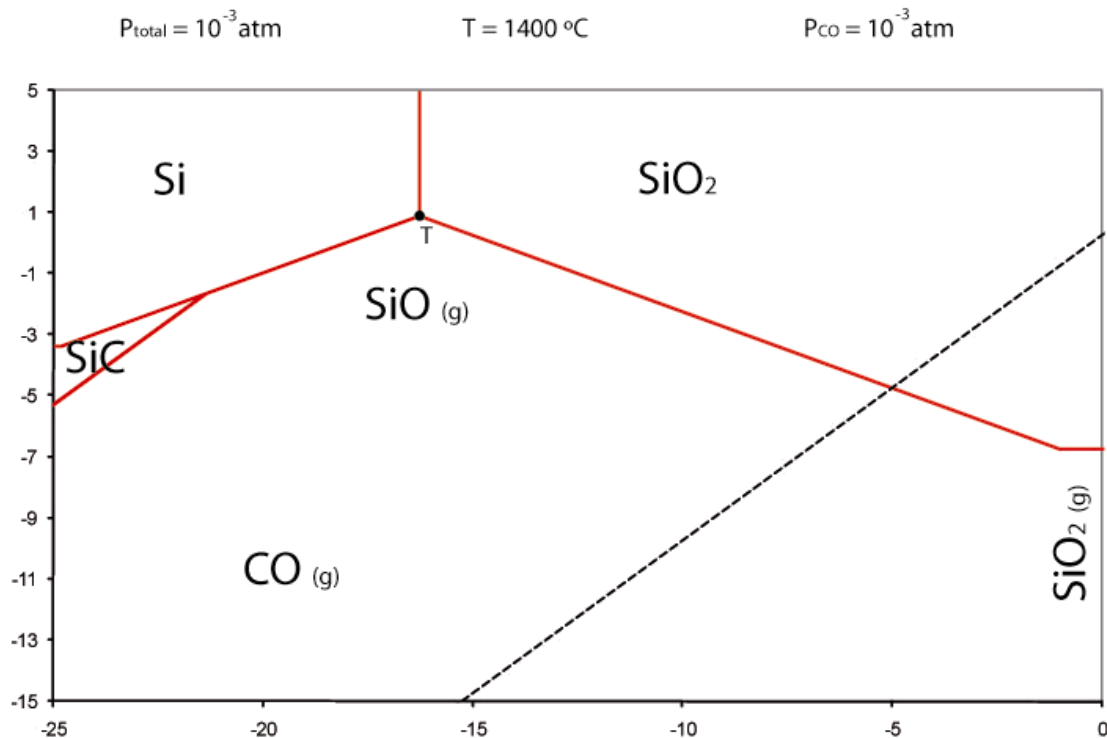


Figura 106.- Diagrama de volatilidad del sistema Si-C-O

El que ocurra una reacción u otra entre la 22.2 y la secuencia de 22.3 y 22.1 dependerá principalmente de factores como el grado de mezcla de los reactivos o las energías de activación necesarias, y para determinar la ruta que tiene lugar en este caso concreto serán necesarios

Por otra parte, el CO producido favorece también la volatilización del circón, al actuar como agente reductor, completando el efecto que el SiC tiene de aumentar la pérdida de peso experimentada por volatilización.

22.1.1.3. Efecto del grafito en la pieza

La adición de grafito en las piezas provoca un aumento de la pérdida de peso en el proceso de volatilización, tal como se recoge en los resultados del apartado 15.2.6.

Esta mayor pérdida de peso responde a la reacción del grafito con el circón para dar lugar a SiO (g), lo que se conoce como reducción carbotérmica del circón. Se han propuesto [20] [118] varios mecanismos para la volatilización de la sílice. Que ocurra uno u otro depende en gran medida de las condiciones de reacción.

El primer paso consiste en la propia reducción carbotérmica. Se plantean dos posibilidades para esta reacción:



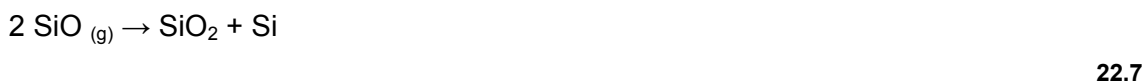
En las condiciones que se dan en los experimentos el silicio reacciona para dar lugar a SiO, según la reacción 22.1, de modo que en el producto final no se encuentran diferencias que revelen si el proceso tuvo lugar por una u otra vía. Al igual que ocurre en el apartado anterior, en las condiciones en las que se realizaron los experimentos no se puede determinar cual de las dos reacciones tuvo lugar sin un estudio más pormenorizado.

Por otra parte, se ha apuntado [118] la posibilidad de que se genere carburo de silicio por reacción del SiO_(g) con el grafito:



Esta reacción conlleva un aumento de la pérdida de peso, y el SiC que se produzca reaccionará con el circonio según las reacciones 22.2 y 22.3, para dar lugar a CO y SiO, como ya se ha explicado para el uso del carburo de silicio como aditivo (apartado 22.1.1.2).

Por último cabe mencionar que en las reducciones carbotérmicas es habitual la aparición de silicio y sílice como fase amorfa, debido a la reacción siguiente [20]:



En los experimentos realizados no ha tenido lugar esta reacción, puesto que se mantienen en todo momento unas condiciones en las que ni sílice ni silicio son termodinámicamente estables, y se produce su volatilización. De hecho, la reacción 22.1, que es la inversa de ésta, está muy favorecida, como se comprueba al usar silicio como aditivo (apartado 22.1.1.1).

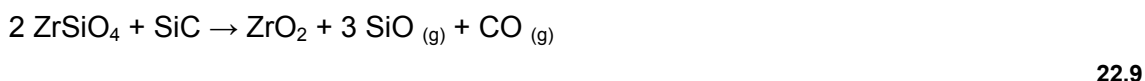
En todo caso la reacción 22.7 sí debe ser tenida en cuenta al usar equipos industriales en los que no es posible mantener un control tan estricto sobre la temperatura, y en los que además, por razones obvias de eficiencia, se procura trabajar a la menor

temperatura posible, puesto que se pueden producir gradientes térmicos dentro del horno, y en esas zonas a menor temperatura se producen este tipo de precipitados, que pueden dañar los equipos, además de reducir la eficiencia del proceso y alterar el producto. Esta reacción también puede darse si la P_{SiO} es muy alta o si aumenta la presión total.

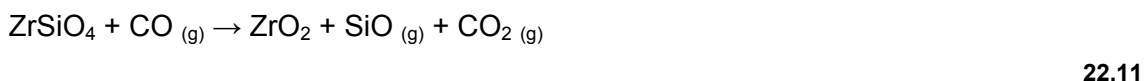
22.1.1.4. Diferencias en las pérdidas de peso

Se han observado diferencias en las cantidades volatilizadas con distintos aditivos, y se han analizado los mecanismos por los que estos aditivos favorecen la volatilización. En todos los casos la presión máxima de $SiO_{(g)}$ en equilibrio es de 7,65 atm, muy superior a la presión total del sistema, que se mantuvo en los experimentos en 10^{-3} atm, pero hay grandes diferencias en las pérdidas de peso registradas al usar distintos aditivos.

Para comparar las pérdidas de peso registradas con unos o con otros aditivos, es preciso comparar la volatilización que produce cada mol de aditivo, lo que aparece recogido en la Tabla 23. Esto es importante ya que parte de la pérdida de peso es debida a la volatilización del propio aditivo. Para obtener la relación entre cantidad de aditivo reaccionado y pérdida de peso se consideran las siguientes reacciones:



El CO producido en estas reacciones podrá reaccionar con el $ZrSiO_4$ según la reacción:



El procedimiento para determinar las pérdidas de peso debidas a la reacción con los aditivos consiste en, a partir de las fórmulas 22.8, 22.9 y 22.10, determinar cuantos moles de SiO y CO se forman por reacción. Después, considerando que una fracción X del CO formado reacciona para dar lugar a la formación de SiO y CO_2 , se determinan los moles producidos de estas especies. Multiplicando el número de moles

producidos de cada especie por su masa molar, se obtiene el número de gramos volatilizados por mol de aditivo reaccionado. Este valor dividido por la masa molecular de cada aditivo muestra la masa volatilizada por gramo de aditivo, y esto debe ser considerado.

Es difícil determinar la extensión de la reacción del circón con el CO producido, ya que dependerá entre otros factores de las presiones de vapor que se alcancen en el interior de la pieza y de la rapidez con la que los gases se eliminen. Por ello, los valores de pérdida de peso reflejados en la Tabla 23 se encuentran en función de la extensión de la reacción 22.11 entre el CO y el circón, denominada X. De todos modos el porcentaje de CO reaccionado será relativamente bajo, puesto que la presión máxima de SiO para una presión de CO de 10^{-3} atm es de $1,90 \cdot 10^{-4}$ atm (punto C en la Figura 108), muy inferior a la producida por reacción del circón con los aditivos, de modo que es poco probable que se produzca reacción del $ZrSiO_4$ con el CO.

Aditivo	Si	SiC	C
Moles SiO producidos por mol de aditivo	2	3	1
Moles de SiO procedentes del aditivo	1	1	0
Moles de CO generados	0	1	1
Moles de CO que reaccionan con circón	0	X	X
Moles de CO ₂ generados	0	X	X
Moles de SiO generados por CO	0	X	X
Moles de CO restantes	0	1-X	1-X
Gramos perdidos por mol de aditivo	88,1	160,3 +16,0·X	72,1 + 16,0 · X
Gramos perdidos por gramo de aditivo reaccionado	3,13	4,00 + 0,40 · X	6,00 + 1,33 · X

Tabla 23.- Pérdidas de peso por volatilización para cada mol o gramo de aditivo reaccionado.

En la volatilización de piezas prensadas se debe introducir una corrección para determinar cuántos gramos de se pierden de circón y cuántos de aditivos, para lo que se usan los datos de la Tabla 23. Se considera que sólo se volatiliza circón por

reacción con los aditivos y que el CO no reacciona con el circón. En la Figura 107 aparecen los datos de pérdida total de peso por volatilización frente a la cantidad de aditivos consumida en la reacción. Se aprecia como la cantidad de silicio que reacciona crece de forma casi lineal con la cantidad de silicio presente en la mezcla, mientras que para grafito y carburo de silicio esto no ocurre así.

En primer lugar, para comparar los efectos de unos y otros aditivos, es importante recordar que una reacción entre sólidos se puede ver afectada por muchos factores, como el grado de mezcla y el contacto entre los reactivos, y esto puede tener un efecto sobre los resultados, de modo que en ocasiones pueden aparecer variaciones atribuibles a estos efectos.

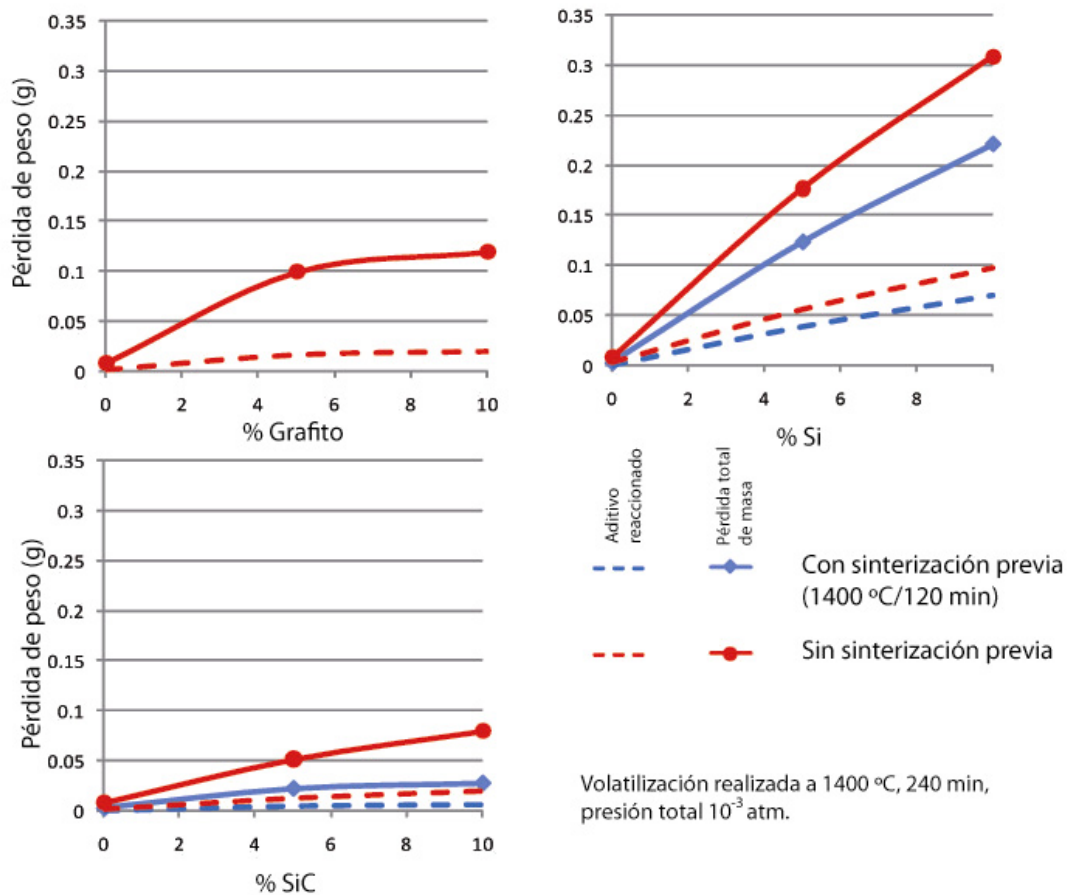


Figura 107.- Pérdida de peso total por volatilización y pérdida de peso correspondiente a los aditivos reaccionados.

Considerando que el grado de mezcla de los distintos aditivos con el circón es aproximadamente el mismo, y que por tanto la extensión de la reacción podría ser

similar, la explicación a este comportamiento parece estar en las presiones de gas generadas dentro de las piezas.

Tanto el grafito como el SiC producen CO por reacción con el circón. En este punto entra también en juego la reducción del circón por el CO. La P_{SiO} máxima de equilibrio de la reacción de CO con $ZrSiO_4$ puede conocerse mediante el del diagrama de volatilidad correspondiente (Figura 108).

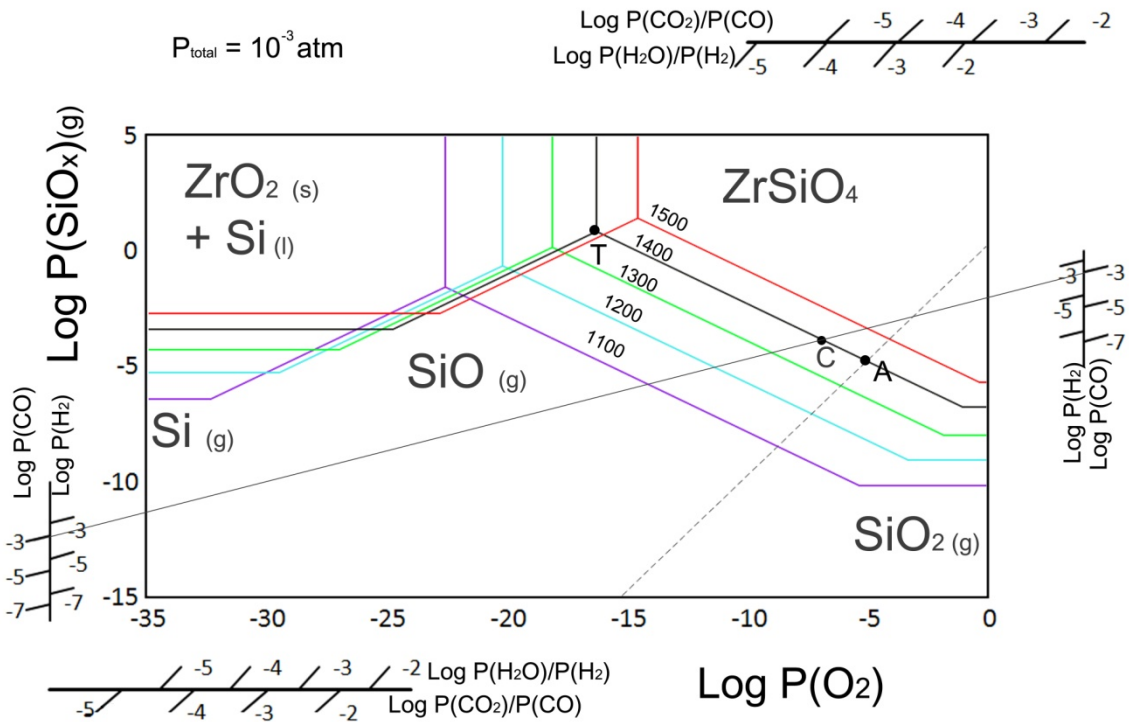


Figura 108.- Diagrama de volatilidad del circón con nomogramas con indicación de los puntos más relevantes a una presión de CO de 10^{-3} atm.

Suponiendo una presión de CO de 10^{-3} atm (la total del sistema, que no se llegará a alcanzar), la P_{SiO} en equilibrio es de $1,90 \cdot 10^{-4}$ atm (punto C en la Figura 108). Este valor es superior al que se consigue al efectuar la volatilización en vacío (punto A en la Figura 108), pero cuatro órdenes de magnitud inferior que tiene la P_{SiO} en equilibrio de las reacciones de circón con SiC o grafito (punto T en la Figura 108). En todo caso, dado que la presión total es de 10^{-3} atm (será un poco superior en los poros en el interior de la pieza por la dificultad de evacuación de los gases), el equilibrio CO- $ZrSiO_4$ si tiene entidad suficiente para afectar (aún sin inhibir completamente) la reacción entre el circón y los aditivos.

Por ello el uso de aditivos que producen CO al reaccionar con el circón produce menores pérdidas de peso que las obtenidas al usar silicio.

En la volatilización de muestras en polvo de circonio con distinto contenido en aditivos se observan pérdidas de peso mucho mayores que las registradas para pastillas, ya que la superficie expuesta es mucho mayor, no habiendo obstáculo a la liberación de los gases producidos en la reacción. La pérdida de masa es muy similar para unas muestras y otras, y varía con el porcentaje de aditivos en la mezcla. En este caso lo que ocurre es que la liberación de gases genera una atmósfera local rica en SiO, que inhibe ligeramente la reacción (la reacción continúa su avance, puesto que la presión de equilibrio es muy alta como para que ocurra eso) y limita el ritmo de producción, de modo que todas las muestras forman SiO al mismo ritmo, observándose una pérdida de peso similar en todas las muestras.

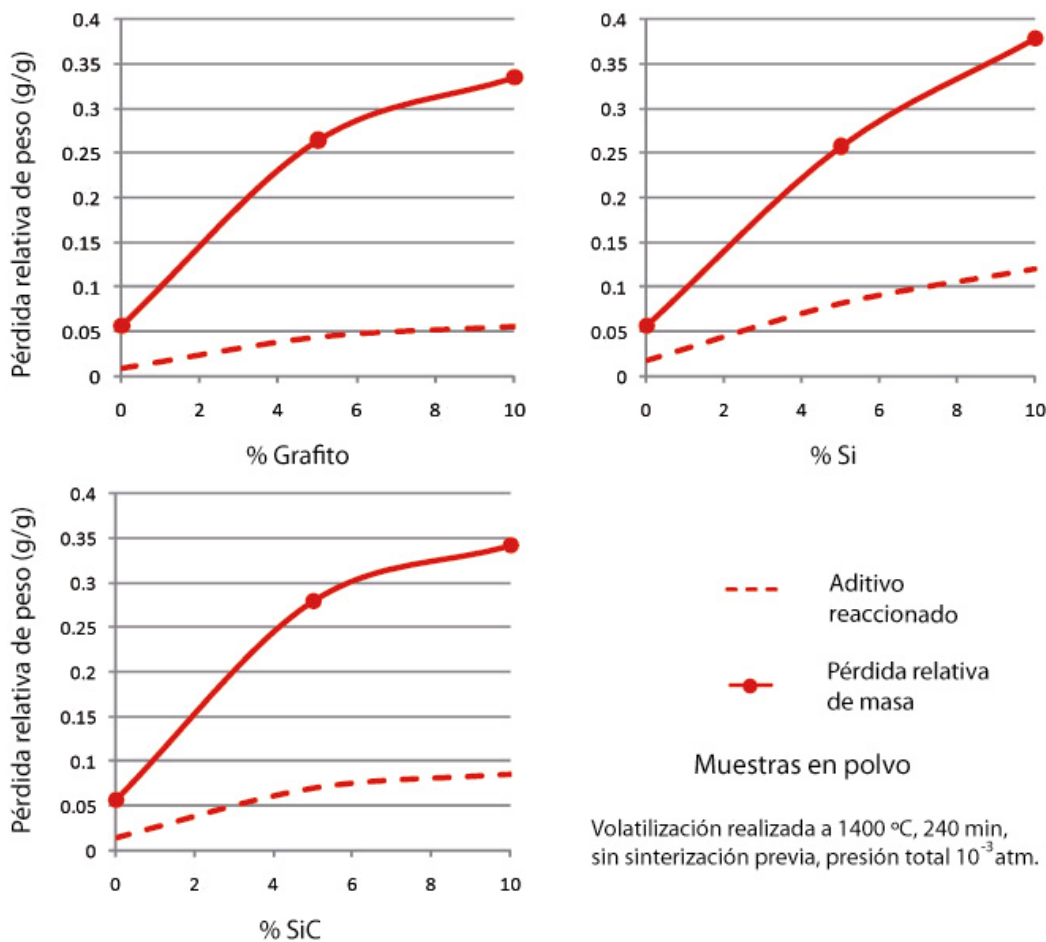
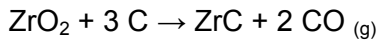
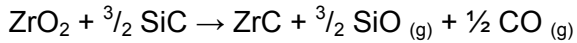


Figura 109.- Pérdida de peso relativa por volatilización y pérdida de peso correspondiente a los aditivos reaccionados para muestras en polvo.

22.1.2. Formación de ZrC

De las piezas con grafito o SiC añadido, las que habían sido tratadas a mayores temperaturas (1500 °C) presentaban ZrC, detectado mediante difracción de rayos X (apartado 15.2.6).

Las reacciones que tienen lugar son, respectivamente:

**22.12****22.13**

La formación de ZrC a partir de ZrSiO₄ a través de reacción con los aditivos reductores se observa a simple vista en la coloración más marronácea de las piezas tras el proceso de volatilización, y se manifiesta también en que estas piezas son conductoras de la electricidad, lo que se comprueba con el polímetro, ya que el ZrC es conductor, y si la cantidad es suficiente la resistencia de la pieza disminuye drásticamente.

Los resultados de difracción de rayos X muestran la formación de ZrC al usar grafito o SiC como aditivo.

22.1.3. Formación de la capa porosa

Las piezas con aditivos reductores incluidos no presentaban la capa porosa de ZrO₂ observada en la volatilización en vacío del circon, a pesar de las elevadas pérdidas de peso registradas. Asimismo, se observa una deficiente sinterización de las piezas que incluían aditivos, que presentan una estructura diferente a las de las piezas sin aditivos, mucho menos cohesionadas y con gran cantidad de bordes de grano muy visibles, como se refleja en la Figura 110.

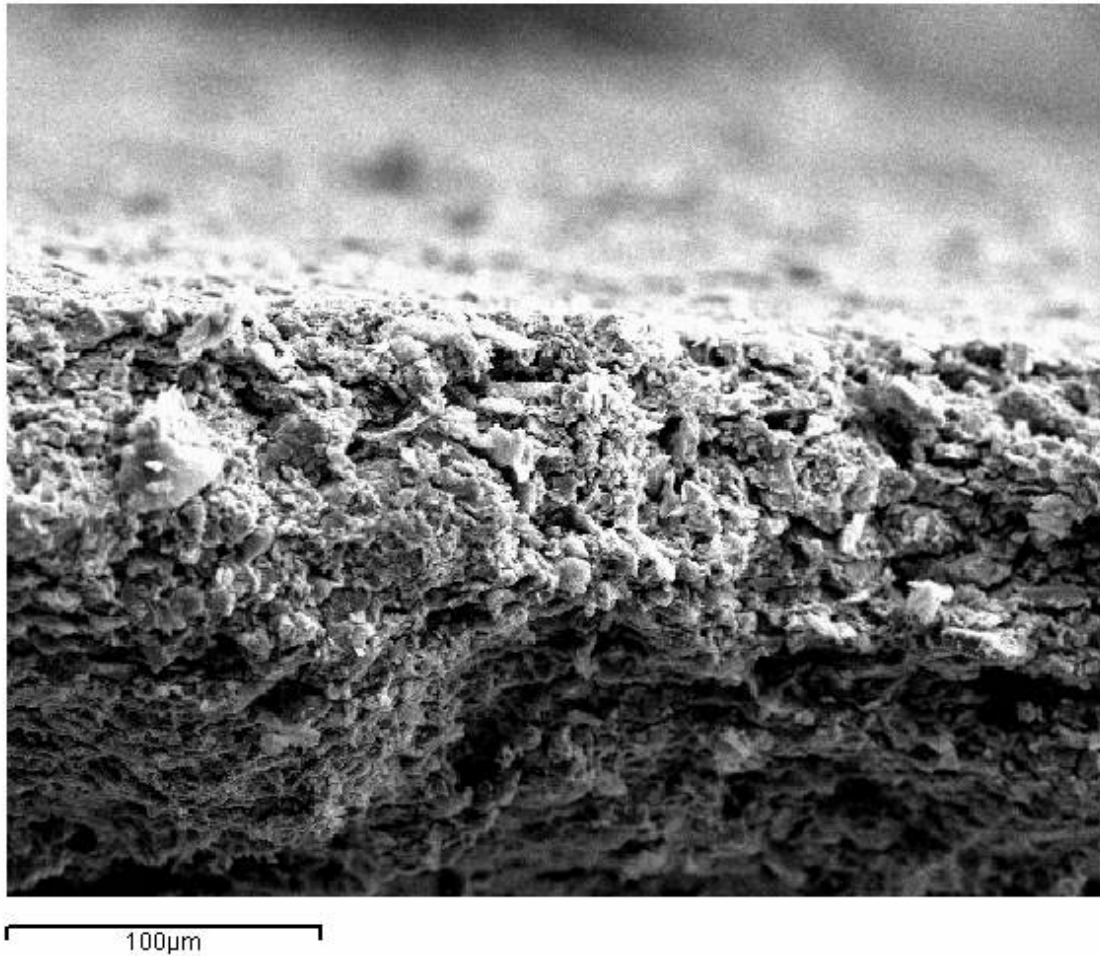


Figura 110.- Imagen SEM de una pieza de circon con 10 % de masa de grafito tras ser sometida a tratamiento térmico en vacío a 1400 °C durante 180 minutos.

La alteración de la microestructura y la deficiente sinterización se deben a que las reacciones de los aditivos con el circon provocan una importante volatilización de éste, generándose una alta presión de SiO en el interior de la pieza. Los gases producidos se abren paso hacia el exterior de la pieza, dificultando la sinterización y confiriéndole la estructura observada.

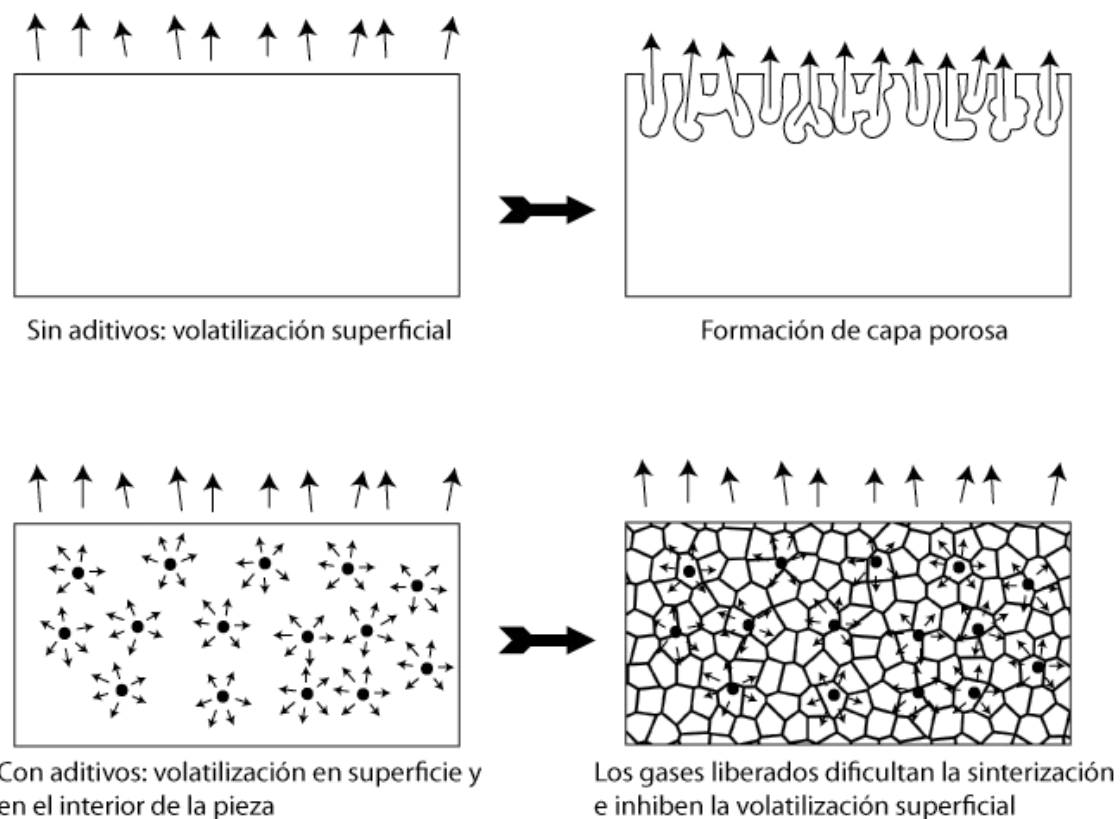


Figura 111.- Esquema de la inhibición de la formación de capas porosas superficiales debida al gas formado en el interior de la pieza por reacción con aditivos

El SiO producido en el interior de la pieza por reacción entre los aditivos y el circonio también es responsable de que no se forme la capa porosa, ya que al salir eleva en gran medida la presión local de SiO.

En el proceso de volatilización en vacío se producen gases en la superficie de la pieza, ya que la presión de SiO en la superficie de la pieza es menor que la de equilibrio, y según avanza el proceso la superficie va retrocediendo, dando lugar a la capa porosa.

La presión de SiO_(g) de equilibrio de las reacciones de ZrSiO₄ con los aditivos es mucho mayor que la presión de equilibrio en las atmósferas reductoras estudiadas (apartado 22.1.1), de forma que los gases producidos por estas reacciones en el interior de la pieza, al salir a la superficie, inhiben la reducción superficial de la sílice en vacío, ya que en la superficie de la pieza se genera una presión de vapor de SiO, mayor que la de equilibrio, de modo que la formación de la capa porosa no tiene lugar. Se muestra un esquema de este proceso de inhibición de formación de la capa porosa y de formación de la microestructura característica de las piezas sinterizadas con aditivos en la Figura 111.

Los aditivos reductores aumentan la formación de circonio, y con ello la pérdida de peso registrada, pero alteran la microestructura de las piezas sinterizadas y la gran

cantidad de gases formados por reacción inhibe la volatilización en la superficie, y con ello la formación de la capa porosa.

Esto tiene una serie de consecuencias de cara a los usos de estos aditivos. Si bien es posible utilizarlos cuando se trata de obtener polvo de ZrO_2 (estabilizado o no), ya que se ha visto que aumentan la volatilización de la sílice y por tanto la formación de óxido de circonio, la presencia de estos compuestos reductores en otro tipo de aplicaciones requerirá una serie de consideraciones.

En primer lugar, las altas presiones de gas que se pueden formar en el interior de una pieza pueden degradarla, pudiendo reducir la resistencia mecánica de la pieza o, cuando menos, su vida útil. De igual forma pasará con el caso particular de dos materiales en contacto (como puede ser un recubrimiento de circón a modo de protección ambiental para una pieza de carburo de silicio), ya que puede tener lugar la reducción de la sílice en la interfase provocando la pérdida de adherencia o desprendimientos de recubrimiento.

Por otra parte, con vistas a obtener capas porosas de circona para su aplicación en pilas de combustible o sensores de oxígeno, si el circón presenta una pequeña cantidad de impurezas no sólo se afectará su resistencia por la volatilización en el interior, sino que al se dificultará la formación de la capa porosa.

22.2. Efecto del contenido en alúmina

La alúmina es prácticamente inerte en el sistema, puesto que su presión de vapor de equilibrio en las condiciones experimentales es muy inferior a la de $SiO_{(g)}$, de modo que, además de ser una reacción minoritaria frente a la volatilización de la sílice, la volatilización de la alúmina es inhibida por la relativamente alta presión de oxígeno producida. Al superponer los diagramas de volatilidad de alúmina y circón (Figura 112) se observa claramente esta diferencia en la presión de equilibrio de circón y alúmina en las mismas condiciones.

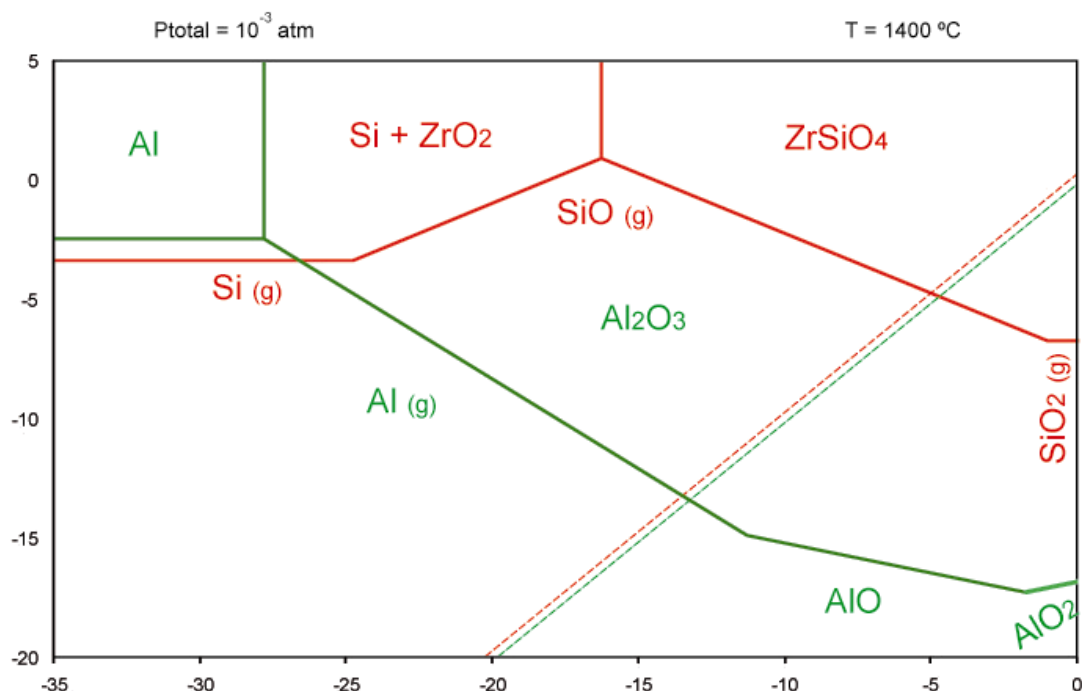


Figura 112.- Diagramas de volatilidad superpuestos de Al_2O_3 y ZrSiO_4 .

Por ello, en condiciones normales la alúmina que pueda haber en las piezas como impureza o en el soporte de reacción no tendrá ninguna influencia en el desarrollo de la reacción. Sin embargo los datos experimentales muestran resultados ligeramente distintos para el circón sintético y el industrial.

El circón sintético presenta mayores pérdidas de peso que el circón industrial M-5. Como se ha comentado, la volatilización de la alúmina contenida en este último no inhibe la volatilización del circón, sino que es la volatilización de la alúmina la que es inhibida por la del circón y las impurezas del circón industrial favorecen la sinterización de la pieza. El circón presenta ciertas dificultades para alcanzar una correcta sinterización, y es muy habitual el uso de aditivos para alcanzar mayor compacidad [119]. En este caso las impurezas favorecen la sinterización, y es esta mayor compacidad de las piezas con impurezas lo que dificulta la emisión de gases y con ello la pérdida de peso en la volatilización es menor. Esto se comprueba en los análisis porosimétricos de partículas de circón sinterizadas, que presentan una mayor porosidad si se trata de circón sintético (Figura 113).

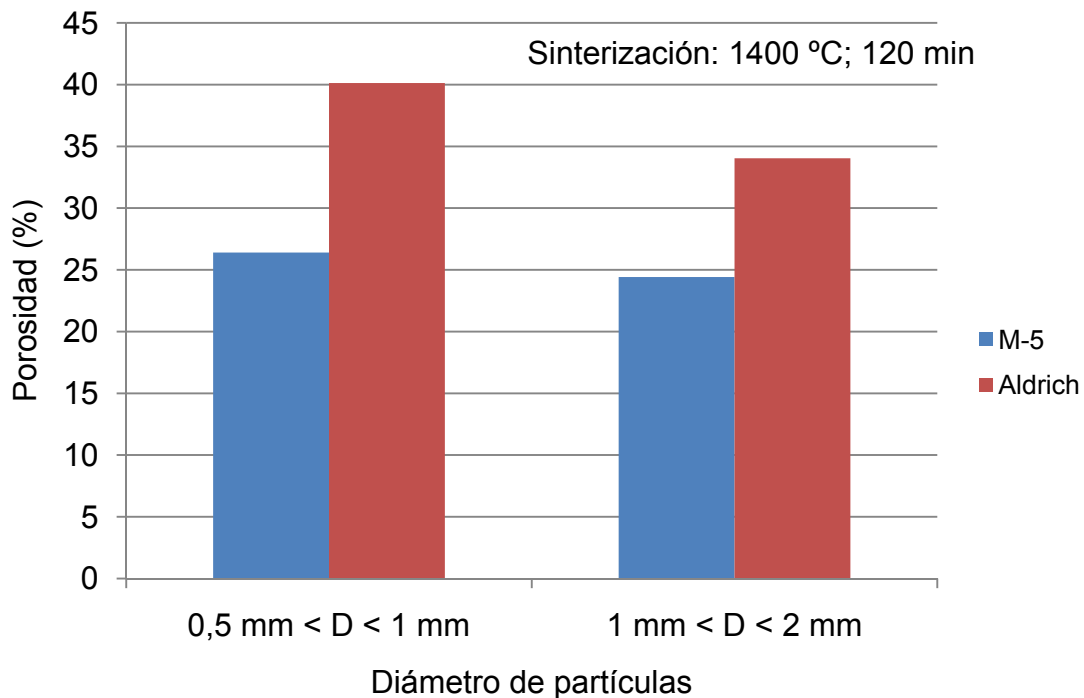
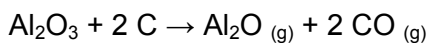


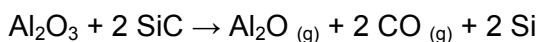
Figura 113.- Porosidad registrada tras la sinterización de partículas de circón sintético (Aldrich) y M-5 (Almiberia).

Además de su menor pérdida de peso, la ralentización del ritmo de pérdida de masa según transcurre la reacción es mucho más brusca en el circón M-5. Esto es debido a la deposición de la capa de alúmina observada mediante microscopía SEM. Esta capa de alúmina limita la superficie de volatilización, llegando a cubrir por completo la pieza, deteniendo la reacción.

Al utilizar grafito o carburo de silicio como soportes para la reacción se aprecia, una mayor pérdida de peso inicial que al usar soportes de alúmina, debido al efecto comentado en el apartado 22.1, la formación de una capa densa de alúmina sobre la pieza. La fuente de la alúmina de la capa es la alúmina contenida en la propia pieza, que se volatiliza en las zonas de contacto entre la pieza y el soporte, según las siguientes reacciones:

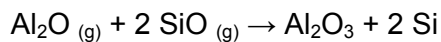


22.14



22.15

Los gases de Al_2O producidos por las reacciones 22.14 y 22.15 entran en contacto con el SiO producido por volatilización de la sílice, dando lugar a alúmina, de acuerdo con la reacción siguiente:



22.16

La alúmina producida precipita sobre la pieza, dando lugar a una capa densa. El proceso se representa de forma esquemática en la Figura 114. Esta capa densa de alúmina, al proteger la sílice de la atmósfera y evitar así la salida de los gases de reacción, ralentiza la reacción hasta detenerla, actuando así de capa protectora de modo más efectivo que la capa porosa de circona.

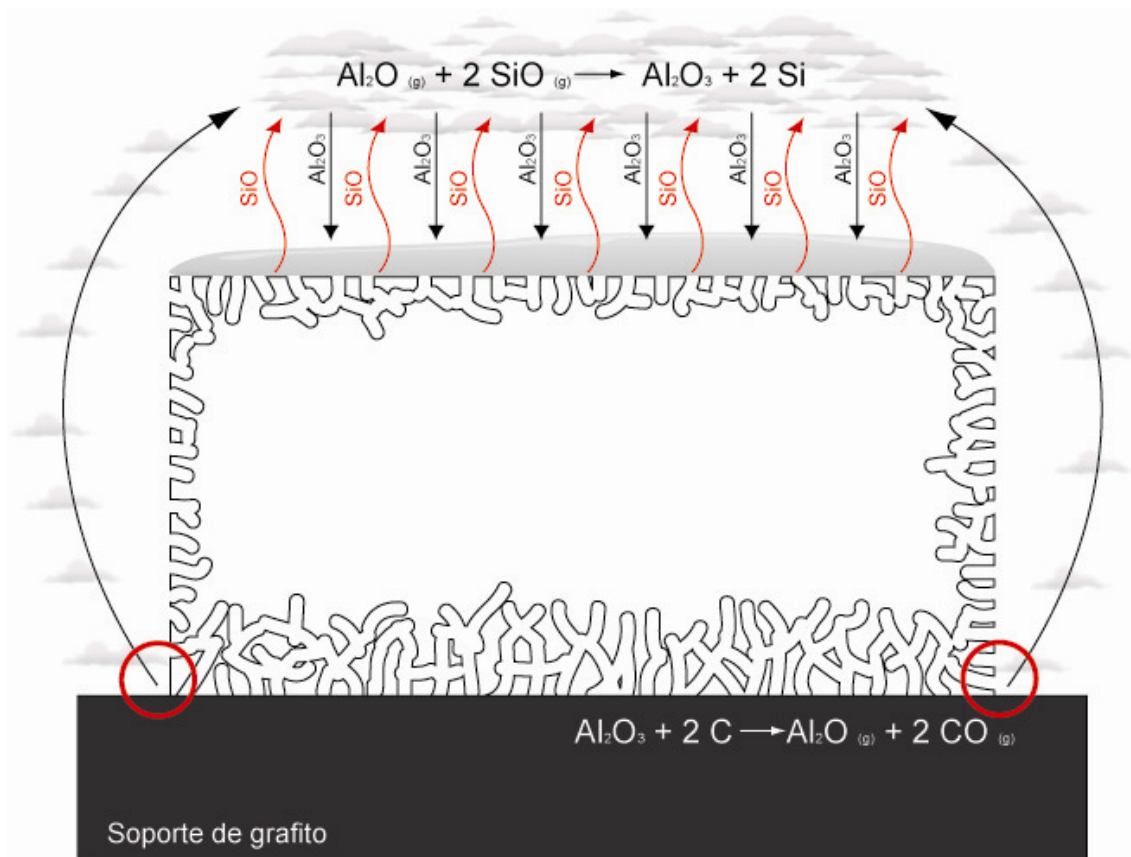


Figura 114.- Representación esquemática de la deposición de alúmina sobre la pieza por reacción con el soporte de grafito.

Esta reacción se da principalmente sobre la pieza, que es donde se encuentra una mayor concentración de $\text{SiO}_{(g)}$, pero también ocurre en otros puntos, depositándose la alúmina sobre el soporte en torno a la pieza de circon, como se comprueba al en la Figura 115.

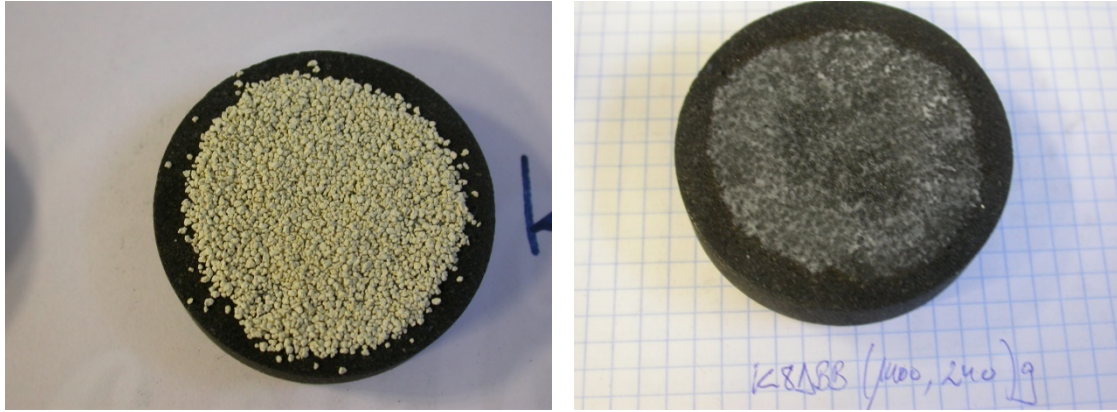


Figura 115.- Circón (M-5) previamente a su volatilización sobre un soporte de grafito (izquierda) e imagen posterior del soporte con depósitos de alúmina (derecha).

La deposición de esta capa de alúmina sobre la pieza es responsable de la ralentización del ritmo de pérdida de peso que se observa en la Figura 71 ya que la reacción se detiene al cubrirse la superficie de alúmina, y no porque la capa porosa dificulte la evacuación de gases, de modo que se alcanzan espesores menores de los que se podrían obtener con circón sintético.

Para la formación de la capa densa de alúmina deben darse una serie de condiciones. En primer lugar se encuentran los criterios termodinámicos que permitan la reacción de volatilización de sílice y alúmina. Para esta segunda reacción es preciso el contacto entre la alúmina y el agente reductor. Por último, se han de dar unas condiciones adecuadas en la atmósfera sobre la pieza que permitan la coincidencia de Al_2O_3 y SiO_2 y su reacción, así como una correcta precipitación. Los experimentos fueron realizados con una velocidad de gases despreciable, de modo que se produce la capa densa. Esto no siempre tendrá lugar si se trata de ambientes de combustión de gases, en los que se dan altas velocidades, y los gases son arrastrados, al igual que las partículas de alúmina de llegarse a producir estas, que serán arrastradas por el flujo o precipitarían en otro punto, con lo que no sólo no se protegería la pieza que se está volatilizando, sino que los depósitos producidos de forma descontrolada en otros puntos podrían llegar a comprometer el correcto funcionamiento del equipo.

La deposición de la alúmina da como resultado la disminución de la porosidad medida tras la volatilización, puesto que a pesar de haberse generado una capa porosa por volatilización esta capa está cubierta por otra, densa, de alúmina, de modo que no se refleja en las medidas, puesto que la porosidad cerrada no se refleja en las medidas de porosimetría por intrusión de mercurio (Figura 116).

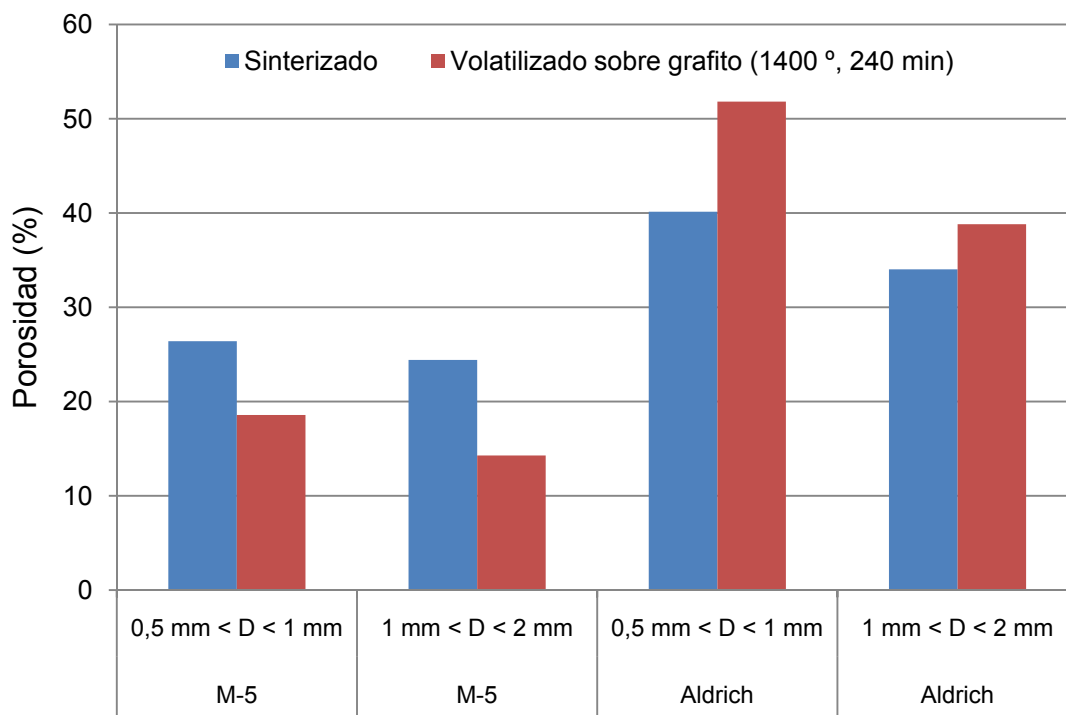


Figura 116.- Variación de la porosidad medida en partículas sinterizadas previamente a la volatilización para circón Aldrich y M-5

La volatilización de la alúmina también se da al someter piezas de una mezcla de alúmina y grafito al tratamiento en atmósfera reductora, observándose como las pérdidas de peso registradas se incrementan con el contenido de grafito (apartado 205). La volatilización en las piezas sin contenido en grafito se debe a que el soporte es grafito, de modo que siempre hay alúmina en contacto con el grafito.

La formación de capas densas de alúmina detiene la reacción, y se puede considerar un mecanismo de protección del circón más efectivo que las capas porosas de circona que se forman, pero sus aplicaciones pueden ser muy limitadas, ya que por un lado, como se ha comentado, son precisas unas condiciones (velocidad de gases, disposición de las piezas, etc) muy determinadas, y por otra parte el rango de estabilidad química de la alúmina es menor que el de la circona, especialmente en condiciones reductoras.

22.3. Efecto del Y_2O_3

22.3.1. Disociación del circonón y formación de vidrio

En los ensayos de difracción por rayos x realizados sobre piezas sinterizadas en aire durante 120 minutos se observa (apartado 1) como las piezas de circonón no experimentan ningún cambio en su composición, mientras que se altera la de aquellas que tienen Y_2O_3 en su composición, en las que los picos correspondientes al óxido de itrio desaparecen y se detectan picos correspondientes a circona estabilizada y, con mayores tiempos de sinterización (480 minutos) aparecen picos correspondientes al disilicato de itrio y una banda amorfa situada aproximadamente en la región de la sílice, tal como se muestra en la Figura 117.

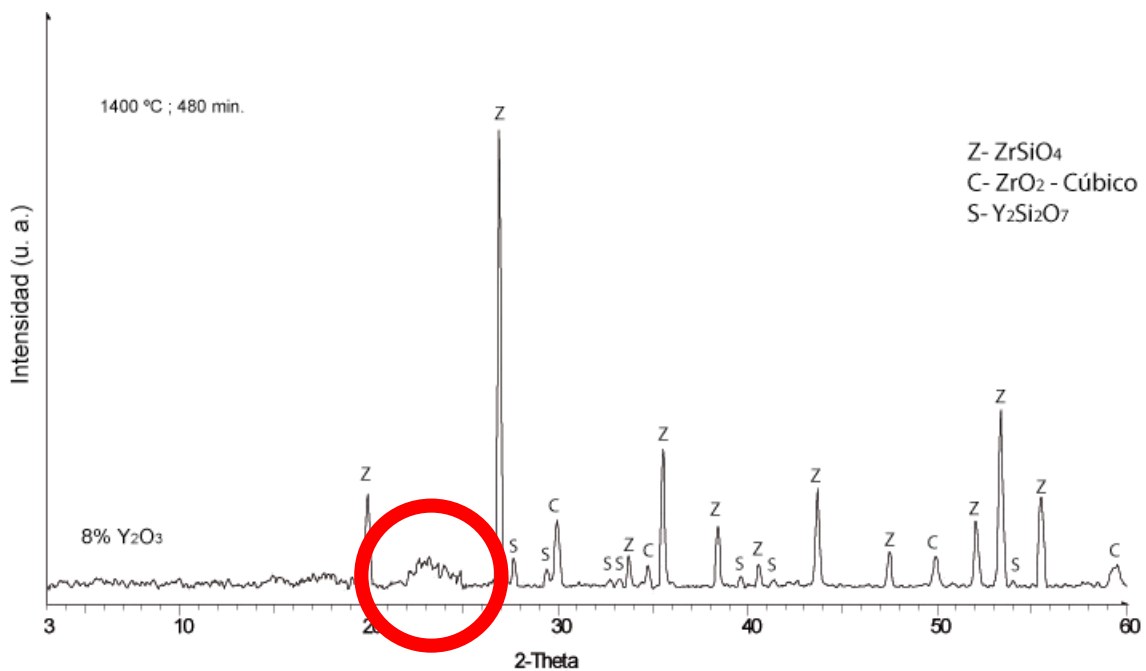
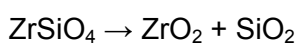


Figura 117.- Banda amorfa detectada en piezas sinterizadas de circonón con Y_2O_3 , correspondiente a silicatos de itrio en fase vítrea.

La aparición de circona y el hecho de que no se produzca ningún tipo de variación en el peso de las muestras de circonón en la sinterización (determinado por termogravimetría) hacen pensar que tiene lugar la descomposición del circonón:



22.17

El SiO_2 no aparece en los difractogramas porque en estos casos suele formarse como vidrio [72] y el Y_2O_3 no es detectado como tal, pero es evidente que está en solución

sólida en la circona, puesto que esta está estabilizada. Los silicatos de itrio que aparecen tras tiempos de sinterización más largos corresponden a la reacción de sílice con itria.

El que se forme ZrO_2 en las muestras con contenido en Y_2O_3 sugiere que este último óxido favorece la descomposición térmica del $ZrSiO_4$ en ZrO_2 y SiO_2 . Las referencias de literatura científica difieren en la temperatura a la que tiene lugar la descomposición térmica del circón, aunque se puede tomar como referencia para el $ZrSiO_4$ puro 1676 °C [72], y en cualquier caso esta temperatura es mayor que la temperatura de sinterización de las piezas en el apartado experimental, pero el contenido en impurezas del circón puede rebajar sensiblemente esta temperatura.

La influencia de las impurezas en la descomposición térmica del circón ha sido analizada desde el punto de vista de la termodinámica [120] [121], considerando la reacción de descomposición del circón (22.17) a una temperatura T_1 , en equilibrio se cumple que la variación de energía libre de Gibbs de la reacción debe ser cero, por tanto, considerando las energías libres parciales:

$$\Delta G_{disoc} = G_{ZrO_2} + G_{SiO_2} - G_{ZrSiO_4} = 0 \quad 22.18$$

A temperaturas inferiores a la temperatura T_1 considerada, ΔG será positiva, y a temperaturas superiores será negativa, de forma que la reacción de descomposición (reacción 22.17) tendrá lugar.

Si se considera la energía libre parcial de ZrO_2 y SiO_2 en función de su actividad (respectivamente α_{ZrO_2} y α_{SiO_2}):

$$\begin{cases} G_{ZrO_2} = RT \ln \alpha_{ZrO_2} \\ G_{SiO_2} = RT \ln \alpha_{SiO_2} \end{cases} \quad 22.19$$

Al introducir una cantidad de una impureza en el sistema, de modo que pueda formar soluciones sólidas con ZrO_2 y SiO_2 las actividades de la circona y la sílice (α_{ZrO_2} y α_{SiO_2}) disminuirán, y consecuentemente disminuirán también sus respectivas energías libres parciales.

Las variaciones de las energías libres parciales originadas por esta disminución de la actividad serán respectivamente $\overline{\Delta G_{ZrO_2}}$ y $\overline{\Delta G_{SiO_2}}$, teniendo ambas un valor negativo.

$$\begin{cases} \overline{\Delta G_{ZrO_2}} < 0 \\ \overline{\Delta G_{SiO_2}} < 0 \end{cases}$$

22.20

De esta forma, a la temperatura T_1 ocurrirá que:

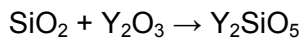
$$\Delta G_{disoc} = G_{ZrO_2} + \overline{\Delta G_{ZrO_2}} + G_{SiO_2} + \overline{\Delta G_{SiO_2}} - G_{ZrSiO_4} < 0$$

22.21

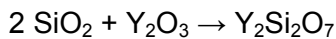
De modo que la temperatura de equilibrio de la disociación del circón pasará a ser una temperatura T_2 , menor que T_1 . De esta forma la presencia de impurezas disminuye la temperatura de disociación del circón.

El SiO_2 formado por la disociación del circón no es detectado por medio de difracción de rayos X, posiblemente debido a que se encuentra en fase vítrea. Tras tiempos de sinterización más largos (480 minutos) sí se encuentran picos correspondientes a silicatos de itrio en el difractograma.

Además de producirse un vidrio de SiO_2 , este reacciona con el óxido de itrio presente en la pieza, según las siguientes reacciones:



22.22



22.23

Dado que la proporción molar de sílice en los experimentos realizados es mucho mayor que la de óxido de itrio, la reacción predominante para una cantidad de Y_2O_3 del 4 o el 8 % molar será la 22.23, lo que se corresponde con el diagrama de fases de Toporov y Bondar [122] en la Figura 118.

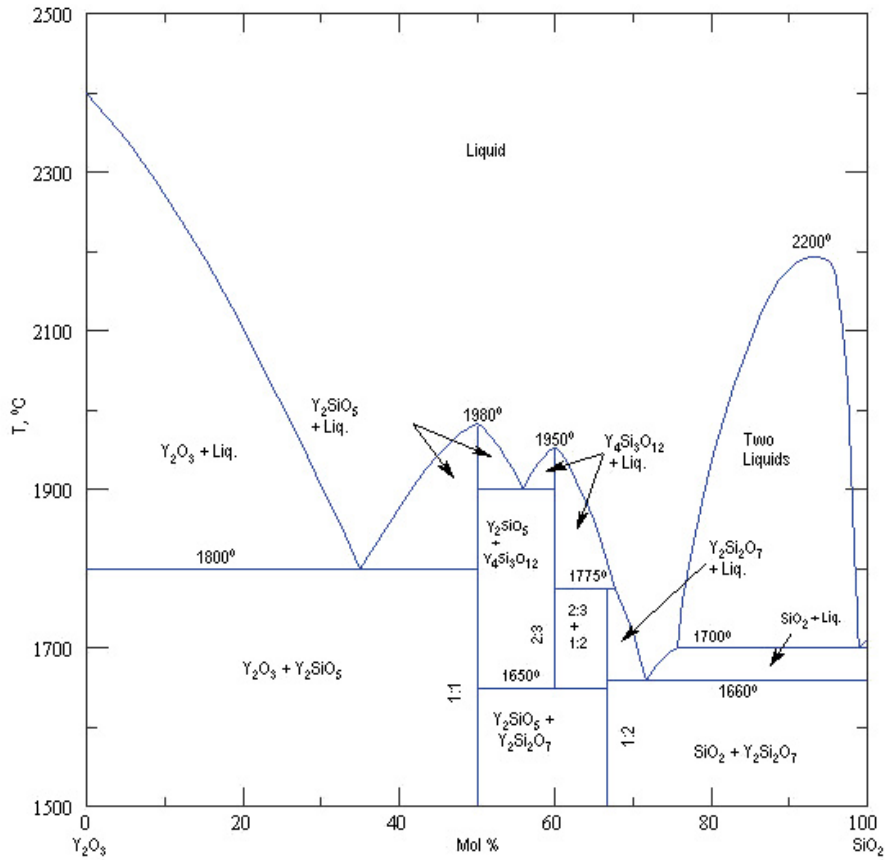
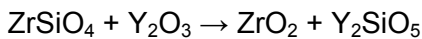


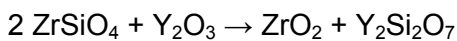
Figura 118.- Diagrama de fases del sistema Y₂O₃-SiO₂ propuesto por Toporov y Bondar [122].

La proporción de silicatos de itrio formados no es muy alta con respecto a la de la circona, y la mayor parte de la itria se encuentra en solución sólida en la circona, que debido a su efecto se encuentra estabilizada.

Por otra parte, también es posible que las reacciones de producción de silicatos de itrio tengan lugar sin el paso intermedio de disociación del circón, de modo que ocurrirían en un sólo paso de la siguiente forma:



22.24



22.25

Aunque no se ha determinado cual es la mecánica de las reacciones de formación de silicatos de itrio, se puede afirmar que las reacciones 22.24 y 22.25 no son el mecanismo mayoritario, porque en ese caso se detectaría en los difractogramas una

cierta cantidad de circona monoclinica, ya que se produciría en la misma cantidad que silicatos de itrio, sin embargo toda la circona detectada está estabilizada.

Así, sin descartar la ocurrencia de las reacciones 22.24 y 22.25, el mecanismo mayoritario de formación de silicatos de itrio se considera el que tiene lugar por las reacciones 22.22 y 22.23, previa disociación del circón (reacción 22.17).

Existen muy pocos datos en la literatura sobre las energías de formación de monosilicatos y disilicatos de tierras raras, de modo que en este trabajo han utilizado métodos de estimación para obtener estos datos (apartado 16).

22.3.2. Estabilización de la circona

Los óxidos como CaO, MgO o Y_2O_3 permiten estabilizar las fases tetragonal y cúbica de la circona por debajo de las temperaturas de transición, permitiendo su existencia a temperatura ambiente.

En los experimentos realizados la adición de Y_2O_3 a las piezas de $ZrSiO_4$ resulta en la obtención de circona estabilizada en sus polimorfos tetragonal o cúbico, según la proporción de Y_2O_3 añadida.

La técnica de difracción de rayos X permite únicamente un análisis cualitativo, ya que los picos de ZrO_2 cúbico y tetragonal se superponen, lo que supone dificultades para diferenciar uno de otro [123]. Los picos de difracción en los que se distinguen claramente la circona cúbica y tetragonal aparecen en ángulos de incidencia elevados ($2\theta=74-76^\circ$), que no siempre permiten un análisis cuantitativo ya que su intensidad es muy baja.

De forma cualitativa se puede discernir de forma aproximada entre circona tetragonal y cúbica mediante el análisis del pico de difracción que la circona presenta en $2\theta=30^\circ$, que en el caso de la circona tetragonal se trata de dos picos muy próximos. Estando tan próximos es imposible llevar a cabo un análisis cuantitativo mediante el estudio de estos picos, pero el ancho del pico y su forma son suficientes para discernir si se trata de uno o dos picos, identificando de esta forma cual de los polimorfos de la circona es predominante.

En cada caso de los experimentos realizados, los picos de ZrO_2 corresponden al polimorfo de circona que se estabiliza con la proporción de Y_2O_3 incluida en la pieza, de modo que en las piezas con un 4 % molar de Y_2O_3 se produce ZrO_2 tetragonal, y en

aquellas con un 8 % se detecta ZrO_2 cúbica. Esto concuerda con el diagrama de fases del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 de Scott [115] de la Figura 119, así como con el diagrama calculado mediante el método CALPHAD (apartado 17).

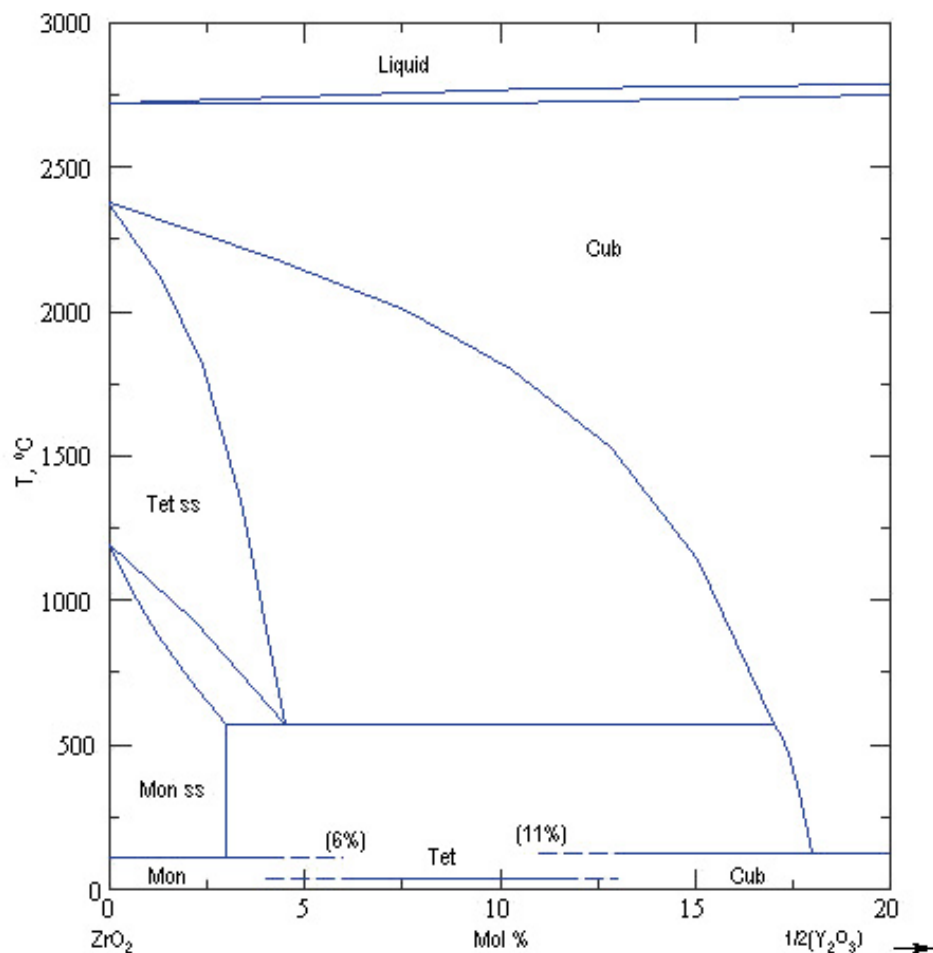


Figura 119.- Diagrama de fases de Scott [115] para el sistema ZrO_2 - Y_2O_3 .

No se detecta presencia de Y_2O_3 posteriormente a la sinterización, de modo que la mayor parte del Y_2O_3 de la pieza se encuentra en solución sólida en ZrO_2 (lo que se confirma por el hecho de que se encuentre estabilizado) o $ZrSiO_4$. Se ha descrito en la literatura la presencia de Y_2O_3 en solución sólida en el circón en la naturaleza [124], de modo similar a la solución sólida en ZrO_2 , aunque dado que el circón no presenta polimorfos en condiciones de trabajo habituales, la presencia de óxido de itrio en el circón no tiene efectos destacables ni se detecta en los difractogramas, como en el caso de la circona.

Partiendo de materiales sólidos en polvo, para conseguir una solución sólida homogénea del aditivo estabilizante en la circona es preciso un tratamiento térmico a altas temperaturas durante varias horas. Entraría por lo tanto dentro de lo esperado encontrar cierta heterogeneidad de fases estabilizadas, con mezcla de circona cúbica y tetragonal, aunque a partir de los difractogramas se compruebe que existe una fase mayoritaria. En los experimentos realizados no se ha detectado la mezcla de fases, pero pequeñas diferencias en las condiciones de reacción, la calidad de los materiales o la mezcla de los reactivos podría llevar a la formación de una mezcla de fases tetragonal y cúbica, por lo que para futuras aplicaciones de este proceso debe tenerse en cuenta esta posibilidad.

La mezcla de distintos polimorfos de la circona se puede evitar mediante procesos de homogeneización previa más complejos, como la coprecipitación controlada.

Por otra parte, en las piezas que contenían Y_2O_3 no se detecta ningún pico de ZrO_2 monoclinico, lo que responde a la estabilización de prácticamente toda la circona. Esto es de importancia de cara a mantener la integridad de las piezas, puesto que la mayor variación de volumen es la asociada a la transición tetragonal-monoclinica, mientras que una mezcla de fases tetragonal y cúbica no comprometería la resistencia mecánica del conjunto.

Resulta de especial relevancia comprobar que simultáneamente al proceso de volatilización también tiene lugar la estabilización de las piezas, y que esta ocurre de manera completa, ya que la estabilización es de vital importancia para poder hacer uso de la circona en aplicaciones industriales.

El proceso de volatilización es por tanto, en lo que a estabilización del ZrO_2 se refiere, similar a otros procesos térmicos que se aplican sobre la circona, de forma será totalmente compatible con las aplicaciones de mayor complejidad técnica, y por tanto de mayor valor añadido.

Un aspecto importante al respecto es la posibilidad de que la presencia de Al_2O_3 o SiO_2 dificulta a la estabilización de la circona [125]. En las piezas sometidas a volatilización no se observa este efecto, puesto que la sílice se va retirando del sistema en forma de gas, y en las piezas de circón con contenido en alúmina (circón M-5) este es muy bajo de forma que su influencia no será notable. Sin embargo, es obvio que sí puede interferir en la estabilización: como se aprecia en la Figura 45, tras un tiempo de sinterización relativamente largo (480 minutos) se comprueba la formación de silicatos de itrio; de modo que parte de la itria se encuentra en esta fase

y no en solución sólida en la circona. La sílice reduce por tanto la cantidad de Y_2O_3 que se encuentra estabilizando la circona.

22.3.3. Aumento de la pérdida de masa

La inclusión de Y_2O_3 en las piezas de $ZrSiO_4$ aumenta la pérdida de masa debida a la volatilización.

Como se ha comprobado anteriormente (apartado 20.1.1) el tratamiento térmico en atmósfera reductora aplicado afecta principalmente a la sílice, resultando ZrO_2 y Y_2O_3 prácticamente inalterados, por ello se descarta que el aumento de la pérdida de masa sea debido a que el Y_2O_3 resulte más sencillo de volatilizar que la sílice.

La influencia de los óxidos utilizados para la estabilización de la circona (CaO , MgO , Y_2O_3) ya ha sido descrita previamente para el caso de la reducción carbotérmica del circón [118], apuntando al efecto de estabilización termodinámica de la circona obtenida como producto como la causa principal del favorecimiento de la reacción de descomposición.

Los resultados obtenidos no contradicen esta afirmación, pero el hecho de que las piezas de mezcla de SiO_2/Y_2O_3 también experimenten mayor pérdida de peso por volatilización cuanto mayor sea el contenido de Y_2O_3 (apartado 15.5) sugiere que existen otros factores, ya que en ese caso no se produce ZrO_2 como producto, así que su estabilización no es responsable del incremento de la pérdida de peso. Se proponen tres efectos por medio de los cuales la presencia de Y_2O_3 incrementa la volatilización de la sílice: la estabilización de la circona, la descomposición térmica del circón y la formación de un silicato vítreo.

22.3.3.1. Pérdida de peso debida a la estabilización de la circona

La adición de Y_2O_3 provoca la estabilización de los polimorfos cúbico y tetragonal de la circona tras la volatilización de la sílice. Esto dotará de mayor estabilidad termodinámica al producto de la reacción de volatilización del circón, favoreciendo la reacción e incrementando el rendimiento.

La estabilización de la circona también puede favorecer la reacción de volatilización por el efecto de la reducción de la energía debida a las vacantes de oxígeno. Las

vacantes de oxígeno en la circona cúbica tienen una energía considerablemente menor que las vacantes en circona no estabilizada [126].

Bajo condiciones fuertemente reductoras como las de los experimentos realizados para la volatilización selectiva del circón, se produce una desproporción del oxígeno de la circona, que pasa a tener una proporción subestequiométrica de oxígeno. En estas circunstancias la circona cúbica tiene una mayor estabilidad termodinámica, puesto que minimiza la energía de las vacantes producidas [126] [127]. Debido a esta diferencia comparativa de estabilidad, la reacción para dar circona cúbica como producto estará más favorecida.

La pérdida de oxígeno de la red cristalina durante el tratamiento en vacío a altas temperaturas se aprecia en el oscurecimiento de las piezas con 8 % de Y_2O_3 tras el proceso (apartado 15.3). Si posteriormente se aplica un tratamiento térmico en atmósfera de aire las piezas adquieren de nuevo un color claro. Este oscurecimiento se debe a la pérdida de oxígeno de la estructura cristalina [128] [129], y el tratamiento térmico en aire permite la reintroducción de oxígeno, que ocupa las vacantes producidas. Se ha apuntado que este oscurecimiento en la circona también puede ser debido a la presencia de impurezas de hierro que se mueven hacia las límites de grano bajo condiciones reductoras [130], aunque en este caso, dada la baja cantidad de estas en el circón sintético, la causa parece ser la mencionada pérdida de oxígeno en la estructura de la circona.

El tratamiento reductor a altas temperaturas, combinado con la presencia de estabilizadores de la fase cúbica (Y_2O_3) tendrán un efecto combinado, puesto que el óxido de itrio introduce defectos en la red cristalina, generándose vacantes de oxígeno en la estructura y aumentando la movilidad del oxígeno a altas temperaturas [131], de modo que en atmósfera reductora será más fácil retirar oxígeno de la circona, pero al mismo tiempo se han propuesto mecanismos de estabilización de la circona tetragonal basados únicamente en la presencia de vacantes de oxígeno [132], y la formación de circona cúbica está favorecida en atmósferas reductoras [133]. Por ello la formación de circona cúbica por reducción de circón se puede ver por tanto favorecida por la presencia de óxidos estabilizadores.

La importancia de este efecto, considerado relevante en otras publicaciones [118], debe ser relativizada, puesto que la presencia de Y_2O_3 también incrementa las pérdidas de peso registradas en la sílice, sin que la estabilización de la circona como producto pueda tener nada que ver.

22.3.3.2. Pérdida de peso debida a la descomposición del circón

La presencia de Y_2O_3 favorece la descomposición del circón, tal y como se explica en el apartado 22.3.1. El hecho de que se favorezca la descomposición del $ZrSiO_4$ en ZrO_2 y SiO_2 favorecerá también la volatilización, puesto que la presión de vapor en equilibrio de $SiO_{(g)}$ sobre SiO_2 es ligeramente superior a la presión de $SiO_{(g)}$ sobre $ZrSiO_4$, estando por tanto más favorecida.

En realidad, y dado que el SiO_2 se forma como un vidrio (por tanto no es detectado por difracción de rayos X), su estabilidad en atmósfera reductora será menor, ya que la actividad de la sílice será mucho más alta que si está incluida en la estructura cristalina del circón, facilitándose la volatilización.

Cabe destacar respecto a la diferencia existente entre las pérdidas de peso de las piezas que habían sido sinterizadas previamente y aquellas que no, que en ambos casos se produce vidrio también en el interior de la pieza. En el caso de las piezas que han sido sinterizadas el vidrio se produce ya durante la sinterización y en las no sinterizadas se produce al mismo tiempo que la volatilización. La diferencia estriba en que en las piezas sinterizadas la mayor parte del vidrio que se produce está atrapado en el interior de la pieza, y dado que no hay forma de liberar el $SiO_{(g)}$ producido, no ocurre apenas volatilización, de forma que la pérdida de peso registrada es muy similar entre piezas con y sin Y_2O_3 añadido. La compacidad de las piezas sinterizadas hace que la superficie de reacción sea muy similar (y muy reducida) en piezas con o sin Y_2O_3 , y en consecuencia también lo será la pérdida de peso.

22.3.3.3. Pérdida de peso debida a la formación de un silicato vítreo

La formación de una fase vítrea de silicatos de itrio también favorece la volatilización de la sílice. La resistencia de los disilicatos de tierras raras a la volatilización no procede de aspectos termodinámicos, ya que la variación de energía libre de Gibbs que se da en la volatilización no difiere excesivamente de la del circón en la misma situación, como se aprecia en el capítulo correspondiente a la estimación de la energía de silicatos y disilicatos (10), sino que se debe a que la actividad de la sílice en los disilicatos de itrio es muy baja. En el caso de encontrarse los silicatos como vidrio, se eleva la actividad y la volatilización se produce fácilmente. De esta forma, la

producción de silicatos de itrio según las reacciones 22.22 y 22.23 (o 22.24 y 22.25) facilita la volatilización de la sílice, elevándose las pérdidas de peso registradas por volatilización cuando mayor es el contenido en Y_2O_3 de las piezas tratadas.

Este es posiblemente el mecanismo más determinante para que el Y_2O_3 aumente la volatilización de la sílice, puesto que el aumento de pérdida de peso también se da de forma notable al realizar los experimentos con mezclas de SiO_2/Y_2O_3 , en los que ni la disociación del $ZrSiO_4$ ni la estabilización del ZrO_2 producido pueden tener ninguna influencia.

De modo similar, la reacción de circón para dar silicatos también tiene lugar con otros óxidos estabilizadores como CaO y MgO [134] [135], y en ese caso los productos también se pueden encontrar formando una fase vítrea.

Al igual que ocurría con la descomposición térmica del circón, en las piezas que habían sido sinterizadas previamente las diferencias en las pérdidas de peso son mínimas entre piezas con y sin Y_2O_3 , dado que la mayor parte del silicato formado estará en el interior de la pieza y la evacuación de los gases producidos es dificultosa por causa de la mayor compacidad de la pieza, adquirida en la sinterización.

Es importante destacar que en el caso de las piezas sinterizadas de SiO_2/Y_2O_3 si se aprecia diferencia en la pérdida de peso para distintos contenidos en Y_2O_3 (apartado 15.5). Esto se debe a que se trata de un caso distinto, ya que la superficie expuesta de sílice para la volatilización es mucho más alta que en el caso del circón: por un lado, aunque la pieza esté sinterizada y presente una alta compacidad, toda la superficie de la pieza es volatilizable (excepto un escaso 8 % molar de Y_2O_3 en su caso), y por otra parte, dado que prácticamente todo el material se volatiliza, no se produce ninguna capa porosa que ralentice la reacción, de modo que la cantidad de sílice volatilizada depende más de la facilidad de volatilización de esta que de las condiciones de porosidad y tortuosidad que ofrezca la pieza. Por ello el efecto del Y_2O_3 si es apreciable en las piezas de SiO_2/Y_2O_3 sinterizadas, mientras que en las de $ZrSiO_4/Y_2O_3$ no era posible porque la volatilización se encuentra limitada por otros factores, de modo que no se puede apenas apreciar la influencia del contenido en Y_2O_3 .

23. Análisis de la modelización de la difusión

23.1. Validez del modelo

El modelo propuesto permite obtener una descripción adecuada de la tendencia de las pérdidas de masa experimentadas con el tiempo en el proceso de volatilización en vacío del circón.

El principal problema para la descripción del proceso de volatilización radica en las variaciones de las condiciones experimentales entre un experimento y otro. Los resultados mantienen coherencia en las tendencias pero con variaciones relativamente elevadas. Hay una serie de factores en cada experimento que son difíciles o imposibles de controlar, como la formación de atmósferas locales o la presencia de impurezas.

Las reacciones sólido-gas en atmósferas reductoras presentan habitualmente ciertos problemas de repetitibilidad asociados a las propias condiciones de experimentación, ya que pueden intervenir muchas reacciones y es altamente probable que alguna de las reacciones secundarias cobre relevancia o altere las reacciones principales debido a factores prácticamente incontrolables.

Aún así, a grandes rasgos, el modelo propuesto describe de un modo correcto la evolución de la pérdida de masa con el tiempo. Es importante recordar que a pesar de describir bien los experimentos, se han supuesto una serie de cuestiones (en especial aquellas relacionadas con los valores de concentración en el exterior y en el frente de volatilización) que introducen un error sistemático en las constantes de difusión y en las concentraciones de equilibrio calculadas en el capítulo 1. Por ello, las variaciones relativas observadas (aumento del coeficiente de difusión con la temperatura, aumento de la presión de equilibrio con el contenido de Y_2O_3 , etc) se ajustan a la realidad, aunque los valores obtenidos difieran de los reales.

Como se comenta al proponer el modelo, se podrían haber agrupado todos los valores supuestos en un sólo parámetro como de coeficiente de correlación, de modo que en lugar de la expresión 18.1, se utilizara la siguiente:

$$\left(\frac{m}{A \cdot \rho}\right)^2 = \frac{2 \cdot D \cdot (C_{eq} - C_{ext})}{\rho} \cdot t + \left(\frac{m_0}{A \cdot \rho}\right)^2$$

23.1

$$(m)^2 = K \cdot t + (m_0)^2$$

23.2

La practicidad de hacer un análisis de regresión con esta expresión es evidente frente al sistema utilizado, sin necesidad de realizar ningún tipo de suposiciones. Sin embargo, se considera conveniente mantener la correlación desglosada, de modo que en caso de disponer de datos reales se pueda utilizar este mismo modelo o se pueda estudiar cómo afectarán al sistema las variaciones de alguno de los parámetros.

A continuación se comentan algunos aspectos del modelo y las posibles fuentes de error.

23.2. Constantes de difusión

Es importante recordar que las constantes de difusión obtenidas pueden estar sometidas a un error sistemático, ya que se han adoptado valores, principalmente la concentración de gases (en el exterior y en el frente de volatilización), la densidad y la superficie, que en caso de diferir de los reales esta diferencia acabará reflejándose en el valor de la difusividad obtenida. Por lo tanto estos valores son aplicables a estos experimentos, aunque sería preciso determinar algunos parámetros con mayor precisión para poderlos extrapolar a otras condiciones distintas.

Las difusividades obtenidas son mayores que las reales. Considerando que el error se deba únicamente a las variaciones debidas a la estimación de las concentraciones de equilibrio la desviación de la difusividad se calcula según la siguiente expresión:

$$D^{Real} = D^{modelo} \frac{(C_{eq}^{modelo} - C_{ext}^{modelo})}{(C_{eq}^{real} - C_{ext}^{real})}$$

23.3

De este modo, el error es sistemático, de modo que las relaciones entre los valores calculados se mantienen, y el modelo se sigue ajustando a los datos, aunque las diferencias con los valores reales pueden ser muy elevadas.

En todo caso, a pesar del error sistemático, es importante destacar como los resultados son coherentes entre sí, y el modelo permite obtener unas buenas

aproximaciones de las pérdidas de masa con el tiempo y, es de esperar, unas buenas predicciones.

Las constantes de difusión a distintas temperaturas no presentan grandes diferencias entre si (aunque se cumple que a mayores temperaturas se registran las mayores constantes de difusión), y por tanto la mayor pérdida de peso a mayores temperaturas es achacable más al incremento de la presión de equilibrio de los gases que a la mayor difusión de estos a través de la capa porosa.

La difusividad se incrementa con la temperatura, ya que la mayor excitación térmica de las moléculas favorece la difusión. Esto se ve reflejado en los valores obtenidos para la constante de difusión obtenidos, que aumentan con la temperatura.

También se observa que en las piezas previamente sinterizadas el coeficiente de difusión tiende a ser menor que el de las piezas que no habían sido sinterizadas.

Las piezas que no han sido sinterizadas previamente al proceso térmico en vacío experimentan la sinterización durante este, de forma que existe una cierta contracción durante el proceso, aunque los gases liberados por la volatilización hacen que esta sea menor, y se puede considerar un coeficiente de difusión constante en el tiempo, a pesar de que en realidad disminuya ligeramente según va avanzando la sinterización, debido a la poca importancia de esta contracción. En las piezas no sinterizadas previamente, por tanto, se ha aproximado la constante de difusión a una constante, cuando estrictamente no lo es, pero la variación es muy escasa.

Las regresiones a 1300 °C son las que peor se ajustan a una recta, lo que es achacable a que al tratarse de pérdidas de masa tan bajas el error cometido en la medida es relativamente mucho más alto, de forma que el ajuste a una recta es mucho peor. Sin embargo, a pesar de este mal ajuste, se observa que el modelo describe la tendencia de una forma satisfactoria.

Por otra parte los resultados de piezas con contenido en Y_2O_3 se ajustan peor a la recta. La adición de óxido de itrio influye la volatilización, y supone la introducción de más parámetros (grado de mezcla, reactividad, porosidad inicial, formación de vidrios...) de forma que se acaba aumentando la variabilidad de unos resultados a otros. Además de su peor ajuste a una recta, y visto que la presencia de Y_2O_3 eleva la actividad de la sílice (apartado 22.3), se supone que la difusividad calculada para las piezas sin Y_2O_3 es la correcta, mientras que en aquellas con contenido en Y_2O_3 el valor de los coeficientes de difusión se eleva, pero esto en realidad es debido a que al

augmentar la actividad de la sílice también aumenta la concentración de gases en equilibrio. Por ello, en el apartado 18.2 se estudia la influencia de la concentración de Y_2O_3 en la presión de equilibrio, constatándose un incremento significativo.

En general, el modelo sigue adaptándose a los resultados experimentales de una forma bastante adecuada, de forma que sería posible usarlo para predicciones.

23.3. Actividad de la sílice

Se ha comprobado como la presencia de Y_2O_3 favorece la volatilización, lo que tiene también su reflejo en los resultados del modelo. Aunque el modelo se puede ajustar con diferentes coeficientes de difusión para distintos contenidos en Y_2O_3 de las piezas, en realidad los análisis porosimétricos realizados y las imágenes obtenidas por SEM no hacen pensar que realmente la estructura porosa pueda ser distinta, y por ende la difusividad.

El efecto que la presencia de Y_2O_3 pueda tener sobre la difusividad es mínimo, y en todo caso contribuiría a reducir la difusividad, ya que la presencia de un óxido que no se volatiliza en la reacción contribuirá a disminuir la porosidad total y aumentar la tortuosidad, dificultando la salida de gases y reduciendo el coeficiente de difusión efectivo. Este efecto es sin embargo muy poco perceptible mientras las cantidades de Y_2O_3 se mantengan dentro de unos límites, y por el contrario el aumento de presión de equilibrio es considerable, ya que se ha visto que la presencia de Y_2O_3 favorece la formación de vidrios, con lo que la actividad de la sílice aumenta, lo que favorece la volatilización.

Por ello se concluye que es la mayor actividad debida a la presencia de Y_2O_3 , que se traduce en un incremento de la presión de equilibrio, la causa del aumento de la pérdida de peso debida a la volatilización.

Considerando que las constantes de difusión son las mismas para las piezas con distinto contenido en Y_2O_3 , se obtuvieron distintos valores para la concentración de gases en equilibrio en función del porcentaje de Y_2O_3 de la pieza. El incremento de la presión de equilibrio es consecuencia del aumento de la actividad de la sílice en el círculo, efecto principalmente de la formación de un silicato de itrio que forma una fase vítrea en la que la sílice tiene una gran actividad, resultando por tanto fácilmente volatilizada.

Los valores de presión de equilibrio obtenidos mediante este método no son reales, puesto que proceden de asumir que la concentración en el exterior es cero e igual a la de equilibrio en el frente de reacción. Dado que en realidad es de esperar que esto no sea así completamente, se introduce un error sistemático en la determinación de estos valores, de modo que las presiones calculadas pueden incluso superar la presión total.

De hecho, los datos muestran que la actividad aumenta con el contenido de Y_2O_3 de la pieza, de forma que las piezas que no contenían este óxido tenían una actividad de la sílice inferior a uno, de modo que se debería haber escogido un valor de concentración inferior al utilizado. Y por otra parte, los datos experimentales también muestran la evidencia de la presencia de una atmósfera rica en SiO en torno a la pieza sometida al tratamiento térmico, de modo que la suposición de que la presión en el exterior es cero tampoco es correcta.

De todos modos, estas diferencias de presión afectan únicamente al valor calculado del coeficiente de difusión, pero la relación propuesta en el modelo sigue siendo válida.

Aún así, visto el ajuste del modelo a los datos experimentales y el carácter sistemático de este error, si se observa que los datos mantienen coherencia entre sí, de modo que el modelo se sigue describiendo, a pesar de que exista un factor de error.

Por ello es mejor realizar una comparación relativa de los datos, ya que si bien los valores pueden ser correctos, las relaciones entre ellos se mantienen, de forma que siguen describiendo de forma correcta el modelo. Para el análisis de los valores de concentración de equilibrio calculados, se le otorga a efectos de comparación el valor 100 a la concentración de equilibrio para contenido del 8 % de Y_2O_3 .

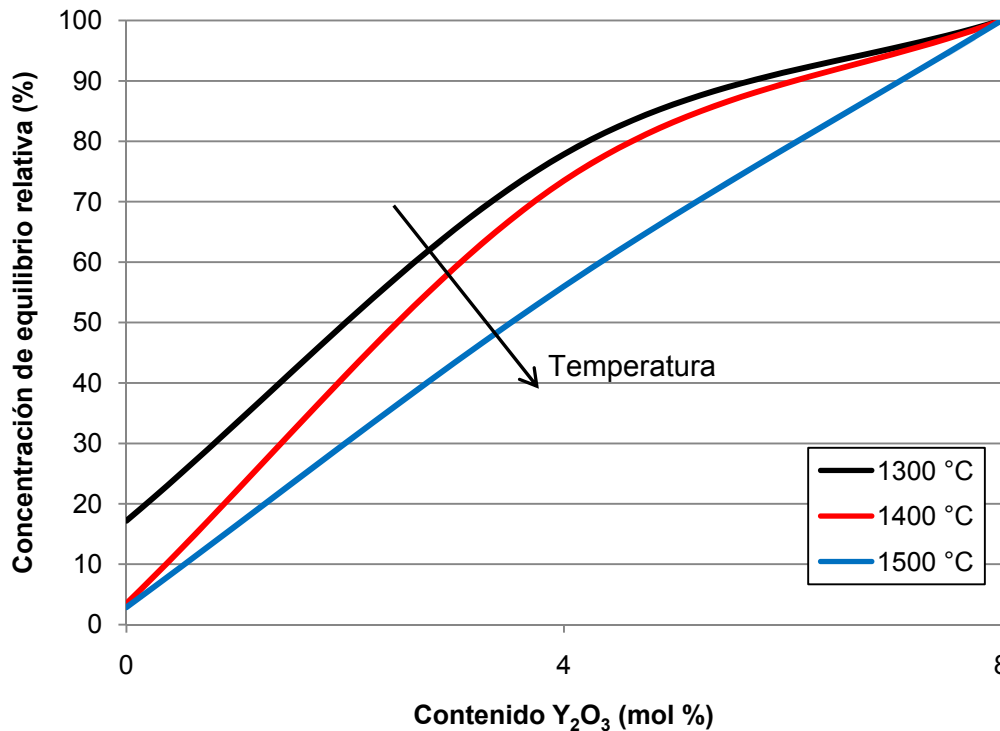


Figura 120.- Evolución de la concentración de equilibrio con el contenido de Y_2O_3 en piezas previamente sinterizadas.

Se observa que la concentración de equilibrio se eleva con el contenido de Y_2O_3 , y también que el incremento se va convirtiendo en lineal según aumenta la temperatura. Esto es debido a que a mayores temperaturas se forman con mayor facilidad silicatos de itrio, de modo que a 1300 °C se forma una menor cantidad de la fase vítrea a pesar de partir de la misma cantidad de Y_2O_3 , mientras que a 1500 °C la cantidad de silicato de itrio formada es considerable, de forma que la presión de vapor en equilibrio aumenta en mayor medida.

Este último punto es de gran importancia, puesto que implica que según las condiciones de trabajo el óxido de itrio podrá formar silicatos de itrio en distintas cantidades, lo que elevará en mayor o menor medida la actividad de la sílice y por tanto la tasa de volatilización. Por ello, según las condiciones a las que se vaya a someter una cerámica basada en silicatos, variará la cantidad de óxidos estabilizadores adecuada, ya que para algunas temperaturas, a partir de ciertos valores no hay grandes diferencias.

Como ejemplo, a 1300 °C la diferencia de volatilización entre circón con un 4 y un 8 % molar de Y_2O_3 es relativamente reducida, frente a la gran diferencia que se observa cuando estas piezas se someten a 1500 °C. En el primer caso la formación de vidrios

está limitada, y no se eleva tanto la volatilización. A mayores temperaturas la cantidad de fase vítrea formada es muy alta, y la volatilización se incrementa.

23.4. Densidad

El haber considerado la misma densidad para todas las piezas es una aproximación, que por tanto puede acarrear cierto error. En las piezas en las que la densidad utilizada sea mayor que la real, la difusividad calculada será menor que la real, mientras que en las piezas en las que la densidad utilizada sea menor que la real, la difusividad calculada será mayor que la real.

De esta forma, es probable que los coeficientes de difusión calculados para piezas sinterizadas y no sinterizadas estén un poco más próximos entre sí de lo que están en realidad, ya que el coeficiente de difusión será un poco mayor de lo calculado en las piezas no sinterizadas previamente y un poco menor en las piezas previamente sinterizadas.

En todo caso esta divergencia no será muy elevada, puesto que en las piezas no sinterizadas en aire la elevada superficie se ve compensada por una menor densidad volumétrica, mientras que en las piezas sinterizadas en aire y que por tanto experimentan una mayor concentración, esta se ve compensada por la disminución de densidad volumétrica.

23.5. Evolución de la pérdida de masa

El modelo propuesto para la pérdida de masa por volatilización con el tiempo describe la tendencia observada en los experimentos, que sigue el modelo parabólico propio de los procesos dominados por el transporte por difusión.

Se constata que el crecimiento de la capa porosa dificulta la evacuación de los gases producidos en la reacción de volatilización en vacío, ralentizándola hasta que la variación de peso con el tiempo es mínima. De este modo la formación de la capa porosa protege el material subyacente.

Los coeficientes de difusión se incrementan con la temperatura, de modo que a mayores temperaturas la ralentización de la volatilización precisa de capas porosas de cada vez mayor espesor. El aumento de la energía cinética de las moléculas de los

gases asociado al incremento de las temperaturas hace que el proceso de difusión sea más intenso cuando estas se elevan.

Aún con el aumento de difusividad registrado, las pérdidas de masa son mayores para temperaturas más elevadas principalmente debido a que se incrementa la presión de equilibrio de los gases producidos. Esta mayor presión en el frente de volatilización hace que el transporte sea mayor y el espesor de la capa porosa necesario para ralentizar la reacción de forma significativa será también mayor. La relación 18.1 en función del espesor de la capa porosa es:

$$L^2 = \frac{2 \cdot D \cdot (C_{eq} - C_{ext})}{\rho_s} \cdot t + L_0^2$$

23.4

La evolución del cuadrado del espesor de la capa porosa con el tiempo depende en igual medida de la diferencia de concentraciones que del coeficiente de difusión. Este último, entre los 1400 y 1500 °C aumenta en un 30 %, mientras que la presión en equilibrio de SiO aumenta se multiplica por 10. En este caso el efecto de la concentración en equilibrio tiene mayor relevancia,

El modelo se ajusta y da una explicación a las observaciones experimentales de que la pérdida de masa se va ralentizando con el tiempo.

Por ello se puede concluir también que la disminución del ritmo de pérdida de masa no es achacable a la sinterización de los poros y consiguiente falta de superficies de contacto entre la sílice y la atmósfera. Este bloqueo sí se da en los casos en los que se produce la deposición de una capa densa de alúmina, en los que el crecimiento de la capa porosa y la pérdida de masa se detienen porque se impide la salida de los gases de la superficie. En el caso en el que interviene la alúmina no es posible aplicar con fiabilidad el modelo desarrollado, puesto que en la variación de peso influye la volatilización de la alúmina contenida en la pieza (en el caso del circón M-5) o la deposición de alúmina procedente del soporte (en el caso de que el soporte de alúmina entre en contacto con agentes reductores).

23.6. Modelo iterativo

23.6.1. Comparación con el modelo analítico

Los resultados obtenidos mediante la aplicación del modelo iterativo propuesto en el apartado 13.4 son muy próximos a los resultados obtenidos mediante el modelo analítico. Obteniéndose unos resultados parecidos, es importante tener en cuenta que al resolver el problema mediante el método iterativo se pueden incluir variaciones en las condiciones del experimento, que al usar el método iterativo resultarían mucho más complejas.

Los resultados obtenidos por el método iterativo son en un primer momento menores que los obtenidos resolviendo el modelo de forma analítica, debido a que en los primeros momentos no se estabiliza el algoritmo, y posteriormente los resultados se mantienen levemente por encima de los del método analítico. Esto es debido a que el método elegido sigue un modelo tipo *backwards scheme*, utilizando datos del intervalo de tiempo previo. Así, en el cálculo del flujo de masa para un intervalo se utiliza la distancia de difusión correspondiente al intervalo anterior, que es algo menor, de modo que el flujo calculado está un poco por encima. Estos errores son inherentes al método, pero con la reducción del intervalo de tiempo se reduce el error cometido (y tiende a cero si el intervalo se reduce infinitamente), aunque aumenta el coste de computación.

Usando el método iterativo se puede modelizar la pérdida de peso desde el comienzo de la reacción, incluyendo la rampa de temperaturas. Al comparar el resultado con los datos experimentales (apartado 18.3) se observa que los resultados difieren ligeramente de los reales, obteniéndose valores más bajos.

Esto es debido a efectos relacionados con la concentración de gases en el exterior de la pieza. En los cálculos realizados se considera una concentración más o menos constante en el exterior de la pieza, corroborada por el buen ajuste a los datos experimentales. Sin embargo, durante las primeras etapas de reacción esto no se cumple, principalmente porque al mantenerse una rampa de temperatura, y por tanto un incremento constante de la presión en el frente de volatilización, la presión de vapor en el exterior de la pieza puede no aumentar al mismo ritmo, y por ello no llegar a alcanzar su valor de equilibrio con la presión del interior.

De esta forma, la diferencia relativa de presiones entre el frente de volatilización y el exterior de la pieza, que en condiciones estacionarias es constante, en estado no estacionario el valor es mucho más alto y va disminuyendo según crece la capa límite hasta alcanzar el valor del estado estacionario.

Durante la rampa de subida de temperaturas (5 °C por minuto) la presión de equilibrio se multiplica por 1000 en una hora, y si bien se puede alcanzar el equilibrio rápidamente una vez se estabiliza la temperatura, esto no ocurre si sigue aumentando.

Para poner un ejemplo, se puede introducir una pequeña variación en el valor de las concentraciones exteriores. Suponiendo que en estado estacionario la concentración en el exterior tiene un valor del 30 % del valor en el frente de volatilización, y mientras no se alcance el estado estacionario la presión en el exterior se mantiene en un valor de la mitad de la que corresponde al equilibrio, la diferencia de concentraciones en el exterior y en el interior de la pieza variará respecto de la de equilibrio, y la evolución de las pérdidas de peso sería la representada en la Figura 121. Del mismo modo, considerando que al mantener la temperatura se alcanza el estado estacionario en los primeros minutos, la pérdida de masa con el tiempo, que se representa en la Figura 122 también parece describir mejor los datos experimentales.

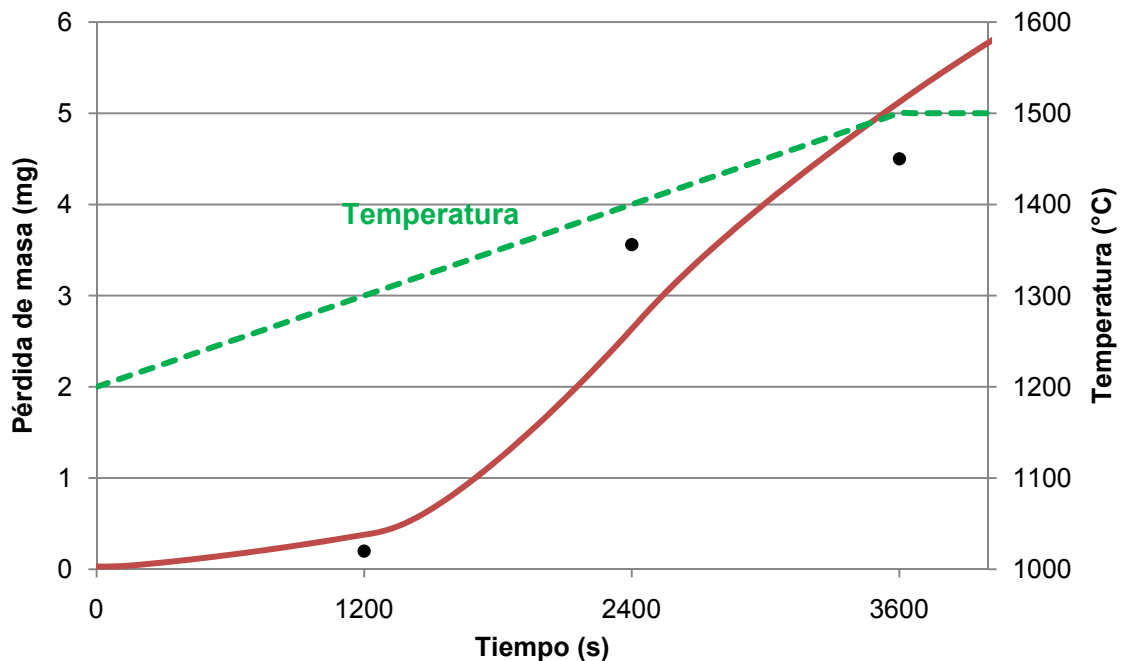


Figura 121.- Pérdida de masa con el tiempo en la etapa de rampa de temperaturas para piezas previamente sinterizadas y sin contenido en Y_2O_3 mediante el modelo iterativo considerando que no se alcanza el equilibrio de presión en la superficie de la pieza durante la rampa de temperatura.

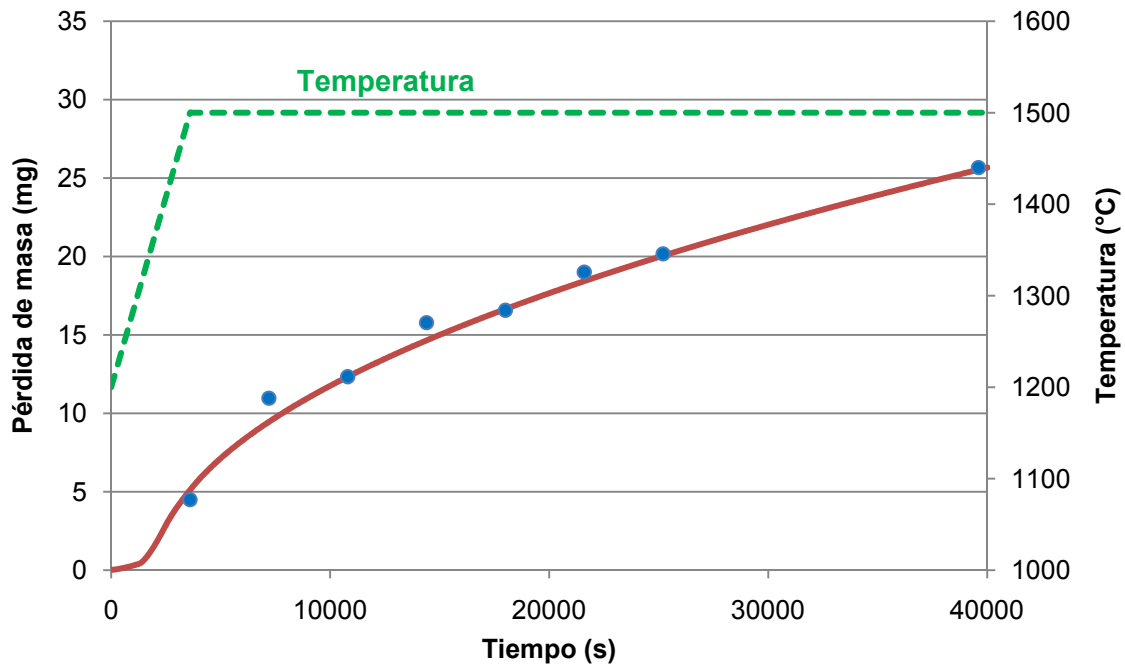


Figura 122.- Pérdida de masa con el tiempo para piezas previamente sinterizadas y sin contenido en Y_2O_3 utilizando el modelo iterativo considerando que no se alcanza el equilibrio de presión en la superficie de la pieza durante la rampa de temperatura.

Por lo tanto, el método iterativo es una buena herramienta para sistemas en estado estacionario, y si se determinan las condiciones en las que evoluciona el sistema, también en estado no estacionario puede ser de gran utilidad.

23.6.2. Aplicaciones del modelo iterativo

El modelo iterativo permite la resolución de problemas más complejos (complejidad debida generalmente a la forma del sistema o a condiciones de turbulencia en el sistema), que con el método analítico sería más dificultosa o simplemente imposible. Este método es una propuesta intermedia entre el caso de la solución analítica y el uso de herramientas más complejas, como podrían ser paquetes informáticos que permitieran resolver el problema por medio de métodos numéricos como el de elementos finitos, para los que existen gran variedad de paquetes de cálculo como PATRAN o STAR-CD.

Las soluciones numéricas mediante estos métodos permiten obtener resultados para geometrías complejas en casos con un elevado número de variables y confluencia de distintos fenómenos de transporte (como difusión y convección) o transporte en distintas fases, y especialmente si existe flujo en régimen turbulento. Dado que este caso es muy sencillo, el uso de métodos numéricos complejos es excesivo, por lo que ello significa en cuanto a consumo de tiempo y recursos.

Para conocer la validez del método iterativo propuesto es conveniente recordar que este será válido cuando se cumplan las siguientes condiciones:

- La geometría del sistema se puede aproximar a una geometría lineal o se puede aplicar un factor de forma que sirva de corrección. Es decir: este método sólo servirá en geometrías simples, aunque si el objeto del estudio se puede descomponer en varias geometrías simples se podrán combinar los cálculos realizados por separado.
- La longitud de difusión (L_D) es mucho mayor que el espesor de la capa porosa. Se aproxima el perfil de concentraciones al perfil lineal, y esto se consigue cuando la difusión es relativamente rápida con respecto a la distancia difundida.
- El coeficiente de difusión es constante a lo largo de todo el espesor de la pieza.

En el caso de volatilización de silicatos en vacío se puede considerar, de forma general, que en la práctica totalidad de las situaciones prácticas la difusión es muy rápida con respecto al espesor de la capa porosa, y que la difusividad es constante en todo el espesor de esta, así que en la mayor parte de los casos en los que la geometría lo permita será posible utilizar el modelo.

Las ventajas del modelo iterativo frente a la solución analítica serán las siguientes:

- El modelo iterativo permite utilizar concentraciones variables a lo largo del tiempo, tanto en el exterior de la capa porosa como en el frente de volatilización.
- Asimismo, en el modelo iterativo se puede variar la difusividad con el tiempo (aunque debe permanecer constante para todo el espesor de la capa porosa).
- Dado que la concentración en equilibrio y la difusividad son dependientes de la temperatura, de los puntos anteriores surge la posibilidad de utilizar el método iterativo con variaciones de la temperatura a lo largo del tiempo, lo que no es posible al resolver el problema de forma analítica.

La principal ventaja del modelo iterativo es por tanto la posibilidad de resolver fácilmente problemas con variación de las condiciones del sistema (siempre y cuando se mantengan los requisitos enunciados anteriormente).

Las limitaciones que se pueden encontrar para el método iterativo propuesto estarán asociadas a geometrías complejas, de forma que aún siendo posible aplicar las

simplificaciones que precisa el método iterativo no sea posible conocer las condiciones de trabajo (concentración en el exterior, temperatura...) sin realizar una simulación.

Por ejemplo en el caso de la concentración en el exterior de la capa porosa, incluso en el caso de que el flujo sea turbulento será posible determinar el flujo de transporte mediante ecuaciones de flujo convectivo y haciendo uso de correlaciones empíricas o métodos experimentales, pero si la geometría se complica la determinación de la concentración en el exterior de la capa porosa puede no ser tan sencilla, y en ese caso sería necesario recurrir a modelizaciones más complejas.

Lo mismo ocurre con la temperatura, que según las condiciones de operación y la geometría tendrá una distribución distinta, y unas secciones de la pieza afectarán a otras.

24. Efecto del soporte

El uso de distintos materiales en el soporte sobre el que se sitúa la pieza sometida a la reacción genera diferencias en las pérdidas de peso experimentadas por estas piezas y en los espesores de las capas porosas producidas (apartado 15.2.7).

Se ha observado asimismo que la relación de los espesores de la capa porosa generada en la cara inferior (apoyada en la superficie) y en las caras superior y lateral (expuestas a la atmósfera del horno) varía según el material del soporte.

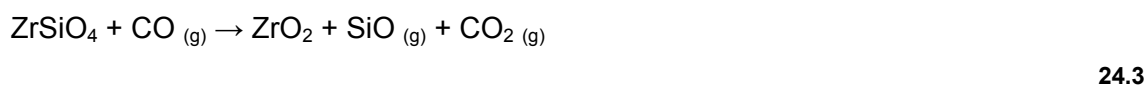
El uso de ciertos soportes favorece la volatilización en las capas expuestas a la atmósfera, y se incrementa muy notablemente en la capa apoyada sobre los soportes. Aunque no se descarta la reacción entre el circón y el soporte en primera instancia, una vez la capa porosa empieza a formarse ya no hay contacto entre el circón y el soporte, de modo que a partir de ese momento la interacción entre estos es en fase gas, debido a la influencia que el soporte tiene sobre la atmósfera local generada en torno a la pieza. Esto justifica asimismo el incremento en la volatilización registrada en las paredes de la pieza que no están en contacto con el soporte.

24.1. Grafito

El grafito del soporte reacciona con el circón de la pieza en la parte inferior, del mismo modo que ocurría al añadir grafito a la pieza como aditivo (apartado 15.2.6), aunque en este caso sólo en la superficie, produciéndose monóxido de carbono. En el caso de que haya alúmina en la pieza ocurre una reacción similar. Estas reacciones son:



Y el enriquecimiento de la atmósfera en CO provoca la siguiente reacción:



Por lo tanto la evolución de la volatilización debería ser mucho más intensa cuando se usa grafito como soporte, lo que se comprueba en el avance de la reacción tras 60

minutos, mucho mayor cuando se utiliza este soporte que cuando se usa alguno de los otros materiales. En la Figura 123 se muestra como el soporte afecta a la volatilización.

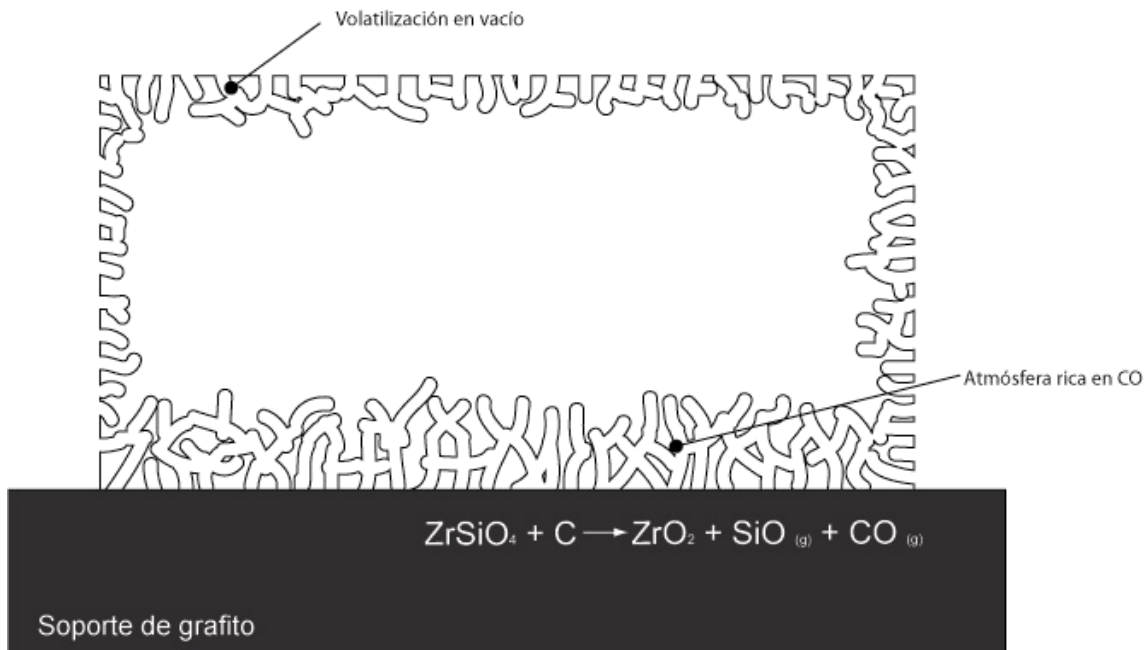
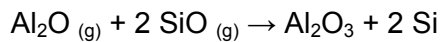


Figura 123.- Esquema del efecto del soporte de grafito sobre la volatilización

A diferencia del caso del grafito introducido como aditivo en la pieza, al usar soporte de grafito sí se forman las capas porosas, porque la reacción entre circón y grafito sólo se produce en la superficie apoyada, y a partir de ese punto el agente reductor es el monóxido de carbono generado por reacción con el soporte, que va aumentando el espesor de la capa porosa (como ya se ha visto, la presencia de CO favorece la volatilización). De esta forma, el CO producido en la superficie del soporte causa que se forme una capa porosa en la superficie apoyada (inferior) de la pieza, cosa que no ocurría en el caso del soporte de alúmina, y esta capa tiene además un mayor espesor que la capa formada en las superficies expuestas, pues la mayor presión de vapor en equilibrio implica un mayor espesor de la capa.

En todo caso, la formación de CO a partir del soporte no garantiza la homogeneidad de su concentración en torno a la pieza, de modo que la capa porosa formada en la base tiene un mayor espesor que las formadas en las caras lateral y superior de la pieza, y además se pueden provocar efectos como la deposición de alúmina, comentada previamente, ya que si el circón contiene impurezas de alúmina en la parte inferior de la pieza se dan las condiciones para la volatilización de alúmina y sílice, pero en la parte superior la atmósfera local es menos reductora, volviéndose a formar la alúmina, que se deposita sobre la pieza y a su alrededor.

El monóxido de aluminio producido por la reacción entre la alúmina y el soporte de grafito puede reaccionar con el SiO procedente de la reducción del circón, depositándose alúmina sobre la pieza:



24.4

De esta forma las condiciones reductoras propiciadas por el uso de un soporte de grafito conllevan el aumento de la intensidad de la volatilización de la sílice, pero en el caso de que la pieza contenga alúmina, la reacción entre esta y el grafito del soporte provoca la formación de una mayor cantidad de $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$, que posteriormente se acaba depositando sobre la pieza.

La mayor volatilidad de alúmina y circón en contacto con el grafito se comprobó utilizando este material como aditivo (apartado 15.2.6) y el efecto reductor de las atmósferas más ricas en CO se comprobó en la volatilización de circón con distinto purgado de la cámara del horno (apartado 15.2.5).

Es muy destacable, en lo que a aspectos prácticos se refiere que el grafito puede comprometer seriamente la estabilidad de un recubrimiento protector de circón o de otros silicatos no sólo si está en contacto con la pieza sino también si se encuentra próximo a esta, ya que las alteraciones que provoca en la atmósfera pueden ser negativas.

Por otro lado, si lo que se pretende es utilizar la volatilización para la obtención de estructuras porosas, el uso de grafito en el proceso favorecerá la reacción, y el uso de un soporte o un elemento de grafito próximo a la pieza tiene el efecto de incrementar el espesor de la capa porosa, objetivo que no se logra introduciendo partículas de grafito en la pieza.

Si bien el control y la homogeneización de la atmósfera del horno por medio de elementos de grafito en el ambiente de trabajo son más complejos (como muestra la deposición de alúmina), el sistema tiene ventajas. La principal es que permite la formación selectiva de capas porosas en una pieza (Figura 124), de modo que se puede escoger en que caras de una pieza se debe producir una capa porosa y en cuales no, ya que se puede determinar selectivamente en que caras se eleva la presión parcial de CO.

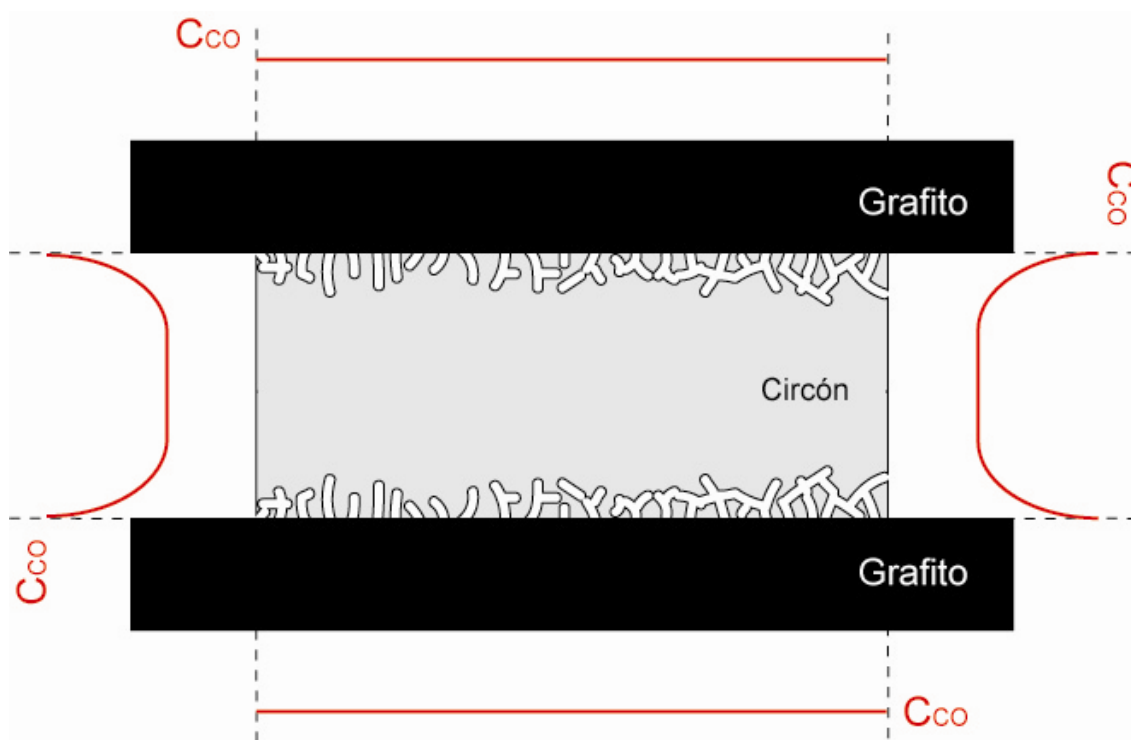
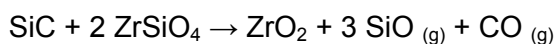


Figura 124.- Esquema de montaje para volatilización selectiva utilizando grafito. Se incluye representación esquemática de las concentraciones de CO en la superficie de la pieza.

Por otro lado, cuando no son necesarias altas concentraciones de CO y el proceso no es a muy gran escala, este sistema evita las complejidades y costes del trabajo con grandes cantidades CO y los riesgos asociados (especialmente los de seguridad). La conveniencia de este proceso dependerá de la escala del trabajo, puesto que los inconvenientes de las atmósferas de monóxido de carbono, incluyendo el elevado coste de mantenimiento e inspecciones de seguridad, se compensan con los inconvenientes y costes del trabajo a muy bajas presiones y ausencia de oxígeno.

24.2. Carburo de Silicio

Usando carburo de silicio como soporte la volatilización de sílice es aún mayor que al usar soportes de grafito. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



24.5

La reducción tiene lugar en la interfase entre el soporte y la pieza, pero el enriquecimiento en CO de la atmósfera local en la pieza hace que se produzca la reacción 24.3, al igual que en el caso del soporte de grafito, lo que acelera la reacción y permite alcanzar mayores espesores de la capa porosa.

Con soportes de SiC se producen mayores pérdidas de peso, lo que no parece concordar con los datos disponibles. La presión de SiO generada por la reacción de un mol de SiO₂ volatilizado es el doble en el caso de que este SiO₂ reaccione con el C (reacción 24.1) que en el caso de que reaccione con SiC (reacción 24.5). Si bien una mayor presión parcial de CO favorece la volatilización en este caso ocurre que al usar un soporte de SiC se produce una mayor pérdida de peso que al usar uno de grafito. En este caso no está claro si es efecto de la formación de atmósferas locales (como ocurría en el caso de usar estos compuestos como aditivos, o si se trata de las condiciones de reacción, puesto que si las reacciones entre sólidos presentan dificultades en el caso de que se trate de dos sólidos mezclados, en esta situación en la que los sólidos simplemente están en contacto en sus superficies, pueden darse condiciones no permitan que la reacción se efectúe correctamente, debido a la falta de contacto entre reactivos o efectos de superficie.

Por tanto, se concluye que la influencia en la volatilización que tienen los soportes de grafito o SiC se debe a las reacciones anteriormente comentadas, aunque de cara a explicar las diferencias de pérdida de peso entre unos y otros no se han realizado experimentos que permitan resolverlo, ya que confluyen en este aspecto diversos factores y mecanismos que no son objeto de estudio en este trabajo.

Por otra parte, usando carburo de silicio como soporte también se produce cierta deposición de alúmina si la pieza la contiene (circón M-5). A priori la reducción de la alúmina a Al₂O con SiC está menos favorecida termodinámicamente que la reducción con grafito, ocurriendo en menor extensión, por lo que la deposición de alúmina sobre la pieza tenderá también a ser menos importante que usando grafito.

24.3. Alúmina

La alúmina, en un principio, no tiene efectos sobre el proceso de reducción de la sílice contenida en el circón.

La reacción que podría tener algún tipo de efecto sería la reducción de la alúmina:



Que también puede ocurrir por efecto de la presencia de CO:



En ambos casos es una reacción que compite con la reducción del circón, puesto que la primera libera oxígeno, que inhibe la reducción del circón, y la segunda consume el agente reductor.

Prestando atención a los diagramas de volatilidad de circón y alúmina (Figura 112) se comprueba claramente como esta competencia de reacciones no tendrá efectos notables sobre el resultado, ya que las presiones en equilibrio de Al_2O_3 y O_2 procedentes de la reacción 24.6 son mucho menores que las de SiO y O_2 para la reacción equivalente, de modo que es la volatilización de la sílice la que inhibe la reducción de la alúmina. Este efecto es el mismo que ocurre con la volatilización de Y_2O_3 y ZrO_2 , y la alúmina, al igual que estos óxidos, se puede considerar inerte en el sistema.

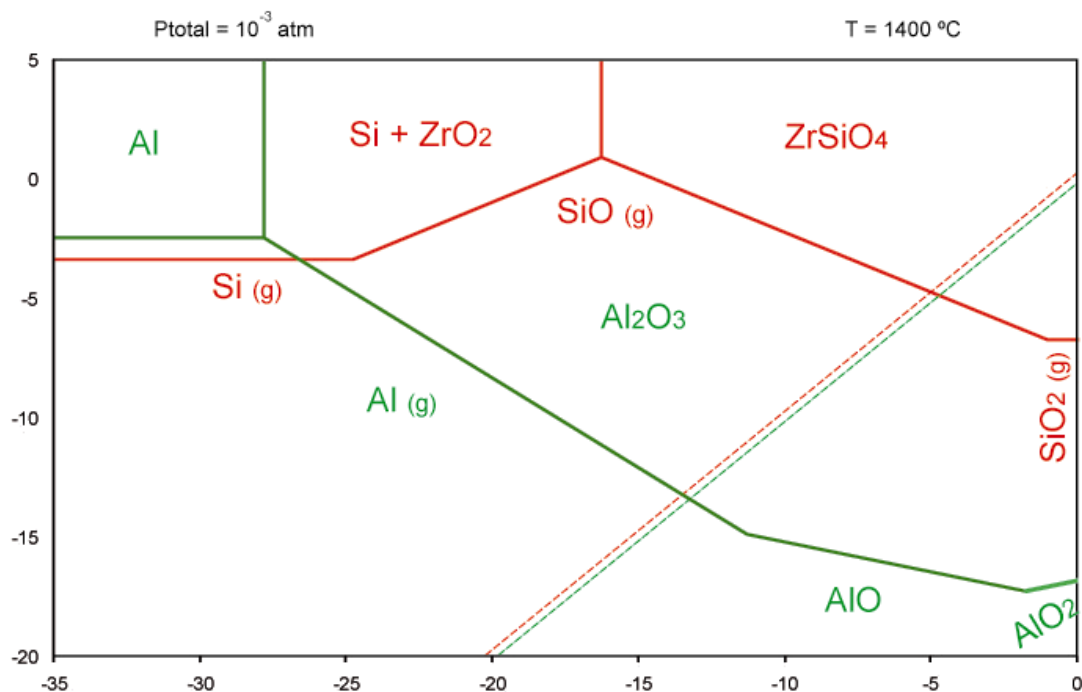
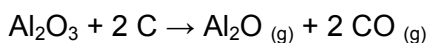


Figura 125.- Diagramas de volatilidad superpuestos de Al_2O_3 y ZrSiO_4 .

La única interferencia que el soporte de alúmina puede ejercer sobre la volatilización del circón es, en la disposición experimental usada en este trabajo, que se produzca deposición de pequeñas cantidades de alúmina sobre piezas situadas cerca del borde del soporte.

Esto se debe a que el soporte de alúmina reaccionará con el grafito de la cámara del horno, según la siguiente reacción:



Los gases formados pueden interferir con una pieza de circonio si esta última está próxima a un borde del soporte, y por tanto a la zona de contacto entre alúmina y grafito donde se genera una atmósfera local rica en Al_2O y CO . En ese caso el CO favorecería la reducción de la pieza, y el Al_2O reaccionaría con el SiO según la reacción 24.4, produciéndose deposición de alúmina.

Esta reacción es de todas formas minoritaria, ya que los puntos de contacto del soporte de alúmina con el grafito están relativamente alejados de las piezas. De hecho sólo en contadas ocasiones se apreciaron depósitos de alúmina al volatilizar circonio sobre soportes de alúmina, y en todos los casos fueron depósitos puntuales localizados en imágenes SEM como la presentada en la Figura 126, y no capas completas detectables por DRX.

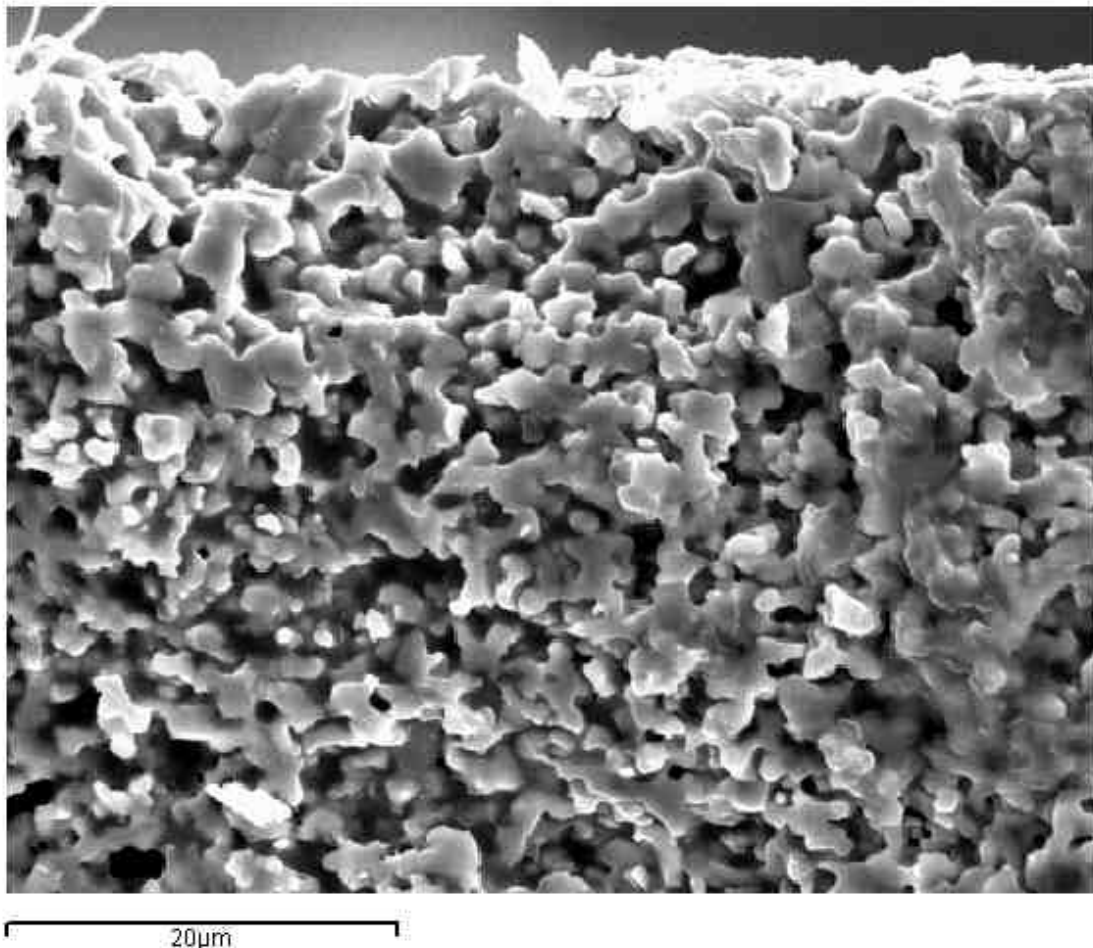


Figura 126.- Imagen de microscopía SEM de la capa porosa de una pieza sometida a volatilización sobre alúmina. En la parte superior derecha se aprecia un depósito puntual de alúmina.

En las piezas en las que se utilizan aditivos de Si, SiC o grafito tampoco se detectan depósitos de alúmina, a pesar de que en este caso sí podían darse las reacciones necesarias para la formación de monóxido de alúmina y posterior deposición, pero las

cantidades de estos reductores en contacto con la alúmina eran muy reducidas, de forma que el efecto no fue significativo.

25. Cálculo termodinámico

El sistema ternario ZrO_2 - Y_2O_3 - Yb_2O_3 y el binario ZrO_2 - Y_2O_3 fueron modelizados utilizando el método Calphad, mediante el programa Thermocalc. El modelo da una descripción general del sistema aproximada a los datos reales, aunque en la zona de circona monoclinica sería deseable una descripción más precisa, además de detectarse cierta inestabilidad numérica, que afectan a la descripción de algunas transiciones de fase. Aún así, en general, la descripción del sistema es buena.

El diagrama de fases binario calculado se puede comparar con el diagrama calculado por Degtyarev et al. [117] en la Figura 127. Los diagramas son bastante similares, si bien existen ciertas diferencias, especialmente en la región más rica en ZrO_2 , donde se aprecia la presencia de una región monoclinica que no aparece en el diagrama calculado en este trabajo. Eso se debe a que se utilizaron distintas funciones termodinámicas. En este caso se optó por unas definiciones más sencillas para facilitar la comprensión del proceso, de modo que los cálculos en esa sección no describen la realidad con precisión. En todo caso, las áreas de alta temperatura coinciden mayormente.

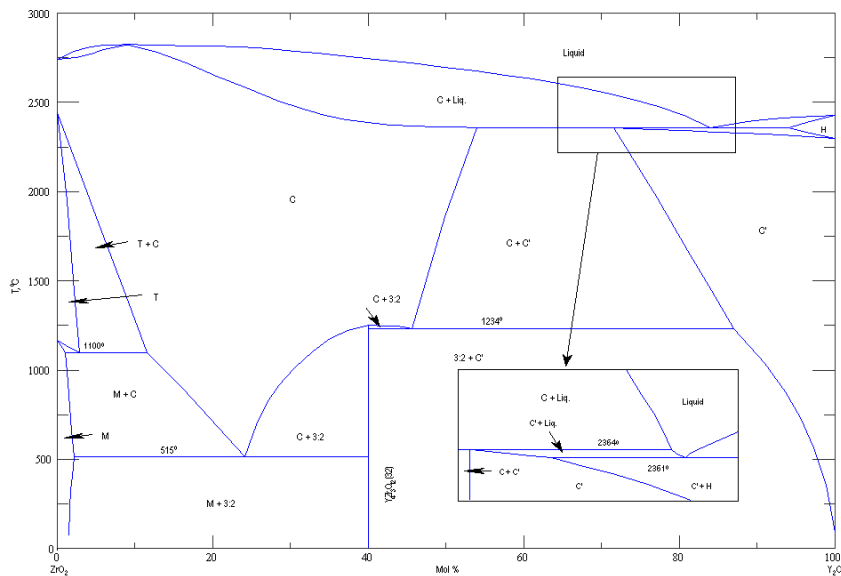


Figura 127.- Diagrama de fases del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 calculado por Degtyarev et al. [117].

Comparando con los resultados experimentales de Stubican et al. [116] representados en la Figura 128 se aprecia la misma diferencia en cuanto a la región monoclinica que

se aprecia con otros diagramas calculados. El resto de transiciones de fase se encuentran relativamente bien representadas, aunque hay ciertas diferencias que en general no son un obstáculo para el uso del diagrama calculado. Siempre que el área de circona monoclinica no sea el principal punto de interés, como es este caso, los cálculos realizados se pueden considerar próximos a la realidad.

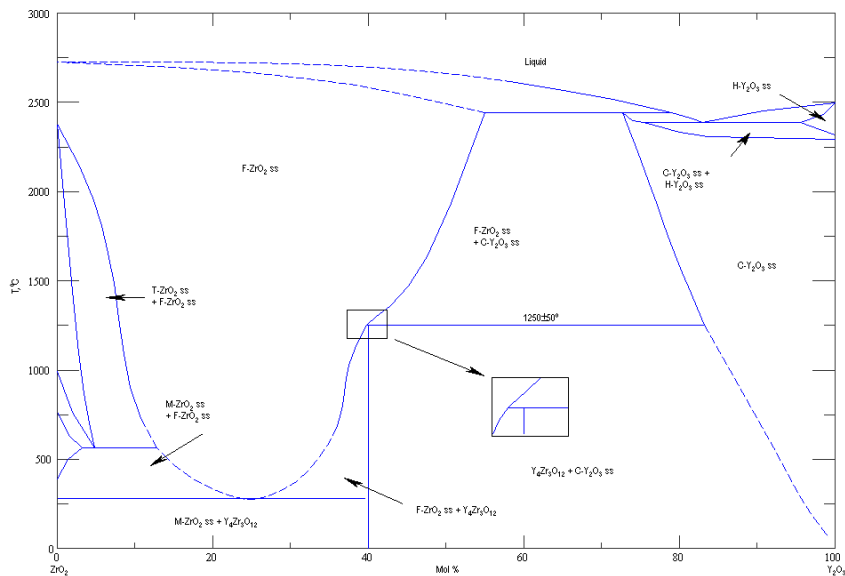


Figura 128.- Diagrama de fases del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 obtenido experimentalmente por Stubican *et al.* [116].

La ausencia de un campo de circona monoclinica en el diagrama binario calculado es debida a la definición de los parámetros de estabilidad e interacción entre las fases. Estos proceden de observaciones experimentales en las que no se consideró esta fase, y que por tanto no pudieron ser modelados. La introducción de un parámetro de interacción de mayor orden sería suficiente para modelar el área que falta.

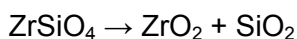
Por otra parte, las áreas de circona tetragonal y cúbica, que son las fases que revisten mayor interés desde el punto de vista técnico, coinciden con los resultados experimentales. El modelo puede ser utilizado por lo tanto para cálculos termodinámicos en estas áreas, aunque para contenidos de Y_2O_3 inferiores al 5 % molar podría llevar a resultados erróneos.

Algunas de las líneas horizontales de transición de fases aparecen en rojo, algo que el programa Thermocalc hace automáticamente. Las explicaciones a esto son dos: o bien la fase fue definida por el programa mediante estimaciones o bien es posible que aparezca metaestabilidad en esa transición. Las fases no fueron aproximadas, ya que

los parámetros que las definen fueron introducidos para todas las fases presentes en el sistema, lo que apunta a la metaestabilidad, que de hecho se da en las transiciones de fase de los polimorfos de la circona cuando son estabilizados con Y_2O_3 . Una gran parte de las piezas de circona estabilizadas con Y_2O_3 que se comercializan son metaestables a temperatura ambiente, ya que la fase más estable es la monoclinica pero mantienen la fase cúbica o tetragonal.

La variación de la energía libre de Gibbs de la circona monoclinica, cúbica y tetragonal con la temperatura, que aparece en la Figura 79 muestra como las estabilidades son distintas para cada temperatura, de modo que con la variación de temperatura se producen transiciones de fase. Es de interés comprobar como la cantidad de Y_2O_3 presente en el sistema afecta a las estabilidades relativas de las distintas fases de la circona, lo que responde al efecto de estabilización que este óxido tiene en la circona.

La formación de solución sólida lleva a una progresiva reducción de la actividad del ZrO_2 (Figura 78), lo que puede ser relacionado con el efecto de Y_2O_3 en la descomposición de $ZrSiO_4$:



25.1

La variación de energía libre de Gibbs de la reacción a la temperatura de equilibrio será igual a cero:

$$\Delta G_{disoc} = G_{ZrO_2} + G_{SiO_2} - G_{ZrSiO_4} = 0$$

25.2

A partir de los modelos obtenidos se comprueba como la actividad de ZrO_2 disminuye con la adición de Y_2O_3 . Al disminuir la actividad, la variación de la energía de Gibbs de la reacción de descomposición del circón será negativa, tal como se había analizado en el apartado 22.3:

$$\Delta G_{disoc} = G_{ZrO_2} + \overline{\Delta G_{ZrO_2}} + G_{SiO_2} + \overline{\Delta G_{SiO_2}} - G_{ZrSiO_4} < 0$$

25.3

La nueva temperatura de equilibrio de descomposición del circón será por tanto menor que la inicial. La disminución de las actividades de ZrO_2 conlleva la disminución de la temperatura de descomposición térmica y con ello favorece la volatilización del circón. Mediante el modelo se confirma lo expuesto previamente a este respecto, al

comprobarse que efectivamente la adición de Y_2O_3 produce una disminución de la actividad.

Conviene recordar que la disminución de actividad producida en el circón tenía como consecuencia el aumento de la actividad de la sílice libre, puesto que aparecía como una fase vítrea.

En cuanto al sistema ternario es interesante destacar que la similitud entre los diagramas calculados y los obtenidos experimentalmente, de modo que, salvo pequeñas diferencias, en general los cálculos están próximos a la realidad. En la Figura 129 se muestran los diagramas ternarios calculados frente a los determinados por Corman *et al.* [136]. Las líneas de transición de fase presentan diferencias respecto a los diagramas experimentales, porque los términos utilizados para definir las fases son de primer orden y no tienen la definición necesaria. Utilizando las definiciones contenidas en las bases de datos comerciales se obtienen resultados mucho mejores, pero en este caso se optó por resolver el sistema de una forma más sencilla ya que permite mucho mejor ver cómo se efectúa la aproximación y cómo en líneas generales se localizan los puntos importantes del diagrama. A partir de este punto el mejor ajuste de los parámetros simplemente mejora la descripción de algunas diferencias entre diagramas experimentales y teóricos.

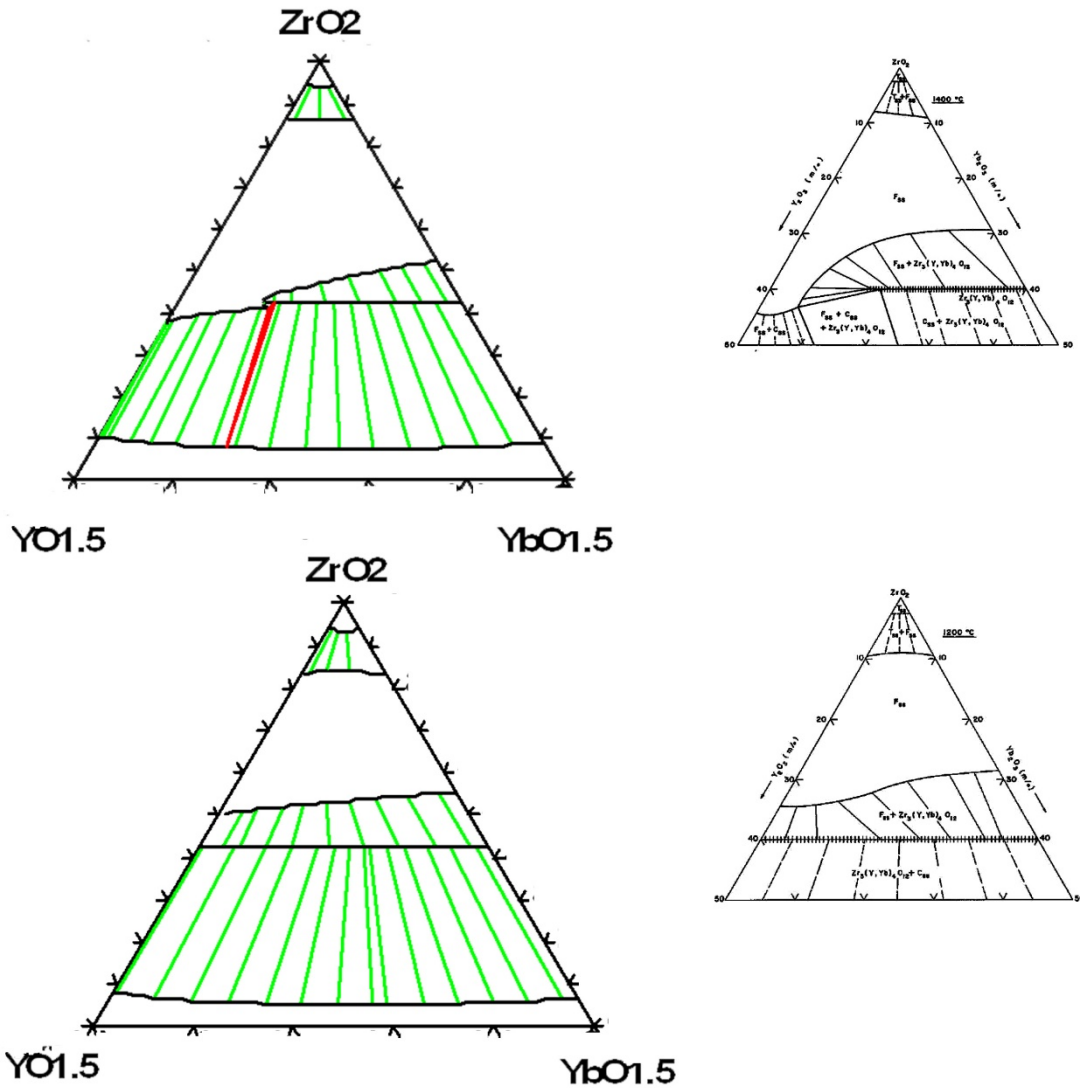


Figura 129.- Comparación entre los diagramas de volatilidad calculados para el sistema ZrO_2 - Y_2O_3 - Yb_2O_3 y los experimentales obtenidos por Corman *et al.* [136].

El único estado que no tiene su reflejo en los diagramas de fases calculados es la región de mezcla de $Zr_3(Y, Yb)_4O_{10}$ y óxidos de Y e Yb, en fase cúbica centrada en las caras y en el cuerpo. Los datos utilizados no permiten entrar en esas complejidades, y la zona de transición en la que se producen irregularidades aparece como una línea roja en el diagrama a 1400 °C.

Por otra parte, de estos diagramas se concluye que el Yb_2O_3 tendrá un efecto muy similar al del Y_2O_3 , de modo que de cara a obtener unas propiedades determinadas puede considerarse la adición de uno o de otro, no indistintamente, pero sí considerando que muchos de los efectos serán similares en lo que a estabilización de fases se refiere.

La total miscibilidad de Y_2O_3 e Yb_2O_3 en las regiones del diagrama más ricas en ZrO_2 permite además la intercambiabilidad de estos dos óxidos como estabilizadores de la circona, habiendo apenas algunas diferencias, como la ligeramente mayor temperatura de transición tetragonal-cúbica alcanzada al utilizar Yb_2O_3 .

Los diagramas de fases pseudo-binarios de la Figura 81 muestran que con el aumento de la cantidad de Yb_2O_3 en el sistema el diagrama parece desplazarse hacia la izquierda, ya que los cambios que provoca este óxido en la estabilización de las fases tetragonal y cúbica de la circona son muy similares a los debidos al Y_2O_3 . El uso de Y_2O_3 o Yb_2O_3 si presentará diferencias más notables para contenidos elevados en estos óxidos, como se puede apreciar en los diagramas ternarios. Una de las diferencias principales es que la fase $Zr_3(Y,Yb)_4O_{10}$ tiene menor estabilidad térmica cuanto mayor sea el contenido en Y_2O_3 , lo que se puede apreciar especialmente a $1400\text{ }^\circ\text{C}$, en la que el área C+delta (ZrO_2 cúbica y $Zr_3(Y,Yb)_4O_{10}$) desaparece a partir de cierto contenido en $YO_{1,5}$.

Los diagramas pseudo-binarios muestran pequeñas irregularidades en algunas líneas o desvíos de lo que sería de esperar. Además de haber utilizado parámetros muy simples, en este caso también se da el problema de que las líneas de equilibrio pueden estar fuera del plano que se está representando, de modo que los cálculos se complican y acaban apareciendo desviaciones. En el cálculo de diagramas pseudo-binarios esto es muy habitual, y debe ser tenido en cuenta a la hora de la interpretación, ya que si bien los errores cometidos no suelen ser significativos, ha de considerarse la posibilidad de que se hayan alterado las líneas de equilibrio por este motivo. En este caso, si bien puede haber alguna alteración, en líneas generales el resultado parece correcto, dentro de lo que son las limitaciones de los parámetros escogidos.

26. Aplicabilidad a vapor de agua

La volatilización provocada por reacciones de reducción puede afectar negativamente a los equipos de combustión, especialmente en los equipos en los que hay regiones de combustión pobre, pero el principal motivo de corrosión de cerámicas basadas en silicio expuestas a ambientes de combustión es la degradación con vapor de agua, que provoca la oxidación del silicio, dando lugar a hidróxidos volátiles.

En el presente trabajo se analizan principalmente las reacciones de reducción de silicatos, y se comprueba la utilidad de los diagramas de volatilidad para establecer las presiones máximas de equilibrio y la evolución de la volatilización, sería de utilidad establecer las bases para un estudio similar sobre la volatilización por reducción con vapor de agua.

Establecer una analogía entre los resultados obtenidos por volatilización en vacío (reducción) y la volatilización en atmósfera de vapor (oxidación), basada en la aplicación de los diagramas de volatilidad, resultaría de gran interés de cara a reducir costes y facilitar la experimentación, ya que los análisis experimentales preliminares podrían ser realizados en vacío, y estarían mucho mejor orientados por las predicciones realizadas en base a los diagramas de volatilidad.

La volatilización de sílice por reacción con agua presenta ciertas diferencias con la volatilización en vacío. La primera diferencia consiste en que, obviamente, las reacciones son distintas, de modo que las constantes de equilibrio también lo son, evolucionando el equilibrio de distinta forma.

Por otra parte, considerando el caso del circón, en el que se comprueba como la reacción depende en gran medida del proceso de difusión a través de una capa porosa, es básicamente distinto: las diferencias no se ciñen a que al tratarse de productos distintos varíe el coeficiente de difusión de los productos, sino que además la reacción no sólo estará limitada por la difusión de los productos de reacción a través de la capa porosa, sino que también por la difusión del vapor de agua hasta la superficie de reacción. En la Figura 130 se muestra un esquema de la difusión del vapor hacia el interior de la pieza y de los productos de reacción hacia el exterior, así como una representación esquemática del perfil de concentraciones en la capa porosa. Estas diferencias con la volatilización en vacío (Figura 38) hacen que el cálculo se efectúe de forma distinta, a menos que el coeficiente de difusión de una de

las especies fuera muy superior al de la otra o la concentración de vapor fuera suficiente para considerar que la concentración en el interior de la capa porosa fuese también muy superior a la de hidróxidos, pero estas aproximaciones no son generalizables y deben analizarse para cada caso particular.

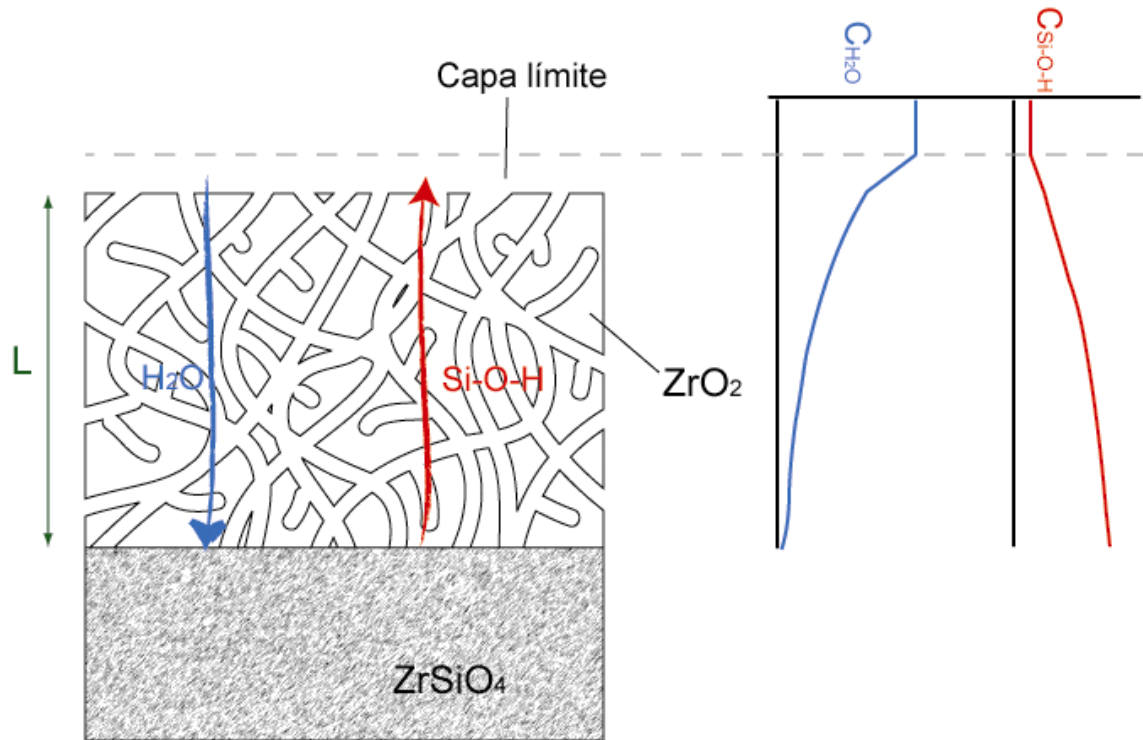


Figura 130.- Difusión de agua hacia el frente de reacción y difusión hacia el exterior de los hidróxidos volátiles con un esquema de la evolución de las concentraciones en el interior de la capa porosa.

Esta diferencia en el proceso de difusión hace pensar que la evolución de la reacción en el círculo será muy distinta, y que el espesor de la capa porosa tenderá con el tiempo a valores distintos si se trata de volatilización en vacío o en atmósferas de vapor de agua. En todo caso, no dejan de ser dos casos de problemas de difusión de gases relativamente similares (con mayor complejidad el caso del vapor).

Independientemente de los efectos que se producirían de aparecer una capa porosa, el principal paso para aproximarse al tratamiento de la volatilización de sílice en ambientes de vapor de agua es el análisis termodinámico para la construcción de diagramas de volatilidad. En primer lugar se opta por utilizar como gases de trabajo en estos diagramas el vapor de agua en el eje horizontal y los hidróxidos de silicio en el eje vertical.

Los datos termodinámicos de los hidróxidos de silicio son a veces escasos, y no suelen aparecer en bases termodinámicas de uso común, aunque dado el interés

técnico del sistema sí ha sido estudiado en muchas ocasiones. Allendorf [137] realizó un estudio teórico en el que se presentan propiedades termodinámicas de una gran cantidad de hidróxidos. Hildebrand y Lau presentaron resultados experimentales de algunos de estos hidróxidos [62] [63], trabajo del que se extrae que de las reacciones más importantes (reacciones 7.32 a 7.36 en la página 94) de formación de hidróxidos volátiles de silicio, y a partir de distintos estudios y observaciones, se puede generalizar que en las condiciones de operación habituales, con presiones de vapor de en torno a 100 kPa, la especie dominante será $\text{Si}(\text{OH})_4$, aunque también se debe considerar la relevancia de $\text{SiO}(\text{OH})_2$, y para presiones mayores será $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ la especie más importante.

Por lo tanto, de las reacciones principales de oxidación de sílice con H_2O , las que se utilizarán en principio para construir un diagrama de volatilidad de la sílice en vapor de agua serán:



Se utiliza para la construcción de los diagramas las constantes de equilibrio determinadas por Jacobson *et al.* [138]. Las constantes de equilibrio de las reacciones 26.1 y 26.2 a 1400 °C son de, respectivamente, $2,41 \cdot 10^{-7}$ y $5,62 \cdot 10^{-6}$.

Utilizando estos datos, se construye el diagrama de volatilidad de sílice en vapor de agua que se muestra en la Figura 131.

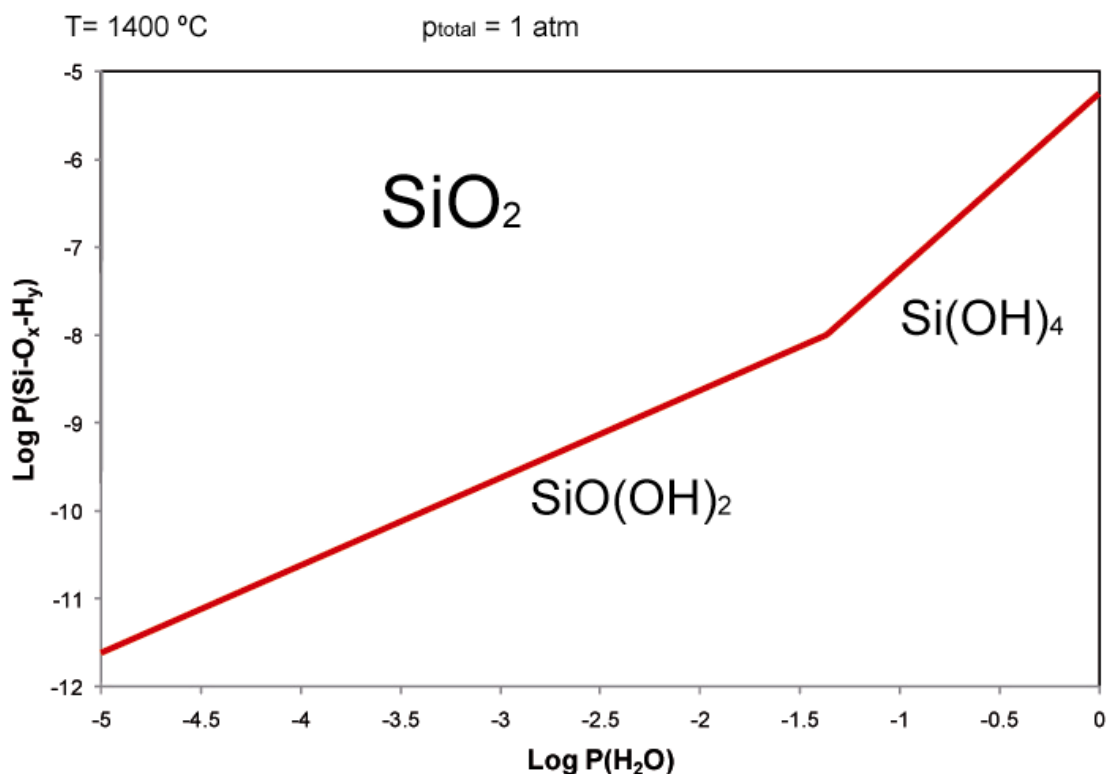


Figura 131.- Diagrama de volatilidad de la sílice con vapor de agua en el eje de abscisas.

Es importante tener en cuenta que en el punto de unión de las líneas de presión máxima de equilibrio las presiones de Si(OH)₄ y SiO(OH)₂ están muy próximas, de modo que, de modo que es importante considerar la suma de ambas tal y como aparece en la Figura 132. Como se comprueba en la figura esta suma es de importancia cuando las condiciones de operación son muy próximas al punto donde las líneas de máxima presión se cruzan, y en el resto del diagrama una de las presiones es mucho más relevante que la otra, de forma que el efecto de la superposición de reacciones es despreciable. Otro aspecto importante es que en el caso de que las reacciones sean competitivas (como lo es en este, ya que los reactivos son los mismos) pueden no alcanzarse los valores de la suma, ya que si las presiones de equilibrio son muy altas puede que el aporte de reactivos no sea suficiente para alcanzarlas, de forma que estarían más próximas a las alcanzadas en el diagrama de la Figura 131.

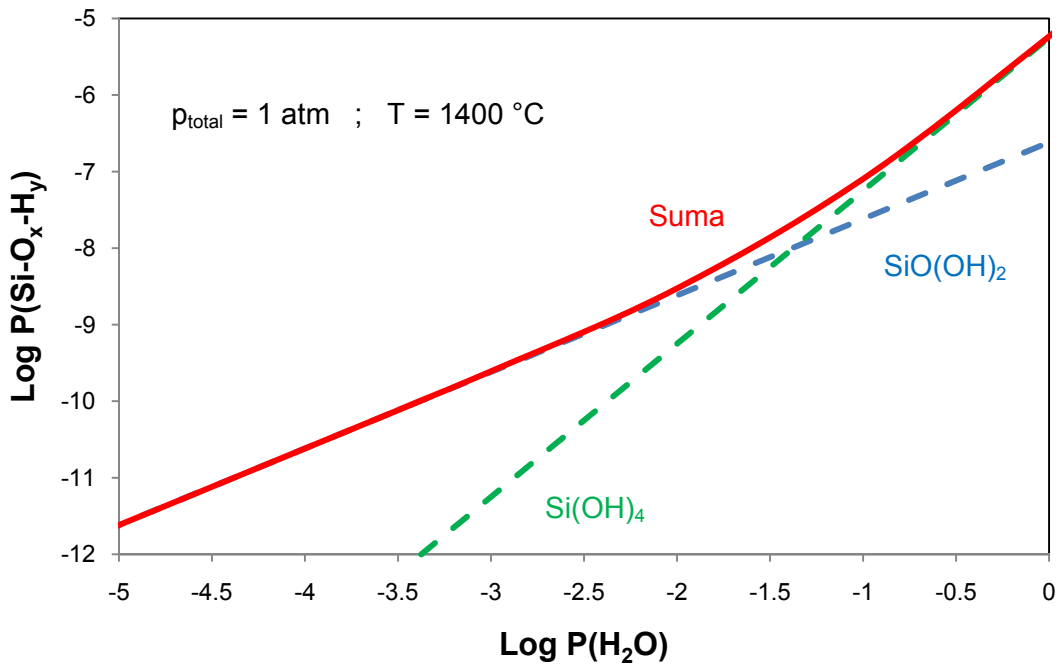


Figura 132.- Diagrama de volatilidad de la sílice en vapor de agua incluyendo la suma de las presiones de equilibrio de los hidróxidos producidos.

Cambiando las unidades a Pa permite comparar el diagrama con los datos obtenidos de forma experimental por Jacobson *et al.* [138], mostrándose en la Figura 133, en la que se aprecia como las presiones de equilibrio reales se aproximan a las del diagrama.

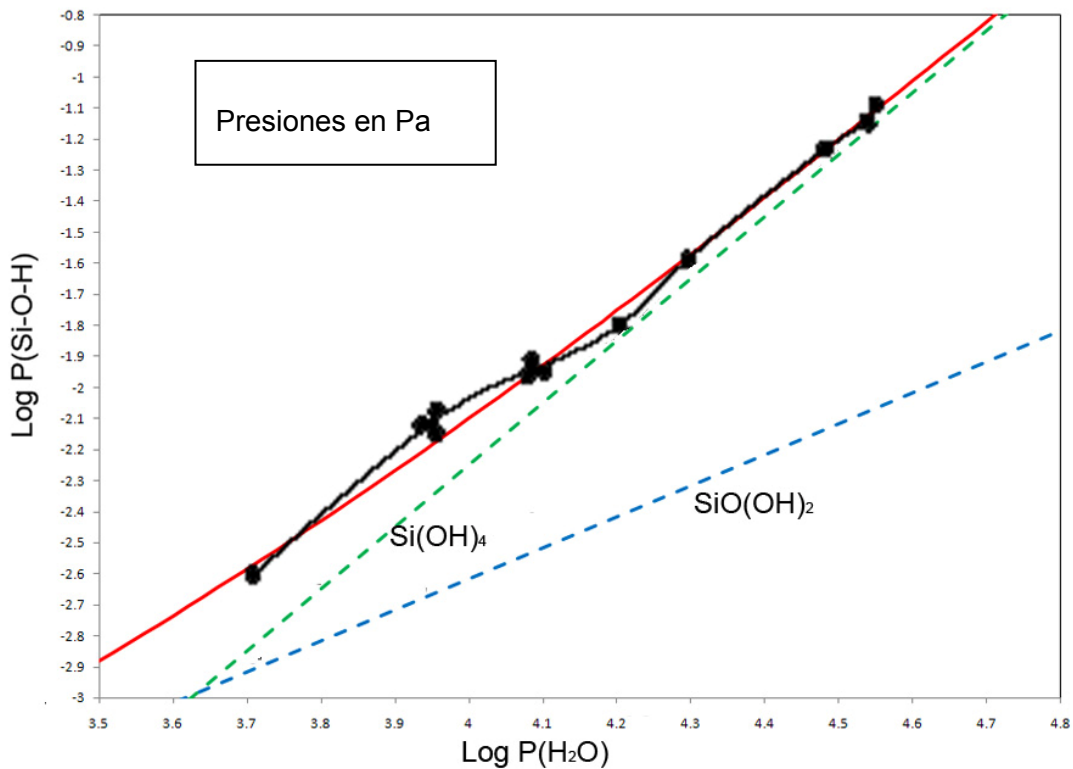


Figura 133.- Diagrama de volatilidad con los datos obtenidos por Jacobson *et al.* [138].

Estos datos también pueden ser incluidos en los diagramas de volatilidad construidos previamente y usados en este trabajo (con la presión de oxígeno en el eje de abscisas), a modo de nomograma, que aparece construido en la Figura 134.

Si se considera la presión de vapor de agua independiente de la presión de oxígeno, las líneas de presión de Si(OH)_4 y SiO(OH)_2 serán horizontales. Dado que las presiones de estos gases dependen de la presión de vapor de agua el segundo y del cuadrado de esta presión el primero, el espaciado entre estas líneas variará según la especie producida.

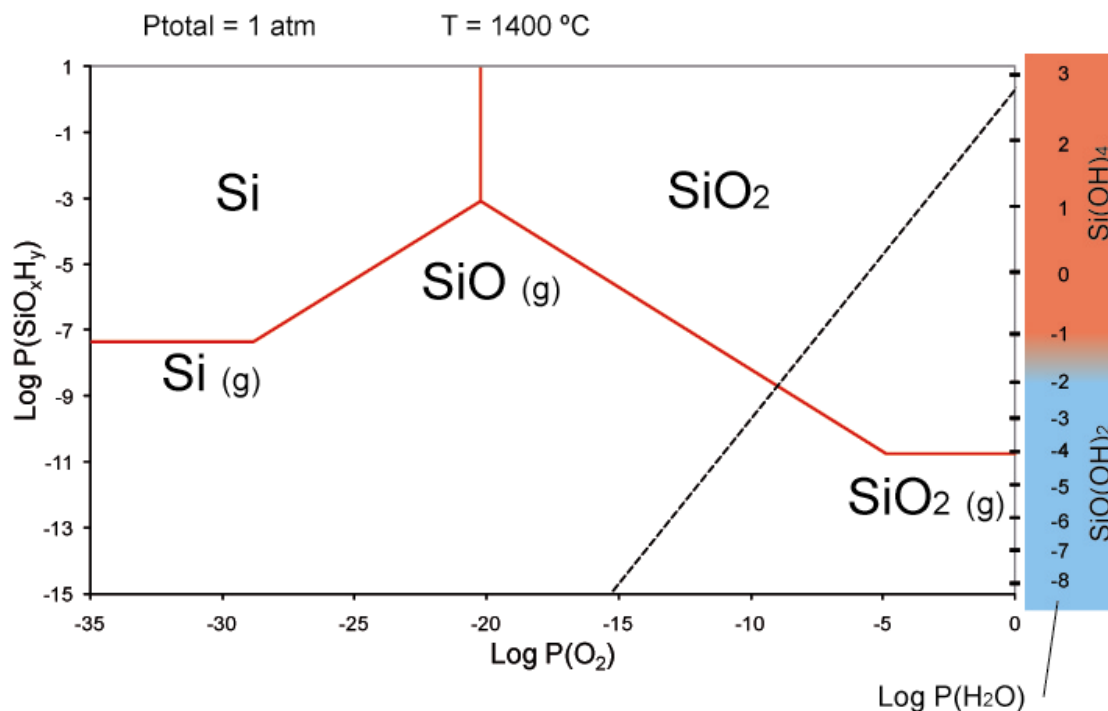


Figura 134.- Diagrama de volatilidad del sistema Si-O con un nomograma en el lateral derecho para la formación de hidróxidos volátiles según la presión de vapor de agua.

En la Figura 135 se muestra un ejemplo del uso de esta escala en un ejemplo práctico: Para una presión de 0,1 atm de vapor de agua la presión de Si(OH)_4 será de $7,65 \cdot 10^{-8}$ atm (línea A). Si la presión de agua disminuye hasta las 10^{-3} atm (línea B) la especie predominante será en este caso el SiO(OH)_2 , con una presión de equilibrio de $2,09 \cdot 10^{-10}$ atm. En este segundo caso, según la presión de oxígeno podría alcanzarse una presión de SiO significativamente mayor que la de SiO(OH)_2 , lo que implicaría que el mecanismo de volatilización sería muy distinto.

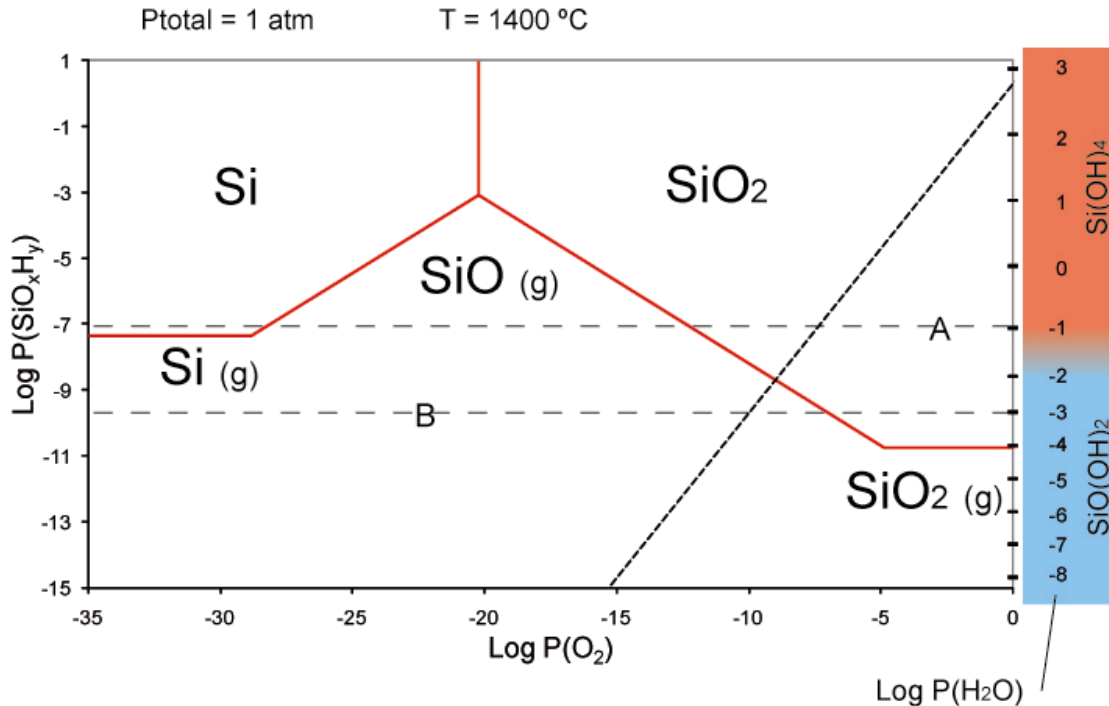


Figura 135.- Ejemplo de utilización de la escala de presiones de hidróxidos volátiles en un diagrama de volatilidad.

Es importante considerar que para el uso de estos diagramas también se deben considerar los efectos de reductores presentes en la atmósfera, especialmente el par H_2/H_2O , que aparece recogido en los diagramas construidos.

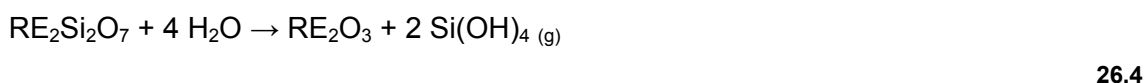
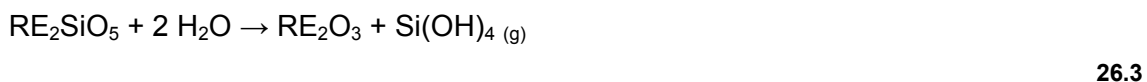
En todo caso estos diagramas tendrán una aplicabilidad muy limitada, ya que hay muy pocas situaciones reales en las que confluyan condiciones reductoras o de muy baja presión de oxígeno y de alta presión de vapor de agua en condiciones en las que pueda haber transiciones de un mecanismo a otro, como sería el caso en la intersección de la línea isomolar y la línea B del diagrama de la Figura 135. En la mayor parte de los casos se puede optar por utilizar un diagrama de volatilidad con oxígeno, como los utilizados en este trabajo, o con vapor de agua en el eje de abscisas, como el propuesto en la Figura 131.

En un principio los diagramas de volatilidad podrán ser utilizados para el estudio de la volatilización de sílice en ambientes con altos contenidos en vapor de agua, aunque el principal obstáculo que se encontrará es la falta de datos termodinámicos fiables para la construcción de estos diagramas. No existen datos a muchas temperaturas, y dado el obvio interés que estos datos revisten es posible que muchos experimentos permanezcan sin publicar.

Dadas las condiciones de trabajo de las turbinas los diagramas de volatilidad son a priori una herramienta muy útil, ya que en la mayor parte de los casos, a pesar de las altas velocidades de circulación de los gases en estos equipos, se dan situaciones de equilibrio, de forma que no será suficiente con los diagramas de Ellingham para estudiar estas situaciones.

El paso más interesante desde el punto de vista técnico será seguramente la construcción de estos diagramas para silicatos de tierras raras, ya que, como se comenta en el apartado 10, estos presentan grandes posibilidades de aplicación. Con los datos termodinámicos estimados en el apartado 16, se pueden estimar las constantes de reacción de silicatos de tierras raras para dar lugar a Si(OH)_4 .

Considerando que la reacción mayoritaria de oxidación de los silicatos de tierras raras es, para mono y disilicatos respectivamente:



Del mismo modo que se hacía en el capítulo 16.2 es posible conocer la constante de equilibrio para las reacciones con vapor de agua de cada uno de los silicatos analizados. Los cálculos de las tablas a continuación están hechos partiendo de las energías de formación de monosilicatos y disilicatos calculadas anteriormente, y no de las reales, para apreciar la acumulación del error cometido.

Asimismo, se ha sustituido el compuesto gaseoso $\text{Si(OH)}_4 \text{ (g)}$ por el mismo en disolución acuosa, $\text{Si(OH)}_4 \text{ (aq)}$, puesto que los datos de constantes de equilibrio disponibles son para este compuesto, pudiéndose comparar de esta forma el error cometido. Para la estimación del valor de la formación del gas se pueden usar datos termodinámicos publicados [139], aunque, como se ha comentado, no son tan completos como sería de desear. Los resultados se recogen en la Tabla 24 y la Tabla 25.

En los datos reflejados en estas tablas se aprecia que el error cometido es en algunos casos mucho mayor de lo aceptable, de forma que no existen garantías de que los valores calculados para silicatos de tierras raras de los que no se dispone de información termodinámica vayan a estar próximos a los valores reales.

Compuesto	25° C				1500° C			
	$\Delta G_{r,estimada}^0$	Ln K	Ln K real	error	$\Delta G_{r,estimada}$	Ln K	Ln K real	error
	kJ/mol			%	kJ/mol			%
Al ₂ SiO ₅	-11,5	4,7	5,0	7,16	571,2	-38,8	-39,4	1,67
ZrSiO ₄	28,4	-11,5	-11,8	2,45	611,2	-41,5	-39,6	-4,67
CaSiO ₃	88,9	-35,9	-34,7	-3,28	671,7	-45,6	-45,3	-0,57
SrSiO ₃	118,9	-48,0	-51,4	6,71	701,7	-47,6	-47,8	0,47
BaSiO ₃	151,4	-61,1	-63,9	4,32	734,1	-49,8	-50,3	0,95
MgSiO ₃	45,5	-18,4	-11,9	-55,00	628,3	-42,6	-41,4	-2,92
Na ₂ SiO ₃	220,9	-89,2	-91,2	2,26	803,7	-54,5	-54,0	-1,04
K ₂ SiO ₃	284,3	-114,7	-115,4	0,54	867,1	-58,8	-57,6	-2,14
Er ₂ SiO ₅	15,9	-6,4	-	-	598,7	-40,6	-	-
Yb ₂ SiO ₅	22,3	-9,0	-	-	605,0	-41,1	-	-
Tm ₂ SiO ₅	15,9	-6,4	-	-	598,7	-40,6	-	-
Dy ₂ SiO ₅	21,9	-8,8	-	-	604,7	-41,0	-	-
Lu ₂ SiO ₅	3,3	-1,3	-	-	586,1	-39,8	-	-
La ₂ SiO ₅	42,9	-17,3	-	-	625,7	-42,5	-	-

Tabla 24.- Constantes de reacción para la oxidación de silicatos de tierras raras en vapor de agua según la reacción 26.3.

Con información termodinámica adecuada se podrán construir diagramas de volatilidad que podrán ser utilizados para la determinación de las presiones de equilibrio en vapor de agua de los silicatos, y mediante ellos efectuar un estudio en profundidad de la estabilidad de estos en ambientes de combustión con alto contenido en vapor del mismo modo que se realizó en ambientes reductores.

Compuesto	25° C				1500° C			
	$\Delta G_{r,estimada}^0$	Ln k	Ln k real	error	$\Delta G_{r,estimada}$	Ln k	Ln k real	Error
	kJ/mol			%	kJ/mol			%
$Al_2Si_2O_7$	-18,9	7,6	118,9	93,60	563,9	-38,3	-21,8	-75,49
$Al_6Si_2O_{13}$	1582,2	-638,6	9,4	6857,91	2137,9	-145,1	-80,6	-79,91
$Ca_3Si_2O_7$	1347,6	-543,9	-42,2	-1189,75	1613,5	-109,5	-45,3	-141,55
$SrSi_2O_5$	21,4	-8,6	-	-	-15,7	1,1	-	-
$BaSi_2O_5$	27,9	-11,3	-5,6	-102,24	610,7	-41,4	-35,3	-17,54
$MgSi_2O_5$	6,7	-2,7	-	-	-15,7	1,1	-	-
$Na_2Si_2O_5$	41,8	-16,9	-0,3	-5978,90	624,6	-42,4	-41,7	-1,55
$K_2Si_2O_5$	54,5	-22,0	-18,9	-16,35	637,3	-43,2	-42,9	-0,81
$Er_2Si_2O_7$	32,1	-12,9	-	-	614,8	-41,7	-	-
$Yb_2Si_2O_7$	43,9	-17,7	-	-	626,7	-42,5	-	-
$Tm_2Si_2O_7$	32,1	-13,0	-	-	614,9	-41,7	-	-
$Dy_2Si_2O_7$	43,2	-17,4	-	-	626,0	-42,5	-	-
$Lu_2Si_2O_7$	8,7	-3,5	-	-	591,5	-40,1	-	-
$La_2Si_2O_7$	82,2	-33,2	-	-	665,0	-45,1	-	-

Tabla 25.- Constantes de reacción para la oxidación de disilicatos de tierras raras con vapor de agua según la reacción 26.4.

27. Aplicación de los resultados

27.1. Pilas

La volatilización de la sílice abre la puerta a su uso en un proceso de producción de electrodos de pilas de combustible o sensores de oxígeno. A partir del circón se obtienen estructuras porosas de zircona de gran porosidad. Las características de la porosidad obtenida y el hecho de que los poros estén muy interconectados entre sí, haciéndolo ideal para el flujo de gases, puede ser compatible como su uso en electrodos o sensores.

Los espesores alcanzados en las capas porosas, en torno a 250 μm , son suficientes para lo que se puede considerar el espesor activo de un ánodo, ya que si bien suelen ser mucho más gruesos (en torno a 1 cm [25]), en realidad la reacción de oxidación del combustible sólo tiene lugar en una pequeña parte del espesor de este, la más próxima al electrolito, ya que la conductividad iónica no es tan elevada en comparación con la eléctrica, y la importancia de la semirreacción correspondiente se minimiza cuanto más se avanza en el electrodo. La mayor parte del electrodo es por tanto utilizada principalmente para conducir los gases (combustibles y productos de reacción) y evacuar la corriente producida de la forma más eficiente posible. Por ello no es preciso que la red de poros sea tan densa y haya tantas conexiones entre poros, pudiéndose producir el grueso del ánodo con otro método más sencillo, como la inclusión de partículas de grafito.

Según la temperatura a la que se realice el proceso podría existir una incompatibilidad entre este y la presencia de metales, especialmente el níquel, ampliamente utilizado en las pilas de combustible por ser un gran conductor eléctrico y catalizador de la oxidación del hidrógeno. En principio al tratarse de un proceso realizado en condiciones reductoras se puede incluir óxido de níquel en el circón de partida para que se reduzca a níquel metálico durante el proceso, pero superada cierta temperatura lo que acaba ocurriendo es la fusión del metal, de modo que el electrodo no podría ser utilizado.

Existe no obstante otra posibilidad para introducir los metales en el electrodo que si es compatible con el proceso, que es su introducción a posteriori, por impregnación de la estructura porosa con una solución de una sal metálica [140] [141]. Esto se ha llevado a cabo previamente con níquel y cobre. El cobre presenta las ventajas de que su

precio es mucho menor, no es tan buen catalizador de la deposición de coque como el níquel [29], y es un buen candidato para su uso en la oxidación directa de hidrocarburos [26]. El cobre, por su baja temperatura de fusión, no puede ser incluido en las SOFC de modo convencional, ya que se funde durante la sinterización, por lo que la impregnación es posiblemente el método idóneo.

El proceso de volatilización es asimismo compatible con otros procedimientos para obtención de capas porosas, de modo que puede ser combinado para conseguir diferentes porosidades. Un ejemplo de ello es la introducción de grafito para su calcinación, que se ha comprobado experimentalmente. En los experimentos realizados se comprobaron dos posibilidades: por un lado la sinterización de piezas con grafito, que posteriormente eran sometidas al tratamiento de volatilización, y por otro lado la combustión del grafito a una temperatura muy inferior a la de sinterización, para después realizar el proceso de volatilización al mismo tiempo que la sinterización.

La calcinación previa del grafito es un paso necesario cuando se pretende obtener capas porosas, puesto que, como se ha comprobado, a pesar de que el grafito favorece la volatilización de la sílice en condiciones reductoras, la reacción impide la correcta sinterización de la pieza y la formación de una capa porosa, ya que ocurre de forma simultánea en toda la pieza y no en la superficie exterior.

El proceso de volatilización en atmósfera reductora presenta, comparado con otros procedimientos de obtención de capas porosas, una desventaja económica, puesto que los equipos necesarios son más complejos, habiendo más variables a controlar, y la operación en atmósfera controlada siempre es económicamente más desfavorable que la operación en aire. Sin embargo el proceso debe ser tenido en cuenta por una serie de ventajas que presenta:

- El circón es un material mucho más barato que la circona. Más aún, puede ser usado como materia prima para obtener esta, y con este proceso se evitan los correspondientes a transformación y purificación para la obtención de circona.
- En este proceso no se calcinan partículas formadoras de poros. Los poros formados proceden de la volatilización de la sílice contenida en el circón, que sale en forma de $\text{SiO}_{(g)}$. En el aire a presión atmosférica se oxida a SiO_2 , y se puede recuperar mediante filtros y ciclones en forma de microsílíce, para su uso en diversas aplicaciones tecnológicas o de construcción, de forma que se pueden recuperar todos los productos.

La compatibilidad termomecánica del circón y la circona debe ser considerada. Por un lado la capa de circona formada sobre el circón no presenta mayores problemas, pero se trata de una capa en la que hay una gran cantidad de poros, y es más fácil el asentamiento, así que incluso habiendo variaciones de volumen debidas a la transición de fases de la circona no hay fracturas. El problema aparece si se sinterizan piezas de circón en contacto con piezas de circona, ya que la distinta expansión térmica, y sobre todo la distinta contracción que experimentan en la sinterización, puede provocar tensiones internas en la pieza y llevar a fracturas.

Hay muchos modos de modificar la contracción en la sinterización, aunque tal vez uno de los más interesantes sea la introducción de circón en las piezas de circona. Contenidos de circón de hasta un 25 % no afectan a la conductividad iónica de la circona [142].

27.2. Uso como protección

El estudio realizado sobre la volatilización del circón permite una aproximación a las condiciones para su uso como protección en ambientes de altas temperaturas.

Si bien su resistencia a ambientes de combustión o reductores no es tan elevada como la de otras cerámicas, su precio la hace muy interesante en aplicaciones menos exigentes, y no es desdeñable el efecto protector que supone la formación de la capa porosa de circona, ya que reduce en gran medida la tasa de volatilización hasta reducirla al mínimo. Este efecto autoprotector hace que sea un material considerable, aunque según las condiciones de trabajo deberá considerarse la posibilidad de que pueda llegar a desprenderse, especialmente si las velocidades de flujo son altas.

Otras cerámicas basadas en el silicio (SiC , Si_3N_4) se caracterizan por formar una capa protectora de SiO_2 al someterse a ambientes de combustión, aunque al alcanzar condiciones de mayor exigencia esta capa de sílice se volatiliza. En el caso del circón, al alcanzarse las condiciones de volatilización de la sílice comienza a formarse la capa protectora de circona. Por ello, en condiciones en las que otras cerámicas precisan una capa protectora, el circón puede protegerse por sí mismo, por lo que su aplicación resultaría de interés.

Sin embargo la aplicación de circón como capa protectora para estas cerámicas, de amplio uso técnico, puede no ser posible directamente, ya que sin el uso de una capa intermedia la reacción entre el circón y otras cerámicas basadas en el silicio (se ha

analizado el caso del SiC) puede dañar al capa protectora o provocar su desprendimiento, haciendo inviable su utilización.

En condiciones de una exigencia térmica no excesivamente elevada el uso de circón como capa protectora directamente sobre otras cerámicas si sería posible, puesto que si no se produce reacción entre el circón y el substrato la protección que aporta es considerable, alargando la vida.

El circón es por tanto muy útil para protecciones en condiciones moderadas, y su aplicación en protecciones de alta exigencia depende en cierta medida de la compatibilidad con el substrato.

27.3. Simulación

Los experimentos realizados en vacío son mucho más sencillos que en atmósferas de monóxido de carbono o en ambientes de combustión. Sin embargo, gracias a los diagramas de volatilidad, se pueden relacionar unos experimentos con otros, de modo que se pueden sentar las bases de un modelo de analogías.

Si bien este modelo no garantiza una gran precisión en sus aproximaciones, sí es posible utilizarlo en las primeras fases de una investigación, y la sustitución de un experimento en atmósfera de combustión por otro en vacío supone un gran ahorro económico, siendo además suficiente para un primer análisis de las alternativas.

Es importante recordar que este tipo de analogías realizadas a través de diagramas de volatilidad se basan en la termodinámica, de modo que las diferencias cinéticas que pueda haber entre la degradación de un recubrimiento en vacío y en ambiente de combustión podrían no quedar bien reflejadas en el modelo, de modo que los experimentos finales deben realizarse siempre en condiciones similares a las de aplicación, pero para una primera selección el proceso en vacío resulta mucho más práctico y rápido, y mediante el uso de diagramas de volatilidad que incluyan el comportamiento con vapor de agua y la formación de hidróxidos volátiles se podrá aproximar la respuesta del mismo material en atmósferas de combustión.

La principal ventaja de cara a la simulación o al análisis del funcionamiento de equipos de combustión radica en que la volatilización produce una capa porosa de circona, siendo más sencillo medir la recesión experimentada. En el caso de que se trate de un recubrimiento de sílice, SiC o Si₃N₄, la capa expuesta a la atmósfera agresiva se volatiliza completamente, y la medida de la recesión experimentada por la capa es

difícil, y cuando esta no es muy importante el error cometido puede ser elevado. En cambio en el caso del circon, al estar expuesto a una atmósfera agresiva y experimentar la volatilización de la sílice, la circona permanece prácticamente inalterada, dando lugar a una capa porosa fácilmente cuantificable. Esto permite identificar con mayor facilidad los puntos de un equipo en los que la atmósfera es más agresiva, y dado que se conoce la mecánica de la evolución del crecimiento de esta capa, se pueden estimar las características del gas en esa zona. La desventaja surge de que, como se ha visto, la velocidad de recesión no es constante con el tiempo, debido al efecto protector de la capa porosa de circona, pero en este trabajo se presenta un método para relacionar el tiempo transcurrido y las condiciones del entorno con la velocidad de recesión, de modo que es fácilmente solventable.

Esto es muy útil para el diseño de equipos de combustión, puesto que es preciso identificar las zonas en las que se dan las condiciones más agresivas para el recubrimiento, y las simulaciones de dinámica de fluidos y de llamas en ocasiones no son suficientes y es necesario complementarlas con resultados experimentales, cuya obtención puede facilitarse al utilizar circon como recubrimiento, al ser más evidente la recesión experimentada.

28. Conclusiones

Del presente trabajo se extraen las siguientes conclusiones:

- Se obtuvieron recubrimientos de circona sobre piezas de circón mediante su tratamiento en atmósferas reductoras a temperaturas elevadas.
- Se constata que el espesor de los recubrimientos depende de las condiciones de reacción, especialmente presión, temperatura y composición de la atmósfera. Se han alcanzado espesores en torno a 250 μm .
- La inclusión de Y_2O_3 en la composición inicial de las piezas de circón estabilizará la circona obtenida en forma de capa porosa en sus polimorfos tetragonal o cúbico, en función del porcentaje de óxido de itrio que se haya incluido en la composición.
- Se comprueba que dicha inclusión de Y_2O_3 aumenta la pérdida de peso registrada en función de la cantidad añadida. Esto se debe a la formación de silicatos de itrio en fase vítrea, en los que la sílice tiene una alta actividad y es fácilmente volatilizable.
- Analizando la diferencia en la volatilización experimentada en el proceso térmico entre piezas sinterizadas previamente y no sinterizadas se observa que estas últimas presentan pérdidas de peso hasta un 20 % mayores, lo que se atribuye a la facilidad de expulsión de los gases obtenidos como producto de la volatilización, debido a la menor compacidad que presentan.
- La presencia en el circón de aditivos reductores (grafito, silicio o carburo de silicio) incrementa la pérdida de peso por volatilización (hasta en diez veces), por la reacción de estos aditivos con el circón.
- Se observa que sobre las muestras con aditivos reductores no se forma capa porosa de circona, a pesar de la elevada pérdida de peso, debido a que los gases producidos por la reacción en el interior de la pieza salen hacia el exterior y su presencia inhibe la reacción en la superficie.
- El contacto entre la pieza de circón sometida al proceso de volatilización y otros materiales usados como soporte (grafito y carburo de silicio) favorece la pérdida de peso, por reacción directa entre el circón y el otro material y por el efecto del material sobre la atmósfera en torno a la pieza. En este caso se forma una capa porosa en la superficie de contacto entre la pieza y el otro material que puede superar en espesor a la capa porosa formada en las restantes superficies de la pieza. Estos resultados muestran incompatibilidad

de uso del circón como material protector para grafito o carburo de silicio, aunque, por el contrario, si se pretende formar capas porosas, estos materiales son adecuados para ser usados como soporte.

- Se han estimado valores termodinámicos de varios silicatos y disilicatos de tierras raras, que no se encuentran publicados. Estos valores permiten una primera aproximación a la extensión del presente estudio a estos materiales, con prometedor futuro en aplicaciones de protección térmica en turbinas.
- Se propone el uso de diagramas adaptados a atmósferas con alto contenido en agua, que permiten extender el uso de diagramas de volatilidad a atmósferas oxidantes.

Bibliografía

29. Bibliografía

1. **A. Souto, F. Guitian, S. de Aza.** Purification of Mullite by Reduction and Volatilization of Impurities. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [10] 2660–64 (1999).
2. **A. Souto, A. Rodriguez, F. Guitián.** Purification of corundum by calcination under controlled reducing conditions. *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 695-698 (2000).
3. **A. Souto, F. Guitian.** Novel Method for Obtaining Corundum Layers of High Surface Area on Ceramic Supports for High-Temperature Catalysis. *J. Am. Ceram. Soc.* 85 [7] 1823–26 (2002).
4. **P. Rey, A. Souto, C. Santos, F. Guitián.** Development of porous corundum layers on cordierite ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 23, 2983–2986 (2003) .
5. **C. Wagner.** *Thermodynamics of Alloys.* Addison-Wesley, Reading, MA, 1952.
6. **J. L. Meijering.** Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds. *HMSO, London, 1959.*
7. **L. Kaufman.** Phase Stability in Metals and Alloys. *McGraw Hill, New York, 1967.*
8. **G. M. Michal, F. Ernst, H. Kahn, Y. Cao, F. Oba, N. Agarwal, A. H. Heuer.** Carbon supersaturation due to paraequilibrium carburization: Stainless steels with greatly improved mechanical properties. *Acta Materialia.* 54, 1597–1606 (2006).
9. **M. Hillert.** Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases. *Calphad.* 4 [1], 1-12 (1980).
10. **D. Zhu, Y. L. Chen, R. A. Miller.** Defect Clustering and Nano-Phase Structure Characterization of Multi-Component Rare Earth Oxide Doped Zirconia-Yttria Thermal Barrier Coatings. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 24, 525-534 (2003).
11. **O. Fabrichnaya, Ch. Wang, M. Zinkevich, C. G. Levi, F. Aldinger.** Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of the ZrO_2 - $GdO_{1.5}$ - $YO_{1.5}$ System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* 26 [6], 591-604 (2005).
12. **C. G. Levi.** Emerging materials and processes for thermal barrier systems. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 8, 77–91 (2004).

13. **N. S. Jacobson, E. H. Copland, L. Kaufman.** *Thermodynamic Database for the NdO_{1.5}-YO_{1.5}-YbO_{1.5}-ScO_{1.5}-ZrO₂ System.* NASA Center for Aerospace Information, Hanover, MD, 2001.
14. **T. Xua, J. Vleugels, O. Van der Biest, P. Wang.** Fabrication and characterization of (Nd,Y)-TZP ceramics from stabilizer-coated nanopowder. *Materials Letters.* 58, 3353– 3357 (2004) .
15. **Y. Kana, G. Zhang, P. Wang, O. Van der Biest, J. Vleugels.** Yb₂O₃ and Y₂O₃ co-doped zirconia ceramics. *Journal of the European Ceramic Society.* 26, 3607–3612 (2006) .
16. **R. Stevens.** *An introduction to zirconia.* Magnesium Elektron Ltd, Twickenham, 2000.
17. **R. C. Garvie.** Microstructure and performance of an alumina-zirconia tool bit. *J. Mat. Sci.* 3, 315-318 (1984).
18. **K. C. Wincewicz, J. S. Cooper.** Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources.* 140, 280-296 (2005) .
19. **R. S. Pavlik Jr., D. R. Sempolinski, R. Froberg.** Purification of Porous Zircon by Carbochlorination. *J. Am. Ceram. Soc.* 87 [9] 1653–1658 (2004).
20. **V. A. Sokolov.** Arc Furnace Assisted Carbothermal Decomposition of Zircon. *Refractories and Industrial Ceramics.* 46 [3], 208-211 (2005).
21. **L. K. Lenz, A. H. Heuer.** Stress-Induced Transformation During Subcritical Crack Growth in Partially Stabilized Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.* 65 [11], C-192-C-194 (1982).
22. **H. Toraya, M. Yoshimura, S. Somiya.** Quantitative Analysis of Monoclinic-Stabilized Cubic ZrO₂ Systems by X-Ray Diffraction. *Journal of the American Ceramic Society.* 67 [9], C-183-C-184 (1984).
23. —. Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO₂ System by X-Ray Diffraction. *Journal of the American Ceramic Society.* 67 [6], C-119-C-121 (1984).
24. **P. F. Becher, M. V. Swain.** Grain-size dependent transformation behavior in polycrystalline tetragonal zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.* 75 [3], 493-502 (1992).

25. **W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger (Eds.).** *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003.
26. **E. Perry Murray, T. Tsai, S. A. Barnett.** A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode. *Nature*. 400, 649-651 (1999).
27. **L. Aguilar, S. Zha, S. Li, J. Winnick, M. Liu.** Sulfur-Tolerant Materials for the Hydrogen Sulfide SOFC. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 7 (10) A324-A326 (2004).
28. **C. Lu, S. An, W. L. Worrell, J. M. Vohs, R. J. Gorte.** Development of intermediate-temperature solid oxide fuel cells for direct utilization of hydrocarbon fuels. *Solid State Ionics*. 175, 47-50 (2004).
29. **E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt.** Materials and Technologies for SOFC-components. *Journal of the European Ceramic Society*. 21, 1805-1811 (2001) .
30. **S. Primdahl, M. Mogensen.** Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes. *Journal of The Electrochemical Society* . 146 (8) 2827-2833 (1999).
31. **H. L. Tuller, A. S. Nowick.** Doped ceria as a solid oxide electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* 122, 255 (1975).
32. **T. Ishihara, H. Matsuda, T. Takita.** Effects of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of LaGaO₃-based perovskite type oxide. *Solid State Ionics*. 79, 147 (1995).
33. **N. Q. Minh.** Ceramic Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.* 76 [3] 563-88 (1993).
34. **B. Kumar, C. Chen, C. Varanasi, J. P. Fellner.** Electrical properties of heterogeneously doped yttria stabilized zirconia. *Journal of Power Sources*. 140, 12-20 (2005) .
35. **K. Otsuka, A. Kuwabara, A. Nakamura, T. Yamamoto, K. Matsunaga, Y. Ikuhara.** Dislocation-enhanced ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia. *Applied Physics Letters*. 82 [6], 877-879 (2003).
36. **K. Yamahara, C. P. Jacobson, S. J. Visco, L. C. De Jonghe.** Catalyst-infiltrated supporting cathode for thin-film SOFCs. *Solid State Ionics*. 176, 451-456 (2005).

37. **K. Yamahara, C. P. Jacobson, S. J. Visco, X. F. Zhang, L. C. De Jonghe.** Catalyst-infiltrated supporting cathode for thin-film SOFCs. *Solid State Ionics*. 176, 275-279 (2005).
38. **M. Matsuda, T. Hosomi, K. Murata, T. Fukui, M. Miyaqke.** Direct EPD of YSZ Electrolyte Film onto Porous NiO-YSZ Composite Substrate for Reduced-Temperature Operating Anode-Suported SOFC. *Electrochem. Solid State Lett.* 8 (1) A8-A11 (2005).
39. **K. Yamaji, H. Kishimoto, Y. Xiong, T. Horita, N. Sakai, H. Yokohawa.** Performance of anode-supported SOFCs fabricated with electrophoretic deposition techniques. *Fuel Cells Bulletin*. 12, 12-15 (2004).
40. **P. Holtappels, C. Bagger.** Fabrication and performance of advanced multi-layer SOFC cathodes. *Journal of the European Ceramic Society*. 22, 41-48 (2002) .
41. **R. N. Basu, G. Blass, H. P. Buchkremer, D. Stöver, F. Tietz, E. Wessel, I. C. Vinke.** Simplified processing of anode-supported thin film planar solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society*. 25, 463-471 (2005) .
42. **G. Meng, H. Song, Q. Dong, D. Peng.** Application of novel aerosol-assisted chemical vapor deposition techniques for SOFC thin films. *Solid State Ionics*. 175, 29-34 (2004) .
43. **C. H. Hammann, A. Hammet, W. Vielstich.** *Electrochemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
44. **T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Tori, T. Iwata.** Characteristics of Slurry-Coated Nickel Zirconia Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 137, 3042-47 (1990).
45. **S. C. Singhal.** *Morphology and Electrochemistry of Porous Nickel/Zirconia Cermets*. The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1989.
46. **J. M. Smith, H. C. Van Ness.** *Introducción a la termodinámica en ingeniería química (4ª ed.)*. McGraw-Hill, México, 1989.
47. **W. Chen, N. Darowski, I. Zizak, G. Schumacher, H. Klingelhöffer, W. Neumann.** Lattice distortion in γ' precipitates of single crystal superalloy SC16 under creep deformation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 246, 201–205 (2006).

48. **N. P. Padture, M. Gell, E. H. Jordan.** Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications. *Science*. 296, 280-284 (2002).
49. **K. N. Lee, D. S. Fox, N. P. Bansal.** Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si₃N₄ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 25, 1705–1715 (2005).
50. **(Ed.), J. K. Wessel.** *The Handbook of Advanced Materials*. Wiley Interscience, Hoboken, 2005.
51. **W. D. Callister, Jr.** *Materials Science and Engineering. An Introduction (3rd ed.)*. John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.
52. **A. L. Ortiz, F. L. Cumbreira, F. Sánchez-Bajo, F. Guiberteau, H. Xu, N. P. Padture.** Aplicación del método de Rietveld al análisis cuantitativo SiC sinterizado en fase líquida. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*. 39 [3] 347-350 (2000).
53. **J. L. Smialek, R. C. Robinson, E. J. Opila, D. S. Fox, N. S. Jacobson.** SiC and Si₃N₄ recession due to SiO₂ scale volatility under combustor conditions. *Adv. Composite Mater.* 8 [1], 33-45 (1999).
54. **N. S. Jacobson.** Corrosion of Silicon Based Ceramics in Combustion Environments. *J. Am. Ceram. Soc.* 76 [1] 3-28 (1993).
55. **D. J. Choi, D. B. Fischbach, W. D. Scott.** Oxidation of Chemically-Vapor-Deposited Silicon Nitride and Single-Crystal Silicon. *J. Am. Ceram. Soc.* 72 [7] 1118-23 (1989).
56. **A. H. Heuer, V. L. K. Lou.** Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride, and Silicon Carbide and Their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation. *J. Am. Ceram. Soc.* 73 [10] 2785-3182 (1990).
57. **E. J. Opila, J. L. Smialek, R. C. Robinson, D. S. Fox, N. S. Jacobson.** SiC Recession Caused by SiO₂ Scale Volatility under Combustion Conditions: II, Thermodynamics and Gaseous-Diffusion Model. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [7] 1826–34 (1999).
58. **E. J. Opila, R. E. Hann Jr.** Paralineer Oxidation of CVD SiC in Water Vapor. *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [1] 197-205 (1997).

59. **D. S. Fox, E. J. Opila, Q. N. Nguyen, D. L. Humphrey, S. M. Lewton.** Paralineer Oxidation of Silicon Nitride in a Water-Vapor/Oxygen Environment. *J. Am. Ceram. Soc.* 86 [8] 1256–61 (2003).
60. **E. J. Opila.** Oxidation and Volatilization of Silica Formers in Water Vapor. *J. Am. Ceram. Soc.* 86 [8] 1238–48 (2003).
61. **R. C. Robinson, J. L. Smialek.** SiC Recession Caused by SiO₂ Scale Volatility under Combustion Conditions: I, Experimental Results and Empirical Model. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [7] 1817–25 (1999).
62. **D. L. Hildenbrand, K. H. Lau.** Thermochemistry of gaseous SiO(OH), SiO(OH)₂, and SiO₂. *J. Chem. Phys.* 101 [7], 6076-6079 (1994).
63. —. Comment on “Thermochemistry of gaseous SiO(OH), SiO(OH)₂, and SiO₂”. *J. Chem. Phys.* 108 [15], 6535 (1998).
64. **K. N. Lee.** Current status of environmental barrier coatings for Si-Based ceramics. *Surface and Coatings Technology.* 133-134, 1-7 (2000).
65. **K. N. Lee, R. A. Miller, N. S. Jacobson.** New Generation of Plasma-Sprayed Mullite Coatings on Silicon Carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* 78[3] 705-10 (1995).
66. **K. N. Lee, D. S. Fox, J. I. Eldridge, D. Zhu, R. C. Robinson, N. P. Bansal, R. A. Miller.** Upper Temperature Limit of Environmental Barrier Coatings Based on Mullite and BSAS. *J. Am. Ceram. Soc.* 86 [8] 1299–306 (2003).
67. **E. J. Opila, R. C. Robinson, D. S. Fox, R. A. Wenglarz, M. K. Ferber.** Additive Effects on Si₃N₄ Oxidation/Volatilization in Water Vapor. *J. Am. Ceram. Soc.* 86 [8] 1262–71 (2003).
68. **A. Maqsood, B. M. Wanklyn, G. Garton.** Flux growth of polymorphic rare-earth disilicates, R₂Si₂O₇(R = Tm, Er, Ho, Dy). *Journal of Crystal Growth.* 46 [5], 671-80 (1979).
69. **K. Liddell, D. P. Thompson.** X-ray diffraction data for yttrium silicates. *British Ceramic Transactions and Journal.* 85 [1], 17-22 (1986).
70. **J. Felsche.** Crystal chemistry of the rare earth silicates. *Structure and Bonding.* 13, 99-197 (1973) .

71. **S. Ueno, T. Ohji, H. T. Lin.** Corrosion and recession behavior of zircon in water vapor environment at high temperature. *Corrosion Science*. 49, 1162–1171 (2007).
72. **R. S. Pavlik Jr., H. J. Holland, E. A. Payzant.** Thermal Decomposition of Zircon Refractories. *J. Am. Ceram. Soc.* 84 [12] 2930–36 (2001).
73. **S. Ueno, D. D. Jayaseelan, T. Ohji.** Development of Oxide-Based EBC for Silicon Nitride. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 1 [4] 362-73 (2004).
74. **S. Ueno, D. D. Jayaseelan, T. Ohji, H. T. Lina.** Corrosion and oxidation behavior of ASiO_4 (A=Ti, Zr and Hf) and silicon nitride with an HfSiO_4 environmental barrier coating. *Journal of Ceramic Processing Research*. 6 [1], 81-84 (2005).
75. **J. R. Welty, C. E. Wicks, R. E. Wilson.** *Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa*. Ed. Limusa, México D. F., 1997.
76. **R. Serway.** *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics, 3rd edition*. Saunders College Publishing, (1990).
77. **B. H. Mahan.** *Química. Curso Universitario*. Fondo Educativo Interamericano, S. A., México D. F., 1977.
78. **C. V. Heer.** *Statistical mechanics, kinetic theory, and stochastic processes*. Academic Press, New York, 1972.
79. **C. W. Bale, P. Chartrand, S .A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A.D. Pelton, S. Petersen.** FactSage Thermochemical Software and Databases. *Calphad*. 26 [2], 189-228 (2002).
80. **H. J. T. Ellingham.** Transactions and communications. *J. Soc. Chem. Ind. (London)*. 63 125 (1944).
81. **M. Pourbaix.** *Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Pergamon Press, London, 1966.
82. **O. V. Kurov.** Experimental plotting of metal corrosion diagrams. *Materials and Corrosion*. 58 [7], 533-540 (2007).
83. **C. Wagner.** Passivity During the Oxidation of Silicon at Elevated Temperatures. *J. Appl. Phys.* 29, 1295 (1958).

84. **V. L. K. Lou, T. E. Mitchell, A. H. Heuer.** Review-Graphical Displays of the Thermodynamics of High-Temperature Gas-Solid Reactions and Their Application to Oxidation of Metals and Evaporation of Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* 69 [2] 49-58 (1985).
85. **P. Rey.** *Aplicación de los diagramas de volatilidad al diseño y obtención de recubrimientos cerámicos.* Tesis doctoral. Universidade de Santiago de Compostela, 2005.
86. **P. Rey, A. Souto, C. Santos, F. Guitián.** Development of porous corundum layers on cordierite ceramics. *J. Eur. Cer. Soc.* 23, 2983-2986 (2003) .
87. **J. W. Hinze, H. C. Graham.** The Active Oxidation of Si and SiC in the Viscous Gas-Flow Regime. *J. Electrochem. Soc.* 123 [7] 1066-73 (1976).
88. **Y. Tardy, R. M. Garrels.** Prediction of Gibbs free energies of formation of compounds from the elements-II. Monovalent and divalent metal silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 41, 87-92 (1977).
89. —. A method of estimating the Gibbs free energies of formation of layer silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 38, 1101-1116 (1974).
90. **P. Vieillard, Y. Tardy.** A new scale of the electronegativity of ions in oxides and hydroxides. *Comp. Rendus Acad. Sci. Ser. . 2.* 308, 1539-45, 1989.
91. **Y. Tardy.** Relationships among Gibbs energies of formation of compounds. *American Journal of Science.* 279, 217-224 (1979).
92. **L. Pauling.** The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed. *Cornell University Press, Ithaca.* 1960.
93. **P. Vieillard.** Module de calcul des Energies de formation des minéraux bâti sur la connaissance affinée des structures cristallines. *Sciences Géologiques Mémoire.* 1982 69, 206.
94. **J. A. Chermak, J. D. Rimstidt.** Estimating the thermodynamic properties (ΔG and ΔH) of silicate minerals at 298 K from the sum of polyhedral contributions. *American Mineralogist.* 74, 1023-1031 (1989).
95. **R. M. Hazen.** Comparative crystal chemistry and the polyhedral approach. *Mineralogical society of America Reviews in Mineralogy.* 14, 317-345 (1985).

96. **S. M. Savin, M. Lee.** Isotopic studies of phyllosilicates. *Mineralogical society of America Reviews in Mineralogy*. 19, 189-219 (1988).
97. **F. D. Bloss, M. Gunter, S. C. Su, H. E. Wolfe.** Gladstone-Dale constants: A new approach. *Canadian Mineralogist*. 21, 93-99 (1983).
98. **T. J. B. Holland.** Dependence of entropy on volume for silicate and oxide minerals: A review and a predictive model. *American Mineralogist*. 74, 5-13 (1989).
99. **J. A. Chermak, J. D. Rimstidt.** Estimating the free energy of formation of silicate minerals at high temperatures from the sum of polyhedral contributions. *American Mineralogist*. 75, 1376-1380 (1990).
100. **D. A. Sverjensky, P. A. Molling.** A linear free energy relationship for crystalline solids and aqueous ions. *Nature*. 356, 231-234 (1992).
101. **R. D. Shannon, C. T. Prewitt.** Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Crystallogr.* B25, 925-945 (1969).
102. **E. L. Shock, H.C. Helgeson.** Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 52, 2009-2036, 1988.
103. **J. N. Murrell, A. D. Jenkins.** *Properties of Liquids and Solutions, 2nd Edition*. John Wiley & Sons Inc., Chichester, England, 1994.
104. **D. A. Sverjensky.** Linear free energy relations for predicting dissolution rates of solids. *Nature*. 358, 310-313 (1992).
105. **R. Nielsen.** Zirconium and Zirconium Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim 2003.
106. **J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, B. Sundman.** Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. *Calphad*. 26 [2] 273-312 (2002).
107. **Y. Du, Z. Jin, P. Huang.** Thermodynamic Assessment of the ZrO₂-YO_{1.5} System. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 [7] 1569-77 (1991).

108. **V. S. Stubican, G. S. Corman, J. R. Hellman, G. Senft.** *Science and Technology of Zirconia II Advances in Ceramics Volume 12*. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1983.
109. **P. V. Danckwerts.** Unsteady-state diffusion or heat-conduction with moving boundary. *Trans. Faraday Soc.* 46, 701-712 (1950).
110. **O. Redlich, J. N. Kwong.** On the thermodynamics of solutions; an equation of state; fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.* 44, 233, 1949.
111. **G. N. Lewis, M. Randall.** *Thermodynamics, 2nd Ed.* McGraw-Hill, New York, 1961.
112. **P. Vieillard.** A New Method for the Prediction of Gibbs Free Energies of Formation of Hydrated Clay Minerals Based on the Electronegativity Scale. *Clays and Clay Minerals.* 48 [4], 459-473 (2000).
113. **Y. Wang, H. Xu.** Thermodynamic Stability of Actinide Pyrochlore Minerals in Deep Geologic Repository Environments. *Materials Research Society Symposium Proceedings.* 608(Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIII), 367-372 (2000).
114. **A. J. Ragavan.** Linear free energy relationship applied to trivalent cations with lanthanum and actinium oxide and hydroxide structure. *Journal of Nuclear Materials.* 358, 47-51 (2006).
115. **H. G. Scott.** Phase relationships in the zirconia-yttria system. *J. Mater. Sci.* 10 [9] 1527-1535 (1975).
116. **V. S. Stubican, J. R. Hellmann, S. P. Ray.** Defects and ordering in zirconia crystalline solutions. *Mater. Sci. Monogr.* 10 [React. Solids, Vol. 1] 257-261 (1982).
117. **S. A. Degtyarev, G. F. Voronin.** Solutions of irregular problems of the thermodynamics of phase equilibria. II. Calculation of the phase diagram of the zirconia-yttrium sesquioxide system. *Zh. Fiz. Khim.* 61 [3], 617-622 (1987).
118. **S. De Souza, B. S. Terry.** Production of stabilized and non-stabilized ZrO₂ by carbothermic reduction of ZrSiO₄. *Journal of Materials Science.* 29 [12], 3329-36 (1994).

119. **M. Awaad, S. H. Kenawy.** Sintering of zircon: The role of additives. *British Ceramic Transactions*. 102 [2], 69-72 (2003).
120. **P. Pena, S. de Aza.** The zircon thermal behaviour: effect of impurities (part 1). *Journal of Materials Science*. 19, 135-142 (1984) .
121. **P. Pena, F. Guitián, S. de Aza.** The zircon thermal behaviour: effect of impurities (part 2). *Journal of Materials Science*. 19, 143-149 (1984) .
122. **N. A. Toropov, I. A. Bondar.** Silicates of the rare earth elements. III. Phase diagram for the binary system yttrium oxide-silica. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)*. 4, 502-508 (1961).
123. **A. Paterson, R. Stevens.** Phase Analysis of Sintered Yttria-Zirconia Ceramics by X-Ray Diffraction. *J. Material Res. (Amer. Inst. Phys)*. Jan. 1986.
124. **P. A. Romans, L. L. Brown, J. C. White.** An Electron Microprobe Study of Yttrium, Rare Earth, and Phosphorus Distribution in Zoned and Ordinary Zircon. *American Mineralogist*. 60, 475-480 (1975).
125. **V. A. Sokolov.** Fusion-Cast Refractories in the High-Zirconia Region of the ZrO_2 - SiO_2 - CaO System. *Refractories and Industrial Ceramics*. 46 [3], 197-200 (2005).
126. **M. Hillert.** Thermodynamic Model of the Cubic \rightarrow Tetragonal Transition in Nonstoichiometric Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 [8] 2005-2006 (1991).
127. **M. Hillert, T. Sakuma.** Thermodynamic Modeling of the c \rightarrow t Transformation in ZrO_2 Alloys. *Acta. Metall. Mater.* 39 [6] 1111-15 (1991).
128. **G. M. Ingo.** Origin of Darkening in 8 wt% Yttria-Zirconia Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 [2] 381-86 (1991).
129. **R. W. Rice.** Comment on "Black Color in Partially Stabilized Zirconia". *J. Am. Ceram. Soc.* 74 [7] 1745-46 (1991).
130. **J. S. Moya, R. Moreno, J. Requena.** Black Color in Partially Stabilized Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.* 71 [11] C-479 C-480 (1988).
131. **P. Aldebert, J. P. Traverse.** Structure and Ionic Mobility of Zirconia at High Temperature. *J. Am. Ceram. Soc.* 68 [1] 34-40 (1985).

132. **S. Fabris, A. T. Paxton, M. W. Finnis.** A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. *Acta Materialia*. 50, 5171–5178 (2002).
133. **N. Mommer, T. Lee, J. A. Gardner.** Stability of monoclinic and tetragonal zirconia at low oxygen partial pressure. *J. Mater. Res.* 15 [2], 377-381 (2000).
134. **K. A. El-Barawy, S. Z. El-Tawil, A. A. Francis.** Production of Zirconia from Zircon by Thermal Reaction with Calcium Oxide. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 107 [2] 97-102 (1999).
135. **S. Z. El-Tawil, K. A. El-Barawy, A. A. Francis.** Cubic Zirconia from Zircon Sand by Firing with CaO/MgO Mixture. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 107 [3] 193-198 (1999).
136. **G. S. Gorman, V. S. Stubican.** Phase Equilibria and Ionic Conductivity in the System ZrO_2 - Yb_2O_3 - Y_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.* 68 [4] 174-181 (1985).
137. **M. D. Allendorf, C. F. Melius, P. Ho, M. R. Zachariah.** Theoretical Study of the Thermochemistry of Molecules in the Si-O-H System. *J. Phys. Chem.* 99, 15285-15293 (1995).
138. **N. S. Jacobson, E. J. Opila, D. L. Myers, E. H. Copland.** Thermodynamics of gas phase species in the Si-O-H system. *J. Chem. Thermodynamics*. 37, 1130–1137 (2005).
139. **N. Jacobson, D. Myers, E. Opila, E. Copland.** Interactions of water vapor with oxides at elevated temperatures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 66, 471–478 (2005).
140. **S. P. Jiang, S. Zhang, Y. D. Zhen, W. Wang.** Fabrication and Performance of Impregnated Ni Anodes of Solid Oxide Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.* 88 [7] 1779–1785 (2005).
141. **S. P. Jiang, W. Wang, Y. D. Zhen.** Performance and electrode behaviour of nano-YSZ impregnated nickel anodes used in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 147, 1–7 (2005).
142. **R. Cracium, S. Park, R. J. Gorte, J. M. Vohs, C. Wang, W. L. Worrell.** A Novel Method for Preparing Anode Cermets for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 146 [11], 4019-4022 (1999).

Anexos

ENT_SPE ZR3Y4

```

ent-sym fun COMPUN          3.00000E+02      816.77+26.971*T;
3.00000E+03 N
ent-sym fun COMPDO          3.00000E+02      -3284.3-2.26749*T ;
3.00000E+03 N
ent-sym fun COMPCO          3.00000E+02      +COMPUN+COMPDO ;
3.00000E+03 N

```

@@

@@*****

@@

@@

@@ The species Zr3Y4O12 will be treated as
 @@ 3•ZRO2 4•YO1.5, and therefore in the calculations
 @@ called ZR3Y4.

@@

@@ For introducing this phase, it will be defined as a species
 @@ with two sublattices, in order to fix the ZR/Y ratio, but in
 @@ fact the calculation is done with the substitutional method,
 @@ as only one species is defined on each sublattice and the
 @@ functions provided correspond to that method.

@@

@@

@@

ENT_PHASE C ,,
 Y,ZR ; N N

```

ENT_PARAM G(C,Y;0)          5.00000E+02      -67419+25.105*T;
6.00000E+03 N
ENT_PARAM G(C,ZR;0)         5.00000E+02      -87987+29.496*T;
6.00000E+03 N
ENT_PARAM G(C,Y,ZR;0)       5.00000E+02      -12060+11.156*T;
6.00000E+03 N
ENT_PARAM G(C,Y,ZR;1)       5.00000E+02      +13784+5.379*T;
6.00000E+03 N

```

ENT_PHASE H ,,
 Y,ZR ; N N

```

ENT_PARAM G(H,Y;0) 5.00000E+02 -56735+20.92*T; 6.00000E+03 N
ENT_PARAM G(H,ZR;0) 5.00000E+02 -53973+25.104*T; 6.00000E+03 N
ENT_PARAM G(H,Y,ZR;0) 5.00000E+02 50420; 6.00000E+03 N

```

ENT_PHASE LIQ L,,
 Y,ZR ; N N

```

ENT_PARAM G(LIQ,Y;0) 298.15 0; 6000 N!
ENT_PARAM G(LIQ,ZR;0) 298.15 0; 6000 N!
ENT_PARAM G(LIQ,Y,ZR;0) 5.00000E+02 -183751+72.4*T; 6.00000E+03 N
ENT_PARAM G(LIQ,Y,ZR;1) 5.00000E+02 +48733-9.476*T; 6.00000E+03 N

```

ENT_PHASE M ,,
 Y,ZR ; N N

```

ENT_PARAM G(M,Y;0) 5.00000E+02 -14698+29.915*T; 6.00000E+03 N

```



```

ENT_PARAM G(M,ZR;0) 5.00000E+02 -99979+35.9*T; 6.00000E+03 N
ENT_PARAM G(M,Y,ZR;0) 5.00000E+02 -58223+98.126*T; 6.00000E+03 N

```

```

ENT_PHASE T , ,
Y,ZR ; N N

```

```

ENT_PARAM G(T,Y;0) 5.00000E+02 -35618+26.462*T; 6.00000E+03 N
ENT_PARAM G(T,ZR;0) 5.00000E+02 -93955+31.755*T; 6.00000E+03 N
ENT_PARAM G(T,Y,ZR;0) 5.00000E+02 -25800; 6.00000E+03 N

```

```

ENT_PHASE ZR3Y4 ,2
.571
.429
Y

```

```
ZR
```

```
N
N
```

```

ENT_PARAM G(ZR3Y4,Y;ZR;0) 5.00000E+02 -79536+24.72*T;
6.00000E+03 N

```

```

@@
@@*****
@@
@@ The phases of the system have been defined
@@
@@ Now changin module for equilibrium calculations
@@ and mapping
@@
@@

```

```
go p-3
```

```
s-c n=1, t=3500, p=1e5, x(Y)=.1
l-c
```

```
c-e
s-a-s-v
y
```

```
s-a-v 1 x(Y) 0 1 .0025
```

```
s-a-v 2 T 500 3500 5
```

```
save pabloyzr y
```

```
map
```

```
s-c n=1, t=2600, p=1e5, x(Y)=.8
l-c
c-e
l-e
```

map

add
-1
li-in-eq

```

@@
@@*****
@@
@@    Different conditions have been set, and the starting parameters
@@    for calculating equilibrium have been chosen. These starting
@@    points for the calculations have been set changing the molar
@@    fraction of yttria and the temperature. Of the chice of these
@@    points
@@    depends the quality of the calculation, so some phase will not
@@    be defined
@@    if the starting point is not the adequate, or the modell might
@@    be
@@    numerically unstable, leading to delays, miscalculations or
@@    even the
@@    impossibility to solve the equilibrium.
@@
@@    The axis for mapping have been set, so the different phase
@    regions
@@    have been determined.
@@
@@
@@
@@

```

map

post

s-d-t
n
n

s-f
4
0.2

pl
screen

back

read pabloyzr

po
s-p-f 6,,,,,
s-d-a x m-f Y
s-d-a y t-k
s-s x n 0 1

s-s y n 500 3500

plot binary

set-interactive

Rutina para cálculo en Thermocalc del sistema $ZrO_2-Y_2O_3-Yb_2O_3$

```

@@
@@
@@           Calculation of the phase diagram
@@
@@           of the ZrO2-Y2O3-Yb2O3 system
@@
@@*****
@@           THERMOCALC MACRO FILE
@@*****
@@           Substitutional method, with data obtained
@@           by Du et. al.
@@           J. Am. Ceram. Soc. 61 (1-2) 17-21, 1978
@@
@@*****
@@           PABLO BARREIRO      2008
@@
@@*****
@@           Press ENTER to start
@@

```

go gibbs

ENT_EL Y ZR YB

```

am_el_d Y LIQ          1.1291E+02 0.0000E+00 0.0000E+00
am_el_d ZR LIQ         1.2322E+02 0.0000E+00 0.0000E+00
am_el_d YB LIQ         1.2322E+02 0.0000E+00 0.0000E+00

```

```

@@
@@
@@*****
@@           With the available Thermocalc Databases the calculation
@@           of the system can not be carried out. Therefore, the
@@           system must be defined. The entered elements ZR and Y
@@           ARE NOT Zr and Y, but they actually represent ZrO2 and

```

```

@@      Y2O3.
@@
@@      For the sake of simplicity, the species Y2O3 is treated
@@      as Y1O1.5, in order to make all the species in the system
@@      have the same number of cations (one) making the description
@@      of the system easier.
@@
@@              Press ENTER to continue
@@
@@

```

```
ENT_SPE ZR3Y4
```

```

ent-sym fun COMPUN          3.00000E+02      816.77+26.971*T;
3.00000E+03 N
ent-sym fun COMPDO          3.00000E+02      -3284.3-2.26749*T ;
3.00000E+03 N
ent-sym fun COMPCO          3.00000E+02      +COMPUN+COMPDO ;
3.00000E+03 N

```

```

@@
@@*****
@@
@@
@@      The species Zr3Y4O12 will be treated as
@@      3•ZRO2 4•YO1.5, and therefore in the calculations
@@      called ZR3Y4.
@@
@@      For introducing this phase, it will be defined as a species
@@      with two sublattices, in order to fix the ZR/Y ratio, but in
@@      fact the calculation is done with the substitutional method,
@@      as only one species is defined on each sublattice and the
@@      functions provided correspond to that method.
@@
@@              Press ENTER to continue
@@
@@

```

```
ENT_PHASE C , ,
Y,ZR,YB ; N N
```

```

ENT_PARAM G(C,YB;0)          5.00000E+02      -65942+25.105*T;
6.00000E+03 N
ENT_PARAM G(C,Y;0)           5.00000E+02      -67419+25.105*T;
6.00000E+03 N
ENT_PARAM G(C,ZR;0)          5.00000E+02      -87987+29.496*T;
6.00000E+03 N
ENT_PARAM G(C,Y,ZR;0)        5.00000E+02      -12060+11.156*T;
6.00000E+03 N
ENT_PARAM G(C,Y,ZR;1)        5.00000E+02      +13784+5.379*T;
6.00000E+03 N
ENT_PARAM G(C,YB,Y;0)        5.00000E+02      20000;
6.00000E+03 N

```

```

        ENT_PARAM      G(C, YB, ZR; 0)          5.00000E+02   -12060+11.16*T;
6.00000E+03 N
        ENT_PARAM      G(C, YB, Y, ZR)          3.00000E+02     +70000;
6.00000E+03 N
        ENT_PARAM      G(C, YB, ZR; 1)          5.00000E+02   +13800+5.38*T;
6.00000E+03 N

```

```

ENT_PHASE H      , ,
Y, ZR, YB ; N N

```

```

        ENT_PARAM G(H, Y; 0) 5.00000E+02 -56735+20.92*T; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(H, ZR; 0) 5.00000E+02 -53973+25.104*T; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(H, YB; 0) 2.98150E+02 -55919+20.92*T; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(H, Y, ZR; 0) 5.00000E+02 50420; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(H, YB, Y; 0) 5.00000E+02 +20000; 6.00000E+03 N

```

```

ENT_PHASE LIQ    L, ,
Y, ZR, YB ; N N

```

```

        ENT_PARAM G(LIQ, YB; 0) 298.15 0; 6000 N!
        ENT_PARAM G(LIQ, Y; 0) 298.15 0; 6000 N!
        ENT_PARAM G(LIQ, ZR; 0) 298.15 0; 6000 N!
        ENT_PARAM G(LIQ, YB, Y; 0) 5.00000E+02 -10000; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(LIQ, YB, ZR; 0) 5.00000E+02 -183750+72.4*T; 6.00000E+03

```

N

```

        ENT_PARAM G(LIQ, YB, ZR; 1) 5.00000E+02 +48700-9.48*T; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(LIQ, Y, ZR; 0) 5.00000E+02 -183751+72.4*T; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(LIQ, Y, ZR; 1) 5.00000E+02 +48733-9.476*T; 6.00000E+03 N

```

```

ENT_PHASE M      , ,
Y, ZR, YB ; N N

```

```

        ENT_PARAM G(M, YB; 0) 5.00000E+02 -14000+29.915*T; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(M, Y; 0) 5.00000E+02 -14698+29.915*T; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(M, ZR; 0) 5.00000E+02 -99979+35.9*T; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(M, Y, ZR; 0) 5.00000E+02 -58223+98.126*T; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(M, YB, Y; 0) 5.00000E+02 20000; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(M, YB, ZR; 0) 5.00000E+02 20000; 6.00000E+03 N

```

```

ENT_PHASE MN     , ,
Y, ZR, YB ; N N

```

```

        ENT_PARAM G(MN, YB; 0) 5.00000E+02 -45000+30*T; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(MN, Y; 0) 5.00000E+02 -45000+30*T; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(MN, ZR; 0) 5.00000E+02 -45000+30*T; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(MN, Y, ZR; 0) 5.00000E+02 20000; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(MN, YB, Y; 0) 5.00000E+02 20000; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(MN, YB, ZR; 0) 5.00000E+02 20000; 6.00000E+03 N

```

```

ENT_PHASE N      , ,
Y, ZR, YB ; N N

```

```

        ENT_PARAM G(N, YB; 0) 5.00000E+02 -50000+30*T; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(N, Y; 0) 5.00000E+02 -50000+30*T; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(N, ZR; 0) 5.00000E+02 -50000+30*T; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(N, Y, ZR; 0) 5.00000E+02 20000; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(N, YB, Y; 0) 5.00000E+02 20000; 6.00000E+03 N
        ENT_PARAM G(N, YB, ZR; 0) 5.00000E+02 20000; 6.00000E+03 N

```

```

ENT_PHASE T      , ,
  Y,ZR,YB ; N N

      ENT_PARAM G(T,YB;0) 5.00000E+02 -35000+26.462*T; 6.00000E+03 N
      ENT_PARAM G(T,Y;0) 5.00000E+02 -35618+26.462*T; 6.00000E+03 N
      ENT_PARAM G(T,ZR;0) 5.00000E+02 -93955+31.755*T; 6.00000E+03 N
      ENT_PARAM G(T,Y,ZR;0) 5.00000E+02 -25800; 6.00000E+03 N
      ENT_PARAM G(T,YB,Y;0) 5.00000E+02 20000; 6.00000E+03 N
      ENT_PARAM G(T,YB,ZR;0) 5.00000E+02 -25800; 6.00000E+03 N

ENT_PHASE ZR3Y4  ,2
.571
.429
YB,Y

ZR

N
N

      ENT_PARAM G(ZR3Y4,Y:ZR;0)          5.00000E+02 -79536+24.72*T;
6.00000E+03 N
      ENT_PARAM G(ZR3Y4,YB:ZR;0) 300 -79350+25*T; 6000 N
      ENT_PARAM G(ZR3Y4,YB,Y:ZR;0) 300 +10200; 6000 N

@@
@@*****
@@
@@           The phases of the system have been defined
@@
@@?           Press ENTER to continue
@@
@@
@@

@@
@@*****
@@ Cambio de módulo pra cálculos, mapeado
@@*****
@@

go p-3

s-c n=1, t=2000, p=1e5, x(Y)=.1 x(YB)=.1
l-c
@? Graos de liberdade cero?

c-e

s-c n=1, t=1400, p=1e5, x(Y)=.15 x(YB)=.15

c-e

```

```
s-c n=1, t=1400, p=1e5, x(Y)=.3 x(YB)=.4
```

```
c-e
```

```
s-c n=1, t=1400, p=1e5, x(Y)=.6 x(YB)=.2
```

```
c-e
```

```
s-a-v 1 x(Y) 0 1 .025
```

```
s-a-v 2 x(YB) 0 1 .025
```

```
s-a-v 3 t 300 2500 25
```

```
save pabloyzr y
```

```
map
```

```
map
```

```
@@
```

```
@@*****
```

```
@@ E agora imos aos gráficos
```

```
@@*****
```

```
@@
```

```
post
```

```
@@
```

```
@@ tipo de gráfico
```

```
@@
```

```
s-d-t
```

```
y
```

```
y
```

```
n
```

```
s-lab b
```

```
pl
```

```
screen
```

```
back
```

```
set-interactive
```

B. Bibliografía generada

Available online at www.sciencedirect.com

Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 653–659

www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc

Porous stabilized zirconia coatings on zircon using volatility diagrams

P. Barreiro*, P. Rey¹, A. Souto², F. Guitián

Instituto de Cerámica de Galicia, Mestre Mateo s/n, Campus Sur-Universidade, 15782 Santiago de Compostela, Spain

Received 8 May 2008; received in revised form 8 July 2008; accepted 9 July 2008

Available online 2 September 2008

Abstract

A process for obtaining porous coatings of yttria stabilized zirconia on zircon substrates is described. The calcination in reducing atmospheres (oxygen partial pressures below 2×10^{-9} atm and at temperatures over 1300 °C) of test samples containing zircon and small amounts of yttria led to the formation of porous stabilized zirconia coatings (up to 240 μm thick) on the samples. The process led to the decomposition of the silica contained in the zircon, volatilized in the form of $\text{SiO}_{(\text{gas})}$, originating pores in its place. The conditions required for the process were inferred from the volatility diagrams of the involved chemical species, which were likewise used to analyze the experimental results.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Calcination; Powder–gas phase reaction; Porosity; Silicate; Volatility diagrams

1. Introduction

The coating process on monolithic ceramics results in a composite material with features that could not be easily achieved with the coating or substrate materials on their own, combining their properties, and reducing costs.

Zirconia (ZrO_2) is a refractory ceramic showing a high melting point and resistance to chemical attacks. Being hard and friction resistant, it is used for improving the quality and extending the lifespan of cutting parts, gears or extrusion dies.

Phase transformations are the main limitation on the use of zirconia as a technical material, as zirconia exhibits three well-defined polymorphs¹: monoclinic (stable up to 1170 °C), tetragonal (up to 2370 °C) and cubic (up to the melting point of 2680 °C), and also a high pressure orthorhombic form exists. With increasing temperature, phase changes, and the subsequent changes in volume, can cause cracking or a catastrophic failure in zirconia pieces. This is solved in technical ceramics by means of the addition of oxides, such as CaO, MgO or Y_2O_3 , which, in the right proportion, stabilize zirconia in tetragonal or cubic form.¹

Zircon (ZrSiO_4) has as well a high melting point and resistance to chemically aggressive atmospheres, although not as much as zirconia. As it does not undergo any phase transformation, its resistance to high temperatures and thermal shock is very high. Although the properties of zircon are not as outstanding as those of zirconia, it is a much more affordable material and more readily available, being therefore very used as a refractory.²

Stabilized zirconia and zircon composites offer the excellent thermal and mechanical properties of stabilized zirconia, whilst the parts not subjected to high requirements are made of more affordable zircon.

Thin and porous layers of stabilized zirconia are usually made by the inclusion of pore forming particles, such as graphite or polymer particles. Those particles are thermally eliminated during or before the sintering. There are different coating methods, from chemical vapour deposition (CVD)³ and plasma spraying⁴ to impregnation and sol–gel processes.⁵

A new processing route for porous stabilized zirconia coatings on zircon substrates is presented. This process consists in the transformation of the surface layer of a zircon ceramic into porous zirconia by heating the ceramic at high temperature in a controlled reducing atmosphere. Under appropriate conditions⁶ the SiO_2 contained in zircon is selectively reduced and volatilized from the ceramic surface in the form of $\text{SiO}_{(\text{g})}$, leaving a porous surface layer of zirconia. This coating process can be carried out on sintered zircon or simultaneously to the sintering. The stabilization of the zirconia coating in tetragonal

* Corresponding author. Tel.: +34 981 563100x16875.

E-mail address: pablo.barreiro@usc.es (P. Barreiro).

¹ Present address: AIMEN, C/Relva, 27A, Torneiros, 36410 Porriño, Spain.

² Present address: Ferroatlántica I+D, Sabón, 15142 Arteixo, Spain.

or cubic phase is possible through the addition of a stabilizing oxide (Y_2O_3 in this case) to the zircon prior to the sintering.

The fact of the coating being generated directly from the substrate increases continuity in the coating–substrate interface, and it also makes unnecessary the use of complex coating methods, resulting very useful for extremely thin layers.

The conditions required for the process were inferred from the volatility diagrams of the involved chemical species. These diagrams were also used for the interpretation of the experimental results.

Volatility diagrams are isothermal plots of equilibrium thermochemical data, and show the partial pressures of gaseous species in equilibrium with the condensed phases (liquid or solid) in a system. In the present article, volatility diagrams are built and used according to the methodology of Lou et al.,⁷ and using the same concepts (isomolar and isobaric lines, etc.).

The use of volatility diagrams in the production of porous structures through selective volatilization of one of the components of the system has been reported in previous publications.^{8,9} In an analogous way, silica volatilization at high temperatures takes place in other silica-containing materials as well, such as mullite.¹⁰ The process can be extended to those materials.

2. Experimental procedure

The starting materials were zircon ($ZrSiO_4$ M5, ALMIBERIA S.A., Spain), with a particle size of $1.8\ \mu\text{m}$ (measured with a particle size analyzer, Model Sedigraph 5100, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, USA) and a purity of 95% (determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) in a Varian Liberty 200, Melbourne, Australia: SiO_2 : 33.5; ZrO_2 : 61.5; HfO_2 : 2.0; Al_2O_3 < 1; TiO_2 < 0.3; Fe_2O_3 < 0.15) and yttria (Y_2O_3 , Goodfellow Cambridge Ltd., 99.9% of purity and an average particle size of $1\ \mu\text{m}$). The powders were milled in an attrition grinder for 1 h to obtain a homogeneous mixture. The amount of yttria used is an 8 mol% of the zircon–yttria mixture (corresponding to 8 mol% of the zirconia–yttria mixture).

Discs ($12.5\ \text{mm}$ diameter and $1\ \text{mm}$ thick) were made using the powder mixture, through cold uniaxial pressing at 560 MPa (Model 15.011 Graseby-Specac, Kent, UK). These discs were sintered in an electric furnace (Lenton UAF 16/5) at $1400\ ^\circ\text{C}$ for 2 h (heating and cooling rate of $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$).

The $ZrSiO_4/Y_2O_3$ discs were then placed on Al_2O_3 crucibles and loaded into a graphite-lined furnace (Model HI-16L/17, Pyrox Technologies, Rambouillet, France), equipped with W5%Re–W26%Re thermocouples and a gas control system, including a vacuum pump and an Pirani gauge for measuring the internal pressure.

Once the furnace was loaded and closed, in order to purge the oxygen in the furnace, the pressure inside was pumped down to 10^{-3} atm. It was then filled to atmospheric pressure with nitrogen (Air Liquide N_2 1; $P_{O_2} < 2 \times 10^{-6}$ atm). This process was carried out again, and later the pressure was pumped down for a third time without filling the furnace with nitrogen. This way, the total pressure in the furnace was 10^{-3} atm and the oxygen partial pressure was $P_{O_2} < 2 \times 10^{-9}$ atm.

At this point, the heating was begun, with a heating rate of $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$. Once reached a certain temperature (1300 or $1400\ ^\circ\text{C}$), the temperature was kept constant for a time between 1 and 4 h, being the furnace afterwards cooled to room temperature at a $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ rate. The vacuum pump was operated throughout the whole process to ensure the constant total pressure of 10^{-3} atm.

Assuming a complete reaction between the remaining O_2 and the graphite furnace lining at the working temperatures, by the time the reaction temperature was reached the value of P_{CO} would have been $< 4 \times 10^{-9}$ atm.

The process was also carried out with different number of gas purges, from 0 to 3 times. If the furnace is not purged, a higher amount of oxygen is left, reacting with the graphite elements in the furnace. Assuming all the oxygen reacts to produce CO, the maximal initial pressure of CO would be 4×10^{-4} atm (non-purged), 4×10^{-7} atm (purged 1 time) and 4×10^{-9} atm (purged 2 or 3 times).

The weight variations due to the process were determined on an analytical balance (Mettler AE200, Greifensee, Switzerland), with an accuracy of $\pm 0.1\ \text{mg}$. The identification of the crystalline phases was carried out with X-ray diffraction (XRD, Model D5000 Siemens, Karlsruhe, Germany) using $Cu\ K\alpha$ radiation at $30\ \text{Ma}$ – $40\ \text{kV}$, with scanning speed of $1^\circ\ \text{min}^{-1}$ ($0.0250^\circ\ \text{step}^{-1}$). The thickness and microstructure of the coatings made were studied with a scanning electron microscope (SEM, Model JSM-6400, JEOL, Tokyo, Japan) coupled to a energy dispersive spectroscopy microprobe (EDS, INCA Oxford Instruments, Buckinghamshire, UK). The initial porosity of the samples and that developed after the thermal treatments were measured by mercury intrusion porosimetry (Model Autopore II 9215, Micromeritics).

Volatility diagrams used in this work were built following the methodology of Lou et al.⁷ using thermodynamic data obtained from the program FACTSAGE.¹¹

3. Results

The zircon/yttria test samples underwent a superficial volatilization due to a thermal process at high temperatures and low oxygen partial pressure, resulting in the formation of a porous yttria stabilized zirconia coating. Fig. 1A shows an SEM micrograph of the polished fracture surface of one of the discs, heated under vacuum for 4 h at $1300\ ^\circ\text{C}$. Fig. 1B shows another test sample subjected to a similar thermal treatment at $1400\ ^\circ\text{C}$. A highly porous surface layer is formed on both samples. As an example, Fig. 1C shows in more detail the core of the disc depicted in Fig. 1C, whilst Fig. 1D shows the porous layer generated on it. The sample calcined at $1300\ ^\circ\text{C}$ has a $60\ \mu\text{m}$ thick porous layer, whilst that calcined at $1400\ ^\circ\text{C}$ has a layer exceeding $240\ \mu\text{m}$ in thickness.

Fig. 2A shows the SEM micrograph of the fracture surface of a zircon sample, calcined at $1400\ ^\circ\text{C}$ for 1 h, on which a porous layer of about $100\ \mu\text{m}$ thickness is formed. Figs. 2B–D show the corresponding EDS maps for the elements Si, Zr and Y. The EDS maps reveal the presence of silicon in the dense part of the piece, but not in the porous layer. On the other hand, zirconia

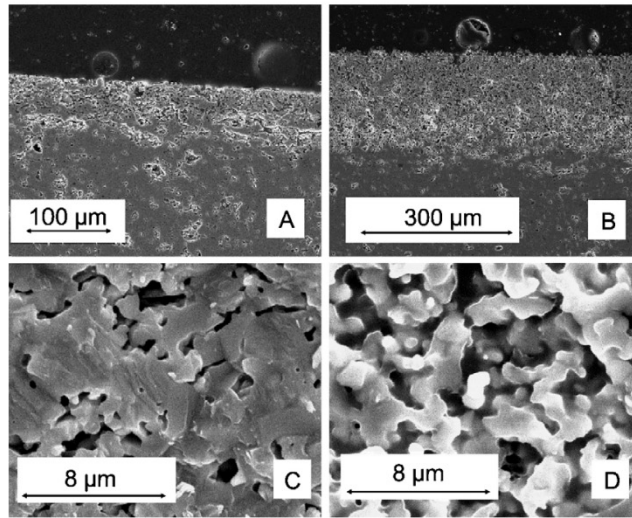


Fig. 1. Zircon test samples heated under vacuum for 4 h at (A) 1300 °C and (B) 1400 °C. Closer views depict the core of the second sample (C) and the porous layer (D).

and yttria are present both in the dense part of the disc and the porous outer layer.

XRD analysis showed the only crystalline phase on the porous layer is stabilized zirconia. Fig. 3 shows the diffractogram of the starting powder (zircon and yttria), prior to sintering, and the diffractogram of the same disc after being sintered and calcined under vacuum at 1400 °C for 4 h. In the first XRD diffractogram both yttria and zircon are found, whilst on the calcined sample the peaks found are those corresponding to stabilized zirconia and residual presence of zircon. In the interval of 2θ between 50° and 80°, where cubic and tetragonal zirconia have different XRD patterns the characteristic peaks of

cubic zirconia are the most relevant, but some less relevant peaks corresponding to tetragonal zirconia are also seen (as shoulders in the main peaks), meaning that the yttria stabilized zirconia porous layer presents both polymorphs, tetragonal and cubic, the latter being predominant.

Porosity has been determined by means of mercury intrusion porosimetry analysis (Fig. 4). The porosity of the samples increased with their thermal treating, due to the formation of the outer layer, having the generated porosity a homogeneous distribution of pore sizes, with most generated pores ranging between 1 and 3 μm in diameter.

Fig. 5 shows the weight loss of the test samples after different reaction times, at 1300 and 1400 °C. Weight losses are higher for longer reaction times, decreasing the loss rate gradually with time. The samples calcined at higher temperature show

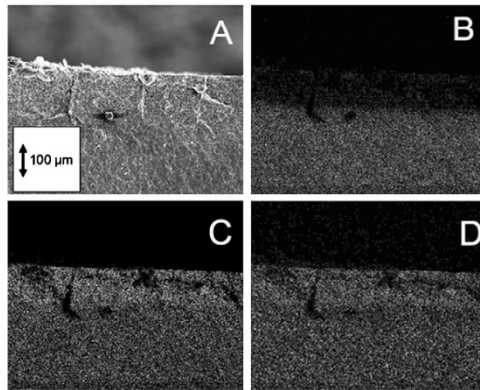


Fig. 2. SEM micrograph of the fracture surface of a zircon test sample, heated under vacuum at 1400 °C for 1 h (A) and corresponding EDS maps for Si (B), Zr (C) and Y (D).

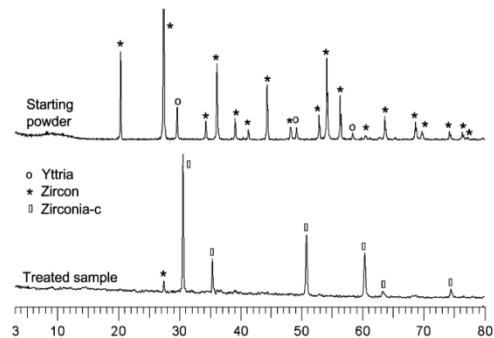


Fig. 3. Diffractograms of a test sample calcined at 1400 °C for 4 h in vacuum (lower) and the starting powder (upper).

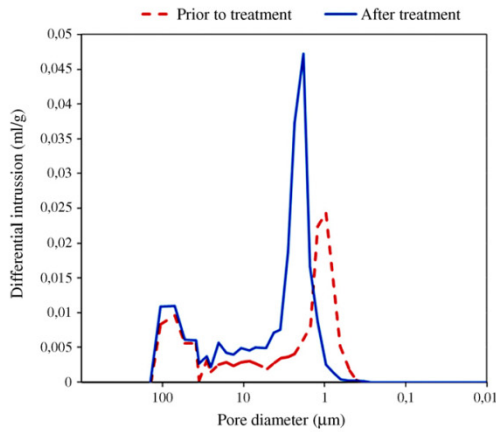


Fig. 4. Mercury intrusion porosimetry analysis of zircon discs before and after thermal processing in reducing atmosphere (1400 °C/4 h).

the highest weight losses, up to 12.5% of the original weight after 4 h.

Fig. 6 shows weight losses for a test sample for 120 min reaction time at 1400 °C, for different number of previous purges of the furnace atmosphere. Weight losses are higher if the furnace is purged less times, that is, when the content of CO in the atmosphere is higher.

4. Discussion

The formation of stabilized zirconia coatings on zircon ceramics is due to the selective volatilization of silica when zircon ceramics are thermally treated in reducing atmospheres at high temperatures.

The results of the experiments are explained by the relative stabilities of the oxides into which zircon decomposes under high temperature and reducing conditions (ZrO₂ and SiO₂). The volatilization and equilibrium can be studied by means of volatility diagrams. Fig. 7 shows the ZrSi₄ volatility diagram and

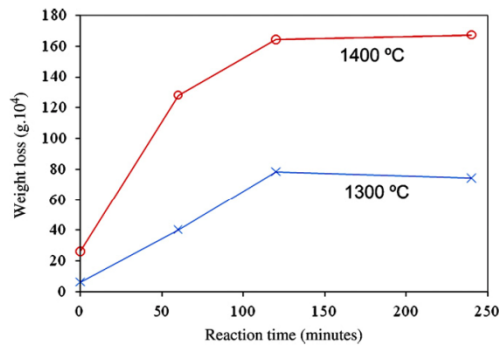


Fig. 5. Mass loss for zircon test samples variation with time at different temperatures.

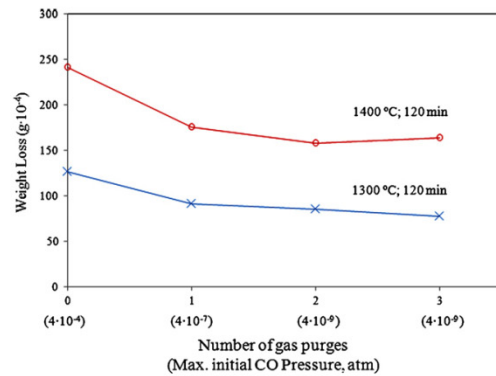
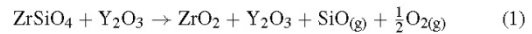


Fig. 6. Mass loss for zircon test samples after 120 min at different temperatures for different number of gas purges in the furnace.

Table 1 shows the reactions used in its construction at 1400 °C. According to the diagram, the reaction that takes place in the volatilization process is the following:



The porosimetry analysis (Fig. 4) showed how the porosity of the samples increased after the thermal treatment in reducing conditions and how the pores increased in size. This is explained by the volatilization mechanism: the reaction takes place on the

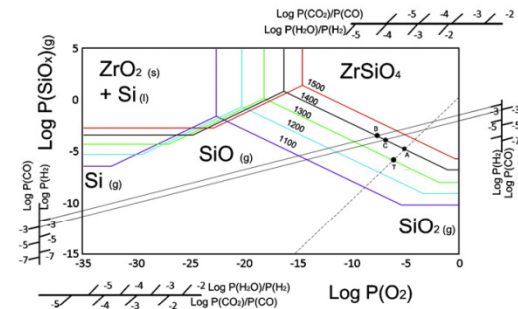


Fig. 7. Volatility diagram for zircon under a total pressure of 10⁻³ atm and different temperatures.

Table 1
Reactions used in the construction of the volatility diagrams of ZrSi₄ and values of the equilibrium constant at 1400 °C and 10⁻³ atm total pressure

Reactions used	K _{eq} (1400 °C, 10 ⁻³ atm)
ZrSiO _{4(s)} → ZrO _{2(s)} + SiO _(g) + ½O _{2(g)}	5.56 × 10 ⁻⁸
ZrSiO _{4(s)} → ZrO _{2(s)} + Si _(l) + O _{2(g)}	5.26 × 10 ⁻¹⁷
ZrSiO _{4(s)} → ZrO _{2(s)} + SiO _{2(g)}	1.76 × 10 ⁻⁷
Si _(l) → Si _(g)	4.21 × 10 ⁻⁴
Si _(l) + ½O _{2(g)} → SiO _(g)	1.06 × 10 ⁺⁹
ZrSiO _{4(s)} + H _{2(g)} → ZrO _{2(s)} + SiO _(g) + H _{2O(g)}	1.17 × 10 ⁻⁴
ZrSiO _{4(s)} + CO _(g) → ZrO _{2(s)} + SiO _(g) + CO _{2(g)}	3.60 × 10 ⁻⁵

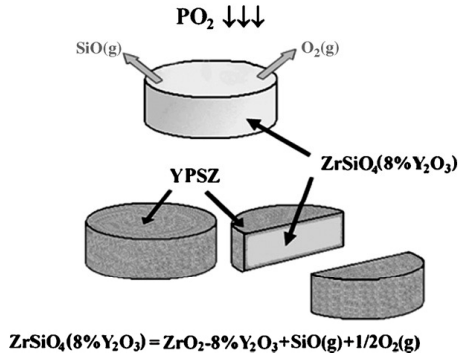


Fig. 8. Schematic representation of the silica volatilization of zirconia/yttria samples.

exposed surfaces, producing pores and increasing the size of the already existing pores.

According to the zircon volatility diagram, the equilibrium conditions for this reaction at 1400 °C and 10⁻³ atm are $P_{SiO} = 1.8 \times 10^{-5}$ and $P_{O_2} = 9.2 \times 10^{-6}$ atm (marked as A). Fig. 8 shows a schematic diagram of the mechanism of zircon reduction under vacuum: zircon on the surface decomposes forming ZrO₂ and SiO₂, and the later volatilizes, decomposing into SiO_(g) and O_{2(g)}, and a porous zirconia layer is left on the surface.

The relative stabilities of the oxides are studied with the corresponding volatility diagrams. The volatility diagrams of ZrO₂ and Y₂O₃ are shown in Figs. 9 and 10. According to these diagrams, the main reactions the two oxides undergo in the conditions of the experiment are the following:



The equilibrium conditions at 1400 °C and 1 × 10⁻³ atm of reactions (1)–(3) are read in the isomolar points of the volatility diagrams in Figs. 7, 9 and 10 (labelled A in each of them). The isomolar points are the points of intersection of the isomolar line

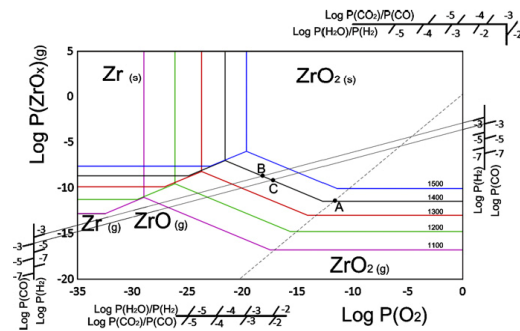


Fig. 9. Volatility diagram for zirconia under a total pressure of 10⁻³ atm and different temperatures.

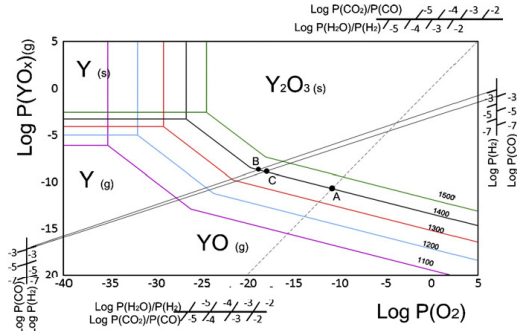


Fig. 10. Volatility diagram for yttria under a total pressure of 10⁻³ atm and different temperatures.

with a maximum equilibrium partial pressure line and define the maximum pressures reached for gaseous species in atmospheres with low P_{O_2} . The volatilization of yttria will produce maximum equilibrium partial pressures of $P_{YO} = 2.4 \times 10^{-11}$ atm and $P_{O_2} = 6.1 \times 10^{-12}$ atm (Fig. 10, point A). On the other hand, zirconia volatilizes mainly as ZrO_{2(g)}, the maximum equilibrium partial pressure being $P_{ZrO_2} = 3.6 \times 10^{-12}$ atm independently from P_{O_2} (Fig. 9, point A).

Equilibrium pressures reached in the volatilization of ZrO₂ and Y₂O₃ are below those attained in the volatilization of the ZrSiO₄. According to the volatility diagrams, the maximum equilibrium pressure of SiO_(g) is considerably higher than those of YO_(g) and ZrO_{2(g)} (P_{YO} is around 5×10^7 times lower and P_{ZrO_2} is around 8×10^8 times lower than P_{SiO} under the same conditions). The stability difference between the silica and the other two oxides makes reactions (2) and (3) almost negligible when compared to silica volatilization. Therefore, when SiO₂ is volatilized (as SiO_(g) and O_{2(g)}), ZrO₂ and Y₂O₃ remain in solid state, practically unaltered, in the form of a porous layer.

The weight losses at different temperatures (as is shown in Fig. 5), are also determined by the thermodynamic equilibrium constants from which the volatility diagrams are constructed. Thus, the maximum equilibrium partial pressure of SiO_(g), which at 1400 °C is 1.8×10^{-5} , drops at 1300 °C to 1.5×10^{-6} (labelled T in Fig. 7), 12 times lower, being the reaction much more favoured at higher temperatures.

For longer reaction times, the weight loss rate turned slower (shown by the reduction of the slope of the lines in Fig. 5). This is related to the formation of the stabilized zirconia coating on the surface, which grows in thickness with time, having the effect of a physical barrier to the gases produced in reaction (1) and therefore slowing the volatilization until it practically stops.

The formation of coatings can be extended to other reducing atmospheres, such as CO_(g) or H_{2(g)}. The same way as under vacuum, the reaction conditions are inferred from the volatility diagrams of the involved chemical species. The reactions taking place on zircon would be the following:

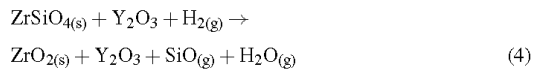
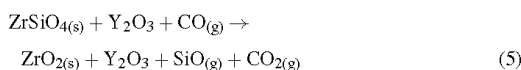


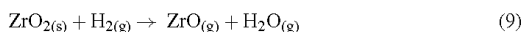
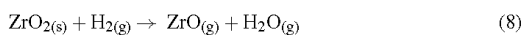
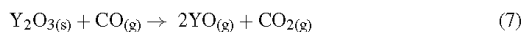
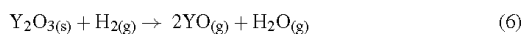
Table 2
Maximum equilibrium pressures at 1400 °C and total pressure 10⁻³ atm in different atmospheres

Atmosphere	SiO _(g) on ZrSiO ₄ (atm)	ZrO _(g) /ZrO _{2(g)} on ZrO ₂ (atm)	YO _(g) on Y ₂ O ₃ (atm)
Vacuum (P _{O₂} ↓ ↓ ↓)	1.8 × 10 ⁻⁵	3.56 × 10 ⁻¹² (ZrO ₂)	2.44 × 10 ⁻¹¹
H ₂	3.42 × 10 ⁻⁴	1.85 × 10 ⁻⁹ (ZrO)	1.84 × 10 ⁻⁹
CO	1.90 × 10 ⁻⁴	1.03 × 10 ⁻⁹ (ZrO)	1.24 × 10 ⁻⁹



The intersection points between the isobar lines (read on the nomographs, and corresponding to the partial pressure of the reducing gas) and the equilibrium maximum pressure lines show the maximum partial pressures in equilibrium conditions. For instance, for zircon at 1400 °C and a total pressure of 10⁻³ atm, in H₂ atmosphere (log(P_{H₂}) = -3), the maximum reachable SiO_(g) pressure is 3.42 × 10⁻⁴ atm (Fig. 7, labelled B), whilst in CO atmosphere (log(P_{CO}) = -3) the maximum equilibrium pressure is 1.90 × 10⁻⁴ atm (Fig. 7, labelled C). Hence, using a reducing agent, such as H₂ or CO, the maximum equilibrium partial pressure P_{SiO} is, respectively, 10⁵ and 10⁴ times higher than under vacuum, thus being the volatilization more favoured.

Under vacuum (reaction (1)), in H₂ atmosphere (reaction (4)) or in CO (reaction (5)), the volatilisation of ZrSiO₄/Y₂O₃ samples will generate a porous layer of yttria stabilized zirconia on the surface of the test samples. According to the volatility diagrams of ZrO₂ and Y₂O₃ (Figs. 9 and 10, respectively), the main reactions taking place in these conditions would be the following:



The equilibrium pressures H₂ and CO environments are, respectively, 1.84 × 10⁻⁹ and 1.24 × 10⁻⁹ for YO_(g) (Fig. 10, dots B and C), and 1.85 × 10⁻⁹ and 1.03 × 10⁻⁹ for ZrO_{2(g)} (Fig. 9, dots B and C). The equilibrium partial vapour pressures of both oxides in H₂ and CO atmospheres are about 10⁵ times less than those of SiO_(g) in the same conditions. Hence, in the same way as in volatilisation at low P_{O₂}, both ZrO₂ and Y₂O₃ will experience practically no volatilization at all compared to silica, remaining as a porous yttria stabilized zirconia layer on the surface of the zircon substrate.

It must be noted there is a change in the volatilization mechanism of ZrO₂: whilst in low P_{O₂} conditions ZrO_{2(g)} is the main gaseous species produced, in the presence of reducing gases, the ZrO_(g) species predominates, as the corresponding isobar intersects the ZrO_{2(s)}-ZrO_(g) equilibrium line.

The maximum vapour pressures are higher when the reaction is held in a reducing atmosphere, in such a way that, under the same total pressure and temperature conditions, zircon will be

less stable when using reducing gases, favouring the formation of the porous layer.

This can be seen in Fig. 6. The less purged the furnace is, the higher the weight losses are. This is due to the higher initial concentration of CO. With the experimental setting used, it was not considered safe to work with H₂ or CO atmospheres, Fig. 6 shows how the presence of higher amounts of CO leads to a higher weight loss, due to the change in the maximal equilibrium partial pressure. Read in the volatility diagram for ZrSiO₄ (Fig. 7), under a CO pressure of 4 × 10⁻⁴ atm, the maximum SiO_(g) equilibrium pressure is 1.2 × 10⁻⁴ atm, higher than that under vacuum (1.8 × 10⁻⁵ atm). In this case, however, the atmosphere of the furnace is not expected to have a constant composition throughout the reaction time, as the amount of CO is not controlled, so the results are qualitative, but enough to realize that the presence of reducing gases increases the weight loss as a result of the change in equilibrium.

Equilibrium pressures on ZrO₂ and Y₂O₃ increase in reducing atmosphere conditions, but those pressures in these conditions are still much lower than that of SiO_(g). As a result, zirconia and yttria volatilization will still be non-significant reactions compared to the volatilization of silica. Equilibrium pressures at 1400 °C are compared in Table 2, which shows the equilibrium maximum partial pressures of the oxides present in the system in different atmospheres.

5. Conclusions

Thermal treatments have been carried out on zircon/yttria discs (containing an 8 mol% of Y₂O₃) under low P_{O₂} atmospheres at 1300 and 1400 °C for times ranging between 1 and 4 h. Porous yttria stabilized zirconia coatings (up to 240 μm in thickness) were formed on the discs as a result of this thermal treatment, due to the volatilization of silica as SiO_(g) and O_{2(g)}. The measured weight losses in the discs and the thickness of the resulting coatings show that the zircon volatilization rate depends on the temperature and duration of the thermal treatments.

The experimental results are consistent with the thermodynamic data in the volatility diagrams of the three oxides forming the system (yttria, silica and zirconia). From these diagrams, it is deduced that the zircon volatilizes with the emission of SiO_(g) and O_{2(g)}, whilst the two more stable oxides, zirconia and yttria, remain on the surface of the test samples. The amount of yttria added to the zircon in the original mixture, as well as the high temperature conditions led to the stabilization of zirconia, mostly in its cubic form.

Volatility diagrams are also useful when working with different atmospheres, such as H₂ or CO, as they also provide

important thermodynamic information under these circumstances.

Potential applications of the described zirconia coated zircon include electrodes for solid oxide fuel cells (SOFC). The most usual fabrication processes for the obtention of Ni-YSZ anodes is the sintering YSZ and NiO, together with pore-forming particles, such as graphite, being the most extended coating processes tape casting and screen printing. Using the method described in this article would spare the layer forming process, and would be followed by impregnation of the porous layer with conductive material and a catalyst, as described by other authors.¹²

Further work is currently underway, focusing on increasing the homogeneity of zirconia stabilization and reaching a higher control on the pore formation through process variables.

References

1. Stevens, R., *An Introduction to Zirconia (2nd ed.)*. Magnesium Elektron Ltd., Twickenham, 2000, pp. 12–17.
2. Lewis, G., Applications for traditional ceramics. In *Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses, Vol. 4*, ed. S. J. Schneider. ASM International, Metals Park, 1991, pp. 893–909.
3. Stinton, D. P., Besmann, T. M., Lowden, R. A. and Sheldon, B. W., Vapor deposition. In *Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses*, ed. S. J. Schneider. ASM International, 1991, pp. 215–222.
4. Chen, H. and Ding, C. X., Nanostructured zirconia coating prepared by atmospheric plasma spraying. *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **150**(1), 31–36.
5. Geiger, G., Ceramic coatings. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1992, **71**(10), 1470–1481.
6. Gardner, R. A. and Buchanan, R. C., High temperature loss of silica from zircon and refractory silicates. *J. Electrochem. Soc.*, 1975, **122**(2), 205–210.
7. Lou, L. K., Mitchell, T. E. and Heuer, A. H., Review—graphical displays of the thermodynamics of high-temperature gas–solid reactions and their application to oxidation of metals and evaporation of oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1985, **68**(2), 39–58.
8. Rey, P., Souto, A., Santos, C. and Guitián, F., Development of porous corundum layers on cordierite ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23**, 2983–2986.
9. Souto, A. and Guitián, F., Novel method for obtaining corundum layers of high surface area on ceramic supports for high-temperature catalysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85**(7), 1823–1826.
10. Zaykoski, J., Talmy, I. and Norr, M., Desilicization of mullite felt. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**(10), 2419–2427.
11. Bale, C. W., Chartrand, P., Degterov, S. A., Ben Mahfoud, R., Melançon, J., Pelton, A. D. et al., FactSage thermochemical software and databases. *Calphad*, 2002, **26**(2), 189–228.
12. Yamahara, K., Jacobson, C. P., Visco, S. J. and De Jonghe, L. C., Catalyst-infiltrated supporting cathode for thin-film SOFCs. *Solid State Ionics*, 2005, **176**, 451–456.

El siguiente artículo ha sido revisado y seleccionado para su publicación por
Materials Science Forum

Influence of Yttrium Oxide in the Volatilization of the Silica contained in Zircon

Pablo Barreiro^{1,a}, Francisco Guitián^{1,b}

¹Instituto de Cerámica de Galicia, Av/ Mestre Mateo s/n, 15782 Santiago de Compostela, SPAIN

^apablo.barreiro@usc.es, ^bfrancisco.guitian@usc.es

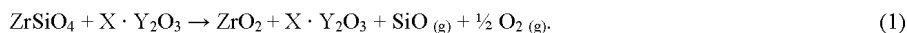
Keywords: zirconia, surface layers, volatilization, high temperature materials.

Abstract. Selective volatilization of the silica contained in zircon takes place under high temperatures and low oxygen pressures. The presence of Yttrium oxide has the effect of enhancing this volatilization, increasing the yield in zirconia and, at the same time, stabilizing in tetragonal or cubic form.

Introduction

Zircon ($ZrSiO_4$) is a ceramic bearing a high melting point and good resistance to chemically aggressive environments, high temperatures and thermal shock, being therefore widely used as a refractory [1]. Zircon is also used for obtaining zirconia (ZrO_2), which shows outstanding characteristics as a refractory, being used in many industrial applications, as cutting tools, bearings or extrusion dies [2]. The main limitation on the use of zirconia as a refractory ceramic is due to its phase transformation, changing with increasing temperature from monoclinic to tetragonal and thereon to cubic. This is avoided by its stabilization with added oxides, such as CaO, MgO or Y_2O_3 [2].

A method for production of porous zirconia layers on zircon has been presented previously [3], through the reduction of silica to SiO (g) at high temperatures and low oxygen pressure:



The volatilization of the silica contained in zircon leads to the formation of a porous zirconia layer on the surface of the sample. The zirconia can be stabilized by means of the previous addition of yttria. The reaction conditions can be known through the study of the volatility diagrams, which are isothermal plots of the partial pressures of two gas species in equilibrium with the condensed phases of the system [4]. The most used process for zircon reduction in industrial practice is the carbothermal reduction.

The addition of stabilizing oxides leads to the formation of stabilized zirconia in both carbothermal and vacuum reduction [3,5]. It was also reported that the stabilizing oxides can also increase the volatilization rate in the carbothermal reduction [5]. It was the goal of this work to determine whether this effect is also seen on the volatilization in vacuum and to propose an explanation.

Both zirconia and yttria are thermodynamically much more stable under these conditions than silica. As a result, silica will be the only volatilized species, as the production of zirconium and yttrium monoxide is neglectable compared to that of SiO.

Experimental Procedure

This process has been described previously [3]. Different mixtures of zircon with yttria (0, 4 or 8 mole %) were milled and conformed into discs (12.5 mm diameter, 1 mm thick).

The $ZrSiO_4/Y_2O_3$ discs (some of them previously sintered in air) were then placed on Al_2O_3 crucibles and loaded into a graphite-lined furnace and heated at 1300 or 1400 °C. The total pressure

in the furnace was 10^{-3} atm and the oxygen partial pressure was lower than $2 \cdot 10^{-9}$ atm. The same process was carried out with SiO_2 instead of ZrSiO_4 .

Weight variations were determined on an analytical balance. The identification of the crystalline phases was carried out with X ray diffraction. The thickness and microstructure of the resulting coatings were studied with a scanning electron microscope.

Results

After thermal treatment under low oxygen partial pressure the discs show a porous layer on their surface, with thickness depending on the duration and temperature of the process (Fig. 1).

XRD analysis of the samples after volatilization (Fig. 2F, 2G, 2H) show the outer layer is composed of zirconia. In the samples with 4 and 8 % yttria content the outer layer is composed of stabilized zirconia, in tetragonal and cubic phase respectively. The porous layer on the samples with no yttria content is formed of monoclinic zirconia.

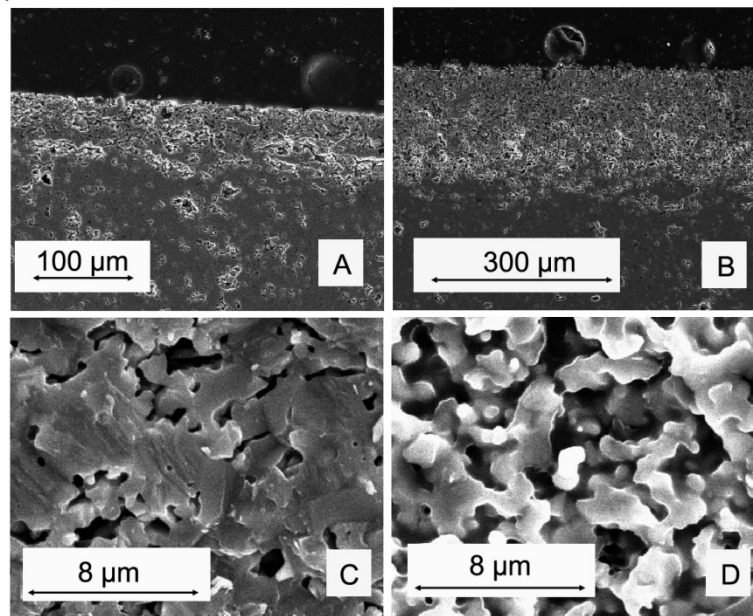


Fig. 1- Zircon test samples heated under vacuum for 4 hours at (A) 1300 °C and (B) 1400 °C. Closer views depict the core of the second sample (C) and the porous layer (D).

Gravimetric analyses of the $\text{ZrSiO}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ samples show a weight loss after the thermal treatment under vacuum (Fig. 3). The weight losses observed in the previously sintered samples are lower than those of non-sintered samples. The samples with a higher Y_2O_3 content show higher weight losses. The weight losses experimented by $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ samples (Fig 4) were also increased for higher yttria contents.

No weight losses are detected after sinterization of the samples, but the XRD analyses (Fig. 2B, 2C, 2D) show changes in the yttria containing samples. The diffraction peaks corresponding to Y_2O_3 are not found anymore, those of ZrSiO_4 are less relevant and diffraction peaks corresponding to stabilized ZrO_2 are seen. After long sinterization times (480 minutes, Fig. 2E) the diffraction peaks corresponding to zirconia are more relevant, while an amorphous hump appears in a region corresponding to SiO_2 compounds, and some peaks corresponding to Y_2SiO_7 are found.

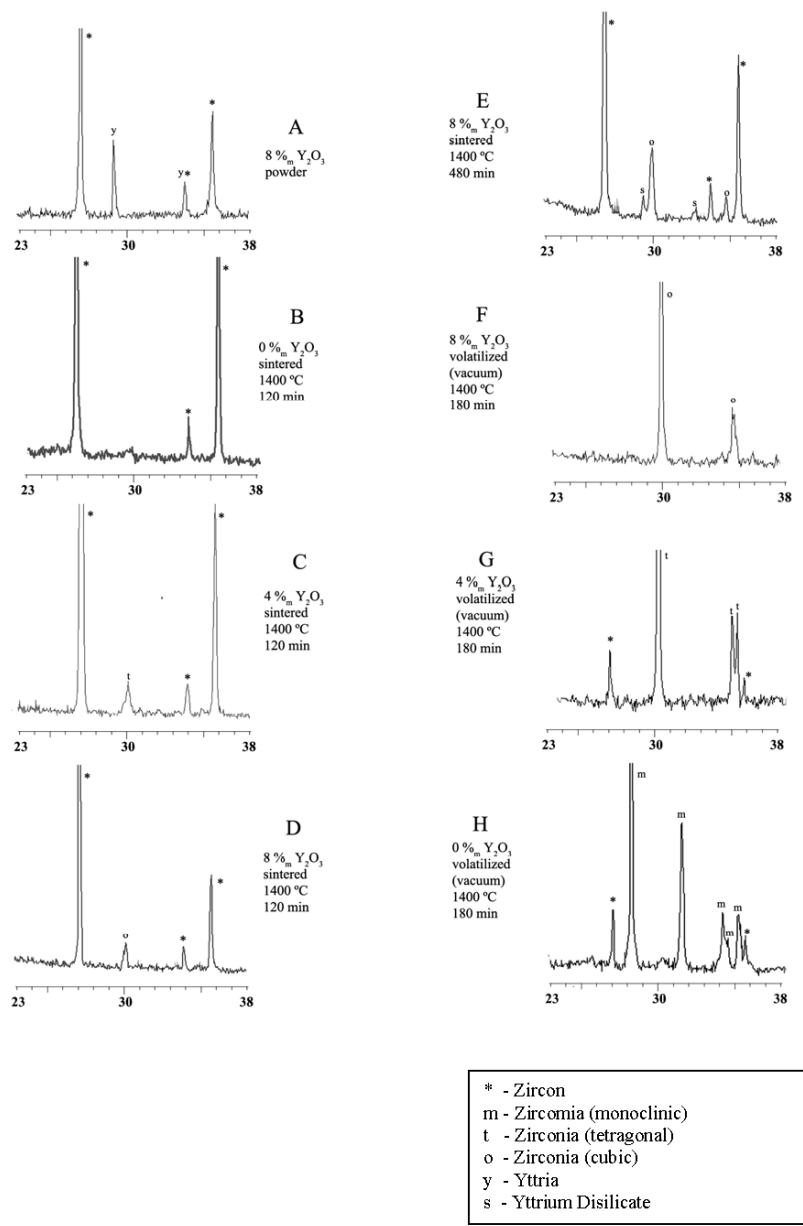


Fig. 2- Diffractograms of unsintered, sintered and vacuum-treated $ZrSiO_4/Y_2O_3$ samples.

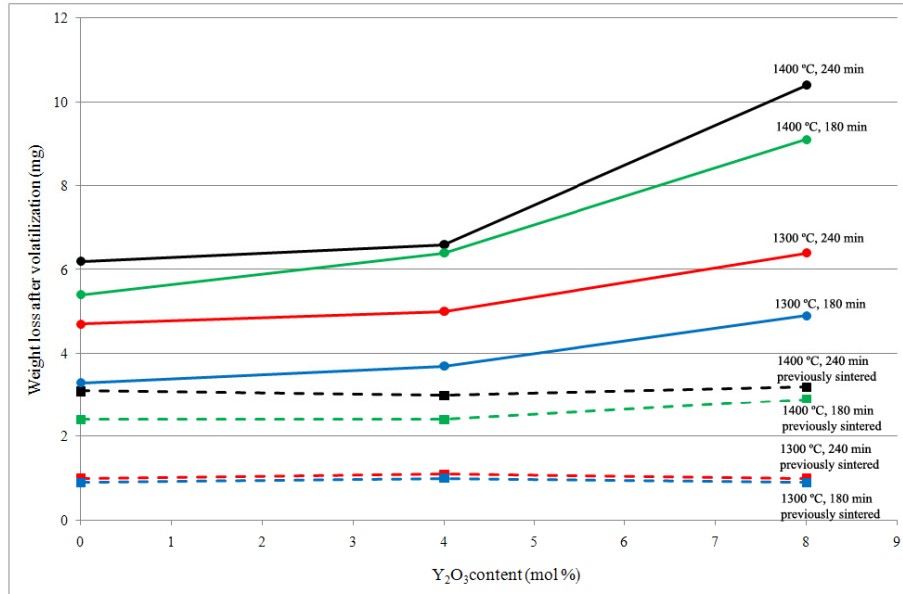


Fig 3.- Weight losses for ZrSiO₄/Y₂O₃ samples, after heat treatment in reducing atmosphere.

Discussion

Weight losses in ZrSiO₄/Y₂O₃ samples after thermal treatment in reducing atmosphere are due to selective volatilization of silica (Eq. 1). The amount of volatilized silica depends on reaction time, temperature and other conditions, such as total pressure and the partial pressure of oxygen and reducing agents as CO or H₂ [3]. While silica is reduced, the more stable ZrO₂ and Y₂O₃ are left on the surface, forming a porous scale (Fig. 1), and depending on the proportion of yttria in the sample, the ZrO₂ is stabilized in tetragonal or cubic form.

Previously sintered samples experienced lower weight losses than equivalent non-sintered samples (Fig. 3), because the lower porosity and smaller exposed surface of the last ones difficult the evacuation of the gaseous products, resulting in a slower reaction rate. In the same way, through the building of the aforementioned zirconia porous scale, the reaction is slowed down until practically being stopped, as the scale acts as a physical barrier for gas diffusion. In the case of SiO₂/Y₂O₃ samples there is no significant difference between sintered and unsintered samples, as the amount of silica exposed to the atmosphere is very high, and the pore surface is, in comparison, irrelevant.

The XRD analyses of samples sintered at 1400 °C in air (Fig. 2B, 2C, 2D) show diffraction peaks corresponding to ZrO₂ in samples containing Y₂O₃. No weight losses were detected after sintering in air, which means that no SiO (g) was produced. Therefore the detected ZrO₂ was not produced through volatilization reaction (Eq. 1) and there is silica in the sample although it is not detected.

These data suggest the formation of crystalline stabilized zirconia and a vitreous phase of silica and yttria after high temperature sintering of the samples containing Y₂O₃, the first step for its formation being the thermal decomposition of zircon (Eq. 2), which would be accelerated by yttria:



Dissociation of zircon (Eq. 2) takes place at much higher temperatures (1676 °C) than the ones of the experiments, although due to several factors, such as particle size or the presence of impurities, the reaction can start at much lower temperatures [6]. The presence of Y_2O_3 can then favour the decomposition of $ZrSiO_4$ by different ways, among them giving more thermodynamic stability to the ZrO_2 obtained as a product, by stabilizing it in its cubic form and forming a solid solution [7]. Other factors, such as surface effects, can also facilitate the decomposition.

Silica was not detected through XRD analysis because of its integration in the vitreous phase. For longer reaction times (480 minutes at 1400 °C, Fig. 2E) silica is revealed as an amorphous hump and some incipient diffraction peaks corresponding to $Y_2Si_2O_7$ are detected.

$ZrSiO_4$ dissociation (Eq. 2) favours volatilization as free silica is less thermodynamically stable than zircon, being therefore the maximal equilibrium pressure of $SiO(g)$ slightly higher, which means that the formation of $SiO(g)$ is favoured. Another factor is that the silica activity in the vitreous phase is higher than when it is forming crystals (as in zircon), and silica volatilization results easier when it is part of the glass phase.

In a second step, silica will also react with yttria, leading to the formation of yttrium disilicate, according to the following reaction:



Yttrium disilicate is not found in DRX analysis except after long reaction times (Fig. 2E), which suggests again the formation of a glassy phase. Yttrium disilicate crystals bear a very low silica activity, but in this case, as it is forming part of the glass phase, the activity will be relatively high.

The dissociation of zircon with Y_2O_3 is analogous to that with other zirconia stabilizing oxides, as CaO and MgO , which react with zircon giving place to the formation of silicates [8].

The decomposition of zircon (Eq. 2) and the formation of a glass phase (Eq. 3) will favour the reduction of silica to $SiO(g)$ (Eq. 1), but if the samples are sintered, the extension of the solid/gas interphases will be reduced through densification, and the production and evacuation of the gases is hindered. Most part of the glass formed in sintered $ZrSiO_4/Y_2O_3$ will be trapped inside the sample and the volatilization will only happen in the surface, therefore explaining the minimal weight loss variation with Y_2O_3 content of sintered samples.

When SiO_2/Y_2O_3 samples undergo the volatilization process, the weight loss is increased again with yttria content (Fig 4). The process is, as it happened with zircon, enhanced due to the formation of a glassy phase with higher silica activity (Eq. 3).

The fact that yttria is not detected in the diffractograms of sintered samples is due both to its solid solution in zirconia (indirectly observed in the fact that zirconia is stabilized) and, in lesser extent, the formation of yttrium disilicate, which is also not detected for short sinterization times due to the low quantities formed and its being a vitreous phase. A small part of the yttria might also form part of a solid solution in zircon.

The presence of Y_2O_3 will not only enhance the volatilization by favouring the thermal dissociation of zircon (Eq. 2) and the formation of a glass phase (Eq. 3), but it was pointed out it

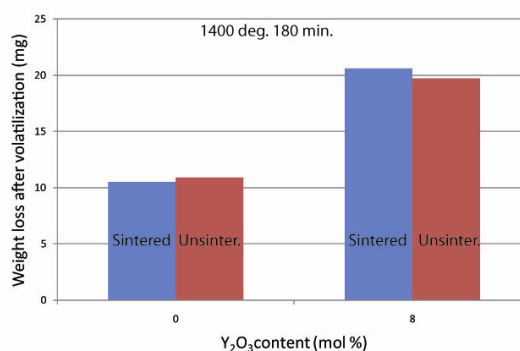


Fig 4.- Weight losses for SiO_2/Y_2O_3 samples, after heat treatment for 3 hours at 1400 °C.

might also slightly favour volatilization (Eq. 1), as the formation of cubic or tetragonal zirconia is more thermodynamically favoured than the formation of monoclinic zirconia [5].

Being this a minor effect (the volatilization of SiO_2 is also increased with Y_2O_3 content, without zirconia in the system), the stabilization of zirconia can also increase the volatilization of zircon: if zirconia is stabilized in its cubic or tetragonal phase, it will be thermodynamically more stable than monoclinic zirconia, and therefore the reaction shown in Eq. 1 could be slightly favoured. Also, under very low oxygen potentials, a considerable oxygen deficiency is found in zirconia. The thermodynamic stability of the cubic phase under these conditions is relatively higher, as the vacancies in the crystal lattice have higher energy in tetragonal and monoclinic phases than in cubic phase, so for a zirconia with a substoichiometric content in oxygen the cubic phase will be more stable than the others [9]. Experimental work is underway to determine the relevance of this effect in the total increase of volatilization associated to yttria addition.

Conclusion

It has been found that the content in Y_2O_3 favours the volatilization of the silica in zircon when heated under low oxygen pressures. This is due to two different effects of yttria: on one side it favours the dissociation of zircon and the formation of yttrium silicates, producing a vitreous phase in which the SiO_2 is more easily volatilized than it was when forming part of zircon. On the other side, yttria stabilizes the zirconia formed through the decomposition and volatilization of silica, being therefore the formation of ZrO_2 thermodynamically favoured. The first cause seems to have more relevance as losses experimented by silica (without zirconia in the system that is stabilized) are also remarkable increased with Y_2O_3 content.

The effect of the presence of yttria can also be appreciated in sintered samples, but the variation in weight loss is smaller as the higher compactness of these limits the rate of the volatilization.

References

- [1] R. Nielsen, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. 39, Wiley-VCH, Weinheim 2003
- [2] R. Stevens: An Introduction to Zirconia (Magnesium Elektron Ltd. Twickenham, UK, 2000).
- [3] P. Barreiro, P. Rey, A. Souto, F. Guitián: J. Eur. Cer. Soc Vol 29 (2009) p. 653
- [4] L.K. Lou, T.E. Mitchell, A.H. Heuer: J. Am. Ceram. Soc. Vol. 68 (1985) p.39-58
- [5] S. De Souza and B.S. Terry: J. Mater. Sci. Vol. 29 (1994) p. 3329
- [6] A. Kaiser, M. Lobert and R. Telle: J. Eur. Cer. Soc. Vol 28 (2008) p. 2199
- [7] P. Pena and S. De Aza: J. Mater. Sci. Vol. 19 (1984) p. 135
- [8] S.Z. El-Tawil, K.A. El-Barawy and A.A. Francis; J. Ceram. Soc. Japan Vol. 107 (1999) p. 193
- [9] S. Fabris, A.T. Paxton and M.W. Finnis: Acta Materialia Vol. 50 (2002) p. 5171

