COMPORTAMIENTO MECÁNICO A BAJA TEMPERATURA DE MATERIALES BASADOS EN CIRCONIA TETRAGONAL DEL SISTEMA TERNARIO ZrO_2-TiO_2-CeO_2

F. Capel, P. Durán y C. Moure
Departamento de Electrocerámica
Instituto de Cerámica y Vidrio, Camino de Valdelatas, s/n, 28049. Madrid

Resumen. A partir de mezclas de circonia monoclínica (ZrO_2), dióxido de titanio (TiO_2) y oxalato de cerio [$Ce_2(C_2O_4)_3$ $9H_2O$] se han preparado materiales policristalinos de circonia tetragonal, consiguiéndose muestras totalmente densificadas en el rango de temperaturas de 1300 a 1600 ºC. Composiciones que presentan buenas propiedades mecánicas a temperatura ambiente se han sometido a un proceso de envejecimiento en nitrógeno líquido (< 15 ppm de H_2O) durante más de 1500 horas. De los resultados obtenidos se deduce que algunas composiciones retienen la fase tetragonal y no presentan ningún tipo de degradación mecánica apreciable, lo cual nos indica que podrían utilizarse como materiales estructurales para aplicaciones criogénicas.

Abstract. Starting from mixtures of monoclinic zirconia (ZrO_2), titanium dioxide (TiO_2) and cerium oxalate as raw materials, TZP-based materials have been prepared. After isopressing fully densified bodies were attained in the temperature range of 1300 to 1600 ºC. Compositions whit good mechanical properties at room temperature were aged in liquid nitrogen (<15 ppm of H_2O) during 1500 h. After aging the obtained results showed that some compositions retained tetragonal phase and they do no present appreciable mechanical degradation, leading to assume that they could be used as candidate structural materials for cryogenic applications.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen pocos trabajos relacionados con el sistema ternario ZrO_2-TiO_2-CeO_2. Un primer estudio fue llevado a cabo por Longo y col. [1], los cuales establecieron la existencia de un rango relativamente amplio de solución sólida tipo circonia tetragonal. Eligiendo la composición límite del campo tetragonal en el sistema binario ZrO_2-CeO_2, (18 moles % de CeO_2) le añadieron 9.5 moles % de TiO_2, encontrando que a 1600 ºC se formaba una solución sólida de circonia tetragonal conteniendo una cierta cantidad de fase vitrea. Esta fase vítrea estaba ausente cuando no se añadía TiO_2.

La formación de fase tetragonal en el sistema ternario fue estudiada por Pandolfelli y col. [2]. El autor se limitó a una sola composición: 77.04 moles % de ZrO_2, 17.5 moles % de TiO_2 y 5.81 moles % de CeO_2 y encontró que se podía obtener materiales completamente densos por sinterización a 1350 ºC durante 2 horas. Los materiales presentaban una elevada resistencia a la transformación t-m inducida por tensión, lo cual conducía a una resistencia mecánica más baja y, particularmente, tenacidades también más bajas en comparación con la circonia tetragonal comercial.

La importancia de los materiales cerámicos policristalinos de circonia tetragonal (TZP) se basa en que presentan unas buenas propiedades térmicas y mecánicas y una buena resistencia al desgaste. La transformación martensítica (t-m) [3,4] en la zona de avance de la grieta es la responsable del reforzamiento por transformación de la circonia parcialmente estabilizada y de los materiales cerámicos de circonia. De ahí que para el reforzamiento por transformación [5-7] sea necesario la presencia de la fase tetragonal de la circonia en las condiciones del ensayo [8].

Para conseguir materiales TZP con buenas propiedades mecánicas, es necesario obtener microestructuras muy homogéneas y que no contengan fase monoclínica que pueda actuar como centro de concentración de tensiones que generen fisuras.

El objeto del presente trabajo es el estudio del comportamiento mecánico de materiales del sistema ternario ZrO_2-TiO_2-CeO_2 que han sido sometidos a un proceso de envejecimiento en nitrógeno líquido seco (<15 ppm de H_2O) durante más de 1500 horas.

Swain [9] demostró que la tenacidad a la fractura de materiales Mg-PSZ y Y-TZP disminuía a temperaturas por debajo de alrededor de 173 K. Marshall y col. [10] estudiaron composiciones de Mg-PSZ (9 moles %) y encontraron que la tenacidad a la fractura se reducía de 13 a 6 $MPam^{1/2}$ por debajo de 173 K. Ello era debido a un incremento de la cantidad de transformación espontánea a dichas temperaturas.

Lai-Feng Li y col. [11] estudiaron las propiedades mecánicas de composiciones en el sistema Ce-TZP para aplicaciones criogénicas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Teniendo en cuenta los límites de existencia de la fase tetragonal establecidos para los sistemas ZrO_2-CeO_2 y ZrO_2-TiO_2, se han preparado varias composiciones de circonia tetragonal en el sistema ternario ZrO_2-TiO_2-CeO_2. Para lo cual se han mezclado cantidades correspondientes de circonia monoclínica, dióxido de titanio y oxalato de cerio en un molino de atricción con isopropanol durante 2 horas, usando bolas de circonia. Los polvos, una vez secados, fueron calcinados a 900 ºC y posteriormente disgregados en el molino de atricción, secados y tamizados ya que el tamaño de partícula, forma y estado de aglomeración juega un papel fundamental en el proceso de densificación y, por tanto, en su microestructura. Para obtener las muestras objeto de estudio, los polvos se prensaron isostáticamente a 200 MPa. La sinterización de las muestras se hizo en un horno eléctrico entre 1200 y 1600 ºC durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento de 2 ºC/min y el enfriamiento de las mismas de realizó dentro del horno. En la Fig. 1 se representa el diagrama de flujo correspondiente a la preparación de los materiales.

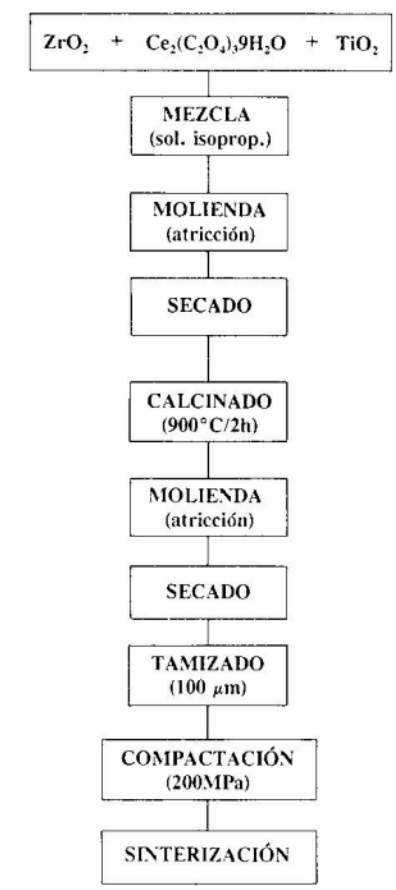


Fig. 1. Diagrama de flujo para la preparación de los materiales del sistema ZrO_2-TiO_2-CeO_2

Por difracción de rayos-X se han podido detectar cuales son las fases que aparecen a medida que aumenta la temperatura de sinterización La determinación de dichas fases y la medida de los parámetros de red de las soluciones sólidas se ha llevado a cabo mediante un difractómetro Siemens D-5000 conectado a un PC, usando la radiación Kα del cobre (λ=1.5418 Å).

El tamaño de partículas de los polvos calcinados se determinó mediante la técnica de sedimentación y la densidad de las muestras sinterizadas, se midió por el método de Arquímedes en agua.

El estudio de la microestructura se hizo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Puesto que todas las composiciones estudiadas en el rango de 1300 a 1600 ºC eran enfriadas hasta 500-600 ºC en pocos minutos, se puede considerar que la microestructura observada se corresponde con la del nivel térmico en el que han sido sinterizadas, es decir, se ha congelado el equilibrio a alta temperatura.

La caracterización mecánica de las muestras se llevó a cabo mediante la medida de los parámetros de dureza Vickers Hv, módulo de Young E, y tenacidad K_{IC}. Para dichas determinaciones se utilizó la técnica de indentación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Teniendo en cuenta los límites de existencia de la fase tetragonal establecidos para los sistemas binarios ZrO_2-CeO_2 y ZrO_2-TiO_2, se definieron una serie de composiciones en el sistema ternario ZrO_2-TiO_2-CeO_2, y cuyas fases encontradas fueron estudiadas por difracción de rayos-X. El estudio del comportamiento mecánico se llevó a cabo solamente en aquellas composiciones que presentaban la fase tetragonal a temperatura ambiente. En la Tabla 1 se presentan las composiciones seleccionadas.

Tabla 1. Composiciones seleccionadas en el sistema ternario, ZrO_2-TiO_2-CeO_2.

MUESTRA	ZrO_2	TiO_2	CeO_2
1Ti-10CeTZP	89	1	10
2Ti-10CeTZP	88	2	10
3Ti-10CeTZP	87	3	10
5Ti-10CeTZP	85	5	10
1Ti-12CeTZP	87	1	12
2Ti-12CeTZP	86	2	12
3Ti-12CeTZP	85	3	12
5Ti-12CeTZP	83	5	12
4Ce-15TiTZP	81	15	4
6Ce-15TiTZP	79	15	6
8Ce-15TiTZP	77	15	8

En la Fig. 2 se representa la evolución de la densidad relativa de algunos materiales obtenidos en función de la temperatura, para un tiempo de sinterización de 2 horas.

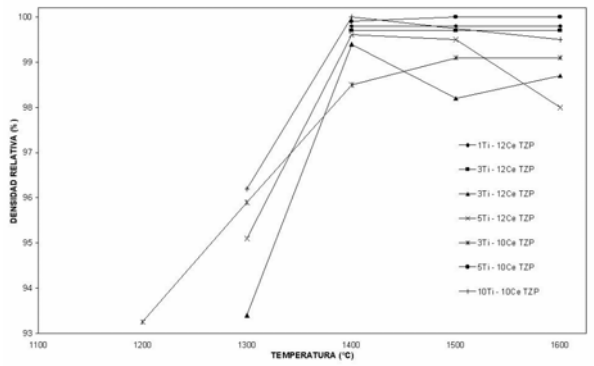


Fig. 2. Evolución de la densidad relativa con la temperatura.

El proceso de sinterización presenta dos etapas bien definidas; la primera hasta 1350-1400 ºC, en la que la densificación es muy rápida y la segunda, por encima de 1400 ºC, en donde la densidad de los materiales permanece prácticamente constante. Este comportamiento indica que en la primera etapa se produce todo el proceso de eliminación controlada de los poros hasta alcanzar el nivel máximo de densificación en cada caso. Por encima de dicha temperatura, lo que predomina es el proceso de crecimiento de grano con eliminación o no de la porosidad residual existente en los bordes de grano o, en el caso más desfavorable, en el interior de los mismos.

Como se observa en la Fig. 2, un número importante de composiciones presentan densidades por encima del 98 % respecto de la teórica, lo que indica que, en principio, dichos materiales tendrán un buen comportamiento mecánico.

En la Fig. 3 se presenta la evolución microestructural de una composición rica en cerio (5Ti-12CeTZP) con la temperatura de sinterización. La única fase detectada hasta 1500 ºC es la fase tetragonal, que presenta una microestructura de granos equiaxiales pequeños. Un hecho importante a resaltar es que el tamaño de grano aumenta considerablemente en este intervalo de temperatura pero, a pesar de ello, la fase tetragonal permanecía estable a temperatura ambiente, luego el tamaño crítico de grano para la transformación tetragonal-monoclínica no ha debido ser alcanzado.

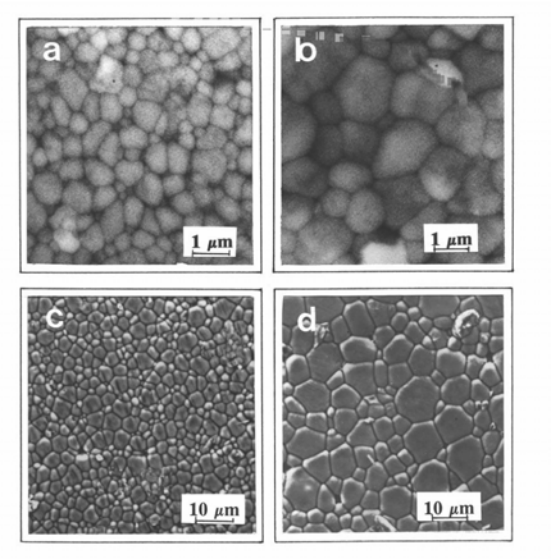


Fig.3. Evolución de la microestructura de la muestra 5Ti-12CeTZP con la temperatura: a) 1200 ºC; b) 1350 ºC; c) 1500 ºC y d) 1600 ºC.

En la Fig. 4 aparece la evolución microestructural que de una composición rica en TiO_2 (6Ce-15TiTZP). A 1400 ºC presenta fase tetragonal y a 1500 ºC los granos de circona tetragonal aparecen llenos de maclas como consecuencia de la transformación parcial a monoclínica, confirmando los resultados de DRX.

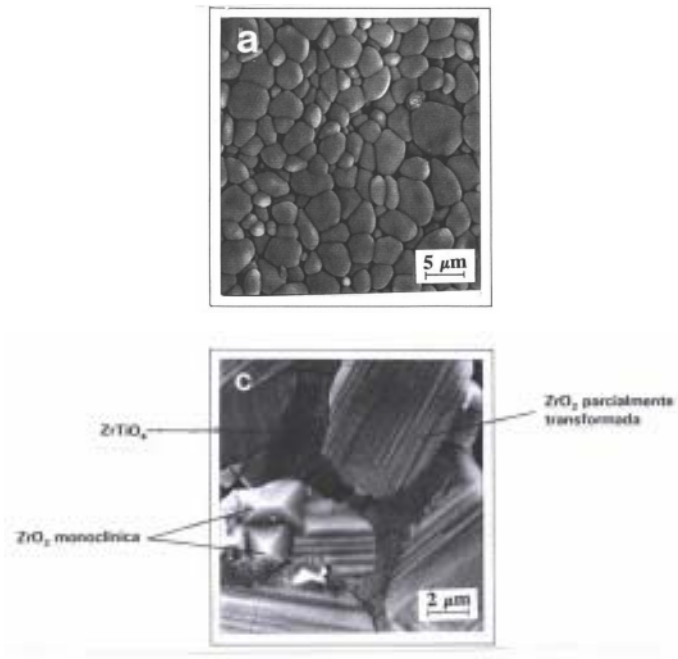


Fig. 4. Evolución microestructural de la muestra 6Ce-15TiTZP con la temperatura; a) 1400 ºC y b)1500 ºC.

En las Tablas 2 y 3 se presentan las características físicas de las muestras a temperatura ambiente para los dos grupos de composiciones estudiadas.

Tabla 2. Características físicas de las muestras del sistema ternario ZrO_2-TiO_2-CeO_2 ricas en TiO_2.

Mª	Tª Sint. (ºC)	Densidad Rel. (%)	Hv (GPa)	K_{IC} (MPa $m^{1/2}$)	E (GPa)
4Ce - 15Ti TZP	1300	98	8.97	7.0	208
	1400	97	8.85	7.5	210
	1500	94	8.80	7.0	199
6Ce - 15Ti TZP	1300	98	8.96	4.8	150
	1400	97	8.60	5.2	170
	1500	92	7.47	5.6	172
8Ce - 15Ti Tzp	1300	96	8.60	4.3	150
	1400	95	8.50	4.4	149
	1500	91	6.78	3.4	125

Tabla 3. Características físicas de las muestras del sistema ternario ZrO_2-TiO_2-CeO_2 ricas en CeO_2.

Mª	Tª Sint. (ºC)	Densidad (g/cm^3)	Hv (GPa)	K_{IC} (MPa $m^{1/2}$)	E (GPa)
1Ti - 12Ce TZP	1300	5.55	6.88	4.47	124
	1400	6.17	10.60	5.96	175
	1500	6.15	10.50	6.94	151
2Ti - 12Ce TZP	1300	6.00	10.28	5.51	118
	1400	6.04	9.93	4.90	113
	1500	6.01	9.09	6.05	134
5Ti - 12Ce TZP	1300	5.80	8.74	4.27	157
	1400	6.13	9.74	5.09	160
	1500	6.12	10.60	5.31	174
10Ti - 12Ce TZP	1300	5.98	9.53	3.28	146
	1400	5.95	9.73	3.60	165
	1500	5.87	8.00	4.75	145

Con objeto de conocer la estabilidad mecánica a baja temperatura (temperaturas criogenéticas), se realizaron dos tipos de ensayos en las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas:

a).Un primer ensayo consistió en seleccionar un grupo de muestras, que presentaban fase tetragonal, y someterlas a un proceso de envejecimiento durante más de 500 horas en nitrógeno líquido (<15 ppm de H_2O). Posteriormente se analizaron las muestras por difracción de rayos-X para conocer la permanencia o no de la fase tetragonal y a continuación se caracterizaron mecánicamente. En la Tabla 4 se muestran algunas de las composiciones, sinterizadas a 1500 ºC/2h, las características físicas antes y después del proceso de envejecimiento en nitrógeno líquido.

Tabla 4. Dureza, tenacidad y módulo de Young de algunas composiciones antes y después del ensayo de envejecimiento en nitrógeno líquido.

MUESTRA	K_{IC} (MPa.$m^{1/2}$)	Hv (GPa)	E (GPa)
1Ti-12CeTZP	6.15	10.50	151
N_2/500 h	**6.00**	**10.50**	**130**
2Ti-12CeTZP	6.01	9.00	134
N_2/500 h	**6.01**	**9.01**	**119**
5Ti-12CeTZP	5.31	10.60	160
N_2/500 h	**4.02**	**10.60**	**127**
10Ti-12CeTZP	4.75	8.00	145
N2/500 h	**3.50**	**8.00**	**109**
4Ce-15TiTZP	7.00	8.80	199
N_2/500 h	**6.00**	**8.75**	**173**
6Ce-15TiTZP	7.45	7.47	172
N_2/500 h	**5.98**	**7.45**	**150**
8Ce-15TiTZP	3.40	6.78	125
N_2/500 h	**3.00**	**6.75**	**100**

De los estudios por difracción de rayos-X se deduce que la fase tetragonal permanece en todas las composiciones estudiadas después de someterlas al ensayo de envejecimiento a la temperatura del nitrógeno líquido. Sin embargo en la circonia tetragonal comercial (Tosoh), la transformación de fase en las mismas condiciones era de hasta el 50% [12].

Como puede observarse los valores de dureza apenas varían en ninguna de las muestras, manteniéndose prácticamente constantes en todas ellas. La tenacidad en aquellas composiciones con bajo contenido en TiO_2 tampoco varía, sin embargo, sí disminuye ligeramente en las otras composiciones con altos contenidos en TiO_2. Los valores del módulo de Young disminuyen sustancialmente en todas las muestras sometidas a envejecimiento.

b). Un segundo ensayo realizado con otro grupo de composiciones seleccionadas consistió en la determinación de la tenacidad a la temperatura

ambiente y posteriormente someterlas a un proceso de envejecimiento en nitrógeno líquido durante más de 1700 horas.

Una vez finalizado el ensayo de envejecimiento se midió el crecimiento experimentado por las grietas radiales de superficie mediante microscopía óptica y las fases presentes por difracción de rayos-X.

En la Tabla 5 se presentan los valores de tenacidad inicial que presentaban las muestras antes del ensayo de envejecimiento, y el crecimiento relativo de las grietas radiales así como las fases presentes después de dicho ensayo. La temperatura de sinterización de las distintas muestras fue de 1500 ºC, a excepción de las señaladas entre paréntesis.

Tabla 5. Tenacidad inicial y crecimiento de grietas radiales y fases presentes después del ensayo de envejecimiento en N_2 líquido durante 1700 horas.

MUESTRA	K_{Ic} (MPa $m^{1/2}$)	$\Delta C/C_o$ (%)	FASES
1Ti - 12Ce TZP	6.94	2	T
2Ti - 12Ce TZP	6.05	4	T
3Ti - 12Ce TZP	5.95	7	T
5Ti - 12Ce TZP	5.09	3	T
10Ti - 12Ce TZP	4.25	5	T
3Ti - 10Ce TZP (1400º C)	12.49	35	T + M
3Ti - 10Ce TZP	13.72	30	T + M
3Ti - 10Ce TZP (1600º C)	12.00	24	T + M
5Ti - 10Ce TZP	9.00	9	T
10Ti - 10Ce TZP	6.70	8	T

De los resultados obtenidos se deduce que aquellas composiciones que presentaban un valor de tenacidad muy alto, como son la serie 3Ti-10CeTZP, han sufrido una transformación de fase después de someterlas al ensayo de envejecimiento, con un crecimiento exagerado de las grietas radiales de superficie. Las otras muestras que inicialmente presentaban valores de tenacidad medio y bajo, no han sufrido alteración alguna de la fase tetragonal.
Se ha observado por microscopía electrónica de barrido la microestructura de las muestras indentadas. En la Fig. 5 se muestra la microestructura de la muestra 3Ti-10CeTZP indentada antes de someterla al tratamiento de envejecimiento y en la Fig. 6 se presenta la misma muestra después del tratamiento de envejecimiento.

Como puede observarse la grieta crece de forma intergranular, bordeando los granos y la microestructura que presenta la muestra después del ensayo de envejecimiento, es una microestructura muy abierta con los granos muy separados y muchas microgrietas entre los mismos debido a la transformación de fase t-m.

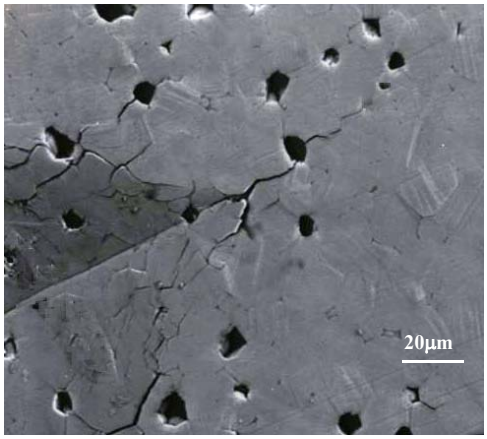


Fig.5. Microestructura de la muestra 3Ti-10CeTZP indentada antes de somenterla al ensayo de envejecimiento en N_2 líquido.

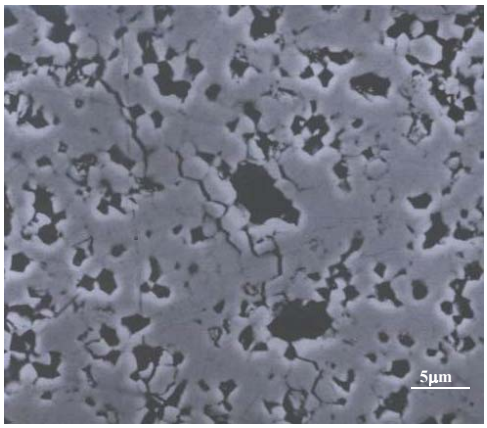


Fig. 6. Microestructura de la muestra 3Ti-10CeTZP indentada, después del tratamiento de envejecimiento.

En la Fig. 7 y 8, se muestran las microestructuras, observadas por microscopía óptica, de la muestra 5Ti-10Ce TZP, antes y después del ensayo de

envejecimiento en N_2 líquido. Dicha muestra ha matenido la fase tetragonal y ha experimentado un crecimiento de las grietas radiales respecto de la inicial del 9%.

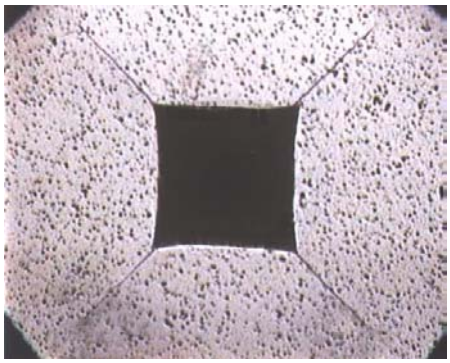


Fig. 7. Microestructura de la muestra 5Ti-10Ce TZP, observada por microscopía óptica (x170) antes del ensayo de envejecimiento.

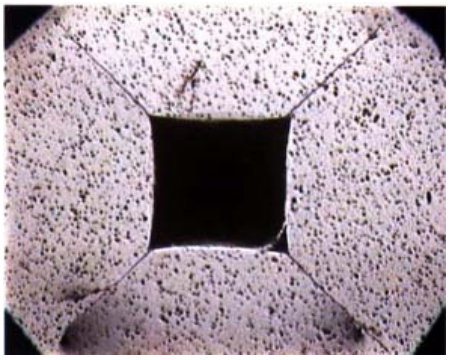


Fig. 8. Microestructura de la muestra 5Ti-10Ce TZP, observada por microscopía óptica (x170), después del ensayo en N_2 líquido.

4. CONSIDERACIONES FINALES

A la vista de los resultados experimentales obtenidos se pueden hacer las siguientes consideraciones finales:

a) Los materiales cerámicos de circonia tetragonal del sistema ternario, ZrO_2-TiO_2-CeO_2 presentan densidades por encima del 98% respecto de la teórica después de sinterizadas a 1500 ºC.

b) Las composiciones estudiadas dentro del sistema xTi-12CeTZP y xCe-15TiTZP, mantienen la fase tetragonal y no presentan degradación mecánica (tenacidad) cuando se someten a temperaturas del N_2 líquido durante más de 500 horas.

c) Muestras previamente fisuradas por indentación han soportado un ensayo de envejecimiento de más de 1700 horas en nitrógeno líquido mantienendo la fase tetragonal sin apenas degradación mecánica. Dichos materiales con tenacidades hasta de 9MPa.$m^{1/2}$, podrían se candidatos para aplicaciones criogénicas. Sin embargo estudios más detallados deberían hacerse para soportar esta sugerencia.

REFERENCIAS

[1] Longo, V. And Zodda, L. Ceramurgia 4(1), 3-10 (1974).
[2] Pandolfelli, V.C. Rodrigues J.A. and Stevens, R. J. Mater. Sci.,**26**, 5327-34 (1991).
[3] Bailey, J.E. Proc.Roy.Soc., **279A**, 390 (1964).
[4] Subbarao, E.C. Maiti, H.S. and Srivastava, K.K. Phys. Status Sol., 9, **A21** (1974).
[5] Porter, D.L. Evans A.G. and Heuer, A.H. Acta Met., 1649 **27** (1979).
[6] Evans A.G. and Heuer, A.G. J. Amer. Ceram. Soc., 241 **63** (1980)
[7] Evans, A.G. Burlingame N. and Drory, M. Acta Met., 477 **29** (1981).
[8] W. Pyda and K. Haberko, Ceramics International 113-118 **13** (1987).
[9] Veitch, S. Marmach, M. And Swain, M.V. Advanced Structural Ceramics, pp.97-106. MRS Symposium Proceedings, Edited by Becher, P.F. Swain, M.V. and Somiya, S. Materials Recearsh Society, Pittsburgh PA. 1987.
[10] Marshall, D.B. James, M.R. and Porter, J.R. J. Am. Ceram. Soc., 72 [2] 218-27 (1989).
[11] Lai-Feng Li. Yi-Yi Li Sbaizero, O. And Meriani, S. J. Am. Ceram. Soc. 80 [4]1005-1008 (1997).
[12] Watanabe, M. Lio, S. and Fuknura, I. in Advances in Ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia, p.391, Edit by Claussen, Ruhle, M. and Heuer, A.H.. The Amer. Ceram. Soc. Columbus, OH. (1984).