

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

**DESARROLLO DE CERÁMICAS MEDIANTE TECNOLOGÍA
DE MICROONDAS BASADAS EN CIRCONA Y
MANGANITAS DE LANTANO**

Autor

Sheila Moratal Ruiz



Instituto de tecnología de materiales

Dirigida por

Directoras: Prof. M^a Dolores Salvador Moya

Dra. Amparo Borrell Tomás

Noviembre 2023



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



DESARROLLO DE CERÁMICAS MEDIANTE TECNOLOGÍA DE MICROONDAS BASADAS EN CIRCONA Y MANGANITAS DE LANTANO

TESIS DOCTORAL

Sheila Moratal Ruiz

Directoras: Prof. M^a Dolores Salvador Moya

Dra. Amparo Borrell Tomás

Noviembre 2023

*“La ciencia nunca
resuelve un problema
sin crear otros 10 más”.*
G. B. Shaw

*A mi familia y amigas que
en todo momento han estado
a mi lado durante esta travesía.
Va por ti mamá.*

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría empezar con mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han colaborado en esta Tesis Doctoral.

En primera instancia, agradecer a mis directoras de tesis, la Prof. M^a. Dolores Salvador Moya y Dra. Amparo Borrell Tomás, por todo el apoyo, paciencia, sabiduría y ayuda que me han brindado durante estos años de tesis doctoral.

Al Instituto de Tecnología de Materiales ITM, por darme la oportunidad de desarrollar este trabajo en sus instalaciones.

Al Instituto de Aplicaciones de las Tecnologías de la Información y de las Comunicaciones Avanzadas, ITACA, por poner a disposición del ITM y mía sus equipos y sus conocimientos sobre las microondas.

Al Instituto de la Cerámica y Vidrio, ICV, pero en especial a Rodrigo Moreno y a Eduardo Rosado por proporcionarme los materiales empleados en esta tesis doctoral.

A mi compañero y amigo René, que en todo momento me apoyó y con el que he compartido momentos de alegría y tristeza. A Emilio por tratarnos a todos los doctorandos con tanto cariño y dulzura, pero sobre todo por enseñarnos a utilizar correctamente todos los equipos del ITM.

A mis amigas Elisa, Rebeca y Aitana por apoyarme y estar siempre conmigo en las épocas malas y en los momentos de flaqueza que no han sido pocos.

Gracias a mi padre Javier por enseñarme lo que es el amor incondicional, sin vuestro esfuerzo y apoyo no habría podido llegar tan lejos como he llegado; a mi hermana Desirée por hacerme reír y apoyarme incondicionalmente como lo han hecho nuestros padres siempre con nosotras.

Por último, y más importante, quiero darle las gracias y dedicarle esta tesis doctoral a mi madre María por enseñarme lo que es la auténtica fortaleza y que aunque hayan batallas que no se pueden ganar siempre hay que luchar hasta el final.

A todas las personas que me han acompañado en este viaje muchas gracias.

RESUMEN

Debido a los rápidos avances tecnológicos de las últimas décadas han surgido nuevas necesidades que requieren la generación de nuevos materiales a la carta que cumplan con ciertas funcionalidades o que adquieran características concretas. A este diseño de materiales a la carta hay que sumar la problemática de los procesos de conformado, que en el caso de los materiales cerámicos son procesos largos que requieren altas temperaturas y conllevan un gran consumo energético.

Materiales cerámicos como la circonita (ZrO_2) han atraído la atención de los investigadores debido a sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas y de alta resistencia química. Además, hay que mencionar que se trata de un material altamente biocompatible y que no reacciona en ambientes húmedos, lo cual hace que pueda utilizarse en una amplia gama de sectores transversales, que van desde el aeroespacial hasta la medicina protésica. Una de las características importantes de la circonita, dada su naturaleza de sólido cristalino blanco, es que sea sencilla de colorear, pudiendo obtener tonalidades muy similares a las de la dentina humana con pequeños dopajes de óxidos metálicos, es por ello que su uso se ha extendido ampliamente en la odontología. Otra de las propiedades significativas que hacen de esta cerámica un material excepcional es su alta conductividad iónica, que le permite ser utilizada como electrolito en las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC).

El conjunto de todas las propiedades mencionadas hace de la circonita un material muy versátil con un amplio abanico de posibles aplicaciones, que abarca desde celdas de combustible sólido, recubrimientos para hélices de turbinas, intercambiadores de calor, así como para medicina protésica, odontología y otras aplicaciones.

El propósito de esta tesis doctoral es la obtención de materiales cerámicos nanoestructurados basados en circonita que puedan ser empleados en la fabricación de nuevos composites con propiedades a carta para los diversos sectores anteriormente

mencionados. Para ello, se utilizará la tecnología de sinterización no convencional basada en microondas, la cual nos permite consolidar materiales altamente densificados a temperaturas relativamente bajas y ciclos muy cortos de tiempo, a la vez de que se trata de un procesado limpio, ecológico y medioambientalmente sostenible.

En esta investigación se ha planteado el estudio de distintos composites base circona estabilizada con ytria: circona dopada con óxido de hierro (Fe_2O_3), composites de circona con manganita de lantano dopada con estroncio (LSM) y composites circona-circón (ZrSiO_4).

Los resultados obtenidos de esta investigación permitirán, por una parte, determinar si la técnica de sinterización rápida no-convencional empleada mejora las propiedades tanto mecánicas, eléctricas, magnéticas y químicas de los materiales en comparación con la sinterización convencional, y por otra parte, avanzar en el diseño y fabricación de materiales cerámicos avanzados.

ABSTRACT

Due to the rapid technological advances of recent decades, new needs have arisen that require the generation of new on demand materials that meet certain functionalities or acquire specific characteristics. In addition to the design of tailor-made materials, there is the problem of forming processes, which in the case of ceramic materials are long processes that require high temperatures and entail high energy consumption.

Ceramic materials such as zirconia (ZrO_2) have attracted the attention of researchers due to their excellent mechanical, thermal and high chemical resistance properties. In addition, it should be mentioned that it is a highly biocompatible material that does not react in humid environments, which makes it suitable for use in a wide range of cross-cutting sectors, ranging from aerospace to prosthetic medicine. One of the important characteristics of zirconia, given its nature as a white crystalline solid, is that it is easy to color, being able to obtain shades very similar to those of human dentin with small doping of metal oxides, which is why its use has been widely extended in dentistry. Another significant property that makes this ceramic an exceptional material is its high ionic conductivity, which allows it to be used as an electrolyte in solid oxide fuel cells (SOFC).

All these properties together make zirconia a very versatile material with a wide range of possible applications, ranging from solid fuel cells, coatings for turbine propellers, heat exchangers, as well as for prosthetic medicine, dentistry and other applications.

The purpose of this doctoral thesis is to obtain zirconia-based nanostructured ceramic materials that can be used in the fabrication of new composites with tailored properties for the various sectors mentioned above. For this purpose, the non-conventional microwave-based sintering technology will be used, which allows us to

consolidate highly densified materials at relatively low temperatures and very short cycle times, as well as being a clean, ecological and environmentally sustainable process.

In this research, the study of different zirconia-based composites stabilized with yttria has been proposed: zirconia doped with iron oxide (Fe_2O_3), zirconia composites with lanthanum manganite doped with strontium (LSM) and zirconia-zirconia composites (ZrSiO_4).

The results obtained from this research will allow, on the one hand, to determine if the non-conventional fast sintering technique used improves the mechanical, electrical, magnetic and chemical properties of the materials in comparison with conventional sintering, and on the other hand, to advance in the design and fabrication of advanced ceramic materials.

RESUM

A causa dels ràpids avanços tecnològics de les últimes dècades han sorgit noves necessitats que requereixen la generació de nous materials a la carta que complisquen amb unes certes funcionalitats o que adquireixen característiques concretes. A aquest disseny de materials a la carta cal sumar la problemàtica dels processos de conformat, que en el cas dels materials ceràmics són processos llargs que requereixen altes temperatures i comporten un gran consum energètic.

Materials ceràmics com la zircona (ZrO_2) han atret l'atenció dels investigadors a causa de les seues excel·lents propietats mecàniques, tèrmiques i d'alta resistència química. A més, cal esmentar que es tracta d'un material altament biocompatible i que no reacciona en ambients humits, la qual cosa fa que pugui utilitzar-se en una àmplia gamma de sectors transversals, que van des de l'aeroespacial fins a la medicina protètica. Una de les característiques importants de la zircona, donada la seua naturalesa de sòlid cristal·lí blanc, és que siga senzilla d'acolorir, podent obtenir tonalitats molt similars a les de la dentina humana amb xicotets dopatges d'òxids metàl·lics, és per això que el seu ús s'ha estès àmpliament en l'odontologia. Una altra de les propietats significatives que fan d'aquesta ceràmica un material excepcional és la seua alta conductivitat iònica, que li permet ser utilitzada com a electròlit en les piles de combustible d'òxid sòlid (SOFC).

El conjunt de totes les propietats esmentades fa de la zircona un material molt versàtil amb un ampli ventall de possibles aplicacions, que abasta des de cel·les de combustible sòlid, recobriments per a hèlices de turbines, bescanviadors de calor, així com per a medicina protètica, odontologia i altres aplicacions.

El propòsit d'aquesta tesi doctoral és l'obtenció de materials ceràmics nanoestructurats basats en zircona que puguin ser emprats en la fabricació de nous composts amb propietats a carta per als diversos sectors anteriorment esmentats. Per

a això, s'utilitzarà la tecnologia de sinterització no convencional basada en microones, la qual ens permet consolidar materials altament densificats a temperatures relativament baixes i cicles molt curts de temps, alhora de què es tracta d'un processament net, ecològic i mediambientalment sostenible.

En aquesta investigació s'ha plantejat l'estudi de diferents compòsits base zircona estabilitzada amb yttria: zircona dopada amb òxid de ferro (Fe_2O_3), compòsits de zircona amb manganita de lantani dopada amb estronci (LSM) i compòsits zircona-circón (ZrSiO_4).

Els resultats obtinguts d'aquesta investigació permetran, d'una banda, determinar si la tècnica de sinterització ràpida no-convencional empleada millora les propietats tant mecàniques, elèctriques, magnètiques i químiques dels materials en comparació amb la sinterització convencional, i d'altra banda, avançar en el disseny i fabricació de materials ceràmics avançats.

ÍNDICE

Agradecimientos	9
Resumen	11
Abstract	13
Resum	15
Índice	17
Índice de figuras	21
Índice de tablas	23
Capítulo 1: Motivación, objetivos y estructura de la tesis	25
1.1 Motivación	26
1.2 Objetivos	31
1.3 Estructura de la tesis doctoral	31
1.4 Referencias.....	33
Capítulo 2: Estado del arte: Tecnología de microondas.....	35
2.1 Sinterización por microondas	36
2.2 Fundamentos básicos de las microondas	37
2.3 Equipo de microondas	40
2.4 Mecanismos de calentamiento durante la sinterización en microondas.....	44
2.4.1.1 Pérdida dipolar.....	45
2.4.1.2 Pérdida por conducción	46
2.4.2.1 Pérdidas por Histéresis	47
2.4.2.2 Pérdidas por corrientes de Foucault.....	48
2.4.2.3 Pérdidas residuales	49
2.5 Sinterización convencional	51
2.6 Referencias.....	53

Capítulo 3: Estado del arte: Circona, manganita de lantano y zircón	57
3.1 PROPIEDADES DE LA CIRCONA	58
3.1.1 FASES CRISTALOGRÁFICAS DE LA CIRCONA	58
3.1.2 CIRCONA (ZrO ₂) ESTABILIZADA CON ITRIA (Y ₂ O ₃)	61
3.2 PROPIEDADES DE LAS MANGANITAS DE LANTANO.....	66
3.3 PROPIEDADES DEL ZIRCÓN	69
3.4 REFERENCIAS	72
Capítulo 4: Study of colored on the microwave sintering behaviour of dental zirconia ceramics.....	77
Abstract	79
4.1 Introduction	80
4.2 Materials and Methods.....	82
4.3 Results.....	84
4.3.1 Densification	84
4.3.2 Microstructure and grain size.....	85
4.3.3 Mechanical properties.....	87
4.3.4 Low temperature hydrothermal degradation (LTD)	88
4.3.5 Colourimetry results	89
4.4 Conclusions	93
4.5 References	94
Capítulo 5: Microwave sintering study of strontium-doped lanthanum manganite in a single-mode microwave with electric and magnetic field at 2.45 GHz	97
Abstract	99
5.1 Introduction	100
5.2 Experimental procedure	101
5.2.1 Raw materials processing and conventional sintering.....	101
5.2.2 Design of the microwave cavities.....	102
5.2.3 Characterization methods	104
5.3 Results and discussion	105
5.3.1 Microwave absorbed power of the material	105

5.3.2	Densification and microstructural evolution.....	106
5.3.3	Hardness behaviour.....	111
5.4	Conclusions.....	112
5.5	References.....	113
Capítulo 6: Fast-low temperature microwave sintering of ZrSiO₄-ZrO₂ composites		117
	Abstract.....	119
6.1	Introduction.....	120
6.2	Materials and Methods.....	121
6.2.1	Starting powders and mixtures.....	121
6.2.2	Sintering processes.....	122
6.2.3	Characterization Methods.....	122
6.2.3.1	Measurements of dielectric properties.....	122
6.2.3.2	X-ray diffraction and relative density.....	123
6.2.3.3	Microstructure characterisation and mechanical properties.....	123
6.3	Results.....	123
6.4	Conclusions.....	131
6.5	References.....	132
Capítulo 7: Conclusiones y trabajos futuros.....		135
7.1	Conclusiones.....	136
7.2	Trabajos futuros.....	138
	Anexo I. Participaciones en congresos.....	139

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Imagen de prótesis dental fabricada con circona.....	26
Figura 1.2: Esquema de las pilas de combustible tipo SOFC	28
Figura 1.3: Esquema de las etapas del trabajo de investigación.	32
Figura 2.1: Esquema del espectro electromagnético.....	38
Figura 2.2: Interacción material-microondas: a) transparente, b) opaco, c) absorbente.	39
Figura 2.3: Esquema de un magnetrón	41
Figura 2.4: Diseño 3D de Equipo de microondas de 2.45GHz.....	43
Figura 2.5: Mecanismo de calentamiento en la pérdida dipolar	46
Figura 2.6: Mecanismo de calentamiento en la pérdida por conducción	47
Figura 2.7: Mecanismo de calentamiento en la pérdida por histéresis	48
Figura 2.8: Mecanismo de calentamiento en la pérdida por corrientes de Foucault .	49
Figura 2.9: Mecanismo de calentamiento en la pérdida por resonancia de la pared del dominio	50
Figura 2.10: Mecanismo de calentamiento en la pérdida por espín de electrones	50
Figura 2.11: Diagrama esquemático del horno de tubo de inducción eléctrico utilizado para la sinterización convencional con Atmósfera controlada	51
Figura 3.1: Estructura de las fases cristalográficas de la circona.	59
Figura 3.2: Diagrama de fases ZrO_2-Y_3O_2.	62
Figura 3.3: Componentes de una prótesis de cadera.....	66
Figura 3.4: Estructura cristalina de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.....	67
Figura 3.5: Estructura cristalina del $ZrSiO_4$. Las bolas verdes, azules y rojas indican átomos de Zr, Si y O, respectivamente	69
Figura 3.6: Diagrama de fases del sistema ZrO_2-SiO_2.....	70

Figure 4.1: FE-SEM microstructure of samples: NK00 a) MW 1200 °C-10 min, b) MW 1300 °C-10 min, c) CS 1400 °C-1 h, and NK10 d) MW 1200 °C-10 min, e) MW 1300 °C-10 min and f) CS 1400 °C-1 h.....	87
Figure 4.2: Vickers hardness values of NK samples.	88
Figure 4.3: Fracture toughness values of NK samples.	88
Figure 4.4: Raman shift of samples sintered in CS at 1400 °C and MW at 1300 °C after 40 h of LTD exposure.	89
Figure 4.5: Image of zirconia color samples doped with different quantities of Fe ₂ O ₃ sintered by MW and CS.	91
Figure 5.1: Detail of the sample mounting inside the mono-mode circular cavity...	103
Figure 5.2: Detail of the mono-mode rectangular cavity, with the pyrometer and the sample inside.	104
Figure 5.3: Microwave absorbed power and temperature profile during heating/cooling cycle of the LSM material.	106
Figure 5.4: FE-SEM microstructures of LSM materials sintered by conventional sintering: a) 1300°C_2h, b) 1400°C_2h, E-MW: c) 1200°C_15min and d) 1300°C_15min and H-MW: e) 1200°C_15min and f) 1300°C_15min.....	108
Figure 5.5: FE-SEM microstructures of LSM-YSZ composites sintered by conventional sintering: a) 1300°C_2h, b) 1400 °C_2h, E-MW: c) 1200°C_15min and d) 1300°C_15min and H-MW: e) 1200°C_15min and f) 1300°C_15min	110
Figure 5.6: Hardness vs sintering temperature of sintered LSM material and LSM-YSZ composite with different heating modes	111
Figure 6.1: Evolution of dielectric properties with the temperature of ZS20 composite.	124
Figure 6.2: Microwave absorbed power vs. sintering temperature of ZS20 composite.	125
Figure 6.3: XRD patterns of zircon-zirconia composites	127
Figure 6.4: FE-SEM micrographs of the ZS, ZS80 and ZS20 samples obtained at 1600°C-2h by conventional (4a, 4b and 4c) and microwave sintering (4d, 4e and 4f) at 1300°C-10min, respectively. All pictures have the same magnification.	128
Figure 6.5: Fracture toughness values of the ZS, ZS80 and ZS20 samples obtained by microwave and conventional sintering at different temperatures.	130

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1: Parámetros de red de las fases cristalinas de la circona.....	59
Tabla 3.2: Propiedades físicas y mecánicas de m-ZrO₂, 3Y-TZP y TZ-8YS.	63
Table 4.1: Relative density and average grain size of specimens after microwave and conventional sintering.	85
Table 4.2: CIELAB coordinates for doped NK samples.	92
Table 5.1: Sintering conditions, relative density and grain size of materials sintered under different heating modes	107
Table 6.1: Relative density of ZrSiO₄ and ZrSiO₄-ZrO₂ composites at different sintering conditions.	126
Table 6.2: Vickers hardness values of the ZS, ZS80 and ZS20 composites obtained by microwave (MW) and conventional (CS) sintering methods at different temperatures.	129

CAPÍTULO 1

Motivación, objetivos y estructura de la tesis

En este capítulo se describe la motivación, los objetivos y la estructura de la investigación, detallando los procedimientos utilizados para su desarrollo. En primer lugar, se presenta la motivación de este trabajo, describiendo la importancia de los campos eléctrico y magnético durante la sinterización mediante la técnica no-convencional de microondas. También se expone la importancia de los materiales basados en circonita para su uso en prótesis dentales y aplicaciones que requieren una alta resistencia química, así como la importancia de los materiales basados en manganeso de lantano como componentes primordiales en las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC). Seguidamente se enumeran los principales objetivos, y por último, se presenta de forma esquemática las partes que componen esta tesis, con sus correspondientes etapas, para proporcionar una visión global de la estructura de toda la investigación.

1.1 MOTIVACIÓN

Durante las últimas décadas, debido a los grandes avances tecnológicos, la demanda de materiales a la carta se ha disparado exponencialmente. Cada vez son más los sectores que requieren materiales con altas prestaciones, capaces de aguantar largos periodos de servicio en condiciones extremas. A causa de estas grandes exigencias los sectores de la medicina y la energía se han visto obligados a buscar materiales alternativos que substituyan a los materiales tradicionales como el plástico, los metales y sus aleaciones. Dadas sus altas propiedades y su versatilidad los materiales cerámicos avanzados, tales como la circona y las manganitas de lantano, han abierto un gran abanico de posibilidades en dos sectores muy importantes y claves para el desarrollo futuro de los próximos años; el sector de la salud y el sector energético. Dentro del campo de la medicina, las biocerámicas basadas en circona han despertado especial interés debido a sus altas propiedades mecánicas, su biocompatibilidad y su facilidad para poder ser coloreadas y obtener así tonalidades similares a la dentina y los huesos humanos [1]. En la Figura 1.1, se muestra un ejemplo de prótesis dental fabricada con circona, donde se puede apreciar la tonalidad natural que se puede llegar a obtener.



Figura 1.1: Imagen de prótesis dental fabricada con circona.

En concreto, los compuestos a base de óxido de circonio (circona) se utilizan comúnmente para desarrollar restauraciones sin metal e implantes dentales debido a sus excelentes propiedades mecánicas, estéticas y biocompatibles. Es importante señalar que, de acuerdo con un informe realizado por Grand View Research en 2022, el tamaño del mercado mundial de materiales dentales a base de circonio se valoró en

186,8 millones de USD en 2020 y se espera que el óxido de circonio experimente un rápido crecimiento a una tasa anual de más del 7,8% de 2021 a 2028 debido a la creciente introducción de restauraciones a base de óxido de circonio en el cuidado dental [2]. También, en este informe se hace referencia a que el segmento de coronas dentales dominó el mercado y tuvo la mayor cuota de ingresos del 44,9% en 2020. Este crecimiento se debe al hecho de que la cerámica es el material dental más utilizado para las coronas dentales, ya que ofrece una resistencia superior, durabilidad y una gran estética. Según DDS Labs, EE.UU, la mayoría de los profesionales dentales utilizan ahora exclusivamente coronas dentales de óxido de circonio, ya que no es fácilmente destructible y ofrece un alto valor estético. La personalización de las coronas con óxido de circonio como material dental también minimiza el margen de error y proporciona un ajuste eficaz para cada paciente, especialmente mediante el uso de procesos de diseño y fabricación asistidos por ordenador. Según New Mouth, en EE.UU. se colocan anualmente unos 2,3 millones de coronas implantosoportadas y, dado que los dentistas prefieren los materiales de circonio para las coronas dentales, se espera que el crecimiento del segmento aumente durante el periodo de previsión. Es por ello que los materiales estudiados en el capítulo 4 de esta tesis son compuestos de circonio 3Y-TZP dopados con óxido de hierro para su uso como coronas dentales. La adición de óxido de hierro permite aportar una coloración natural y adaptada a cada paciente, y al mismo tiempo, proporciona unos excelentes valores mecánicos y una alta resistencia a la degradación hidrotérmica a baja temperatura produciendo un retraso en el proceso de envejecimiento.

Por otra parte, en el sector energético surge la necesidad de emplear métodos más sostenibles para la generación de energía, es por ello que emergen nuevos procesos de generación de pilas de combustible de óxido sólido (SOFC), las cuales emplean más de 50% de componentes cerámicos. Debido a su alta conductividad electrónica y su alta compatibilidad química con otros materiales a altas temperaturas, hacen de los materiales basados en manganitas de lantano los mejores candidatos para ser empleados como componentes principales de las pilas SOFC [3]. Estas pilas están formadas por tres componentes principales que son el ánodo, cátodo y electrolito, todos ellos tienen en común que pueden fabricarse con materiales basados en manganitas de lantano, tal y como indican Alvarado-Flores et al. [4]. Una de las principales desventajas de estas cerámicas son sus bajas propiedades mecánicas, con lo cual es necesario diseñar nuevos composites que mejoren dichas propiedades. Para ello, también en este sector, uno de los materiales más empleados es la circonio dada su alta resistencia química en condiciones adversas y sus excelentes propiedades mecánicas como se ha

mencionado anteriormente. En la Figura 1.2 se puede observar un esquema de los componentes y el funcionamiento de las pilas SOFC.

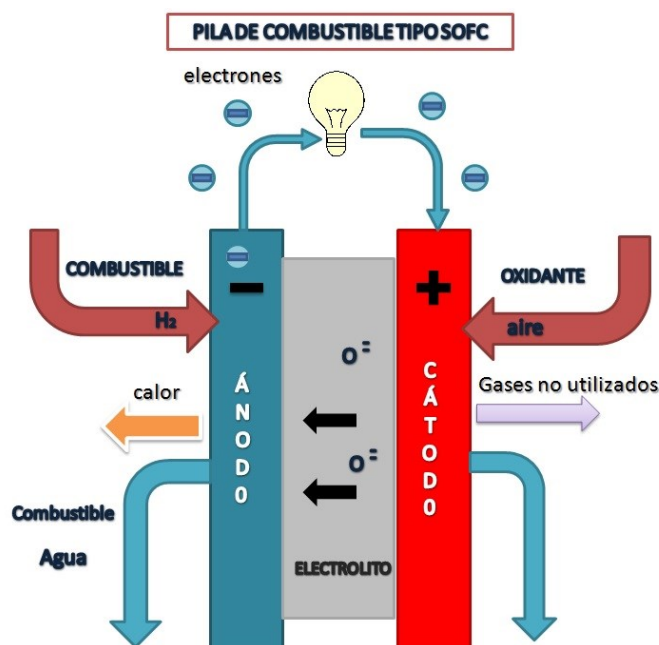


Figura 1.2. Esquema de las pilas de combustible tipo SOFC.

Tanto los materiales basados en circonita como los basados en manganitas de lantano, y demás cerámicas técnicas, requieren de altas temperaturas y largos tiempos de procesamiento, lo cual conlleva un gasto económico y energético muy elevado. Al igual que ha surgido la necesidad de nuevos materiales a la carta durante estas últimas décadas, también ha emergido la necesidad de diseñar y crear nuevos métodos de sinterización para paliar la problemática intrínseca con el procesamiento de estos materiales. Estos nuevos métodos o técnicas son conocidas como técnicas no convencionales, entre las cuales se incluye la técnica de sinterización asistida mediante campo eléctrico pulsado (Spark Plasma Sintering, SPS), la sinterización por microondas o la sinterización por reacción reactiva, entre otros. Estas novedosas tecnologías tienen como propósito ayudar a los sectores industriales a disminuir los costes de producción y al mismo tiempo reducir los gases contaminantes emitidos que propician el efecto invernadero (GEI). Así mismo, se facilita el cumplimiento de las directivas de la Unión Europea de reducción de emisiones a 2030, las cuales fueron recogidas en un primer momento en las Conclusiones del Consejo Europeo de octubre de 2014. En éstas se aprobó el Marco de

Políticas de Energía y Cambio Climático 2021-2030 (“Marco 2030”). Siendo los principales objetivos de dicho Marco 2030 los siguientes [5]:

- Un objetivo vinculante para la UE en 2030 de, al menos, un 55% menos de emisiones de gases de efecto invernadero en comparación con 1990.
- Un objetivo vinculante para la UE en 2030 de, al menos, un 32% de energías renovables en el consumo de energía.
- Un objetivo indicativo para la UE en 2030 de, al menos, un 32,5% de mejora de la eficiencia energética.

Por lo tanto, la tecnología de microondas destaca frente a las demás técnicas no convencionales por su eficiencia energética y su bajo coste económico y medioambiental, ya que es necesaria muy poca energía (~150 W) para alcanzar altas temperaturas (>1200 °C). Por otro lado, cabe señalar que uno de los factores más importantes y con mayor influencia para que un material se pueda calentar y sinterizar a alta temperatura son las propiedades dieléctricas. Por tanto, es fundamental realizar un estudio previo y determinar su valor para poder interactuar con la radiación de microondas. Dadas las propiedades dieléctricas de la circona y las propiedades ferromagnéticas de las manganitas de lantano, estas cerámicas se convierten en excelentes candidatas para la sinterización mediante microondas. La utilización de esta tecnología para la sinterización de materiales cerámicos presenta ciertas ventajas frente a las técnicas de sinterización convencionales, las cuales se enumeran a continuación [6–9]:

- En función del material sinterizado, la conversión de energía electromagnética en calor es cercana al 100%, con lo cual la eficiencia es mayor.
- Menores tiempos de sinterización, lo que conlleva un menor consumo energético.
- Menores temperaturas de sinterización, lo cual reduce aún más el consumo de energía.
- Se pueden emplear velocidades de calentamiento superiores a 100 °C/min.
- Se modifican los mecanismos de densificación mejorando las propiedades mecánicas.

- Es una técnica flexible, posibilitando el procesado de materiales con su forma final deseada (near-net-shape).

Otra ventaja derivada de las mencionadas anteriormente es la obtención de microestructuras más finas ($<1\ \mu\text{m}$), es decir, es posible obtener tamaños de granos más pequeños que permiten mejorar las propiedades mecánicas de los materiales procesados.

Otra aplicación industrial importante dentro del sector energético es la referida a la inmovilización de residuos radiactivos de alto nivel. El urgente problema de la gestión de los residuos radiactivos generados por los reactores nucleares y las armas nucleares desmanteladas afecta al futuro desarrollo de la industria nuclear. La inmovilización de estos residuos radiactivos en forma de residuos sólidos ha atraído a numerosos científicos especializados en materiales, geoquímica y medio ambiente. El reto clave, es decir, la eliminación segura de estos elementos peligrosos, es una cuestión difícil para la protección del medio ambiente y los ciclos avanzados del combustible [10–15]. Después de muchas décadas de esfuerzos por parte de la comunidad científica, el circón (ZrSiO_4) ha sido reconocido como un material clave para la inmovilización de estos elementos, ya que tiene una excelente estabilidad química, un bajo coeficiente de expansión térmica y una alta resistencia termodinámica [16–19]. El circón es una materia prima fácilmente disponible con propiedades físicas y químicas atractivas para el uso tecnológico. Sus principales propiedades son: expansión térmica lineal relativamente baja ($4 \cdot 10^{-6}\ \text{°C}^{-1}$) y su propiedad inerte [20]. Por lo tanto, se utiliza en aplicaciones a altas temperaturas (1300-1500 °C) con bajo ataque químico, como en la industria del acero o del vidrio.

Pero debido a la dificultad de conseguir altas densidades y reducir la porosidad, el circón puede combinarse con otras fases, como SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , arcillas, etc. Sin embargo, estas segundas fases son perjudiciales para mejorar las propiedades mecánicas, como la dureza o la resistencia a la fractura, especialmente en el caso de la sílice y los silicatos, que pueden formar fases vítreas a las altas temperaturas necesarias para la densificación del circón. Por lo tanto, para mejorar las propiedades mecánicas del circón, en el capítulo 6 de esta tesis, se ha propuesto la incorporación de una fase secundaria como la ZrO_2 debido a sus altas propiedades mecánicas y buena sinterabilidad mediante microondas a temperaturas relativamente bajas. Además, los materiales cerámicos avanzados basados en composites densos de circón-circona ($\text{ZrSiO}_4\text{-ZrO}_2$) poseen una combinación de propiedades excelentes, lo que los hace atractivos para este tipo de aplicaciones.

1.2 OBJETIVOS

El objetivo de esta tesis doctoral es la obtención y caracterización de distintos composites base circona: 3Y-TZP dopados con óxido de hierro, LSM/YSZ y ZrSiO₄/ZrO₂. Los objetivos específicos se pueden dividir en tres bloques, uno por cada composite estudiado, y se enumeran a continuación:

- Composites 3Y-TZP dopados con Fe₂O₃ (0, 400, 800 y 1000 ppm):
 - Preparación y sinterización de los composites mediante tecnología microondas y método convencional.
 - Caracterización de la densificación, propiedades mecánicas, microestructura, estudio de la degradación hidrotermal y colorimetría.
- Composites LSM/YSZ:
 - Preparación y sinterización de los composites mediante tecnología microondas utilizando el campo eléctrico y magnético por separado, y su comparativa por el método convencional.
 - Caracterización de la densificación, propiedades mecánicas, microestructura y estudio de las propiedades dieléctricas del material.
- Composites ZrSiO₄/ZrO₂:
 - Preparación y sinterización de los composites mediante tecnología microondas y método convencional.
 - Caracterización de la densificación, propiedades mecánicas y microestructura.

1.3 ESTRUCTURA DE LA TESIS DOCTORAL

La tesis doctoral está estructurada en 3 partes principales, tal y como se puede observar en la Figura 1.3. La primera parte incluye los tres primeros capítulos en los que se expone la motivación, los objetivos y la estructura de esta investigación (Capítulo 1); una revisión del estado del arte de la tecnología microondas y los mecanismos de

calentamiento de esta técnica (Capítulo 2); y una revisión del estado del arte de la circona y de los diferentes composites estudiados a lo largo de la tesis (Capítulo 3).

La segunda parte está estructurada en tres capítulos dedicados a los resultados alcanzados y publicados. En cada capítulo se exponen los datos obtenidos y el estudio realizado de cada uno de los composites estudiados (Capítulos 4, 5 y 6). En estos tres capítulos se realiza una comparativa entre los valores obtenidos mediante la sinterización por microondas y la sinterización por horno convencional para valorar la viabilidad de la técnica no convencional de microondas. También, en estos capítulos, se ha realizado una caracterización común para todos los composites, la cual consiste en analizar el grado de densificación, la caracterización microestructural y la obtención de las propiedades mecánicas. Además, en el Capítulo 4, se ha realizado un estudio colorimétrico y una evaluación de la resistencia a la degradación hidrotérmica de los materiales de circona dopados con diferentes porcentajes de óxido de hierro. En el Capítulo 5 se ha incluido el estudio de capacidad de absorción de radiación de microondas utilizando dos frecuencias diferentes (2.45 GHz y 5.8 GHz) para comprobar las posibles diferencias en cuanto a las propiedades finales alcanzadas entre los composites LSM/YSZ estudiados. Y en el capítulo 6 se ha realizado un estudio de sinterabilidad de los composites $ZrSiO_4/ZrO_2$, donde además, se estudiaron las propiedades dieléctricas y la absorción de energía durante todo el ciclo de calentamiento por microondas.

La tercera y última parte de esta tesis doctoral está formada por único capítulo (Capítulo 7) donde se resaltarán las conclusiones obtenidas tras los estudios llevados a cabo y se expondrán las nuevas líneas de investigación y trabajos futuros.

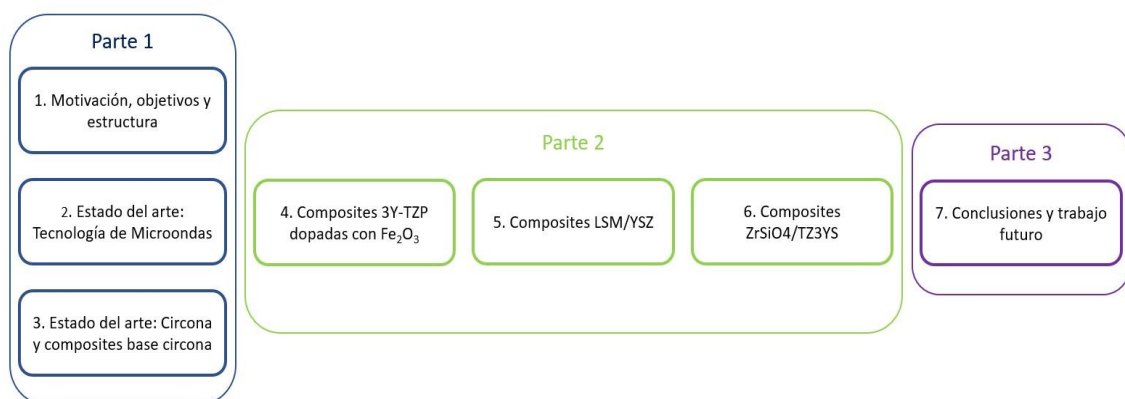


Figura 1.3: Esquema de las etapas del trabajo de tesis doctoral.

1.4 REFERENCIAS

- [1] C. Monaco, F. Prete, C. Leonelli, L. Esposito, A. Tucci, Microstructural study of microwave sintered zirconia for dental applications, *Ceram. Int.* 41 (2015) 1255–1261.
- [2] A. Triandafyllidou, M. McAuliffe, Zirconia Based Dental Materials Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Zirconia Dental Disc, Zirconia Dental Block), By Application (Dental Crowns, Dental Bridges, Dentures), By Region, And Segment Forecasts, 2021 - 2028, in: *Migr. Smuggling Data Res.*, UN, 2019: pp. 1–18.
- [3] A.K. Sahu, A. Ghosh, A.K. Suri, Characterization of porous lanthanum strontium manganite (LSM) and development of yttria stabilized zirconia (YSZ) coating, 35 (2009) 2493–2497.
- [4] L. Avalos-Rodriguez, J. Alvarado-Flores, Materiales para a atodos y electrolitos utilizados en celdas ´ xido s ´ de combustible de o olido (SOFC), *Rev. Mex. Fis.* 59. 59 (2013) 66–87.
- [5] The 2030 climate and energy framework includes EU-wide targets and policy objectives for the period from 2021 to 2030., (n.d.). https://climate.ec.europa.eu/eu-action/climate-strategies-targets/2030-climate-energy-framework_es.
- [6] D.K. Agrawal, Microwave processing of ceramics, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 3 (1998) 480–485.
- [7] D.D. Upadhyaya, A. Ghosh, G.K. Dey, R. Prasad, A.K. Suri, Microwave sintering of zirconia ceramics, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 4707–4710.
- [8] K.I. Rybakov, E.A. Olevsky, E. V. Krikun, Microwave sintering: Fundamentals and modeling, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1003–1020.
- [9] A. Borrell, M.D. Salvador, F.L. Peñaranda-Foix, J.M. Catala-Civera, Microwave sintering of Zirconia materials: Mechanical and microstructural properties, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 10 (2013) 313–320.
- [10] X. Yin, Y. Wang, X. Bai, Y. Wang, L. Chen, C. Xiao, J. Diwu, S. Du, Z. Chai, T.E. Albrecht-Schmitt, S. Wang, Rare earth separations by selective borate crystallization, *Nat. Commun.* 8 (2017).
- [11] R.C. Ewing, W.J. Weber, J. Lian, Nuclear waste disposal-pyrochlore (A₂B₂O₇): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 5949–5971.

- [12] W.J. Weber, J.W. Wald, H. Matzke, Self-radiation damage in Gd₂Ti₂O₇, *Mater. Lett.* 3 (1985) 173–180.
- [13] C.R.A. Catlow, T.D. De Rubia, R.C. Ewing, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, H. Matzke, A.T. Motta, M. Nastasi, E.H.K. Salje, E.R. Vance, W.J. Weber, S.J. Zinkle, Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium, *Mater. Res.* 13 (2008). <http://journals.cambridge.org>
<http://journals.cambridge.org>.
- [14] G. Taubes, No easy way to shackle the nuclear demon, *Science* (80-.). 263 (1994) 629–631.
- [15] Y. Ding, Z. Jiang, T. Xiong, Z. Bai, D. Zhao, H. Dan, T. Duan, Phase and microstructure evolution of 0.2Zr_{1-x}Ce_xO₂/Zr_{1-y}Ce_ySiO₄ (0 ≤ x + y ≤ 1) ceramics designed to immobilize tetravalent actinides, *J. Nucl. Mater.* 539 (2020).
- [16] R.C. Ewing, W. Lutze, Zircon: A host-phase for the disposal of weapons plutonium, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 243–246.
- [17] S.S. Mukrimaa, Nurdyansyah, E.F. Fahyuni, A. YULIA CITRA, N.D. Schulz, د. غسان, T. Taniredja, E.M. Faridli, S. Harmianto, SYNTHESIS OF ZIRCON FOR IMMOBILIZATION OF ACTINIDES, *J. Penelit. Pendidik. Guru Sekol. Dasar.* 6 (2016) 128.
- [18] Y. Ding, H. Dan, X. Lu, X. Shu, Z. Hong, S. Zhang, Phase evolution and chemical durability of Zr_{1-x}Nd_xO_{2-x/2} (0 ≤ x ≤ 1) ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 2673–2678.
- [19] Z. Jiang, T. Xiong, Z. Bai, D. Zhao, W. Yang, Y. Peng, H. Dan, Y. Ding, T. Duan, Effect of Si/Zr molar ratio on the sintering and crystallization behavior of zircon ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 4605–4612.
- [20] N.M. Rendtorff, S. Grasso, C. Hu, G. Suarez, E.F. Aglietti, Y. Sakka, Dense zircon (ZrSiO₄) ceramics by high energy ball milling and spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 38 (2012) 1793–1799.

Estado del arte: Tecnología de microondas

Para la obtención de cerámicas completamente densas es necesario procesarlas a altas temperaturas durante tiempos prolongados. Este proceso, que habitualmente es denominado sinterización, permite crear un entramado entre las partículas de polvo cerámico que proporciona una gran adhesión entre ellas. El principal mecanismo que ocurre durante la sinterización es la transferencia de material de unas partículas a otras y tiene lugar a una cierta temperatura inferior a la temperatura de fusión.

Las ondas electromagnéticas que se emplean en la sinterización por microondas están compuestas por un campo eléctrico y un campo magnético. Los principales mecanismos del calentamiento para cada campo son las pérdidas dieléctricas y las pérdidas magnéticas respectivamente, existen otras pérdidas residuales que contribuyen al calentamiento, pero en menor medida. La sinterización por microondas es una técnica versátil que permite diseñar las cavidades para obtener diferentes modos de resonancia y variar la intensidad de los campos eléctricos y magnéticos. Por lo tanto, es posible realizar la sinterización de materiales cerámicos utilizando el máximo de campo eléctrico o el máximo de campo magnético.

2.1 SINTERIZACIÓN POR MICROONDAS

Durante las últimas décadas, la tecnología microondas ha emergido como una herramienta potente con una gran variedad de aplicaciones. Estas aplicaciones van desde el calentamiento de productos alimenticios, el curado de resinas, síntesis de polímeros y el campo de las comunicaciones entre otras. El interés del uso de a energía microondas en los procesos industriales ha ganado especial interés debido a la reducción de costes de producción ocasionados por el ahorro energético y la reducción de tiempos de procesado [1–3].

En su inicio, las microondas eran empleadas mayoritariamente en procesos industriales, pero a lo largo de los años el uso de esta tecnología se ha extendido hasta llegar a la ciencia y tecnología de materiales. La tecnología de microondas se empezó a utilizar en el control de procesos, secado de cerámicas y síntesis de polvo [4], hasta llegar finalmente a 1968 donde se generó el primer registro de uso de las microondas para la sinterización de materiales cerámicos a alta temperatura [5]. Sin embargo, no fue hasta la década de los 90 donde se empezó a desarrollar la tecnología microondas como método no convencional de sinterización de materiales.

Los primeros estudios de sinterabilidad por microondas ser realizaron con materiales basados en carburo de tungsteno (WC). Estos materiales requieren temperaturas por encima de los 1500 °C y largos tiempos de procesado para su sinterización (>10 h) que finalmente resultan en un aumento del tamaño de grano. En 1991, por primera vez J.P Cheng logró sinterizar mediante tecnología de microondas el material WC/Co [6]. En este estudio se sinterizaron polvos de WC con 6 - 12 mol% de Co obteniendo un aumento de las propiedades mecánicas en comparación con los métodos tradicionales, empleando temperaturas de sinterización entre 1250 °C y 1320 °C y tiempos de permanencia de tan solo 10 – 30 minutos [7]. Como resultado de la sinterización por microondas obtuvieron materiales que presentaban una densidad relativa cercana a la teórica y una microestructura homogénea con tamaños de grano ~3 μm, sin necesidad de introducir inhibidores de crecimiento de grano. Como consecuencia esto materiales exhibían una mayor resistencia a la erosión y corrosión [8].

Posteriormente, aparecieron estudios sobre la sinterización en microondas de materiales cerámicos como la alúmina y la circonita. La alúmina, debido a sus propiedades dieléctricas, a baja temperatura presenta un comportamiento transparente frente a las microondas, por lo cual necesita un suscepter para poder ser sinterizada. Janney y Kimrey consiguieron sinterizar α -alúmina empleando temperaturas 250 °C inferiores a

las empleadas en métodos convencionales, llegando a obtener densidades del 92% T.D. tras 1 hora a 950 °C [9]. En su estudio Katz y Blake lograron sinterizar α -alúmina mediante microondas obteniendo densidades del 99% y con microestructuras cuyo tamaño de grano estaba entre 5-50 μm , empleando un tiempo total de 1 h 40 min a una temperatura máxima de sinterizado de 1400 °C [10].

La circona es una cerámica oxídica cuya microestructura y propiedades mecánicas pueden mejorarse mediante la sinterización por microondas. Son diversos los estudios acerca de estos materiales que demuestran que se pueden obtener tanto YSZ (yttria-stabilized zirconia) como Y-TZP (yttria-tetragonal zirconia polycrystals) completamente densos utilizando esta técnica de sinterización [11,12]. Las propiedades mecánicas, así como la microestructura, se mejoran aplicando hasta 200 °C menos que en los métodos de sinterización convencionales.

En esta última década se ha continuado trabajando en el diseño y desarrollo de nuevos composites cerámicos de distinta naturaleza intentando mejorar las propiedades funcionales y estructurales. Paralelamente, se ha trabajado en el diseño y optimización de los equipos de microondas ya que es de vital importancia ajustarlos a las características de los materiales a sinterizar. Es fundamental el estudio de los principios y mecanismos de calentamiento involucrados en la sinterización por microondas ya que permite una producción con menos costes económicos y más eficiente energéticamente.

2.2 FUNDAMENTOS BÁSICOS DE LAS MICROONDAS

Las microondas son un conjunto de radiaciones electromagnéticas con frecuencias comprendidas entre los 300 MHz ($\lambda = 1\text{m}$) y 300 GHz ($\lambda = 1\text{mm}$). La radiación de microondas representa la zona menos energética de la región del espectro electromagnético, como se puede observar en la figura 2.1. A diferencia de otras formas de energía electromagnética como la luz visible, ultravioleta o infrarroja, las microondas tienen cantidades de energía disponibles más bajas, así como longitudes de onda más largas.

Las primeras aplicaciones de las microondas fueron en las comunicaciones como la televisión, radares y satélites, aunque posteriormente se magnificó su uso por la creación de los microondas domésticos para el calentamiento de productos alimenticios [13]. Sin embargo, la aplicación de esta tecnología se ha extendido ampliamente en los

diferentes sectores industriales como el secado y el curado, así como la síntesis de polímeros y sinterizado de materiales a alta temperatura.

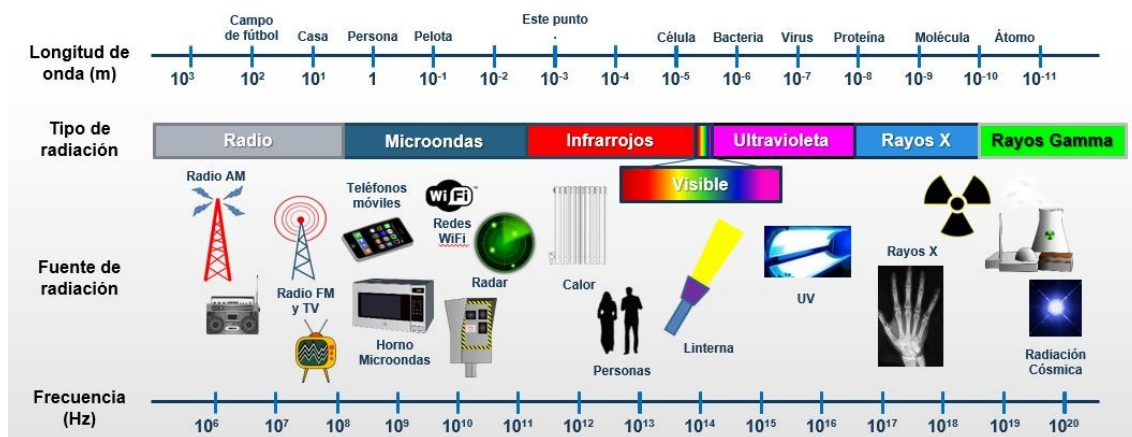


Figura 2.1: Esquema del espectro electromagnético.

La sinterización mediante la tecnología de microondas se ha convertido en una de las principales alternativas a los métodos de sinterización convencional, no solo por la reducción de los costes energéticos y de tiempo, sino por los mecanismos volumétricos de calentamiento involucrados [14,15]. Al contrario que en la sinterización convencional donde el calor se transmite mediante mecanismos de conducción, radiación y convección, en la sinterización por microondas la muestra absorbe la energía electromagnética volumétricamente y la transforma en calor. En los métodos convencionales el calor se transmite desde la superficie de la muestra hacia el interior, provocando un gradiente de temperatura entre la superficie y el núcleo de la muestra. Para homogeneizar en toda la muestra este gradiente de temperatura son necesarios largos tiempos de sinterización.

En el caso de la sinterización por microondas el calentamiento es volumétrico, es decir, el calor se genera dentro del material por la absorción de las ondas electromagnéticas y se distribuye por todo el volumen, evitando así los gradientes de temperatura entre el núcleo y la superficie. Esto supone una mejora en el proceso de sinterización que resulta en una disminución de la temperatura y tiempos de sinterización, y una mejora de las propiedades físicas y mecánicas de las piezas finales [1,13].

Dependiendo del comportamiento que tengan los materiales frente a las microondas se pueden clasificar de tres formas diferentes:

- **Transparentes:** las microondas pasan a través del material sin ninguna pérdida energética. (Figura 2.2a)
- **Opacos:** las microondas se reflejan totalmente sin penetrar en el material. A estos materiales se les denomina conductores. (Figura 2.2b)
- **Absorbentes:** las microondas son absorbidas por el material, pero la cantidad de absorción es dependiente de los factores de pérdida dieléctrica y magnética que posea el material. (Figura 2.2c)

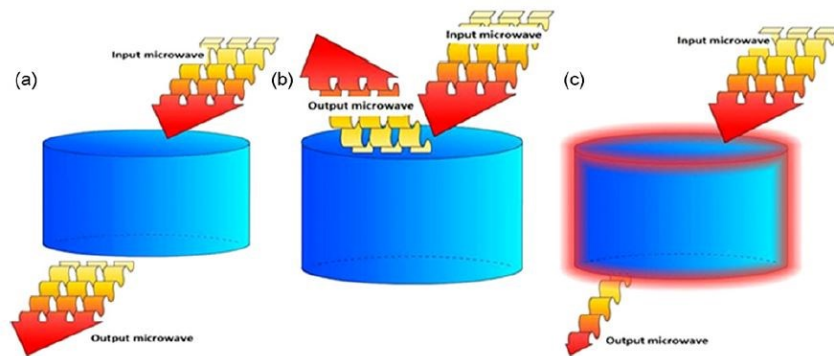


Figura 2.2: Interacción material-microondas: a) transparente, b) opaco, c) absorbente.

Actualmente la tecnología microondas se utiliza en una amplia gama de sectores y aplicaciones como el secado de madera, el procesamiento de alimentos, síntesis de polímeros y por supuesto en el curado y precalentamiento de las cerámicas. Debido a las ventajas que ofrece el calentamiento por microondas frente a los procesos tradicionales el interés en esta técnica ha crecido exponencialmente. Algunas ventajas se enumeran a continuación [1,16]:

- Velocidades de calentamiento superiores.
- Tiempos cortos de procesado.
- Menor consumo energético y costes de producción.
- No existe contacto directo entre la fuente de calentamiento y el material procesado.
- Se mejora el control del proceso de calentamiento.
- Reducción del impacto medioambiental.
- Reducción tanto del tamaño de los equipos, así como de los residuos.
- Una mayor tasa de transformación de la energía en calor.

Esta técnica también se ha extendido a la ciencia y tecnología de materiales, desde la calcinación de polvos, secado de cerámicas hasta la síntesis de materiales. Durante los últimos años dentro del grupo de investigación CERACOM del Instituto de Tecnología de Materiales (ITM-UPV) se han realizado varios estudios donde ha sido posible sinterizar materiales de circonita y se ha obtenido una mejora sustancial, tanto en las propiedades mecánicas como en la resistencia a la degradación hidrotérmica, todo ello empleando temperaturas 200 °C inferiores a las empleadas en horno convencional y con tiempos de permanencia entre 10 y 15 minutos [17–19].

2.3 EQUIPO DE MICROONDAS

Los tres elementos principales que componen un equipo de microondas son la *fuerza de microondas* que es la encargada de generar la energía electromagnética a partir de la energía eléctrica, las *líneas de transmisión* por donde circula la energía y que llega hasta la *cavidad resonante* donde se sitúan las muestras. En la cavidad resonante es el espacio donde ocurre la sinterización, la energía es reflejada o absorbida por el material [13].

Estos componentes se rigen por el principio teórico que se basa en las ecuaciones de Maxwell, que describen el campo electromagnético dependiendo del tiempo (ecuaciones 2.1 y 2.2) [20]:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}; \quad \vec{\nabla} \times \vec{E} = 0 \quad (2.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}; \quad \vec{\nabla} \times \vec{D} = \rho \quad (2.2)$$

Dónde \vec{E} es el vector del campo eléctrico, \vec{H} , es el vector del campo magnético, \vec{D} es el vector de densidad de flujo eléctrico, \vec{B} es el vector de densidad de flujo magnético, \vec{J} , es el vector de densidad de corriente y ρ la densidad de carga.

Para diseñar un microondas funcional y eficiente para procesar materiales es necesario estudiar y comprender la teoría electromagnética y los mecanismos de calentamiento involucrados en la sinterización. A continuación, se describen los elementos que componen un equipo de microondas.

- **Magnetron:** es el elemento principal de la fuente de microondas. Es el encargado de transformar la energía eléctrica de baja frecuencia en energía electromagnética de alta frecuencia (microondas). Está compuesto por un cilindro metálico con cavidades

resonantes dispuestas de forma radial que a su vez se comunican con una cavidad resonante mayor situada en el centro. En el centro de esta cavidad está emplazado un filamento de titanio que actúa como cátodo mientras que la cavidad actúa como ánodo. El filamento, permanente conectado con la fuente de corriente continua, se calienta hasta la incandescencia y emite electrones por efecto termoiónico. Paralelamente, el cilindro conectado al polo positivo atrae los electrones emitidos por el hilo incandescente. Todos los elementos se encuentran situados entre los polos de un electroimán.

El espacio abierto entre la placa y el cátodo se llama el espacio de interacción. En este espacio los campos eléctricos y magnéticos interactúan para ejercer la fuerza sobre los electrones. Dado que toda carga eléctrica crea a su alrededor un campo electromagnético, todos los electrones, en movimiento circular en las cavidades, producen ondas electromagnéticas, en este caso de microondas, perpendiculares al desplazamiento de los mismos y de frecuencia dependiente del tamaño de las cavidades.

Normalmente, para aplicaciones de calentamiento por microondas, la frecuencia generada es de 2.45 GHz. Es una de las frecuencias denominadas ISM (Industrial, Scientific and Medical applications), que son de uso libre. Existen otras frecuencias que pueden ser empleadas para el calentamiento, estas son 915 MHz y 5.8 GHz, aunque son poco comunes.

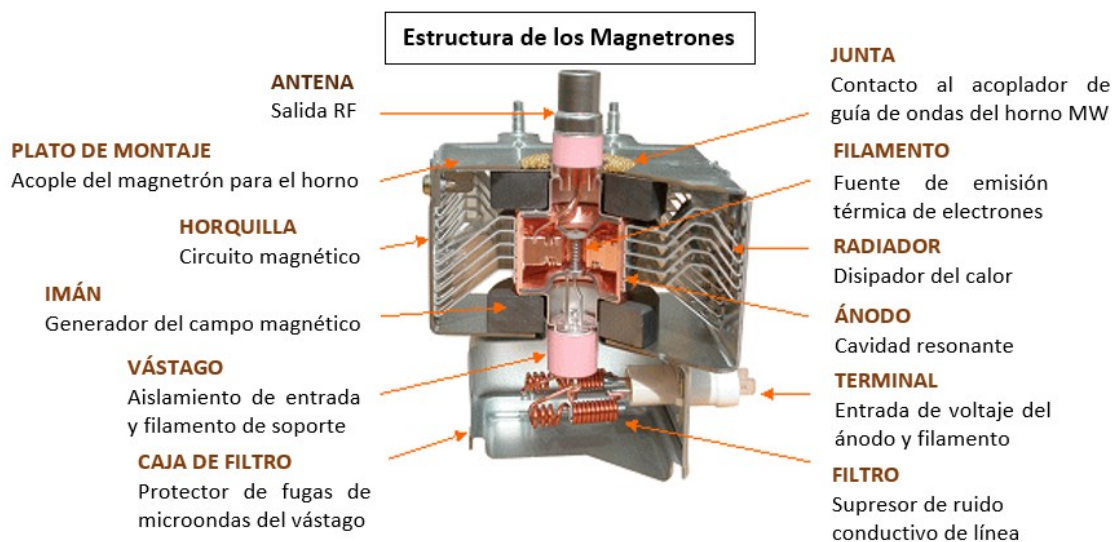


Figura 2.3: Esquema de un magnetrón.

- **Líneas de transmisión:** Estos elementos transmiten la energía desde la fuente de microondas hasta la cavidad resonante. Varían dependiendo de la potencia del sistema, para bajas potencias se emplean cables coaxiales, pero en el caso de sistemas de alta potencia se emplean guías de onda de secciones rectangulares o circulares para evitar pérdidas de potencia.
- **Circulador:** Actúa como elemento protector de la fuente frente a posibles reflexiones de la carga no deseadas. Este elemento redirecciona la potencia no consumida o reflejada por el material procesado a una carga de agua, calentándola y evitando así que la potencia reflejada vuelva y cause daños a la fuente de alimentación.
- **Reflectómetro:** Este dispositivo se encarga de medir y cuantificar la potencia consumida por la muestra para su calentamiento durante la sinterización.
- **Sintonizador:** Es un elemento que se encuentra fijo en el microondas y se utiliza para acoplar la radiación electromagnética a la cavidad. Se puede utilizar diferentes tipos de sintonizadores, siendo el más sencillo el iris que es capaz de acoplar la potencia incidente directamente a la cavidad. Los sintonizadores más complejos son los adaptadores de tres manguitos que adaptan dinámicamente el proceso de acoplamiento a la cavidad.
- **Cavidad resonante:** Este componente es el núcleo del sistema, donde la energía electromagnética incide, calienta y sinteriza la muestra.

El tamaño de las cavidades resonantes monomodo viene dado por la longitud de onda. Para mantener los modos resonantes es necesario tener una fuente de microondas que permita variaciones de frecuencia o un sistema que permita modificar dinámicamente las dimensiones de la cavidad para acoplar la frecuencia de las microondas. Por lo general, la distribución de los campos electromagnéticos en este tipo de cavidad es conocida. Con un correcto diseño de la cavidad es posible focalizar el campo de microondas en una zona en concreto de la cavidad donde irá colocada la muestra y esta pueda ser sinterizada.

A diferencia de las cavidades monomodo, las multimodo son capaces de mantener varios modos de resonancia al mismo tiempo. El diseño de los hornos microondas domésticos se basa en este tipo de cavidades, ya que cuanto mayor sea el tamaño de la cavidad mayor será el número de modos resonantes posibles. La problemática de las cavidades multimodo es que origina puntos calientes dentro de la cavidad. Para evitar

este inconveniente es necesario que el campo electromagnético sea uniforme, lo cual se consigue aumentando el tamaño de la cavidad o moviendo de forma dinámica la muestra dentro de la cavidad.

En la Figura 2.4 se muestra el esquema del equipo de microondas monomodo de frecuencia 2.45 GHz, el cual ha sido diseñado y fabricado por el Instituto ITACA-UPV (Instituto de Aplicaciones de las Tecnologías de la Información y de las Comunicaciones Avanzadas) y el Instituto de Tecnología de Materiales (ITM-UPV), mediante varios proyectos de colaboración entre ambos institutos. Consiste en un horno microondas de cavidad circular mono-modo, que opera en modo TE_{111} . La cavidad tiene dos aperturas de 12 mm de diámetro, una situada en la parte superior y otra en el lateral. Por la apertura superior se introduce el tubo de cuarzo que contiene la muestra a sinterizar, esta apertura superior permite adaptar un pirómetro para medir la temperatura de la superficie de la muestra en todo momento. La posición y las dimensiones de las aperturas han sido diseñadas garantizando que no hubiera fugas de radiación de microondas al exterior.

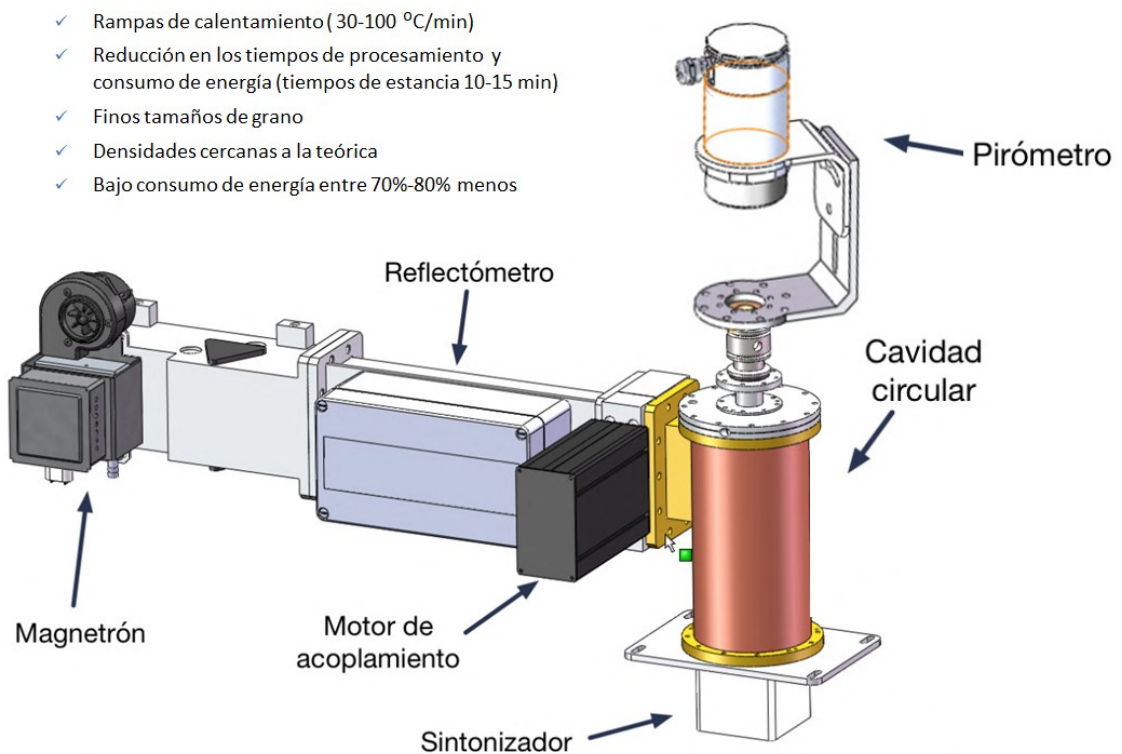


Figura 2.4: Diseño 3D de Equipo de microondas de 2.45 GHz.

2.4 MECANISMOS DE CALENTAMIENTO DURANTE LA SINTERIZACIÓN EN MICROONDAS

Las ondas electromagnéticas generadas en la fuente de alimentación están compuestas por un campo eléctrico \vec{E} y un campo magnético \vec{H} que son perpendiculares entre sí. El procesado de los materiales mediante la tecnología de microondas depende de las propiedades eléctricas y magnéticas del propio materiales y como este interactúe con los campos eléctrico y magnético durante la irradiación [14]. Las componentes eléctrica y magnética de las microondas inducen cambios en la orientación, posición y movimiento de los dipolos, electrones libres, dominios de pared y giro de electrones durante el procesado de los materiales [15]. La componente eléctrica del campo electromagnético es la responsable del calentamiento dieléctrico. En el rango de frecuencia de las microondas, el calentamiento dieléctrico se ve afectado por dos mecanismos principales, la polarización dipolar y la conductividad iónica. El mecanismo de polarización dipolar es el principio principal del calentamiento dieléctrico por microondas que implica el calentamiento de materiales eléctricamente aislantes por pérdida dieléctrica [21]. En el mecanismo de conducción, se crea una corriente eléctrica debido al movimiento oscilante de los portadores de carga móviles bajo el efecto del campo eléctrico de microondas.

Hasta hace relativamente poco los estudios de los mecanismos de calentamiento se centraban en el calentamiento dieléctrico, principalmente en las pérdidas dieléctricas. Recientemente, el calentamiento por el campo magnético de las microondas ha incrementado su interés dadas las superiores ventajas para algunos materiales [22]. En sus recientes estudios Peng et al. ha reportado que el campo magnético de las microondas es más eficiente que el campo eléctrico y que las pérdidas magnéticas son del orden de 4 veces mayor que las pérdidas dieléctricas en la sinterización por microondas de las ferritas. Actualmente, los principales mecanismos implicados en el calentamiento con el campo magnético de las microondas son las pérdidas por corrientes Foucault, pérdidas por histéresis, pérdidas por resonancia magnética y pérdidas residuales. Las pérdidas por resonancia magnética se pueden englobar dentro de las pérdidas residuales [23]. Las corrientes de Foucault son generadas en materiales conductores que son expuestos a un campo magnético alternante durante el procesado por microondas. Estas corrientes de Foucault se inducen en forma de bucles cerrados en todos los dominios magnéticos que están presentes en la capa superficial de un conductor. La pérdidas por histéresis son provocadas por el proceso irreversible de magnetización que ocurre en los campos magnéticos alternantes [24]. Cuando un material magnético está expuesto a un campo

magnético alternante se produce una oscilación de los dipolos magnéticos a medida que los polos magnéticos cambian su orientación polar. Este movimiento oscilatorio rápido genera una fricción y calentamiento substanciales dentro del material. Por último, las pérdidas residuales contribuyen en menor medida comparadas con las pérdidas por corrientes Foucault y las pérdidas por histéresis [24,25].

En las siguientes secciones se explican más ampliamente los conceptos introducidos anteriormente dependiendo de si se tratan de materiales magnéticos o no magnéticos, ya que los no magnéticos únicamente interactuarán con el campo eléctrico de las microondas.

2.4.1 MECANISMOS DE CALENTAMIENTO EN MATERIALES NO MAGNÉTICOS

Los materiales no magnéticos únicamente son afectados por el campo eléctrico de las microondas. Los dos principales mecanismos de pérdidas para los materiales no magnéticos son las pérdidas dipolares y las pérdidas por conducción. Las pérdidas por conducción dominan en los metales y en los materiales con alta conductividad eléctrica, mientras que las pérdidas dipolares dominan en los aislantes dieléctricos.

2.4.1.1 PÉRDIDA DIPOLAR

La pérdida dipolar es más efectiva en materiales aislantes dieléctricos cuyos dipolos son generados cuando se exponen a un campo eléctrico externo. Estos materiales son, por ejemplo: el agua, cerámicas, composites de matriz cerámica o composites de matriz polimérica. Los campos eléctricos oscilantes crean una agitación de los dipolos moleculares durante el procesamiento de estos materiales como el que se muestra en la Figura 2.5. La figura muestra como los dipolos moleculares en el agua (con polaridad positiva en el átomo de hidrógeno y la polaridad negativa en el átomo de oxígeno) se reorientan a sí mismos para estar en la misma fase con el campo eléctrico \vec{E} oscilante. Las fuerzas inerciales, elásticas, friccionales e interacciones moleculares resisten estos cambios frecuentes de orientaciones de las moléculas lo cual incrementa la energía cinética molecular, resultando un calentamiento volumétrico. Por otra parte,

este incremento de energía cinética de todos los dipolos en el material incrementa la temperatura del material en una fracción de tiempo muy corto [15,26–31].

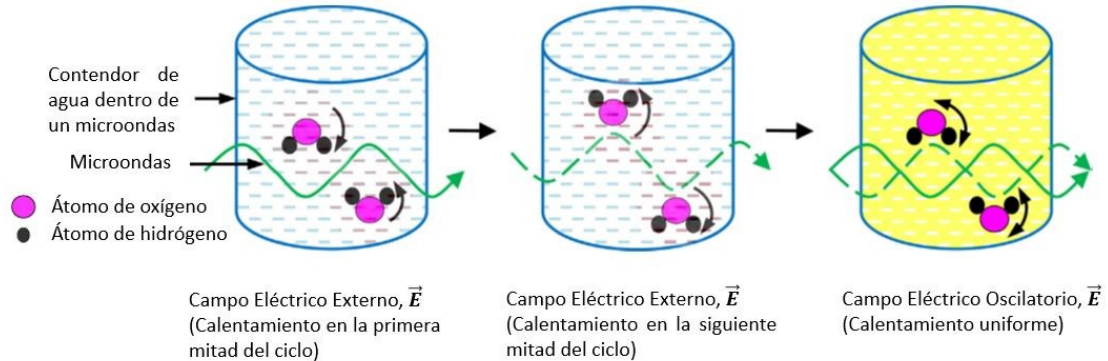


Figura 2.5: Mecanismo de calentamiento en la pérdida dipolar.

2.4.1.2 PÉRDIDA POR CONDUCCIÓN

El mecanismo de conducción se puede explicar mediante la figura 2.6. Esta pérdida es significativa cuando se procesan metales puros, materiales cuya base sea metal y semiconductores como el Cu, Al o Fe. Estos materiales tienen electrones libres (Figura 2.6a) que empiezan a moverse en la dirección del campo eléctrico externo \vec{E} con una velocidad \vec{v} (Figura 2.6b). La conductividad de estos materiales es significativamente alta, por consiguiente, el campo se atenúa rápidamente en el interior del material el cual induce grandes corrientes (\vec{I}) como se puede observar en el Figura 2.6c. Por ello, se desarrolla un campo magnético inducido (\vec{H}_i) en la dirección opuesta al campo eléctrico externo dentro del material. El campo magnético inducido genera una fuerza en los electrones en movimiento que empuja a los electrones conductores en la dirección inversa con una velocidad \vec{v}_r . Por lo tanto, la energía cinética es impartida a los electrones y el movimiento de los electrones está restringido por las fuerzas de interacción inercial, elástica, friccional y molecular. El campo eléctrico oscilante repite este fenómeno rápidamente lo que genera un calentamiento volumétrico y uniforme en el interior del material, como se muestra esquemáticamente en la Figura 2.6d. [15,28,29].

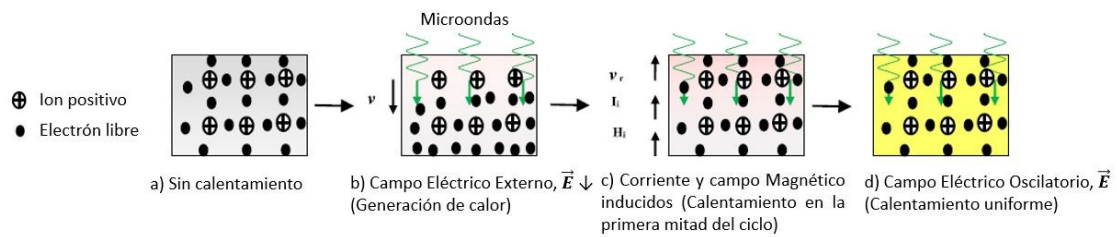


Figura 2.6: Mecanismo de calentamiento en la pérdida por conducción.

2.4.2 MECANISMOS DE CALENTAMIENTO EN MATERIALES MAGNÉTICOS

Los mecanismos de calentamiento suelen estar activos mientras el microondas procesamiento de materiales magnéticos como el hierro, el níquel y el cobalto. Estos materiales se ven afectados tanto por el campo eléctrico como por el campo magnético. El campo eléctrico imparte movimiento a los electrones libres, mientras que el campo magnético afecta el espín del electrón, la pared del dominio y orientación de dominios. Los mecanismos de pérdida de calor en magnético los materiales presentan pérdidas por conducción con pérdidas magnéticas adicionales, como histéresis, corrientes de Foucault, resonancia de pared de dominio y resonancia de espín de electrones [15,29,30,32]

2.4.2.1 PÉRDIDAS POR HISTÉRESIS

La pérdida por histéresis se debe a la perturbación inducida por campo magnético en la orientación de los dominios magnéticos. El fenómeno se ilustra esquemáticamente en la Figura 2.7. Un momento magnético siempre está asociado con el dominio magnético debido a la gran cantidad de electrones que giran en el dominio y el campo de anisotropía de los granos en cada electrón. Los dominios están orientados dentro de los materiales magnéticos aparentes de tal manera que el efecto magnético neto del material sea cero (Figura 2.7a). Los dominios intentan alinearse en la dirección del campo magnético externo cuando se aplica un campo magnético externo (\vec{H}) sobre los materiales magnéticos (Figura 2.7b). Si el campo magnético externo cambia su dirección nuevamente, los dominios se realinean con la dirección del campo (Figura 2.7c). Después de liberar el campo magnético, no hay una alineación perfecta de los dominios con su dirección inicial de los dominios magnéticos en condiciones no magnetizadas, como se muestra en la Figura 2.7d. Debido a esta desalineación, una parte de la energía magnética se convierte en calor. Por lo tanto, el campo magnético oscilatorio impone un fenómeno de histéresis que disipa la energía térmica de manera uniforme (Figura

2.7e) en los materiales magnéticos a medida que viaja alrededor de un ciclo de histéresis $\vec{B}-\vec{H}$. El calentamiento uniforme durante este mecanismo (Figura 2.7e) está influenciado por la porosidad, el tamaño del grano y las impurezas, así como por las propiedades intrínsecas de los materiales [15,29,30]

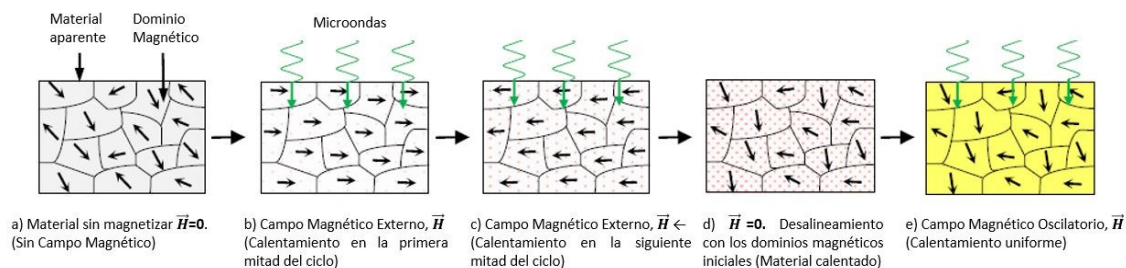


Figura 2.7: Mecanismo de calentamiento en la pérdida por histéresis.

2.4.2.2 PÉRDIDAS POR CORRIENTES DE FOUCAULT

El mecanismo de calentamiento debido a la corriente de Foucault se ilustra en la Figura 2.8. Esta pérdida es posible en cualquier tipo de conductor en un campo magnético variable (Figura 2.8a). En presencia de un campo magnético externo (\vec{H}), las corrientes de Foucault se inducen en forma de bucles cerrados en todos los dominios magnéticos que están presentes en la capa superficial de un conductor (Figura 2.8b). Estas corrientes de Foucault se oponen a cualquier cambio en el campo magnético externo. Una corriente de Foucault inducida resultante (I_{ie}) para el material aparente puede considerarse como un efecto neto de todas las corrientes de Foucault inducidas. Si un campo magnético externo (\vec{H}) en el bucle está aumentando, la corriente de Foucault resultante inducida induce un campo magnético (\vec{H}_i) en la dirección opuesta (Figura 2.8c) el cual reduce el campo magnético neto. Posteriormente, el I_{ie} induce un campo magnético (\vec{H}_i) para aumentar el campo magnético neto cuando el campo magnético externo en un bucle está disminuyendo (Figura 2.8d). Debido a estos cambios en la dirección de la corriente inducida, la energía se pierde en forma de calor (Figura 2.8e). El campo magnético oscilante repite este mecanismo rápidamente y se desarrolla un calentamiento uniforme del material [15,29,30].

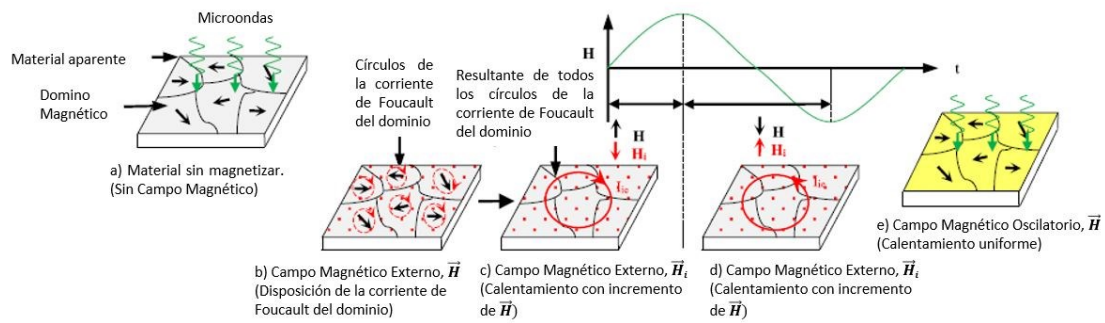


Figura 2.8: Mecanismo de calentamiento en la pérdida por corrientes de Foucault.

2.4.2.3 PÉRDIDAS RESIDUALES

Hay otras pérdidas, denominadas "pérdidas residuales"; los principales contribuyentes a estas pérdidas son difíciles de identificar, pero incluyen el desplazamiento de las paredes del dominio o la perturbación del espín del electrón en presencia de un campo magnético externo [30]. Los fenómenos de resonancia en un material magnético ocurren debido a dos mecanismos distintos: la resonancia de la pared del dominio y el espín del electrón, que también se conoce como resonancia ferromagnética (FMR) [15,30,32].

- Pérdida de resonancia de la pared del dominio.** El mecanismo de calentamiento en cuestión se ilustra en la Figura 2.9. En ausencia del campo magnético externo \vec{H} , el campo magnético neto en los materiales es cero (Figura 2.9a). El campo magnético externo expande los dominios que inicialmente están alineados en la dirección del campo magnético; sin embargo, los dominios que no están alineados con la dirección del campo magnético se contraen (Figura 2.9b). El cambio de dirección del campo magnético externo favorece la expansión de aquellos dominios que son paralelos a la nueva dirección del campo magnético externo mientras que otros dominios se contraen (Figura 2.9c). Cuando se elimina el campo magnético externo, las paredes del dominio vuelven a sus formas iniciales (Figura 2.9d). Así, los dominios que son paralelos a la dirección del campo magnético externo crecen a expensas de otros dominios no paralelos. Este movimiento de la pared del dominio en presencia de un campo magnético oscilatorio se enfrenta al efecto de fricción y de inercia, que son las causas principales de la disipación de calor y el calentamiento uniforme en los metales magnéticos (Figura 2.9e) [15,30,32].

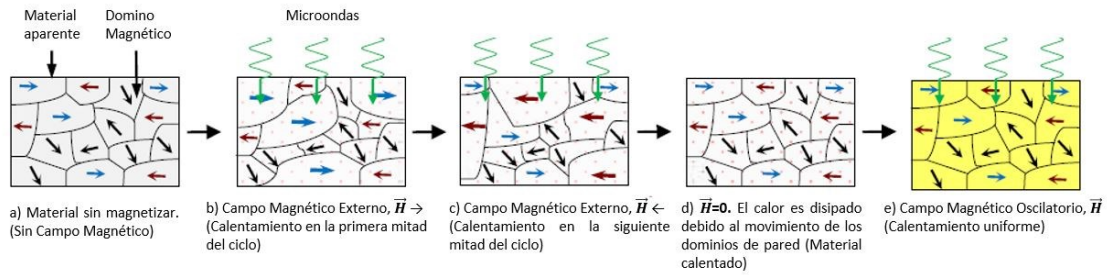


Figura 2.9: Mecanismo de calentamiento en la pérdida por resonancia de la pared del dominio.

- Pérdida de espín de electrones (o FMR).** El mecanismo de pérdida de FMR es predominante en materiales ferromagnéticos debido al espín de los electrones. El mecanismo se explica esquemáticamente en la Figura 2.10. Una pequeña área de dominio contiene muchos electrones giratorios que generan un momento magnético neto asociado con un momento angular (\mathbf{m}) como se muestra en la Figura 2.10a. También se desarrolla un campo magnético interno (\vec{H}_e) debido al campo anisotrópico del grano en cada electrón (Figura 2.10b). En ausencia de cualquier campo magnético externo (\vec{H}), H_e y m serán paralelos y se alinearán entre sí manteniendo la energía del sistema al mínimo. Si el material es ferromagnético y se expone a la radiación de microondas de tal manera que el campo magnético (\vec{H}) se aplica en ángulo recto al campo interno (\vec{H}_e) a la misma frecuencia que la precesión (condición de resonancia), un par (τ) siempre actuará en la dirección de \vec{H} sobre \mathbf{m} de tal manera que abre el ángulo de precesión (θ), tal y como se muestra en la Figura 2.10b. En consecuencia, la energía de microondas será absorbida por el material y el momento magnético precederá con un ángulo mayor. Si se elimina el campo de radiación de microondas, la energía de precesión se disipa en forma de energía térmica y m entrará en espiral hasta que sea paralelo y se alinee con \vec{H}_e (Figura 2.10c). El campo magnético oscilatorio repite este mecanismo rápidamente y calienta el material uniformemente, tal y como se representa en la Figura 2.10d [15,30,32].

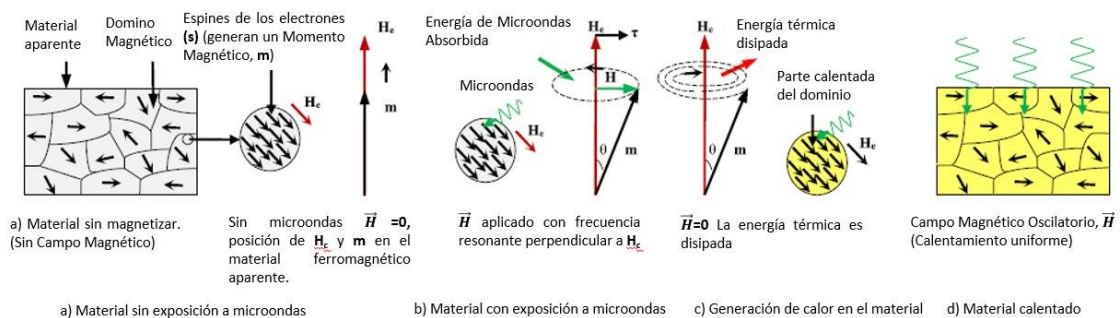


Figura 2.10: Mecanismo de calentamiento en la pérdida por espín de electrones.

2.5 SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL

Durante muchos años, los materiales cerámicos, como la arcilla y la porcelana, han sido elaborados mediante métodos de sinterización tradicionales para su fabricación, como por ejemplo la alfarería y otras herramientas. Estos métodos consisten en el calentamiento de muestras previamente prensadas durante horas en hornos de alta temperatura para obtener piezas densas [33].

Hoy en día, la sinterización convencional implica el uso de hornos industriales especiales para consolidación del material (Figura 2.11). Entre los hornos más conocidos empleados para la sinterización convencional son hornos de resistencia eléctrica, que utilizan calentamiento inductivo para alcanzar altas temperaturas de trabajo deseadas para la fabricación de piezas y elementos de diferentes propiedades para diversas aplicaciones de trabajo [34].

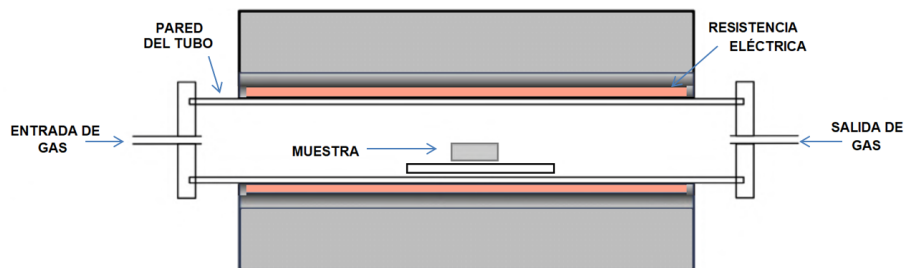


Figura 2.11: Diagrama esquemático del horno de tubo de inducción eléctrica utilizado para la sinterización convencional con Atmósfera controlada.

En el proceso de sinterización convencional, las muestras son introducidas en hornos y son calentadas hasta una temperatura de trabajo concreta durante un tiempo determinado. En el caso de los materiales cerámicos, las temperaturas de sinterización se encuentran en el rango de los 1000 °C y 1800 °C, con tiempos prolongados de muchas horas de estancia entre 6 a 16 horas o más.

De igual manera, se establecen las velocidades de calentamiento y las atmosferas de trabajo (vacío, aire, argón, nitrógeno, etc.) para garantizar un mejor control en los procesos de sinterización. Durante la sinterización convencional, el calentamiento se produce mediante los tres mecanismos de transferencia de calor convencionales: conducción, convección y radiación. La transferencia de calor por convección ocurre desde el flujo masivo del gas en el horno hasta la superficie compacta.

Se emite radiación térmica por elementos de horno de alta temperatura y se convierte en energía electromagnética que se traslada al entorno. El material compacto

recibe calor por medio de energía electromagnética que hace que se caliente debido a la radiación, sin embargo, esta es demasiado baja por lo que la mayor parte del calentamiento del material se produce por la transferencia de calor por conducción y convección. Otro enfoque importante es la sinterización asistida por presión, que consiste en la aplicación externa de presión durante el proceso de calentamiento. Este método permite mejorar la densificación minimizando el crecimiento de grano. Existen varias técnicas para aplicar presión: (1) ejercer presión uniáxialmente a los polvos y (2) prensado isostático en caliente, donde la presión es aplicada mediante un fluido. No obstante, esta técnica de sinterización requiere de altos costes de producción, con lo que sólo es posible emplearlo en aplicaciones industriales muy específicas. Además, sólo formas y perfiles simples pueden ser procesados siguiendo esta técnica.

Actualmente, la mayoría de los materiales comerciales se procesan por métodos de sinterización convencionales. Uno de los principales inconvenientes de estos sistemas, especialmente para la cerámica, es el alto consumo de energía requerido para alcanzar altas temperaturas y tiempos de estancia prolongados para obtener una adecuada densificación y propiedades mecánicas. Por lo tanto, es necesario explorar nuevos enfoques sobre la sinterización de estos materiales.

La tecnología conlleva a la reducción de piezas, para producir dispositivos o elementos para el uso y consumo humano. Para la fabricación de estos elementos a menor escala se emplean hornos que no son energéticamente eficientes. Por tanto, los sistemas de sinterización con la entrega de energía focalizada al material, como la sinterización mediante tecnologías no convencionales usando tecnologías por microondas (MW) y de Spark Plasma Sintering (SPS), puede disminuir el uso de energía de manera significativa. Uno de los objetivos principales del uso de estas nuevas tecnologías, es dar apertura a alternativas de producción de elementos y piezas haciendo uso de circonita tetragonal estabilizada con itria (3Y-TZP). Se pretende que el área de aplicación de estos elementos sea de utilidad en los sectores de uso de cerámicas para prótesis y odontológicas, fabricación de cerámicas para elementos estructurales y componentes electrónicos.

2.6 REFERENCIAS

- [1] M. Oghbaei, O. Mirzaee, Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications, *J. Alloys Compd.* 494 (2010) 175–189.
- [2] K.I. Rybakov, E.A. Olevsky, E. V. Krikun, Microwave sintering: Fundamentals and modeling, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1003–1020.
- [3] J.M. Osepchuk, A History of Microwave Heating Applications, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 32 (1984) 1200–1224.
- [4] D.E. Clark, W.H. Sutton, Microwave Processing, *Handb. Food Saf. Eng.* (2012) 371–393.
- [5] W.R. Tinga, E.M. Edwards, Dielectric Measurements Using Swept Frequency Techniques *, *J. Microw. Power.* 3 (1968) 114–125.
- [6] J. Cheng, Study on microwave sintering technique of ceramics materials, Ph.D. Diss. Wuhan Univ. Technol. (1991).
- [7] J.P. Cheng, Microwave processing of WC-Co composites and ferroic titanates, *Mater. Res. Innov.* 1 (1997) 44–52.
- [8] E. Breval, J.P. Cheng, D.K. Agrawal, P. Gigl, M. Dennis, R. Roy, A.J. Papworth, Comparison between microwave and conventional sintering of WC/Co composites, *Mater. Sci. Eng. A.* 391 (2005) 285–295.
- [9] M.A. Janney, H.D. Kimrey, Microwave sintering of alumina at 28 GHz, *Ceram. Transation.* 1 (1998) 919–924.
- [10] J.. Katz, R.D. Blake, Microwave sintering of multiple alumina and composite components, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 70 (1991) 1304–1308.
- [11] A. Presenda, M.D. Salvador, F. Peñaranda-Foix, J.M. Catalá, A. Borrell, Mechanical Characterization of Conventional and Non-Conventional Sintering Methods of Commercial and Lab-Synthesized Y-TZP Zirconia for Dental Applications, *13th Int. Ceram. Congr. - Part A.* 87 (2014) 151–156.
- [12] M.L. Ting, C.H. Ting, K.L. Chin, W.H. Yeo, H.K. Jun, C.K. Ng, R. Singh, Microwave Sintering of Yttria-Stabilised Zirconia, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 268 (2019) 0–6.
- [13] E.T. Thostenson, T.W. Chou, Microwave processing: fundamentals and applications, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 30 (1999) 1055–1071.
- [14] D.K. Agrawal, Microwave processing of ceramics, *Curr. Opin. Solid State Mater.*

- Sci. 3 (1998) 480–485.
- [15] R.R. Mishra, A.K. Sharma, Microwave-material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 81 (2016) 78–97.
- [16] S. Ramesh, N. Zulkifli, C.Y. Tan, Y.H. Wong, F. Tarlochan, S. Ramesh, W.D. Teng, I. Sopyan, L.T. Bang, A.A.D. Sarhan, Comparison between microwave and conventional sintering on the properties and microstructural evolution of tetragonal zirconia, *Ceram. Int.* 44 (2018) 8922–8927.
- [17] A. Borrell, M.D. Salvador, F.L. Peñaranda-Foix, J.M. Cátala-Civera, Microwave sintering of Zirconia materials: Mechanical and microstructural properties, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 10 (2013) 313–320.
- [18] Á. Presenda, M.D. Salvador, F.L. Penaranda-Foix, J.M. Catalá-Civera, E. Pallone, J. Ferreira, A. Borrell, Effects of microwave sintering in aging resistance of zirconia-based ceramics, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 122 (2017) 404–412.
- [19] A. Borrell, M.D. Salvador, E. Rayón, F.L. Peñaranda-Foix, Improvement of microstructural properties of 3Y-TZP materials by conventional and non-conventional sintering techniques, *Ceram. Int.* 38 (2012) 39–43.
- [20] H.J. Kitchen, S.R. Vallance, J.L. Kennedy, N. Tapia-Ruiz, L. Carassiti, A. Harrison, A.G. Whittaker, T.D. Drysdale, S.W. Kingman, D.H. Gregory, Modern microwave methods in solid-state inorganic materials chemistry: From fundamentals to manufacturing, *Chem. Rev.* 114 (2014) 1170–1206.
- [21] J. Sun, W. Wang, Q. Yue, Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies, *Materials (Basel)*. 9 (2016).
- [22] Z. Peng, J.Y. Hwang, M. Andriese, Magnetic loss in microwave heating, *Appl. Phys. Express*. 5 (2012) 8–11.
- [23] A. Badev, R. Heuguet, S. Marinel, Induced electromagnetic pressure during microwave sintering of ZnO in magnetic field, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1185–1194.
- [24] Y. Zhang, Y. Zhai, Magnetic Induction Heating of Nano-sized Ferrite Particles, *Adv. Induction Microw. Heat. Miner. Org. Mater.* (2011).
- [25] R.E. Haimbaugh, *Theory of Heating by Induction*, ASM Int. Chapter 2: (2001).
- [26] D.E. Clark, D.C. Folz, J.K. West, Processing materials with microwave energy, *Mater. Sci. Eng. A*. 287 (2000) 153–158.
- [27] C. Saltiel, A.K. Datta, *Heat and Mass Transfer in Microwave Processing*, 1999.

- [28] A.A. Metaxa, R.J. Meredith, *Industrial microwave heating*, 4th ed., IET, 1983.
- [29] D.M. POZAR, *Microwave engineering*, John Wiley & sons, 2011.
- [30] A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceramics: materials, properties, applications*, John Wiley & sons, 2003.
- [31] H. Zhang, A.K. Datta, Microwave power absorption in single- and multiple-item foods, *Food Bioprod. Process. Trans. Inst. Chem. Eng. Part C*. 81 (2003) 257–265.
- [32] M. Sparks, R. Loudon, C. Kittel, Ferromagnetic relaxation. I. Theory of the relaxation of the uniform precession and the degenerate spectrum in insulators at low temperatures, *Phys. Rev.* 122 (1961) 791–803.
- [33] C. Barry Carter, M. Grant Norton, *Ceramic Materials*, Second edi, 2013.
- [34] B. Ertug, *Sintering applications*, BoD-Books on Demand, 2013.

CAPÍTULO 3

Estado del arte:

Circona, manganita de lantano y zircón

En este capítulo se describen las principales características de la circona, de las manganitas de lantano y el zircón los cuales han sido los materiales bases de esta tesis doctoral. En el numeraremos las propiedades más redundantes de cada material y su importancia en los diferentes campos de aplicación.

La circona es un material que destaca por sus altas propiedades mecánicas como la dureza y su alta resistencia química. Además de la estabilización de fases una de las principales características de la circona es su mecanismo de aumento de la tenacidad por transformación de fase. Por otro lado, las manganitas de lantano se caracterizan por su estructura de perovskita que les permite obtener propiedades tan importantes como su conductividad eléctrica y ferromagnetismo. El zircón es un material con buena resistencia a la corrosión y a altas temperaturas, actualmente, es una de las cerámicas ideales para la inmovilización de residuos radiactivos de alto nivel y tiene una amplia gama de perspectivas de aplicación.

3.1 PROPIEDADES DE LA CIRCONA

La circona u óxido de circonio (ZrO_2) es un sólido de color blanco, en su forma natural se encuentra en fase cristalina monoclinica. Este material fue descubierto en 1789 por el químico alemán Martin Heinrich Klaproth como resultado de una reacción calentado unas gemas [1]. La circona cuenta con tres fases cristalinas que son la monoclinica, tetragonal y cúbica. Cada una de estas fases cuenta con propiedades concretas, convirtiendo a esta cerámica en un material muy versátil. La circona es considerada una cerámica excepcional debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas, entre la cuales destacan su alta dureza y tenacidad a la fractura comparándola con otros materiales cerámicos. Igualmente, su resistencia química en ambientes húmedos y corrosivos hacen que sobresalga por encima de otros materiales como los polímeros o los metales. Es por estas propiedades que la circona es reconocida como una cerámica muy versátil y con una gran variedad de aplicaciones como elemento abrasivo, piezas que trabajan en ambientes agresivos llegando a emplearse en el sector médico con implantes dentales.

3.1.1 FASES CRISTALOGRÁFICAS DE LA CIRCONA

La circona posee tres fases alotrópicas en estado sólido dependientes de la temperatura. De esta forma, la estructura cristalográfica puede variar por diferentes factores externos. Las tres fases cristalográficas son las siguientes:

- Fase monoclinica (m): es la fase predominante en la naturaleza y es estable a temperaturas inferiores a $1170^{\circ}C$.
- Fase tetragonal (t): es estable entre temperaturas de 1200 y $2370^{\circ}C$.
- Fase cúbica (c): esta fase se puede obtener estable por encima de los $2370^{\circ}C$ hasta su punto de fusión ($2715^{\circ}C$).

En la Figura 3.1 se muestran las estructuras cristalógicas de las diferentes fases de la circona.

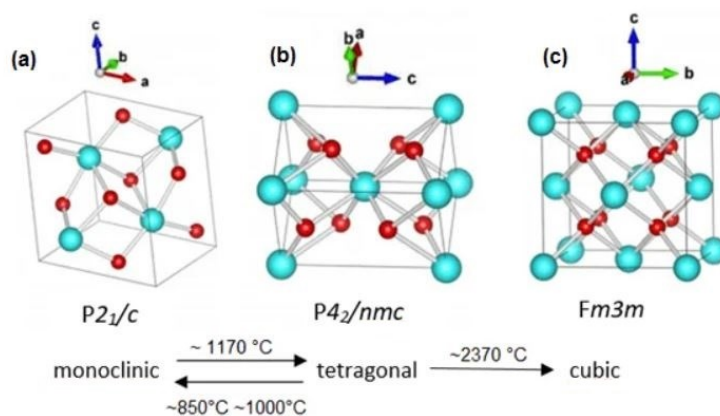


Figura 3.1: Estructura de las fases cristalógicas de la circona.

El proceso de transformación de fase tetragonal a fase monoclinica es una transformación no difusiva de tipo martensítica, la cual lleva asociada un aumento de volumen de un 4% aproximadamente. Cuando la circona es sinterizada entre 1500 y 1700 °C se producen tensiones internas debido a este incrementos de volumen y estas pueden generar grietas llegando a provocar la rotura de las piezas durante el proceso de enfriamiento [2]. En la tabla 3.1 se pueden observar los parámetros de red de las diferentes fases cristalinas de la circona.

Tabla 3.1: Parámetros de red de las fases cristalinas de la circona.

Estructura cristalina	Rango de temperatura (°C)	Parámetros de red	Densidad (g/cm ³)
Monoclinica m-ZrO ₂	1170	a= 5.1459 Å b= 5.2115 Å c= 5.3128 Å B= 99.22°	6.09
Tetragonal t-ZrO ₂	1170-2370	a= 3.5961 Å c= 5.1758 Å B= 90°	6.10
Cúbica c-ZrO ₂	2370-2715	a= 5.1289 Å B= 90°	5.83

Las propiedades de la circona dependen de la fase cristalográfica en la que se encuentre. La circona en su estado puro se encuentra únicamente en su fase monoclinica, siendo las propiedades mecánicas tales como la tenacidad, la dureza o el módulo de Young inferiores que las de las fases tetragonal y cúbica. Por ejemplo, en el caso de la tenacidad a la fractura esta aumenta a $7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ en su fase tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$) mientras en la fase monoclinica ($m\text{-ZrO}_2$) es valor de esta propiedad es de tan solo $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [3,4].

De la misma forma, a temperaturas cercanas a los 950°C durante el enfriamiento se produce una transformación de fase tetragonal a monoclinica. Esta variación de fases se corresponde con una transformación martensítica la cual está caracterizada por diferentes factores [5–8]. El primer factor que caracteriza esta transformación es la no difusión de átomos, con lo cual el cambio únicamente afecta a la posición de estos. La transformación se lleva a cabo dentro de un rango de temperaturas, no solo a una temperatura concreta. Por último, el cambio sucede a muy altas velocidades llegando a alcanzar la velocidad de propagación del sonido en el material y esto a su vez implica un cambio en la forma [8].

La transformación de estructura cristalina va acompañada de una expansión volumétrica de entorno al 3-5%, debido a la diferencia de volumen entre la celda monoclinica y tetragonal. Esta expansión volumétrica provoca tensiones internas en el material ocasionando grietas que pueden llevar a la rotura de las piezas sinterizadas cuando son enfriadas hasta alcanzar la temperatura ambiente. Es por ello, que la aplicación de la circona pura está limitada y su uso está mayoritariamente restringido a su uso como material refractario.

La circona despertó un gran interés como material estructural con el descubrimiento de la estabilización de sus fases tetragonal y cúbica a temperatura ambiente. Para conseguir la estabilización de dichas fases es necesario añadir un agente estabilizante. Los estabilizantes o dopantes más empleados son los óxidos metálicos como Y_2O_3 , MgO , CaO o CeO_2 [9,10]. Tras este descubrimiento, surgieron nuevos materiales de circona basados en la transformación de fase, entre los cuales destacan los siguientes:

- **Circona parcialmente estabilizada (PSZ):** consiste en una matriz de circona de fase cúbica donde se encuentran embebidos precipitados de circona tetragonal en forma metaestable en los límites de grano o dentro de los granos de la fase cúbica. Esta estabilización parcial se consigue añadiendo dopantes, siendo el más empleado frecuentemente el óxido de magnesio (MgO) y el óxido de calcio (CaO) para estabilizar la fase cúbica mientras que para estabilizar la fase tetragonal y

la cúbica se emplea comúnmente la itria (Y_2O_3) y la ceria (CeO_2) dependiendo de la cantidad añadida [11]. La nomenclatura a emplear para estos materiales son las siglas PSZ precedido del metal empleado como dopante como por ejemplo Y-PSZ.

- **Circona tetragonal policristalina (TZP):** está formado por circona en su fase tetragonal. Debido a la obtención de nuevas formulaciones y concentraciones de distintos estabilizantes de fase o dopantes han surgido nuevos materiales entre los cuales destacan los TZP. La principal diferencia entre estas cerámicas y las PSZ reside en la cantidad de dopante empleada para estabilizar sus fases. La cantidad de dopante empleado para estabilizar la fase tetragonal en las TZP es mucho menor que en las PSZ, pudiendo obtener tamaños de grano inferiores a una micra. Estos materiales se obtienen dopando circona pura (ZrO_2) con pequeñas cantidades de itria (Y_2O_3) o ceria (CeO_2) [12–14].
- **Cerámicos reforzados con circona (ZTC):** son materiales cerámicos compuestos, donde la cerámica se encuentra como fase dispersa en una matriz cerámica. El ejemplo más común es la alúmina reforzada con circona (ZTA). Por consiguiente, también es posible obtener materiales cuya matriz cerámica sea de circona y estén reforzados con otros materiales como por ejemplo la circona reforzada con alúmina (ATZ).

3.1.2 CIRCONA (ZrO_2) ESTABILIZADA CON ITRIA (Y_2O_3)

Como se ha explicado antes, los materiales Y-TZP son las cerámicas base circona las cuales han sido estabilizadas con itria (ZrO_2 - Y_3O_2). En esta tesis doctoral se han empleado concretamente circona estabilizada con un 3 y 8% mol de itria para obtener los compuestos desarrollados.

En el diagrama que se muestra en la Figura 3.2, se pueden observar las diferentes regiones de las fases de la circona en función de la cantidad de itria (en mol %) empleada para la estabilización de sus fases. Además de las regiones donde se forman las cerámicas TZP y PSZ, se muestran las posibles soluciones sólidas que pueden formarse entre las diferentes fases. Para la obtención de circona con su fase tetragonal completamente estabilizada es necesario emplear entre un 2 y 3 mol% de itria, esto otorga a la circona una mejora en las propiedades mecánicas si se compara con su fase monoclinica. A medida que se va incrementando el contenido de dopante, se obtiene una estructura mixta de fase tetragonal y cúbica, consiguiendo la estructura PSZ con

concentraciones de 5-6 mol% de dopante. Únicamente es posible estabilizar la fase cúbica con concentraciones de Y_3O_2 cercanas al 10 mol%.

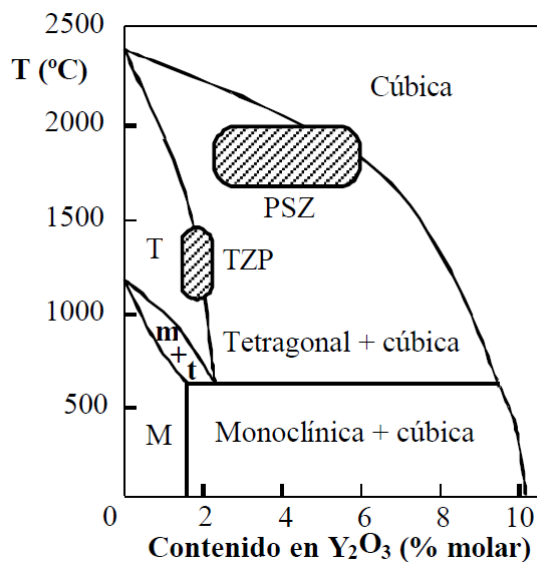


Figura 3.2: Diagrama de fases ZrO_2 - Y_3O_2 .

En la tabla 3.2 se muestran algunas de las propiedades físicas y mecánicas de los materiales $m-ZrO_2$, 3Y-TZP y TZ-8YS siendo estas dos últimas las empleadas en este trabajo [1,15–18]. Las cerámicas 3Y-TZP tienen propiedades como una alta resistencia a la flexión y compresión, módulo de Young y tenacidad a la fractura que las convierten en materiales estructurales. Por lo general, las propiedades de la circona monoclinica ($m-ZrO_2$) son inferiores a las de la circona dopada con itria, si se compara la resistencia a la flexión o la dureza, por ejemplo. Cabe mencionar que la presencia de fase monoclinica compromete en las propiedades mecánicas de los materiales base circona en gran medida.

Tabla 3.2: Propiedades físicas y mecánicas de m-ZrO₂, 3Y-TZP Y TZ-8YS.

Propiedad	m-ZrO ₂	3Y-TZP	TZ-8YS
Densidad (g/cm ³)	5-7	6.1	5.90
Porosidad (%)	>7	<0.1	<0.1
Tamaño de grano del polvo (μm)	0.1-0.3	0.09	0.04
Dureza (GPa)	600-700	>1000	1250
Resistencia a la flexión (MPa)	220-234	900-1200	300
Módulo de Young (GPa)	190-200	220-260	200-220
Tenacidad a la fractura (MPa·m ^{-1/2})	2-3	6-9	1.2

Ambos materiales estabilizados con itria destacan por su alta dureza, pero la resistencia a la flexión se ve comprometida a medida que aumenta el contenido en itria. Esto se debe a que el tamaño de grano durante la sinterización aumenta por el mayor contenido en estabilizante. Sin embargo este mayor contenido de itria le permite adquirir a la circona mejor conductividad, resistencia química y resistencia al desgaste [19].

3.1.3 DEGRADACIÓN HIDROTÉRMAL DE LA CIRCONA

Como se ha comentado en las anteriores secciones el cambio de fase tetragonal a monoclinica puede producir grietas o tensiones en el interior de las piezas sinterizadas. Este cambio de fase también puede producirse de forma espontánea cuando la circona se encuentra en avientes acuosos. Este fenómeno es conocido como degradación hidrotérmal, envejecimiento o como sus siglas en inglés (LTD) degradación a baja temperatura. Dicho fenómeno tiene lugar cuando la circona es expuesta a altos niveles de humedad o medios acuosos que se encuentran a temperaturas comprendidas entre los 200 y 300 °C [20,21].

El proceso de degradación por el contacto de la superficie con la humedad es complejo. Este contacto conlleva un cambio en la rugosidad superficial, micro y macro agrietamiento que produce el desprendimiento de los granos y la consiguiente pérdida de las propiedades mecánicas. Por este motivo es empleado el término degradación para indicar que la transformación a fase monoclinica reduce las propiedades mecánicas

que influyen en el comportamiento del material, como resistencia al desgaste o resistencia a la flexión.

Este fenómeno de degradación debe tenerse en cuenta cuando se selecciona materiales base circona para aplicaciones biomédicas como la odontología o la creación de prótesis, donde la integridad estructural de la circona puede verse comprometida das las condiciones a las que el material va a estar sometido. Además, este fenómeno ha despertado gran interés durante los últimos años debido gran número de fracturas catastróficas de cabezas femorales causadas por la degradación hidrotermal de la circona que tuvieron lugar entre 2001 y 2002 [1,16]. Desde este acontecimiento, numerosas investigaciones han sido publicadas planteando los principios que origina este fenómeno y alternativas para impedir o reducir el envejecimiento.

La primera vez que se describió la degradación hidrotermal fue en 1981 por Kobayashi et. al. [22] para cerámicas Y-TZP a 250 °C en aire. Sin embargo, el primer autor que documentó las principales características de la degradación hidrotermal fue Yoshimura el cual las resumió como a continuación [23]:

- La degradación del material va acompañada de microagrietamiento y es causada por la transformación de fase tetragonal a monoclinica.
- La degradación se propaga de la superficie al interior del material.
- El rango de temperatura critico donde la degradación se acelera está comprendida entre los 200-300°C y depende del tiempo.
- El agua o vapor de agua aceleran la velocidad de envejecimiento.
- El incremento en el contenido de estabilizante y la reducción del tamaño de grano retrasan la transformación.
- Periodos largos de exposición a la degradación aumentan el cambio de fase, con lo cual se reducen las propiedades mecánicas.

3.1.4 APLICACIONES DE LA CIRCONA

La circona tetragonal ha sido empleada en el campo de la biomedicina desde los años 90. Desde entonces, sus principales aplicaciones han sido los implantes ortopédicos y dentales. No obstante, este material dada su versatilidad también ha sido utilizado para las siguientes aplicaciones:

- Pigmento para materiales cerámicos dado su color blanco natural.
- Componentes que operan bajo ambientes agresivos como es el caso de las piezas de máquinas de combustión.

- Se ha empleado como material abrasivo debido a su alta dureza.
- Recubrimientos refractarios por su alta resistencia a la corrosión y al choque térmico.
- Dada su alta conductividad iónica a alta temperatura también ha sido empleado para fabricar celdas de combustible y sensores de oxígeno.

El interés de los materiales base circona como biomaterial reside en su alta estabilidad química y dimensional, su excelente tenacidad a la fractura y resistencia mecánica, así como su módulo de Young equiparable al de las aleaciones de acero inoxidable. La aplicación de esta cerámica en la ortopedia se inició para solventar el problema de fricción que se generaba entre los materiales metálicos cuando se fabricaban el acetábulo y la cabeza femoral de las prótesis de cadera. Esta fricción, genera el desprendimiento de partículas metálicas que se adhieren a los tejidos circundantes, provocando inflamaciones, dolores e incluso el rechazo de la propia prótesis [1]. El uso de cabezas femorales de circona se implementó como solución a este problema, siendo las primeras cabezas femorales de diámetros pequeños (22 o 26 mm) El uso de estos diámetros constituyó una ventaja para el diseño de prótesis de cadera, ya que conseguían evitar la reabsorción de hueso redistribuyendo la carga. Además, la circona junto con la alúmina, tienen una mayor mojabilidad comparada con los materiales metálicos que les permite establecer una capa de fluido que actúa como lubricante [24]. En la figura 3.2 se puede observar un ejemplo de prótesis de cadera fabricada con distintos materiales.

Sin embargo, el uso de este material en aplicaciones ortopédicas disminuyó exponencialmente durante los años 2001 y 2002 debido una serie de roturas catastróficas de cabezas femorales debido a la degradación hidrotermal explicada en la anterior sección.

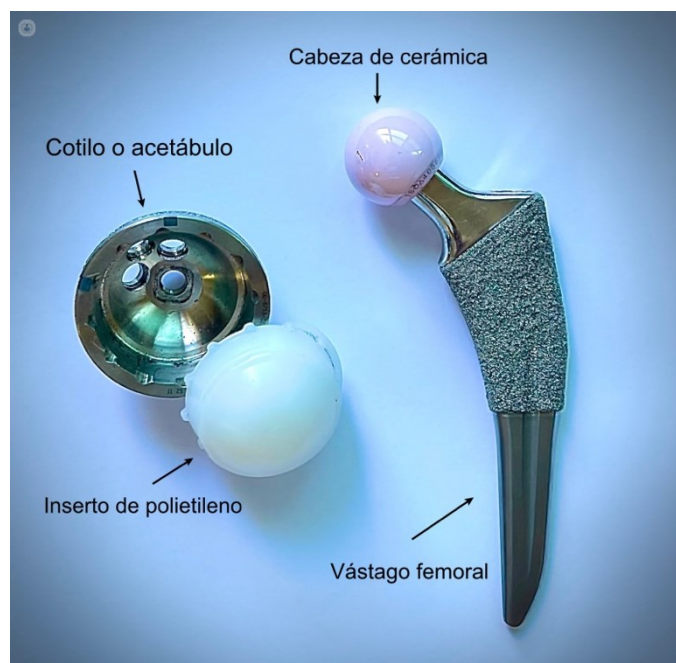


Figura 3.3: Componentes de una prótesis de cadera.

En la actualidad, la circona es ampliamente utilizada en la restauración de piezas dentales, más concretamente en la fabricación de coronas y puentes. Dada su translucidez y su color, la circona tetragonal es un material que cumple con los requisitos estructurales y estéticos propios del sector dental. No obstante, también existen transformaciones de fase asociadas a la degradación hidrotermal producida por las condiciones de humedad y calor de la cavidad bucal.

3.2 PROPIEDADES DE LAS MANGANITAS DE LANTANO

Las manganitas de lantano (LaMnO_3) y las manganitas de lantano dopadas con estroncio ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) pertenecen a la familia de las perovskitas tipo A-B-O₃. Las perovskitas ideales cristalizan en una estructura cúbica compacta donde los iones de tierras raras más grandes (p.e. La) ocupan los 12 sitios A coordinados y los iones de los metales de transición (p.e. Mn) ocupan los sitios B octaédricos. Estos materiales poseen propiedades como la conductividad eléctrica y la actividad catalítica que son mejoradas cuando se sustituye el lantano parcialmente por estroncio. Por lo general, la estabilidad de la perovskita aumenta cuanto mayor es el tamaño de los cationes de los sitios A [25]. Las LaMnO_3 -sin dopar muestran una estructura ortorrómbica a temperatura ambiente

que sufre una transformación cristalográfica a 600 °C cambiando su estructura a ortorrómbica/romboédrica. Esta transformación se atribuye a la oxidación de algunos iones Mn^{3+} a Mn^{4+} , lo cual reduce la energía tendiendo a producir y tiende a producir un ordenamiento de Jahn Teller de largo alcance. De este modo la temperatura de transición depende del contenido en Mn^{4+} y sensible a la estequiometría del material.

Dopar el material con cationes de baja valencia como el Sr^{2+} y el Ca^{2+} en los sitios del La incrementa la concentración del Mn^{4+} en la manganita de lantano, afectando así la temperatura de transición [25]. En la Figura 3.4 se puede observar la estructura de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

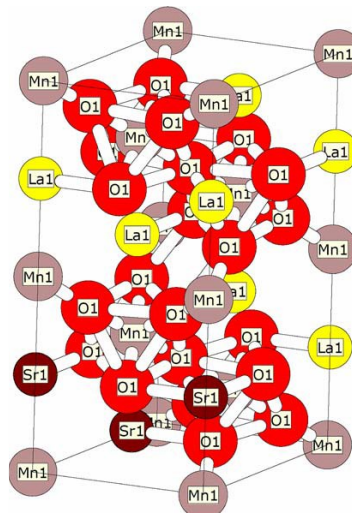


Figura 3.4: Estructura cristalina de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$.

La estructura de las cerámicas LSM ha sido estudiada por diversos autores [26,27]. Dependiendo del nivel de dopaje de la manganita de lantano $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ puede mostrar tres tipos de red cristalina: romboédrica ($0 \leq x \leq 0.5$), tetragonal ($x = 0.5$) y cúbica ($x = 0.7$).

3.2.1 APLICACIONES DE LAS MANGANITAS DE LANTANO DOPADAS CON ESTRONCIO

Desde hace décadas las manganitas de lantano dopadas con estroncio (LSM) se han utilizado para la fabricación de componentes de pilas de combustible de óxido sólido (SOFC). EL componente en concreto de estas pilas que se fabrican con LSM es el

cátodo, aunque también se puede fabricar con composites LSM-YSZ. La funcionalidad de estas pilas depende de en gran medida de la microestructura que posea el cátodo, con lo cual es de gran importancia ser capaz de controlar dicha microestructura durante los procesos de sinterización. En la actualidad estas pilas tienen dos principales aplicaciones [28]:

- **Generación de energía estacionaria:** en la actualidad el diseño tubular las celdas SOFC ha permitido generar sistemas de hasta 250kW de potencia, conectando en paralelo las celdas tubulares en posible diseñar generadores de diferentes potencias. En Holanda se construyó un sistema que contaba con 1152 celdas, distribuido en 12 filas de paquetes compuestos por 4 paquetes de 24 celdas cada uno. Este sistema funcionó durante 2 años con gas natural desulfurado sin ninguna degradación significativa ni disminución del rendimiento. Proporcionó 108 kW con una eficiencia del 47% a la red y aproximadamente 85 kW de agua caliente para el sistema de calefacción local [29].
- **Transporte y aplicaciones militares:** Las pilas SOFC se emplean en el sector de transporte como unidades de potencia auxiliar (APU). Dichas APU, que funcionan a base de combustibles tradicionales, suministran la demanda creciente de energía eléctrica que requieren los automóviles de lujo, vehículos recreativos y camiones pesados. Sin embargo, también presentan algunos de los requisitos más estrictos, en particular con respecto al tamaño, peso, ciclos térmicos y solidez mecánica. También hay muchas aplicaciones en el sector militar en las que se pueden utilizar unidades similares a las unidades de energía auxiliar de los automóviles y, debido a su alta eficiencia, dan como resultado un ahorro considerable de combustible para las fuerzas armadas. Algunas de estas aplicaciones incluyen energía de servicio de barcos y propulsión de barcos, energía para tiendas de campaña de la fuerza aérea, unidades de energía auxiliar y propulsión de vehículos terrestres del ejército y generadores de energía móviles.

Dadas las propiedades magnéticas del LSM durante esta última década se ha estudiado su aplicación en el campo de la medicina, concretamente en la oncología. Esta cerámica puede ser empleada en tratamientos de hipertermia controlada. La magnetización del LSM es superior a la de otros materiales para tales aplicaciones y su temperatura de Curie (T_C) se puede ajustar para que esté entre 315-320 K, temperatura a la que se pueden destruir la mayoría de las células cancerígenas sin afectar apenas a las células sanas [30–35]. El intercambio ferromagnético acoplado doble (para $x > 1$), la fuerza del intercambio ferromagnético y las características magnéticas asociadas, la magnetización de saturación (M_S) y la temperatura de Curie dependen del contenido en

Sr. Como consecuencia el ratio de absorción específico (SAR) también varía en función de nivel de dopaje con Sr. La biocompatibilidad de las nanopartículas del de LSM cuando se dispersan en medios de cultivo se ha confirmado para concentraciones particulares y se puede mejorar aún más mediante el recubrimiento con polímeros biocompatibles adecuados, como el dextrano y albúmina de suero humano. La mayoría de estudios experimentales de hipertermia magnética se han centrado en la concentración de $x=0.25$, porque se ha demostrado que tiene el valor de saturación de magnetización (M_s) más alto y valores de T_c en el rango requerido para la hipertermia controlada [36–40].

3.3 PROPIEDADES DEL ZIRCÓN

El zircón o silicato de zirconio, $ZrSiO_4$, existe en la naturaleza como mineral natural. Posee una alta temperatura de fusión y es químicamente inerte, lo que hace que el $ZrSiO_4$ resulte atractivo para su uso como materiales refractarios [41–50]. Sus principales propiedades son: bajo coeficiente de expansión térmica de $4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, dureza Vickers de 10-11 GPa, valores de módulo de Young de 210 - 288 GPa, resistencia a la flexión de 200-300 MPa y una conductividad térmica entre 5.4 y $4.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, una alta resistencia al choque térmico, una estabilidad química y una estabilidad a la radiación extremadamente altas.

La estructura cristalina del zircón es $ZrSiO_4$ pertenece al sistema tetragonal, $a=b=6,604 \text{ \AA}$, $c=5,979 \text{ \AA}$, $Z=4$. Se basa en el principio del isomorfismo para inmovilizar los radionucleidos en la red cristalina. Por ello, el zircón ha sido considerado durante mucho tiempo como el mineral huésped del plutonio apto para uso militar y de otros radionucleidos.

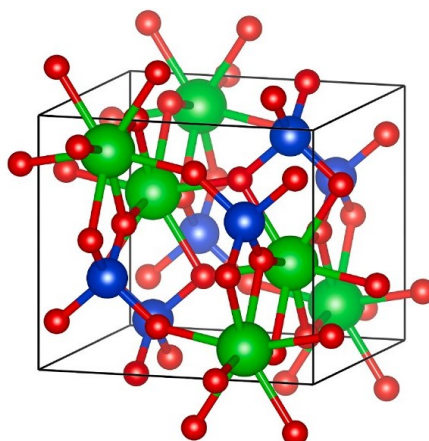


Figura 3.5: Estructura cristalina del $ZrSiO_4$. Las bolas verdes, azules y rojas indican átomos de Zr, Si y O, respectivamente.

Como se puede ver en el diagrama de fases de la figura 3.6, el zircón tiene una línea de disociación a 1676°C, la cual indica que el zircon no se puede formar a partir de una fase líquida, pero si de una reacción sólido-sólido de circona y sílice [51]. El diagrama de fases del sistema binario de ZrO_2 y SiO_2 muestra al zircón solo como una fase intermedia. El líquido eutéctico que comprende aproximadamente un 5% de ZrO_2 y un 95% de SiO_2 solidifica a 1687°C y forma t- ZrO_2 pura y SiO_2 (fase amorfa). Por debajo de los 1676°C, t- ZrO_2 y la SiO_2 amorfa tienden a reaccionar en la forma de una fase estable de zircón.

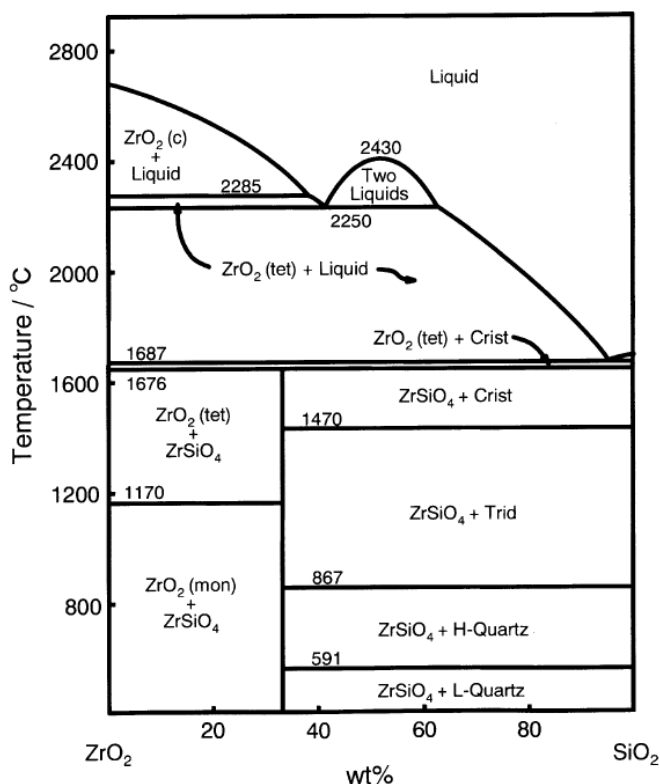


Figura 3.6: Diagrama de fases del sistema ZrO_2 - SiO_2

La reacción de asociación resulta en una contracción volumétrica de un 19%, la cual produce porosidad. La formación de zircón ocurre en asociación con una contracción de volumen. Es probable que las reacciones de fase en el sistema zircón-circona generen poros y falta de homogeneidad en la estructura, al igual que una fase vítrea residual. El zircón puro es difícil de sinterizar hasta conseguir una alta densidad, por ello, normalmente se emplean aditivos para mejorar la densificación [52].

3.3.1 APLICACIONES DEL ZIRCÓN

La cuestión urgente de los residuos nucleares de alta actividad afecta al futuro desarrollo de la industria nuclear, especialmente los elementos actínidos de larga vida, como Pu, Np y Am, generados por los reactores nucleares y las armas nucleares desmanteladas. La inmovilización de estos residuos radiactivos de actínidos de alto nivel en formas de residuos sólidos ha atraído a numerosos científicos especializados en materiales, geoquímica y medio ambiente. La eliminación segura de estos elementos peligrosos es un reto importante para la protección del medio ambiente y los ciclos avanzados del combustible.

Al tratarse de un material con un alta estabilidad térmica el zircón se ha utilizado desde principios de siglo XX en sectores como el de la fundición o como refractario. En las últimas décadas se ha empleado en procesos de colada continua de acero. Los composites de zircón altamente densificados se emplean como boquillas de colada, anillos de freno y otras aplicaciones que requieren largos tiempos de servicio a alta temperatura [53]. Los composites de zircón dopados con exceso de corcona han demostrado tener buena resistencia a la corrosión contra el acero fundido y buena resistencia al choque térmico y mantiene una alta resistencia después de ciclos térmicos. Tales propiedades hacen este material atractivo para la colada continua de acero fundido y para otras aplicaciones en las que los materiales tengan que trabajar bajo condiciones severas.

3.4 REFERENCIAS

- [1] C. Piconi, G. Maccauro, Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials*. 20 (1999) 1–25.
- [2] M. J., G.-A. G.M., F.-J. L.M., Science and evolution of zirconium dioxide, from mechanical priority to aesthetic need, *Rev. Estomatol. Hered.* 30 (2020) 224–236.
- [3] A. Borrell, M.D. Salvador, Advanced ceramic materials: processed and applications, *Adv. Ceram. Mater. Process. Appl.* (2018) 6–9.
- [4] J. Eichler, U. Eisele, J. Rödel, Mechanical properties of monoclinic zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1401–1403.
- [5] D. Zhang, L. Jiang, B. Zheng, J.M. Schoenung, S. Mahajan, E.J. Lavernia, I.J. Beyerlein, J.M. Schoenung, E.J. Lavernia, Deformation Twinning (Update), *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* (2016) 1–24.
- [6] E.H. Kisi, C.J. Howard, Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation, *Key Eng. Mater.* 154 (1998) 1–36.
- [7] A.G. EVANS, A.H. HEUER, REVIEW—Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformations in Crack-Tip Stress Fields, *J. Am. Ceram. Soc.* 63 (1980) 241–248.
- [8] R.C. GARVIE, P.S. NICHOLSON, Phase Analysis in Zirconia Systems, *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (1972) 303–305.
- [9] J.R. Kelly, I. Denry, Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview, *Dent. Mater.* (2008).
- [10] V.F. Petrunin, V. V. Popov, Z. Hongzhi, A.A. Timofeev, Synthesis of nanocrystalline high-temperature zirconia phases, *Inorg. Mater.* 40 (2004) 251–258.
- [11] D.G. Lamas, G.E. Lascalea, N.E. Walsöe De Reca, Synthesis and characterization of nanocrystalline powders for partially stabilized zirconia ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1217–1221.
- [12] T.K. Gupta, J.H. Bechtold, R.C. Kuznicki, L.H. Cadoff, B.R. Rossing, Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia, *J. Mater. Sci.* 12 (1977) 2421–2426.
- [13] Á. Presenda, M.D. Salvador, F.L. Peñaranda-Foix, R. Moreno, A. Borrell, Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications, *Ceram. Int.* 41 (2015) 7125–7132.
- [14] A.H. HEUER, Transformation Toughening in ZrO₂-Containing Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 689–698.

- [15] M. Turon-Vinas, J.J. Roa, F.G. Marro, M. Anglada, Mechanical properties of 12Ce-ZrO₂/3Y-ZrO₂ composites, *Ceram. Int.* 41 (2015) 14988–14997.
- [16] J. Chevalier, L. Gremillard, Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1245–1255.
- [17] T.E. B.V., Tosoh Zirconia Powders, (n.d.). <https://www.tosoheurope.com/our-products/ceramic-materials>.
- [18] J.W. Adams, R. Ruh, K.S. Mazdiyasi, Young's Modulus, Flexural Strength, and Fracture of Yttria-Stabilized Zirconia versus Temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 903–908.
- [19] N. Gupta, P. Mallik, M.H. Lewis, B. Basu, Improvement of toughness of Y-ZrO₂: Role of dopant distribution, *Key Eng. Mater.* 264–268 (2004) 817–820.
- [20] A. Borrell, L. Gil, A. Presenda, M.D. Salvador, J. Vleugels, R. Moreno, Influence of relative humidity and low temperature hydrothermal degradation on fretting wear of Y-TZP dental ceramics, *Wear.* 428–429 (2019) 1–9.
- [21] Á. Presenda, M.D. Salvador, F.L. Penaranda-Foix, J.M. Catalá-Civera, E. Pallone, J. Ferreira, A. Borrell, Effects of microwave sintering in aging resistance of zirconia-based ceramics, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 122 (2017) 404–412.
- [22] K. Kobayashi, H. Kuwajima, T. Masaki, Phase change and mechanical properties of ZrO₂-Y₂O₃ solid electrolyte after ageing, *Solid State Ionics.* 3–4 (1981) 489–493.
- [23] M. Yoshimura, Phase stability of zirconia, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 67 (1988) 1950–1955.
- [24] A. Joly, Desarrollo y caracterización de circona dopada con itria y ceria, Universidad Politécnica de Cataluña, 2015.
- [25] S.P. Jiang, Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: A review, 2008.
- [26] Z. Li, Crystalline Structure and Electrical Conductivity of Bulk-Sintered and Plasma-Sprayed La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} with 0 ≤ x ≤ 0.9, *ECS Proc. Vol.* 1993–4 (1993) 171–179.
- [27] F. Zheng, L.R. Pederson, Phase Behavior of Lanthanum Strontium Manganites, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2810–2816.
- [28] S.C. Singhal, Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications, *Solid State Ionics.* 152–153 (2002) 405–410.
- [29] K. Huang, S.C. Singhal, Cathode-supported tubular solid oxide fuel cell technology: A critical review, *J. Power Sources.* 237 (2013) 84–97.

- [30] Q.A. Pankhurst, N.K.T. Thanh, S.K. Jones, J. Dobson, Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2009).
- [31] N.K. Prasad, K. Rathinasamy, D. Panda, D. Bahadur, Mechanism of cell death induced by magnetic hyperthermia with nanoparticles of γ -MnxFe₂-xO₃ synthesized by a single step process, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 5042–5051.
- [32] E. Natividad, M. Castro, G. Goglio, I. Andreu, R. Epherre, E. Duguet, A. Mediano, New insights into the heating mechanisms and self-regulating abilities of manganite perovskite nanoparticles suitable for magnetic fluid hyperthermia, *Nanoscale.* 4 (2012) 3954–3962.
- [33] N.K. Prasad, K. Rathinasamy, D. Panda, D. Bahadur, TC-tuned biocompatible suspension of La_{0.73}Sr_{0.27}MnO₃ for magnetic hyperthermia, *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* 85 (2008) 409–416.
- [34] O. Kaman, E. Pollert, P. Veverka, M. Veverka, E. Hadov, K. Knízek, M. Maryko, P. Kapar, M. Klementov, V. Grünwaldov, S. Vasseur, R. Epherre, S. Mornet, G. Goglio, E. Duguet, Silica encapsulated manganese perovskite nanoparticles for magnetically induced hyperthermia without the risk of overheating, *Nanotechnology.* 20 (2009).
- [35] R. Rajagopal, J. Mona, S.N. Kale, T. Bala, R. Pasricha, P. Poddar, M. Sastry, B.L.V. Prasad, D.C. Kundaliya, S.B. Ogale, La_{0.75}Sr_{0.3}MnO₃ nanoparticles coated with fatty amine, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 7–10.
- [36] N.D. Thorat, K.P. Shinde, S.H. Pawar, K.C. Barick, C.A. Betty, R.S. Ningthoujam, Polyvinyl alcohol: An efficient fuel for synthesis of superparamagnetic LSMO nanoparticles for biomedical application, *Dalt. Trans.* 41 (2012) 3060–3071.
- [37] A. Giri, A. Makhal, B. Ghosh, A.K. Raychaudhuri, S.K. Pal, Functionalization of manganite nanoparticles and their interaction with biologically relevant small ligands: Picosecond time-resolved FRET studies, *Nanoscale.* 2 (2010) 2704–2709.
- [38] E. Pollert, K. Knížek, M. Maryško, P. Kašpar, S. Vasseur, E. Duguet, New Tc-tuned magnetic nanoparticles for self-controlled hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.* 316 (2007) 122–125.
- [39] O. Kaman, P. Veverka, Z. Jiráček, M. Maryško, K. Knížek, M. Veverka, P. Kašpar, M. Burian, V. Šepelák, E. Pollert, The magnetic and hyperthermia studies of bare and silica-coated La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃ nanoparticles, *J. Nanoparticle Res.* 13 (2011) 1237–1252.
- [40] S. Vasseur, E. Duguet, J. Portier, G. Goglio, S. Mornet, E. Hadová, K. Knížek, M. Maryško, P. Veverka, E. Pollert, Lanthanum manganese perovskite nanoparticles as possible in vivo mediators for magnetic hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.* 302 (2006) 315–320.

- [41] X. Yin, Y. Wang, X. Bai, Y. Wang, L. Chen, C. Xiao, J. Diwu, S. Du, Z. Chai, T.E. Albrecht-Schmitt, S. Wang, Rare earth separations by selective borate crystallization, *Nat. Commun.* 8 (2017).
- [42] Y. Ding, Z. Jiang, T. Xiong, Z. Bai, D. Zhao, H. Dan, T. Duan, Phase and microstructure evolution of $0.2\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_2/\text{Zr}_{1-y}\text{Ce}_y\text{SiO}_4$ ($0 \leq x + y \leq 1$) ceramics designed to immobilize tetravalent actinides, *J. Nucl. Mater.* 539 (2020).
- [43] N.M. Rendtorff, G. Suarez, Y. Sakka, E.F. Aglietti, Influence of the zirconia transformation on the thermal behavior of zircon-zirconia composites, *J. Therm. Anal. Calorim.* 110 (2012) 695–705.
- [44] M.C. Anjali, P. Biswas, D. Chakravarty, U.S. Hareesh, Y.S. Rao, R. Johnson, Low temperature in-situ reaction sintering of zircon: Alumina composites through spark plasma sintering, *Sci. Sinter.* 44 (2012) 323–330.
- [45] G. Suárez, S. Acevedo, N.M. Rendtorff, L.B. Garrido, E.F. Aglietti, Colloidal processing, sintering and mechanical properties of zircon (ZrSiO_4), *Ceram. Int.* 41 (2015) 1015–1021.
- [46] N.M. Rendtorff, S. Grasso, C. Hu, G. Suarez, E.F. Aglietti, Y. Sakka, Dense zircon (ZrSiO_4) ceramics by high energy ball milling and spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 38 (2012) 1793–1799.
- [47] Y. Shi, X. Huang, D. Yan, Fabrication of hot-pressed zircon ceramics: Mechanical properties and microstructure, *Ceram. Int.* 23 (1997) 457–462.
- [48] H.S. Jang, B.R. Cho, Effects of SiO_2 and 3Y-TZP on mechanical properties of zircon, *Korean J. Mater. Res.* 26 (2016) 182–186.
- [49] S. Ying, H. Xiao-Xian, Y. Dong-Sheng, Mechanical properties and toughening behavior of particulate reinforced zircon matrix composites, *Wuji Cailiao Xuebao/Journal Inorg. Mater.* 13 (1998) 206.
- [50] Y. Shi, X. Huang, D. Yan, Toughening of hot-pressed ZrSiO_4 ceramics by addition of Y-TZP, *Mater. Lett.* 35 (1998) 161–165.
- [51] W.C. Butterman, W.R. Foster, Zircon stability and the $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ phase diagram, *Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater.* 52 (1967) 880–885.
- [52] W.C.J. Wei, R. Adams, Phase transformation and microstructure of a dense zircon-zirconia composite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 10 (1992) 291–298.
- [53] N. Claussen, M. Ruhle, A.H. Heuer, A.E.J. Green, REFRACTORY CERAMICS FOR CONTACT WITH MOLTEN METAL, United States Pat. (1989).

CAPÍTULO 4

Study of colored on the microwave sintering behavior of dental zirconia ceramics

En este capítulo se expone la primera publicación titulada “Study of colored on the microwave sintering behavior of dental zirconia ceramics”. Este trabajo fue publicado en la revista Journal of Asian Ceramic Societies en el 2021. Esta revista tiene un factor de impacto de 2.546 en el Journal Citation Report (JCR) y se ubica en el cuartil Q2 en la categoría Materials Science, Ceramics.

En esta publicación se presenta un estudio de las propiedades físicas, químicas y mecánicas de materiales policristalinos de Zirconia Tetragonal estabilizada con 3 mol% de Yttria (3Y-TZP) dopados con cantidades variables de óxido de hierro (0, 400, 800 y 1000 ppm). Se ha llevado a cabo una consolidación densa utilizando dos métodos de sinterización diferentes: tecnología rápida de microondas a 1200 °C y 1300 °C, y horno convencional a 1400 °C. También, se ha podido observar una mejora en los valores de densidad y dureza, así como una gran tenacidad a la fractura, y se ha conseguido, al mismo tiempo, en los materiales densos un color más intenso que resultó en un color más natural, similar al de los dientes humanos, utilizando la técnica de microondas a 1300 °C en comparación con el método convencional. Sin embargo, las muestras sinterizadas por microondas mostraron un aumento del tamaño de los granos de la circona y una alta intensidad de color junto con el contenido de óxido de

hierro en comparación con el proceso convencional, en el que el tamaño de los granos no varía con el contenido de colorante. Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que la tecnología de microondas puede producir un aumento de la actividad de sinterización debido a las diferentes propiedades dieléctricas de los materiales 3Y-TZP dopados con Fe_2O_3 . Otro resultado interesante que se ha podido confirmar es que la adición de Fe_2O_3 presenta una alta resistencia a la degradación hidrotérmica a baja temperatura produciendo un retraso en el proceso de envejecimiento.

Study of colored on the microwave sintering behavior of dental zirconia ceramics

Sheila Moratal^a, Lorena Gil-Flores^a, María D. Salvador^a, Marta Suarez^b, Felipe L. Penaranda-Foix^c and Amparo Borrell^a

^aInstituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València, Valencia, Spain; ^bNanomaterials and Nanotechnology Research Center (CINN-CSIC), Universidad de Oviedo (UO), Principado de Asturias (PA), El Entrego, Spain; ^cInstituto de Aplicaciones de las Tecnologías de la Información y de las Comunicaciones Avanzadas (ITACA), Universitat Politècnica de València, Valencia, Spain

ABSTRACT

The aim of this work is to study the physical, chemical and mechanical properties of 3 mol% Yttria-stabilised Tetragonal Zirconia Polycrystalline (3Y-TZP) materials doped with varying amounts of iron oxide (0, 400, 800 and 1000 ppm). We carried out full dense consolidation using two different sintering methods: fast-microwave technology at 1200 °C and 1300 °C, and conventional furnace at 1400 °C. It was observed an improvement in density and hardness values, as well as great fracture toughness, and more intense colour was achieved resulting in more natural colour, similar to that of human teeth, using the microwave technique at 1300 °C compared to the conventional method. However, the microwave-sintered specimens exhibited an increase in zirconia grains size and high color intensity along with iron oxide content when compared to conventional process, where the grain size does not vary with the coloring agent content. The results obtained in this work suggest that microwave technology can be produces an increase in sintering activity due to the different dielectric properties of 3Y-TZP materials doped with Fe₂O₃. Another interesting confirmed result is that the addition of Fe₂O₃ presents a high resistance to low temperature hydrothermal degradation producing a delay in the aging process.

Keywords: Microwave sintering; Color; 3Y-TZP; Dental prosthesis; LTD

4.1 INTRODUCTION

Currently there is a huge variety of materials that can be used in dentistry, which can be classified into four groups: metals, ceramics, polymers and composites [1]. Each group presents advantages and disadvantages. Ceramics stand out from the others because of their excellent mechanical properties, better biocompatibility and more natural appearance. Nowadays the most important aspect is to maintain or improve the appearance of dental implants, in order to achieve a natural result without breaking the personal aesthetic. This is why aesthetics has become a new factor to be considered in the material selection process for dental and medical applications.

In attempts to meet the requirements for dental materials and improve strength and toughness, several new ceramic materials and techniques have been developed in recent decades [2]. Among all these new ceramic materials, Yttria-stabilised Tetragonal Zirconia Polycrystalline (Y-TZP) is the most widely used in dentistry [3]. Zirconia has qualities and properties that make it very useful in various fields of application, such as industry, aerospace and electronics. The origin of the interest in using zirconia as a ceramic biomaterial was due to its good chemical and dimensional stability, mechanical strength and toughness, coupled with a Young's modulus of approximately the same magnitude as stainless steel alloys [4]. Furthermore, it has better biocompatibility, similar osseointegration and less inflammation than medical titanium alloys [5,6]. Y-TZP materials contain between 1.5 and 3.5 mol% Y_2O_3 in solid solution as a phase stabiliser in order to achieve almost 100% tetragonal (t) phase content [7]. In nature it is only possible to obtain zirconia in monoclinic phase with mechanical properties that are lower than tetragonal and cubic zirconia.

In recent years, scientists and researchers have worked on developing new sintering techniques in order to reduce energy consumption and dwell times that can lead to cost reductions. With new techniques, researchers have realised that material properties change considerably depending on the sintering technique, improving the mechanical and microstructure and also their behaviour to low temperature hydrothermal degradation (LTD). Ceramic materials, like zirconia, require high sintering temperatures to achieve full density values, which result in large grain sizes due to Ostwald ripening when traditional sintering techniques are used [8]. Due to this phenomenon it is very difficult to obtain dense materials with submicrometric grain sizes [9]. Currently, the most promising non-conventional sintering technique is microwave technology, which enables high heating rates (>100 °C/min), low dwell times of approximately 10-15 min and lower sintering temperatures. Consequently, this process

requires less energy consumption. This represents a significant advantage compared with the Spark Plasma Sintering (SPS) process and the conventional system [10–12]. Also, a disadvantage for the SPS technique is that the samples show a full black colour after sintering. This is due to carbon diffusion within the zirconia sample in SPS processing, which is linked to the carbon-rich atmosphere in which it is performed [8] and also, is due to the oxygen vacancies that occur during sintering in a vacuum atmosphere. Many different physical phenomena are involved during the microwave processing of ceramics. The interaction between microwaves and matter takes place through the electric field and magnetic field vectors of the electromagnetic field of microwaves and involves polarisation and conduction processes [13]. All these phenomena have been explained in detail by several researchers [12,14–16].

Despite zirconia's good mechanical, chemical and aesthetic properties, more information is required regarding the effects that LTD might produce, a phenomenon known to cause spontaneous 'ageing' and loss of mechanical properties in this material [17]. This phenomenon occurs when zirconia is exposed to environments of humidity and temperatures between 20-300 °C; these conditions lead to a spontaneous transformation from tetragonal (*t*) phase to monoclinic (*m*) phase in the material structure [18]. LTD starts on the surface and penetrates into the material bulk affecting the subsurface region, making it more vulnerable to friction between surfaces. This ageing phenomenon is responsible for a significant loss of the mechanical performance of these ceramics, particularly hardness and fracture toughness [19,20].

Regarding aesthetics, the main disadvantages of using zirconia as a dental prosthesis are its low translucency and milky-white colour. Colouring the zirconia to match the patient's requirements for aesthetic tooth reconstruction is therefore essential. The surface of the zirconia core is generally covered with veneering feldspathic porcelain after final firing [21]. However, the mechanical properties of veneering porcelain are not acceptable for use in dentistry. There are several techniques for colouring Y-TZP prosthesis but nowadays two main approaches are available. In one technique, metal oxides are mixed with starting Y-TZP powder before sintering at high temperature, with this technique successfully leading to reproduction of human teeth shades [22]. Another approach currently used for dental restorations is the infiltration of machined restorations at the pre-sintered stage using chloride solutions of rare earth elements to produce cores of various shades [23–25].

The aim of this study is to evaluate the effect of a small amount of iron oxide on the final density, mechanical, microstructural and colour properties, and the LTD

behaviour of the zirconia samples obtained using two different sintering techniques: conventional furnace and non-conventional microwave at 2.45 GHz.

4.2 MATERIALS AND METHODS

Coloured zirconia powders stabilised with 3 mol% Y_2O_3 were obtained using a simple and economic colloidal processing route. In this method, zirconia powders (3Y-TZP, Tosoh Co., Japan) are dispersed in an aqueous solution of iron chloride according to the desired final content of dopant (0 to 1000 ppm of Fe_2O_3) in the sintered body. The slurry is magnetically stirred for 2 h and then dried in an oven at 120 °C for 24 h. After drying, the powders are calcined at 600 °C and attrition milled to remove the agglomerates.

This colloidal route, beside to bringing color to the 3Y-TZP material, can also to enhance their dielectric properties at low temperatures with doping of a secondary microwave absorbent material such Fe_2O_3 . The heating of a ceramic material by microwave depends of its dielectric properties. At room temperature, most of the ceramic materials are nearly transparent to microwave radiation due to poor dielectric loss factor, such as the 3Y-TZP material which presents at 25 °C a $\tan\delta_e=0.0011$, while Fe_2O_3 presents a $\tan\delta_e=0.02$. But the dielectric loss factor of 3Y-TZP increases rapidly above 600 °C ($\tan\delta_e=0.15$) and 1200 °C ($\tan\delta_e=1.86$) resulting in effective heating at high temperature [26].

The microwave sintering (MW) of specimens was performed in an experimental microwave system with a frequency of 2.45 GHz. The E field has a maximum in the centre, where the samples are located in a quartz tube [27]. Specimens were put into a monomode circular cavity that was automatically adjusted to optimise microwave absorption by the material, which made it possible to control the homogeneity of heating rates; the final sintering temperatures were 1200 °C and 1300 °C, with a holding time of 10 min and normal atmospheric conditions (air). During sintering it was established that the optimum heating rate was 30 °C/min in order to avoid the cracking produced by rapid heating. The specimens were 10 mm in diameter and 2.5 mm in thickness. Sintering temperatures were measured on the sample surface with the aid of an optical pyrometer previously calibrated (emissivity) for the selected temperatures. In this case, due to the abrupt changes of the dielectric properties of zirconia at 300-400 °C it was necessary to employ a susceptor of silicon carbide to produce hybrid heating in the microwave cavity. This hybrid heating is explained in previous studies [8,10,27].

For conventional sintering (CS), samples were put into an electric furnace (Carbolite Gero model HTF 1800) at 1400 °C with a holding time of 1 h, with a heating rate of 10 °C/min and normal atmospheric conditions (air).

The relative densities of samples were determined by the Archimedes method following the ASTM-C-373 standard. A value of 6.05 g/cm³ was used as the theoretical density to estimate the relative density. All samples were polished with 1 µm diamond paste for a mirror shine finish. A Shimadzu HMV-20 micro-indenter for Vickers hardness, H_v, values was used applying 4.9 N for 10 s, and 16 measurements were taken for each specimen. Fracture toughness, K_{IC}, values were calculated by measuring the cracks induced by the application of 98 N load for 10 s, and an image analysis programme, with it being calculated by using the formula proposed by Evans et al. [28]. 6 measurements were taken in each sample. The microstructure and grain size were analysed in a field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, S4800 Hitachi, Japan) after thermal etching the samples at 100 °C below the sintering temperature for 30 min. The grain size was measured using the line interception method following the ASTM E112 standard, with 10 interception lines being traced in each sample. The low temperature hydrothermal degradation analysis (LTD) of samples was carried out in an autoclave (Raypa model) at 1.6 bar and 125 °C. The samples were exposed under the aforementioned conditions for 0 h, 20 h and 40 h. After LTD the material phases were analysed with a micro-Raman spectrometer (Horiba-MTB Xplora with a multichannel charge-coupled device (CCD) detector with Peltier effect cooling).

The colour of the samples was analysed using a colourimeter (Minolta CR200) according to the International Commission on Illumination (CIE) coordinates [29]. The L*, a* and b* parameters were analysed; where L* indicated the whiteness to blackness index, a* the green to red index, and b* the blue to yellow index. The spot size for each measurement was 6 mm; 4 measurements were conducted for each composition.

4.3 RESULTS

4.3.1 DENSIFICATION

The nomenclature used for 3Y-TZP doped samples with different percentage of iron oxide is as follows: NK00, NK04, NK08 and NK10, which relate to 0, 400, 800 and 1000 ppm of Fe₂O₃, respectively.

Table 1 shows the relative density values of the NK samples sintered by microwave and conventional methods, being above 98% for all specimens. The samples obtained by microwave at 1300 °C show the highest relative density values, especially the NK08 sample, with a value of 99.5%. At 1200 °C the density is lower reaching ~99% for the NK08 and NK10 samples. The effect of the final microwave sintering temperature was of paramount importance, because the microwave samples at 1200 °C showed less consolidation than at 1300 °C. The porosity of these samples had an important role in the mechanical, low-temperature degradation and colour properties, as will be explained below.

Furthermore, in this case, the addition of small amounts of Fe₂O₃ improved the densification mechanisms. The addition of iron colouring agent promoted densification until reaching 800 ppm, from when the density started to decrease, as shown in the NK10 samples. Therefore, the NK08 samples – with 800 ppm of Fe₂O₃ – showed the highest consolidation using the MW method.

Regarding conventional sintering at 1400 °C, these values did not follow the same trend as when using microwave technology, as NK00 was the sample with the highest relative density (98,9%). In this case the addition of ppm of Fe₂O₃ decreased the density to values of 98% in the case of the NK10 sample.

In short, the density values demonstrated that the addition of Fe₂O₃ as a dopant agent enhances the sintering activity of 3Y-TZP by microwave. These results demonstrate that it is possible to achieve higher relative densities through microwave sintering at lower temperatures and dwell times compared to the conventional method. Therefore, microwave sintering is an excellent alternative for the consolidation of these materials, reducing costs and being an eco-friendlier option.

4.3.2 MICROSTRUCTURE AND GRAIN SIZE

The average grain sizes obtained by the different conditions and sintering methods (MW and CS) are shown in Table 4.1. The differences in average grain size were due to the use of different heating methods.

Table 4.1: Relative density and average grain size of specimens after microwave and conventional sintering.

Material	Sintering method	Final Temperature (°C)	Dwell time (min)	Relative Density (%)	Average grain size (nm)
NK00	CS	1400	60	98.9 ± 0.3	243 ± 8
	MW	1200	10	98.3 ± 0.2	174 ± 5
	MW	1300	10	99.1 ± 0.4	215 ± 8
NK04	CS	1400	60	98.5 ± 0.3	245 ± 8
	MW	1200	10	98.4 ± 0.3	184 ± 8
	MW	1300	10	99.3 ± 0.3	243 ± 7
NK08	CS	1400	60	98.3 ± 0.4	240 ± 10
	MW	1200	10	98.8 ± 0.4	201 ± 4
	MW	1300	10	99.5 ± 0.3	267 ± 7
NK10	CS	1400	60	98.1 ± 0.2	237 ± 4
	MW	1200	10	98.6 ± 0.3	244 ± 5
	MW	1300	10	99.3 ± 0.2	274 ± 9

In CS the heat transfer was performed by the radiation of the resistors to the sample surface and then transferred to the core by conduction. While microwave is absorbed by the material, the sample core is heated and the heat is transferred to the surface by conduction.

In general, the MW samples at 1200 °C had a smaller grain size than those sintered by MW at 1300 °C. This difference is explained by the lower sintering temperature used. Moreover, the grain size in MW samples increased slightly with the addition of Fe₂O₃, as shown in Table 1. Conversely, all the CS samples showed a similar average grain size – between 237 and 245 nm.

It may be noted in microwave sintering that in addition to the temperature, dielectric properties also depend on the physicochemical properties of the material, such as chemical impurity, density, morphology, etc.

It is possible to see that a small content of iron oxide (<1000 ppm) is effective in promoting grain growth by microwave at same final sintering temperature. The dielectric properties of Fe₂O₃ (dielectric loss $\epsilon'' = 0.25$) at 2.45 GHz frequency and room temperature is higher than 3Y-TZP material (dielectric loss $\epsilon'' = 0.04$) [26]. The high dielectric loss factor reinforcement materials behave like a localized susceptor in low loss factor ceramic matrix and work as high energy source due to microwave energy absorption. The conventional heating (conduction) of the matrix is carried out by the localized hybrid heating by reinforcement, and this case also helped by SiC susceptor, till the matrix temperature reaches the critical temperature (>1000 °C). After critical temperature, both matrix and the reinforcement absorb microwave energy directly and higher densification rate than CS and with uniform heating is achieved [30]. This effect of iron oxide in the early stages of the microwave densification process suggests a small grain growth in the final stage. Therefore, an enhancement of the initial sintering activity can be producing an increase in ZrO₂ grain size. This fact is emphasized by the increased iron content. Thus, it could be said that the addition of Fe₂O₃ as a dopant agent influences the grain size of the sintered material by microwave technology.

The samples obtained by microwave and null content of colouring agent (NK00) showed a smaller grain size, while by the conventional method the grain sizes reached 243 nm for NK00. However, the largest grain size of the NK10 sample was obtained when sintered by MW at 1300 °C – 274 nm as can be seen in Figure 4.1. This also be due to the fact that the grain size is influenced to a greater extent by the heating mechanisms and fast heating, which are totally different for MW and CS. These grain size differences will be reflected in the mechanical properties, as shown in Figure 4.2 and Figure 4.3.

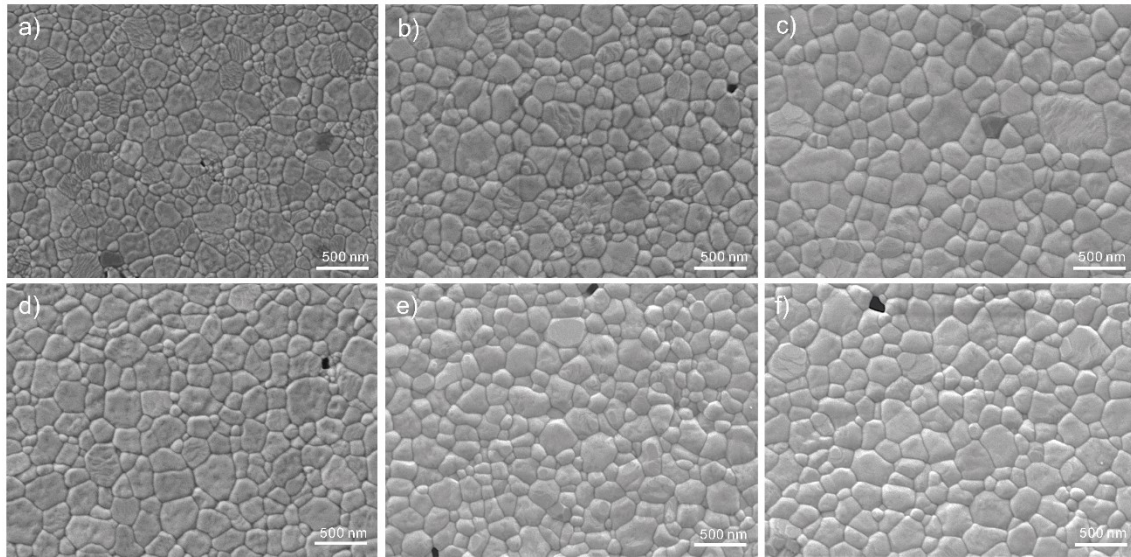


Figure 4.1: FE-SEM microstructure of samples: NK00 a) MW 1200 °C-10 min, b) MW 1300 °C-10 min, c) CS 1400 °C-1 h, and NK10 d) MW 1200 °C-10 min, e) MW 1300 °C-10 min and f) CS 1400 °C-1 h.

4.3.3 MECHANICAL PROPERTIES

Mechanical properties such as hardness (H_v) and fracture toughness (K_{IC}) are crucial for the application of dental ceramics. H_v and K_{IC} values for all the specimens and both sintering methods are shown in Figure 4.2 and Figure 4.3, respectively.

The hardness and density values were closely related. In fact, the hardness values followed the same trend as the density ones, samples with the highest density value show the best hardness as can be seen in Figure 2. Therefore, the samples obtained at 1300 °C by microwave show the highest hardness values between 14 and 15 GPa compared to 1200 °C and conventional sintering at 1400 °C, whose values are approximately between 12-14 GPa and 12-13 GPa, respectively. The samples obtained by microwave at 1200 °C exhibit a slight deviation in terms of hardness due to their differences in densification and porosity.

Regarding fracture toughness, the K_{IC} values were almost equal for all samples, these values being between 4.2 and 4.7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. However, the highest K_{IC} values relate to those with the lowest density. As we know, the porosity factor plays an important role in this mechanical property. As can be seen in Figure 4.3, the addition of Fe_2O_3 does

not involve a significant change in fracture toughness values, therefore, there is no substantial effect on this mechanical property caused by the addition of iron.

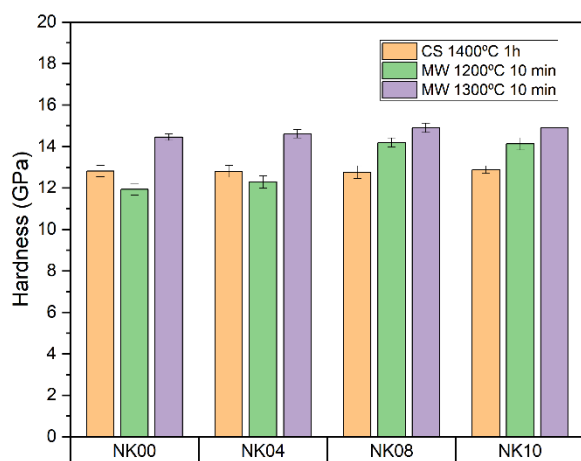


Figure 4.2: Vickers hardness values of NK samples.

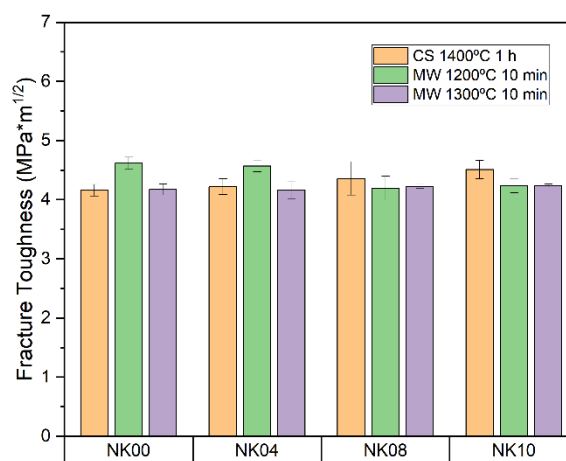


Figure 4.3: Fracture toughness values of NK samples.

Materials with high hardness and fracture toughness have been achieved through microwave sintering, making this technique quite attractive for the sintering of ceramic materials, thereby reducing sintering temperatures and holding times.

4.3.4 LOW TEMPERATURE HYDROTHERMAL DEGRADATION (LTD)

The study of low temperature hydrothermal degradation (LTD) was carried out on the samples that showed the best mechanical and microstructural properties and also greater densification. The selected samples were the NK obtained by MW at 1300 °C and CS at 1400 °C and were exposed to up to 40 h of accelerated degradation conditions.

The exposure time was selected based on the degradation study carried out in previous studies by our research group where t- to m-phase transformation had been detected with Raman spectroscopy after 20 h and before 40 h of exposure [31]. In addition, using the relationship that 1 h translates into 2-3 years in service for zirconia, 40 h would represent approximately 110-120 years, a realistic maximum time for an implant or prosthesis to be required to last.

The Raman spectra results for NK samples at different LTD exposure times are shown in Figure 4.4. The spectrograms showed the lack of m-phase in all specimens after

40 h of LTD exposure. Only t-phase peaks were identified in NK doped materials for both sintering conditions (CS and MW). In the case of the NK00 CS 1400 °C sample with 40 h of LTD, this showed a lower susceptibility to LTD to m-phase transformation than NK materials with a colouring agent obtained by the conventional method. These results agree with Presenda et al. [31], where before 40 h of LTD exposure no m-phase peaks were found using conventional sintering. Presenda et al. also have determined that the microwave sintered sample shows an imperceptible vulnerability to m-phase transformation after 140 h of LTD, while the conventionally sintered sample is definitely affected by LTD-induced transformation, as it already contains a V_m of 30% after 40 h of hydrothermal degradation exposure, despite both samples having similar properties and microstructure. Therefore, it is confirmed that the addition of Fe_2O_3 delays the aging process in conventional sintering.

As a result, doped NK materials with an Fe_2O_3 agent obtained by both technologies have a high resistance to hydrothermal degradation and are suitable for application in dental industry.

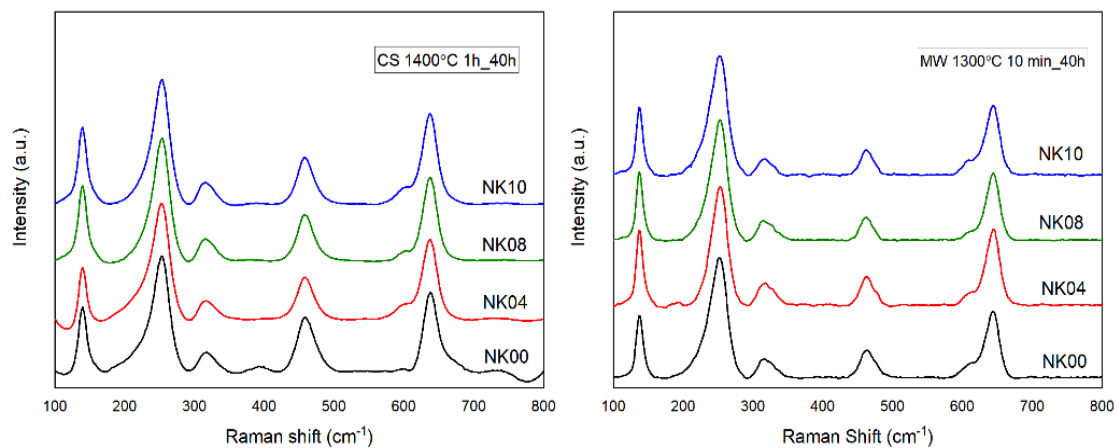


Figure 4.4: Raman shift of samples sintered in CS at 1400 °C and MW at 1300 °C after 40 h of LTD exposure.

4.3.5 COLOURIMETRY RESULTS

The colour of doped zirconia sintered samples is ivory, as shown in Figure 4.5. Compared with the standard white specimens, said ivory colour is a mixture of light yellow and light green according to the values obtained from the colour measurements shown in Table 2. The addition of iron as a dopant agent makes it possible to tailor the colour of dental zirconia. Figure 5 shows that the colour for the specimens is uniform,

suggesting that iron oxide enters in solid solution into the zirconia structure and is uniformly distributed. It has also been observed that increasing the amount of dopant agent increases the colour of the samples and decreases the L^* values (Table 4.2).

In general, the higher Fe_2O_3 content the more intense colour of the sintered samples. Furthermore, there are differences between two sintering methods, as CS-sintered samples are lighter than MW-sintered samples.

The heating process by microwave technology and conventional (muffle furnace) are very different and have a great influence in the final properties. One advantageous and useful method that allows the modification of the densification mechanisms and faster processing of 3Y-TZP ceramics is microwave sintering [7]. In this case, traditional heat transfer mechanisms are not the driving force for densification. Instead, it is the energy conversion of electromagnetic radiation into heat by the material itself due to the material's dielectric properties [7,8]. The mechanisms associated with the electric field effects in microwave heating for ceramics are dipolar losses and conduction losses. Conduction losses dominate in metallic and high conductivity materials whereas dipolar losses dominate in dielectric insulators in which dipoles are generated when exposed to external electric field.

The addition of Fe_2O_3 in a ZrO_2 system would lead to the formation of oxygen vacancies because of charge compensation. It is expected that these oxygen vacancies enhance the densification rate and promote the grain boundary mobility [32]. Moreover, the addition of Fe_2O_3 may induce the large distortion of the surrounding lattice because Fe^{3+} ion has much smaller size compared with that of Zr^{4+} ion. This distortion also promotes the grain boundary mobility due to the effect of severely undersized dopant [33]. The Fe^{3+} (0.55–0.78 Å) radius is much smaller than that of Zr^{4+} (0.84 Å), Y^{3+} (1.019 Å) and O^{2-} (1.38 Å). It is known that translucency is lost if Fe^{3+} segregates at grain boundaries [34], and it is presumed that the same phenomenon could occur in microwave sintering. As a consequence, one possibility that suggests in this work is that Fe^{3+} ion more preferably segregated at grain boundaries of 3Y-TZP materials obtained by microwave compared by conventional sintering, as the sintering mechanisms are different. Therefore, a more intense color is shown in dense microwave-samples than conventional. FESEM-EPMA analysis was performed to confirm this hypothesis, but it was not detected this segregation due to a low Fe_2O_3 content in this materials.

On the other hand, it should be noted that, the final densification (porosity) also influences in the color. Microwave-sintered samples at different temperatures also have their small color differences due to their variances in density. As well as the differences in density between conventional-sintered samples at 1400 °C and microwave at 1300 °C (~1%) also have an influence in final color. Therefore, the contribution of porosity is an aspect to keep in mind in the final color.

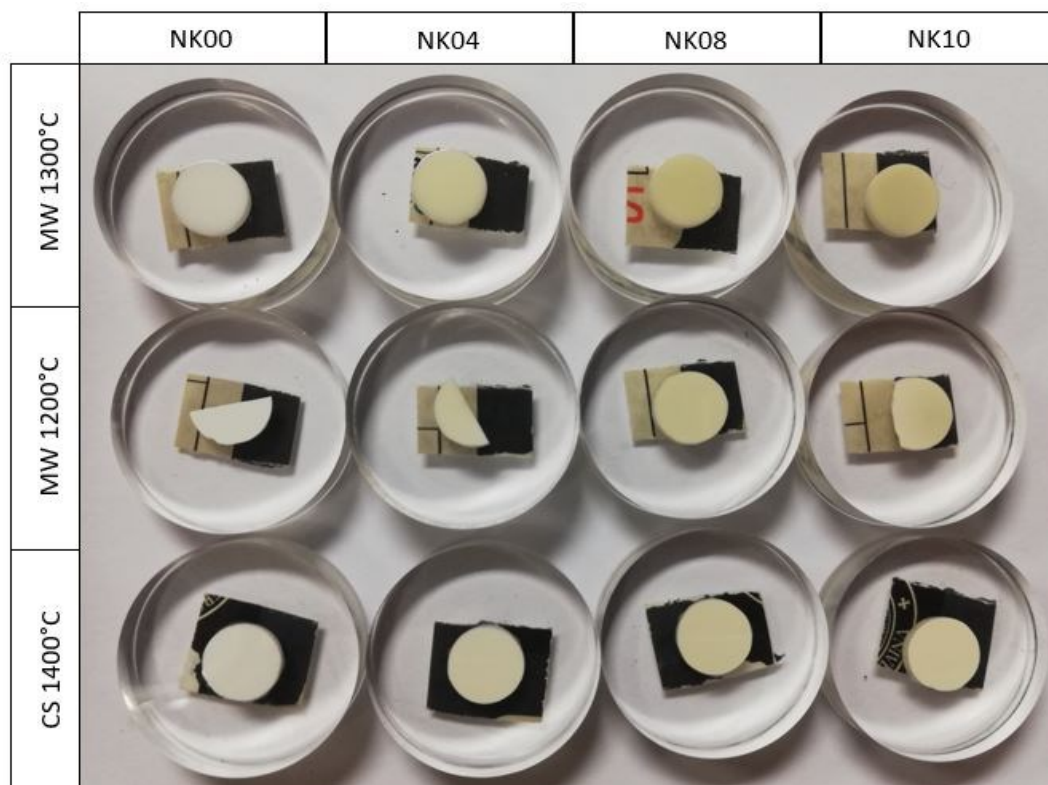


Figure 4.5: Image of zirconia color samples doped with different quantities of Fe₂O₃ sintered by MW and CS.

Table 4.2 shows the CIELAB coordinates of the NK samples. The colour difference parameter ΔE was calculated between both white and black backgrounds. Mean ΔE values below 3.0 were considered “clinically imperceptible”, ΔE values between 3.0 and 5.0 were considered “clinically acceptable” and ΔE values above 5.0 were considered “clinically unacceptable” [25,30,31]. The contrast ratio (CR) for each specimen was calculated. In all calculations “0” is considered the most transparent and “1” is considered the opaquest.

Table 4.2: CIELAB coordinates for doped NK samples.

Material	White background			Black background			ΔE	CR
	L*	a*	b*	L*	a*	b*		
NK00 CS 1400°C-1h	98,07	-0,10	1,12	98,12	-0,05	1,09	0,07	1,00
NK04 CS 1400°C-1h	96,22	-0,85	6,71	96,16	-0,85	6,69	0,06	1,00
NK08 CS 1400°C-1h	94,71	-0,55	9,37	94,73	-0,56	9,36	0,03	1,00
NK10 CS 1400°C 1h	94,61	-0,68	9,19	94,66	-0,68	9,28	0,10	1,00
NK00 MW 1300°C-10min	95,84	-0,08	1,48	96,10	-0,16	1,38	0,29	1,00
NK04 MW 1300°C-10min	92,87	-2,25	11,77	92,81	-2,38	11,48	0,32	1,00
NK08 MW 1300°C-10min	87,26	-2,62	14,56	86,63	-2,84	14,07	0,83	0,98
NK10 MW 1300°C-10min	85,88	-2,68	14,52	85,40	-2,76	14,34	0,51	0,99
NK00 MW 1200°C-10min	99,07	-0,15	0,98	99,08	-0,15	0,99	0,01	1,00
NK04 MW 1200°C-10min	96,53	-0,90	6,71	96,51	-0,89	6,61	0,11	1,00
NK08 MW 1200°C-10min	92,42	-1,83	11,77	92,57	-1,78	11,75	0,11	1,00
NK10 MW 1200°C-10min	90,60	-1,93	12,76	90,37	-2,02	12,84	0,25	0,99

The colour observed in zirconia samples is directly proportional to the amount of dopant agent added. According to the results, a small quantity of dopant agent was required to modify the colour of the zirconia sample. Regarding the ΔE values measured, in all the cases they were lower than 2, meaning that they present very slight difference in colour, with very good aesthetics. Concerning translucency, the contrast ration (CR) value was “1” in all the samples studied, indicating that they are opaque.

The statistical data demonstrate that the tooth colour index of L*, a* and b* is around 72, 2 and 19, respectively [35]. A low content of colouring agent (1000 ppm of Fe₂O₃) in NK10 sintered at 1300 °C by microwave is capable of changing the L* index to 85, the a* index to close to -2 and the b* index to close to 15. This range is wide enough to cover most demand for dental prostheses, especially on the cervical segment of the tooth [36].

4.4 CONCLUSIONS

The results obtained in this study suggest that ceramic materials with higher mechanical properties and better LTD resistance can be obtained through microwave sintering at lower temperatures and dwell times. It has been established that the addition of Fe colorant does not significantly affect the mechanical properties, but a small amount of colouring agent can cause slight increases in the average grain size as a consequence. Also, the addition of the Fe_2O_3 in the starting powders provides final sintered pieces of a uniform and natural colour. Different colour intensities have been obtained using two sintering methods, resulting in a more natural colour similar to human teeth in the samples obtained by the microwave technique. It should be noted that the small porosity in the samples obtained by the two methods also affects in the color. The addition of >400 ppm Fe_2O_3 has been shown to delay the aging of LTD. Overall, the addition of Fe_2O_3 combined with microwave sintering makes it possible to obtain highly dense ceramic materials with outstanding mechanical properties, high resistance to LTD environments and a wide range of colour intensities at lower sintering temperatures and shorter dwell times than the conventional method, thereby considerable reducing production costs. This promising technique appears to be an alternative eco-friendly process that could replace porcelain coatings and other expensive techniques that require long processing times.

4.5 REFERENCES

- [1] Kenneth J. Ciencia de los materiales dentales. Anusavice Elsevier. Elsevier; 2004. p. 34.
- [2] Raut A, Rao PL, Ravindranath T. Zirconium for esthetic rehabilitation: An overview. *Indian J Dent Res.* 2011;22:140–143.
- [3] Kelly JR, Benetti P. Ceramic materials in dentistry: Historical evolution and current practice. *Aust Dent J.* 2011;56:84–96.
- [4] Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials.* 1999;20:1–25.
- [5] Warashina H, Sakano S, Kitamura S, et al. Biological reaction to alumina, zirconia, titanium and polyethylene particles implanted onto murine calvaria. *Biomaterials.* 2003;24:3655–3661.
- [6] Depprich R, Zipprich H, Ommerborn M, et al. Osseointegration of zirconia implants compared with titanium: An in vivo study. *Head Face Med.* 2008;4:1–8.
- [7] Presenda Á, Salvador MD, Peñaranda-Foix FL, et al. Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications. *Ceram Int.* 2015;41:7125–7132.
- [8] Borrell A, Salvador MD, Rayón E, et al. Improvement of microstructural properties of 3Y-TZP materials by conventional and non-conventional sintering techniques. *Ceram Int.* 2012;38:39–43.
- [9] Anselmi-Tamburini U, Garay JE, Munir ZA. Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials. *Scr Mater.* 2006;
- [10] Borrell A, Salvador MD, Peñaranda-Foix FL, et al. Microwave sintering of Zirconia materials: Mechanical and microstructural properties. *Int J Appl Ceram Technol.* 2013;10:313–320.
- [11] García-Gañán C, Meléndez-Martínez JJ, Gómez-García D, et al. Microwave sintering of nanocrystalline Ytzt (3 Mol%). *J Mater Sci.* 2006;41:5231–5234.
- [12] Rybakov KI, Olevsky EA, Krikun E V. Microwave sintering: Fundamentals and modeling. *J Am Ceram Soc.* 2013;96:1003–1020.
- [13] Agrawal DK. Microwave processing of ceramics. *Curr Opin Solid State Mater Sci.*

- 1998;3:480–485.
- [14] Baykara T, Günay E, Kara M, et al. Microstructural development during the sintering of sepiolite. *Key Eng Mater.* 1997;400:872–875.
- [15] Upadhyaya DD, Ghosh A, Dey GK, et al. Microwave sintering of zirconia ceramics. *J Mater Sci.* 2001;36:4707–4710.
- [16] Borrell A, Salvador MD, Miranda M, et al. Microwave technique: A powerful tool for sintering ceramic materials. *Curr Nanosci.* 2014;10:32–35.
- [17] Borrell A, Gil L, Presenda A, et al. Influence of relative humidity and low temperature hydrothermal degradation on fretting wear of Y-TZP dental ceramics. *Wear.* 2019;428–429:1–9.
- [18] Cattani-Lorente M, Scherrer SS, Ammann P, et al. Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic. *Acta Biomater.* 2011;7:858–865.
- [19] Zhang F, Vanmeensel K, Inokoshi M, et al. 3Y-TZP ceramics with improved hydrothermal degradation resistance and fracture toughness. *J Eur Ceram Soc.* 2014;34:2453–2463.
- [20] Lawson S. Environmental degradation of zirconia ceramics. *J Eur Ceram Soc.* 1995;15:485–502.
- [21] Ban S, Suzuki T, Yoshihara K, et al. Effect of coloring on mechanical properties of dental zirconia. *J Med Biol Eng.* 2014;34:24–29.
- [22] Cales B. Colored zirconia ceramics for dental application. *Bioceramics.* 1998;11:591–594.
- [23] Kulkarni NK, Sampath S, Venugopal V. Studies on stabilised zirconia as host phase for the fixation of actinides, rare-earths and sodium. *Ceram Int.* 2001;
- [24] Suttor D, Hauptmann H, Schnagl R, et al. Coloring ceramics by way of ionic or complex-containing solutions US 6709694 B1. U.S; 2004.
- [25] Shah K, Holloway JA, Denry IL. Effect of coloring with various metal oxides on the microstructure, color, and flexural strength of 3Y-TZP. *J Biomed Mater Res - Part B Appl Biomater.* 2008;87:329–337.
- [26] Bhattacharya M, Basak T. A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. *Energy.* 2016;97:306–338.

- [27] Benavente R, Borrell A, Salvador MD, et al. Fabrication of near-zero thermal expansion of fully dense β -eucryptite ceramics by microwave sintering. *Ceram Int.* 2014;40:935–941.
- [28] Evans, A. G.; Charles EA. Fracture toughness determinations by indentation. *J Am Ceram Soc.* 1976;59:371–372.
- [29] L’Eclairage CI de. Official Recommendations of the International Commission on Illumination. Publ CIE No15. 1971;
- [30] Mishra RR, Sharma AK. Microwave-material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2016;81:78–97.
- [31] Presenda Á, Salvador MD, Penaranda-Foix FL, et al. Effects of microwave sintering in aging resistance of zirconia-based ceramics. *Chem Eng Process Process Intensif.* 2017;122:404–412.
- [32] Kao CT, Tuan WH, Liu CY, et al. Effect of iron oxide coloring agent on the sintering behavior of dental yttria-stabilized zirconia. *Ceram Int.* 2018;44:4689–4693.
- [33] Tilley RJD. Principles and applications of chemical defects. *Princ Appl Chem Defects.* 1998. p. 87–91.
- [34] Zhang Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. *Dent Mater.* 2014;30:1195–1203.
- [35] Luo MR, Cui G, Rigg B. The development of the CIE 2000 colour-difference formula: CIEDE2000. *Color Res Appl.* 2001;26:340–350.
- [36] Volpato CÂM, Frede MC, Philippi AG, et al. *Ceramic Materials and Color in Dentistry.* Ceram. Mater. Wilfried Wunderlich; 2010.

© 2020 The Author(s). Published by Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group on behalf of The Korean Ceramic Society and The Ceramic Society of Japan.

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Microwave sintering study of strontium-doped lanthanum manganite in a single-mode microwave with electric and magnetic field at 2.45 GHz

En este capítulo se expone la publicación titulada “Microwave sintering study of strontium-doped lanthanum manganite in a single-mode microwave with electric and magnetic field at 2.45 GHz”. Este trabajo fue publicado en la revista Journal of the European Ceramic Society en el 2022. Esta revista tiene un factor de impacto de 5.7 en el Journal Citation Report (JCR) y se ubica en el cuartil Q1 en la categoría Materials Science, Ceramics.

En esta publicación se presenta un estudio de los cambios en las propiedades físicas y mecánicas del material manganita de lantano (LSM) dopado con estroncio y del compuesto LSM-YSZ (ZrO_2 dopado con 8 mol% de itria), obtenidos por procesamiento coloidal y sinterizados mediante microondas a 2.45 GHz a 1200 y 1300 °C utilizando dos cavidades monomodo diferentes. Una cavidad circular con el modo TE_{111} que tiene su máximo en el campo eléctrico (campo E) y una cavidad rectangular con el modo TE_{102} que tiene su máximo en el campo magnético (campo H). En comparación con la sinterización convencional a 1300 °C y 1400 °C, las muestras calentadas por microondas mostraron una estructura más densa para tiempos de sinterización más cortos. Por otra parte, los composites basados en LSM-YSZ mostraron un

mayor comportamiento térmico cuando son sometidos al campo H, lo que se traduce en una mayor absorción de energía. Este hecho puede atribuirse a una presión electromagnética inducida por el efecto combinado de los bucles de corriente sometidos al campo H. Por tanto, la interacción entre el material y las ondas electromagnéticas depende del campo dominante de las mismas.



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Journal of the European Ceramic Society

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc



Microwave sintering study of strontium-doped lanthanum manganite in a single-mode microwave with electric and magnetic field at 2.45 GHz

Sheila Moratal^a, Rut Benavente^a, María D. Salvador^a, Felipe L. Peñaranda-Foix^b, Rodrigo Moreno^c, Amparo Borrell^{a,*}

^a Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València, Camino de Vera, s/n, 46022 Valencia, Spain

^b Instituto de las Tecnologías de la Información y Comunicaciones (ITACA), Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain

^c Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Kelsen 5, 28049 Madrid, Spain

ABSTRACT

The objective of this work is to study the changes in the physical and mechanical properties of strontium-doped lanthanum manganite (LSM) material and LSM-YSZ (ZrO₂ doped with 8 mol% yttria) composite, obtained by colloidal processing and sintered by 2.45 GHz microwave sintering at 1200 and 1300 °C using two different single-mode cavities. One circular cavity with TE₁₁₁ mode that has maximum in the electric field (*E*-field) and one rectangular cavity with TE₁₀₂ mode that has maximum in the magnetic field (*H*-field). As compared to conventional sintering at 1300 and 1400 °C, the microwave-heated samples exhibited a denser structure for shorter sintering times. LSM-based materials showed higher heating behavior in *H*-field, which translates into higher energy absorption. This fact can be attributed to an electromagnetic pressure induced by the combined effect of current loops subjected to *H*-field. Therefore, the interaction between the material and the electromagnetic waves depends on the dominant field of them.

Keywords: Microwave sintering; LSM; Mechanical properties; Magnetic heating.

5.1 INTRODUCTION

Strontium doped lanthanum manganite (LSM) with general formula $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ belongs to the family of perovskite materials. Manganite-based perovskite-type oxides have attracted much attention for the different technological applications that can be built through their peculiar electronic and magnetic features [1,2]. Technically applied stoichiometries have been developed based on a compromise between their conductivity, thermo-chemical properties and long-term chemical stability, as well as their electrochemical properties within composites [3,4]. LSM exhibits ferromagnetic behaviour at room temperature due to properties like the colossal magnetoresistance and magnetocaloric effect [5]. Unfortunately, LSM materials exhibit poor ionic conductivity [6].

Some material properties such as ferromagnetism and electronic conductivity are fundamental for the sinterability by microwave technology. Electromagnetic waves are composed by an electric field (E) and a magnetic field (H) that are perpendicular to each other. The processing of a material using microwave technology depends on its dielectric and magnetic properties as the electric field and magnetic field components interact with the material during irradiation [7]. The mechanism of heat generation during microwave-material interaction is complex. The electric and magnetic field components of microwave induce changes in the orientation, position and motion of dipoles, free electrons, domain wall and electron spin during material processing [8]. The electric field component of microwave is responsible for the dielectric heating. In the frequency range of microwaves, the dielectric heating is affected via two primary mechanisms, dipolar polarization, and ionic conduction. The dipolar polarization mechanism is the primary principle of microwave dielectric heating that involves the heating of electrically insulating materials by dielectric loss [9]. In the conduction mechanism, an electric current is created due to the movement back and forth of the mobile charge carriers under the effect of the microwave E -field.

Recently, the microwave magnetic field (H) heating has received increasing attention over the electric field heating due to its superior advantages for some materials [10]. Peng et al. reported that microwave magnetic field was more efficient than electric field and magnetic loss can be in the order of four times greater than the dielectric loss in the microwave heating of ferrites [10]. Furthermore, in microwave heating of ferromagnetic powders a strong contribution by the H -field interaction with matter has been reported, which can be significantly higher than the electric field in regions of predominant magnetic field [11-14]. Nowadays, the main mechanisms for microwave H -field heating are eddy current losses, hysteresis losses, magnetic

resonance losses and residual losses [9]. Other authors englobed the magnetic resonance losses inside the residual losses, leaving three principal: eddy current losses, hysteresis losses and residual losses [15]. The eddy currents are generated in conductor materials that are exposed to a changing magnetic field during microwave processing. These eddy currents are induced in the form of close loops on all magnetic domains that are present at the surface layer of a conductor. Hysteresis loss is caused by the irreversible magnetization process in the alternating magnetic field [16]. When a magnetic material is exposed to an alternating magnetic field an oscillation of the magnetic dipoles occurs as the magnetic poles change their polar orientation. This rapid flipping generates a substantial friction and heating inside the material. The residual losses contribute to the heating but in a small proportion compared with the eddy current losses and hysteresis losses [16,17]. Domain wall resonance losses and electron spin losses are considered residual losses components [18].

Due to their ferromagnetic and electric conductivity properties $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ materials can be sintered using both electric and magnetic fields. To this day, no studies have been found concerning the effect of a constant electric or magnetic field on the physical properties of LSM-based ceramics during sintering. The aim of this work is to study the sinterability of LSM and LSM-YSZ ceramic materials through two different microwave cavities, one with maximum E -field and another one with maximum H -field. The microstructural features and the mechanical properties are also studied in order to evaluate the possible differences caused by the different heating mechanisms.

5.2 EXPERIMENTAL PROCEDURE

5.2.1 RAW MATERIALS PROCESSING AND CONVENTIONAL SINTERING

Commercial $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ powder (INFRAMAT, Advanced Materials, USA) with an average particle size of $d_{50}=0.25\ \mu\text{m}$, a BET specific surface area of $2.8\ \text{m}^2/\text{g}$ and a density of $6.31\ \text{g}/\text{cm}^3$ and commercial, high-purity yttria stabilized zirconia (YSZ) with 8 mol% Y_2O_3 (TZ8YS, Tosoh Corp., Japan), with an average particle size of $0.4\ \mu\text{m}$, a BET specific surface area of $4.7\ \text{m}^2/\text{g}$ and a density of $5.90\ \text{g}/\text{cm}^3$ were used as raw materials.

The preparation of the mixtures was performed after optimizing the zeta potential of both LSM and YSZ suspensions and the rheological behavior of the mixture LSM-YSZ. Concentrated suspensions of LSM and LSM-YSZ were prepared in water at a solid loading of 30 vol.%. The mixtures were prepared with a relative volume content of 50:50 following a sequential addition, adding first the deflocculant necessary to disperse

YSZ (0.5 wt% on a dry solid basis) and then the YSZ powder, and thereafter the deflocculant needed for the LSM (1.5 wt% on a dry solid basis) prior to the LSM powder. The optimized slurry of the mixture was then frozen using a rotavapor (IKA, Germany) in a liquid-N₂ bath and subsequently freeze-dried (Cryodos-50, Telstar, Spain) at -50 °C and 0.3 mPa for 24 h to sublimate the ice.

Freeze-dried powders were compacted by uniaxial pressing at 100 MPa in a cylindrical steel die with a height of 3 mm and a diameter of 10 mm. These compacts were sintered via conventional sintering (CS) at 1300 °C and 1400 °C with a holding time of 2 h, and a heating rate of 10 °C/min, in atmospheric conditions (air). The samples were then cooled freely to room temperature.

5.2.2 DESIGN OF THE MICROWAVE CAVITIES

The microwave sintering was performed using two different experimental microwave set-ups: A single-mode cylindrical cavity operating in the TE₁₁₁ mode with maximum *E*-field in the centre of the cavity [19] (Figure 5.1), and a rectangular microwave cavity operating in the TE₁₀₂ mode with maximum *H*-field in the centre of the cavity (Figure 5.2). In both cavities, the sintering process was performed with a frequency of 2.45 GHz and using a maximum power of 350 W. The final sintering temperatures were 1200 °C and 1300 °C, with a holding time of 15 min in atmospheric conditions (air). In order to avoid thermal tensions and cracks in the samples during the sintering process it was established an optimum heating rate of 50 °C/min. Sintering temperatures were measured on the sample surface with the aid of an optical pyrometer (OPTRIS GmbH, Berlin, Germany) previously calibrated (emissivity) for the selected temperatures.

A key factor to obtain reproducible heating cycles with identical heating ramps is the proper insulation of the sample. Thermal insulation plays a major role since it must not only minimize the heat loss from the surface, but will help optimize power distribution between the sample and the insulating material. Xu et al. [20] reported the impact of insulation on the increase in heating rates and the reduction of temperature gradients.

As can be seen in Figures 5.1 and 5.2, the sample is placed in the center of the cavity inside a quartz tube. Inside this tube, the sample is placed in a box surrounded by alumina fiber, which is totally transparent to microwaves and helps to create a good thermal insulation, reducing the thermal radiation on the sample. Due to the high and runaway heating microwave radiation absorption of the LSM materials, it is necessary

to perform a setup for the electric and magnetic heating, as shown in Figure 5.1 right (sample mounting), in which a SiC ring (very microwave absorbing material) is placed between two alumina fiber layers, to assure that the sample is not in contact with the SiC ring. Therefore, one way to avoid the heating runaway of LSM materials inside a microwave cavity is to use another material that absorbs part of the microwaves penetrating the cavity and this helps to control the LSM from absorbing all the radiation present. The susceptors are classically used to follow the heating cycle and balance the thermal field in the sample [21]. The aim is to control the heating rate of the LSM and LSM-YSZ materials homogeneously and with a controlled heating ramp of 50 °C/min.

Cavity cross-sectional view

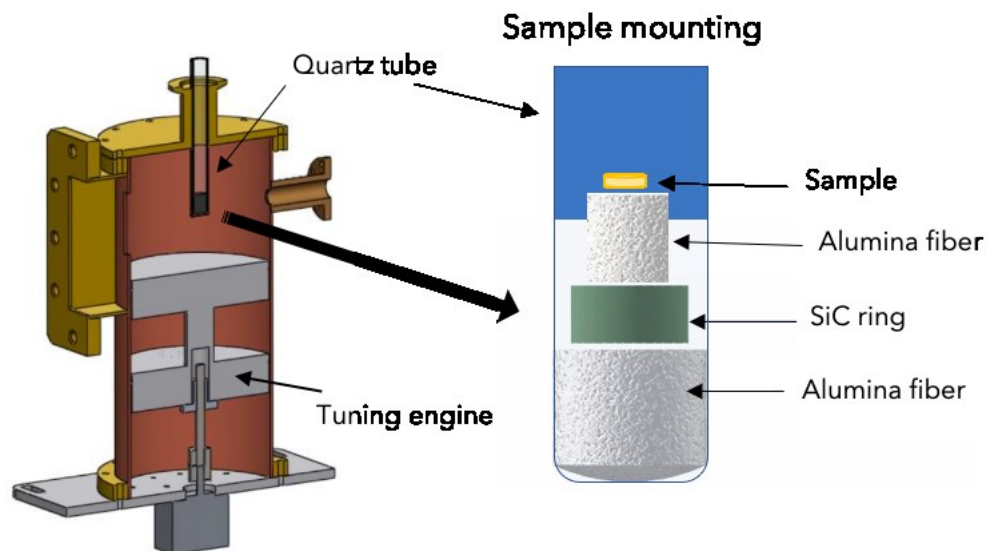


Figure 5.1: Detail of the sample mounting inside the mono-mode circular cavity.

Figure 5.2 shows the magnetic heating cell, consisting of a rectangular waveguide where the resonant mode is TE_{102} . The last number (2) means that the electric field has a minimum in the center, and, consequently, there is a maximum of the magnetic field. To match the working frequency, and similarly to the circular cavity (Figure 1), a tuning engine is located at the end of the cavity to match the resonant frequency to the one provided by the magnetron. The tuning engine consist of a movable short-circuit that tunes the cavity.

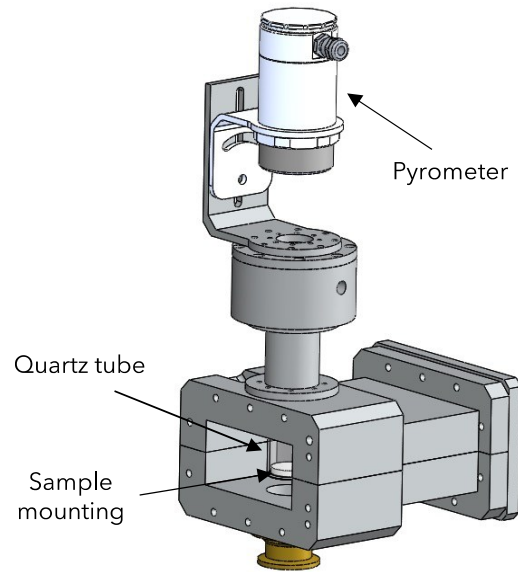


Figure 5.2: Detail of the mono-mode rectangular cavity, with the pyrometer and the sample inside.

5.2.3 CHARACTERIZATION METHODS

The materials present electric and magnetic effects that have not been measured individually but validated by the perturbation method. It consists of introducing the sample at different positions, with a maximum of electric field, to probe the permittivity effect, and in a maximum of magnetic field, to probe the permeability effect.

The permittivity and permeability values are represented by the following complex values [22]:

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= \varepsilon'_r - j \cdot \varepsilon''_r \\ \mu' &= \mu'_r - j \cdot \mu''_r\end{aligned}\quad (1)$$

Where ε'_r is the dielectric relative constant, expressing the ability of the material to store electric energy from an external source, and μ'_r the permeability relative constant measuring the ability to store magnetic energy. The imaginaries part (ε''_r and μ''_r) are the loss factors, that indicates the ability of the material to convert this energy into heat [23].

The relative densities of specimens were determined by the Archimedes' method following the ASTM-C-373 standard [24]. Theoretical densities values of 6.57

and 6.41 g/cm^3 were used for LSM and LSM-YSZ, respectively, to estimate the relative density of the sintered specimens.

Vickers hardness, H_v , values were obtained with a Shimadzu HMV-20 micro-indenter applying a load of 2.93 N for 10 s, and 16 measurements were taken for each specimen. All samples were polished with 1 μm diamond paste for a mirror shine finish.

The microstructure and grain size were analyzed in a field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, S4800 Hitachi, Japan). The grain size was measured using the line interception method following the ASTM E112 standard [25], with 10 interception lines being traced in each sample using Image software.

5.3 RESULTS AND DISCUSSION

5.3.1 MICROWAVE ABSORBED POWER OF THE MATERIAL

For the electric heating, a cavity is designed and adapted to measure the absorbed microwave power. To carry out a study under the same conditions, the quantity of energy supplied by the equipment was monitored during the complete heating stage to avoid overheating of the material. The power supplied to the equipment was switched off during the cooling stage and the samples were cooled freely, without microwave radiation. Figure 5.3 presents the absorbed microwave power profile and the temperature evolution during the complete sintering cycle (heating and cooling stage) of the LSM material. The peak power absorbed by the sample during the cycle is achieved at the maximum temperature ($1200 \text{ }^\circ\text{C}$) and was only 140 W. The heating duration is just 70 min and all the complete cycle, until room temperature, is reduced to 90 min, at a cooling rate of $60 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Therefore, the reduction in processing time between the conventional and microwave process is quite remarkable.

In general terms, energy absorption increases linearly with temperature until the maximum peak is reached, and no significant effect is observed. The material absorbs energy in a controlled way.

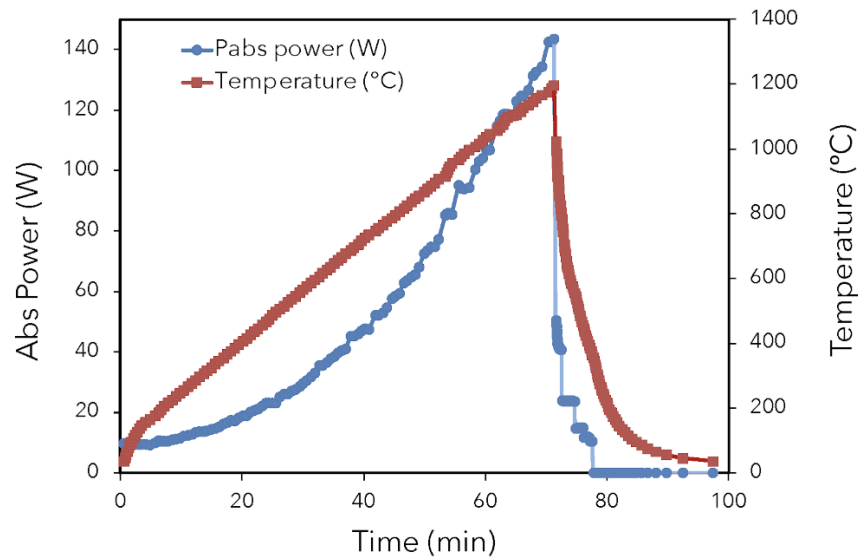


Figure 5.3: Microwave absorbed power and temperature profile during heating/cooling cycle of the LSM material.

5.3.2 DENSIFICATION AND MICROSTRUCTURAL EVOLUTION

Relative density and grain size values for LSM and LSM-YSZ materials were evaluated as a function of final sintering temperature and heating mode, including; electric field (*E*-MW), magnetic field (*H*-MW) and conventional (CS). The obtained values are summarized in Table 5.1. It can be appreciated, for both materials, that there are significant differences in relative density and grain size behaviour depending on the heating mechanisms used. At a quick glance, it can be observed that materials obtained by microwave technology with TE₁₀₂ mode (*H*-MW) show higher density values compared to materials obtained with TE₁₁₁ mode (*E*-MW).

Table 5.1. Sintering conditions, relative density and grain size of materials sintered under different heating modes.

Material	Sintering Method	Final temperature and dwell time	Relative Density (%)	Grain Size (μm)
LSM	CS	1200°C_2h	87.5 \pm 0.1	1.8 \pm 0.09
		1300°C_2h	94.1 \pm 0.1	3.5 \pm 0.07
		1400°C_2h	96.0 \pm 0.1	4.3 \pm 0.09
	E-MW	1200°C_15min	75.5 \pm 0.1	1.7 \pm 0.08
		1300°C_15min	88.2 \pm 0.1	2.1 \pm 0.09
	H-MW	1200°C_15min	86.3 \pm 0.1	1.3 \pm 0.07
1300°C_15min		96.4 \pm 0.1	2.1 \pm 0.08	
LSM-YSZ	CS	1200°C_2h	88.3 \pm 0.1	0.6 \pm 0.03
		1300°C_2h	94.9 \pm 0.1	1.5 \pm 0.09
		1400°C_2h	98.1 \pm 0.1	1.8 \pm 0.07
	E-MW	1200°C_15min	82.3 \pm 0.1	0.7 \pm 0.03
		1300°C_15min	94.5 \pm 0.1	1.1 \pm 0.04
	H-MW	1200°C_15min	89.9 \pm 0.1	0.9 \pm 0.01
		1300°C_15min	97.6 \pm 0.1	1.5 \pm 0.07

The effect of the final sintering temperature was of paramount importance, as samples sintered at lower temperature (1200 °C) showed lower consolidation in all heating modes, either by microwave or conventional. Regarding LSM materials, the highest value of relative density (96.4%) was obtained at 1300 °C in *H*-MW, which is ~9% higher compared to that obtained in *E*-MW under the same conditions (88.2%). This value is higher than that of the same material sintered in CS at 1300 °C with a longer holding time (2 h) and very similar when using a final temperature of 1400 °C-2h.

Figures 5.4 and 5.5, show the FESEM microstructures of polished LSM and LSM-YSZ samples obtained by CS, *E*-MW and *H*-MW. In general, all the sintering methods follow the same trend and the largest average grain sizes were obtained at the highest sintering temperatures, where higher densification is reached. However, some residual porosity can be observed in all samples.

Grain size values of LSM materials are between 1 μm and 5 μm , approximately. It can be observed that large and small grains coexist and that at 1400 °C by CS grain growth occurs, reaching a maximum average grain size value of 4.3 μm . At a temperature of 1300 °C, the value obtained for the LSM sample by CS is 40% higher than

that obtained by microwave in both heating modes. Therefore, the microstructure of samples obtained by microwave, using both heating modes has a much smaller grain size. Consequently, for better control of grain growth mechanisms and to obtain high densities at lower temperatures, the use of microwave sintering is very important, with emphasis on the TE₁₀₂ heating mode.

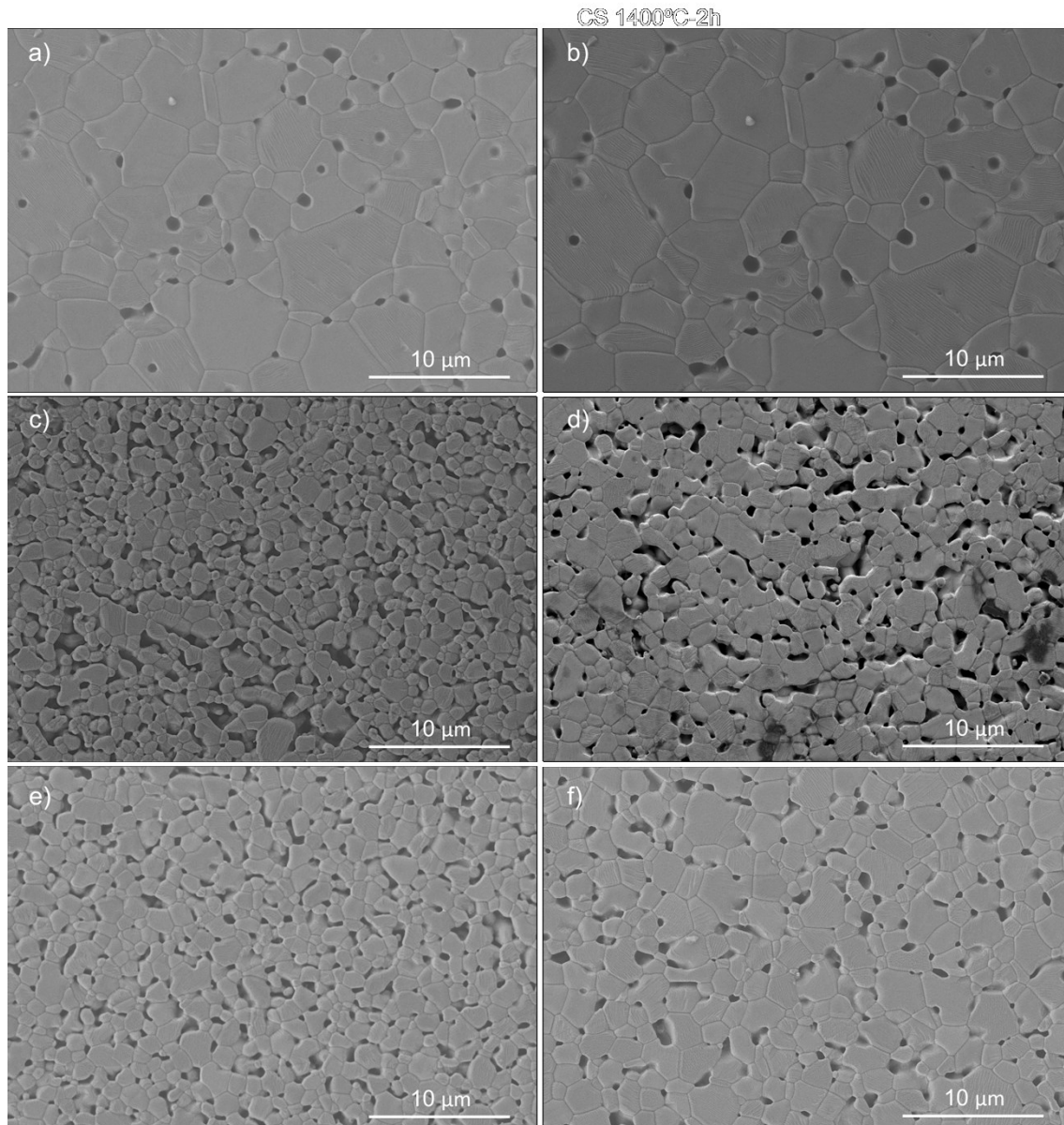


Figure 5.4. FE-SEM microstructures of LSM materials sintered by conventional sintering: a) 1300°C_2h, b) 1400°C_2h, E-MW: c) 1200°C_15min and d) 1300°C_15min and H-MW: e) 1200°C_15min and f) 1300°C_15min.

On the contrary, as can be seen, the average grain size of the LSM-YSZ composites is much smaller than that of the LSM materials, all below 2 μm , and the introduction of a second phase of YSZ has a more significant effect on the composites obtained by CS than on those obtained by microwave. The final grain size at both 1300 °C and 1400 °C is ~60% smaller than that of the LSM materials obtained by CS (Figure 4a and b). With respect to the composites obtained by *E*-MW and *H*-MW the grain size is 45% and 30% smaller, respectively, than LSM material (Figure 4c, d, e and f). In general, the microstructure observed is very homogeneous and similar in all LSM-YSZ composites. The grain size obtained at 1300 °C by CS is equivalent to that obtained by *H*-MW at 1300 °C (1.5 μm). An important fact to consider is that LSM-YSZ composites are denser than LSM samples under all sintering conditions.

In addition, Figure 5.4 and 5.5 show that better sintering behaviour occurs under controlled magnetic field. The densities for a 15 min holding time for the LSM-YSZ composites heated by microwave at 1300 °C in *E* and *H* field are 94.5% and 97.6%, respectively. The final densities after 120 min residence time at 1300 °C in CS are 94.9%.

Roy et al. reported that compared to conventional heating, higher mass and charge transfer occurs in *E*-MW and *H*-MW ceramics [26]. The authors reported that the different materials show different heating behaviour in the *E* and *H* field, respectively. Regarding LSM and LSM-YSZ, both can be heated using pure *E* and *H* fields, but it was observed that they show much higher absorption in the pure magnetic field, thus generating higher heating rates. In semiconductor materials, it is well accepted today that the *H*-field induces current loops that are responsible for the heating of the samples [27].

Badev et al. [15] proposed that Laplace forces act as an electromagnetic pressure induced by the combined effects of current loops under a microwave electromagnetic field. The interaction of the current loops with the *H*-field could be assumed to result in radial Laplace forces applied on the grain, which in turn leads to improved particle contact and enhances the diffusion mechanisms. This can create a rearrangement of the particles in the material, thereby increasing the kinetics of densification and grain growth.

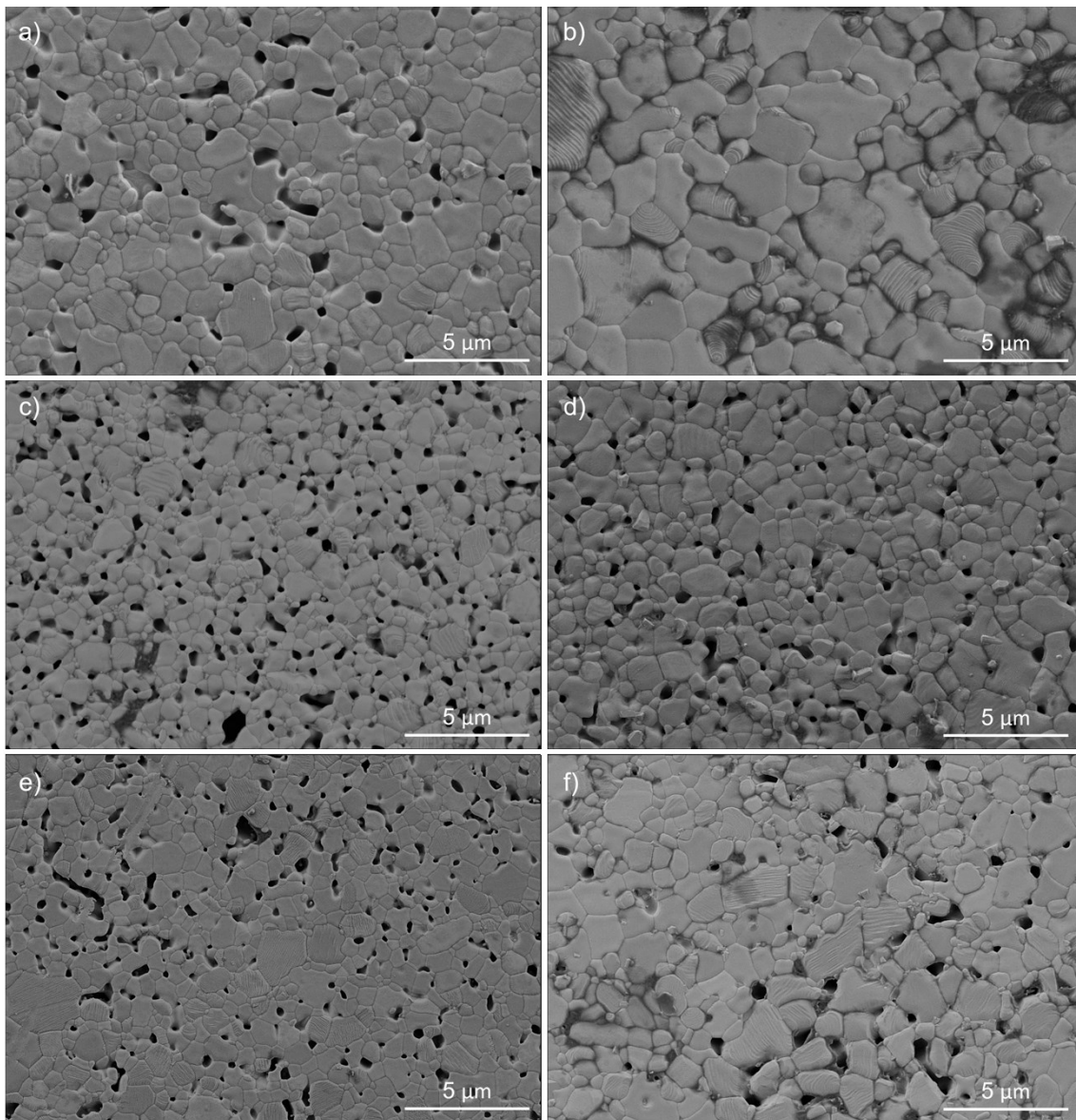


Figure 5.5: FE-SEM microstructures of LSM-YSZ composites sintered by conventional sintering: a) 1300°C_2h, b) 1400 °C_2h, E-MW: c) 1200°C_15min and d) 1300°C_15min and H-MW: e) 1200°C_15min and f) 1300°C_15min.

The higher relative density values obtained by the sinterability through TE₁₀₂ microwave at the same temperature (1300 °C) enhances the importance of the magnetic losses that in the case of these materials have a huge repercussion on their densification and also on the mechanical properties that will be exposed afterwards. The basic use of these materials is as electrolyte in solid oxide fuel cells (SOFCs) components, which require about 95% of densification. Related to this, high densities have been achieved showing the high potential of the microwave sintering technique, being able to fabricate ceramics with controlled porosity by reducing the temperature and dwell times.

It is known that in conventional process the heat transfer is performed by radiation of the resistors to the sample surface and transmitted to the core through conduction. On the other hand, microwave radiation is absorbed by the material from the core of the sample to the surface; this is volumetric heating.

5.3.3 HARDNESS BEHAVIOUR

Figure 5.6 shows the evolution of the hardness as a function of the final sintering temperature of the LSM materials and the LSM-YSZ composites obtained by microwave technology (*E* and *H* heating-modes) in comparison with the conventional sintering method. It can be observed that the density and the final grain size obtained have an important role in achieving high hardness values. At a first glance, it can be seen that the samples with lower densities have the lowest hardness values.

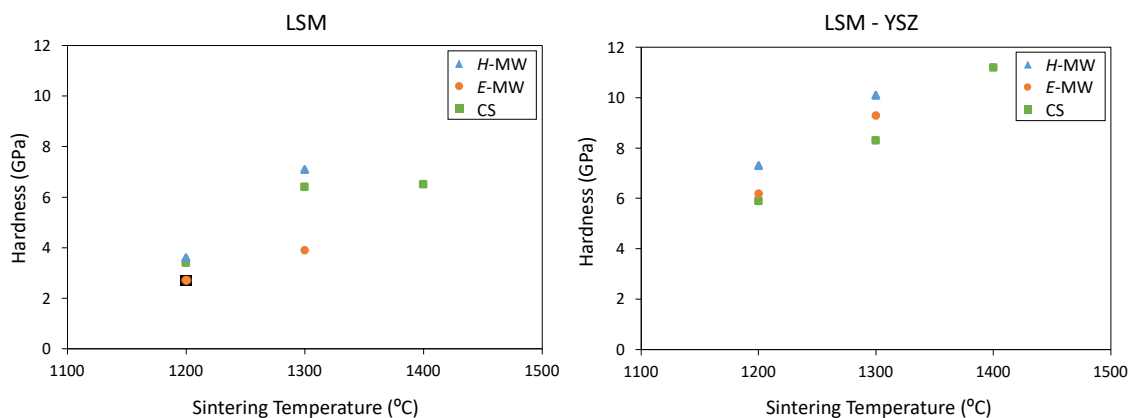


Figure 5.6: Hardness vs sintering temperature of sintered LSM material and LSM-YSZ composite with different heating modes.

In general, the LSM-YSZ composite exhibits higher hardness values compared with the LSM material. This increase in the hardness values is due to the reinforcing properties of zirconia. All composites have a hardness higher than 6 GPa, reaching maximum values >11 GPa. This is a considerable increase with respect to the LSM material, whose hardness values are in the range of >2 and ~7 GPa. On the other hand, a clear difference can be observed with respect to microwave sintered materials. LSM obtained by magnetic mode presents a hardness between 25% and 45% higher than those obtained by electrical mode at 1200 °C and 1300 °C, respectively. With respect to CS sintering, both at 1200 °C and 1300 °C, hardness values below those obtained by H-field sintering are also obtained. As discussed above, higher densities are achieved with H-MW cavity, thus leading to better mechanical properties. This behaviour is also

observed in the composite. Samples sintered by magnetic field exhibit improved hardness values, evidencing the great impact of H -field interaction with ferromagnetic materials such as LSM and its composites.

5.4 CONCLUSIONS

The sintering behaviour results of LSM and LSM-YSZ samples show that an almost fully dense ceramic with grain growth suppression can be obtained using electric and magnetic microwave sintering cycles. As compared to conventional sintering, the use of the rapid microwave heating technique led to higher densification of LSM and LSM-YSZ materials at lower sintering temperatures. The use of H -field microwave heating resulted in denser and more uniform microstructures in comparison to E -field microwave sintering. This superior heating behaviour in H -field is due to the field-induced current loops and the subsequent generation of Laplace forces applied to the grain, which enhances the diffusion mechanisms promoted by densification. These are very promising results facing the achievement of controlled and tailored microstructures in ceramic materials.

In summary, an efficient microwave sintering process would allow the fabrication of components with controllable macroscopic shape and structure characteristics (such as grain size). Solving such problems requires multiscale approaches and special optimization techniques. The incorporation of new advances in studies of the microwave electromagnetic field on mass transport phenomena should lead to the development and industrial mastery of a microwave sintering technology capable of producing high quality materials with novel microstructures and unique properties.

5.5 REFERENCES

- [1] L. Zhang, Y. Zhang, Y.D. Zhen, S.P. Jiang, Lanthanum strontium manganite powders synthesized by gel-casting for solid oxide fuel cell cathode materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1406–1411.
- [2] N. Özbay, R.Z.Y. Şahin, Preparation and characterization of LaMnO_3 and LaNiO_3 perovskite type oxides by the hydrothermal synthesis method, *AIP Conf. Proc.* 1809 (2017).
- [3] D.L. Meixner, R.A. Cutler, Sintering and mechanical characteristics of lanthanum strontium manganite, *Solid State Ionics* 146 (2002) 273–284.
- [4] S. Harboe, Y.J. Sohn, O. Guillon, N.H. Menzler, Investigation of LSM-8YSZ cathode within an all ceramic SOFC. Part I: Chemical interactions, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 3608–3617.
- [5] G. Jayakumar, D.S. Poomagal, A. Albert Irudayaraj, A. Dhayal Raj, S. Kethrin Thresa, P. Akshadha, Study on structural, magnetic and electrical properties of perovskite lanthanum strontium manganite nanoparticles, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 20945–20953.
- [6] A. Princivalle, E. Djurado, Nanostructured LSM/YSZ composite cathodes for IT-SOFC : A comprehensive microstructural study by electrostatic spray deposition, *Solid State Ionics.* 179 (2008) 1921–1928.
- [7] D.K. Agrawal, Microwave processing of ceramics, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 3 (1998) 480–485.
- [8] R.R. Mishra, A.K. Sharma, Microwave-material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 81 (2016) 78–97.
- [9] J. Sun, W. Wang, Q. Yue, Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies, *Materials* 9 (2016) 931.
- [10] Z. Peng, J.Y. Hwang, M. Andriese, Magnetic loss in microwave heating, *Appl. Phys. Express.* 5 (2012) 8–11.
- [11] Y.N. Chen, Z.J. Wang, T. Yang, Z.D. Zhang, Crystallization kinetics of amorphous lead zirconate titanate thin films in a microwave magnetic field, *Acta Mater.* 71 (2014) 1–10.
- [12] Z. Cao, N. Yoshikawa, S. Taniguchi, Microwave heating behaviors of Si substrate materials in a single-mode cavity, *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 900–903.
- [13] R. Rosa, P. Veronesi, A. Casagrande, C. Leonelli, Microwave ignition of the

combustion synthesis of aluminides and field-related effects, *J. Alloys Compd.* 657 (2016) 59–67.

[14] R. Roy, D. Agrawal, Radically different effects on materials by separated microwave electric and magnetic fields, *Mat. Res. Innov.*, 5, (2002) 170-177.

[15] A. Badev, R. Heuguet, S. Marinel, Induced electromagnetic pressure during microwave sintering of ZnO in magnetic field, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1185–1194.

[16] Y. Zhang, Y. Zhai, Magnetic Induction Heating of Nano-sized Ferrite Particles, pp 483-500 in "Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials", S. Grundas, Ed., InTech (Croatia) 2011.

[17] R.E. Haimbaugh, "Theory of Heating by Induction", Chapter 2: Practical Induction Heat Treating, ASM International, 2001.

[18] K.I. Rybakov, E.A. Olevsky, E.V. Krikun, Microwave sintering: fundamentals and modeling, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 [4] 1003–1020 (2013)

[19] R. Benavente, A Borrell, M.D. Salvador, O. Garcia-Moreno, F.L. Peñaranda-Foix, J.M. Catala-Civera, Fabrication of near-zero thermal expansion of fully dense β eucryptite ceramics by microwave sintering, *Ceramics International* 40 (2014) 935–941.

[20] G-F. Xu, I.K. Lloyd, Y. Carmel, T. Olorunyolemi, O.C. Wilson. Microwave sintering of ZnO at ultrahigh heating rates, *J. Mater. Res.*; 16: (2001) 2850–2858.

[21] C. Manière, F. Borie, S. Marinel. Impact of convection and radiation on direct/hybrid heating stability of field assisted sintering, *J. Manuf. Process.* 56 (2020) 147–157

[22] B. Garcia-Baños, J.M. Catalá-Civera, F.L. Peñaranda-Foix, P. Plaza-González, G. Llorens-Vallés, In situ monitoring of microwave processing of materials at high temperatures through dielectric properties measurement, *Materials* 9 (2016) 5.

[23] C. Delerue, M. Lannoo, *Nanostructures: Theory and Modeling*, pp 77–103, Springer, New York (2004).

[24] ASTM C373-14 Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, *Astm C373-88.* 88 (1999) 1–2.

[25] ASTM E112, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size E112-10, *Astm E112-10.* 96 (2010) 1–27.

[26] R. Roy, R. Peelamedu, L. Hurtt, J.P. Cheng, D. Agrawal, Definitve experimental evidence for microwave effects: radically new effects of separated E and H fields, such as decrystallization of oxides in seconds, *Mater. Res. Innov.*6(3) (2002)128–40.

[27] K. Hossbach, Investigation of the Microwave Effect, Thesis Loughborough University, November 2014.

0955-2219/© 2022 The Author(s). Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.060>

Fast-low temperature microwave sintering of $\text{ZrSiO}_4\text{-ZrO}_2$ composites

*En este capítulo se expone la publicación titulada “Fast-low temperature microwave sintering of $\text{ZrSiO}_4\text{-ZrO}_2$ composites”. Este trabajo fue publicado en la revista *Ceramics International* en el 2023. Esta revista tiene un factor de impacto de 5.2 en el *Journal Citation Report (JCR)* y se ubica en el cuartil Q1 en la categoría *Materials Science, Ceramics*.*

En esta publicación se presenta un estudio para evaluar la sinterabilidad por microondas de polvos de circon-circona (80-20 vol% y 20-80 vol% $\text{ZrSiO}_4\text{-ZrO}_2$) obtenidos por métodos coloidales. Se ha realizado un estudio de estabilidad de las fases presentes mediante difracción de rayos X y se han evaluado las propiedades mecánicas y microestructurales con el fin de obtener los mejores materiales con unas propiedades finales excelentes. El objetivo de estudiar estos composites radica en la gran aplicabilidad que presentan en las diversas aplicaciones industriales, las cuales requieren de componentes que trabajen en condiciones extremas, especialmente a temperaturas muy elevadas (>1200 °C) durante mucho tiempo. Para estas aplicaciones se necesita una excelente combinación de propiedades, como una baja conductividad térmica, un bajo coeficiente de dilatación térmica y una elevada resistencia química. Los materiales cerámicos avanzados basados en compuestos de circon-circona ($\text{ZrSiO}_4\text{-ZrO}_2$) poseen estas propiedades, lo que los hace atractivos para, por ejemplo, la inmovilización de residuos radiactivos de alto nivel.

El principal inconveniente de estos materiales son las altas temperaturas y los largos tiempos de permanencia necesarios para sinterizarlos y obtener altas densidades, lo que conlleva un elevado consumo de energía y costes. Por ello, la sinterización no convencional por microondas es una técnica muy potente y eficiente capaz de reducir las temperaturas de sinterización y los tiempos de permanencia.



Fast-low temperature microwave sintering of ZrSiO₄-ZrO₂ composites

Sheila Moratal^a, Eduardo Rosado^c, Rut Benavente^a, María D. Salvador^a,
Felipe L. Peñaranda-Foix^b, Rodrigo Moreno^c, Amparo Borrell^{a,*}

^a Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València, Camino de Vera, S/n, 46022, Valencia, Spain

^b Instituto de las Tecnologías de la Información y Comunicaciones (ITACA), Universitat Politècnica de València, Camino de Vera S/n, 46022, Valencia, Spain

^c Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Kelsen 5, 28049, Madrid, Spain

ABSTRACT

Today, many industrial applications require components that work under extreme conditions, especially at very high temperatures (>1200 °C) for a long time. An excellent combination of properties such as low thermal conductivity, low coefficient of thermal expansion and high chemical resistance are required for such applications. Advanced ceramic materials based on zircon-zirconia composites (ZrSiO₄-ZrO₂) possess these properties, thus making them attractive for, i.e., high-level radioactive waste immobilization. The main drawback of these materials are the high temperatures and long residence times required to sinter them and obtain high densities, which entails high energy consumption and costs. Therefore, non-conventional microwave sintering is a very powerful and efficient technique capable of reducing sintering temperatures and holding times. The objective of this study is to evaluate the microwave sinterability of zircon-zirconia powders obtained by colloidal methods (80-20 vol% and 20-80 vol% ZrSiO₄-ZrO₂). A stability study of the phases present was carried out by X-ray diffraction and the mechanical and microstructural properties were evaluated in order to obtain the best materials with outstanding final properties.

Keywords: Zircon-Zirconia; Microwave sintering; Microstructure; Mechanical properties

6.1 INTRODUCTION

The urgent problem of managing the radioactive waste generated by nuclear reactors and decommissioned nuclear weapons affects the future development of the nuclear industry. The immobilization of this radioactive waste in solid waste forms has attracted numerous materials, geochemical and environmental scientists. The key challenge, i.e. to safely remove these hazardous elements, is a difficult issue for environmental protection and advanced fuel cycles [1–6]. After many decades of efforts by scientists, zircon (ZrSiO₄) has been recognized as a key material for the immobilization of these elements, as it has excellent chemical stability, a low coefficient of thermal expansion and high thermodynamic resistance [7–10]. Zircon is a readily available raw material with attractive physical and chemical properties for technological use. Its main properties are: relatively low linear thermal expansion ($4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) and inertness [11]. It is therefore used in applications at high temperatures (1300-1500 °C) with low chemical attack, such as in the steel or glass manufacturing industry.

Due to the difficulty of achieving high densities and reducing porosity, zircon can be combined with other phases, such as SiO₂, TiO₂, clays, etc. However, these additions can be detrimental for mechanical properties, such as hardness or fracture toughness, especially in the case of silica and silicates that can form glassy phases at the high temperatures required for zircon densification. To improve the mechanical properties of zircon, the incorporation of a secondary phase such as TiC, SiC, Al₂O₃, ZrO₂ and mullite has been proposed [12–14] due to their superior mechanical properties.

Rendtorff et al. obtained high-density ZrSiO₄-ZrO₂ composites by spark plasma sintering (SPS) [15]. The results showed that the zirconia can effectively improve the mechanical properties of the samples, and high density at low temperatures (1300-1400 °C) and short holding time were achieved with SPS. But due to the high cost of SPS and the geometrical constraint associated with uniaxial pressing, its accessibility is limited and difficult to scale up to industrial production. Other authors successfully prepared ZrSiO₄-ZrO₂ materials by hydrothermal and sol-gel processes, but these two methods lead to a large amount of waste water and exhaust gases, leading to a second contamination which is totally contrary to the purpose of nuclear waste disposal [16].

In the last decade, microwave sintering technology has been widely used in the production of materials due to its advantages of high efficiency and environmental sustainability [17,18]. However, to our knowledge, very few studies on microwave sintering of zircon/zirconia ceramics have been published. Yang et al. [19] sintered high density zirconia/zircon ceramics by microwave sintering at 1500 °C with 1h, 8h and 12h

of holding time, reaching the best density values with 12h. These authors only studied the phase structure and density of the samples.

In summary, this work explores the microwave sintering process as a promising route for the rapid low-temperature preparation of zircon-zirconia ceramic composites. The properties of the ceramic composites optimised by colloidal processing and sintered with microwaves were analysed in terms of phase evolution, microstructure and mechanical properties and compared with those obtained by conventional sintering to demonstrate the advantages of the fast-sintering route. In addition, the dielectric properties and energy absorption during microwave heating cycle of ZrSiO₄-ZrO₂ with 20 vol% of zircon composites were studied. This composition was selected due to its higher efficiency in absorbing microwave radiation over the entire temperature range.

6.2 MATERIALS AND METHODS

6.2.1 STARTING POWDERS AND MIXTURES

High-purity 3 mol% Y₂O₃-stabilized ZrO₂ powder (TZ3YS, Tosoh, Japan), whose composition is 95.00 ZrO₂, 4.98 Y₂O₃, 0.005 Al₂O₃, 0.004 Fe₂O₃, 0.003 Na₂O, 0.002 SiO₂ (oxide wt%), and ZrSiO₄ powder (Zircobit[®], Industrie Bitossi S.p.A. Italy), whose composition is 63.00 ZrO₂, 32.50 SiO₂, < 2.00 Al₂O₃, < 1.30 HfO₂, < 0.15 TiO₂, 0.07 Fe₂O₃ (oxide wt%), were used in this study. Their average particle diameters are 0.4 and 1.6 μm and the specific surface areas are 6.7 and 7.9 m²/g, respectively. These powders were mixed to obtain the composites ZrSiO₄-ZrO₂ with 20 and 80 vol.% relative content of zircon, labelled as ZS20 and ZS80, respectively. In addition to the mixtures, the starting zircon powder was studied also.

For the preparation of the composite materials, aqueous suspensions with a total solids content of 30 vol.% were prepared using both commercial powders, with the reported volumetric ratio of 80:20 and 20:80. For this, a commercial ammonium salt of polyacrylic acid (PAA; Duramax TM D-3005, Rohm & Haas, USA, with 35 wt% active matter) was employed as a deflocculant, adding 0.1 wt% with respect to zircon powder and 0.2 wt% with respect to zirconia one, according to previous studies [20,21]. The pH of the suspensions was not furtherly adjusted, presenting a natural pH of around 5.5 for the zircon-based suspensions and around 6 for the zirconia-based ones. In addition, 1 minute of ultrasound was applied using a sonication probe (dr. Hielscher, UP400S, Germany) for a better dispersion of the particles and homogenisation of the mixtures. Once the suspensions were optimised, they were frozen in a rotary evaporator (RV10

basic, IKA, Germany) immersed in a bath of liquid N₂ and subsequently lyophilised in a freeze dryer (Cryodos-50, Telstar, Spain) at -50 °C and 0.3 mPa for 24 h.

6.2.2 SINTERING PROCESSES

The freeze-dried powders were sintered by conventional sintering in an electric furnace and by microwave sintering. The following sintering temperatures have been selected for conventional sintering: 1500, 1550, and 1600 °C. The heating rate used was 10 °C/min with 2-hours dwell time. Under these conditions, it can be assumed that the total time required is approximately 7 hours.

Microwave sintering was carried out in an experimental furnace which consisted of a single-mode cylindrical cavity operating in the TE₁₁₁ mode, with a tunable system to keep the resonance frequency of 2.45 GHz, with maximum *E*-field in the center of the cavity. Details of the sample mounting is reported in reference [22]. The consolidation temperatures were 1200 and 1300 °C in air with dwell time of only 10 min. Sintering temperatures were measured on the sample surface with the aid of an optical pyrometer (OPTRIS GmbH, Berlin, Germany) previously calibrated (emissivity) for the selected temperatures. The heating rates achieved in this technique are 75 °C/min; therefore, the total duration of this process is 46 and 50 minutes for temperatures of 1200 and 1300 °C, respectively. It should be noted that a SiC susceptor was used to stabilize the temperature at the beginning of the cycle to avoid the runaway heating.

6.2.3 CHARACTERIZATION METHODS

6.2.3.1 MEASUREMENTS OF DIELECTRIC PROPERTIES

To determine the dielectric properties of the composites, cylindrical samples with 15 mm in height and 10 mm in diameter were prepared and placed on a quartz support in the centre of the circular microwave cavity [23,24]. Heating was carried out at a rate of 15 °C/min up to a maximum temperature of 1200 °C and with a homogeneous distribution of the electric field. The temperature was measured with the help of an IR pyrometer (OPTRIS GmbH, Germany) and the dielectric properties with the cavity perturbation method. Dielectric measurements were only performed for the composite ZS20, since zircon-based materials required the use of a SiC susceptor that interacts with the radiation and alters the dielectric properties.

6.2.3.2 X-RAY DIFFRACTION AND RELATIVE DENSITY

The crystalline phases of the sintered materials were determined by X-ray diffraction (XRD) with a D8 Advance diffractometer (Bruker, Germany) using Cu K α radiation. Measurements were performed in the range 10°-80°, and the step size and the reading time were 0.02° and 0.2 s, respectively. The relative density of the sintered materials was measured by Archimedes' principle by immersing the samples in water (ASTM C373-14) [25]. A value of 4.56 g/cm³ was used as the theoretical density of ZrSiO₄ and 6.05 g/cm³ for TZ3YS to estimate the relative density, according to the X-ray diffraction files of the PDF database PDF#06-0226 and PDF#37-1484, PDF#50-1089, PDF#49-1642, respectively.

6.2.3.3 MICROSTRUCTURE CHARACTERISATION AND MECHANICAL PROPERTIES

The microstructures of the specimens were analysed by field emission scanning electron microscopy (FESEM, S4800 Hitachi, Japan). All samples were polished with 1 μ m diamond paste for a mirror shine finish. The thermal etching was performed for 30 min at 100 °C below the maximum sintering temperature to reveal the grain boundaries. The average grain size of at least 500 grains was measured from the FESEM images using Image software according to the linear intercept method [26]. Images of two different samples from each sintering condition were analysed.

Mechanical properties were evaluated via micro-indentation technique. Vickers hardness (H_v) values were obtained with a Shimadzu HMV-20 micro-indenter applying a load of 9.80 N for 10 s, and 20 measurements were taken for each specimen. Fracture toughness (K_{IC}) values were studied by the cracks induced by applying loads of 49.0 N for 10 s and an image analysis program and calculated by using the formula proposed by Evans et al. [27]. 6 measurements were taken in each sample.

6.3 RESULTS

The temperature evolution with the dielectric parameters of the ZS20 composite can be seen in Figure 6.1, which shows that both the dielectric constant and the loss factor increase with temperature, until stabilisation is reached at around 1100 °C. The microwave heating of a ceramic material depends on its dielectric properties. At room temperature, most ceramic materials are almost transparent to microwave radiation due to their low dielectric loss factor, such as 3Y-TZP material, which exhibits at 25 °C a

$\tan\delta = 0.0011$. However, the dielectric loss factor of 3Y-TZP increases fast above 600 °C ($\tan\delta = 0.15$) and 1200 °C ($\tan\delta = 1.86$), leading to an effective high-temperature heating [28].

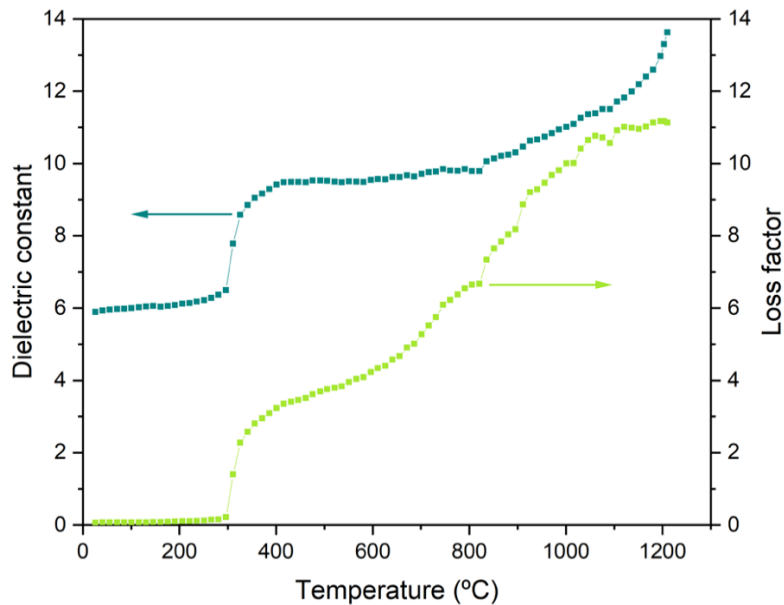


Figure 6.1: Evolution of dielectric properties with the temperature of ZS20 composite.

When sintering a material by microwaves, the radiation promotes the motion of the ions and dipoles according to the direction of the electromagnetic field and the material must be able to absorb this energy. The microwave heat absorption capacity depends on the dielectric properties of the material, especially on the imaginary part, also called the loss factor. Therefore, microwaves are a versatile way to decrease the sintering temperature required in the conventional technique [22,23]. It is due to the molecular vibrations triggered by the electromagnetic field. According to Figure 1, both dielectric properties, the real part and the loss factor, increase with temperature. At low temperatures there are no significant changes in these variables due to the evaporation of the water retained in the starting powders. Then, at around 300 °C, there is a considerable increase in dielectric properties, followed by a stage of stability of the dielectric constant up to 800 °C. From this temperature up to 1200 °C it increases again. The loss factor has a linear increase until it stabilises at around 1100 °C.

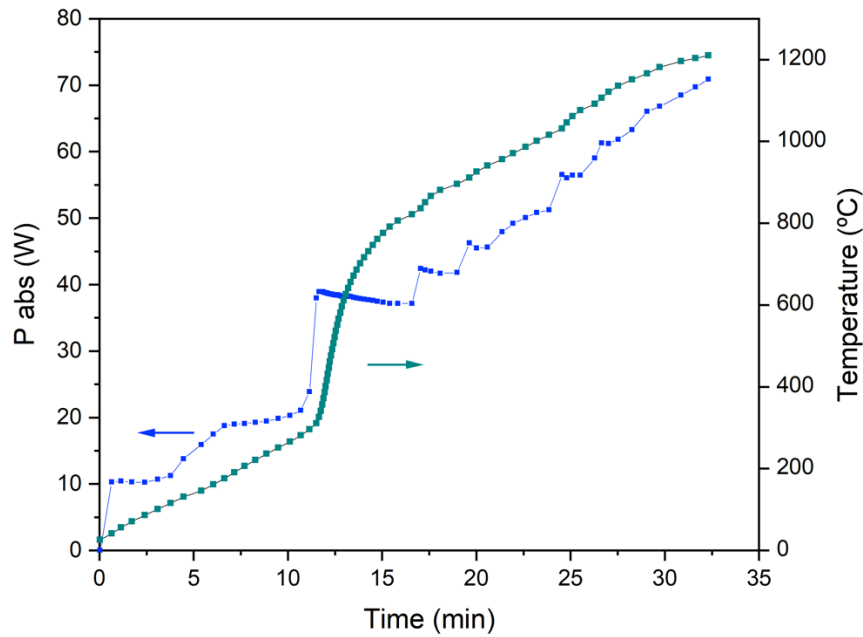


Figure 6.2: Microwave absorbed power vs. sintering temperature of ZS20 composite.

Figure 6.2 shows the evolution of the power absorbed during the heating of the material as a function of time. A variation in any of the dielectric parameters is reflected in the power absorbed by the sample. Therefore, the Figure 1 is directly related to Figure 2, which indicates a jump in power absorption of 300 °C, from 300 °C to 600 °C after 12-13 min of heating, followed by a stabilization at 40 W for 5 minutes reaching 800 °C in approximately 2 min. Subsequently, both power and temperature behave homogeneously until the end of the cycle where an increase is observed until the maximum absorbed power of 75 W. Consequently, an important result to obtain these materials in a sustainable and economically profitable way is the low energy consumption of only 75 W to reach 1200 °C with a single cycle of 35 min.

The results of apparent and relative densities obtained after sintering are shown below (Table 6.1). In this way, it is possible to compare the degree of densification for the same material at different temperatures and sintering methods, conventional sintering (CS) and microwave sintering (MW).

Table 6.1: Relative density of ZrSiO₄ and ZrSiO₄-ZrO₂ composites at different sintering conditions.

Nomenclature	Sintering parameters	Relative density (% T.D)
ZS	CS 1500°C-2h	93.8 ± 0.5
ZS80		95.4 ± 0.5
ZS20		96.2 ± 0.5
ZS	CS 1550°C-2h	96.6 ± 0.5
ZS80		97.7 ± 0.5
ZS20		98.4 ± 0.5
ZS	CS 1600°C-2h	96.4 ± 0.5
ZS80		98.1 ± 0.5
ZS20		98.6 ± 0.5
ZS	MW 1200°C-10min	92.1 ± 1.0
ZS80		93.5 ± 1.0
ZS20		94.5 ± 1.0
ZS	MW 1300°C-10min	96.2 ± 0.5
ZS80		97.9 ± 0.5
ZS20		98.9 ± 0.5

A first conclusion can be drawn from Table 6.1, which indicates that the degree of compaction is very high in all cases. A noticeable effect observed in Table 1 is that density always increases with the zirconia content for any temperature and sintering method. This is to be expected since the sintering temperature of zirconia is lower than that of zircon. This allows the diffusion mechanisms to be favoured, even at lower temperatures when the proportion of Y₂O₃-stabilised zirconia is higher in the composite. It can also be observed that, for the microwave sintering process, as the sintering temperature increases, there is a significant increase in the degree of densification. However, in the conventional sintering process, the same does not occur. At 1550 °C and 1600 °C, both composites present very similar relative density values, and only changes are observed at 1500 °C, where the density is lower. Interesting results were obtained for samples heated by microwaves. At relatively low temperatures, 1200 °C and 10 min of dwell time, densities of the order of the materials obtained at 1500 °C by conventional heating have been obtained. The energy absorbed by microwaves can cause changes in sintering mechanisms which accelerate the densification process. At 1300 °C, values close to those obtained by conventional sintering at 1550 °C have been obtained, which means that the same level of densification is reached using microwave

technology at a temperature 250-300 °C lower than that needed in a conventional furnace. A second point is that to achieve a high density for zircon (above 96% TD) conventional sintering requires at least 1550 °C-2h whereas this density level is reached with microwave sintering at 1300 °C-10min.

In order to understand the benefit of the microwave sintering, the phase composition of the obtained $\text{ZrSiO}_4\text{-ZrO}_2$ composites was analyzed by XRD. Figure 6.3 shows the XRD diffraction patterns of the ZS80 sintered at 1200 °C and 1300 °C by microwave (MW), and conventional sintering process (CS) at 1600 °C.

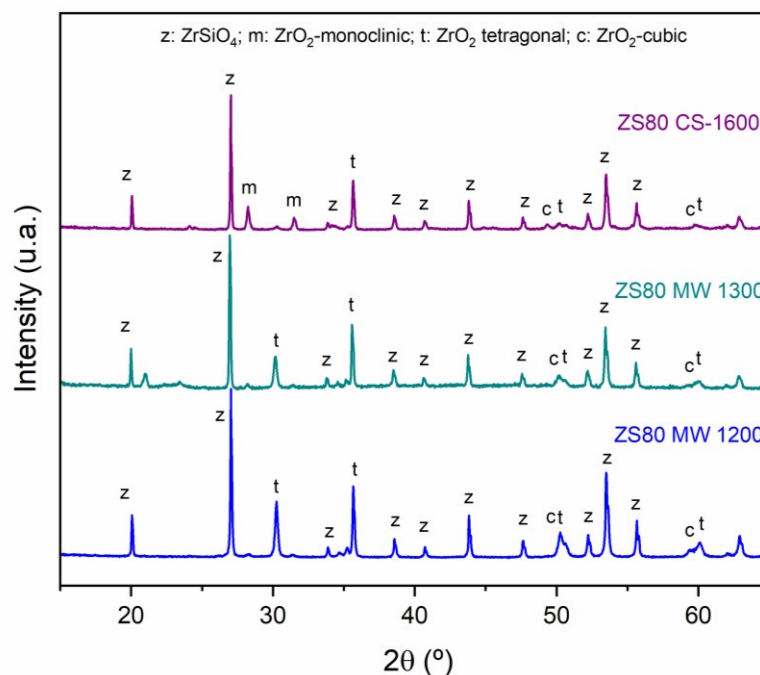


Figure 6.3: XRD patterns of zircon-zirconia composites.

The main crystalline phases, as expected, are zircon and *t*-zirconia. The main reflections of *m*-zirconia (-111 and 111) in the composites obtained by microwave were not detected. The *c*-zirconia content was in all cases less than 10% of the total zirconia [29]. The formation efficiency of ZrSiO_4 prepared at low sintering temperature (1200 °C) and short time (10 min) by the microwave sintering is much higher than that of conventional sintering at 1600 °C. The results revealed that the microwave sintering can be used to obtain ceramic composites at low-temperature and shorter time.

FE-SEM micrographs of the composites and pure zircon obtained under different sintering conditions and processes are shown in Figure 6.4. Figure 6.4a, 6.4b and 6.4c

show FE-SEM images of the samples ZS, ZS80 and ZS20 prepared at 1600 °C-2h by conventional process, respectively. Figure 4d, 4e and 4f represent the samples ZS, ZS80 and ZS20 prepared by microwave sintering at 1300 °C-10min, respectively.

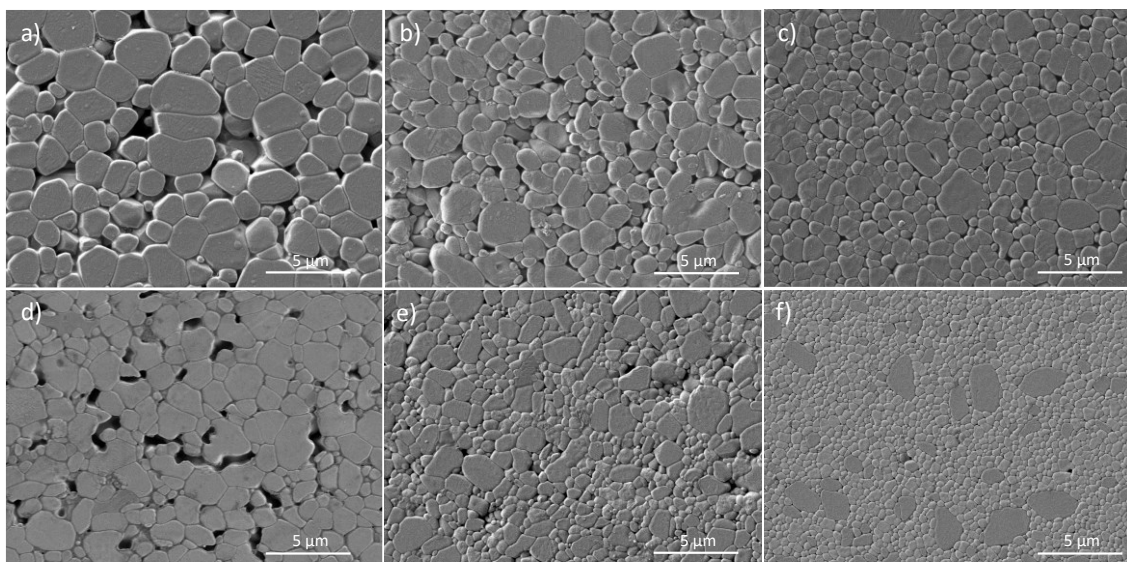


Figure 6.4: FE-SEM micrographs of the ZS, ZS80 and ZS20 samples obtained at 1600 °C-2h by conventional (4a, 4b and 4c) and microwave sintering (4d, 4e and 4f) at 1300 °C-10min, respectively. All pictures have the same magnification.

In Figure 6.4, the porosity is more remarkable in the ZrSiO_4 samples, which is in agreement with the density data obtained. With respect to the composites ZS20, it can be observed that the grain size of zirconia is lower than that of the composite with ZS80. In the samples obtained by conventional route, the grain size of zircon increases as the percentage of zirconia decreases. Therefore, it can be inferred that zirconia inhibits the growth of zircon. Using microwaves, where the heating transfer is completely different from the conventional furnace, zircon maintains a very similar grain size regardless of the zirconia percentage. It can also be observed in Figure 6.4a and 6.4d, that at 1600 °C the zircon grains (2-3 μm) have a larger size than those obtained by microwaves at 1300 °C (1-1.5 μm). These results are consistent with the high temperatures reached in conventional. Regarding the materials obtained by microwaves, in Figure 6.4f, zircon grains (1-1.5 μm) have had an exaggerated growth with comparison to zirconia grains (approximately 0.4-0.5 μm). This fact is like the microstructure ZS80, where the homogeneous distribution of zircon with respect to zirconia can also be observed. These characteristics are reflected in the mechanical properties described below.

Toughening improvement can be obtained by incorporating ZrO₂ particles in a ceramic matrix. Vickers hardness (Hv) and fracture toughness (K_{IC}) as a function of sintering process and final temperature were measured for the zircon and zircon-zirconia composites, as can be observed in Table 2 and Figure 5.

Table 6.2: Vickers hardness values of the ZS, ZS80 and ZS20 composites obtained by microwave (MW) and conventional (CS) sintering methods at different temperatures.

Sintering temperature	MW		CS		
	1200 °C	1300 °C	1500 °C	1550 °C	1600 °C
ZS	6.4 GPa	10.9 GPa	9.2 GPa	10.2 GPa	11.1 GPa
ZS80	7.3 GPa	11.7 GPa	10.5 GPa	10.9 GPa	11.8 GPa
ZS20	8.4 GPa	13.9 GPa	11.2 GPa	12.1 GPa	13.5 GPa

Based on the results obtained in Table 6.2, it can be concluded that a higher proportion of zirconia in the material leads to higher hardness in both microwave and conventional sintering, as the material also exhibits a higher density. The best values obtained using the microwave technique are at the final temperature of 1300 °C (~14.0 GPa). These values are close to those obtained conventionally at high temperatures, 1600 °C. The smaller grain size obtained by microwave at 1300 °C leads to a slight increase in hardness compared to sintering at 1600 °C, with similar densities, but 300 °C below. Porosity also affects these properties.

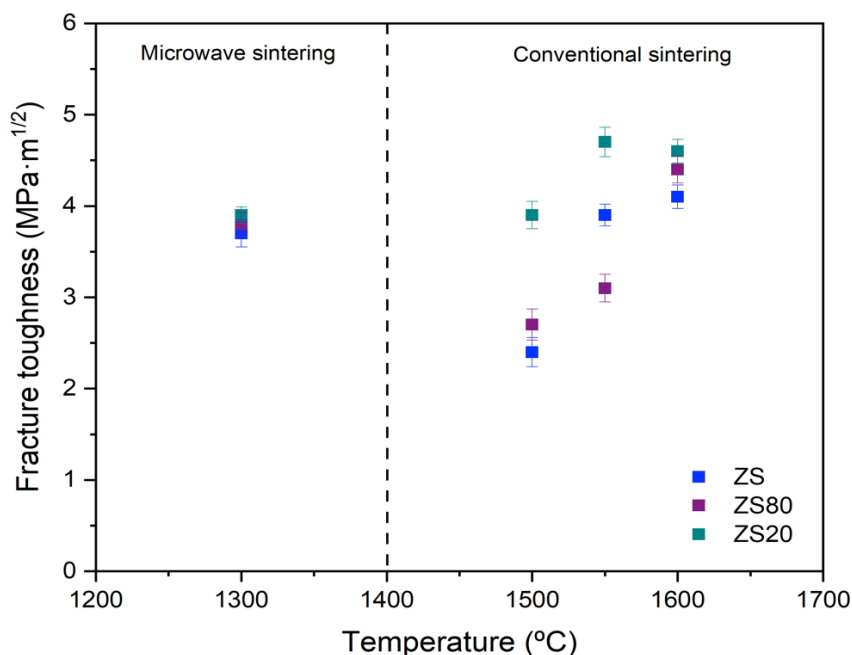


Figure 6.5: Fracture toughness values of the ZS, ZS80 and ZS20 samples obtained by microwave and conventional sintering at different temperatures.

Regarding the fracture toughness values represented in Figure 6.5, by microwave sintering only representative values have been obtained for the sample at 1300 °C, due to the high porosity found and the differences in grain size of zirconia and zircon in the materials sintered at 1200 °C. Moreover, the error in the final value is very high in these samples. The increase in fracture toughness observed in Figure 5 is well documented in the literature. The highest value obtained corresponds to the ZS20 composite conventionally sintered at 1550 °C (4.7 MPa·m^{1/2}). Composites with high percentages of zirconia have the best fracture toughness. The values for all microwave sintered samples are around 3.8-4.0 MPa·m^{1/2}. These values are above those of samples sintered at 1500 °C by conventional sintering.

Compared to reported data on the zircon obtained from colloidal processing and sintered at 1600 °C-2h by conventional (8.5 GPa and 1.7 MPa·m^{1/2}) [30], the results obtained in this study by microwave sintering at 1300 °C-10min, the hardness value increases to 10.9 GPa (a relative enhancement of 28%), but the fracture toughness increases to 3.7 MPa·m^{1/2}, which corresponds to a relative enhancement of 118%.

With regard to reported data on the ZrSiO₄-ZrO₂ (20 vol%) obtained from mechanically activated commercial powders and spark plasma sintering (SPS) at 1300 °C-10min (1304 kg/mm² and 3.02 MPa·m^{1/2}) [15], by microwave at 1300 °C-10min the

hardness is slightly lower but the toughness values are above (20% higher), it should be noted that for SPS a pressure of 100 MPa was applied during the sintering cycle. These results suggest that it is possible to obtain dense zircon-zirconia materials with high mechanical properties at low temperatures with very low energy consumption using microwave radiation.

6.4 CONCLUSIONS

- The energy factor is one of the most relevant issues for the use of microwave as a clean energy source for the manufacture of zircon-zirconia materials. The total processing cycle is reduced by 88%, which shows that microwave produce significant energy and production cost savings compared to conventional processing.
- For the same composition, but different sintering methods and temperatures, the same phases are identified by XRD. The presence of monoclinic phase in the zirconia is practically negligible.
- The composites obtained are highly dense, reaching values >98% at 1550 °C and 1600 °C by the conventional method whereas similar high densities are obtained by microwave at only 1300 °C.
- Scanning electron microscopy shows a homogeneous distribution of the phases and particle size distribution, which becomes clearly bimodal in the mixtures sintered by microwave technology, with a smaller particle size for zirconia and higher uniformity for zircon. As the proportion of zirconia increases, the porosity decreases.
- As for the mechanical properties, the highest hardness value (~14.0 GPa) was obtained by microwave at 1300 °C-10min for ZS20 composite, while values of 13.5 GPa were reached for conventional heating at 1600 °C. The best fracture toughness values are found in composites with high percentages of zirconia. The samples obtained by microwave at 1300 °C are around 3.8-4.0 MPa·m^{1/2}. These values are above those of samples sintered at 1500 °C by conventional sintering, despite the fact that the final temperature reached is 200 °C lower.

In summary, microwave fast sintering is a pioneering and competitive technique with the conventional method with shorter dwell times, lower temperatures and reduced power used without affecting to its mechanical properties, which could be considered to be widely used in disposal of the long-lived nuclear wastes.

6.5 REFERENCES

- [1] X. Yin, Y. Wang, X. Bai, Y. Wang, L. Chen, C. Xiao, J. Diwu, S. Du, Z. Chai, T.E. Albrecht-Schmitt, S. Wang, Rare earth separations by selective borate crystallization, *Nat. Commun.* 8 (2017). <https://doi.org/10.1038/ncomms14438>.
- [2] R.C. Ewing, W.J. Weber, J. Lian, Nuclear waste disposal-pyrochlore (A2B2O7): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 5949–5971. <https://doi.org/10.1063/1.1707213>.
- [3] W.J. Weber, J.W. Wald, H. Matzke, Self-radiation damage in Gd₂Ti₂O₇, *Mater. Lett.* 3 (1985) 173–180. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0167-577X\(85\)90154-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0167-577X(85)90154-5).
- [4] W.J. Weber, T.D. De Rubia, Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1434–1484.
- [5] G. Taubes, No easy way to shackle the nuclear demon, *Science* (80-.). 263 (1994) 629–631. <https://doi.org/10.1126/science.263.5147.629>.
- [6] Y. Ding, Z. Jiang, T. Xiong, Z. Bai, D. Zhao, H. Dan, T. Duan, Phase and microstructure evolution of 0.2Zr_{1-x}Ce_xO₂/Zr_{1-y}Ce_ySiO₄ (0 ≤ x + y ≤ 1) ceramics designed to immobilize tetravalent actinides, *J. Nucl. Mater.* 539 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152318>.
- [7] R.C. Ewing, W. Lutze, W.J. Weber, Zircon: A host-phase for the disposal of weapons plutonium, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 243–246. <https://doi.org/10.1557/JMR.1995.0243>.
- [8] B. Burakov, E. Anderson, V. Rovsha, S. Ushakov, R. Ewing, W. Lutze, W. Weber, Synthesis of zircon for immobilization of actinides, *MRS Proc.* 412 (1995). <https://doi.org/10.1557/PROC-412-33>.
- [9] Y. Ding, H. Dan, X. Lu, X. Shu, Z. Hong, S. Zhang, Phase evolution and chemical durability of Zr_{1-x}Nd_xO_{2-x/2} (0 ≤ x ≤ 1) ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 2673–2678. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.053>.
- [10] Z. Jiang, T. Xiong, Z. Bai, D. Zhao, W. Yang, Y. Peng, H. Dan, Y. Ding, T. Duan, Effect of Si/Zr molar ratio on the sintering and crystallization behavior of zircon ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 4605–4612. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2020.05.043>.
- [11] N. Rendtorff, S. Grasso, C. Hu, G. Suarez, A. Esteban, Y. Sakka, Dense zircon (ZrSiO₄) ceramics by high energy ball milling and spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 38 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.10.001>.
- [12] N. Rendtorff, L. Garrido, E. Aglietti, Mechanical and fracture properties of zircon–

- mullite composites obtained by direct sintering, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2907–2913. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.03.040>.
- [13] N. Rendtorff, L.B. Garrido, E.F. Aglietti, Zirconia Toughening of mullite–zirconia–zircon composites obtained by direct sintering, *Ceram. Int.* 36 (2010) 781–788. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.11.010>.
- [14] R.N. Singh, SiC fiber-reinforced zircon composites, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 70 (1991).
- [15] N.M. Rendtorff, S. Grasso, C. Hu, G. Suarez, E.F. Aglietti, Y. Sakka, Zircon-zirconia (ZrSiO₄-ZrO₂) dense ceramic composites by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 787–793. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.021>.
- [16] Y. Ding, Z. Jiang, Y. Li, Y. Tang, J. Li, X. Dong, H. Dan, Y. Yang, T. Duan, Low temperature and rapid preparation of zirconia/zircon (ZrO₂/ZrSiO₄) composite ceramics by a hydrothermal-assisted sol-gel process, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 2190–2196. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.11.368>.
- [17] R. Benavente, M. Dolores Salvador, F.L. Peñaranda-Foix, O. García-Moreno, A. Borrell, High thermal stability of microwave sintered low- ϵ_r β -eucryptite materials, *Ceram. Int.* 41 (2015) 13817–13822. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215015916>.
- [18] C. Singhal, Q. Murtaza, Parvej, Microwave sintering of advanced composites materials: a review, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 24287–24298. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.224>.
- [19] X. Yang, S. Li, Y. Yi, T. Duan, Rapid preparation of zirconia/zircon composites ceramics by microwave method: experiment and first-principle investigation, *Prog. Nucl. Energy.* 139 (2021) 103839. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2021.103839>.
- [20] V. Carnicer, C. Alcazar, E. Sánchez, R. Moreno, Aqueous suspension processing of multicomponent submicronic Y-TZP/Al₂O₃/SiC particles for suspension plasma spraying, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 2430–2439. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.006>.
- [21] E. Rosado, C. Alcázar, P. Recio, R. Moreno, Consolidation of complex-shape zircon compacts through agar gelation, *Eur. J. Mater.* 2 (2022) 407–421. <https://doi.org/10.1080/26889277.2022.2081621>.
- [22] S. Moratal, R. Benavente, M.D. Salvador, F.L. Peñaranda-Foix, R. Moreno, A. Borrell, Microwave sintering study of strontium-doped lanthanum manganite in a single-mode microwave with electric and magnetic field at 2.45 GHz, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.05.060>.
- [23] R.M. Guillén, R. Benavente, M.D. Salvador, F.L. Peñaranda, P. Recio, R. Moreno,

- A. Borrell, Dielectric, mechanical and thermal properties of ZrO₂-TiO₂ materials obtained by microwave sintering at low temperature, *Ceram. Int.* 47 (2021) 27334–27341. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.06.155>.
- [24] J.M. Catalá-Civera, A. Canós, P. Plaza-González, J.D. Gutiérrez, B. García-Baños, F.L. Peñaranda-Foix, Dynamic measurement of dielectric properties of materials at high temperature during microwave heating in a dual mode cylindrical cavity. *IEEE Trans. on MTT*, 63 (2015) 2905-2914. DOI: 10.1109/TMTT.2015.2453263
- [25] ASTM C373-88. Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products., ASTM Int. West Conshohocken, PA, 1988.
- [26] ASTM E112-13: Standard test methods for determining average grain size, Stand. Test Methods Determ. Aver. Grain Size., ASTM Int. West Conshohocken, PA, 2013.
- [27] A.G. Evans, E.A. Charles, Fracture Toughness Determinations by Indentation, *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1976) 371–372. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10991.x>.
- [28] M. Bhattacharya, T. Basak, A review on the susceptor assisted microwave processing of materials, *Energy*. 97 (2016) 306–338. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.11.034>.
- [29] Á. Presenda, M.D. Salvador, R. Moreno, A. Borrell, Hydrothermal degradation behavior of Y-TZP ceramics sintered by nonconventional microwave technology, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 3680–3689. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/jace.13810>.
- [30] G. Suárez, S. Acevedo, N.M. Rendtorff, L.B. Garrido, E.F. Aglietti, Colloidal processing, sintering and mechanical properties of zircon (ZrSiO₄), *Ceram. Int.* 41 (2015) 1015–1021. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.024>.

0272-8842/© 2023 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.301>

Conclusiones y trabajos futuros

En este capítulo se analiza el grado de cumplimiento de los objetivos planteados en la introducción de este trabajo de investigación, exponiendo las principales conclusiones obtenidas. Por último, se proponen y analizan los posibles trabajos futuros relacionados con esta Tesis Doctoral.

7.1 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este estudio sugieren que se pueden obtener materiales cerámicos base circona con propiedades mecánicas excelentes y una mejora importante en la resistencia a la degradación hidrotérmica a baja temperatura (LTD) mediante la sinterización por microondas, con menores temperaturas y tiempos de mantenimiento, en comparación con la sinterización convencional. Se ha podido comprobar que el dopaje de la circona con Fe_2O_3 no afecta significativamente a las propiedades mecánicas pero, al mismo tiempo, se observa que pequeñas cantidades de esta segunda fase de agente colorante pueden causar ligeros aumentos en el tamaño de grano medio. Además, la adición de Fe_2O_3 en los polvos iniciales les proporciona un color uniforme y natural a las piezas finales sinterizadas. Por otra parte, se han obtenido diferentes intensidades de color utilizando dos métodos de sinterización distintos, resultando un color más natural, parecido al de los dientes humanos, el obtenido en las muestras sinterizadas por tecnología de microondas. Por último, cabe mencionar que la pequeña porosidad obtenida por ambos métodos también afecta al color.

Otra conclusión importante, es que se ha observado que la adición de >400 ppm de Fe_2O_3 retrasa el envejecimiento (LTD) de la circona. En general, la adición de Fe_2O_3 combinada con la sinterización por microondas hace posible la obtención de materiales cerámicos altamente densos con propiedades mecánicas sobresalientes, alta resistencia a ambientes LTD y una amplia gama de intensidades de color con una menor temperatura de sinterización y tiempos de espera más cortos en comparación con el método convencional, de este modo se reducen considerablemente los costes de producción. Esta prometedora técnica de procesado “eco-friendly” puede ayudar a reemplazar a los recubrimientos de porcelana de una forma económicamente rentable y sostenible.

En el segundo estudio realizado, se ha podido investigar el comportamiento durante la sinterización mediante microondas de las muestras LSM y LSM-YSZ, aplicando máximos en el campo eléctrico y campo magnético por separado. Se ha podido obtener materiales con densidades $>95\%$, con una inhibición del crecimiento de grano utilizando ambos campos. En comparación con la sinterización convencional, el uso del calentamiento rápido por la técnica de microondas conduce a una mayor densificación de los materiales LSM y del LSM-YSZ con temperaturas de sinterización menores. Mediante el uso del campo- H en el calentamiento por microondas se han obtenido microestructuras más uniformes y densas en comparación con las obtenidas con la sinterización mediante el campo- E . Este distinto comportamiento en el calentamiento,

puede ser debido a los bucles de corriente inducidos y la posterior generación de fuerzas de Laplace aplicadas, lo que mejora los mecanismos de difusión promovidos por la densificación. Estos resultados resultan muy prometedores para el diseño y fabricación de microestructuras controladas de materiales cerámicos avanzados.

En resumen, un proceso eficiente de sinterización por microondas permitirá la fabricación de componentes con características estructurales controlables. Resolver tales problemas requiere enfoques multiescala y técnicas especiales de optimización. La incorporación de nuevos avances en los estudios del campo electromagnético de microondas sobre los fenómenos de transporte de masas debería conducir al desarrollo y dominio industrial de una tecnología de sinterización por microondas capaz de producir materiales de alta calidad con microestructuras novedosas y propiedades únicas.

En el tercer y último estudio se ha podido determinar que el factor energético es uno de los temas más relevantes para el uso de las microondas como una fuente de energía limpia para la fabricación de materiales circón-circona. El ciclo total de procesado se reduce un 88%, en comparación al proceso convencional, lo cual demuestra que esta tecnología conlleva un ahorro de costes y energía significativo. Los composites $ZrSiO_4$ - ZrO_2 obtenidos son altamente densos, alcanzando valores de >98% a 1550 °C y 1600 °C por el método convencional, mientras que por microondas se han obtenido densidades similares pero a tan solo 1300 °C, se ha reducido la temperatura final casi un 20%. Las imágenes de microscopia electrónica de barrido muestran una distribución homogénea de fases y tamaño de grano. Se puede observar una distribución bimodal en las mezclas sinterizadas por tecnología de microondas, con un tamaño de partícula más pequeño en el caso de la circona.

En cuanto a las propiedades mecánicas, el valor más alto de dureza (~14.0 GPa) corresponde al composite con un 20 %vol. $ZrSiO_4$ sinterizado mediante microondas a 1300 °C-10 min, mientras que por calentamiento convencional a 1600 °C el valor obtenido ha sido de 13.5 GPa. Los mejores valores de tenacidad a la fractura se pueden encontrar en los composites con altos porcentajes de circona obtenidos mediante microondas a 1300 °C. En general, la sinterización rápida por microondas es una técnica competitiva y pionera comparada con el método tradicional con menores tiempos de procesado, menores temperaturas.

En resumen, se puede concluir que mediante los tres estudios realizados se han obtenido resultados que demuestran el potencial de la técnica de microondas, así como

la versatilidad de los composites basados en circona. Mediante esta técnica no-convencional ha sido posible obtener composites cerámicos con propiedades mejoradas en comparación con los mismos composites sinterizados empleando la metodología convencional. También se ha demostrado la alta efectividad de la sinterización mediante máximo en el campo magnético de la radiación de microondas en los composites con componentes ferromagnéticas, lo cual permite obtener microestructuras más controladas y cerámicas altamente densas. Por último, en todos los estudios las temperaturas de sinterización por microondas para conseguir densidades similares a las obtenidas por convencional, ha sido entre 200 y 300 °C menor y los ciclos de sinterizado han pasado de varias horas (>8h) a minutos (<40 min). Todo ello conlleva una reducción de los costes de fabricación, un menor consumo energético y una menor huella de carbono, convirtiendo la tecnología de microondas en una opción más barata y más amigable con el medio ambiente.

7.2 TRABAJOS FUTUROS

Los resultados y conclusiones obtenidos en este trabajo tienen una implicación relevante en el uso de la sinterización por microondas para la fabricación de composites base circona y de cerámicas ferromagnéticas. Sin embargo, hay otros aspectos importantes que son necesarios investigar para obtener un conocimiento más profundo de los parámetros y condiciones que afectan a los mecanismos de sinterización de los materiales cerámicos cuando son sinterizados mediante tecnología de microondas.

Uno de los objetivos futuros del grupo de investigación es mejorar las cavidades de los equipos de microondas para que sea posible la sinterización de más de una muestra al mismo tiempo y de muestras con morfologías más complejas. Los equipos actuales son capaces de sinterizar una única muestra, de este modo es necesario mejorar el diseño de la cavidad para optimizar el proceso de conformado y sinterizar más de una pieza al mismo tiempo. De este modo se conseguiría optimizar los recursos disponibles.

Otra de las nuevas líneas de investigación sería ampliar el estudio de la implicación de los campos eléctricos y magnéticos de las microondas en el tamaño de grano y propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas de materiales ferromagnéticos como las ferritas o las manganitas de lantano dopadas con diferentes elementos.

ANEXO I. PARTICIPACIONES EN CONGRESOS

1. Sheila Moratal Ruiz, M^a Dolores Salvador, Adolfo Fernández, Marta Suárez, Amparo Borrell. *Fabricación de materiales de circona dopados con hierro para su uso en prótesis dentales*. LVII CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA Y VIDRIO, Castellón, España. Del 26 al 29 de octubre de 2020.
2. Sheila Moratal Ruiz, Amparo Borrell, M^a Dolores Salvador. *Zircon-Zirconia composites sintered through microwave technology*. EUROPEAN CONGRESS AND EXHIBITION ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES (EUROMAT 2021), Virtual Conferenc. Del 12 al 16 de septiembre de 2021.
3. Sheila Moratal Ruiz, René Guillen, M^a Dolores Salvador, Rut Benavente, Felipe L. Peñaranda-Foix, Rodrigo Moreno, Amparo Borrell, *Comparative study of mechanical and microestructural properties of LSM ceramics obtained by e-field and h-field*. 18th INTERNATIONAL CONFERENCE ON MICROWAVE AND HIGH FREQUENCY APPLICATIONS, (AMPERE 2021), Virtual Conference. Del 13 al 16 de septiembre de 2021.
4. Sheila Moratal Ruiz, Amparo Borrell, M^a Dolores Salvador, Rut Benavente, Rodrigo Moreno. *Efecto de la sinterización rápida de microondas y el procesado coloidal en las propiedades de composites circón-circona*. XVI CONGRESO NACIONAL DE MATERIALES, Ciudad Real, España. Del 28 al 1 de julio de 2022.
5. Sheila Moratal, M^a Dolores Salvador, Rut Benavente, Amparo Borrell, Adolfo Fernández, Marta Suárez, Antonio Alonso, Eduardo Rosado, Rodrigo Moreno. *Zircon-Zirconia composites sintered through Spark Plasma Sintering technology*. XVII ECERS CONFERENCE AND EXHIBITION, Cracovia, Polonia. Del 10 al 14 de julio de 2022.