

ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE CERÁMICAS DE CIRCONIA

M.C. Caracoche⁽¹⁾ y P.C. Rivas⁽²⁾

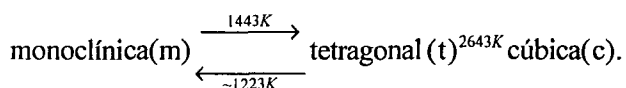
Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de la Plata, C.C. 67, 1900 La Plata, Argentina

En este trabajo se informa sobre la investigación en cerámicas de circonia que se lleva a cabo en el Laboratorio de Espectroscopía Nuclear e Interacciones Hiperfinas del Departamento de Física de la Universidad Nacional de La Plata. Se resumen los antecedentes sobre el tema, se describe la principal técnica usada (Correlaciones angulares Perturbadas) y se esboza el Proyecto de Investigación. Comunicamos de manera muy general los resultados obtenidos desde el comienzo de este proyecto hasta el presente, incluidos aquellos referentes a una circonia dopada con ytria presentados en la 76ª reunión de la Asociación Física Argentina, en colaboración con otros autores. De la determinación del contenido de fases y su evolución térmica se extraen conclusiones respecto de la producción y estabilidad de las distintos polimorfos de la circonia, tema de creciente interés tecnológico.

I. INTRODUCCIÓN

La Última década ha asistido a un progreso inusitado en las propiedades mecánicas de cerámicas estructurales, entre las cuales se encuentran aquéllas basadas en la circonia (ZrO_2) motivo de esta publicación (1-3). Las propiedades enaltecidas que caracterizan a estos materiales son posibles gracias a la actual disponibilidad de polvos activos altamente sinterizables y delgadas películas y a la incorporación de nuevos mecanismos de aumento de ductilidad y resistencia como lo es el así llamado "Toughening por transformación". La transferencia del conocimiento que de estas cerámicas se hace a la Ingeniería es continua, siendo desde hace algunos años las industrias químicas, bélica y de fabricación de herramientas de corte y de recubrimientos delgados de componentes de máquinas de vapor como barreras térmicas, las áreas de más amplia aplicación tecnológica. Más recientemente y en forma exitosa aunque aún costosa, los nuevos materiales han renovado la industria automotriz japonesa.

La circonia exhibe dos transiciones de fase reversibles antes de fundir, a 2973 K, según el esquema:



La transición de fase $t \rightarrow m$, de naturaleza martensítica, ha generado gran interés entre los científicos, tecnólogos y usuarios debido a que, bajo determina

das condiciones, contribuye drásticamente al aumento de la tenacidad. El cambio en el volumen (de aproximadamente 3%) que acompaña a dicha transformación fractura a la cerámica, inutilizándola. Es por esta razón que se intenta estabilizar las fases cúbica o tetragonal (cerámicas totalmente estabilizadas) desde temperaturas tan bajas como temperatura ambiente (TA) mediante la fabricación de aleaciones de ZrO_2 con óxidos bi- y trivalentes como MgO , CaO , Y_2O_3 o de tierras raras. Al impedirse de esta forma la transformación destructiva $m \leftrightarrow t$, la dureza de la cerámica aumenta significativamente. Si llegar a esta situación, se ha comprobado que una mayor tenacidad también puede lograrse cuando pequeñas cantidades de dichos óxidos estabilizantes dan lugar a una microestructura de partículas tetragonales homogéneamente distribuidas en una matriz cúbica (cerámicas parcialmente estabilizadas). En efecto, la hipótesis de que la transformación martensítica $t \rightarrow m$ puede ocurrir sobre finos precipitados de ZrO_2 metaestable, inducida por las tensiones de una fractura que se está propagando y simultáneamente, gracias a la variación de volumen localizada resultante de la transformación, absorber su energía "anclándola", brinda una explicación plausible de la disminución de la fragilidad experimentada por estos materiales, que han atraído la atención de gran parte de la comunidad ceramista. Este mecanismo de endurecimiento es conocido con el nombre de "toughening por transformación".

Las propiedades eléctricas de la circonia han sido también de interés desde que Nerst en el siglo pasado investigó la conductividad iónica de una solución sólida de ZrO_2 de estructura cúbica estabilizada con ytria. Esta cerámica posee una estructura cristalina de defectos con una concentración finita

(1) Investigador Comisión de Investigaciones Científicas Prov. Bs. As.

(2) Miembro Carrera de Apoyo CONICET

de huecos intersticiales octaédricos, habiéndose encontrado que los iones O^{2-} son las especies que controlan la velocidad en el proceso de difusión que tiene lugar y es responsable de la conductividad. Los portadores de carga en la circonia surgen de los defectos inducidos térmicamente, tanto vacancias de O^{2-} como electrones y también de los defectos producidos por la incorporación de los cationes del óxido estabilizante.

Debido a la estrecha relación entre el contenido de fases y la modificación de las propiedades mecánicas y también eléctricas de las cerámicas de circonia, la fabricación de cerámicas con determinados contenidos de fases y térmicamente estables se vuelve un tema de interés creciente. Desde que la estabilidad de la fase tetragonal es tan importante, actualmente la investigación en este campo está principalmente centrada en la producción de dicha fase y su retención bajo circunstancias extremadamente variadas. Y es en este punto donde la técnica hiperfina de las Correlaciones Angulares Perturbadas (CAP) puede hacer un valioso aporte ya que permite la observación de entornos muy localizados en el sólido, del orden de los menómetros. En efecto, mediante la determinación de sus gradientes de campo eléctrico (GCE), se llega al conocimiento de las distintas microestructuras presentes incluso en concentraciones tan bajas como el 5%. Para ello es necesario previamente conocer la interacción hiperfina característica de cada una de las fases, lo cual se logra bajo determinadas condiciones experimentales.

II. PROYECTO Y GRUPO DE INVESTIGACIÓN

El plan de trabajo propuesto consta del estudio de los siguientes sistemas:

- ZrO₂ estabilizado con los óxidos cúbicos MgO, Y₂O₃ y CaO, preparados por los métodos de precipitación y de mezcla íntima de óxidos, con distinto tipo de enfriamiento y desde distintas temperaturas de sinterizado.
- ZrO₂ y ZrO₂-Y₂O₃ preparados por el método sol-gel a partir de alcóxidos de circonio en forma de polvos y películas delgadas (3500 Å)
- ZrO₂-Al₂O₃
- ZrO₂-mulita
- otros composites basados en circonia
- cerámicas de circonia finamente molidas, hasta tamaño de cristalito de 100 Å.

El grupo de trabajo está integrado por las Dras. M.C. Caracoche y P.C. Rivas quienes dedican la totalidad de su tiempo de investigación a este tema, acompañadas por los Dres. A. Pasquevich, J.A. Martínez y A.R. López García, del Departamento de Física. También colaboran en partes del proyecto los Dres. A. Scian y E. Aglietti (CETMIC), el Dr. S. Mintzer (Lab. de Materiales, CNEA) y la Dra. E. Halac en los referente al estudio de las muestras por Espectroscopía Raman.

III. TÉCNICA

Como es sabido, el circonio "puro" contiene 1-3% de impurezas de hafnio que, debido a similitud química, ocupan lugares de circonio. Cuando un compuesto es irradiado con neutrones térmicos, los isótopos de ¹⁸⁰Hf abundantes en 35% producen los nucleídos radioactivos ¹⁸¹Hf, de 42 días de período. Estos decaen por β^- a un estado excitado del ¹⁸¹Ta y por emisión de dos rayos gama en cascada ($\gamma_1 = 133$ keV y $\gamma_2 = 482$ keV) al nivel fundamental, estable. En este experimento los núcleos ¹⁸¹Ta de nivel intermedio con $I = 5/2$ y momento cuadrupolar $Q = 2.53$ b constituyen las "sondas nucleares". La bien conocida anisotropía entre las direcciones de emisión de la primera y segunda radiaciones de la cascada gama está descrita por la función de correlación $W(\theta, t)$ o probabilidad por unidad de tiempo de que γ_2 sea emitida a un ángulo θ y separada por un tiempo t respecto de γ_1 . Si el nivel intermedio de la cascada presenta una vida media τ_N suficientemente larga (en nuestro caso 10.8 ns.), los núcleos serán reorientados debido a la interacción hiperfina entre los momentos nucleares y los campos electromagnéticos de las cargas y corrientes a su alrededor, la correlación angular se verá perturbada y para polvos policristalinos la función de correlación estará dada por⁴:

$$W(\theta, t) \approx e^{-\frac{t}{\tau_N}} [1 + A_2 G_2(t) P_2(\cos\theta)] \quad (1)$$

donde A_2 es un parámetro tabulado de la correlación angular y $P_2(\cos\theta)$ es el polinomio de Legendre. La función $G_2(t)$, llamada "factor de perturbación" contiene toda la información sobre el entorno de los sitios de hafnio (circonio) y resulta así la cantidad física relevante a ser determinada en el experimento.

En materiales no magnéticos como la circonia, la técnica CAP consiste en la medida de la interacción hiperfina entre el momento cuadrupolar Q del nivel intermedio del ^{181}Ta y el GCE extranuclear producido por la distribución de cargas que lo rodean. Es usual caracterizar al tensor del gradiente de campo eléctrico de segundo orden V_{ij} por las dos magnitudes V_{zz} (la componente mayor) y el parámetro de asimetría $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$, valuado entre cero (CGE axialmente simétrico) y uno (CGE de máxima asimetría).

El factor de perturbación

$$G_2(t) = \sigma_{20}(\eta) + \sum_{i=1}^3 \sigma_{2i}(\eta) \cos(\omega_i t) e^{-\delta \omega_i t} \quad (2)$$

que involucra los núcleos con $I=5/2$, deducido de la referencia (4) para una interacción cuadrupolar estática en muestras policristalinas, es una función de las frecuencias ω_i , dependientes a su vez de η y de la frecuencia cuadrupolar

$$\omega_Q = eQ \frac{V_{zz}}{40\hbar} \quad (3)$$

y de δ , el ancho de distribución de frecuencias introducido para tener en cuenta una distribución Lorentziana de GCE alrededor del valor promedio causada por la existencia de desorden, impurezas o defectos al azar en la red.

Como cada fase cristalina de la circonia tiene un GCE característico y el método distingue entre diferentes entornos, los experimentos CAP de esta investigación se llevan a cabo para determinar el contenido de fases de las cerámicas de circonia con mezclas de fases y las transformaciones que ocurren con la temperatura. En este caso el factor de perturbación es

$$G_2(t) = \sum_i f_i G_{2i}(t) \quad (4)$$

donde f_i son las fracciones relativas de cada fase descrita por $G_{2i}(t)$. Este factor de perturbación se obtiene experimentalmente mediante una combinación adecuada de los contajes de coincidencias $\gamma_1 = \gamma_2$ en posiciones angulares fijas de los detectores. Finalmente, la magnitud $R(t) \equiv A_2 G_2(t)$, que constituye el espectro CAP, es ajustado mediante un programa de cuadrados mínimos no lineal, de

donde surgen las cuatro cantidades $(f, \omega, \eta, \delta)$ asociadas a cada sitio cristalino diferente.

IV. RESULTADOS

a) Antecedentes.

Un estudio hiperfino desde temperatura ambiente hasta 1523 K permitió hace varios años determinar los GCE asociados a las fases (m) y (t) (5) pero no así el de la fase cúbica por carecerse de las facilidades para medir la correlación angular perturbada a 2643 K. respecto de esta última estructura, por su simetría cristalina, se supone que debería corresponderle un CGE nulo. Sin embargo, cuando la red tipo fluorita se genera por la adición de un óxido estabilizante, la falta de estequiometría podría dar lugar a un CGE intenso y asimétrico que describa el entorno estructural Zr-O de coordinación 7 sugerido para la fase cúbica de una cerámica $\text{ZrO}_2 - 18\% \text{Y}_2\text{O}_3$ (6).

Las fases tetragonal y cúbica estabilizadas a temperaturas moderadas, llamadas metaestables ya que ocurren en el rango térmico que es dominio termodinámico de la estructura monoclinica, han resultado de difícil diferenciación. Intentos de decidir si es una u otra por DRX a grandes ángulos ($2\theta = 72-76^\circ$) no han sido concluyentes y en algún caso incluso la fase cúbica estabilizada ha sido descrita como una fase cúbica deformada con simetría tetragonal (7). La espectroscopía Raman, de resultados algo menos conflictivos, reconoce a la fase tetragonal la existencia de 6 bandas, situadas en 155,266 (la más intensa), 326,474,616 y 645 cm^{-1} y a la fase cúbica por la de una única banda ancha típica de la estructura fluorita teóricamente centrada alrededor de los 500 cm^{-1} aunque en cerámicas estabilizadas con Y_2O_3 se ha observado cerca de los 600 cm^{-1} (8).

En un estudio hiperfino reciente (9) de la sal de ZrCl_4 hidrolizada, se observó por primera vez la fase tetragonal metaestable, de parámetros cuadrupolares muy similares a los de la fase (t) pura de alta temperatura. Aunque surgida de circonio amorfo producida durante la termólisis de la sal, su antecesora inmediata o "precursora" era una fase desordenada ($\delta \approx 15\%$) de frecuencia similar a la de (t)- ZrO_2 pero de mayor parámetro de asimetría ($\eta = 0.5-0.6$). Esta misma interacción fue encontrada en una cerámica ($\text{ZrO}_2 - 13.6\%$ molar MgO) que por su composición debió ser cúbica, pero que por su espectro Raman resultó indudablemente de simetría tetragonal (10-11). En efecto, el espectro Raman, en el cual la línea tetragonal característica,

en 270 cm^{-1} , aparecía muy intensa, se correspondía según CAP con 86% de la interacción antes mencionada y sólo 14% de (t)- ZrO_2 . Tal interacción desconocida fue entonces interpretada como asociada a una fase de simetría también tetragonal, aunque sumamente distorsionada por la presencia de defectos (cationes Mg y vacancias de oxígeno). Dependiendo de la temperatura, las vacancias de O^2 propias de la falta de estequiometría adquirirían movimiento, efecto que era percibido por las sondas radioactivas como una perturbación dinámica. Esta fase había sido descubierta en las cerámicas parcialmente estabilizadas con Y_2O_3 (Y-PSZ) (12). Se supone que se produce en el último paso de la fabricación de la cerámica, al enfriar la fase cúbica desde la temperatura de sinterizado por una transformación desplazativa sin difusión y, por lo tanto, sin alterar la alta concentración de Y_2O_3 que caracteriza a la fase cúbica, conduciendo a una configuración de muy baja tetragonalidad ($c/a \approx 1$), no transformable a monoclinica e identificable exclusivamente por la presencia de los efectos cristalinos denominados "APB" y "twins". Estos son producidos, respectivamente, por la reducción en la simetría y la elección al azar de alguno de los tres ejes cúbicos de la fase madre como ejes "c" de la nueva estructura tetragonal. Pensando en una posible analogía con el sistema Y-PSZ, la interacción observada en el sistema Mg-PSZ, de simetría tetragonal según la espectroscopía Tamam, fue denominada (t')- ZrO_2 .

La observación de esta misma interacción en circonia finalmente molida de tamaño promedio de cristalino de 150 \AA , donde debido a la gran superficie específica era esperable la fase tetragonal, fue una confirmación de que esta interacción describía una configuración de igual simetría aunque altamente distorsionada, en esta ocasión por la presencia de los defectos ocasionados por la molienda (10,13).

V. DIFERENTE AGREGADO

b) Resultados recientes

Concientes de, la dosis de especulación introducida en la interpretación de los resultados anteriores, en colaboración con los Dres. S. Mintzer, J.A. Martínez y A. Pasquevich se decidió investigar una cerámica en polvo de ZrO_2 -3% molar Y_2O_3 (3Y-PSZ), cuyos resultados preliminares fueron presentados en la 76ª Reunión de la asociación Física Argentina (14). Según el

diagrama de fases (ver fig. 1), para una amplia gama de temperaturas de fabricación, dicha composición debía conducir a una mezcla de fases tetragonal y cúbica con predominio de la tetragonal.

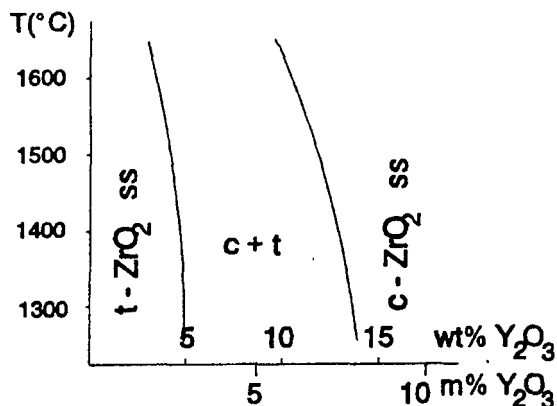


Fig. 1: Región rica en ZrO_2 del diagrama de fases Y_2O_3 - ZrO_2 determinado por microscopía electrónica.

En la figura 2 se muestran los espectros CAP de la muestra a): tal cual irradiada, b): luego la calentada a 1273 K por 24h y c): a 1263 K . En la tabla I están listadas las interacciones determinadas por ajustes de cuadrados mínimos correspondientes a los espectros de la figura 2.

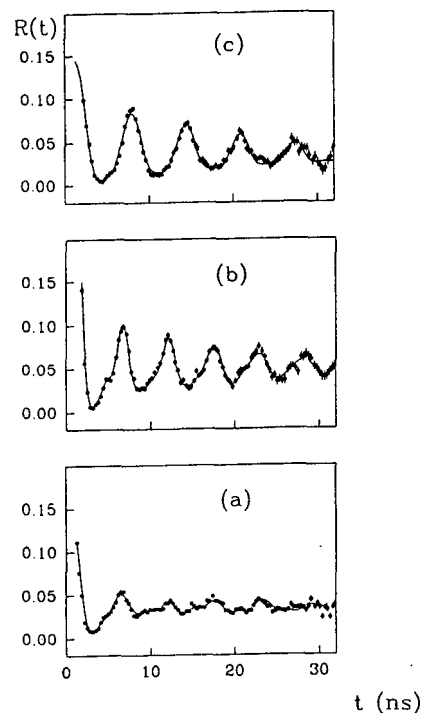


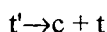
Fig. 2: Espectros CAP determinados en distintas condiciones: (a): TA recién irradiado; (b): a TA luego de un calentamiento de 24 hs a 1273 K ; (c): a 1263 K . Las curvas llenas son los mejores ajustes a los puntos experimentales.

Es sabido que la existencia de (m)-ZrO₂ puede deberse a una transformación superficial ocurrida desde la fase tetragonal (15). En cuanto a las otras dos interacciones, han sido asignadas a las tantas veces observada -y ahora confirmada- estructura tetragonal (t') de las cerámicas Y-PSZ y a una estructura distorsionada de simetría cúbica (c'). El calentamiento repentino y prolongado a 1273 K no hizo más que confirmar los cambios ocurridos observados durante un calentamiento gradual, a saber:

- i) m → t a 763 K
- ii) c' y t' presentan movimientos a partir de 763 K.
- iii) t' → c' + t + c, transformación parcial, siendo (c) la fase cúbica convencional, de máxima simetría correspondiente a un CGE nulo. La situación final de contenido de fases fue 50% de fases cúbicas (c + c') y 50% de fases tetragonales (t + t').

Durante un nuevo calentamiento en forma gradual (con separación alrededor de 100 K entre dos medidas consecutivas), se completó la transformación iii), resultando sin embargo finalmente la misma relación anterior de fases tetragonal/cúbica.

Aunque la transformación



ya había sido observada al calentar cerámicas Y-PSZ (16), la distinción entre una estructura cúbica distorsionada por el entorno no regular (c') y la convencional (c) de máxima simetría es un hecho nuevo. El crecimiento y aparición, respectivamente, de las fases convencionales (t) y (c), concomitantes con la dinamización de las estructuras (t') y (c') distorsionadas por la presencia de los cationes Y³⁺ y O²⁻, pueden interpretarse como debidas a la estabilización de entornos de

circonio tetragonal y cúbico que, generados por la difusión de vacancias de O²⁻, han resultado estadísticamente con una concentración de defectos despreciable.

VI. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permiten concluir que:

- 1) La fase tetragonal esperable según la literatura en cerámicas del tipo 3Y-ZrO₂, resultó ser la fase (t') no transformable y n la tetragonal convencional, con parámetros hiperfinos medios $\omega_Q \cong 180$ Mrads⁻¹, $\eta \cong 0.55$ y muy desordenada. La identificación de la fase (t') por el método microscópico CAP permite asociarla a entornos de Zr de simetría tetragonal muy distorsionados por los vecinos más próximos Y³⁺, O²⁻ y sus vacancias ($\eta \neq 0$, $\delta \neq 0$). La coincidencia de esta interacción hiperfina con otras determinadas anteriormente en algunos sistemas particulares, reafirma el hecho de que describe estructuras tetragonales muy defectuosas.
- 2) También se observó la interacción hiperfina de la fase cúbica metaestable (c') con parámetros hiperfinos medios $\omega_Q \cong$ Mrads⁻¹ y $\eta \cong 0.9$. Esta podría describir entornos de circonio con vacancias aniónicas que se corresponden más con una coordinación 7 que con la tetraédrica tipo fluorita de coordinación 8.
- 3) El contenido de fases inicial no es predecible a priori a partir del diagrama de fases. Tampoco esta situación inicial es estable, pues calentamientos posteriores, ya sea graduales o bruscos, cambian la composición inicial de las microestructuras, siendo t' → t + c + c' la transformación más notable que ocurre al aumentar la temperatura.
- 4) el carácter dinámico que asumen las estructuras

T (K)	(m)				(t')				(c')				(c)
	f (%)	ω (Mrad/s)	η	δ (%)	f (%)	ω (Mrad/s)	η	δ (%)	f (%)	ω (Mrad/s)	η	δ (%)	
298	10 ₃	119 ₂	0.36 ₂	4 ₂	77 ₃	195 ₂	0.51*	36 ₄	13 ₂	111 ₄	0.88 ₃	0 ₁	-
298*	(t)											λ (MHz)	
	39 ₃	192 ₁	0.11 ₁	2 ₀	10 ₄	177 ₂	0.52 ₃	5 ₂	36 ₃	120 ₁₃	0.92 ₃	433 ₃₂	16 ₂
1263	48 ₃	161 ₂	0*	4 ₀	-	-	-	-	43 ₄	95 ₂	0.93 ₂	206 ₁₄	9*

Tabla I: Poblaciones y parámetros cuadrupolares de las interacciones hiperfinas observadas en 3Y-PSZ.

* Parámetro fijo. + Medida luego del calentamiento a 1273 K durante 4 hs.

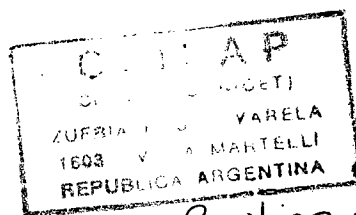
distorsionadas (t') y (c') a partir de los 760 K puede interpretarse como vinculado a la movilidad aniónica. La distribución estadística de configuraciones de vacancias aniónicas en torno de las sondas de Hf(Zr) conduce, eventualmente a cantidades no nulas de entornos no defectuosos, lo cual se visualizó en el crecimiento de la fracción inicial (t) y en la aparición de (c), fases convencionales.

5) Previendo el hecho de la estrecha vinculación que debe existir entre microestructura y propiedades mecánicas, al presente se ha sintetizado una cerámica 3Y-PSZ en forma de pastillas. Simultáneamente con el estudio CAP en función de la temperatura, pastillas inactivas serán sometidas a distintos ensayos mecánicos con el objeto de establecer e investigar dicha dependencia.

REFERENCIAS

- 1 Advances in Ceramics, vol 3: Science and Technology of Zirconia I (1981), ed. por A.H. Heuer y L.W. Hobbs.
- 2 Advances in Ceramics, vol 12: Science and Technology of Zirconia II (1984), ed. por N. Ca-lussen, M. Rühle y A.H. Heuer.
- 3 Advances in Ceramics, vol 24A y 24B: Science and Technology of Zirconia III (1988), ed. por S. Somiya, N. Yamamoto y H. Yanagida.
- 4 H. Frauenfelder y R.M. Steffen, en Alpha- Beta- and Gamma Ray Spectroscopy, North Holland,

- Amsterdam, 1965, ed. por K. Siegbahn, p 997.
- 5 M.C. Caracoche, M.T. Dova, A.R. López Gar-cía, J.A. Martínez y P.C. Rivas, Hyp. Int. **39** (1988) 117.
 - 6 C.R. Catlow, A.V. Chadwick, G.N. Greaves y L.M. Moroney, J. Am. Ceram. Soc. **69** (1986) 272.
 - 7 M. Sugiyama y H. Kubo, Adv. in Ceramics **24B** (1981) 965.
 - 8 A. Feinberg y C.H. Perry, J. Phys. Chem. Solids **42** (1981) 513.
 - 9 M.C. Caracoche, M.T. Dova, A.R. López Gar-cía, J. Mater. Res. **5** (1990) 1940.
 - 10 M.C. Caracoche, P.C. Rivas, A.F. Pasquevich, A.R. López García, A. Scian y E. Aglietti, Ana-les AFA (1991) p. 258.
 - 11 M.C. Caracoche, P.C. Rivas, A.F. Pasquevich, A.R. López García, A. Scian y E. Aglietti, acep-tado en J. Mater. Res. (1992).
 - 12 A.H. Heuer, R. Chaim y V. Lanteri, Advances in Ceramics, **24A** (1988) 3.
 - 13 A. Scian, E. Aglietti, M.C. Caracoche, P.C. Ri-vas, A.F. Pasquevich y A.R. López García, aceptado en J. Am. Ceram. Soc. (1992).
 - 14 Comunicación presentada en la Reunión 76^a de la AFA, Buenos Aires, 13-16 de octubre de 1992.
 - 15 T. Sato, S. Ohtaki y M. Shimada, Advances in Ceramics **24A** (1988) 531.
 - 16 G.N. Heintze y R. McPherson, Advances in Ce-ramics, **24A** (1988) 432.



Recibido 05/06/96.