

T116



FACULTAD DE  
CIENCIAS EXACTAS  
BIBLIOTECA DEL DEPARTAMENTO  
DE FÍSICA

17 JUL 2003



**Universidad Nacional de La Plata**

**Facultad de Ciencias Exactas**

**Departamento de Física**

**COMPUESTOS CERÁMICOS DE  
CIRCONA – ALÚMINA**

**Tesis Doctoral**

**MARIO MARCELO CERVERA**

La Plata, marzo de 1999



# **TESIS**

Realizada en el  
**Laboratorio de Espectroscopía Nuclear e Interacciones  
Hiperfinas del Departamento de Física**

Presentada en la  
**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**  
de la  
**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

para obtener el título de  
**DOCTOR DE LA FACULTAD DE CIENCIAS  
EXACTAS**

por  
**MARIO MARCELO CERVERA**

Tema: Compuestos cerámicos de circonita – alúmina

Directores: Prof. Dra. Cristina Caracoche



*A Patricia y Paloma.  
Por todo, por siempre.*



## Agradecimientos

Expreso mi gratitud a todos los que han contribuido en la realización de esta tesis: Cristina Caracoche, Patricia C. Rivas, y Agustín M. Rodríguez de la Universidad Nacional de La Plata, Marta E. Escobar de la Universidad Nacional de Quilmes, David J. Green, Venkata R. Vedula y Mirna Urquidi – Macdonald de Pennsylvania State University, USA y Digby D. Macdonald de Stanford Research Institute, USA. Gracias y disculpas a otros que seguramente han contribuido de alguna forma y no los he citado. Finalmente expreso mi sincero reconocimiento por el estímulo y el apoyo de mi familia, mis padres, mi hermano y de mis amigos.

Mario Marcelo Cervera.



# Índice Analítico

|   |    |
|---|----|
| <b>Introducción</b>   | 1  |
| <b>Capítulo 1: El óxido de circonio como base de materiales cerámicos avanzados</b> |    |
| 1.1 Introducción  | 5  |
| 1.2 Polimorfismo del $ZrO_2$  | 5  |
| 1.3 Fases de Equilibrio   | 5  |
| 1.3.1 Fase cúbica   | 6  |
| 1.3.2 Fase tetragonal   | 6  |
| 1.3.3 Fase monoclinica  | 7  |
| 1.4 Transformaciones de fase  | 8  |
| 1.4.1 Transformacion monoclinica – tetragonal                                       | 9  |
| 1.4.2 Transformacion tetragonal – cubica  | 10 |
| 1.5 Fases y transiciones de fases metaestables                                      | 10 |
| 1.5.1 Circona cúbica totalmente estabilizada  | 11 |
| 1.5.2 Circona tetragonal totalmente estabilizada                                    | 14 |
| 1.6 Propiedades mecánicas   | 15 |
| 1.6.1 Endurecimiento por transformación   | 16 |
| 1.6.2 Endurecimiento por microfisuras   | 17 |
| 1.7 Propiedades eléctricas  | 17 |
| Referencias   | 19 |
| <b>Capítulo 2: Propiedades mecánicas de los materiales cerámicos</b>                |    |
| 2.1 Introducción  | 23 |
| 2.2 Diagrama Tensión – Deformación  | 23 |
| 2.3 Módulo de elasticidad   | 24 |
| 2.4 Mecanismos de fractura – Tenacidad  | 25 |



|     |             |    |
|-----|-------------|----|
| 2.5 | Dureza      | 30 |
| 2.6 | Resistencia | 31 |
|     | Referencias | 35 |

**Capítulo 3: Los sistemas estudiados, su preparación química y técnicas de caracterización**

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 3.1 | Sistemas estudiados y su preparación química   | 37 |
|     | Sistema A: Polvos de circonita – alúmina   | 37 |
|     | Sistemas B y C: Polvos y compactos de circonita estabilizada con ytria – alúmina       | 40 |
| 3.2 | Caracterización macroscópica de las muestras   | 42 |
|     | 3.2.1 Densidad   | 42 |
|     | 3.2.2 Módulo de elasticidad  | 44 |
|     | 3.2.3 Tenacidad y Dureza   | 45 |
|     | 3.2.4 Módulo de rotura   | 47 |
| 3.3 | Caracterización estructural: Difractometría de rayos X (DRX)                           | 47 |
| 3.4 | Caracterización nanoestructural: Espectroscopía de Correlaciones Angulares Perturbadas | 49 |
|     | 3.4.1 La teoría CAP  | 49 |
|     | 3.4.2 El experimento CAP   | 53 |
|     | 3.4.3 Bondades del método  | 55 |
|     | 3.4.2 Nuestro experimento  | 56 |
|     | Referencias  | 57 |

**Capítulo 4: Resultados y Discusión**

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 4.1 | Sistema A                                       | 60 |
|     | 4.1.1 Resultados DRX                            | 60 |
|     | 4.1.2 Resultados CAP                            | 64 |
|     | 4.1.3 Las muestras AC y AD tal como obtenidas   | 71 |
|     | 4.1.4 Evolución térmica de las muestras AC y AD | 74 |
|     | 4.1.5 Conclusiones                              | 79 |
| 4.2 | Sistema B                                       | 81 |



|   |     |
|---|-----|
| 4.2.1 Resultados DRX                      | 81  |
| 4.2.2. Resultados CAP                     | 83  |
| 4.3 Sistema C                             | 85  |
| 4.3.1 Resultados de los ensayos mecánicos | 85  |
| 4.3.2 Resultados DRX                      | 89  |
| 4.3.3 Resultados PAC                      | 92  |
| 4.3.4 Conclusiones                        | 97  |
| Referencias                               | 99  |
| <b>Conclusiones Generales</b>             | 101 |



**1**

**El óxido de circonio  
como base de  
materiales cerámicos  
avanzados**



## 1.1 Introducción

El óxido de circonio ( $ZrO_2$ ) o circona representa entre 0,02 al 0,03 % de la masa de la Tierra. Fue descubierto en Brasil por Hussak en 1892 y se encuentra formando parte del mineral comúnmente llamado badeleyita, que lo contiene en aproximadamente 80% al 90%. Las mayores impurezas presentes en el mismo son  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $HfO_2$  y  $Fe_2O_3$ . Otra fuente importante de obtención del óxido de circonio es a partir del circón ( $ZrSiO_4$ ), que abunda en la India, Australia y USA.

El Zr se encuentra en el grupo IV de la tabla periódica, junto al Ti y el Hf. La química y las estructuras cristalinas de  $ZrO_2$  y  $HfO_2$  son muy similares y este último se encuentra en el  $ZrO_2$  en cantidades que van del 1 al 5%. El primer uso industrial del  $ZrO_2$  fue como material refractario. En los últimos años, sin embargo, su aplicación se ha extendido gracias a que se han ido conociendo y mejorando otras de sus propiedades como lo son las mecánicas, eléctricas y químicas. Mientras que los primeros estudios del óxido de circonio radicaron en la determinación de las estructuras de sus fases, con el correr de los años las investigaciones se ampliaron al estudio de las propiedades recién enunciadas. Hoy el desafío está centrado en lograr diseñar materiales cerámicos con las mejores propiedades alcanzables. Para ello es necesario, en primer lugar, dilucidar cómo las propiedades dependen de las microestructuras y en segundo lugar, investigar los métodos de obtención que conduzcan a las microestructuras deseadas.

## 1.2 Polimorfismo del $ZrO_2$

La circona presenta tres fases de equilibrio correspondientes a las estructuras cristalinas monoclinica, tetragonal y cúbica, dependiendo de la temperatura. Una cuarta fase, rombohédrica, puede aparecer bajo presión. Bajo ciertas condiciones el material puede obtenerse en alguna de las fases de alta temperatura fuera de los rangos térmicos de equilibrio que les corresponden. Estas fases metaestables son de gran importancia para las aplicaciones tecnológicas de los sistemas cerámicos basados en la circona.

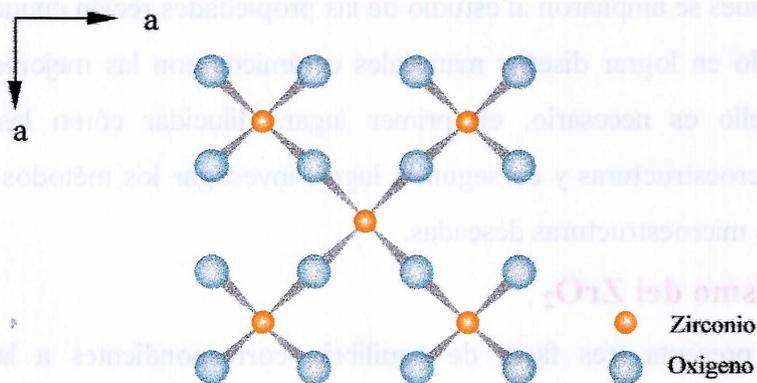
## 1.3 Fases de equilibrio

La tabla 1 muestra los grupos espaciales y parámetros de celda de las distintas fases de equilibrio de la circona.

| Tabla 1: Estructuras cristalinas de equilibrio de la circona |                           |                         |
|--|---------------------------|-------------------------|
| Monoclónica  | Tetragonal                | Cúbica                  |
| Grupo espacial $P2_1/c$                                      | Grupo espacial $P4_2/nmc$ | Grupo espacial $Fm3m$   |
| $a = 5,156 \text{ \AA}$                                      | $a = 5,094 \text{ \AA}$   | $a = 5,124 \text{ \AA}$ |
| $b = 5,191 \text{ \AA}$                                      | $c = 5,177 \text{ \AA}$   |                         |
| $c = 5,309 \text{ \AA}$                                      |                           |                         |
| $\beta = 98.8^\circ$   |                           |                         |

### 1.3.1 Fase cúbica

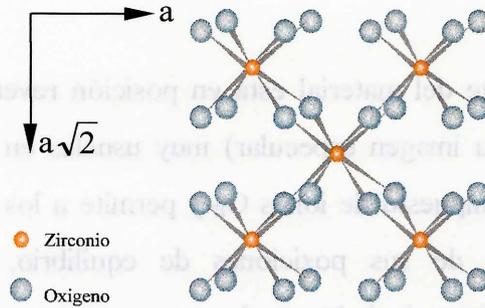
Esta fase, que es estable desde los  $2370^\circ\text{C}$  hasta el punto de fusión ( $2680 \pm 15^\circ\text{C}$ ), fue encontrada por Smith y Cline<sup>1</sup> a través de estudios de rayos X (DXR) a altas temperaturas. Tiene una estructura cristalina tipo fluorita, donde cada circonio está coordinado por 8 oxígenos equidistantes y cada oxígeno está tetraédricamente coordinado a 4 circonios, según puede verse en la Figura 1.1.



**Figura 1.1** Circona cúbica. Proyección de las capas de los grupos  $ZrO_8$  sobre los planos (100).

### 1.3.2 Fase tetragonal

Esta fase es estable entre  $1170^\circ\text{C}$  y  $2370^\circ\text{C}$ . Teufer<sup>2</sup> mostró que los circonios están rodeados por 8 oxígenos, cuatro a una distancia de  $0,2455 \text{ nm}$  y los otros cuatro a una distancia de  $0,2065 \text{ nm}$ , según se muestra en la Figura 1.2.

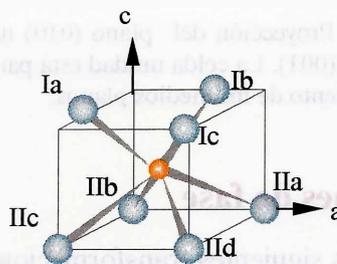


**Figura 1.2** Circona tetragonal. Proyección de las capas de los grupos  $ZrO_8$  sobre los planos (110).

### 1.3.3 Fase monoclinica

Esta fase es la estable a todas las temperaturas por debajo de  $1170^{\circ}C$ . La estructura cristalina de la circona monoclinica fue determinada por DRX por McCullough y Trueblood<sup>3</sup> y Smith y Newkirk<sup>4</sup> entre otros. Las principales características de esta estructura son:

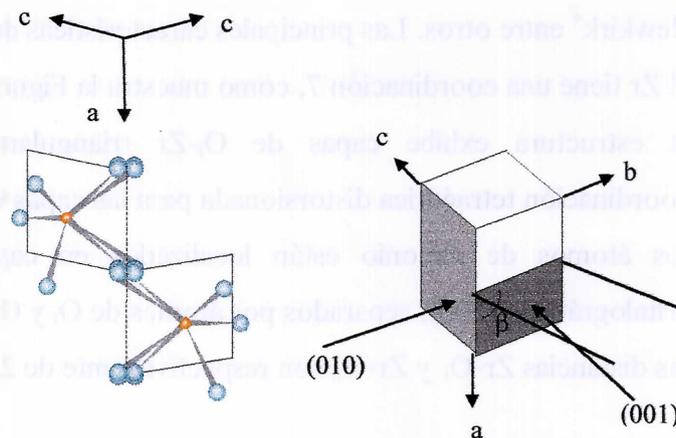
- 1) el Zr tiene una coordinación 7, como muestra la Figura 1.3,
- 2) la estructura exhibe capas de  $O_I$ -Zr triangularmente coordinados y una coordinación tetraédrica distorsionada para las capas  $O_{II}$ -Zr,
- 3) los átomos de circonio están localizados en capas paralelas a los planos cristalográficos (100), separados por átomos de  $O_I$  y  $O_{II}$  a cada lado,
- 4) las distancias Zr- $O_I$  y Zr- $O_{II}$  son respectivamente de  $2,07\text{\AA}$  y  $2,11\text{\AA}$  y



**Figura 1.3** Circona monoclinica ilustrando las coordinaciones de  $O_I$  y  $O_{II}$ .

- 5) la estructura de los iones oxígenos es no planar, como se muestra en la figura 1.4. Ocurre un pandeo en los planos de los  $O_{II}$  y los planos de los  $O_I$  son completamente irregulares. Esta situación puede explicar la existencia de las

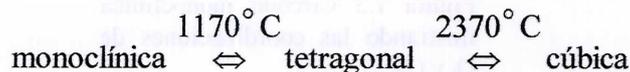
maclas (una parte del material está en posición revertida en relación a la otra, como si fuera su imagen especular) muy usuales en la badeleyita. El plano de maclado está compuesto de iones  $O_{II}$  y permite a los iones oxígeno a cada lado correrse apenas de sus posiciones de equilibrio, provocando una mínima distorsión. La existencia de las maclas, que aparecen en gran cantidad en muestras de  $ZrO_2$  monoclinico enfriadas desde sus fases de alta temperatura ( $> 1000^\circ C$ ), degrada a la cerámica volviéndola más frágil. Este hecho constituye una de las causas por las cuales se busca impedir que esta transición tenga lugar, mediante la estabilización a temperatura ambiente de las fases de la circona de alta temperatura.



**Figura 1.4:** Proyección del plano (010) mostrando los iones  $O_{II}$  sobre el plano de maclado (001). La celda unidad está parcialmente esquematizada para indicar el deslizamiento de los medios planos.

## 1.4 Transformaciones de fase

La circona exhibe las siguientes transformaciones de fases:



### 1.4.1 Transformación monoclinica $\Leftrightarrow$ tetragonal

Esta transformación fue detectada inicialmente por Ruff y Ebert<sup>5</sup> en 1929 usando DRX. Con el correr de los años, fue ampliamente estudiada usando además una variedad de

técnicas como son análisis térmico diferencial (ATD), difracción de electrones, microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), etc. Ello fue debido al interés, desde el punto de vista tecnológico, de entender esta transición que conlleva un cambio de volumen relevante. La literatura al respecto fue revisada por Subbarao<sup>6-7</sup>. Wolten<sup>8</sup> fue el primero que sugirió que la transformación era de naturaleza martensítica.

Los principales resultados experimentales muestran que:

- 1) La fase tetragonal de alta temperatura no puede ser retenida a temperatura ambiente.
- 2) Las cerámicas de zircona sufren una sustancial contracción en el calentamiento y una correspondiente expansión en el enfriamiento. La expansión térmica del  $ZrO_2$  es altamente anisotrópica<sup>9</sup> y trae como consecuencia la aparición de las subestructuras de maclas.
- 3) La transformación presenta una gran histéresis térmica<sup>8</sup>. La transición en calentamiento ocurre a los  $1170^\circ C$  y en enfriamiento entre  $850^\circ C$  y  $1000^\circ C$ , dependiendo de las energías de superficie y de deformación asociadas con la transformación durante el calentamiento. Esta histéresis se puede disminuir por recocido a altas temperaturas, como  $1550^\circ C$  por cortos períodos de tiempo (2 a 4 h) o  $1200^\circ C$  por períodos de tiempo más largos (4 a 6 h). Las observaciones de microscopía electrónica y óptica del material monoclinico transformado revelan distorsiones superficiales debido a la repentina aparición de la fase tetragonal a través de movimientos semejantes a los de cizalladura. Según ensayos de ATD, esta transformación exhibe durante el enfriamiento<sup>10</sup> un comportamiento semejante a una apertura forzada por presiones internas.
- 4) La transformación es atérmica, como se establece a través de DRX y ATD, o sea, la transformación de fase por variación de la temperatura no es una función del tiempo. Sin embargo, aparecen finos granos de  $ZrO_2$  ( $\approx 100$  nm) que exhiben una componente isotérmica en la cinética de la transformación<sup>10-11</sup>, lo cual es atribuido a la contribución de la energía superficial.
- 5) La transición tiene lugar a una velocidad aproximadamente igual a la del sonido en el sólido<sup>12</sup>, como evidencian las observaciones metalográficas del crecimiento de plaquetas a altas temperaturas.

6) Estudios DRX sobre monocristales mostraron que no existe difusión. Ello está de acuerdo con el hecho de que en las transformaciones de corte los átomos retienen su coordinación en ambas fases<sup>13</sup>. Los movimientos atómicos son menores que las distancias interatómicas<sup>14-15</sup> y la transformación es considerada de naturaleza martensítica.

#### 1.4.2 Transformación tetragonal $\leftrightarrow$ cúbica

Esta transformación ocurre a 2370°C. Pocos estudios se han realizado al respecto debido a la dificultad experimental que deviene de la alta temperatura de transformación.

### 1.5 Fases y transiciones de fase metaestables

Los estudios de compuestos de  $ZrO_2$  dopados con  $Y_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  y óxidos de tierras raras mostraron que las temperaturas de transición  $m \rightarrow t$  y  $t \rightarrow c$  son menores que las de la circona pura. El diagrama de equilibrio de fases del sistema  $ZrO_2 - Y_2O_3$  de la Figura 1.5 muestra esta situación<sup>16</sup>.

Ello condujo a que, bajo determinadas condiciones de concentración y preparación química, el óxido de circonio en sus fases de altas temperaturas, tetragonal y cúbica, o mezcla de ellas, pudiera obtenerse desde temperaturas moderadas e incluso desde temperatura ambiente. También se ha comprobado que la metaestabilidad en circona pura -en especial de la fase tetragonal- se favorece por la existencia de impurezas<sup>17</sup> o cuando la circona está finamente dividida, como es el caso de su obtención a partir del método sol-gel<sup>18</sup> o por molienda fina<sup>19</sup>.

Los diagramas de fase estudiados por Stubican<sup>20</sup> muestran que la circona parcialmente estabilizada (PSZ), definida como una mezcla de circona cúbica y monoclinica o cúbica y tetragonal, ocurre cuando:

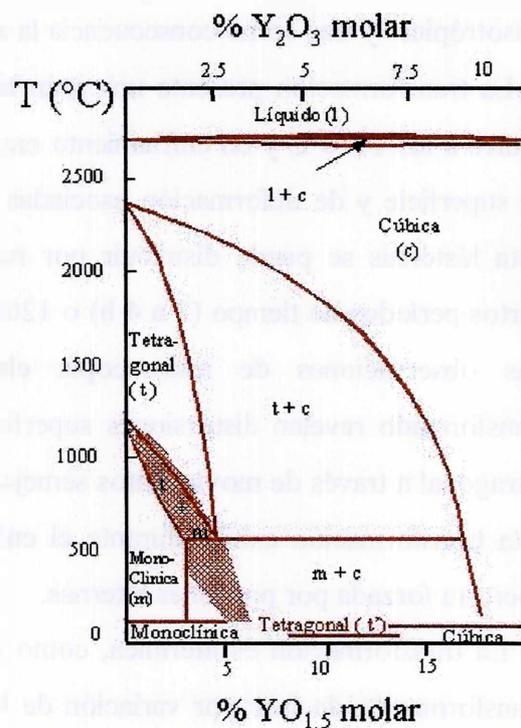


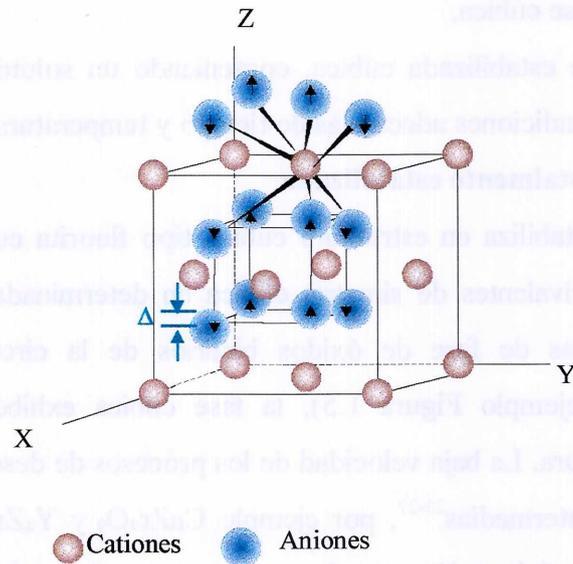
Figura 1.5 Diagrama de equilibrio de fases del sistema  $ZrO_2 - Y_2O_3$ , zona rica en  $ZrO_2$ .

- a) el dopante está presente en una concentración menor que la necesaria para completar la estabilización de la fase cúbica,
- b) la circona totalmente estabilizada cúbica, conteniendo un soluto apropiado, es tratada térmicamente bajo condiciones adecuadas de tiempo y temperatura.

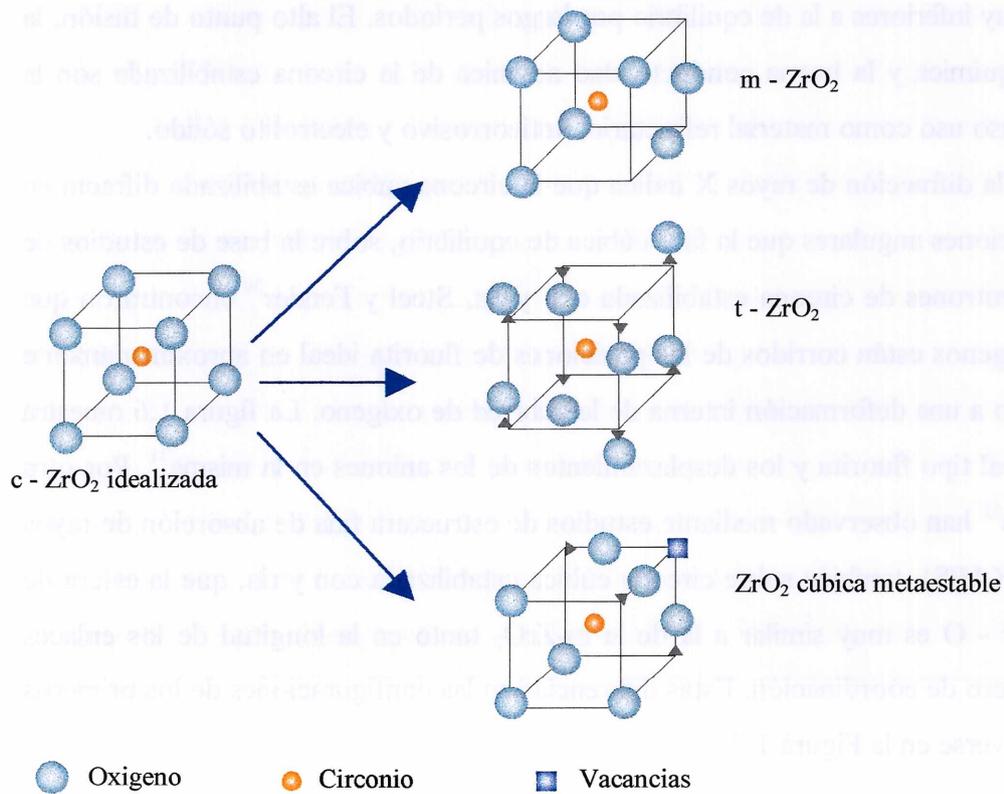
### 1.5.1 Circona cúbica totalmente estabilizada

La circona se estabiliza en estructura cúbica tipo fluorita cuando a la misma se le agregan óxidos di- o trivalentes de simetría cúbica en determinadas concentraciones. De acuerdo a los diagramas de fase de óxidos binarios de la circona con estos óxidos dopantes<sup>21-22</sup> (ver por ejemplo Figura 1.5), la fase cúbica exhibe un amplio rango de composición y temperatura. La baja velocidad de los procesos de desestabilización, así como la formación de fases intermedias<sup>23-27</sup>, por ejemplo  $\text{CaZr}_4\text{O}_9$  y  $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ , se deben al bajo coeficiente de difusión del catión, mucho menor que el coeficiente de difusión del oxígeno<sup>28-29</sup>. Como consecuencia, la fase cúbica permanece metaestablemente a temperaturas muy inferiores a la de equilibrio por largos períodos. El alto punto de fusión, la no reactividad química y la buena conductividad aniónica de la circona estabilizada son la base de su extenso uso como material refractario, anticorrosivo y electrolito sólido.

Aunque la difracción de rayos X indica que la circona cúbica estabilizada difracta en las mismas posiciones angulares que la fase cúbica de equilibrio, sobre la base de estudios de difracción de neutrones de circona estabilizada con ytria, Steel y Fender<sup>30</sup> encontraron que los iones de oxígenos están corridos de las posiciones de fluorita ideal en aproximadamente 0.023 nm debido a una deformación interna de la subred de oxígeno. La figura 1.6 muestra la estructura ideal tipo fluorita y los desplazamientos de los aniones en la misma<sup>31</sup>. Por otra parte, Li y otros<sup>32</sup> han observado mediante estudios de estructura fina de absorción de rayos X extendida (EXAFS), también sobre circona cúbica estabilizada con ytria, que la esfera de coordinación Zr - O es muy similar a la de la  $m\text{-ZrO}_2$  tanto en la longitud de los enlaces como en el número de coordinación. Estas diferencias en las configuraciones de los primeros vecinos pueden verse en la Figura 1.7.

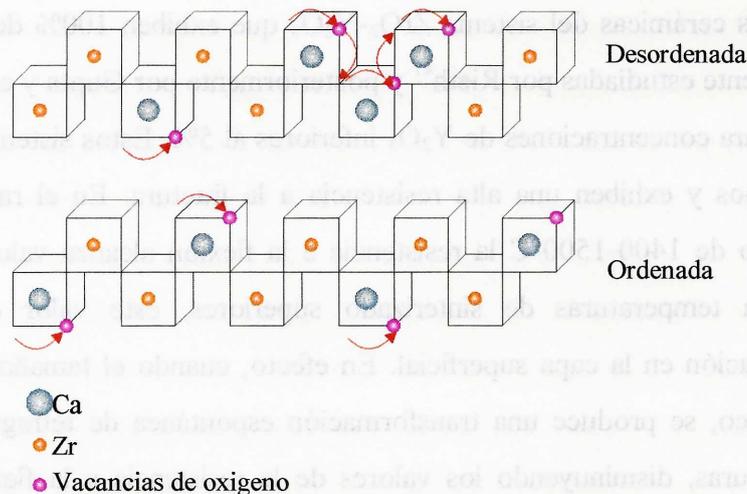


**Figura 1.6** Celda unidad de la fluorita cúbica fcc ideal y desplazamientos  $\Delta$  de los iones oxígeno a partir de dicha estructura, según la relación  $\Delta/a = 4,4 \times 10^{-2}$ .



**Figura 1.7** Esquema de la estructura fluorita ideal y distorsiones polimórficas relacionadas.

Wagner<sup>33</sup> fue uno de los primeros en establecer que la circona cúbica estabilizada contenía vacancias de oxígeno. Por comparación de medidas y cálculos de densidades de Ca-ZrO<sub>2</sub> (circona dopada con óxido de calcio) estabilizada, Hund<sup>34</sup> estableció que los iones Ca<sup>2+</sup> y Zr<sup>4+</sup> están estadísticamente distribuidos sobre los sitios de los cationes y que la neutralidad eléctrica se obtiene por la creación de vacancias de oxígeno igual en concentración a la de los iones Ca<sup>2+</sup>, según muestra la figura 1.8 para las formas ordenada (bajas temperaturas) y desordenada (altas temperaturas) conocidas para este sistema<sup>35</sup>. La estructura y concentración de defectos de la circona estabilizada dependen esencialmente del contenido del dopante y son independientes de la temperatura y entorno atmosférico<sup>36-37</sup>.



**Figura 1.8** Esquematación de defectos estructurales y transporte de vacancias en CaO-ZrO<sub>2</sub> cúbica.

Es sabido<sup>28,38</sup> que los defectos estructurales de estas circonas dopadas se activan térmicamente, resultando en una sustancial conductividad eléctrica. El movimiento obedece a una ley Arrhenius con una energía de activación de  $\cong 1\text{eV}$ . Estudios de circonas cúbicas dopadas con Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>18</sup> y MgO<sup>39</sup> llevados a cabo mediante la técnica hiperfina altamente localizada de las Correlaciones Angulares Perturbadas (CAP) han permitido observar el movimiento de las vacancias en los entornos de los iones de Zr<sup>4+</sup>.

La investigación de la transición entre las fases cúbica y tetragonal al enfriar sistemas circona-ytria desde el campo cúbico o la fusión ha resultado de gran importancia tecnológica debido a que, bajo determinadas condiciones, este cambio conduce a una fase tetragonal muy estable, de alta tenacidad y naturaleza ferroelástica, conocida en la literatura como fase t' (ver Figura 1.5). Este tipo de transformación es no difusional y se caracteriza porque lleva a una estructura tetragonal con alto contenido de  $Y_2O_3$ , no transformable a monoclinica, con tres variantes de maclas mutuamente ortogonales y la presencia de bordes de dominios de antifases (BAF). La reorientación de las tensiones inducidas por esta transformación ha sido sugerida como el mecanismo responsable de la alta tenacidad en los sistemas de circona dopada con ceria e ytria<sup>40-46</sup>.

### 1.5.2 Circona tetragonal totalmente estabilizada

Las cerámicas del sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  que exhiben 100% de fase tetragonal fueron primeramente estudiadas por Rieth<sup>47</sup> y posteriormente por Gupta y colaboradores<sup>48-50</sup>. Se las obtiene para concentraciones de  $Y_2O_3$  inferiores al 5%. Estos sistemas resultan densos, con granos finos y exhiben una alta resistencia a la fractura. En el rango de temperatura de sinterizado de 1400-1500°C la resistencia a la flexión alcanza valores de 600 - 700 MPa pero para temperaturas de sinterizado superiores, este valor decrece debido a una transformación en la capa superficial. En efecto, cuando el tamaño de partícula supera un valor crítico, se produce una transformación espontánea de tetragonal a monoclinica que genera fisuras, disminuyendo los valores de la resistencia a la flexión. Los efectos de la composición y temperatura de sinterizado de los materiales comerciales disponibles sobre las propiedades mecánicas han sido bien establecidos<sup>51</sup>, habiéndose ya conseguido polvos que presentan una total densificación aún para temperaturas tan bajas como los 1400°C.

La circona tetragonal estabilizada es reconocida como tal debido a su difractograma coincidente con el de la fase de equilibrio de alta temperatura. A pesar de que, a diferencia del caso de la fase cúbica estabilizada (ver figura 1.7), no existe una propuesta de configuración de oxígenos alrededor de los iones de circonio, la técnica CAP ha permitido distinguir claramente dos diferentes entornos tanto en circonas pura<sup>52</sup> como en circonas dopadas con ytria<sup>53-54</sup>, que difieren apenas en sus figuras de difracción. Se ha propuesto que

uno de ellos, muy distorsionado y exhibiendo una relación  $c/a$  muy próxima a la unidad, tiene una coordinación de oxígenos similar a la de la circonita cúbica estabilizada. El otro, en cambio, presenta una menor distorsión respecto de la configuración tetragonal de equilibrio, con lo cual se estima que su coordinación de oxígenos es más próxima a la ideal. Mediante el mismo método hiperfino, un trabajo reciente realizado en nuestro Laboratorio sobre el sistema  $Y-ZrO_2$ <sup>55</sup> condujo a establecer que la modificación muy defectuosa no es otra que la fase pseudocúbica conocida como fase  $t'$  no transformable del óxido de circonio tetragonal (ver diagrama de fases de Figura 1.5) y a confirmar que es esta configuración cristalina la responsable del mejoramiento de la tenacidad<sup>45-46</sup>. Aunque al principio había sido observada en sistemas  $ZrO_2-Y_2O_3$  cúbicos sometidos a fusión por arco y enfriados rápidamente<sup>56</sup>, posteriormente pudo determinarse su presencia en sistemas dopados con los mismos óxidos en menores concentraciones, obtenidos por distintos métodos y sometidos a distintos tratamientos<sup>52-54</sup>. Esta estructura se caracteriza por exhibir, a escala microscópica, las ya descritas maclas con tres variantes de orientaciones y separándolas, los BAF.

Al igual que en las cúbicas, en las circonas tetragonales también pudo observarse mediante CAP el movimiento de las vacancias de oxígeno estructurales con energía de activación de 0.5 eV, llegándose a concluir que éste se ve aún más facilitado que en las circonas cúbicas.

## **1.6 Propiedades mecánicas**

La transformación de fase de circonita tetragonal a monoclinica durante el enfriamiento está asociada con un cambio de volumen del orden de 3 al 5%. Este cambio es suficiente para exceder los límites de elasticidad y fractura aún en pequeños granos de  $ZrO_2$ , que sólo pueden ser acomodados por la generación de una fisura. Como ya ha sido informado, la adición de óxidos de estructura cúbica ( $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ) estabiliza a la circonita en sus formas cúbica y/o tetragonal desde temperatura ambiente, evitando el deterioro producido por dicha transformación. La solubilidad del ión de soluto o dopante en la solución junto con una apropiada relación de radios atómicos son prerequisites para desarrollar las fases tetragonal o cúbica. Existen muchos iones que satisfacen una adecuada relación de radios pero tienen baja solubilidad. El rango de elementos que cumplen ambos

requisitos parece estar limitado a algunos elementos de transición y tierras raras. La comprensión de los equilibrios de fase de la circonita con otros óxidos es importante para la aplicación de la circonita como base de materiales cerámicos, ya que el catión dopante puede inducir, bajo determinadas circunstancias, cambios en la microestructura que enaltezcan ciertas propiedades y desmerezcan otras.

El sistema circonita - ytria es uno de los más interesantes debido a las excelentes propiedades estructurales que exhibe, en particular la tenacidad. Por otra parte, los sistemas de alúmina dopada con circonita constituyen materiales de grano muy fino que conducen a cerámicas de más alta dureza, elasticidad y módulo de ruptura. Tales propiedades tienen su origen en la ocurrencia de la transformación de fase martensítica  $t \rightarrow m$  de la circonita.

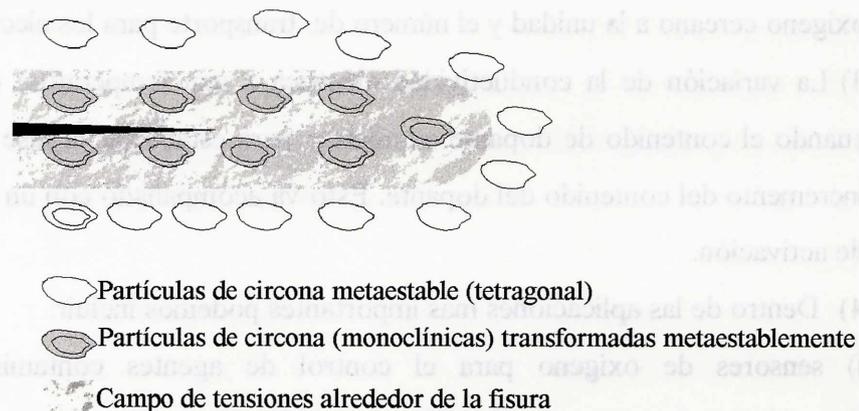
El aumento de la resistencia a la fractura en materiales que contienen circonita es en general logrado a través de dos mecanismos, llamados endurecimiento por transformación y endurecimiento por microfisuras<sup>57</sup>.

#### **1.6.1 Endurecimiento por transformación**

En los materiales cerámicos de base circonita, la transformación  $t \rightarrow m$  muestra una dependencia fuerte con el tamaño de partícula. Existe un rango crítico de esta magnitud ( $\sim 0.5 \mu\text{m}$ ) respecto de la transformación de las partículas tetragonales por tensiones. Si las partículas son menores que dicho rango, la transformación no ocurre mientras que si son mayores, ocurre espontáneamente. El tamaño crítico depende de las tensiones en la matriz y de la composición de la circonita. Cuando el contenido de óxido cúbico estabilizante se incrementa, la energía libre química asociada con la transformación de fase decrece y partículas más grandes pueden permanecer en la forma tetragonal metataestable.

Si la estructura tetragonal puede ser retenida durante la transformación al enfriar debido al pequeño tamaño de partícula ( $< 0,5\mu\text{m}$ ), podrá a posteriori experimentar la transformación martensítica que induzca el campo de tensiones de una fisura que se viene propagando. Este proceso se conoce como endurecimiento por transformación pues el cambio de volumen involucrado en la transformación absorbe la energía de la fisura y por lo tanto actúa incrementando la resistencia a la propagación de la misma. Garvie, Hannik y Pascoe<sup>58</sup> fueron los primeros en investigar los potenciales incrementos tanto en la resistencia

a la fractura como en la dureza en las cerámicas de circonita gracias a la transformación inducida en la punta de una fisura que se propaga. La figura 1.9 muestra las tensiones generadas alrededor de una fisura, especialmente en la punta de la misma<sup>59-60</sup>.



**Figura 1.9** Transformación inducida por tensiones de las partículas de circonita metaestable en el campo de tensiones elásticas de una fisura.

### 1.6.2 Endurecimiento por microfisuras

Si el tamaño de las partículas tetragonales metaestables introducidas en alguna matriz como podría ser la alúmina supera el valor crítico, al enfriar desde la temperatura de sinterizado ocurrirá la transformación martensítica. El consecuente aumento de volumen provoca microfisuras alrededor de las partículas transformadas y la extensión de estas microfisuras absorbe la energía de fractura de la fisura que se propaga, resultando en un aumento de la tenacidad. Las condiciones óptimas para que este mecanismo se establezca son aquéllas donde las partículas sean suficientemente grandes para transformarse pero que existan en una pequeña cantidad como para causar un desarrollo limitado de microfisuras, situación que puede ser lograrse controlando las condiciones de sinterizado.

## 1.7 Propiedades eléctricas

Nernst fue uno de los primeros en reconocer las propiedades de electrolito que tenía la circonita cúbica dopada con ytria<sup>61</sup>. A continuación se detallan algunas características importantes de la conductividad iónica de los sistemas de circonita cúbica.

- 1) La conductividad satisface un comportamiento Arrhenius sobre un rango amplio de temperatura, con una energía de activación de aproximadamente 1 eV.
- 2) La conductividad eléctrica es en general independiente de la presión parcial de oxígeno. Bajo estas condiciones, el fenómeno es electrolítico siendo el número de transporte de oxígeno cercano a la unidad y el número de transporte para los electrones  $\ll 1\%$ .
- 3) La variación de la conductividad eléctrica a una temperatura dada exhibe un máximo cuando el contenido de dopante es mínimo para estabilizar la fase cúbica y decrece con el incremento del contenido del dopante. Esto va acompañado con un incremento en la energía de activación.
- 4) Dentro de las aplicaciones más importantes podemos incluir:
  - i) sensores de oxígeno para el control de agentes contaminantes en automóviles, desoxidación de aceros, combustión y control en hornos,
  - ii) bombas electroquímicas de oxígeno y
  - iii) celdas de combustión de alta temperatura.

En cuanto a la conductividad de la fase tetragonal estabilizada, no existe información que nosotros conozcamos al respecto. Sin embargo, la técnica CAP ha permitido determinar un valor para la energía de activación del movimiento de las vacancias de oxígeno en los entornos de los iones circonio, que resultó ser la mitad de la correspondiente a los entornos de circonio en fase cúbica<sup>53-54</sup>. Este hecho estaría indicando que a pesar de la menor concentración de defectos originados en la menor concentración del óxido dopante, la conductividad de la fase tetragonal sería mayor que en la fase cúbica.

## Referencias

- 1- D. K. Smith and C. Cline, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** [5] 249 (1962).
- 2- G. Teufer, *Acta Crystallogr.*, **15** [11] 1187 (1965).
- 3- J. M. Mc Cullough and K. Trueblood, *Acta Crystallogr.*, **12** [6] 507 (1959).
- 4- D. K. Smith and H. W. Newkirk, *Acta Crystallogr.*, **18** [6] 983 (1965).
- 5- O. Ruff and F. Ebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **180** [1] 19 (1929).
- 6- E. Subbarao, H. Maiti and K. Srivastara, *Phys. Status Solid A.*, **21** 9 (1974).
- 7- E. Subbarao, *Proceedings of Metal Science. The Emerging Frontiers*, Indian Institute of Metals, Calcuta (1990).
- 8- G. Wolten, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** [9] 418 (1963).
- 9- R. N. Patil and E. Subbarao, *J. Appl. Crystallogr.*, **2** 281 (1969).
- 10- B. Sukharevskii and I. Vishnevskii, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, **147** [4] 882 (1962).
- 11- H. Maiti, K. Gokhale and E. Subbarao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** [6] 317 (1972).
- 12- L. Fehrenbacher and L. Jacobson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** [3] 157 (1965).
- 13- G. Wolten, *Acta Crystallogr.*, **17** [6] 763 (1964).
- 14- C. F. Grain and R. C. Garvier, *U.S. Bur. Mines. Rep. Invest.*, **19** N<sup>o</sup> 6619 (1965).
- 15- R. N. Patil and E. Subbarao, *Acta Crystallogr.*, **A26** [5] 535 (1970).
- 16- H.G.Scott, *J.Mater.Sci.*, **10** 1527 (1975).
- 17- R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, **69** [4] 1238 (1965).
- 18- P. C. Rivas, M. C. Caracoche, J. A. Martínez, A. M. Rodriguez, R. Caruso, N. Pellegrini and O. de Sanctis, *J. Mater. Res.*, **12** [2] 493 (1997).
- 19- A. N. Scian, E. F. Aglietti, P. C. Rivas, M. C. Caracoche, A. F. Paquevich and A. R. López García, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [6] 1525 (1994).
- 20- V. S. Stubican and J. R. Hellman, en *Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia I*, página 525. Editado por A. H. Heuer and L. W. Hoops (1986).
- 21- P. Duwez, F. H. Brown, *J. Electrochem. Soc.*, **98** [9] 356 (1951).
- 22- P. Duwez, F. Odell and F. Brown Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **35** [5] 107 (1952).

- 23- R.C. Garvie, High Temp. Oxides, Part II., pagina 117. Editado por A.M. Alper, Academic Press, New York (1970).
- 24- D. Michel, Mater. Res. Bull., **8** [8] 943 (1973).
- 25- V. Stubican and S. Ray, J. Am. Ceram. Soc., **60** [11-12] 534 (1970).
- 26- S. Ray and V. Stubican, Mater. Res. Bull., **12** 549 (1976).
- 27- S. Stubican, R. Hink and S. Ray, J. Am. Ceram. Soc., **60** [1-2] 17 (1978).
- 28- W. D. Kingery Jr., J. Pappis, M. Doty and D. Hill, J. Am. Ceram. Soc., **42** [8] 393 (1959).
- 29- W. Simpson and R. Carter, J. Am. Ceram. Soc., **49** [5] 244 (1966).
- 30- D. Steele and B. E. F. Fender, J. Phys. **C7**, 1 (1974).
- 31- J. Fader Jr., M. H. Mueller and B. R. Cooper, Phys. Rev., **B17** [12] 4884 (1978).
- 32- P. Li and I-Wei Chen, Phys. Rev. **B48** [14] 10063 (1993).
- 33- C. Wagner, Naturwissenschaften, **31** 265 (1943).
- 34- F. Hund, Z. Phys. Chem., **199** [1-3] 142 (1952).
- 35- R. E. Carter and W. L. Roth, en Electromotive Force Measurements en High Temperature Systems, pagina 125. Editado por C.B. Alcock, Institution of Mining and Metallurgy, London (1968).
- 36- T. Etsell and S. Plengas, Cem. Rev., **70** [3] 339 (1970).
- 37- C. Chaudhordy, H. Marti and E. Subbarao, en Solid Electrolyte and Their Applications, página 1. Editado por E. Subbarao, Plenum Press, New York (1980).
- 38- C. R. A. Catlow, A.V. Chadwick, G. N. Greaves, L. M. Moroney, J. Am. Ceram. Soc., **69** [3] 272 (1986).
- 39- M. C. Caracoche, P.C. Rivas, A.F. Paquevich, A. R. López García, E. Aglietti and A. Scian, J. Mater. Res., **8** [3] 605 (1993).
- 40- A. H. Heuer, R. Chaim and V. Lanteri, Acta Metall., **35** [3] 661 (1987).
- 41- V. Lanteri, R. Chaim and A. H. Heuer, J. Am. Ceram. Soc., **69** [10] C-258 (1986).
- 42- R. Chaim, A. H. Heuer and D. G. Brandon, J. Am. Ceram. Soc., **69** [3] 243 (1986).
- 43- J. S. Browles, C. S. Barrett and L. Guttman, Trans. Am. Inst. Min. Engrs., **188** 1478 (1950).

- 44- Z. S. Basinski and J. W. Christian, *Acta Metall.*, **2** [101] 148 (1954).
- 45- A. Foitzik, M. Stadtwald-Klenke and M. Rühle, *Z. Metallkd.*, **84** [6] (1993).
- 46- A. V. Virkar and R. L. K. Matsumoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [10] C-224 (1986).
- 47- P. H. Rieth, J. S. Reed and J. Naumam, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **55** 717 (1976).
- 48- T. K. Gupta, *Science of Sintering*, **10** 205 (1978).
- 49- T. K. Gupta, J. H. Bechtold, R. C. Kuznickie, L. H. Cadoff and B. R. Rossing, *J. Mat. Sci.*, **12** 2421 (1976).
- 50- T. K. Gupta, F. F. Lange and J. H. Bechtold, *J. Mat. Sci.*, **13** 1464 (1978).
- 51- TSK Ceramics, Technical Bulletin TZ3Y Ceramics, Tokyo
- 52- R. Caruso, N. Pellegrini, O. de Sanctis, M. C. Caracoche and P. C. Rivas, *J. Sol –Gel Science and Technology*, **3** 241 (1994).
- 53- P. C. Rivas, M. C. Caracoche, A. F. Paquevich, J. A. Martínez, A. M. Rodríguez, A. R. López García and S. R. Mintzer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [4] 831 (1996).
- 54- E. Caruso, E. Benavidez, O. de Sanctis, M. C. Caracoche, P.C. Rivas, M. M. Cervera, A. Caneiro and A. Serquis, *J. Mater. Res.*, **12** [10] 2594 (1997).
- 55- A.M.Rodríguez, M.C.Caracoche, P.C.Rivas, A.F.Pasquevich and S.R.Mintzer, enviado a publicar a *J.Am.Ceram.Soc.*
- 56- M. Hayakawa, M. Tada, H. Okamoto and M. Oka, *Trans. of the Japan Institute of Metal*, **27** [10] 750 (1986).
- 57- J. Freim, J. McKittrick, W. J. Nellis and J. D. Katz, *J. Mater. Res.*, **11** [1] 110 (1996).
- 58- R. C. Garvie, R. H. Hannink and R.T. Pascoe, *Nature* **258**, 703 (1995).
- 59- A. G Evans and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** [5-6] 241 (1981).
- 60- R. M. Mc Meeking and A. G. Evans, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** [5] 242 (1982).
- 61- W. Nersnt, *Z. Electrochem.*, **6** 41 (1900).



**2**

**Propiedades mecánicas  
de los materiales  
cerámicos**



## 2.1 Introducción

Muchos materiales, cuando son usados para aplicaciones estructurales, están sujetos a cargas. En tales situaciones es necesario conocer las características del material de manera que la deformación resultante no sea excesiva y se produzca la rotura. El comportamiento mecánico de un material refleja la relación entre la fuerza aplicada y la respuesta del material o sea su deformación. Algunas de las propiedades más importantes son la tenacidad, la dureza, el módulo de rotura y el módulo de elasticidad.

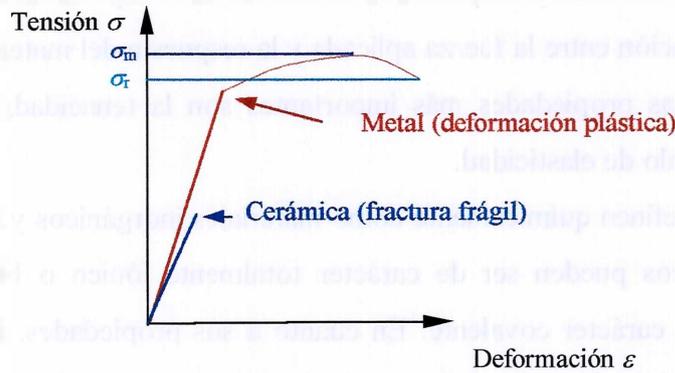
Los materiales cerámicos se definen químicamente como materiales inorgánicos y no metálicos, cuyos enlaces interatómicos pueden ser de carácter totalmente iónico o bien predominantemente iónico con algún carácter covalente. En cuanto a sus propiedades, los materiales cerámicos poseen excelente resistencia al shock térmico y al ataque químico y buenas propiedades eléctricas y ópticas.

Desde el punto de vista estructural, sin embargo, los materiales cerámicos tienen aplicabilidad limitada debido a sus propiedades mecánicas, las cuales en muchos aspectos son inferiores a las de los metales. La principal desventaja es la tendencia a la fractura catastrófica debido a una muy pobre absorción de energía. Actualmente se llevan a cabo numerosos esfuerzos en investigación y desarrollo para superar esta situación. El agregado a los cerámicos tradicionales de determinados compuestos en forma de plaquetas, filamentos metálicos, de otros materiales cerámicos de muy pequeñas dimensiones (whiskers), fibras o bien de alguna fase en particular, así como también su síntesis por métodos específicos desarrollados en los últimos tiempos o bien el someterlos a tratamientos térmicos diversos, han conducido a una mejora de las propiedades estructurales de los cerámicos que les ha valido la nueva denominación de materiales cerámicos avanzados o de alto rendimiento<sup>1</sup>.

## 2.2 Diagrama Tensión - Deformación

Cuando se aplica una carga a un material, el mismo puede o no deformarse dependiendo de la tensión aplicada y de la fortaleza del enlace entre los átomos constituyentes. La tensión aplicada  $\sigma$  se define como el cociente entre la fuerza aplicada y el área original del espécimen, siendo sus unidades psi o MPa. La deformación se define en términos de  $\varepsilon$ , igual al cambio en la longitud dividida por la longitud original, o sea es una magnitud adimensional.

De los diagramas tensión-deformación puede obtenerse importante información sobre las propiedades mecánicas de los materiales como lo son el módulo de elasticidad, la tensión máxima ( $\sigma_m$ ) y la tensión de rotura ( $\sigma_r$ ). La figura 2.1 muestra un diagrama típico de



**Figura 2.1.** Diagrama tensión-deformación para materiales metálicos y cerámicos.

$\sigma$  vs  $\epsilon$ , o curva de tensión-deformación<sup>1</sup>. Hasta cierta tensión límite la deformación es reversible, esto es, cuando la tensión es removida, la deformación desaparece y el cuerpo retorna a su estado original. Este comportamiento, denominado deformación elástica, está descrito por la parte lineal

de la curva. A temperatura ambiente y por cortos períodos de tiempo de tensión aplicada, algunos materiales pueden comportarse elásticamente incluso hasta su ruptura, lo cual se conoce como fractura frágil y es una de las más críticas propiedades de las cerámicas.

### 2.3 Módulo de elasticidad

En los cuerpos no deformados las moléculas del mismo se encuentran en equilibrio mecánico. Al aplicar una tensión determinada, se produce una deformación debido al cambio en los espacios atómicos y cuyo grado dependerá de la fortaleza del enlace entre los átomos constituyentes<sup>2</sup>. Cuando el cuerpo pierde el equilibrio mecánico, aparecen fuerzas recuperadoras que tienden a restablecer el mismo.

La relación entre la tensión aplicada y la deformación producida en el rango de linealidad del gráfico de la figura 2.1 está dada por:

$$\sigma = E \epsilon \quad (2.1)$$

Esta relación se conoce como ley de Hooke, y la pendiente de la recta o constante de proporcionalidad  $E$  (en MPa o en psi) es llamada módulo de elasticidad, módulo de Young o rigidez y mide la resistencia de un material a la deformación elástica: a mayor módulo, menor deformación elástica por aplicación de una tensión dada. En la mayoría de los materiales metálicos la deformación elástica persiste hasta deformaciones de alrededor del

0,005. A medida que el material se deforma más allá de este punto, la tensión deja de ser proporcional a la deformación y ocurre la deformación plástica, la cual es permanente o no reversible. Desde el punto de vista atómico, este tipo de deformación implica la rotura de los enlaces entre los átomos vecinos más próximos y la formación de otros con nuevos vecinos, ya que un gran número de átomos o moléculas se mueven unos respecto a los otros y al eliminar la tensión no vuelven a sus posiciones originales.

## 2.4 Mecanismos de fractura - Tenacidad

La rotura de los materiales es casi siempre un hecho no deseado. Aún cuando las causas de la rotura y el comportamiento de los materiales sean conocidas, la prevención de rotura es difícil de garantizar. La fractura simple es la separación de un cuerpo en dos o más piezas en respuesta a una tensión aplicada estática (es decir, constante o que cambia lentamente con el tiempo) y a temperaturas que son relativamente bajas en comparación con la temperatura de fusión del material. Cualquier proceso de fractura consiste de dos etapas, la formación y la propagación de una fisura en respuesta a una tensión aplicada. Existen dos tipos de fractura: la dúctil y la frágil y la clasificación está basada en la capacidad del material para experimentar deformación plástica. Los materiales dúctiles exhiben normalmente deformación plástica sustancial con muy alta absorción de energía antes de la fractura. Por otro lado, en la rotura frágil existe normalmente poca o ninguna deformación plástica, con poca absorción de energía en el proceso de rotura<sup>3</sup>. La curva tensión – deformación de ambos tipos de materiales

se representa en la figura 2.2. La superficie bajo la curva señalada se denomina tenacidad y mide la energía absorbida por el espécimen hasta su rotura. La fractura dúctil se caracteriza por la existencia de mucha deformación plástica en la vecindad de la fisura que avanza. Además, el proceso tiene lugar lentamente. Una grieta de este tipo suele decirse que es estable, es decir se resiste a su propagación a menos que se aumente la tensión aplicada.

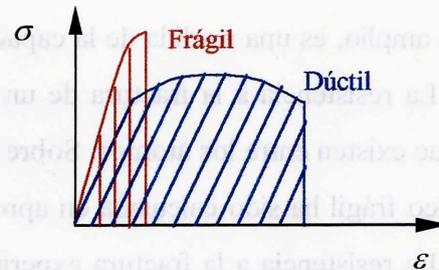
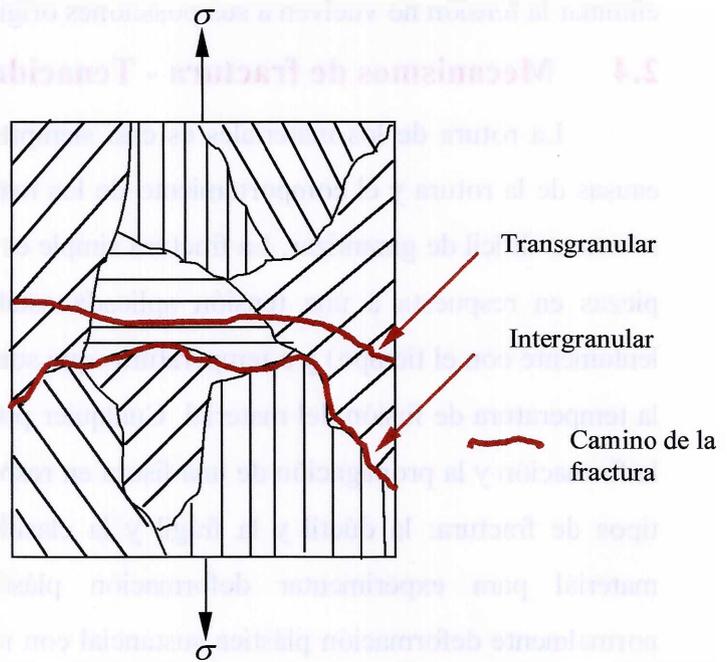


Figura 2.2. Representación esquemática de los diagramas de tensión-deformación en materiales frágiles y dúctiles.

La fractura frágil, por el contrario, ocurre sin apreciable deformación plástica y por propagación rápida. La fisura se propaga casi perpendicularmente a la dirección de la tensión aplicada y produce una superficie relativamente plana. En la mayoría de los materiales cristalinos frágiles la propagación de la fisura corresponde a la sucesiva y repetida rotura de los enlaces atómicos a lo largo de los planos cristalográficos, proceso que se denomina descohesión. Este tipo de fractura se dice que es transgranular, debido a que las fisuras pasan a través de los granos. En algunas aleaciones en que la propagación de la fisura ocurre a lo largo de los granos, la fractura frágil se denomina intergranular. Ambos procesos se muestran en la figura 2.3.



**Figura 2.3.** Representación esquemática de las diferentes formas de fractura.

La tenacidad de un material es un término mecánico que se utiliza en varios contextos

y en sentido amplio, es una medida de la capacidad del material de absorber energía antes de la fractura. La resistencia a la fractura de un material sólido es una función de las fuerzas cohesivas que existen entre los átomos. Sobre esta base, la resistencia cohesiva teórica de un sólido elástico frágil ha sido calculada en aproximadamente  $E/10$ , donde  $E$  es el módulo de elasticidad. La resistencia a la fractura experimental de la mayoría de los materiales es, sin embargo, entre 100 y 1000 veces menor que el valor teórico. En la década del 20, Griffith<sup>4</sup> propuso que esta discrepancia entre la resistencia cohesiva teórica y la resistencia a la fractura observada podía ser explicada por la presencia de fisuras microscópicas muy pequeñas las cuales existen siempre en condiciones normales tanto en la superficie como en el interior de una pieza de material. Estos defectos operan en detrimento de la resistencia a

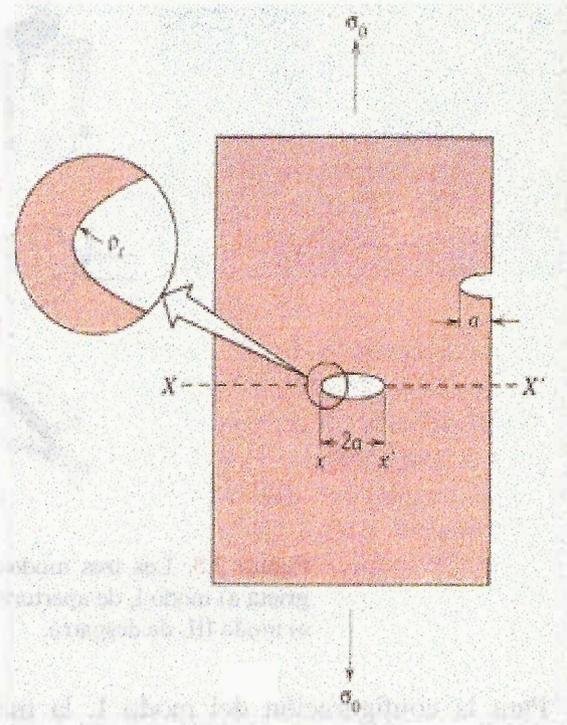
la fractura debido a que una tensión aplicada puede ser amplificada o concentrada en la punta del defecto, en un grado que depende de la orientación de la fisura y de la geometría. Este fenómeno se indica en la figura 2.4 donde se muestra el perfil de tensión a través de la sección que contiene una grieta. Tal como se ilustra, la magnitud de la tensión localizada disminuye con la distancia a la punta de la fisura. En las posiciones muy alejadas la tensión es exactamente la tensión nominal  $\sigma_0$ , o sea, la carga dividida por el área de la sección. Debido a la capacidad para amplificar en sus alrededores una tensión aplicada, estos defectos se denominan concentradores de tensiones.

Si se supone que la grieta tiene una forma elíptica y está orientada con su eje mayor perpendicular a la tensión aplicada, la tensión máxima en el extremo de la grieta  $\sigma_m$ , esta dada por:

$$\sigma_m = 2\sigma_0 \left( \frac{a}{\rho_t} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

donde  $\rho_t$  es el radio de curvatura de la punta de la fisura y  $a$  representa la longitud de una fisura superficial, o bien la mitad de la longitud de una grieta interna. Es usual denominar factor de concentración de tensiones  $K_t$  al cociente  $\sigma_m / \sigma_0$ , el cual es una medida del grado con que una tensión externa es amplificada en el extremo de una grieta pequeña. Además, el efecto de la concentración de tensiones es más significativo en materiales frágiles que en dúctiles.

Durante la propagación de una fisura se produce lo que se denomina liberación de energía de deformación elástica, o sea, de la parte de la energía que es almacenada en el material cuando éste es deformado elásticamente. También se forman nuevas superficies en las caras de las grietas cuando éstas se extienden. Griffith<sup>4</sup> desarrolló un criterio para la propagación de fisuras elípticas realizando un balance



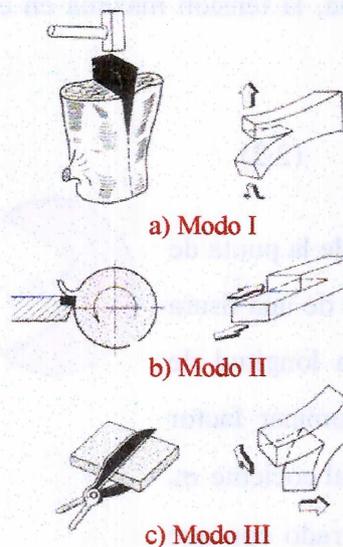
**Figura 2.4.** Geometría de grietas superficiales e internas

energético entre estas dos energías. Demostró que la tensión crítica que se requiere para propagar una fisura en un material frágil está dada por:

$$\sigma_c = \left( \frac{2 E \gamma_s}{\pi a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

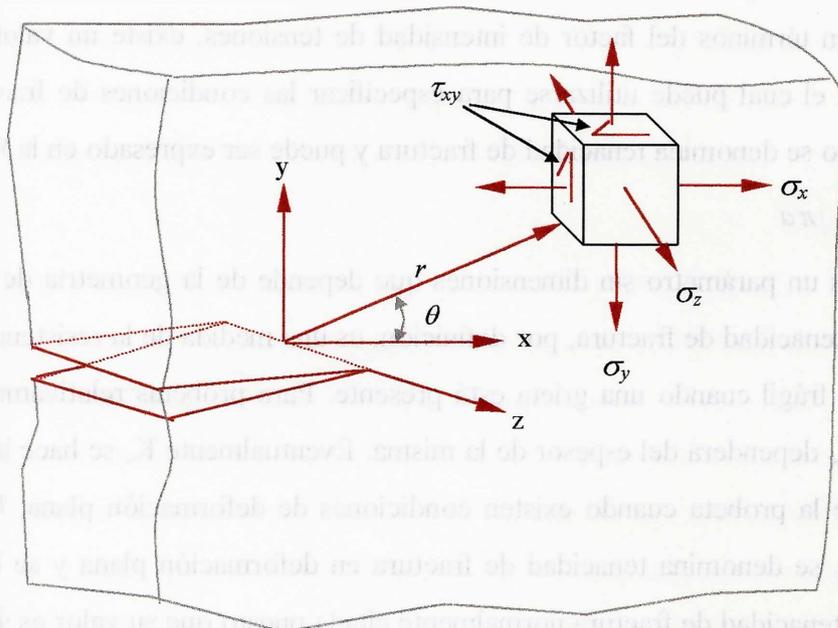
donde  $\gamma_s$  es la energía superficial específica.

Existen tres maneras fundamentales mediante las cuales una carga puede actuar sobre una fisura, llamadas de tracción (modo I), de deslizamiento (modo II) y de desgarre (modo III) y cada una produce desplazamientos diferentes de la superficie de la misma, que son ilustrados en la figura 2.5.



**Figura 2.5.** Los tres modos de desplazamiento de las superficies de la grieta a) modo I, de apertura o de tracción, b) modo II, de deslizamiento y c) modo III, de desgarre.

Para la configuración del modo I, la más frecuente, las tensiones que actúan sobre un elemento del material se muestran en la figura 2.6.



**Figura 2.6.** Tensiones que actúan en el frente de una grieta que es sometida a una configuración de tracción de modo I.

Utilizando los principios de la teoría de la elasticidad<sup>2</sup>, las tensiones de tracción ( $\sigma_x$  y  $\sigma_y$ ) y de cizalladura ( $\tau_{xy}$ ) son funciones de la distancia radial  $r$  y del ángulo  $\theta$ :

$$\sigma_x = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_x(\theta) \quad (2.4)$$

$$\sigma_y = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_y(\theta) \quad (2.5)$$

$$\tau_{xy} = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_{xy}(\theta) \quad (2.6)$$

Si la placa es delgada comparada con las dimensiones de la grieta, entonces  $\sigma_z = 0$ , y se dice que existen condiciones de tensiones planas. En el otro extremo (en el caso de una placa relativamente gruesa),  $\sigma_z = \nu(\sigma_x + \sigma_y)$ , siendo  $\nu$  el coeficiente de Poisson, el estado se denomina de deformaciones planas.

El parámetro  $K$  se denomina factor de intensidad de tensiones y es el que determina la magnitud de la distribución de tensiones alrededor de una grieta. En un material frágil que

contiene un defecto, la fractura ocurre cuando el nivel de tensión aplicada excede un valor crítico  $\sigma_c$ . Análogamente, puesto que las tensiones en la vecindad de una fisura quedan definidas en términos del factor de intensidad de tensiones, existe un valor crítico de este parámetro, el cual puede utilizarse para especificar las condiciones de fractura frágil. Este valor crítico se denomina tenacidad de fractura y puede ser expresado en la forma:

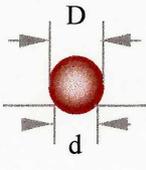
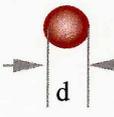
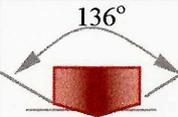
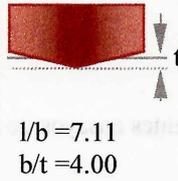
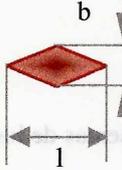
$$K_c = Y \sigma \sqrt{\pi a} \quad (2.7)$$

donde  $Y$  es un parámetro sin dimensiones que depende de la geometría de la pieza y de la fisura. La tenacidad de fractura, por definición, es una medida de la resistencia del material a la fractura frágil cuando una grieta está presente. Para probetas relativamente delgadas, el valor de  $K_c$  dependerá del espesor de la misma. Eventualmente  $K_c$  se hace independiente del espesor de la probeta cuando existen condiciones de deformación plana. En probetas más gruesas  $K_c$  se denomina tenacidad de fractura en deformación plana y se la denomina  $K_{Ic}$ . Esta es la tenacidad de fractura normalmente citada puesto que su valor es siempre inferior a  $K_c$ . El subíndice I de  $K_{Ic}$  indica que este valor crítico de  $K$  es para el modo I de desplazamiento de la grieta.

La tenacidad de fractura es una propiedad fundamental en un material que depende de muchos factores entre los cuales los más influyentes son la temperatura, la velocidad de deformación y la microestructura.

## 2.5 Dureza

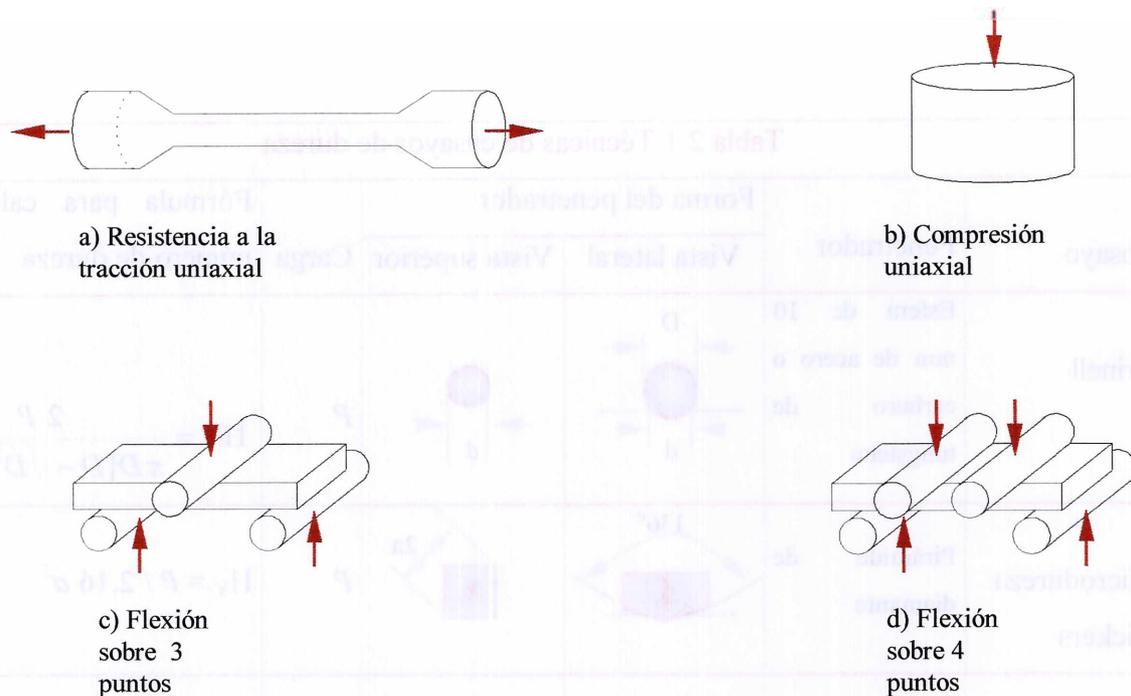
La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada (por ejemplo, una pequeña abolladura o una rayadura)<sup>5</sup>. Los primeros ensayos de dureza se basaron en los comportamientos de los minerales junto con una escala constituida según la capacidad de un material para rayar a otro más blando. Diferentes tipos de ensayos de dureza son utilizados para cuantificar a la misma, a través del número de dureza, como se describe en la tabla 2.1.

| Tabla 2.1 Técnicas de ensayos de dureza |   |  |  |       |  |
|---|---|--|--|-------|--|
| Ensayo                                  | Penetrador                                      | Forma del penetrador   |  | Carga | Fórmula para calcular el número de dureza      |
|   |   | Vista lateral  | Vista superior   |       |  |
| Brinell                                 | Esfera de 10 mm de acero o carburo de tungsteno |   |   | $P$   | $HB = \frac{2P}{\pi D [D - \sqrt{D^2 - d^2}]}$ |
| Microdureza Vickers                     | Pirámide de diamante                            |   |   | $P$   | $H_V = P / 2,16 a^2$                           |
| Microdureza Knoop                       | Pirámide de diamante                            |  |  | $P$   | $H_K = 14,2 P / l^2$                           |

En todos los ensayos se mide la profundidad o tamaño de la huella resultante, la cual se relaciona con el número de dureza: cuanto más blando es el material, mayor y más profunda es la huella, y menor el número de dureza. Las durezas medidas tienen sólo un significado relativo por lo que es necesario tener precaución al comparar durezas obtenidas con diferentes métodos.

## 2.6 Resistencia

El término resistencia es ambiguo tanto para metales como para materiales cerámicos y es necesario entonces especificar su definición y referirse a resistencia a la tracción, a la compresión, a la fractura y teórica. Las características de la resistencia en los materiales cerámicos proveen un criterio que debe ser considerado cuando se selecciona una cerámica para aplicaciones estructurales. La resistencia de materiales en las cerámicas puede ser medida por diferentes vías<sup>6</sup>, como muestra la figura 2.7.



**Figura 2.7.** Esquemas de los diferentes ensayos de resistencia en materiales.

Se define como resistencia teórica a la tensión de tracción requerida para romper el enlace atómico y separar la estructura en dos partes. Ha sido deducida para ensayos de tracción y está dada por:

$$\sigma_{te} = \left( \frac{E\gamma}{a_0} \right)^{1/2} \quad (2.8)$$

$a_0$  es el espaciamiento atómico y  $\gamma$  la energía superficial de fractura. Los valores típicos de la resistencia teórica oscilan en el rango de  $E/10$  a  $E/15$ .

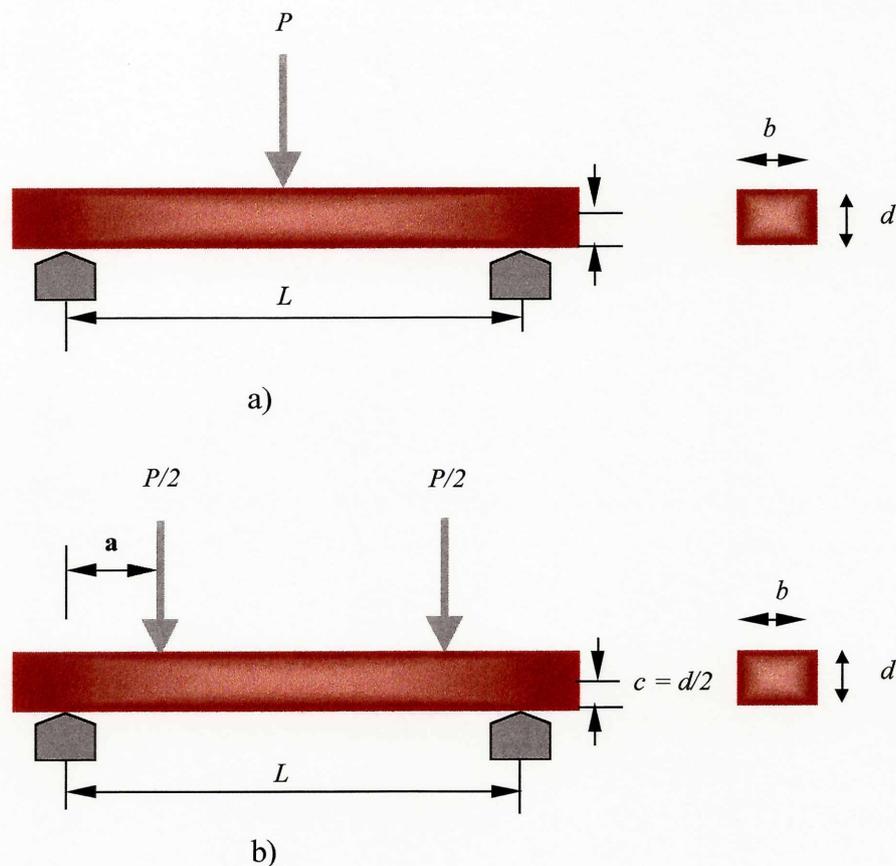
La resistencia a la tracción es definida como la carga  $P$  de tracción que ocasiona la ruptura de la cerámica dividida por el área de la sección transversal  $A$ :

$$\sigma_t = \frac{P}{A} \quad (2.9)$$

Los ensayos de resistencia a la tracción (ver figura 2.7.a) son típicamente usados para la caracterización de metales dúctiles. Las cerámicas, en cambio, no son normalmente caracterizadas por este tipo de ensayo debido a los altos costos en la fabricación de los especímenes y el requerimiento de un excelente alineado de la carga durante el ensayo.

La resistencia a la compresión es la resistencia al aplastamiento del material, como muestra la figura 2.7.b. Ésta es raramente medida en metales, pero es muy común en cerámicos, especialmente aquéllos que deben soportar cargas en aplicaciones estructurales, debido a que en ellos la resistencia a la compresión es mucho mayor que la resistencia a la tracción. La diferencia es causada por la presencia de fisuras o defectos que afectan más al material cuando está sujeto a tracción, ya que actúan como amplificadoras de tensiones. Por otra parte, muchos materiales cerámicos son inicialmente prensados para obtener un aumento en la resistencia a las cargas de tracción que deberán soportar durante su uso.

Sin embargo, es la tensión máxima de fractura en los ensayos de flexión, denominada módulo de rotura o resistencia a la flexión,  $\sigma_{MOR}$  o simplemente MOR, el parámetro mecánicamente más importante a determinar en las cerámicas frágiles. En la figura 2.8 se indican los ensayos sobre tres puntos y cuatro puntos para el caso de una sección



**Figura 2.8** Representación esquemática de los ensayos MOR, a) sobre 3 puntos, b) sobre 4 puntos

rectangular. La expresión para el módulo de rotura es:

$$\sigma_{MOR} = \frac{M c}{I} \quad (2.10)$$

donde  $M$  es el momento máximo de flexión e  $I$  es el momento de inercia.

A partir de esto, los valores de los MOR para los ensayos sobre tres y cuatro punto son:

$$\sigma_{3p} = \frac{3 P L}{2 b d^2} \quad (2.11)$$

$$\sigma_{4p} = \frac{3 P a}{b d^2} \quad (2.12)$$

## Referencias

- 1- E. A. Mari: Los Materiales Cerámicos, página 19. Editado por Librería Alsina, Buenos Aires (1998).
- 2- D. Landau: Elasticidad. Editado por MIR (1973).
- 3- W. D. Callister Jr.: Introducción a la Ciencia de Materiales, página 197. Editado por Reverté (1997).
- 4- A. A. Griffith, Phil. Trans. (A) **221** 163 (1920).
- 5- W. D. Callister Jr.: Introducción a la Ciencia de Materiales, página 137. Editado por Reverté (1997).
- 6- D. W. Richerson: Modern Ceramic Engineering, página 177. Editado por Dekker, NY (1992).



# 3

**Los sistemas  
estudiados, su  
preparación química  
y técnicas de  
caracterización**



## 3.1 Los sistemas estudiados y su preparación química

### 3.1.1 Sistema A: polvos de zircona-alúmina ( $ZrO_2 - 5\%Al_2O_3$ )

Debido a los mecanismos de endurecimiento de la zircona, su incorporación en una cerámica puede mejorar las propiedades mecánicas de esta última. La alúmina posee una estructura de equilibrio,  $\alpha-Al_2O_3$  (corundum) pero también puede presentarse en un número de estructuras metaestables de base espinela que surgen a partir de ciertos precursores o por enfriamiento desde altas temperaturas. El tamaño de los huecos tetraédricos y octaédricos de la estructura  $\alpha-Al_2O_3$  son desfavorables para alojar a los iones  $Zr^{4+}$ , siendo el límite de solubilidad de la zircona en alúmina menor al 2% molar a temperaturas inferiores a  $1400^\circ C$ , según el diagrama de fases<sup>1-2</sup>. Con el aumento de la temperatura los procesos difusionales son favorecidos, pudiéndose ampliar el rango de la solución sólida al generarse microestructuras únicas tales como nanocompuestos metaestables del tipo  $Zr_{(1-x)}Al_xO_{2-x/2}$  ( $x \leq 0.57$ ). Aunque este mismo comportamiento puede resultar también a partir de métodos apropiados de síntesis química donde la segregación de los componentes inorgánicos es inhibida<sup>3-4</sup>, la literatura indica que, en acuerdo con el diagrama de fases de los óxidos zircona y alúmina, el dopado de la alúmina con zircona conduce a un compuesto donde las fases están segregadas. Se sabe que la dispersión de zircona en una matriz de alúmina (sistema conocido como alúmina endurecida por zircona, ZTA) enaltece la tenacidad del material y mejora la microestructura de la alúmina al impedir el crecimiento de sus granos<sup>5</sup>. Numerosos trabajos se han publicado que dan cuenta del mejoramiento de las propiedades mecánicas de los compuestos ZTA debido a su alta dureza, resistencia al desgaste y excelente tenacidad<sup>1,6</sup>, características que los vuelve sumamente apropiados para aplicaciones de ingeniería.

La situación inversa del dopado de la zircona con alúmina en baja concentración, en cambio, ha sido poco investigada hasta el presente y con resultados no muy concluyentes<sup>7-8</sup>. Ello ha inducido a considerar este tema como una línea de trabajo de interés y a abocarse a su estudio tanto desde el punto de vista estructural como nanoestructural.

Los compuestos químicos de partida para la preparación de este sistema fueron  $AlCl_3$  (Merck) y  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (Merck). Se pesaron y disolvieron en agua destilada las cantidades necesarias para obtener soluciones de concentraciones 0,03 F ( $C_1$ ) y  $5 \times 10^{-4}$  F ( $D_1$ ) en  $AlCl_3$  y soluciones 0,1 F ( $C_2$ ) y 0,03 F ( $D_2$ )  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ . Al mezclar las soluciones  $C_1$  y  $C_2$  para

obtener el polvo de circonita – alúmina que de aquí en adelante será llamado muestra AC, el pH inicial resultó de 2. Por otra parte al mezclar D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> para obtener el polvo de circonita – alúmina llamado AD, el pH inicial fue de 4. Se preparó además una solución testigo sin AlCl<sub>3</sub> denominada AS, a partir de la solución C<sub>2</sub>, y cuyo pH inicial fue de 2. Todas las soluciones se trataron con NH<sub>4</sub>OH (Merck) agregado en forma de gotas desde bureta, lentamente, a una velocidad de 4 gotas por minuto a temperatura ambiente con vigorosa agitación hasta alcanzar un pH final de 6. Los geles formados, de color blanco, fueron lavados con agua destilada hasta la eliminación total de cloruros, analizando la presencia de los mismos en las aguas de lavado mediante AgNO<sub>3</sub>. Posteriormente fueron secados a 100°C por 24 h y luego calcinados a 500°C por 5 h.

La tabla 3.1 indica la composición, pH de la solución precursora y nomenclatura de las muestras del sistema A y la figura 3.1 muestra el esquema seguido en la síntesis.

**Tabla 3.1 Composición, pH y notación de las muestras del sistema A**

| Composición   | pH solución precursora | Notación |
|---|------------------------|----------|
| ZrO <sub>2</sub> – 0 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2                      | AS       |
| ZrO <sub>2</sub> – 5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2                      | AC       |
| ZrO <sub>2</sub> – 5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4                      | AD       |

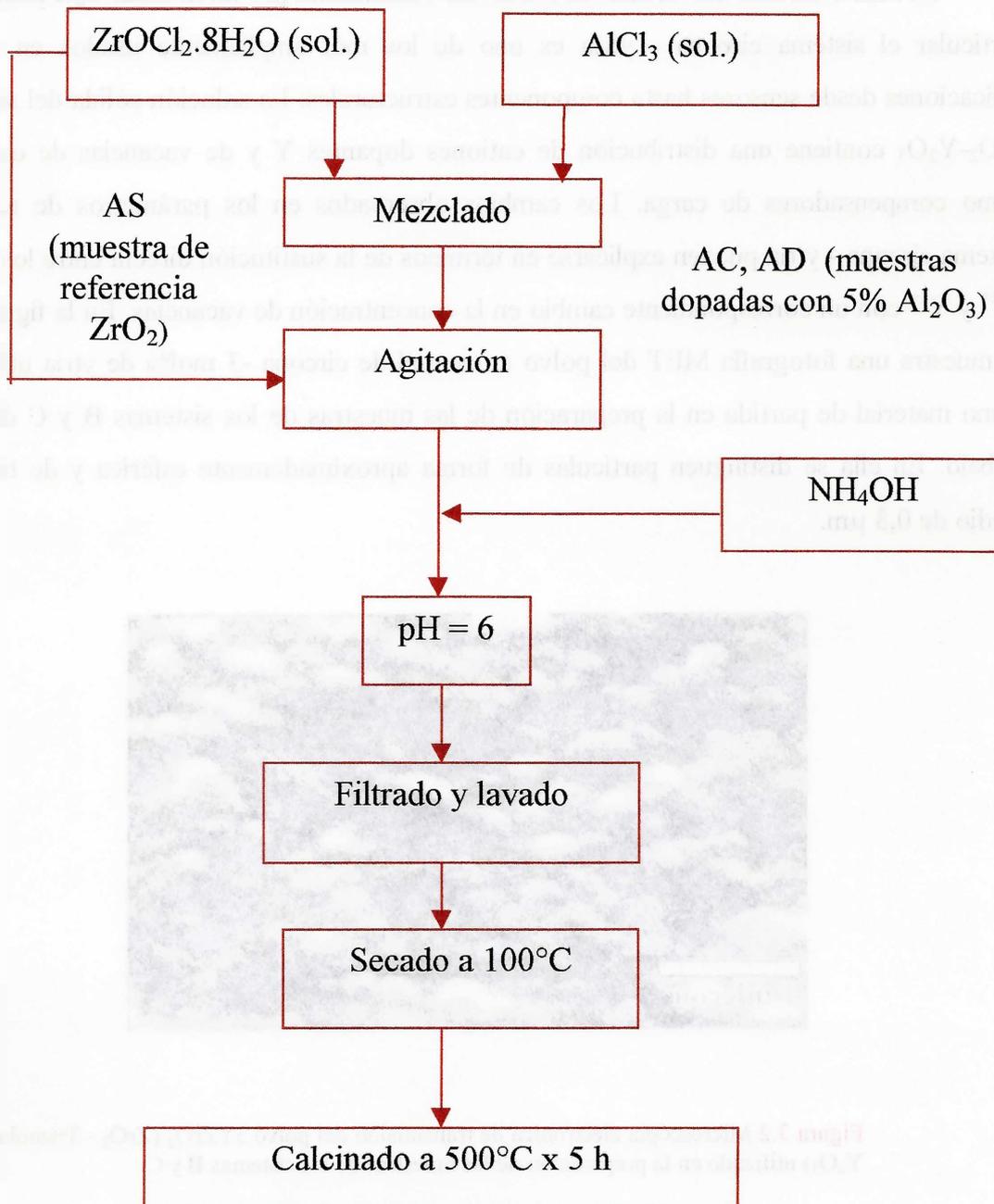
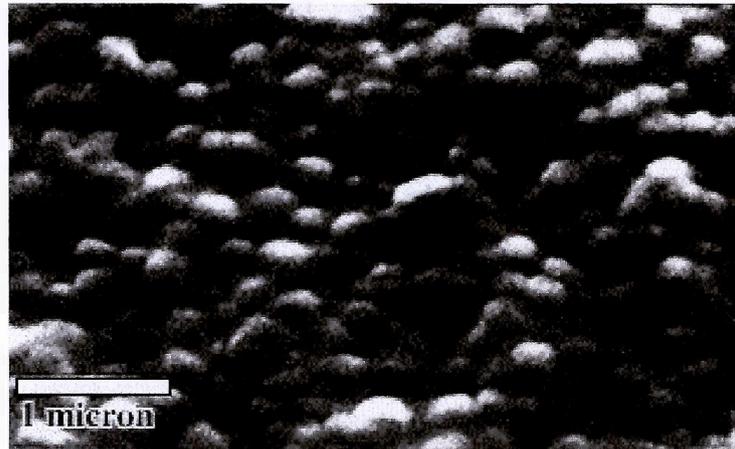


Figura 3.1. Representación esquemática del método de síntesis para la obtención del sistema A.

### 3.1.2 Sistemas B y C: polvos y compactos de circona estabilizada con ytria- alúmina ( $3\text{YZrO}_2 - 0$ al $20\% \text{Al}_2\text{O}_3$ )

Es bien conocido que la circona puede ser estabilizada por un dopante apropiado. En particular el sistema circona - ytria es uno de los más ampliamente usados en varias aplicaciones desde sensores hasta componentes estructurales. La solución sólida del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  contiene una distribución de cationes dopantes Y y de vacancias de oxígeno como compensadores de carga. Los cambios observados en los parámetros de red del sistema circona - ytria pueden explicarse en términos de la sustitución directa entre los iones  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Y}^{3+}$  con un correspondiente cambio en la concentración de vacancias. En la figura 3.2 se muestra una fotografía MET del polvo comercial de circona -3 mol% de ytria utilizado como material de partida en la preparación de las muestras de los sistemas B y C de este trabajo. En ella se distinguen partículas de forma aproximadamente esférica y de tamaño medio de  $0,3 \mu\text{m}$ .



**Figura 3.2** Microscopía electrónica de transmisión del polvo  $3\text{YZrO}_2$  ( $\text{ZrO}_2$  -3% molar  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) utilizado en la preparación de las muestras de los sistemas B y C.

La cuestión se ha centrado hoy en la investigación de la localización de las vacancias con respecto al catión y la consecuente distorsión de los aniones y cationes en los entornos de dichas vacancias<sup>9-11</sup>, ya que el conocimiento de tales distorsiones es importante para

entender la estabilidad de las fases y las propiedades estructurales y eléctricas de estos materiales.

La adición de 3 % molar de ytria a la circona<sup>12-13</sup> provee materiales de estructura totalmente tetragonal caracterizados por un alto módulo de ruptura, una excelente resistencia al shock térmico y, por sobre todo, una gran tenacidad.

En los últimos años se ha despertado un creciente interés en el agregado de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a las cerámicas estabilizadas dopadas con ytria, como una segunda fase, en porcentajes que oscilan entre el 5 al 30%, ya que exhiben un mejoramiento de las propiedades mecánicas<sup>14-16</sup>, pero no existe hasta el presente ningún estudio a nivel nanoscópico de estos materiales. En presente trabajo se han investigado polvos (sistema B) y pastillas (sistema C) de composición - 5, 10, 15 y 20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . También se ha estudiado el compacto de composición  $\text{ZrO}_2$ -3% molar  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , como referencia, que hemos designado como C0. La tabla 3.2 indica la composición y nomenclatura de ambos, polvos y compactos.

| Composición   | Nomenclatura                |
|---|-----------------------------|
| $(\text{ZrO}_2 - 3 \text{ mol } \% \text{ Y}_2\text{O}_3) - 0 \% \text{ Al}_2\text{O}_3$  | C0 (compacto)               |
| $(\text{ZrO}_2 - 3 \text{ mol } \% \text{ Y}_2\text{O}_3) - 5 \% \text{ Al}_2\text{O}_3$  | B5 (polvo), C5 (compacto)   |
| $(\text{ZrO}_2 - 3 \text{ mol } \% \text{ Y}_2\text{O}_3) - 10 \% \text{ Al}_2\text{O}_3$ | B10 (polvo), C10 (compacto) |
| $(\text{ZrO}_2 - 3 \text{ mol } \% \text{ Y}_2\text{O}_3) - 15 \% \text{ Al}_2\text{O}_3$ | B15 (polvo), C15 (compacto) |
| $(\text{ZrO}_2 - 3 \text{ mol } \% \text{ Y}_2\text{O}_3) - 20 \% \text{ Al}_2\text{O}_3$ | B20 (polvo), C20 (compacto) |

El sistema B se preparó a partir de los dos polvos comerciales  $\text{ZrO}_2$ -3 % molar  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (TSK Zirconia lote N<sup>o</sup> Z 3040 P) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Linde, Union Carbide, lote A318 tipo 0,3  $\mu\text{m}$ ). Se pesó las cantidades adecuadas para obtener las concentraciones especificadas en la tabla 3.2 y luego se mezclaron los polvos mecánicamente en contenedores de poliuretano en seco con bolas de circona durante 24 h a 900 rpm. Posteriormente la mezcla se calcinó en crisol de alúmina a 1550°C durante 2 h, con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 2°C/min.

En cuanto al sistema C, tanto los compuestos de partida como las condiciones del mezclado mecánico fueron idénticas a los del sistema B. Luego del mezclado, los polvos fueron prensados isostáticamente en frío a 300 MPa durante 5 minutos y calcinados en

iguales condiciones que los polvos del sistema B. La figura 3.3 muestra el esquema seguido para la obtención de los sistemas B y C.

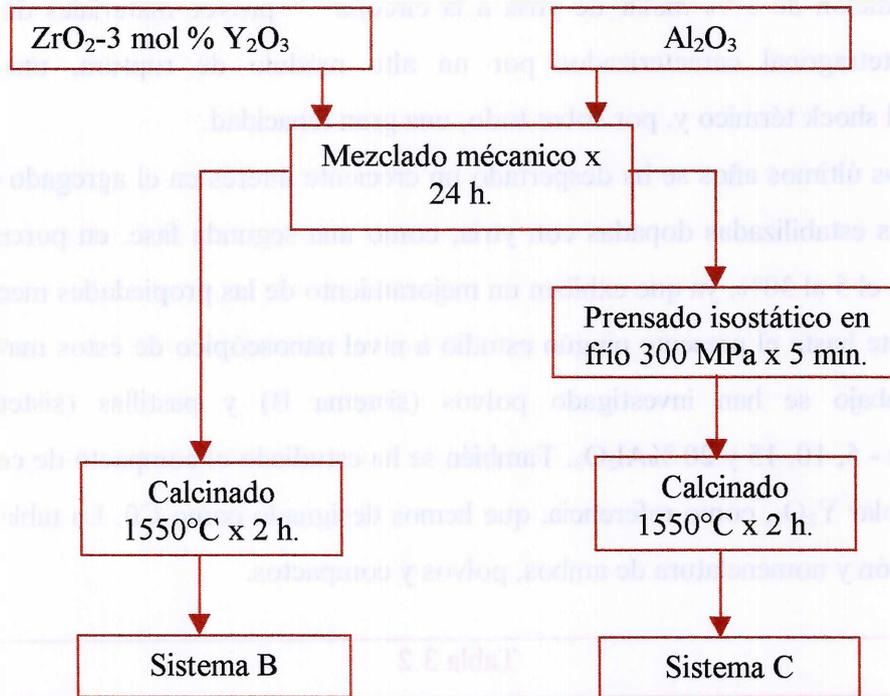


Figura 3.3 Representación esquemática de la preparación de los sistemas B y C.

## 3.2 Caracterización macroscópica de las muestras

### 3.2.1 Densidad

La densidad teórica de un material<sup>17</sup> es su densidad cuando adquiere el grado máximo de compactación. Sin embargo, esta definición puede ser equívoca, ya que no puede hacerse un cálculo teórico de la densidad basada en un modelo mecánicuántico o de primeros principios. Lo que se llama densidad teórica es en realidad la densidad obtenida experimentalmente utilizando difracción de rayos x y por tal motivo se llama a veces, con más propiedad, densidad por rayos x. Los valores así obtenidos se basan en el conocimiento de las configuraciones atómicas dentro de la celda unitaria y de las dimensiones de ésta. La temperatura tiene una gran importancia en este cálculo pues influye en las vibraciones atómicas y la longitud de los enlaces. El cálculo de la densidad por DRX es (para átomos iguales, o bien introduciendo la corrección correspondiente):

$$d_{DRX} = \frac{(\text{peso átomico}) (N^0 \text{ de átomos por celda unidad})}{(\text{volumen de la celda unidad}) (N_A)} \quad (3.1)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro. En sólidos policristalinos compuestos la densidad teórica puede calcularse aproximadamente mediante fórmulas aditivas, conociendo la densidad ( $d_i$ ) y el porcentaje relativo en masa de cada componente ( $m_i$ ):

$$\frac{1}{d} = \sum_i \frac{1}{100} \frac{m_i}{d_i} \quad (3.2)$$

En la práctica, se compara la densidad medida y la calculada por DRX o teórica a través de su cociente, llamado densidad relativa a la teórica (DRT), que da una idea de cuánto se aproxima la estructura real de la muestra a la ideal y al mismo tiempo, de la existencia de porosidad y de imperfecciones estructurales:

$$\text{DRT}\% = \frac{\text{densidad experimental medida}}{\text{densidad teórica calculada}} \times 100 \quad (3.3)$$

Las densidades experimentales pueden obtenerse por diferentes métodos y en todos ellos es fundamental mantener la temperatura constante e indicarla en el resultado.

- a) En el método directo se mide la masa y el volumen, es sólo aproximado (error entre el 5 y 10%) y no siempre es practicable si las formas de los cuerpos son irregulares.
- b) El método de Arquímedes (empuje hidrostático) puede aplicarse sobre la muestra tal cual. No sirve para polvos y debe consignarse si el material tiene poros. La densidad del cuerpo a la temperatura  $T$  está dada por:

$$d_T = \frac{m_{\text{aire}} d(H_2O) - m_{H_2O} d(\text{aire})}{m_{\text{aire}} - \text{masa}_{H_2O}} \quad (3.4)$$

Las fuentes de error (además de la pesada, la presencia de burbujas y la estabilización de la temperatura), son la precisión en el valor de la densidad del agua y del aire. Para pasar de una temperatura  $T$  a una temperatura de referencia (generalmente a  $20^\circ\text{C}$ ) se aplica la fórmula:

$$d_{20^\circ\text{C}} = \frac{d_T}{1 + 3\alpha (20 - T)} \quad (3.5)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de dilatación lineal.

Las densidades de los compactos del sistema C fueron determinadas experimentalmente de acuerdo a las especificaciones de la American Society for Testing and Materials Specification ASTM C373<sup>18</sup>, basadas en el método de Arquímedes y que tienen en cuenta la porosidad superficial de las muestras. Las densidades teóricas se calcularon en base a la ecuación 3.2, tomando los valores teóricos de tablas de la referencia (19). En todos los casos se eligieron para su estudio muestras con densidades relativas a las teóricas  $\geq 96\%$ .

### 3.2.2 Módulo de elasticidad

Dos técnicas son comúnmente usadas para evaluar el módulo de elasticidad. La primera involucra la medida directa de la deformación en función de la tensión aplicada, cuyo gráfico permite medir la pendiente de la función en la zona elástica.

El segundo método, no destructivo, es el que se usó en este trabajo y está basado en las medidas de la frecuencia de resonancia del material. A partir de ella se calcula el módulo de elasticidad mediante la ecuación:

$$E = C m f^2 \quad (3.6)$$

donde  $C$  es una constante que depende de la forma de la muestra y de la relación de Poisson,  $m$  es la masa del especimen y  $f$  la frecuencia del modo transversal fundamental de vibración. Esta técnica está bien detallada en las especificaciones ASTM C747<sup>20</sup>. Los valores experimentales se cotejan luego con valores tabulados del módulo de elasticidad de las distintas fases presentes en el compuesto investigado a través de un procedimiento analítico. Dos modelos han sido propuestos a este fin<sup>21</sup>. Uno fue desarrollado por Voigt, quien supone que la deformación en cada fase o componente es la misma, de forma tal que el módulo de Young  $E_U$  está dado por:

$$E_U = V_2 E_2 + (1 - V_2) E_1 \quad (3.7)$$

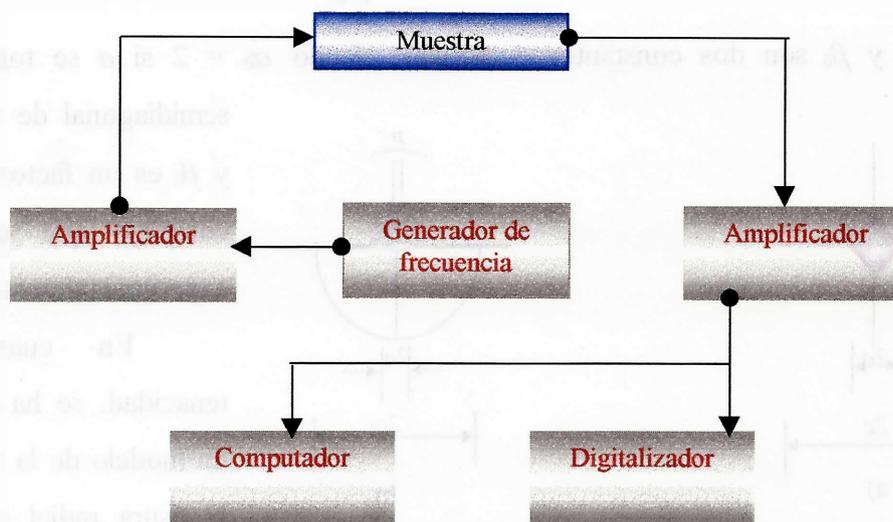
siendo  $V_2$  la fracción de volumen de la fase 2 con módulo de elasticidad  $E_2$  y  $E_1$  el módulo de elasticidad correspondiente a la fase 1. El segundo modelo, desarrollado por Reuss, se basa en que la tensión en cada fase es la misma y por lo tanto el módulo de elasticidad  $E_L$  de la mezcla es:

$$\frac{1}{E_L} = \frac{V_2}{E_2} + \frac{(1 - V_2)}{E_1} \quad (3.8)$$

El módulo de elasticidad se calcula tomando el promedio entre los valores que dan ambos modelos:

$$E = \frac{E_u - E_L}{2} \quad (3.9)$$

La figura 3.4 muestra una representación esquemática del dispositivo utilizado para las medidas de los módulos de elasticidad de los compactos del sistema C.



**Figura 3.4** Representación esquemática del equipo utilizado para las medidas del módulo de elasticidad.

### 3.2.3 Tenacidad y Dureza

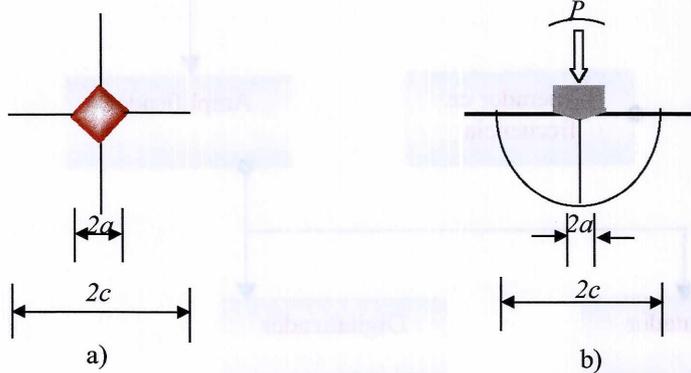
Los avances en la identificación de los mecanismos de fractura<sup>22</sup> en los materiales cerámicos provee una base fundamental para el entendimiento de los procesos de deformación / fractura que ocurren en muchas cerámicas. Un método de evaluar estos procesos es a través de dos importantes parámetros mecánicos de las cerámicas que son la tenacidad  $K_{Ic}$  y la dureza  $H$ . Palmqvist<sup>23</sup> fue el primero en desarrollar la idea de que por medio del análisis del tamaño de una fisura se podían cuantificar las propiedades antes mencionadas. El autor trabajó con carburos metálicos y usó la técnica de identificación de microdureza Vickers con un indentador piramidal de diamante debido a su facilidad para reproducir trazas de fisuras radiales bien definidas sobre las superficies cerámicas<sup>24</sup>.

La figura 3.5 muestra el patrón de identificación para la geometría Vickers usado en este trabajo.  $P$  corresponde a la carga impuesta y  $a$  y  $c$  son las características dimensionales de la impronta y radial de la fisura. Por medio de un análisis simple puede demostrarse que estos parámetros están relacionados directamente con  $H$  y  $K_c$  por medio de las siguientes fórmulas<sup>25</sup>:

$$H = \frac{P}{\alpha_0 a^2} \quad (3.10)$$

$$K_c = \frac{P}{\beta_0 c^{3/2}} \quad (3.11)$$

donde  $\alpha_0$  y  $\beta_0$  son dos constantes numéricas, siendo  $\alpha_0 = 2$  si  $a$  se toma como la semidiagonal de la impresión



**Figura 3.5** Representación esquemática del patrón de indentación a) vista superior, b) vista lateral.

y  $\beta_0$  es un factor geométrico complejo que se determina experimentalmente.

En cuanto a la tenacidad, se ha desarrollado un modelo de la evolución de la fisura radial en el campo elástico-plástico de un indentador agudo, para un

material isotrópico y homogéneo. Dos componentes son las que contribuyen a la fuerza impulsora neta sobre el sistema de la fisura, una componente elástica (reversible) y una componente residual (irreversible). En la superficie de indentación la componente elástica es compresiva y la residual es de tracción. A medida que se quita la carga al indentador, las fisuras radiales crecen hasta su configuración final y es así que la fuerza impulsora residual es la responsable principal de la expansión de la fisura. Para aquellas fisuras bien desarrolladas, donde  $c \gg a$ , la fuerza impulsora puede ser adecuadamente caracterizada por un factor de intensidad de tensiones residual de la forma simple:

$$K_r = \frac{\chi_r P}{c^{3/2}} \quad (3.12)$$

donde  $\chi_r$  es una constante que depende de la relación entre el módulo de elasticidad  $E$  y la dureza  $H$  como:

$$\chi_r = \xi_V^R \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \quad (3.13)$$

y  $\xi_V^R$  es una constante independiente del material para este tipo de ensayos. Para cerámicas frágiles, bajos valores de  $H/E$ , darán grandes valores de la fuerza impulsora residual.

Las ecuaciones 3.12 y 3.13 proveen la base para el análisis de la mecánica de fractura de postindentación. Supóngase que existen condiciones de equilibrio mecánico para la fisura tanto durante como después del contacto, tal que la fisura radial producida permanece estable a  $K_r = K_c$ . Llamando  $c = c_0$  a la dimensión de la fisura correspondiente a esta configuración de equilibrio de postindentación, se tiene:

$$K_c = \frac{\chi_r P}{c_0^{3/2}} = \xi_V^R \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \left( \frac{P}{c_0^{3/2}} \right) \quad (3.14)$$

ecuación básica para evaluar la tenacidad del material.

La técnica descrita es la que se aplicó para determinar  $K_c$  y  $H$  en los compactos del sistema C. Los módulos de elasticidad fueron evaluados como se explica en la sección 3.2.2, la dureza se calculó directamente de la ecuación 3.10 y la tenacidad, a partir de la última, tomando  $\xi_V^R = 0,016 \pm 0,004^{23}$ . Los errores que afectan a las magnitudes  $K_c$  y  $H$  han sido estimadas por el error del método usado para su determinación<sup>22</sup>, con una cota máxima del 10%.

Previamente al ensayo, las superficies de las pastillas fueron pulidas mecánicamente con discos de SiC y luego con pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  hasta obtener un acabado óptico adecuado. Luego se calentaron a 1000°C por 1 hora para remover las tensiones superficiales producidas por el pulido mecánico<sup>26</sup>.

### 3.2.4 Módulo de rotura

Los ensayos realizados en el presente trabajo se llevaron a cabo sobre 4 puntos según fuera descrito en la sección 2.6, usando una máquina universal de ensayos de materiales INSTRON Serie 4400 con capacidad de carga en el rango de 500N a 600 kN.

## 3.3 Caracterización estructural: Difractometría de Rayos X (DRX)

Todas las muestras fueron analizadas por DRX a temperatura ambiente mediante un equipo Phillips PW 1710 con tubo convencional y resolución de 0,005°. En el caso del

sistema A, los difractogramas fueron tomados sobre las muestras tal como obtenidas y luego de calentamiento de 5 horas de duración a temperaturas crecientes. Dos zonas de los patrones fueron analizadas en detalle y cuando fue necesario, tomadas con muy buena estadística: la zona  $2\theta = 72-76^\circ$  que permite decidir si el polimorfo de circona estabilizado es la fase tetragonal o cúbica<sup>27</sup> y la región  $2\theta = 56-59^\circ$  donde aparece, sin superposición alguna, la línea (116) de intensidad relativa 90% de la  $\alpha$ -alúmina. Los espaciados interplanares  $d$  se calcularon con la fórmula de Bragg y los tamaños de cristalita con la fórmula de Scherrer<sup>28</sup>:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\sigma \cos \theta} \quad (3.15)$$

siendo  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación Cu-K $\alpha$ ,  $\sigma$  el ancho a mitad de altura del pico correspondiente y  $\theta$  el ángulo de difracción. Los dos parámetros se obtuvieron, en todo los casos, de los picos de difracción de la circona de mayor intensidad.

Para los cálculos de las fracciones volumétricas o intensidades relativas de fase,  $V_i$ , se utilizó la formula de Toraya et al.<sup>27</sup>:

$$V_m = \frac{(1,311 X_m)}{(1 + 0,311 X_m)} 100, \quad V_t = 100 - V_m \quad (3.16)$$

siendo:

$$X_m = \frac{I_{m(111)} + I_{m(11\bar{1})}}{I_{m(111)} + I_{m(11\bar{1})} + I_{t(111)}} \quad (3.17)$$

y donde  $m$  y  $t$  identifican a las fases monoclinica y tetragonal respectivamente e  $I$  son las intensidades integradas de los picos, determinadas usando el programa de cómputo Peakfit en su última versión.

Los errores en todas las magnitudes deducidas de los difractogramas fueron calculadas en base a una propagación de errores a partir de los errores en el ángulo de difracción y en el ancho medio de pico.

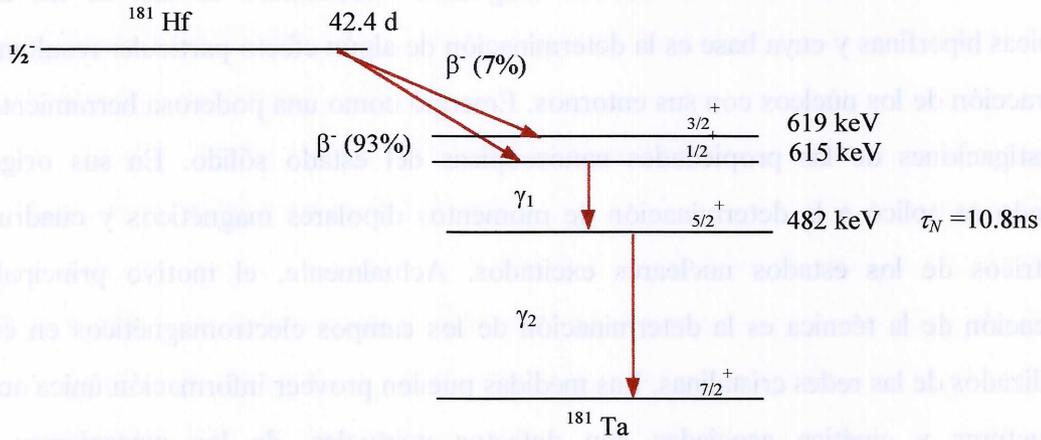
## **3.4 Caracterización nanoestructural: Espectroscopía de Correlaciones Angulares Perturbadas (CAP)**

### **3.4.1 La teoría CAP**

La técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas es una de las llamadas técnicas hiperfinas y cuya base es la determinación de algún efecto particular resultante de la interacción de los núcleos con sus entornos. Emergió como una poderosa herramienta en las investigaciones de las propiedades nanoscópicas del estado sólido. En sus orígenes el método se aplicó a la determinación de momentos dipolares magnéticos y cuadrupolares eléctricos de los estados nucleares excitados. Actualmente, el motivo principal de la aplicación de la técnica es la determinación de los campos electromagnéticos en entornos localizados de las redes cristalinas. Las medidas pueden proveer información única acerca de estructuras y cinética asociadas con defectos puntuales, de los mecanismos de las transiciones de fase y reacciones químicas y de las intensidades y simetrías de las ligaduras químicas atómicas.

La técnica CAP<sup>29-31</sup> se basa en la existencia o introducción ad hoc de pequeñas cantidades (trazas) de isótopos radioactivos dentro del material que se quiere investigar y donde los radioisótopos, que juegan el rol de “sondas” o núcleos de prueba, poseen propiedades nucleares bien conocidas. En nuestro caso, su desexcitación al núcleo producto final involucra dos radiaciones gama en cascada siendo la vida media del nivel intermedio tal que le permite al núcleo interactuar en ese lapso, a través de sus momentos nucleares, con los campos extranucleares. Si éste es un campo magnético, la interacción hiperfina será a través del momento dipolar magnético nuclear, si es un gradiente de campo eléctrico (GCE), será a través del momento cuadrupolar eléctrico (Q).

La figura 3.6 muestra un esquema de desintegración simplificado del nucleído madre  $^{181}\text{Hf}$ , donde se ilustra la cascada  $\gamma_1 - \gamma_2$  del núcleo hijo  $^{181}\text{Ta}$  usado en este trabajo como sonda radiactiva.



**Figura 3.6** Esquema de decaimiento para la sonda CAP  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ .

Es sabido que la interacción hiperfina entre el momento cuadrupolar nuclear y un gradiente de campo eléctrico resulta en la separación de los niveles nucleares en  $(2I+1)$  subniveles magnéticos de números cuánticos magnéticos  $m_i$  y energías  $E_{mi}$ . Las frecuencias  $\omega_h$  de las transiciones radiativas de energías  $\hbar \omega_h = \Delta E_m$  entre los subniveles son interpretadas como las de precesión del spin nuclear alrededor de la mayor componente del GCE.

La detección de la radiación  $\gamma_1$  en una dada dirección identifica un subconjunto de niveles intermedios de la cascada con ciertas orientaciones de espín o subestados  $m$ . La despoblación subsiguiente de estos estados  $m$  preferenciales, a través de la emisión de  $\gamma_2$ , hace que la dirección de esta radiación esté correlacionada con la de la primera,  $\gamma_1$ . Cuando la interacción hiperfina del momento cuadrupolar del nivel intermedio con el entorno ocurre, esta correlación espacial se rompe, o “perturba”. Cuánticamente ello equivale a la ocurrencia de una transición entre los subestados del nivel intermedio (o cambio de la orientación de éste durante el tiempo en que vivió), desde el subnivel alcanzado por  $\gamma_1$  al tiempo  $t_1$  hasta aquél desde donde será emitido  $\gamma_2$  al tiempo  $t_2$ . O sea, el núcleo “salta” desde una orientación a otra y este efecto, que es medible a través de sus consecuencias, constituye la base de la espectroscopía CAP.

En general, un espectrómetro CAP consiste de un arreglo planar de detectores de radiación gamma, en nuestro caso dos, y la electrónica asociada para poder medir una función experimental  $C(\theta, t)$ , que es el número de eventos de coincidencia  $\gamma_1 - \gamma_2$  del mismo núcleo sonda en función del tiempo transcurrido entre la detección de ambas radiaciones, siendo  $\theta$  el ángulo entre sus direcciones de emisión. Dicha cantidad es proporcional a la distribución espacial y temporal  $W(\theta, t)$  o función de correlación angular, definida como la probabilidad de que habiendo sido  $\gamma_1$  emitido al tiempo  $t_1$  y en una dada dirección,  $\gamma_2$  lo sea en  $t_2$  y bajo un ángulo  $\theta$  respecto de  $\gamma_1$ . En un experimento típico con sondas  $^{181}\text{Hf}$ , basta con medir las distribuciones temporales a sólo dos ángulos  $\theta = 90^\circ$  y  $180^\circ$  entre el eje del detector fijo de la rama que acepta a  $\gamma_1$  y el eje de detector móvil de la rama que acepta a  $\gamma_2$ . La relación de las amplitudes de estas dos distribuciones cuando no hay interacción entre el núcleo y los campos extranucleares, llamada “anisotropía”  $A_{22}$  de la cascada  $\gamma$ - $\gamma$ , refleja la extensión de la correlación espacial entre las radiaciones y es función de los niveles nucleares y las radiaciones emitidas. Cuando la correlación no está perturbada por un gradiente de campo eléctrico extranuclear, las formas de las distribuciones temporales muestran sólo el decaimiento exponencial asociado a la vida media del nivel intermedio de la cascada. En caso contrario, las distribuciones temporales aparecen moduladas y la función  $W(\theta, t)$  está dada por:

$$W(\theta, t) = N e^{-t/\tau_N} [1 + A_{22} G_{22}(t) P_2(\cos\theta) + A_{44} G_{44}(t) P_4(\cos\theta)] \quad (3.18)$$

donde  $G_{22}(t)$  representa la modulación de la interacción hiperfina dependiente del tiempo causada por los campos extranucleares durante la vida del nivel intermedio. El decaimiento exponencial del nivel intermedio de la cascada está representado por  $e^{-t/\tau_N}$  siendo  $\tau_N$  su vida media,  $P_2(\cos\theta)$  son los polinomios de Legendre y  $N$  es la eficiencia de detección asociada con la medida de coincidencias. Para una interacción estática entre el GCE y el momento cuadrupolar eléctrico  $Q$  de un nivel nuclear con espín  $I = 5/2$  y cuando todas las sondas están en entornos químicos únicos bien definidos, el factor de perturbación teórico está dado por:

$$G_{22}(t) = S_0 + S_1 \cos(\omega_1 t) + S_2 \cos(\omega_2 t) + S_3 \cos(\omega_3 t) \quad (3.19)$$

donde las frecuencias  $\omega$  corresponden a transiciones entre los subestados del nivel  $I = 5/2$ , siendo  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ . Cada una de estas frecuencias es un múltiplo de la llamada frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$ , vinculada a la mayor componente del tensor  $V_{ii}$  de gradiente de campo eléctrico en el sistema coordenado de ejes principales:

$$\omega_Q = \frac{e Q V_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (3.20)$$

Las otras dos componentes del tensor están vinculadas por el parámetro de asimetría  $\eta$  definido como:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (3.21)$$

y acotado entre 0 y 1 gracias a la condición de tomar las componentes del tensor diagonal según:

$$|V_{zz}| > |V_{xx}| > |V_{yy}| \quad (3.22)$$

Los parámetros  $\eta$  y  $\omega_Q$  son llamados parámetros cuadrupolares de la interacción hiperfina y su conocimiento equivale al conocimiento del GCE de la red en los sitios de los átomos sonda.

Para muestras policristalinas, las amplitudes  $S_k$  en la ecuación (3.19), que dependen de  $\eta$ , representan promedios sobre todas las orientaciones al azar de los ejes del GCE con respecto a las direcciones de los detectores y son bien conocidas. Para monocristales o materiales con textura, en cambio, las amplitudes dependen de la orientación de los ejes del GCE respecto de las direcciones de los detectores y deben ser determinadas para el experimento particular.

La técnica CAP permite determinar también el grado de orden de la red cristalina. Cuando la existencia de impurezas o defectos hace que no todos los sitios de los núcleos sonda experimenten un único GCE, aparece una distribución de frecuencias cuadrupolares alrededor del valor medio  $\omega_Q$  que modifica al factor de perturbación según la expresión:

$$G_{22}(t) = S_0 + S_1 \cos(\omega_1 t) e^{-\delta\omega_1 t} + S_2 \cos(\omega_2 t) e^{-\delta\omega_2 t} + S_3 \cos(\omega_3 t) e^{-\delta\omega_3 t} \quad (3.23)$$

siendo  $\delta$  el ancho de distribución de frecuencias, supuesta en este caso de naturaleza Lorentziana. Por otra parte, si los átomos sonda perciben movimientos en sus entornos, es usual que ello se refleje en el factor de perturbación mediante una amortiguación del tipo:

$$G_{22}(t) = [S_0 + S_1 \cos(\omega_1 t) e^{-\delta\omega_1 t} + S_2 \cos(\omega_2 t) e^{-\delta\omega_2 t} + S_3 \cos(\omega_3 t) e^{-\delta\omega_3 t}] e^{-\lambda t} \quad (3.24)$$

donde el parámetro  $\lambda$  está vinculado al tiempo de correlación característico del movimiento<sup>32</sup>.

Finalmente, gracias a su carácter extremadamente localizado, la técnica admite la determinación de distintos GCE en sitios de red causados por entornos no equivalentes, cada uno contribuyendo con una intensidad relativa  $f_i$  al factor de perturbación total.

### 3.4.2 El experimento CAP

Para la sonda usada en este trabajo,  $A_{44} \ll A_{22}$ , lo que justifica la simplificación de medir sólo a dos ángulos  $\theta$ . Para obtener el factor de perturbación  $G_{22}(t)$  experimental a partir de las medidas experimentales se construye la relación:

$$R(t) = 2 \frac{C^*(180, t) - C^*(90, t)}{C^*(180, t) + 2C^*(90, t)} = A_{22} G_{22}^{\text{exp}}(t) \quad (3.25)$$

llamada espectro CAP o curva de rotación del espín, donde  $C^*(\theta, t)$  representan contajes de coincidencias reales, o sea los que resultan una vez descontadas las coincidencias “casuales” provenientes de diferentes núcleos.

La determinación de los parámetros cuadrupolares se logra mediante el ajuste por mínimos cuadrados de la función  $G_{22}^{\text{exp}}(t)$  con la función teórica (3.23) o (3.24) o una suma de ellas en el caso de varios GCE coexistentes.

La figura 3.7 muestra un diagrama en bloque del equipo PAC usado en este trabajo.

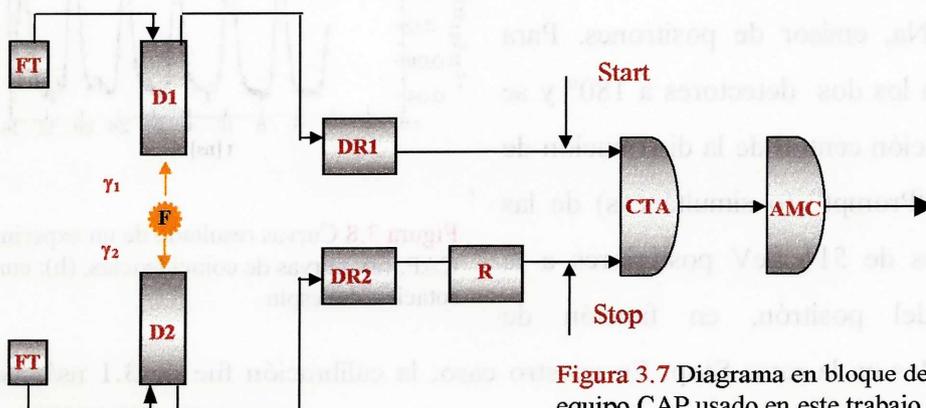
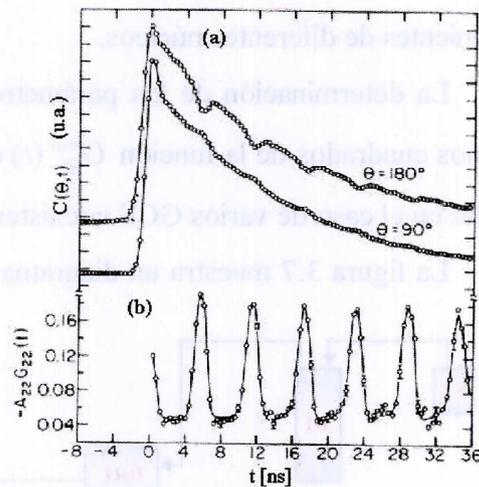


Figura 3.7 Diagrama en bloque del equipo CAP usado en este trabajo.

F es la fuente radioactiva, FT fuentes de alta tensión que alimentan a los fototubos, D1 y D2 detectores de BaF<sub>2</sub> con sus fototubos y bases, DR1 y DR2 discriminadores rápidos con ventana, R una caja de retardos, CTA el convertidor de tiempo en amplitud con dos entradas (Start y Stop) y AMC, el analizador multicanal de altura de pulsos. El discriminador rápido con ventana o discriminador diferencial de fracción constante define el instante de llegada de cada pulso con independencia de la amplitud del pulso. A posteriori genera pulsos de salida vinculados sólo a las señales de entrada que se originaron por la detección de fotones de energías comprendidas dentro de una ventana prefijada. Los límites energéticos superior e inferior de dichas ventanas se establecen para aceptar  $\gamma_1$  en DR1 y  $\gamma_2$  en DR2. La caja de retardos R se coloca en la rama Stop para asegurar la relación causal  $t_2 (\gamma_2) > t_1 (\gamma_1)$ . El CTA es el módulo electrónico que genera un pulso de duración  $t = t_2 - t_1$ , o sea con inicio cuando arriba  $\gamma_1$  como Start y terminación cuando llega  $\gamma_2$  como Stop. Por cada uno de estos pulsos el CTA tiene la capacidad de generar una señal de amplitud proporcional a  $t = t_2 - t_1$ , brindando la información requerida de la separación temporal entre  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ . Finalmente, el AMC direcciona estos pulsos en diferentes canales de acuerdo a su amplitud y surge así el espectro de coincidencias  $C(\theta, t)$ .

Previamente a la medida, se debe calibrar el equipo, lo cual consiste en determinar la relación entre la separación temporal de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  y el número de canal del AMC donde el pulso de coincidencia correspondiente es almacenado. Esta función, que debe resultar lineal, se halla utilizando una muestra de <sup>22</sup>Na, emisor de positrones. Para ello se colocan los dos detectores a 180° y se registra la posición central de la distribución de coincidencias “Prompt” (o simultáneas) de las dos radiaciones de 511 keV posteriores a la aniquilación del positrón, en función de distintos retardos en la rama Stop. En nuestro caso, la calibración fue de 3.1 ns/canal. La



**Figura 3.8** Curvas resultado de un experimento CAP. (a): curvas de coincidencias, (b): curva de rotación del espín.

resolución del equipo, determinada como el semiancho a mitad de altura de la distribución Prompt anterior, resultó ser de 0,75 ns.

La figura 3.8 (a) muestra dos distribuciones de coincidencias típicas a 90° y a 180°, en las cuales se evidencia la vida media del nivel intermedio ( $\tau = 10.8$  ns) y también el cambio de fase entre ambas distribuciones.

Los eventos a la izquierda del tiempo cero representan las coincidencias casuales, que se han de descontar. Debajo de la misma figura, en (b), se ha representado la cantidad  $-A_{22}G_{22}^{\text{exp}}(t)$  obtenida mediante la ecuación (3.25). La curva sólida es el ajuste por cuadrados mínimos de la misma usando una ecuación del tipo de la (3.23). Los valores iniciales de los parámetros del ajuste son generalmente estimados a partir de un análisis de la transformada de Fourier del factor de perturbación.

### 3.4.3 Bondades del método

Tanto el sistema sonda  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$  como la técnica CAP presentan características particulares que los vuelven muy eficientes en la investigación del estado sólido, a saber:

- a) las radiaciones gama involucradas en la cascada, de 133 y 482 keV, son perfectamente resolubles, con factores de ramificación convenientes y de energías difíciles de ser absorbidas por el contenedor o elementos colocados ex profeso para tratamientos térmicos in-situ,
- b) los valores de  $Q$  y de  $\tau_N$  son adecuados para que el nivel sea suficientemente sensible a la interacción hiperfina con su entorno,
- c) la vida media del isótopo madre  $^{181}\text{Hf}$  es de 42,2 días, lo cual implica que una misma muestra puede ser medida durante alrededor de 2 a 3 meses,
- d) la actividad de  $^{181}\text{Hf}$  se produce por captura de neutrones lentos y el material activado no exhibe daño por radiación,
- e) el número de núcleos sonda es sólo de partes por millón respecto de los núcleos de la muestra, de donde se infiere que su presencia no altera la red que se está investigando,
- f) el Hf constituye una impureza natural en el elemento Zr, ocupando en la red sitios del Zr debido a su afinidad química. Al estar los átomos de Hf distribuidos al azar en los materiales con Zr, “sondean” estadísticamente la red en su totalidad,

- g) al ser la interacción hiperfina una función  $\sim r^{-3}$ , los núcleos sonda proveen una visión extremadamente localizada o sea “nanoscópica” de la red,
- h) es posible medir la interacción hiperfina en función de la temperatura, de la presión y del tiempo. Ello da pie a estudiar reacciones y cinéticas químicas, transiciones de fase, estabilidad térmica de las fases, procesos activados térmicamente y las energías de activación, movimientos atómicos y de defectos, enlaces químicos, ligaduras y coordinación, etc.

#### 3.4.4 Nuestro experimento

Cada una de las medidas CAP realizadas en este trabajo consistió en un experimento de 2 a 3 días de duración. En el caso del sistema A, se midió en función de la temperatura barriéndose el rango térmico TA-1150°C en calentamiento y enfriamiento. Las muestras a ser analizadas fueron colocadas en un horno de pequeñas dimensiones entre los dos detectores. Un controlador de temperatura construido en el Laboratorio de Electrónica del Departamento de Física permitió medir con una incerteza de 0,5°C<sup>33</sup>.

Las muestras fueron irradiadas en el reactor de la CNEA. Para obtener la actividad de <sup>181</sup>Hf deseada A (≈ 300μCi), según la formula:

$$A = N_0 \sigma \Phi_n (1 - e^{-\lambda t}), \quad (3.26)$$

los blancos consistieron de aproximadamente 100-150 mg y se irradió durante 24 horas. En la anterior  $\sigma$  es la sección eficaz de captura de neutrones por parte del <sup>180</sup>Hf,  $\Phi_n$  es el flujo de neutrones neutrones,  $N_0$  es el número de átomos inicial de <sup>180</sup>Hf en la muestra y  $\lambda$  es la constante de desintegración  $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$  con  $T_{1/2} = 42.2$  días. En nuestro caso  $\sigma = 10 \times 10^{-24} \text{cm}^2$  y  $\Phi_n = 10^{13}$  neutrones/cm<sup>2</sup> s.

Las muestras del sistema A fueron medidas en función de la temperatura desde TA hasta 1150°C y luego a temperaturas decrecientes hasta nuevamente TA. Las muestras de los sistemas B y C fueron medidas exclusivamente a TA.

## Referencias

1. N.Claussen, J.Am.Ceram.Soc., **59**[1-2] 49 (1976).
2. N.Claussen, J.Am.Ceram.Soc., **61**[1-2] 85 (1978).
3. F.F.Lange, M.L.Balmer and C.G.Levi, J. Sol-Gel Scienc and Technology, **2** 317 (1994).
4. O.Yamaguchi, M.Shirai M.Yoshinaka, J.Am.Ceram.Soc., **71**[12] C-510 (1988).
5. F.F.Lange and M.M.Hirlinger, J.Am.Ceram.Soc., **67**[3] 164 (1984).
6. Distintos autores en “Advances in Ceramics” Vols.**24A** y **24B**, páginas 319, 423, 573, 635, 1033 y1063. Editado por S.Somiya, N.Yamamoto and H.Yanagida. The American Ceramic Society, Westerville, OH (1988).
7. T.Shimada, K.Nagata, M.Hashiba, E.Miura, T.Ono and Y.Nurishi en “Advances in Ceramics” Vol. **24<sup>a</sup>**, página 397. Editado por N.Claussen, M.Rhüle and A.H.Heuer. The American Ceramic Society, Columbus, OH (1984).
8. R. Shikata, Y. Urata, T. Shiono and T. Nishikawa, Transaction of the Materials Research Society of Japan, **6** 50 (1992).
9. P.Li and I-Wei Chen, Phys.Rev.**B48** [14] 10063 (1993).
10. P. Li and I-Wei Chen, Phys. Rev. **B48** [14] 10075 (1993).
11. P. Li and I-Wei Chen, Phys. Rev. **B48** [14], 10082 (1993).
12. M.Hayakawa, M.Tada, H. Okamoto and M.Oka, Trans.Japn Inst.Metals, **27**[10] 750 (1986).
13. M.J.Mayo and D.J.Chen, Informe de la Pennsylvania State University (1995).
14. T. Tsukuma, K. Ueda and M. Shimada, J. Am. Ceram. Soc., **68** [1] C-4 (1985).
15. E.P.Butler and J.Drennan, J.Am.Ceram.Soc., **65** [10] 474 (1982).
16. M.J.Ververk, A.J.A.Winnubst and A.J.Burggraaf, J.Mater.Sci. **17** 3113 (1982).
17. E. A. Marí: “Los materiales cerámicos”, página 201. Editado por Librería y Editorial Alsina (1998).
18. ASTM Specification C373, ASTM Standards, Part 13, American Society for Testing and Materials, Falta página, Philadelphia, (1969).
19. R. P. Ingel, J. Am. Ceram. Soc., **69** [4] 325 (1986).

20. ASTM Specification C747, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, página 1064, Philadelphia (1969).
21. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann: Introduction to Ceramics, página 774. Editado por John Wiley & Sons, New York (1975).
22. G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc., **64** [9] 333 (1987).
23. S. Palmqvist, Arch. Eisenhüttenwes **33** [6] 629 (1962).
24. A.G. Evans and E. A. Charles, J. Am. Ceram. Soc., **59** [7-8] 371 (1976).
25. B. R. Lawn and A.G. Evans, J. Mater. Sci., **12** [11] 2195 (1977).
26. J. S. Reed and A. M. Lejus, Mat. Res. Bull., **12** 949 (1977).
27. H. Toraya, M. Yoshimura and S. Somiya, Communications of Am. Ceram. Soc., **C-119** (june 1984).
28. H.P.Klug and L.E.Alexander: X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, Chapter 9. 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley, New York (1974).
29. H.Frauenfelder and R.M.Steffen: Alpha, Beta and Gamma Spectroscopies, capítulo XIX. Editado por K.Siegbahn, North Holland, Amsterdam (1965).
30. G. L. Catchen, M.R.S. Bulletin, **XX** [7] 37 (1995).
31. G. L. Catchen, Hyperfine Interactions **88** 1 (1994).
32. H.Jaeger, Ph.D. Thesis, Oregon State University (1987).
33. Laboratorio de Electrónica. Departamento de Física.

**4**

**Resultados  
y  
discusión**



## 4.1 Sistema A

Los primeros resultados obtenidos sobre este sistema fueron presentados en el XI<sup>o</sup> Congreso Internacional sobre Interacciones Hiperfinas que tuvo lugar en Durban, Sudáfrica del 23 al 27 de agosto de 1998 y han sido aceptados para su publicación en *Hyperfine Interactions* (1999)<sup>1</sup>.

### 4.1.1 Resultados DRX

La figura 4.1 muestra los difractogramas del sistema A luego de tratamientos de 5 horas a las temperaturas indicadas.

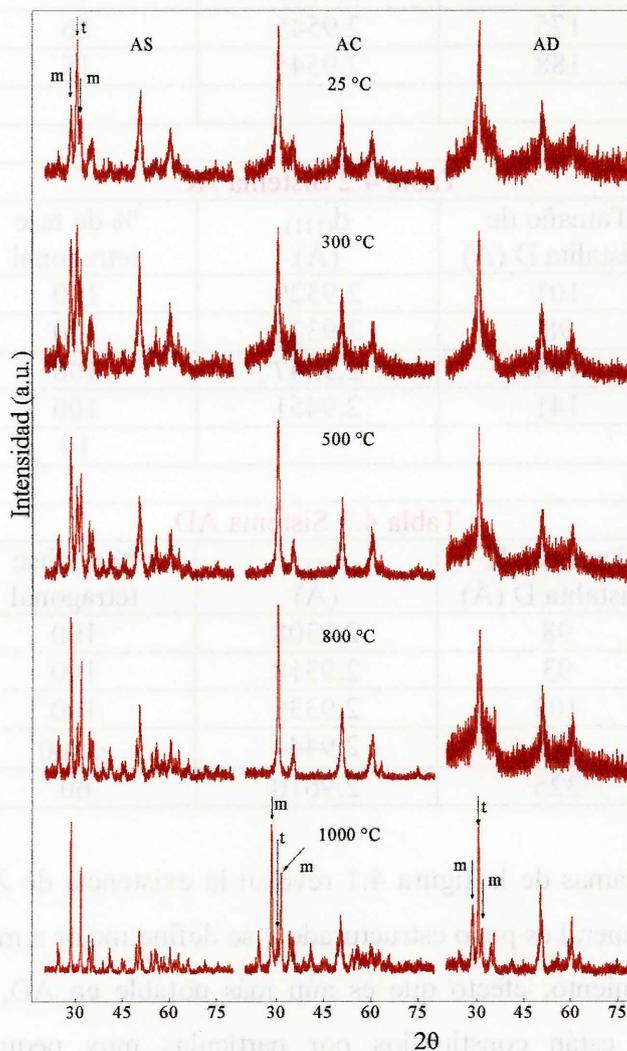


Figura 4.1 Difractogramas correspondientes al sistema A.

Las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 muestran, respectivamente para los sistemas de circonita pura AS y dopadas con 5% de alúmina AC y AD, los valores de tamaño de cristalita D y de espaciado interplanar  $d_{(111)}$  – ambos deducidos a partir del pico de difracción más intenso de la fase tetragonal – y los porcentajes de las fases tetragonal y monoclinica, para las temperaturas de tratamiento indicadas.

| Temperatura de cal. (°C) | Tamaño de cristalita D (Å) | $d_{(111)}$ (Å) | % de fase tetragonal | % de fase monoclinica |
|--------------------------|----------------------------|-----------------|----------------------|-----------------------|
| 25                       | 105                        | 2,9480          | 56                   | 44                    |
| 300                      | 166                        | 2,9530          | 40                   | 60                    |
| 500                      | 175                        | 2,9545          | 26                   | 74                    |
| 800                      | 188                        | 2,9545          | 15                   | 85                    |
| 1000                     |                            |                 |                      | 100                   |

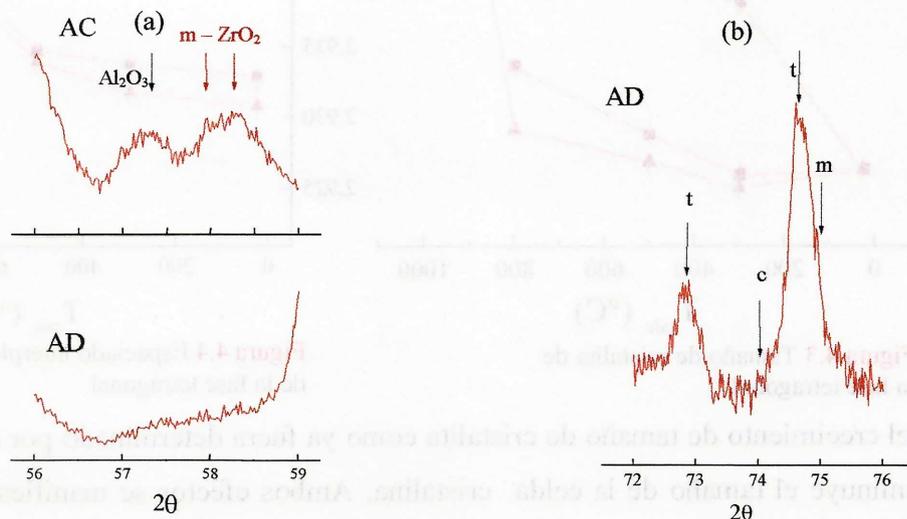
| Temperatura de cal.(°C) | Tamaño de cristalita D (Å) | $d_{(111)}$ (Å) | % de fase tetragonal | % de fase monoclinica |
|-------------------------|----------------------------|-----------------|----------------------|-----------------------|
| 25                      | 101                        | 2,9329          | 100                  |                       |
| 300                     | 98                         | 2,9338          | 100                  |                       |
| 500                     | 114                        | 2,9347          | 100                  |                       |
| 800                     | 141                        | 2,9451          | 100                  |                       |
| 1000                    |                            |                 | 10                   | 90                    |

| Temperatura de cal.(°C) | Tamaño de cristalita D (Å) | $d_{(111)}$ (Å) | % de fase tetragonal | % de fase monoclinica |
|-------------------------|----------------------------|-----------------|----------------------|-----------------------|
| 25                      | 98                         | 2,9308          | 100                  |                       |
| 300                     | 93                         | 2,9318          | 100                  |                       |
| 500                     | 103                        | 2,9339          | 100                  |                       |
| 800                     | 116                        | 2,9444          | < 100                | trazas                |
| 1000                    | 325                        | 2,9610          | 60                   | 40                    |

Los difractogramas de la figura 4.1 revelan la existencia de  $ZrO_2$ . En las circonas dopadas su aspecto general es poco estructurado y se define mejor a medida que aumenta la temperatura de tratamiento, efecto que es aún más notable en AD, anticipando que los productos obtenidos están constituidos por partículas muy pequeñas. Como en los difractogramas iniciales (25°C) no fue posible distinguir los picos característicos de la alúmina, se realizó un estudio de microanálisis con sonda de electrones que reveló la

presencia del elemento aluminio y permitió descartar que éste hubiera quedado en las aguas madres. Tal como obtenida, la muestra de referencia posee 44% de fase monoclinica y 56% de fase tetragonal y/o cúbica, sin que sea posible diferenciar entre estas dos últimas estructuras. El pequeño tamaño de cristalita ( $\approx 100$  Å) obtenido por este método de preparación posibilitó la estabilización de cerca de la mitad de la muestra<sup>2</sup>. En cuanto a las muestras dopadas con alúmina sólo se observa la presencia de c/t-ZrO<sub>2</sub>. De la comparación del contenido de fases de las diferentes muestras y del hecho que los tamaños de cristalita en todas ellas sean del mismo orden,  $\approx 100$  Å, se puede inferir que el dopado con alúmina es el único responsable de la estabilización total de las fases tetragonal y/o cúbica.

Con el incremento de la temperatura de tratamiento, se evidencia un aumento constante de la fase monoclinica en AS. Por el contrario, AC y AD no muestran demasiados cambios en los difractogramas respecto a los de partida hasta la temperatura de tratamiento de 800°C, donde la muestra AD exhibe un comienzo de desestabilización a través de la aparición de la estructura monoclinica, fase que alcanza 40% al enfriar desde 1000°C. En cuanto a AC, se observa que luego de haber sido calentada a la más alta temperatura, la circonita está casi totalmente en fase monoclinica, lo cual indica que entre 800 y 1000°C ha sobrellevado la transición de fase t→m.



**Figura 4.2** Zonas seleccionadas de difractogramas de alta estadística tomados enfriando desde 1000°C.

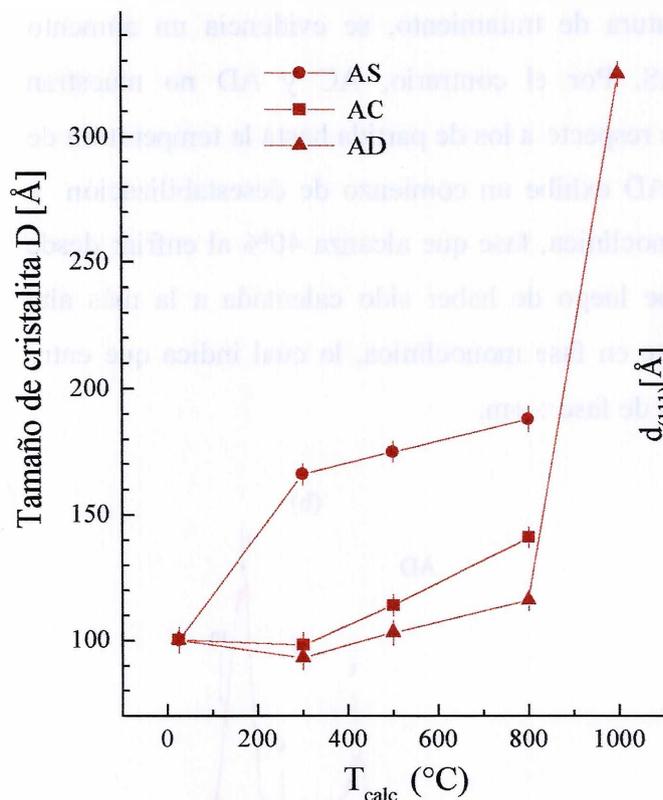
Gracias al mejoramiento en la definición de los picos luego del tratamiento a 1000°C, se pudo analizar en detalle las regiones  $2\theta = 56-59^\circ$  y  $2\theta = 72-76^\circ$  tomadas con

alta estadística que muestra la figura 4.2. En (a) se observa sin ambigüedad que en la muestra AC –y no en la AD– hay  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por otra parte, en (b) se distingue claramente que la fase estabilizada resultante de esta síntesis es la tetragonal.

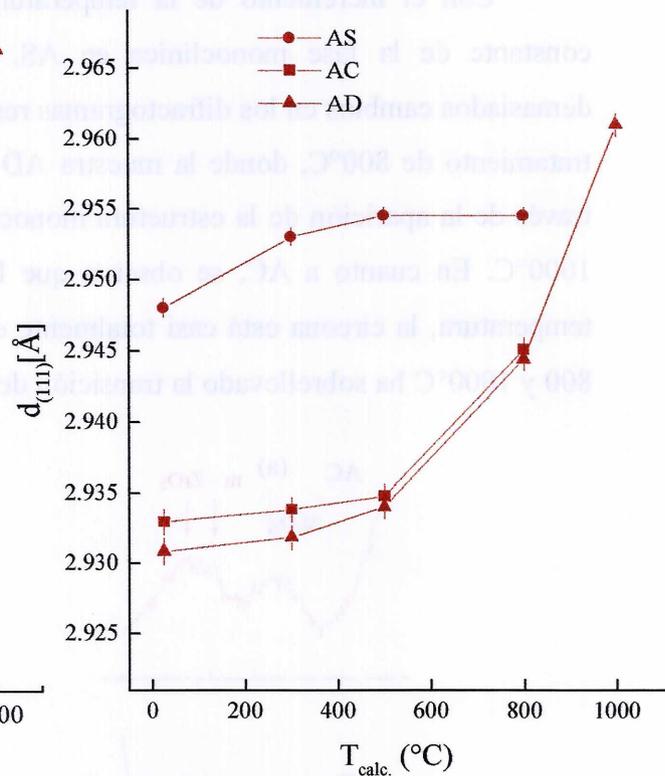
En las figuras 4.3 y 4.4 se han representado los valores de  $D$  y  $d_{(111)}$  de las tablas 4.1, 4.2 y 4.3. En general tanto unos como otros aumentan a medida que aumenta la temperatura y además, a cada temperatura muestran la dependencia:

$$(D,d)_{AD} < (D,d)_{AC} < (D,d)_{AS}$$

De los resultados anteriores se infiere que el efecto del agregado de alúmina i)



**Figura 4.3** Tamaño de cristalita de la fase tetragonal.

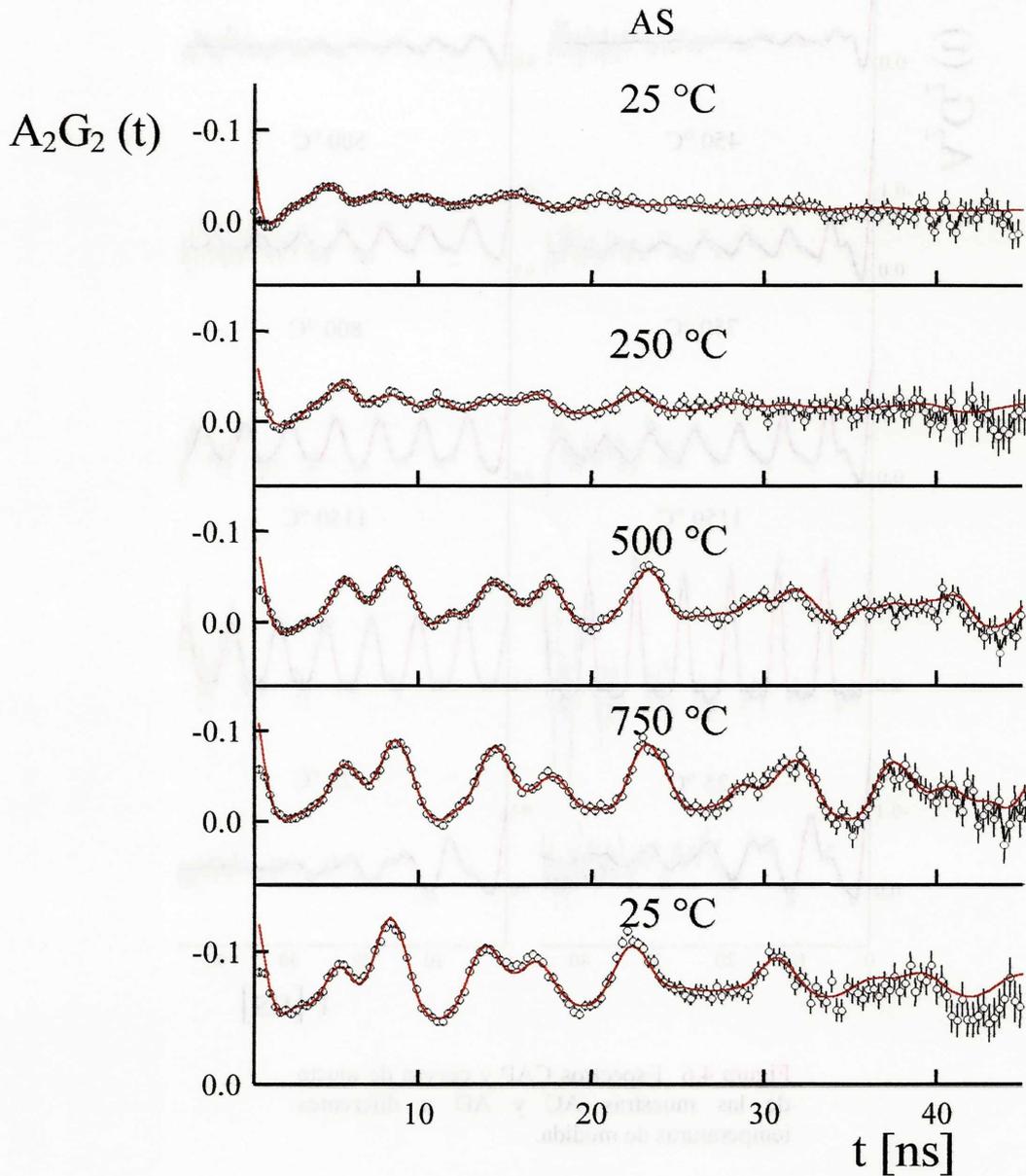


**Figura 4.4** Espaciado interplanar  $d_{(111)}$  de la fase tetragonal.

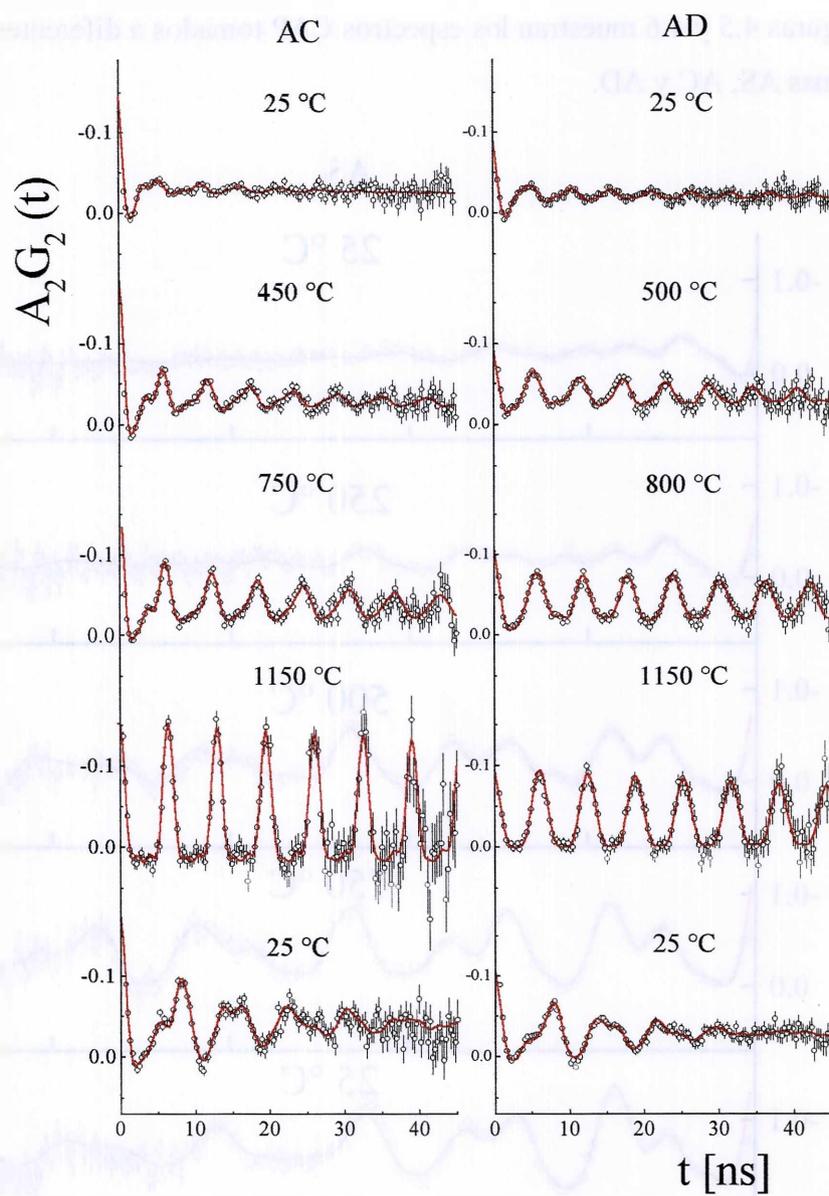
impide el crecimiento de tamaño de cristalita como ya fuera determinado por otros autores<sup>3</sup> e ii) disminuye el tamaño de la celda cristalina. Ambos efectos se manifiestan en mayor grado en AD que en AC. La ausencia en la muestra AS y la presencia de sólo trazas en AC de la fase tetragonal luego de calentar a  $1000^\circ\text{C}$  concuerdan con los datos del tamaño de cristalita para estas dos muestras que, de ser extrapolados a  $1000^\circ\text{C}$  (ver figura 4.3), arrojarían probablemente valores incompatibles con la existencia de la fase tetragonal.

#### 4.1.2 Resultados CAP

Las figuras 4.5 y 4.6 muestran los espectros CAP tomados a diferentes temperaturas para los sistemas AS, AC y AD.



**Figura 4.5** Espectros CAP y curvas de ajuste correspondientes a la muestra AS a diferentes temperaturas de medida.



**Figura 4.6** Espectros CAP y curvas de ajuste de las muestras AC y AD a diferentes temperaturas de medida.

Los ajustes realizados sobre los espectros de los polvos usando las ecuaciones 3.24 y 3.25 mostraron 5 interacciones hiperfinas en todo el rango de temperatura analizado. Una de estas interacciones corresponde a la fase monoclinica y otras dos a las formas bien establecidas de la fase tetragonal metaestable de la circona, encontradas tanto en circonas puras<sup>4-5</sup> como dopadas con ytria<sup>6-7</sup>, que fueran denominadas  $t_1$  (la forma altamente distorsionada y desordenada) y  $t_2$  (la forma levemente distorsionada y cristalina). Una cuarta interacción, observada por primera vez en este trabajo, describe un gradiente de campo eléctrico totalmente asimétrico y ha sido asignada a una configuración nueva de estructura tetragonal que hemos denominado forma  $t_3$ . En la muestra AD se observa también una fracción minoritaria de una interacción correspondiente a un sitio de gradiente de campo nulo (sgcn). La interacción  $t_1$  se identifica con una configuración altamente desordenada de los entornos del Zr ( $\delta \approx 20\%$ ) mientras que todas las demás interacciones poseen GCE bien definidos ( $\delta \leq 5\%$ ). Las formas  $t_2$  y  $t_3$  describen GCE dinámicos.

La muestra de referencia tal como obtenida revela, en concordancia con la información aportada por DRX, una mezcla de fases tetragonal en sus dos formas tradicionales (50% de  $t_1$  y 10% de  $t_2$ ) y de fase monoclinica (40%).

En cuanto a las muestras dopadas, las interacciones hiperfinas de los polvos tal como obtenidos fueron ajustadas mediante:

$$75\% \text{ de } t_1' \text{ y } 25\% \text{ de } t_2 \quad (\text{AC}) \quad \text{y} \quad 85\% \text{ de } t_1 \text{ y } 15\% \text{ de } t_3 \quad (\text{AD})$$

donde  $t_1'$  exhibe similares valores del parámetro de asimetría y distribución de frecuencias que los de la forma  $t_1$  pero una frecuencia cuadrupolar algo mayor y similar a la asignada al compuesto  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ <sup>8</sup>. En ninguna de las dos muestras dopadas se detecta la existencia de la fase monoclinica, lo cual confirma el efecto estabilizador del 5% de alúmina con que fueran preparadas estas muestras, sobre la circona

A medida que se aumenta la temperatura de medida, la muestra de referencia sufre las transformaciones ya vistas en otras circonas tetragonales estabilizadas<sup>6</sup>: a 500°C,  $t_1 \rightarrow t_2 + m$  y a 750°C,  $t_2 \rightarrow m$ , alcanzando la fase monoclinica una intensidad de 60% a esta última temperatura. Enfriando luego a temperatura ambiente, el espectro CAP revela 100% de fase monoclinica.

En las figuras 4.7 y 4.8 se muestra la evolución térmica de las poblaciones relativas y los parámetros cuadrupolares de las interacciones hiperfinas determinadas de los ajustes

para las muestras dopadas. A pesar de la diferente frecuencia cuadrupolar de  $t_1$  y  $t_1'$ , ambas formas han sido denotadas como  $t_1$  en los gráficos. Ello es debido al hecho de que, tanto en AC como en AD, describen la forma tetragonal madre distorsionada y desordenada, probablemente con distintos grados de hidratación, que dará luego lugar a las formas cristalinas  $t_2$  y  $t_3$ .

En la figura 4.9 se ha representado el comportamiento térmico de la constante de relajación  $\lambda$  vinculada al movimiento rápido de vacancias de oxígeno en función de la temperatura absoluta recíproca, asociada a las interacciones mayoritarias  $t_2$  en AC y  $t_3$  en AD.

AC

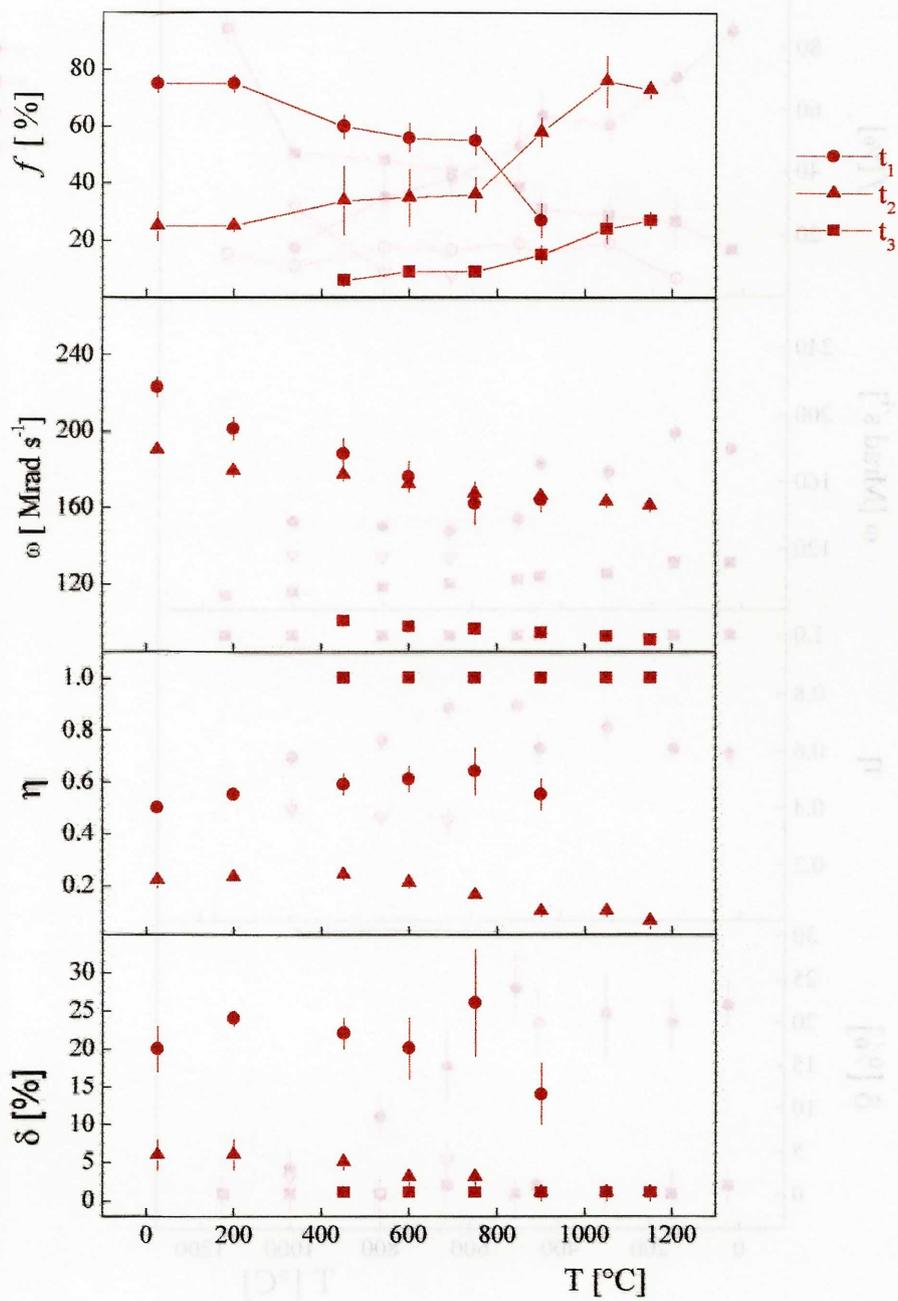


Figura 4.7 Evolución térmica de los parámetros hiperfinos de la muestra AC.

AD

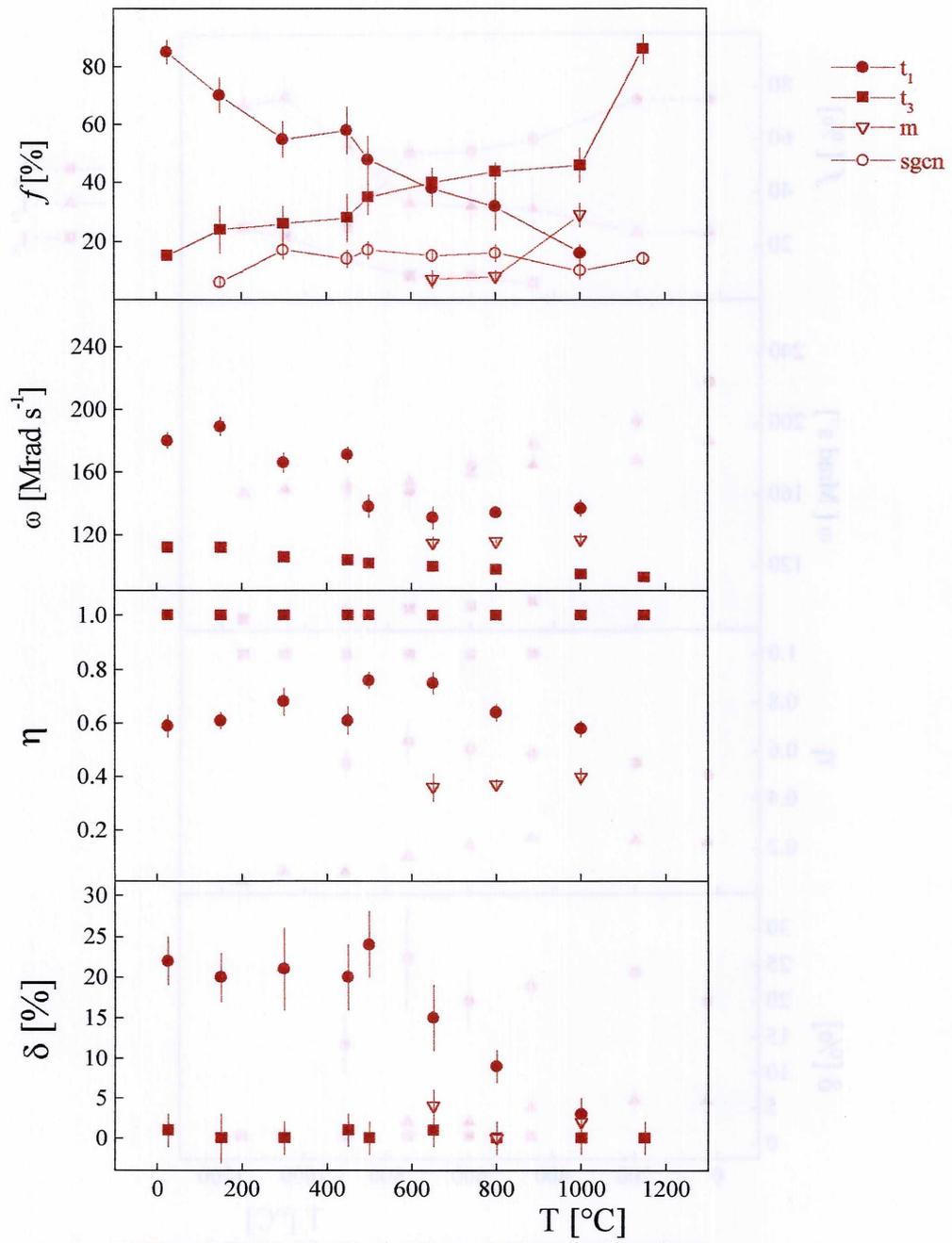
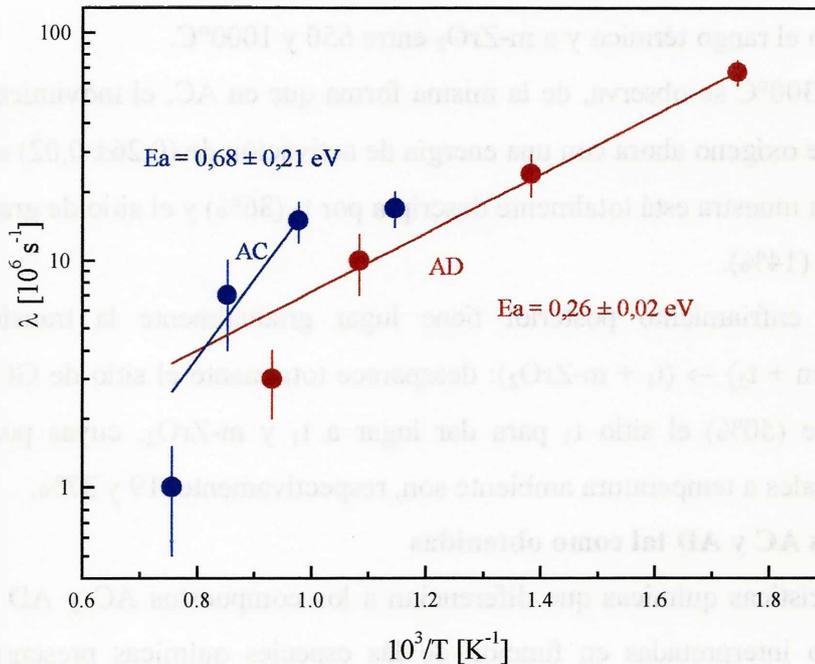


Figura 4.8 Evolución térmica de los parámetros hiperfinos de la muestra AD.



**Figura 4.9** Representación de la constante de relajación  $\lambda$  (ver ecuación 3.24) en función de la temperatura recíproca para las muestras AC y AD.

Con el aumento de la temperatura las muestras dopadas exhiben los siguientes cambios:

#### Muestra AC

- I) A partir de 450°C,  $t_1'$  da lugar a  $t_2$  y a  $t_3$  y su frecuencia cuadrupolar va asumiendo valores más cercanos a los conocidos como pertenecientes a la forma  $t_1$ .
- II) A partir de 600°C, se observa un movimiento de vacancias de oxígeno que obedece a un comportamiento tipo Arrhenius. A pesar de los pocos datos existentes a altas temperaturas y el error con que fueron determinados debido a la baja estadística de medición, se puede estimar una energía de activación para este proceso cercana a 0,7 eV.
- III) A 1150°C la muestra se describe totalmente por  $t_2$  (74 %) y  $t_3$  (26 %)
- IV) Durante el enfriamiento, entre 800 y 500°C el material revierte completamente a la fase m-ZrO<sub>2</sub>.

## Muestra AD

- I) A 150°C  $t_1$  da lugar a aproximadamente 15% de un sitio de gradiente de campo nulo (sgcn) cuya población se mantiene constante a temperaturas mayores, a la forma  $t_3$  durante todo el rango térmico y a m-ZrO<sub>2</sub> entre 650 y 1000°C.
- II) A partir de 300°C se observa, de la misma forma que en AC, el movimiento de las vacancias de oxígeno ahora con una energía de activación de (0,26± 0,02) eV.
- III) A 1150°C la muestra está totalmente descripta por  $t_3$  (86%) y el sitio de gradiente de campo nulo (14%).
- IV) Durante el enfriamiento posterior tiene lugar gradualmente la transformación inversa (sgcn +  $t_3$ ) → ( $t_1$  + m-ZrO<sub>2</sub>): desaparece totalmente el sitio de GCE nulo y parcialmente (50%) el sitio  $t_3$  para dar lugar a  $t_1$  y m-ZrO<sub>2</sub>, cuyas poblaciones relativas finales a temperatura ambiente son, respectivamente, 19 y 37%.

### 4.1.3 Las muestras AC y AD tal como obtenidas

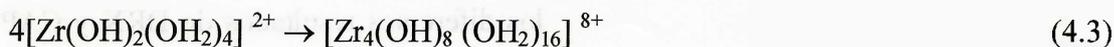
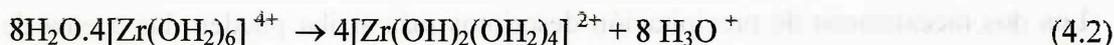
Las características químicas que diferencian a los compuestos AC y AD tal como obtenidos han sido interpretadas en función de las especies químicas presentes en las soluciones precursoras de distinto pH, ya que éstas conducen, según se verá, a diferentes mecanismos de precipitación.

En solución acuosa, el ión Al(III) existe predominantemente como especie  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  a pH < 3. Con el aumento del pH, estas especies se hidrolizan según la reacción:



Los complejos formados sufren una posterior condensación (vía olación u oxolación)<sup>9-10</sup> dando lugar a hidróxidos polinucleares u oxo-hidróxidos, que pueden ser estables indefinidamente. Sin embargo, los mismos son inestables ante la presencia de Al(OH)<sub>3</sub>. Los precipitados metaestables pueden formarse y redisolverse lentamente y la distribución de las especies es sensible a las condiciones del proceso de hidrólisis, por ejemplo, temperatura y método de adición de la base. Las condiciones precisas de hidrólisis (composición de las soluciones que se combinan, velocidad de combinación, agitación y temperatura) determinan la naturaleza de las especies formadas. Para valores de pH ≈ 4, los diferentes complejos comienzan a precipitar en forma de especies altamente condensadas y poco cristalinas.

Por otra parte, se sabe que en soluciones acuosas de  $\text{pH} \leq 2$ , el Zr(IV) se encuentra formando aquo-iones que se hidrolizan espontáneamente y sufren un proceso de oligación para formar tetrameros según la siguiente reacción:

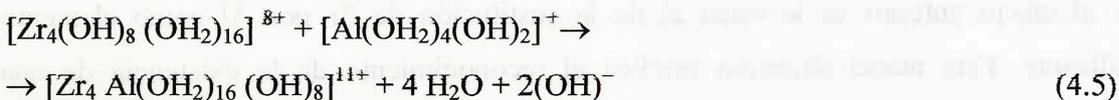


A pH mayores, la hidrólisis de los aquo-ligandos terminales de las unidades tetraméricas conduce a una rápida condensación de las especies y a una eventual precipitación de un gel amorfo u óxidos hidratados de circonia dependiendo de la concentración de la solución, de acuerdo al siguiente esquema de reacción<sup>11</sup>:

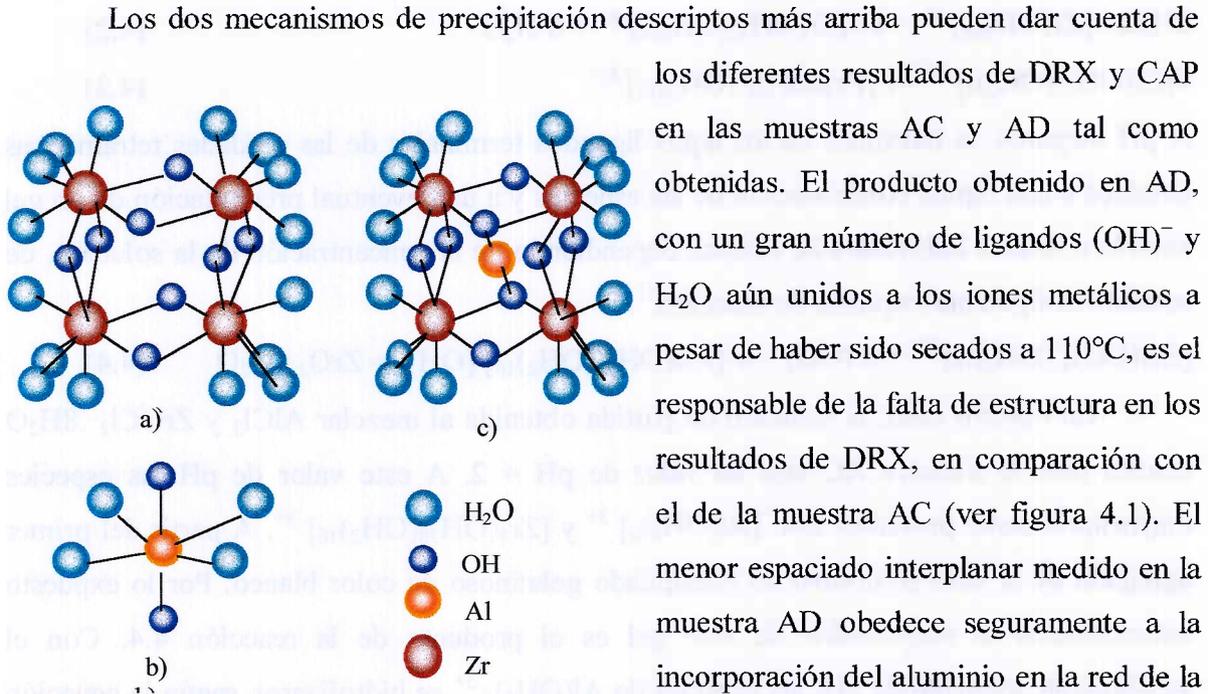


En nuestro caso, la solución de partida obtenida al mezclar  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  resultó para la muestra AC con un valor de  $\text{pH} = 2$ . A este valor de pH las especies mayoritariamente presentes son:  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  y  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_{16}]^{8+}$ . A partir del primer agregado de la base se obtuvo un precipitado gelatinoso de color blanco. Por lo expuesto anteriormente el responsable de este gel es el producto de la reacción 4.4. Con el subsiguiente aumento de pH, las especies de  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  se hidrolizaron según la ecuación 4.1 y cuando el pH alcanzó un valor superior a 4, comenzó la precipitación de los hidróxidos polinucleares u oxo-hidróxidos de aluminio. Este proceso dió lugar así a una precipitación diferenciada de los óxidos de circonio y aluminio.

En la muestra AD, el pH de la solución original al mezclar las soluciones resultó aproximadamente 4, correspondiendo a este pH un valor de  $h = 2,09$ . A dicho valor de pH, los iones de Al(III) se encontraban presentes como  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_4(\text{OH})_2]^+$  en suspensión, mientras que los iones de Zr(IV) se encontraban como  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_{16}]^{8+}$ . Es importante aclarar que las especies de Zr no habían sufrido aún el proceso de condensación de la reacción 4.4, debido a que se estaba en presencia de una solución diluida. Recién a valores de  $\text{pH} \approx 4.5$  la solución comenzó a tomar un aspecto turbio, indicando la presencia de un precipitado. El mismo estaría formado por especies complejas de Zr y Al que precipitaron conjuntamente a ese valor de pH. El esquema de la coprecipitación que tuvo lugar en AD puede describirse mediante la reacción:



y la posterior condensación de estas especies dieron lugar a un producto de la forma  $Zr_{1-x}Al_xO_2(OH) \cdot H_2O$ . La figura 4.10 ilustra los complejos involucrados en la precipitación de las muestras AC y AD.



**Figura 4.10** Esquemización de los compuestos generados durante las distintas etapas de síntesis a)  $[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$ , b)  $[Al(OH)_2(OH_2)_4]^+$  y c)  $[Zr_4Al(OH_2)_{16}(OH)_8]^{11+}$ .

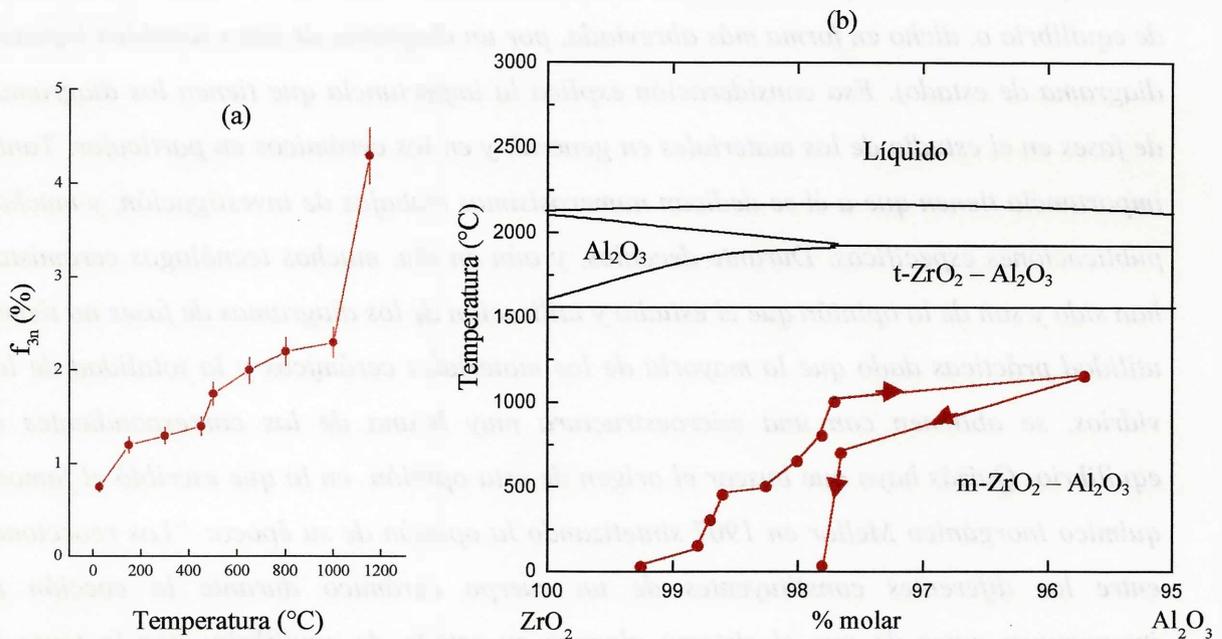
El valor más alto de la frecuencia de la componente  $t_1$  en AC están directamente relacionados a la presencia de  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  en la composición de la muestra. Los nuevos entornos tetragonales  $t_3$  en AD corroboran la existencia de las especies  $Zr_{1-x}Al_xO_2(OH) \cdot H_2O$  y confirman la incorporación del Al(III) en la red de la circonita.

El efecto estabilizante de la alúmina sobre la circonita, que se evidencia de la comparación entre las muestras AS, AC y AD tiene distintos orígenes: mientras que en AS el método de preparación condujo a tamaños inhomogéneos de cristalita tal que sólo la mitad del material tuvo el tamaño por debajo del crítico que estabiliza la fase tetragonal, en AC las partículas de alúmina comprimen a la circonita reduciendo el tamaño de cristalita en forma homogénea de manera que todo el material está en fase tetragonal. En AD, por otra parte, al efecto anterior se le suma el de la sustitución de Zr por Al como elemento estabilizante. Esta nueva situación implica el reconocimiento de la existencia de una

solución sólida  $Zr_{1-x}Al_xO_{2-x/2}$  no prevista en el diagrama de fases  $ZrO_2-Al_2O_3$ . Una confirmación adicional de esta dualidad de comportamientos la provee la información de DRX de la figura 4.2 (a), donde en AC se evidencia la alúmina segregada y no así en AD.

#### 4.1.4 Evolución térmica de las muestras AC y AD

La aparición de la configuración  $t_3$  en AC y el aumento de su intensidad en AD alrededor de los  $500^\circ$  pueden explicarse suponiendo que un proceso difusional activado



**Figura 4.11** (a) Concentración de solución sólida  $Zr_{1-x}Al_xO_{2-x/2}$  en función de la temperatura de calentamiento (b) diagrama de fases de equilibrio  $ZrO_2-Al_2O_3$ <sup>12</sup> donde se han agregado concentraciones de fase metaestable (puntos en borrravino).

térmicamente activado favorece la incorporación de los iones Al(III) en la red de la circonia como consecuencia de un mayor contacto entre los granos de alúmina y circonia. En la figura 4.11 (a) se ha representado la fracción relativa de la forma metaestable  $t_3$  determinada por CAP para la muestra AD, normalizada a la cantidad de alúmina (5%) agregada, en función de la temperatura, que ha sido llamada  $f_{3n}$ . Esta magnitud da cuenta de la cantidad de dopante que es soluble en la matriz a cada temperatura. En la figura 4.11 (b) se muestra el diagrama de equilibrio de fases de la región rica en circonia del sistema  $ZrO_2-Al_2O_3$ <sup>12</sup>. A fin de entender los puntos agregados en la misma, es necesario y al mismo tiempo resulta muy interesante reproducir textualmente los conceptos vertidos por E. Mari<sup>13</sup> respecto de los equilibrios de fases en los sistemas cerámicos:

*“Las propiedades de un material cerámico están determinadas por la composición y propiedades de las fases presentes, el tamaño de los granos, las interfases, las fases vítreas y la porosidad. Si la estructura se pudiera dejar evolucionar espontáneamente en el tiempo, es decir, si los átomos e iones pudieran tener la suficiente movilidad, el sistema iría tendiendo con el tiempo a un estado de equilibrio caracterizado, desde el punto de vista termodinámico, por ser el de menor entalpía libre. Este estado de equilibrio, al cual tiende (pero rara vez llega del todo) un sistema cerámico, está descrito por un diagrama de equilibrio o, dicho en forma más abreviada, por un diagrama de fases (también llamado diagrama de estado). Esa consideración explica la importancia que tienen los diagramas de fases en el estudio de los materiales en general, y en los cerámicos en particular. Tanta importancia tienen que a él se dedican numerosísimos trabajos de investigación, y muchas publicaciones específicas. Durante decenios, y aún en día, muchos tecnólogos ceramistas han sido y son de la opinión que el estudio y utilización de los diagramas de fases no tienen utilidad prácticas dado que la mayoría de los materiales cerámicos y la totalidad de los vidrios, se obtienen con una microestructura muy lejana de las correspondientes al equilibrio. Quizás haya que buscar el origen de esta opinión en lo que escribió el famoso químico inorgánico Mellor en 1907 sintetizando la opinión de su época: “Las reacciones entre los diferentes constituyentes de un cuerpo cerámico durante la cocción se interrumpen antes de que el sistema alcance su estado de equilibrio; por lo tanto la química de la cerámica es en buena medida, una química de reacciones incompletas”. Esta opinión ha sido aceptada sin mayor examen durante muchísimo tiempo, y puede decirse que obstaculizó el desarrollo teórico de la ciencia de los materiales cerámicos durante largos años, siendo probablemente una de las razones por las cuales la tecnología cerámica ha tenido y tiene una componente empírica muy elevada. La opinión de Mellor y de muchos otros autores no se justifica hoy, tanto en lo que respecta a los procesos “tradicionales”, como a las nuevas tecnologías y productos, por varias razones. Primera: durante la cocción, aún a temperatura relativamente bajas, se forman importantes cantidades de fase vítrea, lo que permite una más rápida difusión de los componentes. Segunda: en el proceso de sinterizado las velocidades de difusión son más elevadas de lo que se creía en otras épocas aún sin formación de fase vítrea. Tercera: se tiende a utilizar granulometrías cada vez más finas, lo que permite acercarse con mayor rapidez a las*

condiciones de equilibrio. Cuarta: la industria tiende cada vez más a trabajar con materias primas más puras y más controladas, lo que elimina la influencia de impurezas y también facilita el completamiento de las reacciones que tienen lugar durante la cocción, tendiendo al estado de menor entalpía libre. Quinta: la tendencia a utilizar temperaturas más elevadas, y el mejor control de los ciclos térmicos, permiten al sistema acercarse más rápidamente al equilibrio termodinámico.

Puede decirse así que las cerámicas policristalinas están hoy mucho más cerca del equilibrio de lo que ocurría en otras épocas, hasta el punto que muchos productos cerámicos, especialmente los obtenidos a altas temperaturas, como los refractarios y los cementos, representan a los efectos prácticos, condiciones casi de equilibrio. En el otro extremo están las cerámicas policristalinas obtenidas a temperaturas más bajas y partiendo de materias primas con granulometría relativamente gruesas, que quedan más alejados de la microestructura correspondiente al estado de equilibrio. Pero aún así, el estudio de los diagramas de fase tiene también una enorme utilidad tecnológica, pues permite predecir qué ocurrirá en otras condiciones de trabajo, e inclusive durante la vida en servicio del material. En todos los casos además, los diagramas de fases son de gran utilidad para estudiar lo que ocurre en los bordes de grano y las interfases, que son las zonas internas de los granos, que no reaccionan y tienden a evolucionar muy lentamente, aunque ello muchas veces no importe en la práctica.

De ningún modo debe pensarse que el proceso tecnológico ideal es aquél que acerca el sistema final a las condiciones de equilibrio termodinámico. El proceso tecnológico ideal es aquél que lleva a la fabricación de un producto que cumpla con los requisitos exigidos, y esto no tiene nada que ver con que el sistema esté en equilibrio termodinámico o no”.

Los conceptos vertidos por Mari han conducido a incorporar en la figura 4.11 (b) la información extraída de los datos CAP de la figura 4.11 (a), en base a que ella contempla situaciones “fuera del equilibrio” que dan cuenta de la solubilidad de la alúmina en circona, para un sistema de  $pH_{\text{inicial}} = 4$  sintetizado como se describe en la sección 3.1.1. Se observa que aún en la muestra tal como obtenida existe una solución sólida de composición  $Zr_{0,9925}Al_{0,0075}O_{1,964}$ .

En cuanto al sitio de GCE nulo presente en AD en una pequeña fracción, puede suponerse que se trata de un entorno de GCE fluctuante debido al movimiento rápido de vacancias de oxígeno que promedia a cero. También, como fuera sugerido por otros autores<sup>14</sup>, podría tratarse de un sitio de simetría cúbica, hipótesis no descartable en base a la presencia de una señal débil de esta estructura según puede verse en la figura 4.2 (b). En vista de que esta interacción aparece desde temperaturas tan bajas como 150°C, la segunda suposición parece más razonable.

Respecto de la aparición transitoria de m-ZrO<sub>2</sub> en la misma muestra entre 650 y 1000°C, ya ha sido observada<sup>6</sup> para otras circonas como inducida por la absorción de oxígeno atmosférico subsiguiente a la eliminación de los últimos grupos (OH<sup>-</sup>). Un análisis complementario de termogravimetría sobre ambas muestras reveló que por sobre los 600°C ocurre una absorción de oxígeno y que ésta es más relevante en AD que en AC. Este hecho puede ser explicado en base a la diferente conformación de los precipitados obtenidos descripta anteriormente ya que la muestra AD contiene más (OH<sup>-</sup>) debido a la existencia adicional de los complejos [Zr<sub>4</sub> Al(OH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>(OH)<sub>8</sub>]<sup>11+</sup>.

Durante el enfriamiento gradual desde 1150°C, AC se transforma totalmente a m-ZrO<sub>2</sub> y AD permanece parcialmente tetragonal, lo cual concuerda bastante bien con los DRX obtenidos luego del calentamiento a 1000°C. A partir de las interacciones determinadas a la más alta temperatura y las determinadas en el último experimento a temperatura ambiente, se puede inferir que así como la forma t<sub>2</sub> revierte totalmente a m-ZrO<sub>2</sub> al enfriar, la forma t<sub>3</sub> es más reacia a su transformación. La incorporación más efectiva de Al(III) a la red de la circona en la muestra AD parece ser la responsable de la mejor estabilización lograda en este sistema.

El movimiento rápido de vacancias de oxígeno se observa sólo en las muestras dopadas, lo cual indica que las vacancias puestas en juego son predominantemente estructurales, o sea las asociadas a la incorporación de la alúmina a la red de la circona. La vacancias de oxígeno se generan, tal como al dopar la circona con ytria donde se sabe que Y(III) sustituye a Zr(IV), debido a la distinta estequiometría de la red huésped y el dopante: si la alúmina forma una solución sólida con la circona, aquellos Al(III) que sustituyan a Zr(IV) generarán una vacancia de oxígeno por cada molécula de alúmina. Se advierte que el movimiento en AD comienza a temperaturas más bajas y está más facilitado que en AC.

Siendo que la fracción relativa de  $t_3$  es mucho mayor en AD que en AC, se espera que la concentración de vacancias sea también mayor y así es probable que su movimiento se active desde temperaturas menores y necesite de una menor energía de activación para tener lugar. Esta interpretación está avalada por el carácter de material aislante de la alúmina. Siguiendo la regla de las mezclas, el agregado de alúmina debería empeorar la conductividad de la circona<sup>15</sup>. Este fenómeno se observa en la muestra AC, predominantemente un compuesto  $ZrO_2-Al_2O_3$ , donde el movimiento tiene lugar con una energía de activación superior al valor de 0,5 eV determinado para otras circonas tetragonales<sup>6</sup>. En el caso de AD, en cambio, la solución sólida mayoritaria en la muestra parece proveer un nuevo mecanismo de difusión de vacancias de oxígeno que conduce a una energía de activación menor.



#### 4.1.5 Conclusiones

1. El tamaño de cristalita resultante del método de síntesis usado condujo, en el caso de la circona pura, a la estabilización de aproximadamente 50% de fase tetragonal. A medida que se aumentó la temperatura, la fracción de circona estabilizada se degradó irremediablemente transformándose en circona monoclinica. A escala nanoscópica, la fase tetragonal estuvo descrita por las dos interacciones  $t_1$  y  $t_2$  correspondientes a las formas metaestables ya conocidas encontradas en circonas puras finamente divididas o bien dopadas con otros óxidos cúbicos aliovalentes.
2. El dopado con 5% de alúmina, al igual que con 5% de  $Y_2O_3$ <sup>7</sup>, estabilizó totalmente la fase tetragonal. Los difractogramas de las muestras AC y AD resultaron similares pero a nivel nanoscópico, en AD apareció una interacción,  $t_3$ , que da cuenta de una configuración tetragonal nueva.
3. La existencia de esta última configuración pudo ser explicada en función del diferente pH inicial de ambas muestras: mientras que en AC ocurrió una precipitación diferenciada de los óxidos de circona y alúmina, en AD ocurrió una coprecipitación de ambos que favoreció la incorporación de Al(III) en sitios de Zr(IV), formándose la solución sólida  $Zr_{1-x}Al_xO_{2-x/2}$ .
4. La difusión de los iones Al(III) dentro de la red de la circona se favoreció en ambas muestras a partir de los 500°C. La intensidad de la forma  $t_3$  aumentó con la temperatura, alcanzando a 1150°C el 25 % en la muestra AC y el 86 % en la muestra AD. Esta situación es compatible con los resultados deducidos de difracción de rayos X que indican que en AD son menores la dimensión de la celda cristalina y la cantidad de alúmina segregada como segunda fase. A partir de las fracciones relativas de la forma  $t_3$  determinadas mediante CAP se pudo incorporar al diagrama de equilibrio de fases concentración – temperatura del sistema  $ZrO_2 - Al_2O_3$  una serie de puntos asociados a situaciones metaestables, que contempla una solubilidad de hasta 4,3 % de  $Al_2O_3$  en  $ZrO_2$  a 1150 °C en muestras obtenidas por coprecipitación y pH = 4.
5. A pesar de una desestabilización transitoria entre 650 y 1000°C, la muestra AD presentó mayor estabilidad de fase cuando enfriada desde 1150°C a temperatura ambiente. Amén de que ello puede ser consecuencia del tamaño de cristalita, se cree que este hecho está estrechamente vinculado a la introducción del aluminio en la red de

la circona para formar predominantemente una solución sólida, como lo demuestra la retención del 50 % de  $t_3$  al enfriar desde la más alta temperatura.

6. En relación tanto a cerámicas tetragonales estabilizadas con ytria como al compuesto  $ZrO_2-Al_2O_3$  (muestra AC), la solución sólida (muestra AD) exhibió una mejor conductividad eléctrica por movimiento de vacancias de oxígeno y desde temperaturas más bajas.
7. La posibilidad de que los resultados obtenidos a escala nanoscópica para las muestras AC y AD estén vinculados a un diferente comportamiento mecánico y eléctrico de las mismas se presenta como una cuestión interesante a ser profundizada. En tal sentido, la continuación de este trabajo prevé la fabricación de compactos a partir de soluciones precursoras de diferente pH y la determinación de sus propiedades mecánicas, en particular la tenacidad.

## 4.2 Sistema B

### 4.2.1 Resultados DRX

La figura 4.12 muestra los difractogramas de los polvos del sistema B, donde se evidencia la presencia predominante de fase tetragonal y minoritaria de fase monoclinica.

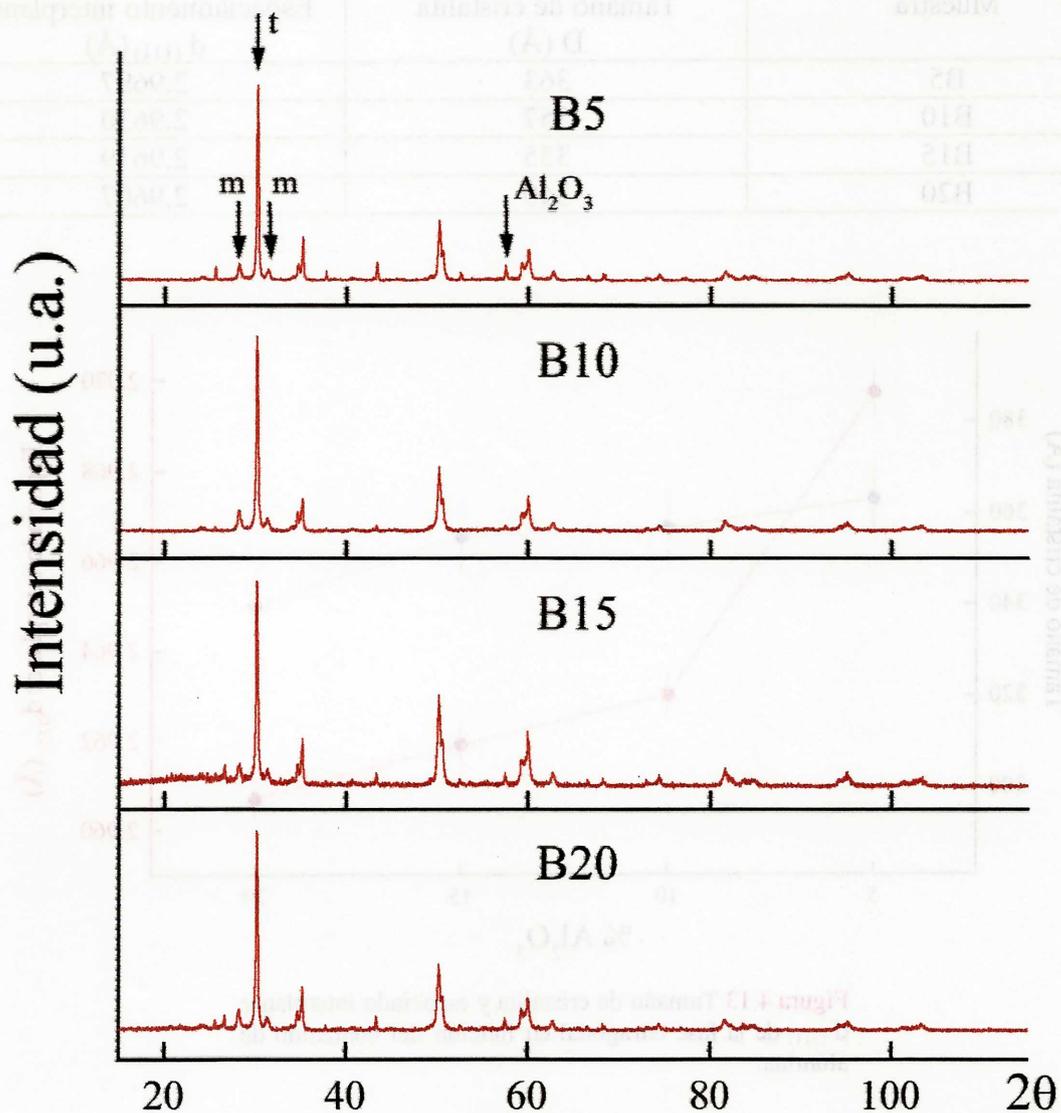


Figura 4.12 Difractogramas correspondientes al sistema B.

La tabla 4.4 lista los valores del tamaño de cristalita de la fase tetragonal y los espaciados interplanares  $d_{(111)}$ , calculados ambos a partir del pico de difracción de máxima intensidad de la circona tetragonal y la figura 4.13 es la representación de dichos valores en función del contenido de alúmina

| Muestra | Tamaño de cristalita D (Å) | Espaciamiento interplanar $d_{(111)}$ (Å) |
|---------|----------------------------|---|
| B5      | 363                        | 2,9697                                    |
| B10     | 357                        | 2,9630                                    |
| B15     | 355                        | 2,9619                                    |
| B20     | 340                        | 2,9607                                    |

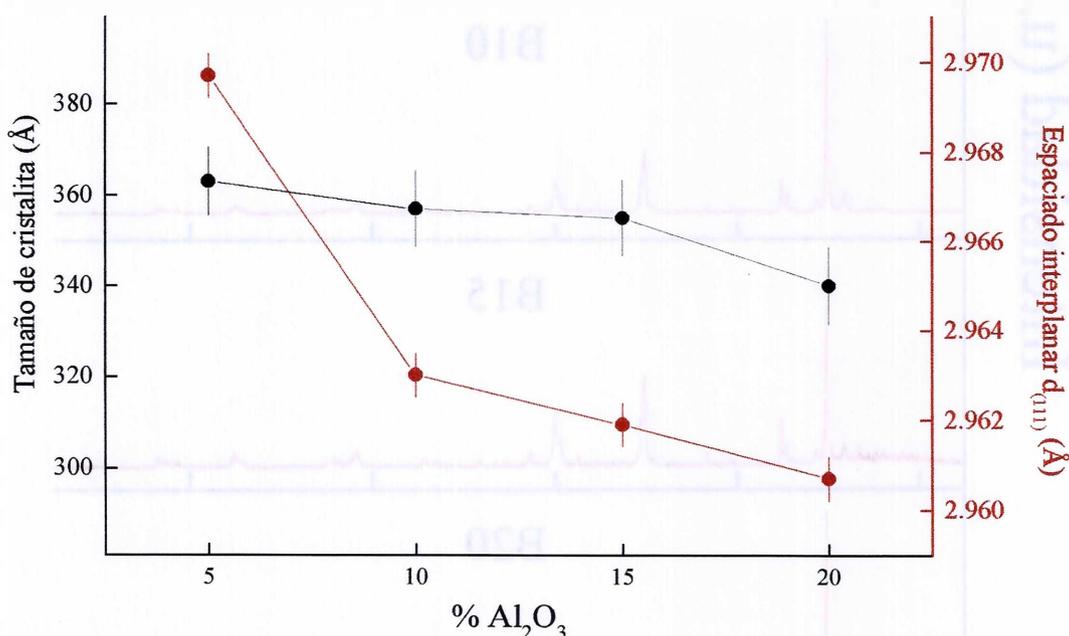


Figura 4.13 Tamaño de cristalita y espaciado interplanar  $d_{(111)}$  de la fase tetragonal en función del contenido de alúmina.

En concordancia con lo que ya fuera observado por otros autores para compuestos de  $ZrO_2 - Al_2O_3$ <sup>3</sup>, el tamaño de cristalita de la circona tetragonal es siempre decreciente a medida que crece el contenido de alúmina. En cuanto al espaciado interplanar, se observa que éste también decrece, siendo este comportamiento más pronunciado entre B5 y B10.

#### 4.2.2. Resultados CAP

La figura 4.14 muestra los espectros CAP obtenidos sobre los polvos del sistema B. Los ajustes de dichos espectros mediante las ecuaciones 3.24 y 3.25 revelaron, en acuerdo con los resultados de DRX, una fracción minoritaria de aproximadamente 12% de circona monoclinica. En cuanto a las otras interacciones hiperfinas determinadas fueron las ya conocidas que describen las formas tetragonal casi perfecta  $t_2$  (minoritaria) y tetragonal distorsionada y defectuosa  $t_1$  (mayoritaria).

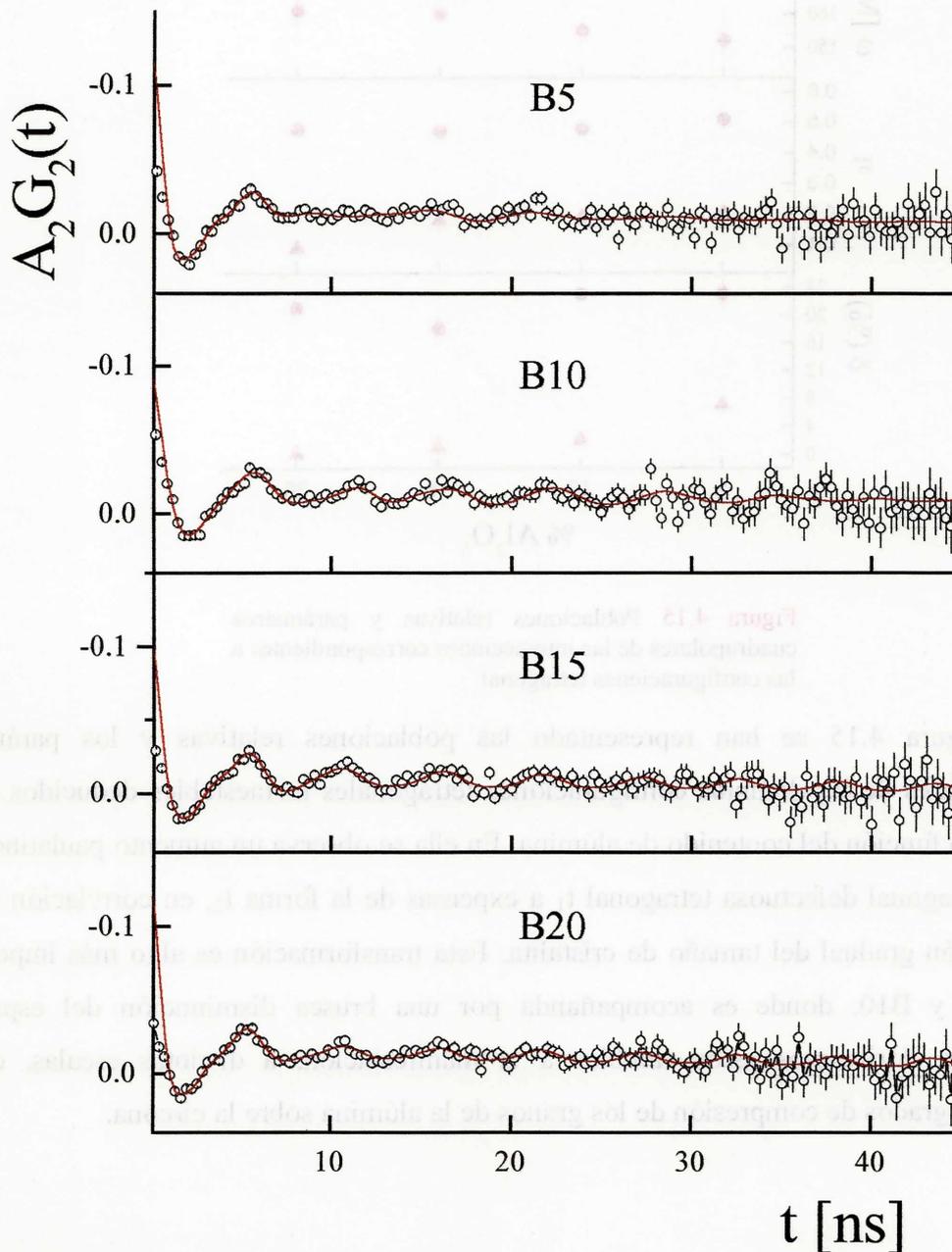
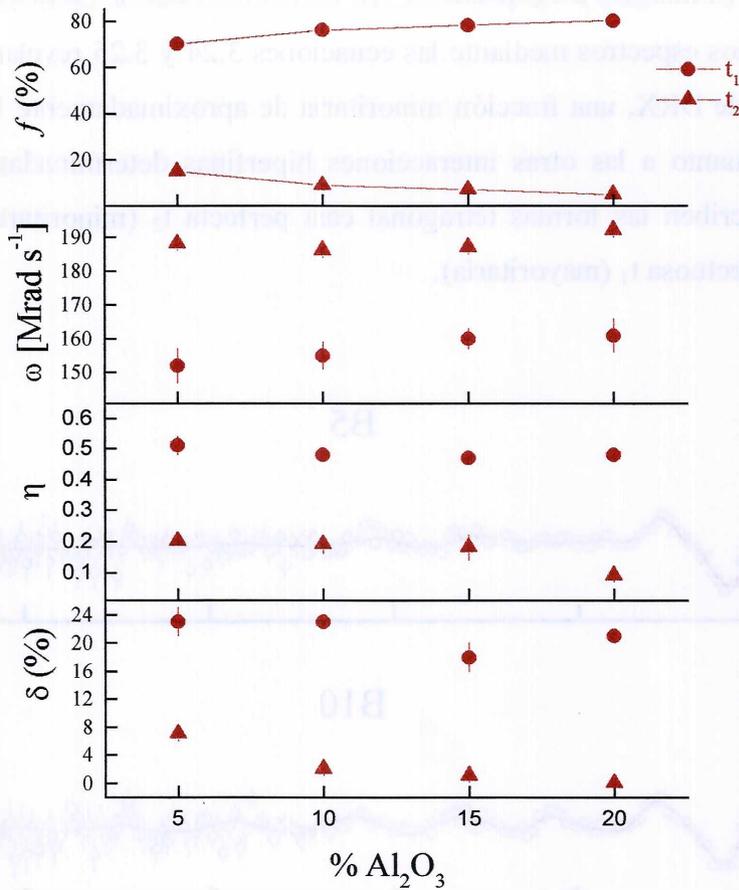


Figura 4.14 Difractogramas correspondientes al sistema B.



**Figura 4.15** Poblaciones relativas y parámetros cuadrupolares de las interacciones correspondientes a las configuraciones tetragonal

En la figura 4.15 se han representado las poblaciones relativas y los parámetros cuadrupolares de las distintas configuraciones tetragonales metaestables deducidos de los ajustes, en función del contenido de alúmina. En ella se observa un aumento paulatino de la forma tetragonal defectuosa tetragonal  $t_1$  a expensas de la forma  $t_2$ , en correlación con la disminución gradual del tamaño de cristalita. Esta transformación es algo más importante entre B5 y B10, donde es acompañada por una brusca disminución del espaciado interplanar. Atribuimos estos cambios a la manifestación, a distintas escalas, de los diferentes grados de compresión de los granos de la alúmina sobre la circonita.

### 4.3 Sistema C

Resultados preliminares sobre este sistema fueron presentados en IX Congreso Internacional y III del Mercosur de Cerámica, Vidrio y Refractarios y aceptados para su publicación en los respectivos Anales<sup>16</sup>.

#### 4.3.1 Resultados de los ensayos mecánicos

A continuación se listan los valores de las propiedades mecánicas para diferentes muestras de igual composición, que fueron determinadas experimentalmente en el College of Earth and Mineral Sciences, Pennsylvania State University, USA, usando las técnicas descritas en el capítulo 3.

##### Muestra C0 (0 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

| DRT% | E(GPa) | DRT % | MOR <sub>4PT</sub> (MPa) |
|------|--------|-------|--------------------------|
| 97,1 | 211,0  | 97,1  | 386                      |
| 96,8 | 208,6  | 96,5  | 384                      |
| 97,6 | 210,5  | 96,7  | 384                      |
| 97,3 | 210,1  | 97,5  | 388                      |

| DRT% | Carga (10 <sup>3</sup> N) | H (GPa) | K <sub>c</sub> (MPa m <sup>1/2</sup> ) |
|------|---------------------------|---------|--|
| 97,6 | 5                         | 12,00   | 6,01                                   |
| 97,6 | 10                        | 11,95   | 6,00                                   |
| 97,6 | 20                        | 12,01   | 6,03                                   |

##### Muestra C5 (5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

| DRT% | E(GPa) | DRT % | MOR <sub>4PT</sub> (MPa) |
|------|--------|-------|--------------------------|
| 98,5 | 219,5  | 98,5  | 401                      |
| 97,2 | 221,9  | 97,0  | 400                      |
| 96,7 | 219,7  | 96,7  | 397                      |
| 97,2 | 218,5  | 97,2  | 401                      |

| DRT% | Carga (10 <sup>3</sup> N) | H (GPa) | K <sub>c</sub> (MPa m <sup>1/2</sup> ) |
|------|---------------------------|---------|--|
| 98,5 | 8                         | 12,4    | 6,5                                    |
| 98,5 | 10                        | 12,4    | 6,4                                    |
| 98,5 | 20                        | 12,5    | 6,4                                    |

**Muestra C10 (10 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

| DRT% | E (GPa) | DRT % | MOR <sub>4PT.</sub> (MPa) |
|------|---------|-------|---------------------------|
| 96,9 | 226,3   | 97,1  | 428                       |
| 97,1 | 227,0   | 97,2  | 430                       |
| 95,9 | 224,5   | 96,8  | 427                       |
| 96,9 | 226,3   | 97,5  | 428                       |

| DRT% | Carga (10 <sup>3</sup> N) | H (GPa) | K <sub>c</sub> (MPa m <sup>1/2</sup> ) |
|------|---------------------------|---------|--|
| 97,1 | 5                         | 13,6    | 6,6                                    |
| 97,1 | 10                        | 13,4    | 6,7                                    |
| 97,1 | 20                        | 13,7    | 6,4                                    |

**Muestra C15 (15 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

| DRT% | E (GPa) | DRT % | MOR <sub>4PT.</sub> (MPa) |
|------|---------|-------|---------------------------|
| 96,8 | 235,4   | 97,4  | 482                       |
| 97,6 | 233,6   | 97,2  | 490                       |
| 96,2 | 233,7   | 96,9  | 483                       |
| 96,6 | 234,1   | 97,1  | 484                       |

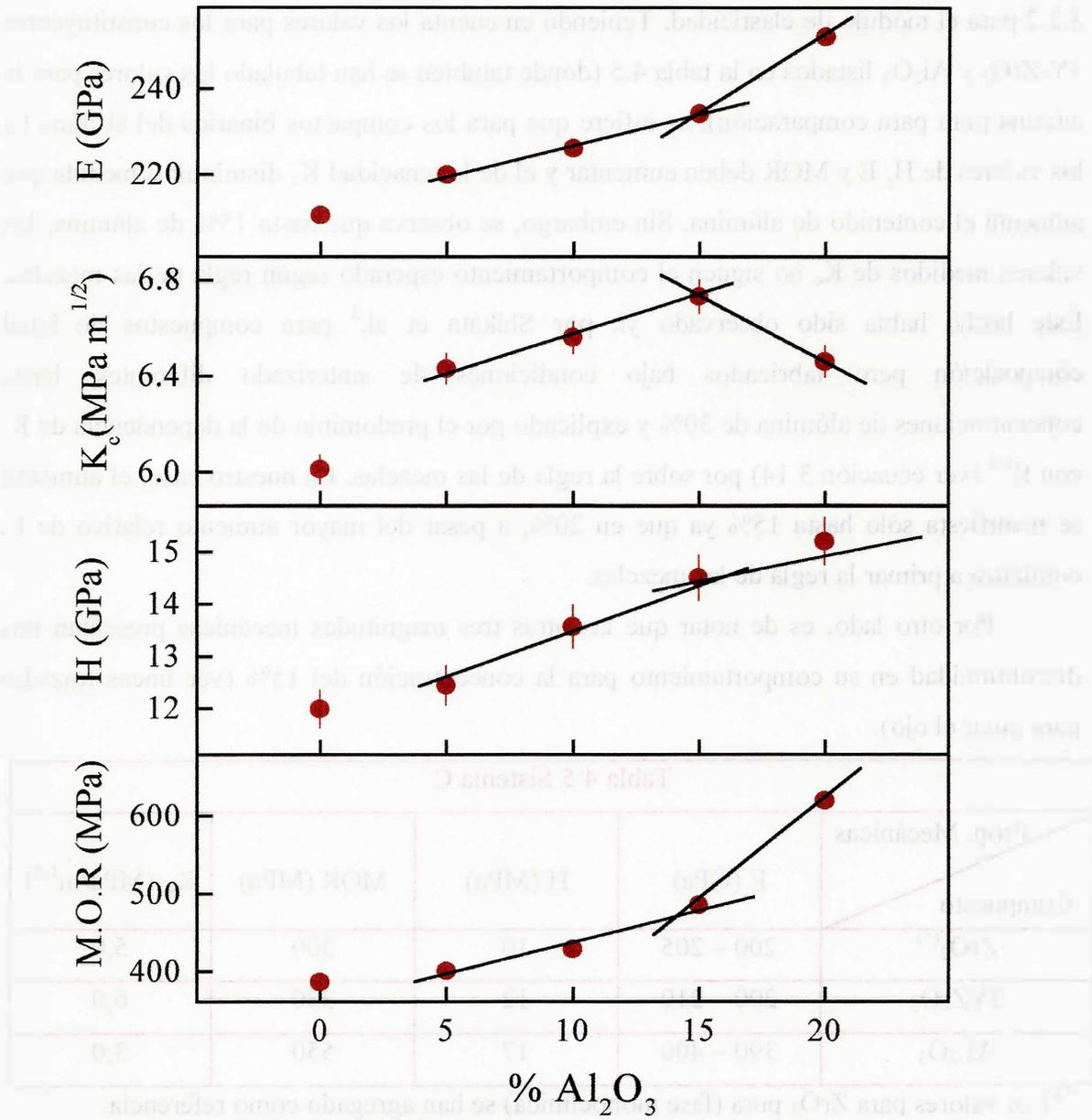
| DRT% | Carga (10 <sup>3</sup> N) | H (GPa) | K <sub>c</sub> (MPa m <sup>1/2</sup> ) |
|------|---------------------------|---------|--|
| 97,6 | 5                         | 14,4    | 6,7                                    |
| 97,6 | 10                        | 14,5    | 6,8                                    |
| 97,6 | 20                        | 14,6    | 6,7                                    |

**Muestra C20 (20 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

| DRT% | E (GPa) | DRT % | MOR <sub>4PT.</sub> (MPa) |
|------|---------|-------|---------------------------|
| 97,1 | 251,2   | 96,5  | 620                       |
| 97,2 | 253,3   | 97,1  | 622                       |
| 96,0 | 252,3   | 96,4  | 620                       |
| 97,0 | 251,6   | 96,8  | 610                       |

| DRT% | Carga (10 <sup>3</sup> N) | H (GPa) | K <sub>c</sub> (MPa m <sup>1/2</sup> ) |
|------|---------------------------|---------|--|
| 97,2 | 5                         | 15,2    | 6,5                                    |
| 97,2 | 10                        | 15,5    | 6,5                                    |
| 97,2 | 20                        | 15,1    | 6,4                                    |

Los valores medios de los datos de las tablas anteriores han sido graficados en la figura 4.16.



**Figura 4.16** Propiedades mecánicas promedio del sistema C en función del contenido de alúmina. Las líneas llenas han sido trazadas para guiar el ojo.

La ley de las mezclas aproxima el valor de una propiedad mecánica de un compuesto promediando los valores de dicha propiedad para sus constituyentes en función de la concentración de cada uno ellos, de manera similar a lo que se describió en la sección 3.2.2 para el módulo de elasticidad. Teniendo en cuenta los valores para los constituyentes 3Y-ZrO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> listados en la tabla 4.5 (donde también se han tabulado los valores para la circonita pura para comparación), se infiere que para los compactos binarios del sistema C, los valores de H, E y MOR deben aumentar y el de la tenacidad K<sub>c</sub> disminuir a medida que aumenta el contenido de alúmina. Sin embargo, se observa que hasta 15% de alúmina, los valores medidos de K<sub>c</sub> no siguen el comportamiento esperado según regla de las mezclas. Este hecho había sido observado ya por Shikata et al.<sup>3</sup> para compuestos de igual composición pero fabricados bajo condiciones de sinterizado diferentes, hasta concentraciones de alúmina de 30% y explicado por el predominio de la dependencia de K<sub>c</sub> con E<sup>1/2</sup> (ver ecuación 3.14) por sobre la regla de las mezclas. En nuestro caso, el aumento se manifiesta sólo hasta 15% ya que en 20%, a pesar del mayor aumento relativo de E, comienza a primar la regla de las mezclas.

Por otro lado, es de notar que las otras tres magnitudes mecánicas presentan una discontinuidad en su comportamiento para la concentración del 15% (ver líneas trazadas para guiar el ojo).

**Tabla 4.5 Sistema C**

| Prop. Mecánicas<br>Compuesto    | E (GPa)   | H (MPa) | MOR (MPa) | K <sub>C</sub> (MPa/m <sup>1/2</sup> ) |
|---------------------------------|-----------|---------|-----------|--|
| ZrO <sub>2</sub> <sup>(*)</sup> | 200 – 205 | 10      | 300       | 5,0                                    |
| 3YZrO <sub>2</sub>              | 200 – 210 | 12      | 380       | 6,0                                    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 390 – 400 | 17      | 550       | 3,0                                    |

<sup>(\*)</sup> Los valores para ZrO<sub>2</sub> pura (fase monoclinica) se han agregado como referencia.

### 4.3.2 Resultados DRX

La figura 4.17 muestra los difractogramas de los compactos del sistema C.

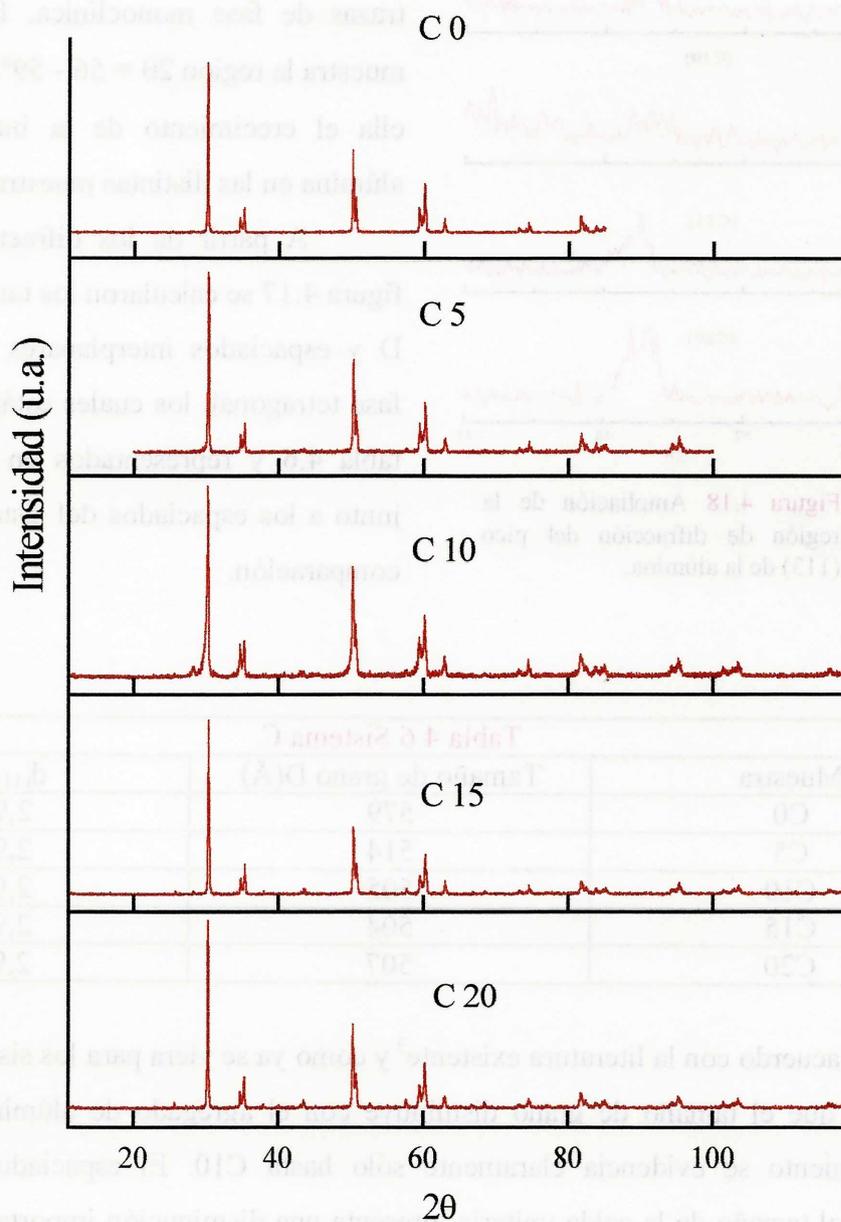
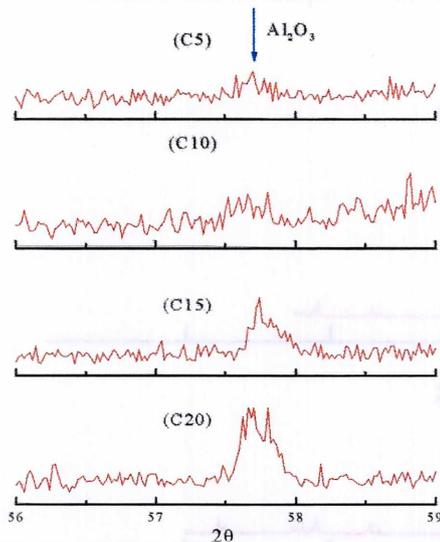


Figura 4.17 Difractogramas de las muestras del sistema C.

Los resultados de la figura 4.17, sumados a un análisis detallado de la región  $2\theta = 72-76^\circ$ ,



**Figura 4.18** Ampliación de la región de difracción del pico (113) de la alúmina.

revelan que la circona está 100% en fase tetragonal, salvo para C10 donde se perciben trazas de fase monoclinica. La figura 4.18 muestra la región  $2\theta = 56 - 59^\circ$ . Se observa en ella el crecimiento de la intensidad de la alúmina en las distintas muestras.

A partir de los difractogramas de la figura 4.17 se calcularon los tamaños de grano  $D$  y espaciados interplanares  $d_{(111)}$  para la fase tetragonal, los cuales están listados en la tabla 4.6 y representados en la figura 4.19 junto a los espaciados del sistema B, para su comparación.

| Muestra | Tamaño de grano $D(\text{Å})$ | $d_{(111)}(\text{Å})$ |
|---------|-------------------------------|-----------------------|
| C0      | 579                           | 2,9580                |
| C5      | 514                           | 2,9446                |
| C10     | 505                           | 2,9440                |
| C15     | 504                           | 2,9340                |
| C20     | 507                           | 2,9423                |

En acuerdo con la literatura existente<sup>3</sup> y como ya se viera para los sistemas A y B, se puede ver que el tamaño de grano disminuye con el agregado de alúmina, aunque este comportamiento se evidencia claramente sólo hasta C10. El espaciado interplanar  $d$ , vinculado al tamaño de la celda unitaria, presenta una disminución importante tanto en C5 como en C15. Mientras que la primera reducción puede ser entendida, como en el caso del tamaño de grano y como ya se viera para el sistema B, por las tensiones compresivas que ocasiona la introducción de una nueva fase en el sistema, la sustancial reducción en C15 respecto de C10 y C20 corrobora, a escala atómica, el carácter crítico de la concentración de 15% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La disímil magnitud de los espaciados interplanares en las muestras B y

C pone en evidencia el efecto de la reducción drástica de la celda cristalina como consecuencia de la compactación a que fueran sometidas los cerámicos del sistema C.

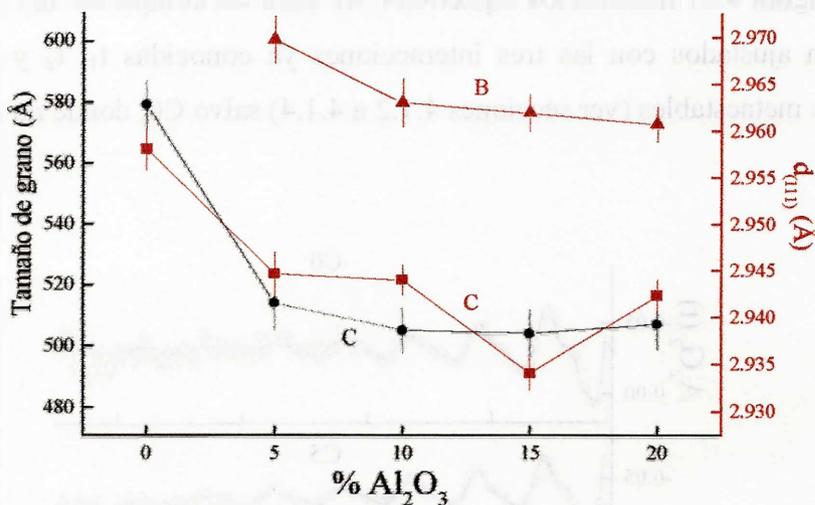


Figura 4.19 Tamaño de grano y espaciado interplanar de ZrO<sub>2</sub> en fase tetragonal en función del contenido de alúmina.

La figura 4.20 muestra, juntos, los valores determinados del espaciado interplanar de la red de la circonita tetragonal y la tenacidad de los compactos en función de la cantidad

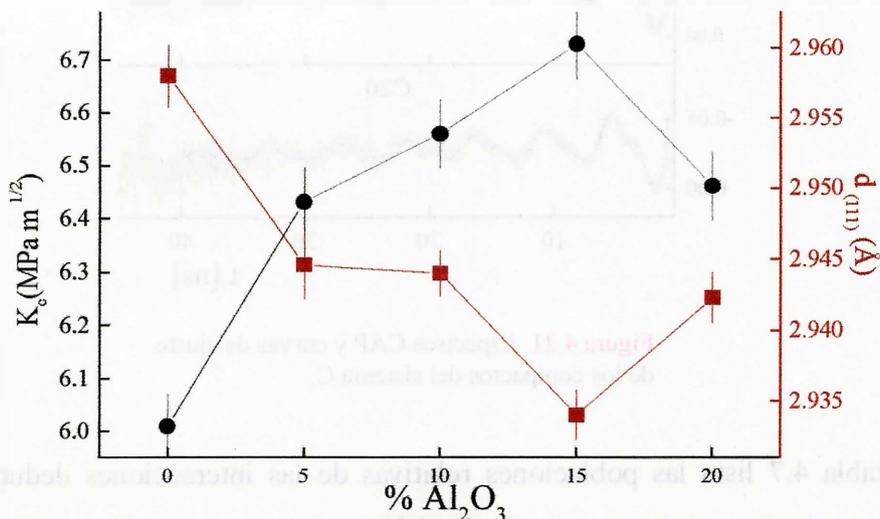


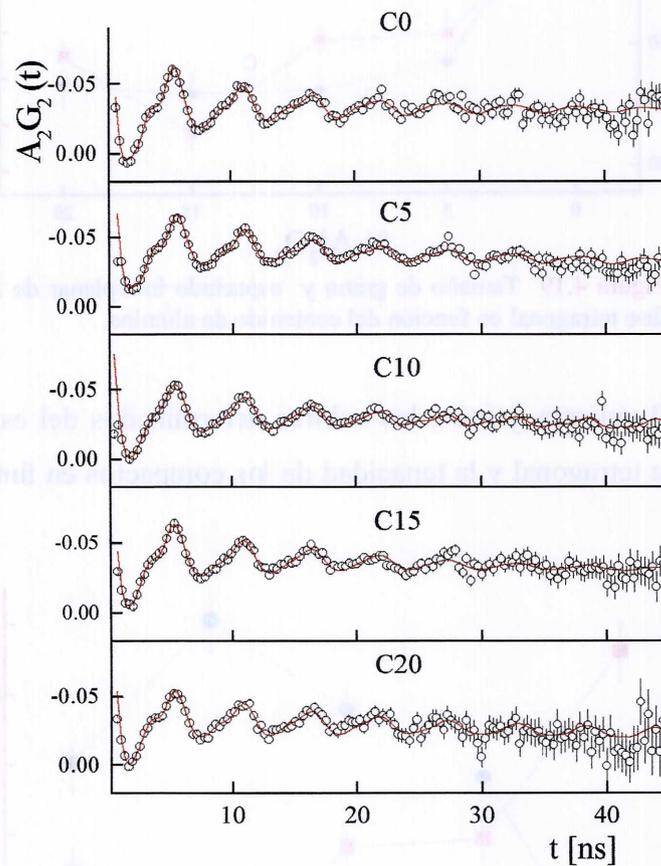
Figura 4.20 Relación entre el espaciado interplanar d<sub>(111)</sub> de la red tetragonal y la tenacidad.

de alúmina. Es sorprendente la correlación inversa que exhiben ambas magnitudes, con

sendos apartamientos de la tendencia general para C15. Los comportamientos verifican que cuanto más pequeño el tamaño de la celda cristalina, mejor la tenacidad.

### 4.3.3 Resultados CAP

La figura 4.21 muestra los espectros CAP para los compactos del sistema C. Todos ellos fueron ajustados con las tres interacciones ya conocidas  $t_1$ ,  $t_2$  y  $t_3$  de las formas tetragonales metaestables (ver secciones 4.1.2 a 4.1.4) salvo C0, donde no apareció  $t_3$ .



**Figura 4.21** Espectros CAP y curvas de ajuste de los compactos del sistema C.

La tabla 4.7 lista las poblaciones relativas de las interacciones deducidos de los ajustes por cuadrados mínimos y la figura 4.22 es la representación gráfica de dichas poblaciones y de los parámetros cuadrupolares encontrados para cada entorno de los iones Zr(IV), en función del contenido de alúmina.

| %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | t <sub>1</sub>  | t <sub>2</sub>  | t <sub>3</sub>  |
|---------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 0                               | 67 <sub>3</sub> | 33 <sub>3</sub> | -               |
| 5                               | 79 <sub>2</sub> | 15 <sub>2</sub> | 6 <sub>1</sub>  |
| 10                              | 77 <sub>1</sub> | 15 <sub>3</sub> | 8 <sub>1</sub>  |
| 15                              | 70 <sub>2</sub> | 16 <sub>3</sub> | 14 <sub>2</sub> |
| 20                              | 76 <sub>2</sub> | 15 <sub>2</sub> | 10 <sub>2</sub> |

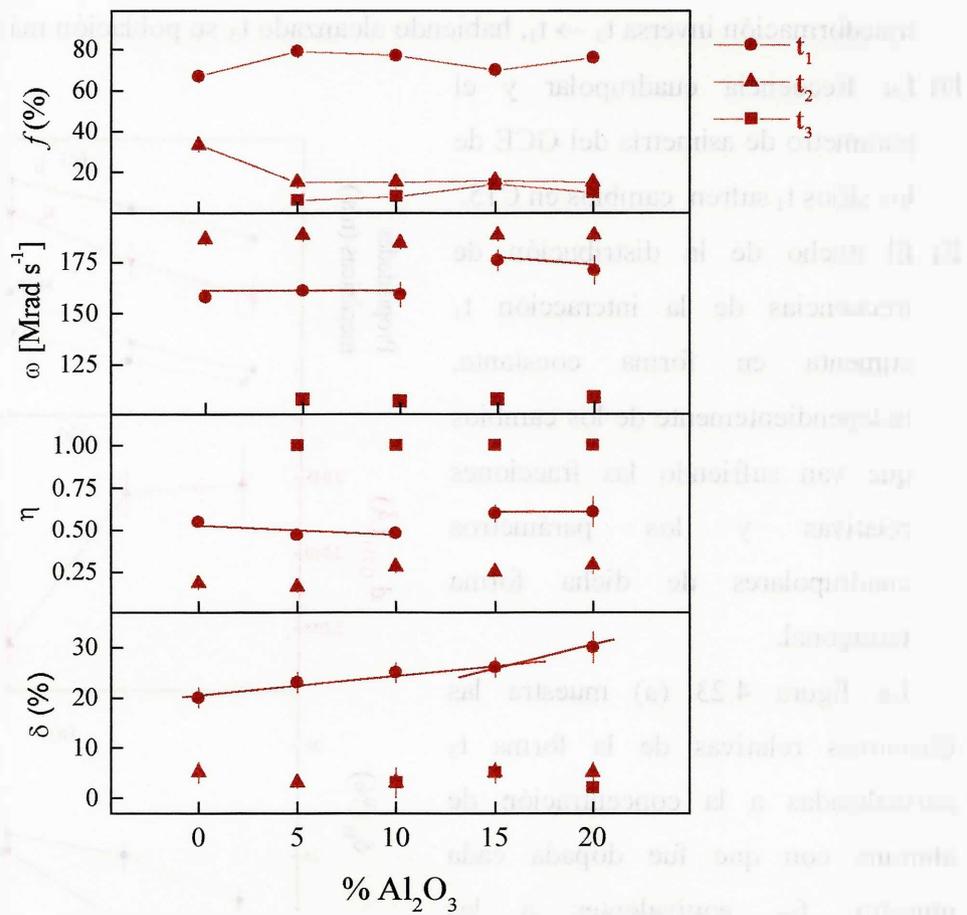
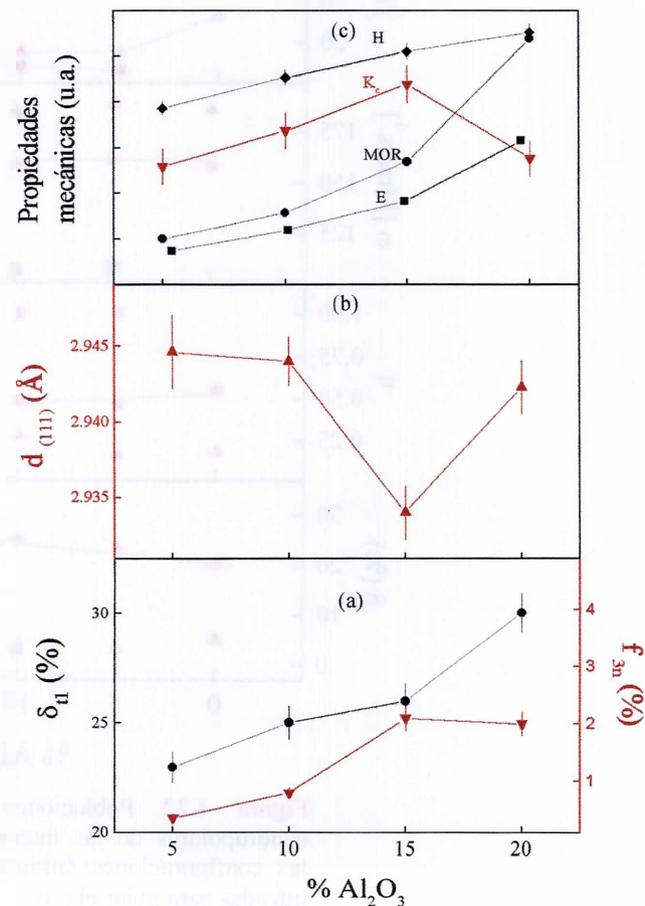


Figura 4.22 Poblaciones relativas y parámetros cuadrupolares de las interacciones correspondientes a las configuraciones tetragonales. Las líneas han sido trazadas para guiar el ojo.

De los ajustes de los datos experimentales surge que:

- A) El compacto  $3\text{YZrO}_2$  está descrito, al igual que otras circonas tetragonales estabilizadas, por las configuraciones  $t_1$  (de GCE muy asimétrico y distribuido) y  $t_2$  (de GCE poco asimétrico y ordenado) ya conocidas.
- B) El agregado de 5% de alúmina a  $3\text{YZrO}_2$  produce una transformación parcial  $t_2 \rightarrow t_1 + t_3$  entre las tres formas que describen entornos de Zr no equivalentes de la fase tetragonal metaestable, siendo  $t_3$  la forma asociada a la solución sólida  $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{2-x/2}$ .
- C) Desde C10 en adelante la población de  $t_2$  se mantiene aproximadamente constante. En C10 y C15 se acentúa la transformación  $t_1 \rightarrow t_3$  y en C20 se observa que tiene lugar la transformación inversa  $t_3 \rightarrow t_1$ , habiendo alcanzado  $t_3$  su población máxima en C15.
- D) La frecuencia cuadrupolar y el parámetro de asimetría del GCE de los sitios  $t_1$  sufren cambios en C15.
- E) El ancho de la distribución de frecuencias de la interacción  $t_1$  aumenta en forma constante, independientemente de los cambios que van sufriendo las fracciones relativas y los parámetros cuadrupolares de dicha forma tetragonal.

La figura 4.23 (a) muestra las fracciones relativas de la forma  $t_3$  normalizadas a la concentración de alúmina con que fue dopada cada muestra,  $f_{3n}$ , equivalentes a las concentraciones absolutas de solución sólida en el sistema circonas-alúmina. Se observa que la máxima solubilidad es de 2,1% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , alcanzada en



**Figura 4.23** Correlación entre algunas características hiperfinas (a), espaciado interplanar (b) y propiedades mecánicas (c).

C15. También se ha representado en la misma figura, para todas las muestras, el ancho de la distribución de frecuencias de la forma tetragonal  $t_1$ ,  $\delta_{t1}$ . En (b) y (c) se han repetido, a los fines de la interpretación que sigue, respectivamente los gráficos del espaciado interplanar y de las propiedades mecánicas.

A continuación se exponen un conjunto de hipótesis que fueron establecidas para explicar los datos CAP y su compatibilización con los resultados obtenidos de los ensayos mecánicos y la difracción de rayos X.

- a) El agregado de 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mejora todas las propiedades mecánicas. El enaltecimiento de E, H y MOR sigue la regla de las mezclas que puede ser explicado desde el punto de vista macroscópico por la compresión que los granos de alúmina ejercen sobre los de la circonita, reduciendo el tamaño de grano de la matriz y mejorando la microestructura. A nivel hiperfino, se propone que dicha compresión está representada por la transformación  $t_2 \rightarrow t_1$ , desde una forma cercana a la configuración perfecta de equilibrio a una forma distorsionada y más desordenada que antes del agregado de la alúmina. El mejoramiento de  $K_c$  viola la regla de las mezclas y su comportamiento no puede explicarse como lo sugiere Shikata, por su dependencia con  $E^{1/2}$  ni tampoco con  $(E/H)^{1/2}$  (ver ecuación 3.14). La reducción del espaciado interplanar y la aparición de  $t_3$  indican el inicio de la formación de la solución sólida  $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{2-x/2}$ . Se propone en esta instancia que el aumento de la tenacidad se debe a un mecanismo similar al que ocurre en los metales aleados con impurezas, denominado “endurecimiento por disolución sólida” que es una consecuencia de la solución sólida formada por la sustitución de átomos del metal por átomos del aleante<sup>17</sup>. Las aleaciones son más tenaces que los sistemas puros debido a que los átomos de impureza en solución producen una deformación sobre la red del entorno, que en el caso del Al es de tracción debido a su menor radio iónico, y tienden a segregarse donde esta deformación de anula parte de la deformación de compresión de una dislocación. Este hecho hace que la propagación de las fisuras sea más difícil y el material se vuelve más tenaz.
- b) El agregado de 10% y 15% de alúmina corrobora la última hipótesis: una leve (en C10) y mayor (en C15) reducciones del espaciado interplanar se corresponden, respectivamente con moderado y mayor aumentos de la concentración de solución sólida  $f_{3n}$  y de la tenacidad. El crecimiento de la forma  $t_3$ , ahora a expensas de la forma

- $t_1$ , estaría indicando que son los entornos defectuosos los que con mayor facilidad incorporan iones Al(III) en sitios de Zr(IV). Si, como fuera sugerido por otros colegas<sup>18</sup>, las configuraciones defectuosas  $t_1$  estuvieran preferentemente localizadas en los bordes de grano de la circonita, resulta sencillo entender la transformación  $t_1 \rightarrow t_3$ : el ingreso de la alúmina a la circonita, a través de los bordes de grano, modificaría primordialmente las configuraciones  $t_1$ . Cabe entonces imaginarse que probablemente la conversión  $t_1 \rightarrow t_2 + t_3$  que reflejó el efecto del agregado 5% de alúmina haya tenido lugar en dos etapas, primero  $t_2 \rightarrow t_1$  distorsionando la forma  $t_2$  y provocando luego  $t_1 \rightarrow t_3$  la incorporación de la alúmina en la red de la circonita.
- c) La evidencia de que la abundancia  $f_{3n}$  no ha variado entre 15 y 20% de dopante indica que existe un límite de solubilidad de  $Al_2O_3$  en  $3YZrO_2$  para las muestras del sistema C, que se alcanza al dopar la circonita con 15% de  $Al_2O_3$ . Esta concentración es justamente aquella para la cual la frecuencia cuadrupolar y el parámetro de asimetría de  $t_1$  exhiben un cambio, el comportamiento de todas las propiedades mecánicas muestra una singularidad y la tenacidad exhibe su máximo valor.
- d) Una comparación entre el ancho de distribución de frecuencias de la interacción  $t_1$ ,  $\delta_{t_1}$ , representado en la figura 4.24 (a) en función del contenido de alúmina y el comportamiento de las propiedades mecánicas E, H y MOR que se reproduce en la parte (c) de la misma figura, sugiere que cuanto mayor es el grado de desorden de la configuración defectuosa, mejores son estas propiedades mecánicas. Nuevamente, la suposición de que las configuraciones tetragonales muy defectuosas  $t_1$  se localizan preferentemente en los bordes de grano de la circonita, puede dar lugar a una explicación de este hecho: bajo la presión de la alúmina circundante, las configuraciones que describen los bordes de grano despliegan una mayor distribución de GCE alrededor de su valor medio, lo cual se ve reflejado en la dispersión  $\delta$  de la frecuencia cuadrupolar. Tal hipótesis conduce a concluir que, así como que el enaltecimiento de  $K_c$  pudo fundamentarse a nivel atómico por el crecimiento de la forma metaestable  $t_3$ , el de las propiedades mecánicas E, H y MOR pareciera fundamentarse en el aumento permanente del desorden de la forma metaestable  $t_1$  y, en C5 y C20, también en el aumento de su fracción relativa. Sin embargo, este punto queda como una cuestión

abierta, a ser confirmado por resultados que arroje alguna técnica microscópica como MET o MEB.

- e) A partir de C15, cuando la fracción relativa de  $t_1$  vuelve a crecer, el GCE correspondiente se vuelve más intenso ( $\omega_Q$  aumenta) y asimétrico ( $\eta$  aumenta). Este resultado puede deberse a la intensificación del efecto de compresión de la alúmina sobre la circona a escala nanoscópica cuando ya no es más posible que la primera siga incorporándose en la red de la segunda. Siendo la fracción  $f_{3n}$  muy similar en C15 y C20, el cambio en los parámetros hiperfinos recién descrito aparece como el único responsable del cambio del comportamiento de  $K_c$  y también esté probablemente ligado al cambio de pendiente observado en el comportamiento de las demás propiedades mecánicas. Esta hipótesis, incompleta y por demás especulativa, podrá ser verificada o rechazada mediante ensayos mecánicos y experimentos CAP adicionales sobre muestras con mayores contenidos de alúmina.

#### 4.3.4 Conclusiones

1. El agregado de hasta 20% de alúmina a la circona estabilizada  $3\text{YZrO}_2$  mejora las propiedades E, H y MOR debido a la compresión que ejerce la alúmina sobre la circona. Este efecto se corresponde a nivel microestructural con la disminución del tamaño de grano de la circona y a escala nanoscópica con el aumento constante del desorden de la forma tetragonal más distorsionada  $t_1$  y en C5 y C120 también con el aumento de su abundancia.
2. El método de la molienda mecánica seguida de compactación y calcinación con que se produjeron los compactos del sistema C conduce parcialmente a la formación de una solución sólida cuya concentración es máxima para C15. Este hecho se evidencia a través de la disminución drástica del espaciado interplanar y a nivel nanoscópico por la presencia de una forma metaestable  $t_3$  exclusiva de las circonas dopadas con alúmina y que describe entornos donde los Zr(IV) han sido reemplazados por Al(III).
3. La evolución de la fracción normalizada  $f_{3n}$  con el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  agregada se correlaciona muy bien con el comportamiento del espaciado interplanar y de la tenacidad. Los resultados obtenidos permiten concluir que es la formación de una solución sólida  $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{2-x/2}$ , como ocurre en algunos sistemas metálicos, la responsable del mejoramiento de  $K_c$ , efecto que predomina por sobre la regla de las

- mezclas hasta C15. Una vez superado el límite de solubilidad, la tenacidad desmejora, lo cual se corresponde con un cambio de los parámetros hiperfinos de la forma  $t_1$ .
4. A través de la determinación de las distintas configuraciones que describen a los compactos investigados a escala nanoscópica, la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas permitió elaborar hipótesis que contribuyen a entender las propiedades mecánicas que los caracterizan.
  5. Finalmente, es necesario destacar que para una mejor y más confiable comprensión de la vinculación entre las configuraciones nanométricas y las propiedades estructurales de las circonas, ligadas a la función que se les solicita, se vuelve relevante analizar con más detalle compactos de concentraciones intermedias entre las ya estudiadas en este trabajo y, de ser posible, extender dicho rango a mayores cantidades de alúmina que 20%.

## Referencias

- 1- M. M. Cervera, M. Escobar, M. C. Caracoche, P. C. Rivas and A. M. Rodríguez, aceptado en Hyp.Int. (enero 1999).
- 2- R. Garvie, J. Phys. Chem., **69** [4] 1238 (1965).
- 3- R. Shikata, Y. Urata, T. Shiono and T. Nishikawa, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, **6** 50 (1992).
- 4- P. C. Rivas, J. A. Martínez, M. C. Caracoche, A. R. López García, L. C. Klein and R. S. Pavlik. J. Am. Ceram. Soc., **78** 1329 (1995).
- 5- R. Caruso, N. Pellegrini, O. de Sanctis, M. C. Caracoche and P. C. Rivas. J. Sol – Gel Sci. and Tech., **3** 241 (1994).
- 6- R. Caruso, E. Benavidez, O. de Sanctis, M. C. Caracoche, P.C. Rivas, M. M. Cervera, A. Caneiro and A. Serquis. J. Mater. Res., **12** 2594 (1997).
- 7- P. C. Rivas, M. C. Caracoche, A. Pasquevich, J. Martínez, A. Rodríguez, A. López García and S. Mintzer. J. Am. Ceram. Soc., **79** 831 (1996).
- 8- M. C. Caracoche, M. T. Dova and A. R. López García, J. Mater. Res., **5** 1940 (1990).
- 9- C. J. Brinker and G. W. Scherer: Sol – Gel Science, capítulo 2. Editado por Academic Press, Inc. (1988).
- 10- C. F. Baes and R. E. Mesmer: The Hydrolysis of Cations. Editado por Wiley & Sons, New York (1976).
- 11- E. D. Whitney, J. Am. Ceram. Soc., **53** 697 (1970).
- 12- F. F. Lange, M. L. Balmer and C. G. Levi, J. Sol – Gel Science and Technology, **2** 317 (1994).
- 13- E. A. Mari, Los Materiales Cerámicos, página 144. Editado por Librería y Editorial Alsina (1998).
- 14- H. Jaeger, Tesis doctoral (1987).
- 15- F. J. Esper, K. H. Friese and H. Geier, en Advanced in Ceramics, Science and Technology of Zirconia II, página 528. Editado por N. Claussen, M. Rühle and H. Heuer (1983).
- 16- M. M. Cervera, P. C. Rivas, A. M. Rodríguez, M. C. Caracoche y M. Escobar, Anales del IX Congreso Internacional y III del Mercosur de Cerámicas, Vidrios y Refractarios (1999).

17- W. D. Callister: Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, página 173.  
Editado por Reverté (1997).

18- R. Caruso, O. de Sanctis, comunicación privada.

# Conclusiones Generales

La presente investigación permitió extraer conclusiones específicas sobre cada uno de los sistemas analizados y también algunas conclusiones generales respecto del agregado de alúmina a materiales de base circona.

El estudio realizado sobre los sistemas de circona-alúmina obtenidos por la ruta química de la precipitación condujo, en primer lugar, a concluir que una concentración de 5% de alúmina estabiliza totalmente la fase tetragonal de la circona. En segundo lugar, la técnica hiperfina CAP hizo posible determinar que la estructura tetragonal metaestable resultante contiene tres entornos de circonio no equivalentes. Uno de ellos, observado en este trabajo por primera vez, pudo ser asignado a entornos de circonio donde los iones Al(III) han sustituido a los iones Zr(IV), describiendo una solución sólida no contemplada en el diagrama de equilibrio de fases conocido de ambos óxidos. La cantidad de solución sólida inicial es dependiente del pH de la solución precursora, aumenta a medida que se calienta la muestra compitiendo con la formación del compuesto  $ZrO_2 - Al_2O_3$ , y probó dotar al material de una mejor capacidad para retener la fase tetragonal. Luego de estas conclusiones, la posibilidad de preparar compactos de circona-alúmina por precipitación variando la concentración de la solución precursora se vislumbra como un objetivo promisorio.

En cuanto a los polvos del sistema B, se observó que la compresión que ejerce la alúmina sobre la circona reduce tanto el tamaño de cristalita como el del espaciado interplanar y se refleja a nivel nanométrico en la transformación de las configuraciones tetragonales casi perfectas a configuraciones tetragonales distorsionadas y desordenadas.

La investigación de los compactos de circona estabilizada con ytria y dopada con alúmina (sistema C), permitió determinar que el módulo de elasticidad, la dureza y el módulo



de rotura mejoran constantemente a medida que crece el contenido de alúmina, mientras que la tenacidad mejora sólo hasta el agregado de 15% de alúmina. La contribución de la técnica CAP, asistida por DRX, se plasmó en los siguientes resultados:

- a) La mejora de E, H y MOR debido a la compresión de los granos de la circona por la alúmina en cantidades crecientes se refleja a escala microestructural por la disminución constante del tamaño de grano y a escala nanométrica, por el crecimiento del desorden de la configuración tetragonal más distorsionada y defectuosa que probablemente es la que predomina en los bordes de grano.
- b) El agregado de alúmina se corresponde con una variación no lineal del tamaño de la celda cristalina de la circona tetragonal y causa la aparición de una pequeña fracción de solución sólida que se comporta con la cantidad de alúmina agregada en forma muy similar a la tenacidad  $K_c$ : a mayor concentración de solución sólida, mejor la tenacidad. El desmejoramiento de esta propiedad a partir de 15% de alúmina se puede correlacionar a escala nanoscópica con el límite de solubilidad de la alúmina en la circona y un cambio en los parámetros hiperfinos que describen a la configuración tetragonal defectuosa localizada preferentemente en los bordes de grano.

Finalmente, es digno de destacar que el aporte fundamental de este trabajo a la Ciencia de los Materiales cerámicos basados en la circona es haber incorporado al óxido de aluminio, material de bajo costo, al grupo de los óxidos aliovalentes que estabilizan la fase tetragonal de la circona, fase siempre anhelada en las aplicaciones de ingeniería debido al enaltecimiento de la tenacidad que su presencia confiere al material.

En segundo lugar, la solución sólida huésped-dopante, no esperada según el diagrama de equilibrio de fases y descrita por una interacción hiperfina no observada antes en otras circonas tetragonales, surge como la responsable de la mejor estabilización de la fase tetragonal en matrices de circona y del enaltecimiento de la tenacidad en matrices de circona estabilizada con alúmina.

La posibilidad de aumentar la concentración de solución sólida en circonas estabilizadas con alúmina surge así como una finalidad promisoriosa en lo que respecta a las propiedades estructurales de las circonas. La continuación de esta investigación prevé la obtención y ensayo mecánico de compactos cerámicos con alto contenido de solución sólida



circona-alúmina, sintetizados variando distintos parámetros como pueden serlo el grado de acidez de las soluciones precursoras, la presión de compactación y la temperatura de sinterizado. Asimismo, se intentará producir por el método químico y caracterizar a escala nanométrica sistemas ternarios  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  para estudiar el grado de competencia de los óxidos dopantes en la estabilización de la fase tetragonal de la circona.

Para finalizar, es digno de mencionar que las conclusiones más importantes de este trabajo pudieron establecerse gracias al carácter extremadamente localizado de la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas.

