

# Uso de la espectroscopía Raman en la determinación de fases en el Y-PSZ monocristalino

J. MARTINEZ FERNANDEZ-TENA, M. JIMENEZ MELENDO,  
A. DOMINGUEZ RODRIGUEZ, R. MARQUEZ DELGADO

Departamento de Física de la Materia Condensada. Facultad de Ciencias. Universidad de Sevilla. Sevilla

**RESUMEN.**—Uso de la espectroscopía Raman en la determinación de fases en el Y-PSZ monocristalino.

Se ha estudiado la estabilidad de la fase tetragonal en monocristales de  $ZrO_2$  parcialmente estabilizados con 3,4; 4,7 y 6,3% mol de  $Y_2O_3$  mediante espectroscopía Raman, tratados térmicamente a 1.600°C hasta 1.000 horas. Estos resultados se han comparado con observaciones microestructurales realizadas mediante microscopía electrónica de transmisión, lo que ha permitido determinar el tiempo óptimo de envejecimiento y detectar el efecto debido al proceso de preparación de muestras.

**ABSTRACT.**—Application of the Raman Spectroscopy for the phase determination in Y-PSZ monocystals.

The phase stability of 3.4, 4.7, and 6.3% mol  $Y_2O_3$  partially stabilized zirconia single crystals have been studied by Raman spectroscopy, with thermal treatment of length up to 1,000 hours. These results have been compared with the microstructural observations using transmission electron microscopy. This comparison has allowed us to determine the peakaged time for this alloy and the effect of sample preparation on the transformation.

## 1. INTRODUCCION

El  $ZrO_2$  puro presenta propiedades mecánicas y resistencia al choque térmico muy pobres por lo que no hay posibilidad de usarlo como material cerámico estructural. Sin embargo, Garvie y col. (1) encontraron en 1975 una nueva aleación de  $ZrO_2$  con excelente resistencia mecánica y tenacidad. La mejora de las propiedades mecánicas se conseguía mediante la adición de una cantidad adecuada de óxidos estabilizantes ( $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ). Esta cantidad debe ser inferior a la necesaria para la completa estabilización, con lo que se obtiene un material bifásico consistente en una matriz cúbica con partículas tetragonales, este compuesto se denomina  $ZrO_2$  parcialmente estabilizado (PSZ). Es esencial retener la fase tetragonal metaestable ( $t-ZrO_2$ ) a temperatura ambiente para que se produzca esa alta resistencia y tenacidad. La fase  $t-ZrO_2$  se transforma martensíticamente en fase monoclinica estable ( $m-ZrO_2$ ) bajo la tensión en punta de fisura durante la fractura; y es esta transformación tetragonal  $\rightarrow$  monoclinica la que, absorbiendo parte de la energía de fractura debido al aumento de volumen que implica, produce el aumento de resistencia y tenacidad (2), mecanismo que se denomina transformación tenaz.

La microestructura del PSZ cambia marcadamente con el tipo de estabilizante, la cantidad de éste y el tratamiento térmico. Estos factores determinan la forma y tamaño de los precipitados y, por lo tanto, la estabilidad de las partículas tetragonales. Es precisamente el control de la microestructura lo que hace al PSZ muy interesante en el diseño de materiales cerámicos para aplicaciones de alta tecnología. Los materiales dopados con  $MgO$  y  $CaO$  se han estudiado, encontrándose que, para tratamientos térmicos relativamente cortos, las partículas tetragonales se transforman en fase monoclinica durante el enfriamiento, lo que impide su uso a altas temperaturas, ya que pierde sus buenas propiedades mecánicas.

En este trabajo se ha estudiado la estabilidad de la fase tetragonal en el sistema  $ZrO_2$  dopado con  $Y_2O_3$ , en función de la concentración de dopante y del tiempo de los tratamientos térmicos a los que el material es sometido. Este estudio es fundamental para determinar en qué condiciones el material se puede usar en aplicaciones estructurales, que muchas veces necesitan el uso o la exposición a altas temperaturas.

Para ello, se ha utilizado la técnica de la espectroscopía Raman, que permite distinguir entre los polimorfismos tetragonal y monoclinico, con una resolución de aproximadamente 1  $\mu m$ . Es, además, un método no destructivo, y permite cuantificar la proporción de estas fases. Estos resultados se han apoyado en observaciones microestructurales mediante microscopía electrónica de transmisión (MET).

## 2. FUNDAMENTOS TEORICOS

La espectroscopía Raman se basa en el análisis de los espectros de emisión de fotones de las moléculas de un material que han sido excitadas mediante una luz laser a alguno de sus distintos estados vibracionales posibles. Por ello, y a diferencia de los espectros de rayos X dispersados (EDS), da información sobre la estructura, pero no sobre los elementos presentes. La intensidad de luz Raman dispersada por un volumen finito de un material multifásico viene dada por (3):

$$I = I_0 \sum_i \left( N_i \sum_{j=1}^{x_i} (\partial \sigma_j / \partial \Omega)_i \right) \quad [1]$$

donde  $I_0$  es la intensidad de la luz incidente,  $N_i$  la densidad de centros de dispersión dentro del volumen de interés con composición química y fase  $i$ ,  $x_i$  el número de modos de vibración Raman permitidos para la fase  $i$ , y  $(\partial \sigma_j / \partial \Omega)_i$  la sección eficaz Raman de la vibración permitida  $j$  de la fase  $i$ . Este último término se puede expresar en función de la energía:

Recibido el 1-6-91 y aceptado el 30-6-91.

$$(\partial\sigma_j / \partial\Omega)_i = C (\nu_i - \nu_{ji})^4 \alpha_{ji}^2 g_{ji}(\nu) \quad [2]$$

donde C es una constante,  $\nu_i$  la frecuencia de la radiación incidente,  $\nu_{ji}$  la frecuencia del modo vibracional en cuestión,  $\alpha_{ji}$  el elemento de la matriz polarizabilidad correspondiente para la transición j de la fase i, y  $g_{ji}(\nu)$  la función de forma del pico correspondiente a ese modo vibracional. Esta función satisface la condición:

$$\int g_{ji}(\nu) d\nu = 1 \quad [3]$$

En un experimento Raman, el espectro observado también es función de la respuesta del instrumento a las distintas longitudes de onda,  $R(\nu)$ , por el ruido de fondo debido a fluorescencia, y por otros factores. El fondo se puede corregir directamente sobre el espectro, como se verá más adelante. Combinando las ecuaciones [1] y [2] se tiene:

$$I = I_0 R(\nu) \sum_i \left( N_i \sum_{j=1}^{x_i} C (\nu_i - \nu_{ji})^4 \alpha_{ji}^2 g_{ji}(\nu) \right) \quad [4]$$

Las cantidades relativas de los componentes i que contribuyen al espectro se pueden determinar por diversos métodos. Si todos los demás términos de la ecuación anterior son conocidos, los  $N_i$  pueden calcularse determinando los valores para los cuales el espectro se ajusta mejor al observado. Este método, aunque potencialmente podría dar resultados muy exactos, no suele tener aplicación práctica.

En muchos casos, las distintas componentes presentan intensas transiciones Raman características, separadas claramente entre sí. Tales transiciones pueden ser usadas para determinar las fracciones molares de sus componentes, a través de los valores máximos o de las integrales de los picos correspondientes.

La señal proveniente de la transición Raman i de la componente j,  $S_{ij}$ , se obtiene integrando la ecuación [4] sobre un intervalo de energía pequeño  $2\delta$  centrado en  $\nu_{ij}$ , en el cual  $g(\nu) \equiv 0$  para las demás componentes:

$$S_{ij} = \int_{\nu_{ij}-\delta}^{\nu_{ij}+\delta} I(\nu) = I_0 \bar{R} N_j C (\nu_i - \nu_{ij})^4 \alpha_{ji}^2$$

donde  $\bar{R}$  es el valor medio de  $R(\nu)$  sobre el intervalo de integración. En un sistema que contiene dos fases de interés como el PSZ, las integrales de los picos aislados debidos a la fase monoclinica,  $S_{mono}$ , comparados con los de la fase tetragonal,  $S_{tet}$ , se pueden expresar como la relación:

$$S_{mono}/S_{tet} = k (N_{mono}/N_{tet})$$

donde

$$k = \frac{\bar{R}_{mono} (\nu_i - \nu_{mono})^4 \alpha_{mono}^2}{\bar{R}_{tet} (\nu_i - \nu_{tet})^4 \alpha_{tet}^2}$$

Esta relación es independiente de la luz incidente, y depende de la concentración relativa de las fases monoclinica y tetragonal en el volumen estudiado. El valor de k debe determinarse a partir de una muestra con una proporción conocida de las dos fases.

### 3. METODO EXPERIMENTAL

En este estudio se han utilizado muestras monocristalinas de Y-PSZ crecidas por la técnica de «Skull melting» (suministradas por Ceres Corp., MA, USA), de tres composiciones situadas en distintas zonas de la región bifásica (cúbico + tetragonal) del diagrama de fases de esta aleación (figura 1).

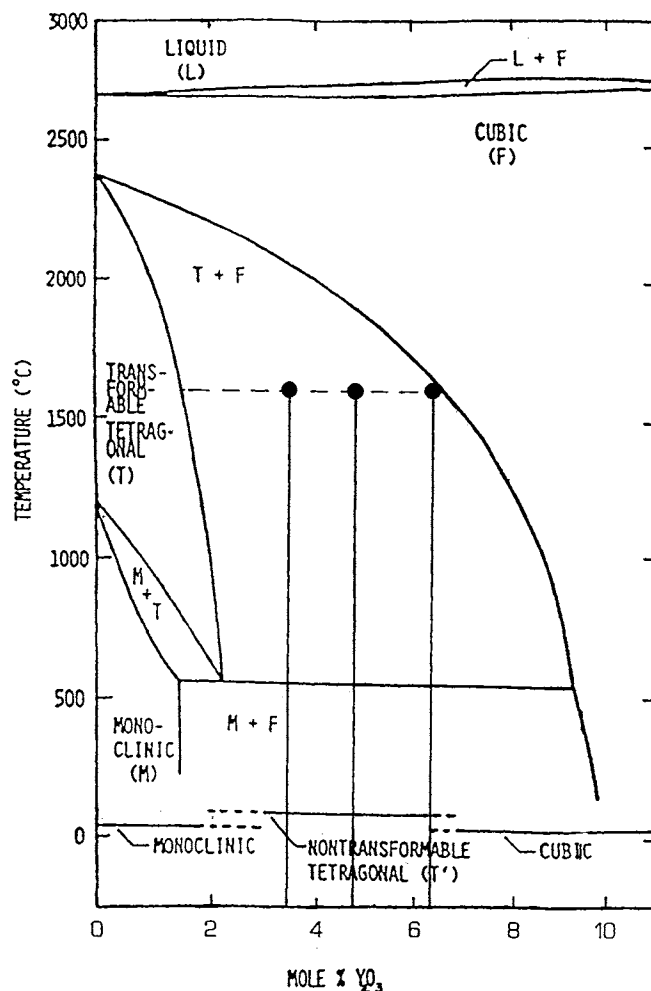


Fig. 1.—Zona rica en  $ZrO_2$  del diagrama de fases del sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ . Se ha señalado la línea de  $1.600^\circ C$  donde se han realizado los tratamientos térmicos y las concentraciones de  $Y_2O_3$  estudiadas (3,4; 4,7 y 6,3% mol).

La medida de la concentración de  $Y_2O_3$  se ha realizado mediante espectroscopía de rayos X dispersados (EDS). En la figura 2 se muestra un espectro tipo correspondiente a las emisiones  $K_\alpha$  y  $K_\beta$  del Zr y del Y. Los resultados para los tres tipos de muestras estudiados son:

Muestra	% mol $Y_2O_3$
I	$3,4 \pm 0,2$
II	$4,7 \pm 0,2$
III	$6,3 \pm 0,2$

Las muestras se orientaron por el método Laue de difracción de rayos X según los planos (100) y (111), y se cortaron con una sierra de disco adiamantado y se pulieron con pasta de diamante de hasta  $1 \mu m$ .

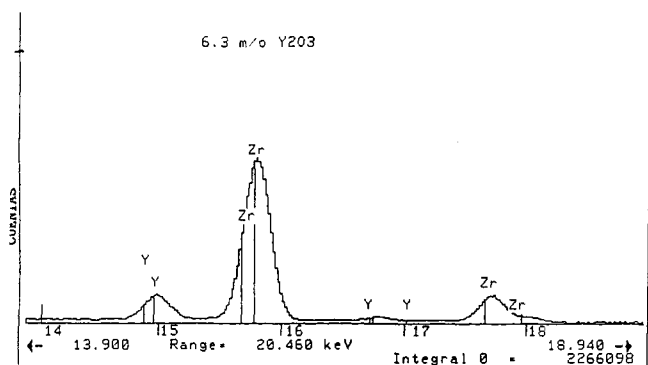


Fig. 2.—Espectro EDX típico para la concentración de 6,3 % mol de  $Y_2O_3$ .

Estas muestras se sometieron a tratamientos térmicos entre 2 y 1.000 horas en un horno de resistencias de superkanal a una temperatura de 1.600°C, tras lo cual se enfriaron al aire sin que se apreciase fisuración debida al choque térmico.

Para la observación mediante MET, se cortaron discos de 3 mm de diámetro, que fueron adelgazados hasta la transparencia electrónica mediante pulido mecánico, rebajado central y adelgazamiento iónico. Finalmente se depositó sobre las láminas una capa de carbón de unos 5 nm para evitar los efectos de carga durante la observación. Las láminas se observaron en un microscopio electrónico de transmisión Hitachi H800-2 trabajando a 200 kV (Servicio de Microscopía Electrónica, Universidad de Sevilla), utilizando un inyector con goniómetro de doble giro.

El sistema usado para la adquisición de espectros Raman se muestra esquemáticamente en la figura 3. El haz láser se

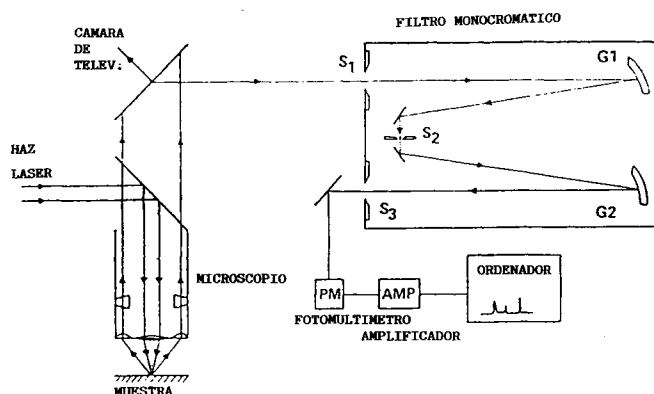


Fig. 3.—Esquema de equipo utilizado para la adquisición de espectros Raman.

enfoca sobre la muestra usando un microscopio óptico, y la luz dispersada se recoge por las lentes del objetivo directamente dentro de los filtros. Posteriormente, la señal se amplifica y representa como intensidad frente al desplazamiento Raman. El tamaño de la zona enfocada por el haz láser en la muestra se puede determinar mediante una cámara de televisión adaptada al sistema óptico.

Como se ha comentado anteriormente, la razón principal para el uso de esta técnica es que las fases tetragonal y monoclinica del óxido de circonio poseen espectros Raman dis-

tintos y característicos. Aunque ambas fases se solapan para corrimientos Raman mayores que 300  $cm^{-1}$ , el doblete monoclinico (a 181 y 192  $cm^{-1}$ ) y las bandas tetragonales (a 148 y 264  $cm^{-1}$ ) están bien separadas en el intervalo de 100 a 300  $cm^{-1}$  (figura 4). En estos espectros se ha medi-

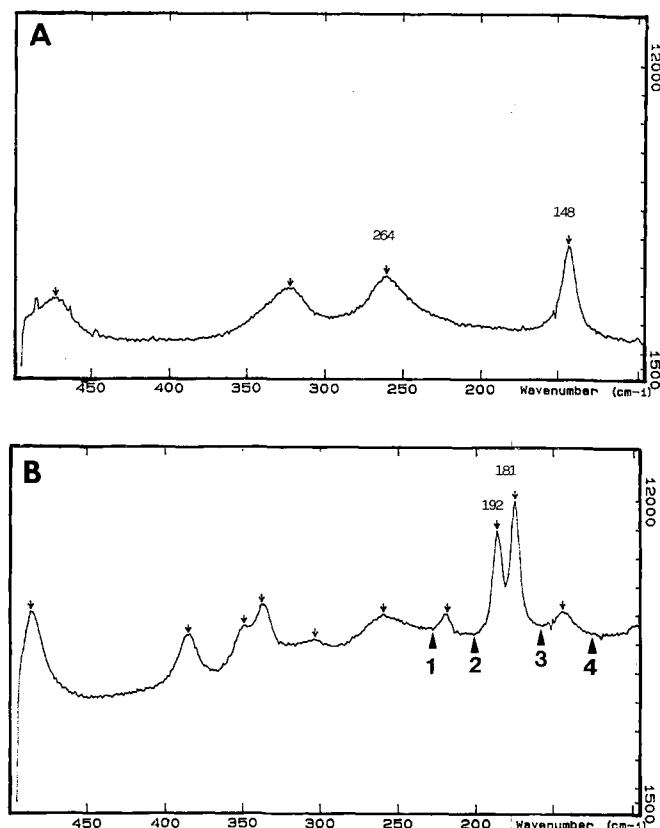


Fig. 4.—Espectros Raman típicos del material dopado con 3,4 % mol. A) Muestra tratada térmicamente 24 horas a 1.600°C, en la que no se observa fase monoclinica. B) Tratada térmicamente 825 horas a 1.600°C, con los picos monoclinicos muy acentuados. Los números en (B) indican los puntos en los que se ha tomado la referencia del ruido de fondo.

do la fracción relativa de fase monoclinica,  $S_{mono}$ , definida como la integral de los picos a 181 y 192  $cm^{-1}$ . El ruido de fondo se determinó en los puntos marcados 1, 2, 3, y 4 en la figura 4; el ruido para la fase monoclinica se calculó considerando los puntos 2 y 3.  $S_{tet}$  se ha definido como la integral de los picos a 148 y 264  $cm^{-1}$ , sustrayendo el ruido medio de las intensidades en los puntos 1 y 2, y 3 y 4, respectivamente. La fracción relativa de fase monoclinica,  $F_{mono}$ , comparada con el total de las fases monoclinicas y tetragonal sumadas se define como:

$$F_{mono} = \left( \frac{N_{mono}}{N_{mono} + N_{tet}} \right) \times 100\% = \left( \frac{S_{mono}}{S_{mono} + kS_{tet}} \right) \times 100\%$$

donde k suele considerarse la unidad para este caso. Estudios anteriores sugieren que ésta es una estimación razonable (3, 4).

#### 4. RESULTADOS

Para el estudio de la evolución microestructural de este

material, es necesario realizar un análisis de la zona rica en  $ZrO_2$  del diagrama de fases del sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ . En la figura 1 se muestran todas las fases de equilibrio y de no-equilibrio (en la parte inferior del diagrama entre peréntesis). Hay que hacer notar que el material usado en este estudio se obtiene mediante enfriamiento «lento» desde la fase líquida. Aunque las velocidades de enfriamiento son muy importantes en este sistema, no son ajustables por razones inherentes al proceso de fabricación.

De acuerdo con el diagrama de fases, el material solidifica a una temperatura aproximada de  $2.700^\circ C$ , con simetría cúbica. Durante el enfriamiento, a una temperatura que depende del dopado (aproximadamente  $2.000^\circ C$  para 4,7 mol%), la fase tetragonal empieza a precipitar con una concentración de  $Y_2O_3$  de aproximadamente 1% (también dependiente del dopado).

Cuando la temperatura desciende por debajo de  $500^\circ C$ , los precipitados tetragonales, que ahora tienen un 2% mol de  $Y_2O_3$ , son susceptibles de transformarse a la fase monoclinica. Sin embargo, es bien conocido en otros sistemas que los precipitados tetragonales dentro de una matriz cúbica se pueden mantener en esta fase de forma metaestable a temperatura ambiente, hasta que alcanzan un tamaño crítico (unos 100 nm para el Mg-PSZ).

Los cristales de composición 3,4 % mol presentan, antes de someterse a los tratamientos térmicos, pequeñas partículas tetragonales de dimensiones inferiores a 100 nm. En estas partículas no se han podido distinguir estructura interna de ningún tipo. Sin embargo, después de dos horas de tratamiento térmico, estas partículas crecen hasta unos 200 nm (figura 5), presentan una distribución más ordenada, con contornos más definidos y se puede apreciar una estructura interna dentro de ellas. Esta estructura interna ha sido ampliamente estudiada por Lanteri y col. (5) y Chaim y col. (6). Cada partícula contiene dos variantes tetragonales alternas, con sus ejes  $c$  casi a  $90^\circ$  y compartiendo un plano (110) (que es un plano de macla, favorable energéticamente). En la figura 5 se pueden observar partículas con aspectos distintos, dependiendo de la orientación de los planos de macla con respecto al plano de corte (las partículas de contraste más fuerte tienen los planos de macla a  $45^\circ$ , y las que se confunden con el fondo los tienen perpendiculares).

Para recocidos de 50 horas (en esta misma concentración de 3,4 % mol de  $Y_2O_3$ ), los precipitados alcanzan dimensiones de 2-3  $\mu m$ , llegando hasta 10  $\mu m$  para 250 horas debido a la interconexión de partículas (en estos casos es más apropiado utilizar el término «fibras»). En las observaciones realizadas para recocidos de 50 horas y superiores, las partículas tetragonales se presentan transformadas a fase monoclinica; la microestructura para un tratamiento térmico de 150 horas se muestra en la figura 6A. Este hecho se ha comprobado mediante la realización de diagramas de difracción.

La principal característica microestructural del material dopado con 4,7% mol de  $Y_2O_3$  es que las partículas son extraordinariamente estables y no sufren transformación incluso después de recocidos de hasta 1.000 horas; la figura 6B muestra la microestructura del material sometido a un tratamiento térmico de 150 horas. Para esta concentración se ha observado transformación inducida por el haz de electrones durante la observación por MET.

Para el material con 6,3% mol de  $Y_2O_3$  no se ha encontrado fase monoclinica, ni se ha producido durante la observación por MET.

Con objeto de obtener información relativa a las fases pre-

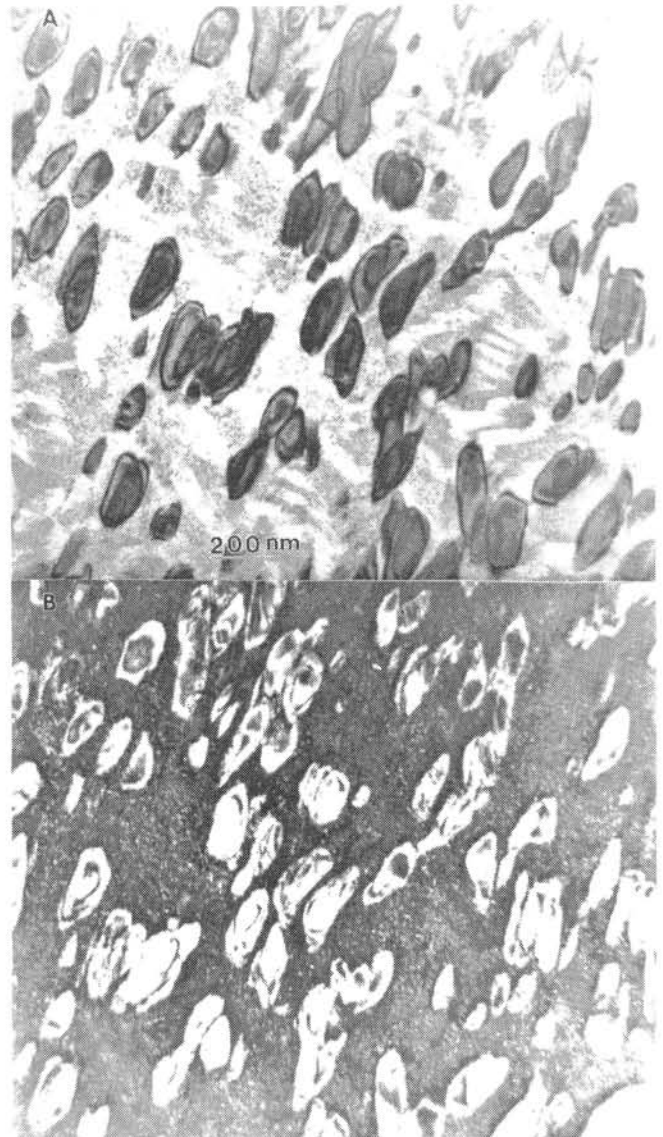


Fig. 5.—Micrografías de MET del material 3,4% mol tratado térmicamente 2 horas a  $1.600^\circ C$ . A) Campo claro. B) Campo oscuro.

sentes en volumen en el sistema estudiado, se han realizado espectros Raman en cristales con los dopados y tratamientos térmicos referidos anteriormente. En estos espectros sólo se ha detectado la presencia de fase monoclinica para el material con 3,4% mol de  $Y_2O_3$  y para tratamientos térmicos superiores a 150 horas a  $1.600^\circ C$ . Sobre estos espectros se ha medido la fracción relativa de fase monoclinica (figura 7), mediante las consideraciones realizadas en el apartado anterior.

## 5. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Las aleaciones alcanzan su distribución de fases de equilibrio dependiendo de la cantidad de difusión que se produce, es decir, de la longitud de los tratamientos térmicos. Nuestras observaciones por microscopía electrónica de transmisión reflejan claramente este hecho en el aumento de las dimensiones de las partículas tetragonales con el tiempo de recocido. Estas partículas tetragonales, como ya se ha co-



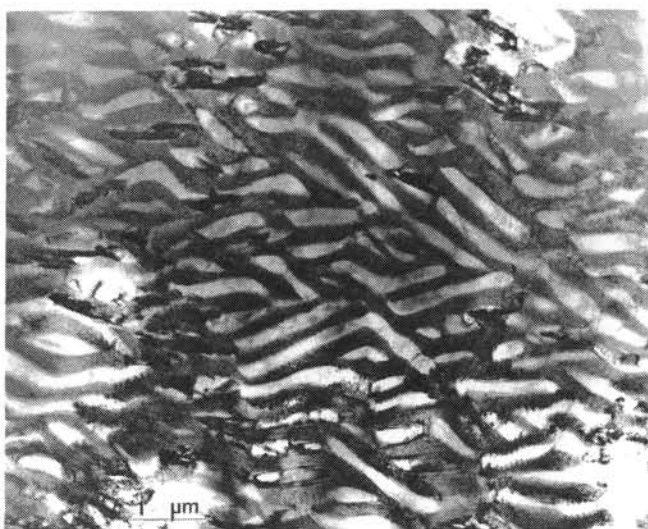


Fig. 6.—Micrografías de MET del material tratado térmicamente 150 horas a 1.600°C. A) 3,4% mol completamente transformado. B) 4,7% mol permaneciendo los precipitados en fase tetragonal. Se observa la dependencia de la estabilidad de la fase tetragonal con la concentración de dopado.

mentado, pueden transformarse a fase monoclinica si sus dimensiones exceden de un tamaño crítico, y también si se aporta exteriormente la energía suficiente para activar la reacción. En el caso de largos tratamientos térmicos para 4,7% mol, el sistema se presenta claramente envejecido de manera óptima, ya que, aunque las dimensiones críticas para la transformación martensítica durante el enfriamiento no se han alcanzado, las partículas son lo suficientemente grandes para transformarse mediante la energía en punta de fisura.

Por otro lado, para la concentración de 3,4% mol, se podría pensar que la transformación para muestras envejecidas más de 50 horas se produce durante el enfriamiento. Sin

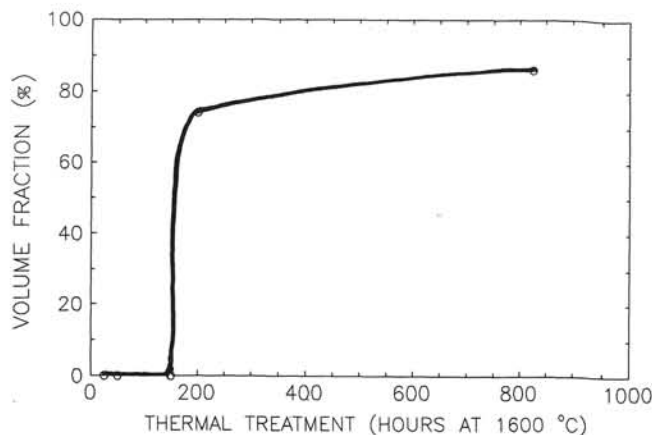


Fig. 7.—Fracción de volumen de fase monoclinica en función del tiempo de recido a 1.600°C para la concentración de 3,4% mol. Se observa que las partículas se hacen inestables para valores muy bien definidos de los tratamientos térmicos (150 horas).

embargo, experimentos de indentación realizados sobre el material con esta concentración y tratamiento térmico de 150 horas (7) muestran transformación con aumento de volumen alrededor de las indentaciones, que no se podría dar si el material estuviera previamente transformado. Unido a esto, la espectroscopía Raman no muestra presencia de fase monoclinica para tratamientos de 150 horas e inferiores. Todo ello nos indica que, en el rango de tratamientos térmicos entre 50 y 150 horas a 1.600°C, la transformación se produce en el proceso de preparación de láminas delgadas, y no espontáneamente durante el enfriamiento posterior al tratamiento térmico.

Todas las consideraciones y experimentos anteriores se refieren a muestras con tratamientos térmicos de hasta 150 horas. Cuando se han estudiado mediante espectroscopía Raman muestras dopadas al 3,4% mol tratadas térmicamente 200 y 825 horas, los espectros presentan picos monoclinicos (no encontrados anteriormente) excepcionalmente altos (figura 4B), indicando que las partículas se han transformado. Esta transformación, al ser en volumen, sólo se puede producir durante el enfriamiento tras el recocido, debido a que se ha sobrepasado el tamaño crítico de partícula. Por lo tanto, para el dopado de 3,4% mol existe sobre-envejecimiento, situándose éste entre 150 y 200 horas de tratamiento térmico a 1.600°C. A pesar de todo, el tiempo de sobre-envejecimiento es muy superior que para los dopados con CaO y MgO (2 horas a 1.400°C aproximadamente). Para las concentraciones de 4,7 y 6,3% mol, el material claramente no alcanza el tamaño de partícula crítica para los tiempos de recocido empleados.

Los resultados anteriores sugieren que en este material, en el rango de dopado de 3,4-4,7% mol de  $Y_2O_3$ , es posible tener una gran fracción volumétrica de fase tetragonal susceptible de transformarse durante sus aplicaciones mecánicas a temperatura ambiente, produciendo un aumento en la tenacidad. Y, para el intervalo de concentraciones de 4,7-6,3% mol de  $Y_2O_3$ , este material sería válido en aplicaciones que requieren altas temperaturas y numerosos ciclos térmicos.

## 6. AGRADECIMIENTOS

*Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CICYT núm. MAT/88-0181-C02-01 del Ministerio de Educación y Ciencia (España).*

**7. BIBLIOGRAFIA**

1. GARVIE, R. C., HANNINK, R. H. y PASCOE, R. T.: Ceramic steel?, *Nature*, 258-703, 1975.
2. BECHER, P. F., BEGUN, G. y FUNKENBUSH, E. F.: Transformation-toughening behavior in ceramics, *Advances in Ceramics*, vol. 24: Science and technology of ZrO<sub>2</sub>. III, Ed. por S. Somiya, N. Yamamoto y H. Hanagida, *Am. Ceram. Soc.*, Westerville OH, 645-651, 1988.
3. DAUSKARDT, R. H., VEIRS, D. K. y RITCHIE, R. O.: Spatially resolved Raman spectroscopy study of transformed zones in magnesia-partially-stabilized zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (7), 1.124-30, 1989.
4. CLARKE, D. R. y ADAR, F.: Measurements of the crystallographically transformed zone produced by fracture in ceramics containing tetragonal circonia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (6), 284-288, 1982.
5. LANTERI, V., HEUER, A. H. y MITCHELL, T. E.: Tetragonal phase in the system ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Advances in Ceramics*, vol. 12: Science and Technology of ZrO<sub>2</sub>, II. Ed. por N. Claussem, M. Rühle y A. H. Heuer. *Am. Ceram. Soc.*, Westerville OH, 118-130, 1984.
6. CHAIM, R., RÜHLE, M. y HEUER, A. H.: Microstructural evolution in a 12 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (1985), 8, 427-31.
7. MARTÍNEZ, J., JIMÉNEZ, M. y DOMÍNGUEZ, A.: Microindentation induced transformation in 3.5 mol% yttria-partially-stabilized zirconia single crystals. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991), 1.071.

## EN EL PROXIMO NUMERO...

Aparecerán publicados de manera monográfica los trabajos presentados en la I Reunión Nacional de Electrocerámica, celebrada en El Escorial (Madrid), el pasado mes de junio de 1991.

