

POROSIDAD Y MÓDULO DE ELASTICIDAD DE CERÁMICOS POROSOS OBTENIDOS A PARTIR DE t-ZrO₂ Y ALMIDÓN

N. M. Rendtorff⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾, L. B. Garrido⁽¹⁾⁽⁴⁾, E.F. Aglietti⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁴⁾

(1) CETMIC (Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CIC-CONICET)
Camino Centenario y 506. C.C.49 (B1897ZCA) M.B. Gonnet. Buenos Aires.

(2) Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata

(3) CIC-PBA, Buenos Aires, Argentina.

(4) CONICET-CCT- La Plata, Buenos Aires, Argentina.

E-mail: eaglietti@cetmic.unlp.edu.ar

RESUMEN

El objetivo de este estudio es evaluar el módulo de elasticidad (E) de cerámicos de zirconia producidos por el método de colada en moldes de yeso usando almidón como agente formador de poros y determinar su relación con la porosidad y microestructura.

Se utilizó (Y₂O₃)_{0,03}(ZrO₂)_{0,97} estabilizada en fase tetragonal. Se utilizaron suspensiones acuosas (50 % vol.) de zirconia pura y de mezclas de zirconia-almidón con diferentes composiciones para obtener una fracción en volumen de almidón variable entre 0,05 y 0,50 y de esta manera preparar piezas de diferente porosidad, se compararon también almidones de maíz y papa. La sinterización de las piezas de zirconia pura se llevó a cabo entre 1000-1500 °C-2h y las producidas con almidón a 1500°C.

Se determinó la influencia del contenido y variedad de almidón en la porosidad total (fracción en volumen de poros), la relación entre porosidad abierta a total, la distribución de tamaño y morfología de los poros. La microestructura representativa del cerámico poroso producido por este método consiste de poros casi esféricos distribuidos en la matriz densa del cerámico.

La porosidad de las piezas procesadas con almidón de maíz varió entre 0,06 y 0,46. Se determinó la variación de E con el grado de sinterización de la zirconia pura, y con el volumen de poros de los cerámicos preparados con almidón. Se observó que los poros esféricos originados por el almidón proporcionan un módulo E mayor que el respectivo de la zirconia parcialmente sinterizada

Las curvas experimentales E vs. Porosidad se ajustaron con los modelos usuales basados en diferentes expresiones según el volumen y morfología de los poros. Se discute la validez de predicciones teóricas de las diferentes expresiones. El mejor ajuste se obtuvo con una ecuación exponencial

Tópico 4: Materiales Cerámicos.

Palabras Clave: Zirconia, Cerámicos porosos, Módulo de elasticidad.

1. INTRODUCCIÓN

Los cerámicos porosos se utilizan en filtros, separadores de batería, reactores de membrana, electrodos de celdas de combustible, materiales aislantes, materiales estructurales livianos, aplicaciones biomédicas, etc. [1-7]. La incorporación de poros a un material introduce un decrecimiento en la masa del mismo y en algunos casos puede mejorar algunas de sus propiedades y comportamientos específicos.

En general los materiales porosos presentan menores valores en sus propiedades mecánicas (resistencia mecánica a la flexión (σ_f), el módulo de Young (E) y la energía superficial de fractura (γ)) y una menor conductividad térmica (k) comparados con los materiales densos correspondientes. Esto se explica por el hecho que el valor de estas propiedades para los poros, considerándolos como otra fase, es despreciable o nulo en comparación con el valor de la propiedad para la fase sólida.

Se han propuesto recientemente relaciones que logran predecir la dependencia de estas propiedades con la porosidad [8-12].

Existen expresiones simples para predecir la variación de E con la porosidad, en ciertos casos donde la microestructura que presentan son similares a la de materiales obtenidos a partir de agentes formadores de poro siempre y cuando la porosidad no sea muy alta [12].

Un método bien conocido para lograr un aumento de la porosidad de un cerámico es mediante la adición de aditivos fugitivos [13]. Generalmente se trata de sustancias orgánicas u otros compuestos que se descomponen durante la sinterización. La naturaleza del aditivo fugitivo y su concentración son las variables que determinan la porosidad total y el tamaño y forma del poro en el cerámico [13]. En ciertos casos se ha informado que la porosidad que se origina en el producto sinterizado se correlaciona linealmente con el contenido de sustancia adicionada. Cuando la densificación de la matriz cerámica es total (no hay poros interparticulares) se cumple que el volumen de poros del producto sinterizado es idéntico al contenido de aditivo fugitivo en el producto en verde [14]. Este resultado implica que el tamaño de los poros originados por el aditivo es considerablemente mayor que los poros interparticulares (sinterizables) de la matriz cerámica. Debido a ello resultan térmicamente estables y no se eliminan durante el sinterizado, aunque se contraen en la misma proporción que la matriz [14]. Consecuentemente, la porosidad originada por estos poros grandes no debería cambiar durante el sinterizado [15-16].

En la técnica de colado en moldes de yeso, el almidón (aditivo fugitivo) se incorpora a una suspensión acuosa del cerámico, por lo que resulta particularmente apta para la producción de artículos con formas complejas. Esta técnica presenta además la ventaja de ser económicamente competitiva y permite obtener materiales de alta calidad microestructural [15-17].

El objetivo del presente estudio es evaluar el módulo de elasticidad (E) de cerámicos porosos de zirconia producidos por el método de colada en moldes de yeso usando almidón como agente formador de poros y determinar su relación con la porosidad y microestructura. Los resultados experimentales fueron evaluados mediante la aplicación de varios modelos propuestos en la literatura.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó zirconia con 3 mol % de yttria (5,1 % en peso) parcialmente estabilizada en fase tetragonal. (Y8Z01, Saint-Gobain, France) y superficie específica de $8.26 \text{ m}^2/\text{g}$ y diámetro medio de partícula d_{50} es $0,53 \mu\text{m}$. Se utilizaron 2 tipos de almidón (maíz y papa) de grado alimenticio disponibles en el país, descritos previamente [garrido 2009] como agente formador de poros.

Los compactos se conformaron por el método de colada en molde de yeso a partir de suspensiones concentradas (50-52 vol%) de zirconia y almidón. El procesamiento se inició con la preparación y dispersión de la suspensión acuosa de zirconia utilizando 0,2 % de dispersante (polielectrolito) a pH 9, a la que luego se adicionó el almidón. Se conformaron piezas prismáticas de $5 \times 30 \times 50 \text{ mm}^3$.

Luego del tratamiento térmico a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, barras prismáticas de $5 \times 5 \times 35 \text{ mm}^3$, fueron cortadas con disco de diamante. Las piezas porosas se produjeron por sinterización a 1500°C de las barras de zirconia conteniendo almidón.

Además para su comparación se preparó otra serie de cerámicos porosos de zirconia pura que se conformaron por colada en moldes de yeso y posterior sinterización que se llevó a cabo entre $1000\text{-}1500 \text{ }^\circ\text{C}$ -2h.

La densidad en verde se midió por inmersión en mercurio. El contenido de almidón en el producto en verde se calculó como la fracción en volumen de almidón expresada en base al volumen de la pieza seca a $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

La densidad y porosidad abierta de las muestras sinterizadas se evaluó por el método de absorción de agua.

Los Módulos de Elasticidad (E) de los compositos se midieron mediante un método dinámico (excitación por impulso) con un *GrindoSonic*, Modelo MK5 Industrial.

La microestructura de los materiales se estudió sobre la superficie pulida (hasta $1 \mu\text{m}$) (Quanta 200 MK2 Series de FEI).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1a presenta la relación entre porosidad y el contenido de almidón para los cerámicos sinterizados a 1500°C , la recta representa el volumen de poros esperado de acuerdo con el contenido de almidón en el producto en verde. La fracción en volumen de poros aumentó casi linealmente con el contenido de almidón desde 0,05 hasta aproximadamente 0,5 para un contenido máximo de 0,4. Se observa que para bajos contenidos de almidón la porosidad resultó similar a la esperada aunque aumentando esta cantidad hasta el 0,3 la porosidad excedió el valor previsto. La diferencia entre volumen de poros producido y el esperado aumentó con contenido de almidón. La densidad relativa del compacto en verde cambió levemente de 0,62 para zirconia a 0,63-0,64 con la adición de almidón indicando que la fracción en volumen de poros en el compacto en verde fue aproximadamente constante (0,37-0,36). Sin embargo, existió una reducción de la densidad de empaquetamiento de las partículas de zirconia en el compacto en verde de 0,61 a 0,45-0,5 por la

presencia de altas cantidades de almidón que explicaría la introducción de mayor porosidad del cerámico sinterizado.

Los cerámicos porosos de zirconia pura producidos por sinterización incompleta a 1200°C presentaron una fracción en volumen de poros de 0,33; la porosidad se redujo a 0,27 con el aumento de la temperatura de sinterización a 1300°C y alcanzó sólo 0,10 para 1400 °C. Piezas altamente densificadas de zirconia resultaron por sinterización a 1500°C .

En la figura 1b también se muestra la variación de la proporción relativa del volumen de poros abiertos con respecto a la porosidad total. La fracción de porosidad abierta de los cerámicos preparados con almidón dependió de la porosidad total, se observa que se mantuvo muy baja hasta porosidad total de 0,25, es decir que la porosidad total inducida por la eliminación del almidón se compone de poros cerrados. Para porosidad total entre 0,3 y 0,5, la fracción de porosidad abierta aumentó levemente al 0,2 y de este modo la porosidad creada fue mayoritariamente cerrada. Para los materiales con el máximo volumen de poros el aporte de la porosidad abierta a la porosidad total fue del 30%. Así, el aumento de la proporción de porosidad abierta está indicando que hay un límite de percolación de los gránulos de almidón en el compacto en verde.

La proporción relativa de porosidad abierta para los cerámicos porosos de zirconia pura se presenta en la Figura 2. Se observa que la fracción de porosidad abierta varió desde 0,23 hasta 0,20, es decir que se trata en su mayoría de porosidad cerrada. En este caso, la estructura de poros corresponde a la de un cerámico poroso granular donde los poros son los intersticios dejados entre las partículas de zirconia. Durante la sinterización ocurre un cambio en la estructura de poros que depende del grado de densificación. Con el incremento del área de contacto entre las partículas del sólido por el aumento de la temperatura de sinterización ocurre también un cambio de porosidad abierta a cerrada. La figura 1 además muestra (triángulos) que la porosidad (<0,02) del cerámico sinterizado a 1500 °C consistió de poros cerrados.

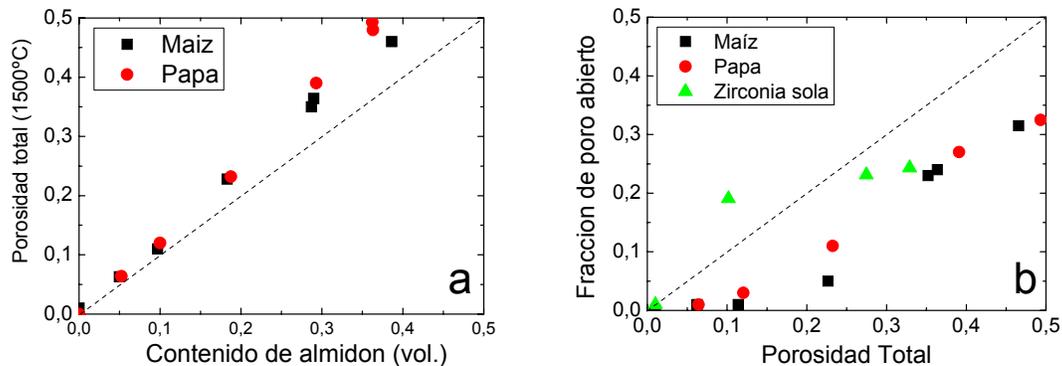


Figura 1. Porosidad total en función del contenido de almidón (a); porosidad abierta en función de la porosidad total de los cerámicos procesados (b).

La microestructura MEB típica de los cerámicos porosos procesados con diferentes contenidos de almidón de maíz en el producto en verde se muestran en las Figuras 2 y 3. La microestructura consistió de poros esféricos de tamaño similar homogéneamente dispersos en la matriz cerámica. Se observa que el diámetro aproximado de los poros resultó similar al diámetro medio de los gránulos del almidón utilizado ($\approx 15 \mu\text{m}$. y $\approx 50 \mu\text{m}$ para el de maíz y papa, respectivamente). Se aprecia en la figura 2a la presencia de poros aislados conformando un material con porosidad cerrada. La forma esférica de los poros se retiene aunque en la figura 2d se comprueba que para un contenido de almidón de 0,38 los poros se interconectan y la porosidad deja de ser totalmente cerrada. Este resultado concuerda con los datos presentados en la figura 1 que indican que a bajos contenidos de almidón la contribución de la porosidad abierta es despreciable. Mientras que el aumento del 20% de la porosidad abierta se asocia con la superposición de los poros esféricos dejados por el almidón debido a la formación de canales y aberturas entre los poros, superando así el límite de percolación de los poros esféricos aislados.

A altos contenidos de almidón existió alta superposición de gránulos de almidón y la morfología de los poros en el cerámico sinterizado es más compleja.

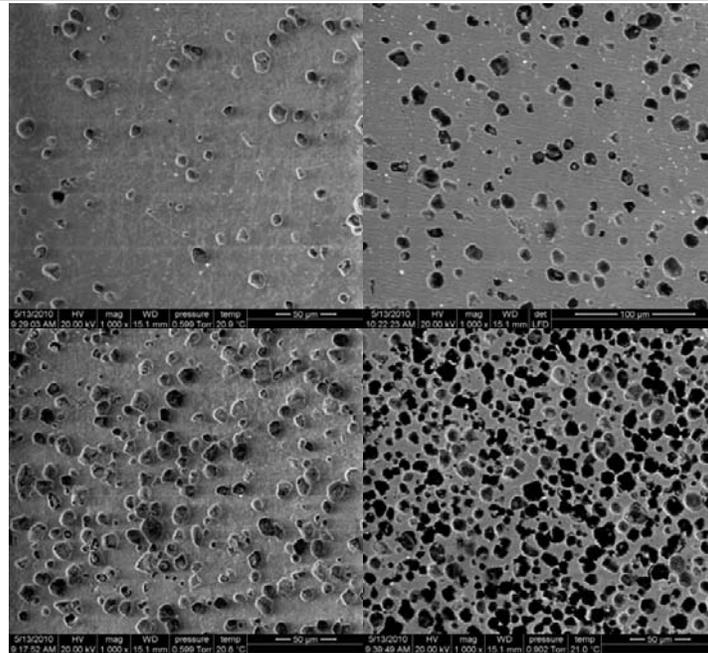


Figura 2. Micrografía (MEB) de los cerámicos de zirconia producidos con diferentes contenidos de almidón de Maíz. (x 1000) a: 0,05; b: 0,1; c:0,18; d:0,38.

Figura 3 se muestra la influencia del aumento del contenido de almidón de papa en la microestructura del producto sinterizado a 1500 °C. No existe porosidad abierta hasta un contenido de almidón de 0,18. Se distingue la presencia de 2 poblaciones de macroporos con diámetros aproximados de 50 μm y poros menores que 10 μm que concuerda con la distribución bimodal característica del almidón de papa utilizado [16].

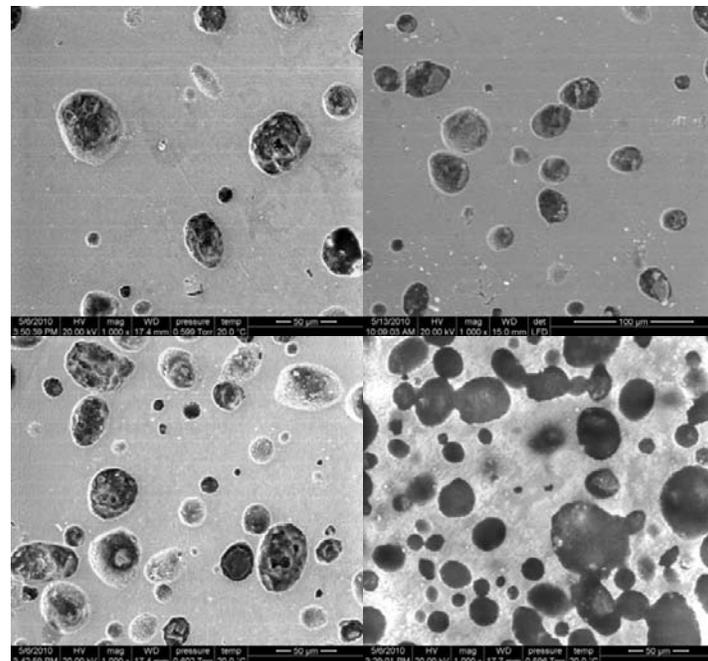


Figura 3. Micrografía (MEB) de los cerámicos de zirconia producidos con diferentes contenidos de almidón de Papa. (x 1000) a: 0,05; b: 0,1; c:0,18; d:0,36.

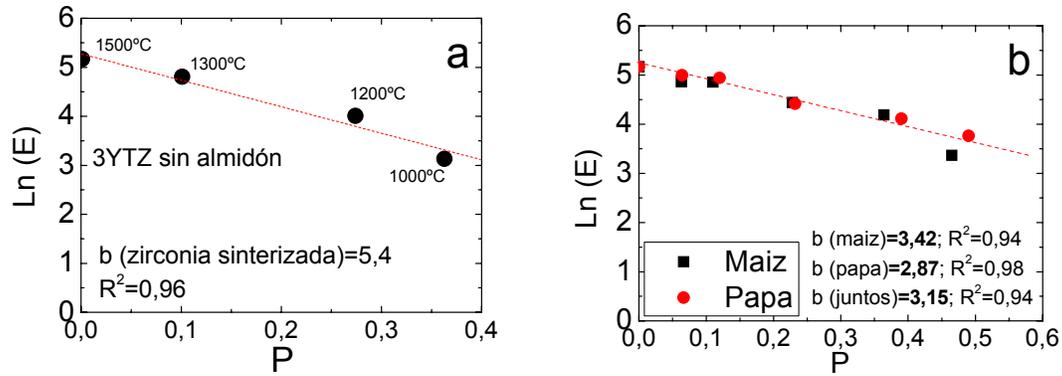


Figura 4: Variación de E con la porosidad de la zirconia porosa obtenida por diferentes métodos. a: sinterización parcial; b: con almidón de Maíz y Papa.

La figura 4a muestra la representación en escala semi-logarítmica de la variación de E con la fracción en volumen de poros P para las cerámicas porosas de zirconia pura. La reducción lineal de E con la porosidad es indicativa que la dependencia de E sigue una función de decaimiento exponencial en el rango de porosidades estudiado. Del mismo modo, el gráfico respectivo para los cerámicos porosos de zirconia producidos con almidón (Figura 4b) muestra claramente que E decae con el aumento de la porosidad conforme una función exponencial (aún en un rango levemente mayor de porosidad). El efecto de la porosidad en la reducción de E resultó más acentuado (mayor valor de la pendiente b) en las cerámicas porosas de zirconia pura. En este caso, que corresponde a un cerámico poroso granular, la estructura de poros está originada por los intersticios o huecos dejados entre las partículas de zirconia (porosidad intergranular). En general, el procesamiento de cerámicos porosos por sinterización incompleta origina poros con dimensiones menores que las partículas que componen la matriz y con morfologías poliédricas para altos grados de densificación [5].

Tabla 1: Desviación ε entre los datos experimentales y los calculados a partir de varios modelos propuestos (E1-E6) para describir la variación de E con la porosidad P para los diferentes materiales estudiados.

	Modelo	Maíz	Papa	Maíz + Papa	Sinterización parcial
E1	$E = E_0 \left[\frac{(1-P)^2}{(1+P)} \right]$	4,4	11,6	11,8	18,7
E2	$E = E_0 \exp \left[\frac{-2P}{(1-P)} \right]$	3,3	22,3	18,9	23,7
E3	$E = E_0 \exp(-b.P)$	b=3,42	5,9	-	-
E4	$E = E_0 \exp(-b.P)$	b=2,87	-	1,1	-
E5	$E = E_0 \exp(-b.P)$	b=3,15	5,1	3,6	6,5
E6	$E = E_0 \exp(-b.P)$	b=5,4	-	-	9,5

Los datos experimentales se ajustaron, por el método de cuadrados mínimos, con diferentes modelos comúnmente usados para describir la variación de E vs fracción en volumen de poros [8-12]. En la Tabla 1 se presenta las expresiones correspondientes de los distintos modelos (E1-E6) utilizados.

La bondad de cada ajuste fue calculada como desvío relativo (ε ; %). El desvío fue calculado mediante la siguiente expresión y los valores son también presentados en la tabla 1.

$$\varepsilon = 100 \times \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{E - E_{\text{exp}/\text{teo}}}{E} \right)^2}{N}} \quad (1)$$

Existen dos tipos de modelos, por un lado, aquellos que presentan un solo parámetro, el cual es el valor del módulo de elasticidad del material sin porosidad es decir E_0 . E1 y E2 son ejemplos de este tipo de modelo.

El segundo grupo de modelos comprende aquellos modelos que presentan, además de E_0 , un segundo parámetro característico empírico que *a priori* no tiene significado físico. El modelo de decaimiento exponencial (E3, E4, E5 y E6) es un ejemplo de este grupo. Reportes anteriores demuestran que el valor del parámetro b está asociado a la morfología de los poros [5]. En la Tabla 1 se presentan los valores de los parámetros b obtenidos por ajuste de los datos de la Figura 4 con los modelos exponenciales (E3-E6).

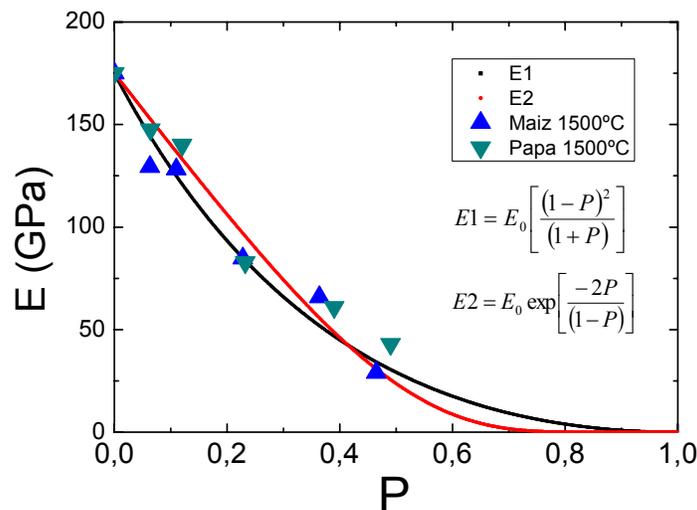


Figura 5. Módulo de elasticidad en función de la porosidad, comparación de los valores experimentales con la variación calculada con modelos semiempíricos.

El material poroso se puede considerar como un compuesto formado por 2 fases: matriz (cerámica) y poros. El modelo microestructural micromecánico más simple para describir el comportamiento efectivo del módulo elástico del cerámico poroso, entonces, correspondería al que relaciona E con la fracción en volumen de sólidos por la regla de las mezclas [9] (o considerando una expresión exponencial con un valor $b=1$), pero previamente se demostró que este modelo no es efectivo porque la reducción del E determinada experimentalmente es más pronunciada.

Zivcová y colaboradores proponen dos modelos simples (designados en la Tabla 1 como E1 y E2) basados en relaciones empíricas entre E y la porosidad como única variable, que fueron verificados con cerámicos porosos de alúmina, zirconia y composites de alúmina-zirconia preparados con

almidón [12]. Para los cerámicos porosos de zirconia obtenidos en este estudio, los valores de desvío relativo (ϵ ; %, Tabla 1) indican que la aplicación de estos modelos resultó efectiva para describir el comportamiento observado y entonces, se podría recurrir a estos modelos cuando no se dispone de información microestructural. En la figura 5 se compara los valores experimentales con el comportamiento teórico calculado con estos dos modelos y se observa que el acuerdo entre valores experimentales y calculados es aceptable.

Los modelos semiempíricos utilizados (E3-E6, Tabla 1) se basan en el área transversal efectiva (área de la matriz), denominada área sólida mínima MSA, y consideran otros relevantes factores tales como diferente estructura de poros, morfología y tamaño de poros, etc. [5]. Dichos modelos son los derivados por Rice y su aplicación está limitada a porosidades menores que 0,5. La representación logarítmica de estos modelos presenta una reducción lineal de la porosidad para bajas porosidades. A partir de una porosidad crítica la reducción experimental de E es más marcada que la calculada con el modelo y la desviación que existe se explica generalmente por el cambio en la porosidad abierta a cerrada es decir por la existencia de un límite de percolación.

Los datos experimentales E vs P se ajustaron mejor por aplicación de los modelos de dos parámetros (E3-E6) puesto que el desvío relativo es menor. Incluso, resultó un valor b cercano a 3 (ver tabla 1) para los cerámicos porosos producidos con almidón (donde los poros son esféricos o casi-esféricos) y para el material poroso granular b fue próximo a 5 (ver tabla 1), este valor se corresponde con lo propuesto por Rice para poros de forma poliédrica (tetraédricos y/o octaédricos) morfología ideal típica de poros causados por el imperfecto empaquetamiento de partículas de zirconia.

4. CONCLUSIONES

Se procesaron cerámicos porosos de zirconia con una fracción en volumen de poros hasta 0,5 utilizando almidón (maíz y papa) como agente formador de poros. La porosidad de materiales de zirconia pura producidos por sinterización incompleta alcanzó 0,35. Se evaluó la variación del módulo de Young (dinámico) E con la porosidad para los dos tipos de cerámicos porosos. Se confirmaron diferencias en la variación de E con la porosidad debido a la diferente estructura de poros (poroso granular y de estructura formada por poros esféricos u elipsoidales) que es característica de los materiales estudiados. El modelo exponencial resultó adecuado para describir el comportamiento observado. En el caso de materiales producidos sinterización incompleta, la dependencia de E fue más pronunciada y resultó más apropiado el uso de un parámetro b con valor 5. Para los cerámicos porosos con poros esféricos dispersos en la matriz densa, b fue cercano a 3 que concuerda con lo esperado.

Si bien el ajuste con los modelos derivados con la porosidad como único parámetro es satisfactorio para describir la dependencia de E, una predicción más apropiada se logró con modelos que consideran el tipo de estructura porosa.

REFERENCIAS

1. K. Ishizaki, S. Komarneni and M. Nauko, "Porous Materials Process Technology and Applications"; 1998, Kluwer, London, UK.
2. R.J. Saggio-Woyanski, C.E. Scott and W.P. Minnear, "Processing of porous ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull. **71** (1992), p. 1674–1682.
3. C.R. Rambo, J. Cao and H. Seiber, "Preparation of highly porous biomorphic YSZ ceramics", Mater. Chem. Phys. **87** (2004), p. 345–35
4. D-M Liu., ed., "Porous Ceramic Materials"; 1996, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf.
5. R. W. Rice, "Porosity of Ceramics"; 1998, Marcel Dekker, New York.
6. M. Scheffler and P. Colombo, ed., "Cellular Ceramics—Structure, Manufacturing, Properties and Applications"; 2005, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
7. A., Öchsner, G. E. Murch and M. J. S de Lemos, ed., "Cellular and Porous Materials"; 2008, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.

8. W. Pabst and E. Gregorová, "Effective elastic properties of alumina–zirconia composite ceramics— Part 2: micromechanical modelling", *Ceramics—Silikáty*, 48 (2004), p.14–23.
9. W. Pabst, and E. Gregorová,, "Predictive relations for elastic properties of porous ceramics". *Ceramika—Ceramics*, 97 (2006), p.71–84.
10. W. Pabst, , E. Gregorová, and G. Tichá, "Elasticity of porous ceramics—a critical study of modulus-porosity relations". *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006),p. 1085–1097.
11. W. Pabst, , E. Gregorová, and G. Tichá, , "Effective properties of suspensions, composites and porous materials". *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007),p. 479–482.
12. Z. Živcová, , M. Černý, W.Pabst and Gregorová, E. Elastic properties of porous oxide ceramics prepared using starch as a pore-forming agent (2009) *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (13), pp. 2765-2771.
13. A.R Studart, O.C Gonzebach, E. Tervoort and L.J. Gauckler, "Processing routes to macroporous ceramics: A review", *Journal of the American Ceramic Society*, 89,(2006),p.1771-1789.
14. E.B. Slamovich and F.F. Lange, "Densification of large pores. I Experiments", *Journal of the American Ceramic Society*, 75 (1992), p.2498-2508
15. L.B. Garrido y M.P. Albano, Influencia del tipo de almidon en las características de cerámicos porosos de zirconia, *Anales SAM/CONAMET 2009 Buenos Aires*, 19 al 23 de Octubre de 2009.
16. L.B. Garrido , M.P. Albano, K.P. Plucknett, L. Genova, "Effect of starch filler content and sintering temperature on the processing of porous 3Y-ZrO₂ ceramics", *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (2009), p. 590-598.
17. O.Lyckfeldt, J.M.F. Ferreira, "Processing of porous ceramics by starch consolidation", *J Journal of the European Ceramic Society*, 18 (1998) p.131-140.