

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 800 184**

51 Int. Cl.:

C04B 35/443 (2006.01)

B32B 18/00 (2006.01)

C04B 35/486 (2006.01)

C04B 35/645 (2006.01)

C04B 41/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2017 PCT/DE2017/000189**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.02.2018 WO18019316**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2017 E 17745967 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020 EP 3490957**

54 Título: **Procedimiento para el refuerzo de cerámicas transparentes, así como cerámica**

30 Prioridad:

28.07.2016 DE 102016009153

11.08.2016 DE 102016009730

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.12.2020

73 Titular/es:

**FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH (100.0%)
52425 Jülich, DE**

72 Inventor/es:

**GUILLON, OLIVIER;
RUBAT DU MERAC, MARC y
BRAM, MARTIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 800 184 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el refuerzo de cerámicas transparentes, así como cerámica

5 La invención se refiere al campo de la cerámica y afecta a componentes compuestos transparentes, que presentan una tenacidad a la rotura elevada. La invención se refiere en especial a un nuevo procedimiento para reforzar y solidificar cerámicas policristalinas transparentes, así como para influir selectivamente sobre el índice de refracción y la reflexión.

Estado de la técnica

Por la literatura son conocidos numerosos componentes transparentes con transmisión lumínica elevada casi independientemente del grosor para longitudes de onda en el rango ultravioleta, visible e infrarrojo.

10 En el caso de espinelas de Mg-Al cúbicas, a modo de ejemplo se puede realizar una transparencia clara de componentes con grosores en el intervalo de cm, siempre que la porosidad residual se pueda reducir a menos de centésimas. A tal efecto se realiza por regla general un paso de sinterización a temperaturas elevadas por encima de 1500°C, lo que puede conducir desfavorablemente, no obstante, a una aptitud para carga reducida debido al crecimiento de grano.

15 Investigaciones más recientes muestran que las cerámicas de espinela finamente cristalinas pueden evitar este inconveniente. Estas cerámicas de espinela presentan una baja dependencia de la transmisión respecto al grosor de capa y una transmisión elevada a través de un amplio intervalo de longitudes de onda de UV a IR ($\lambda = 2 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-6}$). Además, debido a su tamaños de grano reducidos hasta $< 1 \mu\text{m}$, estas presentan una dureza elevada (HV10 = 1450-1500) [1].

20 En la Figura 1 se representa una vision general de la transmisión de la longitud de onda para diferentes materiales. En este caso se representaron datos obtenibles a partir de la bibliografía para PC [2] y borosilicato [3] junto con los de c-ZrO₂ cúbico [4] y MgAl₂O₄ [5] en un diagrama.

25 Para el empleo como capas protectoras se plantean requisitos elevados en tales cerámicas transparentes. En este caso, en especial una dureza elevada, además de un módulo de elasticidad elevado, cuentan entre las condiciones más importantes para un efecto protector elevado.

La dureza de cerámicas policristalinas sinterizadas a máxima densidad puede ser tanto mayor como también menor que la de los correspondientes monocristales, en especial si se presenta una estructura de grano fino.

30 En este caso, la resistencia a la rotura de cerámicas transparentes es claramente menor que los valores teóricos previstos, de modo que las cerámicas transparentes compiten con vidrios o monocristales solo en casos de aplicación especiales debido a sus costes de fabricación, actualmente más elevados.

Para metales, aleaciones, vidrios y cerámicas no transparentes ya se describió anteriormente que, mediante la introducción de tensiones compresivas en la superficie de componentes, se puede efectuar una solidificación, o bien un refuerzo.

35 A modo de ejemplo, por el estado de la técnica es sabido que se puede efectuar una solidificación, o bien un refuerzo, de cerámicas no transparentes mediante la producción de materiales compuestos laminados. En este caso, por una parte se emplean diferentes cerámicas, que presentan respectivamente diferentes coeficientes de dilatación térmica. Por otra parte, también un dopaje con cationes, por ejemplo mediante implante de iones que presentan un radio atómico mayor que los cationes de la estructura básica, provoca la formación de una tensión compresiva en la superficie.

40 Los procedimientos conocidos hasta la fecha para reforzar cerámicas no transparentes mediante la introducción de tensiones compresivas en la superficie no son transferibles sin más a cerámicas transparentes, ya que las cerámicas no transparentes no plantean los mismos requisitos en la transparencia que se presentan a continuación:

- las superficies límite entre cerámicas transparentes con diferentes índices de refracción deben presentar orientación plana y perpendicular a la luz incidente.

45 - Las zonas con diferentes índices de refracción, las grietas o los poros, deben estar presentes solo en menos de 0,01 % en volumen del material.

- La tensión propia de cerámicas transparentes debe presentar orientación perpendicular a la luz incidente de manera homogénea, así como los gradientes de tensión deben presentar orientación perpendicular a la luz incidente.
 - 5 - La estructura cristalina se debe extender sin cambios hasta la capa límite, en especial en el caso de estructuras cúbicas.
 - Los tamaños de grano de cerámicas policristalinas birrefringentes transparentes se deben situar por debajo de las longitudes de onda de la luz incidente previstas.
 - Además, las propiedades de una cerámica transparente respecto a la transparencia no se deben modificar durante la producción de la cerámica.
- 10 De este modo, en el documento DE 10 2011 080 378 A1 se describen por ejemplo un cristal transparente para aplicaciones de seguridad, que evita los inconvenientes previos respecto a la transmisión y la calidad de cerámicas transparentes policristalinas, así como el efecto protector limitado, como el que muestran los monocristales de Al_2O_3 en comparación con cerámicas sinterizadas de Al_2O_3 o espinela. A tal efecto se pone a disposición un cristal transparente, en el que el compuesto está constituido por varias capas que están dispuestas sucesivamente, y de las cuales al menos una capa está constituida por una o varias placas de espinela de aluminato de magnesio monocristalina dispuestas a modo de mosaico o en serie.

15 Por el documento DE 10 2004 004 259 B3 es conocida además una cerámica sinterizada transparente policristalina con estructura cristalina cúbica de espinela de Mg-Al, oxinitruro de Al, ZrO_2 o granate de Y-Al, o una estructura mixta constituida por estos componentes, que presenta, con un tamaño de grano medio D en el intervalo $60 \text{ nm} < D < 10 \mu\text{m}$, una dureza Vickers HV10 $> 13 \text{ GPa}$.

20 Por el documento CN 105 016 776 A (resumen y publicación CN) es conocido un procedimiento para la producción de una cerámica transparente policristalina (AION), en el que se genera un área próxima a la superficie con un coeficiente de dilatación térmica, o bien una tensión compresiva diferente, mediante un tratamiento térmico en una capa de polvo que contiene Mg por medio de una infiltración.

25 En el documento US 2013/0078398 A1 se describe un procedimiento en el que se produce una carcasa de cerámica multicapa. Esta presenta una capa interna y capas superficiales, uniendo la capa interna las capas superficiales entre sí. El laminado cerámico multicapa presenta una resistencia transversal elevada a través de las capas superficiales, ya que estas capas superficiales presentan un coeficiente de dilatación térmica (CTE) que es menor que el de la capa interna. Los diferentes coeficientes de dilatación térmica generan una tensión compresiva.

30 Por el documento WO 2009/038674 A2 es conocido un procedimiento para la producción de una cerámica transparente, en el que la cerámica transparente policristalina (YAG) se produce como laminado de capas de YAG con diferentes grados de dopaje.

35 Tanto el documento EP 2778252 A2 como también el documento US 5,702,264 dan a conocer además procedimientos para la producción de un cristal de zafiro transparente monocristalina, generándose una zona con una tensión compresiva para la mejora de la resistencia a la rotura por medio de un revestimiento.

Tarea y solución

La tarea de la invención es poner a disposición otras cerámicas sinterizadas transparentes policristalinas con una tenacidad a la rotura mejorada frente al estado de la técnica.

40 Además es tarea de la invención indicar un correspondiente procedimiento de producción para estas cerámicas transparentes policristalinas mejoradas.

Las tareas de la invención se solucionan mediante un procedimiento para la producción de una cerámica transparente policristalina con las características de la reivindicación principal, así como mediante una cerámica transparente policristalina con las características según la reivindicación secundaria.

45 De las reivindicaciones relacionadas respectivamente resultan configuraciones ventajosas del procedimiento y de la cerámica.

Objeto de la invención

En el ámbito de la invención se descubrió que, a través de la formación de tensiones compresivas en el área próxima a la superficie de una cerámica transparente policristalina se puede reforzar esta claramente, y en especial mejorar la tenacidad a la rotura.

5 En el ámbito de la invención, bajo el concepto “transparente” o “transparencia” se entiende una transparencia clara, como se da, por ejemplo, para cristal de ventanas en la zona de la luz visible. De este modo, transparente se diferencia de translúcido, que caracteriza una propiedad translúcida, y de este modo una transparencia parcial. Un ejemplo típico de la vida diaria es el cristal mate.

10 La fuerza de rotura es un concepto empleado en el ensayo de materiales para la fuerza que se requiere para romper o desgarrar un cuerpo de ensayo bajo aumento uniforme de la carga. La fuerza de rotura se indica generalmente como fuerza (en N) o como tensión de rotura, o bien tenacidad a la rotura, referida a la sección transversal del componente (en N/mm²).

15 La resistencia se puede diferenciar más extensamente en resistencia a la tracción, resistencia a la presión, resistencia a la flexión, resistencia al cizallamiento o resistencia a la torsión según tipo de aplicación de fuerza. La resistencia es una magnitud dependiente del material, y también depende en especial de la temperatura. Por regla general, los materiales frágiles se rompen tras una deformación puramente elástica sin proporciones plásticas, y de este modo poseen un alargamiento de rotura reducido. La resistencia se determina mediante las fuerzas de unión en el retículo cristalino, así como mediante defectos e irregularidades en la estructura (por ejemplo límites de grano, poros, átomos ajenos o fases ajenas), al igual que mediante defectos en la superficie (por ejemplo rugosidades o arañazos). Según
20 tipo de defectos, la resistencia se puede aumentar, o bien reducir.

Por el contrario, la tenacidad a la rotura describe la resistencia de un material frente al progreso de fractura. El valor característico del material es el factor crítico de intensidad de tensión K_{IC} , en el que comienza el progreso de fractura inestable.

25 La invención pone a disposición un procedimiento con el que se puede mejorar ventajosamente la tenacidad a la rotura de una cerámica policristalina transparente. En este sentido, la invención también pone a disposición cerámicas policristalinas transparentes con una tenacidad a la rotura mejorada.

30 Estas mejoras se pueden examinar en especial mediante una medición, que transcurre análogamente a un ensayo de dureza. En un ensayo de dureza se mide la resistencia de un cuerpo de ensayo contra la penetración de otro cuerpo más duro. En este caso, la dureza de un cuerpo depende en especial de la estructura que se presenta en el cuerpo. En este caso influye el tipo de retículo cristalino y también el tipo de procesado en la producción del cuerpo.

Para el ensayo de dureza se emplea, a modo de ejemplo, el procedimiento según Vickers. En este caso se aplica un cuerpo de penetración en forma de una pirámide con una fuerza de ensayo F [en N] verticalmente en la superficie del cuerpo de ensayo. La superficie básica de la pirámide es cuadrada, el ángulo entre los lados opuestos asciende a 136°. A partir del valor medio de las diagonales de la indentación de ensayo se puede calcular la dureza Vickers.

35 Para la comprobación de la tenacidad a la rotura se puede aplicar un procedimiento análogo. Sin embargo, en este caso no solo se consideran las indentaciones de ensayo de las diagonales, sino también las grietas que parten de estas. Además, mediante la selección del cuerpo de ensayo se pueden obtener diferentes profundidades de indentación, de modo que se pueden extraer conclusiones sobre un revestimiento próximo a la superficie, así como sobre una zona más profunda. La comprobación de la tenacidad a la rotura aquí propuesta tiene en especial fines comparativos, y no proporciona generalmente valores de medición absolutos con respecto a la tenacidad a la rotura.
40

45 Por el contrario, la tenacidad a la rotura de cerámicas frágiles se puede estimar a partir de la longitud de fractura resultante con buena exactitud a través de la ecuación de Anstis et al. [6]. Si el cuerpo de Vickers se presiona en la muestra con la fuerza F en el ensayo de dureza, se produce una indentación de ensayo que documenta la dureza H del material. En el caso de materiales frágiles se produce adicionalmente la formación de una grieta de longitud c en los ángulos de la indentación de ensayo. El factor de intensidad de tensión característico para el material se calcula según Anstis con conocimiento del módulo E del material:

$$K_{IC} = 0,016(E / H)^{1/2} \left(\frac{F}{c^{3/2}} \right)$$

5 Son materiales conocidos para cerámicas transparentes en especial dióxido de zirconio policristalino (ZrO_2), cuya fase cúbica se estabiliza mediante dopajes con, por ejemplo, Y, Sc, Mg, Ce o Ca, o corindón ($\alpha-Al_2O_3$), o bien cerámica de espinela ($MgAl_2O_4$). Además, también son conocidas cerámicas transparentes a partir de oxinitruro de Al o granate a base de Y y Al. En este caso, la transparencia varía frecuentemente con el tamaño de la estructura, y frecuentemente muestra ya una transparencia poco clara con tamaños de estructura $> 20 \mu m$. El grosor de cerámicas autoportantes transparentes se sitúa en el intervalo de $100 \mu m$ hasta varios cm, descendiendo generalmente la transparencia con grosor de capa creciente. Además, para garantizar la transparencia, el número de defectos en la estructura, así como en la superficie, no debe sobrepasar un valor crítico.

10 Para el refuerzo y el aumento de la tenacidad a la rotura de una cerámica policristalina transparente, la invención propone generar una tensión compresiva en al menos un área próxima a la superficie. Según la invención, esto se puede efectuar por dos vías diferentes.

15 A tal efecto, en la superficie de un cuerpo policristalino transparente cerámico se puede disponer un área superficial compatible con este, plana y unida mediante enlace iónico o covalente, policristalina transparente cerámica (1ª forma de realización), o bien dentro de una cerámica policristalina transparente se puede generar una zona plana, próxima a la superficie, con un gradiente continuo (S), en relación con el contenido del elemento de dopaje, o bien de la composición estequiométrica de la cerámica (2ª forma de realización). La Figura 2 muestra esquemáticamente una visión de conjunto de las soluciones proporcionadas por la invención.

20 En una configuración especial de la invención está previsto que, para el refuerzo y el aumento de la tenacidad a la rotura de una cerámica policristalina transparente se genere respectivamente una tensión compresiva en dos lados opuestos (lado delantero y trasero) en las zonas próximas a la superficie. En este caso se habla de una estructura tipo sandwich.

25 Mediante un tratamiento térmico a temperaturas por encima de $800^\circ C$, la 1ª forma de realización se puede transformar ventajosamente en la 2ª forma de realización, pudiéndose generar en este caso un número indefinido de estados de transición, que ya no presentan superficies límite nítidas por una parte, como la 1ª forma de realización, y en los que el gradiente generado no llega completamente hasta la superficie por otra parte, como en la 2ª forma de realización.

30 Esto significa que, mediante la selección de materiales de partida en combinación con un tratamiento térmico adaptado, se puede ajustar exactamente el gradiente en la zona de transición de la superficie en contacto con la zona a granel, a modo de ejemplo el gradiente de la concentración de itrio, y de este modo también la tensión compresiva resultante en este área. De este modo, con el procedimiento según la invención se pueden obtener tensiones compresivas hasta valores que son comparables con los de vidrios de intercambio iónico. No obstante, simultáneamente, de este modo no se influye de manera negativa sobre las propiedades ópticas de la cerámica, ya que la superficie es lisa ópticamente de manera regular, es plana y está exenta de poros, y presenta fases secundarias reducidas.

35 Frente a los revestimientos conocidos por el estado de la técnica, con las típicas transiciones nítidas, la formación de una transición continua (gradiente) según la invención ha demostrado ser especialmente ventajosa para la mejora de la adherencia del revestimiento. Además, en el caso de una carga metálica y/o ciclos de temperatura duros, esto conduce a una clara prevención de la formación de grietas en la superficie límite.

40 Debido a los diferentes coeficientes de dilatación térmica entre el material a granel del área superficial policristalina transparente cerámica (α_B) y el área superficial policristalina transparente cerámica aplicada (α_S) por una parte, o entre el material a granel del cuerpo policristalino transparente cerámico (α_B) y el área con el gradiente estequiométrico (α_G) por otra parte, en la superficie del cuerpo, o bien en el área próxima a la superficie, se pueden desarrollar ventajosamente tensiones compresivas de este modo. En este caso, el índice *S* representa en lo sucesivo un área próxima a la superficie, el índice *B* representa la fase a granel, y el índice *G* representa un área graduada dentro de la cerámica.

45 Las tensiones compresivas se producen en el enfriamiento de la temperatura de sinterización, o bien de la temperatura de tratamiento térmico, ya que la zona a granel tiende a contraerse en gran medida debido a los coeficientes de dilatación más elevados. No obstante, esta contracción se impide parcial o completamente mediante la capa próxima a la superficie con menor coeficiente de dilatación, con lo cual resultan tensiones compresivas en el área próxima a la superficie siempre que estas no se reduzcan debido a la formación de grietas o la deslaminación. Es ventajoso un gradiente continuo de los coeficientes de dilatación (2ª forma de realización y estados de transición) para contrarrestar una formación de grietas, o bien una deslaminación.

50 En este sentido, para la producción de una cerámica policristalina transparente según la 1ª forma de realización (véase la Figura 2), la invención se refiere a un procedimiento para la producción de un área superficial 3 plana, unida

5 mediante enlace iónico o covalente, policristalina transparente cerámica (revestimiento) sobre un cuerpo 1, igualmente policristalino transparente cerámico. El área superficial 3 compatible policristalina transparente cerámica presenta en este caso un menor coeficiente de dilatación térmica que el cuerpo 1 ($\alpha_S < \alpha_B$). En este caso, el cuerpo 1 policristalino transparente cerámico y el área superficial 3 policristalina transparente cerámica compatible con este están unidos entre sí mediante enlace iónico o covalente a través de una superficie límite 2 plana.

En este caso, la producción de una cerámica policristalina transparente según la 1ª realización se puede efectuar a través de diferentes rutas de procedimiento, de las que se reproducen dos a modo de ejemplo en la Figura 3.

10 Una primera variante de procedimiento (ruta 1a) para la generación de una cerámica policristalina transparente prevé, a modo de ejemplo, que se genere un cuerpo verde cerámico a partir de un correspondiente polvo de partida cerámico, en caso dado tras un reacondicionamiento de polvo, a través de prensado uniaxial. Opcionalmente, el cuerpo verde también se puede prensar por vía isostática en frío, con lo cual se aumenta la homogeneidad de la distribución de densidad en el cuerpo verde. A continuación, el cuerpo verde se sinteriza sin presión al aire. En este caso, el cuerpo verde sinterizado presenta en general una densidad de aproximadamente 95 % de la densidad teórica, de modo que una parte predominante de los poros se presenta como porosidad cerrada y, por consiguiente, ya no presenta una unión con la superficie del componente.

15 A esto sigue una compresión posterior de los poros cerrados en el cuerpo sinterizado mediante prensado isostático en caliente, que se realiza generalmente bajo gas de protección (por ejemplo Ar) como medio de transferencia de presión. El gas de protección posee en general una presión parcial de oxígeno claramente por debajo de 0,2 bar, de modo que el proceso HIP para cerámicas de óxido presenta condiciones reductoras.

20 Si en este caso, debido a las condiciones reductoras, se elimina oxígeno del retículo cristalino, generalmente se llega a una decoloración del componente, en especial a una coloración negra, que va acompañada de una reducción de la transparencia. Para revertir este efecto, a continuación del proceso HIP se puede efectuar opcionalmente una evacuación a una atmósfera oxigenada, con lo cual el cuerpo cerámico se vuelve de nuevo transparente mediante reoxidación, es decir, mediante reincorporación de oxígeno en el retículo cristalino.

25 Antes de un tratamiento posterior, es decir, en especial antes de un revestimiento funcional, el componente se pule hasta calidad óptica en la superficie prevista para el revestimiento.

30 Una segunda variante de procedimiento (ruta 1b) para la generación de una cerámica policristalina transparente prevé, a modo de ejemplo, que un polvo de partida cerámico correspondiente se moldee para dar un cuerpo cerámico, en caso dado tras un reacondicionamiento del polvo, a través de prensado en caliente. Opcionalmente, antes de este paso también se puede efectuar adicionalmente un prensado uniaxial.

El cuerpo policristalino transparente cerámico se evacúa a continuación a una atmósfera oxigenada.

Antes de un tratamiento posterior, es decir, en especial antes de un revestimiento funcional, el cuerpo policristalino transparente cerámico se pule hasta calidad óptica en la superficie prevista para el revestimiento.

35 La producción de un área superficial plana, unida mediante enlace iónico o covalente, policristalina transparente cerámica (revestimiento funcional) en un cuerpo policristalino transparente cerámico generado anteriormente, en especial producido según la ruta 1a o 1b, se efectúa entonces a través de métodos de aplicación convencionales, como por ejemplo revestimiento por inmersión (dip-coating) con subsiguiente sinterización a temperaturas moderadas por debajo de 1000°C, revestimiento por rotación (spin-coating) con subsiguiente sinterización a temperaturas moderadas o inyección térmica. También son procedimientos especialmente ventajosos la precipitación física en fase gaseosa (PVD), la precipitación química en fase gaseosa (CVD), la deposición electroquímica o la pulverización catódica por magnetron.

40 Como material para el revestimiento funcional es apropiado Y_2O_3 para cerámicas de YSZ (YSZ = ZrO_2 dopado con Y_2O_3). Es importante que el material para el área superficial 3 policristalina transparente cerámica se seleccione de modo que su coeficiente de dilatación térmica sea menor que el del cuerpo cerámico 1 ($\alpha_S < \alpha_B$), de modo que, tras el enfriamiento de la temperatura de revestimiento, se forme una tensión compresiva en el área próxima a la superficie de la cerámica.

45 Por regla general, directamente tras el revestimiento se presenta una cerámica transparente de la 1ª forma de realización. Para cerámicas de YSZ, esta se puede transformar en la 2ª forma de realización mediante un tratamiento térmico a temperaturas de 1400°C en función del tiempo de retención, o bien en estados de transición según la Figura 2 en el caso de tiempos de retención correspondientemente más cortos.

La capa superficial 3 transparente cerámica compatible aplicada sobre la superficie del cuerpo 1 policristalino transparente cerámico presenta preferentemente un grosor de capa menor que 5 μm , en especial menor que 1,5 μm . No obstante, la capa aplicada debía presentar un grosor de capa mínimo de 0,1 μm .

5 El área superficial 3 transparente cerámica aplicada presenta además una estructura cristalina homogénea cerámica. Debido a la compatibilidad entre el cuerpo cerámico 1 y el revestimiento funcional 3 se impide además ventajosamente la formación de fases secundarias con poros y/o índices de refracción diferentes.

De este modo, el área superficial 3 policristalina transparente cerámica aplicada compatible mantiene las propiedades de material a granel de la cerámica del cuerpo cerámico 1 respecto al comportamiento de permeabilidad, ventajosamente también en el área superficial.

10 De este modo se puede producir una cerámica policristalina transparente según la invención conforme a la 1ª forma de realización, que además se puede transformar fácilmente en la 2ª forma de realización de la invención, de modo ventajoso mediante un tratamiento térmico a través de diversos estados de transición.

15 Una alternativa a los procedimientos citados anteriormente para la generación de una cerámica policristalina transparente según la invención conforme a la 2ª forma de realización prevé que la cerámica se produzca directamente a partir de los correspondientes polvos de partida para el cuerpo cerámico y para el revestimiento funcional, y estos se sintericen, o bien se presen conjuntamente. En este caso, el material para el revestimiento funcional presenta un coeficiente de dilatación térmica menor que el material para el cuerpo cerámico. A tal efecto, en la Figura 4 se representan esquemáticamente, asimismo a modo de ejemplo, dos rutas de procedimiento adicionales 2 y 3.

20 Mediante el tratamiento térmico efectuado en este caso se efectúa simultáneamente la formación de un área con una estequiometría graduada, que conduce completamente a la 2ª forma de realización según duración del tratamiento térmico, o bien a uno de los estados de transición citados anteriormente, en los que, por una parte, aún se presenta una capa próxima a la superficie constituida por el material de revestimiento, pero por otra parte también se ha formado un área con un gradiente de elemento de dopaje, o bien una modificación continua de la estequiometría de la cerámica.

25 Una variante de procedimiento (ruta 2) para la generación de una cerámica policristalina transparente prevé, a modo de ejemplo, que los correspondientes polvos de partida cerámicos se introduzcan en un molde de prensado para el cuerpo cerámico y el área próxima a la superficie, en caso dado tras un reacondicionamiento de polvo, a través de llenado secuencial, y se presen en este, en primer lugar uniaxialmente. De manera opcional se puede efectuar un paso de prensado isostático en frío. En este caso, el llenado del molde de prensado con los polvos se efectúa de modo que se crea una superficie límite plana entre ambos polvos diferentes.

30 En principio se deben citar como materiales apropiados a tal efecto los mismos que también se pueden emplear en las variantes de procedimiento de las rutas 1a y 1b para el cuerpo cerámico y el revestimiento funcional. Es importante que el material para el área próxima a la superficie se seleccione de modo que su coeficiente de dilatación térmica sea menor que el del cuerpo cerámico restante, de modo que, tras un tratamiento térmico, se forme una tensión compresiva en el área próxima a la superficie de la cerámica.

35 Alternativamente al llenado secuencial de un molde de prensado, también puede estar prevista una colada en cinta secuencial con ambos, o en caso dado varios polvos de partida cerámicos correspondientes, con un desaglomerado subsiguiente.

40 El compuesto presente en forma de polvo, por consiguiente de 2 capas, se somete a continuación a una sinterización simultánea de ambas capas, a una denominada cosinterización, con lo cual se obtiene una densidad de aproximadamente 95 % de la densidad teórica.

Para obtener la transparencia, a esto siguen una compresión posterior del compuesto cosinterizado mediante prensado isostático en caliente bajo condiciones reductoras.

45 Siempre que en este caso se elimine oxígeno de la cerámica policristalina transparente y esto vaya acompañado de una decoloración de la cerámica, en especial una coloración negra, a continuación se puede efectuar opcionalmente una evacuación a una atmósfera oxigenada, con lo cual la cerámica policristalina se vuelve de nuevo transparente.

Las superficies frontales del compuesto se pulen hasta calidad óptica para eliminar rugosidades superficiales y arañazos, que limitan la transparencia y la tenacidad a la rotura.

Otra variante de procedimiento (ruta 3) para la generación de una cerámica policristalina transparente prevé, a modo de ejemplo, que los correspondientes polvos de partida cerámicos para el cuerpo cerámico y el área próxima a la superficie, en caso dado tras un reacondicionamiento de polvo, se introduzcan en un molde de prensado a través de llenado secuencial, creándose también en este caso una superficie límite plana entre ambos polvos diferentes.

5 De manera opcional, esta carga de polvo se puede precompactar uniaxialmente.

A esto sigue una compresión del polvo cargado secuencialmente mediante prensado en caliente, que se realiza en un paso. En este caso, durante la sinterización a través de un sistema de estampado se aplica una presión uniaxial sobre el polvo, de modo que se obtiene una compresión completa del cuerpo cerámico y del área próxima a la superficie. En este caso no es necesaria una compresión isostática en caliente posterior, ya que la compresión completa se obtiene tras el prensado en caliente.

También el prensado en caliente se realiza generalmente en gas de protección (por ejemplo argón) o en vacío, de modo que se presentan condiciones reductoras análogamente al prensado isostático en caliente para cerámicas de óxido. Además, también el material de estampado empleado habitualmente, grafito, puede provocar una eliminación de oxígeno de la cerámica de óxido, ya que en el área de contacto se puede formar CO_2 . Correspondientemente, por regla general se produce que el oxígeno se elimina de la estructura, y en caso dado esto va acompañado de una decoloración. Para revertir este efecto, a continuación se puede efectuar de nuevo una evacuación a una atmósfera oxigenada, con lo cual la cerámica policristalina se vuelve transparente de nuevo.

También en este caso, las superficies (véase anteriormente) se pulen hasta calidad óptica.

Ambos materiales diferentes del cuerpo cerámico y del revestimiento funcional se debían seleccionar de modo que, durante el proceso de producción de la cerámica policristalina transparente y del revestimiento policristalino transparente no se formen preferentemente fases secundarias, que presentan un índice de refracción diferente, en la superficie límite. Para una selección apropiada de la combinación de materiales son preferentes sistemas de sustancias que presentan una miscibilidad completa en el correspondiente diagrama de fases. Correspondientemente, en el diagrama de fases tampoco debían estar contenidas fases secundarias. Para el caso de que se puedan formar fases secundarias según el diagrama de fases, esto no tiene consecuencias desfavorables para la producción según la invención siempre que la formación de estas fases secundarias se efectúe tan lentamente que el intervalo de tiempo de tratamiento térmico durante la producción de la cerámica no sea suficiente para formar las fases secundarias habitualmente.

En los procedimientos de producción a través de polvos de partida, por ejemplo a través de las rutas 2 o 3, en caso dado también se pueden emplear más de dos materiales cerámicos diferentes. De este modo, por ejemplo en un molde de prensado, sobre una primera carga que comprende 8-YSZ (ZrO_2 dopado con 8 % en moles de Y_2O_3), se puede añadir una segunda capa que comprende 10-YSZ (ZrO_2 dopado con 10 % en moles de Y_2O_3), y finalmente otra capa que comprende 12-YSZ (ZrO_2 dopado con 12 % en moles de Y_2O_3). Ya que el coeficiente de dilatación térmica de dióxido de zirconio se reduce con proporción creciente de Y_2O_3 , también en este caso se presentaría un área próxima a la superficie que comprende 12-YSZ, que presenta un coeficiente de dilatación térmica menor que la capa situada por debajo, en este caso 10-YSZ, que presenta a su vez un coeficiente de dilatación térmica menor que la capa situada en la parte inferior, en este caso 8-YSZ. En el caso de un tratamiento térmico suficientemente largo, por regla general se efectúa un intercambio difusivo de iones Y^{3+} , que migran de las áreas próximas a la superficie hacia el YSZ menos dopado, mientras que los iones Zr^{4+} migran de las áreas menos dopadas hacia la superficie. De este modo, hacia la superficie se forma un área de YSZ graduada de manera continua con proporción creciente de Y_2O_3 . La proporción de ZrO_2 aumenta en el revestimiento de la superficie límite hacia la superficie. Siempre que se efectúe un tratamiento térmico más corto, en este sentido se producen estados de transición continuos de la composición de cerámica, inicialmente de tres capas, hasta una cerámica con áreas más o menos graduadas.

Se ha puesto de manifiesto que, con el procedimiento según la invención, se pueden generar revestimientos muy densos con una superficie límite lisa, plana, formándose una capa límite desordenada sin formación de fases secundarias y con un grosor de capa muy delgado, preferentemente de < 1 nm. Con el procedimiento según la invención se pueden generar tensiones compresivas en el área próxima a la superficie de hasta 750 MPa, que son comparables con las de vidrios reforzados por intercambio iónico (> 900 MPa -Schott Xensation®, > 850 MPa – Corning Gorilla®). Las huellas en forma de ranura en los revestimientos según la invención son regularmente más cortas, en especial tras un tratamiento térmico. Mediante un aumento de temperatura creciente (tratamiento térmico) se reduce simultáneamente la tensión compresiva propia, y se aumenta la resistencia a la rotura de manera significativa, lo que se puede atribuir a la contradifusión de cationes, por ejemplo Y^{3+} o Zr^{4+} , que conducen regularmente a un área más gruesa, compactada. Además, a modo de ejemplo mediante un revestimiento con itrio según la invención, se puede aumentar la transmisión y reducir la reflexión ventajosamente.

Parte de descripción especial

Seguidamente se explica la invención de manera más detallada por medio de tres ejemplos de realización y algunas figuras, sin que esto deba conducir a una limitación del ámbito de protección.

En este caso muestran:

- 5 la Figura 1: representación de la transparencia de diferentes materiales en el intervalo de longitudes de onda de > 0 a 6500 nm con datos de [2, 3, 4 y 5].
- La Figura 2: representación esquemática de las cerámicas policristalinas transparentes según la invención con correspondientes tensiones compresivas en el área próxima a la superficie.
- 10 La Figura 3: posibles pasos de procedimiento para la producción de una cerámica policristalina transparente según la 1ª forma de realización y, en caso dado, la 2ª forma de realización (rutas 1a y 1b).
- La Figura 4: posibles pasos de procedimiento para la producción de una cerámica policristalina transparente según la 2ª forma de realización (rutas 2 y 3).
- La Figura 5: transcurso de procedimiento esquemático para la producción de la cerámica a granel policristalina transparente con los parámetros de proceso presión y temperatura.
- 15 La Figura 6: representación de los coeficientes de dilatación térmica de YSZ con diferente dopaje de [7].
- La Figura 7: imagen al microscopio electrónico de barrido de un revestimiento de Y_2O_3 delgado plano, que se aplicó sobre un componente transparente que comprende 8-YSZ por medio de EB-PVD.
- La Figura 8: indentaciones de ensayo sobre la superficie
- (a) de un componente de 8-YSZ no revestido, transparente, y
- 20 (b) de un componente de 8-YSZ revestido con Y_2O_3 por medio de EB-PVD, tras un tratamiento térmico.
- La resistencia a la rotura se pudo aumentar en aproximadamente 30 % para el componente revestido según la invención.

- 25 1. Ejemplo de realización para la producción de una cerámica policristalina transparente según la 2ª forma de realización de la invención

Se reviste un componente cerámico pulido, transparente, que comprende ZrO_2 dopado con 8 % en moles de Y_2O_3 (8-YSZ), producible según una de las rutas 1a o 1b, con una capa delgada que comprende óxido de itrio (Y_2O_3). Alternativamente, como material sustrato también se puede emplear 10-YSZ (ZrO_2 dopado con 10 % en moles de Y_2O_3). El grosor de capa asciende aproximadamente a 750 nm. El revestimiento se efectúa por medio de tecnología EB-PVD (Electron Beam-Physical Vapour Deposition).

30

La siguiente Tabla 1 indica los parámetros de procedimiento de producción de la capa de Y_2O_3 por medio de EB-PVD ajustados en este caso.

Tabla 1:

Material objetivo	Y ₂ O ₃
Material sustrato (cuerpo cerámico), producido según la Figura 5	8-YSZ, o bien 10-YSZ
Temperatura de pulverización catódica	750°C
Grososres de capa del revestimiento funcional	0,75 μm, 1,5 μm
Tratamiento térmico para el ajuste definido de la transición graduada entre la cerámica a granel y el revestimiento por EB-PVD	1, 3, 6 y 12 horas aproximadamente 1450°C bajo aire

5 El compuesto transparente cerámico obtenido de este modo se calienta durante al menos 1 hora. No obstante, el calentamiento no se debía efectuar durante más de 24 horas, para evitar tanto una compensación de concentración completa en relación con el contenido en Y₂O₃ entre la cerámica a granel y el revestimiento como también un crecimiento de grano grueso de la cerámica a granel y el revestimiento. Ambos efectos están vinculados a una reducción no deseada de la tenacidad a la rotura. El calentamiento se efectúa hasta a temperaturas por encima de 1200°C, de modo especialmente ventajoso hasta 1450°C. A continuación se enfría rápidamente el compuesto. Un enfriamiento rápido se puede efectuar ventajosamente mediante extracción de un horno y enfriamiento a temperatura ambiente. No obstante, un enfriamiento rápido también se puede efectuar mediante inmersión en un líquido (el denominado enfriamiento brusco).

15 En el caso de una cerámica de YSZ revestida con Y₂O₃, tal tratamiento térmico conduce, a modo de ejemplo, a que los iones Y³⁺ del revestimiento funcional se difundan en el YSZ de la cerámica y los iones Zr⁴⁺ de la cerámica se difundan en el revestimiento de itrio y formen de este modo una área con un aumento continuo del contenido en Y₂O₃ en la cerámica de YSZ hacia la superficie del compuesto. La proporción de ZrO₂ desciende en el revestimiento de la superficie límite hacia la superficie, de modo que en la propia superficie se mantiene aún Y₂O₃ puro. A tal efecto, el tiempo de tratamiento térmico se debe seleccionar correspondientemente corto.

20 Una cerámica de YSZ con una proporción de Y₂O₃ más elevada presenta un coeficiente de dilatación térmica más reducido que una cerámica de YSZ con una proporción de Y₂O₃ más reducida. De este modo, en el área de YSZ graduada en la superficie se desarrolla una tensión compresiva tras un correspondiente tratamiento térmico. Por regla general, esta se compensa mediante una tensión de tracción en el interior del componente.

25 En la Figura 6 de [7] se representan los coeficientes de dilatación térmica α de dióxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio (YSZ) con diferentes proporciones molares de Y₂O₃ (de 3 % en moles a 10 % en moles). Cuanto mayor es la proporción de Y₂O₃ en el YSZ, tanto menor es el coeficiente de dilatación térmica. El Y₂O₃ presenta un coeficiente de dilatación aún menor (valores por debajo de 8.10⁻⁶ K⁻¹).

En la Figura 7 se representa una imagen al microscopio electrónico de barrido de un revestimiento de Y₂O₃ plano, que se aplicó por medio de EV-PVD sobre un cuerpo transparente cerámico que comprende dióxido de zirconio estabilizado con 8 % en moles de óxido de itrio (8-YSZ). Se muestra el área de rotura del sistema de capas.

30 El cuerpo transparente cerámico que comprende dióxido de zirconio estabilizado con 8 % en moles de óxido de itrio (8-YSZ) presentaba antes del revestimiento una transparencia preferentemente de más de 20 % en la zona visible y preferentemente más de 50 % en la zona infrarroja. Estas propiedades se mantuvieron también tras el revestimiento con Y₂O₃ y tras el tratamiento térmico. El factor de intensidad de tensión K_{IC} se estimó a partir de la longitud de fractura c partiendo de los ángulos de la indentación y corresponde a una tensión superficial de 90 MPa. La tenacidad a la rotura en el componente revestido y tratado térmicamente según la invención es significativamente mayor (de manera aproximada 30 %) que en un componente no revestido análogamente (véase la Figura 8).

Tabla 2: valores de tensión dentro de la cerámica estimados a modo de ejemplo

Material básico de YSZ	10-8-10	8-6-8	Y ₂ O ₃ -8-Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ -8-Y ₂ O ₃
Grosor de sustrato [mm]	2,4	2,4	2,4	2,4
Grosor de capa [μm]	100	100	10	1
Tensiones de tracción en el sustrato [MPa]	3,2	4,8	0,34	0,35
Tensiones compresivas en el área próxima a la superficie [MPa]	-78	-115	-844	-847

- 5 En las cerámicas citadas anteriormente se presentaban respectivamente revestimientos de dos capas. En este caso, "10-8-10" significa la sucesión de capas 10YSZ-8YSZ-10YSZ y "8-6-8" significa la sucesión de capas 8YSZ-6YSZ-8YSZ. En las dos últimas columnas se aplicó Y₂O₃ a ambos lados sobre una cerámica de 8YSZ. Los valores de tensión estimados teóricamente antes citados se determinaron en este caso con ayuda de coeficientes de expansión térmica conocidos por la bibliografía [7] según la siguiente fórmula de G. De Porte et al. [8]:

$$\sigma_{res1} = -\frac{\varepsilon_M E_1'}{1 + (t_1 E_1' / t_2 E_2')} \quad y \quad \sigma_{res2} = -\sigma_{res1} \frac{t_1}{t_2}$$

2. Ejemplo de realización para la producción de una cerámica policristalina transparente (no según la invención)

En otra configuración, la cerámica policristalina presenta MgAl₂O₄ y la capa aplicada sobre esta presenta MgO.

- 10 Una cerámica policristalina producida a través de la ruta 1a, o bien 1b, y pulida, que comprende MgAl₂O₄, se reviste a tal efecto con una capa delgada que comprende MgO. El grosor de capa del revestimiento funcional asciende a 1 μm. El propio revestimiento se efectúa por medio de tecnología EB-PVD (Electron Beam-Physical Vapour Deposition).

Los compuestos obtenidos de este modo se calentaron durante 1, 3, 6, o bien 12 horas, en argón a temperaturas como máximo de 1550°C, y a continuación se retiraron del horno y se enfriaron a temperatura ambiente.

- 15 En el caso de cerámica de MgAl₂O₄ revestida con MgO, el tratamiento térmico conduce a que los iones Mg²⁺ del revestimiento funcional se difundan en el MgAl₂O₄ de la cerámica, y los iones Al³⁺ de la cerámica se difundan en el revestimiento de MgO y formen de este modo un área de MgAl₂O₄ graduada hacia la superficie de la cerámica policristalina transparente, que está enriquecida con MgO hacia la superficie.

- 20 La espinela rica en MgO, que se forma en la superficie, presenta una constante de retículo cristalino mayor que la espinela de Al₂O₃ en el interior del componente, con lo cual se genera una tensión residual en la superficie tras un tratamiento térmico correspondiente, y por lo tanto se aumenta la tenacidad a la rotura.

- 25 El cuerpo transparente cerámico que comprende MgAl₂O₄ presentaba antes del revestimiento una transparencia preferentemente de más de 50 % en la zona visible y preferentemente más de 80 % en la zona infrarroja. Estas propiedades se mantuvieron también tras el revestimiento con MgO y tras el tratamiento térmico. La tenacidad a la rotura, que se determina a su vez a través del ensayo de dureza Vickers, en el componente revestido y tratado térmicamente según la invención, es significativamente mayor que en un componente no revestido de modo análogo.

3. Ejemplo de realización para la producción de una cerámica policristalina transparente según la 2ª forma de realización de la invención

- 30 En este caso se emplean materiales cerámicos en forma de polvo que presentan diferentes composiciones con diferentes coeficientes de dilatación térmica en cada caso. El área próxima a la superficie con la composición

estequiométrica graduada se forma en este caso por medio de una composición que presenta un coeficiente de dilatación térmica menor que el resto de la cerámica.

5 El polvo prensado comprende, a modo de ejemplo, polvo de 8-YSZ como capa inferior. Para el área próxima a la superficie se emplea YSZ más altamente estabilizado, en especial 12-YSZ. Otras configuraciones ventajosas (no según la invención) son, a modo de ejemplo, la combinación de polvo de YSZ con polvo de Y_2O_3 puro para el área próxima a la superficie, o también la combinación de polvo de $MgAl_2O_4$ con polvo de MgO para el área próxima a la superficie.

10 Los correspondientes polvos secos se introducen secuencialmente en un molde de prensado, de modo que se forma una superficie límite plana entre los diferentes materiales. Lo mismo se considera para la producción a través de colada en cinta con desaglomerado subsiguiente. También en este caso es nuevamente posible una estratificación, de modo que en la parte inferior y por encima de esta se forma respectivamente un área correspondiente próxima a la superficie (estructura tipo sandwich).

15 Los polvos se precompactan en primer lugar uniaxialmente y/o mediante prensado en frío según ruta de procedimiento, y a continuación se sinterizan, o bien se compactan posteriormente, de modo preferente a presiones alrededor de 300 MPa y/o temperaturas alrededor de 1450°C.

Bibliografía citada en esta solicitud:

- [1] Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systems IKTS: Transparente Spinell-Keramik ($MgO \cdot Al_2O_3$), <http://www.ikts.fraunhofer.de/de/forschungsfelder/werkstoffe/oxidkeramik/transparentkera mik/transpspinellkeramik.html>.
- 20 [2] Polycarbonat: D. C. Miller, M. D. Kempe, C. E. Kennedy, S. R. Kurtz, "Analysis of Transmitted Optical Spectrum Enabling Accelerated Testing of Multijunction Concentrating Photovoltaic Designs, Opt. Eng. 50 [1] 2011.
- [3] Borosilicate: Optical Spectrum of Borofloat Borosilicate Glass, Valley Design Corporation, www.valleydesign.com.
- [4] c-ZrO₂: I. Yamashita, M. Kudo, K. Tsukuma, "Development of Highly Transparent Zirconia Ceramics", TOSOH Research & Technology Review, Vol. 56 (2012).
- 25 [5] $MgAl_2O_4$: M. Rubat du Merac, PhD Thesis, Colorado School of Mines, 2014.
- [6] G. R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn and D.B. Marshall, A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) 533-538.
- [7] H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori, "Thermal Expansion Coefficient of Yttria Stabilized Zirconia for various Yttria Conents", Solid State Ionics 176, 613-619 (2005).
- 30 [8] G. de Portu, L. Micele, G. Pezzotti, "Laminated Ceramic Structures from Oxide Systems", Composites: parte B 37 556-57 (2006).

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de una cerámica transparente policristalina, en el que se forma dentro de la cerámica al menos un área plana transparente próxima a la superficie, que presenta un coeficiente de dilatación térmica menor que en la cerámica restante, y en el que se generan tensiones compresivas en el área próxima a la superficie tras un tratamiento térmico y un enfriamiento, caracterizado por que
- 5
- en un cuerpo transparente policristalino cerámico 1 con un coeficiente de dilatación térmica α_B se aplica un revestimiento plano transparente policristalino 3 con un coeficiente de dilatación térmica α_S como área próxima a la superficie con $\alpha_B > \alpha_S$,
 - generándose entre el cuerpo y el revestimiento una superficie límite 2 plana transparente y unida mediante enlace iónico o covalente, y
 - seleccionándose ZrO_2 dopado con Y_2O_3 (YSZ) como material para el cuerpo cerámico, y Y_2O_3 como material para el revestimiento 3, o
 - superponiéndose al menos dos polvos de partida cerámicos diferentes con coeficientes de dilatación térmica diferentes en forma estratificada sobre una superficie límite plana,
- 10
- estando dispuesto el polvo de partida con el menor coeficiente de dilatación térmica en una superficie, y
 - seleccionándose como polvo de partida cerámico ZrO_2 dopado con Y_2O_3 , que presenta una proporción molar de itrio más elevada que para el área restante para el área plana próxima a la superficie.
- 15
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el revestimiento se aplica sobre el cuerpo cerámico a través de procedimientos pulvitecnológicos o deposición electroquímica.
- 20
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el revestimiento se aplica sobre el cuerpo cerámico con un grosor de capa entre 0,2 y 5 μm , en especial entre 0,5 y 1,5 μm .
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se emplea como polvo cerámico ZrO_2 dopado con 8 % en moles de Y_2O_3 (8-YSZ) y ZrO_2 dopado con 12 % en moles de Y_2O_3 (12-YSZ) para el área plana próxima a la superficie.
- 25
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que, dentro de la cerámica en dos lados opuestos, se forma un área plana transparente que presenta un coeficiente de dilatación térmica menor que en la cerámica restante, y en el que se generan tensiones compresivas en las áreas próximas a la superficie tras un tratamiento térmico y un enfriamiento.
- 30
- 6.- Cerámica transparente policristalina producible según una de las reivindicaciones 1 a 5, que presenta una tensión compresiva en al menos un área plana transparente próxima a la superficie, caracterizada por que la cerámica comprende YSZ y el área próxima a la superficie presenta una proporción molar de itrio más elevada que el resto de la cerámica.
- 7.- Cerámica según la reivindicación 6, caracterizada por que la cerámica presenta una tensión compresiva en dos lados opuestos respectivamente en un área plana transparente próxima a la superficie.

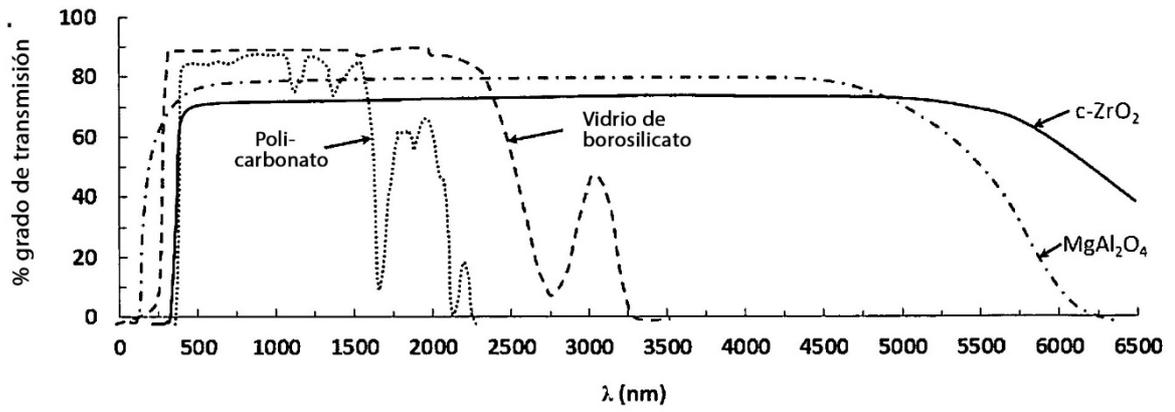


Figura 1 con datos de [2, 3, 4, 5]

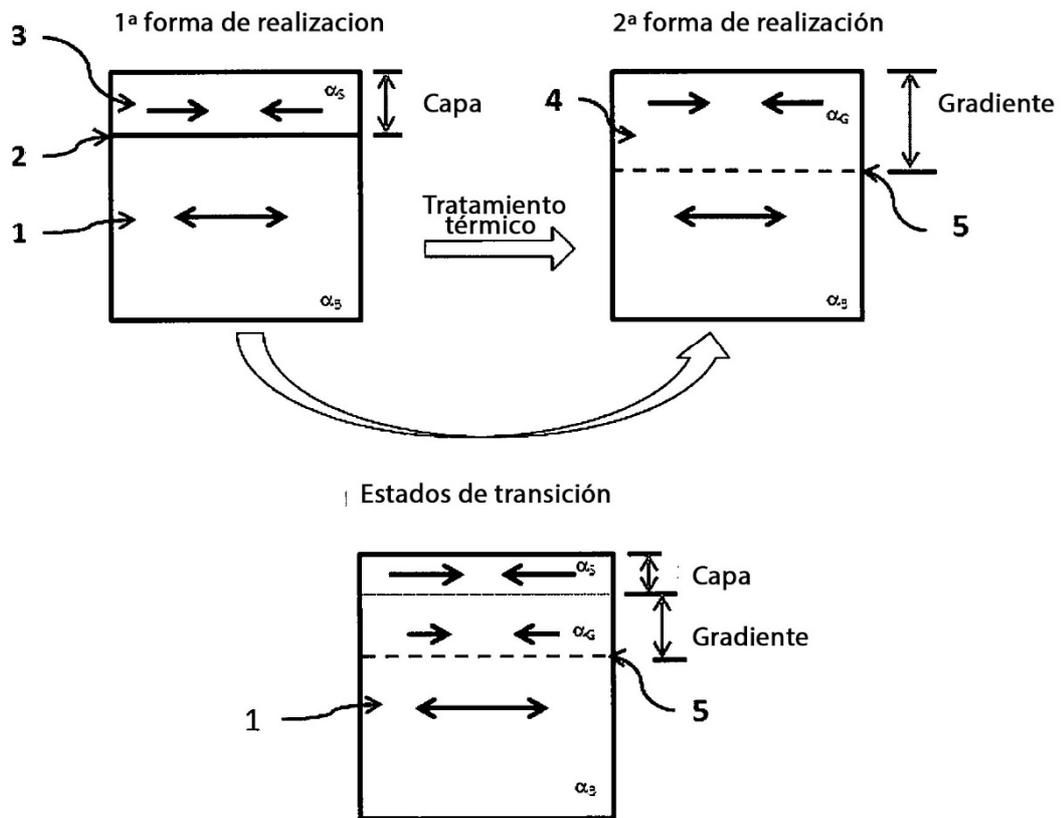


Figura 2

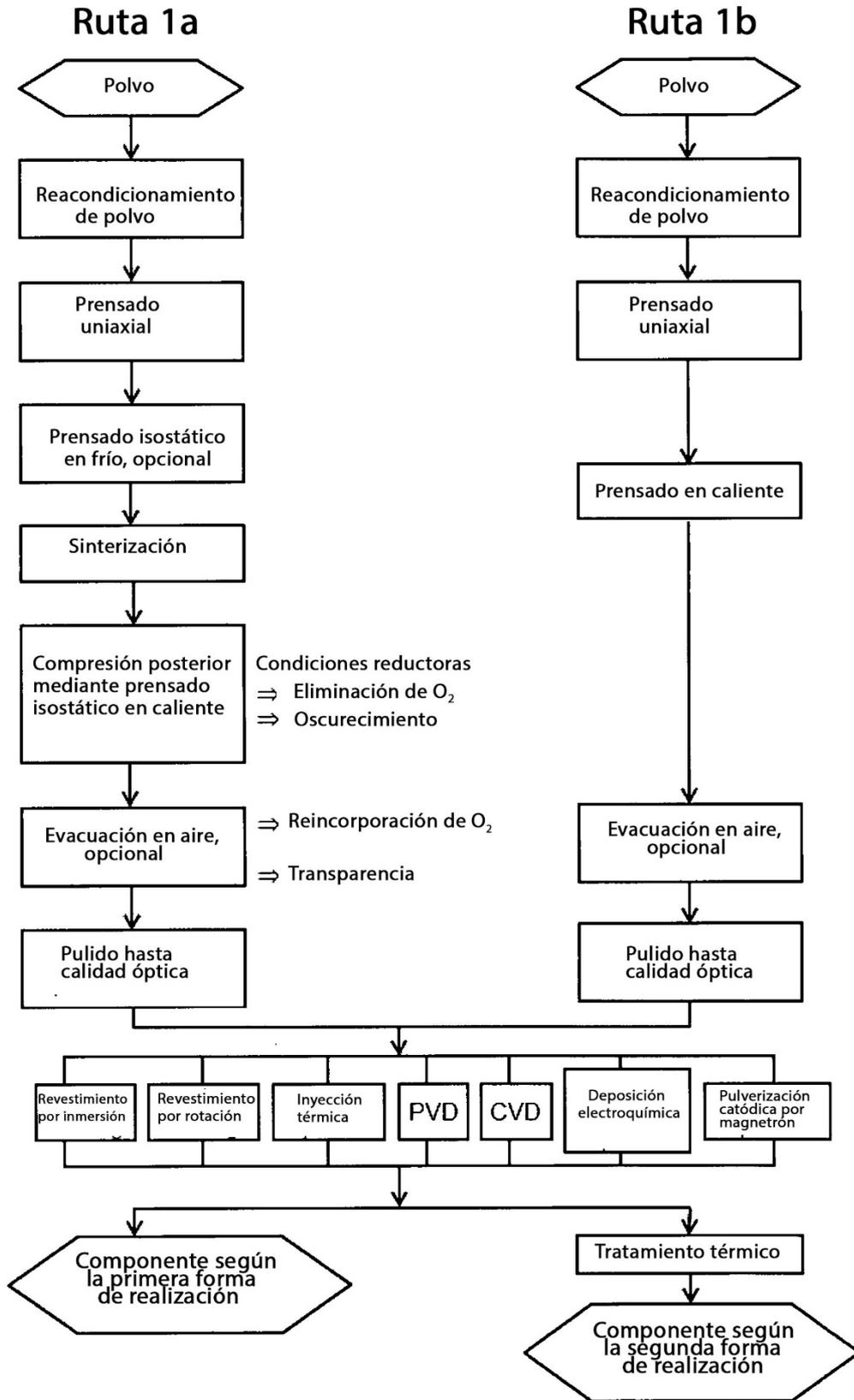


Figura 3

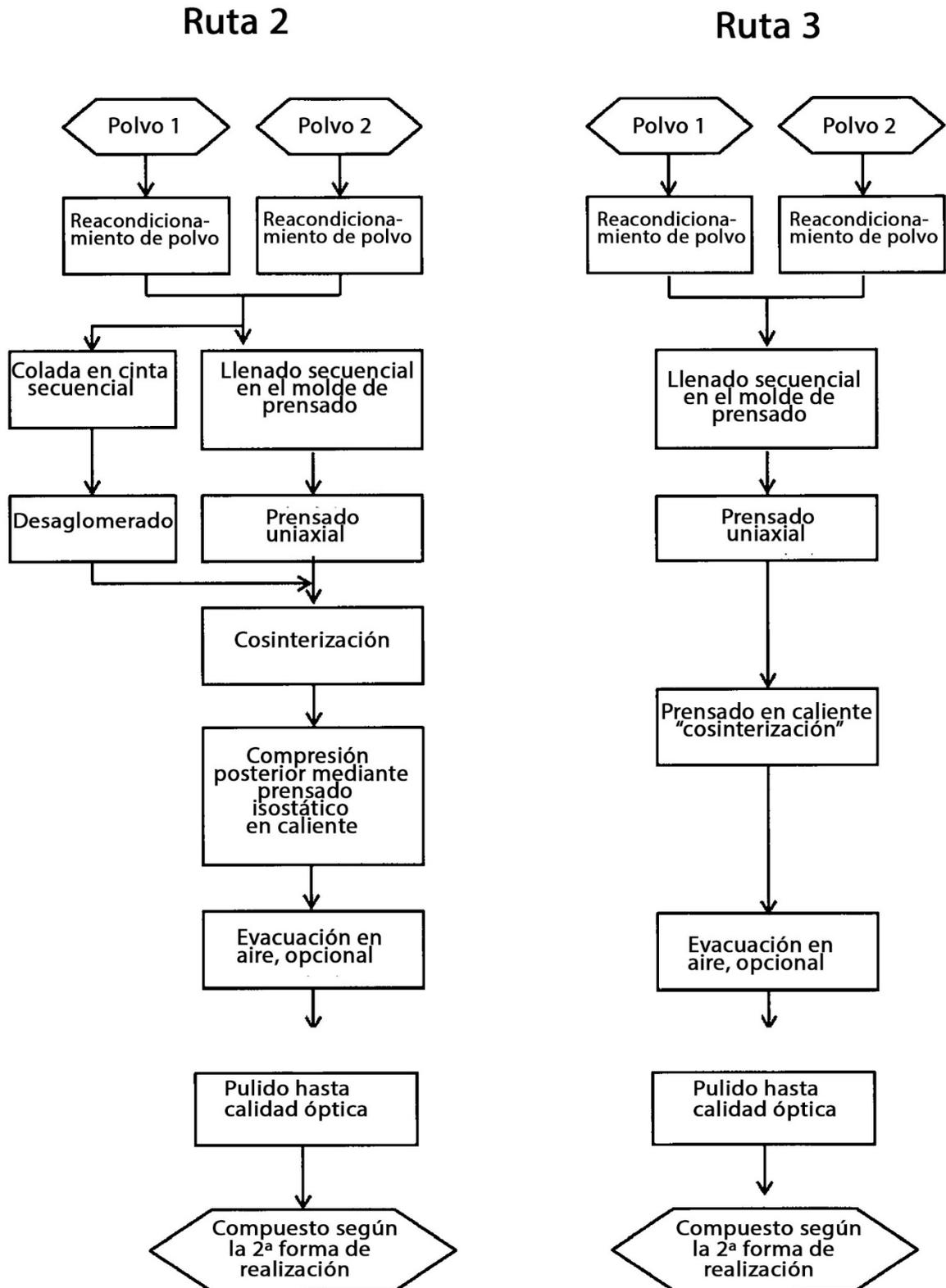


Figura 4

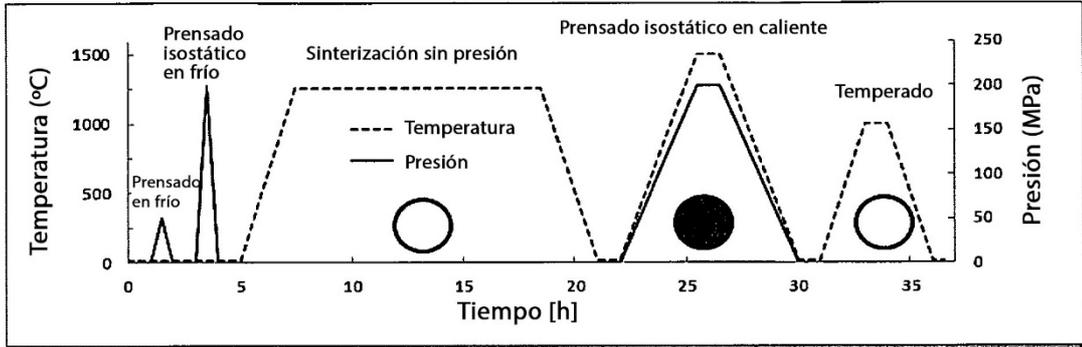


Figura 5

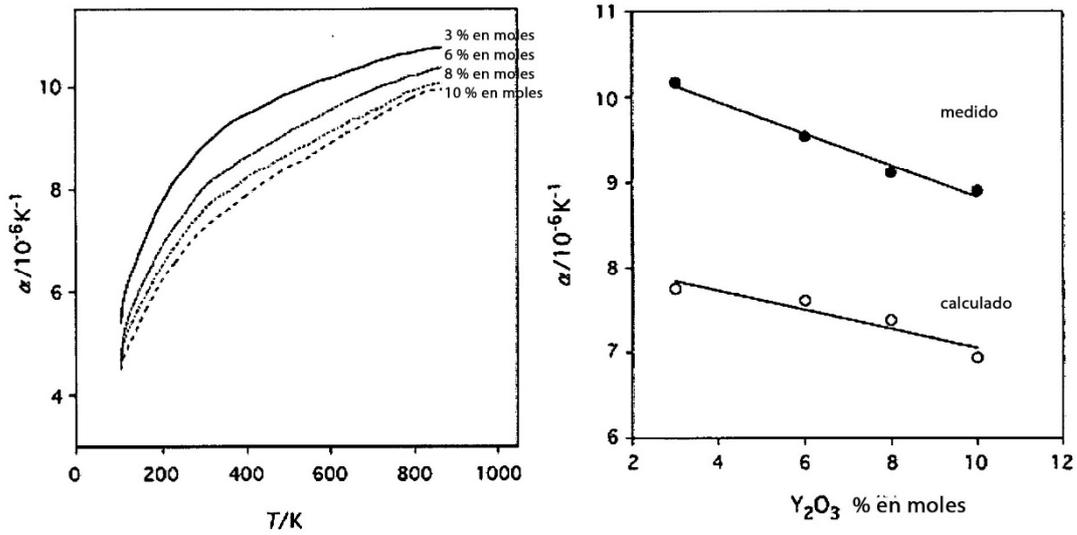


Figura 6 de [6]

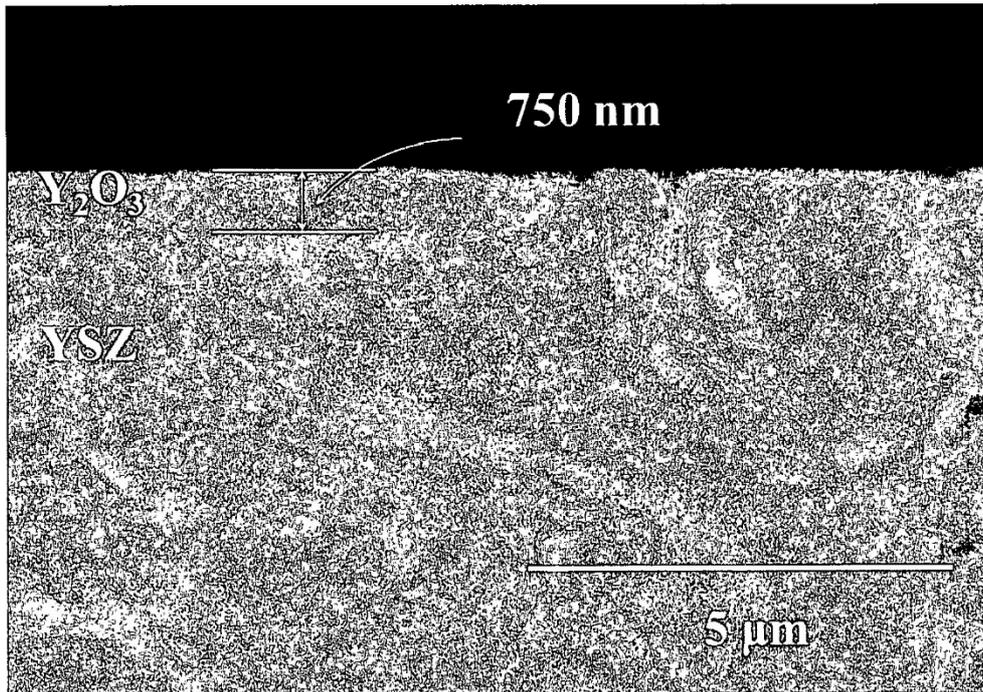


Figura 7

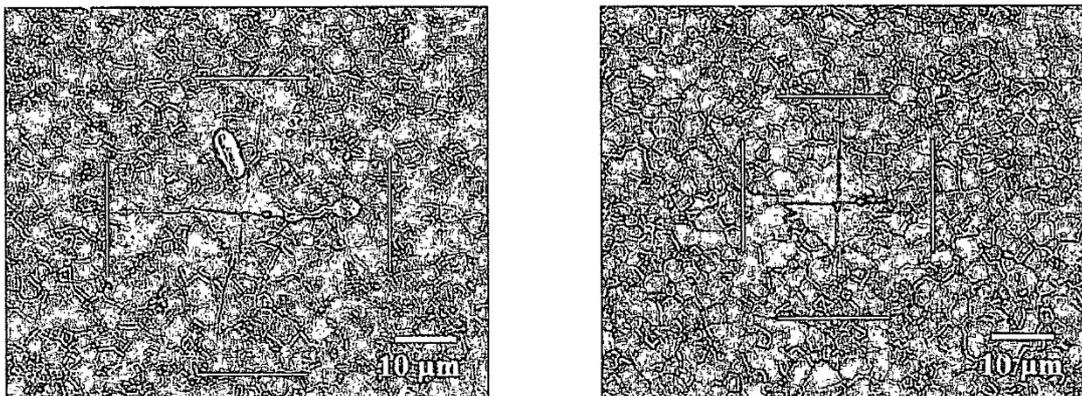


Figura 8