

INFLUENCIA DE LA ADICION DE TiO₂ EN MATERIALES DE CIRCONIA TETRAGONAL 10-12Ce-TZP SOBRE SU COMPORTAMIENTO MECÁNICO

F. Capel, P. Durán
 Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC.
 Dpto. de Electrocerámica
 Ctra. Valencia Km. 24.300, 28500 Arganda del Rey. MADRID

Resumen. Se han preparado materiales cerámicos policristalinos de circonia tetragonal (TZP) con composiciones de 1 a 10 moles % de TiO₂ y 10 a 12 moles % de CeO₂ usando mezclas de circonia monoclinica, dióxido de titanio y oxalato de cerio como materias primas. Se consiguieron muestras totalmente densificadas en el rango de temperaturas de 1400 a 1600°C para composiciones ternarias conteniendo 10 moles % de CeO₂. En las muestras 3Ti-10CeTZP se encontró un máximo de tenacidad (K_{IC}) de aproximadamente 16 MPa m^{1/2} muy superior al que presenta un material TZP comercial sometido a las mismas condiciones.

Abstract. Tetragonal zirconia ceramics (TZP) with compositions ranging from 1 to 10 mol % TiO₂ and 10 to 12 mol % CeO₂ have been prepared using mixtures of monoclinic zirconia titanium dioxide and cerium oxalate as raw materials. Fully densified bodies were attained in the temperature range of 1400°C to 1600°C for ternary compositions containing 10 mol % CeO₂. In the samples 3Ti-10CeTZP a maximum in fracture toughness (K_{IC}) of approximately 16 MPa m^{1/2} was found. This maximum is higher than tetragonal zirconia commercially available ceramics under similarly conditions.

1. INTRODUCCION

De las investigaciones realizadas hasta hoy se puede establecer que los sistemas ZrO₂-TiO₂ y ZrO₂-CeO₂ presentan un amplio rango de composiciones en el que existe la solución sólida de circonia tetragonal (TZP). Sin embargo, no se han podido obtener materiales densos basados en TZP ni en el sistema ZrO₂-TiO₂, ni con menos de 8 moles % CeO₂ en el sistema ZrO₂-CeO₂.¹

Las razones por las cuales la circonia tetragonal, siendo metastable, es retenida a temperatura ambiente son todavía objeto de discusión. Así, factores tales como: un cambio de energía libre en la transformación tetragonal → monoclinica, el contenido de vacantes oxígeno, el radio catiónico y el tamaño de grano crítico para la transformación espontánea deben ser considerados como parámetros importantes para intentar explicar el fenómeno.

La importancia de los materiales cerámicos basados en policristales de circonia tetragonal (TZP) se basa en sus buenas propiedades mecánicas a temperatura ambiente, buena resistencia al desgaste, junto con sus propiedades térmicas. La transformación martensítica de tetragonal → monoclinica de partículas de circonia^{2,3} en la zona de avance de la grieta es la responsable del reforzamiento por transformación^{4,6} de la circonia parcialmente estabilizada y de los materiales cerámicos de circonia. De ahí que el reforzamiento por transformación requiera

la presencia de la circonia en su forma tetragonal en las condiciones del ensayo.⁷

Para conseguir en los policristales de circonia tetragonal unas propiedades mecánicas significativas es necesario obtener microestructuras homogéneas y libres de cualquier cantidad de fase monoclinica, ya que dicha fase puede actuar como núcleo de tensiones y, por tanto, con posibilidad de generar fisuras.

En el presente trabajo se han llevado a cabo una serie de estudios que nos permiten conocer los efectos del TiO₂ sobre la estabilidad, sinterización, microestructura y propiedades mecánicas de los materiales de circonia dopados con óxido de cerio.

2.-PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Se han preparado varias composiciones de circonia tetragonal dopadas con óxido de cerio (10-12 moles %), con adiciones de TiO₂ (1-10 moles %) mediante mezclas de las cantidades correspondientes de circonia monoclinica, 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°C y después disgregados en el molino de atricción, secados y tamizados. Para obtener las muestras correspondientes, los polvos se prensaron isostáticamente a 200 MPa. La sinterización de las mismas se llevó a cabo en un horno eléctrico en el rango de temperaturas de 1300-1600°C durante 2 horas, con una

velocidad de calentamiento de 2°C/min y enfriamiento posterior en el mismo horno.

La determinación de las fases presentes y la medida de los parámetros de red de las soluciones sólidas de la circonia tetragonal se ha llevado a cabo mediante un difractor Siemens D-5000 conectado a un PC, usando la radiación $K\alpha$ del cobre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$).

El tamaño de partículas de los polvos calcinados fue determinado mediante la técnica de sedimentación, y la densidad de las muestras sinterizadas se midió por el método de Arquímedes en agua. La microestructura de las muestras se estudió mediante MEB y el tamaño de grano se midió sobre las micrografías por el método de interceptación. La tenacidad a la fractura K_{IC} y la microdureza H_v se determinaron por la técnica de indentación.

3.-RESULTADOS Y DISCUSION.

En la figura 1 se muestra la variación de la densidad relativa de las dos series de composiciones xTi-10CeTZP y xTi-12CeTZP, sinterizadas a 1400°C durante 2 horas en función del contenido de TiO_2 .

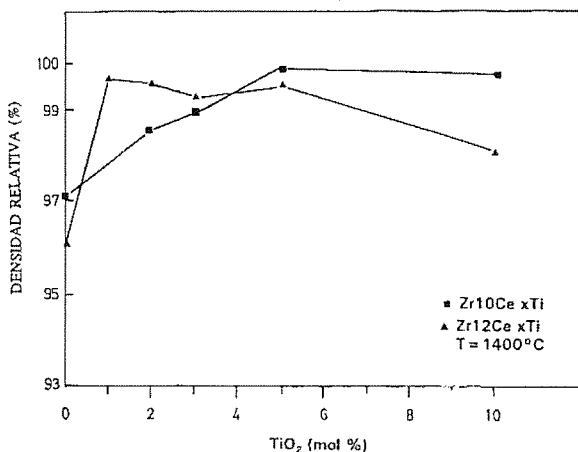


Fig.1.-Variación de la densidad relativa con el contenido de TiO_2 .

Se observa que, a partir de un 1% de óxido de titanio, las densidades están por encima del 98% respecto de la teórica. Dichos valores pueden dar lugar, en principio, a muestras que presenten un buen comportamiento mecánico

La Tabla 1 recoge las características físicas de las muestras estudiadas correspondientes a las composiciones, xTi-10CeTZP. Todas las muestras presentan una única fase que es la tetragonal, a excepción de algunas de ellas que contenían algo de fase monoclinica como son, la composición 5Ti-12CeTZP sinterizada a 1600°C que retenía un 93% de fase tetragonal, y las pertenecientes a

10Ti-12CeTZP, sinterizadas a 1500 y 1600°C que también eran bifásicas (tetragonal + monoclinica). Hay que resaltar que la fase tetragonal era siempre mayoritaria, 70% en el primer caso y 64% en el segundo.

Tabla 1. Características físicas de las muestras estudiadas

MUESTRA	T ^s . Sint. (°C)	Densidad (g/cm ³)	TG (μm)	H _v (GPa)	K _{IC} (MPa·m ^{1/2})	E (GPa)
3Ti-10CeTZP	1300	5.93	0.98	8.78	6.22	172
	1400	6.04	2.07	9.21	12.49	280
	1500	6.09	2.09	9.32	13.72	292
	1600	6.06	2.90	9.71	12.00	290
5Ti-10CeTZP	1300	5.80	1.6	7.20	5.50	122
	1400	6.13	2.00	9.28	8.30	167
	1500	6.27	2.76	8.85	9.00	159
	1600	6.09	3.00	8.20	9.40	150
10Ti-10CeTZP	1300	6.00	1.90	9.50	4.00	160
	1400	6.03	2.60	9.10	4.50	154
	1500	6.19	5.03	8.76	6.70	156
	1600	5.91	9.00	6.65	7.00	160

En la figura 2 se representan los valores obtenidos de resistencia mecánica a flexión, por el método de cuatro puntos, en función del contenido de TiO_2 para ambas series de muestras, xTi-10CeTZP y xTi-12CeTZP, sinterizadas a 1500°C durante 2 horas. Como se puede observar los valores más altos de resistencia mecánica se obtienen para bajos contenidos de TiO_2 y pueden atribuirse a los valores relativamente altos de densidad.

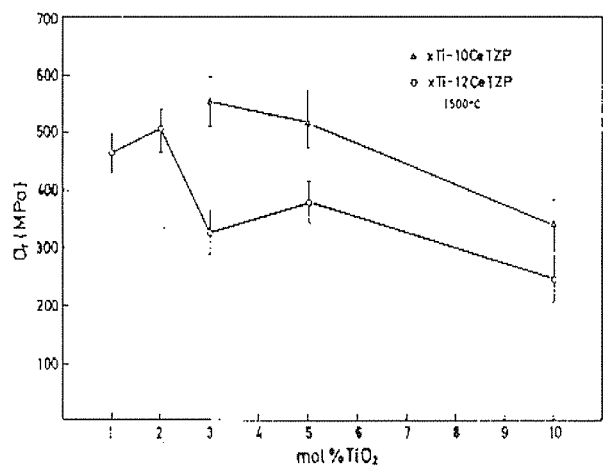


Fig. 2.-Resistencia mecánica a flexión en función del contenido de TiO_2

La figura 3 muestra la fractura que presentan las muestras xTi-12CeTZP con bajo contenido en TiO₂ (1,2, y 3 moles %). Se aprecia que hay un número elevado de granos rotos, lo que indica que una gran parte de la fractura es de tipo transgranular. A medida que aumenta el porcentaje de titanio la fractura es más intergranular, con la existencia de más huecos entre los granos, dando lugar a una cohesión más débil entre los mismos.

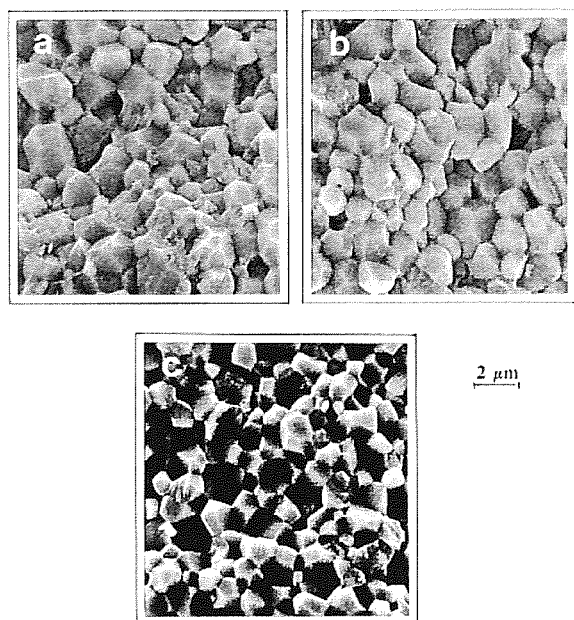


Fig. 3.-Microestructuras de fractura de las muestras: a) 1Ti-12CeTZP, b) 2Ti-12CeTZP y c) 3Ti-12CeTZP, sinterizadas a 1500 °C-2H.

La figura 4 muestra los valores de tenacidad K_{IC} y dureza Vickers H_v , frente al contenido de TiO₂ para una misma temperatura de sinterización 1500°C, para las composiciones xTi-10CeTZP y xTi-12CeTZP. La tenacidad de fractura es una función complicada de la microestructura de las muestras (tamaño de grano, porosidad, tamaño de grietas que presenta) y del efecto del posible reforzamiento por transformación de fase.⁸

Como se puede apreciar en dicha gráfica, el comportamiento mecánico de ambas composiciones es algo diferente. Mientras que en la serie xTi-12CeTZP el valor de tenacidad disminuye ligeramente con el contenido de titanio, aunque a partir de 3 moles % se hace prácticamente constante, sin embargo, en las muestras pertenecientes a la composición xTi-10CeTZP se alcanza un valor máximo de $K_{IC} \approx 14 \text{ MPam}^{1/2}$ para la de 3 moles %, coincidiendo con un valor de máxima densidad para dicha muestra y un tamaño de grano relativamente pequeño. La muestra 3Ti-10CeTZP es la que también presenta el valor más alto de σ_f . Los valores de dureza apenas varían con el contenido de titanio para esta temperatura, estando todos comprendidos entre 8 y 11 GPa aproximadamente.

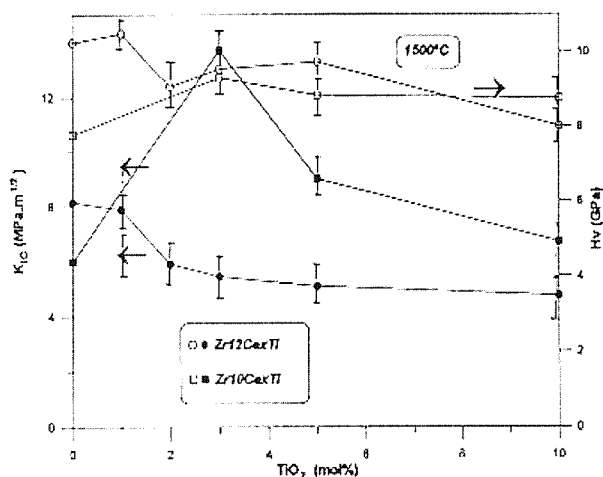


Fig. 4.-Variación de la tenacidad, K_{IC} y de la dureza H_v , con el contenido de TiO₂

Debido a su microestructura homogénea, alta densidad y mejores propiedades mecánicas, la composición 3Ti-10CeTZP sinterizada a 1500 °C fue seleccionada para hacer un estudio más profundo de su comportamiento mecánico. La tabla 2 recoge las características físicas más importantes de este material comparativamente con las de un material comercial Y-TZP (Tosoh) tratado en las mismas condiciones.

Tabla 2. Características físicas de la muestra 3Ti-10CeTZP y la circonia comercial Tosoh.

	TOSOH (YTZP)	3Ti-10CeTZP
Densidad (g/cm ³)	6.1	6.09
TG (μm)	0.72	2.09
H_v (GPa)	13.60	9.32
K_{IC} (MPa·m ^{1/2})	4.50	13.72
σ_f (MPa)	625	550
E (GPa)	190	170

En materiales cerámicos basados en circonia tetragonal, se obtienen valores de tenacidad máximos cuando la metaestabilidad de la fase de circonia es tal que la transformación *tetragonal* \rightarrow *monoclínica* puede ser inducida mediante la aplicación de una tensión, y no de la transformación producida durante el enfriamiento del material por debajo de la temperatura de comienzo de la transformación martensítica, M_s .

En materiales cerámicos basados en TZP, a temperatura ambiente, la transformación inducida por tensión es el

mecanismo de reforzamiento predominante como consecuencia del apantallamiento de la grieta por la zona de transformación. Por tanto, parece razonable convenir que, cuanto mayor sea dicha zona de transformación, mayor será la tenacidad K_{IC} del material cerámico, es decir, mayor será la resistencia a la propagación de la grieta.

En el caso concreto de la composición 3Ti-10CeTZP, constituida exclusivamente por circonia tetragonal, no se produce transformación alguna t -m, ni aún después de tenerla inmersa durante varias horas en nitrógeno líquido. Por el contrario, en la circonia tetragonal comercial (Tosoh), la transformación era de hasta el 50%⁹. Sin embargo, en el caso de esta última la elevada transformación a monoclinica puede estar justificada por la fuerte influencia que ejerce en ella el tamaño crítico de grano. Por tanto, en un intento de conocer si existe también en la composición seleccionada un tamaño crítico de grano para la transformación $t \rightarrow m$, el material fue sometido a largos tratamientos a 1500 °C, midiéndose las características mecánicas de las muestras al final de los experimentos. El mismo experimento se hizo con la circonia comercial Tosoh.

La figura 5 muestra la variación de K_{IC} , H_v y T_g de los materiales 3Ti-10CeTZP y TZP-Tosoh sometidas a distintos tiempos a alta temperatura. Como se puede observar, en la TZP-Tosoh apenas existe crecimiento de grano, este varía de 0.70 a 2.74 μm , después de 50 horas de tratamiento. Lo mismo ocurre con las otras características, así K_{IC} aumenta ligeramente, hasta alcanzar valores de $\sim 7.5 MPam^{1/2}$ y la microdureza H_v se mantiene prácticamente constante entre 12 y 14 GPa. El aumento tan pequeño que se consigue en las propiedades de este material comercial se debe, por un lado, a que se ha superado el límite del tamaño de grano crítico (0.30 μm), por lo que en el enfriamiento se produce la transformación *tetragonal monoclinica* con el consiguiente deterioro mecánico del mismo. Por otro lado, la temperatura a la que se está realizando el experimento sitúa a esta composición en el campo bifásico, *tetragonal + cúbica* del sistema binario $ZrO_2-Y_2O_3$, con lo que la cantidad de fase cúbica formada también influye en el sentido de disminuir su resistencia mecánica.

En el caso de la composición seleccionada 3Ti-10CeTZP, de una manera parecida a como ocurre en materiales altamente transformables de circonia tetragonal ZrO_2-12Ce , apenas se desarrolla la grieta en la huella de indentación, independientemente de la carga. Como se puede observar en la figura 6 en vez de grietas se forma una zona de fuerte distorsión alrededor de la huella de indentación a modo de pliegues y/o maclas. La zona maclada es consecuencia de los cambios de forma que se producen asociados a la transformación t - m, y está constituida por partículas de fase monoclinica reversible o irreversiblemente transformadas según la carga aplicada.¹⁰ Dado que los difractogramas realizados después de los

ensayos no mostraban la presencia de la fase monoclinica, nos indica que la carga no es suficiente para transformar irreversiblemente las partículas de circonia tetragonal

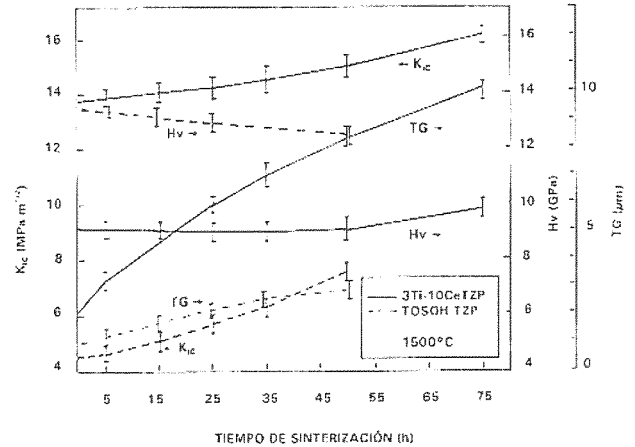


Fig. 5.-Variación de K_{IC} , H_v y T_g de las muestras 3Ti-10CeTZP y TZP-Tosoh.

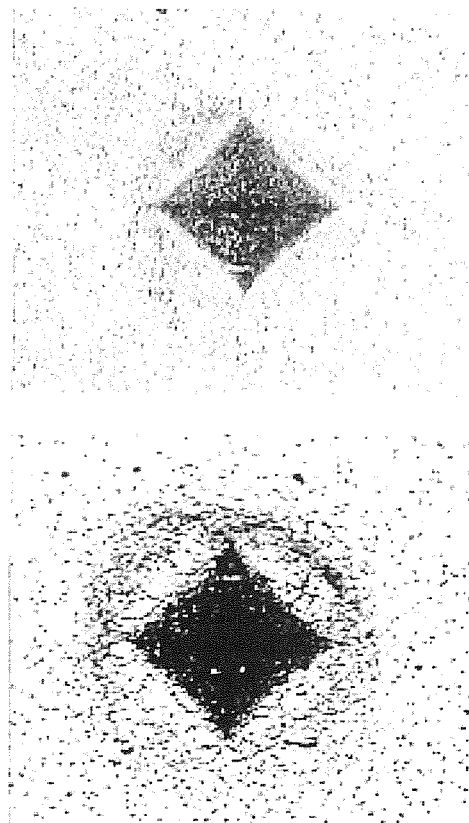


Fig.6.-Huellas de indentación en la muestra 3Ti-10CeTZP sinterizada a 1500°C-75h

Las tensiones creadas alrededor de la huella de indentación son tan fuertes que no permiten la nucleación y propagación de la grieta o, al menos, si se forma, no es fácilmente detectada después del ensayo.¹¹

De lo todo lo anterior se puede constatar tres hechos fundamentales:

i) Que no se ha encontrado un tamaño crítico de grano para la transformación espontánea tetragonal → monoclinica, al menos dentro del intervalo de tiempo empleado en nuestros experimentos.

ii) Que, al contrario de lo que ocurre en la circonia comercial Tosoh, tratamientos de envejecimiento a altas temperaturas permiten obtener materiales con tenacidad tan alta como ~16 MPam^{1/2} que es el 100% más de lo que cabe esperar en materiales comerciales.

iii) En todos los casos el reforzamiento se produce por transformación inducida por tensión, apantallando la zona transformada el crecimiento de la grieta.

Además de estos sorprendentes resultados hay que resaltar también el elevado módulo de Young E medido en las muestras de más alta tenacidad 292 y 267 GPa, para los materiales tratados a 69 y 75 horas respectivamente. Si se tiene en cuenta que los módulos de Young de los óxidos son 200 GPa para el ZrO₂, 226 GPa para CeO₂ y 280 GPa para TiO₂, se puede calcular el módulo teórico de Young de la composición 3Ti-10CeTZP de acuerdo con las proporciones relativas de los mismos. Así un valor de 205 GPa fue obtenido para dicha composición, el cual está por debajo del valor medido. Este alto valor del módulo que influye favorablemente en la tenacidad del mismo, puede estar justificado por la presencia de dos óxidos con módulo elástico más elevado que el de la matriz de circonia y, además, por la elevada densidad del material sinterizado que, como muestra la figura 1, siempre fue superior al 98 % de la teórica y, finalmente, a la no existencia de fase vítrea ni microgrietas, al menos detectables por MEB.

De estas consideraciones se puede deducir entonces que los elevados valores de tenacidad del material son debidos a dos efectos, uno es de la propia tenacidad de la matriz cerámica y otro debido a la transformación inducida por tensión. En materiales de circonia tetragonal conteniendo ceria, concretamente en ZrO₂-12Ce, Morel y Chen¹² encontraban incrementos de tenacidad debido al segundo factor que eran mucho mayores que el del material mismo. El problema está en que solo una parte de la energía total disipada en la zona de transformación se invierte en evitar la propagación de la grieta. Por otro lado, volviendo a la figura 5 se observa una buena coherencia en la disminución de la dureza del material conforme aumenta la transformación inducida por tensión, lo que sugiere que se ha producido una cierta deformación plástica durante la

transformación. Esta sugerencia es consistente con las observaciones hechas por Hannink y Swain¹³ relacionadas con los cambios microestructurales que tenían lugar alrededor de la huella de indentación en el caso de materiales basados en Mg-PSZ, y detectaban una banda de deformación plástica por la transformación inducida por tensión de los precipitados de circonia tetragonal la cual, a su vez, era la responsable de la disminución de la dureza. En el presente caso, la dureza se mantiene en unos niveles razonablemente altos, 9 GPa, comparativamente con los de la composición considerada como óptima, 12Ce-TZP, que están por debajo de 8 GPa.

4. CONSIDERACIONES FINALES

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

a) Los materiales cerámicos de circonia tetragonal estabilizada con 10 moles % CeO₂, 10 Ce-TZP, pueden ser sinterizados completamente densos (~ 100% de la densidad teórica) mediante la adición de 3 moles % TiO₂, manteniendo la estructura tetragonal estable a temperatura ambiente.

b) El recocido de estos materiales a la temperatura de sinterización de 1500 °C, durante largos periodos de tiempo, conduce al desarrollo de microestructuras muy uniformes, con tamaños de granos tan grandes como 10 μm, y estables a la temperatura ambiente, es decir, no presentan transformación t → m en el enfriamiento.

c) El grado de metaestabilidad de la fase tetragonal obtenido mediante el tratamiento térmico de recocido es suficientemente alto como para permitir el reforzamiento mecánico del material por transformación inducida por tensión, formándose una zona de transformación constituida por partículas de circonia monoclinica que apantalla la propagación de la grieta. Este mecanismo de apantallamiento conduce a materiales con tenacidad tan alta como 16 MPam^{1/2}, dureza de 9 GPa y módulo elástico de Young de 260-290 GPa. Si bien no conocemos su resistencia mecánica, estas características le hacen un material competitivo frente a otros comercialmente conocidos como los de Y-TZP (Tosoh).

d) Dado que la temperatura de transformación de la circonia depende fuertemente del tamaño crítico de grano, por ejemplo, es menor de 1 μm para Y-TZP, ZrO₂ reforzada con Al₂O₃ o Mg-PSZ, el hecho de que un material como 3Ti-10CeTZP con tamaño de grano tan alto como 10 μm no presente ninguna transformación t - m, es indicativo de que la adición de TiO₂ a 10 CeTZP dificulta la nucleación de martensita y, probablemente, baja la temperatura Ms como ocurre en el caso de la circonia pura con adiciones de TiO₂.

5.REFERENCIAS

1. V.C. Pandolfelli, J.A. Rodrigues and R. Stevens, J. Mater. Sci., **26**, 5327-34 (1991).
2. J.E. Bailey, Proc.Roy.Soc., **279A**, 390 (1964).
3. E.C. Subbarao, H.S. Maiti and K.K. Srivastava, Phys. Status Sol., 9, **A21** (1974).
4. D.L. Porter, A.G. Evans and A.H. Heuer, Acta Met., 1649 **27** (1979).
5. A.G. Evans and A.G. Heuer, J. Amer. Ceram. Soc., 241 **63** (1980).
6. A.G. Evans, N. Burlingame and M. Drory, Acta Met., 477 **29** (1981).
7. W. Pyda and K. Haberko, Ceramics International 113-118 **13** (1987).
8. K. Haberko, W. Pyda and M. Bucko, Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics. Ed. by P. Vicenzini. Ed. Elsevier Science Publishers B.V. (1991).
9. M. Watanabe, S. Lio and I. Fuknura, in Advances in Ceramics, Vol.12, Science and Technology of Zirconia, p 391, Edit by Claussen, M. Ruhle and A. H. Heuer. The Amer. Ceram. Soc. Columbus, OH, (1984).
10. F.F. Lange, J. Mater. Sci., 240 **17** (1982).
11. H.Y. Yu and S.Y. Chen, J.Am. Ceram. Soc., 537 **70** (1987).
12. P. E. R.Morel and I.W. Chen, J. Am. Ceram. Soc., 341 **72** (1988).
13. R.H. Hannink and M.V. Swain, J. Mater. Sci., 1428 **16** (1981).