

4. CONCLUSIONES

Se ha estudiado el comportamiento plástico a altas temperaturas de muestras 3Y-TZP. El valor de n aumenta de 2.7 a 3.3 cuando aumenta T y la Q está comprendida entre 600 y 800 kJ/mol. Todas las muestras deformadas presentan endurecimiento sin cavitación. El factor de forma, F , y el ángulo entre las direcciones del diámetro máximo y el eje X , AGD_{MAX} , no cambian durante la deformación y sólo se ha observado un ligero aumento del diámetro planar equivalente d para las temperaturas más altas de deformación. Los resultados indican que el posible mecanismo que controla la deformación es a DFG acomodado por la formación de pliegues en puntos triples o por el movimiento de dislocaciones. Sin embargo, el verdadero mecanismo, los valores de n y de Q y su variación con T permanecen como una incógnita para futuras investigaciones.

AGRADECIMIENTOS

La CICYT (MAT90-1153-E) ha financiado esta investigación. Uno de los autores (JY) agradece al MEC la beca para extranjeros que se le ha concedido; otro de los autores, (REM) igualmente agradece al MEC la ayuda recibida dentro del Programa de Sabáticos.

BIBLIOGRAFIA

1. GARVIE, R. C.; HANNINK, R. H. y PASCOE, R. T.: *Ceramic Steel? Nature* (London), 258 (1975), 12, 703-704.
2. GUPTA, T. K.; LANGE, F. F. y BECHTOLD, J. H.: Effect of Stress-Induced Phase Transformation on the Properties of Polycrystalline Zirconia Containing Metastable Tetragonal Phase. *J. Mater. Sci.*, 13 (1978), 7, 1464-1470.
3. LANGE, F. F.: Transformation Toughening-Part 3, Experimental Observation in the ZrO_2 - Y_2O_3 Systems. *ibid.*, 17 (1982) 240-246.
4. EVANS, A. G.: Toughening Mechanisms in Zirconia Alloys. pp. 193-212 an *Advances in Ceramics Vol. 12*, Ed. N. Claussen, M. Rühle y A. H. Heuer (American Ceramic Society), 1983.
5. WAKAI, F.; SAKAGUCHI, S. y MATSUNO, Y.: Superplasticity of Yttria-Stabilized Tetragonal Zr_2O Polycrystals. *Adv. Ceram. Mater.*, 1 (1986) 259-263.
6. WAKAI, F.; SAKAGUCHI, S. y KATO, H.: Compressive Deformation Properties and Microstructures in the Superplastic Y-TZP. *J. Ceram. Soc. Japan*, 94 (1986) 721-725. 25.
7. WAKAI, F.; SAKAGUCHI, S.; KANAYAMA, K.; KATO, H. y OHISHI, H.: Hot Work of Yttria-Stabilized Tetragonal Zr_2O Polycrystals. pp. 315-322 en *Ceramic Materials and Components for Engines*, Ed. W. Bunk y H. Hausner (Deutsche Keramische Gesellschaft), 1986.
8. NIEH, T. G. y WADSWORTH, H.: Superplastic Behaviour of a Fine-Grained, Yttria-Stabilized, Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP). *Acta Metall. Mater.*, 38 (1990), 6, 1121-1131.
9. BRAVO-LEÓN, A.; JIMÉNEZ-MELENDO, M. y DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, A.: Mechanical and Microstructural Aspects of the High Temperature Plastic Deformation of Yttria-Stabilized Zirconia Polycrystals. *Acta Metall. Mater.*, 40 (1992), 10, 2717-2726.
10. GERVAIS, H.; PELLISSIER, B y CASTAING, J.: Creep Machine for Testing of Ceramic Materials in Compression at High Temperature. *Rev. Int. Htes. Temp. et Refract.*, 15 (1978) 43-47.
11. YOSHIZAWA, Y. y SAKUMA, T.: Role of Grain-Boundary Glass Phase on the Superplastic Deformation of Tetragonal Zirconia Polycrystal. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990), 10, 3069-3073.
12. CANNON, W. R. y LANGDON, T. G.: Review: Creep of Ceramics, Part 1, Mechanical Characteristics. *J. Mater. Sci.*, 18 (1983), 1, 1-50.
13. WAKAI, F. y NAGANO, T.: Effects of Solute Ion and Grain Size on Superplasticity of Zr_2O Polycrystals. *J. Mater. Sci.*, 26 (1991) 241-247.
14. GIFFKINS, R. C.: Grain-Boundary Sliding and Its Accommodation During Creep and Superplasticity. *Metal. Trans.*, 7A, 1225-1232 (1976).

BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR. 31 (1992), 4, 315-319

Preparación y caracterización de polvos de circonia dopada con itria

M. C. BARRERA-SOLANO, N. DE LA ROSA-FOX, L. ESQUIVIAS

Dpto. E. P. M., Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz

RESUMEN. Preparación y caracterización de polvos de circonia dopada con itria.

El objetivo del trabajo, parte de cuyos resultados aquí se exponen, es el de proveer a otras unidades de investigación de polvos ultrafinos de circonia dopada con itria para su consolidación por prensado isostático en caliente en cantidades suficientes que permitan su caracterización microestructural y mecánica.

A este fin se ha diseñado y puesto a punto una instalación para trabajar en atmósfera inerte que permite la preparación de polvos cerámicos por hidrólisis controlada de

ABSTRACT. Preparation and characterization of yttria-doped zirconia powders.

The aim of the work undertaken is to provide ultrafine yttria stabilized zirconia (YSZ) powders to be compacted by Heat Isostatic Pressure (HIP) and then microstructurally and mechanically characterized by other research units.

With this purpose, and inert atmosphere working device has been installed and tuned up for preparing ceramics powders by alkoxides controlled hydrolysis. Nanometric YSZ powders (6.3 % molar) were obtained and charac-

alcóxidos. En ella se han obtenido polvos submicrométricos de circonia estabilizada con un 6,3 % molar de itria, que fueron caracterizados mediante análisis térmico diferencial y gravimétrico, difracción de rayos X, microscopías electrónicas de barrido y transmisión, fisiorción de nitrógeno y picnometría. Finalmente, la temperatura de calcinación para la mejor compactación fue optimizada.

PALABRAS CLAVE. Polvos de circonia-itria, hidrólisis de alcóxidos.

1. INTRODUCCION

La preparación de polvos cerámicos que densifiquen a bajas temperaturas y/o tiempos de sinterizados cortos es tema que, sigue siendo motivo de estudios con objeto de encontrar la mejor solución al conjunto de problemas que aparecen durante el proceso, desde la manufactura del polvo hasta el desarrollo microestructural durante la densificación Rinn, y Schmidt (1), Fegley y Barringer (2), Pierre (3), Rhodes (4), Fegley, White y Bowen (5). Según lo conocido, el perfil de polvos fácilmente sinterizables es el siguiente: pequeñas partículas esféricas, no aglomeradas, que no forman pequeños cristales nanométricos durante la densificación pues sinterizan unos con otros dando lugar a una red de cristales de baja densidad. Otra característica, que hasta hace unos años se creía importante, era disponer de una distribución monomodal de partículas. Actualmente hay evidencias de que la distribución favorece el sinterizado pues las partículas más pequeñas rellenan los huecos dejados entre las partículas mayores.

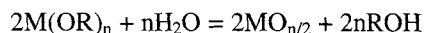
Es bien sabido que un tamaño de partícula pequeño favorece el proceso de sinterización por ser mayor la fuerza superficial que lo activa. Pero la fabricación de polvos de pequeño tamaño no es condición suficiente para una compactación óptima. Requieren de una preparación previa a la consolidación que ha de afectar tanto a la forma como al tamaño, lo que puede dar lugar a heterogeneidades. De entre éstas, la formación de aglomerados es la más importante. En ello pueden intervenir agentes de difícil control tales como fuerzas de Van der Waals, fuerzas capilares que se producen cuando condensa vapor en los puntos de contacto, cementación por residuos indeseados, etc. Para una presión aplicada dada, los aglomerados cementados y parcialmente sinterizados dan lugar a compactados de densidad más baja que si fueran más deformables y estuvieran débilmente unidos. En resumen, el esfuerzo en conseguir partículas submicrónicas no sirve si no se controla el tamaño y forma de los aglomerados pues interfieren el desarrollo de la microestructura y estorban la cinética del sinterizado en su fase inicial.

Los resultados que aquí se exponen forman parte de un proyecto conjunto cuyo objetivo es el procesado de cerámicas tenaces a alta temperatura concebido de forma integral, desde la síntesis de los polvos hasta la caracterización de sus propiedades mecánicas. Los autores de este trabajo nos ocupamos de la preparación, caracterización y suministro de la materia prima, es decir, de los polvos para su compactación y estudio del material resultante por otros grupos.

Hoy en día todos los polvos usados para fabricar cerámicas de altas prestaciones se producen por reacción o descomposición de precursores a baja temperatura Lange (6). Dentro de este tipo de procesos, la hidrólisis controlada de alcóxidos metálicos es interesante desde un punto de vista

operativo, pues permite actuar sobre un buen número de importantes características de los polvos, como su tamaño y estado de aglomeración. Por ello y por poseer alguna experiencia en el uso de tales precursores, hemos abordado la síntesis de polvos de circonia itriada por este procedimiento.

La hidrólisis de alcóxidos metálicos permite la formación de una red sólida según la ecuación general:



donde n es función de la valencia del catión metálico.

Estos alcóxidos son insolubles en agua, por lo que se añade un disolvente común, usualmente un alcohol, formando un sistema ternario con un amplio rango de solubilidad. Una vez producida la hidrólisis, las especies polinucleares crecen formando partículas sólidas, cuyo aumento reduce la concentración de la solución restante. El crecimiento continúa hasta alcanzar la solubilidad de equilibrio. Cuando la reacción se lleva a cabo en medio concentrado, las especies de óxido nucleadas pueden crecer hasta formar una red continua (gel). Pero si el medio está diluido, al alcanzarse rápidamente la concentración de equilibrio, tiene lugar un crecimiento controlado de los núcleos que no llegan a conectarse y precipitan.

2. OBTENCION DE LOS POLVOS

El proceso seguido se basó en el descrito por Fegley y Barringer (5), a donde remitimos al lector interesado, con las variaciones correspondientes al cambio de geometría y a la utilización de ultrasonidos según se explicita a continuación.

Al estar tan diluidos los precursores (0.08 M de n-propóxido de circonio y 0.01 M de i-propóxido de itrio, concentraciones adecuadas para obtener ZrO_2 dopado con un 6.3 % molar de Y_2O_3) se precisan de grandes cantidades de disolución para obtener la cantidad de polvo requerida. El uso de grandes volúmenes no es viable por bajar mucho el rendimiento cuando aumenta la relación superficie/volumen de los matraces utilizados. Ello nos llevó a montar una línea de nitrógeno-vacío donde pueden simultanearse hasta diez reacciones en volúmenes de 200 ml, obteniéndose alrededor de unos ocho gramos de circonia dopada con itrio en cada reacción, con un rendimiento de 75 %. La línea es de vidrio y va conectada a una bomba de vacío y a un depósito de nitrógeno, lleva instaladas llaves que permiten el paso de nitrógeno y su extracción de forma alternativa en cada uno de los matraces. Estos van aislados de la atmósfera exterior mediante tapones herméticos y se apoyan sobre agitadores magnéticos. Una trampa de vacío preserva la rotatoria de residuos líquidos indeseados que pudieran dañarla y un manómetro de Hg es testigo de la presión del nitrógeno que circula por la línea.

Las reacciones de hidrólisis se realizan a temperatura ambiente en atmósfera seca. El polvo así obtenido se separa de la disolución por centrifugado y, a continuación, una vez precipitado, se somete a un proceso cíclico de lavado en agua destilada o etanol consistente en una redispersión mediante ultrasonidos, producidos por un sonificador (Kontes) que opera a 20 kHz, y centrifugación. Este proceso se repite tres veces. Seguidamente se prepara una solución, por redispersión ultrasónica, de estos polvos húmedos en agua destilada y se le ajusta el Ph a 10. Se dejan sedimentar durante varios días y se retira el líquido sobrenadante. El secado se lleva a cabo en estufa a 40 °C. Una vez secos, se someten a un tratamiento de oxidación-calcinación, que se va optimizando a la vista de los resultados obtenidos en los análisis térmico diferencial y gravimétrico (ATD, ATG) y en la compactación-sinterización de dichos polvos.

3. CARACTERIZACION

Los ATD y ATG se realizaron a 10 °C/min. Las muestras pierden un 20 % de su peso antes de los 150 °C debido al agua absorbida, como lo indica el pico endotérmico que aparece en el ATD (fig. 1 a, b, c y d). Hasta los 450 °C hay otras pérdidas de menor importancia que corresponden a la combustión de los diferentes radicales orgánicos. A partir de esta temperatura no se observan pérdidas de masa importante. Estos resultados fueron comunes para las muestras

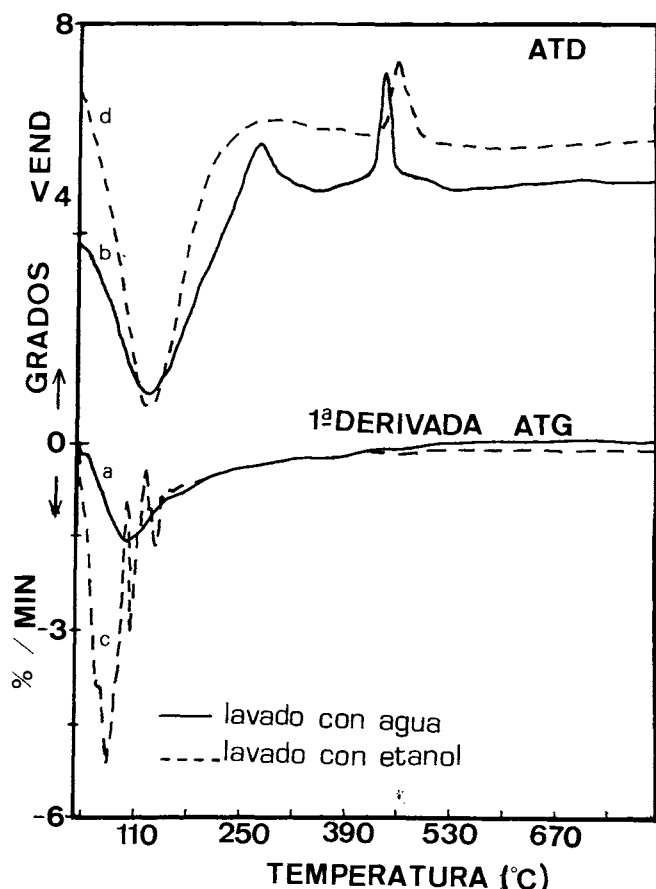


Fig. 1. a) DTG de polvos de YSZ, lavados en agua destilada, recién preparados y secados en estufa a 40 °C. b) Id. ATD. c) DTG de polvos YSZ, lavados en etanol, recién preparados y secados en estufa a 40 °C. d) Id. ATD.

lavadas en agua destilada o en etanol. La eliminación de los residuos orgánicos indeseados es complicada y sucesivos ATG de muestras tratadas a largos y diferentes tiempos de calcinación, seguían indicando pérdidas por combustión de estos radicales (fig. 2).

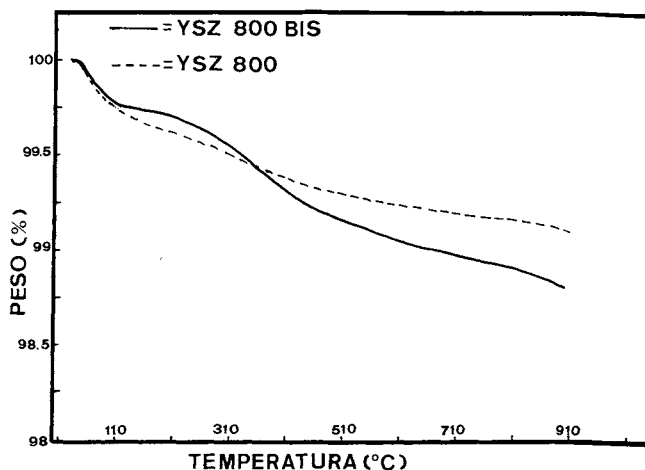


Fig. 2. Sucesivos ATG de muestra calcinada a 800 °C. Tras la segunda calcinación, se observa una eliminación de una cantidad de residuos orgánicos mayor que en la misma muestra calcinada una sola vez.

En los ATD realizados en muestras sin calcinar, tanto las lavadas en agua destilada como en etanol, aparece un pico exotérmico característico, alrededor de los 450 °C, sin pérdida de peso. Dicho pico se debe a la cristalización de la fase tetragonal de la circonia dopada con itrio, como indica el difractograma de rayos-X (fig. 3) usando anticátodo de Cu ($\lambda = 0.1542$ nm.), en un difractómetro Philips modelo PW1830 del Servicio Central Científico y Tecnológico de la Universidad de Cádiz.

Diferentes polvos fueron calcinados durante veinticuatro horas a distintas temperaturas para la optimización del proceso. Para ello se prepararon pastillas cilíndricas aplicando una fuerza uniaxial de 10 Tm., a temperatura ambiente,

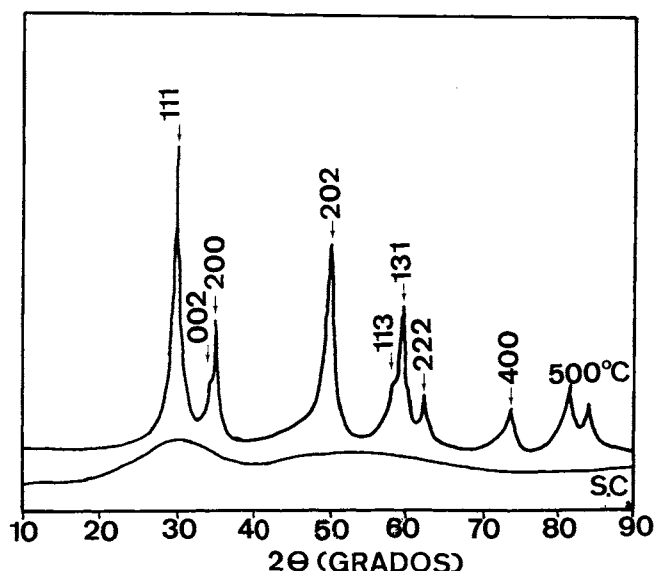


Fig. 3. Espectros estándar de rayos X del polvo sin calcinar y tratado a 500 °C, para el seguimiento de la cristalización. La fase es tetragonal pura.

sobre una cantidad de polvo, cercana a 1 g., depositada sobre una superficie de 1.33 cm^2 . Sus densidades se midieron geoméricamente. Posteriormente fueron sometidas a tres horas a $1.300 \text{ }^\circ\text{C}$, con una velocidad de subida de temperatura de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{mm}$, cuyas densidades se determinaron por picnometría convencional de agua destilada. La temperatura de calcinación fue optimizada en base a sus densidades después de la compactación. La tabla I da cuenta de estos resultados que indican que aquella calcinada a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, aunque muy frágil en verde a causa de la incompleta eliminación de los residuos orgánicos, fue la de mejor comportamiento, alcanzando una densidad del 95 % tras el sinterizado.

TABLA I

DENSIDADES RELATIVAS DE LOS COMPACTOS EN VERDE Y SINTERIZADOS, REFERIDAS A LA DENSIDAD TEORICA DE LA FASE TETRAGONAL $D_{th} = 6.05 \text{ g}/\text{cm}^3$

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Densidad Verde	Densidad Sinterizada
100	0.32	0.77
200	0.52	0.79
250	0.47	0.62
300	0.49	0.85
350	0.45	0.83
400	0.51	0.88
500	0.44	0.95
865	0.41	0.88

Su textura y la de las pastillas compactadas fueron examinadas por microscopía electrónica de barrido y trans-

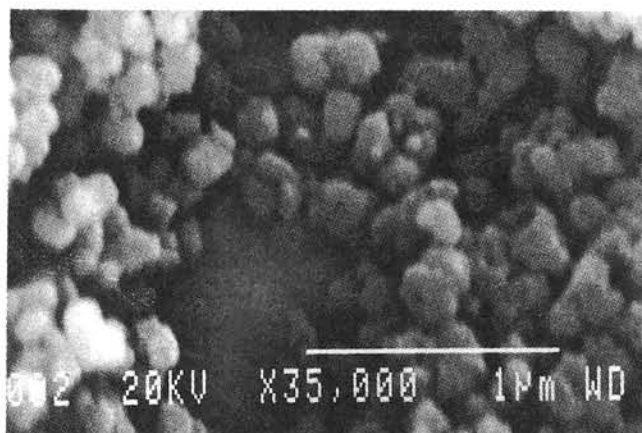


Fig. 4. Micrografías de barrido (SEM) de polvos calcinados a $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

misión (JEOL modelos JSM 820 y 1200 EX), y su homogeneidad fue comprobada por análisis de energía dispersiva de rayos X en el mismo Servicio. La fig. 4 muestra el aspecto del polvo calcinado a $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Se puede observar que está formado por partículas de $100\text{-}200 \text{ nm}$., no muy aglomeradas. Su superficie específica es de $16 \text{ m}^2/\text{g}$., medida por análisis Brunauer-Emmet-Teller (BET) usando adsorción de nitrógeno.

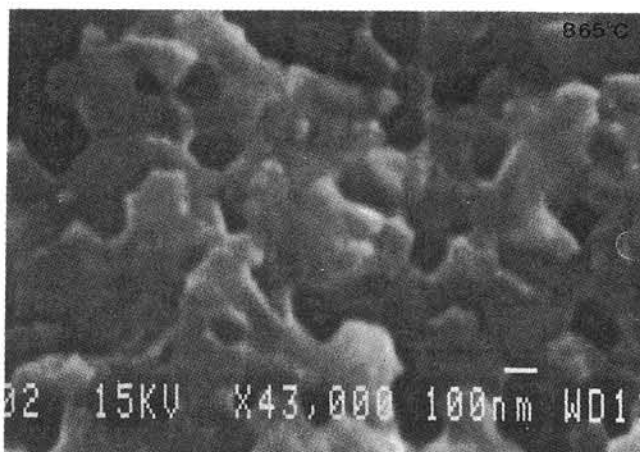
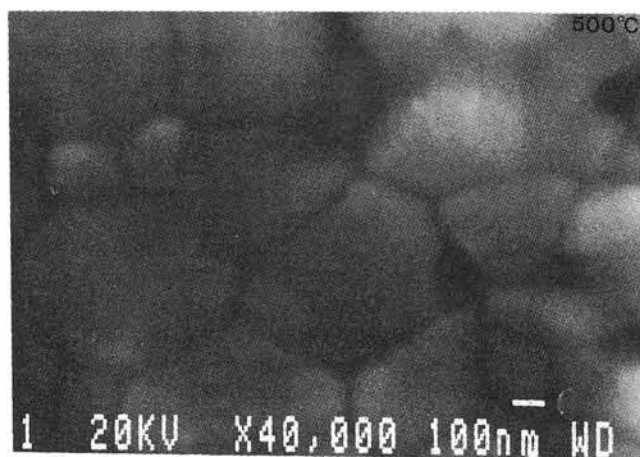


Fig. 5. Micrografías de barrido (SEM) de pastillas, elaboradas con polvos calcinados: a) $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y b) $865 \text{ }^\circ\text{C}$, sinterizadas ambas a $1.300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante tres horas. El sinterizado parcial de los cristales crecidos da lugar a una red de baja densidad.

Las micrografías de las muestras compactadas (fig. 5) muestran la menor porosidad de las calcinadas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ con respecto a las tratadas a $865 \text{ }^\circ\text{C}$. Ello es debido a que a esta temperatura se produce un sinterizado parcial con formación de partículas irregulares que dan lugar a una red de baja densidad (fig. 6).

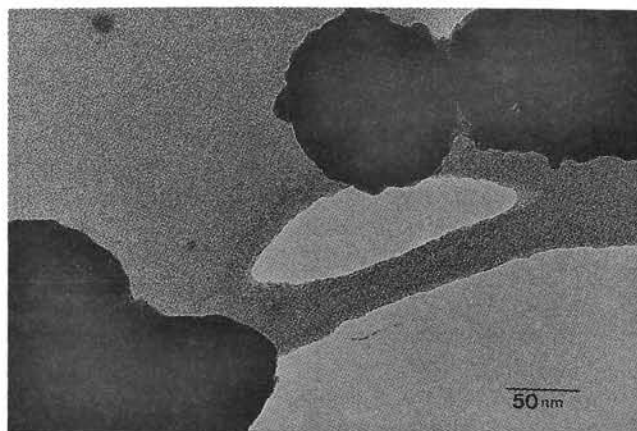


Fig. 6. Micrografía de transmisión (TEM) de polvos calcinados a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, donde se observa la coalescencia de dos partículas, que da lugar a unidades no esféricas que impiden un fácil sinterizado.

Finalmente, los polvos ya calcinados a 500 °C se volvieron a tratar a 350 °C en oxígeno durante cuarenta y ocho horas para mejorar la eliminación de residuos orgánicos. Se compactaron con la misma geometría con una fuerza de 0.8 Tm., obteniéndose una densidad verde de la pastilla del 30 % que sinterizada alcanzó el 91 %, sin fisuras.

4. SUMARIO

Se ha puesto a punto un dispositivo de preparación de polvos por hidrólisis controlada de alcóxidos que permite la producción de 8 g/día de YSZ amorfa, con un rendimiento del 75 %, que cristaliza en el sistema tetragonal al calentarlas a 450 °C. Las partículas son esferoides, de unos 0,1-0,2 µm, no muy aglomeradas. Aquellos polvos calcinados a 500 °C durante veinticuatro horas y prensados uniaxialmente en frío con una presión de 738 MPa forman una frágil pastilla que, sinterizada, alcanza una densidad relativa del 95 % del material masivo en su fase tetragonal. Después de un tratamiento prolongado en atmósfera de oxígeno, se preparó una pastilla por presión de 60 MPa que resultó sin fisuras y que alcanzó, tras el tratamiento a alta temperatura, una densidad del 91 %.

Este trabajo está subvencionado por el Ministerio de Educación y Ciencia (Acción Especial CICYT MAT-1153/E).

BIBLIOGRAFIA

1. RINN, G. and SCHMIDT, H.: Preparation of Y-Doped Zirconia by Emulsion Technique in Ceramic Powder Processing Science, Proceedings of the Second International Conference. HAUSNER, H., MESSING, G. L. and HIRANO, S. Eds.: Edit. Deutsche Keramische Gesellschaft, Köln, 1989.
2. FEGLEY, B. Jr. and BARRINGER, E. A.: Synthesis, Characterization and Processing of Monosized Ceramic Powders in Better Ceramics Through Chemistry II; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 32, Edit. C. J. Brinker.
3. PIERRE, A. C.: Sol-gel Processing of Ceramics Powders. *Ceram. Bull.* 70 (1991) 8, 1281-1288.
4. RHODES, W. H.: Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Ytria Stabilized Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 1, 19-22.
5. FEGLEY, B. Jr.; WHITE, P. and BOWEN, H. K.: Processing and Characterization of ZrO₂ and Y-Doped ZrO₂ Powders. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 64 (1985) 8, 1115-1120.
6. LANGE, F. F.: Approach to Reliable Powder Processing in Ceramics Powder Science II. Cer. Trans. 1. Eds.: G. L. Messing, E. R. Fuller, Jr. and H. Hausner. Edit. Amer Cer. Soc., Werterville (1988).

BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR. 31 (1992), 3, 319-322

Estructura de dislocaciones en NiO y CoO deformados a muy bajas temperaturas

M. JIMENEZ MELENDO, A. DOMINGUEZ RODRIGUEZ

Dpto. de Física de la Materia Condensada
Instituto de Ciencia de Materiales. Apto. 1065. 41080 Sevilla

RESUMEN. Estructura de dislocaciones en NiO y CoO deformados a muy bajas temperaturas.

Se han deformado monocristales de NiO y CoO fabricados por diferentes técnicas a velocidad constante en compresión a lo largo de la dirección <001> a temperaturas comprendidas entre 4.2 y 300 K para medir la tensión crítica de cizalladura y el volumen de activación. La subestructura de dislocaciones se ha estudiado mediante microscopía electrónica de transmisión. A temperaturas inferiores a 100 K, el deslizamiento de dislocaciones está controlado por un mecanismo de Peierls.

PALABRAS CLAVE. Dislocaciones, tensión de cizalladura, níquel y cobalto.

1. INTRODUCCION

A pesar de sus propiedades refractarias, los óxidos con estructura tipo NaCl muestran una gran plasticidad a bajas temperaturas; por ejemplo, el NiO, el CoO y el MgO se deforman sin fallo a temperaturas tan bajas como 4.2 K (1, 2). Ya que estos compuestos son resistentes a la radiación, el uso de la microscopía electrónica de transmisión (MET) ha permitido estudiar la subestructura de deformación. Los mecanismos de plasticidad en estos materiales

ABSTRACT. Dislocation structure in NiO and CoO deformed at very low temperatures.

CoO and NiO single crystals prepared by different crystal growth techniques have been deformed by compression at constant strain rate along <001> at temperatures between 4.2 and 300 K in order to obtain the critical resolved shear stress and the activation volume. The dislocation substructure has been observed by transmission electron microscopy. A Peierls mechanism has been found as the mechanism controlling the mechanical behaviour at temperature below 100 K.

KEY WORDS. Dislocations, shear stress, NiO and CoO.

se han caracterizado a partir de la relación entre las observaciones microestructurales y los datos de deformación macroscópicos.

2. TECNICAS EXPERIMENTALES

Se han estudiado monocristales de NiO y CoO fabricados mediante el método «homo imagen» y monocristales de NiO obtenidos por el método «Verneuil», con un contenido de