

CIRCONIA FINAMENTE MOLIDA Y CIRCONIA DOPADA CON MgO: APARICION DE UNA NUEVA ESTRUCTURA COMUN

M.C. Caracoche⁽¹⁾, P.C. Rivas⁽²⁾, A.F. Pasquevich⁽¹⁾ y A. R. López García⁽³⁾
Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

A. Scian⁽³⁾ y E. Aglietti⁽³⁾

*Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica,
Cno. Centenario y 506, 1897 Gonnet, Provincia de Buenos Aires.*

Muestras de badeleyita (ZrO_2 monoclinica) molidas finamente durante diferentes tiempos y cerámicas de circonia estabilizadas fabricadas por adición de 6, 14 y 20 % molar de MgO fueron caracterizadas por difracción de rayos X y espectrometría Raman (E_r). Posteriormente se determinó la abundancia de fases presentes mediante el método hiperfino de las Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en Tiempo (CAPDT). Tanto la molienda más prolongada que llevó a un tamaño de cristalito de 145 Å como la adición del óxido dopante condujeron a la aparición de una fase desordenada que pudo ser caracterizadas como una nueva estructura tetragonal de la circonia, metaestable, no transformable por enfriamiento y con alto contenido de defectos, similar a la encontrada en circonias dopadas con óxido de ytrio.

INTRODUCCION

La circonia es un material refractario notable debido a su muy alta temperatura de fusión, baja conductividad térmica y alta resistencia a la corrosión. A temperatura ambiente (TA) su estructura es monoclinica (m), transformándose en forma reversible a tetragonal (t) cerca de los 1150 °C y a cúbica (c) cerca de los 2300°. Para evitar la ruptura del material que tiene lugar debido a la primera transformación e impide su uso como cerámica avanzada, se hace necesario estabilizar la circonia en una de sus variedades de alta temperatura. Se ha observado que la fase tetragonal aparece a bajas temperaturas cuando el tamaño de cristalito es suficientemente pequeño^(1,2), por la presencia de impurezas⁽³⁾ o durante la termólisis de algunas sales de circonio⁽⁴⁾. Por otro lado, la adición de óxidos estabilizantes cúbicos de metales bi o trivalentes suficientemente electropositivos puede también estabilizar la fase cúbica (FSZ) o bien una mezcla de los polimorfos cúbico, tetragonal y/o monoclinico (PSZ)⁽⁵⁾.

El objetivo de este trabajo ha sido: i) producir circonias estabilizadas mediante técnicas de fabricación controlada - molienda fina de la badeleyita o agregado de MgO- y ii) determinar el contenido de las fases presentes a temperatura ambiente ya

que esta característica tiene una profunda influencia sobre las propiedades del material. En el caso de las muestras dopadas, esta investigación apunta además a contribuir a la clarificación del diagrama de equilibrio ZrO_2 -MgO⁽⁶⁾.

PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras fueron primeramente caracterizadas por rayos X y ER. En el caso de las muestras molidas se midió además el tamaño promedio de cristalito. La composición de gases presentes fue determinada sin ambigüedad y cuantitativamente mediante la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en Tiempo.

El método TDPAC consiste en la medida de la interacción hiperfina entre el momento cuadrupolar de ciertos núcleos radioactivos en la red (en nuestro caso ^{181}Ta obtenidos por activación neutrónica de los ^{180}Hf existentes como impureza del circonio) y el gradiente de campo eléctrico extranuclear (GCE) que surge de la distribución de cargas de su entorno. La manifestación experimental de esta interacción, la función anisotropía $R(t)$ o espectro CAPDT (ver figura 1), describe la perturbación que afecta a la distribución angular de una cascada gama-gama del núcleo sonda (siendo t la separación temporal entre ambas radiaciones) debido a la presencia del GCE característico de la red. Dicha perturbación está parametrizada por las cantidades ω_Q (frecuencia cuadrupolar de la interacción, proporcional a la mayor componente V_{zz} del GCE), η o parámetro de asimetría del GCE y

(1) Investigador Comisión Investigaciones Científicas Provincia de Buenos Aires

(2) Miembro Carrera de Apoyo CONICET

(3) Investigador CONICET

teracción, proporcional a la mayor componente V_{zz} del GCE), η o parámetro de asimetría del GCE y δ , el ancho de la distribución de frecuencias. La técnica permite además distinguir varios entornos cristalinos no equivalentes, si los hubiera, y determinar sus abundancias relativas f_i .

los picos de difracción disminuyen en intensidad y se ensanchan, aumentando además el fondo correspondiente al material desordenado. La Tabla I lista los parámetros cuadrupolares de las interacciones hiperfinas deducidos de los ajustes de los espectros CAPDT de la figura 1 (izquierda).

De ella puede concluirse que :

* El polvo original es heterogéneo: además de la fase monoclinica, presenta una segunda fase que denotaremos por (t'), de frecuencia similar a la de (t) pero de mayores parámetro de asimetría y distribución.

* El efecto de la molienda se manifiesta en M_{10} y M_{20} por la aparición de una interacción (m') en lugar de (t'). En M_{40} , en cambio, reaparece esta última. Ambas interacciones, al igual que la que caracteriza a la fase (m), presentan anchos de distribución de frecuencias crecientes a medida que aumenta el tiempo de la molienda.

b) Muestras de ZrO_2 dopadas con MgO

Cantidades de 6, 14 y 20% molar de MgO fueron agregadas al ZrO_2 por el método de coprecipitación. Las muestras, denominadas A, B y C respectivamente, fueron sinterizadas a 1650 °C durante 50 minutos y luego sometidas a templado. Una cuarta muestra D, con 14% molar del MgO, fue producida en forma similar pero enfriada a TA en aproximadamente 2 horas.

La Tabla II presenta la información sobre la composición de gases en las cuatro muestras, deducida a partir de los resultados ER, rayos X y CAPDT (ver figura 1, derecha). En todos los casos se observa que se ha estabilizado una fase diferente de la monoclinica, aunque también esta última aparece en la muestra A.

Mientras que la difracción de rayos X no permitió discernir entre las fases (t) y (c), la ER sobre la muestra B acusó nítidamente los picos característicos de la fase t^(8,9) y la técnica CAPDT, una única interacción hiperfina definida en el parágrafo a) y la Tabla I como (t'). Esta correspondencia entre la estructura tetragonal y la interacción (t') vuelve a presentarse en A (43%), C (89%) y D (86%).

DISCUSION

1. Resulta evidente de la Tabla II que la fase estabilizada en las muestras A, B, C y D, reconocida como tetragonal por la ER, no presenta los parámetros cuadrupolares característicos de la fase

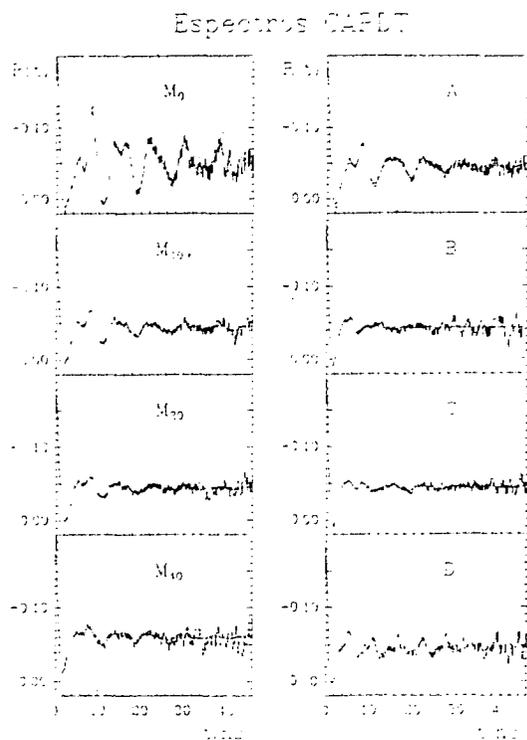


Figura 1: Espectros CAPDT de las muestras molidas (izquierda) y dopadas con MgO (derecha). Las líneas llenas son los mejores ajustes.

Estas cuatro cantidades, que caracterizan cada sitio, surgen del mejor ajuste de curvas teóricas adecuadas a las curvas $R(t)$ y constituyen la identificación de la red cristalina a nivel nanoscópico. Las interacciones hiperfinas de las fases (m) y (t) han sido determinadas en nuestro Laboratorio con anterioridad⁽⁷⁾.

RESULTADOS

a) Muestras molidas

Fino polvo de badeleyita comercial BDH r.a. de tamaño de cristalito de 375 Å (muestra M_0) fue molido durante 10, 20 y 40 minutos (muestras M_{10} , M_{20} y M_{40}) alcanzándose en la molienda más prolongada los 145 Å. Tanto los resultados de difracción de rayos X como de ER muestran nítidamente la presencia de circonia (m). Se observó que con el aumento del tiempo de molienda

tetragonal pura⁽⁷⁾.

Es digno de mencionarse que la misma interacción fue encontrada por algunos de los autores (M.C.C. y A.R.L.G) en un trabajo anterior⁽¹⁰⁾, donde, partiendo de $ZrCl_4$ hidrolizado, aparecía por termólisis como una etapa intermedia entre ZrO_2 . Este hecho, sumado a que en el presente trabajo (t') también aparece en la badeyelita comercial BDH, de pureza relativa, y en la muestra M_{40} , de tamaño de cristalito compatible con el determinado en las ultrafinas partículas de la fase tetragonal metaestable de circonia⁽¹⁾, nos induce a proponer *la existencia a bajas temperaturas de una nueva estructura tetragonal para la circonia, caracterizada nanoscópicamente por un GCE de frecuencia cuadrupolar similar a la de la fase (t) pero asimétrico y altamente distribuido, que puede ser asociado a una fase tetragonal distorsionada o falta de estequiometría y con un grado de desorden importante*. En efecto, todas las causas citadas que dan lugar a esta fase involucran procesos que pueden distorsionar sustancialmente la red cristalina de la circonia.

2. La figura 2 muestra el diagrama de equilibrio de fases ZrO_2 - MgO ⁽⁶⁾. Las condiciones del presente experimento, señaladas en la figura, indican que las fases estabilizadas deberían poseer las siguientes estructuras:

A: (c) + (t) , B y D: (c), C: (c) + MgO ,

en desacuerdo con lo determinado en este trabajo.

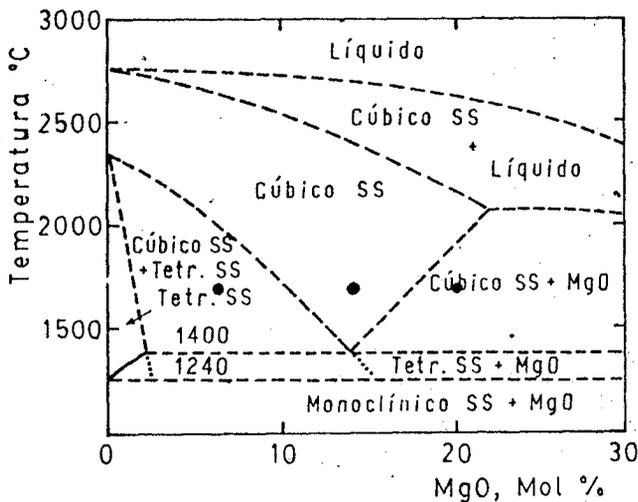


Figura 2: Diagrama de fases ZrO_2 - MgO ⁽⁶⁾. Los círculos llenos indican las condiciones del presente experimento.

Esta controversia podría explicarse considerando que las aleaciones basadas en circonia presentan coeficientes de difusión de cationes muy bajos, lo cual da lugar a una muy lenta aproximación al equilibrio de fases. Ello torna críticas las condiciones de sinterizado y las velocidades de enfriamiento en la determinación de la microestructura y composición de las fases estabilizadas. Así, de no haberse alcanzado el equilibrio durante el sinterizado, el enfriamiento al que se sometió a las muestras habría provocado las transformaciones:

- * (t) \rightarrow (m) martensítica, en la muestra A
- * (c) \rightarrow (t') en todas las muestras, siendo esta fase retenida en los enfriamientos.

El enfriamiento lento sufrido por la muestra D habría permitido, además, la estabilización de la fase tetragonal pura, no distorsionada, en una proporción suficientemente baja como para no realizar luego la transición a(m).

Para finalizar, es digna de remarcar la bondad de la técnica CAPDT, que a través de las distintas fases cristalinas, posibilitó proponer la existencia de una nueva fase tetragonal para la circonia no incluida en los diagramas de equilibrio de fases ZrO_2 - MgO conocidos. Avalando esta propuesta, la aparición de una estructura tetragonal de características similares a las de la fase (t') no transformable propia del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 (11) ha sido recientemente observada en pequeños granos de una aleación ZrO_2 - MgO fabricada por un proceso de fusión y rápida solidificación⁽¹²⁾.

Fases	m				t'				m'			
	f%	ω_Q	η	δ	f%	ω_Q	η	δ	f%	ω_Q	η	δ
M ₀	81 ₃	124 ₁	.33 ₁	.04 ₁	19 ₃	171 ₃	.53 ₃	.09 ₁	--	--	--	--
M ₁₀	34 ₁	124 ₁	.36 ₁	.07 ₁	--	--	--	--	66 ₁	138 ₄	.57 ₂	.24 ₁
M ₃₀	23 ₁	123 ₁	.36 ₁	.08 ₁	--	--	--	--	77 ₁	136 ₄	.55 ₂	.25 ₁
M ₄₀	23 ₁	126 ₂	.36 ₁	.09 ₁	77 ₃	165 ₂	.48 ₂	.27 ₁	--	--	--	--

TABLA I: Composición de fases cristalinas y parámetros cuadrupolares hiperfinos correspondientes a las muestras molidas. Las frecuencias cuadrupolares ω_Q están expresadas en Mrad s⁻¹.

Muestra Técnica	A	B	C	D
Rayos X	(m) + (c/t)	(c/t)	(c/t) + x	(c/t)
ER	(m) + (t)	(t)	(t) + x	--
CAPDT	t' (43%) 2	t' (100%)	t' (89%) 3	t' (86%) 2
	m (57%) 1		x (11%) 2	t (14%) 2

TABLA II: Resultados de difracción de rayos X, ER y CAPDT de las muestras dopadas con MgO. C/T indica la existencia de la fase cúbica o la tetragonal. X denota una fase o compuesto no identificado.

REFERENCIAS

- J. E. Bailey, D. Lewis, Z. M. Librant y L.J. Porter, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 71 (1972)25.
- R.C. Garvie y M.F. Goss, *J. Mater.Sci.* 21 (1986)1253.
- R. Cypres, R. Wolle y J.Raucq, *Ber. Deut. Keram. Ges* 40 (1963)527.
- R.C. Garvie, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 1238.
- R. C. Garvie, R. H. Hannink y R. T. Pascoe, *Nature* 258 (1975)703. F.F. Lange, *J. Mater. Sci.* 17 (1982)225.
- C.F. Grain, *J. Am.Ceram. Soc.* 50 (1967)288.
- M.C. Caracoche, M.T. Dova, A.R. López García, J. A. Martínez y P. C. Rivas, *Hyp. Inte.* 39 (1988)117.
- R. Srinivasan, M.B. Harris, S. F. Simpson, R.J. De Angelis y B.H. Davis, *J. Mater. Res.* 3(1988)787.
- D. Michel, M.T.Van Den Borre y A. Ennaciri, in *Advances in Ceramics* vol. 24A (1988) pág. 555
- M.C. Caracoche, M.T. Dova y A.R. López García, *J. Mater. Res.* 5(1990)1940.
- T.Noma, M. Yoshimura, S. Somiya, M. Kato, M. Shibata y H. Seto, in *Advances in Ceramics* vol. 24A (1988) pág. 377.
- C.E. Knapp, K.E. Manwiller y D. B. Arvidson, in *Advances in Ceramics* vol. 24A (1988) pág. 369.