

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS DOCTORAL

**Contribución al estudio de sistemas  $ZrO_2-Ln_2O_3$  y  $ZrO_2-Y_2O_3-Ln_2O_3$  ( $Ln=Ce, Nd, Y, Dy, Er$ )**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Carmen Pascual Centenera**

Madrid, 2015

TP  
1981  
057

Carmen Pascual Centenera



\* 5 3 0 9 8 5 5 3 3 0 \*  
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x-53-044056-2

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE SISTEMAS  $ZrO_2-Ln_2O_3$  Y  $ZrO_2-Y_2O_3-Ln_2O_3$   
(Ln=Ce,Nd,Y,Dy,Er)

Departamento de Química Física  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1981



BIBLIOTECA

© Carmen Pascual Centenera  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1981  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-6000-1981

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE SISTEMAS

$ZrO_2-Ln_2O_3$  y  $ZrO_2-Y_2O_3-Ln_2O_3$

(Ln = Ce, Nd, Y, Dy, Er)

CARMEN PASCUAL CENTENERA

Memoria presentada para optar al grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

Director: Dr. Don Pedro Durán Botía - Investigador Científico  
Instituto de Cerámica y Vidrio - C.S.I.C., Madrid

Ponente: Dr. Don Felipe Calvo Calvo - Catedrático  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid.

Madrid, marzo 1980.



CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE SISTEMAS  $ZrO_2-Ln_2O_3$   
y  $ZrO_2-Y_2O_3-Ln_2O_3$  (Ln = Ce, Nd, Y, Dy, Er).

R E S U M E N

El dióxido de circonio o circonia ( $ZrO_2$ ) es, probablemente, a pesar de su relativa abundancia y, por tanto, su precio razonablemente alto, el material de mayores perspectivas de aplicación en diversos sectores industriales. Sin embargo, su polimorfismo, refractariedad y alta inercia química, exigen de la adición de otros óxidos para lograr una correcta utilización del mismo. Ello implica la necesidad de tener un conocimiento exhaustivo de la interacción del  $ZrO_2$  con aquellos óxidos que lo estabilizan, lo cual pasa por hacer un establecimiento riguroso de los diagramas de fases en equilibrio de los mismos.

En este sentido, y partiendo del conocimiento de parámetros tales como tamaño del catión añadido, electronegatividad y carácter de enlace iónico Ln-O, la investigación presente tiene por objeto el estudio de aquellos sistemas binarios  $ZrO_2-Ln_2O_3$  y ternarios  $ZrO_2-M_2O_3-Ln_2O_3$  en los que los óxidos  $Ln_2O_3$  elegidos se han creído los más idóneos para lograr materiales basados en  $ZrO_2$  con mejores posibilidades de aplicación.

Teniendo en cuenta que la preparación de compuestos o de soluciones sólidas formadas entre óxidos de muy alta pureza (> 99,9 %) y elevados puntos de fusión (> 2400°C), necesita de medios de calentamiento que permitan conseguir temperaturas del

orden de 1800°C-2000°C, y que aún así sólo se consigue el equilibrio en estado sólido con largos tiempos de tratamiento, en esta investigación se ha utilizado como método de preparación de las muestras, dentro de los sistemas binarios, la co-fusión de las mezclas de los óxidos correspondientes. Para ello, las composiciones han sido fundidas al aire en el hogar de un horno solar de eje vertical de una potencia térmica de 2 kW, y enfriadas rápidamente (quenching) por ocultación de la radiación solar o dejándolas caer en agua. De esta forma, las condiciones de equilibrio conseguidas en sólo unos segundos por la rápida migración de las partículas en estado líquido, se pueden mantener a temperatura ambiente y estudiar los fenómenos producidos.

Partiendo de estas soluciones sólidas de alta temperatura, las distintas composiciones han sido sometidas después a diferentes tratamientos térmicos en el intervalo que va desde la temperatura ambiente hasta ~2000°C, siendo mantenidas en cada nivel térmico el tiempo suficiente para conseguir el equilibrio entre fases sólidas y, después, enfriadas rápidamente al aire.

Las fases presentes en las muestras enfriadas han sido identificadas mediante difracción de rayos X, y los límites de los dominios de homogeneidad de las distintas soluciones sólidas han sido determinados por la medida con precisión de los parámetros reticulares de las mismas. Para ello, solamente fueron utilizadas líneas con ángulo de difracción  $2\theta > 60^\circ$ . Un valor del parámetro reticular era determinado sobre cada línea y, entonces, aquellos eran puestos en función de  $1/2(\cos^2\theta/\sin\theta + \cos^2\theta/\theta)$ . Por extrapolación de la recta obtenida, se llegaba al valor más correcto

para el parámetro reticular de cada composición en estudio.

A bajas temperaturas, uno de los principales objetivos de la presente investigación, era el de estudiar posibles fenómenos de ordenamiento en las soluciones sólidas de alta temperatura, y definir la composición y estabilidad de las diferentes fases ordenadas en los diferentes sistemas. Para ello, composiciones en un amplio margen de concentraciones en  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  han sido tratadas en el intervalo de temperaturas de  $800^\circ\text{C}$ - $1800^\circ\text{C}$ , durante períodos de tiempo entre 1 y 6 meses.

En las zonas de los sistemas  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Ln}_2\text{O}_3$  en los que estaba involucrada la transformación monoclinica-tetragonal del  $\text{ZrO}_2$ , los diagramas de fases han sido establecidos mediante la utilización de técnicas tales como difracción de rayos X de alta temperatura, dilatometría y análisis térmico diferencial.

En cuanto se refiere a los sistemas ternarios  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , la distribución de fases en estado sólido ha sido establecida mediante difracción de rayos X sobre muestras, en número suficiente, sinterizadas a  $1800^\circ\text{C}$  durante 5-10 horas y enfriadas lentamente a la temperatura ambiente.

El estudio de la cinética de formación de la solución sólida fluorítica  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y$ , ha sido llevado a cabo sobre probetas siempre prensadas en las mismas condiciones de prensado, y calentadas en el intervalo de temperaturas de  $1300^\circ\text{C}$ - $1650^\circ\text{C}$  durante tiempos entre 5 minutos y 25 horas, según el sistema de que se tratara. La cantidad de fase transformada ha sido determinada mediante análisis cuantitativo por difracción de rayos X.

Finalmente, composiciones seleccionadas dentro de los dominios de homogeneidad de la fase fluorítica han sido prensadas isostáticamente, sinterizadas a 1800°C durante 5-10 horas y después medidas sus conductividades totales al aire en corriente alterna de 1592 Hz, y sus conductividades parciales en el intervalo de temperaturas entre 500°C y 1200°C y de presiones parciales de oxígeno entre 1 y  $10^{-2}$  atmósferas.

El conjunto de resultados obtenidos, como consecuencia de tales experimentos, nos ha permitido establecer:

a) Dentro de los sistemas binarios  $ZrO_2-Ln_2O_3$ , cuales son las cantidades mínimas necesarias de aditivo, para formar una solución sólida cúbica estable con la circonia ( $ZrO_2$ ), en el intervalo de temperaturas desde el ambiente a la fusión.

b) Los dominios de homogeneidad de las soluciones sólidas de alta temperatura basadas en  $ZrO_2$ ,  $Ln_2O_3$  y, como en el caso del sistema  $ZrO_2-Nd_2O_3$ , el dominio de homogeneidad de la solución sólida basada en el compuesto definido con estructura cúbica de pirocloro  $Nd_2Zr_2O_7$ .

c) Las composiciones, estabilidad y regiones de existencia de nuevas fases que aparecen en algunos de los sistemas de la serie, como consecuencia de fenómenos de ordenamiento que sufren, a baja temperatura, las soluciones sólidas de tipo fluorita ( $F_{ss}$ ) y del tipo ( $C_{ss}$ ) de los óxidos de tierras raras de alta temperatura.

Las nuevas fases descubiertas tienen estructura romboédrica en el caso de la fase  $\delta$   $-Ln_4Zr_3O_{12}$  y hexagonal en el caso de las fases  $Ln_5Zr_2O_{11,5}$  y  $Ln_6ZrO_{11}$ .

d) Nuevos diagramas de fases en equilibrio en el subsólido para los sistemas  $ZrO_2-Y_2O_3$ ,  $ZrO_2-Dy_2O_3$  y  $ZrO_2-Er_2O_3$ , a la vez que se aportan datos suficientes para establecer de una forma definitiva los diagramas de fases en equilibrio para los sistemas  $ZrO_2-CeO_2$  y  $ZrO_2-Nd_2O_3$ , los cuales sólo se conocían parcialmente.

e) Dentro de los sistemas ternarios  $ZrO_2-Y_2O_3-Ln_2O_3$ , los dominios de homogeneidad de la fase fluorítica que es la de mayor interés tecnológico, influencia que tiene la adición combinada de dos óxidos sobre la formación de la misma, consecuencias prácticas de este efecto combinado en cuanto se refiere a la disminución de la cantidad de aditivo ( $Y_2O_3 + Ln_2O_3$ ) necesaria para obtener dicha solución sólida estable, comparativamente con la que se necesita cuando este aditivo se hace separadamente. Estabilidad térmica de la solución sólida fluorítica obtenida y, en definitiva, repercusión económica en la obtención de un material de este tipo.

f) La cinética de formación de la solución sólida fluorítica ternaria a partir de los óxidos correspondientes, en aquellos sistemas en los que el óxido  $Ln_2O_3$  era representativo de una estructura determinada dentro de la serie de los elementos de tierras raras. Modelo de difusión al que se ajusta dicho proceso y la energía de activación del mismo en todos los casos estudiados.

g) El tipo de conducción presente en cada una de las composiciones seleccionadas, a través de la determinación experimental del número de transporte iónico de las mismas, dentro del intervalo de temperaturas y presiones parciales de oxígeno previamente establecidos.

h) Una clasificación de los materiales en función de sus propiedades de conducción, al mismo tiempo que se sugieren diversas áreas en las que este tipo de materiales podrán encontrar una aplicación rentable.

Finalmente, como consecuencia de la labor aquí desarrollada, se dan algunas orientaciones para planificar nuevas investigaciones sobre la base de lo aquí establecido.

Mi sincero agradecimiento:

Al Dr. Don Pedro Durán Botía, Investigador Científico, Jefe de la Unidad Estructural de Investigación de Productos Especiales del Instituto de Cerámica y Vidrio del C.S.I.C., por el interés que ha puesto en la dirección de esta Tesis y su constante apoyo.

Al Prof. Dr. Don Felipe Calvo Calvo, Director del Departamento de Metalurgia de la Facultad de Ciencias Químicas, de la Universidad Complutense de Madrid, por su amabilidad al supervisar y presentar esta Tesis.

Al Dr. Don José Ramón Jurado Egea, por su inestimable colaboración experimental y teórica en el estudio de las conductividades eléctricas.

A todos los compañeros del Instituto de Cerámica y Vidrio del C.S.I.C., por la ayuda recibida a lo largo de todo el trabajo y en especial a Don Francisco Almendros Martínez, por su colaboración en el desarrollo del trabajo experimental. A Doña Ma del Carmen Alvarez-Estrada y Don Guillermo Díaz Serrano, por la confección y reproducción de esta Memoria.

I N D I C E

	Página
INTRODUCCION	
CAPITULO I : REVISION BIBLIOGRAFICA	1
1. POLIMORFISMO DEL $ZrO_2$ .....	5
2. POLIMORFISMO DE LOS OXIDOS DE TIERRAS RARAS .....	11
3. ESTABILIZACION DEL $ZrO_2$ .....	14
 CAPITULO II: TECNICAS Y METODOS DE TRABAJO	
1. PREPARACION DE LAS COMPOSICIONES....	21
1.1.-Materias primas utilizadas .....	21
1.2.-Modo de preparación .....	21
1.3.-Cálculo de composiciones .....	21
1.4.-Prensado .....	22
1.5.-Tratamientos térmicos .....	22
1.6.-Medida y control de la temperatura.	26
1.7.-Pulido y platinado de las muestras.	26
2. METODOS DE ANALISIS DE LAS COMPOSICIONES	
2.1.1.-Difracción de rayos X a temperatura ambiente .....	26
2.2.-Difracción de rayos X a temperatura elevada .....	28
2.3.-Dilatación térmica .....	29
2.4.-Análisis térmico diferencial .....	29

3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA MEDIDAS	
DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA .....	30
3.1.-Principios básicos .....	30
3.1.1.-Conductividad total .....	30
3.1.2.-Conductividades parciales .....	31
3.2.-Dispositivo experimental .....	32
3.2.1.-Horno de alimentación y regu-	
lación de la temperatura .....	32
3.2.2.-Descripción del dispositivo....	33
3.2.3.-Calibrado del dispositivo .....	34
3.2.4.-Realización de las medidas ....	34

### CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSION

SISTEMA CIRCONIA-OXIDO DE CERIO	
1. GENERALIDADES Y ANTECEDENTES.....	36
2. SOLUCIONES SOLIDAS ENTRE CIRCONIA Y	
CERIA A ALTA TEMPERATURA .....	40
3. TRANSICION ENTRE LAS SOLUCIONES SOLI-	
DAS DE ALTA Y BAJA TEMPERATURA.....	48
4. FASES INTERMEDIAS EN EL SISTEMA	
$ZrO_2$ - $CeO_2$ .....	51
5. CONSTRUCCION DEL DIAGRAMA DE FASES....	56
SISTEMA CIRCONIA-OXIDO DE NEODIMIO	
1. SOLUCIONES SOLIDAS DE OXIDO DE NEODI-	
MIO EN CIRCONIA .....	59
2. FORMACION DE NUEVAS FASES EN EL DOMI-	
NIO DE LA SOLUCION SOLIDA FLUORITICA..	63

3.	SOLUCIONES SÓLIDAS DE LA CIRCONIA	
	EN $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .....	69
4.	RELACIONES DE FASES EN EL SISTEMA	
	$\text{ZrO}_2$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .....	71
	SISTEMA CIRCONIA-OXIDO DE YTRIO	
1.	ZONA RICA EN $\text{ZrO}_2$ .....	75
1.1.-	Inversión monoclinica-tetragonal	
	de la circonia .....	75
1.2.-	Soluciones sólidas de óxido de ytrio	
	en circonia .....	81
2.	ZONA DEL SISTEMA RICA EN $\text{Y}_2\text{O}_3$ .....	83
2.1.-	Soluciones sólidas de circonia	
	en $\text{Y}_2\text{O}_3$ .....	83
3.	FENOMENOS DE ORDENAMIENTO.....	85
3.1.-	Formación de nuevas fases a bajas	
	temperaturas.....	85
4.	EL LIQUIDUS.....	91
5.	DIAGRAMA DE FASES PROPUESTO PARA	
	EL SISTEMA $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ .....	92
	SISTEMA CIRCONIA-OXIDO DE DYSPROSIO	
1.	REGION RICA EN $\text{ZrO}_2$ .....	95
2.	ZONA RICA EN $\text{Dy}_2\text{O}_3$ .....	102
3.	RELACIONES DE FASES PARA EL SISTEMA	
	$\text{ZrO}_2$ - $\text{Dy}_2\text{O}_3$ .....	106

SISTEMA CIRCONIA-OXIDO DE ERBIO

1.	LA REGION RICA EN CIRCONIA Y SU INVERSION TETRAGONAL-MONOCLINICA.....	108
2.	LA REGION RICA EN $\text{Er}_2\text{O}_3$ .....	111
3.	FORMACION DE FASES ORDENADAS A BAJAS TEMPERATURAS.....	113
4.	EL LIQUIDUS.....	117

SISTEMAS TERNARIOS CIRCONIA-OXIDO DE  
YTRIO- $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln = Ce, Nd, Dy, Er)

1.	EL SISTEMA TERNARIO $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - - $\text{CeO}_2$ .....	121
1.1.	-El sistema binario $\text{CeO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ .....	121
1.2.	-Estudio cristalográfico de la solu- ción sólida fluorítica en el siste- ma ternario $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ .....	126
2.	EL SISTEMA TERNARIO $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - - $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .....	131
3.	EL SISTEMA TERNARIO $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - - $\text{Dy}_2\text{O}_3$ .....	133
4.	EL SISTEMA TERNARIO $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - - $\text{Er}_2\text{O}_3$ .....	136
5.	CINETICA DE FORMACION DE LA SOLUCION SOLIDA FLUORITICA EN SISTEMAS $\text{ZrO}_2$ - - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .....	138

5.1.-Determinación de la fracción de circonia transformada.....	144
5.2.-Evolución de las fases y curvas de transformación.....	154
5.2.1.-Solución sólida $Zr_{0,805}Y_{0,130}Ce_{0,065}O_{1,935} \square O_{0,065}$ ..	154
5.2.2.-Solución sólida $Zr_{0,670}Y_{0,130}Nd_{0,200}O_{1,835} \square O_{0,165}$ ..	155
5.2.3.-Solución sólida $Zr_{0,82}Y_{0,09}Er_{0,09}O_{1,91} \square O_{0,09}$ .....	157
5.3.-Tratamiento matemático.Constantes de velocidad y energías de activación...	158
6. ESTUDIO DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA EN SOLUCIONES SOLIDAS BASADAS EN CIR- CONIA.....	164
6.1.-Conductividad total.....	166
6.2.-Estudio del modo de conducción. Conductividades parciales.....	170
CAPITULO IV: CONCLUSIONES.....	176
BIBLIOGRAFIA.....	185

**I N T R O D U C C I O N**



En los últimos años, la espectacular evolución en las técnicas de alta temperatura empleadas exige la utilización de materiales con alto rendimiento en servicio. Ello ha hecho poner la atención en el desarrollo de nuevos materiales de alta temperatura que respondan a tales exigencias. Sin embargo, la evolución en la investigación de las mismas se ve muchas veces frenada por el desconocimiento que se tiene del comportamiento de tales materiales, sobre todo cuando son sometidos a solicitaciones extremas a altas temperaturas.

Desde el punto de vista teórico en el campo de la química del sólido, el estudio de materiales cerámicos de alta temperatura presenta un interés no menos importante. En condiciones de trabajo como las que veremos en nuestro estudio, es decir, a temperaturas superiores a 2000°C, la energía transmitida a las partículas las dota de una movilidad extraordinaria dentro de la red cristalina, lo cual da lugar en la mayor parte de los casos a la creación de defectos en la misma. Dependiendo de la estequiometría de los elementos puestos en juego, estos fenómenos se traducen en la formación de nuevas fases que pueden conservar o no su composición de origen. Todo ello repercutirá de forma directa en la calidad del material de que se trate, ya que ella está estrechamente relacionada con sus propiedades estructurales.

De entre otros materiales con posibilidades de utilización en la tecnología de altas temperaturas, es el dióxido de circonio ( $ZrO_2$ ) el que presenta mejores perspectivas. Su alta refractariedad ( $T_f = 2700^\circ C$ ) y su elevada estabilidad química, junto a su precio actualmente más asequible, son cualidades que han

hecho poner gran atención sobre él como el material más idóneo para esta tecnología de punta.

Sin embargo, una buena utilización de los materiales basados en circonia ( $ZrO_2$ ), pasa por la eliminación previa de la transformación monoclinica-tetragonal del mismo, la cual se produce con un fuerte cambio de volumen que provoca la destrucción de dichos materiales cuando están en servicio.

Desde hace muchos años se conoce que la adición de determinadas cantidades de  $MgO$  o  $CaO$  al  $ZrO_2$ , da lugar a la formación de una solución sólida con estructura cúbica del tipo fluorita que constituye lo que se llama "circonia estabilizada". Sin embargo, esta solución sólida se descompone eutectoidalmente por debajo de  $1500^\circ C$ , dando lugar a la formación de  $ZrO_2$  tetragonal que no es estable y se transforma, a su vez, en fase monoclinica con la consiguiente expansión y destrucción del material en servicio.

En este sentido, los óxidos de los elementos de tierras raras y el del ytrio, de propiedades químicas y cristalográficas muy semejantes, presentan grandes analogías estructurales con el óxido de circonio, lo que nos permite pensar en la posibilidad de formación de soluciones sólidas estables entre ellos. El mayor inconveniente que presenta su utilización es la escasez de los mismos y, por tanto, su precio elevado, sin embargo, en determinadas circunstancias su rendimiento en servicio supera con creces el alto costo.

Un intento de comercializar estos materiales a precios asequibles, pasa necesariamente por un conocimiento exhaustivo de

los sistemas de óxidos binarios  $ZrO_2-Ln_2O_3$  y, una vez conocidas las relaciones de fases, ver cuales son las posibilidades que, aditivos combinados de este tipo de óxidos, pueden tener en disminuir al mínimo posible la cantidad de óxido estabilizador del  $ZrO_2$  en su forma cúbica, sin detrimento de las propiedades del material obtenido.

Dentro del contexto general que presentan estos materiales, un número relativamente grande de trabajos se han dedicado, en los últimos veinte años, al conocimiento de la conducción eléctrica de las soluciones sólidas de tipo fluorita. Este interés ha estado suscitado por las amplias perspectivas que ofrecen tales materiales para su utilización como electrolitos sólidos de pilas de combustible de alta temperatura o como electrodos calientes en la conversión MFD (MagnetoFluidoDinámica) de la energía, como alternativa en la producción de energía eléctrica, todo ello dependiendo del tipo de conductividad eléctrica que estos materiales presenten.

Por tanto, el interés del estudio que se ha realizado en la presente investigación muestra dos aspectos bien definidos, el uno teórico en cuanto concierne al campo de la química del sólido, el otro práctico por su relación con la tecnología de materiales de alta temperatura.

Teniendo en cuenta esta doble vertiente, la presente investigación se ha desarrollado, esquemáticamente, de la forma siguiente:

- Estudio de las relaciones de fases en los sistemas binarios  $ZrO_2-Ln_2O_3$  ( $Ln = Ce, Nd, Y, Dy$  y  $Er$ ), en los que se presta espe-

cial atención al problema de la estabilización del  $ZrO_2$ , y al estudio de los fenómenos de ordenamiento que sufren, a bajas temperaturas, las soluciones sólidas de alta temperatura.

- Una vez establecidos los diagramas de fases en equilibrio de los sistemas binarios  $ZrO_2-Ln_2O_3$ , se ha estudiado la distribución de fases en estado sólido en los sistemas ternarios  $ZrO_2-Y_2O_3-Ln_2O_3$  ( $Ln = Ce, Nd, Dy$  y  $Er$ ), haciéndose hincapié en las zonas de mayor interés tecnológico, es decir, en aquéllas donde se forma la solución sólida fluorítica, para establecer con precisión su dominio de homogeneidad.

- Estudio, en aquéllos sistemas ternarios en los que el tercer óxido es representativo de una estructura determinada dentro de la serie de los elementos de tierras raras, de la cinética de formación de la solución sólida fluorítica, la conductividad total y las conductividades parciales en distintas atmósferas ambientales de composiciones seleccionadas.

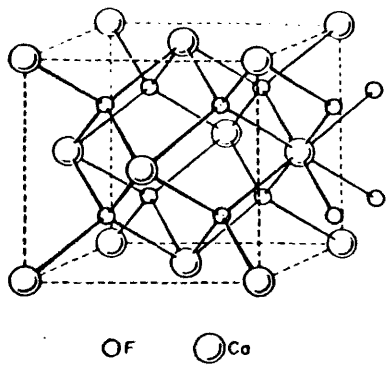
**CAPITULO I : REVISION BIBLIOGRAFICA**

### 1. POLIMORFISMO DEL $ZrO_2$ .

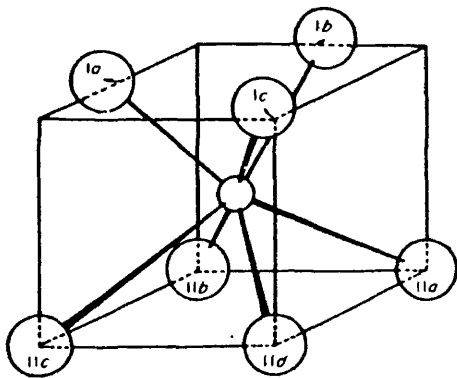
Si bien el  $ZrO_2$  (circonia) es un material de gran interés en la industria para la fabricación de crisoles, revestimientos de hornos, almacenamiento de calor, etc., dadas sus conocidas propiedades de refractariedad y estabilidad química, sin embargo, en estado puro no puede ser utilizado debido a que sufre dos cambios polimórficos monoclinica  $\rightarrow$  tetragonal  $\rightarrow$  cúbica, con un cambio de volumen del orden del 7%, lo cual da lugar a su destrucción cuando el material está en servicio.

La forma monoclinica, con dimensiones  $a_0 = 5,169 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 5,232 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5,341 \text{ \AA}$  y  $B = 99,15^\circ$ , es la única forma estable de la circonia a temperatura ambiente (1). WYCKOFF (2) ha mostrado que en ella el ión circonio tiene un número de coordinación 7 (ver figura 1b). Un grupo de átomos de oxígeno adopta una distribución cuadrangular con distancias Zr-O de  $2,21 \text{ \AA}$ , y el otro grupo de átomos se distribuye triangularmente con distancias Zr-O de  $2,07 \text{ \AA}$ . Su similitud con la estructura de fluorita se puede ver por comparación con la figura 1a.

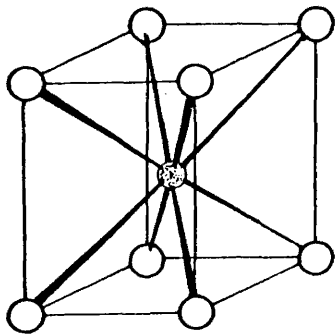
La forma tetragonal, mostrada en la figura 1c, aparece a alrededor de  $1170^\circ\text{C}$ . Esta nueva fase es el resultado de un cambio de coordinación 7 a otro de coordinación 8. Para ello tiene que darse una pequeña reordenación de los oxígenos que dan paso a un cuarto átomo que queda casi en el mismo plano pero localizado a una distancia de  $3,76 \text{ \AA}$  con respecto al ión circonio. Con ello se logra una orientación más simétrica. Las dimensiones de la celdilla unidad de esta fase en la temperatura de transformación son  $a_0 = 5,05 \text{ \AA}$  y  $c_0 = 5,16 \text{ \AA}$ , con una relación axial muy



(a)



(b)



(c)

FIG.1. Estructuras cristalinas del  $ZrO_2$ .

próxima a la unidad.

VOLTEN (3) puntualiza que la forma tetragonal no puede ser retenida por enfriamiento brusco a la temperatura ambiente, sin embargo, ésta puede permanecer indefinidamente a esta temperatura si la circonia es preparada por calcinación a baja temperatura de sales de circonio tales como el cloruro o el nitrato. La explicación más usual que se ha dado de este fenómeno es la de que la forma de alta temperatura se estabiliza por el agua o por otros aniones (4). Sin embargo, esta hipótesis no se puede mantener hoy, ya que experimentos posteriores así lo evidencian. Por un lado CLEARFIELD (5), sobre un precipitado amorfo de  $ZrO_2$  hidratado que había sido mantenido en agua destilada a reflujo, obtenía la siguiente secuencia de fases:

PDO AMORFO  $\rightarrow$  TETRAGONAL + MONOCLINICA  $\rightarrow$  MONOCLINICA

de la que se deduce que el agua no juega ningún papel en la estabilización del  $ZrO_2$  tetragonal. El segundo experimento que confirma esta hipótesis fué llevado a cabo por MAZDIYASNI y otros (6), quienes obtenían la fase tetragonal a temperatura ambiente en circonia ultrapura obtenida por calcinación de alcóxidos de circonio. Es impensable que en un material así puedan jugar algún papel las impurezas en estabilizar la circonia tetragonal, por lo que se pensó que dicha formación debe ser una propiedad fundamental del material mismo. GARVIE (7) sugiere que la existencia de dicha fase no es mas que un efecto del tamaño cristalino, ya que su formación siempre va asociada con circonia finamente dividida. Mediante experimentos de calcinación de precipitados de circonia y de nitrato de circonio, y medida del tamaño

de cristal de la circonia tetragonal obtenida en función de la temperatura de calcinación, este autor muestra que existe un tamaño crítico de cristal (300 Å) por encima del cual la circonia tetragonal no es estable y, por otra parte, este valor es independiente del método de preparación.

Igualmente, CLEARFIELD (5) y MAZDIYASNI y otros (6) aportan datos de la existencia de circonia cúbica metaestable en precipitados finamente divididos. Posteriormente VEIGA (8) también puso de manifiesto la existencia de esta fase en precipitados de circonia obtenidos a partir de  $\text{Cl}_4\text{Zr}$  y de alcóxidos de circonio. GARVIE (7), basándose en consideraciones de energía libre superficial y tamaño de cristal, y por comparación con el óxido isomorfo  $\text{HfO}_2$ , postula que la existencia de dicha fase cúbica es dudosa, y concluye que la secuencia de fases que se obtiene tanto a partir de hidratos de circonia como de  $\text{ZrO}_2$  obtenido por calcinación de nitrato de circonio, es la siguiente:

TETRAGONAL  $\rightarrow$  TETRAGONAL + MONOCLINICA  $\rightarrow$  MONOCLINICA

Sin ánimo de entrar en la discusión de este tema, ya que no es objeto del trabajo presente, DURAN y PASCUAL (9) también estudiaron la descomposición térmica de hidratos de circonia y de oxiclورو de circonio habiendo encontrado, como pone de manifiesto la figura 2, que la secuencia de fases está de acuerdo con lo postulado por GARVIE (7). Sin embargo, esto no puede considerarse como concluyente ya que serían necesarias otras técnicas de estudio que, posiblemente, aclararan esta disquisición sobre el tema.

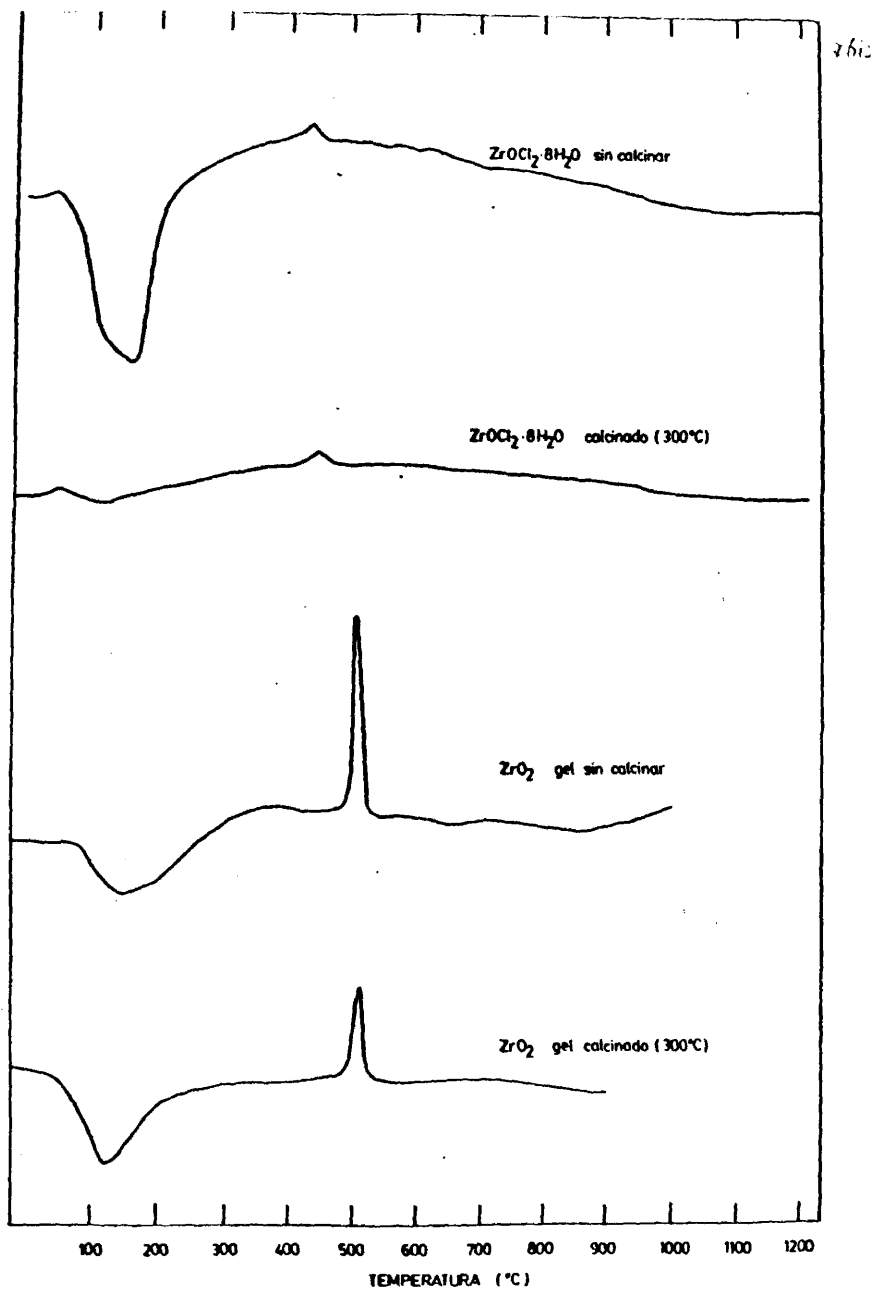


FIG.2. Curvas de ATD de  $ZrO_2$  hidratado y de oxido de circonio.

Superado este punto con el resultado definitivo que fuere, se ha de convenir que en cualquier caso se está hablando de fases metaestables, las cuales han de evolucionar hacia la fase estable de la circonia que es la monoclinica, la cual, una vez obtenida, vuelve a presentar los problemas de cambio de volumen cuando se le calienta a altas temperaturas, con la consiguiente destrucción del material.

Por todo ello, el primer problema que plantea la utilización de este material es el de la supresión de la transformación monoclinica-tetragonal, cuyos efectos son catastróficos. Su importancia es tan relevante que varios autores han intentado dar una explicación convincente del mecanismo por la que la misma tiene lugar. VOLTEN (10) define esta transformación como un proceso que se realiza sin difusión, es decir, de naturaleza isotérmica, sin embargo, ésta se produce dentro de un intervalo amplio de temperatura o, lo que es lo mismo, se realiza con una histéresis determinada. Durante la transformación se deben mantener unas determinadas relaciones de orientación cristalográfica, es decir, los ejes  $c_0$  de ambas estructuras deben permanecer paralelos. El eje  $b_0$  debe permanecer paralelo a un eje  $a_0$  tetragonal, mientras que el otro eje  $a_0$  tetragonal debe estar inclinado  $9,2^\circ$  con respecto al eje  $a_0$  monoclinico.

Por otro lado SMITH y NEWKIRK (11) aportan la idea de que la transformación debe tener lugar por rotación de los iones oxígeno en coordinación triangular en el plano (100), necesiándose para ello que los oxígenos se muevan solamente una distancia de  $1,2 \text{ \AA}$ , por lo que este mecanismo implica que se cumplan

las siguientes relaciones de orientación,  $(001)_m // (001)_t$  y  $(100)_m // (110)_t$ .

Finalmente son GRAIN y GARVIE (12) quienes aportan su contribución a esclarecer el mecanismo de esta transformación. Ellos hacen su interpretación apoyándose en la teoría de UBBELOHDE (13) de transformaciones continuas de fases. De acuerdo con la misma, si un cristal de  $ZrO_2$  monoclinico se calienta en la temperatura correspondiente a la región de transición, dominios de la fase tetragonal se forman en la matriz monoclinica, y estos dominios se orientan hasta cumplirse las relaciones dadas anteriormente. Durante la transformación, el cristal se puede considerar como un híbrido en el que las dos fases coexisten íntimamente acopladas, lo cual parece posible dado que ambas estructuras están estrechamente relacionadas. Sin embargo, ello supone no estar de acuerdo con la regla de las fases, la cual postula que dos fases en equilibrio deben ser distintas y perfectamente separadas. No obstante, ellos hacen constar que dicha transformación se desarrolla con una considerable energía de deformación, ya que hay una apreciable diferencia de volumen entre las dos fases y, por tanto, si este término de energía de deformación se añade al contexto de energía libre del sistema, ello equivaldría a aumentar un grado de libertad, con lo que entonces la regla de las fases es sólo aparentemente violada. Por otro lado, como quiera que la deformación que se requiere para acoplar un dominio monoclinico en una matriz tetragonal, no es la misma que se requiere para acomodar un dominio tetragonal en una matriz monoclinica, ello da lugar a que la trans-

formación monoclinica -- tetragonal, interpretada según la teoría de los dominios, se desarrolle con una cierta histéresis. Esta conclusión coincide con la dada por VOLTEN (10) al describir dicha transformación como similar a la transformación martensítica que ocurre en los metales, y que para el caso de la inversión de la circonia la describe con el nombre de transformación "brittle martensite".

Finalmente, y en lo que concierne al polimorfismo del  $ZrO_2$ , se conoce una tercera forma de este óxido con estructura cúbica similar a la de la fluorita de la figura 1 a, con un parámetro de red  $a_0 = 5,10 \text{ \AA}$ . Los primeros en aportar datos sobre la existencia de circonia cúbica fueron SMITH y CLINE (14) mediante difracción de rayos X de alta temperatura, los cuales determinan que la inversión reversible de circonia tetragonal --- cúbica se produce a 2285°C. Posteriormente, esta temperatura fué corregida por VIECHNICKI y STUBICAN (15) que la sitúan en 2370°C. Al igual que la fase tetragonal de la circonia, la forma cúbica tampoco puede ser retenida a la temperatura ambiente por enfriamiento brusco (quenching). Estos resultados eran confirmados por VOLTEN (3) utilizando también difracción de rayos X a alta temperatura. Sin embargo, WEBER (16) cuestiona estos resultados, indicando que los mismos fueron obtenidos en unas condiciones en las que el  $ZrO_2$  probablemente pierde oxígeno por contaminación con el soporte metálico del horno y, por tanto, esta forma cúbica podría no corresponder al  $ZrO_2$  estequiométrico. Posteriormente, RUIH y GARRET (17) estudian las relaciones entre el  $ZrO_2$  no estequiométrico y su inversión tetragonal-cúbica. Su trabajo es consis-

te con la existencia de una forma cúbica de alta temperatura para el  $ZrO_2$  estequiométrico. Por otro lado, se hace poco menos que imposible la construcción de un diagrama de fases razonable para el sistema Zr-O sin tener en cuenta la existencia de la inversión tetragonal-cúbica de composición estequiométrica. Estos resultados han sido avalados más recientemente por COYTURES (18) quien determina la temperatura de la inversión tetragonal-cúbica en distintos ambientes atmosféricos.

## 2. POLIMORFISMO DE LOS OXIDOS DE TIERRAS RARAS.

Así como el  $ZrO_2$  es desde hace tiempo un material de amplia utilización en la industria cerámica, no ocurrió lo mismo con los materiales cuyo componente fundamental fuese algún óxido de la serie de tierras raras. Es a partir del año 1920 cuando estos óxidos irrumpen en la industria moderna, encontrando su principal aplicación en vidriería; fabricación de vidrios transparentes a los rayos infrarrojos, caso del  $La_2O_3$ , o absorbentes en el caso del  $Pr_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$  y  $Sm_2O_3$ , coloración de vidrios, productos fluorescentes y luminiscentes bajo la acción de radiaciones de corta longitud de onda, etc.

La importancia de los óxidos de tierras raras se ha visto considerablemente aumentada en el campo de las industrias electrónica, de telecomunicaciones y, sobre todo, en la tecnología de las altas temperaturas. Sus cualidades de alta refractariedad, estabilidad térmica e inercia química bajo atmósferas neutras o reductoras y su resistencia a la corrosión por ciertos metales fundidos, les convierte en un grupo de materiales con amplias perspectivas de utilización en tecnologías de punta.

Por otro lado, son de una riqueza incomparable para el estudio de cristalquímica, por lo que hoy son muchos los grupos de químicos y fisico-químicos del estado sólido interesados por este campo.

Hasta hoy, los estudios se han encaminado fundamentalmente al conocimiento de sus estructuras y transformaciones alotrópicas y, de hecho, los trabajos realizados sobre los óxidos son de gran relevancia. Sin embargo, la influencia de la disolución de otros óxidos en el cambio de estructuras, así como el estudio de los sistemas de los óxidos de tierras raras con otros óxidos no se han desarrollado con la intensidad que su importancia requiere, aunque algunas investigaciones ya se han llevado a cabo.

Los primeros trabajos sobre el polimorfismo de los óxidos de tierras raras se deben a GOLDSCHMIDT, ULRICH y BARTH (19), los cuales descubrieron las tres variedades A, B y C que hoy se conocen y que corresponden a estructuras exagonal, monoclínica y cúbica respectivamente.

La estructura exagonal A pertenece al grupo espacial  $P3m1$  (20) y contiene una molécula de óxido de tierra rara ( $Ln_2O_3$ ) por celdilla unidad. La figura 3 presenta la proyección sobre el plano basal (001) de los átomos de la malla elemental A. El ión  $Ln^{3+}$  presenta una coordinación de 7. Cada átomo metálico está rodeado por 4 iones oxígeno a una distancia de  $2,40 \text{ \AA}$  aproximadamente, y por tres iones oxígeno a una distancia aproximada de  $2,70 \text{ \AA}$ . Seis iones oxígeno forman un octaedro y el sistema está colocado sobre un eje de orden 3 por encima de una de

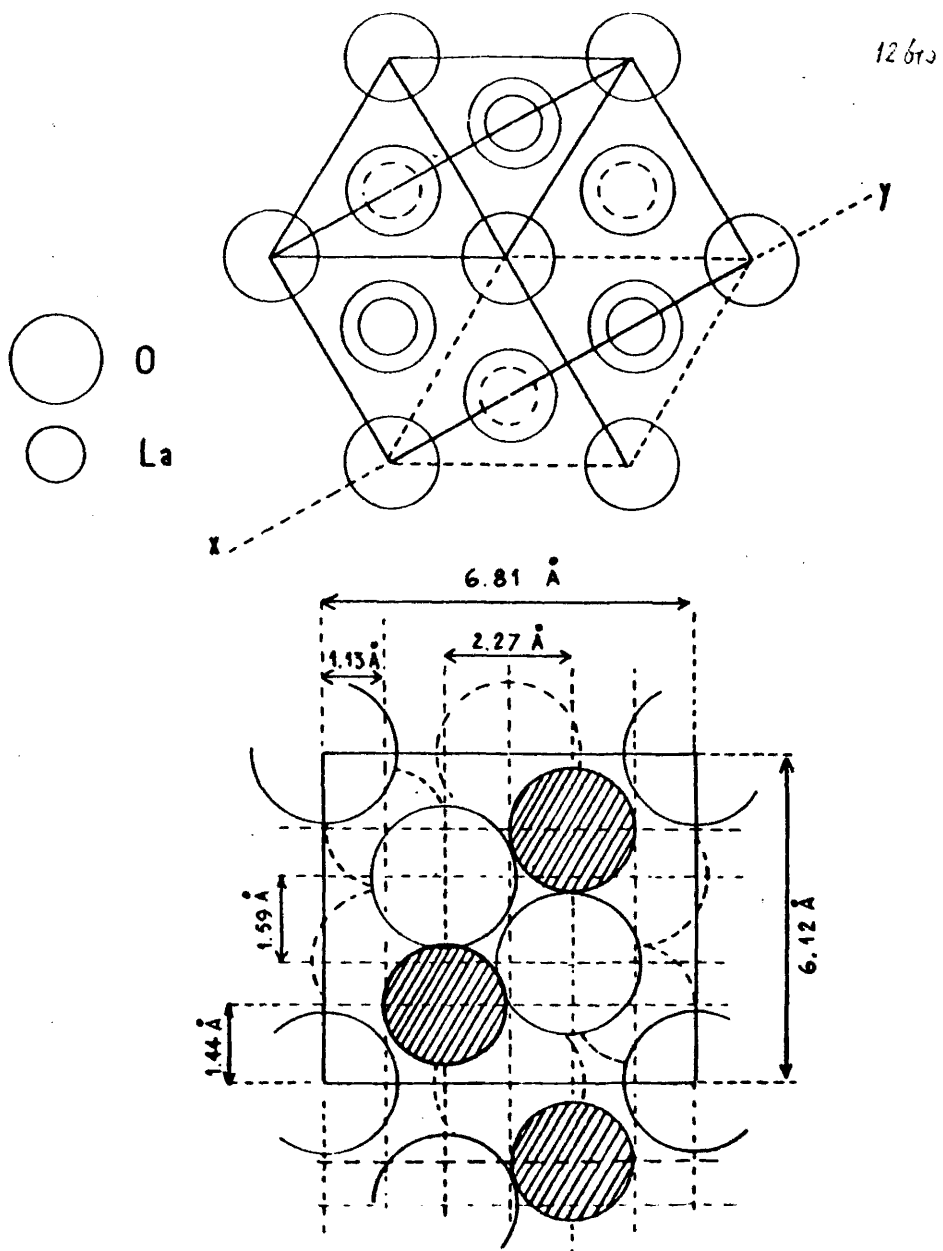


FIG.3. Estructura exagonal tipo A de los óxidos de tierras raras.

las caras del octaedro. Estos resultados que se deben a PAULING (20), fueron confirmados mas tarde por KOEHLER y WOLLAN (21) mediante difracción de neutrones. De acuerdo con los resultados de PAULING (20) el enlace Ln-O es de tipo iónico.

La estructura monoclinica B de los óxidos de tierras raras (lantánidos) también ha sido identificada por GOLDSCHMIDT y otros (19), estudiada más recientemente por DOUGLAS y STARITZKY (22) y después por DON CROMER (23) sobre cristales de óxido de samario. La estructura pertenece al grupo espacial C2/m. En la celda elemental están alojadas 6 moléculas de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Los cationes tienen una coordinación 7, como ocurre en la estructura exagonal A, y la distancia catión-anión, en el caso concreto del óxido de samario, es de 2,46 Å aproximadamente.

Los estudios realizados por LEROY-EYRING y HOLMBERG (24) han puesto en evidencia que ambas estructuras, exagonal A y monoclinica B, son muy próximas la una de la otra y que, por tanto, se puede transformar la malla exagonal A en una malla monoclinica parecida a la B, mediante un sencillo cambio de ejes.

Finalmente, la estructura cúbica C es del tipo  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ . La celda elemental procede de la de fluorita y contiene 16 moléculas de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , es decir, 32 cationes, 48 aniones y 16 sitios no ocupados. El parámetro cristalino de red es el doble que el de la celdilla unidad de la fluorita de la que procede, y es del orden de 10 a 11 Å. El prototipo de esta estructura viene representado en el  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , que siempre se estudia dentro del grupo de tierras raras en razón de sus propiedades químicas y tamaño del ión  $\text{Y}^{3+}$ . La figura 4 nos muestra dicha estructura idealizada pa-

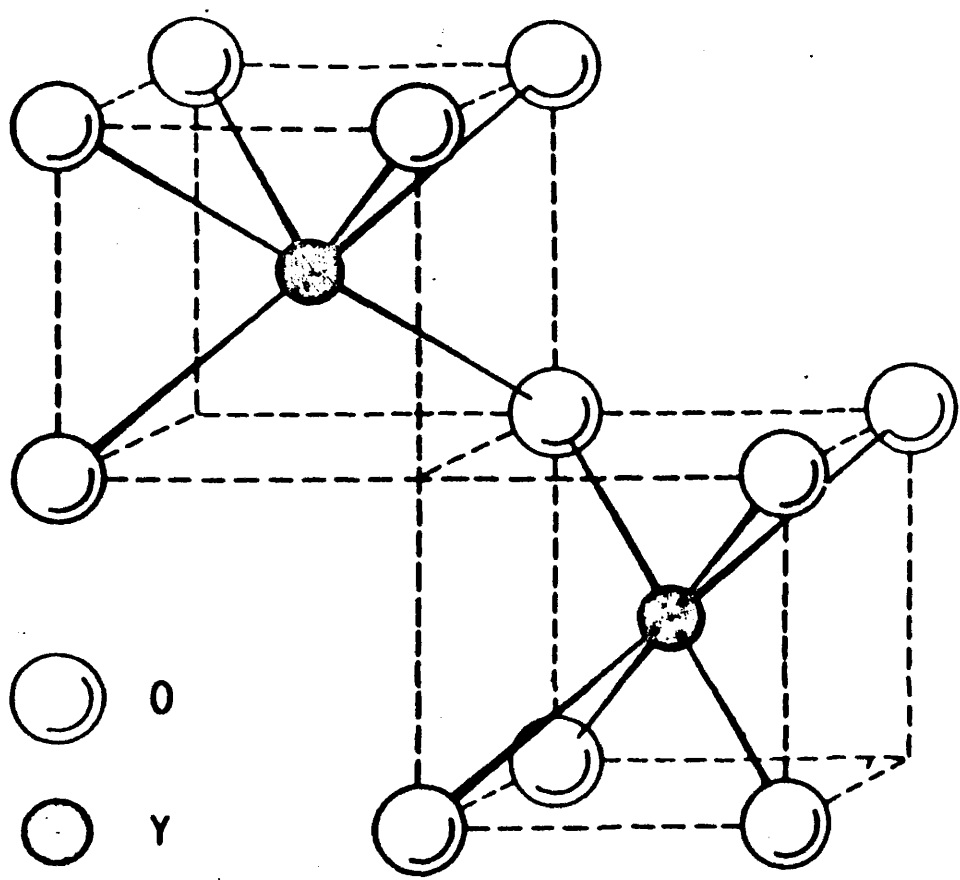


FIG.4. Estructura cúbica tipo C de óxidos de tierras raras.

ra dos cubos dentro de la celdilla unidad. En ella solamente seis de los ocho vértices del cubo están ocupados por oxígenos. Los vértices no ocupados están en unos casos sobre la diagonal de una cara y en otros sobre la diagonal del cubo adyacente.

El polimorfismo de cada óxido de la serie de tierras raras ha sido objeto de numerosos trabajos, sin embargo, el más completo se debe a FOEX y TRAVERSE (25) (26), los cuales aportan una bibliografía completa del tema así como una muy importante tabla de valores de los parámetros de red para las distintas estructuras exagonal, monoclinica y cúbica de los óxidos de tierras raras y de ytrio. Por otra parte, en sus trabajos ponen en evidencia la existencia de dos nuevas estructuras para los óxidos de la serie, una exagonal H, que existe para todos los óxidos salvo lutecio y probablemente yterbio. Esta forma cristalina es muy parecida a la estructura clásica A, pero presenta una mayor simetría al mismo tiempo que un mayor volumen específico. La otra nueva estructura encontrada es cúbica y la denomina X. La misma sólo se presenta en los óxidos de las tierras céricas y en el óxido de gadolinio. Aparece en la vecindad de la fusión y sólo admite una molécula de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  por celdilla unidad. La simetría de esta estructura es más elevada que la de la estructura exagonal H de la que se deriva. La figura 5 da una idea de la estabilidad térmica de cada una de las estructuras encontradas por estos autores.

### 3. ESTABILIZACION DEL $\text{ZrO}_2$ .

Puesto que el  $\text{ZrO}_2$  puro no puede ser utilizado en la fabricación de materiales en los que es predominante, en virtud

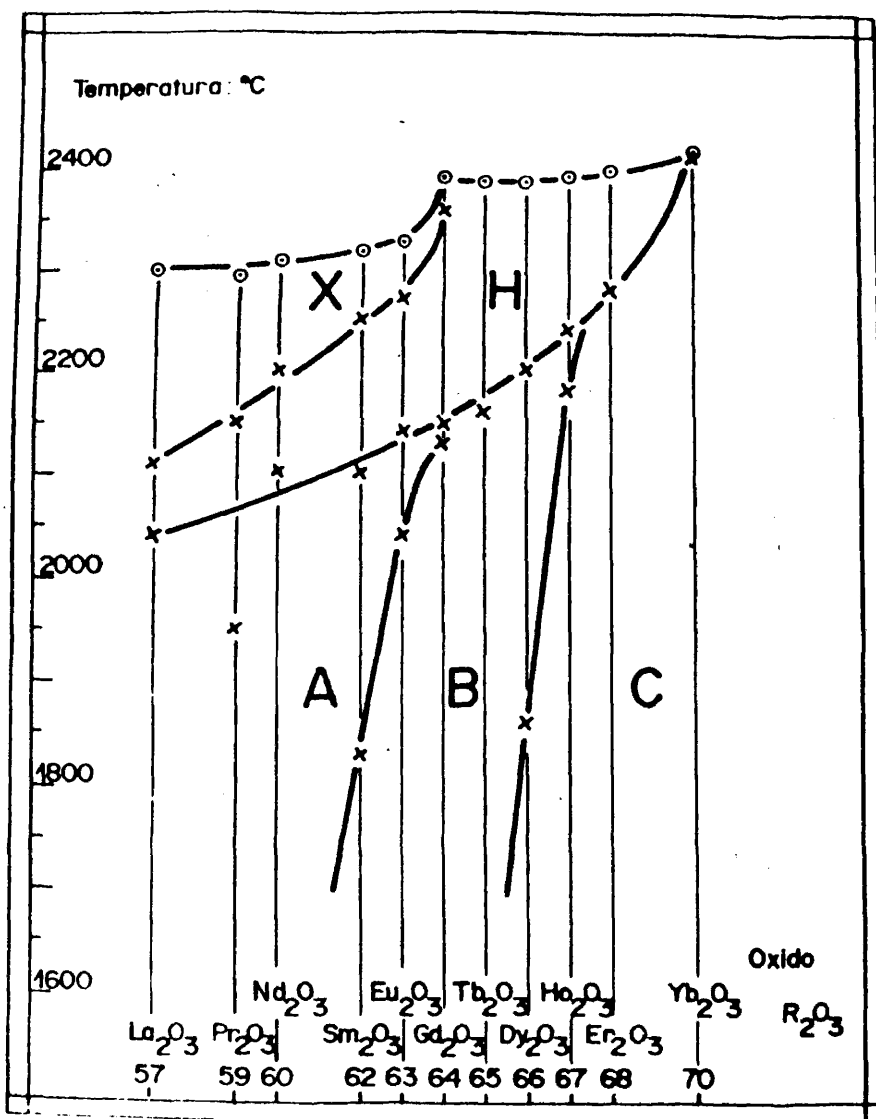


FIG.5. Polimorfismo en función de la temperatura de los óxidos de tierras raras.

de su polimorfismo y la consiguiente variación de volumen que provoca la destrucción de los mismos, se hace necesaria su estabilización en cualquiera de las formas de alta o de baja temperatura. Ninguno de los intentos llevados a cabo para aumentar la zona de temperatura en la que la circonia monoclinica es estable han tenido éxito, de ahí que la mayor parte de los trabajos sobre el  $ZrO_2$  se hayan orientado, en primer lugar, hacia la supresión de la transformación monoclinica-tetragonal de efectos tan perjudiciales. Hoy se conoce bastante bien la facilidad con que la circonia disuelve en su red cantidades considerables de óxidos de metales di y trivalentes. En el proceso de disolución, los iones di o trivalentes sustituyen progresivamente a los iones circonio y, en función de la naturaleza del óxido añadido, la temperatura de transformación monoclinica-tetragonal de la circonia va disminuyendo, más o menos rapidamente, hasta una temperatura límite por debajo de la cual la fase tetragonal se transforma, por un proceso eutectoide, en dos fases con estructuras monoclinica y cúbica. Cuando la concentración del óxido añadido es suficiente, la solución sólida obtenida se hace homogénea y con una estructura cúbica de caras centradas, es decir, del tipo fluorita. De esta forma se llega a obtener un material, comunmente llamado "circonia estabilizada", con el cual se puede trabajar en la industria sin riesgos.

Los primeros trabajos que abordaron el problema de la estabilización de la circonia se deben a RUFF y EBERT (27), los cuales elaboraron también las primeras reglas que se conocen sobre el mecanismo del proceso de estabilización. Según ellos, un

óxido es susceptible de estabilizar la circonia en fase cúbica:

a) Si el radio del catión añadido es similar al radio del ión circonio (0,79 Å).

b) Si el óxido añadido posee además una simetría cúbica.

Estas dos reglas fueron posteriormente corregidas por DIETZEL y TOBER (28), basándose en los resultados obtenidos sobre una amplia gama de óxidos estabilizadores de la circonia. Sus conclusiones se resumen en estas otras dos reglas:

a) El radio iónico del elemento añadido debe ser muy próximo al del ión circonio.

b) El enlace metal-oxígeno en el óxido añadido debe ser más iónico que el enlace Zr-O en el  $ZrO_2$ . El catión introducido debe ser, por lo tanto, más electropositivo que el circonio, o lo que es lo mismo, su electronegatividad en la escala de GORDY y THOMAS (29) debe ser inferior a 1,5.

Estas reglas suponían una gran aportación al problema si se tiene en cuenta que se dieron en los primeros años de la década de los cincuenta y, como consecuencia de ello, un gran número de trabajos se desarrollaron a continuación partiendo de esta base (30)-(40). Todos ellos están dedicados al estudio de la estabilización de la circonia fundamentalmente con MgO o CaO y, en algunos casos, con  $Y_2O_3$ .

Desde el punto de vista de su comercialización, los dos primeros óxidos son los que más se han utilizado ya que su precio es mucho menor. Sin embargo, en los últimos años se ha cuestionado en gran medida la estabilidad de las soluciones sólidas del tipo fluorita que la circonia forma con las cantidades ade-

cuadas de ellos. En un reciente estudio (41), se pone de manifiesto que la estabilidad del material está fuertemente influenciada por la cantidad de fase monoclinica retenida durante su fabricación. Según esto, las tensiones provocadas por la inversión de la fase monoclinica son suficientes para obligar a la salida del MgO o CaO de la solución sólida de fluorita, dando lugar a la desestabilización de la misma y, con ello, a un deterioro progresivo del material en servicio.

Se podría pensar que el problema se obviaría con la estabilización completa de la circonia en su forma cúbica, sin embargo, un exámen de los sistemas  $ZrO_2$ -MgO (42) y  $ZrO_2$ -CaO (43) nos indica que la solución sólida cúbica de la circonia es sólo estable por encima de aproximadamente 1450°C en el primer caso, y por encima de aproximadamente 1200°C en el segundo. Por tanto, los materiales fabricados con ellos que tengan que trabajar por debajo de estos niveles térmicos, se irán desestabilizando paulatinamente hasta llegar a la destrucción de los mismos.

Por el interés que ello tiene, se ha profundizado en los últimos años en el mecanismo de desestabilización de la circonia cúbica en estos sistemas. Un hecho importante que se ha encontrado es el de que la desestabilización no se produce por la simple exsolución del aditivo, sino que otros fenómenos del tipo orden-desorden influyen de forma notoria en el proceso cuando los materiales se calientan a temperaturas relativamente bajas. Esta metaestabilidad nace como consecuencia de la alta concentración de defectos existentes y, si bien es preferible esta situación a la del material no estabilizado, no lo es menos que dichos de-

fectos influyen fuertemente en las propiedades de alta temperatura del mismo.

Por todo lo expuesto, las investigaciones en este campo se han orientado hacia aquellos sistemas en los que se cree existen posibilidades de obtención de circonia cúbica, estable hasta la temperatura ambiente, mediante la adición de otros óxidos.

En este contexto general, el amplio espectro de aditivos que pueden formar soluciones sólidas del tipo fluorita estables o metaestables con la circonia, ha complicado considerablemente el entendimiento del fenómeno de la estabilización y, por ello, factores tales como electrones de valencia, corazón electrónico, vibraciones de los átomos e iones alrededor de sus posiciones de equilibrio y defectos de espaciado, son de fundamental importancia. El tamaño efectivo de un átomo o ión del soluto, es también un factor muy importante a tener en cuenta. En cambio, los tamaños aparentes de los iones y las distancias de enlace son difíciles de precisar porque dependen, a su vez, de factores tales como relación de radios (número de coordinación), compresibilidad, cantidad de carácter del enlace covalente y valencia, todos los cuales tienen su aportación al proceso de estabilización.

La aplicación de todos estos factores en el análisis de la solución sólida del tipo fluorita de la circonia, exige volver de nuevo a hacer un breve examen de la estructura del  $ZrO_2$ . La forma monoclinica del  $ZrO_2$  se puede considerar como una estructura fluorita fuertemente distorsionada con una relación de radios  $Zr^{4+}/O^{2-}$  de 0,57. El ión circonio no está rodeado por 8 a-

niones como lo exige la estructura de fluorita, sino que está rodeado por 7. La tabla I muestra la estructura y número de coordinación de las más conocidas estructuras iónicas del tipo  $\text{MX}_2$ . De ella se deduce que es necesario un radio catiónico mas grande que el del  $\text{Zr}^{4+}$  para la formación de una red de fluorita.

T A B L A I  
Estructuras del tipo  $\text{MX}_2$

Oxido	$r_c/r_a$	Estructura	Nº coordin.	$r_c+r_a$
$\text{TiO}_2$	0,49	Rutilo	6	2,07
$\text{SnO}_2$	0,51	Rutilo	6	2,10
$\text{ZrO}_2$	0,57	Fluorita dist.	7	2,19
$\text{CeO}_2$	0,68	Fluorita	8	2,33
$\text{UO}_2$	0,70	Fluorita	8	2,36
$\text{F}_2\text{Ca}$	0,73	Fluorita	8	2,35

Sin embargo, el alcanzar la relación teórica  $r_c/r_a = 0,732$  no es ni una condición única ni indispensable. La formación de una estructura fluorita  $\text{MX}_2$  estable requiere además un bien empaquetado espaciado catiónico y amplios espacios para la colocación de los aniones. Por lo tanto, la presencia de vacantes aniónicas favorecería una estructura de cationes empaquetados y la formación de la red de fluorita.

De todo ello se pueden considerar otros dos criterios en la formación de una solución sólida estable de circonia del tipo

fluorita:

a) La capacidad de un aditivo para entrar en la red cristalina (parámetros de tamaño y compresibilidad del ión aditivo).

b) La capacidad del aditivo para aumentar el carácter iónico de los enlaces catión-anión (parámetro de electronegatividad).

El carácter iónico de los enlaces circonio-oxígeno podrá ser aumentado por aditivos con (1) radio catiónico más grande, (2) cationes más electropositivos (mayor diferencia de electronegatividad catión-anión), (3) corazón electrónico más grande, y (4) valencia del catión menor de +4 (lo que implica que se formarán vacantes aniónicas para compensar el balance de cargas).

La tabla II muestra las características de alguno de los óxidos de tierras raras. Se puede observar en ellos solamente ligeras variaciones en electronegatividad, compresibilidad y factores de valencia. Por lo tanto, este grupo puede ser considerado de potencial uso como aditivos para la estabilización de la circonia.

Desde el punto de vista comercial, hoy se puede admitir como rentable la utilización de hasta 10 moles % de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  en la estabilización del  $\text{ZrO}_2$ , debido a la importancia de la mayor parte de sus aplicaciones.

T A B L A II

Comparación de electronegatividad, radio de catión y configuración electrónica del  $ZrO_2$  y algunos óxidos de tierras raras.

Oxido	Electronegatividad	R. catión	Config. electrónica
$ZrO_2$	1,22	0,79 Å	Kr $4d^2 5s^2$
$La_2O_3$	1,08	1,14 Å	Xe $5d^1 6s^2$
$Ce_2O_3$	1,08	1,07 Å	Xe $4f^2 6s^2$
$Nd_2O_3$	1,07	1,04 Å	Xe $4f^4 6s^2$
$Dy_2O_3$	1,10	0,92 Å	Xe $4f^{10} 6s^2$
$Yb_2O_3$	1,06	0,85 Å	Xe $4f^{14} 6s^2$

2010

**CAPITULO II : TECNICAS Y METODOS DE TRABAJO**

## 1. PREPARACION DE LAS COMPOSICIONES.

### 1.1. Materias primas utilizadas.

La tabla III muestra las características de las materias primas utilizadas, así como las firmas suministradoras de las mismas.

T A B L A III

Oxidos	Fabricante	Pureza	Impurezas presentes
ZrO <sub>2</sub>	Merck	99,9 %	Fe, Mg, Si, Ni, Mn
CeO <sub>2</sub>	Rhone Progil	99,9 %	Cu, Fe, Si, Mg, Mn
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rhone Progil	99,9 %	Fe, Mg, Cu, As
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rhone Progil	99,999 %	La, Nd, Fe, Si, Mg
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rhone Progil	99,9 %	Fe, Si, Cu, Mn, Pb
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rhone Progil	99,999 %	La, Nd, Eu, Fe, Si

### 1.2. Modo de preparación.

En razón de obtener resultados fiables, se han utilizado dos formas de preparación: La cofusión de óxidos puros mezclados y la reacción en estado sólido de los mismos.

### 1.3. Cálculo de las composiciones.

Los pesos de los óxidos a mezclar han sido obtenidos teniendo en cuenta la pérdida de peso por calcinación de los mismos. De esta forma las distintas composiciones se prepararon bien por mezcla de los óxidos puros o, partiendo de una mezcla conocida, adaptándola a la serie de muestras que se quiere pre-

parar por adición de uno de los óxidos puros en pequeñas cantidades para obtener la composición deseada.

#### 1.4. Prensado.

La mezcla de óxidos, después de una molienda en vía húmeda, fué prensada en frío en un molde metálico cilíndrico de acero inoxidable entre 3 y 4 toneladas/cm<sup>2</sup>.

Este tipo de prensado tiene el inconveniente de que la presión se ejerce en una sola dirección, lo cual provoca una importante heterogeneidad en las pastillas que, posteriormente, influirá en las medidas de conductividad eléctrica. Por ello, en algunos casos se utilizó el prensado isostático con lo que se consigue mejorar la densidad y una mayor homogeneidad.

#### 1.5. Tratamientos térmicos.

Cuando se trata de óxidos altamente refractarios, como es el caso presente, la obtención de compuestos o de soluciones sólidas formadas entre ellos, se suele hacer de una de las maneras siguientes:

- Por coprecipitación al estado amorfo de una solución acuosa de las sales de los componentes seguida de una cristalización por calentamiento a 500-700°C. Sin embargo, junto a ventajas como un aumento muy notable de la velocidad de formación de productos refractarios, este método exige de muchos cuidados si se quiere obtener una buena homogeneidad en el material a estudiar. Por otro lado, la posible presencia de fases metaestables puede conducir a errores a la hora de determinar con precisión las regiones de estabilidad de las distintas fases presentes.

- Por descomposición térmica de una mezcla de sales o de

sales mixtas (oxalatos, citratos, etc.).

- Por sinterización de mezclas de óxidos pulverulentos obtenidas por calcinaciones sucesivas a temperaturas del orden de 1800°C o más altas, y prensado de las muestras a presiones generalmente altas. Este método exige la disponibilidad de medios capaces de calentar las muestras a temperaturas tan altas como 1800°C ó 2000°C. La consecución del equilibrio se alcanza después de varias operaciones de molienda, prensado y calentamiento. También se puede conseguir la sinterización del material por prensado a alta temperatura pero, aún así, la posibilidad de no conseguir la total puesta en solución sólida de los óxidos presentes, puede conducir a errores.

- Finalmente, otra forma de conseguir una reacción completa es la cofusión de los óxidos mezclados.

En el trabajo presente, las distintas composiciones dentro de cada uno de los sistemas de óxidos estudiados fueron preparadas por mezclado en un mortero de ágata, prensadas en forma de pequeños cilindros y calentadas a 1300°C durante varias horas antes de ser sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

Después de este tratamiento térmico previo, una serie de muestras fueron fundidas al aire en un horno solar de una potencia térmica de 2 Kw. Para llevar a cabo este tratamiento, las muestras eran situadas sobre una platina de metal refrigerado por agua. De esta forma, la parte fundida de la muestra no está en contacto directo con el soporte, ya que una delgada película del producto sin fundir hace el papel de pantalla térmica entre el producto fundido y el material soporte refrigerado. Así cual-

quier posibilidad de contaminación de la muestra queda descartada. En el curso del calentamiento, las muestras se llevan hasta una temperatura ligeramente superior a la de fusión, la mezcla se hace homogénea por migración rápida de las partículas y el equilibrio se consigue en tiempos muy cortos, solamente unos segundos se necesitan para ello, y en estas condiciones, la posible volatilización preferencial de alguno de los óxidos de la mezcla no introduce más que pequeños errores en relación con la composición original de la muestra. Efectivamente, determinado el peso de varias muestras antes y después de ser fundidas, nos puso de manifiesto que la pérdida era tan pequeña que no debe ser considerada.

Este método de calentamiento presenta las ventajas de conseguir velocidades muy altas de reacción de los óxidos al estado líquido, homogeneidad de los productos obtenidos, eliminación de las impurezas volátiles, la solubilidad máxima entre los óxidos y la no contaminación de las muestras por agentes externos. La figura 6 nos muestra el dispositivo utilizado en este tratamiento térmico.

Otra serie de muestras fueron calentadas hasta casi 2000°C durante tres horas en un horno de resistencia de molibdeno, por el cual se hacía pasar una corriente de Ar-5% H<sub>2</sub>.

En ambos casos, las muestras eran enfriadas rápidamente hasta la temperatura ambiente por corte de la corriente eléctrica o por ocultación de la radiación respectivamente. Este enfriamiento brusco de las muestras permite, en la mayoría de los casos, el estudio a la temperatura ordinaria de fases en

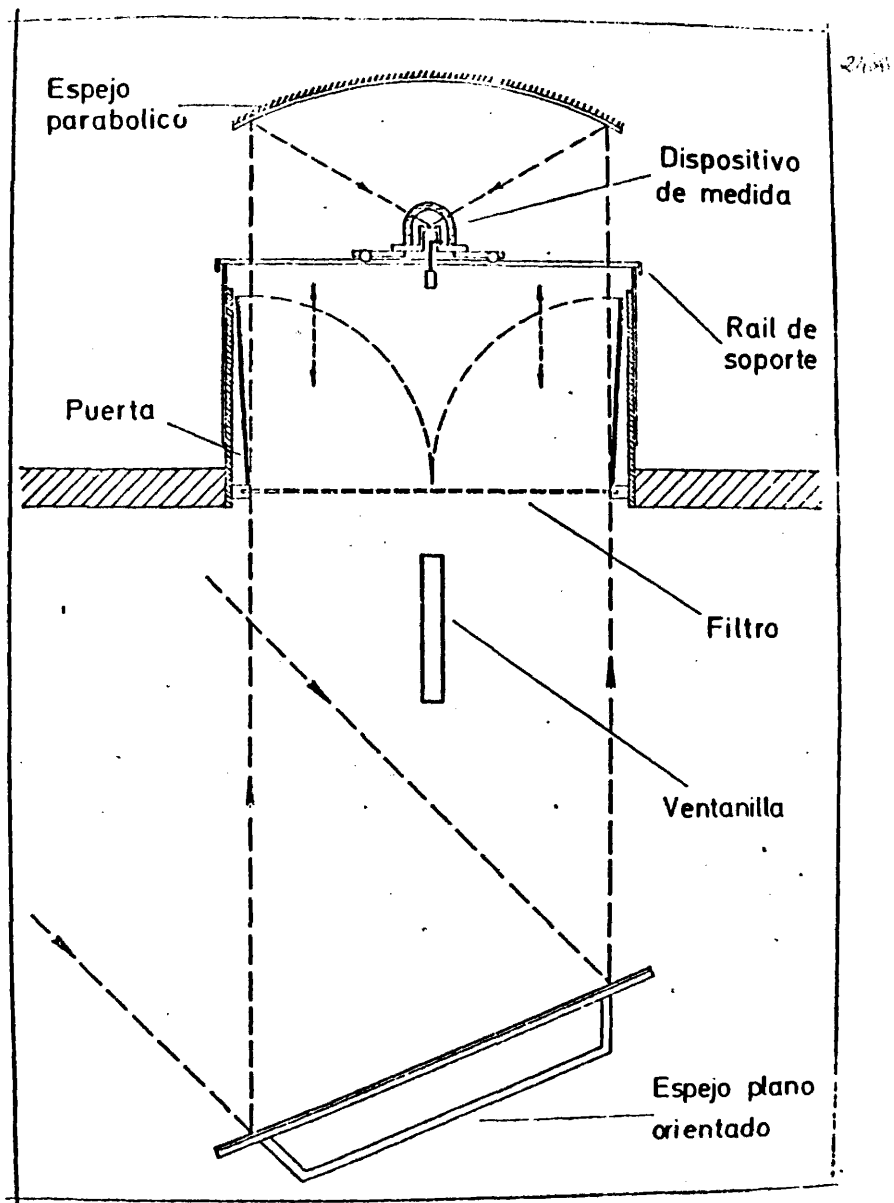


FIG.6. Horno solar.

equilibrio a temperatura elevada. En aquellos casos en los que las fases no son congelables a la temperatura de trabajo se debe recurrir, como veremos más adelante, al estudio "in situ" mediante la difracción de rayos X de alta temperatura. Sin embargo, salvo casos excepcionales, se pueden considerar reproducidas las condiciones de equilibrio de alta temperatura por congelamiento brusco de éste a la temperatura ambiente (quenching). Sobre todo si, como en el caso de los tratamientos térmicos llevados a cabo en el horno solar, se tiene en cuenta que la velocidad de enfriamiento es del orden de  $5 \cdot 10^2$  grados por segundo. Este método reproduce las condiciones de equilibrio de alta temperatura, incluso mejor que el de difracción de rayos X a temperatura elevada, ya que en este último se necesita operar en atmósfera inerte o en vacío lo cual, por otra parte puede influir de forma muy notoria en el equilibrio. En aquél no existe este inconveniente ya que se opera siempre al aire.

Después de estos tratamientos térmicos, porciones de las muestras eran tratadas en aire a 1780° en un horno calentado con propano-aire, a 1550° en un horno de barras de Superkanthal, a 1450° en un horno de barras de carburo de silicio y por debajo de 1200° en un horno con resistencia de kanthal A. Las muestras eran mantenidas en los distintos niveles térmicos el tiempo suficiente para conseguir las condiciones de equilibrio y, después, eran enfriadas rápidamente al aire. En aquellos sistemas en los que existía la posibilidad de que se dieran fenómenos de ordenamiento, los tratamientos por debajo de 1200°C se prolongaron hasta 6 meses.

#### 1.6. Medida y control de la temperatura.

La medida de la temperatura se efectuó de modo distinto según el tipo de horno utilizado. Por encima de 1800°C, la temperatura se midió con un pirómetro óptico calibrado frente al punto de fusión de la alúmina (2030°C), y la precisión de la medida no era mejor de  $\pm 30^\circ\text{C}$ . Por debajo de 1800°C, la temperatura se midió mediante un termopar Pt-Rh 6%/Pt-Rh 30%, el cual iba unido a los crisoles de platino que contenían las muestras. En este caso la precisión de la medida era del orden de  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

#### 1.7. Pulido y platinado de las pastillas.

Aquellas muestras sobre las que se han de hacer determinaciones de conductividad deben tener una geometría simple y bien definida. En el trabajo presente se adoptó la forma cilíndrica por su fácil manejo y trabajabilidad. Todas las operaciones de rectificación y pulido se hicieron con útiles de diamante, y las dimensiones de las pastillas fueron siempre de 18 mm de diámetro por 3 o 4 mm de espesor.

Para medir su resistencia, se introduce la pastilla en un circuito mediante dos láminas de platino. Para mejorar los contactos cerámica-platino, se aplicaba a ambas caras de la pastilla una delgada capa de pintura de platino (Engelhard nº 4080), después se les daba un tratamiento térmico a 1100°C durante dos horas con el fin de soldar y sinterizar los electrodos.

## 2. METODOS DE ANALISIS DE LAS COMPOSICIONES

### 2.1. Difracción de rayos X a la temperatura ambiente.

El método se basa en la conocida ley de Bragg

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

los rayos X se generan en un material conocido, en nuestro caso el Cu, y la radiación monocromática se hace incidir sobre la muestra. De acuerdo con CULLITY (44) todas las reflexiones son de primer orden y, por tanto,  $n = 1$  en la ecuación anterior. Si en la misma se introduce el valor de  $d$  en función de los índices de Miller,  $d^2 = a^2/(h^2 + k^2 + l^2)$ , y se calcula el valor de  $\text{sen}^2\theta$  para cada línea del difractograma, se llega a la ecuación siguiente:

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{4 \text{sen}^2\theta} (h^2 + k^2 + l^2)$$

cuya solución nos proporciona un valor de  $a$  para cada línea. NELSON y RILEY (45) han mostrado que la mejor dependencia lineal del parámetro reticular se puede expresar por la función,

$$f(\theta) = 1/2 (\cos^2\theta/\text{sen } \theta + \cos^2\theta/\theta)$$

y cuando aquél se representa frente a esta función, se obtiene una curva cuya extrapolación nos da el mejor valor de  $a$ . La figura 7 nos muestra un ejemplo de esta representación para el caso del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  que, por otra parte, fué aplicada sistemáticamente en todos los diagramas de fases estudiados.

Mediante este método, la identificación de fases y la medida del parámetro reticular fueron hechas en un difractómetro Philips modelo PW-1050/PW-1051. La velocidad de exploración fué en todos los casos de  $1/2^\circ$   $2\theta/\text{min}$  en la dirección de aumento de  $2\theta$ . La radiación utilizada fué la del Cu ( $\alpha_1 = 1,54051$ ) y filtro de níquel.

Los límites de las distintas regiones existentes en cada uno de los sistemas  $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  estudiados fueron establecidos,

27611

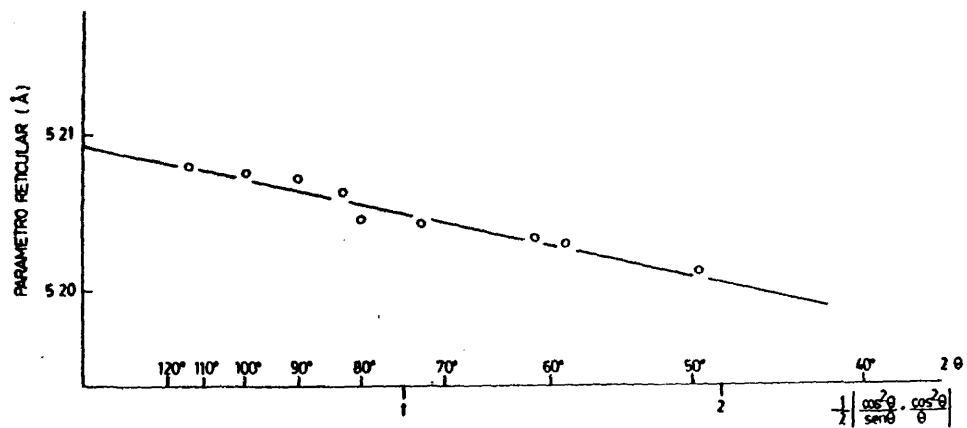


FIG.7. Representación Nelson-Riley en el sistema  $ZrO_2-Er_2O_3$ .

de acuerdo con la ley de Vegard, midiendo los parámetros reticulares sobre las composiciones enfriadas rápidamente. Para ello, solamente fueron utilizadas aquellas líneas con ángulos de difracción de  $2\theta > 60^\circ$ .

## 2.2. Difracción de rayos X a temperatura elevada.

Esta técnica fué utilizada fundamentalmente en las zonas de los diagramas en las que estaba involucrada la transformación de fase monoclinica  $\rightarrow$  tetragonal de las soluciones sólidas de la circonia. Para ello se utilizó una cámara Norelco acoplada al goniómetro de un difractómetro Philips. El elemento calefactor fué de Pt/Rh40% y la medida de la temperatura se realizó mediante un termopar de Pt/Pt-Rh 10%, el cual iba soldado al soporte calefactor. El error en la medida de la temperatura no era mayor de  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

En cada ensayo se depositaba sobre el elemento calefactor una fina película de vaselina y a continuación una delgada capa de la composición a estudiar, procurando siempre que el recubrimiento del soporte fuese completo con el fin de evitar las posibles interferencias debidas a las líneas del platino. Dispuesto así, el soporte calefactor era entonces alineado correctamente en el difractómetro, y se le calentaba al aire muy lentamente al principio con el fin de eliminar el aglomerante. Después, el ensayo se seguía a una velocidad de calentamiento de  $8^\circ\text{C}/\text{min}$  y se exploraba cada composición en intervalos de  $50^\circ$  a  $100^\circ\text{C}$ . La temperatura máxima de calentamiento no fué nunca superior a  $1500^\circ\text{C}$  y, en la mayor parte de los casos, no se superaban los  $1200^\circ\text{C}$  ya que esta temperatura está por encima de la de trans-

formación monoclinica-tetragonal de la circonia pura.

Para la identificación de fases solamente se exploraron aquellas zonas de los difractogramas con ángulos muy bajos y que contenían las líneas (111) y (200).

### 2.3. Dilatación térmica.

Puesto que la transformación monoclinica-tetragonal de la circonia se produce con una fuerte contracción, y en el enfriamiento la correspondiente expansión de la muestra, las composiciones ricas en circonia en las que presumiblemente están presentes estos fenómenos fueron estudiadas mediante análisis dilatométrico. Para ello, las muestras fueron prensadas en forma de barras de dimensiones 50 x 5 x 5 mm y, a continuación, calentadas durante varias horas a 1800°C, siendo enfriadas lentamente en el horno.

Los ensayos fueron llevados a cabo en un dilatómetro automático Netsch utilizando como soporte alúmina. Las medidas se hicieron a intervalos de 100°C entre la temperatura ambiente y 1300°C, con una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de 5°C/min.

### 2.4. Análisis térmico diferencial.

El calor puesto en juego en la transformación monoclinica-tetragonal de aquellas composiciones en las que la misma estaba involucrada, se puede detectar mediante esta técnica como complementaria de los resultados obtenidos en dilatometría. Se utilizó para ello un termoanalizador Mettler con alúmina como muestra de referencia. Las muestras se colocaban en un crisol de platino y los ensayos se realizaron en una atmósfera de aire seco.

La velocidad en el calentamiento y enfriamiento variaba según los sistemas estudiados entre 6 y 8°C/min, y la sensibilidad oscilaba entre 50 y 200  $\mu$ v, según los casos.

### 3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA.

#### 3.1. Principios básicos.

##### 3.1.1. Conductividad total.

La conductividad total  $\sigma_t$  es fácilmente calculable cuando se conoce la geometría exacta de la muestra y su resistencia R. Teniendo en cuenta la conocida ecuación:

$$\sigma_t = 1/R \cdot l/s$$

donde l y s representan el espesor y la sección de la pastilla.

En realidad la medida de la conductividad eléctrica total se reduce a la medida de una resistencia.

Actualmente se conocen varios métodos para llevar a cabo esta medida:

a) Haciendo la medida en corriente continua con la ayuda de cuatro electrodos. Se envía una corriente continua a la muestra y se mide la tensión entre dos puntos de la muestra.

b) En corriente alterna de frecuencia suficientemente elevada con la ayuda de dos electrodos. Este es el método que se ha utilizado en el presente trabajo. La frecuencia utilizada es de una gran importancia, ya que con el fin de evitar la polarización de los electrodos ésta debe ser elevada. En la mayoría de los casos se trabaja en un rango de frecuencias de  $10^2$  a  $10^4$  Hertz, que es un dominio en el que la polarización es débil. En nuestro caso, el valor de la frecuencia fué siempre de  $10^3$  Hertz en todas

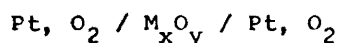
las medidas.

c) Existe otro método propuesto por VAN DER PAW, aplicable en el caso de muestras muy pequeñas y cualquiera que sea su geometría (46).

3.1.2. Conductividades parciales.

Se ha utilizado el método de la f.e.m. que es el más corriente.

Generalmente se tiene una cadena del tipo siguiente:



$\mu_1$  electro-  
lito sólido de  
conducción  
mixta.  $\mu_2$

Es conocido (47) (48) que, en este caso, se tiene la relación:

$$E = - 1/zF \int_{\mu_1}^{\mu_2} t_i d\mu$$

donde:

E = f.e.m. en los bordes de la pila galvánica

z = carga del anión  $\text{O}^{2-}$  portador de la corriente

F = Faraday

$t_i$  = número de transporte iónico del electrolito  $\text{M}_x\text{O}_y$

$\mu$  = potencial químico del oxígeno

Si el electrolito sólido tiene una conductividad iónica pura, se tendría una fuerza electromotriz teórica:

$$E = - 1/zF \int_{\mu_1}^{\mu_2} d\mu = - 1/zF (\mu_2 - \mu_1)$$

Si  $t_i$  es el número de transporte iónico medio en el intervalo de  $\mu_1$  a  $\mu_2$ , se tiene:

$$t_i = E/E_t \quad \text{con} \quad E_t = RT/4F \log P_2/P_1$$

donde  $P_1$  y  $P_2$  son las presiones parciales de oxígeno en los electrodos. De esto se deduce que el valor de  $t_i$  es fácilmente calculable realizando la medida de  $E$ .

### 3.2. Dispositivo experimental.

Tanto la medida de la conductividad total como la de las conductividades parciales de las muestras, han sido realizadas con el mismo dispositivo que nos muestra la figura 8.

#### 3.2.1. Horno, alimentación y regulación de la temperatura.

El horno ha sido construido en nuestro laboratorio. El calentamiento de la cámara de experimentación era conseguido mediante una resistencia de Kanthal, la cual permite obtener una temperatura máxima de 1200°C en las muestras. Sus dimensiones (40 cm de longitud total y 20 cm de cámara caliente) permiten obtener una zona de temperatura homogénea bastante importante:  $\pm 20^\circ\text{C}$  en una zona de 4 cm de longitud a 1200°C.

El horno estaba alimentado con corriente alterna (50 Hertz) y la regulación y programación de la temperatura eran obtenidas mediante un indicador-regulador de un programador Boart. El elemento informador estaba constituido por un termopar de palador situado en el centro exacto de la zona homogénea de temperatura, y cuya soldadura quedaba justamente encima de la muestra. De esta forma se tenía una medida simultánea de la temperatura del horno y de la muestra. Aunque el programador contaba con dispositivo que permitía obtener una temperatura determinada en función del tiempo elegido, sin embargo, en nuestro caso se prefirió ir aumentando la temperatura según una curva de calibrado específi-

3261

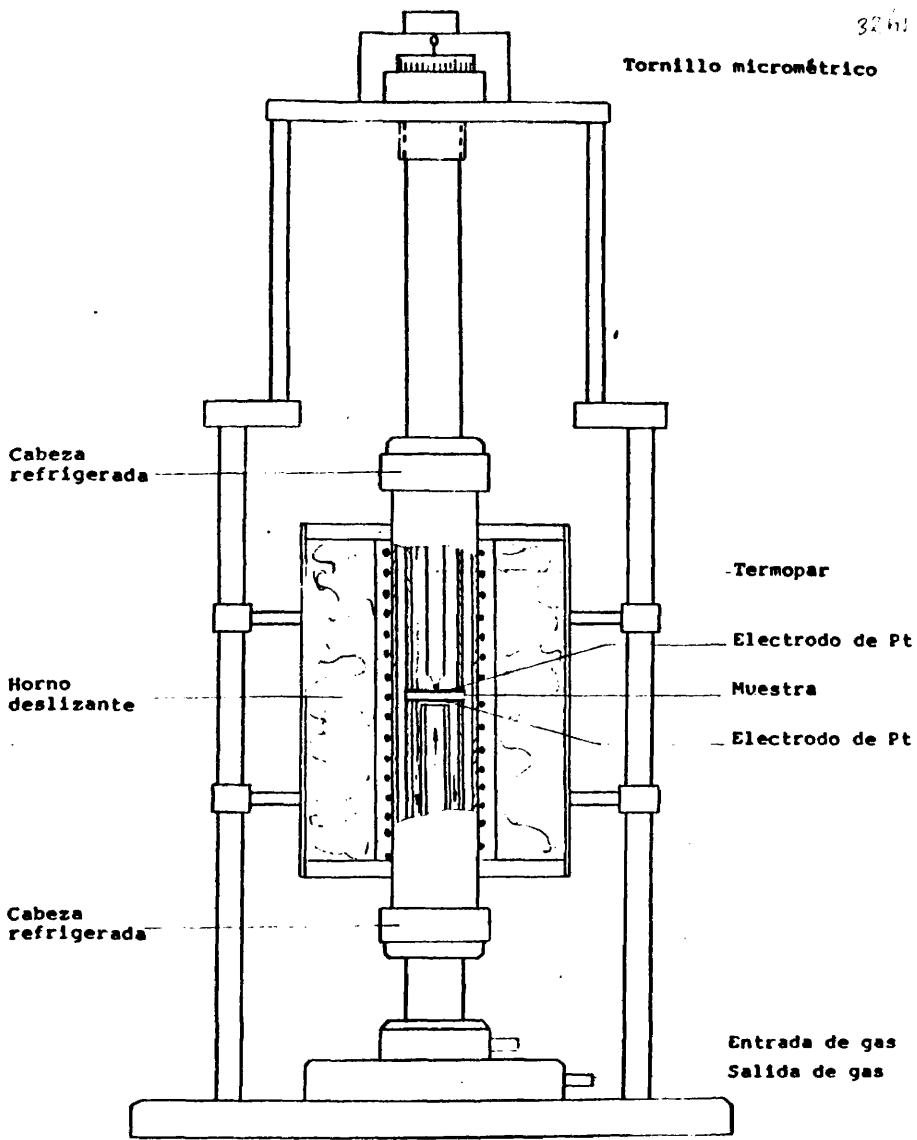


FIG.8. Dispositivo de medidas de conductividades.

ca para el horno que se había construido.

### 3.2.2. Descripción del dispositivo.

Consta de dos partes bien distintas. La parte inferior es fija y consta de dos tubos de alúmina concéntricos. Por el tubo interior se hace llegar el gas a la muestra en la que se va a medir su conductividad parcial. Por este mismo tubo se sitúa el hilo de platino que va a constituir uno de los electrodos. El tubo de alúmina exterior sirve como soporte de la muestra, y su extremo superior queda situado en el centro exacto de la zona homogénea de temperatura.

La parte superior del dispositivo es móvil y consta de un sólo tubo de alúmina que va unido a una cabeza metálica que incorpora, a su vez, un tornillo que sirve para mover dicho tubo en sentido vertical y adaptarlo a las dimensiones de las pastillas.

En el eje común del tubo de alúmina y de la cabeza metálica, se coloca el otro electrodo y el termopar, el cual asegura la medida de la temperatura de la muestra y del horno. Tanto la superficie de los tubos que soportan la muestra en el interior de la cámara caliente del horno, como las caras de la muestra van recubiertas de una capa de pintura de platino, la cual permite la soldadura de los electrodos y, al mismo tiempo, hace de cierre hermético cuando se calienta ya que, a las temperaturas de trabajo y por la pequeña presión que se ejerce sobre la pastilla con el tubo de alúmina móvil, el platino reblandece y suelda perfectamente la pastilla a los tubos de alúmina. De esta forma, se puede trabajar bajo atmósfera controlada en aquellos ca-

tos en los que ello se requiera.

### 3.2.3. Calibrado del dispositivo.

La determinación de la zona caliente del horno se hizo colocando las pastillas en la zona homogénea de temperatura:  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  sobre una longitud de 4 cm. Esto es satisfactorio si se tiene en cuenta que el grosor de las pastillas no excede de 4 mm. La homogeneidad es mayor a temperaturas más bajas.

En lo que se refiere a las correcciones debidas al circuito de medidas, se ha tenido en cuenta que la resistencia medida es la suma de la de la pastilla más la del propio circuito, sin embargo, únicamente para aquellos compuestos muy conductores habría de tenerse en cuenta la resistencia del circuito, ya que no es despreciable.

Las medidas han sido verificadas frente a pastillas de conductividad bien conocida, habiéndose encontrado que el error cometido se puede considerar despreciable.

Finalmente, las pastillas se comportan como resistencias puras a la frecuencia utilizada por lo que el desfase es mínimo.

Las conductividades parciales de las muestras han sido llevadas a cabo controlando el caudal de oxígeno en  $\text{cm}^3/\text{min}$  que pasaba por una de las caras de la pastilla, y manteniendo constante la presión parcial de oxígeno en la otra cara, ya que ésta era la del aire.

### 3.2.4. Realización de las medidas.

La medida de la conductividad total en las muestras se llevó a cabo con un Puente Universal de medidas de impedancias

Wayne Kerr B224. Se empleó el método de los dos terminales y se tomaron los datos, una vez estabilizada la temperatura del ensayo. La frecuencia de medida en todas las determinaciones fué de 1592 Hz. La gráfica 9 muestra el sistema de medida que consta sencillamente del equipo B224 y un milivoltímetro digital TA 365 para observar la temperatura de la muestra y un equipo de regulación de la temperatura BOAR.

Las características principales del equipo B224 son las siguientes:

Rangos de medida : 1 pV - 5 KV

1  $\mu\Omega$  - 500 G  $\Omega$

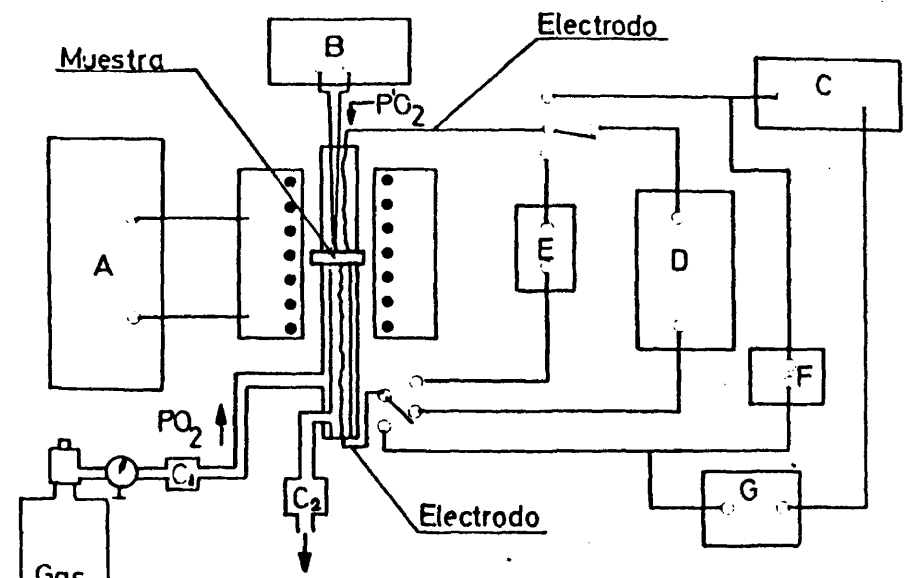
Frecuencia de medida : 200 Hz - 50 KHz

Frecuencia interna : 1592 Hz  $\pm$  1 %

Precisión de la medida : 0,1 %

Intervalo de temperatura de medida : 20 - 1200°C.

Las medidas se realizan equilibrando el puente mediante los diales conmutadores que dan la lectura de G, R y C ó L según el ensayo a realizar.



- $P'O_2$  Presión de referencia aire
- $PO_2$  Presión parcial de oxígeno
- A Regulador de temperatura
- B Milivoltmetro/ Termopar
- C Fuente de alimentación en continua
- D Puente de medidas en alterna
- E Milivoltímetro
- F Voltímetro
- G Picoamperímetro

FIG.9. Circuito de medidas de conductividades.

35/ii

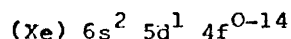
**CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSION**

36 ml

SISTEMA CIRCONIA-OXIDO DE CERIO

### 1. GENERALIDADES Y ANTECEDENTES

El cerio es el segundo elemento de la familia de tierras raras o lantánidos, y se caracterizan por el relleno progresivo del nivel 4f y, por tanto, su configuración electrónica ideal se puede expresar, teniendo en cuenta la del xenon, como:



en el caso concreto del cerio, se tendría la configuración electrónica siguiente:  $(\text{Xe}) 6s^2 5d^1 4f^1$ .

Los orbitales 6d y 5d tienen volúmenes mas grandes que los 4f y, por tanto, los tres electrones  $6s^2$  y  $5d^1$  son los más solidificados por fuerzas externas y generalmente los que participan en los enlaces químicos. Por ello, la valencia 3 es la del estado normal de los elementos de esta serie en sus combinaciones. En la mayor parte de los casos, se puede admitir que los enlaces son iónicos en aquellas combinaciones en las que éstos están bajo la forma de iones  $\text{Ln}^{3+}$ , teniendo la configuración electrónica  $(\text{Xe})4f^{0-14}$ , y en el caso del  $\text{Ce}^{3+}$   $(\text{Xe})4f^1$ .

Las tres configuraciones electrónicas posibles para los orbitales 4f inocupados, semillenos por 7 electrones desapareados, o totalmente ocupados por 7 pares de electrones, tienen niveles de energía inferiores al de las configuraciones vecinas, por lo que son particularmente estables. Por este hecho, aquellos iones  $\text{Ln}^{3+}$  que tienen configuraciones electrónicas muy próximas a las de las estructuras estables, tienen una fuerte tendencia a cambiar un electrón con un aceptor para alcanzar esa estructura. En el caso del ión  $\text{Ce}^{3+}$  que no posee más que un electrón f, lo pierde facilmente adquiriendo la estructura estable de nivel 4f

vacío formando un ión tetravalente  $Ce_{4+}^{4+}$ .

El dióxido de cerio  $CeO_2$  que es la forma estable que encontramos en la naturaleza, tiene una estructura cúbica de caras centradas del tipo  $F_2Ca$  con cuatro unidades por malla a la temperatura ambiente. Cada catión está rodeado de ocho aniones situados en los vértices de un cubo y cada anión está rodeado por cuatro cationes colocados en los vértices de un tetraedro regular, como nos muestra la figura 10. El parámetro reticular es del orden de  $5,411 \text{ \AA}$  (49) y no se le conoce ninguna otra estructura. Su temperatura de fusión no es bien conocida dada la fuerte volatilización del mismo durante la fusión, lo cual hace que la medida esté afectada de un error relativamente grande. Sin embargo, ésta ha sido determinada por FOEX (50) y da para la misma  $2480^\circ C$ .

Bajo atmósfera reductora, el  $CeO_2$  puede convertirse en una serie de óxidos de estequiometría compleja, de los cuales el estado más reducido que se conoce es el  $Ce_2O_3$ . El estudio de cualquier sistema en los que forma parte este óxido es muy delicado, ya que hace intervenir el diagrama presión-temperatura-composición. Puesto que en el presente trabajo todas las medidas fueron realizadas al aire, es el dióxido de cerio,  $CeO_2$ , el que consideramos como presente en todas las composiciones estudiadas. Por tanto, mientras no se mencione lo contrario, es el sistema  $ZrO_2-CeO_2$  el que ha ocupado nuestra atención y al que nos referiremos en todo lo que sigue.

Debido a su peculiar comportamiento en distintos ambientes, el sistema  $ZrO_2-CeO_2$  no se conoce con precisión y los datos encontrados en la literatura dan buena muestra de ello. Así, los

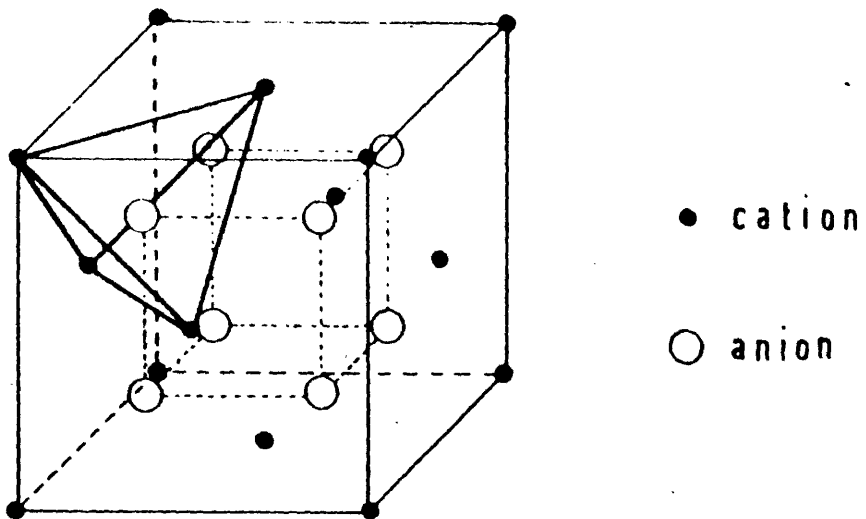


FIG.10. Estructura cristalina del  $\text{CeO}_2$ .

primeros trabajos que se conocen sobre el mismo se deben a PASSERINI (51), el cual encuentra que entre ambos óxidos existe una solubilidad total, formándose una solución sólida del tipo fluorita cuyo parámetro de red varía linealmente con la concentración. Sus resultados parecen, hasta cierto punto, lógicos si se tiene en cuenta que ambos óxidos tienen una estructura muy semejante.

Hasta varios años después no se conocen nuevos datos sobre este sistema, se deben a DUWEZ y ODELL (52) y son los que, hasta hoy, han realizado un estudio más exhaustivo sobre el mismo. Sus resultados fueron obtenidos sobre muestras que habían sido calentadas a 2000°C en aire y tratadas después a dos temperaturas más bajas, 1375° y 1100°C, durante períodos variables de tiempo, congelando siempre el equilibrio por enfriamiento rápido. Como resultado de sus experimentos llegan a confeccionar un diagrama de fases cuya distribución puede ser considerada como correcta sólo en principio. Sin embargo, no tienen en cuenta la transformación tetragonal-cúbica de la circonia a alta temperatura, con lo que el eutéctico encontrado para el mismo y situado por encima de 2000°C y para una concentración de 20 moles% de  $\text{CeO}_2$ , no parece tener mucha consistencia. La zona rica en  $\text{ZrO}_2$  fué estudiada mediante análisis dilatométrico, estableciéndose la influencia del  $\text{CeO}_2$  sobre la temperatura de transformación tetragonal-monoclínica de la circonia. De esta forma obtienen que la adición de  $\text{CeO}_2$  a la circonia baja la temperatura de dicha transformación, hasta que la concentración del aditivo es de aproximadamente 13 moles % con la que aquella desaparece, quedando estabilizada la circonia

en su forma tetragonal.

El establecimiento de las distintas regiones de fases existentes en el sistema, fué llevado a cabo mediante el método de medida con precisión de los parámetros reticulares de las distintas soluciones sólidas presentes en el mismo. Así, encuentran que a 2000°C ambos óxidos forman una serie continua de soluciones sólidas con estructura cúbica del tipo fluorita, que se extiende desde 24 a 100 moles% de  $\text{CeO}_2$ . Esta solución sólida es retenida a temperatura ambiente cuando se la enfría rápidamente. A 1375°C existe una región formada por dos soluciones sólidas, una con estructura tetragonal de  $\text{CeO}_2$  en  $\text{ZrO}_2$  y otra con estructura cúbica de fluorita de  $\text{ZrO}_2$  en  $\text{CeO}_2$ , siendo la extensión de este dominio entre 20 y 65 moles % de  $\text{CeO}_2$ . A 1100°C, esta misma región existe pero su dominio se extiende ahora desde 20 a 85 moles% de  $\text{CeO}_2$ .

Más recientemente, GUILLOU, MILLET y PALOUS (53) han hecho un estudio de este sistema, y sus resultados no concuerdan en absoluto con los obtenidos en la presente investigación. Así, el límite de la solución sólida monoclinica es establecido entre 5 y 10 moles % de  $\text{CeO}_2$ . Entre 10 y 18 moles % de  $\text{CeO}_2$  encuentran una región bifásica en la que coexisten las soluciones sólidas monoclinica y tetragonal de  $\text{CeO}_2$  en  $\text{ZrO}_2$ . A partir de 25 moles % de  $\text{CeO}_2$  las composiciones estaban formadas por tres fases, una tetragonal, otra cúbica A y una tercera fase también cúbica que la denominan B. Cuando la concentración es superior a 60 moles% de  $\text{CeO}_2$ , la única solución sólida que existe es la cúbica B.

Como se puede observar, las diferencias son notables en lo

que respecta a la extensión de las distintas regiones existentes. La aparición de una solución sólida cúbica A, según estos autores, está relacionada con la reducción  $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3$  del cerio, correspondiéndose dicha solución sólida con la del tipo pirocloro, por otra parte clásica de los sistemas  $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  en los que el radio iónico del elemento lantánido es muy grande ( $r_{\text{Ce}^{3+}} = 1,07 \text{ \AA}$ ).

Casi todos los autores están de acuerdo, en la no existencia de compuesto en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  (52)(54)(55)(56)(57). Solamente un autor (58) postula la existencia de un compuesto con la composición de 15-20 moles % de  $\text{ZrO}_2$ -85-80 moles % de  $\text{CeO}_2$ . Por otra parte, también es comunmente aceptada la existencia de tres soluciones sólidas distintas (52)(54)(55)(56)(59)(60)(61)(39)(62)(63)(64)(65); una monoclinica de  $\text{CeO}_2$  en  $\text{ZrO}_2$ , otra tetragonal de  $\text{CeO}_2$  en  $\text{ZrO}_2$  y otra cúbica de  $\text{ZrO}_2$  en  $\text{CeO}_2$ . El principal problema radica en la extensión de los dominios de existencia de las mismas, lo cual causa incertidumbre a la hora de establecer los límites de las regiones en las que ellas coexisten.

## 2. SOLUCIONES SOLIDAS ENTRE CIRCONIA Y CERIA A ALTA TEMPERATURA

Todas las composiciones estudiadas en el intervalo de 0 a 100 moles % de  $\text{CeO}_2$  han sido fundidas en un horno solar y enfriadas rápidamente al aire. Un examen visual de las mismas nos muestra a éstas cuya tonalidad varía en función del contenido en  $\text{CeO}_2$ , yendo desde gris claro en composiciones ricas en  $\text{ZrO}_2$  a gris oscuro en aquellas otras muy ricas en  $\text{CeO}_2$ . Esta simple observación hace pensar que parte del  $\text{CeO}_2$  esté presente como  $\text{CeO}_{2-x}$ , lo cual fué confirmado posteriormente cuando algunas de estas composicio-

nes eran calentadas a más bajas temperaturas, cambiando su color a blanco o blanco amarillento, dependiendo de la concentración en  $\text{CeO}_2$ , al recuperar nuevamente el oxígeno perdido durante la fusión.

El estudio por difracción de rayos X a la temperatura ambiente de las muestras fundidas y enfriadas rápidamente, puso de manifiesto que entre el  $\text{ZrO}_2$  y el  $\text{CeO}_2$  existe un amplio margen de soluciones sólidas, que se extiende desde aproximadamente 15 moles% hasta 100 moles % de  $\text{CeO}_2$ . Esta solución sólida es cúbica del tipo fluorita y se produce por sustitución de los iones  $\text{Ce}^{4+}$  o  $\text{Ce}^{3+}$ , dependiendo del estado de oxidación del ión cerio, a los iones circonio. Evidentemente, como el radio iónico de los primeros es mayor, 0,94 Å y 1,07 Å respectivamente, que el del ión circonio, 0,79 Å, el parámetro reticular de la misma aumenta paulatinamente y de una forma lineal de acuerdo con la ley de Vegard. Sin embargo, esta linealidad sólo se cumple entre aproximadamente 15 moles % y 70 moles % de  $\text{CeO}_2$ , más allá de la cual su desviación es notoria debido, probablemente, a que con más altos contenidos en  $\text{CeO}_2$  predomina más el efecto de la relación  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+} + \text{Ce}^{3+}$ , la que, por otro lado, tampoco obedece a una ley de variación simple. La figura 11 muestra la variación de los parámetros reticulares de esta solución sólida de alta temperatura con la concentración de  $\text{CeO}_2$ . Los resultados están en buen acuerdo con aquellos obtenidos por ROUANET (66), el cual encuentra también esta desviación en la variación lineal de los mismos. La tabla nos muestra las fases encontradas y el parámetro de red de las soluciones sólidas presentes. Como se puede observar,

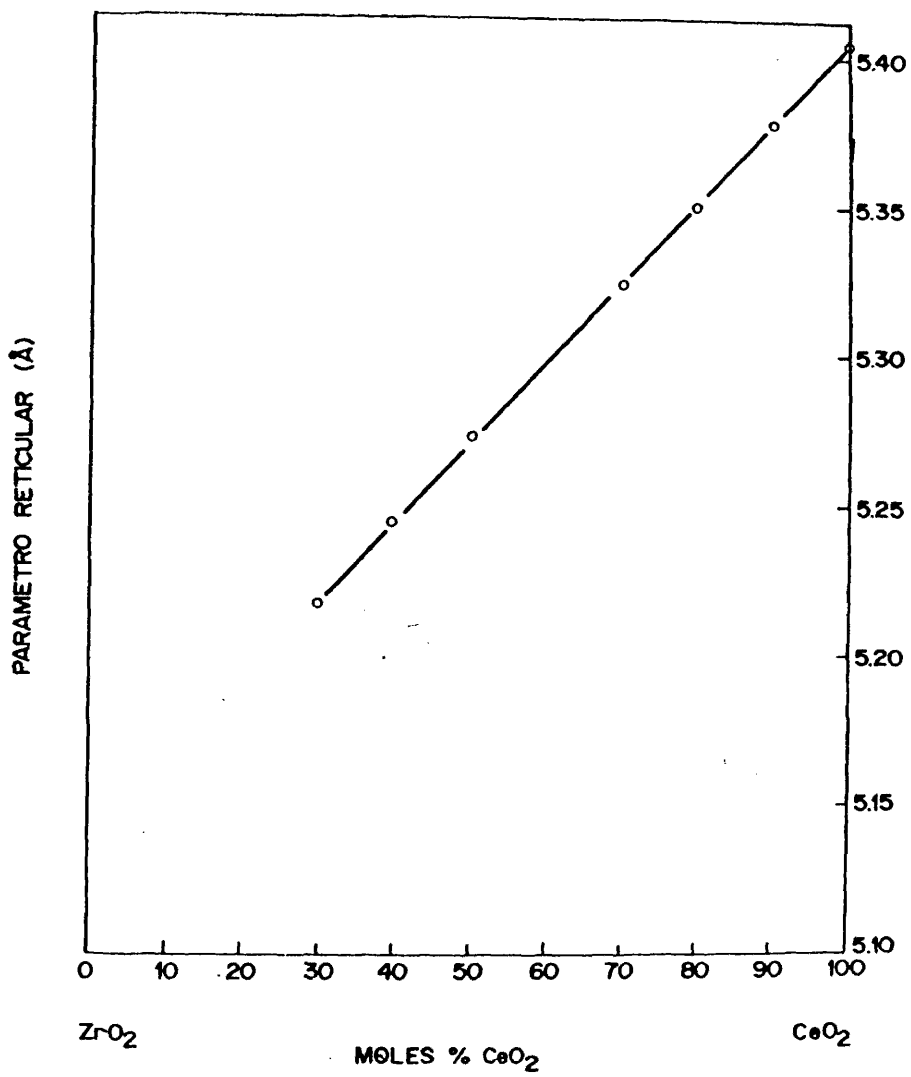


FIG.11. Variación de los parámetros reticulares de composiciones enfriadas rápidamente desde la fusión.

la celdilla unidad se dilata progresivamente con la adición de  $\text{CeO}_2$ , yendo desde 5,218 Å en 30 moles % hasta 5,323 Å para 70 moles % de  $\text{CeO}_2$ .

Para el caso del  $\text{CeO}_2$  puro se obtuvo un valor de 5,406 Å que está en perfecto acuerdo con los resultados de 5,410 Å obtenido por PASSERINI (51), GOLDSCHMIDT (67) y DAVEY (68) y con el de 5,398 Å obtenido por DUWEZ y ODELL (4). Comparativamente, nuestros resultados son algo superiores a los obtenidos por DUWEZ y ODELL (52), lo que parece, por otra parte, lógico si se tiene en cuenta la más alta temperatura de trabajo en nuestro caso y, por tanto, la posible pérdida de oxígeno del  $\text{CeO}_2$ , con la consiguiente formación de la cantidad correspondiente de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . La presencia de pequeñas cantidades de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  lleva consigo la formación de vacantes y una ligera expansión de la celdilla unitaria, lo cual confirma nuestros resultados.

T A B L A IV

Fases y parámetros reticulares de composiciones enfriadas desde la fusión.

Moles % $\text{CeO}_2$	Fases	Parámetros (Å)
0	Monoclínica	
5	Monoclín, s.s. + Tetrag, s.s.	
10	Monoclín, s.s. + Tetrag, s.s.	
15	Cúbica, s.s.	
20	"	5,192
30	"	5,220
40	"	5,245
50	"	5,272
60	Cúbica, s.s.	5,302
70	"	5,323
80	"	5,347
90	"	5,373
100	Cúbica, s.s.	5,406

El hecho de que las composiciones conteniendo 15 y 20 moles % de  $\text{CeO}_2$ , muestren una sola fase con estructura cúbica, está de acuerdo con la mayor temperatura de trabajo en nuestro caso y con la existencia de la transformación tetragonal-cúbica de la circonia, lo cual no es tenido en cuenta por DUWEZ y ODELL (52). Por este motivo, la interfase en el diagrama de fases que se propone como tentativa para el sistema  $\text{ZrO}_2$ - $\text{CeO}_2$  arranca de la temperatura a que dicha transformación tiene lugar. Como quiera que dicha interfase adquiere una inclinación considerable conforme aumenta la concentración de  $\text{CeO}_2$ , el espacio que queda entre ésta y el sólido es suficientemente amplio como para permitir retener la fase de alta temperatura si las composiciones son enfriadas energicamente. Por otra parte, estos resultados permiten afirmar la no existencia de un punto eutéctico en esta región del sistema, lo cual está de acuerdo con ROUANET (66) quien al calcular la curva de líquidus para este sistema no encuentra ningún punto singular para el mismo.

Composiciones conteniendo menos de 15 moles % de  $\text{CeO}_2$  muestran la presencia de dos fases con estructura monoclinica o tetragonal. Esto indica que solamente en composiciones muy ricas en  $\text{ZrO}_2$ , el  $\text{CeO}_2$  se disuelve en circonia monoclinica formando una solución sólida que retiene su estructura cuando las muestras son enfriadas energicamente. Sin embargo, en determinadas composiciones en el intervalo de concentraciones de 0 a 15 moles % de  $\text{CeO}_2$ , junto a la fase monoclinica se encuentra también la fase tetragonal de  $\text{CeO}_2$  en  $\text{ZrO}_2$ , la cual, como se sabe, no es congelable. Esto indica, por un lado, que el  $\text{CeO}_2$  se disuelve en la circonia

monoclínica hasta una concentración a partir de la cual coexiste con la forma tetragonal. Aunque no se calcularon los parámetros de la celdilla unidad, se pudo observar que las líneas características de la fase monoclínica 111 y 11 $\bar{1}$  se desplazaban hacia ángulos más pequeños, con relación a los de la circonia pura, conforme aumentaba la concentración de CeO<sub>2</sub> desde 0 hasta aproximadamente 7 moles %. Más allá de esta concentración, la coexistencia de dos fases con estructura monoclínica y tetragonal estaba presente. Estos resultados, obtenidos a muy alta temperatura, nos hizo pensar que podrían tener una estrecha relación con el polimorfismo de la circonia, y la posible influencia del CeO<sub>2</sub> sobre la transformación monoclínica-tetragonal de ésta. Por esta razón, composiciones conteniendo desde 0 a 15 moles % de CeO<sub>2</sub> fueron prensadas en forma de barras y estudiadas dilatométricamente, después molidas y registrados los correspondientes diagramas de análisis térmico diferencial. La figura 12 nos muestra algunas curvas típicas obtenidas por dilatometría para diferentes concentraciones de CeO<sub>2</sub>, junto con la de la circonia pura. La figura 13 presenta algunas de las curvas registradas mediante análisis térmico diferencial, en las que se ponen bien de manifiesto los efectos caloríficos debidos a la transformación monoclínica-tetragonal de la circonia.

La figura 14A representa la intensidad de pico correspondiente a la transformación tetragonal-monoclínica en el enfriamiento, en función de la concentración de CeO<sub>2</sub>. Partiendo de cantidades iguales de muestra, el área del pico obtenido en ATD nos da una idea semicuantitativa del calor desarrollado durante la

443

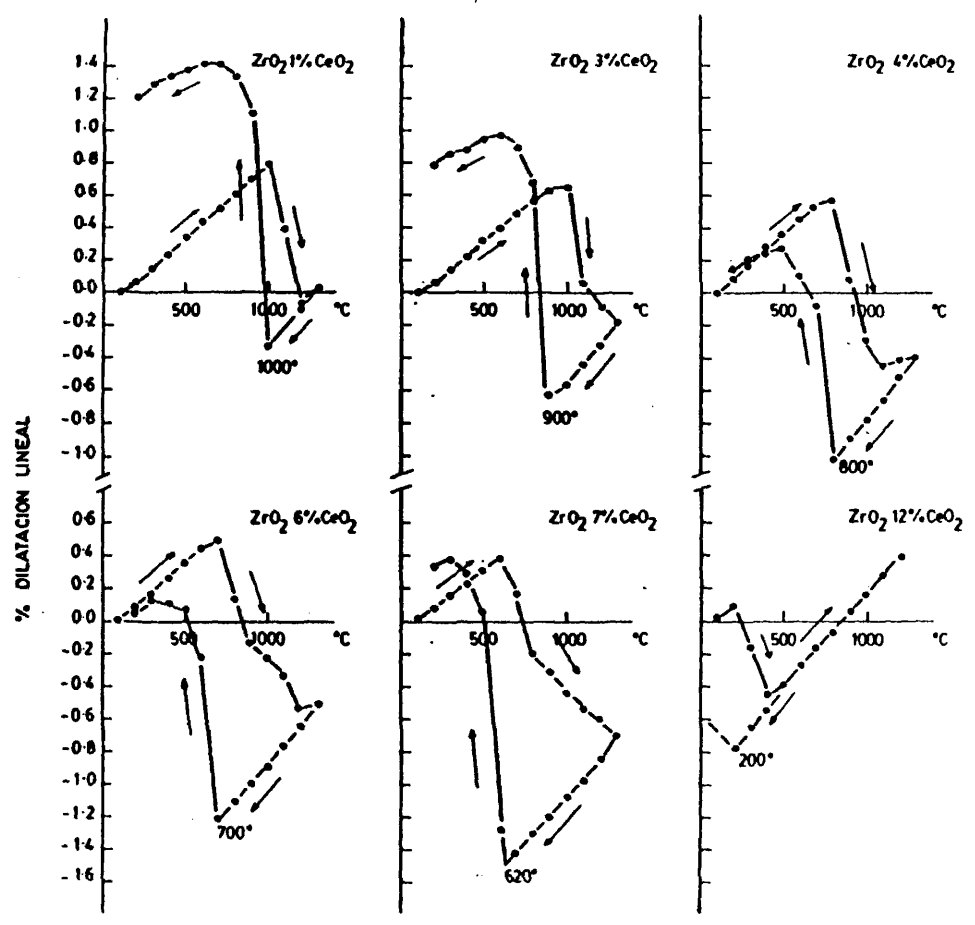


FIG.12. Curvas dilatométricas de ZrO<sub>2</sub> en función de la concentración en CeO<sub>2</sub>.

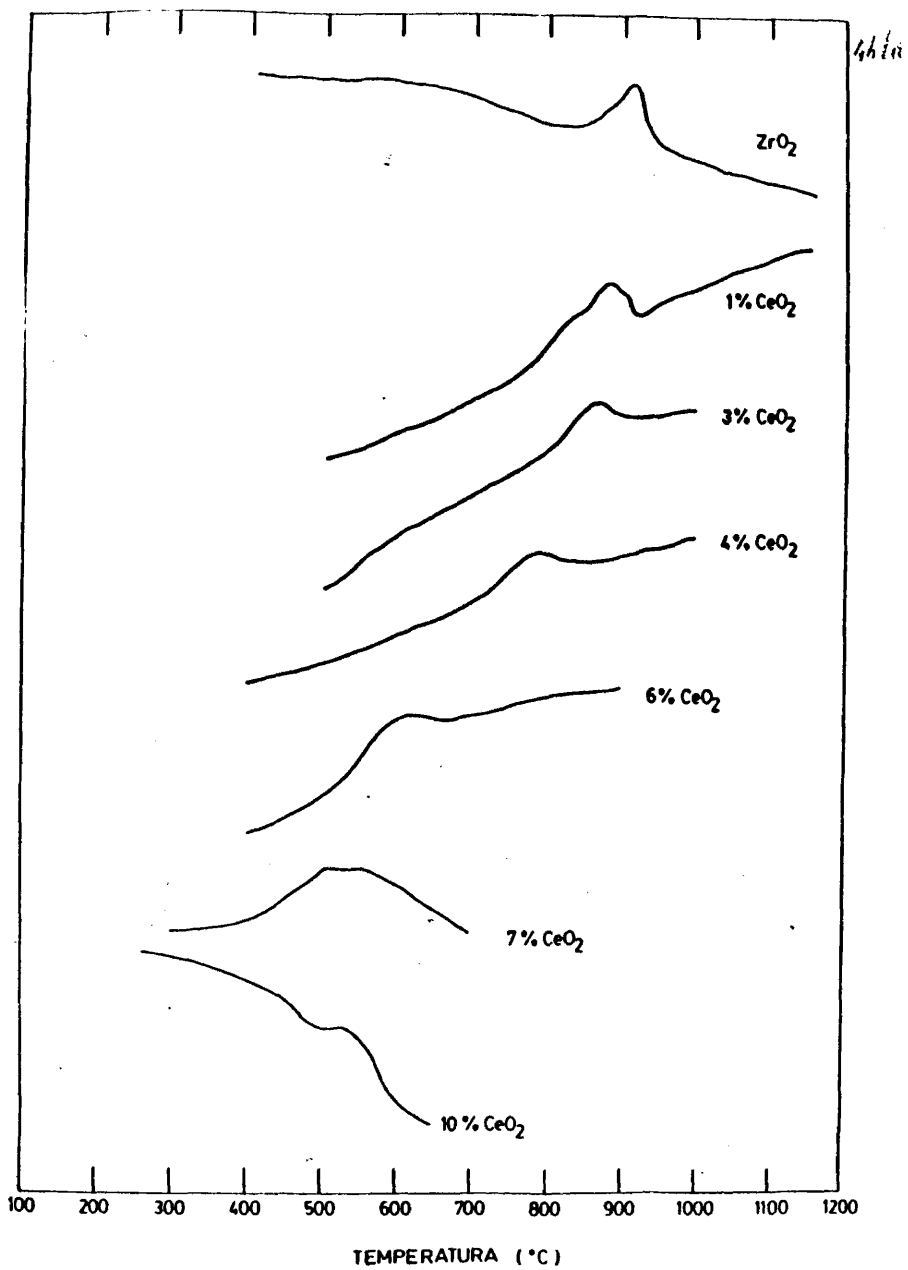


FIG.13. Curvas de ATD de ZrO<sub>2</sub> con diferentes contenidos en CeO<sub>2</sub>.

transformación y por el hábito de la curva se podría, posiblemente, aportar alguna luz sobre la existencia de las distintas soluciones sólidas de baja temperatura. En dicha figura 14A, la intensidad del pico disminuye rápidamente con la concentración de  $\text{CeO}_2$  hasta que ésta es de 7 moles %, y a partir de esta concentración disminuye muy lentamente hasta hacerse nula para una concentración próxima de 13 moles % de  $\text{CeO}_2$ . La interpretación que se ha dado de este resultado, es que la solución sólida monoclinica de la circonia existe como única fase entre 0 y aproximadamente 7 moles % de  $\text{CeO}_2$ , y a partir de esta concentración coexisten las dos soluciones sólidas monoclinica y tetragonal de  $\text{CeO}_2$  en  $\text{ZrO}_2$ .

La variación de la temperatura de pico registrado en ATD en función de la concentración de  $\text{CeO}_2$ , nos la muestra la figura 14B. En ella se puede observar como ésta disminuye rápidamente hasta 8 moles % de  $\text{CeO}_2$  y después permanece casi constante hasta 12 moles %. La casi perfecta coincidencia de datos obtenida en este experimento y, por otro lado, con los obtenidos mediante difracción de rayos X a la temperatura ambiente indican que, efectivamente, la solución monoclinica se extiende desde 0 hasta aproximadamente 7 moles % de  $\text{CeO}_2$ . Entre esta concentración y aproximadamente 13 moles % existen dos fases, monoclinica y tetragonal, puestas en evidencia también por rayos X.

La figura 14C nos muestra la variación de la temperatura de transformación tetragonal-monoclinica, en el enfriamiento, en función del contenido en  $\text{CeO}_2$ . Como se observa, la adición de  $\text{CeO}_2$  hace disminuir la temperatura de transformación hasta desaparecer

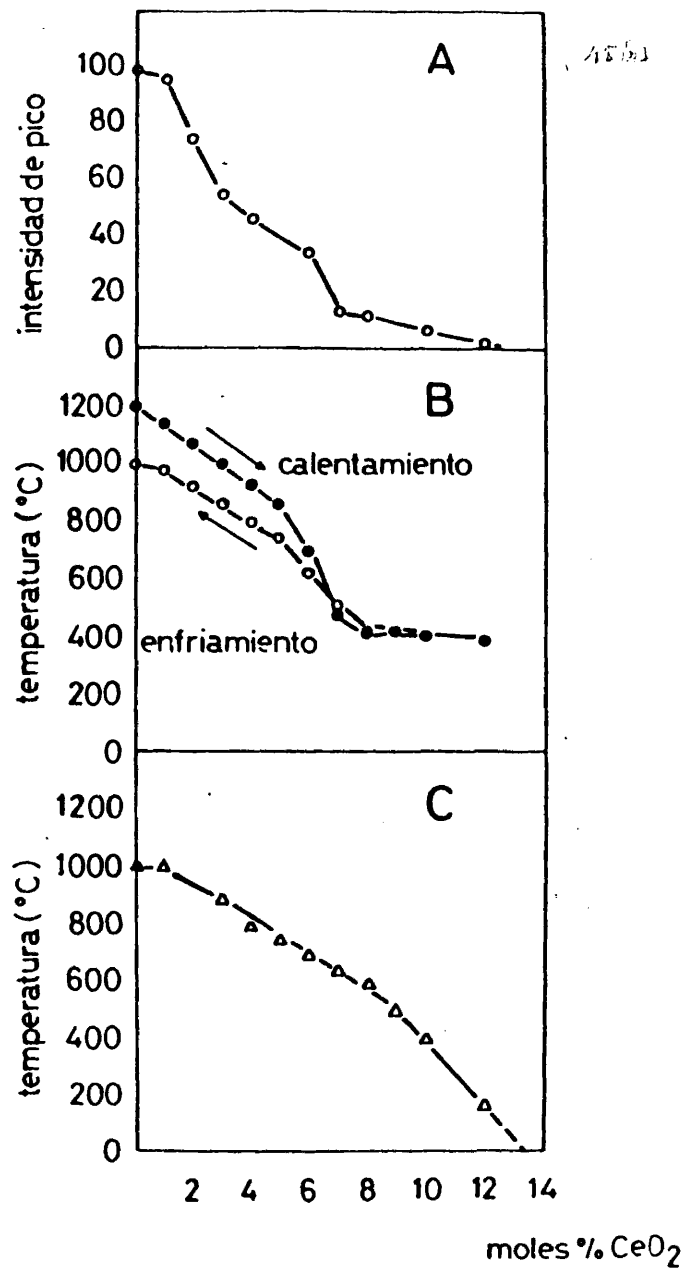


FIG.14. Variación de la temperatura de transformación tetragonal-monoclínica del ZrO<sub>2</sub> en el enfriamiento.

totalmente para una composición aproximada de 13 moles %. Más allá de esta concentración, la circonia no presenta transformación alguna obteniéndose así la circonia estabilizada. El hecho de obtener la circonia estabilizada no constituiría en sí ninguna aportación, ya que ésto es una cosa bien conocida. Sin embargo, lo sorprendente es que la estabilización de la misma se obtenga en su forma tetragonal y no en la cúbica, que es lo habitual. Por otra parte, como se ha dicho en varias ocasiones, la circonia tetragonal no es congelable a la temperatura ambiente por ser la transformación tetragonal-monoclínica de tipo martensítica sin difusión. Por tanto, este hallazgo es altamente interesante tanto desde el punto de vista estructural como desde el punto de vista de sus posibles aplicaciones, por lo que ello puede constituir un tema de investigación bastante atractivo.

Desde el punto de vista estructural se pueden hacer algunas consideraciones. Se sabe que la adición de otros óxidos de la serie de tierras raras con fórmula general  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , estabilizan a la circonia en su forma cúbica gracias a la formación de una solución sólida con defectos aniónicos que son los que, finalmente, favorecen la consecución de una estructura de fluorita. Sin embargo, en el caso concreto del  $\text{CeO}_2$ , su disolución en la red de circonia no produce vacantes aniónicas, por lo que cualquiera que fuese la cantidad añadida nunca llevaría a la formación de una solución sólida con defectos aniónicos. Por tanto, se impone el tener que considerar otros factores que expliquen este comportamiento. De entre otros, hemos creído que un factor fundamental que interviene en el proceso de la estabilización

de la circonia en su forma tetragonal, es el del radio catiónico medio. Este se puede definir como:

$$r_m = (r_{Zr^{4+}} \cdot X) + (r_{Ce^{4+}} \cdot Y) / 100$$

donde X e Y representan el % en moles con que cada uno de los óxidos participan en la solución sólida formada. De acuerdo con los requerimientos teóricos para llegar a obtener una estructura estable de fluorita, es necesario que la relación de los radios catiónico y aniónico  $r_c/r_a = 0,732$ . Sin embargo, este valor no es crítico y, de hecho, el  $CeO_2$  presenta una estructura de este tipo con una relación  $r_c/r_a = 0,68$ . La adición de 15 moles % de  $CeO_2$  a la circonia, hace aumentar el radio iónico desde  $0,73 \text{ \AA}$  del  $Zr^{4+}$  en la circonia pura hasta  $0,7605$  en la solución sólida formada. Con este valor medio del radio iónico, la relación  $r_c/r_a$  pasa de ser  $0,57$  en el caso del  $ZrO_2$  a, prácticamente,  $0,60$  en la solución sólida. De esta forma, al aumentar el tamaño global del catión se favorecen las posibilidades de pasar de una situación de coordinación 7, como ocurre en la circonia monoclinica, a otra de coordinación 8 que es la que se da en la forma tetragonal. Efectivamente, al ir disolviéndose el  $CeO_2$  en la red monoclinica de la circonia, ésta admite a aquél hasta una concentración límite que es la que supone la estabilización de ésta en su forma tetragonal. Esta concentración de  $CeO_2$  es suficiente para saturar la red de circonia y, por esta razón, la zona de homogeneidad de esta solución sólida no va más allá de 18 moles % de  $CeO_2$ , a partir de la cual se produce una separación de fases, por un lado la solución sólida tetragonal de  $CeO_2$  en circonia y,

por otro, la solución sólida de  $ZrO_2$  en  $CeO_2$ . Es decir, más allá de la concentración de 18 moles % de  $CeO_2$ , la reacción que se produce es la de efecto totalmente opuesto, esto es, la disolución de la circonia en el  $CeO_2$ .

### 3. TRANSICION ENTRE LAS SOLUCIONES SOLIDAS DE ALTA TEMPERATURA Y LAS DE BAJA TEMPERATURA.

Una parte de cada una de las composiciones que han sido enfriadas rápidamente desde la fusión, han sido sometidas a los siguientes tratamientos térmicos al aire: 1720º-5 horas, 1550º-60 horas, 1450º-264 horas, 1265º-720 horas, 1030º-1440 horas y a 720ºC entre 2 y 4 meses. En todos los casos las muestras fueron rápidamente enfriadas al aire.

Después del tratamiento térmico a 1720ºC durante 5 horas, se observaron los siguientes cambios estructurales. Entre 0 y aproximadamente 8 moles % de  $CeO_2$ , solamente fué encontrada una fase que correspondía a la solución sólida con estructura monoclinica de  $CeO_2$  en  $ZrO_2$ . Más allá de 8 moles % de  $CeO_2$ , dos fases estaban presentes y correspondían a las soluciones sólidas monoclinica y tetragonal de  $CeO_2$  en  $ZrO_2$ . Esta región bifásica se extiende hasta aproximadamente 14 moles % de  $CeO_2$ , y para más altas concentraciones solamente una fase estaba presente, la solución sólida con estructura tetragonal de  $CeO_2$  en  $ZrO_2$ , cuyo dominio de homogeneidad se extendía hasta 18 moles % de  $CeO_2$ . Esta concentración marca el límite de homogeneidad de la solución tetragonal para todos los demás niveles térmicos en los que se han tratado las distintas composiciones, por lo que en el diagrama de fases propuesto se ha trazado esta interfase como una

línea perpendicular al eje de concentraciones. Composiciones con-  
teniendo más de 18 moles % de  $\text{CeO}_2$  mostraban la presencia de dos  
fases, una con estructura tetragonal y otro con estructura de  
fluorita y composición de 30 moles % de  $\text{CeO}_2$ . Puesto que los pa-  
rámetros reticulares de ambas soluciones sólidas permanecen cons-  
tantes con la composición en el intervalo de 18 a 30 moles % de  
 $\text{CeO}_2$ , ello confirma la existencia de las dos fases delimitadas  
por aquellas concentraciones.

Las características estructurales de las distintas composi-  
ciones tratadas en este nivel térmico no varían con el tiempo,  
por lo que se puede afirmar que, a esta temperatura, se disuel-  
ven por lo menos 7 moles % de  $\text{CeO}_2$  en circonia tetragonal, la  
cual pasa a monoclinica en el enfriamiento y, por otra parte,  
que en el intervalo que va desde 30 a 100 moles % de  $\text{CeO}_2$  existe  
una serie continua de soluciones sólidas entre ambos óxidos. La  
tabla V nos muestra los resultados obtenidos.

T A B L A V

Fases y parámetros reticulares de composiciones tratadas a  
1720°C-5 horas.

Moles % $\text{CeO}_2$	Fases	Parámetros (Å)
0	Circonia monoclinica	
5	Circonia monoclinica, s.s.	
7	"	
10	Monoclin, s.s. + Tet, s.s.	
15	"	
18	Tetragonal, s.s.	
20	Tet, s.s. + Cúbica, s.s.	5,220
30	"	5,221
40	Cúbica, s.s.	5,245
50	"	5,272
60	"	5,302
70	"	5,323
80	"	5,347
90	"	5,373
100	Cúbica	5,406

La figura 15 muestra la variación de los parámetros reticulares en función de la concentración en  $\text{CeO}_2$ .

Las composiciones que han sido tratadas a 1550°, 1450°, 1265° y 1080°C presentan los mismos cambios estructurales, sólo que se diferencian unas de otras en la amplitud de la zona en la que coexisten las soluciones sólidas tetragonal y cúbica. La figura 16 nos muestra la variación de parámetros reticulares en función del contenido en  $\text{CeO}_2$  para las distintas isoterma, y la tabla VII muestra las fases observadas y los valores de los parámetros reticulares.

T A B L A VII

Fases observadas por difracción de rayos X en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  a las temperaturas indicadas.

Moles % $\text{CeO}_2$	1550°	1450°	1265°	1080°
0	-----Circonia monoclinica-----			
5	-----Circonia monoclinica, s.s.-----			
7	"			
10	---Monoclinica, s.s.+Tetragonal, s.s.---			
15	"			
18	-----Tetragonal, s.s.-----			
20	----Tetragonal, s.s.+ Cúbica, s.s.----			
30	"			
40	"			
50	"			
55	Cúbica, s.s.	-----	Tetragonal, s.s.+Cúbica, s.s.-	
60	-----Cúbica, s.s.-----			
65	Cúbic, s.s.	Cúbic, s.s.	--Tetr, s.s.+Cúb, s.s.--	
70	"	"	Cúb, s.s. Cúb, s.s.	
75	-----Cúbica, s.s.-----			
80	"			
90	"			
100	-----Cúbica-----			

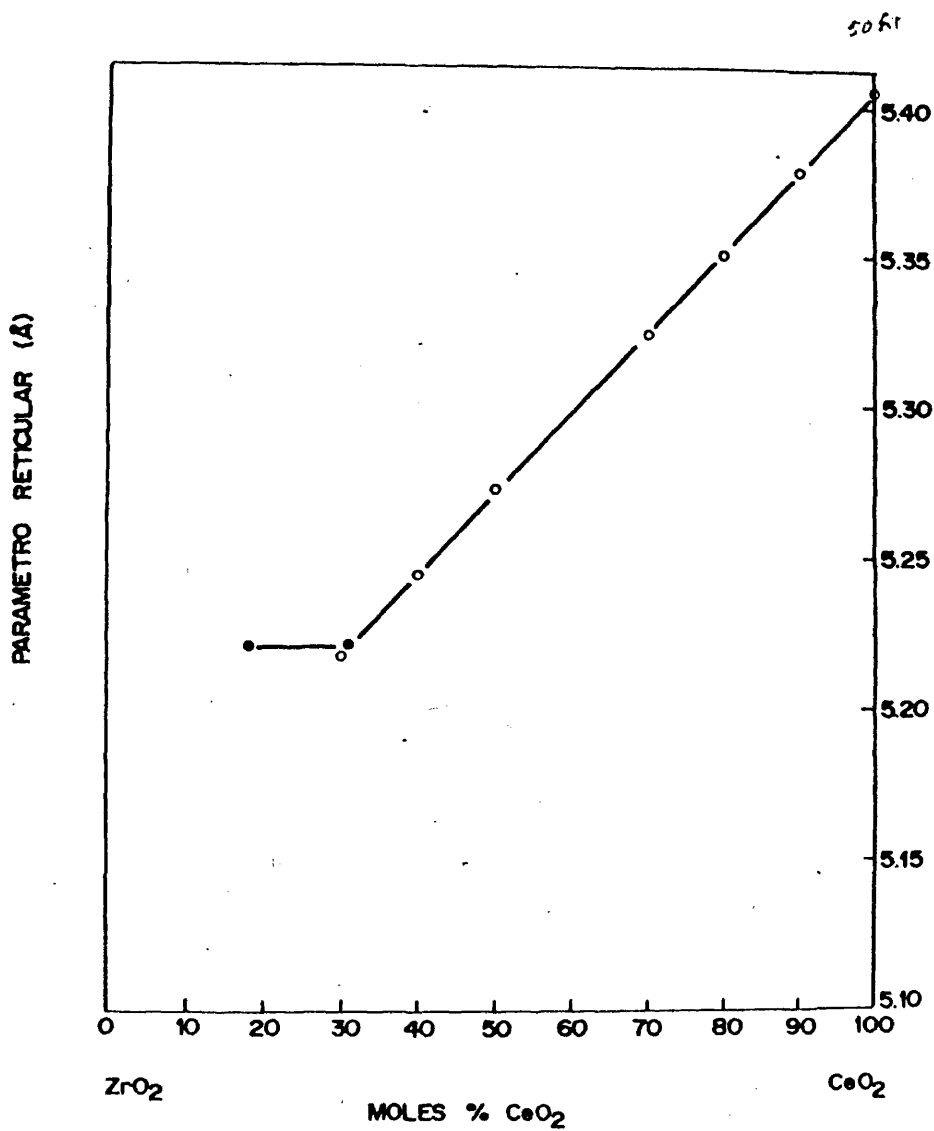


FIG.15. Variación de parámetros reticulares de composiciones ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> en la isoterma de 1720 °C.

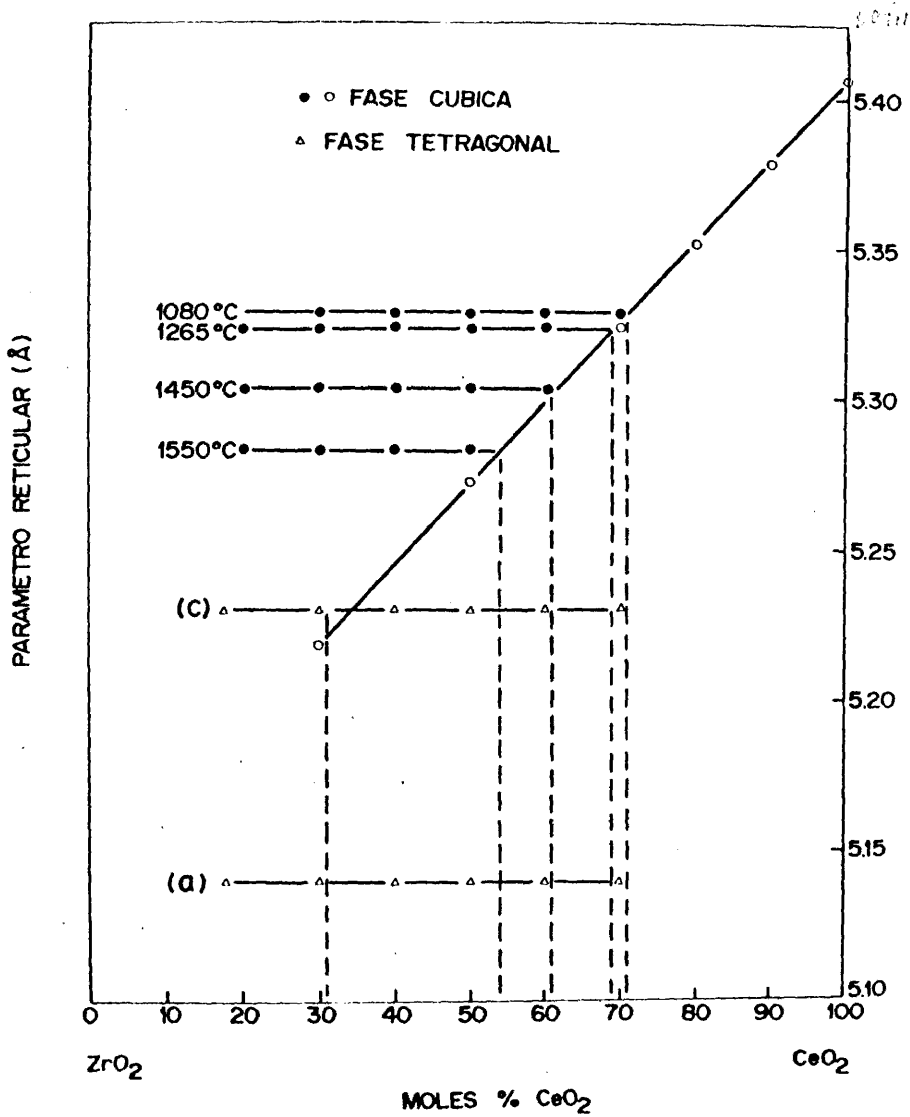


FIG.16. Parámetros reticulares de composiciones ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> en el intervalo de temperaturas de 1080°C-1550 °C.

#### 4. FASES INTERMEDIAS EN EL SISTEMA $ZrO_2-CeO_2$

La posible formación de fases intermedias en este sistema, no ha sido mencionada por ninguno de los autores que han estudiado el mismo. De un lado, la evidencia puesta de manifiesto para la existencia de las dos soluciones sólidas tetragonal y cúbica en todos los niveles térmicos estudiados, tal vez, hizo pensar que la posibilidad de formación de tales fases era muy remota. Por otra parte, la similitud entre los dos óxidos que forman el sistema y por comparación con el ya conocido  $ThO_2-CeO_2$ , en el que se da una solubilidad total entre ambos óxidos, parecía lógico suponer en la no existencia de algún compuesto definido en el sistema en estudio. Sin embargo, dadas las peculiares características de estos dos óxidos y la anómala estabilización de la circonia por el  $CeO_2$  en su forma tetragonal, nos hizo pensar en que esta solución sólida no fuese muy estable con el tiempo a una temperatura determinada de trabajo, es decir, se produjese una exsolución de parte del  $CeO_2$  retenido en la red de circonia, dando lugar con ello a la desestabilización de la circonia o a la formación de alguna fase intermedia, de modo parecido a como ocurre con las soluciones sólidas con estructura de fluorita en el caso de los sistemas  $ZrO_2-MgO$  y  $ZrO_2-CaO$  (69). Por todo ello, soluciones sólidas conteniendo entre 18 y 80 moles % de  $CeO_2$ , obtenidas tanto por reacción en estado sólido como por fusión en horno solar, y que habían sido tratadas ya a los distintos niveles térmicos mencionados con anterioridad, fueron sometidas a tratamientos muy largos de tiempo, entre 2 y cuatro meses, a  $720^{\circ}C$ . El resultado de este experimento nos puso de ma-

nifiesto la aparición de nuevas líneas en los diagramas registrados de rayos X sobre las mismas, además de las líneas correspondientes a las soluciones sólidas tetragonal y cúbica de alta temperatura. La figura 17 muestra la secuencia de cambios producidos en el intervalo de concentraciones estudiado. En la misma se puede observar cómo a partir de 18 moles % de  $\text{CeO}_2$ , se produce una redistribución de las intensidades de las líneas características de la solución sólida tetragonal, comienza a aparecer una nueva fase al mismo tiempo que la línea 111 de la fase tetragonal empieza a desdoblarse disminuyendo su intensidad. Esta misma redistribución tiene lugar en las demás líneas que configuran el difractograma de la solución tetragonal. Las nuevas líneas que aparecen van aumentando su intensidad con el contenido de  $\text{CeO}_2$ , al mismo tiempo que disminuyen las correspondientes a la fase tetragonal. Por tanto, se puede afirmar que la nueva fase se forma a expensas de aquélla. Teniendo en cuenta estos resultados, se podría considerar que a esta temperatura tiene lugar la formación de un compuesto cuya composición correspondería a 60 moles %  $\text{ZrO}_2$ -40 moles %  $\text{CeO}_2$ , o, lo que es lo mismo,  $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$ . El estudio estructural de este posible compuesto no se ha realizado ni se conoce otro compuesto con el que, al menos, sea isoestructural. Sin embargo, el diagrama ha sido interpretado en los términos más simples del cálculo de valores de espaciado,  $\text{sen}^2\theta$  e intensidades relativas de sus líneas.

La nueva fase  $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$  se descompone por encima de  $1000^\circ\text{C}$  eutectoidalmente, dando lugar nuevamente a la formación del dominio bifásico, tetragonal + cúbica, del que procede. Por tanto, en

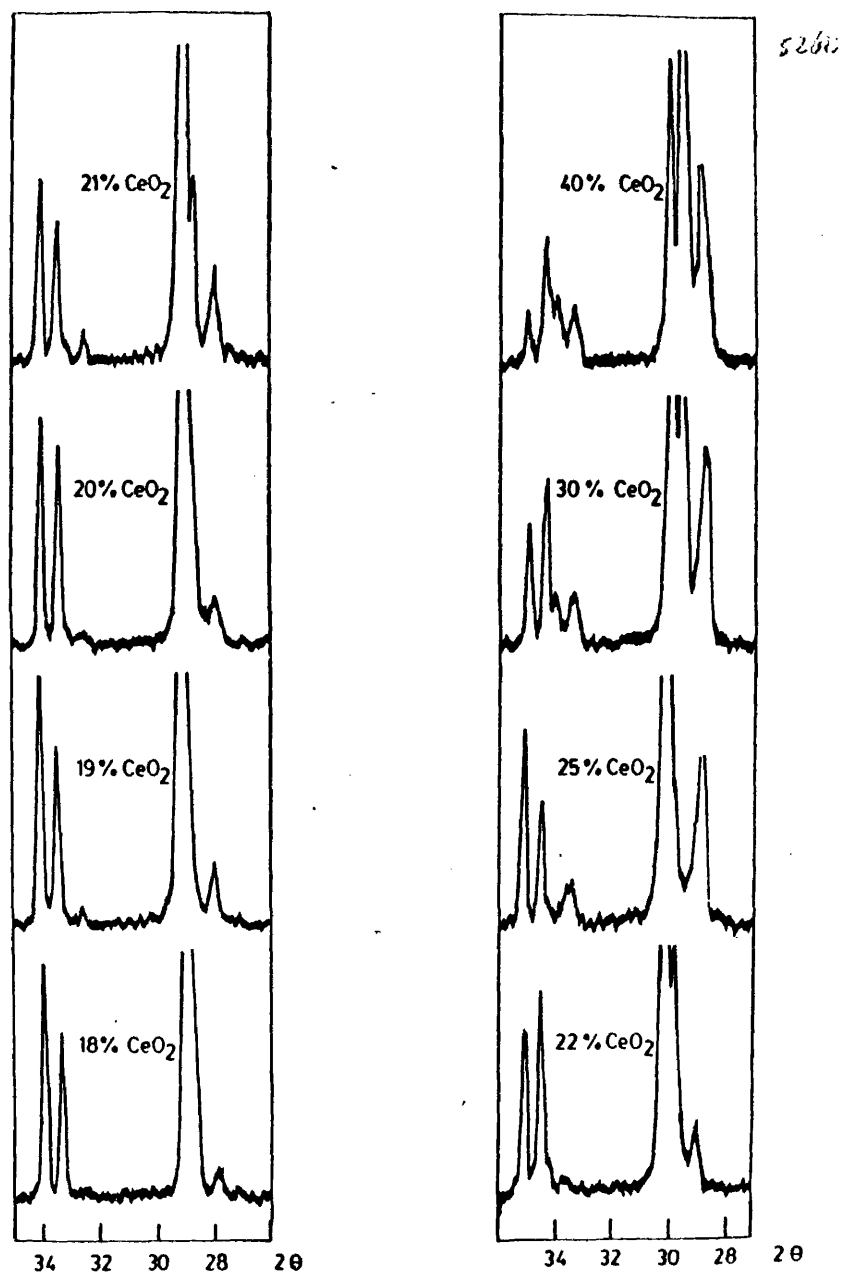


FIG.17. Evolución de fases en función de la concentración en CeO<sub>2</sub>, para composiciones tratadas a 720 °C durante 2-4 meses.

el diagrama de fases en equilibrio, la misma está representada por una línea, a ambos lados de la cual existen dominios bifásicos diferentes. A la izquierda de ésta, el dominio bifásico está formado por la solución sólida tetragonal + la nueva fase  $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$ . A la derecha, la región bifásica está constituida por la fase  $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$  + la solución sólida cúbica con composición de 85 moles % de  $\text{CeO}_2$  aproximadamente.

Debido a que no existe referencia alguna en la literatura sobre la formación de tal compuesto, se hace necesario discutir algunos puntos que no están muy claros y que podrían llevar a confusión. Por un lado, se sabe que fases del tipo pirocloro pueden ser preparadas como variantes no estequiométricas de acuerdo con la fórmula  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{7+x}$ . Por lo que parece posible obtener fases pirocloro del tipo  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+x}$ , puesto que se han postulado formulaciones tales como  $\text{Ce}_{2-x}^{3+}\text{Ce}_x^{4+}\text{Zr}_2\text{O}_{7+(1/2)x}$ , donde  $x \leq 2$ . En este sentido, NEGAS y colaboradores (70) intentaron demostrar esta posibilidad partiendo de composiciones  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$  y reduciéndolas en vacío ( $10^{-6}$  torr) a  $1400^\circ\text{C}$ – $1450^\circ\text{C}$ . El experimento fue llevado a cabo en una termobalanza y el estado de oxidación era mantenido en un valor específico calculando la pérdida de peso. Según estos autores, composiciones conteniendo desde  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  hasta  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.4}$  tenían estructura cúbica de pirocloro con parámetro reticular que variaba desde  $10.74 \text{ \AA}$  hasta  $10.67 \text{ \AA}$ . Este hecho fué confirmado más tarde por LEONOV y colaboradores (71), al encontrar que la fase pirocloro  $\text{Ce}_2^{3+}\text{Zr}_2\text{O}_7$  podía ser oxidada, metaestablemente, a bajas temperaturas en aire, hasta casi  $\text{Ce}_2^{4+}\text{Zr}_2\text{O}_8$  sin destrucción de la estructura de pirocloro, la cual

se descomponía a más altas temperaturas para dar las fases en equilibrio de acuerdo con el esquema general previsto para el sistema  $ZrO_2-CeO_2$ .

Lo que es evidente, como consecuencia extraída de los experimentos descritos más arriba, es que el compuesto  $Ce_2Zr_2O_7$  con estructura cúbica de pirocloro (33.3 moles % de  $Ce_2O_3$ ) es muy estable tanto en condiciones muy reductoras como en condiciones relativamente oxidantes. Sin embargo, no es esto lo que queremos poner de manifiesto en el presente trabajo, ya que en ningún caso se operó en vacío sino al aire y, por tanto, nunca se llegó a la formación de la fase pirocloro, a lo más, sobre todo en aquellas composiciones muy ricas en  $CeO_2$ , se llegó a situaciones de composiciones relativamente deficitarias en oxígeno, pero manteniendo siempre la estructura correspondiente al sistema  $ZrO_2-CeO_2$  y no al sistema  $ZrO_2-Ce_2O_3$ .

Al objeto de diferenciar lo más fielmente entre la nueva fase que se propone  $3ZrO_2 \cdot 2CeO_2$  y la fase pirocloro, se ha de decir que las fases cúbicas con estructura de pirocloro se caracterizan por las líneas propias de la fase cúbica del tipo fluorita de la que derivan, más varias líneas complementarias correspondientes a una superestructura. Estas líneas de superestructura tienen índices (111), (311), (331), (511) y (531), de las cuales la (331) es la más intensa y aparece en el diagrama de rayos X para un valor del ángulo de  $2\theta = 37.2^\circ$ . Un estudio comparativo entre la fase con estructura de pirocloro y la nueva fase  $3ZrO_2 \cdot 2CeO_2$  nos lo muestra la figura 18. Según ella, no existe otra similitud que aquella que corresponde a las líneas característi-

5461

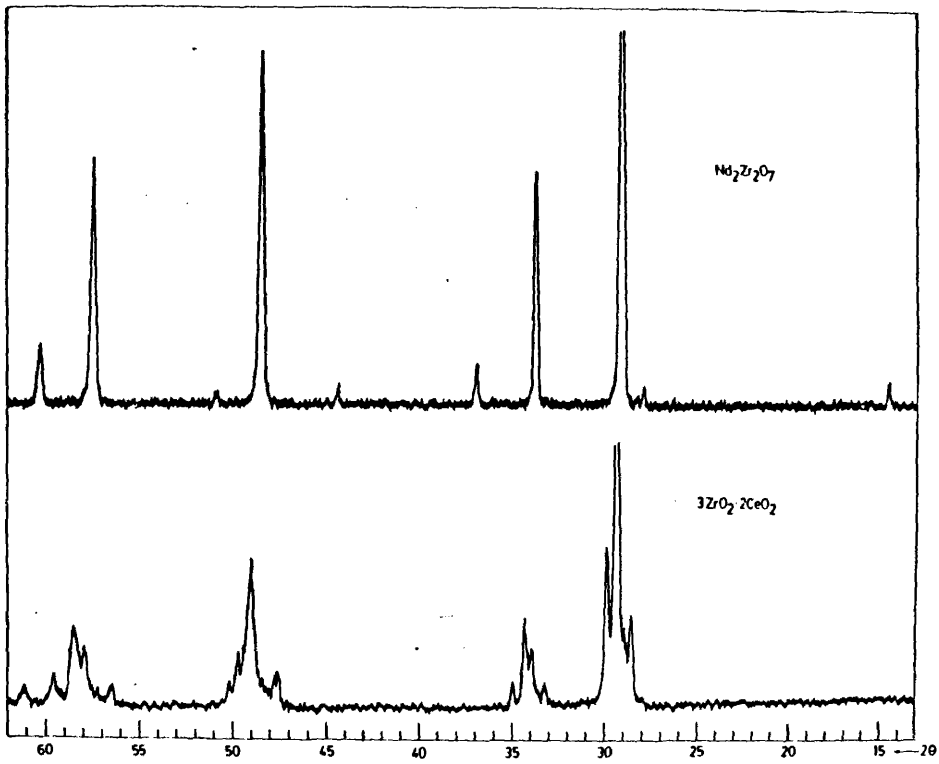


FIG.18. Estudio comparativo de los difractogramas de la fase pirocloro y de la fase  $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$ .

cas de la fase cúbica con estructura de fluorita, pero no muestra ninguna otra línea que haga suponer cualquier analogía con aquélla. Esto parece lógico si se tiene en cuenta que la nueva fase procede de un dominio bifásico en la que la estructura cúbica del tipo fluorita está presente.

Finalmente, otro examen comparativo puede hacerse con los resultados obtenidos por MILLET, GUILLOU y PALOUS (53). Estos autores encuentran tres soluciones sólidas a baja temperatura, una tetragonal, una cúbica A que procede de la descomposición de la fase pirocloro de alta temperatura, y otra cúbica B con estructura de fluorita de  $ZrO_2$  en  $CeO_2$ . La explicación dada por ellos parece coherente con la de NEGAS y colaboradores (70) y la de LEONOV y colaboradores (71). Sin embargo, esto parece evidente cuando las muestras se calientan a alta temperatura y se dejan enfriar lentamente en el horno, es decir, la posible fase deficitaria en oxígeno que se forma a temperatura elevada permanece a bajas temperaturas. Ahora bien, cuando estas mismas muestras son tratadas previamente a temperaturas intermedias (1080°-1700°C), y se obtiene el dominio bifásico correspondiente, tetragonal + cúbica (ver figura 19), y posteriormente las muestras son tratadas a más bajas temperaturas, ya no se puede hablar de que la nueva fase procede de una fase pirocloro u otra fase deficitaria en oxígeno de alta temperatura. En apoyo de esta posible aportación al diagrama de fases en equilibrio  $ZrO_2$ - $CeO_2$ , están los datos más recientes de LONGO (72) sobre medidas de conductividad eléctrica en composiciones de este mismo sistema. Los cambios encontrados en la conductividad eléctrica de las

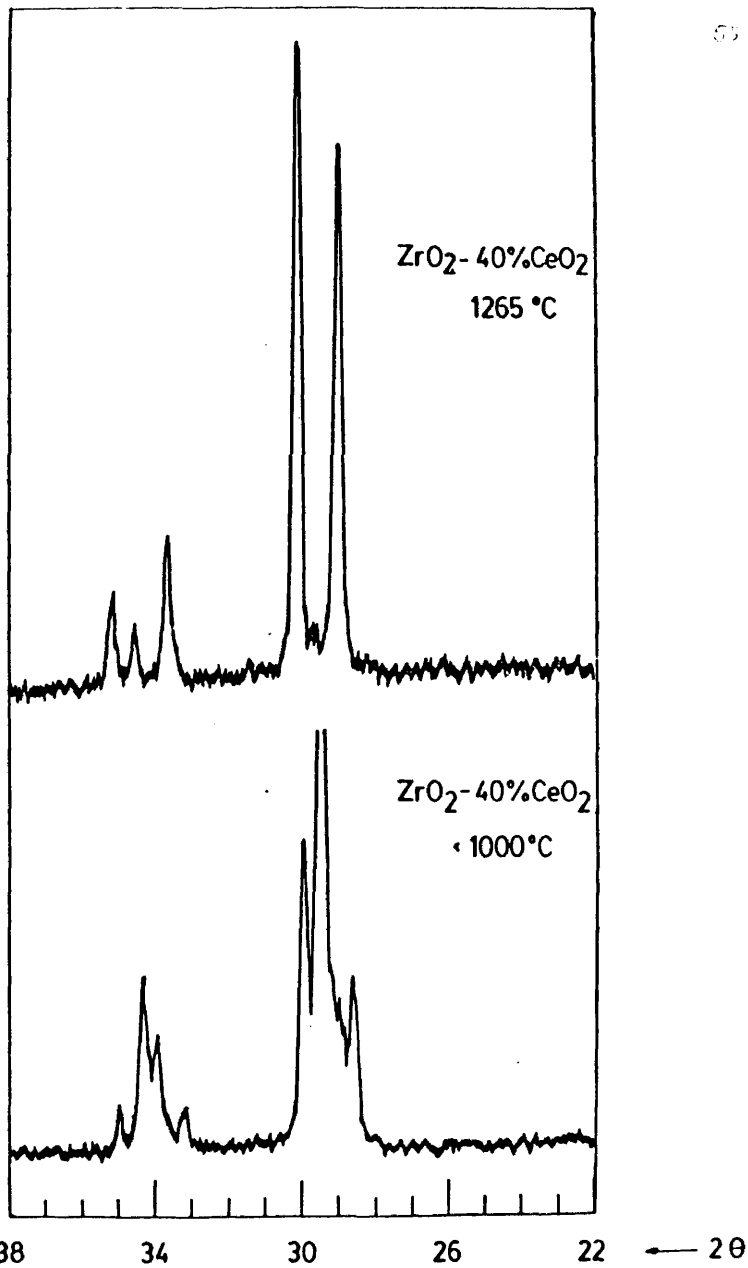


FIG.19. Difractogramas de la composición  $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$  tratada a 1265 °C y por debajo de 1000 °C.

muestras en función de la concentración de  $\text{CeO}_2$ , da un cambio de pendiente precisamente en la composición de 60 moles %  $\text{ZrO}_2$ -40 moles %  $\text{CeO}_2$ , lo cual hace pensar en la posible existencia de este compuesto definido. Igualmente PALGUEV y colaboradores (58) citan la posibilidad de existencia de un compuesto para 15 moles %  $\text{ZrO}_2$ -85 moles %  $\text{CeO}_2$ , al encontrar un cambio brusco de la conductividad eléctrica alrededor de esta composición, sin embargo, esto no pudo ser confirmado por LONGO (72).

##### 5. CONSTRUCCION DEL DIAGRAMA DE FASES

A la vista de los resultados obtenidos y que han sido discutidos en las distintas secciones previamente descritas, consideramos que se dispone de datos suficientes para establecer las distintas fases que existen en el sistema  $\text{ZrO}_2$ - $\text{CeO}_2$  dentro del intervalo de temperaturas estudiado. La figura 20 muestra el diagrama de fases propuesto para este sistema binario, el cual incluye los siguientes resultados experimentales:

1. Por encima de la curva de inversión tetragonal-monoclínica de la circonia, existe una amplia zona monofásica constituida por la solución sólida tetragonal de  $\text{CeO}_2$  en  $\text{ZrO}_2$ . Esta región ha sido establecida teniendo en cuenta que la temperatura de transformación tetragonal-monoclínica de la circonia en el enfriamiento, desciende paulatinamente con la concentración de  $\text{CeO}_2$  hasta la temperatura ambiente y para aproximadamente 13 moles %. Por tanto, el límite del campo de homogeneidad de la solución sólida tetragonal ha sido establecido como de 13 moles % de  $\text{CeO}_2$  y la temperatura ambiente.

2. De acuerdo con los resultados del análisis por difracción

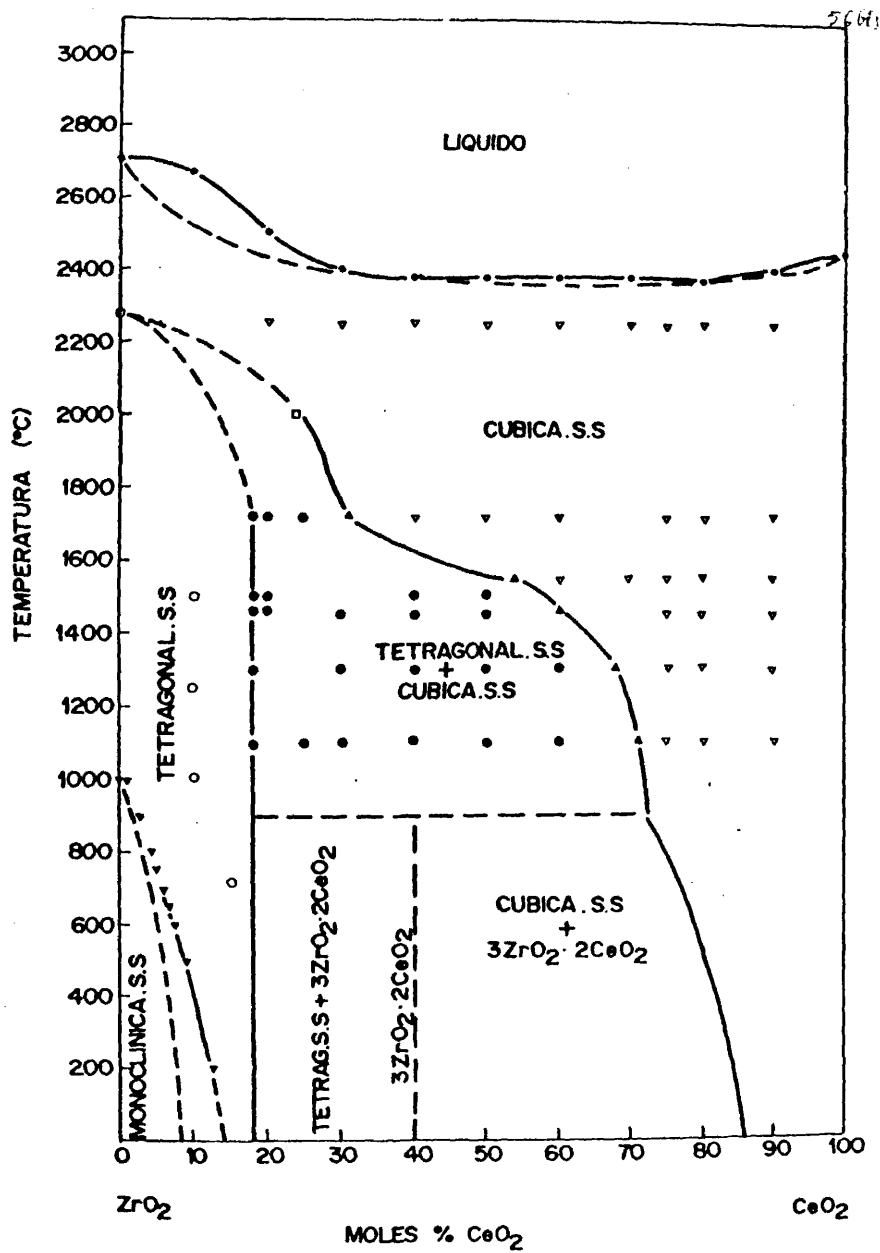


FIG.20. Diagrama de fases propuesto para el sistema  $ZrO_2-CeO_2$ .

de rayos X a la temperatura ambiente, puesto que aquellas muestras conteniendo hasta 7.5 moles %  $\text{CeO}_2$ , mostraba la presencia de una sola fase con estructura monoclinica, en el diagrama de fases propuesto se ha establecido otra región monofásica entre 0 y aproximadamente 8 moles % de  $\text{CeO}_2$ . Esta región monofásica está constituida por una solución sólida de  $\text{CeO}_2$  en  $\text{ZrO}_2$ , y tiene estructura monoclinica.

3. A temperaturas próximas a la fusión, existe una región monofásica constituida por una solución sólida cúbica que se extiende desde aproximadamente 15 moles %  $\text{CeO}_2$  hasta 100 moles %  $\text{CeO}_2$ . El aumento del parámetro reticular es practicamente lineal en este intervalo de concentraciones, satisfaciendo la ley de Vegard. En composiciones más bajas en  $\text{CeO}_2$ , se producía la transformación de la solución sólida cúbica en tetragonal o monoclinica, sin embargo, esta región monofásica fué extendida hasta 100 moles % de circonia teniendo en cuenta la transformación tetragonal-cúbica de la circonia a alta temperatura. Conforme disminuye la temperatura, esta región va disminuyendo en amplitud hasta ser de sólo 15 moles %  $\text{ZrO}_2$  a la temperatura ambiente.

4. Por debajo de  $1800^\circ\text{C}$  existe una región bifásica formada por las soluciones sólidas tetragonal y cúbica de  $\text{CeO}_2$  en  $\text{ZrO}_2$  y de  $\text{ZrO}_2$  en  $\text{CeO}_2$  respectivamente. Conforme disminuye la temperatura aumenta la anchura de esta región, habiéndose establecido los límites de la misma para cada temperatura de la siguiente forma: Cuando se está dentro de una región bifásica como ésta, el parámetro reticular las fases coexistentes debe permanecer constante ya que su composición también lo es dentro de una misma

isoterma. Cuando se sale de este dominio para pasar a otro monofásico, el parámetro reticular de la fase existente debe aumentar linealmente de acuerdo con la ley de Vegard. Por tanto, la intersección de ambas rectas nos da la situación del límite de las regiones para cada temperatura en términos de la concentración en  $\text{CeO}_2$ . Así se situaron los límites a 1720°, 1550°, 1265° y 1080°C.

5. Para temperaturas más bajas de 1000°C, parece darse la formación de un compuesto intermedio cuya composición se ha situado en 60 moles % de  $\text{ZrO}_2$ , es decir, su fórmula corresponde a  $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{CeO}_2$ . Su estabilidad térmica se extiende desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 1000°C y, aunque no se ha precisado con exactitud, su simetría parece ser cúbica. Por encima de 1000°C, esta fase se descompone eutectoidalmente dando lugar a la formación de las soluciones sólidas tetragonal y cúbica.

6. Por encima de 2000°C, el diagrama se ha trazado de acuerdo con la regla de las fases y teniendo en cuenta la curva de liquidus determinada por ROUANET (66) para este sistema.

584

**SISTEMA CIRCONIA-OXIDO DE NEODIMIO**

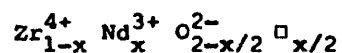
## 1. SOLUCIONES SOLIDAS DEL OXIDO DE NEODIMIO EN CIRCONIA

A muy alta temperatura ( $> 2000^{\circ}\text{C}$ ), la formación de soluciones de óxido de neodimio en la circonia procede de la sustitución progresiva del ión trivalente  $\text{Nd}^{3+}$  a los iones  $\text{Zr}^{4+}$  en la estructura de la circonia, dando lugar a la formación de una red de lagunas aniónicas repartidas estadísticamente en la malla cristalina. Desde el punto de vista teórico, esta fase juega un papel muy importante en las transformaciones del tipo orden-desorden que luego veremos en el sistema. Desde el punto de vista tecnológico, estas soluciones sólidas constituyen unos materiales refractarios de alta estabilidad térmica, ya que ésta se extiende hasta la fusión.

Mediante difracción de rayos X, se han examinado toda una serie de composiciones que comprende desde 1 hasta 13 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Los diagramas de difracción de rayos X nos ponen de manifiesto la aparición en todos ellos de una fase monoclinica o una mezcla de fases monoclinica y cúbica, dependiendo la extensión de sus dominios de la concentración y de la temperatura. Es evidente que por encima de  $1200^{\circ}$  la fase monoclinica que aparece debe corresponder en realidad a la fase tetragonal, la cual se transforma en la variedad monoclinica al enfriar puesto que, como se sabe, la forma tetragonal no puede ser retenida por "quenching".

En este sentido, los dominios de las fases monoclinica y tetragonal han sido establecidos mediante el método de la desaparición de fase, mientras que el dominio de homogeneidad de la fase fluorita ha sido establecido mediante la técnica de la me-

dición con precisión de los parámetros cristalinicos de las distintas soluciones sólidas. La tabla VII muestra los resultados obtenidos por encima de 1200°C. Como se puede ver, cuando la cantidad de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es débil, la solución sólida presente es la tetragonal (después monoclinica a la temperatura ambiente). Conforme aumenta la concentración de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa una evolución hacia la forma cúbica del tipo fluorita con aparición de un dominio bifásico (tetragonal + cúbica) que se extiende desde 2 hasta aproximadamente 7 moles % Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 2000°C, hasta 9 moles % a 1765°C, hasta aproximadamente 10 moles % a 1600°C, hasta 11 moles % a 1400°C y hasta 12 moles % a 1200°C. Más allá de estos límites, la solución se hace homogénea y adquiere la estructura de fluorita. Esta solución sólida es de tipo lagunar y se fórmula general es la siguiente:



A medida que aumenta la concentración de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lo hace la formación de lagunas por sustitución de los iones Nd<sup>3+</sup> a los iones Zr<sup>4+</sup>. El dominio de homogeneidad de esta solución sólida se extiende desde aproximadamente 12 moles % hasta 18 moles % Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1200°C y aumenta conforme lo hace la temperatura. Sin embargo, el límite de solubilidad del Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la circonia cúbica viene marcado por una concentración de 18 moles % Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la cual permanece constante en todo el intervalo de temperaturas estudiado. Dentro del dominio de homogeneidad de esta solución sólida, el parámetro reticular aumenta linealmente conforme lo hace la concentración de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver figura 21).

T A B L A VII

Resultados de las medidas de difracción de rayos X sobre composiciones enfriadas rápidamente desde las temperaturas que se indican.

Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Moles %)	1200°C	1500°C	1765°C	2000°C
0	M	M	M	M
1	M <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub>
2	M <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub>
3	M <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub>
4	M <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub>
5	M <sub>ss</sub> +F <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub> +F <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub> +F <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub> +F <sub>ss</sub>
7	M <sub>ss</sub> +F <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub> +F <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub> +F <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub> +F <sub>ss</sub>
9	M <sub>ss</sub> +F <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub> +F <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub> +F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>
11	M <sub>ss</sub> +F <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub> +F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>
13	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>
15	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>
17	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>
18	F <sub>ss</sub> +P <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub> +P <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub> +P <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub> +P <sub>ss</sub>
20	F <sub>ss</sub> +P <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub> +P <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub> +P <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub> +P <sub>ss</sub>
21	F <sub>ss</sub> +P <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub> +P <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub> +P <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub> +P <sub>ss</sub>
22	P <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub>
25	P <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub>
30	P <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub>
33,3	P	P	P	P
35	P <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub>
40	P <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub>
45	P <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub> +C <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub> +C <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub> +C <sub>ss</sub>
50	P <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub> +C <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub> +C <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub> +C <sub>ss</sub>
55	P <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub> +C <sub>ss</sub>	P <sub>ss</sub> +C <sub>ss</sub>	C <sub>ss</sub>
57	P <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>	C <sub>ss</sub>	C <sub>ss</sub>	C <sub>ss</sub>
60	P <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>	C <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>	C <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>	C <sub>ss</sub>
65	P <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>	C <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>	C <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>	C <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>
70	P <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>	C <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>	C <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>	C <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>
80	P <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>	C <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>	C <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>	C <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>
90	P <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>	C <sub>ss</sub> +A <sub>ss</sub>	A <sub>ss</sub>	A <sub>ss</sub>
95	A <sub>ss</sub>	A <sub>ss</sub>	A <sub>ss</sub>	A <sub>ss</sub>
100	A	A	A	A

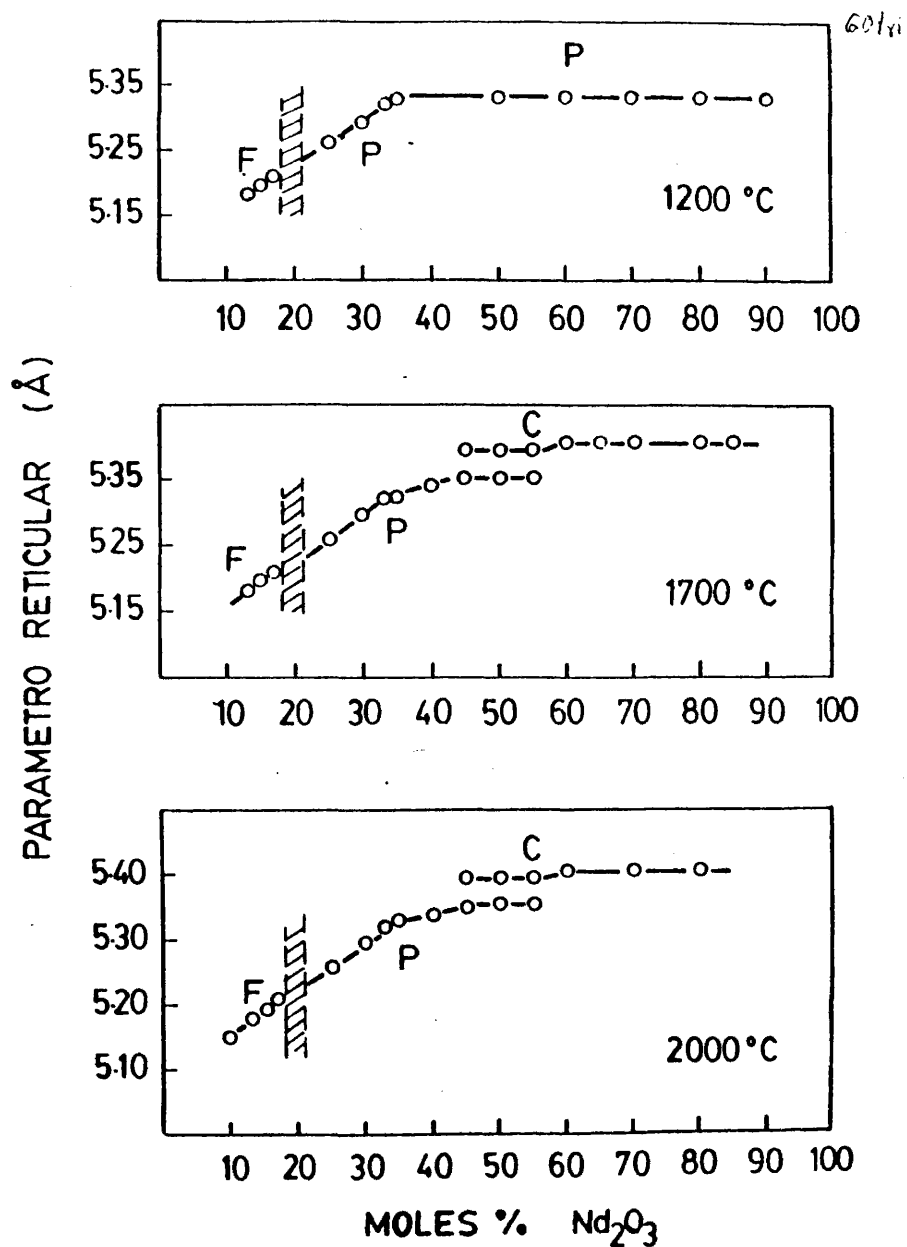


FIG.21. Parámetros reticulares de composiciones en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  para distintas isotermas.

Más allá del límite de homogeneidad de la solución sólida del tipo fluorita, que nosotros hemos situado en 18 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , empiezan a aparecer unas líneas de superestructura que corresponden a la formación de una fase nueva. La coexistencia de estas dos fases persiste en un margen muy estrecho, difícil de precisar, y que se ha situado entre 18 y 21 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  gracias a la medida de los parámetros cristalinos de las soluciones sólidas que coexisten. Ello ha sido posible mediante un calentamiento prolongado a 900°C de una composición que contenía 20 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Después de este tratamiento, se ha podido detectar la aparición de dos fases con parámetros cristalinos diferentes, y cuyos valores eran de  $a = 5,2271$  y  $a = 5,2162 \text{ \AA}$  respectivamente, los cuales corresponden, según la figura 21, a fases con composiciones de 18 moles % y 21 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Como quiera que el difractograma obtenido de esta muestra presentaba las líneas de superestructura de la fase pirocloro, quiere ello decir que una de las fases coexistentes es la fase fluorita y la otra es la fase pirocloro.

Esta zona del diagrama de fases es la que presenta mayores controversias dentro de las investigaciones llevadas a cabo hasta hoy sobre este sistema. Así DUWEZ y BROWN (73) establecen una transición continua entre las fases fluorita y pirocloro, al igual que en el trabajo de PEREZ y JORBA (74). Para estos autores, el paso entre ambas soluciones sólidas se hace de una forma continua por un proceso orden desorden, y tiene lugar para una concentración aproximada de 20 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Por otro lado ROTH (75) establece que la fase pirocloro se forma ya a bajas

concentraciones de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  y coexiste con la fase tetragonal, con lo que la formación de la fase fluorita no tiene lugar en este sistema. Este resultado discrepa fuertemente de los demás y no parece ser muy consistente, sobre todo si se admite la formación de la fase fluorita para el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  (73) o incluso en el sistema  $\text{HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  (76) en el que la formación de la fase pirocloro se vería más favorecida. Nuestros resultados están más de acuerdo con los obtenidos por ROUANET (66), sin embargo la extensión de esta zona bifase varía considerablemente, ya que este autor la sitúa entre 18 y 32 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . En nuestro caso, el dominio bifásico no pudo ser detectado más que entre 18 y 21 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Junto a la evidencia de los experimentos, el diagrama de fases no tendría consistencia si no se admite la existencia de este dominio bifásico.

En el intervalo de concentraciones de 1 a 15 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  y por debajo de  $1200^\circ\text{C}$ , se presentan los fenómenos clásicos de la transformación polimórfica de la circonia y en este sentido, tal como se describió en el sistema precedente, esta zona del diagrama ha sido establecida mediante las medidas de dilatometría y de análisis térmico diferencial. Las figuras 22 y 23 muestran las curvas típicas obtenidas por una y otra técnica, y cuyos resultados son coincidentes. De acuerdo con ellos, la temperatura de transformación tetragonal-monoclínica de la circonia, tomada como siempre en el enfriamiento, desciende continuamente con la concentración de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  hasta una temperatura que se sitúa muy próxima de los  $760^\circ\text{C}$  para una concentración de 4 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , y después permanece constante (ver figura 24). Ello indi-

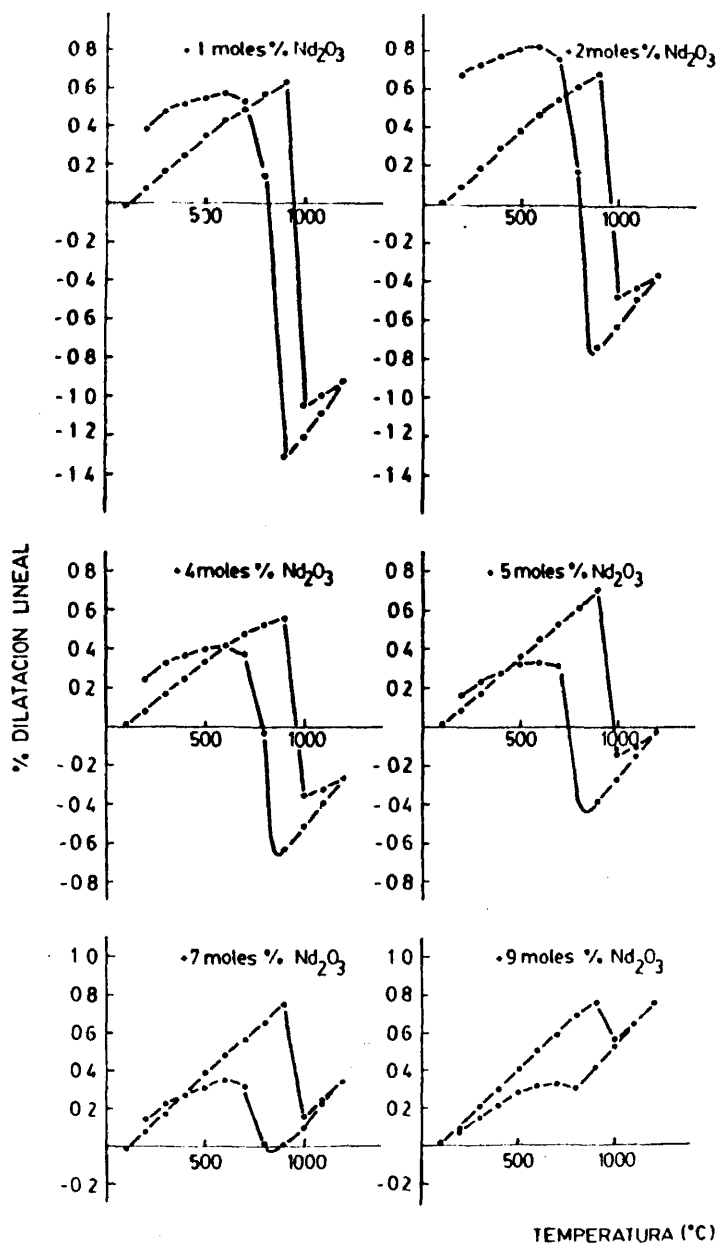


FIG.22. Curvas típicas de dilatometría para composiciones  $ZrO_2-Nd_2O_3$ .

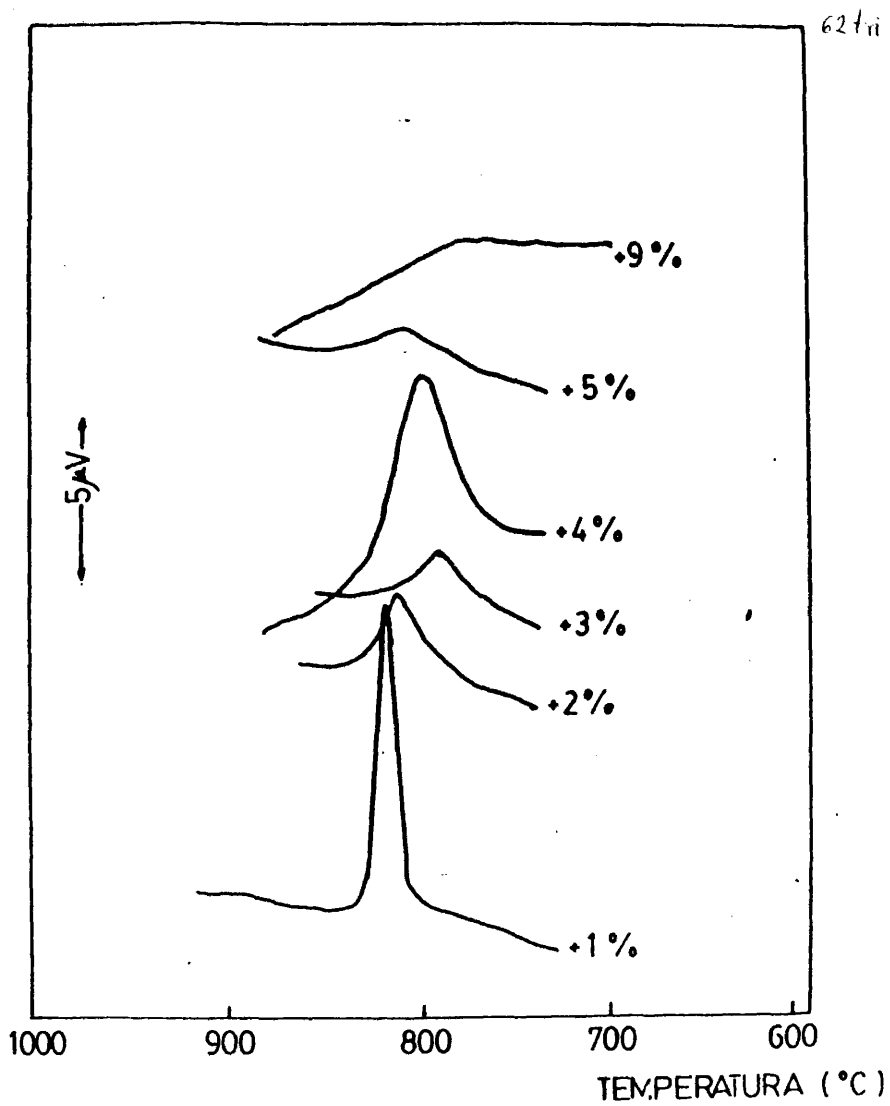


FIG.23. Curvas registradas mediante ATD en el sistema  $ZrO_2-Nd_2O_3$ .

02007

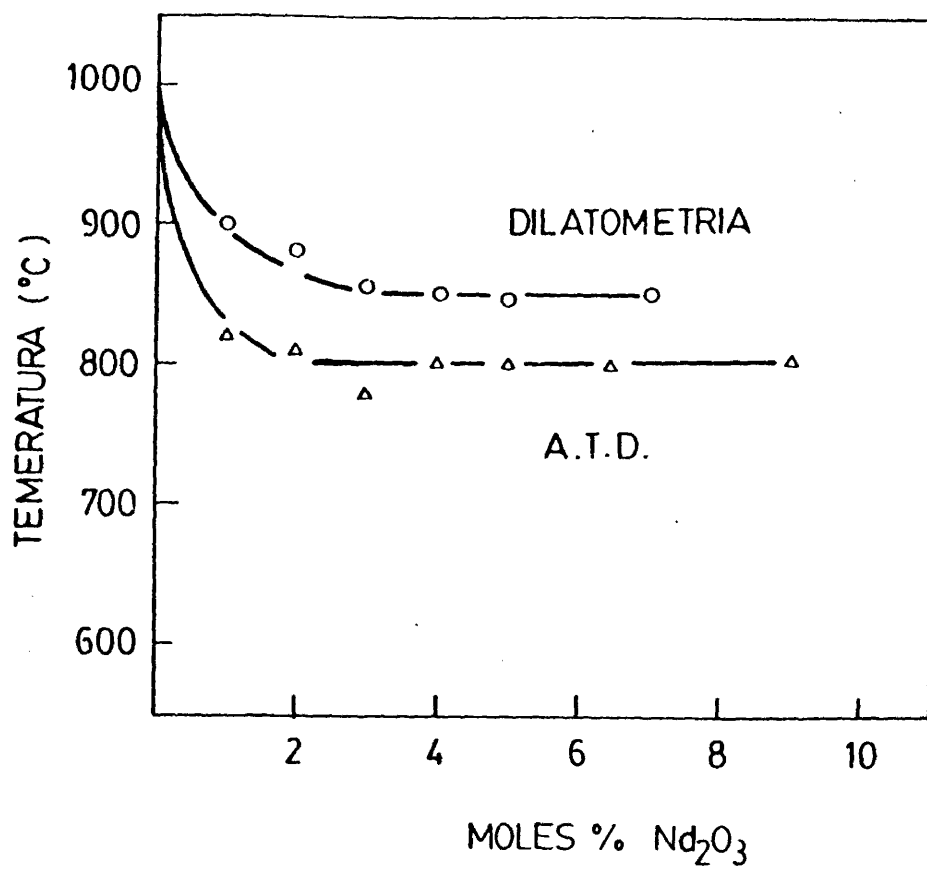


FIG.24. Variación de la temperatura de transformación tetragonal-monoclínica en el enfriamiento, en función del contenido en Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

ca que por encima de la temperatura de transformación tetragonal-monoclínica de la circonia pura, la extensión del dominio de homogeneidad de la solución sólida tetragonal va desde 0 hasta 4 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Por debajo de  $760^\circ\text{C}$ , la existencia de un dominio bifásico constituido por las soluciones sólidas con estructuras monoclínica y cúbica, indica que para una concentración de 4 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  y a la temperatura antes mencionada, tiene lugar una reacción del tipo eutectoide (solución sólida tetragonal  $\rightarrow$  solución sólida monoclínica + solución sólida cúbica).

Los límites establecidos para el dominio de la solución sólida cúbica del tipo fluorita en su parte izquierda, la existencia del dominio bifásico (monoclínica + fluorita) y la forma de la interfase que delimita el dominio de homogeneidad de la fase fluorita por su lado derecho, nos ha llevado a confeccionar el diagrama de fases en esta zona del sistema de la forma que nos muestra la figura 25. Por otra parte, existen los datos aportados por DURAN (76) para el sistema  $\text{HfO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  y los de GLUSHKOVA y otros (77) sobre el mismo sistema que aportan luz para pensar que el trazado del sistema que se propone es razonable y consistente con la regla de las fases.

## 2. FORMACION DE NUEVAS FASES EN EL DOMINIO DE LA SOLUCION SOLIDA FLUORITICA.

Hasta los últimos años, la formación de nuevas fases en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  había sido puesta en duda. Así DUWEZ y BROWN (73) sólo habían encontrado la existencia de una solución sólida entre el  $\text{ZrO}_2$  y el  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  cuyo dominio de homogeneidad era muy extendido. Por otro lado ROTH (75) afirmaba la existencia de un

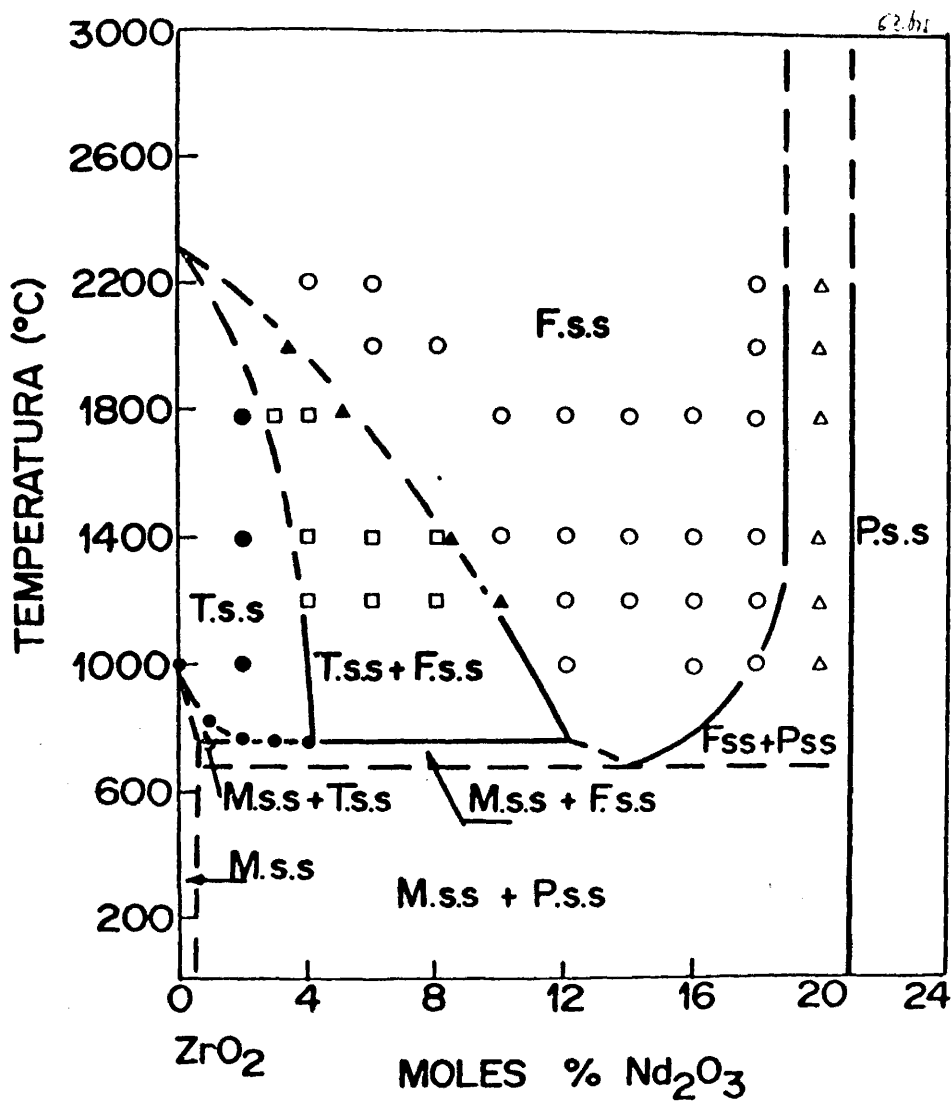


FIG.25. Diagrama de fases propuesto para el sistema  $ZrO_2-Nd_2O_3$  en la zona rica en  $ZrO_2$ .

compuesto  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  en este sistema y, además, determinó su estructura. También FOEX y TROMBE (78) ponían en evidencia un cambio en la conductividad eléctrica de una composición  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Actualmente se sabe que en algunos de los sistemas  $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  (74) (66) y  $\text{HfO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  (79) se dan los compuestos del tipo  $\text{Ln}_2(\text{Zr, Hf})_2\text{O}_7$ .

De lo experimentado hasta hoy, se deduce que conforme aumenta la concentración en óxido  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , el desorden en posición de los cationes  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Ln}^{3+}$  presenta, en algunos sistemas  $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ , una tendencia a la reorganización en el seno de la red, lo que da lugar a una distribución progresivamente más ordenada de las lagunas aniónicas. Para una composición equicatómica, es decir,  $2\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ , el orden establecido es el ideal. El compuesto que resulta entonces tiene una estructura bien conocida, el pirocloro de fórmula general  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

Esta estructura posee el grupo espacial  $\text{Fd}3\text{m-O}_h^7$ . La celdilla elemental tiene un parámetro reticular del orden de  $10 \text{ \AA}$ , es decir, el doble aproximadamente del de la celdilla unidad de la fluorita de la que procede, y posee 8 moléculas  $\text{Ln}_2^{3+}\text{Zr}_2^{4+}\text{O}_7^{2-}\text{U}_1$ .

La estructura de estos compuestos ha sido determinada (80) y los átomos ocupan las posiciones siguientes en la celda elemental:

- 16 iones  $\text{Ln}^{3+}$  en (c):  $(0,0,0)$ ;  $(0,1/4,1/4)$ ;  $(1/4,0,1/4)$ ;  $(1/4,1/4,0)$
- 16 iones  $\text{Zr}^{4+}$  en (d):  $(1/2,1/2,1/2)$ ;  $(1/2,1/4,1/4)$ ;  $(1/4,1/2,1/4)$ ;  $(1/4,1/4,1/2)$
- 48 iones oxígeno en (f)

- 8 iones oxígeno en (a):  $(1/8, 1/8, 1/8)$ ;  $(7/8, 7/8, 7/8)$

- 8 lagunas en (b):  $(3/8, 3/8, 3/8)$ ;  $(5/8, 5/8, 5/8)$

La translación a aplicar correspondiente al sistema cúbico de caras centradas y a los elementos de simetría de la estructura para obtener la posición de los átomos, es la siguiente:

$(0, 0, 0)$ ;  $(0, 1/4, 1/4)$ ;  $(1/4, 0, 1/4)$ ;  $(1/4, 1/4, 0)$

Los 48 iones oxígeno en posición (f) ocupan posiciones particulares que no dependen más que de un parámetro desconocido  $x$ , cuyo valor es próximo de  $3/8$  y varía para cada compuesto pirocloro.

En la estructura pirocloro, los iones ocupan las posiciones correspondientes a los iones  $F^-$  de la estructura fluorita pero con la creación de 8 lagunas en la subred de aniones.

La estructura se compone de una red tridimensional de octaedros  $LnO_6$  ligados por los vértices y cuya forma global depende del parámetro  $x$ . El séptimo oxígeno y los iones  $Zr^{4+}$  ocupan los sitios vacíos y no son indispensables para la estabilidad de la red de octaedros.

De acuerdo con JONA, SHIRANE y PEPINSKI (81), los átomos de la celdilla elemental se proyectan sobre el plano (110) según nos muestra la figura 26.

Los diagramas de rayos X de estos compuestos presentan las interferencias relativas a las reflexiones  $2h\ 2k\ 2l$ , homólogas de los planos  $hkl$  de la estructura fluorita más un cierto número de líneas suplementarias propias de la superestructura de la red.

Las condiciones de reflexión selectiva de los rayos X so-

6663

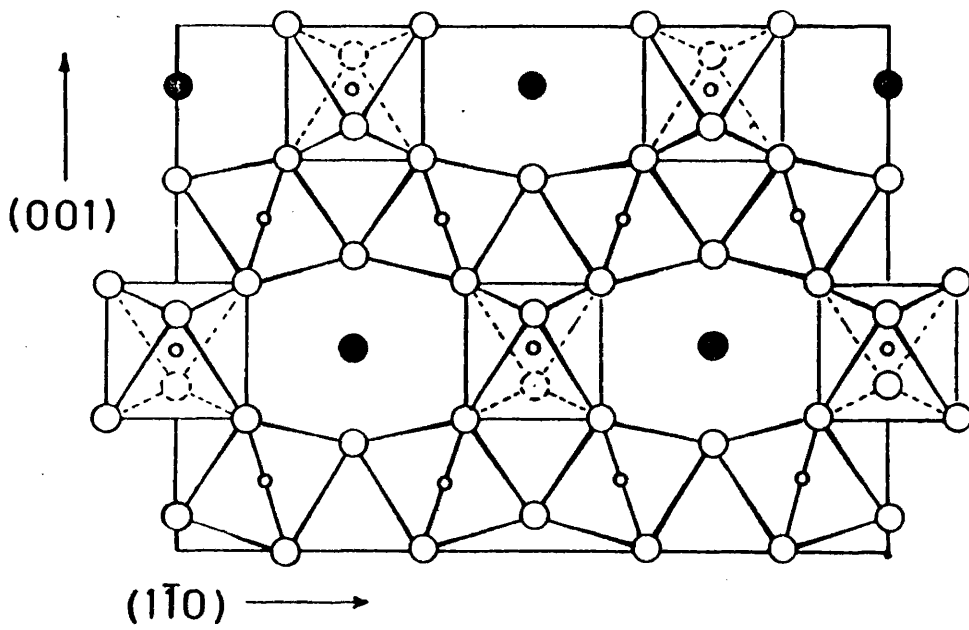


FIG.26. Celdilla elemental de la estructura pirocloro.

bre los diferentes planos reticulares son las siguientes:  $-h$ ,  $k$  y  $l$  son de la misma paridad, que son las condiciones generales para las estructuras cúbicas de caras centradas.

$-h + k + l = 2n + 1$  ó  $4n$ , que son las condiciones relativas a las familias de planos  $hkl$  donde intervienen los iones oxígenos, y

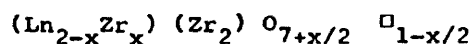
$$\begin{aligned} h &= 2n + 1 & = 4n + 2 & & 4n \\ k &= 2n + 1 \text{ ó } & = 4n + 2 & \text{ ó } & 4n \\ l &= 2n + 1 & = 4n + 2 & & 4n \end{aligned}$$

para las familias de planos donde intervienen los cationes Zr y Ln.

Las condiciones de existencia de los compuestos del tipo pirocloro han sido estudiadas con profundidad por COLLONGES y otros (82). Según ellos dependen esencialmente de un factor geométrico, él es preponderante en la definición y evolución de las diferentes propiedades de las fases en cada sistema. Basándose en numerosas experiencias, establecen que la existencia de la fase pirocloro  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  no es posible más que cuando se cumple la relación siguiente:

$$R = \frac{r(\text{Ln}^{3+})}{r(\text{Zr}^{4+})} \geq 1,2$$

Teóricamente esta relación ha sido tomada en cuenta para los compuestos no estequiométricos del mismo tipo y de fórmula general:



donde  $x$  representa la fracción de los iones  $\text{Ln}^{3+}$  reemplazados por los iones  $\text{Zr}^{4+}$ .

Estas relaciones, aunque no ponemos en duda su validez, sí están en contra de lo estipulado por DIETZEL y TOBER (28), los cuales basan toda la posibilidad de formación de compuesto en la diferencia entre las intensidades de campo de los cationes que van a formar el compuesto. Según ello, si  $(Z_1/a_1^2 - Z_2/a_2^2)$  es mayor que 0,3 se formará un compuesto estable entre los dos óxidos, pero si es menor de 0,3 el compuesto será inestable y fundirá incongruentemente. En el caso concreto para  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $Z/a^2$  es 0,44 y para  $\text{ZrO}_2$  es 0,78, así que la diferencia es de 0,34. Para  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  y  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  estos valores son de 0,33 y 0,32 respectivamente. Por tanto, en el caso de los tres óxidos mencionados, la formación del compuesto pirocloro es posible y, como ocurre en la investigación presente, una composición conteniendo 33,3 moles % de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , que ha sido fundida en el horno solar y enfriada rápidamente al aire o en agua, muestra las interferencias propias de la fase fluorita más otras líneas suplementarias de menor intensidad. Su parámetro reticular es  $a = 10,6413 \pm 0,005 \text{ \AA}$ , y es estable desde la temperatura ambiente hasta la fusión. La figura 27 nos pone de manifiesto el difractograma obtenido comparativamente con el de la fase fluorita.

A ambos lados de la composición estequiométrica, el compuesto  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  disuelve un número determinado de moles de  $\text{ZrO}_2$  o de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , estableciéndose así su dominio de homogeneidad. Más allá de estos límites, existen regiones bifásicas en las que coexisten las fases pirocloro + fluorita en el lado izquierdo y fase pirocloro + fase cúbica C de tipo  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  en el lado derecho. Estos dominios bifásicos se extienden hasta la fusión, por lo que

6754

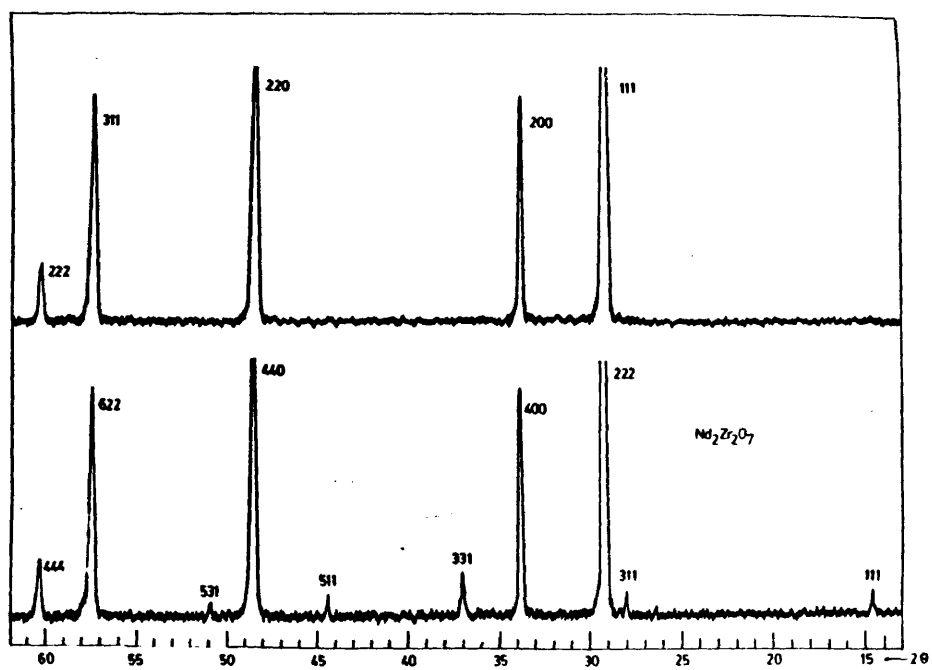


FIG.27. Difractograma de la fase pirocloro comparativamente con la fase fluorita.

no es necesario involucrar en el sistema la transición continua  $F \rightarrow P \rightarrow F$  preconizada por PEREZ Y JORBA (74). Estos mismos resultados fueron encontrados para el caso del sistema  $HfO_2-Nd_2O_3$  estudiado por DURAN (76) y corroborados más tarde por GLUSHKOVA (77) y anteriormente por ROTH (75), aunque en este último caso la confección del sistema fuese totalmente distinta. Por otra parte, creemos que es necesario mencionar que los estudios de ROUANET (66), realizados "in situ" mediante difracción de rayos X a temperatura elevada, establecen que el compuesto  $Nd_2Zr_2O_7$  es estable casi hasta la fusión, pero sufre una transformación orden-desorden a la fase fluorita antes de fundir. Igualmente el dominio de existencia del mismo varía considerablemente con respecto a otros trabajos, en el sentido de que es mucho menor, lo cual implica que los campos bifásicos que existen a uno y otro lado de la fase pirocloro sean mucho más amplios. Esto puede estar explicado por el hecho de que estos estudios fueron llevados a cabo en medio reductor o inerte, con lo que los resultados pueden estar fuertemente influenciados.

A primera vista, lo que más resalta de todos estos datos es que existiendo un modo preciso de establecer los dominios de fases en el sistema, no se haya prodigado en la confección de los mismos. En la presente investigación, como pone de manifiesto la figura 21, mediante la medida de los parámetros reticulares de las distintas soluciones sólidas existentes en el sistema, se han establecido los dominios de homogeneidad de las soluciones sólidas basadas en  $ZrO_2$  y  $Nd_2Zr_2O_7$ . En el caso concreto de la fase pirocloro, este dominio se extiende entre 21 y 37 moles %

$\text{Nd}_2\text{O}_3$  a  $1200^\circ\text{C}$ , entre 21 y 42 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  a  $1765^\circ\text{C}$ , entre 21 y 45 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  a  $\approx 2000^\circ\text{C}$  y entre 21 y 47 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  cerca de la fusión.

### 3. SOLUCIONES SOLIDAS DE LA CIRCONIA EN $\text{Nd}_2\text{O}_3$

El óxido de neodimio no disuelve grandes cantidades de circonia. El estudio mediante difracción de rayos X de aquellas composiciones que contenían menos de 10 moles %  $\text{ZrO}_2$ , ha puesto de manifiesto la existencia de una sola fase homogénea con estructura exagonal para temperaturas de calentamiento superiores a  $1500^\circ\text{C}$ . Por debajo de esta temperatura, los difractogramas revelaban la presencia de otras líneas que correspondían a la fase cúbica del tipo pirocloro. Este resultado nos ha servido para delimitar la solubilidad máxima existente entre ambos óxidos. Así, esta fase exagonal es homogénea hasta la fusión con un límite máximo de solubilidad de circonia en  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  de aproximadamente 15 moles % a  $2100^\circ\text{C}$ . Esta solubilidad de la circonia disminuye con la temperatura hasta hacerse de aproximadamente 7 moles % a la temperatura ambiente.

Conforme aumenta la concentración en  $\text{ZrO}_2$ , la refractariedad de las soluciones sólidas va disminuyendo hasta un mínimo que se sitúa en una temperatura próxima de  $2180^\circ\text{C}$ , la cual, de acuerdo con los resultados de ROUANET (66), corresponde a la temperatura del eutéctico del sistema. Su composición es muy próxima de 27 moles de  $\text{ZrO}_2$ .

Más allá de los límites que demarcan la existencia de la solución sólida homogénea con estructura exagonal A, composiciones conteniendo entre 15 y 40 moles %  $\text{ZrO}_2$  y que habían sido enfria-

das rápidamente desde la fusión, revelaban la presencia de dos fases, una con estructura exagonal A y composición aproximada de 14 moles % de  $ZrO_2$  y otra cúbica del tipo  $Tl_2O_3$  con composición próxima de 38 moles % de  $ZrO_2$ . Este dominio bifásico aumenta ligeramente con la temperatura decreciente hasta hacerse entre 42 y 9 moles %  $ZrO_2$  a una temperatura próxima de  $1460^{\circ}C$ . Concentraciones superiores a las que delimitan este dominio bifásico, ponen de manifiesto la existencia de una sola fase cúbica centrada en el cuerpo del tipo  $Tl_2O_3$ , su dominio de homogeneidad es muy estrecho y disminuye conforme lo hace la temperatura. De acuerdo con la figura 21, los límites de este dominio se han establecido como entre 35 y 45 moles %  $ZrO_2$  cerca de la fusión, y sólo entre 40 y 44 a  $1765^{\circ}C$ . Por debajo de  $1460^{\circ}C$  esta solución sólida sufre un proceso eutectoidal transformándose en las soluciones sólidas con estructura de pirocloro y exagonal A. Se ha de mencionar que el dominio de homogeneidad de la solución sólida cúbica C, ha sido muy difícil de establecer, debido a lo poco amplio del mismo y, por tanto, la pequeña variación en el parámetro reticular en función de la concentración. Sin embargo la técnica utilizada tiene la suficiente precisión como para poder establecerlo dentro de un margen de error razonable.

La transición entre la fase cúbica C y la fase también cúbica con estructura de pirocloro, se hace a través de un dominio bifásico formado por ambas. La constancia de los parámetros reticulares de las mismas, nos ha permitido delimitar este dominio, el cual se extiende entre 45 y 55 moles %  $ZrO_2$  a  $\approx 2000^{\circ}C$  y entre 43 y 60 moles %  $ZrO_2$  a  $1500^{\circ}C$ .

En líneas generales, los resultados encontrados están de acuerdo con investigaciones previas sobre este sistema, sin embargo, algunas diferencias se han encontrado que deben considerarse. En primer lugar, el hecho de que aquellas composiciones que fueron enfriadas rápidamente desde el punto de fusión, presentaran una sola fase con estructura cúbica del tipo C, nos ha llevado a establecer el dominio de esta solución sólida hasta el sólido, si bien es cierto que a temperaturas tan elevadas las líneas de superestructura de la misma son muy débiles. Sin embargo, el que a más baja temperatura exista no hace sino confirmar lo anteriormente dicho, ya que el resultado de baja temperatura no es más que una cristalización de la situación a más alta temperatura. El mismo razonamiento se ha hecho para el caso del dominio bifásico P + C y para la solución sólida homogénea de pirocloro. Por otro lado, la confección del diagrama cumple de esta forma con la regla de las fases, la cual es aparentemente violada en las investigaciones precedentes.

#### 4. RELACIONES DE FASES EN EL SISTEMA $ZrO_2-Nd_2O_3$

Puesto que todas las determinaciones realizadas en la presente investigación son concernientes exclusivamente con los cambios de estructura en el estado sólido sobre composiciones de circonia-neodimia, se hace bastante difícil establecer un diagrama completo de fases en equilibrio. Sin embargo, los resultados obtenidos son suficientes para confeccionar con bastante precisión el diagrama de fases en equilibrio en el subsólido, y construir de forma tentativa la parte superior del mismo lo cual, por otra parte, es compatible con la evidencia de los re-

sultados experimentales. El diagrama de fases que se propone nos lo muestra la figura 28, en el que las distintas regiones existentes en el mismo han sido establecidas para el subsólido teniendo en cuenta los siguientes resultados experimentales:

(1) Una solución sólida de neodimia ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) en circonia tetragonal existe entre 0 y aproximadamente 4 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . La línea de transformación de esta solución sólida tetragonal en solución sólida monoclinica de circonia, ha sido trazada de acuerdo con los datos representados en la figura 24.

(2) Una región monofásica, constituida por la solución sólida de tipo fluorita, se extiende entre 4 y 18 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  por encima de  $2000^\circ\text{C}$ , y entre 7 y 18 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  a  $1200^\circ\text{C}$ .

(3) La existencia de dos fases (monoclinica + cúbica fluorita) para composiciones conteniendo entre 4 y 14 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , nos permite suponer que por debajo de  $760^\circ\text{C}$ , que es la mínima temperatura de transformación tetragonal-monoclinica de la circonia, se produce una reacción de tipo eutectoide (solución sólida tetragonal  $\rightarrow$  solución sólida monoclinica + solución sólida cúbica fluorita).

(4) A muy baja temperatura ( $< 700^\circ\text{C}$ ), la existencia de un dominio bifásico constituido por las soluciones sólidas monoclinica y pirocloro, nos ha llevado a establecer que la solución sólida cúbica fluorita se descompone también eutectoidalmente. La temperatura y concentración a que tiene lugar esta reacción ha sido situada en 14 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  a  $680^\circ\text{C}$ .

(5) También existe una región monofásica formada por la solución sólida cúbica con estructura de pirocloro, la cual se ex-

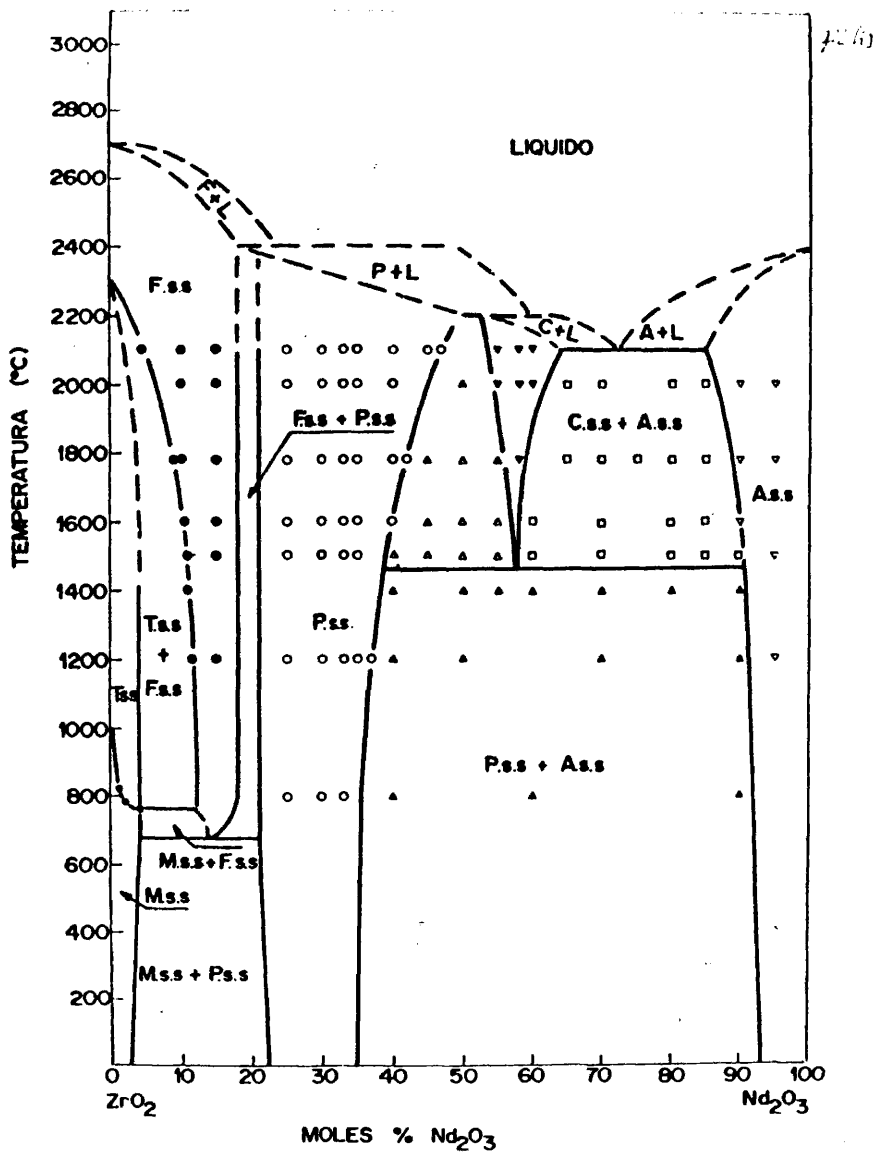


FIG.28. Diagrama de fases establecido para el sistema  $ZrO_2$ - $Nd_2O_3$ .

tiende desde 18 a 37 moles  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  a  $1200^\circ\text{C}$  y desde 18 a 45 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  a  $2000^\circ\text{C}$ . La transición  $F_{ss} \rightarrow P_{ss}$  tiene lugar a través de un dominio bifásico muy estrecho constituido por ambas fases. La extensión del mismo es de 18 a 21 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  y no varía con la temperatura. Igualmente, la transición  $P_{ss} \rightarrow C_{ss}$  se realiza a través de un dominio de dos fases en el que ambas coexisten. Este dominio se extiende desde 45 a 55 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  a  $2000^\circ\text{C}$  y desde 40 a 57 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  a  $1500^\circ\text{C}$ .

(6) La solución sólida cúbica C del tipo  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  tiene un estrecho dominio de existencia. Su dominio de homogeneidad se extiende desde 55 a 62 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  a  $2000^\circ\text{C}$  y disminuye fuertemente conforme decrece la temperatura. Cuando ésta es del orden de  $1460^\circ\text{C}$ , la solución sólida cúbica  $C_{ss}$  se descompone también por un proceso eutectoide según la reacción siguiente: solución sólida cúbica ( $C_{ss}$ )  $\rightarrow$  solución sólida cúbica del tipo pirocloro ( $P_{ss}$ ) + solución sólida del tipo exagonal ( $A_{ss}$ ).

(7) En composiciones conteniendo más de 62 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  a  $2000^\circ\text{C}$ , comienza a aparecer las líneas características de la fase exagonal de neodimia (A). De acuerdo con la figura 21, el parámetro medido de la celdilla unidad de la solución sólida cúbica  $C_{ss}$  permanece constante, como corresponde a la existencia de dos fases en equilibrio y bien definidas. La extensión de esta región fué determinada cualitativamente por la desaparición de las líneas fundamentales de la misma.

(8) Finalmente, cerca ya del 100 %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  hay otra región homogénea constituida por la solución sólida exagonal de neodimia ( $A_{ss}$ ), que se extiende desde aproximadamente 15 moles %  $\text{ZrO}_2$

a 2000°C y disminuye hasta 9 moles %  $ZrO_2$  a 1200°C.

(9) Por encima de 2000°C, el diagrama de fases en equilibrio ha sido trazado de la forma más simple posible teniendo en cuenta la regla de las fases. La curva de sólidos ha sido adaptada a los datos obtenidos por ROUANET (66) para el líquido en el mismo sistema, introduciendo las modificaciones necesarias para incorporar la posible fusión congruente del compuesto  $Nd_2Zr_2O_7$ , y la extensión hasta el sólido de los dominios bifásicos  $F_{ss} + P_{ss}$  y  $P_{ss} + C_{ss}$ .

7468

SISTEMA CIRCONIA-OXIDO DE YTRIO

## 1. ZONA DEL SISTEMA RICA EN $ZrO_2$

### 1.1. Inversión monoclinica $\rightarrow$ tetragonal de la circonia.

La figura 29 muestra los resultados de los ensayos de dilatometría y de A.T.D. para el caso de la circonia pura, los cuales nos sirven como punto de referencia en el establecimiento del diagrama de fases en esta zona del sistema. La curva de dilatación es típica del comportamiento de una circonia de alta pureza. Por otra parte, la ausencia de irregularidades en la misma (ver figura 29 A), nos pone de manifiesto que la barra utilizada en el ensayo no presentaba fenómenos de agrietamiento. Como se observa, la inversión monoclinica  $\rightarrow$  tetragonal se produce, en el calentamiento, con una expansión máxima de 0,9%. En el enfriamiento, la inversión tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica tiene lugar a 1000°C, mientras que en el calentamiento se producía a 1100°C. En ambos casos, la transformación se produce con relativa brusquedad y son coincidentes con los encontrados por CURTIS (31) para una circonia de pureza similar.

La misma figura en su parte (B) muestra los resultados obtenidos mediante A.T.D. La circonia había sido molida hasta un tamaño de partícula de  $35\mu$ , por lo que la profundidad de los picos no es excesiva. Sin embargo, la nitidez con que se pone de manifiesto la transformación monoclinica  $\rightarrow$  tetragonal es suficiente como para poder observar que ésta comienza a 1150°C en el calentamiento, se alcanza un máximo a 1187°C y la transformación se completa a 1210°C. En el enfriamiento, la inversión tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica se inicia a 1050°C, tiene el máximo pronunciamiento a 1005°C y se completa a 950°C. Estos resultados concuerdan

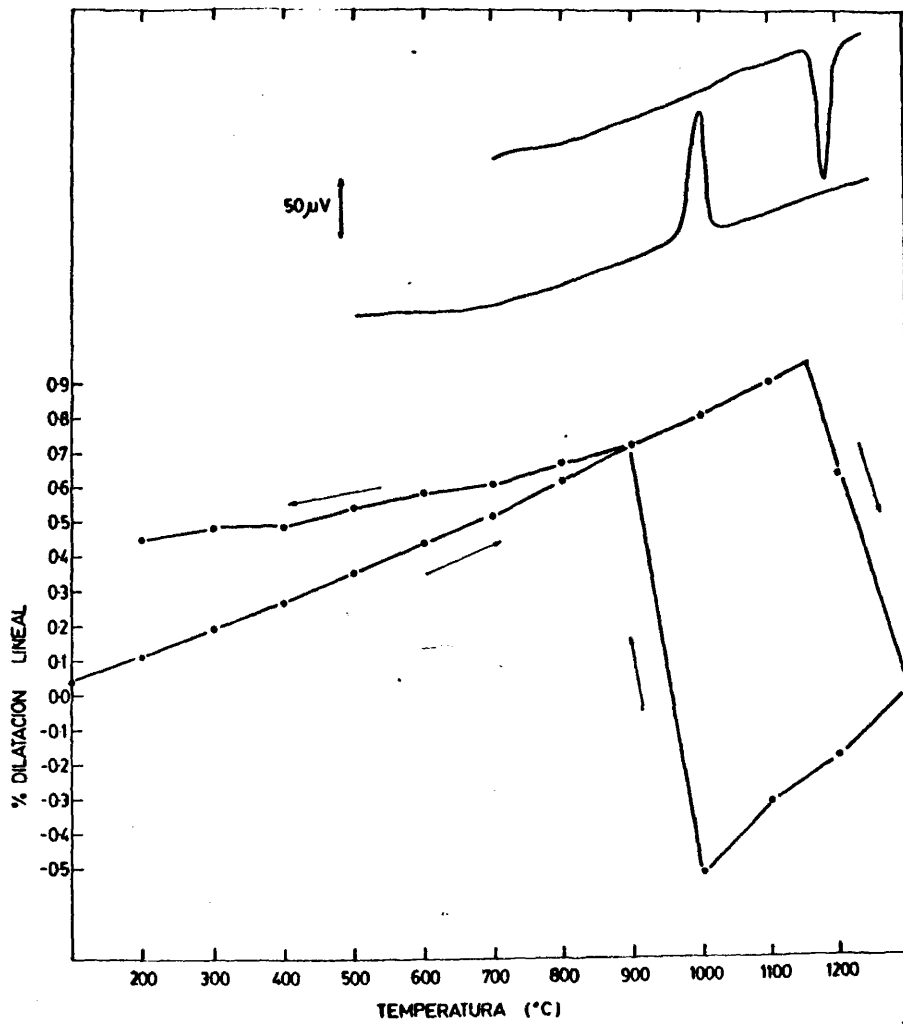


FIG.29. Curvas características del  $ZrO_2$  puro registradas mediante ATD y por dilatometría.

perfectamente con los obtenidos por RUH y otros (17) por el mismo procedimiento.

Conforme añadimos  $Y_2O_3$  a la circonia, la intensidad de los picos va disminuyendo y para concentraciones superiores a 1 mol% no nos fué posible detectar con claridad el efecto térmico producido por la transformación de fase. Por lo tanto, esto nos pone de manifiesto que la adición de  $Y_2O_3$  ejerce una fuerte influencia sobre el mecanismo de la transformación de la circonia. Esta misma observación fué sugerida por FEHRENBACHER y otros (83) en el estudio de la estabilización de la circonia con  $Dy_2O_3$ . También se puede interpretar este resultado como que la solución sólida de  $Y_2O_3$  en la fase monoclinica de la circonia tiene su límite muy cercano a esta concentración. Esto parece estar de acuerdo con el resultado obtenido por RUH y otros (17) para este mismo sistema, los cuales observan que la intensidad de pico en el A.T.D. realizado disminuye hasta hacerse cero para una concentración próxima de 2 moles % de  $Y_2O_3$ . Sin embargo, SRIVASTAVA y otros (84) encuentran que el valor de este efecto calorífico aumenta progresivamente hasta una concentración muy cercana de 1,5 moles % de  $Y_2O_3$ , a partir de la cual la magnitud del mismo varía con la proporción de fases coexistentes.

Por lo tanto, en vista de la controversia entre los distintos autores y dado que la expansión que acompaña a la transformación tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica de la circonia en el enfriamiento es claramente definida por dilatometría, esta técnica es la que se ha utilizado para poner de manifiesto la influencia de la adición de  $Y_2O_3$  sobre la temperatura de inversión tetragonal---

--> monoclinica de la circonia. La figura 30 nos muestra algunas curvas típicas obtenidas por dilatometría. En la figura 31 se ha representado la relación entre la temperatura de transformación tetragonal --> monoclinica de la circonia en el enfriamiento y la concentración de  $Y_2O_3$ . En ella se puede observar como la temperatura de transformación disminuye conforme aumenta la concentración de  $Y_2O_3$ , hasta un valor mínimo que se sitúa en 500°C para 4 moles %. Más allá de esta concentración la temperatura permanece constante, aún cuando existe todavía una considerable cantidad de transformación. Más allá de 8 moles % de  $Y_2O_3$ , la transformación tetragonal-monoclinica de la circonia desaparece, obteniéndose así la circonia estabilizada en su forma cúbica.

A la vista de estos resultados, se puede establecer que para una concentración de 4 moles % de  $Y_2O_3$  y a una temperatura muy próxima de 500°C, en el sistema  $ZrO_2-Y_2O_3$  tiene lugar una reacción de tipo eutectoide que se puede expresar de la siguiente forma:

CIRCONIA TETRAGONAL (SS)--->  $ZrO_2$  MONOCLINICA (SS) +  $ZrO_2$  CUBICA (SS)  
es decir, la solución sólida tetragonal de la circonia se descompone eutectoidalmente en otras dos soluciones sólidas con estructura totalmente diferente. La razón que explica la existencia de esta reacción está soportada por el hecho de que por debajo de 500°C aparecían dos fases con estructura monoclinica y cúbica respectivamente, cuyos contenidos variaban con la concentración en  $Y_2O_3$ .

Resultados similares fueron obtenidos por GELLER y YAVORSKY (30), los cuales encuentran que composiciones conteniendo 4,5

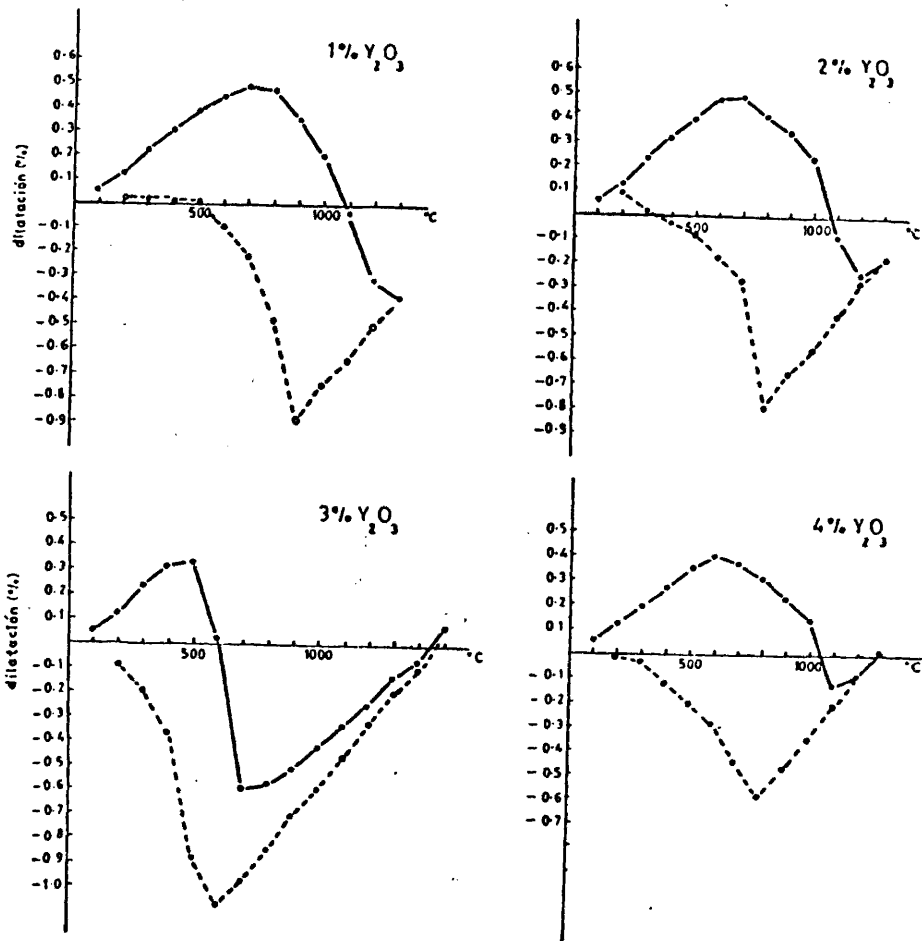


FIG.30. Curvas dilatométricas de composiciones  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ .

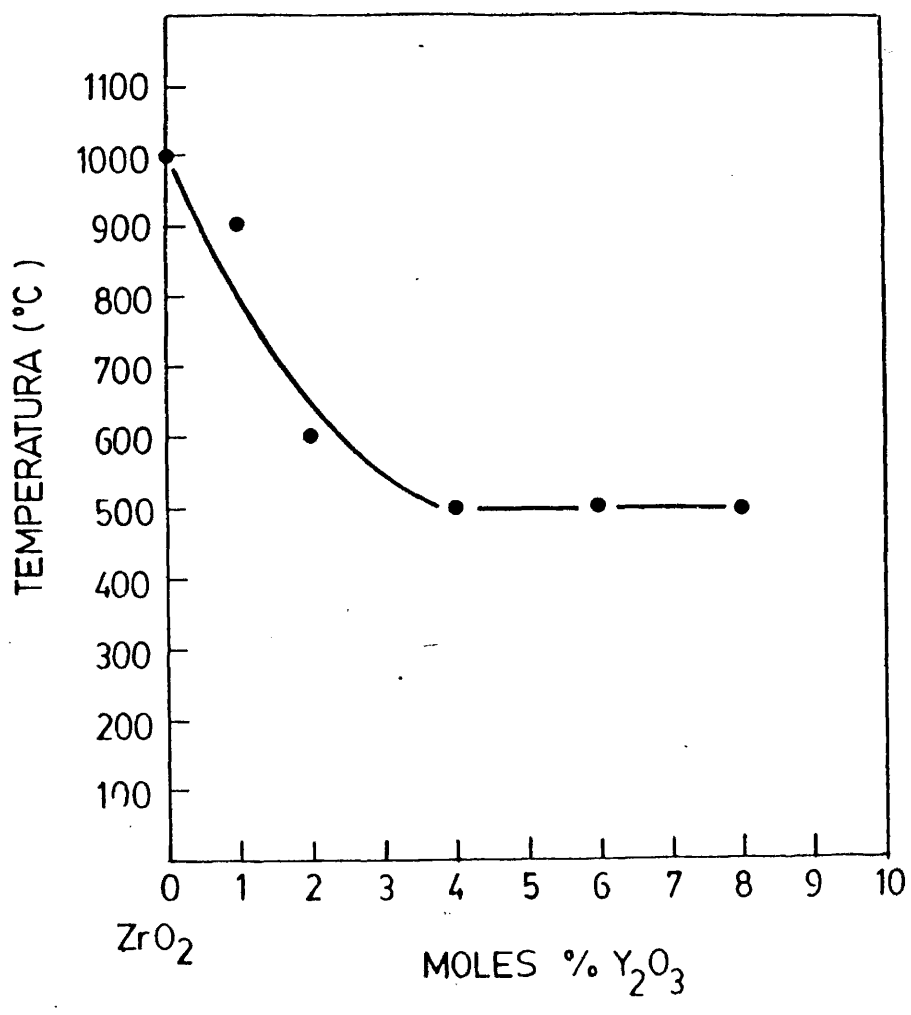


FIG.31. Variación de la temperatura de transformación tetragonal-monoclínica en el enfriamiento de la circonia en función del contenido en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

moles % presentaban una temperatura de inversión de 400 $\circ$ C-500 $\circ$ C, y cuando la concentración era del orden de 8,8 moles % de  $Y_2O_3$  dicha transformación había sido eliminada. DUWEZ y ODELL (85) sitúan esta temperatura de transformación en 400 $\circ$ C y para una concentración de 6 moles % en  $Y_2O_3$ .

En apoyo de los resultados anteriores se observó también la evolución de la temperatura de transformación de la circonia mediante difracción de rayos X a temperatura elevada. La figura 32 muestra los resultados de este análisis realizado sobre la composición que contenía 4 moles % de  $Y_2O_3$  durante el calentamiento. Se observa cómo para una temperatura próxima de 600 $\circ$ C, se tiene una sola fase que corresponde a la forma tetragonal de la circonia. Este resultado, que se ha obtenido en el sentido creciente de la temperatura, concuerda estrechamente con el dado por SRIVASTAVA y otros (84), los cuales sitúan esta temperatura en 565 $\circ$ C y para una concentración de 3,9 moles % de  $Y_2O_3$ . Estos datos parecen un poco más altos que los obtenidos por dilatometría, sin embargo, hay que tener en cuenta que estos han sido registrados durante el calentamiento y, como se ha visto al principio, la temperatura de transformación de la circonia es del orden de 100 $\circ$ C mayor en el calentamiento que en el enfriamiento, lo cual concuerda perfectamente con la diferencia obtenida mediante difracción de rayos X de alta temperatura.

A pesar de todo lo expuesto, no parece muy correcto dar como definitivos los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X de alta temperatura para la reacción eutectoide que, probablemente, tiene lugar en esta zona del diagrama. De un lado,

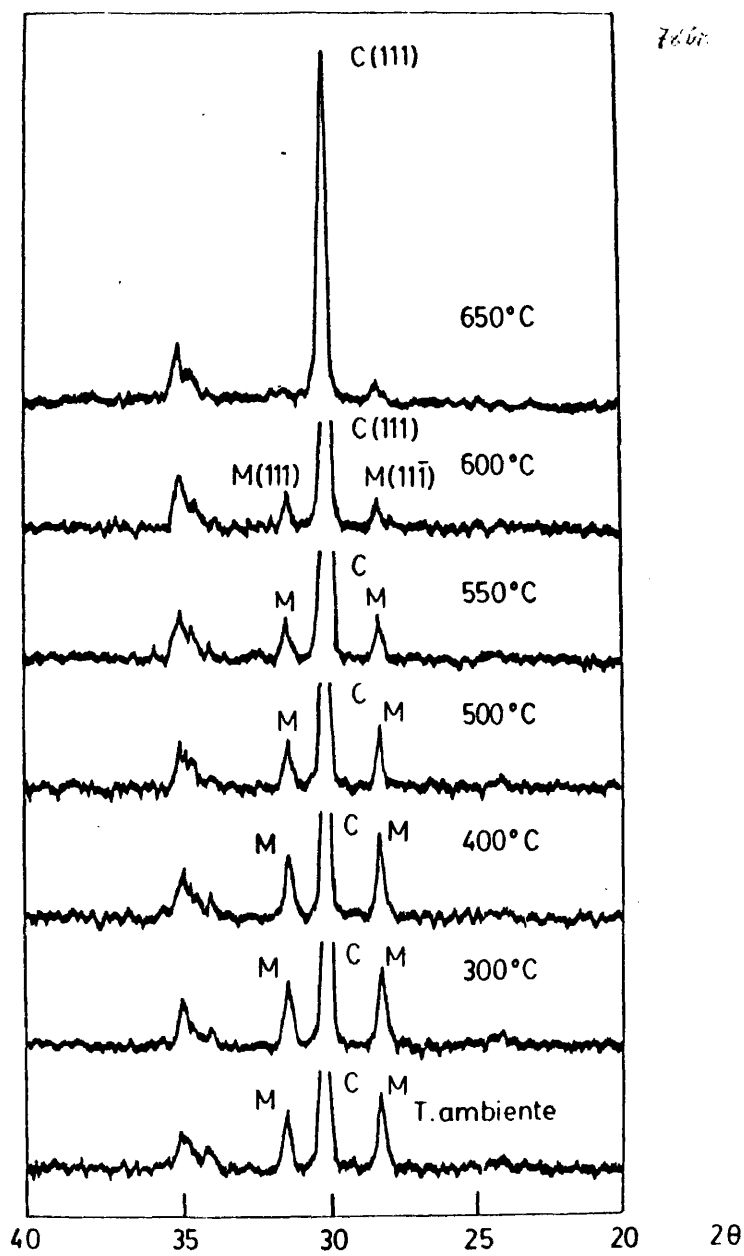


FIG.32. Evolución de fases en la composición  $ZrO_2-4mol\%Y_2O_3$  en función de la temperatura en el calentamiento.

la dificultad para conseguir verdaderas condiciones de equilibrio a las temperaturas que tiene lugar esta reacción, puede llevar a confusión en los diagramas de difracción obtenidos. Por otro lado, la difusión se ve minimizada a estas temperaturas y, por tanto, la transición monoclinica  $\rightarrow$  tetragonal no puede detectarse con claridad. Por todo ello, parece más ortodoxo tomar como representativa la temperatura medida por dilatometría que, además, concuerda con los resultados de otras investigaciones y, así, en el presente trabajo (basándonos fundamentalmente en los resultados dilatométricos) se ha colocado el punto eutéctico a  $\approx 500^{\circ}\text{C}$  y 4 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

La solubilidad del  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en  $\text{ZrO}_2$  monoclinico no parece variar sustancialmente con la temperatura y, por tanto, la región monofásica constituida por la solución sólida de circonia monoclinica se extiende desde 0 hasta aproximadamente 1,5 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , desde la temperatura ambiente hasta  $500^{\circ}\text{C}$ , después disminuye su extensión con la temperatura. Más allá de 1,5 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  comienza a aparecer, a temperatura ambiente, la fase cúbica con estructura de fluorita, la cual coexiste con la solución sólida monoclinica hasta aproximadamente 8 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . La anchura de esta zona bifásica fué determinada por difracción de rayos X a la temperatura ambiente hasta la desaparición de los picos  $111$  y  $11\bar{1}$  de la fase monoclinica. La figura 33 pone de manifiesto que para una concentración de 1,5 moles %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , la presencia de la solución sólida cúbica del tipo fluorita es nítida, y que cuando la concentración de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  es de 8 moles % esta es la única fase presente.

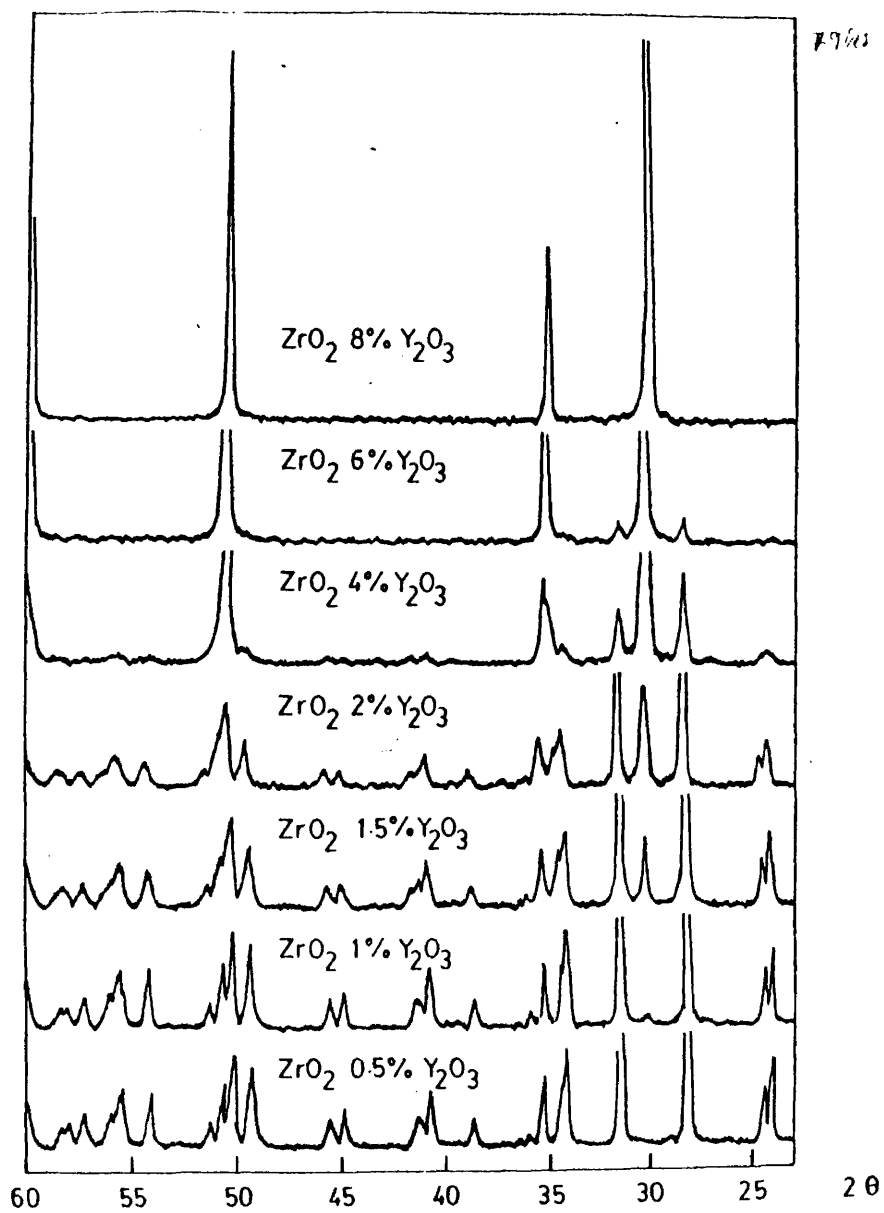


FIG.33. Estudio difractométrico de fases en función de la concentración en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en la zona rica en ZrO<sub>2</sub> del sistema ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Por encima de la temperatura de transformación de la circonia pura, la solución sólida tetragonal se extiende entre 0 y 4 moles %, y este dominio de existencia disminuye conforme aumenta la temperatura. Los límites del mismo han sido establecidos mediante difracción de rayos X a temperatura elevada, habiéndose encontrado que estos son de 4 moles % a 1200º, 3,5 moles % a 1400º y 3 moles % a 1600ºC. Por encima de esta temperatura, los límites de los distintos campos dentro de esta zona del sistema fueron determinados sobre las muestras enfriadas desde las temperaturas correspondientes de estudio. Es evidente que aquellas composiciones que caen dentro del dominio de existencia de la fase tetragonal darán, al enfriar, la fase monoclinica que es la fase estable, sin embargo, los límites se establecieron teniendo en cuenta la medida del parámetro reticular de la fase cúbica, la cual puede ser congelada por enfriamiento brusco desde la temperatura de trabajo. De esta forma, los límites de la fase cúbica con estructura de fluorita quedaron establecidos como 8 moles % a 500º, 7 moles % a 1200º, 6 moles % a 1600ºC (todos ellos determinados mediante difracción de rayos X a temperatura elevada), 5 moles % a 1780º, 3,5 moles % a  $\approx$  2000º y menos de 2 moles % de  $Y_2O_3$  por encima de esta temperatura.

La figura 34 nos muestra el diagrama de fases propuesto para esta zona del sistema. En él se reúnen los resultados obtenidos en la presente investigación, e incorpora la temperatura de transformación tetragonal-cúbica de la circonia pura dada por SMITH y CLINE (14), con ello la distribución de fases establecida está de acuerdo con la regla de las fases.

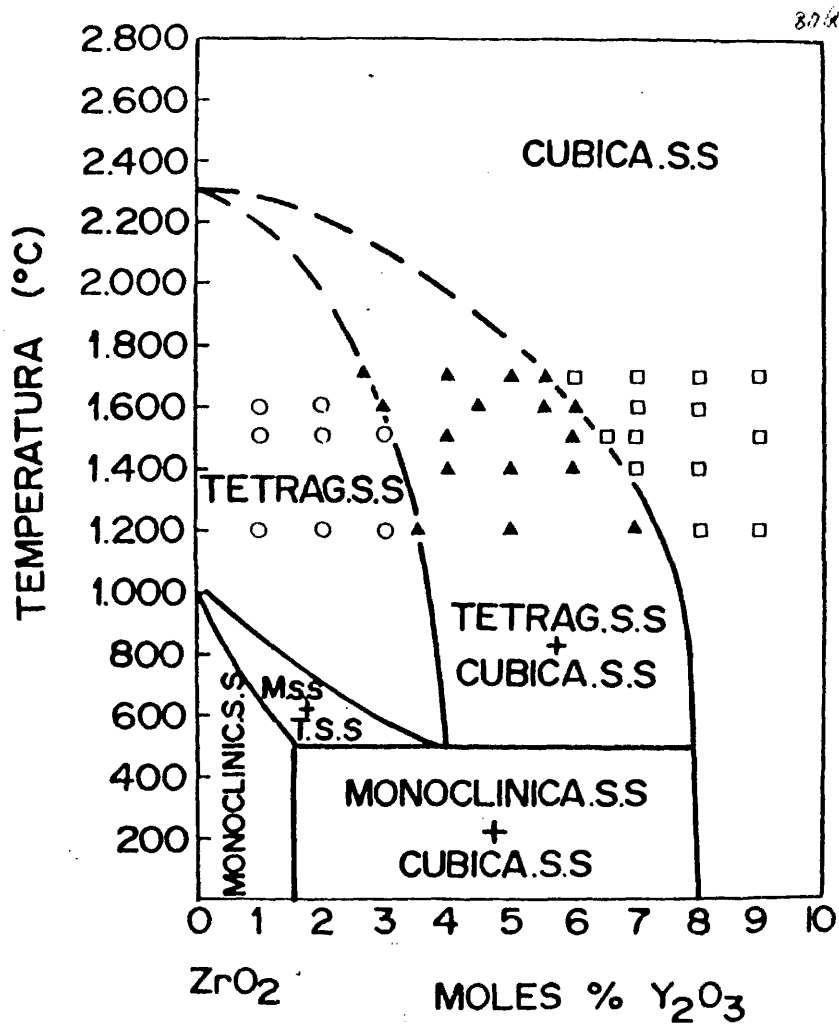
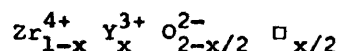


FIG.34. Diagrama de fases propuesto para el sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  en la zona rica en  $ZrO_2$ .

### 1.2. Soluciones sólidas del óxido de ytrio en circonia.

Más allá de los límites que definen el comienzo de la solución sólida cúbica del tipo fluorita, la adición progresiva de  $Y_2O_3$  a la circonia da lugar a la formación de un óxido mixto cuya fórmula general puede expresarse de la siguiente forma:



es decir, los iones  $Y^{3+}$  sustituyen a los iones  $Zr^{4+}$  con la formación de vacantes aniónicas que se reparte al azar. La solución sólida formada se hace homogénea y su celdilla unidad se va dilatando progresivamente conforme aumenta la concentración en  $Y_2O_3$ , de acuerdo con la ley de Vegard. La figura 35 muestra la variación del parámetro reticular en función de la concentración en  $Y_2O_3$ , en la que el parámetro de la celdilla unidad se puede expresar como:

$$a(\text{\AA}) = 5,110 + 0,0026 x \text{ para } 8 < x < 56$$

donde  $x$  es la fracción molar de  $Y_2O_3$  en  $ZrO_2$ . La extensión del dominio de homogeneidad de esta solución sólida en función de la temperatura fué determinado, en todos los casos, midiendo el parámetro de la celdilla unidad de la fase fluorita. Cuando se alcanzan los límites de estos dominios, es decir, otra solución sólida coexiste con ella, entonces el parámetro reticular permanece constante. Ello nos permitió determinar la cantidad máxima de  $Y_2O_3$  que el  $ZrO_2$  admite en solución sólida para cada nivel térmico. Así, y como nos muestra la misma figura 35, estas cantidades máximas fueron de 50 moles % a 1400°, 53 moles % a 1780°, 55 moles % a  $\approx$  2000° y 56 moles % por encima de esta temperatura.

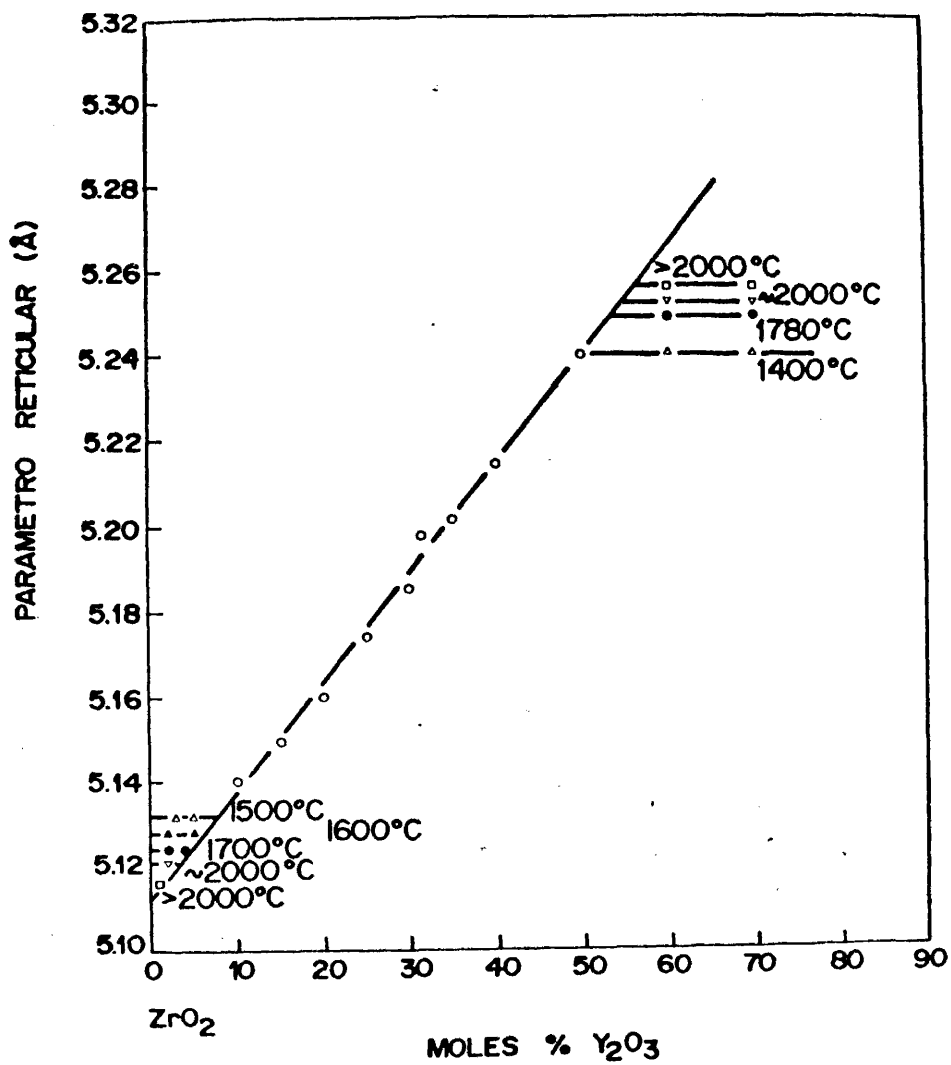


FIG.35. Variación de los parámetros reticulares de la solución sólida fluorítica en el sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  para distintas isothermas.

Los resultados obtenidos aquí están en excelente acuerdo con los obtenidos en trabajos previos realizados por otros autores. La tabla VIII nos muestra una comparación de los mismos.

T A B L A VIII

Resultados obtenidos mediante difracción de rayos X

TRABAJOS PREVIOS	FASES	PRESENTE INVESTIGACION
	<u>Temperatura ambiente</u>	
0-1,5	Monoclínica	0-1,5
1,5-3,5	Monoc+Tetrag	
3,5-5	Tetragonal	
5-6,5	Tetrag+Cúbica	
6,5-50	Cúbica	
1,5-8,5	Monoc+Cúbica	1,5-8
6,5-52	<u>1375°C</u> Cúbica	6,5-51
	<u>1780°C</u> Cúbica	5-53
6,5-55	<u>1827°C</u> Cúbica	4-54
6,5-55	<u>2000°C</u> Cúbica	3,5-55

Las pequeñas diferencias encontradas a la hora de establecer los dominios de existencia hay que buscarlas en las diferentes materias primas de partida y en las temperaturas de trabajo. El método de trabajo ha sido el mismo en todos los casos, es decir, el estudio difractométrico ha sido realizado sobre muestras que habían sido previamente calentadas a altas temperaturas y

enfriadas rápidamente al aire. En algún caso, como es el de RUH y otros (17), las materias primas de partida fueron alcóxidos por lo que sus resultados discrepan fuertemente de los demás. También existen algunas diferencias acusadas en el caso de SARDI (86) que, de acuerdo, con él mismo, pueden ser debidas a que sus composiciones no estuviesen bien reaccionadas, ya que la temperatura de trabajo fué solamente de 1700°C.

## 2. ZONA DEL SISTEMA RICA EN $Y_2O_3$

### 2.1. Soluciones sólidas de circonia en $Y_2O_3$ .

Como se dijo en el capítulo primero, la estructura del óxido de ytrio a la temperatura ambiente es cúbica centrada en el cuerpo del tipo  $Tl_2O_3$ . Esta estructura se conserva hasta una temperatura próxima de 2300°C más allá de la cual, de acuerdo con FOEX y TRAVERSE (87), se transforma en otra estructura exagonal que es estable hasta la fusión. Dado que esta nueva estructura no es congelable por enfriamiento rápido, en nuestro trabajo nunca se pudo obtener la misma y, por lo tanto, nosotros unicamente hemos considerado en nuestros ensayos la fase cúbica C ( $Tl_2O_3$ ).

En su variedad cúbica, el óxido de ytrio puede disolver cantidades considerables de  $ZrO_2$ . Esta disolución de la circonia en el óxido de ytrio da lugar a la formación de una solución sólida del tipo  $Tl_2O_3$ , cuya extensión varía con la temperatura y la composición.

El examen de los difractogramas de rayos X a la temperatura ambiente de diferentes composiciones, enfriadas rápidamente desde una temperatura muy próxima a la fusión, nos puso de manifiesto esta importante solubilidad de la circonia en el óxido de ytrio.

En efecto, el estudio de estos difractogramas nos ha permitido distinguir las líneas características de la fase cúbica del tipo  $Tl_2O_3$  desde el óxido de ytrio puro hasta una composición vecina de 60 moles % de  $Y_2O_3$ -40 moles % de  $ZrO_2$ , más allá de la cual aquellas disminuían hasta hacerse imperceptibles para composiciones que contenían entre 56 y 57 moles % de  $Y_2O_3$ . Esto parece estar de acuerdo con el fin del dominio bifásico, en el que coexisten las dos soluciones sólidas del tipo fluorita y del tipo  $Tl_2O_3$ , para dar comienzo con el dominio correspondiente a la solución sólida cúbica del tipo fluorita. En este nivel térmico es muy difícil poner de manifiesto la diferencia entre ambas soluciones sólidas, ya que la anchura de este dominio bifase debe ser muy pequeña. Efectivamente, la medida de los parámetros reticulares de las distintas composiciones nos puso de manifiesto que éstos disminuían conforme aumenta la concentración en  $ZrO_2$ , hasta que para una concentración de 70 moles % de  $Y_2O_3$  empezaba a aparecer una fluctuación en el valor del mismo, y lo mismo ocurría en las composiciones que contenían 69 y 67 moles % de  $Y_2O_3$ . Esto indica que a temperaturas muy altas, cuando se realiza un enfriamiento muy rápido, no se da tiempo a que se produzca la migración de los cationes y se sitúen en las posiciones adecuadas, sin embargo, debido a que la difusión aniónica es mucho más rápida, ésta se produce en la cantidad suficiente como para dar las líneas propias de la estructura del tipo  $Tl_2O_3$ , con lo que se produce una precipitación de microdominios de esta fase en una matriz cúbica con estructura de fluorita, pero sin llegar a producirse una verdadera segregación de fases, por ello es tan difícil es-

tablecer una línea de separación entre los dos dominios. Esto mismo ocurre cuando nos encontramos del lado más rico en la fase con estructura del tipo  $Tl_2O_3$ . Debido a estas situaciones de no verdadero equilibrio, es por lo que ROUANET (88) y PEREZ Y JORBA (74) establecen que entre ambos dominios existe una transición continua, lo cual involucra una desviación de la regla de las fases.

La figura 36 muestra la variación de los parámetros reticulares de las soluciones sólidas en función del contenido en  $ZrO_2$ . En ella se puede observar que por debajo de  $2000^\circ C$  la separación de fases es perfectamente definida, quedando establecidos los límites del dominio de homogeneidad de la solución sólida cúbica del tipo  $Tl_2O_3$  como 74 moles % a  $1780^\circ$ , 70 moles % a  $2000^\circ$  y aproximadamente 68 moles % por encima de esta temperatura, aproximadamente a  $2200^\circ C$ .

### 3. FENOMENOS DE ORDENAMIENTO EN EL SISTEMA $ZrO_2$ - $Y_2O_3$

#### 3.1. Formación de nuevas fases a bajas temperaturas.

El primer autor que aporta datos sobre la posible existencia de un compuesto en este sistema fué FAN y otros (89), los cuales establecen un diagrama de fases para el mismo con la inclusión del compuesto  $Y_2Zr_2O_7$  a 33 moles % de  $Y_2O_3$ , es decir, con estructura de pirocloro. Sin embargo su diagrama tiene una serie de inconsistencias con la forma usual de construir los diagramas de fases. Por ejemplo, regiones monofásicas deben ser separadas por regiones bifásicas y, por otro lado, una región de dos fases no puede intersectar una región de una sola fase o a un compuesto intermedio. Estas inconsistencias y la aparición

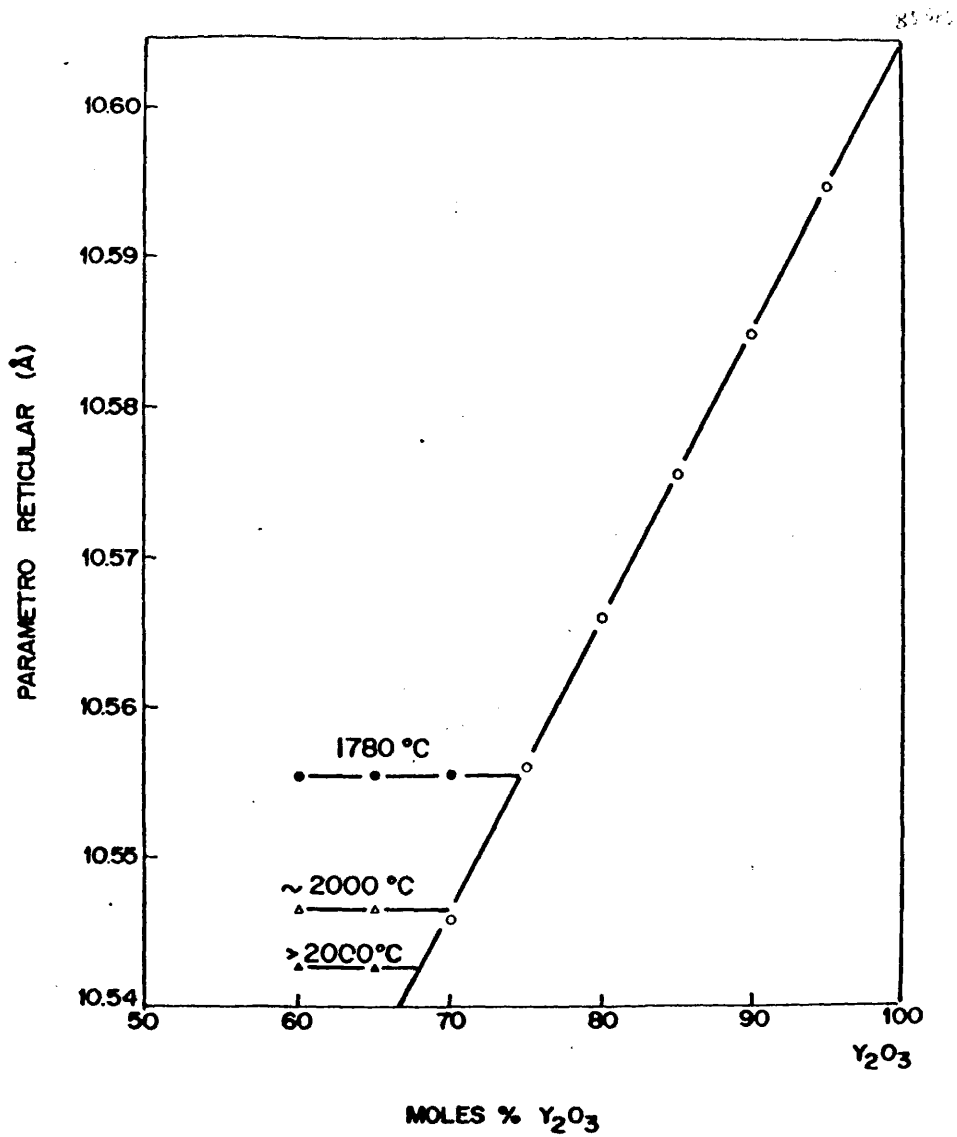


FIG.36. Variación del parámetro reticular de la solución sólida cúbica ( $C_{SS}$ ) para varias isothermas en función del contenido en  $Y_2O_3$ .

de un compuesto definido, hicieron fijar su atención a varios autores sobre este hecho. Así SARDI (86), apoyándose en la teoría de campo y en consideraciones de cristalquímica explica la improbable existencia de dicho compuesto en este sistema. Dicho autor da la siguiente explicación sobre la no existencia de un compuesto en el sistema  $ZrO_2-Y_2O_3$  :

"DIETZEL y TOBER (28) muestran, a través del análisis de una amplia serie de composiciones binarias de circonia con distintos óxidos, que la formación de un compuesto se puede predecir cuando las diferencias en las intensidades de campo catiónicas son superiores a 0,3. Si la diferencia es sólo ligeramente mayor, la red será de baja estabilidad y el compuesto fundirá incongruentemente. Si la diferencia es menor de 0,3, se formará una solución sólida en vez de un compuesto entre los dos óxidos. La intensidad de campo calculada para el Zr con número de coordinación 8 es de 0,784, para el Y con coordinación 6 es de 0,583, y para Y con coordinación 8 es de 0,567. La máxima diferencia entre ellas es de 0,217, es decir, claramente menor de 0,3".

La conclusión que se obtiene de este razonamiento es que la existencia de un compuesto para el sistema  $ZrO_2-Y_2O_3$ , es dudosa y así lo testimonian todos los trabajos realizados previamente sobre el mismo. Por otra parte, PEREZ Y JORBA y otros (90) establecen que la formación de un compuesto en sistemas  $ZrO_2-Ln_2O_3$  sólo será posible si la relación de radios catiónicos  $r_{Ln^{3+}}/r_{Zr^{4+}}$  es igual o inferior a 1,08. En el caso presente, esta relación es igual a 1,16 por lo que habría que pensar que tampoco se formaría compuesto alguno en el sistema.

Sin embargo, estas conclusiones no se pueden tomar como leyes físicas, puesto que tanto los valores que se dan para la diferencia de intensidades de campo, como para la relación de radios catiónicos, no son críticos. Por tanto, partiendo de esta suposición, composiciones conteniendo entre 30 y 80 moles % de  $Y_2O_3$ , que habían sido fundidas en el horno solar o sinterizadas a  $1800^\circ C$  durante varias horas, fueron sometidas a tratamientos térmicos de larga duración, entre 1 y 6 meses, en el intervalo de temperaturas de  $1500^\circ$  hasta  $800^\circ C$ , con molienda y reprensado de las pastillas cada mes. Después de un mes de tratamiento a  $1150^\circ C$ , las composiciones que contenían de 30 a 50 moles % de  $Y_2O_3$  presentaban como única fase la solución sólida cúbica con estructura de fluorita de alta temperatura, mientras que las demás composiciones presentaban una mezcla de dos soluciones sólidas con estructura de fluorita y de  $Tl_2O_3$ , o bien una sola fase con estructura de  $Tl_2O_3$ , las más ricas en  $Y_2O_3$ . Fueron necesarios dos meses, al menos, de tratamiento a esta misma temperatura para empezar a detectar un cierto ordenamiento en las composiciones que habían sido sinterizadas, mientras que las que habían sido fundidas no mostraban cambio alguno. Esto parece lógico ya que el tamaño y los bordes de los granos pueden retardar dicho proceso de ordenamiento.

Después de cuatro meses, los difractogramas registrados de las composiciones conteniendo entre 30 y 50 moles % de  $Y_2O_3$ , mostraban líneas bien nítidas de una superestructura que acompañaban a las líneas características de la solución sólida del tipo fluorita, aumentando su intensidad desde 30 a 40 moles %, a partir

de la cual decrecían nuevamente. Por tanto, parece ser que la nueva fase tiene su composición ideal en 60 moles %  $ZrO_2$ -40 moles %  $Y_2O_3$ , y su diagrama de difracción de rayos X presenta las interferencias correspondientes a la estructura fluorita más un cierto número de líneas suplementarias, como nos muestra la figura 37. Probablemente estas líneas de superestructura fueron también observadas por FAN y otros (89), atribuyéndolas al compuesto con estructura de pirocloro  $Y_2Zr_2O_7$ , sin embargo, los resultados obtenidos en el presente trabajo demuestran que las nuevas líneas de superestructura corresponden a una nueva fase del sistema para una composición óptima de 40 moles % de  $Y_2O_3$ . Una fase similar a ésta fué primeramente encontrada por LEFEVRE (91) al estudiar el sistema  $ZrO_2$ - $Sc_2O_3$ , designándola con la letra  $\delta$ . Su estructura es romboédrica y la celdilla unidad contiene 1,75 subceldillas de tipo fluorita. Su fórmula ideal corresponde a  $M_7O_{12}$  y recientemente ha sido encontrada en otros sistemas binarios y en algunos sistemas más complejos (92) (93), sin embargo, hasta hoy no se conocía para el sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ ; su fórmula ideal será, por tanto,  $Y_4Zr_3O_{12}$  y corresponde a una composición óptima de 60 moles %  $ZrO_2$ -40 moles %  $Y_2O_3$ . BARTRAM (94) ha estudiado más recientemente la estructura cristalina de compuestos romboédricos del tipo  $MO_3 \cdot 3R_2O_3$  y su relación con las fases ordenadas del tipo  $M_7O_{12}$ , habiendo encontrado que, efectivamente, el diagrama de las mismas puede interpretarse admitiendo la existencia de una malla romboédrica derivada de una red con estructura de fluorita. Por tanto, la verdadera simetría de la fase es romboédrica puesto que sólo están presentes aquellas reflexiones

3860

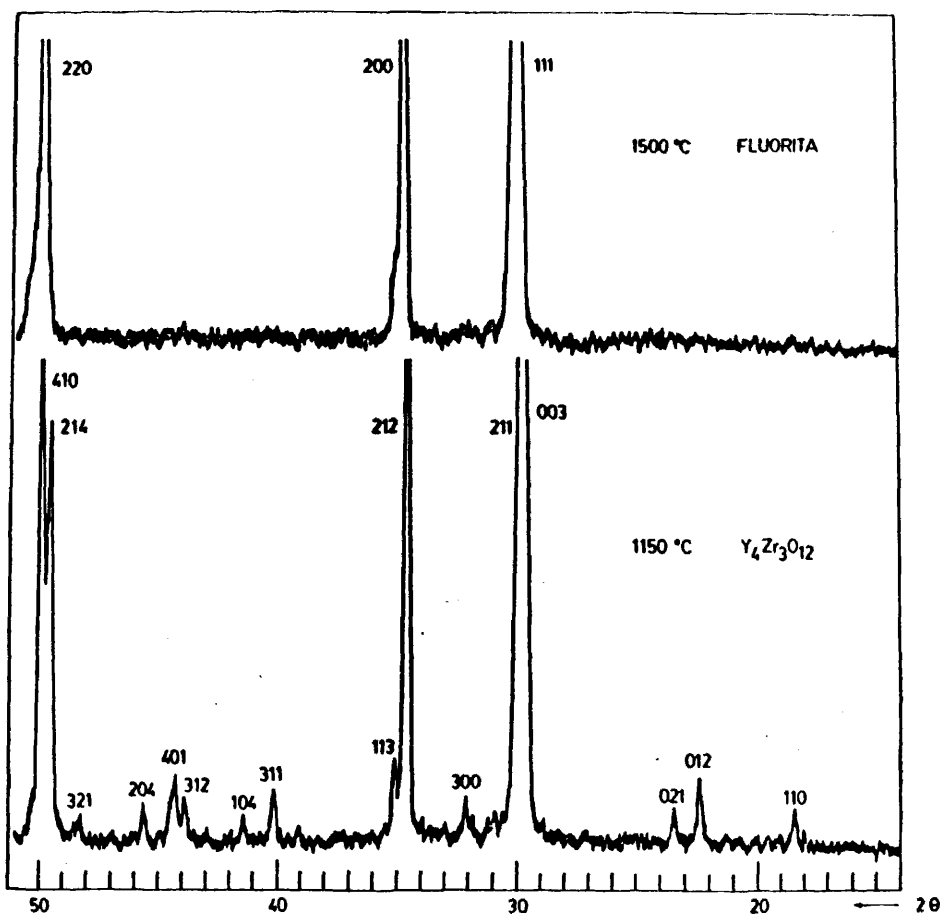
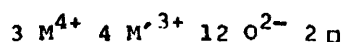


FIG.37. Diagrama de rayos X de la fase  $\delta$ -Y<sub>4</sub>Zr<sub>3</sub>O<sub>12</sub>.

que cumplen con la ley de extinción  $-h+k+l = 3n$ . La malla romboédrica contiene 7 cationes y 14 aniones o lagunas, correspondiendo a una fórmula del tipo:



La tabla IX muestra las líneas características observadas para la fase  $Y_4Zr_3O_{12}$ , las cuales han sido indexadas de acuerdo con la malla exagonal correspondiente a la malla romboédrica. Sus parámetros reticulares son, en coordenadas exagonales,  $a = 9,7215 \text{ \AA}$  y  $c = 9,045 \text{ \AA}$ , los cuales aumentan hasta una concentración próxima de 47 moles % de  $Y_2O_3$ . Por tanto, el dominio de homogeneidad de esta fase se extiende entre aproximadamente 32 moles y 47 moles % de  $Y_2O_3$ , y este dominio disminuye conforme aumenta la temperatura.

Para determinar la estabilidad térmica de la fase  $Y_4Zr_3O_{12}$ , pequeñas cantidades de la misma fueron calentadas a temperaturas sucesivamente más elevadas, habiéndose encontrado que ésta deja de existir a una temperatura muy próxima de  $1300^\circ\text{C}$ . Sin embargo, puesto que esta transición orden-desorden se desarrolla muy lentamente, se hace difícil precisar con exactitud esta temperatura de transición de la fase ordenada  $Y_4Zr_3O_{12}$  a la fase desordenada con estructura de fluorita.

Más allá de los límites que determinan el dominio de homogeneidad de la fase  $Y_4Zr_3O_{12}$ , los parámetros reticulares de las soluciones sólidas permanecen constantes hasta una concentración máxima de 70 moles % de  $Y_2O_3$ , a partir de la cual aparecen nuevas líneas de superestructura, aunque muy débiles, que parecen corresponder a otra fase exagonal isoestructural con  $H_3$  encon-

T A B L A IX

Datos roentgenográficos de la fase exagonal  $Y_4Zr_3O_{12}$ 

$d \text{ \AA}$	$I/I_0$	hkl
4.817	3	110
3.976	15	012
3.798	12	021
3.000	39	003
3.005	100	211
2.785	1	300
2.594	28	212
2.558	3	113
2.246	2	311
2.182	2	104
2.063	2	312
2.045	3	401
1.987	15	204
1.884	1	321
1.843	25	214
1.836	39	410
1.769	3	322
1.622	25	314
1.573	5	215
1.564	7	413
1.561	31	421
1.538	15	404
1.510	3	006
1.484	6	422

trada por PEREZ Y JORBA (90) en los sistemas  $ZrO_2-Ln_2O_3$  (Ln = Dy, Yb y Gd). La tabla X muestra los resultados obtenidos en los tratamientos térmicos de larga duración, 4 a 6 meses, a 1150°C.

T A B L A X

Fases presentes y parámetros reticulares en la zona rica en  $Y_2O_3$  del sistema  $ZrO_2-Y_2O_3$ , a 1150°C-6 meses.

$Y_2O_3$ (Moles %)	Fases	Parámetros (Å)
30	Fluorita (F)	5,171
35	$F_{ss} + Zr_3Y_4O_{12}$	
40	$Y_4Zr_3O_{12}$	a = 9,7215 c = 9,0450
45	$Y_4Zr_3O_{12}$	a = 9,7677 c = 9,0383
50	$Y_4Zr_3O_{12} + H_3$	
55	$Y_4Zr_3O_{12} + H_3$	a = 9,8410 c = 9,0635
60	$Y_4Zr_3O_{12} + H_3$	"
65	"	"
70	$H_3$	
75	$H_3$	a = 9,8764 c = 18,5825
90	$C_{ss}$	10,5864

La fase  $H_3$  que procede de la descomposición de la solución sólida cúbica del tipo  $Tl_2O_3(C)$  a baja temperatura, se deriva de

la celdilla unidad cúbica del tipo fluorita. Los coeficientes de transición de la subcelda cúbica con parámetros  $a$  y  $d_0$  a la celda exagonal, han sido calculados por SPIRIDONOV y KOMISSAROVA (95) para el mismo compuesto encontrado en el sistema  $\text{HfO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ , y son los siguientes:

$$a_n = a_F \cdot \sqrt{7} / \sqrt{2} \sqrt{1 - \cos \alpha_0}$$

$$c_n = a_F \cdot 2\sqrt{3} \sqrt{1 - 2\cos \alpha_0}$$

El compuesto corresponde a la composición ideal de 75 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , es decir,  $\text{Y}_6\text{ZrO}_{11}$  y su celda unidad contiene seis moléculas. Sus constantes de red son:  $a = 9,8764 \text{ \AA}$  y  $c = 18,5825 \text{ \AA}$ . Las características roentgenográficas del compuesto nos las muestra la tabla XI. El mismo es estable entre aproximadamente 67 y 85 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a  $1150^\circ\text{C}$ . Por encima de  $1750^\circ\text{C}$  se transforma en la solución sólida cúbica del tipo  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , probablemente por un proceso orden-desorden.

#### 4. EL LIQUIDUS.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el líquidus ha sido trazado lo más simple posible. Así, si suponemos que el dominio bifásico constituido por las soluciones sólidas del tipo fluorita y de  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  se extiende hasta el sólidos, hemos de tener en cuenta la existencia de una región peritética preconizada por SKAGGS (96) y por STUBICAN y otros (97). Igualmente, se ha tenido en cuenta el punto eutéctico localizado por ROUANET (88) en  $2360^\circ\text{C}$  y a 83 moles %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . De la misma forma, se incorpora en esta región del sistema, la transición cúbica  $\rightarrow$  exagonal del óxido de ytrio aportada por FOEX y TRAVERSE (87).

T A B L A. XI

Líneas características observadas para  $Y_6ZrO_{11}$ 

$\text{Sen}^2\theta$ Obs	$\text{Sen}^2\theta$ cal	hkl	Intensidad
0.0254	0.0254	103	Débil
0.0327	0.0327	112	Media
0.0372	0.0372	202	Muy débil
0.0407	0.0407	005	Muy débil
0.0652	0.0652	212-006	Muy fuerte
0.0712	0.0711	106	Media
0.0759	0.0759	301	Débil
0.0792	0.0792	205	Muy débil
0.0874	0.0874	214-116	Muy fuerte
0.0975	0.0975	206	Media
0.1192	0.1192	305	Media
0.1298	0.1299	224	Muy débil
0.1406	0.1406	402	Media
0.1618	0.1619	226	Débil
0.1732	0.1729	119-410	Muy fuerte
0.1769	0.1765	218	Media
0.1839	0.1841	1.0.10	Débil
0.1887	0.1889	324	Débil
0.2057	0.2057	500	Media
0.2150	0.2150	309	Muy débil
0.2269	0.2271	331	Media
0.2376	0.2376	416	Fuerte
0.2394	0.2397	229	Media

##### 5. DIAGRAMA DE FASES PROPUESTO PARA EL SISTEMA $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ .

Los resultados obtenidos y discutidos en las secciones previas arrojan suficiente luz sobre el sistema circonia-ytria, como para establecer las distintas fases y dominios de existencia de las mismas en el sistema, en el intervalo de temperaturas estudiado. La figura 38 muestra el nuevo diagrama de fases que se propone para este sistema binario, el cual difiere de los estudios previamente realizados sobre el mismo por otros autores. La configuración se ha establecido teniendo en cuenta los siguientes resultados experimentales:

(1) Por encima de la curva de inversión tetragonal  $\rightarrow$  monoclínica de la circonia, existe una región monofásica constituida por la solución sólida de circonia tetragonal. Esta región ha sido delimitada teniendo en cuenta que la temperatura de transformación tetragonal a monoclínica desciende continuamente hasta 4 moles %  $Y_2O_3$  y después permanece constante. Por ello, el límite del campo de homogeneidad de la solución sólida tetragonal de la circonia se ha situado en 4 moles % a aproximadamente  $500^\circ C$ .

(2) Por debajo de la temperatura de transformación tetragonal-monoclínica de la circonia pura (aproximadamente  $1000^\circ C$ ), el  $Y_2O_3$  se disuelve en la forma monoclínica de la circonia en una cantidad máxima de 1,5 moles %, como lo demuestra el hecho de que los difractogramas de aquellas composiciones conteniendo menos de 1,5 moles %  $Y_2O_3$  sólo presentaban una fase, que corresponde a la solución sólida monoclínica de circonia. La suposición de que una reacción de tipo eutectoide tiene lugar entre la circonia monoclínica y la cúbica, está basada en el hecho de que

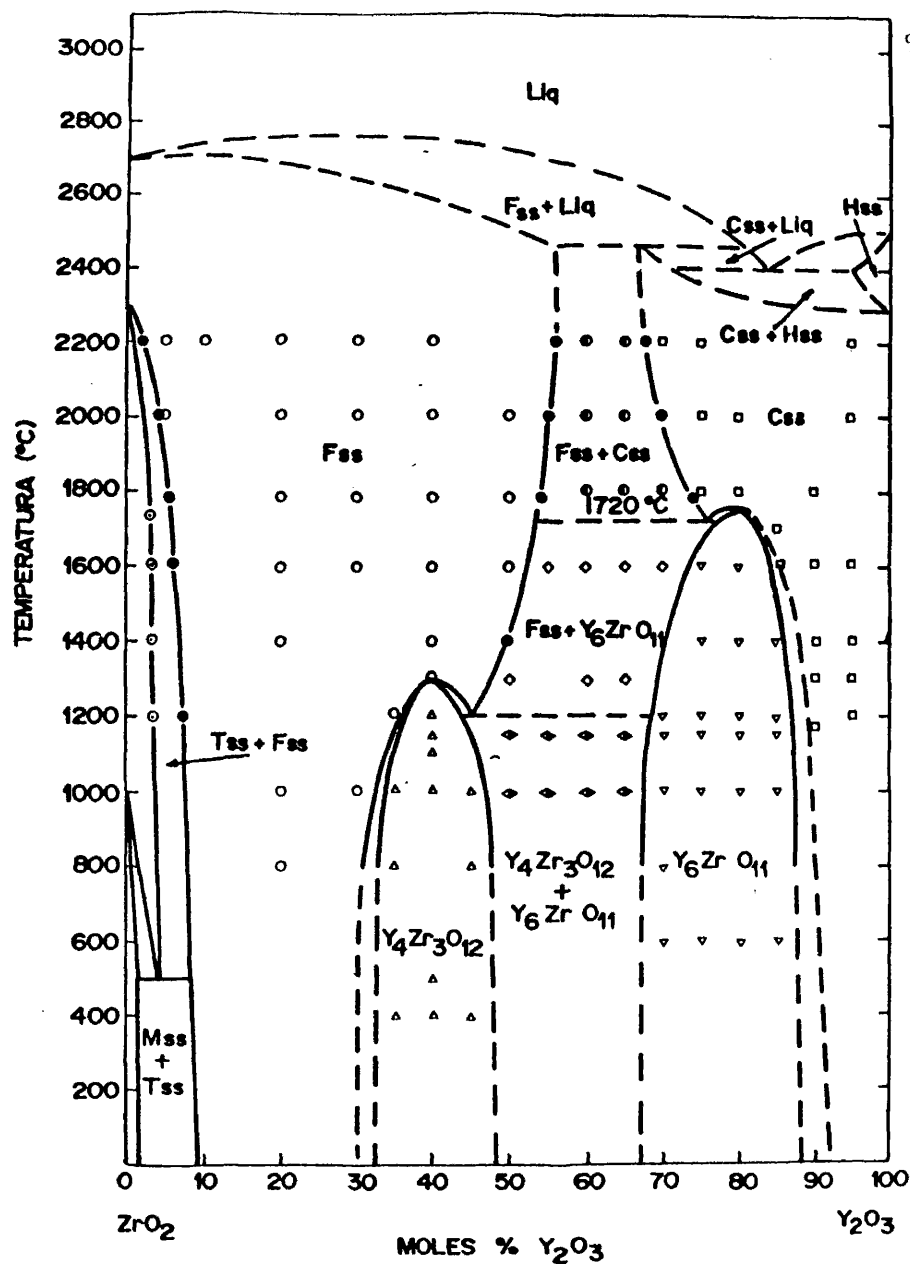


FIG.38. Nuevo diagrama de fases establecido para el sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  en el subsólido.

existe una región bifásica (formada por las soluciones sólidas cúbica y monoclinica) entre 1,5 y aproximadamente 8 moles % de  $Y_2O_3$ . La temperatura de esta transformación eutectoide no fué medida, pero puesto que la temperatura de inversión más baja registrada fué de aproximadamente 500°C, la temperatura eutectoide debe estar muy cerca de este valor.

(3) Para temperaturas superiores a 1400°C, el sistema presenta una amplia región entre 8 y 50 moles de  $Y_2O_3$ . La anchura de esta región fué determinada a 1400°C, 1780°C, 2000°C y cerca de la fusión, sobre la base de la variación de los parámetros reticulares de las soluciones sólidas en función de la concentración en  $Y_2O_3$ . Esta región monofásica está constituida por la solución sólida cúbica con estructura de fluorita, y constituye la denominada región de circonia estabilizada.

(4) La solubilidad de la circonia en óxido de ytrio disminuye conforme baja la temperatura, desde alrededor de 32 moles % a temperaturas superiores a 2000°C hasta aproximadamente 25 moles % de circonia a 1780°C. La evolución de la solubilidad mútua de ambos óxidos en función de la temperatura, y la presencia de un gap de miscibilidad entre ambos, determinado por la medida de los parámetros reticulares de las soluciones sólidas coexistentes, nos ha llevado a configurar el sistema por encima de 2000°C, en tentativa, suponiendo la existencia de una región peritética, lo que está de acuerdo con los más recientes resultados de STUBICAN y otros (97) y SKAGGS (96).

(5) La solución sólida de alta temperatura con estructura de fluorita sufre, por debajo de 1300°C, un proceso muy lento de

ordenamiento dando lugar a la formación de una nueva fase, con simetría romboédrica, para una composición ideal de 40 moles %  $Y_2O_3$ . Su fórmula general es del tipo  $M_7O_{12}$ , es decir,  $Y_4Zr_3O_{12}$  y su dominio de homogeneidad se extiende desde 32 moles % hasta aproximadamente 47 moles %  $Y_2O_3$ . Por encima de 1300°C, esta fase se transforma por un proceso orden-desorden en la solución sólida del tipo fluorita de la que se deriva.

(6) Composiciones ricas en  $Y_2O_3$  revelan la presencia de otra nueva fase exagonal que es isoestructural con la fase  $H_3$  encontrada previamente en los sistemas  $ZrO_2-Gd_2O_3$  y  $ZrO_2-Yb_2O_3$  (13). Esta fase representa un compuesto con la composición  $Y_6ZrO_{11}$  (75 moles %  $Y_2O_3$ ). Su dominio de homogeneidad se extiende a ambos lados de la composición estequiométrica, entre 68 y 90 moles %  $Y_2O_3$  a la temperatura ambiente, y por encima de 1750°C se transforma en la solución sólida cúbica del tipo  $Tl_2O_3$  por un proceso orden-desorden.

(7) Finalmente, el diagrama de fases se ha configurado teniendo en cuenta la curva de liquidus calculada por ROUANET (88), modificándola para incorporar la región bifásica fluorita + cúbica del tipo  $Tl_2O_3$  que parece extenderse hasta el sólido.

9400

SISTEMA CIRCONIA-OXIDO DE DYSPROSIO

### 1. REGION RICA EN $ZrO_2$ .

Los resultados del análisis de difracción de rayos X, efectuados sobre las muestras enfriadas rápidamente a la temperatura ambiente, en el intervalo de temperaturas de  $20^\circ - 2000^\circ C$ , están mostrados en la tabla XII.

Los datos obtenidos mediante difracción de rayos X de alta temperatura y de los estudios dilatométricos, están sumariados en la figura 39. Algunas curvas típicas de expansión térmica de varias composiciones nos las muestra la figura 40. En ellas, puesto que la temperatura de transformación de la circonia se define mejor en el enfriamiento que en el calentamiento, aquélla es la que se ha tomado como más representativa. La variación de la temperatura de inversión de la circonia, en función de la concentración en moles de  $Dy_2O_3$ , nos la muestra la figura 41. Estos datos nos indican que la temperatura de transformación de la circonia ( $1005^\circ C$  para la circonia pura) disminuye paulatinamente hasta aproximadamente 4 moles % y después permanece constante. Estos resultados ponen de manifiesto que, a temperaturas por encima de la de transformación tetragonal-monoclinica de la circonia pura, el campo de homogeneidad de la solución sólida de circonia tetragonal se extiende desde 0 a 4 moles %  $Dy_2O_3$ . Por tanto, teniendo en cuenta este dato, el límite de la solución sólida de circonia tetragonal se ha situado en 4 moles %  $Dy_2O_3$  a  $500^\circ C$ . Las temperaturas invariantes de transformación para 4 y 6 moles %  $Dy_2O_3$  en las curvas de expansión térmica (ver figura 41) y la variación de las cantidades de las fases coexistentes con la temperatura (de acuerdo con los datos de difracción de rayos X

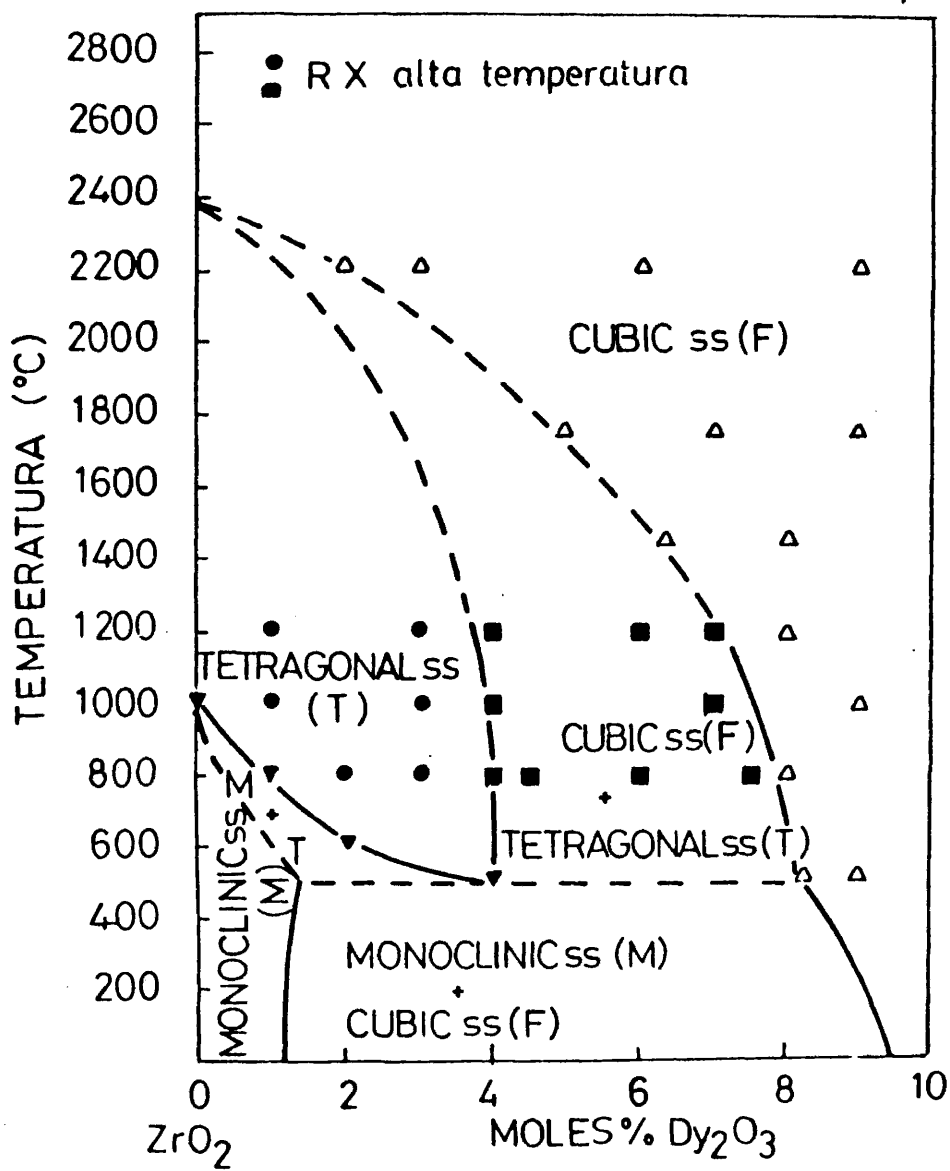


FIG.39. Diagrama de fases para el sistema  $ZrO_2$ - $Dy_2O_3$  en la región rica en  $ZrO_2$ .

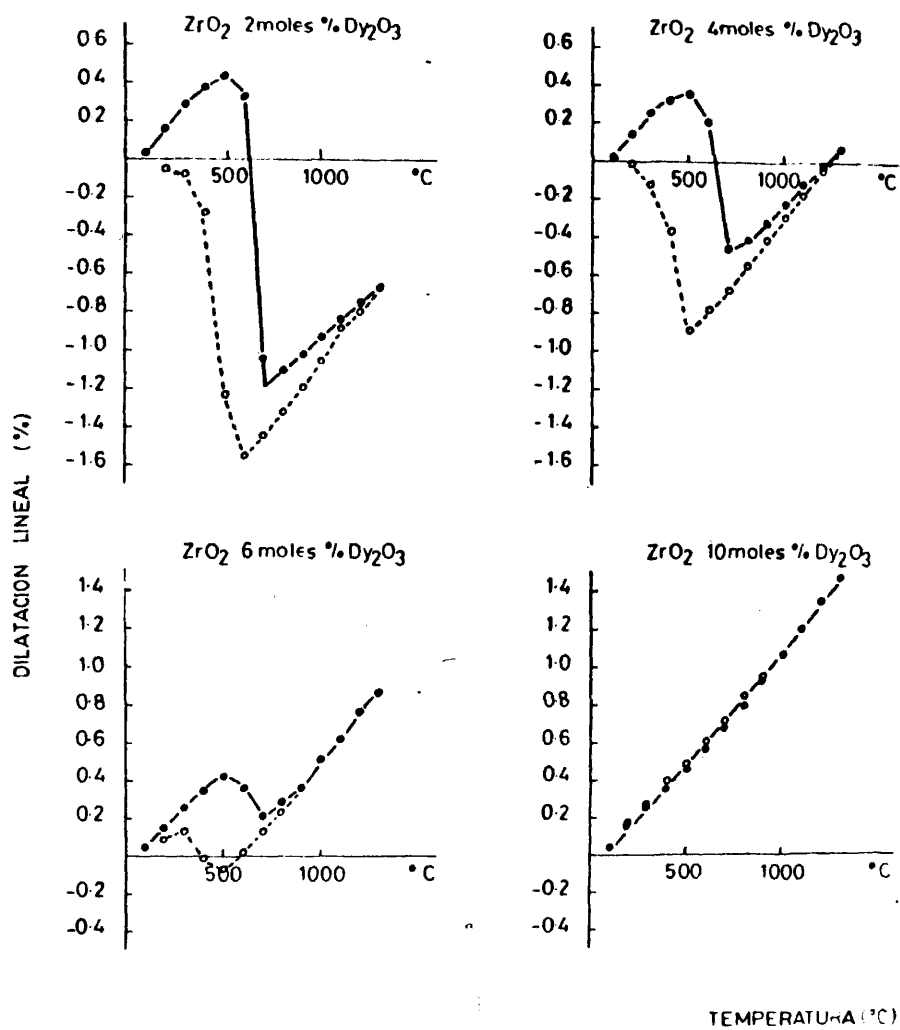


FIG.40. Curvas de dilatación térmica del ZrO<sub>2</sub> en función del contenido en moles % de Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

T A B L A XII

Resultado de las medidas en composiciones del sistema  $ZrO_2-Dy_2O_3$ .

COMPOSICION % moles $Dy_2O_3$	TEMPERATURA ESTUDIADA			
	1150°C	1450°C	1765°C	2000°C
0	ZrO <sub>2</sub> Monoclínica			
2	solución sólida Monoclínica de ZrO <sub>2</sub> (M <sub>ss</sub> ) + solución sólida cúbica tipo fluorita(F <sub>ss</sub> )			
4	M <sub>ss</sub> + F <sub>ss</sub>			
6	M <sub>ss</sub> + F <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub> + F <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub> + F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>
8	M <sub>ss</sub> + F <sub>ss</sub>	M <sub>ss</sub> + F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>
9	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>
10	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>
15	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>
20	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>
30	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>
35	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>
40	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>
45	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>
50	F <sub>ss</sub> + Hexa- gonal H <sub>2</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>
55	Compuesto hexagonal M <sub>7</sub> O <sub>11,5</sub> -tipo (H <sub>2</sub> )		F <sub>ss</sub> + C <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub>
57	H <sub>2</sub> + H <sub>3ss</sub> hexagonal	H <sub>2</sub> + H <sub>3ss</sub>	F <sub>ss</sub> + C <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub> + C <sub>ss</sub>
60	H <sub>2</sub> + H <sub>3ss</sub>	H <sub>2</sub> + H <sub>3ss</sub>	F <sub>ss</sub> + C <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub> + C <sub>ss</sub>
65	H <sub>2</sub> + H <sub>3ss</sub>	H <sub>2</sub> + H <sub>3ss</sub>	F <sub>ss</sub> + C <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub> + C <sub>ss</sub>
70	H <sub>3ss</sub> hexagonal	H <sub>3ss</sub>	C <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub> + C <sub>ss</sub>
75	Compuesto hexagonal M <sub>7</sub> O <sub>11</sub> -tipo (H <sub>3</sub> )		C <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub> + C <sub>ss</sub>
80	H <sub>3ss</sub>	H <sub>3ss</sub>	C <sub>ss</sub>	F <sub>ss</sub> + C <sub>ss</sub>

95A

85	$H_{3ss}$	$H_{3ss}$	$C_{ss}$	$C_{ss}$
90	$H_{3ss}$	$H_{3ss}$	$C_{ss}$	$C_{ss}$
95	$C_{ss}$	$C_{ss}$	$C_{ss}$	$C_{ss}$
100	Disprosia cúbica		Monoclínica B	

---

755

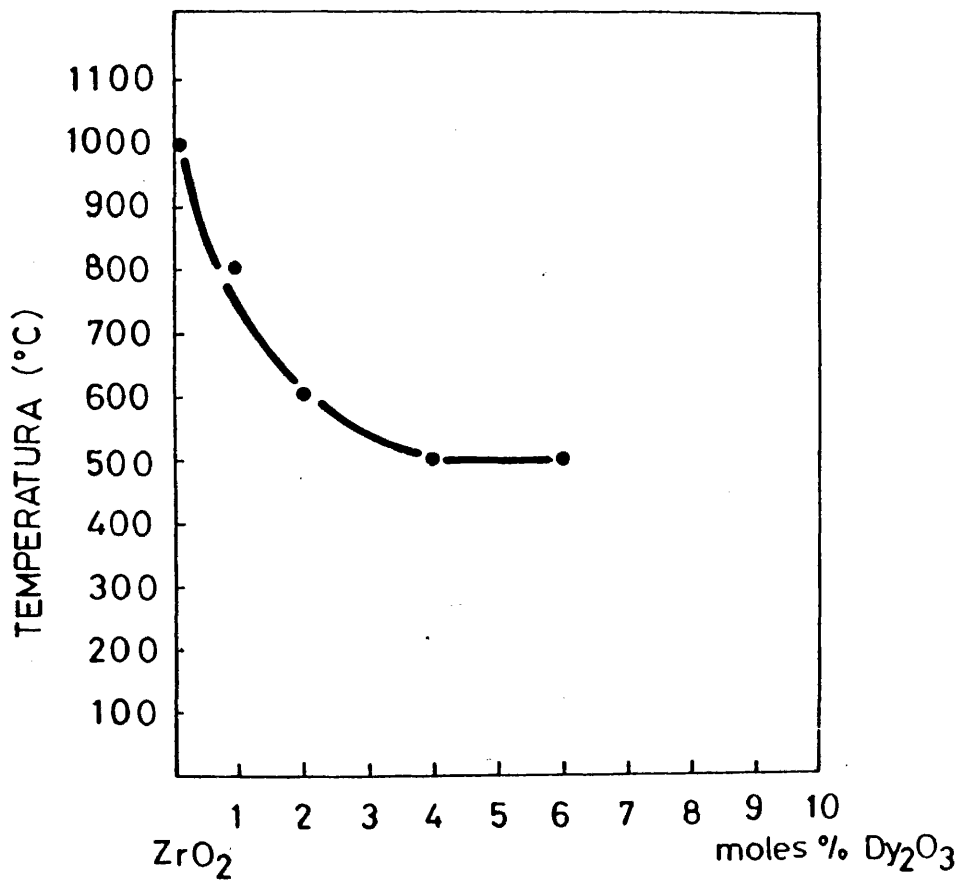


FIG.41. Variación de la temperatura de transformación tetragonal-monoclinica del ZrO<sub>2</sub> en función del contenido en moles % de Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

de alta temperatura), soportan la idea de la existencia de una reacción eutectoide ( $ZrO_2$  tetragonal solución sólida  $\rightarrow$  solución sólida de circonia monoclinica + solución sólida de circonia cúbica) en la vecindad de esta temperatura y concentración. Nuestros resultados están de acuerdo con los de FEHRENBACHER y otros (83), los cuales encuentran que la temperatura de transformación de una composición  $ZrO_2$ -5 moles %  $Dy_2O_3$  era de  $530^\circ C$  en el enfriamiento, registrada por métodos dilatométricos. Por otra parte, una reacción eutectoide del tipo señalado también fué confirmada por SRIVASTAVA y otros (84) para el sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ .

De acuerdo con la tabla XII, la solubilidad del  $Dy_2O_3$  en circonia monoclinica a la temperatura ambiente es del orden de 1,5 moles %. Muestras conteniendo concentraciones mayores mostraban la existencia de dos fases, una solución sólida con estructura monoclinica y otra solución sólida con estructura de fluorita. Estas dos fases coexistían en el intervalo de concentraciones entre 1,5 y aproximadamente 9,5 moles %  $Dy_2O_3$ . Más allá de 9,5 moles %  $Dy_2O_3$  una sola fase estaba presente que corresponde a la solución sólida con estructura de fluorita, y constituye la denominada circonia estabilizada. A la temperatura ambiente, el límite del dominio de homogeneidad de esta solución sólida en su lado izquierdo, fué fácilmente detectado por la desaparición de las líneas de la solución sólida monoclinica (111) y (11 $\bar{1}$ ).

Mediante la determinación de los parámetros reticulares de la fase fluorita, los límites del dominio de homogeneidad de esta fase en función de la temperatura fueron establecidos en los

siguientes valores: 8,5 moles % a 500°C, 7 moles % a 1200°C, 6,3 moles % a 1450°C, 5 moles % a 1765°C y  $\approx$  2 moles % a  $\approx$  2000°C (figura 39). Este límite fué extendido hasta 2370°C para incluir la transformación tetragonal-cúbica de la circonia que, según VOLTEN (3), tiene lugar a esta temperatura.

Conforme se va añadiendo  $Dy_2O_3$  a la circonia dentro del dominio de homogeneidad de la fase fluorita, la neutralidad de la carga debe mantenerse y, en el caso de la investigación presente, son dos los tipos de defectos de estructura que pueden darse:

a) Sustitución estadística de los iones  $Zr^{4+}$  por el ión trivalente  $Dy^{3+}$ , lo que daría lugar a la formación de una red fluorítica en la que los lugares de los cationes están totalmente ocupados y la neutralidad de carga es mantenida por la creación del número correspondiente de vacantes aniónicas.

b) La subred aniónica permanece completa y el exceso de cationes ocuparía sitios intersticiales.

De acuerdo con HUND (98), la existencia de un exceso de cationes o la ausencia de iones oxígeno es la única diferencia entre los dos mecanismos, y ello sólo se podría poner de manifiesto mediante la determinación de las densidades.

En función de las concentraciones de los dos óxidos, la densidad teórica de las distintas composiciones vendrá dada por la expresión siguiente:

$$D_t = \frac{X \cdot ZrO_2 + Y \cdot Dy_2O_3}{N \cdot A_w}$$

donde,

X = moléculas de  $ZrO_2$

y = moléculas de  $Dy_2O_3$

N = número de Loschmit

$A_w$  = parámetro cristalino de la celdilla unidad

Caso de considerarse el primero de ellos, el número de cationes de la celdilla unidad permanece constante y, por tanto:

$$X + 2y = 4$$

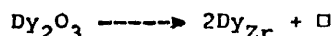
En el segundo caso permanece constante el número de iones oxígeno, por lo que:

$$2X + 3y = 8$$

Teniendo en cuenta estas ecuaciones se han calculado las densidades teóricas en función de la concentración en  $Dy_2O_3$ . Comparando éstas con las obtenidas sobre las pastillas, se puede obtener una aproximación mayor a uno u otro tipo de mecanismo.

Las tablas XIII y XIV muestran los valores obtenidos en el intervalo de concentraciones de 10 a 25 moles %  $Dy_2O_3$ , y la figura 42 nos muestra gráficamente el estudio comparativo de las densidades calculadas con las obtenidas en cada uno de los dos casos posibles. De la observación de la misma, se deduce que el mecanismo que tiene lugar en la formación de la solución sólida cúbica fluorítica debe ser el siguiente:

El ión  $Dy^{3+}$  sustituye al ión circonio  $Zr^{4+}$  en la red, es decir,



donde  $Dy_{Zr}$  es un ión  $Dy^{3+}$  colocado en el lugar de un ión  $Zr^{4+}$  y  $\square$  es una vacante de oxígeno.

El efecto de la sustitución de un ión  $Zr^{4+}$  ( $r_i = 0,79 \text{ \AA}$ ), por un ión  $Dy^{3+}$  más grande ( $r_i = 0,92 \text{ \AA}$ ) causa el aumento del parámetro cristalino de la celdilla unidad de la fase fluorita, de

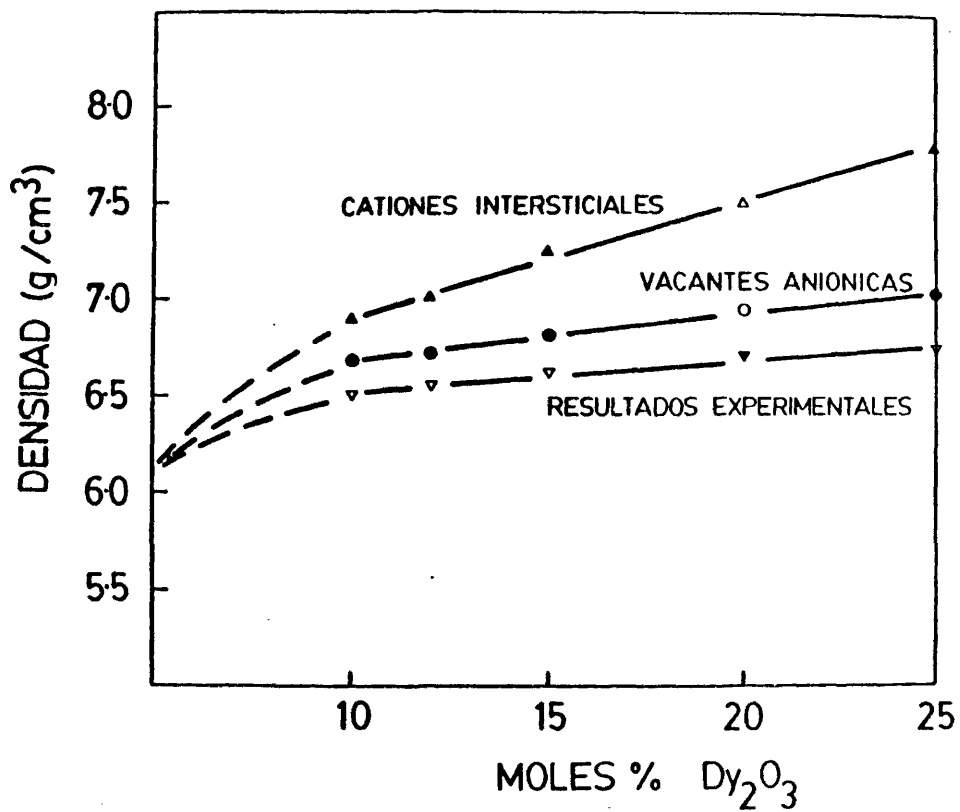


FIG.42. Verificación del mecanismo de formación de la solución sólida del tipo fluorita.

acuerdo con la ley de Vegard.

T A B L A XIII

Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (moles%)	Parámetro $\bar{\lambda}$	x/y	x	Y	Densidades	
					Teórica	Aparente
10	5,142	9,0	3,27	0,36	6,658	6,500
12	5,147	7,3	3,14	0,43	6,662	6,550
15	5,155	5,6	2,96	0,52	6,774	6,625
25	5,194	3,0	2,40	0,80	7,039	6,685

T A B L A XIV

Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (moles%)	Parámetro $\bar{\lambda}$	x/y	x	Y	Densidades	
					Teórica	Aparente
10	5,142	9,0	3,42	0,38	6,89	6,500
12	5,147	7,3	3,32	0,45	7,03	6,550
15	5,155	5,6	3,16	0,56	7,24	6,625
25	5,194	3,0	2,66	0,88	7,82	6,685

Este mismo tipo de mecanismo fué observado por HUND (98), en el caso de la formación de la solución sólida de tipo fluorita, para los sistemas ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub>-CaO.

Composiciones conteniendo más de 10 moles % Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que han sido fundidas en el horno solar y enfriadas rápidamente en agua, mostraban la presencia de una sola fase del tipo fluorita o cúbica C del tipo Th<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ello constituye, aparentemente, una clara evidencia para pensar en la posible transición continua entre ambas fases, lo cual estaría de acuerdo con los resultados de PEREZ Y JORBA (99) y ROUANET (100). Sin embargo, cuando estas mismas composiciones eran calentadas a 1800°C durante varias horas, se

producía una separación de fases (fluorita + cúbica tipo  $Tl_2O_3$ ), por lo que la situación de una sola fase encontrada en las muestras fundidas se debe considerar como metaestable con respecto a la de dos fases en equilibrio. Efectivamente, varias composiciones conteniendo entre 50 y 70 moles %  $Dy_2O_3$  mostraban separación de fases cuando eran calentadas por encima de  $2000^{\circ}C$ , sin embargo los parámetros cristalinos de dichas fases variaban en relación con la composición promedio de las mismas, lo cual indica que el equilibrio no era retenido en el enfriamiento. Esto puede ser debido a pequeños cambios en la composición, o a heterogeneidades en las muestras como consecuencia de la volatilización preferencial de alguno de los óxidos componentes. Por todo ello, los resultados obtenidos a muy alta temperatura deben ser tratados con mucho cuidado.

A una temperatura muy próxima de  $2000^{\circ}C$ , composiciones conteniendo menos de 50 moles %  $Dy_2O_3$  revelaban la presencia de una sola fase con estructura cúbica. La solución sólida es del tipo fluorita y constituye, como se dijo anteriormente, la zona de circonias estabilizadas. Estas soluciones sólidas son deficientes en oxígeno con respecto a la composición de fluorita  $MO_2$ , y esta discrepancia es compensada por la presencia de sitios vacantes en la subred aniónica.

Entre 50 y aproximadamente 70 moles %  $Dy_2O_3$ , las composiciones enfriadas desde  $\approx 2000^{\circ}C$  mostraban la presencia de dos fases, una con estructura de fluorita y la otra cúbica C con estructura  $Tl_2O_3$ . Este "gap" de miscibilidad fué establecido teniendo en cuenta que cuando dos fases están presentes en equilibrio, el

parámetro cristalino de la fase fluorita permanece constante, ya que la composición de la misma es igualmente constante. En el lado izquierdo, los límites de este campo de dos fases fueron establecidos en 53 moles %  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  a  $1765^\circ\text{C}$  y 59 moles %  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  a  $\approx 2000^\circ\text{C}$ . La figura 43 muestra la variación de los parámetros cristalinos en función de la composición para el sistema  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . Los resultados concuerdan con aquellos presentados por THORNER y otros (101) para sistemas similares del tipo  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .

Por debajo de  $1800^\circ\text{C}$ , uno de los objetivos fundamentales del estudio de este sistema, fué el de definir la estabilidad y composición de las fases ordenadas presentes en el mismo. Con ese fin, muestras conteniendo entre 30 y 50 moles %  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  que habían sido fundidas en el horno solar o sinterizadas a  $1800^\circ\text{C}$  durante varias horas, fueron sometidas a largos tratamientos de recocido en el intervalo de temperaturas de  $800$ - $1150^\circ\text{C}$ . Después de cuatro meses de tratamiento a  $1150^\circ\text{C}$ , la única fase presente en los dos tipos de muestras era la solución sólida con estructura fluorita. Con la esperanza de conseguir la formación de la fase ordenada  $\delta$ - $\text{Dy}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ , la composición que contenía 40 moles %  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , obtenida tanto por sinterización como por fusión, fué sometida a un tratamiento de recocido de hasta 6 meses en el intervalo de temperaturas antes indicado. Desafortunadamente, después de este tratamiento la fase ordenada  $\delta$ - $\text{Dy}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  no fué obtenida. Este resultado indica, que si la formación de esta fase requiriese solamente el ordenamiento de vacantes de oxígeno en la subred aniónica, esta fase se habría formado fácilmente,

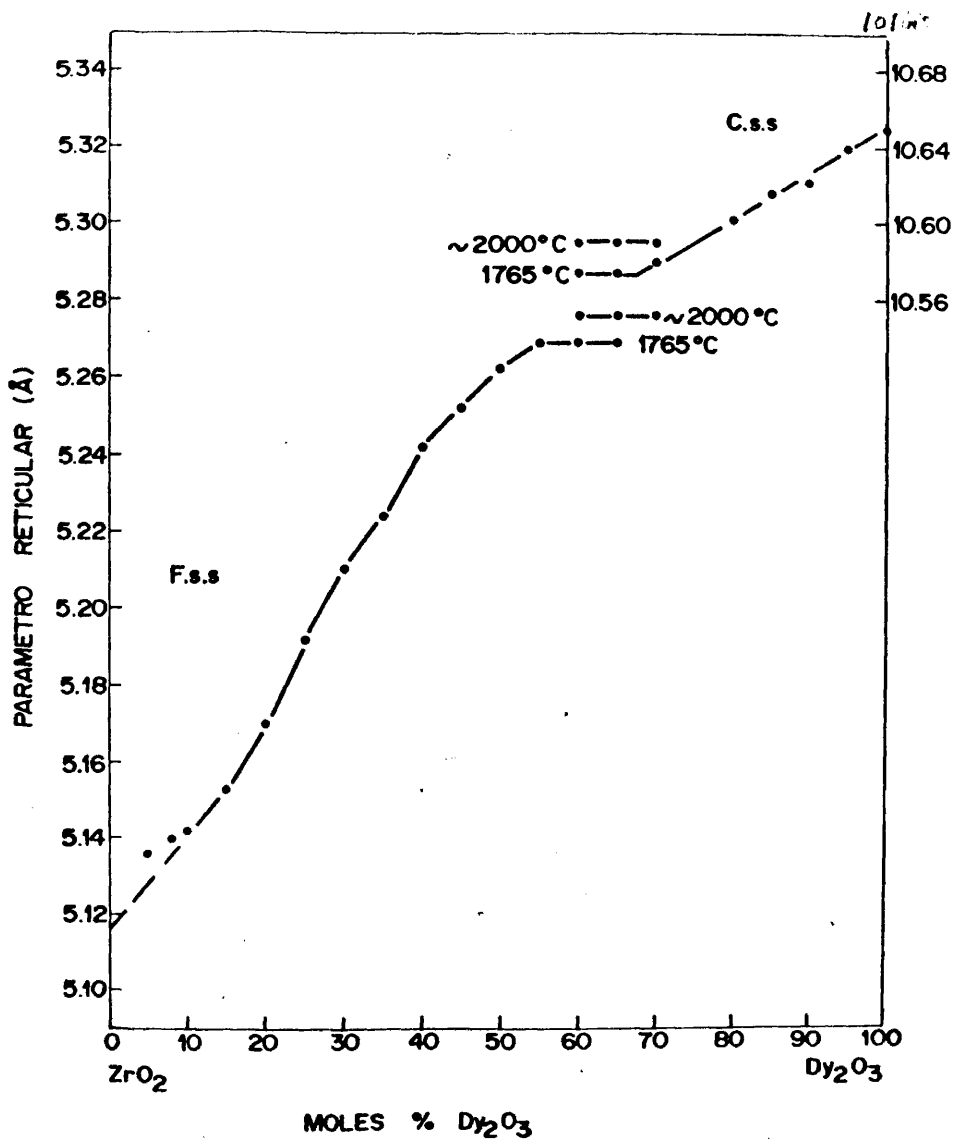


FIG.43. Variación de los parámetros cristalinos en función de la composición para el sistema  $ZrO_2-Dy_2O_3$ .

ya que es bien conocido que la velocidad de difusión del ión oxígeno es del orden de  $10^{10}$  veces mayor que la del ión  $Zr^{4+}$  (102). Sin embargo, teniendo en cuenta la diferencia entre los tamaños catiónicos del  $Dy^{3+}$  ( $r_i = 0,92 \text{ \AA}$ ) y del  $Zr^{4+}$  ( $r_i = 0,79 \text{ \AA}$ ), es probable que su formación necesitara también el ordenamiento de cationes y, por tanto, si ello es así, la baja velocidad de difusión de los iones metálicos es una barrera difícil de superar para conseguir la reacción completa a bajas temperaturas. Aún así, estos resultados no deberían tomarse como definitivos, ya que si bien por los métodos utilizados en la presente investigación no nos ha sido posible detectar dicha fase, ello no descarta la posibilidad de que mediante la utilización de otras técnicas como la difracción de electrones o la microscopía electrónica de alta resolución, pudiera ser detectada. Este estudio está ahora en fase de preparación dentro de las amplias perspectivas de investigación que ofrece este tema.

## 2. REGION RICA EN $Dy_2O_3$ .

Composiciones conteniendo concentraciones superiores a 50 moles %  $Dy_2O_3$  muestran un cuadro muy complejo de transformaciones de fases en este sistema. Entre 55 y 60 moles %  $Dy_2O_3$ , fué encontrada una fase exagonal del tipo  $M_7O_{11.5}$ . Esta fase es isoestructural con la fase exagonal  $H_2$ , encontrada previamente por PEREZ Y JORBA (99) en los sistemas  $ZrO_2-Ln_2O_3$  ( $Ln = Gd, Dy \text{ e } Yb$ ). La figura 44 muestra el difractograma obtenido para 55 moles %  $Dy_2O_3$  y la tabla XV los datos roentgenográficos de la misma. Puesto que a ambos lados de aquella composición, los parámetros reticulares de las soluciones sólidas permanecían constantes con

10231

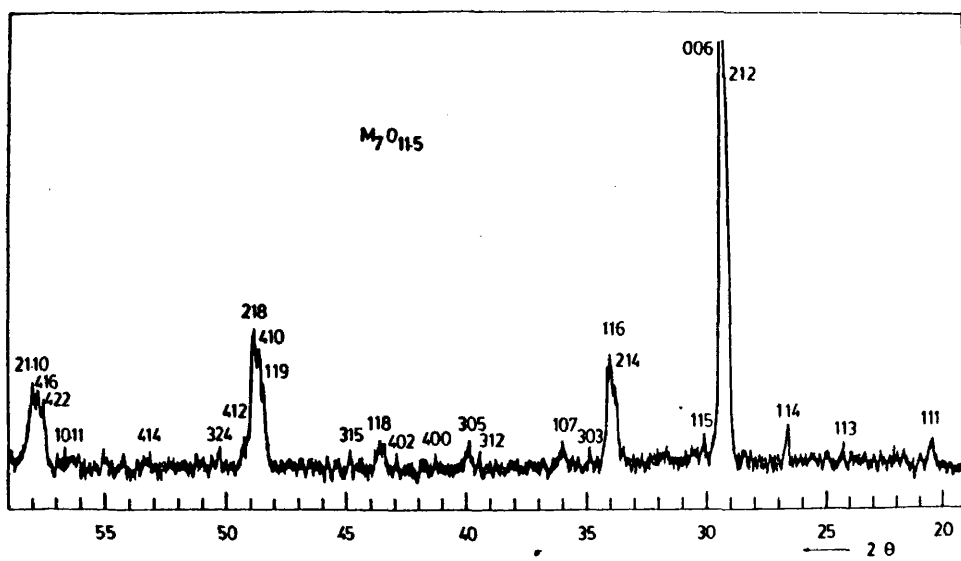


FIG.44. Difractograma obtenido para la fase exagonal  $Dy_5Zr_2O_{11.5} (H_2)$  (55 moles % de  $Dy_2O_3$ ).

102ri

T A B L A XV

Líneas características observadas para  $Dy_5Zr_2O_{11,5}$  (55 moles %  $Dy_2O_3$ ).

Celdilla exagonal  $a = 9.879 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ,  $c = 18.228 \pm 0.005 \text{ \AA}$ .

hkl	$\text{sen}^2 \theta_{\text{obs}}$	$\text{sen}^2 \theta_{\text{cal}}$	Intensidad
111	0.0317	0.0261	débil
113	0.0441	0.0404	muy débil
114	0.0529	0.0528	débil
212	0.0638	0.0639	muy fuerte
006	0.0638	0.0643	
115	0.0669	0.0690	muy débil
214	0.0852	0.0853	fuerte
116	0.0855	0.0886	
303	0.0896	0.0890	muy débil
107	0.0955	0.0956	débil
312	0.1134	0.1125	muy débil
305	0.1161	0.1176	débil
400	0.1241	0.1296	muy débil
402	0.1337	0.1368	muy débil
118	0.1376	0.1386	débil
315	0.1455	0.1500	muy débil
119	0.1680	0.1689	
410	0.1693	0.1702	fuerte
218	0.1707	0.1710	
412	0.1733	0.1773	débil
324	0.1799	0.1825	muy débil
414	0.2008	0.1988	muy débil
10.11	0.2248	0.2224	muy débil
422	0.2314	0.2341	fuerte
416	0.2328	0.2344	
21.10	0.2350	0.2353	

la concentración, ello parece indicar que la composición óptima para esta fase es la de 55 moles %  $Dy_2O_3$ , lo cual, por otra parte concuerda con los datos de PEREZ Y JORBA (99) y de SPIRIDINOV y otros (103). Su celdilla unidad contiene seis moléculas, es decir, la composición  $M_7O_{11,5}$  (55 moles %  $Dy_2O_3$ ) corresponde a una fórmula global de  $M_{42}O_{69} = 30 Dy^{3+}, 12 Zr^{4+}, 69 O^{2-}, 15$  . Sus parámetros reticulares son  $a = 9,8793 \text{ \AA}$  y  $c = 18,2277 \text{ \AA}$  y existe en el intervalo de temperaturas de 800°C a 1750°C. Por encima de esta temperatura se descompone en dos soluciones sólidas cúbicas del tipo fluorita y del tipo  $Tl_2O_3$ . Estos resultados discrepan fuertemente de aquellos presentados en el mismo sistema por PEREZ Y JORBA (99). Para este autor, el compuesto exagonal  $Dy_5Zr_2O_{11,5}$  (55 moles %  $Dy_2O_3$ ) existe entre 1450°C y 1700°C, por encima de esta temperatura se descompone en una solución sólida cúbica del tipo fluorita. Por debajo de 1450°C este compuesto se descompone en dos fases cúbicas del tipo  $Tl_2O_3$ . En la presente investigación no pudo encontrar este hecho como representativo de una situación de equilibrio. Una composición conteniendo 55 moles %  $Dy_2O_3$ , que había sido fundida en el horno solar y sometida después a un tratamiento de 500 horas a 1400°C, mostraba la presencia de una fase exagonal bien definida y, la misma, era estable igualmente por debajo de esta temperatura. Sin embargo, debe ser mencionado que ocasionalmente y bajo ciertas condiciones de tratamiento de esta composición, como muestra la figura 45, fué hallada la presencia de dos fases cúbicas (fluorita + cúbica del tipo  $Tl_2O_3$ ). Este hecho puede explicarse como una situación metaestable que puede ocurrir en composiciones tratadas

10365

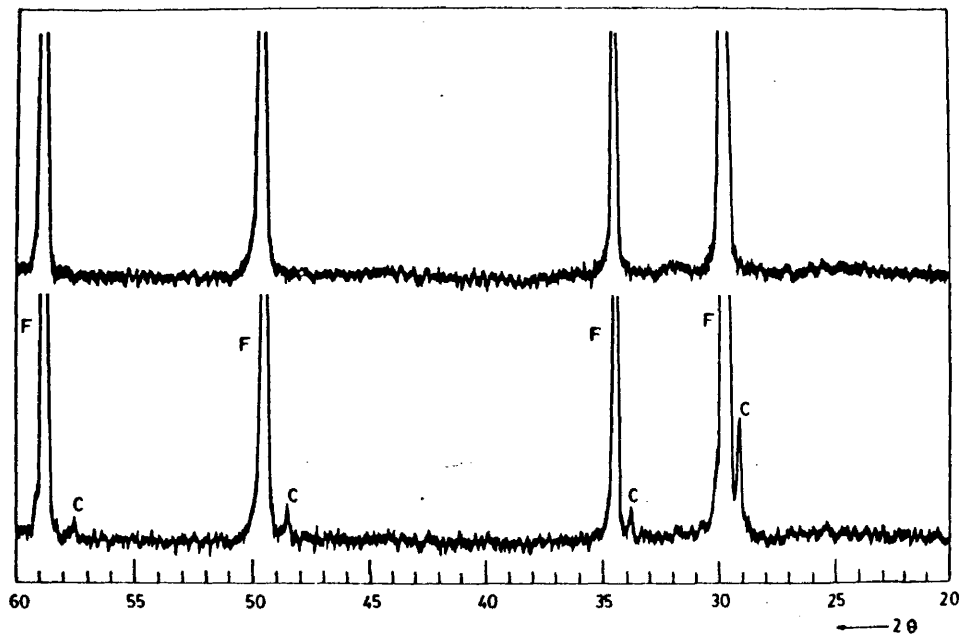


FIG.45. Situación metaestable de segregación de fases durante el enfriamiento de la fase fluorita de alta temperatura.

inicialmente a muy alta temperatura y, en un enfriamiento rápido, poder dar lugar a la segregación de fases si se tiene en cuenta la diferente solubilidad de la circonia en  $Dy_2O_3$  en función de la temperatura. Esta sugerencia está de acuerdo con el tratamiento sufrido por esta composición, la cual fué enfriada rápidamente desde la fusión y tratada posteriormente a  $1150^{\circ}C$  varios días. Por tanto, hay que convenir que el proceso sufrido por la muestra durante su preparación y posterior tratamiento térmico, pueden influir notablemente en los resultados.

Composiciones conteniendo entre 65 y 90 moles %  $Dy_2O_3$ , que habían sido obtenidas tanto por sinterización como por fusión, cuando eran tratadas por debajo de  $1700^{\circ}C$  daban como resultado la formación de otro compuesto exagonal del tipo  $M_7O_{11}$ . Este compuesto es isoestructural con la fase exagonal  $H_3$  encontrada por PEREZ Y JORBA (99) para los sistemas  $ZrO_2-Gd_2O_3$ ,  $ZrO_2-Dy_2O_3$  y  $ZrO_2-Yb_2O_3$ . La figura 46 muestra el difractograma obtenido para dicho compuesto y las líneas características observadas. Este compuesto exagonal representa una fase con la composición  $Dy_6ZrO_{11}$  (estrechamente para 75 moles %  $Dy_2O_3$ ), su celdilla unidad contiene seis moléculas de compuesto, es decir,  $Dy_{42}O_{66} = 36 Dy^{3+}$ ,  $6 Zr^{4+}$ ,  $66 O^{2-}$ ,  $18 \square$  y su región de homogeneidad se extiende desde aproximadamente 65 moles % hasta 90 moles %  $Dy_2O_3$  a  $1150^{\circ}C$ . Dicho compuesto es estable entre  $800^{\circ}$  y  $1700^{\circ}C$ , y por encima de esta temperatura se descompone reversiblemente en una solución cúbica C del tipo  $Tl_2O_3$  mediante una transición del tipo orden-desorden.

La celdilla unidad de estos compuestos exagonales puede ser

10463

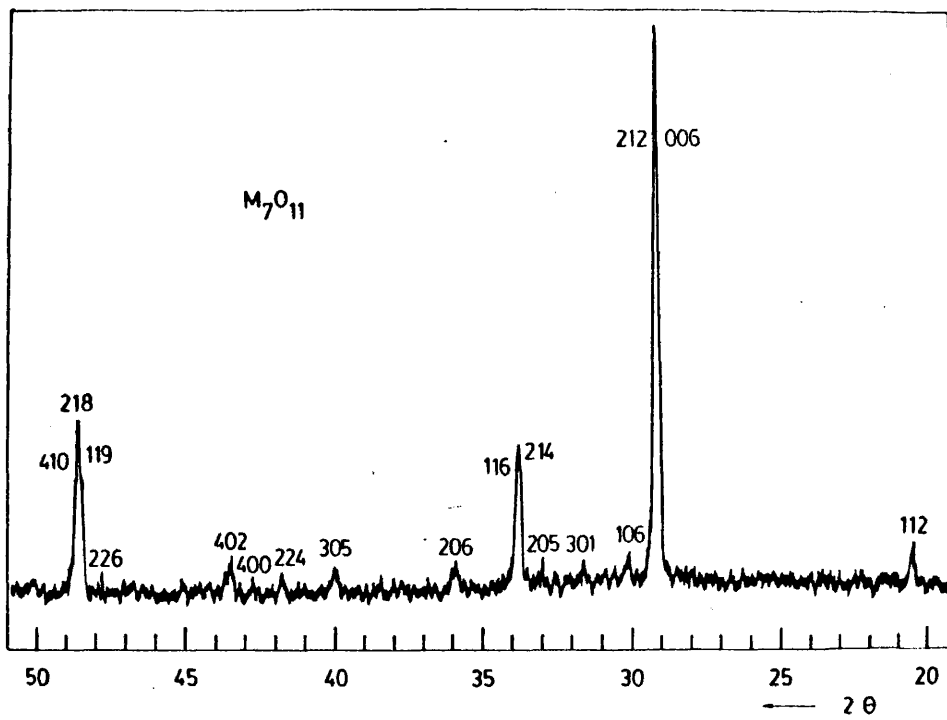


FIG.46. Difractograma obtenido para la fase exagonal  $Dy_6ZrO_{11} (H_3)$  (75 moles % de  $Dy_2O_3$ ).

deducida de la celdilla unitaria de la fluorita, pero no de la celdilla unidad de la fase cúbica C. Para pasar de una a otra es necesario aplicar la correspondiente matriz de transformación. En la transición, los índices de la línea cúbica con estructura de fluorita (111) se transforman en líneas con índices (003) y (101), si bien la interpretación de los diagramas de difracción ha de hacerse con índices de (006) y (212). Teniendo en cuenta este cambio de índices y la situación esquemática presentada en la figura 47, para la red recíproca de un dominio particular de estas fases, se han calculado los ejes de transformación correspondientes, habiéndose encontrado que  $a_H = \sqrt{7} \cdot a_O$  y  $c_H = 2c_O$ .

Es necesario hacer constar que en los trabajos de THORNBERRY y otros (101), no fueron encontradas dichas fases exagonales en la región de altas concentraciones en  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Por otra parte, no se conocen en la literatura estudios detallados sobre estos compuestos. Por tanto, mientras no se tenga un detallado estudio de las transiciones orden-desorden de los mismos, así como un mayor conocimiento de la estructura de los compuestos del tipo  $\text{M}_7\text{O}_{11}$ , no será posible llegar a unas conclusiones definitivas sobre ellos.

La tabla XVI muestra los resultados obtenidos en muestras sometidas a tratamientos térmicos de hasta 4 meses a 1150°C, en la región rica en  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ .

A temperaturas superiores a 2000°C, el diagrama de fases ha sido trazado lo más sencillo posible teniendo en cuenta la regla de las fases, y de acuerdo con la curva de líquidus obtenida por ROUANET (100) para el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, teniendo

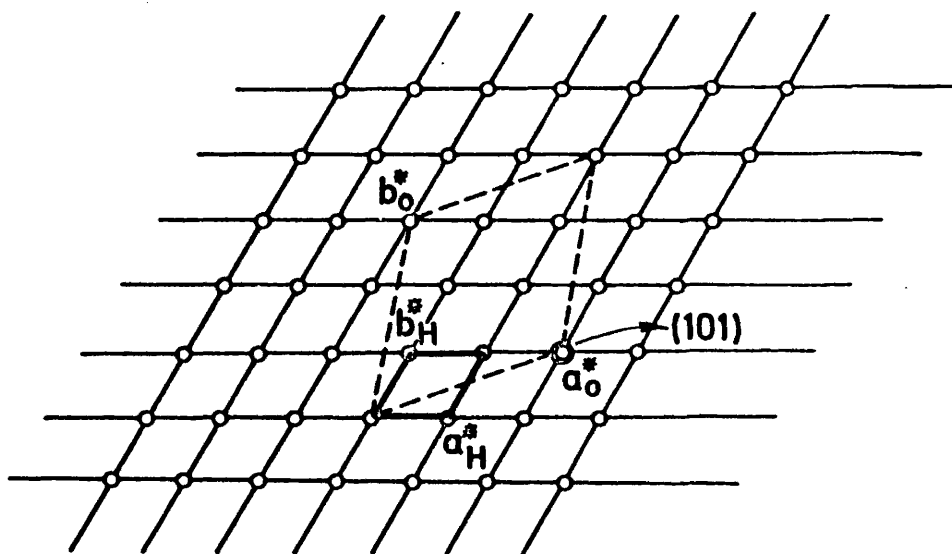


FIG.47. Espaciado recíproco par un dominio particular en  $Dy_6ZrO_{11}$ .

1054.11

T A B L A X V I

Fases y parámetros reticulares de muestras calcinadas durante cuatro meses a 1150°C.

COMPOSICION % moles Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FASES	PARAMETROS (Å)
50	Fluorita solución sólida H <sub>2</sub> (muy difusa)	a = 5,2591
55	H <sub>2</sub>	a = 9,8793 c = 18,2277
57	H <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (muy difusa)	a = 9,8677 c = 18,2248
60	H <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	a = 9,8880 c = 18,2257
65	H <sub>2</sub> (muy difusa) H <sub>3</sub> solución sólida	a = 9,8822 c = 18,5042
70	H <sub>3</sub> solución sólida	a = 9,8909 c = 18,5661
75	H <sub>3</sub>	a = 9,9288 c = 18,5838
80	H <sub>3</sub>	a = 9,9237 c = 18,6503
90	H <sub>3</sub> (difusa) Tipo - C	a = 10,6210

en cuenta la disminución de la solubilidad de la circonia en  $Dy_2O_3$  conforme aumenta la temperatura, el límite del subsólido ha sido correlacionado con las medidas de líquidos de ROUANET (100), como el único medio posible de incorporar el dominio bifásico (fluorita + cúbica C) que se extiende hasta el sólido. La figura 48 muestra el diagrama de fases propuesto en tentativa para el sistema  $ZrO_2-Dy_2O_3$ .

### 3. RELACIONES DE FASES PARA EL SISTEMA $ZrO_2-Dy_2O_3$ .

Las relaciones de fases para el sistema binario  $ZrO_2-Dy_2O_3$ , han sido establecidas en el rango de concentraciones de 0 a 100 moles %  $Dy_2O_3$ . Aún cuando serán necesarios otros trabajos para profundizar en el conocimiento de fases ordenadas en este tipo de sistemas y, por tanto, en el establecimiento más preciso de los límites de existencia y estabilidad de las mismas, sin embargo, el diagrama de fases para el mismo se da en tentativa y está de acuerdo con la regla de las fases y soportado por la evidencia de los resultados experimentales aquí encontrados, que son los siguientes:

(1) La solubilidad del  $Dy_2O_3$  en circonia monoclinica es del orden de 1,5 moles % a la temperatura ambiente. El límite más bajo del dominio de homogeneidad de la solución sólida tetragonal de la circonia, ha sido establecido en el diagrama de fases teniendo en cuenta la temperatura de inversión tetragonal-monoclinica de ésta. Por lo tanto, la línea que delimita este campo ha sido trazada hasta 4 moles %  $Dy_2O_3$  teniendo en cuenta las medidas dilatométricas y el estudio de difracción de rayos X a temperatura elevada (ver figuras 39 y 41). La existencia de una región

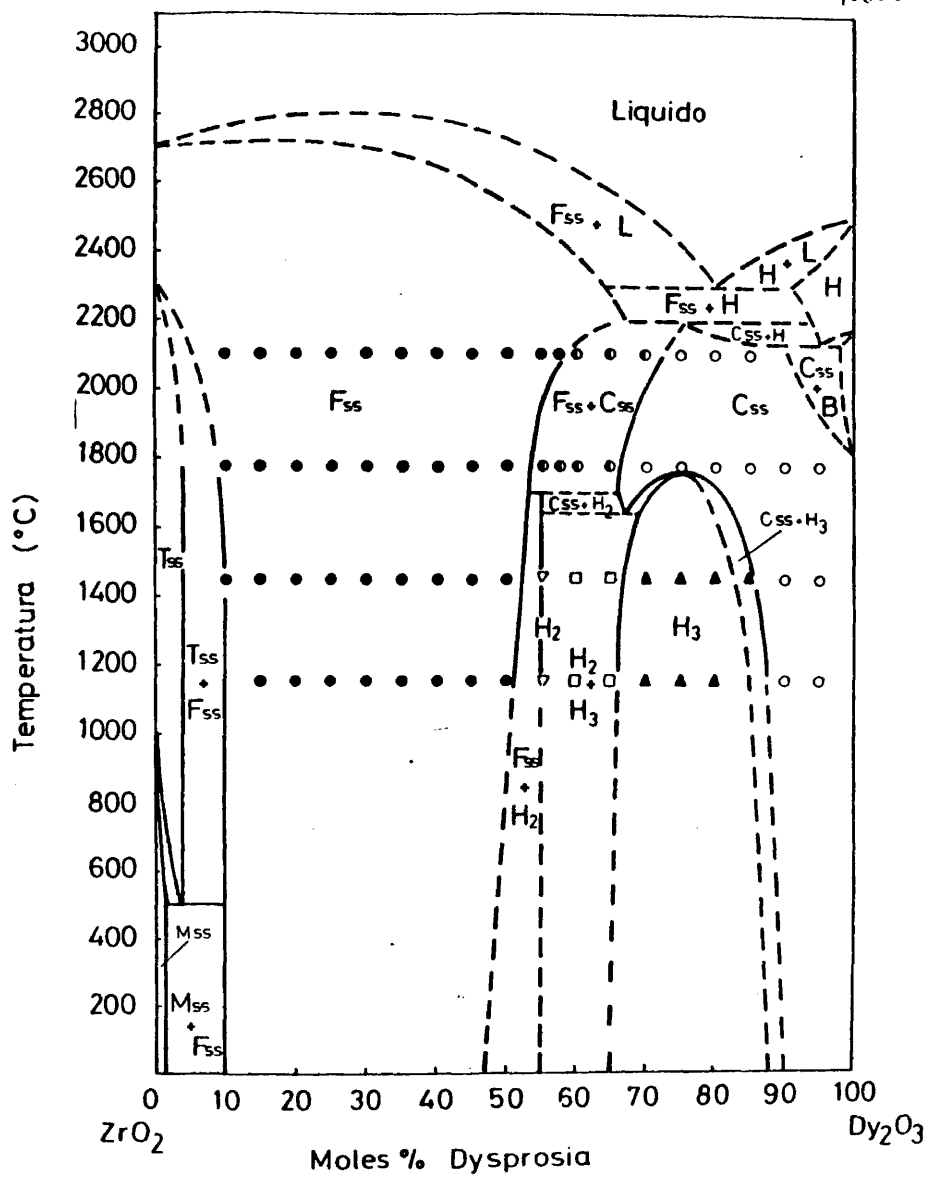


FIG.48. Diagrama de fases propuesto para el sistema  $ZrO_2$ - $Dy_2O_3$ .

bifásica (solución sólida monoclinica + solución sólida fluorítica), entre  $\approx 1,5$  moles % y  $\approx 9,5$  moles %  $Dy_2O_3$  por debajo de  $500^\circ C$ , indica que se produce a dicha temperatura una reacción eutectoide entre circonia monoclinica y circonia cúbica.

(2) La solución sólida cúbica con estructura de fluorita existe en una amplia zona, que se extiende desde aproximadamente  $9,5$  hasta  $47$  moles %  $Dy_2O_3$  a temperatura ambiente y desde  $\approx 2$  hasta  $59$  moles %  $Dy_2O_3$  a  $\approx 2000^\circ C$ . Mediante el uso del método de medida con precisión de los parámetros reticulares (ver figura 43), la extensión de este campo ha sido determinada a  $1150^\circ$ ,  $1450^\circ$ ,  $1765^\circ$  y  $\approx 2000^\circ C$ .

(3) También existe una región bifásica formada por las soluciones sólidas cúbicas del tipo fluorita y del tipo C desde  $53$  a  $67$  moles %  $Dy_2O_3$  a  $1765^\circ C$ , y desde  $59$  hasta  $73$  moles %  $Dy_2O_3$  a aproximadamente  $2000^\circ C$ . Dentro de este área, existen dos compuestos exagonales en el sistema a bajas temperaturas ( $< 1765^\circ C$ ), uno es del tipo  $M_7O_{11,5}$  ( $55$  moles %  $Dy_2O_3$ ) y el otro del tipo  $M_7O_{11}$  ( $75$  moles %  $Dy_2O_3$ ). Ambos compuestos se descomponen, por encima de aquella temperatura, en las soluciones sólidas cúbicas de las que proceden mediante un proceso del tipo orden-desorden.

(4) Para altos contenidos en  $Dy_2O_3$  ( $> 65$  moles %), el sistema presenta una región monofásica, constituida por la solución sólida cúbica C, por encima de  $1765^\circ C$ . El dominio de homogeneidad de la misma disminuye conforme lo hace la temperatura.

(5) El diagrama de fases en tentativa para el sistema  $ZrO_2-Dy_2O_3$  (ver figura 48), utiliza los datos de ROUANET (100) para el líquido y para la región que contiene las soluciones sólidas del tipo fluorita ( $F_{SS}$ ) y del tipo exagonal del  $Dy_2O_3$  ( $H_{SS}$ ).

16763

SISTEMA CIRCONIA-OXIDO DE ERBIO

### 1. LA REGION RICA EN CIRCONIA Y SU INVERSION TETRAGONAL-MONOCLINICA.

Los resultados de la difracción de rayos X de alta temperatura y de dilatometría están sumarizados en la tabla XVII y en la figura 49. La variación de la temperatura de transformación de la circonia con el contenido en  $\text{Er}_2\text{O}_3$  en el enfriamiento nos la muestra la figura 50. La temperatura de transformación decrece continuamente hasta 4 moles %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  y después permanece constante. Este resultado indica que, a temperaturas superiores a la de transformación tetragonal-monoclinica de la circonia pura (31), la solución sólida de circonia tetragonal se extiende desde 0 a 4 moles %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Teniendo en cuenta este hecho, el límite del campo de existencia de la solución sólida de circonia tetragonal se ha situado en 4 moles %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  a 500°C. Las temperaturas invariantes de transformación para 4 y 5 moles %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  en los datos de dilatometría, y la variación de las cantidades en las fases coexistentes con la temperatura (tabla XVII), indican que en estas coordenadas de temperatura-composición existe una reacción eutéctode (solución sólida tetragonal de circonia  $\rightarrow$  solución sólida monoclinica de circonia + solución sólida cúbica fluorítica de circonia). Nuestros resultados están en buen acuerdo con los obtenidos por STEWART y HUNTER (104) utilizando el mismo método de la dilatación térmica. Una reacción del mismo tipo era registrada por SRIVASTAVA y otros (84) en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  mediante el uso del análisis térmico diferencial. Por nuestra parte fueron realizados varios intentos de registrar la temperatura de transformación tetragonal-monoclinica mediante

108611

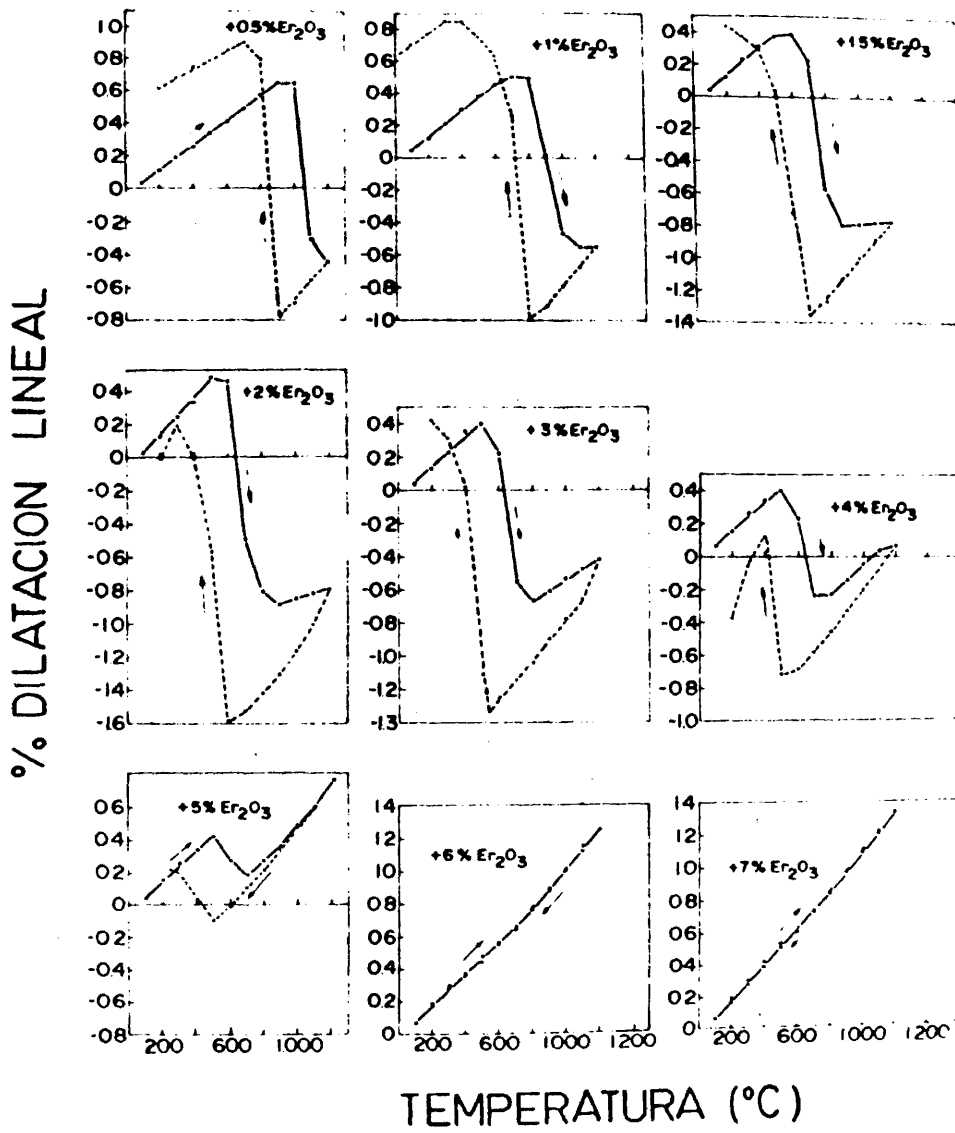


FIG.49. Curvas dilatométricas de diferentes composiciones  $ZrO_2-Er_2O_3$ .

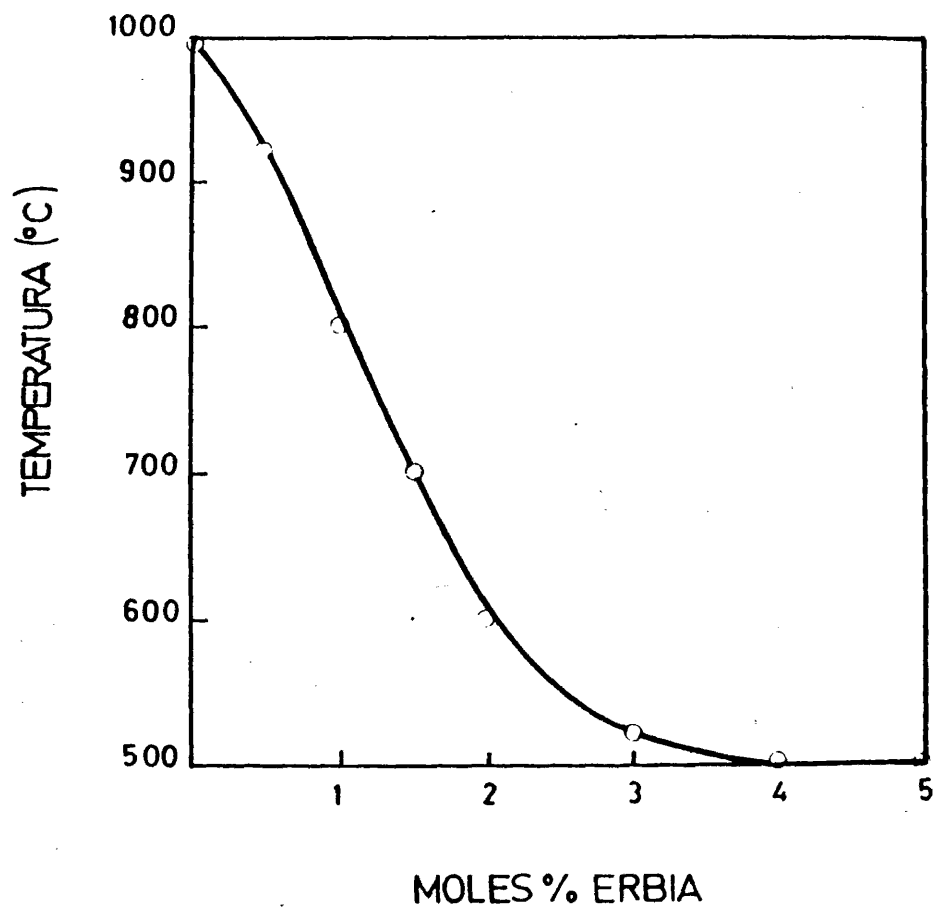


FIG.50. Influencia del contenido en moles %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  sobre la temperatura de transformación tetragonal-monoclinica del  $\text{ZrO}_2$ .



ATD, sin embargo, todos ellos fueron infructuosos. Ello indica que cantidades muy pequeñas de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  en circonia son suficientes para alterar el mecanismo de la transformación de fase tetragonal-monoclínica, por lo que el calor desarrollado durante la misma no se puede detectar por esta técnica. Para satisfacer la regla de las fases, la figura 51 incorpora una región que contiene las soluciones sólidas tetragonal + cúbica del tipo fluorita.

De la tabla XVI se deduce que la solubilidad de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  en circonia monoclínica es menor de 1 mol %. Por debajo de  $500^\circ\text{C}$ , la mezcla de soluciones sólidas monoclínica + fluorita se extiende desde 1 a aproximadamente 7 moles %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Más allá de 7 moles %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , la solución sólida cúbica del tipo fluorita se hace homogénea, habiendo sido determinados sus límites en la parte izquierda de su dominio por la desaparición de los picos (111) y (11 $\bar{1}$ ) de la solución sólida monoclínica de circonia, siendo establecidos en aproximadamente 7 moles % a  $500^\circ\text{C}$ , 6,5 moles % a  $1000^\circ\text{C}$ , 5 moles % a  $1500^\circ\text{C}$ , 4,5 moles % a  $1600^\circ\text{C}$  y menos de 2 moles % a  $2000^\circ\text{C}$ . El límite fué extendido hasta  $2350^\circ\text{C}$  teniendo en cuenta la conocida transformación tetragonal-cúbica de la circonia pura de acuerdo con VOLTEN (3) (ver figura 51).

Todas las composiciones con más de 7 moles %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  mostraban la presencia de una sola fase con estructura cúbica del tipo fluorita o del tipo  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , lo que aparentemente da a entender que se produce una transición continua entre  $F_{SS}$  y  $C_{SS}$  a muy alta temperatura. Sin embargo, mediante la medida de los parámetros reticulares de las soluciones sólidas en el dominio de homogenei-

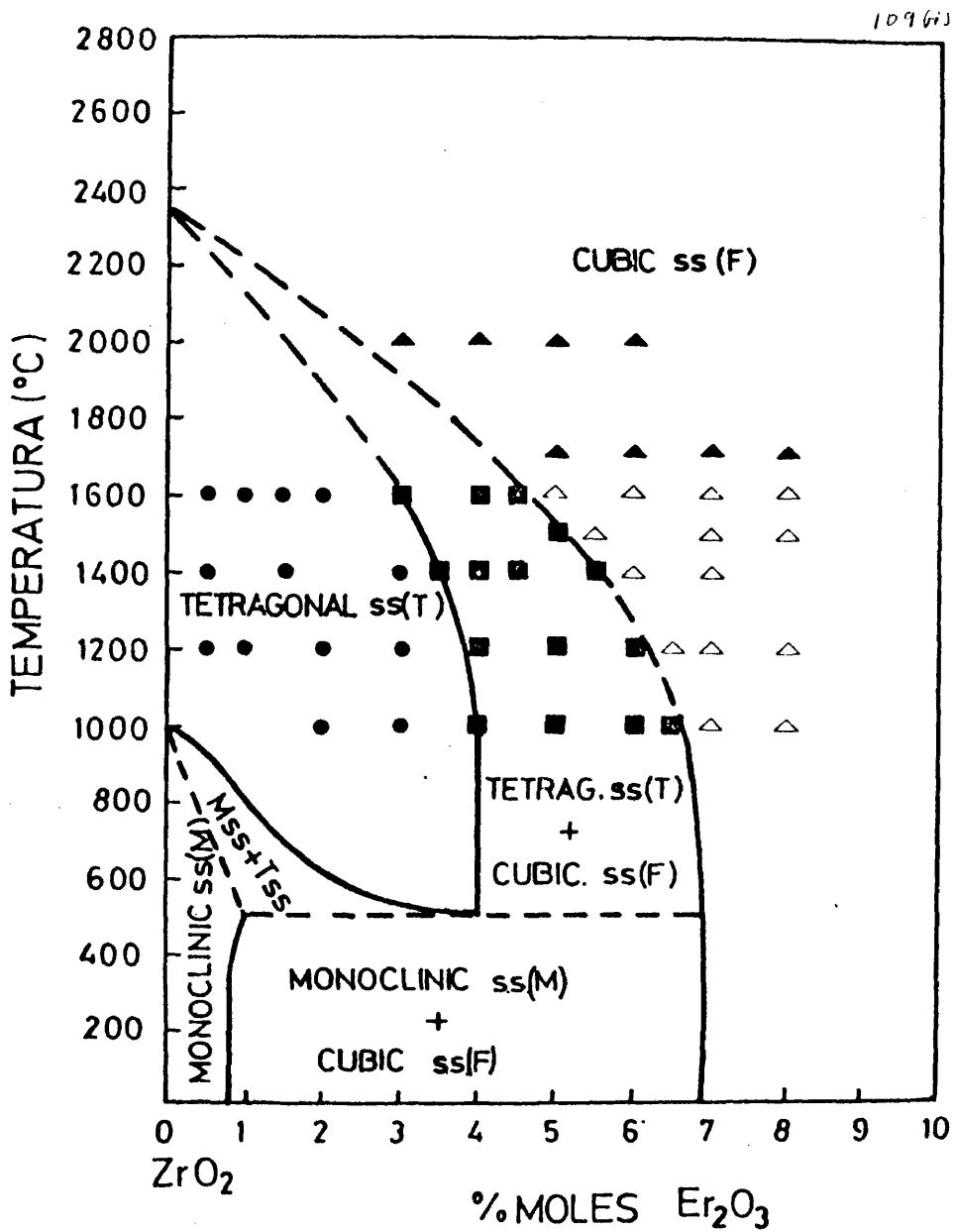


FIG.51. Diagrama de fases en la zona rica en  $ZrO_2$  para el sistema binario  $ZrO_2$ - $Er_2O_3$ .

dad de la fase fluorita, se pudo poner de manifiesto que éste aumentaba paulatinamente con la concentración de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , según nos muestra la figura 52. El parámetro reticular de dicha fase puede expresarse en función de la concentración por la ecuación siguiente:  $a (\text{\AA}) = 5,1188 + 0,0026x$ , para  $10 < x < 40$  donde  $x$  es la fracción molar de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  en  $\text{ZrO}_2$ . La tabla XVIII nos muestra los parámetros reticulares determinados sobre soluciones sólidas con estructura de fluorita.

T A B L A XVIII

Parámetros reticulares de composiciones  $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  con estructura de fluorita.

Moles % $\text{Er}_2\text{O}_3$	Parámetro reticular ( $\text{\AA}$ )
10	5,1448
15	5,1583
20	5,1686
25	5,1859
30	5,2000
33,3	5,2108
40	5,2190

Varios intentos llevados a cabo con el fin de comprobar la posible existencia del compuesto  $\text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  con estructura de pirocloro, dieron resultados negativos, lo cual está de acuerdo con STEWART y HUNTER (104) y ROUANET (66). Todas las composiciones dentro del intervalo de concentraciones antes indicado, muestra-

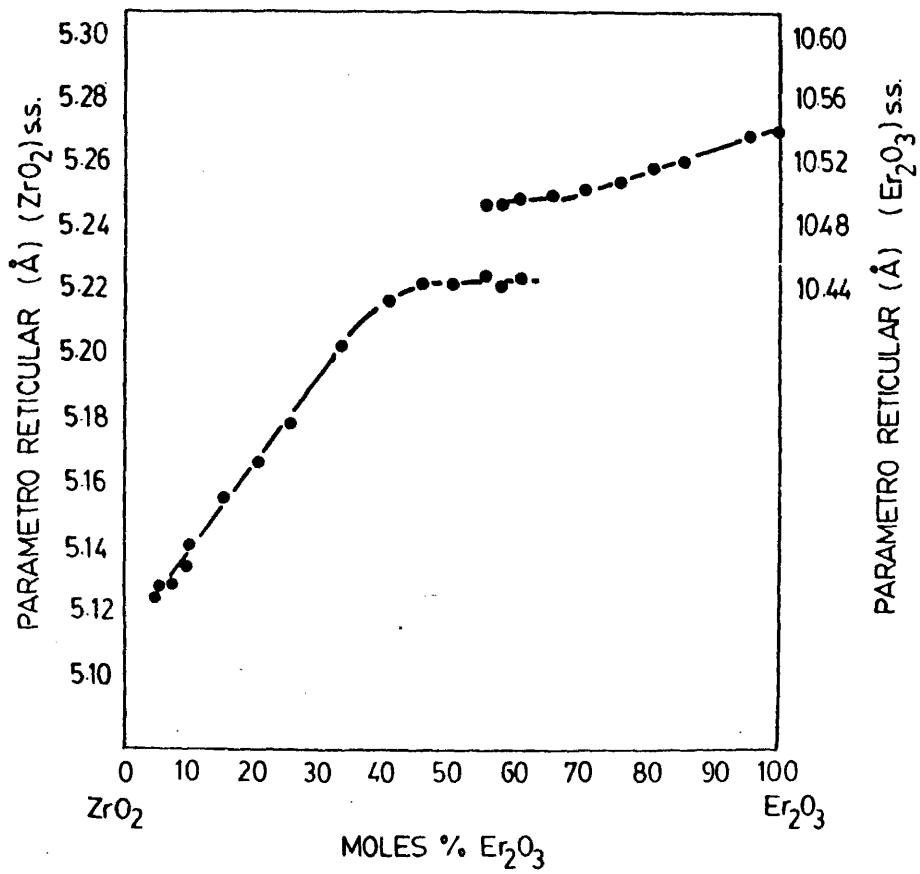


FIG.52. Variación de los parámetros reticulares de composiciones del sistema  $ZrO_2-Er_2O_3$  enfriadas al aire desde alta temperatura.

ban la presencia de una sola fase con estructura de fluorita sin indicios de líneas de superestructura.

## 2. LA REGION RICA EN $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

La transición de la estructura de tipo fluorita a la estructura del tipo C, en presencia de grandes cantidades de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , se realiza en el sistema por distintas vías en función de la temperatura de calentamiento. A altas temperaturas ( $>1700^\circ\text{C}$ ), entre las soluciones sólidas que tienen la estructura indicada anteriormente, se presenta un "gap" de miscibilidad cuya amplitud disminuye conforme aumenta la temperatura. Esta zona de inmiscibilidad ha sido bien establecida y sus límites fueron determinados midiendo los parámetros reticulares de las composiciones del tipo fluorita. Cuando las dos fases están presentes en equilibrio, la composición de la fase fluorita se mantiene constante y, por lo tanto, el parámetro reticular también permanece constante (ver figura 52). De esta forma, el dominio de homogeneidad de la fase fluorita en su lado derecho, quedó delimitado por las siguientes concentraciones: 51 moles %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  a  $1600^\circ$ , 53 moles %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  a  $1720^\circ$ , 54 moles %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  a  $1780^\circ$  y 55 moles %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  a  $2000^\circ\text{C}$  aproximadamente. Por encima de esta temperatura, el dominio bifásico se sitúa entre aproximadamente 55 y 63 moles %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , el cual se mantiene constante hasta la fusión. Ello nos hizo pensar en la posible existencia de una isoterma peritética en esta región del sistema. La determinación de esta posible isoterma pudo ser realizada gracias a que se tuvo la oportunidad de utilizar el dispositivo de análisis térmico del Centro de Ultra-refractarios de Odello (Francia) que nos muestra la figura 53. El mismo

111625

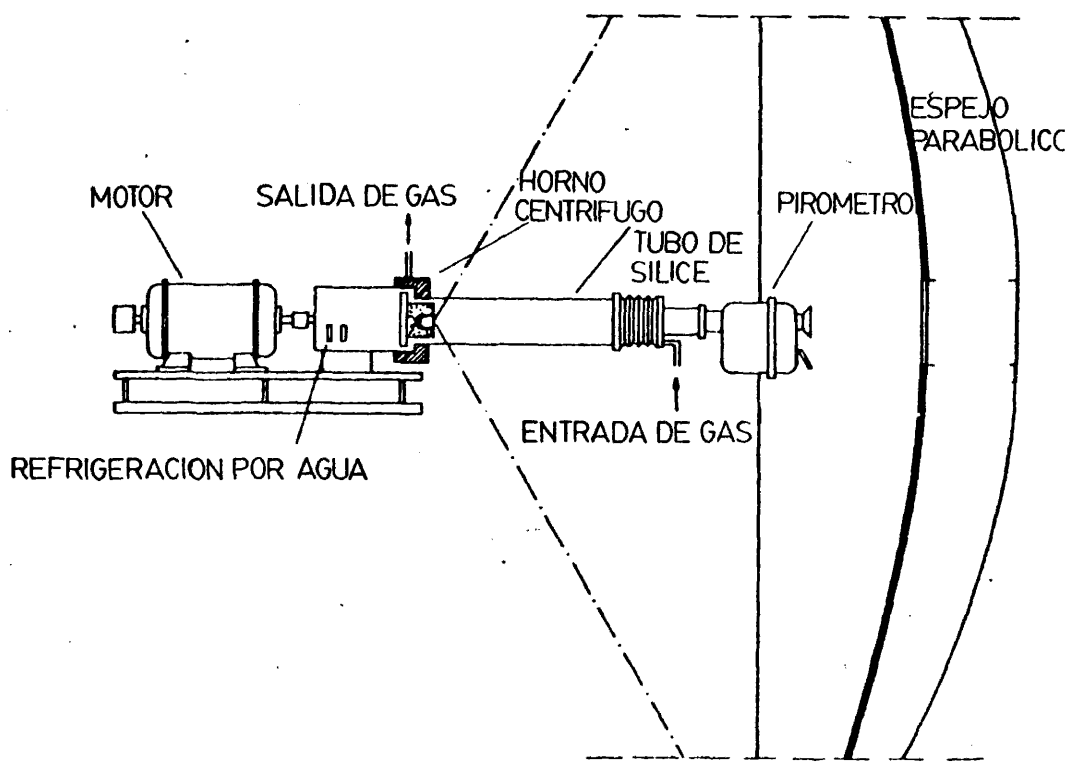


FIG.53. Dispositivo de análisis térmico para determinación de curvas de solidus.



BIBLIOTECA

utiliza como fuente de calor el sol, concentrando su energía en un crisol refrigerado de unos 11 mm de diámetro y 40 mm de profundidad. La energía concentrada es del orden de 1,5 Kw con lo que el material funde instantaneamente al recibir directamente la mayor parte de la radiación solar. Dado que la temperatura es homogénea en estado fundido y las condiciones de cuerpo negro se pueden conseguir regulando la profundidad del crisol, las medidas de la temperatura mediante pirómetro son bastante precisas y el error no es mayor de  $\pm 50^{\circ}\text{C}$ , lo que en estos niveles térmicos es razonablemente bueno.

Operando en las condiciones más óptimas de trabajo, se realizaron las experiencias sobre composiciones conteniendo entre 40 y 70 moles %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , habiéndose obtenido los siguientes valores de las temperaturas de solidificación, como nos muestra la tabla XIX.

T A B L A   XIX  
Temperaturas de solidificación ( $^{\circ}\text{C}$ )

$\text{Er}_2\text{O}_3$ (moles %)	Temperatura $^{\circ}\text{C}$
40	2680
50	2320
55	2300
60	2280
70	2250

Estos valores obtenidos para la temperatura de solidificación y la existencia del dominio bifásico  $F_{SS} + C_{SS}$ , nos ha llevado a establecer una línea isoterma a una temperatura próxima

de 2300°C, entre 54 y 63 moles %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Estos resultados concuerdan con aquéllos de SPIRIDINOV y KOMISSAROVA (95), los cuales establecen en tentativa que un dominio bifásico  $F_{ss} + C_{ss}$  se extiende hasta el sólido para el sistema  $\text{HfO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, JOHNSTONE (105) establece que dicho dominio existe sólo hasta una temperatura próxima de 2000°C, a partir de la cual se produce una transición continua entre ambas soluciones sólidas como consecuencia de un proceso orden-desorden. Es este un sistema sobre el que no se encuentran más referencias en la bibliografía, por tanto, a falta de otras aportaciones sobre el mismo, creemos que es el nuestro el estudio más completo que hasta hoy se ha hecho sobre tal sistema. Solamente ROUANET (66) ha estudiado el sistema por encima de 1800°C, no habiendo encontrado ningún tipo de segregación de fases por lo que también construye éste a alta temperatura con una transición continua  $F_{ss} \rightarrow C_{ss}$ .

En presencia de un contenido mayor en óxido de erbio (> 65 moles %), en el sistema existe una sola solución sólida cúbica del tipo C, la cual se extiende hasta  $\text{Er}_2\text{O}_3$  libre, aumentando sus parámetros de red desde aproximadamente 10,503 Å hasta 10,547 Å en óxido de erbio puro (ver figura 52).

### 3. FORMACION DE FASES ORDENADAS A BAJA TEMPERATURA.

El principal objetivo del estudio de este sistema, no estudiado previamente por otro autor, fué el de definir la estabilidad y composición de fases ordenadas en el mismo. La tabla XX muestra los resultados obtenidos sobre composiciones conteniendo entre 30 y 90 moles %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , las cuales fueron tratadas durante largos períodos de tiempo (entre 1 y 6 meses), en el intervalo

T A B L A XX

Fases presentes a 1150°C en el sistema  $ZrO_2$ - $Er_2O_3$ 

Composición Moles % $Er_2O_3$	Fases	Parámetros reticulares Å
30	$F_{ss} + Er_4Zr_3O_{12}$	
33,3	$Er_4Zr_3O_{12}$	
35	$Er_4Zr_3O_{12}$	
40	$Er_4Zr_3O_{12}(H_1)$	a = 9,696 c = 9,049
45	$Er_4Zr_3O_{12}$	a = 9,723 c = 9,081
50	$H_1 + H_2$	
55	$Er_5Zr_2O_{11,5}(H_2)$	a = 9,776 c = 9,105
60	$H_2 + H_3$	
65	$Er_6ZrO_{11}$	
70	$Er_6ZrO_{11}$	a = 9,807 c = 9,234
75	$Er_6ZrO_{11}(H_3)$	a = 9,857 c = 9,273
80	$Er_6ZrO_{11}$	
85	$Er_6ZrO_{11}$	
90	$C_{ss}$	a = 10,533

de temperaturas de 800° a 1700°C.

La zona del diagrama puede dividirse en tres partes bien diferenciadas en función de la concentración. La primera de ellas que comprende composiciones conteniendo entre 30 y 50 moles %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , fueron tratadas por debajo de 1500°C en calentamientos escalonados de 1400°, 1350°, 1200° y 1150°C durante distintos períodos de tiempo. En dicho intervalo de temperaturas se encontró que la fase fluorita de alta temperatura sufre un amplio proceso de ordenamiento con la formación de una nueva fase que corresponde en su máxima intensidad a la composición de 40 moles %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  y, por tanto, dicha fase responde a  $\text{Er}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  similar a la encontrada en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . El proceso de formación es extremadamente lento, por lo que se hace necesario pensar que en el mismo interviene no solamente un ordenamiento de vacantes aniónicas, sino también un ordenamiento total o parcial de los cationes. La figura 54 muestra el difractograma obtenido para ella y la tabla XXI los datos roentgenográficos de la misma. En discordancia con los resultados de otros autores como STUBICAN y otros (97) y SCOTT (106) encontrados para esta fase en sistemas similares, nuestros experimentos han puesto de manifiesto que esta fase ordenada tiene un dominio de homogeneidad que se extiende desde aproximadamente 30 moles a casi 50 moles %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Ello quiere decir, que la fase  $\text{Er}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  disuelve a ambos lados de su composición estequiométrica una cantidad variable de moles de  $\text{ZrO}_2$  o de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  respectivamente. El calentamiento de la misma a temperaturas progresivamente crecientes entre 800° y 1500°C, no daba lugar a diferencias en los valores de los parámetros re-

114611

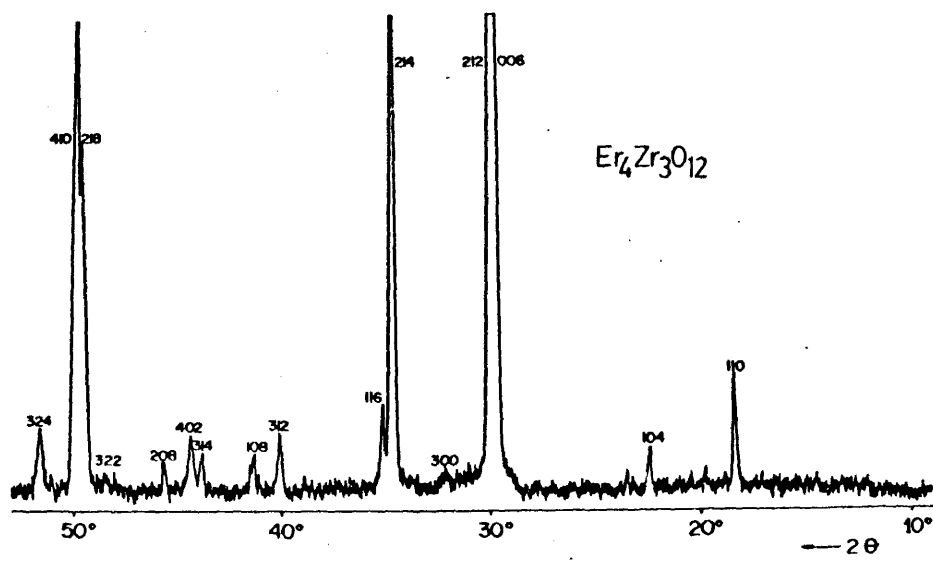


FIG.54. Difractograma obtenido para la fase  $\text{Er}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ .

1146

T A B L A XXI

Líneas características observadas para  $\text{Er}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$   
 (Celdilla exagonal,  $a = 9,696 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,049 \text{ \AA}$ )

$d \text{ \AA}$	$I/I_0$	h k l
4,83	3	1 1 0
3,96	15	1 0 4
3,01	39	0 0 6
2,99	100	2 1 2
2,79	1	3 0 0
2,59	28	2 1 4
2,55	3	1 1 6
2,25	2	3 1 2
2,18	2	1 0 8
2,06	2	3 1 4
2,04	3	4 0 2
1,98	15	2 0 8
1,89	1	3 2 2
1,84	25	2 1 8
1,83	39	4 1 0
1,77	3	3 2 4
1,62	25	3 1 8
1,58	5	2 1 10
1,57	7	4 1 6
1,56	31	4 2 2
1,53	15	4 0 8
1,50	3	0 0 12
1,49	6	4 2 4

ticulares de la misma ni en las intensidades de los picos de difracción, por lo que ello hace pensar que tampoco se producía variación alguna en la distribución de los cationes bajo estas condiciones. Lo que sí se puso de manifiesto fué que dicha fase se transforma por encima de 1500°C en la fase desordenada del tipo fluorita, si bien este proceso orden-desorden se produce con relativa lentitud.

Un estudio estructural completo de la fase ordenada  $\text{Er}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  necesitaría de la obtención, al menos, del diagrama de difracción neutrónica de la misma, lo cual no nos ha sido posible realizar por el momento, aunque es posible que el mismo esté realizado en fecha próxima. Sin embargo, alguna información de tipo general se puede obtener sobre la fase  $\text{Er}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ , a partir de lo que se conoce sobre compuestos análogos del tipo  $\text{M}_7\text{O}_{12}$ :  $\text{MY}_6\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{U}, \text{Mo}, \text{W}$ ) (94) y los compuestos binarios de los óxidos de tierras raras del tipo  $\text{M}_7\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Ce}$ ) (107) (108). Dichas fases ordenadas están relacionadas con el parámetro reticular  $a_F$  de la fluorita por las expresiones siguientes:  $a_H = \sqrt{7}/\sqrt{2} \cdot a_F$  y  $c_H = a_F \sqrt{3}$ . Entonces para  $\text{Er}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ , el parámetro reticular de la celdilla unidad de la fase fluorita es de  $a_F = 5,219 \pm 0,005 \text{ \AA}$ . Desde este valor,  $a_H$  y  $c_H$  fueron calculados, dando valores de  $a_H = 9,763 \pm 0,005 \text{ \AA}$  y  $c_H = 9,039 \pm 0,005 \text{ \AA}$ , los cuales están en buen acuerdo con los valores medidos de  $9,696 \pm 0,005 \text{ \AA}$  y  $9,049 \pm 0,005 \text{ \AA}$  respectivamente. La estructura de estos compuestos involucra una distorsión romboédrica que se debe únicamente a las vacantes de oxígeno de la red de fluorita. El grupo espacial al que corresponden es el  $\text{R}\bar{3}$  con una de las direcciones (111) de la

fase cúbica haciendo de único eje de inversión de la celdilla romboédrica. Las vacantes de oxígeno se alinean a lo largo de esta dirección específica, resultando finalmente en cadenas infinitas de cationes metálicos exacoordinados siguiendo dicho eje. La figura 55 muestra la estructura que se supone para dicha fase calculada sobre otra semejante  $Sc_4Zr_3O_{12}$  (92).

Composiciones conteniendo más de 50 moles %  $Er_2O_3$  mostraban la presencia de nuevas líneas de difracción, sin embargo, los parámetros reticulares de la fase  $Er_4Zr_3O_{12}$  permanecían constantes. Ello indica que se está en presencia de un dominio bifase. Entre 55 y 57 moles %  $Er_2O_3$ , los parámetros reticulares aumentaban rápidamente y a partir de esta concentración nuevamente se mantenían constantes e iguales a los de la fase con 55-57 moles %  $Er_2O_3$ . De acuerdo con la tabla XX en este estrecho margen de concentraciones existe una fase exagonal del tipo  $M_7O_{11,5}$  ( $H_2$ ), semejante a la encontrada para esta misma concentración en el sistema  $ZrO_2-Dy_2O_3$ . Dicha fase debe corresponderse con una línea en el diagrama de fases o, al menos, tener un dominio de homogeneidad muy estrecho. Su estabilidad térmica se extiende desde 800° hasta aproximadamente 1700°C, más allá de la cual se descompone en dos fases cúbicas del tipo fluorita y del tipo C.

A 1150°C, entre 55 y aproximadamente 63 moles %  $Er_2O_3$ , los parámetros reticulares de la fase exagonal  $Er_5Zr_2O_{11,5}$  (55 moles %  $Er_2O_3$ ) permanecen constantes, y a partir de 65 moles %  $Er_2O_3$  nuevamente aumentan al encontrarnos en el dominio de homogeneidad de una nueva fase exagonal del tipo  $M_7O_{11}$  (75 moles %  $Er_2O_3$ ). El compuesto  $Er_6ZrO_{11}$  se extiende desde 65 a 85 moles %  $Er_2O_3$  a

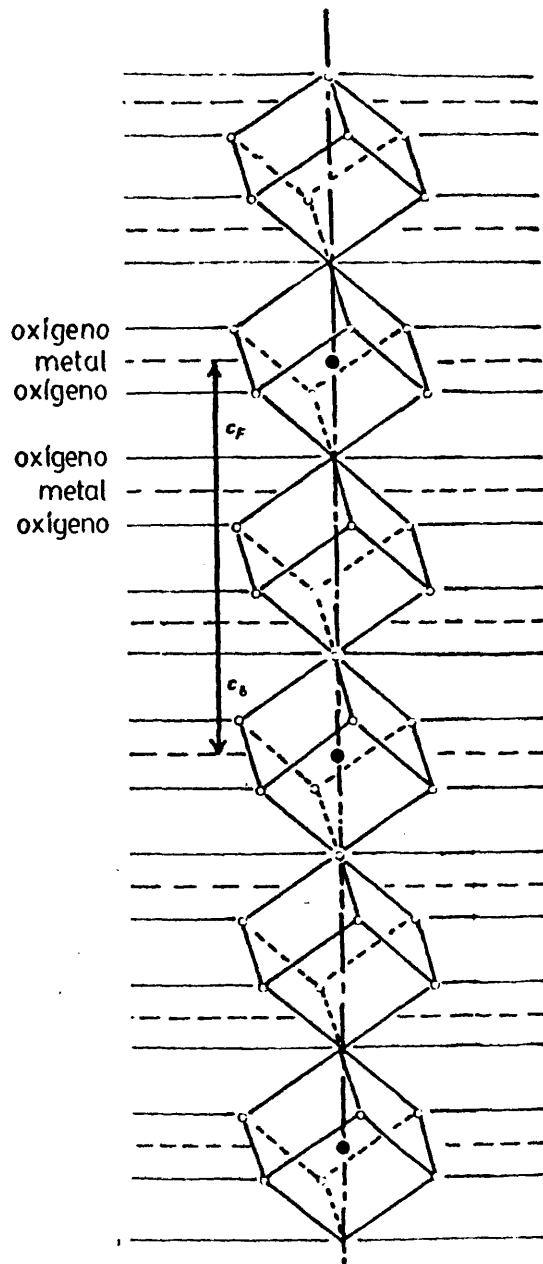


FIG.55. Estructura cristalina de fases del tipo  $M_7O_{12}$   
( $Er_4Zr_3O_{12}$ ).

1150°C y su dominio de homogeneidad disminuye conforme aumenta la temperatura. Sus parámetros reticulares son  $a_H = 9,857 \pm 0,005 \text{ \AA}$  y  $c_H = 18,545 \pm 0,005 \text{ \AA}$ . Por encima de 1750°C se descompone en la solución sólida cúbica del tipo C por un proceso orden-desorden. La figura 56 muestra su difractograma y la tabla XXII muestra las líneas características observadas para la misma. SPIRIDINOV y KOMISSAROVA (95), DURAN (109) y JONHSTONE (105) también sugieren este tipo de ordenamiento para el sistema  $\text{HfO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  en la región rica en  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , el cual corresponde a la formación del compuesto isomorfo  $\text{Er}_6\text{HfO}_{11}$ . En el caso de éste último autor, las posibles líneas atribuibles a la fase exagonal no aparecían cuando composiciones similares eran calentadas en aire en crisoles de platino, sino únicamente cuando éstas fueron calentadas en un horno con resistencia de wolframio, es decir, en atmósfera de vacío o de gas inerte. En nuestro caso, tanto las muestras que habían sido calentadas en horno solar al aire como aquellas otras que fueron calentadas en un horno de gas propano, daban los mismos resultados.

A ambos lados del dominio bifásico  $F_{ss} + C_{ss}$ , existen dos reacciones eutectoides. En el lado izquierdo, la solución sólida del tipo fluorita se descompone por debajo de 1500°C en  $\text{Er}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12} + \text{Er}_5\text{Zr}_2\text{O}_{11,5}$ . En el lado derecho, la solución sólida cúbica del tipo C se descompone en  $\text{Er}_5\text{Zr}_2\text{O}_{11,5} + \text{Er}_6\text{ZrO}_{11}$ , por debajo de aproximadamente 1700°C.

#### 4. EL LIQUIDUS.

La figura 57 muestra el diagrama de fases que se propone para el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ . El mismo utiliza los datos obtenidos

117801

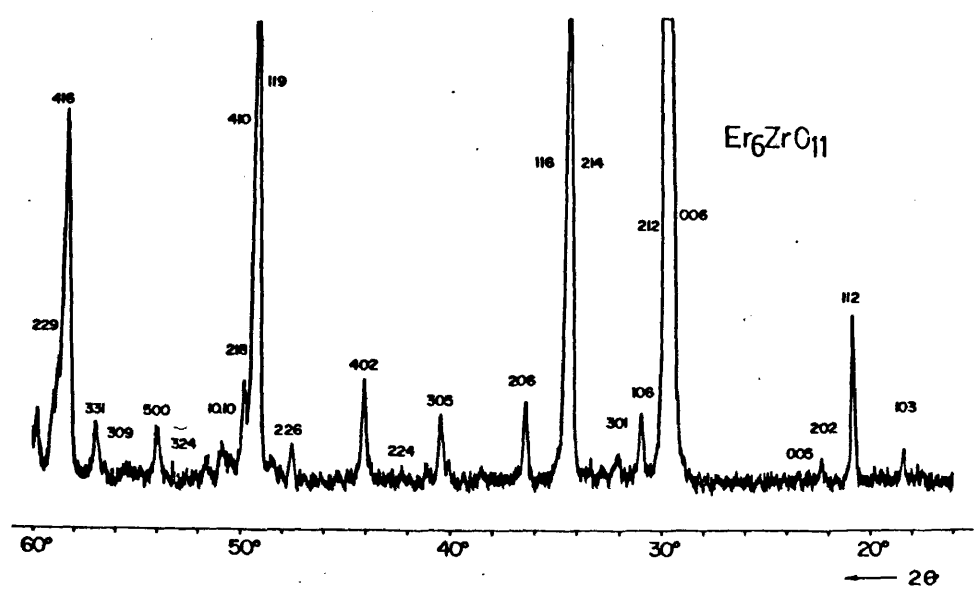


FIG.56. Difractograma obtenido para la fase exagonal  $\text{Er}_6\text{ZrO}_{11}$ .

T A B L A XXII

Líneas características observadas para  $\text{Er}_6\text{ZrO}_{11}$  (70 moles %  $\text{Er}_2\text{O}_3$ )  
 (Celdilla exagonal  $a = 9.807 \text{ \AA}$ ,  $c = 18.468 \text{ \AA}$ ).

<u>h k l</u>	<u>Sen<sup>2</sup> <math>\theta</math> obs.</u>	<u>Sen<sup>2</sup> <math>\theta</math> cal.</u>	<u>Intensidad</u>
103	0.0254	0.0238	débil
112	0.0327	0.0316	media
202	0.0372	0.0391	débil
005		0.0435	muy débil
006	} 0.0656	0.0626	muy fuerte
212		0.0645	
106	0.0714	0.0708	media
301	0.0760	0.0758	débil
214	} 0.0867	0.0854	fuerte
116		0.0873	
206	0.0976	0.0955	media
305	0.1192	0.1175	media
224	0.1302	0.1265	muy débil
402	0.1406	0.1386	media
226	0.1619	0.1613	débil
119	} 0.1730	0.1656	fuerte
218		0.1689	
410	0.1769	0.1727	media
10.10	0.1840	0.1822	débil
324	0.1884	0.1845	muy débil
500	0.2050	0.2056	media
309	0.2160	0.2149	muy débil
331	0.2269	0.2238	media
416	0.2376	0.2353	fuerte

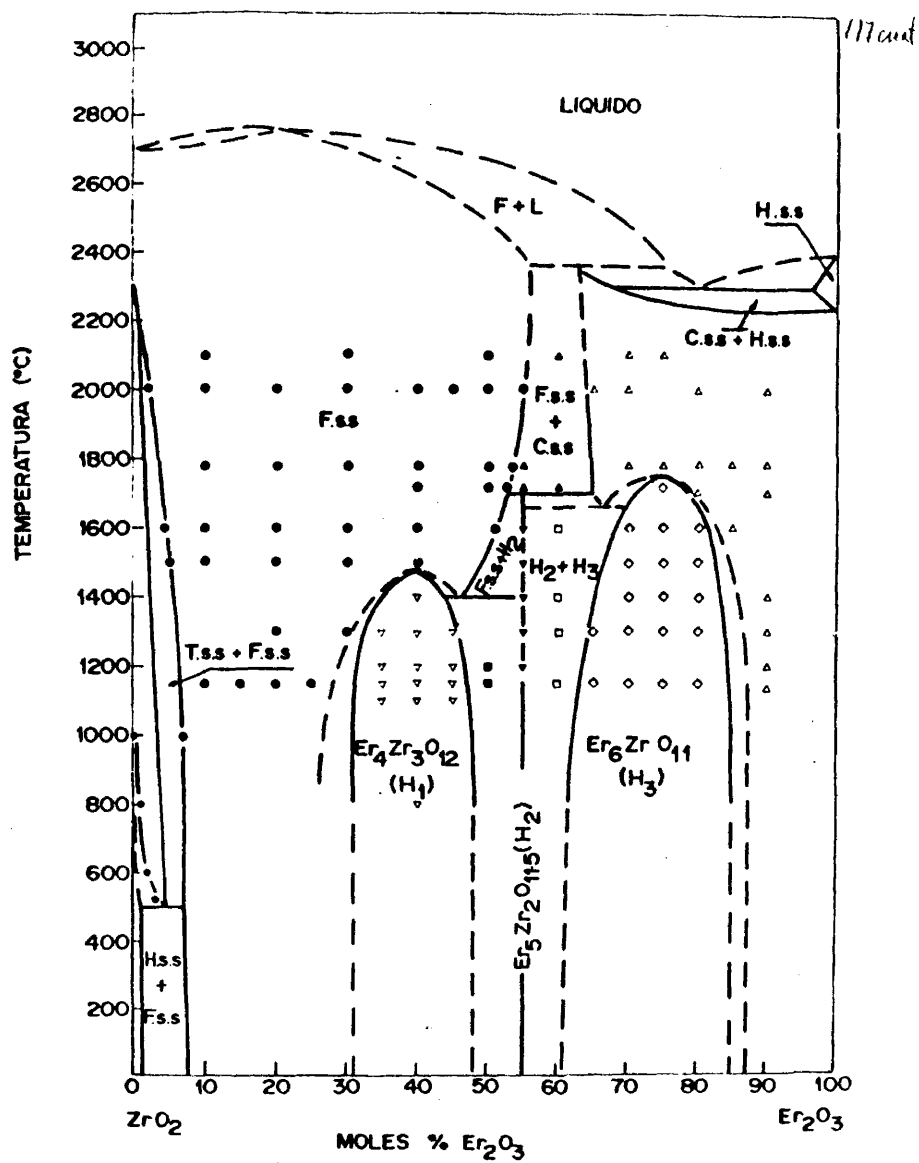


FIG.57. Diagrama de fases en equilibrio establecido para el sistema  $ZrO_2$ - $Er_2O_3$  en el subsolidus.

por ROUANET (110) para el líquido y para la región que contiene la solución sólida  $C_{SS}$  basada en óxido de erbio y la solución sólida de alta temperatura  $H_{SS}$  del mismo óxido.

El sistema que proponemos en la presente investigación, muestra un cuadro complejo de soluciones sólidas y nuevos compuestos que está de acuerdo con la regla de las fases, y ha sido configurado desde la evidencia de los hechos experimentales. Al no existir en la literatura ninguna referencia sobre el mismo, es posible que fueran necesarios otros trabajos adicionales para establecer inequívocamente los límites de las distintas regiones existentes. Sin embargo, creemos que el trabajo presente constituye de por sí una gran aportación al conocimiento de este sistema.

118625

SISTEMAS TERNARIOS CIRCONIA-OXIDO DE YTRIO- $\text{Ln}_2\text{O}_3$   
(Ln = Ce, Nd, Dy y Er)

Las soluciones sólidas de estructura fluorítica lagunar en iones oxígeno, han sido objeto de numerosos trabajos en el transcurso de los últimos años.

Estos materiales ofrecen una amplia gama de posibilidades de aplicación basadas en sus excelentes propiedades de conducción. De entre las aplicaciones más importantes se pueden citar: a) como electrolito sólido de pilas de combustible de alta temperatura, para las soluciones sólidas de alta conductividad iónica, y b) como electrodos calientes para la conversión magnetohidrodinámica de la energía o como resistores cerámicos, para aquellas soluciones sólidas con conducción mixta o esencialmente electrónica.

La alta repercusión práctica de sus aplicaciones justifican el estudio de su formación, estabilidad y propiedades eléctricas.

El estudio sistemático de los sistemas binarios vistos anteriormente, solamente nos da una visión parcial de los sistemas lagunares en iones oxígeno, por lo que el estudio de los sistemas ternarios nos llevaría a un conocimiento más profundo y, eventualmente, a encontrar materiales que posean mejores propiedades térmicas y de conducción.

Las ventajas que podrían reportar el estudio de tales sistemas ternarios, entre otras, son:

a) La posible utilización de óxidos que no forman soluciones sólidas fluoríticas binarias con óxidos del tipo  $MO_2$  (circonia), tales como el  $CeO_2$ .

b) Ello permitiría un conocimiento más profundo del mecanismo de estabilización de la fase fluorítica, ya que permite sepa-

rar las influencias respectivas de la naturaleza de los cationes añadidos (electronegatividad, radio iónico, carga, etc.) y de la concentración en lagunas de iones oxígeno.

c) Las correlaciones entre la estructura y la conductividad eléctrica se pueden abordar de una manera más precisa y sistemática.

En el programa de estudio que se ha emprendido en el Instituto de Cerámica y Vidrio, sobre los sistemas ternarios a base de circonia, en la presente investigación presentamos fundamentalmente tres aspectos de los mismos:

a) Estudio sistemático de la región de existencia de la solución sólida fluorítica en los sistemas ternarios  $ZrO_2-Y_2O_3-Ln_2O_3$ , donde Ln = Ce, Nd, Dy y Er.

b) Cinética de formación de dicha solución sólida en los casos en los que el tercer óxido añadido es representativo de una estructura determinada dentro de la serie de los lantánidos, es decir,  $CeO_2$  con estructura fluorítica,  $Nd_2O_3$  con estructura exagonal y  $Er_2O_3$  con estructura cúbica C del tipo  $Tl_2O_3$ .

c) Estudio de la conductividad eléctrica de dichas soluciones sólidas en el intervalo de temperaturas de 400° a 1150°C.

## 1. EL SISTEMA TERNARIO $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ .

El estudio ha sido realizado mediante difracción de rayos X a la temperatura ambiente, sobre las composiciones sinterizadas a 1800°C y enfriadas lentamente en el horno. Ello nos ha permitido poner de manifiesto las fases presentes en cada composición, al mismo tiempo que la medida del parámetro cristalino de la solución sólida fluorítica.

En primer lugar daremos los resultados obtenidos sobre el tercer sistema binario que configura, junto con los ya estudiados  $ZrO_2-Y_2O_3$  y  $ZrO_2-CeO_2$ , el sistema ternario. A continuación se expondrán los resultados logrados sobre el sistema ternario.

### 1.1. El sistema binario $CeO_2-Y_2O_3$ .

El estudio del sistema exige, a la hora de la interpretación de los resultados, tener en cuenta la facilidad con que el cerio puede cambiar de estado de oxidación y, por lo tanto, dar lugar a la formación de óxidos subestequiométricos con relación al  $CeO_2$ . Por ello, todas las composiciones fundidas en el horno solar han sido sometidas después a procesos de recocido a temperaturas más bajas. Concretamente en el intervalo de 1100°C hasta 1765°C, variando los tiempos de tratamiento térmico desde 10 horas a la temperatura más alta (1765°C), hasta 1440 horas a la temperatura más baja (1100°C).

También es necesario tener en cuenta que la estructura del  $CeO_2$  es cúbica del tipo fluorita, mientras que la del  $Y_2O_3$  es también cúbica pero centrada en el cuerpo, y que ésta última se deriva de aquélla por un ordenamiento en el espaciado aniónico, con una celdilla unidad de parámetro reticular doble que el de

la celdilla de la fluorita. Esta similitud entre ambos óxidos lleva a confusiones en la interpretación de los resultados y, de ahí, las continuas contradicciones que se encuentran en la literatura sobre este sistema.

A temperaturas muy próximas a la de fusión, los resultados nos ponen de manifiesto que entre ambos óxidos existen dos regiones de soluciones sólidas bien diferenciadas, dándose una transición continua entre ambas  $F_{SS} \rightarrow C_{SS}$ . La figura 58 nos muestra la variación del parámetro reticular de las distintas soluciones sólidas, en la que se puede advertir una primera región en la que el parámetro reticular no varía con la concentración de acuerdo con la ley de Vegard. Esto se da hasta aproximadamente 30 moles %  $Y_2O_3$ , después la variación del mismo se hace de acuerdo con aquella ley. Estos resultados concuerdan con aquellos obtenidos por MC.CULLOUGH y BRITTON (111) a 1100°C y por BRAUER y GRADINGER (112) a 1400°C. En la literatura no se ha encontrado un estudio completo del sistema, por lo que no se puede establecer una base de discusión sobre los resultados que aquí se vienen. Sin embargo, sí se hace constar que aún en estos niveles térmicos algunos datos han sido encontrados a más baja temperatura. Por ejemplo, en la región muy rica en  $CeO_2$  se encuentra un hecho aparentemente anómalo en los valores de los parámetros reticulares de esta solución sólida. En primer lugar, el parámetro calculado para el  $CeO_2$  puro es de 5,406 Å, el cual no corresponde al de la celdilla unidad del mismo que es de 5,411 Å. Este hecho fué encontrado también por BEVAN y otros (113) y por BARKER y WILSON (114), los cuales calculan que la no linealidad de la

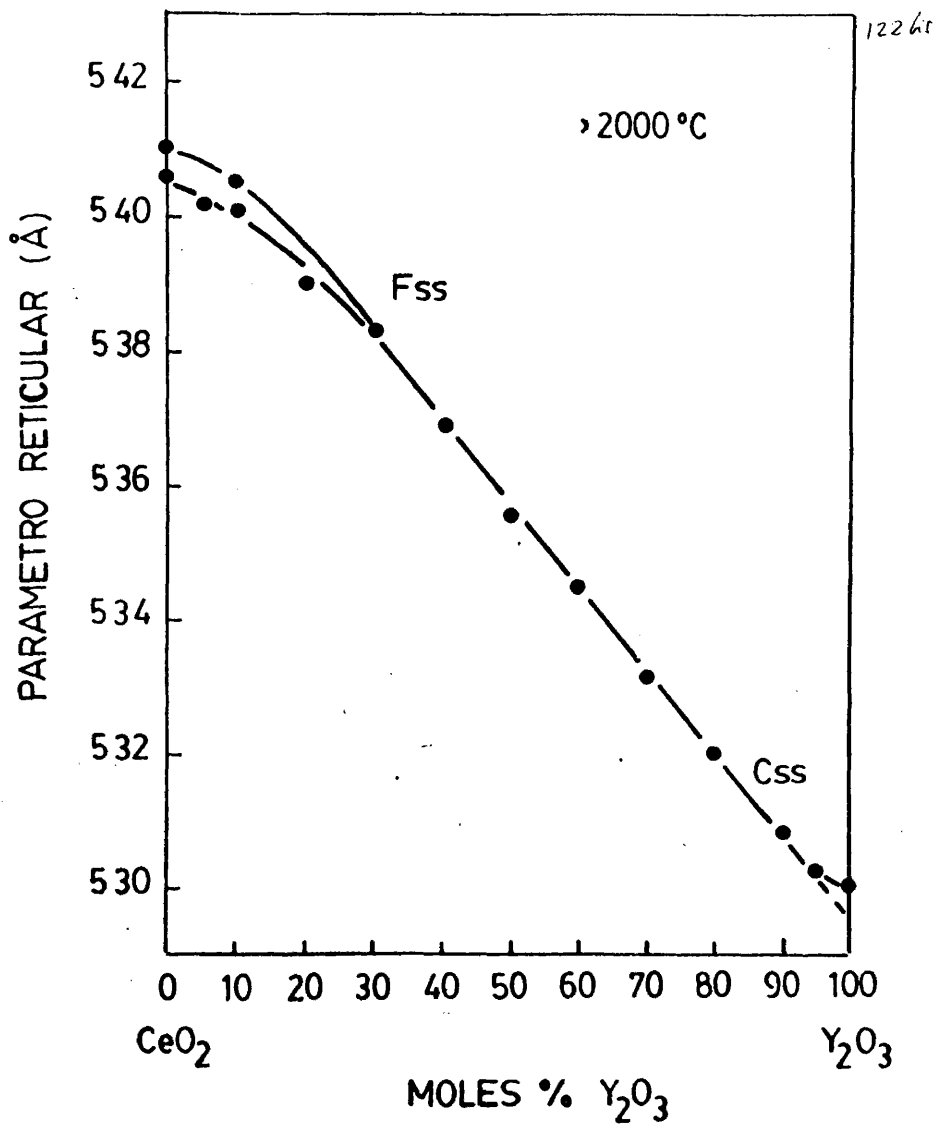


FIG.58. Variación de parámetros reticulares de soluciones sólidas de alta temperatura en el sistema  $CeO_2-Y_2O_3$ .

curva en esta región del sistema obedece a una ecuación de segundo grado, y la extrapolación de la misma a 0 moles %  $Y_2O_3$  da precisamente un valor del parámetro de 5,408 Å que coincide con el encontrado en la presente investigación.

A muy altas temperaturas, la interpretación que se le podría dar a la existencia de una transición continua entre las soluciones sólidas  $F_{SS}$  y  $C_{SS}$ , es que la disolución de  $Y_2O_3$  en  $CeO_2$  lleva consigo la formación de lagunas en la matriz fluorítica, las cuales están repartidas desordenadamente en la misma. A partir de una determinada concentración, en la presente investigación para un contenido aproximado de 30 moles %  $Y_2O_3$ , se produce un cierto ordenamiento de estas lagunas con lo que tiene lugar la aparición de las rayas de superestructura en los difractogramas de rayos X.

Si la hipótesis de que se produce un cierto ordenamiento lagunar es cierta, las estructuras cúbicas basadas en  $CeO_2$  y en  $Y_2O_3$  serán muy próximas la una de la otra, por lo que a alta temperatura parece lógico que se produzca una transición continua entre ambas soluciones sólidas. Por otro lado, los radios catiónicos de  $Ce^{4+}$  y de  $Y^{3+}$  son 0,94 y 0,92 Å respectivamente, por lo que una solubilidad total entre ambos parece admisible. BEVAN y otros (113) explican este fenómeno considerando que la solución sólida cúbica de  $CeO_2$  no está constituida por una sola fase homogénea, sino que está formada por una sucesión de fases homólogas estequiométricas con un ordenamiento a larga distancia. Cada una de ellas estará formada por microdominios ordenados de la solución sólida cúbica de  $Y_2O_3$  en una matriz fluorítica. Mediante

rayos X lo que se observa no es más que un resultado globalizado del fenómeno. De cualquier forma, en el estado actual de los conocimientos que se tienen sobre este sistema, no se puede llegar a una conclusión definitiva sobre ambas posibilidades si no se recurre al uso de otras técnicas de mayor precisión, como por ejemplo la difracción de electrones, neutrónica o por microscopía de muy alta resolución. Sin embargo, en la presente investigación no fué ese el objetivo que se perseguía. El tema es lo suficientemente atractivo como para ser abordado en estudios posteriores.

Todas las composiciones obtenidas por fusión en el horno solar, han sido tratadas a 1100°C durante 1140 horas y enfriadas rápidamente al aire. La figura 59 muestra los resultados obtenidos teniendo en cuenta la medición de los parámetros reticulares de las distintas soluciones sólidas. El fenómeno observado a alta temperatura se vuelve a dar en este nivel térmico, es decir, la variación de parámetros de la solución sólida cúbica  $F_{SS}$  sigue manteniéndose hasta 25 moles %  $Y_2O_3$ , a partir de la cual se produce un fenómeno de separación de fases entre  $F_{SS}$  y  $C_{SS}$ . Los parámetros calculados para ambas soluciones sólidas para esta concentración eran de 5,387 Å y 5,370 Å respectivamente, los cuales se mantenían constantes dentro del intervalo de concentraciones de 25 hasta 40 moles %  $Y_2O_3$ . Este margen es un poco más estrecho que el encontrado por BEVAN y otros (113) que lo sitúan entre 27,3 y 42,9 moles %  $Y_2O_3$ .

El fenómeno de separación de fases se da con más claridad en las composiciones calentadas durante 10 horas a 1765°C. Los

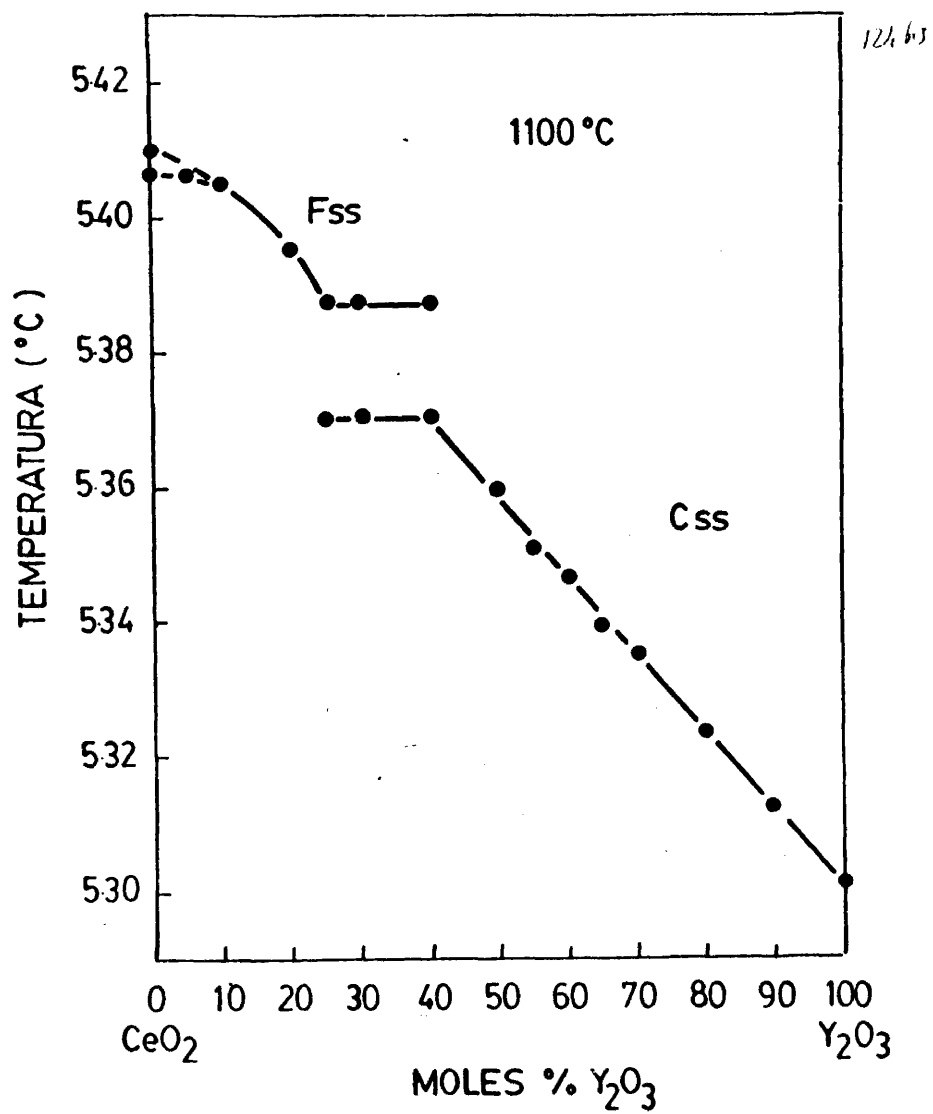
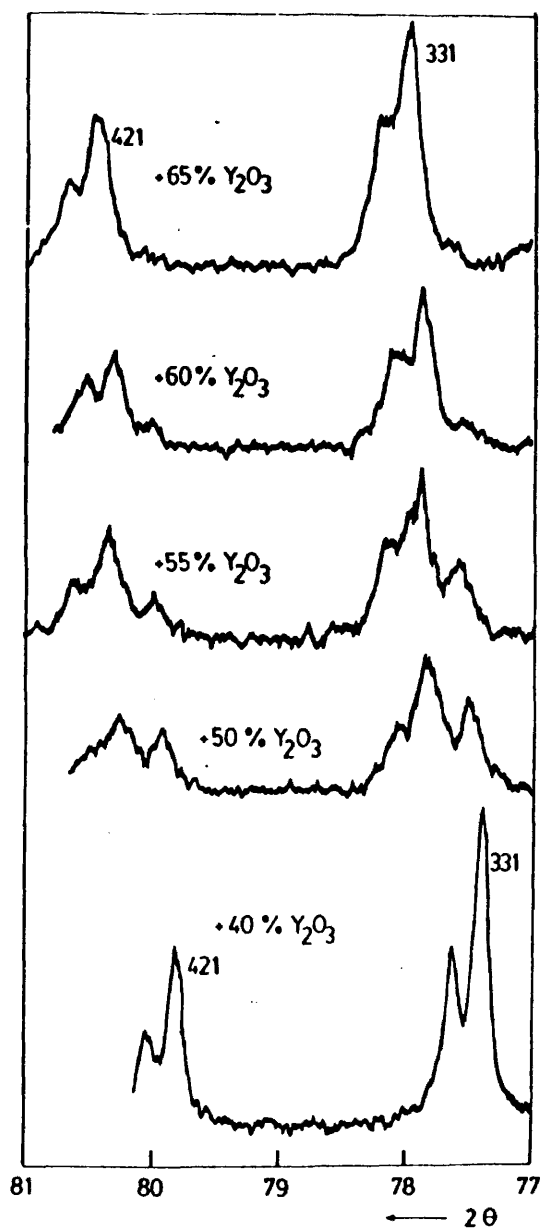


FIG.59. Variación de parámetros reticulares de composiciones recocidas a 1100 °C durante 1140 horas.

parámetros cristalinos de las soluciones sólidas fueron medidos sobre las líneas con índices 331 y 420, es decir, para ángulos muy altos con el fin de cometer el menor error posible. La figura 60 nos muestra la evolución de estas líneas en función de la concentración en  $Y_2O_3$ . Como se puede ver, la existencia de dos fases bien definidas queda puesto de manifiesto por el desdoblamiento de los picos a partir de una concentración próxima a los 50 moles %  $Y_2O_3$ , y dicho desdoblamiento no se advierte más allá de aproximadamente 60 moles %  $Y_2O_3$ . Mediante la medida de los parámetros reticulares de dichas soluciones sólidas, se ha podido precisar el dominio de coexistencia de las mismas entre 48 y 61 moles %  $Y_2O_3$ , como nos muestra la figura 61. BEVAN y otros (113) encuentran que a 1700°C este dominio se extiende entre 37 y aproximadamente 60 moles %  $Y_2O_3$ , lo que parece indicar que conforme aumenta la temperatura de solubilidad de  $Y_2O_3$  en  $CeO_2$  es más importante que la solubilidad de  $CeO_2$  en  $Y_2O_3$ . Esto es coincidente en ambos trabajos pero con diferencias apreciables entre ellos. La figura 62 nos da una idea de la distribución de fases en el sistema  $CeO_2$ - $Y_2O_3$ . En él se comparan los resultados obtenidos en la presente investigación junto a los de BEVAN y otros (113). La posibilidad de un punto eutéctico en el sistema se podría deducir de esta distribución de fases, sin embargo, más datos serían necesarios para llegar a resultados definitivos tanto a alta temperatura como a temperaturas más bajas. La existencia de posibles fases ordenadas de forma similar a como ocurre en otros sistemas  $MO_2$ - $M'_2O_3$  de los estudiados aquí. ANDERSON y WENSCH (115) (116) han intentado observar la existencia de fases



125411

FIG.60. Evolución de fases a 1765 °C en función de la concentración en  $Y_2O_3$ .

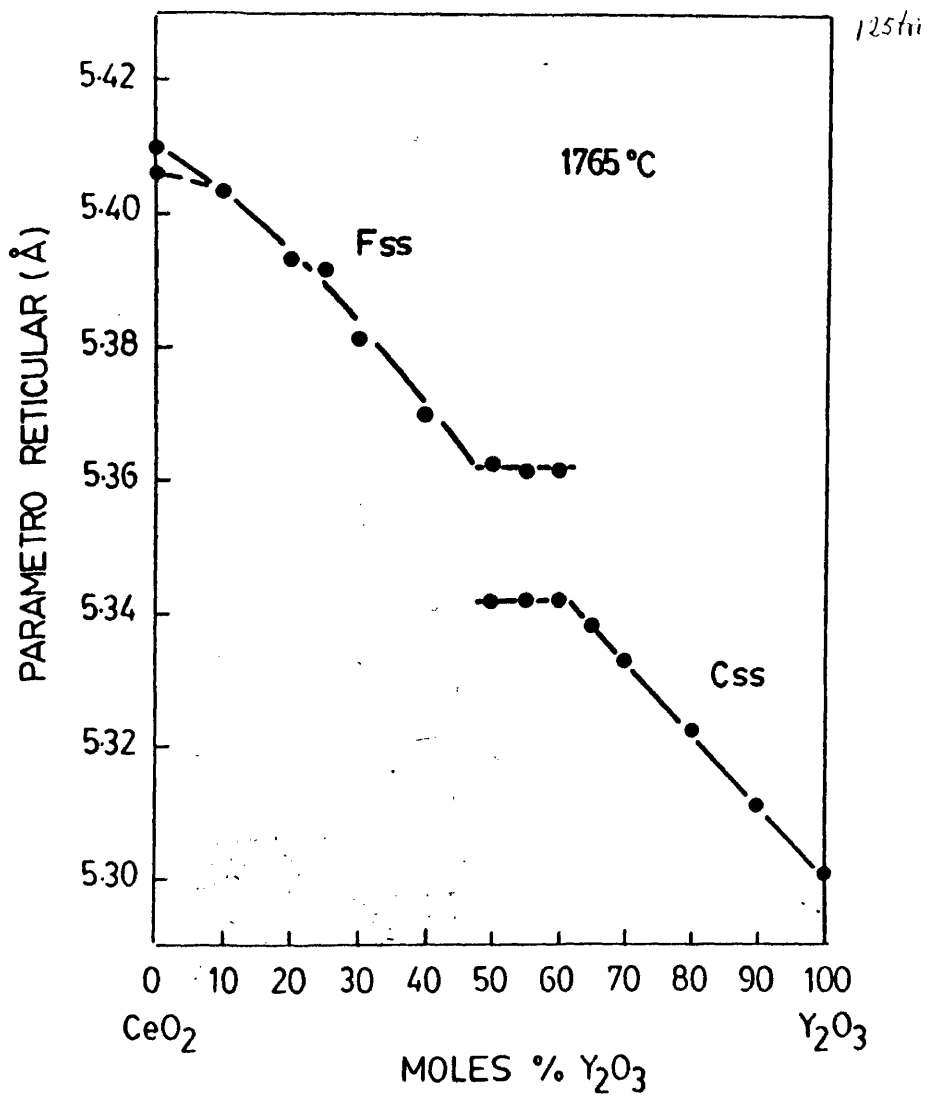


FIG.61. Variación de parámetros reticulares de composiciones tratadas a 1765 °C durante 10 horas.

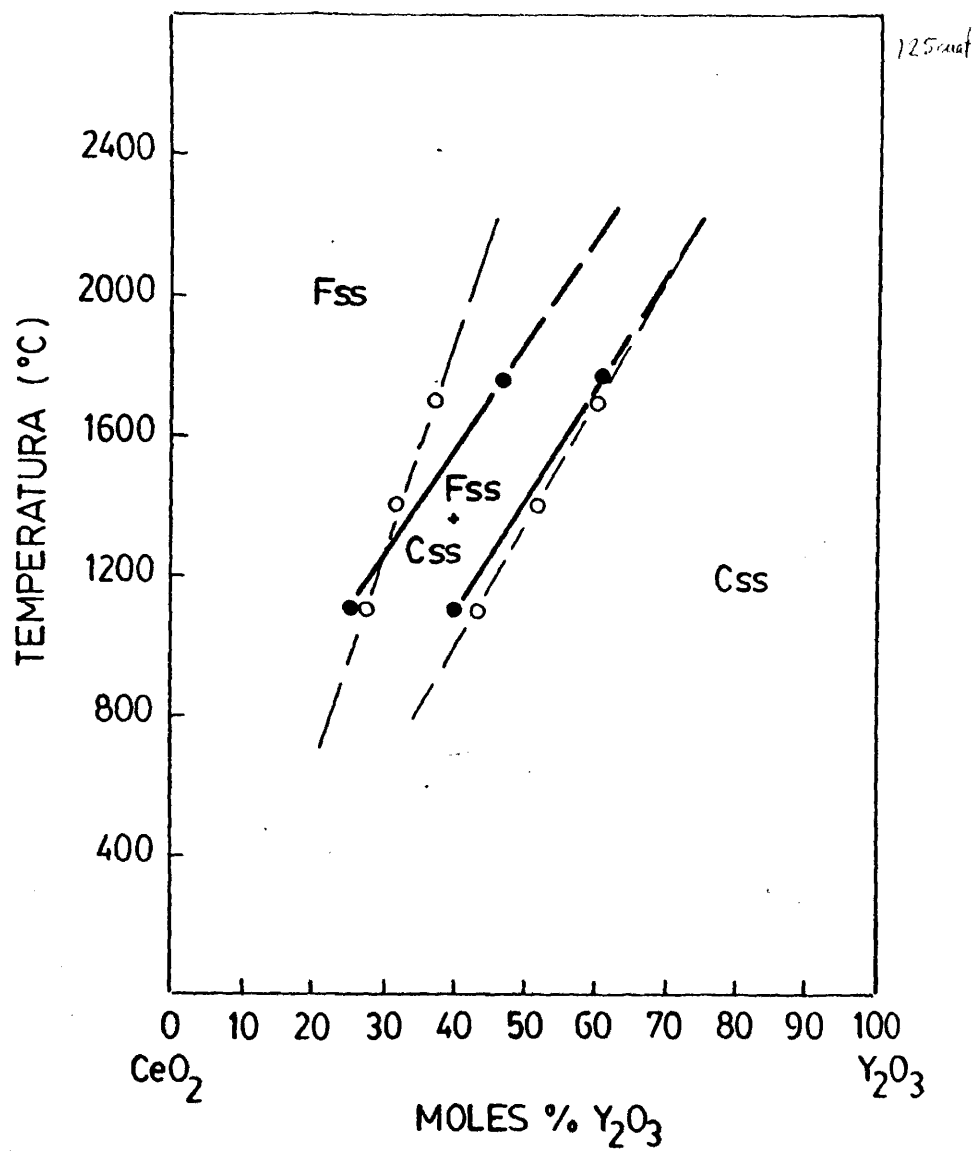


FIG.62. Distribución de fases sólidas en el sistema  $\text{CeO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

ordenadas a través de métodos de coprecipitación, sin embargo, todos los intentos fueron inútiles.

Con el estudio en tentativa de este sistema, podemos ya tener una idea más completa de lo que será el sistema ternario formado entre  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$ . Los resultados han sido obtenidos sobre más de 80 composiciones, siendo el dominio rico en  $ZrO_2$  el que ha centrado nuestro interés. En la figura 63 y tabla XXIII están recogidos resultados obtenidos.

El diagrama presenta cuatro regiones bien delimitadas:

- a) En la zona muy rica en  $Y_2O_3$  existe una región no muy amplia en la que todas las composiciones presentaban una sola solución sólida con estructura cúbica del tipo  $Tl_2O_3$ .
- b) Para concentraciones más ricas en  $Y_2O_3$ , un dominio bien delimitado formado por dos soluciones sólidas cúbicas con estructura fluorítica y de tipo  $Tl_2O_3$  respectivamente estaban presentes.
- c) Un tercer dominio, el más amplio de todos, está constituido por una solución sólida con estructura fluorítica.
- d) En el extremo más rico en  $ZrO_2$ , las composiciones presentaban distintas estructuras, monoclinica, monoclinica + cúbica, monoclinica + tetragonal o tetragonal + cúbica. Sin embargo, como se desprende de la figura 63, este dominio es el menos importante del diagrama y, por tanto, en el que menos se ha incidido.

#### 1.2. Estudio cristalográfico de la solución sólida fluorítica en el sistema ternario $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$ .

A la vista de los resultados obtenidos en la zona del sistema que contiene exclusivamente la solución sólida fluorítica, conviene hacer algunas consideraciones sobre su formación.

T A B L A XXIII

Fases observadas mediante difracción de rayos X a la temperatura ambiente en composiciones del sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$ .

ZrO <sub>2</sub>	MOLES %		FASES PRESENTES
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	
98	1	1	M <sub>SS</sub>
95	1	4	M <sub>SS</sub> + F <sub>SS</sub>
93	3	4	M <sub>SS</sub> + F <sub>SS</sub>
93	4	3	M <sub>SS</sub> + F <sub>SS</sub>
90	1	9	M <sub>SS</sub> + F <sub>SS</sub>
90	7	1	F <sub>SS</sub>
90	3	7	M <sub>SS</sub> + F <sub>SS</sub>
90	4	6	F <sub>SS</sub>
90	5	3	F <sub>SS</sub>
90	8	2	F <sub>SS</sub>
89	4	7	F <sub>SS</sub>
86	7	7	F <sub>SS</sub>
85	3	12	T <sub>SS</sub> + F <sub>SS</sub>
85	2	13	T <sub>SS</sub> + F <sub>SS</sub>
85	4	11	F <sub>SS</sub>
85	7	8	F <sub>SS</sub>
70	2	28	T <sub>SS</sub> + F <sub>SS</sub>
70	3	27	F <sub>SS</sub>
70	4	26	F <sub>SS</sub>
55	1	44	T <sub>SS</sub> + F <sub>SS</sub>

Continúa...

126<sup>2</sup>

55	2	43	$F_{SS}$
55	3	42	$F_{SS}$
35	1	64	$F_{SS}$
35	0,5	64,5	$T_{SS} + F_{SS}$
80	15	5	$F_{SS}$
70	5	25	$F_{SS}$
70	15	15	$F_{SS}$
70	20	10	$F_{SS}$
70	25	5	$F_{SS}$
65	10	25	$F_{SS}$
65	15	20	$F_{SS}$
65	20	15	$F_{SS}$
65	25	10	$F_{SS}$
65	30	5	$F_{SS}$
60	5	35	$F_{SS}$
60	30	10	$F_{SS}$
60	35	5	$F_{SS}$
60	40	0	$F_{SS}$
55	10	35	$F_{SS}$
55	15	30	$F_{SS}$
55	20	25	$F_{SS}$
55	25	20	$F_{SS}$
55	30	15	$F_{SS}$
55	35	10	$F_{SS}$
55	40	5	$F_{SS}$
55	45	0	$F_{SS}$
50	5	45	$F_{SS}$

Continúa...

50	25	25	$F_{SS}$
50	35	15	$F_{SS}$
50	40	10	$F_{SS} + C_{SS}$
50	45	5	$F_{SS} + C_{SS}$
50	50	0	$F_{SS} + C_{SS}$
45	5	50	$F_{SS}$
45	10	45	$F_{SS}$
45	20	35	$F_{SS}$
45	25	30	$F_{SS}$
45	30	25	$F_{SS}$
45	35	20	$F_{SS} + C_{SS}$
45	40	15	$F_{SS} + C_{SS}$
45	55	0	$F_{SS} + C_{SS}$
40	5	55	$F_{SS}$
40	20	40	$F_{SS}$
40	25	35	$F_{SS}$
40	30	30	$F_{SS} + C_{SS}$
40	40	20	$F_{SS} + C_{SS}$
40	50	10	$F_{SS} + C_{SS}$
40	60	0	$F_{SS} + C_{SS}$
35	15	50	$F_{SS}$
35	20	45	$F_{SS}$
35	25	40	$F_{SS} + C_{SS}$
35	30	35	$F_{SS} + C_{SS}$
35	65	0	$F_{SS} + C_{SS}$
30	5	65	$F_{SS}$
30	20	50	$F_{SS}$

30	25	45	$F_{SS} + C_{SS}$
30	60	10	$F_{SS} + C_{SS}$
30	70	0	$F_{SS} + C_{SS}$
25	5	70	$F_{SS}$
25	20	55	$F_{SS}$
25	25	50	$F_{SS} + C_{SS}$
20	5	75	$F_{SS}$
20	20	60	$F_{SS}$
20	25	55	$F_{SS} + C_{SS}$
20	30	50	$F_{SS} + C_{SS}$
20	70	10	$F_{SS} + C_{SS}$
20	80	0	$F_{SS} + C_{SS}$
15	20	65	$F_{SS}$
15	25	60	$F_{SS} + C_{SS}$
15	75	10	$F_{SS} + C_{SS}$
15	80	5	$C_{SS}$
10	20	70	$F_{SS}$
10	25	65	$F_{SS} + C_{SS}$
10	30	60	$F_{SS} + C_{SS}$
10	60	30	$F_{SS} + C_{SS}$
10	75	15	$F_{SS} + C_{SS}$
10	80	10	$C_{SS}$
10	85	5	$C_{SS}$
10	90	0	$C_{SS}$
5	5	90	$F_{SS}$
5	15	80	$F_{SS}$
5	25	70	$F_{SS}$

Continúa...

1265

5	30	65	$F_{SS} + C_{SS}$
5	65	30	$F_{SS} + C_{SS}$
5	70	25	$F_{SS} + C_{SS}$
5	75	20	$C_{SS}$

---

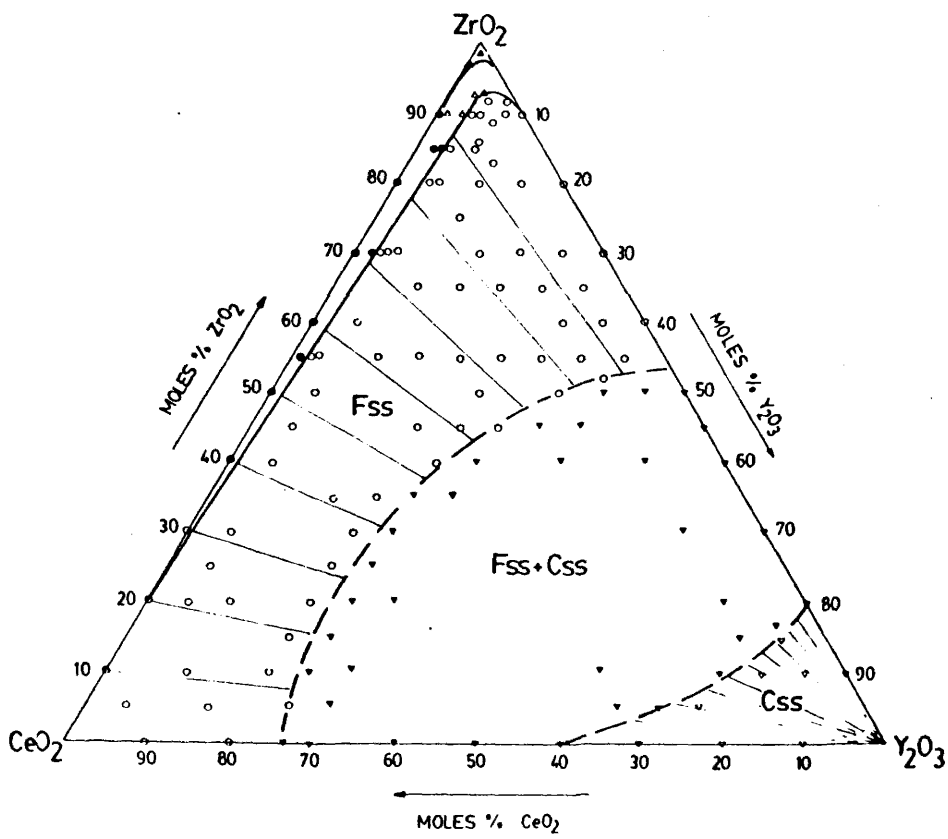


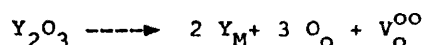
FIG.63. Diagrama de fases sólidas a la temperatura ambiente para el sistema ternario  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ .

En capítulos precedentes, concretamente en el que se refiere al estudio del sistema  $ZrO_2-CeO_2$ , se hacía la consideración teórica de que la estructura fluorítica solamente se da cuando la relación  $r_c/r_a$  está comprendida entre 0,73 y 4,4 y que para la circonia esta relación era inferior a 0,73, por lo que su estructura es de fluorita fuertemente distorsionada o monoclinica.

Según esto, una manera de alcanzar esta relación sería aumentar el radio catiónico medio de la solución sólida formada para que, de esta forma se alcanzara la relación teórica de, al menos, 0,73 ó bien, mediante la incorporación de cationes trivalentes, disminuir el radio medio aniónico por la creación de lagunas de iones oxígeno. Sin embargo, como se pudo comprobar en el sistema binario  $ZrO_2-CeO_2$ , la adición masiva de un ión tetravalente no llega nunca a estabilizar a la circonia en la forma de solución sólida fluorítica. Es necesario añadir del orden de 80 moles %  $CeO_2$  para conseguir esta estructura, pero entonces no se puede hablar ya de estabilización de la circonia sino de la disolución de ésta en el  $CeO_2$ , el cual posee previamente esta estructura.

Por el contrario, como ya se ha visto en los sistemas binarios  $ZrO_2-Ln_2O_3$ , la introducción de un ión trivalente lleva consigo la creación de lagunas aniónicas y, en el caso concreto del sistema ternario  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , la introducción del catión  $Y^{3+}$  en la red igualmente formará estas lagunas colocándose este catión en un sitio que estaba ocupado por un ión  $Zr^{4+}$  o por otro  $Ce^{4+}$ , lo cual se podría expresar por una ecuación del tipo si-

guiente, de acuerdo con la notación de KROGER (117) :



de acuerdo con esta expresión, la concentración de lagunas vendrá dada por:

$$C_L = \frac{\text{Moles \% } YO_{1,5}}{4}$$

Con estas consideraciones, volvamos otra vez al caso de la formación de la fase fluorítica cuando se añade el ión  $Ce^{4+}$  o cuando se añade el ión  $Y^{3+}$ . Ambos iones tienen un radio catiónico muy semejante, 0,94 y 0,92 Å respectivamente, sin embargo la introducción de uno de ellos estabiliza a la circonia en la fase fluorítica y el otro no. Es más, la cantidad necesaria de  $Y_2O_3$  para conseguir la formación de la fase fluorítica es considerablemente más baja que la que habría que añadir de  $CeO_2$  para llegar a la misma situación. Esto parece estar de acuerdo con el criterio que exponíamos al hacer la revisión bibliográfica, de que uno de los factores que favorecen la estabilización de la circonia en la fase fluorítica, era el de la capacidad de un ión para crear lagunas aniónicas, como es el caso del  $Y_2O_3$ . Por el contrario, el  $CeO_2$  no da lugar a la formación de lagunas aniónicas y, por tanto, no estabiliza a la circonia en la forma cúbica fluorítica.

Estos factores determinantes en la formación de la fase fluorítica, se manifiestan de forma más rotunda al pasar al sistema ternario. Por ejemplo, para estabilizar la circonia se necesita añadir 8 moles %  $Y_2O_3$  o lo que es lo mismo, 16 moles %  $YO_{1,5}$ , que equivale a la formación de 3,75 % de vacantes aniónicas.

Sin embargo, cuando se añade una determinada cantidad de moles %  $\text{CeO}_2$ , como por ejemplo 4 o 5 moles %, entonces la concentración de lagunas necesaria para obtener la solución sólida fluorítica puede bajar hasta una concentración del orden de hasta 1,9 %, es decir, con sólo 4 moles %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ó 7,69 moles %  $\text{YO}_{1,5}$ .

Desde el punto de vista de sus posibles aplicaciones como electrolito sólido de pilas de combustible de alta temperatura, estos resultados son altamente interesantes por el efecto que ello puede tener en las propiedades de conducción eléctrica de estos materiales.

Desde el punto de vista de la cristalquímica, el papel que las lagunas aniónicas pueden jugar en la estabilización de la circonia habría que reconsiderarlo. Unos autores (118) piensan que la formación de las mismas da lugar a una mayor disponibilidad de espacio para la distribución de los aniones. Otros autores (119) creen que el espacio creado revierte en los cationes.

Los resultados aquí obtenidos llevan nuevamente a la introducción del concepto de radio catiónico medio, de acuerdo con VO VAN TIEN y KHODADAD (120). Para el sistema ternario que nos ocupa, el radio catiónico medio vendrá definido por la expresión siguiente:

$$r_{\text{cm}} = \frac{(r_{\text{Zr}^{4+}} \cdot x) + (r_{\text{Y}^{3+}} \cdot y) + (r_{\text{Ce}^{4+}} \cdot z)}{x + y + z}$$

donde x, y, z, representan las concentraciones molares en  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{YO}_{1,5}$  y  $\text{CeO}_2$  en las composiciones.

El efecto que la introducción de este concepto puede tener en el parámetro cristalino de la solución sólida fluorítica, se ha

puesto de manifiesto sobre una composición conteniendo 91 moles %  $ZrO_2$ - 9 moles %  $Y_2O_3$ , como nos muestra la figura 64. En ella se observa que la variación del parámetro cristalino es lineal en función del radio catiónico medio cuando la concentración de lagunas es constante, lo cual quiere decir que esta variación solamente se debe a la que se produce en el radio catiónico medio. En cambio, cuando se mantiene constante el radio catiónico medio y se ve la variación del parámetro cristalino de la solución fluorítica en función de la concentración de lagunas aniónicas, se observa que éste permanece prácticamente constante, lo que indica que ésta influye de una forma más débil que el radio catiónico medio. La figura 65 nos pone de manifiesto esta observación en el caso de composiciones con un radio catiónico medio de 0,85 Å, 0,84 Å y 0,83 Å.

En definitiva, del estudio cristalográfico de este sistema ternario  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$ , se llega a las siguientes consideraciones finales:

a) Que el mismo presenta un amplio dominio en el que está presente la solución sólida fluorítica estable a la temperatura ambiente y a la presión parcial del oxígeno en el aire. De esta región es factible la consecución de materiales de alta temperatura y, por su concentración en lagunas aniónicas, otros aplicables como electrolitos sólidos en pilas de combustible de alta temperatura.

b) Que gracias a la influencia del radio catiónico medio, se puede obtener la solución sólida fluorítica con una concentración en  $Y_2O_3$  más baja de la que sería necesaria para el caso del sistema binario  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ , con la consiguiente repercusión

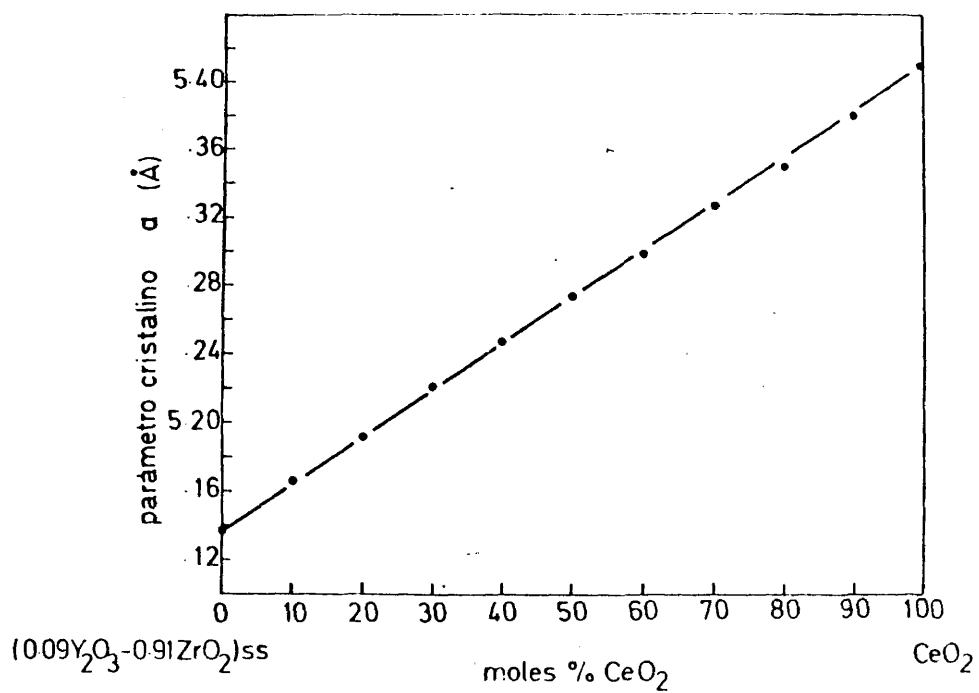


FIG.64. Evolución del parámetro reticular de las soluciones sólidas en la línea  $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,09}$   $\text{CeO}_2$ .

RADIO CATIONICO MEDIO CONSTANTE <sup>1301ii</sup>

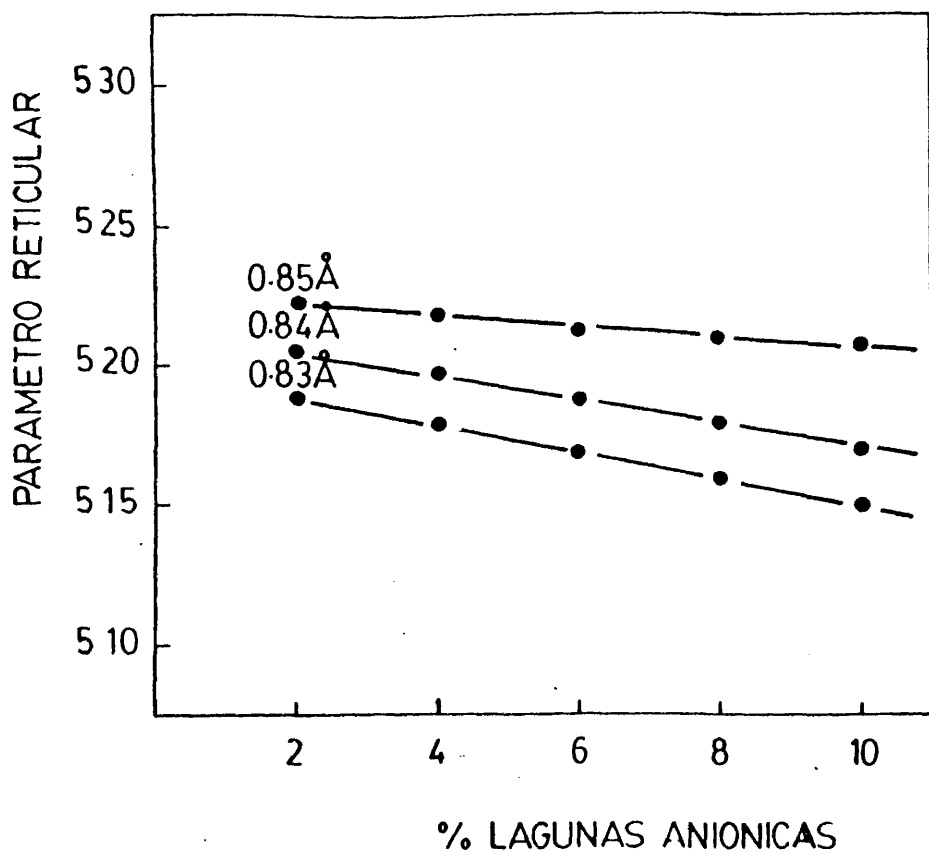


FIG.65. Influencia de la concentración de lagunas sobre el parámetro reticular de soluciones sólidas de sistema  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ .

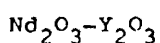
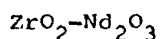
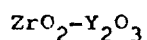
en el precio de estos materiales. Sin embargo, se ha de hacer constar que la influencia de las lagunas aniónicas en la formación de la solución sólida fluorítica, es más importante que el que ejerce el radio catiónico medio aparentemente. De cualquier forma este es un problema que se debería abordar con más profundidad y que queda fuera, por el momento, del objetivo del trabajo presente.

c) En lo que se refiere a la influencia de uno y otro factores sobre el parámetro cristalino de la solución sólida fluorítica, el radio catiónico medio tiene un efecto muy superior al de la concentración de lagunas aniónicas.

d) Finalmente, se ha de decir que el estudio cristalográfico de la solución sólida fluorítica en el sistema ternario  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , se llega a la conclusión de que la concentración de lagunas aniónicas creadas como consecuencia de la introducción de un ión trivalente ( $Y^{3+}$ ), juega un papel preponderante en la estabilización de la circonia, sin embargo, el efecto que ejerce el radio catiónico medio se ha de tener también en cuenta.

## 2. EL SISTEMA TERNARIO $ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3$ .

El sistema, configurado por los sistemas binarios siguientes:



Ha sido estudiado sobre composiciones sinterizadas a 1800°C durante 5 horas y enfriadas lentamente hasta la temperatura ambiente.

Si bien con el conocimiento de los dos primeros, se podría

hacer a priori un planteamiento de los límites de la solución sólida fluorítica, sin embargo, la presencia de un compuesto definido como el  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  con estructura cúbica nos hizo pensar en la posibilidad de la formación de zonas más amplias para la misma. Ello hizo necesario el estudio de la compatibilidad en estado sólido del mismo con el óxido de ytrio, es decir, la línea  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-Y}_2\text{O}_3$ . El estudio de la misma nos puso de manifiesto que el compuesto pirocloro admite en solución sólida hasta casi 40 moles % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , a partir de la cual se produce una transición continua entre  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{SS}$  y  $\text{C}_{\text{SS}}$ , quedando los campos de existencia de las mismas claramente delimitados. La figura 66 nos muestra la distribución de dominios de fases a la temperatura ambiente. El mismo ha sido confeccionado con los resultados obtenidos sobre unas cincuenta composiciones, presentadas en la tabla XXIV, y teniendo en cuenta el sistema binario  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$  estudiado por COUTURES y FOEX (121).

El diagrama de fases en equilibrio, propuesto en tentativa, muestra la fuerte estabilidad del compuesto definido  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , cuyo dominio de existencia contribuye decisivamente a que en dicho sistema, la región de existencia de la solución sólida fluorítica sea demasiado pequeña. Sin embargo la estabilidad térmica de la misma es muy alta, sobre todo a temperaturas elevadas como lo demuestra el hecho de que en tratamientos prolongados de dicha solución sólida por encima de  $1550^\circ\text{C}$  no se produjera segregación alguna de fases.

Puesto que a bajas temperaturas, la velocidad de difusión de los iones es muy lenta, los dominios de existencia de las dis-

T A B L A XXIV

Resultados de la difracción de rayos X sobre composiciones ternarias en el sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Nd_2O_3$ .

MOLES %			FASES PRESENTES
$ZrO_2$	$Y_2O_3$	$Nd_2O_3$	
86	00	14	$M_{SS} + P_{SS}$
77	10	13	$F_{SS}$
69	20	11	$F_{SS} + P_{SS}$
60	30	10	$F_{SS} + C_{SS}$
51	40	09	$F_{SS} + C_{SS}$
43	50	07	$F_{SS} + C_{SS}$
34	60	06	$F_{SS} + C_{SS}$
25	70	05	$F_{SS} + C_{SS}$
17	80	03	$C_{SS}$
08	90	02	$C_{SS}$
91	09	00	$F_{SS}$
82	08	10	$F_{SS}$
73	07	20	$F_{SS} + P_{SS}$
63	07	30	$P_{SS}$
59	06	40	$P_{SS}$
45	05	50	$P_{SS} + B_{SS}$
36	04	60	$P_{SS} + B_{SS}$
27	03	70	$F_{SS} + B_{SS}$
18	02	80	$P_{SS} + B_{SS} + A_{SS}$
09	01	90	$D_{SS} + A_{SS}$

67	00	33	P
60	10	30	$P_{SS}$
53	20	27	$P_{SS} + F_{SS} + B_{SS}$
47	30	23	$F_{SS} + B_{SS} + C_{SS}$
40	40	20	$C_{SS}$
33	50	17	$C_{SS}$
27	60	13	$C_{SS}$
20	70	10	$C_{SS}$
13	80	07	$C_{SS}$
06	90	04	$C_{SS}$
00	45	55	$B_{SS}$
10	41	49	$B_{SS} + C_{SS}$
20	36	44	$B_{SS} + C_{SS}$
30	32	38	$B_{SS} + C_{SS}$
40	27	33	$B_{SS} + C_{SS} + F_{SS}$
50	23	27	$B_{SS} + F_{SS}$
60	18	22	$F_{SS} + P_{SS}$
70	14	16	$F_{SS} + P_{SS}$
80	09	11	$F_{SS}$
90	05	05	$F_{SS}$

---

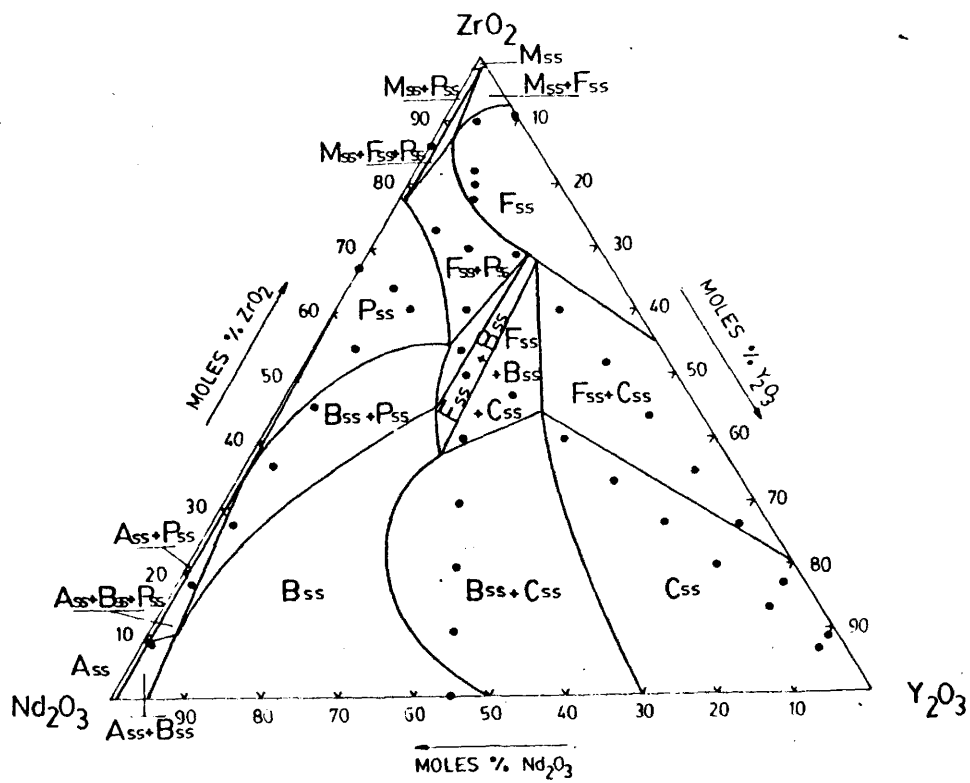


FIG.66. Diagrama de fases en estado sólido para el sistema ternario ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

tintas fases podrían variar ligeramente, sin embargo, la figura 66 indica de forma general el camino de la formación de soluciones sólidas dentro del sistema ternario por debajo del sólido.

A la vista de los resultados obtenidos, se pueden hacer las siguientes consideraciones sobre el sistema ternario  $ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3$  :

a) Al contrario de lo que ocurría en el sistema ternario anterior, la aplicación del concepto de radio catiónico medio de la solución sólida, no contribuye apenas a la formación de la solución sólida fluorítica.

b) La presencia de un ión como el  $Y^{3+}$ , creador activo de vacantes aniónicas, junto con otro ión trivalente  $Nd^{3+}$  con radio catiónico muy grande y, por tanto, formador de un compuesto definido con la circonia, cual es el circonato de neodimio  $Nd_2Zr_2O_7$ , combinan sus efectos en el sentido de fortalecer la presencia del compuesto definido en detrimento de la formación de la solución sólida fluorítica.

c) En el sistema no se ha detectado la formación de ningún compuesto ternario.

### 3. EL SISTEMA TERNARIO $ZrO_2-Y_2O_3-Dy_2O_3$ .

Dentro de este sistema han sido estudiados previamente los sistemas binarios  $ZrO_2-Y_2O_3$  y  $ZrO_2-Dy_2O_3$ , por lo que solamente se hace necesario el estudio del tercer sistema binario que configura el sistema ternario.

El estudio del sistema  $Y_2O_3-Dy_2O_3$  ha sido llevado a cabo sobre muestras que habían sido fundidas en el horno solar y enfriadas rápidamente al aire. La figura 67 muestra la evolución de

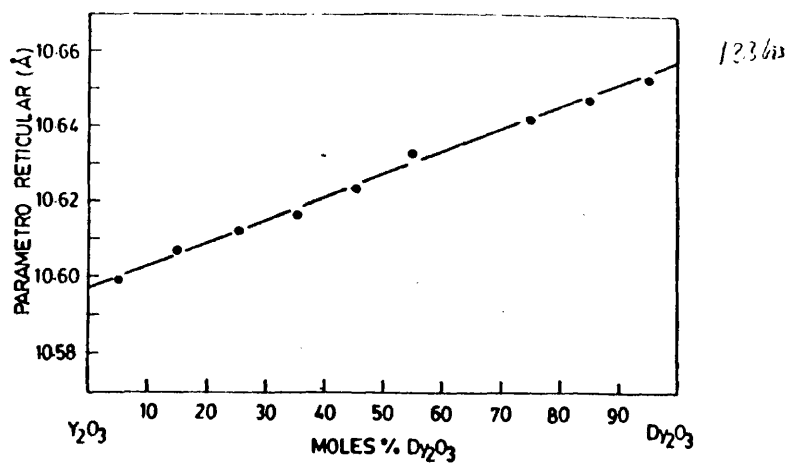


FIG.67. Variación del parámetro reticular de las soluciones sólidas en el sistema  $Y_2O_3-Dy_2O_3$ .

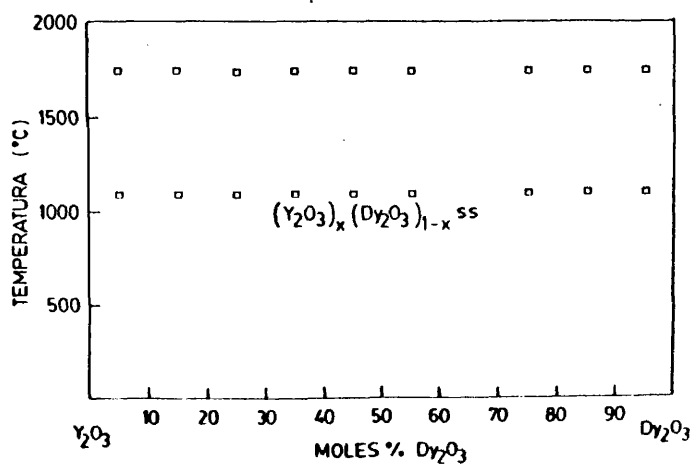


FIG.68. Diagrama de fases para el sistema  $Y_2O_3-Dy_2O_3$  en el subsolidus.

los parámetros reticulares de las distintas soluciones sólidas en función del contenido en  $Dy_2O_3$ . Tratamientos de las mismas composiciones a más bajas temperaturas sólo daban lugar a ligeras variaciones en el parámetro reticular de las mismas, por lo que se puede considerar que en este sistema existe una formación continua de cristales mixtos de sustitución sin lagunas de segregación de fases, es decir, los iones  $Y^{3+}$  y  $Dy^{3+}$  se reemplazan unos a otros discrecionalmente.

La magnitud de la celdilla unidad aumenta al crecer el contenido en  $Dy_2O_3$  desde  $10,60 \text{ \AA}$  hasta  $10,66 \text{ \AA}$ . La ausencia de líneas de superestructura en los nuevos retículos apunta hacia la distribución completamente irregular de los cationes  $Y^{3+}$  y  $Dy^{3+}$  en la miscibilidad ideal en estado sólido. La figura 68 muestra el diagrama de fases establecido para el sistema  $Y_2O_3-Dy_2O_3$  en el subsólido.

La figura 69 muestra el diagrama obtenido para el sistema ternario a la temperatura ambiente. El mismo ha sido establecido teniendo en cuenta los resultados experimentales obtenidos sobre 103 composiciones calentadas a  $1800^\circ C$  durante 5 horas y enfriadas lentamente en el horno.

La tabla XXV muestra los resultados de las medidas de difracción de rayos X sobre las composiciones enfriadas a la temperatura ambiente. De la misma se ha llegado a establecer el diagrama de fases en equilibrio, el cual se puede resumir de la siguiente forma:

a) En el diagrama existe un dominio monofásico, constituido por la solución sólida monoclinica de circonia, para concentra-

T A B L A XXV

Fases observadas mediante difracción de rayos X a la temperatura ambiente sobre composiciones del sistema  $ZrO_2-Y_2O_3-Dy_2O_3$ .

ZrO <sub>2</sub>	MOLES %		FASES PRESENTES
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
99	0,5	0,5	M <sub>SS</sub>
98	1	1	M <sub>SS</sub>
96	2	2	M <sub>SS</sub> + F <sub>SS</sub>
94	3	3	M <sub>SS</sub> + F <sub>SS</sub>
92	4	4	M <sub>SS</sub> + F <sub>SS</sub>
90	5	5	F <sub>SS</sub>
80	15	5	F <sub>SS</sub>
80	10	10	F <sub>SS</sub>
80	5	15	F <sub>SS</sub>
70	25	5	F <sub>SS</sub>
70	20	10	F <sub>SS</sub>
70	15	15	F <sub>SS</sub>
70	10	20	F <sub>SS</sub>
70	5	25	F <sub>SS</sub>
60	35	5	F <sub>SS</sub>
60	30	10	F <sub>SS</sub>
60	25	15	F <sub>SS</sub>
60	20	20	F <sub>SS</sub>
60	15	25	F <sub>SS</sub>
60	10	30	F <sub>SS</sub>

1342

60	5	35	$F_{SS}$
50	45	5	$F_{SS}$
50	40	20	$F_{SS}$
50	35	15	$F_{SS} + C_{SS}$
50	30	20	$F_{SS} + C_{SS}$
50	25	25	$F_{SS} + C_{SS}$
50	20	30	$F_{SS}$
50	15	35	$F_{SS}$
60	10	40	$F_{SS}$
50	5	45	$F_{SS}$
40	50	10	$F_{SS} + C_{SS}$
40	45	15	$F_{SS} + C_{SS}$
40	40	20	$F_{SS} + C_{SS}$
40	35	25	$F_{SS} + C_{SS}$
40	30	30	$F_{SS} + C_{SS}$
40	25	35	$F_{SS} + C_{SS}$
40	20	40	$F_{SS} + C_{SS}$
40	15	45	$F_{SS} + C_{SS}$
40	10	50	$F_{SS} + C_{SS}$
30	60	10	$F_{SS} + C_{SS}$
30	55	15	$F_{SS} + C_{SS}$
30	50	20	$F_{SS} + C_{SS}$
30	45	25	$F_{SS} + C_{SS}$
30	40	30	$F_{SS} + C_{SS}$
30	35	35	$F_{SS} + C_{SS}$
30	30	40	$F_{SS} + C_{SS}$
30	25	45	$F_{SS} + C_{SS}$

134<sup>3</sup>

30	20	50	$F_{SS} + C_{SS}$
30	15	55	$F_{SS} + C_{SS}$
30	10	60	$F_{SS} + C_{SS}$
20	70	10	$F_{SS} + C_{SS}$
20	65	15	$F_{SS} + C_{SS}$
20	60	20	$F_{SS} + C_{SS}$
20	55	25	$F_{SS} + C_{SS}$
20	50	30	$F_{SS} + C_{SS}$
20	45	35	$F_{SS} + C_{SS}$
20	40	40	$F_{SS} + C_{SS}$
20	35	45	$F_{SS} + C_{SS}$
20	30	50	$F_{SS} + C_{SS}$
20	25	55	$F_{SS} + C_{SS}$
20	20	60	$F_{SS} + C_{SS}$
20	15	65	$F_{SS} + C_{SS}$
20	10	70	$F_{SS} + C_{SS}$
10	60	30	$F_{SS} + C_{SS}$
10	45	45	$F_{SS} + C_{SS}$
10	30	60	$F_{SS} + C_{SS}$
10	10	80	$F_{SS} + C_{SS}$
5	90	5	$C_{SS}$
5	5	90	$C_{SS}$
55	35	10	$F_{SS}$
55	10	35	$F_{SS}$
52	38	10	$F_{SS}$
52	10	38	$F_{SS}$
48	42	10	$F_{SS} + C_{SS}$

1344

48	10	42	$F_{SS}$
45	45	10	$F_{SS} + C_{SS}$
45	10	45	$F_{SS} + C_{SS}$
25	65	10	$F_{SS} + C_{SS}$
25	10	65	$F_{SS} + C_{SS}$
22	68	10	$F_{SS} + C_{SS}$
22	10	68	$F_{SS} + C_{SS}$
18	72	10	$F_{SS} + C_{SS}$
18	10	72	$F_{SS} + C_{SS}$
15	75	10	$F_{SS} + C_{SS}$
15	10	75	$F_{SS} + C_{SS}$

---

1345

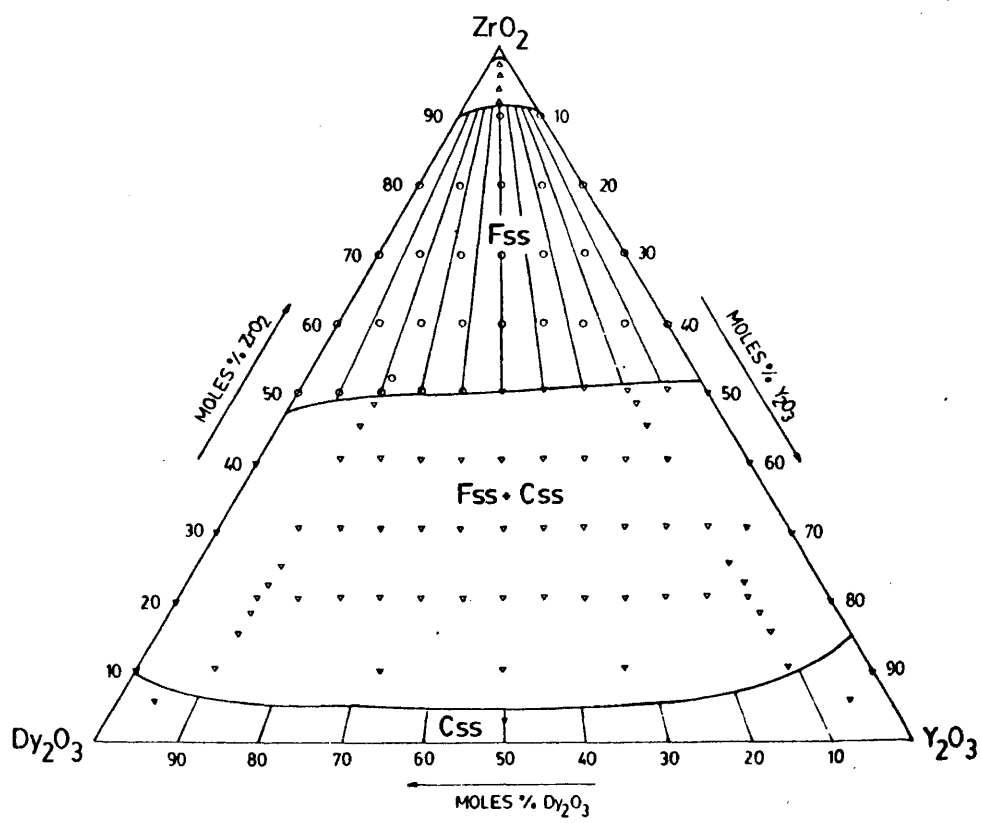


FIG.69. Distribución de fases en estado sólido a la temperatura ambiente en el sistema ternario  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Dy_2O_3$ .

ciones en  $Y_2O_3$  y  $Dy_2O_3$  menores de 1 mol % de ambos óxidos.

b) Concentraciones más ricas en  $Y_2O_3$  y  $Dy_2O_3$  dan lugar a la formación de un dominio bifásico, constituido por las soluciones sólidas de circonia monoclinica y cúbica fluorítica.

c) Desde las concentraciones que delimitan el dominio bifásico  $M_{SS} + F_{SS}$ , comienza un amplio dominio de soluciones sólidas que se extiende hasta una concentración máxima de 25 moles % de cada uno de los óxidos  $Y_2O_3$  y  $Dy_2O_3$ . Este campo, formado por la solución sólida fluorítica, constituye la región más importante del sistema ternario. En el mismo, la evolución del parámetro de la celdilla unidad de dicha solución sólida fluorítica se hace de acuerdo con la relación  $Y_2O_3/Dy_2O_3$ , según nos muestra la figura 70.

La estabilidad térmica de esta solución sólida se mantiene en todo el intervalo de temperaturas que va desde el ambiente hasta el sólido. Este resultado indica las posibilidades de aplicación de los materiales formulados en esta región del sistema en tecnología de altas temperaturas y como electrolitos sólidos.

d) Existe también en el sistema un amplio dominio formado por las soluciones sólidas cúbicas de tipo fluorita y  $Tl_2O_3$ , que surge como consecuencia de la segregación de las mismas para concentraciones muy altas en ambos óxidos aditivos.

e) Finalmente, una zona constituida por la solución sólida ternaria de estructura cúbica, está presente en el sistema para concentraciones muy próximas a los extremos de los dos óxidos de ytrio y de disprosio.

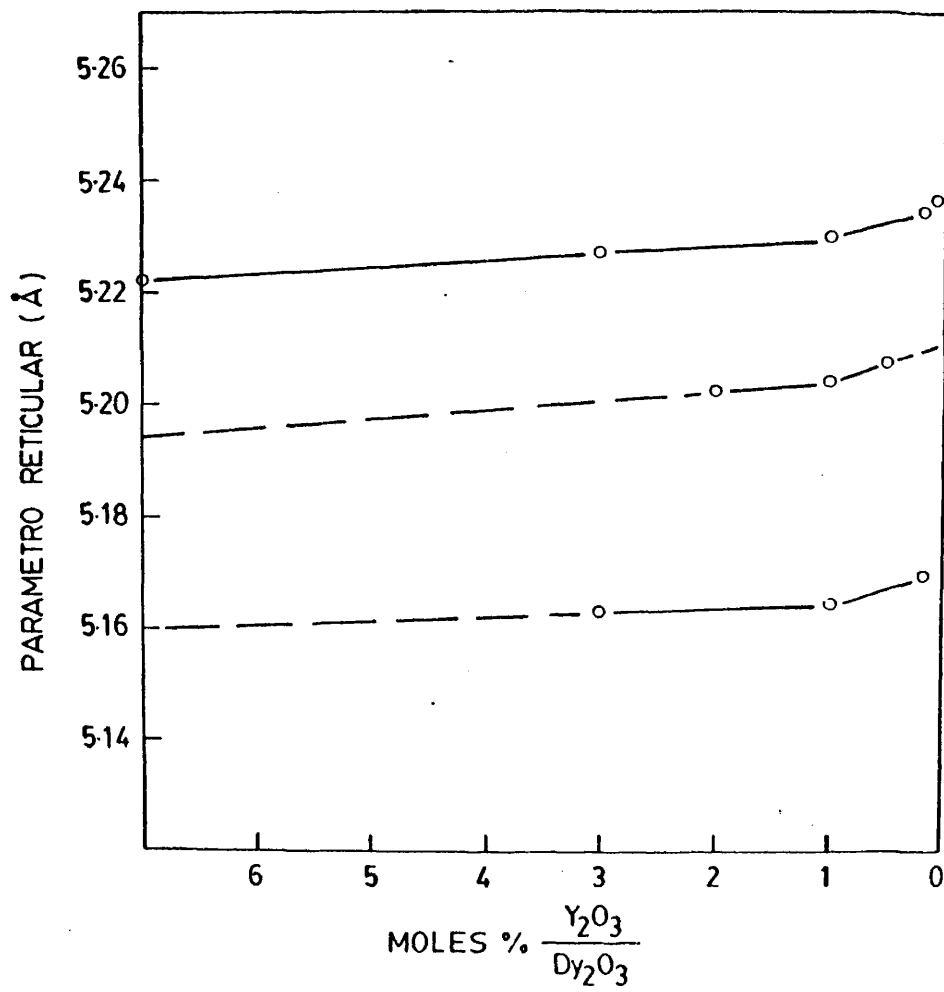


FIG.70. Evolución del parámetro reticular de la solución sólida fluorítica en función de la relación  $Y_2O_3/Dy_2O_3$ .

#### 4. EL SISTEMA TERNARIO $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Er_2O_3$ .

El sistema es muy similar al anterior como corresponde a óxidos con la misma estructura. El sistema binario  $Y_2O_3$ - $Er_2O_3$  presenta la misma distribución de fases que su homónimo  $Y_2O_3$ - $Dy_2O_3$ . Las figuras 71 y 72 nos muestran la variación de los parámetros reticulares de las soluciones sólidas presentes en el mismo, y el diagrama de fases establecido para el sistema en el subsólido.

Este resultado indica que entre ambos óxidos existe una serie continua de soluciones sólidas de fórmula general:  $(Y_2O_3)_x$ - $(Er_2O_3)_{1-x}$ , en las que los iones  $Y^{3+}$  y  $Er^{3+}$  se distribuyen irregularmente en una situación de completa miscibilidad. De acuerdo con el radio iónico más pequeño del ión  $Er^{3+}$  (0,89 Å), el parámetro cristalino de las soluciones sólidas disminuye, en función del contenido en  $Er_2O_3$ , desde 10,60 Å hasta 10,54 Å.

De acuerdo con los resultados experimentales, la presencia de un eutéctico en este sistema es improbable, lo cual puede hacerse extensivo al sistema anteriormente estudiado  $Y_2O_3$ - $Dy_2O_3$ . Esta consideración está soportada por el hecho de que el examen radiocristalográfico de las soluciones sólidas enfriadas rápidamente desde la fusión, no revelan más que la presencia de una sola solución sólida cúbica con estructura del tipo  $Tl_2O_3$ .

La figura 73 y la tabla XXVI dan cuenta de los resultados obtenidos sobre composiciones ternarias dentro del sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Er_2O_3$ , las cuales han sido examinadas por difracción de rayos X a la temperatura ambiente. En el mismo se han observado las siguientes regiones de soluciones sólidas:

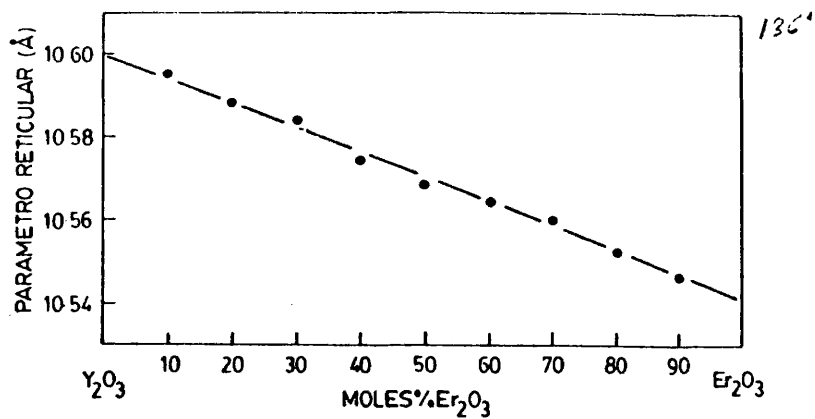


FIG.71. Variación de los parámetros reticulares de las soluciones sólidas del sistema  $Y_2O_3-Er_2O_3$ .

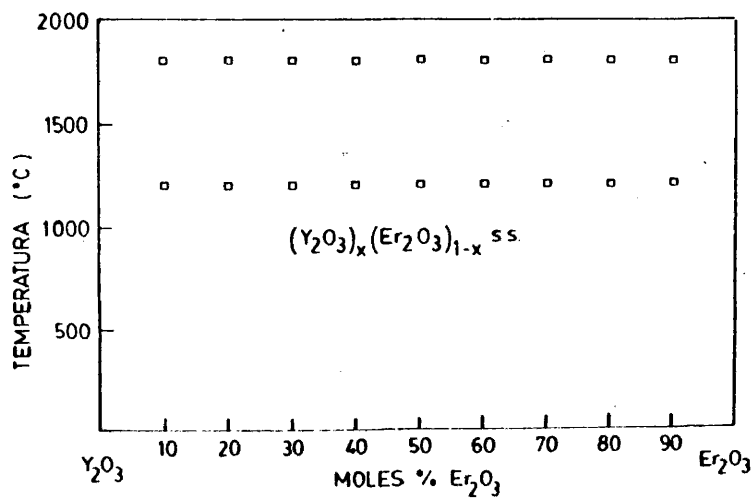


FIG.72. Diagrama de fases en estado sólido para el sistema  $Y_2O_3-Er_2O_3$ .

T A B L A XXVI

Resultados de las medidas de difracción de rayos X sobre composiciones ternarias enfriadas al aire en el sistema  $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ .

MOLES %			FASES PRESENTES
ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
99	0,5	0,5	M <sub>SS</sub>
98	1	1	M <sub>SS</sub> + F <sub>SS</sub>
96	2	2	M <sub>SS</sub> + F <sub>SS</sub>
94	3	3	M <sub>SS</sub> + F <sub>SS</sub>
92	4	4	F <sub>SS</sub>
90	5	5	F <sub>SS</sub>
85	5	15	F <sub>SS</sub>
80	10	10	F <sub>SS</sub>
80	15	5	F <sub>SS</sub>
70	5	25	F <sub>SS</sub>
70	10	20	F <sub>SS</sub>
70	25	5	F <sub>SS</sub>
60	5	35	F <sub>SS</sub>
60	10	30	F <sub>SS</sub>
60	20	20	F <sub>SS</sub>
60	35	5	F <sub>SS</sub>
50	5	45	F <sub>SS</sub>
50	10	40	F <sub>SS</sub>
50	15	35	F <sub>SS</sub>
50	20	30	F <sub>SS</sub>

50	30	20	$F_{SS} + C_{SS}$
50	35	15	$F_{SS} + C_{SS}$
50	40	10	$F_{SS} + C_{SS}$
50	45	5	$F_{SS} + C_{SS}$
52	38	10	$F_{SS}$
52	43	5	$F_{SS}$
48	10	42	$F_{SS} + C_{SS}$
48	42	10	$F_{SS} + C_{SS}$
40	10	50	$F_{SS} + C_{SS}$
40	25	35	$F_{SS} + C_{SS}$
40	35	25	$F_{SS} + C_{SS}$
40	50	10	$F_{SS} + C_{SS}$
30	10	60	$F_{SS} + C_{SS}$
30	25	45	$F_{SS} + C_{SS}$
30	35	35	$F_{SS} + C_{SS}$
30	50	20	$F_{SS} + C_{SS}$
30	60	10	$F_{SS} + C_{SS}$
20	10	70	$F_{SS} + C_{SS}$
20	25	55	$F_{SS} + C_{SS}$
20	40	40	$F_{SS} + C_{SS}$
20	60	20	$F_{SS} + C_{SS}$
20	70	10	$F_{SS} + C_{SS}$
18	10	72	$F_{SS} + C_{SS}$
18	72	10	$F_{SS} + C_{SS}$
15	10	75	$C_{SS}$
15	75	10	$C_{SS}$
10	10	80	$C_{SS}$

1364

10	30	60	$C_{SS}$
10	45	45	$F_{SS} + C_{SS}$
10	60	30	$C_{SS}$
10	80	10	$C_{SS}$
5	5	90	$C_{SS}$
5	90	5	$C_{SS}$

---

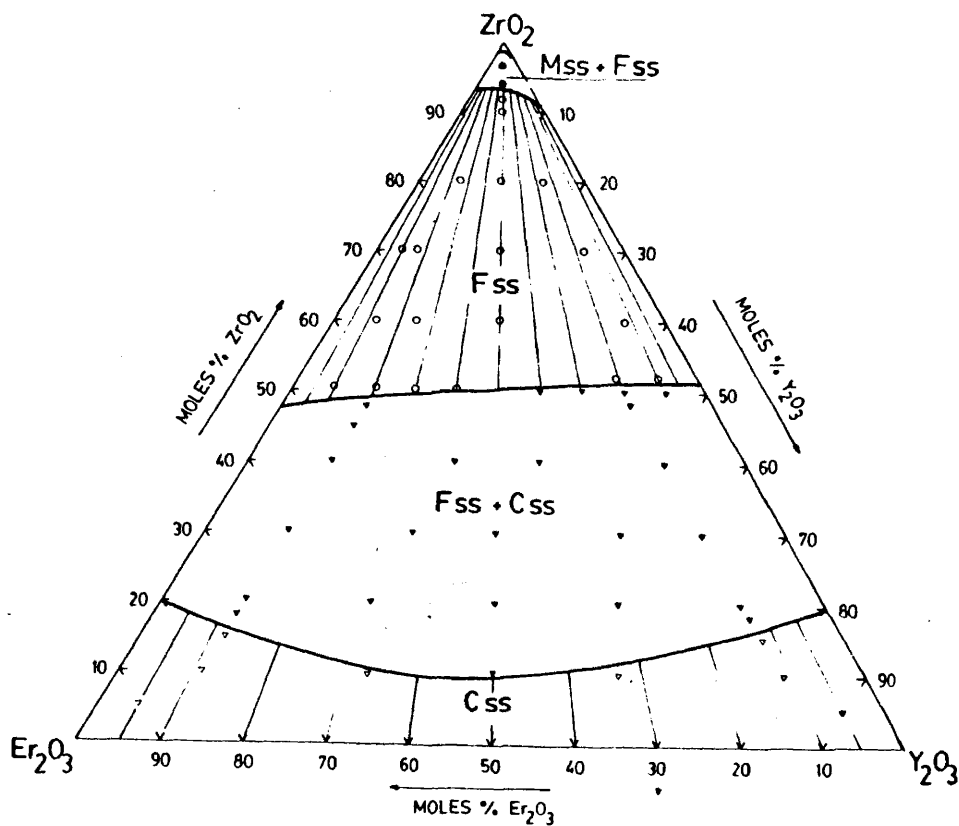


FIG.73. Distribución de fases en estado sólido a la temperatura ambiente en el sistema ternario  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

a) Una región perteneciente a concentraciones muy bajas en  $Y_2O_3$  y  $Er_2O_3$ , en la que se pone más de manifiesto la influencia determinante de las lagunas de iones oxígeno sobre la estabilización de la circonia. De esta forma, se ha encontrado que la cantidad necesaria para estabilizar la circonia, expresada en moles % de  $Y_2O_3 + Er_2O_3$ , es menor que la que se necesitaría añadiendo por separado cada uno de ellos. Ello indica, que aún cuando ambos óxidos forman soluciones sólidas entre sí, en presencia de  $ZrO_2$  la reacción de aquéllos con ésta es preferente, lo cual lleva consigo un estrechamiento en el dominio monofásico de  $M_{SS}$  y en el bifásico constituido por las soluciones sólidas  $M_{SS} + F_{SS}$ .

b) Otra región en la que existe un importante dominio monofásico constituido por la solución sólida fluorítica, la cual es estable termicamente desde la temperatura ambiente hasta el sólido.

c) Para altas concentraciones de los óxidos aditivos, el sistema presenta un amplio dominio formado por la coexistencia de dos fases con estructura cúbica fluorítica y del tipo  $Tl_2O_3$ .

d) Muy cerca de los extremos correspondientes a  $Y_2O_3$  y  $Er_2O_3$ , solamente está presente la solución sólida ternaria cúbica de fórmula general  $(ZrO_2)_{1-(x+y)} (Y_2O_3)_x (Er_2O_3)_y$ .

##### 5. CINÉTICA DE FORMACION DE LA SOLUCION SOLIDA FLUORITICA EN SISTEMAS $ZrO_2-Y_2O_3-Ln_2O_3$ .

Si bien el problema de la estabilización de la circonia ha sido abordado en varios trabajos en los últimos años, sin embargo, el estudio de la cinética y mecanismo de la interacción de la circonia con óxidos de tierras raras no ha sido hecho hasta hoy. Por ello, el objetivo fundamental de esta parte de la presente investigación fué el de conocer las posibilidades de síntesis de la solución sólida fluorítica por interacción directa de los óxidos, así como establecer el mecanismo de interacción de los mismos.

El estudio cinético de la formación de soluciones sólidas ternarias basadas en circonia se ha abordado en tres sistemas:  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3$  y  $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ , considerándose que el comportamiento de los óxidos de cerio, neodimio y erbio es representativo del resto de los óxidos lantánidos, tanto en sus distintos tipos de estequiometría, como en su propia estructura o en las de las soluciones sólidas binarias que forman con la circonia. Puesto que la adición de pequeñas cantidades de óxido de ytrio o de un óxido de los elementos lantánidos conduce a la transformación de la red monoclinica de la circonia en una solución sólida con estructura cúbica centrada en las caras del tipo de la fluorita, la cinética del proceso de formación de dichas soluciones sólidas se centra en el estudio del avance de la transformación monoclinica  $\rightarrow$  cúbica de la circonia.

La teoría cinética de las reacciones en estado sólido ha de establecerse sobre bases topoquímicas, ya que los conceptos de

molecularidad y orden de reacción, esenciales en la cinética de las reacciones en estado líquido o gaseoso, apenas si tienen validez cuando los reactivos no llegan a alcanzar un nivel atómico o molecular de miscibilidad. Así, en la reacción entre dos sólidos A y B para dar un compuesto de adición  $A_m B_n$ , los reactivos constituyen dos fases diferentes que están espacialmente separadas por otra fase, el producto de reacción.

El desarrollo de la reacción implicará, por lo tanto, el transporte de los reactivos a través de los límites de fase y a través del compuesto formado. Mientras que el transporte a través del producto de reacción es un fenómeno esencialmente de difusión, el transporte en el límite de la fase es un proceso que incluye la reacción propiamente dicha, ya que se considera en él la ruptura y la formación de enlaces. Otro aspecto característico en las reacciones en estado sólido es el proceso de formación y crecimiento de los núcleos cristalinos de la fase producto.

Tanto en los procesos de transporte de materia como en la nucleación, la actividad de las especies químicas que intervienen está directamente relacionada con la existencia de defectos puntuales en su superficie o en sus redes cristalinas aceptándose, de manera general, que el período de relajación de dichos defectos es infinitamente menor que el tiempo de reacción y que, verdaderamente, existe un equilibrio local en todos los puntos durante la reacción.

Los tres aspectos fundamentales descritos para reacciones de adición (transporte a través de los límites de fase, transporte a través del producto de reacción y nucleación) son comu-

nes, en mayor o menor medida, a otros procesos en estado sólido, reacciones de descomposición, transformaciones de fase, etc., y han servido de fundamento en el desarrollo de las distintas teorías cinéticas. Estas han tratado de establecer, sobre las bases físicas de estos procesos, un modelo matemático que se traduce fundamentalmente en la ecuación de velocidad (evolución de la concentración de las fases de los reactivos o de los productos en función del tiempo).

Desde el punto de vista de un mayor interés tecnológico, tanto en los procesos cerámicos como metalúrgicos, el estudio cinético se ha centrado en reactivos policristalinos o en polvo. Logicamente, debería esperarse que la velocidad de reacción con este tipo de reactivos fuese una función demasiado complicada, dado el gran número de variables, tales como distribución y tamaño de partícula, densidad y porosidad, áreas de contacto entre los reactivos, etc., que deberían de considerarse y que, en la mayoría de los casos, ni siquiera permanecen constantes ni pueden controlarse a lo largo de la reacción.

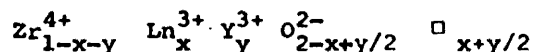
Sin embargo, y aún partiendo de consideraciones demasiado simplificadas, JANDER (122) establece una función cinética de tipo parabólico que, sin tener una base física real, puede describir un gran número de procesos en los que la difusión de los reactivos a través del producto de reacción es el factor determinante de la velocidad global de los mismos.

Posteriormente KROEGER y ZIEGLER (123) (124), GINSTLING y BROMSHEIN (125), KOMATSU (126) y otros autores han desarrollado nuevos modelos cinéticos en base a la difusión, introduciendo

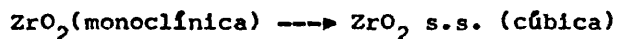
nuevas variables, tamaño de partícula, áreas de contacto, etc., que los aproximen más a las condiciones y a la geometría reales de la reacción.

Del mismo modo, se han determinado modelos cinéticos en los que, o bien se toma como base la nucleación, AVRAMI (127) (128) (129), o bien, suponiendo que tanto la nucleación como la difusión de las especies que intervienen en la reacción son lo suficientemente rápidas, se toma la reacción en el límite de fase como proceso determinante de la velocidad global, LAIDLER (130).

La formación de soluciones sólidas con estructura de tipo fluorita en sistemas ternarios del  $ZrO_2$ , se podría plantear en términos de una reacción de adición con formación de un producto no estequiométrico del tipo:



o bien, de acuerdo con AVRAMI (6), en términos de una transformación de fase:



por sustitución catiónica y formación de vacantes aniónicas en la subred de aniones de la circonia.

La consideración de este doble aspecto hizo que se eligiese, en primer lugar, el modelo cinético de AVRAMI, que aún siendo en principio aplicable a transformaciones de fase, se ajusta, de manera general, a la mayoría de las transformaciones en estado sólido.

Este análisis cinético supone la formación de núcleos activos de crecimiento de la fase producto a partir de determina-

dos puntos o núcleos potenciales ya existentes en la fase inicial. El avance de la reacción, formación de la fase producto, estará determinado por el crecimiento de estos núcleos, o lo que es lo mismo, por el avance de la interfase de reacción y la destrucción de la estructura circundante.

Dada la complejidad de este modelo, se han desarrollado diversas expresiones matemáticas más simplificadas, cuya aplicación a los distintos tipos de reacciones y transformaciones es más factible. Fundamentalmente, tanto los desarrollos matemáticos de TOMPKINS (131) y JAKOBS (132), para reacciones de descomposición, como el de CHRISTIAN (133) para transformaciones de fase, consideran conjuntamente la formación y el crecimiento de los núcleos, llegando a expresiones matemáticas similares de la ecuación de velocidad.

Aún considerando condiciones límites en estos desarrollos, la de más amplia aceptación, siendo aplicable a la mayoría de las transformaciones en estado sólido, ha sido la ecuación de EROFEEV (134):

$$\ln(1-x) = -(kt)^m$$

donde  $x$  representa la fracción de reactivo transformado,  $k$  es la constante de velocidad de reacción (formación y crecimiento de núcleos) y  $m$  es un factor que viene determinado por:

(a) Velocidad y mecanismo de formación de los núcleos. La velocidad en principio puede ser nula, caso de que todos los núcleos potenciales de crecimiento se encuentren en el comienzo de la reacción, ser constante o disminuir, caso de que algunos núcleos potenciales sean incluidos en núcleos de crecimiento en

el transcurso de la reacción.

El mecanismo de formación de núcleos más aceptado, es el de activación en un sólo paso de los núcleos potenciales, presentes en la matriz del reactivo con un mismo contenido energético. Sin embargo, también se pueden considerar nucleaciones en varios pasos, por adiciones sucesivas de núcleos potenciales hasta alcanzarse un tamaño óptimo, y considerarse nucleaciones en las que estos núcleos potenciales no tengan el mismo contenido energético.

(h) Mecanismo de propagación de la interfase de reacción. Distinguiéndose dos tipos de mecanismos, el controlado por la reacción en la interfase, y el controlado por la difusión a través de la misma.

(c) Geometría del crecimiento de los núcleos que, dependiendo principalmente de la naturaleza de la matriz, puede ser mono, bi, o tridimensional, considerándose generalmente que el crecimiento es isotrópico.

En resumen, el modelo cinético de AVRAMI, y su expresión matemática según EROFE'EV, puede describir cualquier tipo de proceso en estado sólido, quedando determinado su mecanismo, o lo que es lo mismo, la fase determinante de su velocidad de reacción por el valor del factor  $m$ . HULBERT (135), atendiendo a los valores de dicho parámetro, establece una clasificación de las reacciones en estado sólido.

El estudio se llevó a cabo sobre composiciones ternarias que, de acuerdo con los diagramas de fases estudiados anteriormente, darían como único producto final de reacción la solución

sólida fluorítica. Siguiendo el método habitual las composiciones se prepararon a partir de sus correspondientes óxidos, con una pureza superior al 99,9 % y un tamaño de partícula menor que  $35 \mu\text{m}$ . Las mezclas de óxidos se homogeneizaron en acetona y se prensaron en forma de pequeñas pastillas a  $1500 \text{ Kg/cm}^2$ .

Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en el intervalo de temperaturas de  $1300^{\circ}\text{C}$ – $1650^{\circ}\text{C}$ , bien en un horno eléctrico de resistencia de molibdeno o de resistencia de rodio. La temperatura de las muestras se controló durante los procesos con un termopar Pt-Rh 6% / Pt-Rh 30%, en cuyo extremo se colocaron las muestras, asegurando un error máximo de  $\pm 10^{\circ}\text{C}$ . Los períodos de tratamiento oscilaron entre cinco minutos y treinta horas, enfriándose las muestras al cabo de los mismos, hasta la temperatura ambiente, en una corriente de aire frío sobre una placa metálica.

#### 5.1. Determinación de la fracción de circonia transformada.

La determinación de la fracción de circonia transformada desde la fase monoclinica inicial, correspondiente al óxido puro, hasta la fase cúbica, correspondiente a la solución sólida ternaria, fué llevada a cabo mediante análisis cuantitativo de difracción de rayos X. Siendo esta la única técnica posible dada la similitud de comportamiento que la circonia monoclinica y las soluciones sólidas basadas en este óxido presentan a otros sistemas analíticos.

Entre los métodos que se citan en la bibliografía de manera específica para la determinación cuantitativa por difracción de rayos X en mezclas que contienen varias fases de circonia caben

destacar, el de DUWEZ y ODELL (136), el de KLUG y ALEXANDER (137) y el de GARVIE y NICHOLSON (138). Con todos estos métodos se ha tratado de conseguir un sistema directo de determinación, sin necesidad de recurrir a la introducción de una sustancia patrón.

DUWEZ y ODELL (136), aún considerando la relación de intensidades de la línea de difracción (111) de la fase cúbica con las líneas (11 $\bar{1}$ ) o (111) de la fase monoclinica, no llegan a una expresión lineal, apreciándose un error considerable en las curvas de calibración.

En el método de la matriz de KLUG y ALEXANDER (137), la fracción de circonia monoclinica presente en una mezcla viene determinada por la relación  $I_m/(I_m)_0$ , donde  $I_m$  es la intensidad de una línea de difracción de este componente en la mezcla y  $(I_m)_0$  es la intensidad de esta misma línea en el componente puro. Es, por lo tanto, una aplicación de un método más general dado por estos autores. Este método adolece de falta de precisión debido al error experimental que implica relacionar intensidades de dos muestras diferentes y por otra parte a que la relación

$$x_m = I_m/(I_m)_0$$

es sólo válida en el supuesto de que el coeficiente de absorción másica sea practicamente igual en la circonia monoclinica y en sus soluciones sólidas o en sus mezclas.

El método polimórfico de GARVIE y NICHOLSON (138) parte de la relación dada por ADAMS y COX (139):

$$I_m(11\bar{1}) \cdot I_m(111) = I_c(111)$$

que sólo sería válida en el caso de que unicamente los iones  $Zr^{4+}$  contribuyesen a la intensidad de las líneas de difracción, pero

que induce un error de un diez por ciento cuando se considera la contribución que los iones  $O^{2-}$  tienen en la intensidad de las líneas de difracción de la circonia monoclinica.

Según esta expresión, GARVIE y NICHOLSON (138) determinan las fracciones de circonia monoclinica y circonia cúbica o tetragonal, para mezclas binarias, en la forma:

$$x_m = \frac{I_m(11\bar{1}) + I_m(111)}{I_m(11\bar{1}) + I_m(111) + I_c(111)}$$

$$x_c = \frac{I_c(111)}{I_m(11\bar{1}) + I_m(111) + I_c(111)}$$

ecuaciones en las que, aún no teniendo en cuenta el factor de forma de las fases ni el coeficiente de polarización de Lorentz, el error se reduce hasta el cinco por ciento. La exactitud que se consigue ha sido confirmada por otros autores (140), aunque no se ha encontrado justificación teórica de la misma.

La presencia de iones pesados (Ce, Nd, Er), hace que el coeficiente de absorción másico sea mucho mayor en las soluciones sólidas basadas en circonia que en este óxido. Por otra parte, la posible formación de más de un tipo de solución sólida o de un compuesto en los que entrara a formar parte la circonia, así como la presencia de otras fases correspondientes al resto de los óxidos que intervienen en la reacción, imposibilitan la aplicación rigurosa de cualquiera de estos métodos específicos en el presente estudio.

Entre los métodos generales, el más difundido y el que quizás, conlleve un error menor es el método del patrón interno de KLUG y ALEXANDER (137). Sin embargo, la problemática de la elección de un patrón adecuado para las distintas fases, su homoge-

neización y, sobre todo, el solapamiento de sus picos de difracción con los de las fases presentes en la muestra, hicieron desaconsejable también este método.

Se trató de elaborar un método de determinación directa, en el que no hubiese necesidad de utilizar una sustancia patrón, y que se pudiese aplicar en mezclas que contuvieran más de dos fases.

Inicialmente el desarrollo teórico de este método es similar al del patrón interno de KLUG y ALEXANDER (137) ya que, lo mismo que en éste, se intenta eliminar la determinación de los coeficientes de absorción.

En una muestra homogénea, que no presenta orientaciones preferenciales ni fenómenos de extinción o micro-absorción, la intensidad  $I_1$  de un pico determinado de una fase  $i$  es directamente proporcional a la fracción en volumen  $V_1$  de dicha fase en la muestra e inversamente proporcional al coeficiente de absorción lineal  $\mu_{1m}$  de la muestra.

La intensidad  $I_1$  viene determinada por la expresión:

$$I_1 = \frac{K R_1 V_1}{2\mu_{1m}} \quad [1]$$

donde:

$V_1$  = fracción en volumen de la fase  $i$  en la muestra

$K$  = constante que depende únicamente del tipo de radiación y del tamaño del haz

$R_1$  = factor que depende del pico de difracción elegido y de la fase que se determina

$\mu_{1m}$  = coeficiente de absorción lineal másico de la muestra.

El término  $R_i$ , que incluye el factor de polarización de Lorentz, responde a la expresión matemática:

$$R_i = \frac{1}{v_i^2} [ |F_i|^2 P_i \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta_i}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) ] \cdot e^{-2M_i}$$

siendo:

$v_i$  = volumen de la celdilla unidad

$F_i$  = factor de forma, dependiente de la estructura

$\theta_i$  = ángulo de difracción

$P_i$  = multiplicidad del pico de difracción

$M_i$  = corrección debida a la temperatura, en general se considera igual para todas las fases.

el término entre paréntesis comprende el factor de polarización de Lorentz  $L_p$ .

El coeficiente de absorción lineal másica de una muestra depende de la naturaleza y de la concentración de todos los iones presentes en la misma, independientemente de la fase en que los iones se encuentren, y puede expresarse en función de los coeficientes de cada una de dichas fases según la relación:

$$\mu_m = \frac{\mu_{lm}}{\rho_m} \sum x_i \mu_i \quad [2]$$

donde:

$\mu_m$  = coeficiente de absorción másico de la muestra

$\mu_{lm}$  = coeficiente de absorción lineal de la muestra

$\rho_m$  = densidad de la muestra

$x_i$  = fracción en peso de cada fase  $i$

$\mu_i$  = coeficiente de absorción másico de la fase  $i$

Considerando la expresión [ 2 ] y considerando que:

$$v_i = \frac{x_i \rho_m}{\rho_i}$$

la expresión [1] queda en la forma:

$$I_i = \frac{K R_i x_i}{2 \rho_i \sum x_i \mu_i}$$

expresando la intensidad en función de la fracción en peso de la fase i en la muestra.

Para una mayor facilidad en la exposición, los factores que dependen específicamente de la fase y del tipo de radiación se engloban en único factor  $K_i$ , y el término  $\sum \mu_i x_i$  se designa por  $\mu_T$ , simplificando la expresión anterior en la forma:

$$I_i = \frac{K_i x_i}{\mu_T}$$

Para una mezcla de N componentes:

$$I_1 = \frac{K_1 x_1}{\mu_T}$$

$$I_2 = \frac{K_2 x_2}{\mu_T}$$

$$I_N = \frac{K_N x_N}{\mu_T}$$

despejando en todos los casos  $\mu_T$  e igualando:

$$\frac{K_1 x_1}{I_1} = \frac{K_2 x_2}{I_2} = \dots = \frac{K_i x_i}{I_i} = \dots = \frac{K_N x_N}{I_N}$$

evidentemente y haciendo  $A_i = \frac{1}{K_i}$

$$\frac{A_1 I_1}{x_1} = \frac{A_2 I_2}{x_2} = \dots = \frac{A_i I_i}{x_i} = \dots = \frac{A_N I_N}{x_N} \quad [3]$$

Teniendo en cuenta que  $x_1 + x_2 + \dots + x_i + \dots + x_N = 1$

$$\frac{A_i I_i}{x_i} = A_1 I_1 + A_2 I_2 + \dots + A_i I_i + \dots + A_N I_N$$

y por lo tanto:

$$x_i = \frac{A_i I_i}{A_1 I_1 + A_2 I_2 + \dots + A_i I_i + \dots + A_N I_N}$$

siendo la expresión general:

$$x_i = \frac{A_i I_i}{\sum A_i I_i} \quad [4]$$

Teóricamente los coeficientes  $A_i$  que afectan a la intensidad de los picos elegidos en cada una de las fases que forman la muestra, puede calcularse en valor absoluto según la expresión:

$$A_i = \frac{\rho_i}{R_i} = \frac{\rho_i}{\frac{1}{v_i^2} [ |F_i|^2 \rho_i \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta_i}{\sin^2 \theta_i} \right) ] e^{-2M_i}}$$

sin embargo, se considera más factible la determinación experimental, atendiendo a la expresión [3], de sus valores relativos respecto al de un determinado componente en la mezcla.

En el presente estudio se fijó el valor del coeficiente de la solución sólida de estructura cúbica,  $A_c = 1.0$ , y se determinaron los coeficientes  $A_m$ , correspondientes a la circonia monoclinica y  $A_p$ , correspondiente al compuesto  $Nd_2Zr_2O_7$ .

Los coeficientes  $A_m$  y  $A_p$  se determinaron sobre una serie de muestras patrón que contenían cantidades variables de circo-

nia monoclinica y de la solución sólida ternaria de los sistemas estudiados, de acuerdo con la expresión general dada,

$$\frac{x_m}{x_c} = A_m \frac{I_m}{I_c}$$

y sobre muestras patrón que contenían las tres fases, circonia monoclinica, solución sólida ternaria cúbica y el compuesto de tipo pirocloro, ajustando la expresión general en la forma

$$\frac{1}{x_c} - 1 = \frac{A_m I_m}{I_c} + \frac{A_p I_p}{I_c}$$

a un hiperplano.

Para las líneas de difracción observadas:

	<u>h k l</u>	<u>d(Å)</u>	<u>2 θ</u>
ZrO <sub>2</sub> monoclinica	1 1 1	3.15	28.3
ZrO <sub>2</sub> s.s. cúbica	1 1 1	2.99	29.9
Nd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> pirocloro	1 1 1	3.05	29.3

los valores de los coeficientes determinados fueron:

$$\begin{aligned} A_c &= 1.0 \\ A_m &= 1.7 \\ A_p &= 1.1 \end{aligned}$$

estos valores fueron independientes de la composición de la fase cúbica e iguales en todos los sistemas.

La figura 74 muestra la representación de la fracción de circonia cúbica determinada siguiendo este método frente a la fracción real, en mezclas binarias, fase monoclinica - fase cúbica, en el sistema ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>. Del mismo modo en la tabla XXVII se muestran los valores reales y los valores determina-

15/68

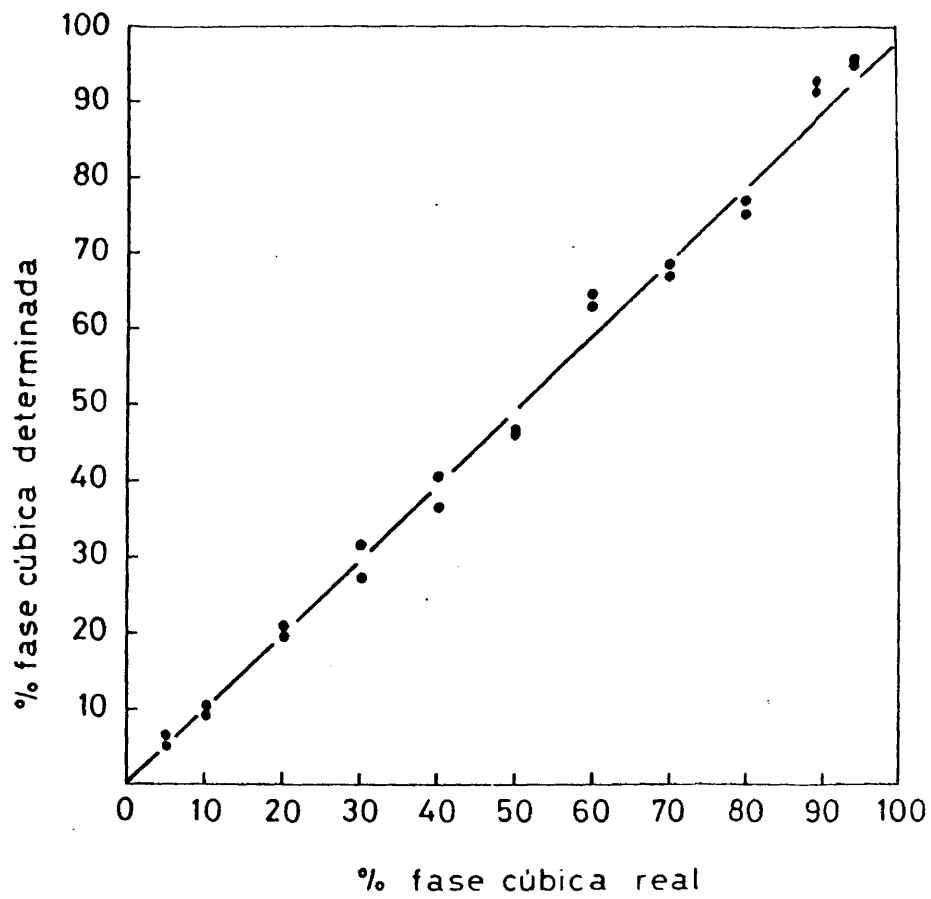


FIG.74. Fracción de circonia cúbica medida frente a la calculada para el sistema ternario  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ .

1517n

T A B L A XXVII

Valores reales y valores determinados por análisis cuantitativo de difracción de rayos X, de las fracciones en peso en una mezcla ternaria  $ZrO_2$  monoclinica /  $(ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3)$ ss. cúbica /  $Nd_2Zr_2O_7$  pirocloro.

Fracciones reales			Fracciones determinadas		
m	c	p	m	c	p
0.10	0.45	0.45	0.11	0.45	0.44
0.20	0.40	0.40	0.21	0.42	0.37
0.20	0.60	0.20	0.23	0.58	0.19
0.20	0.20	0.60	0.23	0.20	0.57
0.30	0.35	0.35	0.31	0.36	0.33
0.40	0.30	0.30	0.40	0.31	0.29
0.40	0.20	0.40	0.41	0.21	0.38
0.40	0.40	0.20	0.38	0.43	0.19
0.50	0.25	0.25	0.53	0.25	0.22
0.60	0.20	0.20	0.60	0.21	0.19
0.60	0.30	0.10	0.59	0.31	0.10
0.70	0.15	0.15	0.70	0.14	0.16
0.80	0.10	0.10	0.81	0.09	0.10

dos en mezclas que contenían las tres fases del sistema  $ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3$ . En ambos casos, así como en el resto de los sistemas estudiados se pone de manifiesto la aceptable exactitud de este método.

Por otra parte, en mezclas binarias conteniendo circonia monoclinica y una solución sólida cúbica de este óxido, la expresión quedaría en la forma:

$$x_m = \frac{1.7 I_m}{1.7 I_m + I_c}$$
$$x_c = \frac{I_c}{1.7 I_m + I_c}$$

expresiones que coinciden con las de GARVIE y NICHOLSON (138) en el método polimórfico si se tiene en cuenta que la relación de las intensidades de las líneas de difracción  $(1\ 1\ \bar{1})$  y  $(1\ 1\ 1)$  de la circonia monoclinica es constante. En los difractogramas estudiados esta relación fué de 0.7 y por lo tanto,  $I_m(1\ 1\ \bar{1}) + I_m(1\ 1\ 1) = 1.7 I_m(1\ 1\ \bar{1})$ .

Simultaneamente a la realización de este trabajo, PORTER y HEUER (141), corrigiendo las expresiones de GARVIE y NICHOLSON (138) con el factor de forma, el coeficiente de polarización de Lorentz, etc., llegan a una expresión similar:

$$V_m = \frac{1.6 I_m}{1.6 I_m + I_c}$$

La discrepancia en el coeficiente de  $I_m$ , 1.6 frente a 1.7, puede deberse, en parte, a que estos autores determinan la fracción en volumen, aunque también pudiera explicarse teniendo en cuenta la relación de intensidades y el error sistemático que se origina en la medida de la superficie de los picos de difracción.

En el presente trabajo, se determinaron únicamente las intensidades de las líneas de difracción de las fases que contenían  $ZrO_2$ , no siendo necesaria la determinación de la intensidad de los picos correspondientes a los óxidos puros, lo que por otra parte, debido a su baja intensidad y al solapamiento, no fué siempre posible.

De este modo, a partir de la expresión general, en la forma [ 3 ], conocido el contenido en  $ZrO_2$  de cada fase y el contenido total de este óxido en la muestra, se puede calcular la fracción de circonia que se encuentra sin transformar en forma monoclinica y la fracción transformada que forma el compuesto de tipo pirocloro y la que forma la solución sólida fluorítica.

$$M = \frac{m \cdot A_m \cdot I_m}{m \cdot A_m \cdot I_m + p \cdot A_p \cdot I_p + c \cdot A_c \cdot I_c}$$

$$P = \frac{p \cdot A_p \cdot I_p}{m \cdot A_m \cdot I_m + p \cdot A_p \cdot I_p + c \cdot A_c \cdot I_c}$$

$$C = \frac{c \cdot A_c \cdot I_c}{m \cdot A_m \cdot I_m + p \cdot A_p \cdot I_p + c \cdot A_c \cdot I_c}$$

siendo M, P y C las fracciones de  $ZrO_2$ , sobre el contenido total de este óxido en la muestra, que se encuentran formando parte, respectivamente, de las fases monoclinica, pirocloro y cúbica; y m, p y c el contenido en  $ZrO_2$  de estas fases.

## 5.2. Evolución de las fases y curvas de transformación.

En cada sistema se determinó, siguiendo el método descrito, para cada período de tiempo y cada temperatura, la fracción de  $ZrO_2$ , sobre el contenido total de este óxido en la muestra, que se encontraba formando parte de las distintas fases en que aparecía.

A título orientativo, también se estudió la intensidad de los picos del resto de las fases que intervenían en la reacción, así como la posible variación de sus ángulos de difracción.

### 5.2.1. Solución sólida $Zr_{0.805}Y_{0.130}Ce_{0.065}O_{1.935} \square_{0.065}$ .

Los difractogramas de rayos X que se realizaron sobre esta composición a lo largo del proceso de formación de la solución sólida muestran que las únicas fases presentes son las correspondientes a los óxidos de partida,  $ZrO_2$  monoclinico, dióxido de cerio y sesquióxido de itrio, y al producto final de reacción, la solución sólida ternaria de estructura fluorítica.

Dada la constancia que se observó en los ángulos de difracción de estas fases, se consideró que su composición era constante y que no se formaban soluciones sólidas basadas en  $CeO_2$  ni en  $Y_2O_3$ .

Se pudo observar que la velocidad de disolución del  $CeO_2$  era mucho mayor que la del  $Y_2O_3$ . Sin embargo, la no formación de la fase tetragonal que, según el diagrama de fases propuesto, correspondería a la disolución selectiva del óxido de cerio en la circonia, indica que no se trata de un proceso competitivo, tal como apunta GLUSHKOVA (142), en el que la disolución del óxido más activo,  $CeO_2$ , suprime la del menos activo,  $Y_2O_3$ . Esta dife-

rencia de velocidad de disolución de los dos óxidos hizo suponer que la composición de la solución sólida no permanecía constante. Sin embargo, los márgenes en los que ésta pudiera oscilar, así como el no considerar la posible disolución de ceria o itria en la red monoclinica de la circonia no afecta apreciablemente en la determinación de la fracción de circonia transformada.

En la figura 75 se representa la fracción de circonia transformada en fase cúbica frente al tiempo de reacción para las cuatro temperaturas estudiadas. Esta representación, como en la mayoría de las reacciones entre sólidos en polvo, responde a curvas de tipo parabólico. La velocidad disminuye progresivamente, alcanzándose, desde el punto práctico, un nivel máximo de reacción para cada temperatura.

#### 5.2.2. Solución sólida $Zr_{0.670}Y_{0.130}Nd_{0.200}O_{1.835} \square_{0.165}$ .

En los difractogramas de rayos X correspondientes a este sistema se observó en el transcurso de la reacción la formación de una fase distinta en los óxidos de partida y de la solución sólida final. Esta fase que también pudo detectarse en el proceso de formación de soluciones binarias  $Nd_2O_3-ZrO_2$  y en las que se identificó como  $Nd_2Zr_2O_7$ , corresponde a una estructura de tipo pirocloro, que como ya se ha expuesto, deriva del ordenamiento tanto de los cationes como de las vacantes aniónicas en la red fluorítica. También se pudo observar que la disminución de la intensidad de las líneas de difracción del  $Nd_2O_3$  libre era más rápida en la formación de la solución sólida ternaria que en la formación de las soluciones binarias. Esto, junto con el aumento en la intensidad y el desplazamiento hacia ángulos menores que

155(a)

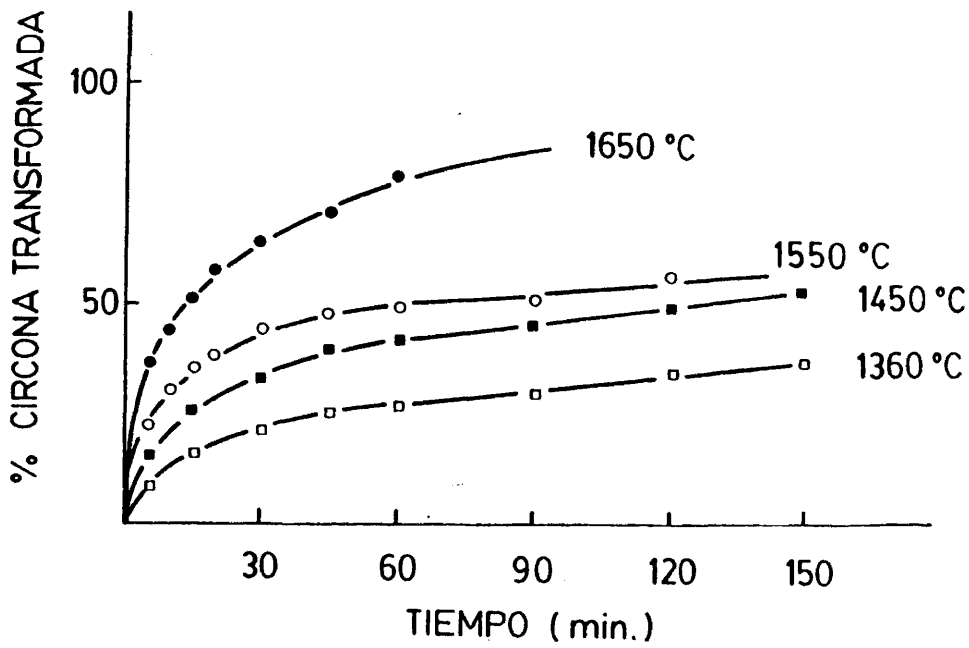


FIG.75. Curvas de circonia transformada en función del tiempo para distintas isothermas, en el sistema  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ .

experimentaban los picos de difracción del  $Y_2O_3$ , lo que significa el aumento de su parámetro reticular, indica que se produce una disolución simultánea del óxido de neodimio en la circonia y en el óxido de ytrio.

En la evolución del resto de las fases no se observaron variaciones apreciables en sus ángulos de difracción, deduciéndose, por lo tanto, que no se formaban otro tipo de soluciones sólidas, aparte de las ya indicadas, y que las composiciones de las distintas fases, excepto la del óxido de ytrio, permanecían constantes a lo largo de toda la reacción. Al desaparecer el  $Nd_2O_3$  libre, el pico del  $Y_2O_3$  experimentaba un proceso contrario al descrito, disminuyendo su intensidad y aumentando su ángulo de difracción, lo que indicaba la exsolución del  $Nd_2O_3$  desde la matriz del óxido de ytrio.

En la figura 76 se aprecia que tanto la fracción de circonia monoclinica como la fracción de  $ZrO_2$  que forma la solución sólida ó la fracción que forma el compuesto de tipo pirocloro, presentan frente al tiempo un comportamiento de tipo parabólico. Para las cuatro temperaturas se observa una rápida formación del  $Nd_2Zr_2O_7$  alcanzándose una concentración máxima de aproximadamente el 20 %, referida al  $ZrO_2$ , que permanece constante durante la mayor parte de la reacción y que disminuye hasta hacerse cero al final de la misma.

De acuerdo con GLUSHKOVA (142), estos datos indican que el  $Nd_2Zr_2O_7$  aparece como un compuesto intermedio en la reacción. La aparición de esta estructura ordenada puede justificarse si se tiene en cuenta su calor de formación que, según este mismo autor

1566is

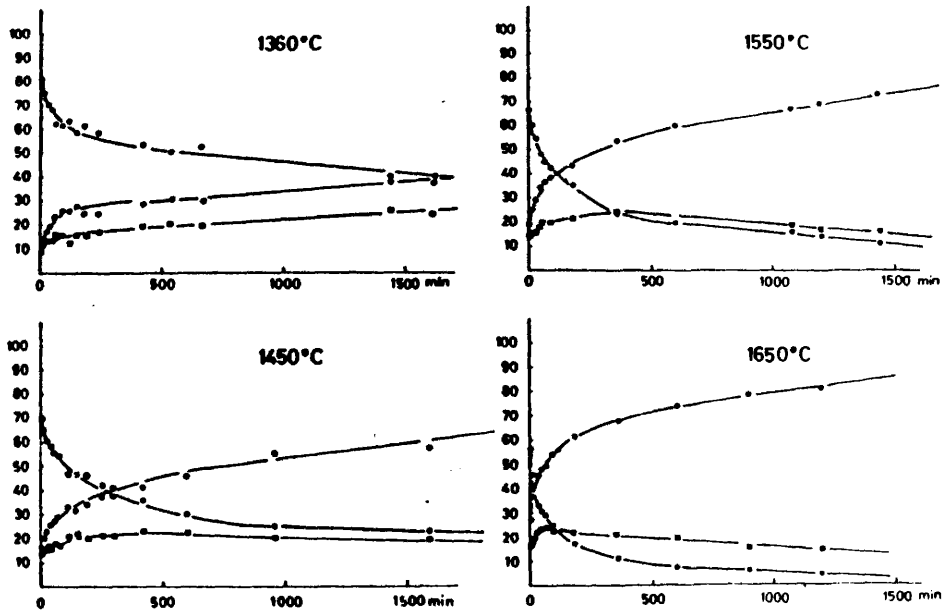
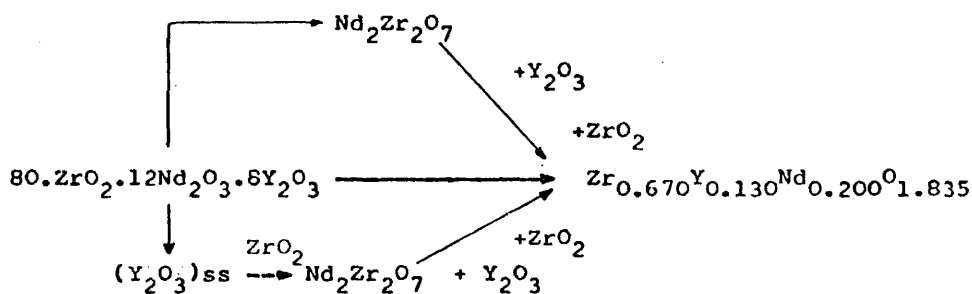


FIG.76. Evolución de fases en función del tiempo de reacción en el sistema ternario  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Nd_2O_3$ .

(143), es de 26,5 Kcal-mol, y que sería capaz de compensar la entropía en el proceso desorden-orden,  $(2ZrO_2 \cdot Nd_2O_3)_{s.s.} \rightarrow Nd_2Zr_2O_7$ . El proceso de formación de la solución sólida fluorítica se puede expresar según el esquema siguiente:



La diferencia de actividad entre los óxidos de neodimio e itrio es muy acusada, de manera que el  $Nd_2O_3$  entra a formar parte de la solución sólida a través de la formación del  $Nd_2Zr_2O_7$  selectivamente frente al  $Y_2O_3$ .

### 5.2.3. Solución sólida $Zr_{0.82}Y_{0.09}Er_{0.09}O_{1.91} \square_{0.09}$ .

En la formación de esta solución sólida no se observó la formación de ningún compuesto intermedio ni la formación de soluciones sólidas en  $Y_2O_3$  ó en  $Er_2O_3$ .

Las intensidades de las líneas de difracción (1 1 1) de estas dos fases, que aparecen solapadas, disminuyen simultáneamente lo que supone la disolución simultánea de los dos óxidos.

A 1600°C. se aprecia en el transcurso de la reacción un mayor solapamiento de los picos de estos óxidos, lo que supone que

a dicha temperatura, dada la similitud de sus estructuras y actividades, tienden a disolverse mutuamente.

En la figura 77 se representa la fracción de circonia transformada frente al tiempo de reacción en las cuatro temperaturas estudiadas.

### 5.3. Tratamiento matemático. Constantes de velocidad y energías de activación.

Si el comportamiento cinético de un proceso se ajusta al modelo matemático de AVRAMI, según la ecuación de EROFE'EV, la representación  $\ln \left( \ln \frac{1}{1-x} \right)$  frente al  $\ln t$ , donde  $x$  representa la fracción de reactivo transformado y  $t$  el tiempo transcurrido en la reacción, responderá a una recta de pendiente  $m$  ordenada en el origen  $m \ln k$ .

En las figuras 78, 79, 80 y 81 se muestran dichas representaciones. En el caso de las soluciones sólidas  $Zr_{0.805}Y_{0.130}Ce_{0.065}O_{1.935}$  y  $Zr_{0.82}Y_{0.09}Er_{0.09}O_{1.91}$ ,  $x$  representa la fracción de  $ZrO_2$  en fase cúbica, siendo  $1-x$  la fracción de dicho óxido que no ha reaccionado. En el caso de la solución sólida  $Zr_{0.0670}Y_{0.130}Nd_{0.200}O_{1.835}$  se han hecho dos representaciones, una en función de la fracción de circonia sin reaccionar  $1-x_c-x_p$ , figura 79, y otra en función de la fracción de circonia que forma la solución sólida final  $1-x_c$ , figura 80.

Los valores de  $m$  y  $k$  determinados para cada sistema y cada temperatura están indicados en las tablas XXVIII, XXIX y XXX.

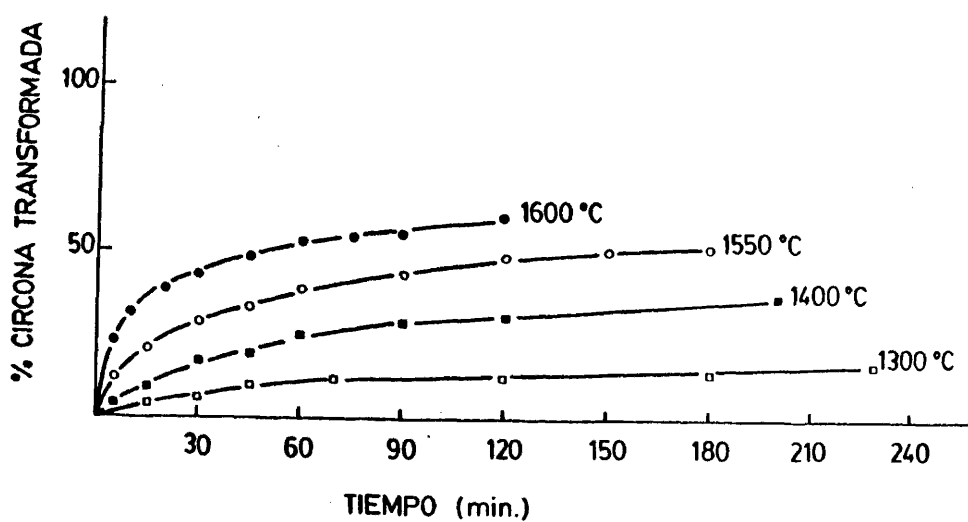


FIG.77. Curvas de circonia transformada en función del tiempo para distintas isoterms en el sistema  $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ .

AVRAMI

158<sup>2</sup>

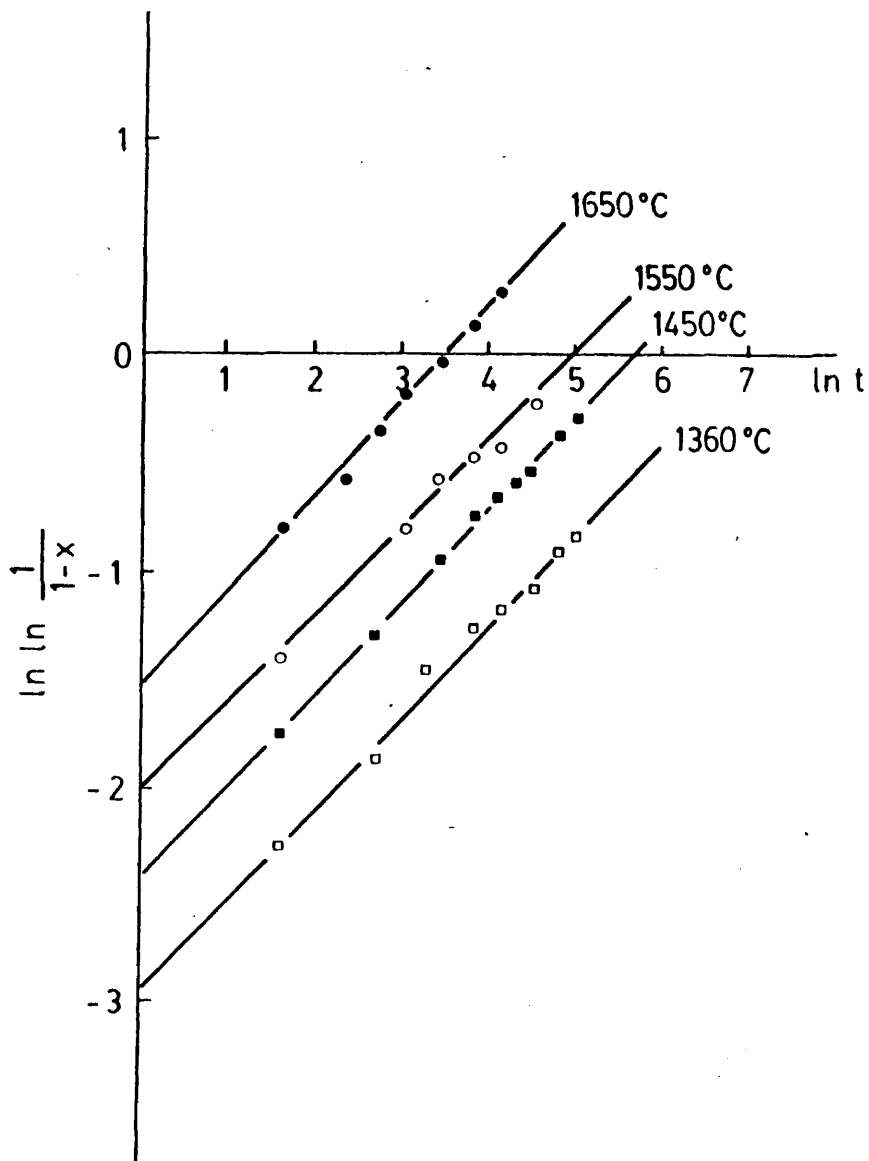


FIG.78. Análisis del modelo de difusión en la solución sólida fluorítica en el sistema  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  a distintas temperaturas.

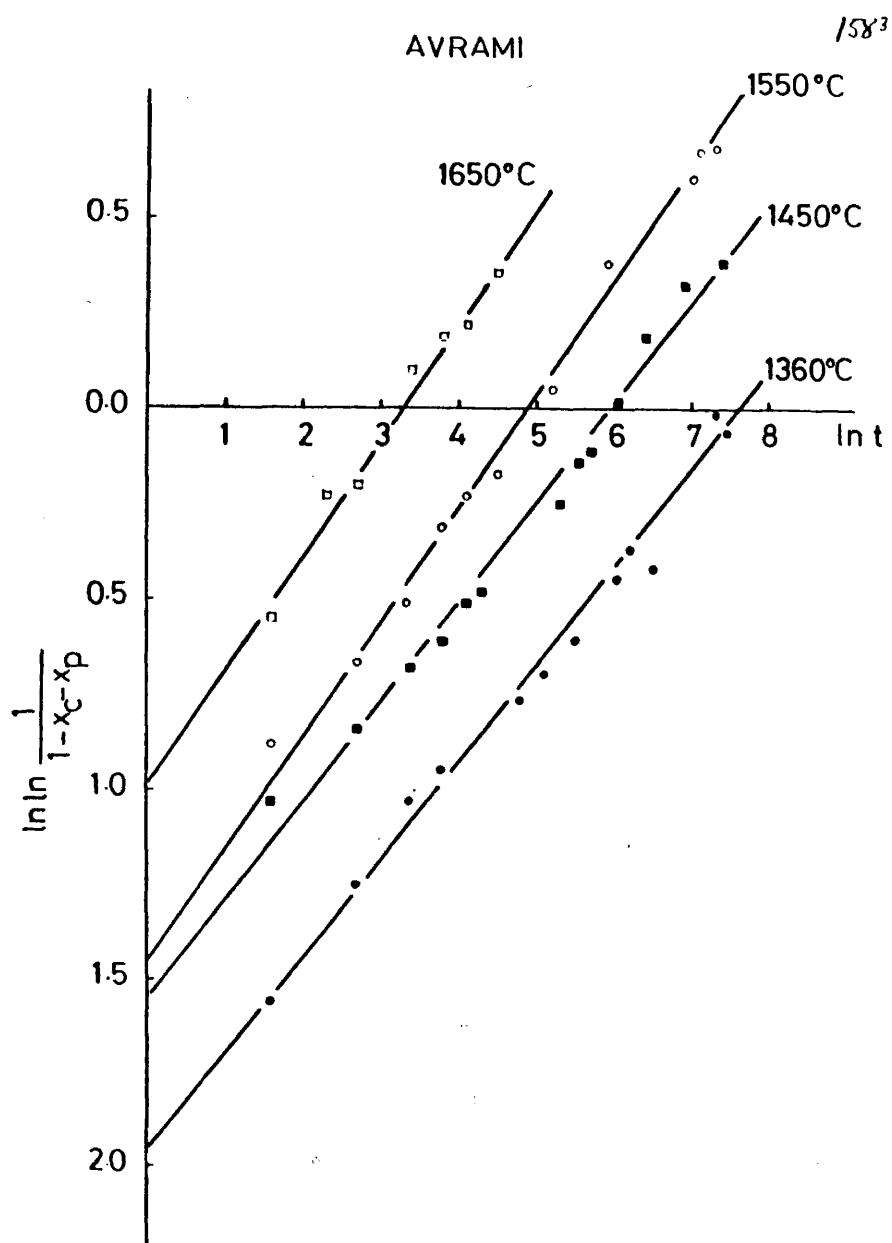


FIG.79. Análisis del modelo de difusión en la solución sólida fluorítica en el sistema  $ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3$  a distintas temperaturas, sobre la fracción de circonia sin reaccionar.

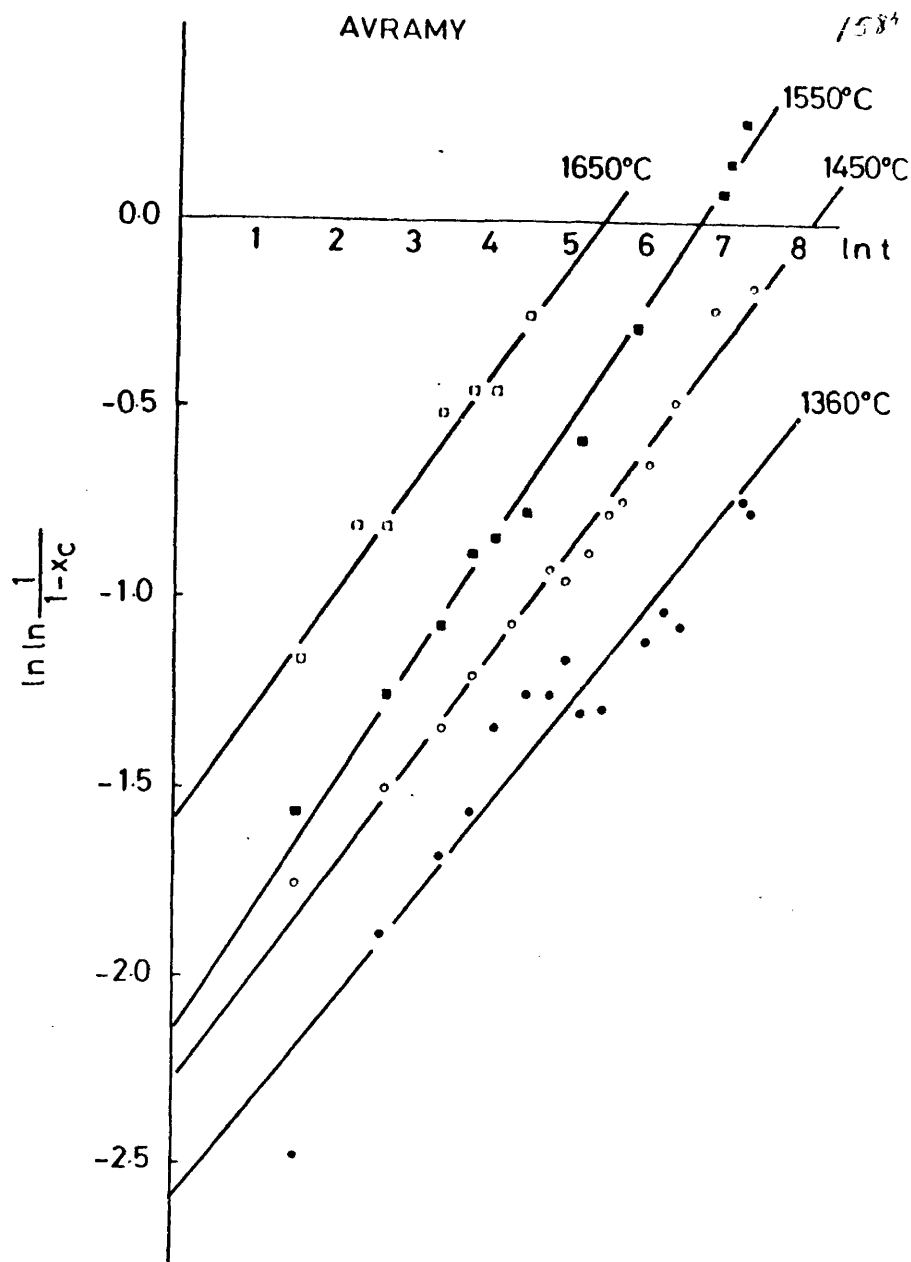


FIG.80. Análisis del modelo de difusión para la solución sólida fluorítica en el sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Nd_2O_3$  a distintas temperaturas, sobre la fracción de circonia en fase cúbica.

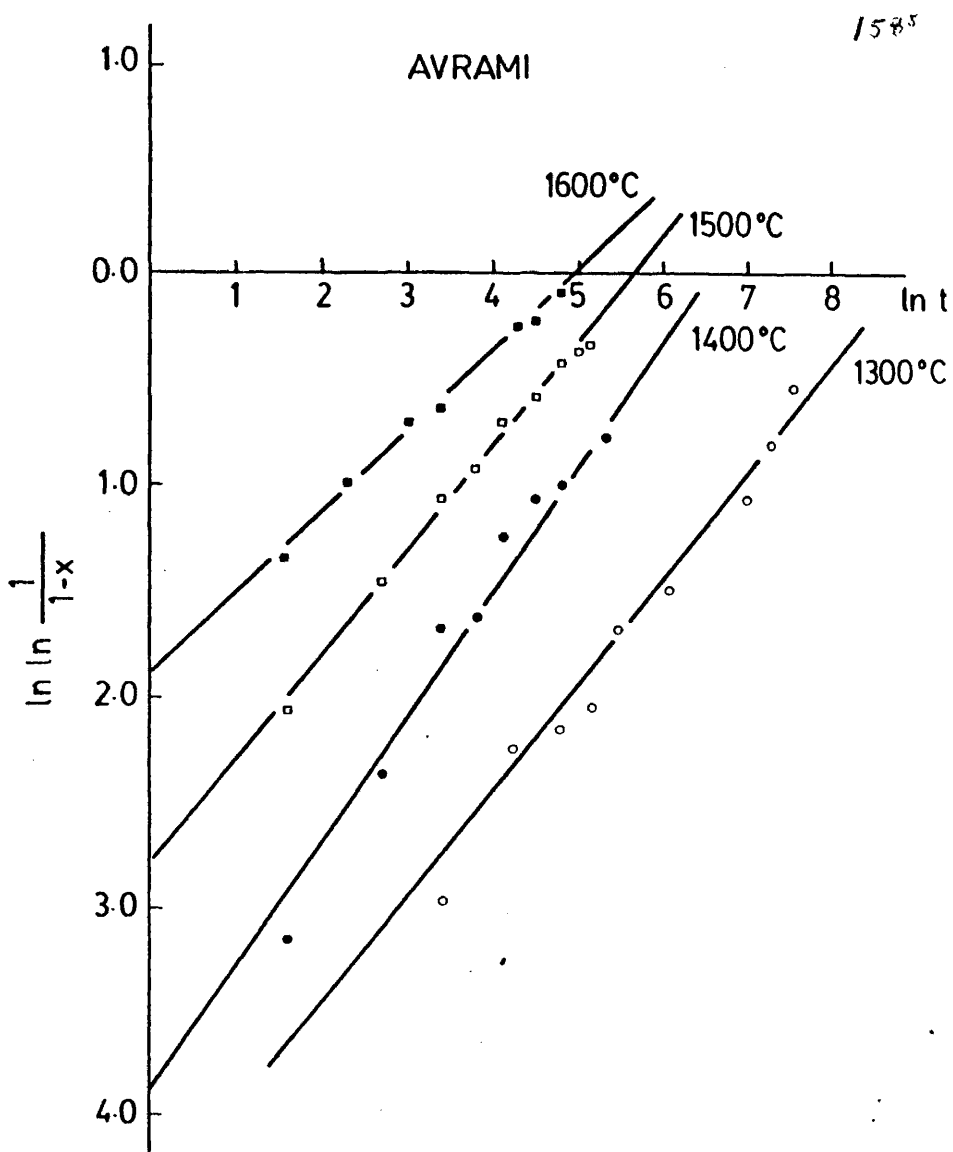
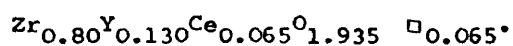


FIG.81. Análisis del modelo de difusión en la solución sólida fluorítica en el sistema  $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$  a distintas temperaturas.

T A B L A XXVIII

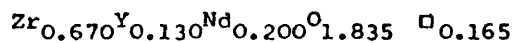
Parámetros de la cinética de formación de la solución sólida



T (°C)	m	k (min <sup>-1</sup> )	ln k
1360	0.43	1.07 · 10 <sup>-3</sup>	-6.84
1450	0.44	3.74 · 10 <sup>-3</sup>	-5.59
1550	0.40	10.36 · 10 <sup>-3</sup>	-4.57
1650	0.45	32.71 · 10 <sup>-3</sup>	-3.42

T A B L A XXIX

Parámetros de la cinética de formación de la solución sólida



T (°C)	m	k (min <sup>-1</sup> )	ln k
1360	0.21	0.40 · 10 <sup>-3</sup>	-7.80
1450	0.22	2.58 · 10 <sup>-3</sup>	-5.96
1550	0.25	6.87 · 10 <sup>-3</sup>	-4.98
1650	0.25	36.88 · 10 <sup>-3</sup>	-3.30
1360	0.32	0.05 · 10 <sup>-3</sup>	-9.96
1450	0.48	0.30 · 10 <sup>-3</sup>	-8.11
1550	0.45	1.28 · 10 <sup>-3</sup>	-6.66
1650	0.30	4.47 · 10 <sup>-3</sup>	-5.41

T A B L A XXX

Parámetros de la cinética de formación de la solución sólida



T (°C)	m	k (min <sup>-1</sup> )	ln k
1360	0.51	0.15 · 10 <sup>-3</sup>	-8.82
1450	0.67	2.01 · 10 <sup>-3</sup>	-6.21
1550	0.49	3.45 · 10 <sup>-3</sup>	-5.67
1650	0.38	8.08 · 10 <sup>-3</sup>	-4.95

En la parte superior de la tabla XXIX se recogen los parámetros cinéticos determinados a partir de la fracción de  $\text{ZrO}_2$  transformada, que forma la solución sólida ternaria y en la parte inferior, los determinados a partir de la fracción de circonia monoclinica que no ha reaccionado.

En todos los casos el valor de m calculado es menor que 1, lo que indica, según la clasificación de HULBERT (135), y de acuerdo con GLUSHKOVA (142), (144) y (145) y KUZNETSOV (146) en la formación de soluciones sólidas en sistemas ternarios similares, que la difusión es el mecanismo determinante de la velocidad del proceso.

Las constantes de velocidad determinadas según este modelo matemático son mucho mayores que las observadas por GLUSHKOVA (142) en estos sistemas. Esta discrepancia es debida por una parte a que estos autores realizan el estudio cinético sobre la fracción de óxido ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  ó  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ) libre, y por otra parte a que, si

bien determinan el valor de  $m$ , y por lo tanto el mecanismo de la reacción según la ecuación de EROFE'EV, consideran la ecuación de JANDER (122):

$$[ 1 - (1 - x)^{1/3} ]^2 = k t$$

en la determinación de las constantes de velocidad.

La elección de un modelo matemático u otro para la reacción se hizo, en primer lugar, sobre la representación de la fracción de circonia transformada frente al tiempo, de acuerdo con sus respectivas ecuaciones características. De este modo, se descartaron los modelos de DUNWALD-WAGNER (147), GINSTLING-BROUNSHTEIN (125) y otros modelos de difusión, encontrándose aceptable el modelo de JANDER (122).

Para una mejor apreciación, se consideró que un modelo cinético era correcto cuando para una temperatura dada la constante de velocidad permanecía como tal independientemente del tiempo transcurrido.

En la figura 82 se muestra la representación del logaritmo neperiano de la constante de velocidad frente al tiempo de reacción. Estos valores se determinaron a partir de los pares  $(x_i, t_i)$  observados. Mientras que en el modelo de AVRAMI,  $k$  es constante e independiente del tiempo (parte A de la figura 82), en el de JANDER se observa una disminución de la constante de velocidad frente al tiempo (parte B de la misma figura 82).

La energía de activación del proceso se calculó, por lo tanto, teniendo en cuenta los valores de las constantes de velocidad determinadas según el modelo cinético de AVRAMI, aplicando la ecuación de Arrhenius:

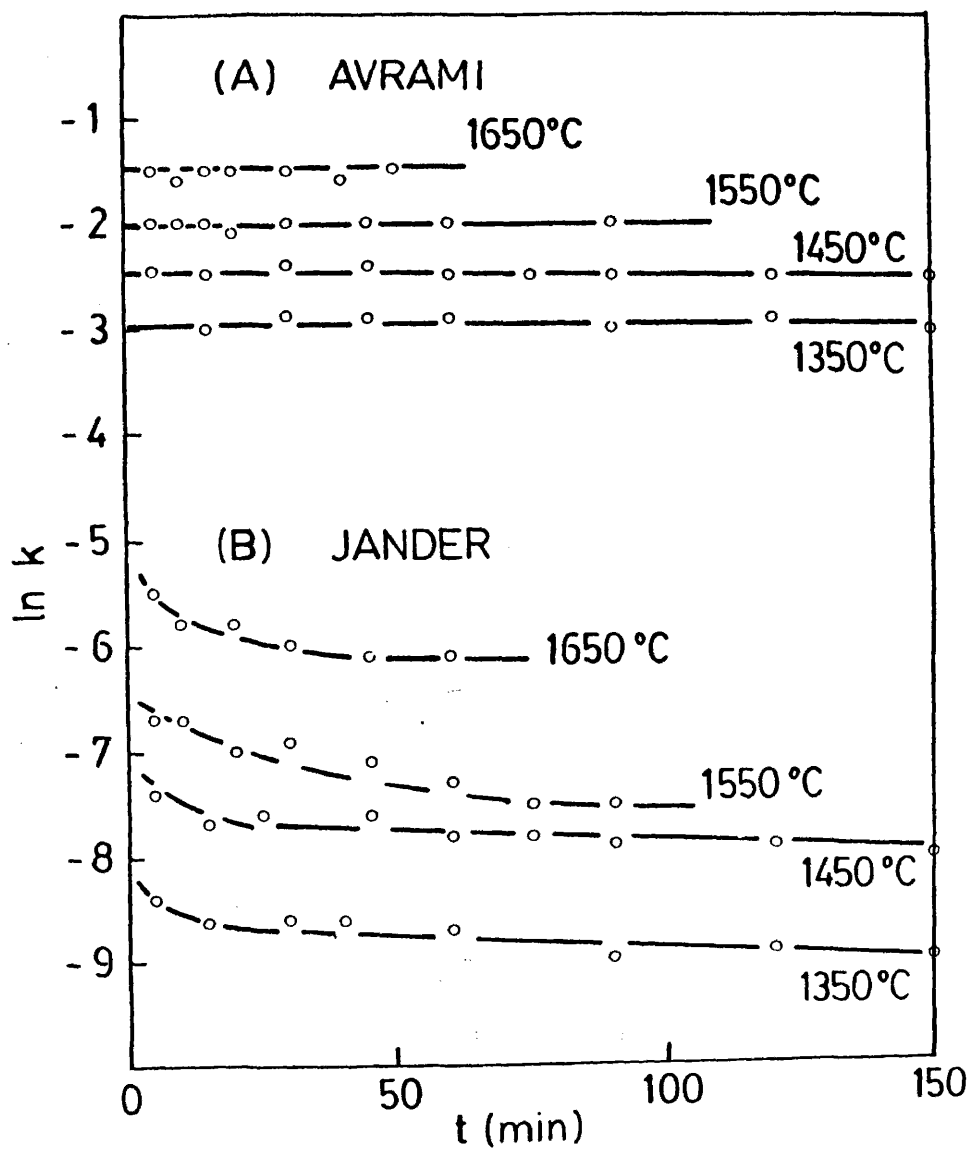


FIG.82. Representación de la constante de velocidad frente al tiempo de calentamiento.

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Las figuras 83, 84 y 85 muestran la representación de  $\ln k$  frente al inverso de la temperatura absoluta de reacción, determinándose a partir de su pendiente la energía de activación de cada proceso. En la tabla XXXI se recogen sus valores para los distintos sistemas.

T A B L A XXXI

Energías de activación (Kcal/mol) de las reacciones de formación de las soluciones sólidas ternarias.

Soluciones sólidas	$E_a$
Zr <sub>0.805</sub> Y <sub>0.130</sub> Ce <sub>0.065</sub> O <sub>1.935</sub> □ <sub>0.065</sub> .....	73 Kcal/mol
Zr <sub>0.670</sub> Y <sub>0.130</sub> Nd <sub>0.200</sub> O <sub>1.835</sub> □ <sub>0.165</sub> .....	94 Kcal/mol (1) 99 Kcal/mol (2)
Zr <sub>0.82</sub> Y <sub>0.09</sub> Er <sub>0.09</sub> O <sub>1.91</sub> □ <sub>0.09</sub> .....	36 Kcal/mol

En esta tabla se puede observar que la energía de activación en el proceso de formación de la solución sólida Zr<sub>0.670</sub>Y<sub>0.130</sub>Nd<sub>0.200</sub>O<sub>1.835</sub> es prácticamente la misma si se considera la evolución de la fracción de circonia monoclinica (1) que no ha reaccionado, que si se considera la fracción de solución sólida ternaria que se ha formado (2).

Teniendo en cuenta los valores determinados para  $m$ , se puede establecer la hipótesis de que el mecanismo de formación de la solución sólida fluorítica en los sistemas ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se

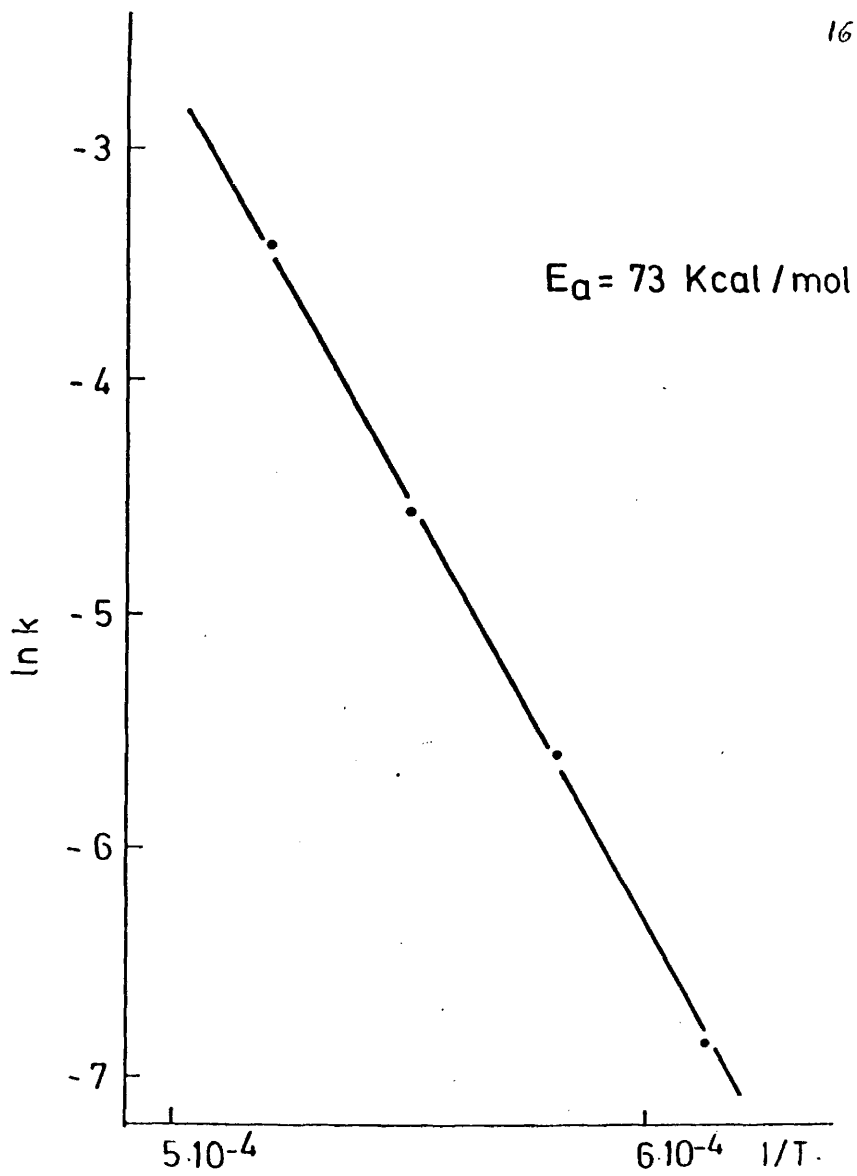


FIG.83. Aplicación de la ecuación de Arrhenius en el cálculo de la energía de activación del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ .

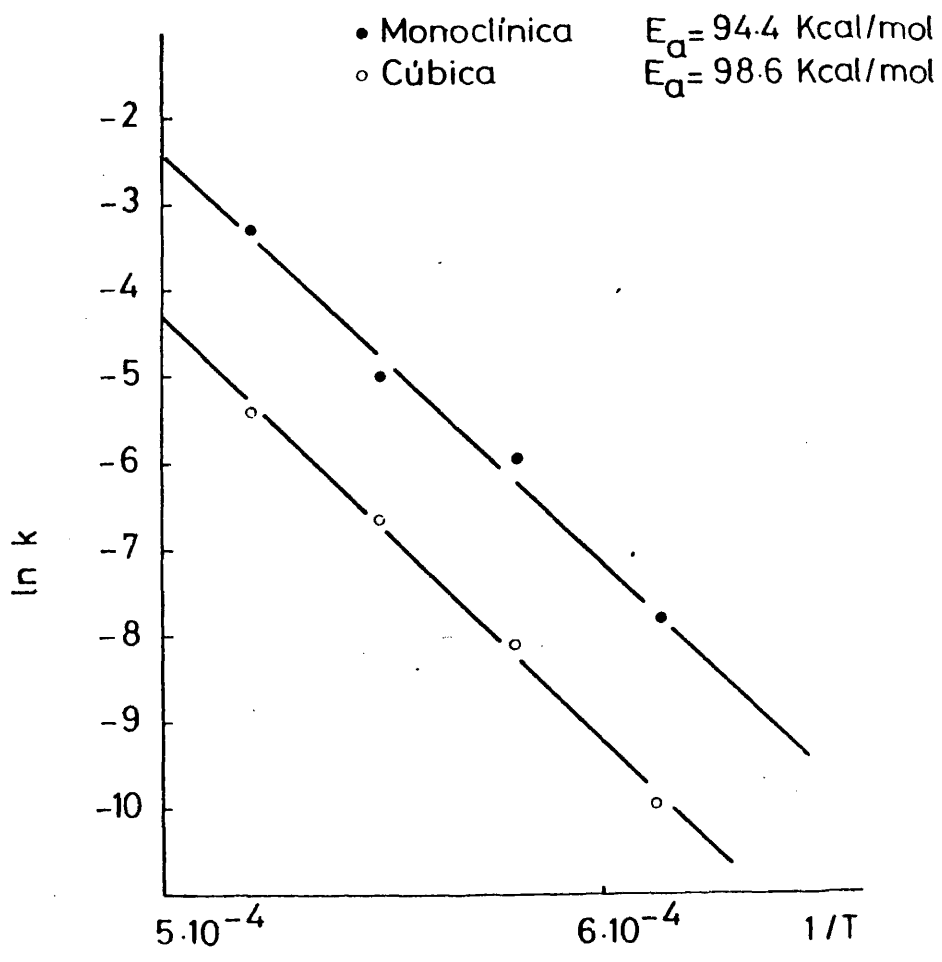


FIG.84. Aplicación de la ecuación de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación en el sistema  $ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3$ .

161<sup>s</sup>

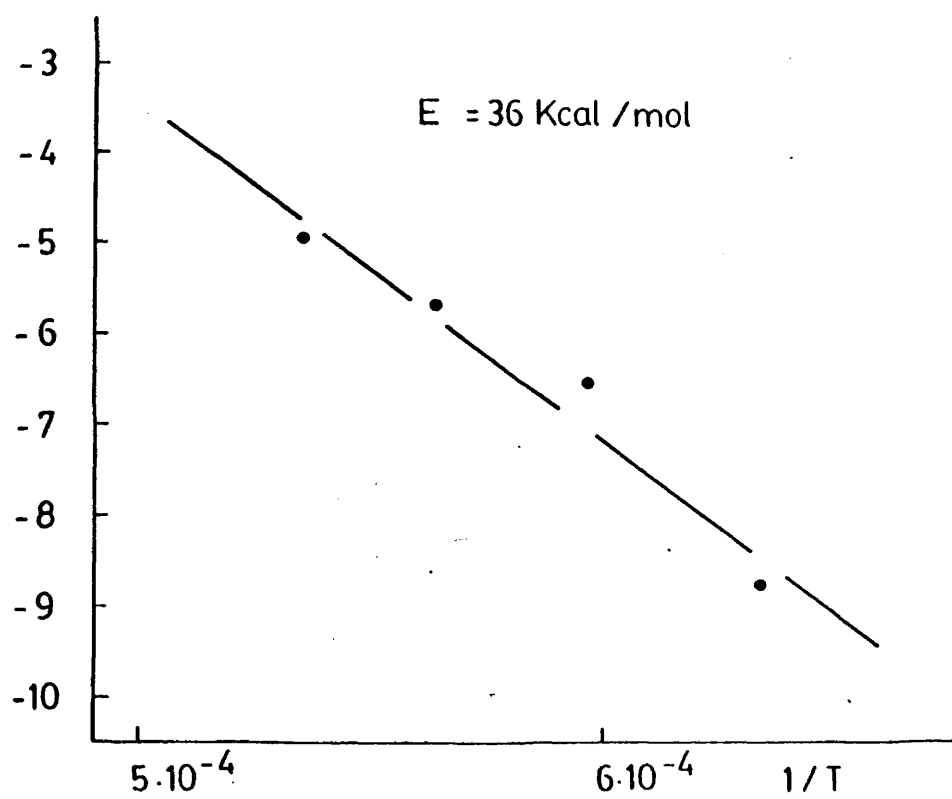


FIG.85. Aplicación de la ecuación de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación en el sistema  $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ .

lleva a cabo por la difusión en estado sólido del óxido de ytrio y del óxido de la serie de los lantánidos en la red de la circonia. De acuerdo con el modelo cinético de AVRAMI, este proceso supone la formación de centros activos en la estructura de la circonia. Según la clasificación de HULBERT (135), atendiendo al valor de  $m$ , estos centros activos, defectos puntuales o puntos de contacto en la superficie de los granos, existen y están activados en el comienzo de la reacción, no observándose por otra parte, en las curvas de transformación (figuras 75, 76 y 77) un período de inducción, tramo inicial de las mismas prácticamente horizontal, correspondiente a la activación de los centros potenciales.

La actividad de los distintos óxidos estudiados ( $\text{Nd}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{Y}_2\text{O}_3 > \text{Er}_2\text{O}_3$ ) parece estar en razón directa con sus radios catiónicos ( $\text{Nd}^{3+} = 1.07$ ,  $\text{Ce}^{4+} = 0.94$ ,  $\text{Er}^{3+} = 0.89$  e  $\text{Y}^{3+} = 0.93$ ). La disolución del óxido más activo no implica en principio la inhibición del menos activo, esta inhibición en la formación de la solución sólida ternaria  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$  es más probable que sea debida a la formación del intermedio de reacción  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  que a la distinta actividad entre los óxidos. En todos los casos, en la disolución del  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , una vez disuelto el óxido más activo, la transformación monoclinica  $\rightarrow$  cúbica de la circonia presenta el mismo comportamiento que al principio de la reacción. Esto hace suponer que la presencia de un óxido activo en la matriz de la circonia facilita la entrada del óxido menos activo.

El orden de las energías de activación del proceso de formación de las soluciones sólidas ternarias ( $\text{Zr}_{0.670}\text{Y}_{0.130}\text{Nd}_{0.200}$

$0.1.835 > \text{Zr}_{0.805}\text{Y}_{0.130}\text{Ce}_{0.065}\text{O}_{1.935} > \text{Zr}_{0.82}\text{Y}_{0.09}\text{Er}_{0.09}\text{O}_{1.91}$ )  
viene determinado por la facilidad que los óxidos  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Er}_2\text{O}_3$  tienen para formar soluciones sólidas de tipo fluorítico en la red de la circonia, siendo este sentido inverso al de la actividad que presentan los óxidos al difundirse.

A las temperaturas de reacción, superiores a los 1100°C, ha de considerarse que la red de la circonia presenta una estructura tetragonal, siendo los parámetros de su celdilla unidad  $a = b = 5.05 \text{ \AA} / c = 5.16 \text{ \AA}$ . Dicha estructura como se ha expuesto en el primer capítulo, no puede mantenerse por "quenching", transformándose rápidamente en el enfriamiento en la estructura monoclinica, siendo sobre ésta sobre la que se han hecho todas las consideraciones cinéticas.

Ahora bien, según la clasificación de HULBERT (135), atendiendo a los valores del parámetro  $m$ , el crecimiento de los núcleos de la fase cúbica formada en estos sistemas no es isotrópico, sino monodimensional. Dado que la estructura cúbica de tipo fluorita presenta un alto grado de simetría, este comportamiento ha de justificarse por la estructura de la matriz en que dichos núcleos crecen. Así, considerando que la estructura de la matriz es tetragonal, cabe suponer que el crecimiento estará favorecido en la dirección del eje  $c$ .

## 6. ESTUDIO DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE SOLUCIONES SOLIDAS BASADAS EN CIRCONIA.

El estudio de la conductividad eléctrica de óxidos y sistemas de óxidos cerámicos a temperatura elevada es de un gran interés. Dependiendo de sus propiedades conductoras, estos materiales pueden encontrar numerosas aplicaciones en las que aquéllas juegan un papel muy importante. Así por ejemplo:

- Pueden constituir el electrolito en pilas de combustible o en pilas utilizadas para la determinación de datos termodinámicos de alta temperatura.

- Servir para la fabricación de resistores o susceptores para hornos eléctricos.

- Ser utilizados como electrodos calientes en la producción de energía eléctrica por conversión MFD (Magneto Fluido Dinámica) de la energía térmica.

Al igual que en la mayor parte de los cristales iónicos, la conductividad de estos materiales es de tipo mixta, es decir, iónica y electrónica. Por tanto, si se quiere tener una idea de sus posibles aplicaciones, se hace indispensable el conocimiento de su conductividad total y el modo de conducción, ya que así como la conductividad total debe ser elevada en cualquiera de las aplicaciones anteriormente citadas, sin embargo, ésta debe ser predominantemente iónica cuando se utilicen como electrolitos de pilas, y esencialmente electrónica cuando lo hagan como electrodos calientes en generadores MFD.

Los trabajos referentes a la medida de la conductividad eléctrica total en óxidos cerámicos son relativamente numerosos y, a

veces, contradictorios. Factores tales como la preparación de las muestras, temperatura de sinterización, atmósfera ambiental, impurezas, incluso el método de medida, etc., han de tenerse muy en cuenta a la hora de analizar los datos obtenidos.

Mucho más difícil es encontrar trabajos en la literatura referidos al estudio del mecanismo de conducción, por lo que se hace particularmente laborioso llegar a conclusiones sobre los parámetros que gobiernan este proceso en un material determinado. Un estudio exhaustivo de la variación de los números de transporte en función de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno se necesita llevar a cabo, si se quiere llegar a tener una idea aproximada del modo de conducción en cualquier material cerámico.

En general, se considera que los dos tipos de conducción que se presentan, iónica y electrónica, son debidos a la existencia de defectos puntuales en la red cristalina, los cuales, de acuerdo con SCHOTTKY (148) y WAGNER (149) (150) se pueden tratar como especies químicas disueltas en el cristal perfecto en equilibrio termodinámico. Por otro lado KROGER y otros (151) (152) (153) (154) han desarrollado un método para calcular la concentración de defectos en función de la presión parcial de uno de los constituyentes del óxido en la fase gaseosa que rodea al cristal, admitiendo que se pueden aplicar las leyes de las soluciones infinitamente diluidas.

En los últimos años, el estudio de la conductividad eléctrica de soluciones sólidas de óxidos ha recibido una gran atención, ya que los óxidos puros presentan por regla general una conduc-

tividad muy baja. Mediante la adición de un óxido de metal de valencia diferente a la del metal del óxido base, se puede aumentar considerablemente su conductividad, lo cual, teniendo en cuenta que la electroneutralidad del cristal debe mantenerse, no puede hacerse más que por uno de estos dos caminos:

a) Mediante la creación de lagunas de oxígeno en la red cristalina o por ocupación de sitios intersticiales iónicos. La solución sólida así formada tendrá una conductividad alta y el mecanismo de conducción será esencialmente iónico.

Durante el calentamiento a alta temperatura, la movilidad y el número de iones en estas soluciones sólidas puede ser suficiente para que se produzcan situaciones parecidas a las que se encuentran en los líquidos iónicos. En ellas, el ión móvil es generalmente el ión  $O^{2-}$  que se puede desplazar en el esqueleto cristalino rígido de los cationes, y esto es posible gracias a la existencia de lagunas de oxígeno en la red cristalina.

b) Por creación de defectos electrónicos eventualmente ligados a una oxidación o reducción de cationes de la red, sin que ello implique la formación de defectos iónicos. La solución sólida así formada posee también una alta conductividad, pero en este caso el mecanismo de conducción es electrónico.

#### 6.1. Conductividad total.

En un electrolito cerámico con una estructura cristalina dada, la conductividad eléctrica puede verse influenciada por:

a) La temperatura, aumentando en el mismo sentido que ésta por tratarse aquí de materiales con conductividad mixta.

b) La pureza del óxido, ya que las impurezas pueden jugar un

papel esencial en el proceso de conducción. En nuestro caso, este factor queda minimizado al haber utilizado óxidos de alta pureza ( $>99.9\%$ ).

c) La atmósfera ambiente, ya que ésta puede actuar sobre la estequiometría de la solución sólida. Por tanto, ésta debe ser previamente fijada. En la investigación presente, las medidas se realizaron al aire por lo que las condiciones ambientales fueron siempre constantes.

d) El estado de cristalización, ya que si el material es mono o policristalino la conductividad puede ser muy diferente en un caso y en otro. En la investigación presente, al tratarse de materiales policristalinos, el punto más importante a resolver era el de si la microestructura podía afectar al mecanismo de conducción.

En un intento de poner de manifiesto esta posible influencia sobre la conductividad, se realizaron medidas en dos materiales de la misma composición pero con diferentes densidades. Como nos pone de manifiesto la figura 86, la conductividad varía con la densidad pero la energía de activación de conducción es la misma. Ello indica que el mecanismo de conducción es el mismo en ambos casos y, puesto que la relación superficie/volumen es diferente en cada muestra, la explicación se puede encontrar en que factores microestructurales tales como bordes de granos, tamaño de los mismos, etc., que pueden influir decisivamente en la conductividad.

Teniendo en cuenta estos resultados, las medidas de conductividad se han llevado siempre a cabo sobre muestras prensadas

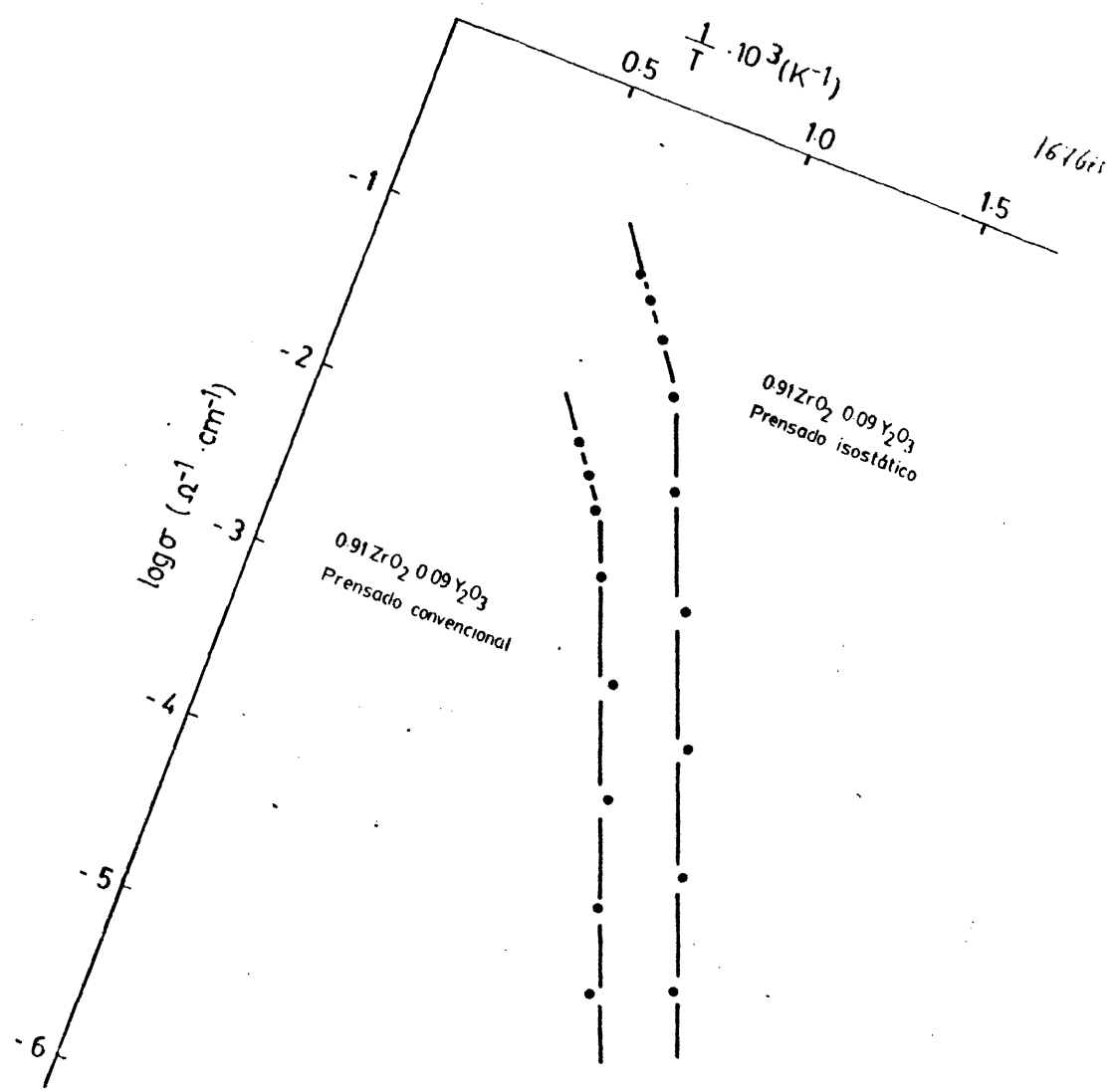


FIG.86. Influencia de la densidad sobre la conductividad eléctrica.

isostáticamente, en las que la densidad era siempre superior al 90 % de la teórica. La figura 87 muestra los resultados de la conductividad total, obtenidos en aire y con corriente alterna a 1592 Hz, para cada una de las composiciones elegidas en los distintos sistemas estudiados. Como se puede observar, la conductividad se puede expresar, dentro de los errores experimentales, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, dentro del rango de temperaturas estudiado:

$$\sigma = A \exp (-E/kT)$$

donde  $\sigma$  es la conductividad eléctrica ( $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), A es un término preexponencial, E la energía de activación, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

De acuerdo con las curvas obtenidas, la conductividad total varía en el sentido de  $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,09} > (\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,05}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,05} > (\text{ZrO}_2)_{0,50}(\text{CeO}_2)_{0,50} > (\text{ZrO}_2)_{0,86}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{CeO}_2)_{0,07} > (\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,05}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,05}$ .

Del examen del conjunto de curvas se pueden extraer dos consideraciones importantes:

1ª) Que la energía de activación, aunque no la conductividad, para el proceso de conducción presenta valores similares en las soluciones sólidas  $(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,09}$ ,  $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,05}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,05}$ ,  $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,05}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,05}$  y  $(\text{ZrO}_2)_{0,86}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{CeO}_2)_{0,07}$ , lo cual parece indicar que el mecanismo de conducción debe ser el mismo en todas ellas. En cambio, en el caso de la solución sólida  $(\text{ZrO}_2)_{0,50}(\text{CeO}_2)_{0,50}$  la energía de activación es mucho mayor por lo que, en principio, cabe pensar en que el modo de conducción sea distinto al de las anteriores.

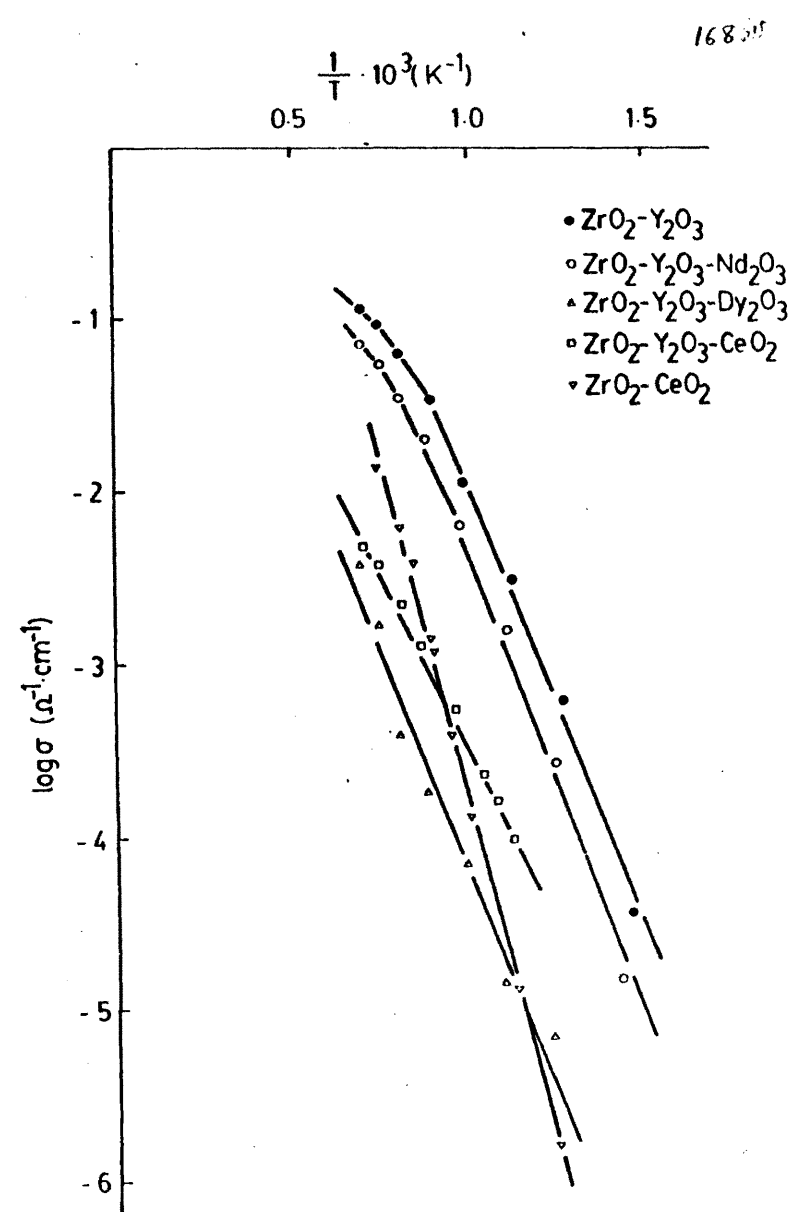


FIG.87. Logaritmo de la conductividad en función de la inversa de la temperatura para las distintas soluciones sólidas.

2a) En las soluciones sólidas  $(ZrO_2)_{0,91}(Y_2O_3)_{0,09}$  y  $(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,05}(Nd_2O_3)_{0,05}$ , se han encontrado dos energías de activación de conducción diferentes. En ambas, la energía de activación hasta aproximadamente 800°C es mayor que a más altas temperaturas. Este resultado, que concuerda con el obtenido por DIXON y otros (155) y por STRICKLER y CARLSON (156) para la misma composición en el sistema  $ZrO_2-Y_2O_3$ , podría ser debido a la descomposición de la solución sólida por debajo de aquella temperatura o a fenómenos de ordenamiento, lo cual llevaría consigo una disminución de la conductividad. La misma explicación podría darse en el caso de la solución sólida  $(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,05}(Nd_2O_3)_{0,05}$ , sin embargo, esta interpretación no es definitiva y trabajos en camino a esclarecer esta situación están en marcha en nuestro Centro. Otra explicación del fenómeno podría estar en que el cambio de pendiente se pudiera deber a un cambio en el modo de conducción por encima de aquella temperatura, sin embargo, esto podremos constatarlo cuando se conozcan los datos del número de transporte iónico en función de la temperatura de cada una de las soluciones sólidas, como se verá más adelante.

En la tabla XXXII se han expuesto los valores de la energía de activación y de la conductividad a 1000°C medidos para el proceso de conducción en aire de cada una de las soluciones sólidas estudiadas, frente a los encontrados en la literatura para las mismas soluciones sólidas o similares. Como se puede observar, la concordancia en la mayoría de los casos es aceptable, lo cual confirma un razonable grado de precisión en las medidas realizadas en el trabajo presente y, por otra parte, nos permite rea-

T A B L A XXXII

Conductividad eléctrica total de soluciones sólidas basadas en circonia a 1000°C.

Soluciones sólidas	$\sigma$ ( $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$E_g$ (eV)	Ref
$(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,09}$	$6,9 \times 10^{-2}$	0,89(400-800°C)	Este trabajo
"		0,78(800-1200°C)	
"	$9,09 \times 10^{-2}$	0,82(800-1300°C)	(155)
"	$1,7 \times 10^{-1}$	0,82(800-1300°C)	(155)
"	$8,33 \times 10^{-2}$	0,82(800-1300°C)	(155)
"	$9,0 \times 10^{-2}$	0,78(800-1300°C)	(156)
$(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$	$6,3 \times 10^{-2}$	0,90(400-800°C)	(161)
$(\text{ZrO}_2)_{0,86}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{CeO}_2)_{0,07}$	$2,4 \times 10^{-3}$	0,79(600-1200°C)	Este trabajo
$(\text{ZrO}_2)_{0,85}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,067}(\text{CeO}_2)_{0,081}$	$6,4 \times 10^{-2}$	0,82(650-1000°C)	(162)
$(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,05}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,05}$	$4,0 \times 10^{-2}$	0,98(400-800°C)	Este trabajo
		0,77(800-1200°C)	
$(\text{ZrO}_2)_{0,91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,04}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,05}$	$1,9 \times 10^{-2}$	0,78(1200-1500°C)	(142)
		0,90(1000-1200°C)	(142)
$(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,03}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,05}$	$9,0 \times 10^{-3}$	0,90(1000-1500°C)	(142)
		0,78(1100-1500°C)	(142)
$(\text{ZrO}_2)_{0,93}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,02}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,05}$	$6,3 \times 10^{-3}$	0,90(1000-1100°C)	(142)
$(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,05}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,05}$	$7,9 \times 10^{-4}$	0,94(400-1200°C)	Este trabajo
$(\text{ZrO}_2)_{0,50}(\text{CeO}_2)_{0,50}$	$7,6 \times 10^{-3}$	1,50(400-1100°C)	Este trabajo
$(\text{ZrO}_2)_{0,75}(\text{CeO}_2)_{0,25}$	$1,6 \times 10^{-3}$	1,20(600-1150°C)	(163)

firmar la hipótesis dada anteriormente sobre el mecanismo de conducción.

#### 6.2. Estudio del modo de conducción. Conductividades parciales.

El camino para llegar a tener un conocimiento aproximado del tipo de conducción presente en un óxido, pasa por un estudio del tipo de defectos existentes en la red del mismo.

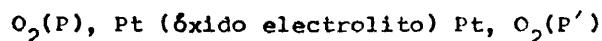
La teoría sobre conductividades del tipo "n" o "p" en óxidos pone de manifiesto que, en un conductor de tipo "n", cualquier aumento de la presión parcial de oxígeno desplaza el equilibrio en el sentido de disminuir la concentración de vacantes o, lo que es lo mismo, la conductividad aumentará cuando la presión parcial de oxígeno disminuya y al revés.

En lo que se refiere a un conductor de tipo "p", todo aumento de la presión parcial de oxígeno da lugar a un aumento del número de huecos, es decir, aumentará la conductividad del óxido.

Si la conductividad del óxido no varía con la presión parcial de oxígeno, ninguno de los mecanismos de conducción mencionados anteriormente estará presente en el óxido y, por tanto, este será un conductor esencialmente iónico.

Puesto que en las soluciones sólidas estudiadas en la presente investigación la conducción es mixta, iónica-electrónica, se ha de determinar la parte respectiva con que participa cada una de ellas en el proceso de conducción y, para ello, se ha utilizado el método de la f.e.m. de NERNST. El mismo ha sido analizado con detalle por WAGNER (157) (158) en el estudio del número de transporte iónico de óxidos con conducción iónica por aniones  $O^{2-}$ , y posteriormente aplicados al caso concreto de la circonia

por varios autores (159) (160). En él, el óxido a estudiar constituye el electrolito de una pila de concentración de oxígeno del tipo siguiente:



Para el caso de un electrolito de conducción puramente iónica, la fuerza electromotriz de esta pila es:

$$E_t = RT/4F \ln P'/P$$

sin embargo, cuando se trata de un electrolito de conducción mixta iónica-electrónica, la fuerza electromotriz medida  $E_m$  siempre es inferior a la teórica y, por tanto, en una primera aproximación se puede decir que:

$$E_m = E_t (1 - t_e) = E_t t_i$$

donde  $t_e$  es el número de transporte medio electrónico y  $t_i$  es el número de transporte iónico medio. De la relación  $E_m/E_t$  se puede calcular el número de transporte iónico y, por tanto, conocer la parte de conducción de este tipo existente en el óxido.

Las figura 88, 89, 90 y 91 muestran la variación de la f.e.m.  $E_m$  en función de la temperatura en un intervalo de presiones parciales de oxígeno de 1 a  $10^{-2}$  atmósferas, para cada una de las soluciones sólidas estudiadas. Como se puede observar, para una presión parcial de oxígeno dada, los valores más altos de  $E_m$  son obtenidos en las soluciones sólidas formadas por  $(ZrO_2)_{0,91}(Y_2O_3)_{0,09}$  y  $(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,05}(Dy_2O_3)_{0,05}$ , y esta es tanto mayor cuanto menor es dicha presión parcial de oxígeno. La similitud en el comportamiento de estas dos soluciones queda justificado por la semejanza de electronegatividad, tamaño, etc. de los iones  $Y^{3+}$  y  $Dy^{3+}$ .

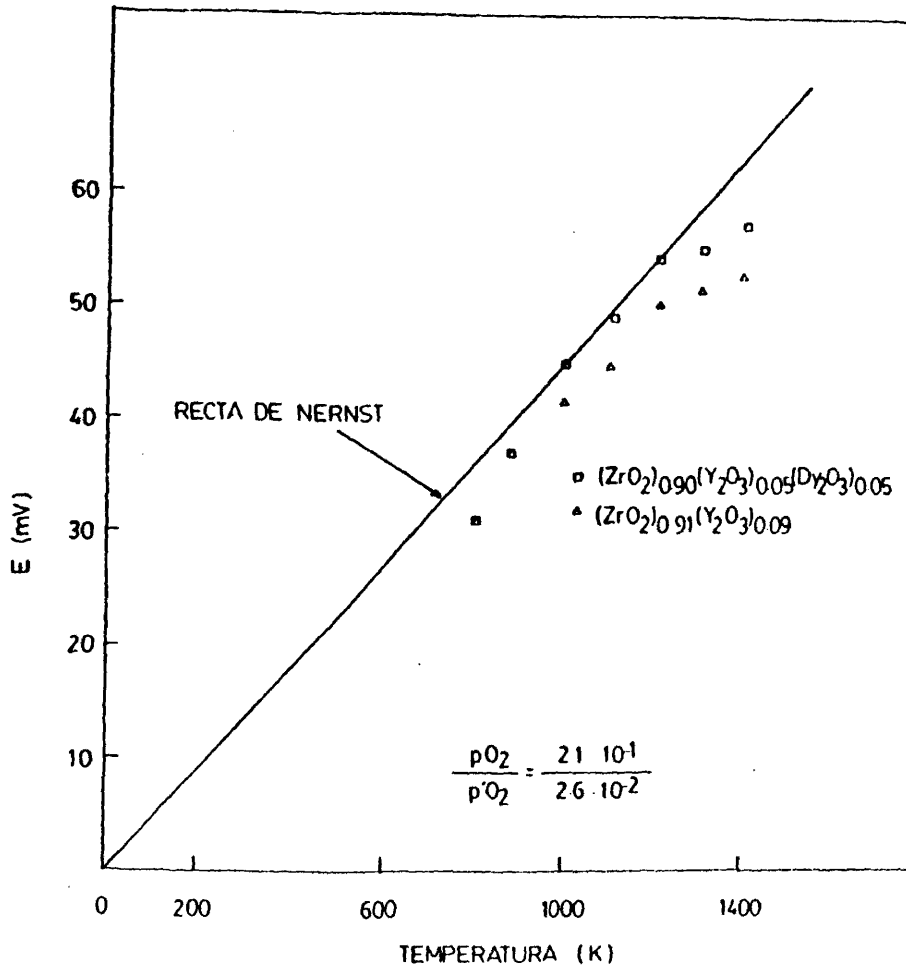


FIG.88. Variación de la f.e.m. en función de la temperatura para las soluciones sólidas y presiones parciales de oxígeno indicadas.

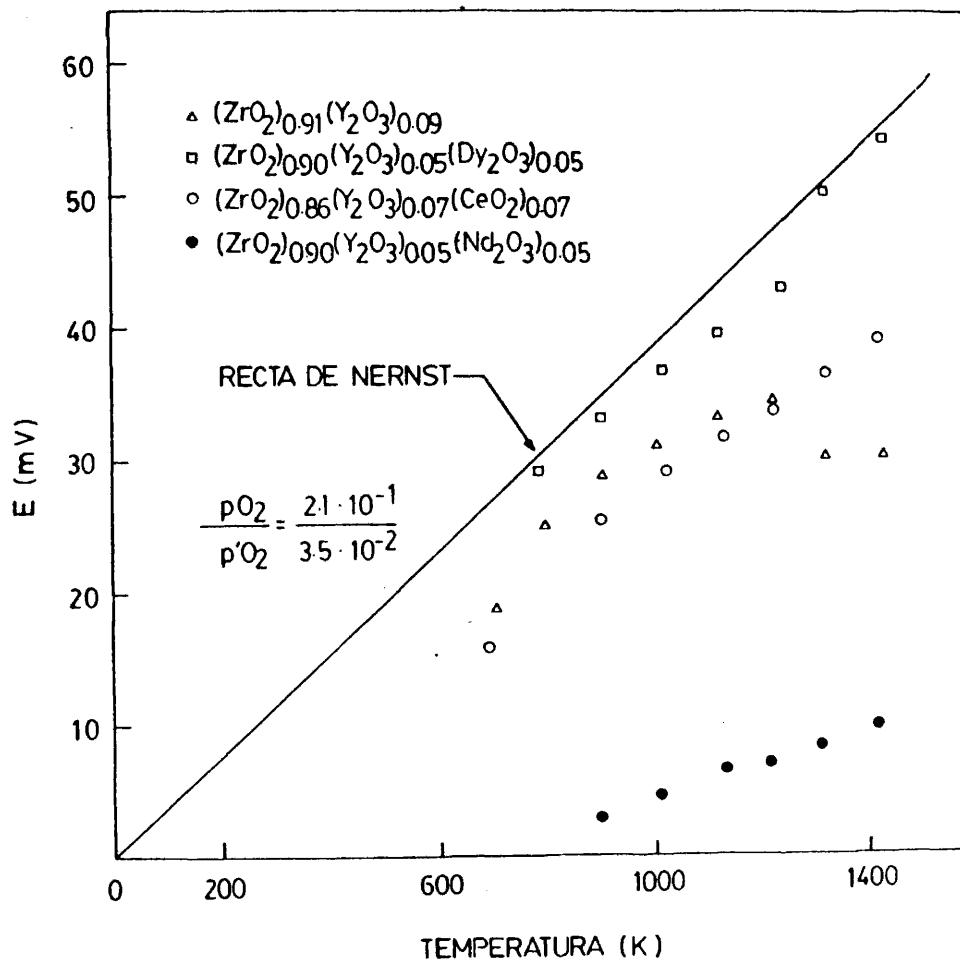


FIG.89. Variación de la f.e.m. en función de la temperatura para las distintas soluciones sólidas y relación de presiones parciales de oxígeno  $P_{\text{O}_2}/P'_{\text{O}_2} = 2,1 \times 10^{-1} / 3,5 \times 10^{-2}$  atm.

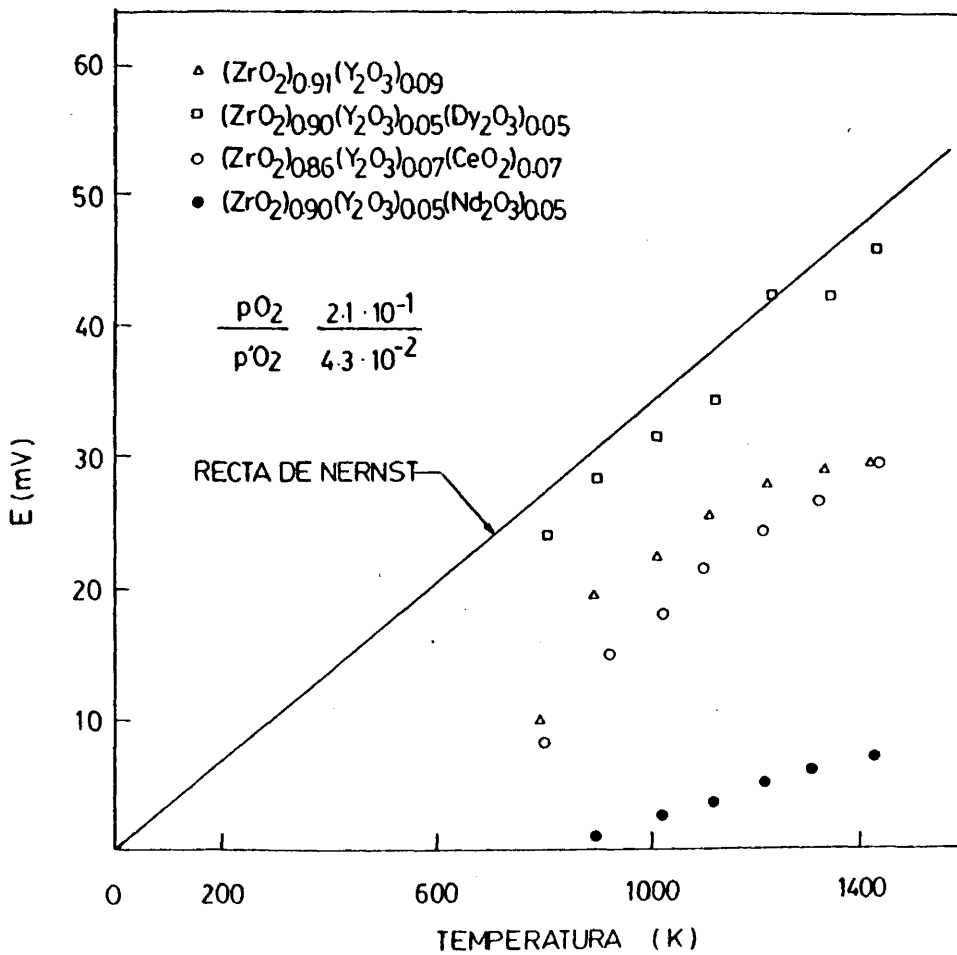


FIG.90. Variación de la f.e.m. en función de la temperatura para las distintas soluciones sólidas para una relación de presiones parciales de oxígeno de  $p_{\text{O}_2}/p'_{\text{O}_2} = 2,1 \times 10^{-1}/4,3 \times 10^{-2}$  atm.

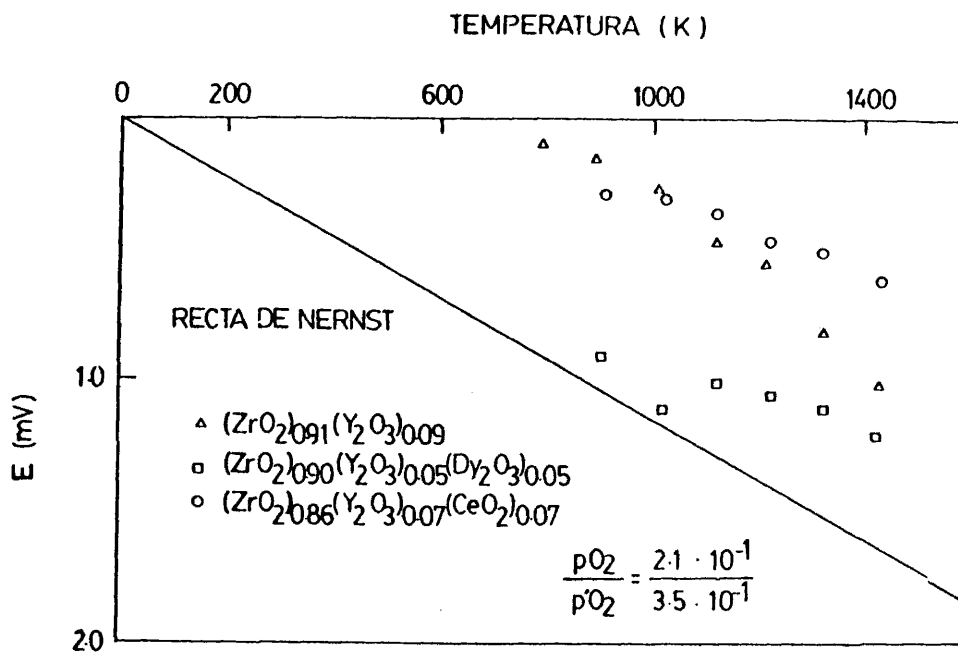


FIG.91. Variación de la f.e.m. en función de la temperatura para las soluciones sólidas indicadas y para una relación de presiones parciales de oxígeno de  $p_{\text{O}_2} / p'_{\text{O}_2} = 2,1 \times 10^{-1} / 3,5 \times 10^{-1}$  atm.

La figura 92 muestra los números de transporte iónicos calculados para ambas soluciones sólidas en función de la temperatura, los cuales son siempre muy próximos a la unidad y permanecen prácticamente constantes en el intervalo de temperaturas estudiado. En el caso de las demás soluciones sólidas, el número de transporte iónico disminuye en el sentido de  $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,05}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,05} < (\text{ZrO}_2)_{0,86}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,07}(\text{CeO}_2)_{0,07}$  y, así, mientras en la primera éste no era nunca mayor de 0,1, en la segunda alcanza valores del orden de 0,75 para una misma presión parcial de oxígeno ( $3,5 \cdot 10^{-2}$  atmósferas). Con presiones parciales de oxígeno mayores ( $4,3 \cdot 10^{-2}$  atmósferas), el número de transporte iónico disminuía en ambas soluciones sólidas, 0,03 para la primera y 0,50 para la segunda, todo ello dentro de una misma isoterma, sin embargo, éstos permanecían constantes dentro del intervalo de temperaturas estudiado.

Finalmente, en el caso de la solución sólida  $(\text{ZrO}_2)_{0,50}(\text{CeO}_2)_{0,50}$  el número de transporte iónico, dentro del intervalo de temperaturas y presiones parciales de oxígeno en los que se ha trabajado, siempre era muy próximo a cero. En las mejores condiciones de trabajo, es decir, a temperaturas cercanas a  $1200^\circ\text{C}$  y presiones parciales de oxígeno del orden de  $2,6 \cdot 10^{-2}$  atmósferas, la fuerza electromotriz obtenida era del orden de 0,3 mV, lo cual indica que la participación iónica en el proceso de conducción es muy baja.

Las figuras 93 y 94 dan una idea de conjunto de la influencia de la presión parcial de oxígeno sobre la fuerza electromotriz de las distintas soluciones sólidas. En la primera de ellas se

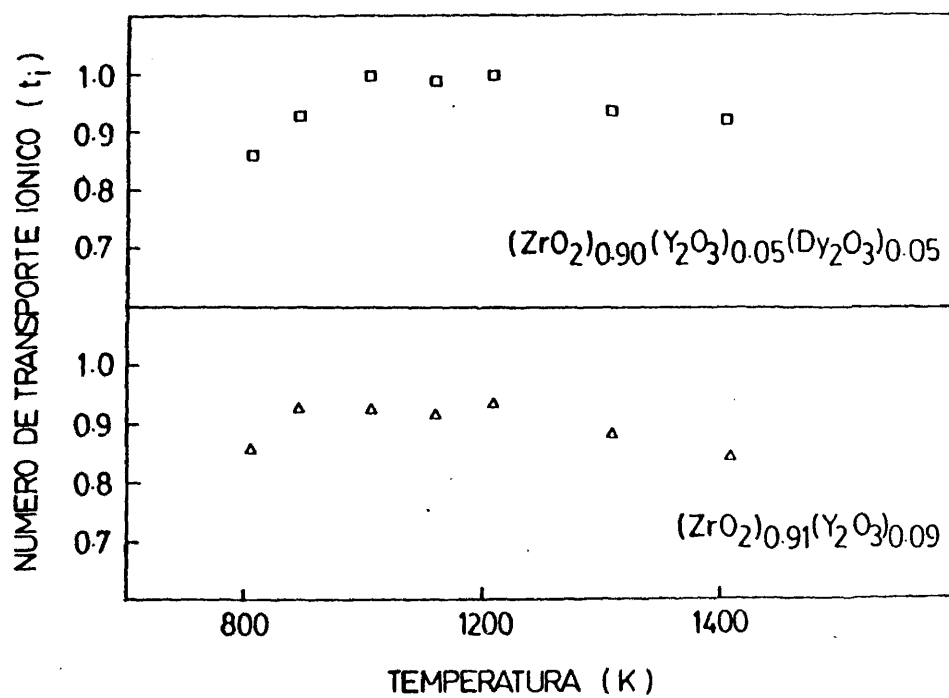


FIG.92. Número de transporte iónico para las soluciones sólidas  $(ZrO_2)_{0.91}(Y_2O_3)_{0.09}$  y  $(ZrO_2)_{0.90}(Y_2O_3)_{0.05}(Dy_2O_3)_{0.05}$  en función de la temperatura.

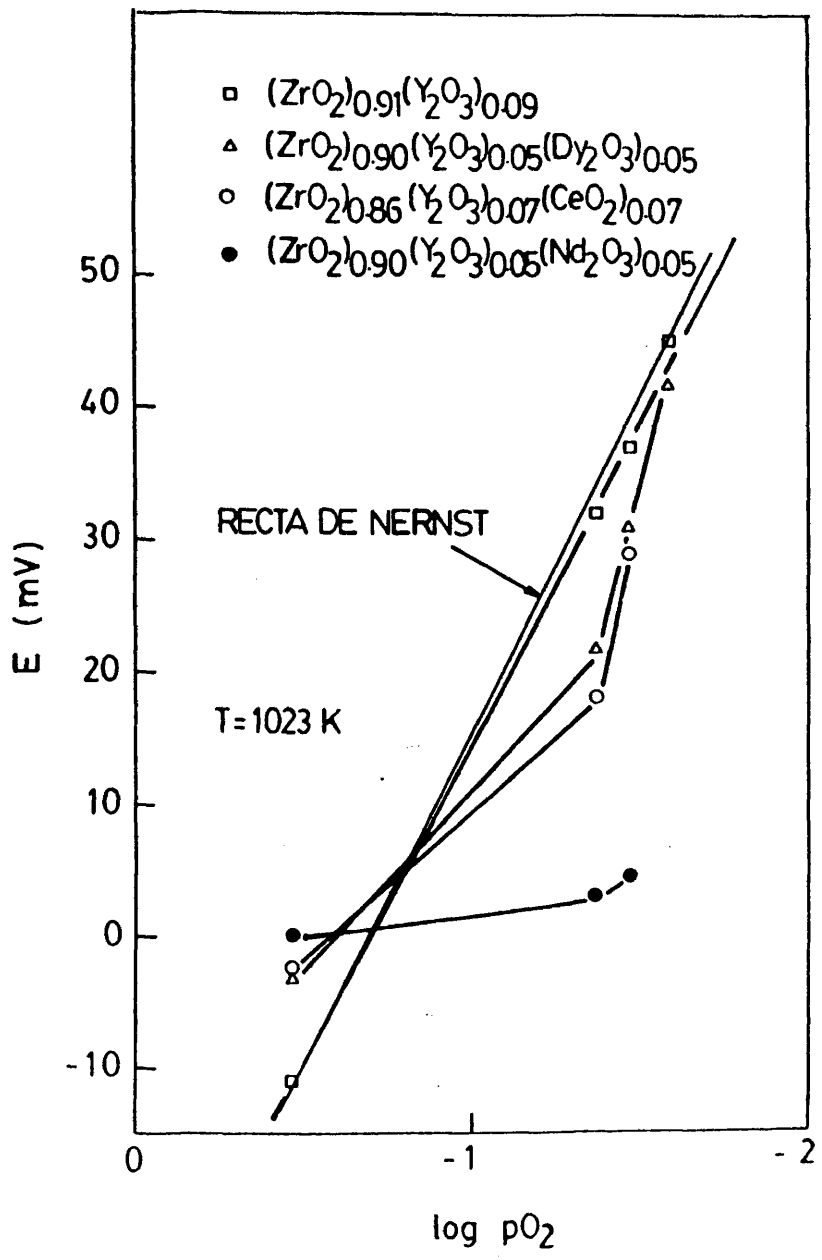


FIG.93. Variación de la f.e.m. de las distintas soluciones sólidas en función de la presión parcial de oxígeno a 1023 K.

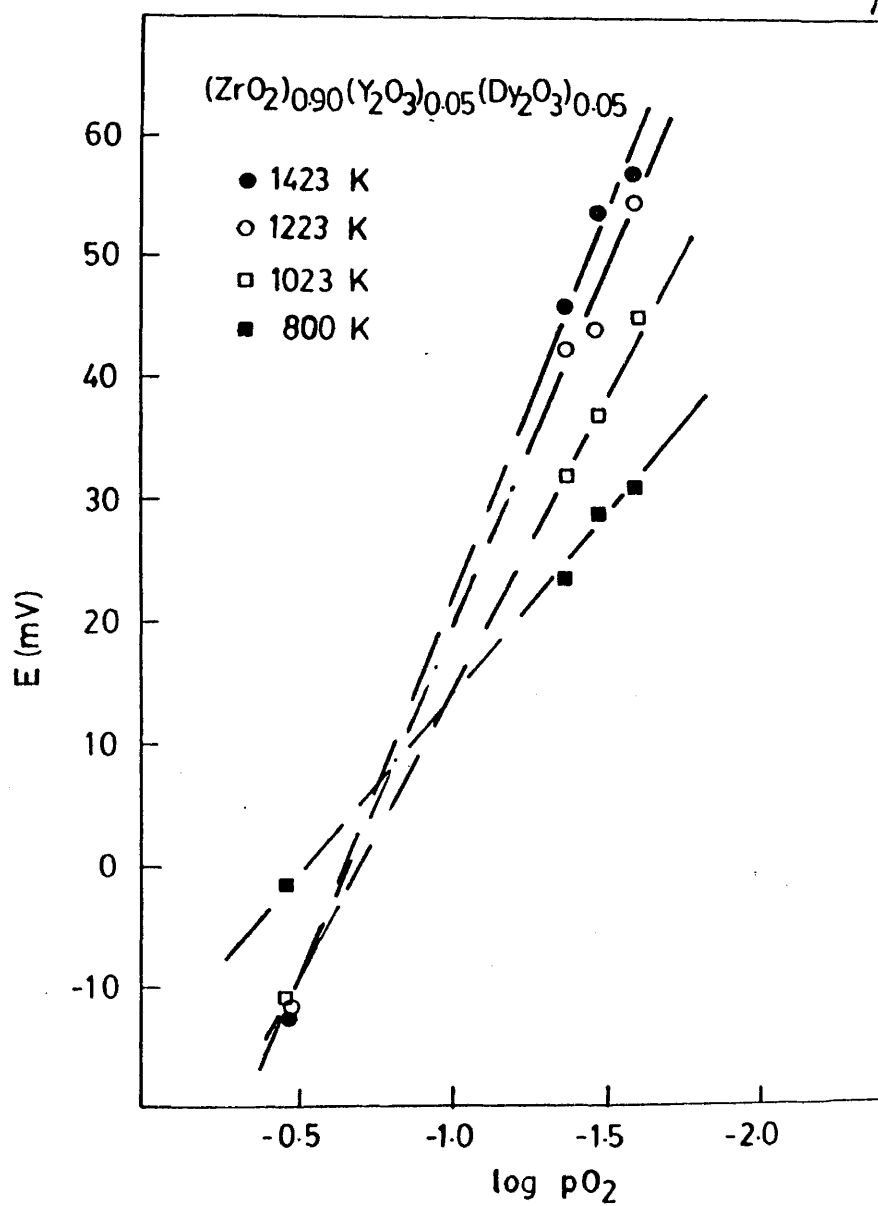


FIG. 94. Variación de la f.e.m. de la solución sólida  $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0.05}$  en función de la presión parcial de oxígeno y de la temperatura.

ha representado esta variación para una isoterma de 1023 K, y en la segunda se ha hecho para el caso de la solución sólida  $(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,05}(Dy_2O_3)_{0,05}$  en un amplio margen de temperaturas.

El conjunto de resultados obtenidos permite hacer las siguientes consideraciones:

a) En el grupo de soluciones sólidas basadas en circonia estudiadas existen dos clases de materiales bien diferenciados en razón de su conductividad eléctrica; el formado por las soluciones sólidas  $(ZrO_2)_{0,91}(Y_2O_3)_{0,09}$  y  $(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,05}(Dy_2O_3)_{0,05}$  y otro que lo componen el resto de soluciones sólidas estudiadas.

b) Las dos primeras se caracterizan por una conductividad eléctrica total elevada, sobre todo la primera de ellas, y números de transporte iónicos muy próximos a la unidad. Dado que éstos no varían dentro del intervalo de temperaturas estudiado, se puede afirmar que el tipo de conducción en las mismas es esencialmente iónica. Ambas características constituyen un factor de mérito para ser utilizados como electrolitos sólidos en pilas de combustible de alta temperatura, como sensores de oxígeno en procesos de combustión y, probablemente, en la producción de hidrógeno por descomposición electrolítica del vapor de agua a temperaturas elevadas (700°-1000°C).

Se ha de hacer constar que en cualquiera de las aplicaciones antes mencionadas, las temperaturas de trabajo son del orden de 400° a 1100°C, es decir, dentro del intervalo de las que se han estudiado en la presente investigación, sin embargo, las presio-

nes parciales de oxígeno suelen ser más bajas de  $10^{-6}$  atmósferas. Los resultados aquí obtenidos indican que el comportamiento de estos materiales, en función de la presión parcial de oxígeno, ha de ser prometedor ya que la fuerza electromotriz de los mismos aumenta en el sentido de presiones parciales de oxígeno decrecientes (figura 93). Sin embargo, este es un campo de investigación que queda abierto dentro del programa de trabajo que sobre estos materiales se lleva a cabo actualmente en nuestro Centro.

c) El grupo de materiales formado por las soluciones sólidas  $(ZrO_2)_{0,86}(Y_2O_3)_{0,07}(CeO_2)_{0,07}$ ,  $(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,05}(Nd_2O_3)_{0,05}$  y  $(ZrO_2)_{0,50}(CeO_2)_{0,50}$ , que muestran una conductividad total elevada con números de transporte iónico relativamente alto la primera y muy bajos las dos últimas, es decir, la participación de conductividad electrónica parece ser considerable en todas ellas pero prácticamente total en la solución sólida  $(ZrO_2)_{0,50}(CeO_2)_{0,50}$ , por lo que ésta última puede considerarse un material conductor de tipo "n".

Desde el punto de vista teórico, la conductividad de tipo "n" en las composiciones binarias  $ZrO_2-CeO_2$  puede justificarse por la existencia de portadores de carga presentes en la solución sólida derivados del equilibrio red-ox  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ . En el caso de la solución ternaria  $(ZrO_2)_{0,86}(Y_2O_3)_{0,07}(CeO_2)_{0,07}$ , la concentración de pares  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  no es lo suficientemente elevada para cambiar el modo de conducción, permaneciendo predominantemente iónica.

A pesar de que los resultados aquí presentados pueden servir para dar una interpretación razonable del mecanismo de con-

ducción, consideramos que serían necesarias investigar otras áreas sobre estos materiales que nos llevarían a proponer un modelo de conducción en los mismos, lo cual queda programado para futuras investigaciones ya en marcha.

1750

**CAPITULO IV . CONCLUSIONES**

En la presente investigación se ha llevado a cabo, en una primera fase, un estudio exhaustivo de los sistemas binarios  $ZrO_2-Ln_2O_3$  ( $Ln = Nd, Ce, Dy, Y$  y  $Er$ ) en el subsólido. El mismo ha sido desarrollado desde tres aspectos fundamentales,

a) Capacidad de cada uno de los óxidos de la serie para formar con la circonia una solución sólida cúbica estable a todas las temperaturas desde el ambiente a la fusión, b) Estudio, a partir de las soluciones sólidas de alta temperatura, de posibles fenómenos de ordenamiento de vacantes aniónicas o de cationes a bajas temperaturas, con la formación de nuevas fases, y c) Estudio de la estabilidad, composición y dominios de existencia de las nuevas fases ordenadas, y establecimiento de nuevos diagramas de fases en equilibrio para estos sistemas.

En una segunda fase, se ha estudiado la distribución de soluciones sólidas a la temperatura ambiente en los sistemas ternarios  $ZrO_2-Y_2O_3-Ln_2O_3$  ( $Ln = Nd, Ce, Dy$  y  $Er$ ), haciéndose un especial énfasis en el estudio de la región de existencia y estabilidad térmica de la solución sólida cúbica fluorítica, a la vez que se ha estudiado la cinética y mecanismos de formación de la misma en aquellos sistemas que se han considerado como representativos de la serie.

Finalmente, como evaluación de estos materiales para su posible aplicación en pilas de combustible de alta temperatura, o como electrodos calientes para producción de energía eléctrica por conversión MFD de la energía térmica, se ha estudiado la conductividad eléctrica total de estos materiales hasta  $1200^{\circ}C$  y la conductividad parcial de los mismos a distintas presiones parcia-

les de oxígeno.

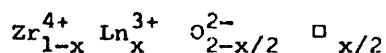
Como consecuencia de los resultados experimentales obtenidos, se pueden establecer las siguientes conclusiones generales:

1a. Dentro de la serie de óxidos de tierras raras o lantánidos estudiados, la capacidad de éstos para formar con la circonia una solución sólida cúbica de tipo fluorita estable, aumenta en el sentido de  $\text{Er}_2\text{O}_3 > \text{Y}_2\text{O}_3 > \text{Dy}_2\text{O}_3 > \text{Nd}_2\text{O}_3$ , es decir, con la disminución del radio iónico del catión añadido. De ellos, es en el óxido de erbio donde se da la combinación ideal de diferencia de tamaños iónicos (0.10 Å) y de electronegatividad (0.13) para la formación de dicha solución sólida cúbica con la circonia. La pequeña diferencia entre sus radios iónicos, 0.79 Å y 0.89 Å respectivamente, favorece la sustitución de los iones  $\text{Er}^{3+}$  a los iones  $\text{Zr}^{4+}$  en la red de circonia, a la vez que la naturaleza electropositiva del ión  $\text{Er}^{3+}$ , mucho mayor que la del ión  $\text{Zr}^{4+}$ , aumenta considerablemente el carácter de enlace iónico. Las vacantes aniónicas producidas por la introducción del ión  $\text{Er}^{3+}$  ayudan a un mayor empaquetamiento de la subred catiónica a la vez que, al aumentar el espacio libre en la subred aniónica, se reduce el factor de repulsión anión-anión. Todo ello se traduce en la obtención de una solución sólida cúbica de circonia más estable y con menor cantidad de aditivo, ya que solamente son necesarios añadir 7 moles % de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  para estabilizarla. En el caso de los demás óxidos, las cantidades necesarias para alcanzar tal situación son: 9 moles %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 10 moles %  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  y 15 moles %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

El estudio de la adición de  $\text{CeO}_2$  como estabilizador de la

circonia merece una especial atención ya que, sorprendentemente, la estabiliza en su forma tetragonal la cual, como se sabe, no puede ser retenida a la temperatura ambiente. Este hallazgo hace pensar en que aquellos materiales formulados a base de estos dos óxidos, en el margen de concentraciones de 15-18 moles %  $\text{CeO}_2$ -85-82 moles %  $\text{ZrO}_2$ , han de presentar unas características termo-mecánicas muy favorables para su empleo en altas temperaturas.

2ª. A temperaturas elevadas ( $>2000^\circ\text{C}$ ), los óxidos lantánidos estudiados se disuelven en el óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ) con la formación de una solución sólida cúbica con estructura de fluorita de fórmula general:



cuyo dominio de existencia es tanto mayor cuanto más pequeño es el radio iónico del catión añadido. Salvo en el caso del  $\text{Ce}^{4+}$ , estas soluciones sólidas, que constituyen lo que comunmente se llaman "circonias estabilizadas", son deficientes en oxígeno con relación a la estructura fluorítica del tipo  $\text{MO}_2$ , compensándose esta discrepancia con la formación de vacantes aniónicas.

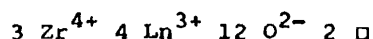
3ª. En los sistemas  $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Y} \text{ y } \text{Er}$ ), conforme aumenta la concentración del óxido lantánido añadido, se asiste a la evolución desde la solución sólida cúbica del tipo fluorita a otra también cúbica centrada en el cuerpo del tipo  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ . Esta transición tiene siempre lugar a través de un dominio en el que coexisten ambas soluciones sólidas ( $F_{ss} + C_{ss}$ ), cuya extensión ha sido establecida mediante la medida con precisión de los parámetros reticulares de dichas soluciones sólidas. En el

caso del sistema  $ZrO_2-Nd_2O_3$ , esta transición tiene lugar a través del correspondiente circonato de neodimio  $Nd_2Zr_2O_7$  con estructura de pirocloro que forman ambos óxidos y que parece ser estable hasta la fusión. En el sistema  $ZrO_2-CeO_2$  se da, a muy altas temperaturas, la formación de una solución sólida única con estructura de fluorita como consecuencia de la solución total entre ambos.

4a. Las soluciones sólidas cúbicas de alta temperatura  $F_{ss}$  y  $C_{ss}$ , presentan a bajas temperaturas fenómenos de ordenamiento de defectos (vacantes aniónicas o cationes fuera de su posición de equilibrio), y como consecuencia de ellos se han encontrado nuevas fases cuyas estructuras, composición, condiciones de formación, estabilidad y sistemas en las que aparecen, son como sigue:

a) Fase  $\delta$

Aparece para una composición de 40 moles %  $Ln_2O_3$  en los sistemas  $ZrO_2-Y_2O_3$  y  $ZrO_2-Er_2O_3$ . Su estructura cristalina se ha interpretado como correspondiente a una celdilla romboédrica derivada de la celdilla unidad de la fluorita. La misma contiene 7 cationes y 14 aniones o lagunas, respondiendo a la fórmula general:



Esta fase unicamente se forma en aquellos sistemas  $ZrO_2-Ln_2O_3$  en los que el radio iónico  $Ln^{3+}$  es muy pequeño, y que la relación

$$X = r_{Ln^{3+}}/r_{Zr^{4+}}$$

sea igual o inferior a 1,16.

La fase  $\delta$  ( $Zr_3Ln_4O_{12}$ ) no es estequiométrica y por encima de

una temperatura, que depende del óxido lantánido, se descompone por un proceso orden-desorden en la solución sólida cúbica ( $F_{ss}$ ) de la que procede.

b) Fase  $H_2$

Aparece en los sistemas  $ZrO_2-Ln_2O_3$  ( $Ln = Dy$  y  $Er$ ) para composiciones muy próximas a 55 moles %  $Ln_2O_3$ , es decir,  $Ln_5Zr_2O_{11}$ . y, como tiene 6 moléculas por celdilla unidad, la distribución de cationes y aniones será la siguiente:  $M_{42}O_{69} = 30 Ln^{3+}$ ,  $12 Zr^{4+}$ ,  $69 O^{2-}$ ,  $15 \square$ . Su estructura es exagonal y, de la misma forma que en la fase  $\delta$ , aparece en aquellos sistemas en los que la relación

$$X = r_{Ln^{3+}}/r_{Zr^{4+}}$$

sea igual o inferior a 1,16. Se debe hacer constar, sin embargo, que para el sistema  $ZrO_2-Y_2O_3$  también se cumple dicha relación y dicha fase no ha podido ser detectada por lo que otros factores, probablemente de tipo difusional, deben influir en la formación de la misma.

El dominio de homogeneidad de dicha fase se reduce a una línea en aquellos sistemas en los que aparece. Su estabilidad térmica se extiende hasta una temperatura muy próxima a  $1750^\circ C$ , por encima de la cual se transforma en un dominio bifásico constituido por las soluciones sólidas  $F_{ss}$  y  $C_{ss}$ .

c) Fase  $H_3$

Aparece en los sistemas  $ZrO_2-Ln_2O_3$  ( $Ln = Y, Dy$  y  $Er$ ) y representa un compuesto con la composición  $Ln_6ZrO_{11}$  (75 moles %  $Ln_2O_3$ ). Su estructura es también exagonal y la celdilla unidad contiene 6 moléculas de compuesto, es decir,  $M_{42}O_{66} = 36 Ln^{3+}$ ,

6  $Zr^{4+}$ , 66  $O^{2-}$ , 18  $\square$  .

Esta fase se forma en el campo de homogeneidad de la solución sólida cúbica  $C_{SS}$ , y su dominio de existencia es bastante amplio en los tres sistemas. Su estabilidad térmica se extiende hasta 1700°C, por encima de cuya temperatura se transforma por un proceso orden-desorden en la solución sólida cúbica  $C_{SS}$  de la que procede.

En el caso del sistema  $ZrO_2-CeO_2$ , la formación de una nueva fase, cuya composición parece corresponder a 60 moles %  $ZrO_2$ -40 moles %  $CeO_2$ , es decir,  $3ZrO_2-2CeO_2$ , parece tener lugar a bajas temperaturas. Sin embargo, ésta solamente se da en tentativa en el nuevo diagrama de fases que se propone.

5a. El conjunto de resultados aquí obtenidos, nos ha permitido establecer nuevos diagramas de fases en equilibrio en el subsólido, caso de los sistemas  $ZrO_2-Dy_2O_3$  y  $ZrO_2-Er_2O_3$ , los cuales no habían sido estudiados previamente por ningún otro autor. Al mismo tiempo, se aportan datos suficientes para establecer de una forma definitiva el resto de los sistemas binarios.

6a. En fase tentativa, se ha establecido la distribución de fases sólidas en los sistemas ternarios  $ZrO_2-Y_2O_3-Ln_2O_3$  ( $Ln = Ce, Nd$  y  $Er$ ), en los que se ha determinado con precisión la región de existencia de la solución sólida fluorítica. El estudio de dicha región nos ha permitido observar, que el efecto de los óxidos aditivos sobre la estabilización de la circonia en su forma cúbica, es mucho más eficaz que cuando se pretende alcanzar la misma situación añadiendo cada uno de ellos por separado.

Este fenómeno se ha interpretado en el sentido de que dos son los efectos que coadyuvan a la estabilización de la circonia en su forma cúbica. Por un lado, la creación de vacantes aniónicas por parte del óxido de ytrio; por otro, la influencia que tiene el radio catiónico medio de la solución sólida formada. Ambos efectos se suman en la formación de una solución sólida fluorítica estable termicamente en el intervalo de temperaturas estudiado (ambiente-1800°C), ampliándose notablemente los dominios de homogeneidad de la misma.

Como consecuencia de ello, la posibilidad de obtener un material menos costoso sin detrimento de sus propiedades físico-químicas, con la consiguiente repercusión económica que esto supone, es un hallazgo de capital importancia en este tipo de materiales.

7a. Para una mejor evaluación de sus posibilidades, se ha estudiado la interacción de los óxidos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  con el  $\text{ZrO}_2$  en el proceso de síntesis de la solución sólida fluorítica  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x(\text{Ln}_2\text{O}_3)_y$ , habiéndose determinado las constantes de velocidad de reacción y las energías de activación para el proceso global de solución de los óxidos estabilizadores en el  $\text{ZrO}_2$ .

De los resultados obtenidos mediante análisis cuantitativo de las fases por difracción de rayos X y de los cálculos cinéticos, se ha podido establecer que la disolución de los distintos óxidos en la red del  $\text{ZrO}_2$  tiene lugar en el sentido  $\text{Nd}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{Y}_2\text{O}_3 > \text{Er}_2\text{O}_3$ , durante el proceso de síntesis de la solución sólida fluorítica, y que ésta se forma mucho más rápidamente en el sentido  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2 > \text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-}$

-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos resultados se han interpretado sobre la hipótesis de que la difusión de un óxido en la red del ZrO<sub>2</sub> se ve dificultada por la presencia, en éste, del óxido que en él se ha difundido en primer lugar. Si el primer óxido que se difunde en el ZrO<sub>2</sub> forma con éste un compuesto definido, como es el caso del sistema ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el que se forma el compuesto Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> con estructura de pirocloro, entonces es esta fase intermedia la que determina la velocidad del proceso de formación de la solución sólida fluorítica. Esto parece estar de acuerdo con los resultados obtenidos para la energía de activación del proceso de formación de dicha solución sólida, la cual varía para los sistemas estudiados en el sentido de ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> > ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

8a. Finalmente, las determinaciones de la conductividad total al aire de estos materiales en el intervalo de temperaturas 400-1200°C, nos permiten, por el alto valor de las mismas, afirmar que se trata de materiales con amplias perspectivas de aplicación en tecnologías de alta temperatura.

Las medidas de las conductividades parciales en el intervalo de 1-10<sup>-2</sup> atmósferas de oxígeno, nos ha permitido establecer tres grupos de materiales: a) el que componen los materiales formulados en los sistemas binarios ZrO<sub>2</sub>-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = Y, Dy y Er) y en los ternarios ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = Dy y Er), con conductividad esencialmente iónica ya que sus números de transporte iónicos son sensiblemente iguales a la unidad. b) Un segundo grupo formado por aquellos materiales a base de ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con conductividades mixtas iónica-electrónica, y

c) Un tercero integrado por los materiales a base de  $ZrO_2-CeO_2$ , con números de transporte iónicos muy próximos a cero y, por tanto, con una participación muy alta de la conductividad electrónica ( $>70\%$ ). La interpretación de este fenómeno se ha basado sobre la existencia del par red-ox  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ , en el que la reducción  $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$  a temperaturas relativamente altas, lleva consigo un aumento de la concentración de electrones atrapados en solución sólida. Estos electrones son los que, en definitiva, determinan la conductividad de tipo "n" de estos materiales.

9a. Las propiedades físico-químicas determinadas sobre las soluciones sólidas fluoríticas en los sistemas ternarios  $ZrO_2-Y_2O_3-Ln_2O_3$  ( $Ln = Ce, Nd, Dy$  y  $Er$ ), tales como cantidad de aditivos  $Y_2O_3 + Ln_2O_3$  necesaria para la formación de dicha solución sólida, estabilidad térmica y conductividades totales y parciales en distintas condiciones ambientales, indican que éstas pueden constituir un grupo de materiales menos costosos que aquellos constituidos por soluciones sólidas binarias basadas en circonia y, por otra parte, manteniendo o incluso mejorando sus propiedades. Todo ello hace que estos materiales sean hoy objeto de investigación en los países más avanzados en tecnologías de punta, y constituyen la base de varios programas de trabajo en nuestro Centro.

## B I B L I O G R A F I A

- (1) Mc CULLOUGH, J.D. y TRUEBLOOD, K.N., Acta Cryst., 12, 507, (1959).
- (2) VYCKOFF, R.W.C., Crystal Structures. John Wiley and Sons, New York (1963).
- (3) VOLTEN, G.M., J.Am.Ceram.Soc., 46, 418, (1963).
- (4) CYPRES, R., WOLLAST, R. y RAUCQ, J., Ber.Deut.Keram.Ges., 40, 527, (1963).
- (5) CLEARFIELD, A., Inorg.Chem., 3, 146, (1964).
- (6) MAZDIYASNI, K.S., LYNCH, C.T. y SMITH, J.S., J.Am.Ceram.Soc., 49, 286, (1966).
- (7) GARVIE, R.C., J.Phys.Chem., 69, 1238, (1965).
- (8) VEIGA, M.L., Tesis, Universidad Complutense, Madrid, (1975).
- (9) DURAN, P. y PASCUAL, C., Trabajo no publicado, (1979).
- (10) VOLTEN, G.M., Acta, Cryst. 17, 763, (1964).
- (11) SMITH, D.K. y NEWKIRK, H.W., Acta, Cryst. 18, 983, (1965).
- (12) GRAIN, C.F. y GARVIE, R.C., U.S.Bur.Mines., RI6619, (1965).
- (13) UBELOHDE, A.R., Quart.Rev.Chem.Soc. 11, 246, (1956).
- (14) SMITH, D.K. y CLINE, C.F., J.Am.Ceram.Soc., 45, 249, (1962).
- (15) VIECHNICKI, E. y STUBICAN, V., J.Am.Ceram.Soc., 48, 292, (1965).
- (16) WEBER, B.C., Aerospace Research Laboratories Rept. ARL-64-205, (1964).
- (17) RUH, R. y GARRET, H.J., J.Am.Ceram.Soc., 50, 257, (1967).
- (18) COUTURES, J.P. Comunicación privada.
- (19) GOLDSCHMIDT, V.M., ULRICHT, F. y BARTH, T., Mat.Naturv.Kl. 5, (1924).

- (20) PAULING, L., Z.Krystallogr., 69, 415, (1928).
- (21) KOEHLER, V.C. y WOLLAN, E.O., Acta.Cryst. 6, 741, (1953).
- (22) DOUGLAS, R.M. y STARITZKY, E., Annal.Chem., 28, 552, (1956).
- (23) CROHER, D.T., J.Phys.Chem., 61, 753, (1957).
- (24) LEROY-EYRING y HOLMBERG, Bo.Advan.Chem.Serv., 39, 46/57, (1963).
- (25) FOEX, M. y TRAVERSE, J.P., Bull.Soc.Fr.Mineral.Crist., 89, 184, (1966).
- (26) FOEX, M. y TRAVERSE, J.P., Rev.Int.Haut.Temp. et Réfract., 3, 429/453, (1966).
- (27) RUFF, O. y EBERT, F., Z.Anorg.Chem., 180, 19, (1929).
- (28) DIETZEL, A. y TOBER, H., Ber.Deut.Keram.Ges., 30, 47/61 y 71/82, (1953).
- (29) GORDY, W. y THOMAS, J., J.Chem.Physics, 24, 439, (1956).
- (30) GELLER, R.F. y YAVORSKY, P.J., J.Research.Nat.Bur.Stand., 35, (1), 87/110, (1945).
- (31) CURTIS, C.E., J.Amer.Ceram.Soc., 30 (6), 180/196, (1947).
- (32) WHITTEMORE, O.J. y MARSHALL, D.W., J.Am.Ceram.Soc., 35 (4), 85/89, (1952).
- (33) RYSHKEWITCH, E., Oxide ceramics-Physical Chemistry and Technology-Academic Press. New York (1960).
- (34) HOCH, M. y MATHUR, M.R., J.Am.Ceram.Soc., 45 (8), 373/375, (1962).
- (35) STOCKER, J., COLLONGES, R. y MOSER, H., Silicates Industriels, 23, 67/71, (1966).
- (36) SMOOT, T.W. y RYAN, J.R., J.Am.Ceram.Soc., 46 (12), 597/600, (1963).

- (37) KELER, E.K. y ANDREEVA, A.B., *Ogneupory*, 27 (4), 184/192, (1962).
- (38) KING, A.G. y YAVORSKY, P.J., *J.Am.Ceram.Soc.*, 51 (1), 38/42, (1968).
- (39) WEBER, B.C., GARRET, M.J., MAUER, F.A. y SCHWARTZ, A., *J.Am.Ceram.Soc.*, 39 (6), 197/207, (1956).
- (40) FLOETZ, G., MUCCIAROSSO, A.T., OSIKA, L.M. y JAVOBY, W.R., *J.Am.Ceram.Soc.*, 43 (3), 154/159, (1960).
- (41) BUCKLEY, J. y WILSON, H., *J.Am.Ceram.Soc.*, 46, 510, (1963).
- (42) GRAIN, C.F., *J.Am.Ceram.Soc.*, 50, 288, (1967).
- (43) GARVIE, R.C., *J.Am.Ceram.Soc.*, 51, 553, (1968).
- (44) CULLITY, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Ed, Addison-Wesley Publishing Co, Reading, Mass. (1956).
- (45) NELSON, J.B. y RILEY, D.P., *Proc.Phys.Soc. (London)*, 57, 160, (1945).
- (46) VAN DER PAW, L.J., *Philips.Research.Rep.*, 13, 1, (1958).
- (47) WAGNER, C., *Z.Phys.Chem.Abt.*, B 21, 25, (1933).
- (48) BRAY, D.T. y MERTEN, U., *J.Electrochem.Soc.*, 111, 448, (1964).
- (49) SWANSON y TATGE, *Fichas de ASTM*, (1953).
- (50) FOEX, M., *Rev.Int.Htes.Temper. et Réfract.*, 3, 309-326, (1966).
- (51) PASSERINI, L., *Gazz.Chim.Ital.*, 60, 762-776, (1930).
- (52) DUWEZ, P. y ODELL, F., *J.Amer.Ceram.Soc.*, 33, 274, (1950).
- (53) GUILLOU, M., MILLET, J. y PALOUS, S., *Electrochim Acta*, 13, 1425, (1968).
- (54) ANDREEVA, A.P., LEGNOV, A.I. y KELER, E.K., *Ogneupory*, 3, 37, (1969).

- (55) LEONOV, A.I., KELER, E.F. y ANDREEVA, A.B., Ogneupory, 3, 42, (1966).
- (56) LEONOV, A.I., Izv.Nauk, Leningrado, (1970).
- (57) FAN FU-KANG, KUZNETSOV, A.K. y KELER, E.K., Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser Khim. 7, 1151, (1964).
- (58) PALGUEV, S.F. y VOLCHENKOVA, Z.S., Zh.Fiz.Khim., 34, 452, (1960).
- (59) GUILLOU, M., ASQUIEDGE, M. y PALOUS, S., Elec.MHD Proc.Symp. 5, 2979, (1968).
- (60) PALGUEV, S.F., ALYAMOVSKII, S.I. y VOLCHENKOVA, Z.S., Zhur. Neorg.Khim., 4, 2571, (1959).
- (61) FILATOV, S.K., FRANK-KAMENETSKII, V.A. y ZHURAVINA, T.A., Kristall u.Techn. 4, 311, (1969).
- (62) GAVRISH, A.M., SUKHAREVSKII, V.Ya. y KRIVORUCHKO, P.P., Dokl. Akad.Nauk RSR ser. B 540, (1968).
- (63) ORLOVA, I.G., Poroshkovaya Met. 9, 82, (1969).
- (64) RUTMAN, D.S., TAKSIS, G.A., TOROPOV, Yu.S. y MAURIN, A.F., Ogneupory, 12, 34 (1969).
- (65) KUZNETSOV, A.K. y KELER, E.K., Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 12, 2073, (1966).
- (66) RCUANET, A., These, Montpellier, (1970).
- (67) GOLDSCHMIDT, V.M. y THOMASSEN, L., Skrifter Norske Videnskaps-Akad.Oslo, No 2, (1923).
- (68) DAVEY, W.P., Phys.Rev., 23, 292, (1924).
- (69) GARVIE, R., High Temperature Oxides, Vol 2, (1971).
- (70) NEGAS, T., ROTH, R.S., PARKER, H.S., McDANIEL, C.L. y CLSON, C.D., National Bureau of Standard, Washington, D.C., (1976).

- (71) LEONOV, A.I., ANDREEVA, A.B. y KELER, E.K., *Izv.Akad.Nauk SSSR, Neorg.Mater.* 2, 137, (1966).
- (72) LONGO, V. y COCCO, A., *Inst.Chim.Appl. e Ind.Report Interno*, (1977).
- (73) DUWEZ, P. y BROWN, F.H., *J.Amer.Ceram.Soc.*, 38, 3, 95-101, (1955).
- (74) PEREZ Y JORBA, M., *Tesis, Universidad de Paris*, (1962).
- (75) ROTH, R.S., *J.Res.Nat.Bur.Standards*, 56,17, (1956).
- (76) DURAN, P., *Ceramurgia International*, 1, 1, 10-13, (1975).
- (77) GLUSHKOVA, V.B., SAZONOVA, L.V. y GANITS, F., *Izv.AN SSSR. Neorg.Mater.*, 14, 11, 2096, (1978).
- (78) FOEX, M. y TROMBE, F., *Comptes Rendus*, 233, 254, (1951).
- (79) DURAN, P., *Bull.Soc.Franc.Ceram.*, 102, 47, (1974).
- (80) *International Tables for X ray crystallography*, I, (1951).
- (81) JONA, F., SHIRANE, G. y PEPINSKY, R., *Phys.Rev.U.S.A.*, 98, 903, (1955).
- (82) COLLONGES, R., QUEYROUX, F., PEREZ Y JORBA, M. y GILLES, J.C., *Colloque de Bordeaux*, (1964).
- (83) FEHRENBACHER, L.L., JACOBSON, L.A. y LYNCH, C.T., *Proceedings of the Fourth Rare Earth Conference. Gordon and Breach, New York*, 687, (1965).
- (84) SRIVASTAVA, K.K., PATIL, R.N., CHOUDHARY, C.B., GOKHALE, G.K. y SUBBARAO, E.C., *Trans.Brit.Ceram.Soc.*, 73, 85, (1974).
- (85) DUWEZ, D., BROWN, F.H. y ODELL, F., *J.Electrochem.Soc.*, 98, 9, 356, (1951).
- (86) SARDI, O., *Dissertation International Abstracts*. 30B 69-14716 (1969).

- (87) FOEX, M. y TRAVERSE, J., C.R.H.Acad.Sci.Ser.C., 261,13, 1490, (1965).
- (88) ROUANET, A., Rev.Int.Haut.Temp. et Réfract., 8,161, (1971).
- (89) FAN FU-KANG, KUZNETSOV, A.K. y KELER, E.K., Izv.Akad.Nauk. SSSR.Atd.Khim.Nauk., 1141, (1962) y 601, (1963).
- (90) PEREZ Y JORBA, M., COLLONGES, R., QUEYROUX, F. y GILLES, J.C., Bull.Soc.Chimi.France., 1141, (1965).
- (91) LEFEVRE, J., Ann.Chim. 8, 117, (1963).
- (92) THORNER, M.R., BEVAN, D.J.M. y GRAHAM, D.J., Acta,Cryst. B24, 1183, (1968).
- (93) THORNER, M.R. y BEVAN, D.J.M., J.Solid.State.Chem., 1, 536, (1970).
- (94) BARTRAM, S.F., Inorg.Chem., 5, (5), 749, (1966).
- (95) SPIRIDONOV, F.M. y KOMISSAROVA, L.N., Zhur.Neorg.Khim., 15, (3), 875, (1970).
- (96) SKAGGS, S.R., Tesis, Universidad de Nuevo Méjico, (1972).
- (97) STUBICAN, V.S., HINK, R.C. y RAY, S.P., J.Amer.Ceram.Soc., 61, 1-2, 17, (1978).
- (98) HUND, F., Z.Elektrochem.angew.physik.Chem., 55, 363, (1951).
- (99) PEREZ Y JORBA, M., Ann.Chim., 7, 479, (1962).
- (100) ROUANET, A., Compt.Rend.Acad.Sci.Paris 267c, 1581, (1968).
- (101) THORNER, M.R., BEVAN, D.J.M. y SUMMERVILLE, E., J.Solid. State Chem., 1, 545, (1970).
- (102) SIMPSON, L.A. y CARTER, R.E., J.Amer.Ceram.Soc., 49, 139, (1966).
- (103) SPIRIDINOV, F.M., STEPANOV, V.A., KOMISSAROVA, L.N. y SPIT-SYN, V.I., J.Less.Comm.Met., 14, 435, (1968).

- (104) STEWART, R.K. y HUNTER, Jr.O., J.Amer.Ceram.Soc., 53, 7, 421-22, (1970).
- (105) JOHNSTONE, J.K., Ph.D.Thesis, Iowa State University, Ames, Iowa, (1970).
- (106) SCOTT, H.G., J.Mat.Science.,
- (107) HYDE, B.G. y EYRING, L., in Rare Earth Research III, 623-64, Editado por K.S. Vorres. Gordon y Breach, New York, (1963).
- (108) RAY, S.P. y COX, D.E., J.Solid.State Chem., 15, 4, 333-43, (1975).
- (109) DURAN, P., Science of Ceramic, para ser publicado.
- (110) ROUANET, A., C.R. Hebd.Seances Acad.Sci.Ser. C, 264, 23, 1581-84, (1964).
- (111) McCULLOUGH, J.D. y BRITTON, J.D., J.Amer.Chemm.Soc., 74, 5225, (1952).
- (112) BRAUER, G. y GRADINGER, H., Z.Anorg.Allg.Chem., 276, 209, (1954).
- (113) BEVAN, D.J.M., BARKER, W.W., MARTIN, R.L. y PARKS, T.C., Rare Earth Research, III, L. Eyring (Ed), Gordon and Breach, New York, 441, (1965).
- (114) BARKER, W.W. y WILSON, A.F., J.Inorg.Nucl.Chem., 30, 1415, (1968).
- (115) ANDERSON, H.T. y WENSCH, B.J., J.Amer.Ceram.Soc., 56, 285, (1973).
- (116) ANDERSON, H.T. y WENSCH, B.J., Amer.Ceram.Soc.Bull., 49, 4, 396, (1970).
- (117) KROGER, F.A. y VINK, H.J., Solid Physics Acad.Press.Inc. Publishers, New York, 3, 308, (1956).

- (118) STOKER, J., Bull.Soc.Chim.Franc., 78, (1971).
- (119) PALGUEV, S.F., NEUMIN, A.D. y STREKALOUSKI, V.N., Tr.Inst. Elektrokhim UFAN, SSSR, 9, 149, (1966).
- (120) VO VAN TIEN, KHODADAD, P., Bull.Soc.Chim.Franc., 1, 30, (1969).
- (121) COUTURES, J., VERGES, R. y FOEX, M., Mat.Res.Bull., 9, 1603-12, (1974).
- (122) JANDER, W., I.Z.Anorg.Chem., 163, (1/2), 1, (1927).
- (123) KROEGER, C. y ZIEGLER, G., Glastechn.Ber., 26, (11), 346, (1953).
- (124) KROEGER, C. y ZIEGLER, G., *ibid.*, 27, (6), 199, (1954).
- (125) GINSTLING, A.M. y BROUNSHTEIN, B.I., J.Appl.Chem. USSR, 23, 1327, (1950).
- (126) KUMATSU, W., Reactivity of Solids, (Ed. G.M. Schwab) 182, Elsevier Publishing Com. - New York, (1965).
- (127) AVRAMI, M., J.Chem.Phys., 7, 1103, (1939).
- (128) AVRAMI, M., *ibid.*, 8, 212, (1940).
- (129) AVRAMI, M., *ibid.*, 9, 177, (1941).
- (130) LAIDLER, K.J., Chemical Kinetics. Mc Graw-Hill, Inc., New York, (1965).
- (131) TOMPKINS, F.C., Treatise on Solid State Chemistry, vol. 4, Hannay, N.B. Plenum Press, New York, (1976).
- (132) JACKOBS, P.W.M., Materials Science Research, vol. 4, 37, Gray-Frechette, Plenum Press, New York, (1969).
- (133) CHRISTIAN, J.W., The Theory of Transformations in Metals and Alloys, 471. Pergamon Press. New York (1965) y Phase Transformations in Physical Metallurgy, R.W.Cahn. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, (1965).

- (134) EROFE'EV, B.V., Compt.Rend.Acad.Sci. USSR, 52, 511, (1964).
- (135) HULBER, S.F., J.Brit.Ceram.Soc., 1, 11, (1968).
- (136) DUWEZ, P. y ODELL, F., J.Amer.Ceram.Soc., 32 (5), 180-83, (1949), "Discussion", ibid., pp. 184-85.
- (137) KLUG, H.P. y ALEXANDER, L.E., X-ray Diffraction Procedures, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1954).
- (138) GARVIE, R.C. y NICHOLSON, P.S., J.Amer.Ceram.Soc., 55, (6) 303-305, (1972).
- (139) ADAMS, J. y COX, B., J.Nucl.Energy, Part A, 11 /1/ 31-33, (1959).
- (140) WHITNEY, E.D., Trans.Faraday Soc., 61 /513/ , 1991-2000, (1965).
- (141) PORTER, D.L. y HEUER, A.H., J.Amer.Ceram.Soc., 66, (5-6), 298-305, (1979).
- (142) GLUSHKOVA, V.B., KOEHLER, E.K., KUZNETSOV, A.K. y TICHONOV, P.A., Les elements des terres rares, Tome I, 209. Ed. CNRS, Paris, (1970).
- (143) GLUSHKOVA, V.B. y KRZHIZHANOVSKAYA, V.A., Colloques Internationaux C.N.R.S., n° 205, 469, (1971).
- (144) ISUPOVA, E.N., GLUSHKOVA, V.B. y KELER, E.K., Izv.A.N. SSSR, Neorgn.Mat., 5, (11), 1948, (1969).
- (145) GLUSHKOVA, V.B., KRZHIZHANOVSKAYA, V.A. y KELER, E.K., Izv.A.N. SSSR Neorgn.Mat., 9, (4), 719, (1973).
- (146) KUZNETSOV, A.K., KRASILNIKOV, M.D. y TIKHONOV, P.A., Izv. A.N. SSSR, Neorgn.Mat., 8, (4), 749, (1972).
- (147) DUNWALD, H. y WAGNER, C., Z.Physik.Chem., (Leipzig), 1324, (1), 53, (1934).

- (148) SHOTTKY, W., Z.Phys.Chem., B 29, 335, (1939).
- (149) WAGNER, C. y SHOTTKY, W., Z.Phys.Chem., B 11, 163, (1931).
- (150) WAGNER, C., Z.Elektrochem., 39, 533, (1933).
- (151) KROGER, F.A., VINK, H.J. y VAN DEN BOOMGAARD, J., Z.Phys. Chem., 203, 1, (1954).
- (152) KROGER, F.A. y VINK, H.J., Physica, 20, 950, (1954).
- (153) KROGER, F.A. y VINK, H.J., Solid State Physics., vol. 3, 308, Acad. Press. Inc., New York, (1956).
- (154) KROGER, F.A., The Chemistry of Imperfect Crystals, North Holland Publishing Company-Amsterdam, (1964).
- (155) DIXON, J.M., LAGRANGE, L.D., MERTEN, U., MILLER, C.F. y PORTER, J.T., J. of the Electrochem.Soc., vol. 110, 4, 276-80, (1963).
- (156) STRICKLER, D.W. y CARLSON, W.G., J.Amer.Ceram.Soc., vol.47, 3, 122, (1964).
- (157) WAGNER, C., 7th Meeting CITCE, Londres, 361, (1957).
- (158) KIUKOLA, K. y WAGNER, C., J.Electrochem.Soc., 104, 379, (1954)
- (159) WEISS BART, J. y RUKA, R., Fuel Cells, 2, 37, (1961).
- (160) ROBERT, G., BESSON, J. y DEPORTES, C., Journées Internationales d'études des Piles à Combustibles, Serai, Bruxelles, (1965).
- (161) WILHELM, JR, R.V. y EDDY, D.S., Am.Ceram.Soc.Bull., 56, 5, 509-12, (1977).
- (162) BROWALL, K.W. y DOREMUS, R.H., J.Am.Ceram.Soc., 60, 5-6, 262-67, (1977).
- (163) ASQUIEDGE, M., BUSSON, N., GUILLOU, M., JACQUIN, M., LECANTE, A., MILLET, J., PALOUS, S. y PITHON, M., Rev.Int.Hautes Temp. et Réfract., 6, 35-44, (1969).