

CARACTERISTICAS MICROESTRUCTURALES DE UN CERAMICO PSZ : ZIRCONIA - 2.8wt% OXIDO DE MAGNESIO

S.Mintzer*** , M.Ipohorski** , R.Caruso*, S.Bermúdez**

*Instituto de Física Rosario - UNR - CONICET , **CNEA - Departamento Materiales, ***CNEA - Universidad Tecnológica Nacional (Regional BA)
e-mail : ipohorsk@cnea.edu.ar

Se consideran resultados del estudio de diversas características microestructurales y contenido de fases de un polvo de ZrO_2 -8m%MgO. También se efectúa un análisis de la dependencia de la retención metaestable de la fase tetragonal de altas temperaturas con el tamaño de cristalita (en polvos) y la temperatura de transformación. Asimismo se presentan algunos resultados preliminares del estudio del contenido de fases, efectuados por Difractometría de Rayos-X y Espectrometría Raman en pastillas compactadas y sinterizadas a 1700°C en el campo bifásico : tetragonal (t) + cúbico (c) , con velocidad intermedia de enfriamiento. Resultando : polvo, totalmente monoclinico (m) y cerámico tetragonal + monoclinico (cerámico PSZ-M en vez de PSZ-C).

The results of several microstructural characteristics and phase content of a ZrO_2 -8m%MgO powder are considered. Also the retention of the metastable high temperature tetragonal phase with crystallite size (in powders) and transformation temperature is analyzed. Preliminary results are presented on phase content, made by X-Ray Diffractometry and Raman Spectroscopy, on pressed and sintered pellets at 1700°C in the bifasic field : tetragonal (t) + cubic (c) , with intermediate cooling rates. The results show : fully monoclinic (m) in the powder and a tetragonal + monoclinic ceramic (PSZ-M ceramic instead of PSZ-C).

I. INTRODUCCIÓN

Los cerámicos convencionales (alúmina, cuarzo, nitruros, etc.) reúnen diversas propiedades físicas y químicas importantes (baja conductividad térmica y eléctrica, estabilidad química a elevadas temperaturas, módulos elásticos elevados, etc.). Alguno de los factores limitantes en su mayor utilización son : propensión a la fractura frágil y baja resistencia al choque térmico. A efectos de mejorar dichas propiedades se están estudiando otros cerámicos entre los cuales ocupan un lugar destacado los cerámicos de circonia (ZrO_2) estabilizados con óxidos di o trivalentes a fin de retener metaestable la fase tetragonal que por acción de tensiones y/o temperaturas presentan una transformación martensítica a la fase monoclinica y por diversos mecanismos confieren una mejora notable en dichos factores limitantes (circonia : PSZ-C, TZP, ZTA, etc.). En la actualidad tienen diversas aplicaciones y según sea el cerámico de base zirconia en : herramientas de corte, dados de extrusión, como resistencia en calefactores de altas temperaturas, componentes de motores, sensores de oxígeno, como material de soporte de imanes superconductores, etc..

II. RESULTADOS EXPERIMENTALES

El polvo de ZrO_2 -8m%MgO luego de tamizado fue examinado por Microscopía Electrónica

de Barrido (SEM) para determinar tamaño de partícula y características morfológicas. El área superficial específica se determinó por la técnica Multipoint BET, utilizando nitrógeno como gas de adsorción. Las fases presentes se determinaron por Difractometría de Rayos-X (DRX) con radiación de Cu. El tamaño de cristalita se determinó por DRX y BET.

Compactos de polvo de diámetro 13 mm y altura aprox. 10 mm se obtuvieron por compactación en frío en una prensa hidráulica en un matriz de doble acción. El sinterizado de los compactos se efectuó en aire a 1700°C durante 1 hora con una velocidad intermedia de enfriamiento de 700°C/h hasta 1000°C y luego enfriamiento lento. La microestructura de las pastillas sinterizadas fue estudiada por Metalografía y SEM. El contenido de fases por DRX y Espectrometría Raman (ER).

III. RESULTADOS . DISCUSIÓN.

Polvo. En la micrografía de la Fig.1 obtenida en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) se pueden observar las características morfológicas del polvo después de tamizado : forma irregular con un tamaño de partícula promedio de 0.8 μm y que presenta cierta tendencia a formar aglomerados de partículas posiblemente debido a cargas

electrostáticas (aglomerados blandos). Por Difractometría de Rayos X (DRX) se determinó el tamaño de cristalita, resultando un valor promedio de 1370 Å.

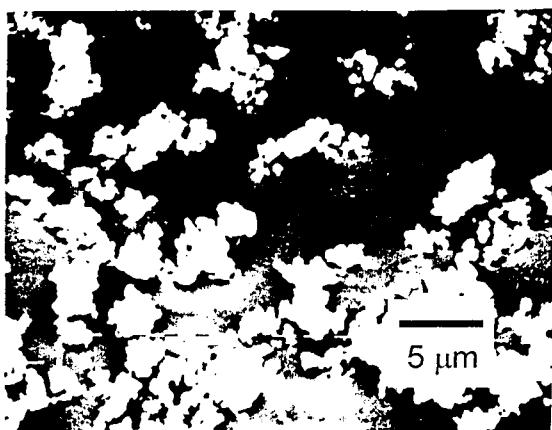


Fig.1. Micrografía electrónica de barrido (SEM) del polvo de ZrO_2 -8m% MgO .

Una característica importante de polvos finos que lo diferencian de otros sólidos es que presentan elevada relación área superficial a masa, en general varios órdenes de magnitud superior a la pieza sólida del mismo material. Dichos polvos se denominan superficie-activos por presentar un excedente de energía respecto al mismo material sólido. La Fig.2 presenta los resultados de la determinación de área superficial específica S_E del polvo por adsorción de nitrógeno. Por la técnica Multipoint BET y utilizando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller se obtuvo : $4.2 \pm 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ para el área superficial específica. Este es un parámetro importante en el sinterizado al estado sólido de polvos, puesto que la fuerza impulsora de la sinterización es la disminución de la energía / área superficial. La reactividad de los polvos aumenta con el área superficial específica y la sinterización puede efectuarse a menores temperaturas.

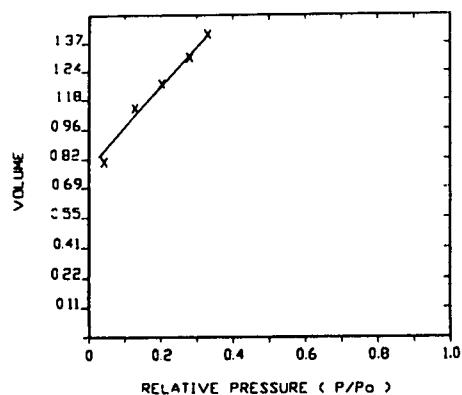


Fig.2 . Volumen de gas adsorbido en la superficie del polvo vs. presión parcial relativa de nitrógeno.

El valor obtenido $S_E = 4.2 \pm 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ está indicando un valor intermedio de reactividad. A dicho valor le corresponde un tamaño de cristalita equivalente de 2490 Å. Si se compara este valor con el obtenido por DRX (1370 Å) resulta que a su vez cada partícula de polvo ($0.8\mu\text{m}$) está constituida por un aglomerado de cristalitas. Tomados en conjunto, cuanto menor es el tamaño de partícula (y de cristalita) en general mayores son las posibilidades de que presenten problemas relacionados con la unión entre partículas y de empaquetamiento (llenado del compacto) que pueden conducir a la formación de microporos en el sinterizado.

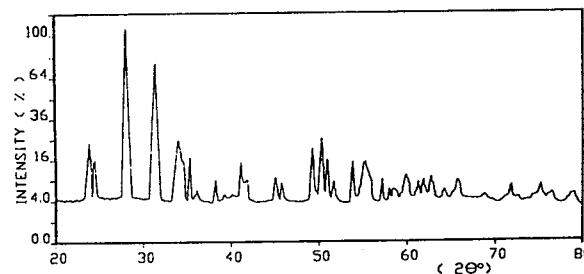


Fig.3 . Difractograma de Rayos-X del polvo. Solo se observan los picos correspondientes a la fase monoclinica.

Todos los picos que aparecen en el difractograma de la Fig.3 del polvo corresponden a la fase monoclinica (m). En otros polvos (i.e. ZrO_2 , ZrO_2 -2.8m% Y_2O_3 , etc.) suele aparecer la fase tetragonal (t) o bien (t+m) (1,2,3,4, etc.) o bien (m). En el caso de compactos de zirconia pura sinterizados la estructura de equilibrio a temperatura ambiente es la monoclinica (m) transformando en forma reversible a tetragonal (t) a aprox. 1150°C y a cúbica a 2300°C. Es decir, normalmente la fase (t) de altas temperaturas es estable a $T > 1150^\circ\text{C}$.

Evidentemente el fenómeno anterior está relacionado con la nucleación de la transformación : $t \rightarrow m$. Para el caso de compactos sinterizados de zirconia existen modelos de diferentes autores con diferentes interpretaciones (4,5,6,7). En el caso más simple de partículas de polvo formadas por cristalitas, para ver qué parámetros pueden ser importantes, se puede considerar en vez de la termodinámica de la transformación $t \rightarrow m$, la cinética de dicha transformación (en realidad son procesos de no equilibrio) considerando como sitio preferencial de nucleación los bordes de cristalita y que (t) es la tetragonal usual, en ausencia de "catalizadores" o elevadas deformaciones.

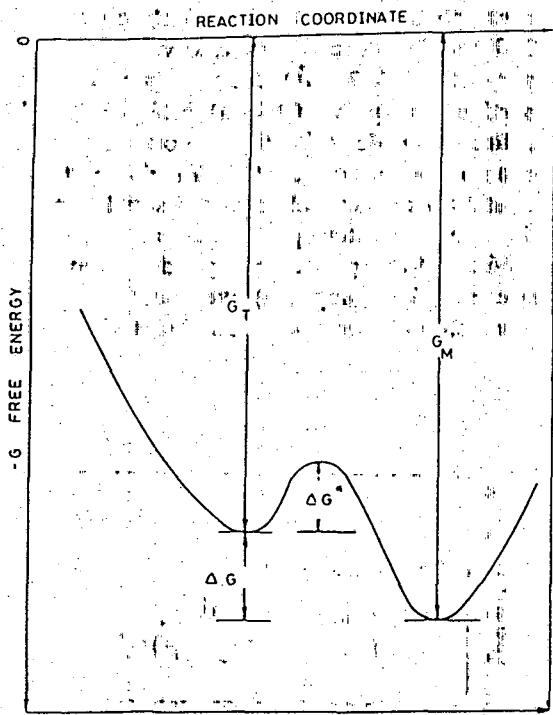


Fig. 4. Ilustración esquemática de los cambios de energía libre en polvos asociados a la cinética de la transformación $t \rightarrow m$.

En la Fig. 4, a una dada composición y temperatura a $T < T_o$ (T_o temperatura de equilibrio de dichas fases) el polimorfo de zirconia más estable es el que tiene menor energía libre. La estabilidad de cada fase está determinada por la diferencia de energías libres ΔG entre (t) y (m) con las siguientes contribuciones:

ΔG_c : cambio de energía libre química entre (t) y (m)

γ_1 : energía interfacial t / m

γ_2 : energía interfacial borde de cristalita t / t

Siendo A_1, A_2 : áreas, V : volumen, es

$$\Delta G = A_1 \gamma_1 - A_2 \gamma_2 - V \cdot \Delta G_c$$

En una primera aproximación se puede considerar cristalita esférica de radio r :

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_1 - 4\pi r^2 \gamma_2 - 4/3 \pi r^3 \Delta G_c$$

De acuerdo a la teoría del complejo activado, de la cinética físico-química, para que se produzca la transformación, se debe sobrepasar la barrera de

nucleación ΔG^* , Fig. 4. En ese punto la variación de energía libre ΔG alcanza un extremo relativo:

$$\Delta G'(r) = 0 \quad \text{tamaño crítico de cristalita:} \\ r_c = 2(\gamma_1 - \gamma_2) / \Delta G_c \quad (1)$$

Se suele considerar: $T_o \approx (A_s + M_s) / 2$

A_s : temperatura de comienzo de la transformación al calentar

M_s : temperatura de comienzo de la transformación al enfriar

Por otro lado a $p = \text{cte.}$, efectuando un desarrollo en potencias de T y teniendo en cuenta equivalencias termodinámicas, resulta:

$$\Delta G_c = (T_o - T) \Delta H_c / T_o \\ r_c = [2(\gamma_1 - \gamma_2) \cdot T_o] / [\Delta H_c \cdot (T_o - T)] \quad (2)$$

si $r < r_c$ resulta estable la fase (t) de altas temperaturas en lugar de metaestable. El tamaño crítico disminuye con el sobreenfriamiento. En (2) para ZrO_2 o ZrO_2 con determinados dopantes la inversa del tamaño crítico (r_c^{-1}) es función lineal de la temperatura de transformación con pendiente negativa. La altura de la barrera de nucleación resulta:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{(\gamma_1 - \gamma_2)^3}{\Delta G_c^2} \quad (3)$$

o bien:

$$\Delta G_c^* = \frac{16\pi}{3} \frac{T_o^2 (\gamma_1 - \gamma_2)^3}{\Delta H_c^2 (T_o - T)^2} \quad (4)$$

siendo $(T_o - T)$: sobreenfriamiento a partir de la temperatura de equilibrio.

Por otro lado en (4) la altura de la barrera de nucleación, Fig. 4, es inversamente proporcional al cuadrado del sobreenfriamiento (la fuerza impulsora), depende del dopante y del contenido a través de T_o (o sea A_s, M_s) y ΔH_c .

Para ZrO_2 pura Garvie¹ determinó un radio crítico de aprox. 100 Å. El agregado de un dopante (MgO , Y_2O_3 , etc.) tiene por efecto disminuir ΔG_c con lo cual aumenta el radio crítico y la altura de la barrera ΔG^* . En $ZrO_2 - 8m\%MgO$ se determinó un tamaño de cristalita elevado: 1370 Å (DRX) o 2400 Å (BET) de modo que es razonable encontrar al polvo totalmente monoclinico (m).

Si bien las consideraciones anteriores sobre el tamaño de cristalita se particularizaron para cerámico de ZrO_2 a la transformación $t \rightarrow m$ es posible que con algunas modificaciones se puedan

extender a polvos de otros materiales con otras transformaciones metaestables.

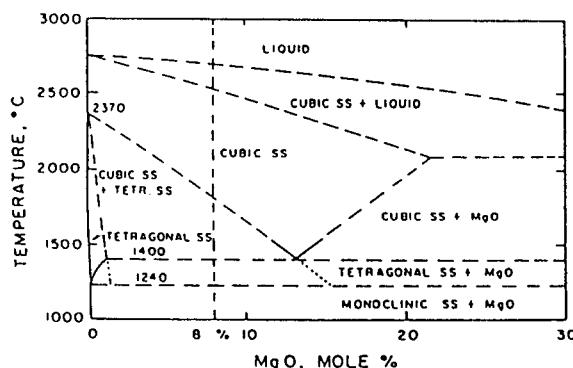


Fig.5 . Diagrama de fases del sistema ZrO_2 - MgO en el extremo de bajas concentraciones de MgO .

Cerámico PSZ-M. En la Fig.5 está representado el diagrama de fases del sistema ZrO_2 - MgO . En los trabajos de la literatura (8,9) el tratamiento térmico usual para cerámicos con 8-10mol% MgO (que es el rango de interés para aplicaciones) es solubilizar en el campo cúbico (c) a muy altas temperaturas (posiblemente para tratar de homogeneizar polvos inicialmente inhomogéneos a nivel microscópico : DL) y luego enfriar. Resultan cerámicos (8,9) con matriz cúbica (c) y precipitados tetragonales (t) de forma elipsoidal alargada muy finos ($\leq 0.2\mu m$) de acuerdo a observaciones por TEM (8,9) o sea cerámicos PSZ-C. Para ZrO_2 -8m% MgO solubilizar en el campo cúbico (c) requiere una temperatura, Fig.5, de $\approx 1850^{\circ}C$. Como dicha temperatura es muy elevada, las pastillas del polvo compactado se solubilizaron al aire a $1700^{\circ}C$ - 1 hora con velocidad de enfriamiento hasta $1000^{\circ}C$ de $700^{\circ}C/h$ (es una velocidad intermedia) y luego lento hasta $20^{\circ}C$.

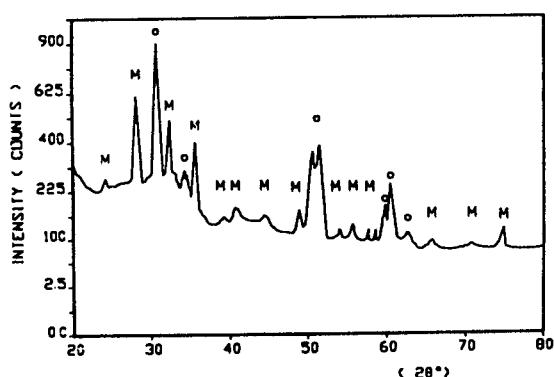


Fig.6 . Difractograma de Rayos-X de una pastilla sinterizada a $1700^{\circ}C$, indicando la presencia de las fases monoclinica, tetragonal y/o cúbica.

El difractograma de la Fig.6 indica la existencia de fase monoclinica (m) en la pastilla y no es posible distinguir entre tetragonal (t) y cúbica (c) puesto que el pico a alto ángulo que permite diferenciarlas es en realidad monoclinico ($2\theta \approx 75^{\circ}$). El espectro Raman de la Fig.7 confirma la presencia de fases monoclinica (m) y tetragonal (t). Entre ambas técnicas se determinó un contenido de 43% tetragonal y 57% monoclinica (m) resultando una cerámica PSZ-M en vez de PSZ-C. Se están efectuando estudios de caracterización adicionales de microestructura y propiedades mecánicas.

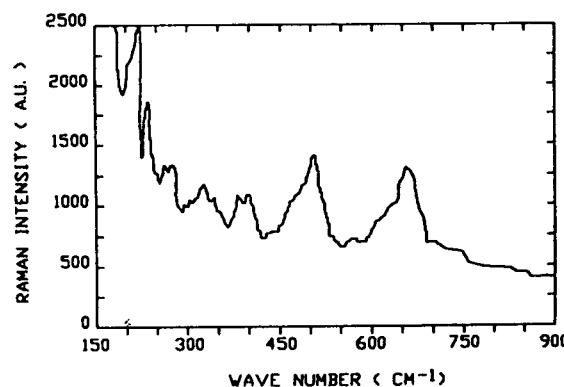


Fig.7. Espectro Raman de la pastilla sinterizada. Los picos indican únicamente la presencia de las fases tetragonal y monoclinica.

AGRADECIMIENTOS

A todas las personas que contribuyeron a la realización de este trabajo : Dra.Beatriz Halac, Dra. Lidia Pérez, Lic.J.Daniel Hermida, Sr.Claudio Di Grillo, Sra.Sara L.Novas.

REFERENCIAS

1. R.Garvie, M.Goss, Journal of Materials Science 1986, 21, 1256.
2. P.Rivas, C.Caracoche, A.Pasquevich, J.Martínez, A.Rodríguez, A.López García, S.Mintzer, J.Amer.Ceram.Soc., 79(4) 1996, 831.
3. S.Mintzer, M.Ipohorski, C.Caracoche, P.Rivas, A.Pasquevich, R.Caruso, S.Bermúdez, XIII Simposio Latinoamericano de Física do Estado Sólido, Gramado, 1995, 150.
4. I.Chen, Y.Chiao, Advances in Ceramics, Vol.12, 33, 1984.
5. A.Heuer, M.Ruhle, Acta Met.33(12)1985, 2101.
6. F.Lange, J.Mater.Science, 17 (1982) 225.
7. I.Chen, Y.Chiao, Acta Met. 33(10) 1985, 1985.
8. R.Farmer, L.Schoenlein, A.Heuer, J.Amer. Ceram. Soc., 1983, C-109.
9. A.Heuer, J.Amer.Ceram.Soc, 70(10) 1987, 689.