

# COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL $ZrO_2$ NANOESTRUCTURADO DESPUÉS DE SU IRRADIACIÓN CON IONES PESADOS

Gilberto Bejarano<sup>2</sup> - Profesional CDT ASTIN

Wolfgang Berky<sup>1</sup> ; Adam George Balogh<sup>1</sup> - Universidad Técnica de Darmstadt

## PRESENTACIÓN

Este artículo es el resultado de un trabajo conjunto realizado por el CDT ASTIN con el grupo de investigación de películas delgadas y tecnologías de bombardeo iónico del Instituto de Ciencia de los Materiales de la Universidad Técnica de Darmstadt, Alemania. Los dos objetivos primordiales fueron en primera instancia la fabricación de un material cerámico a partir de la pulvimetalurgia, que cumpliera con las exigencias tanto de homogeneidad y pureza del compuesto, como de la finura del tamaño de partícula, que poseyera una elevada tenacidad. Para tal efecto se seleccionó el  $ZrO_2$ . Por otro lado se consiguió, mediante el bombardeo de la superficie de las probetas de  $ZrO_2$  con iones pesados, transformar su estructura monoclinica en una estructura tetragonal, con mejores propiedades mecánicas. Estos dos aspectos tecnológicos posibilitan la aplicación industrial de dicho material como una cerámica de alta tenacidad, gran dureza superficial y muy buena resistencia al desgaste, entre otras.

## ANTECEDENTES

Los materiales cerámicos han encontrado, por sus propiedades particulares, una amplia gama de aplicaciones industriales. Entre ellas se encuentran la alta dureza y resistencia al desgaste, su buen comportamiento frente a los procesos corrosivos y alta refractividad, así como su bajo peso específico, que oscila entre 2 y 3.5 g/cm<sup>3</sup>. Sin embargo, se caracterizan por poseer una gran fragilidad, lo que restringe su utilidad para muchas aplicaciones importantes.

Si observamos la ecuación que relaciona la resistencia a la fractura " $\sigma$ " con la tenacidad de fractura "K<sub>ic</sub>" y el tamaño promedio de los defectos que pueden causar la fractura "a"

$$\sigma = Y \cdot (K_{ic}) / [(\pi \cdot a)^{1/2}]$$

podemos deducir que la resistencia a la fractura puede ser incrementada, aumentando la tenacidad a la fractura o disminuyendo el tamaño de los

defectos cristalinos, como por ejemplo el tamaño de grano, el porcentaje de porosidad y los niveles de segregación. La tenacidad a la fractura puede ser mejorada en la medida en que la microestructura sea optimizada, lo cual requiere de mecanismos y técnicas apropiadas de preparación de mezclas y aleaciones, como también de los ciclos térmicos a que se somete el material. El tamaño de los defectos depende exclusivamente de los métodos de fabricación [5].

Para la modificación microestructural podemos nombrar los siguientes mecanismos:

- Dispersión de una segunda fase sea esta particulada o no, por ejemplo refuerzos de polvos de alúmina, de carburo de silicio o de carbono, o fibras de vidrio, de carbono, etc., tal como se muestra en la figura 1
- Refuerzos por inclusión de microfisuras, que pueden debilitar el avance de una grieta, al disminuir el frente de tensión originado en la punta de la misma.

1 Instituto de Ciencia de los materiales, Universidad Técnica de Darmstadt, Petersenstrasse 23, 64287 Darmstadt, Alemania.

2 Centro de Desarrollo Tecnológico CDT ASTIN, SENA, Calle 52 No. 2Bis-15, Cali, Colombia.

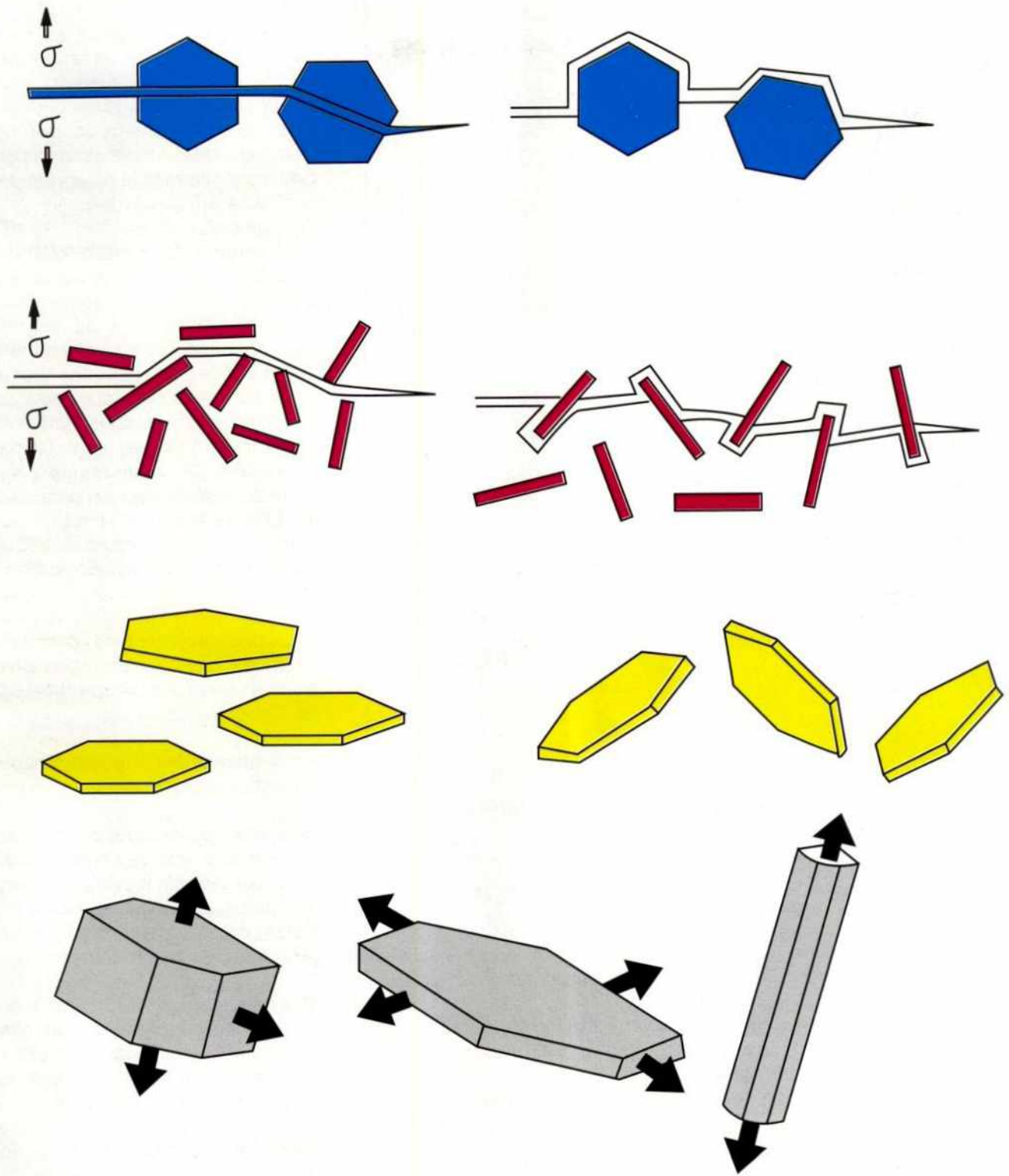


Figura 1. Incremento de la resistencia a la fractura por inclusión de una segunda fase [5]

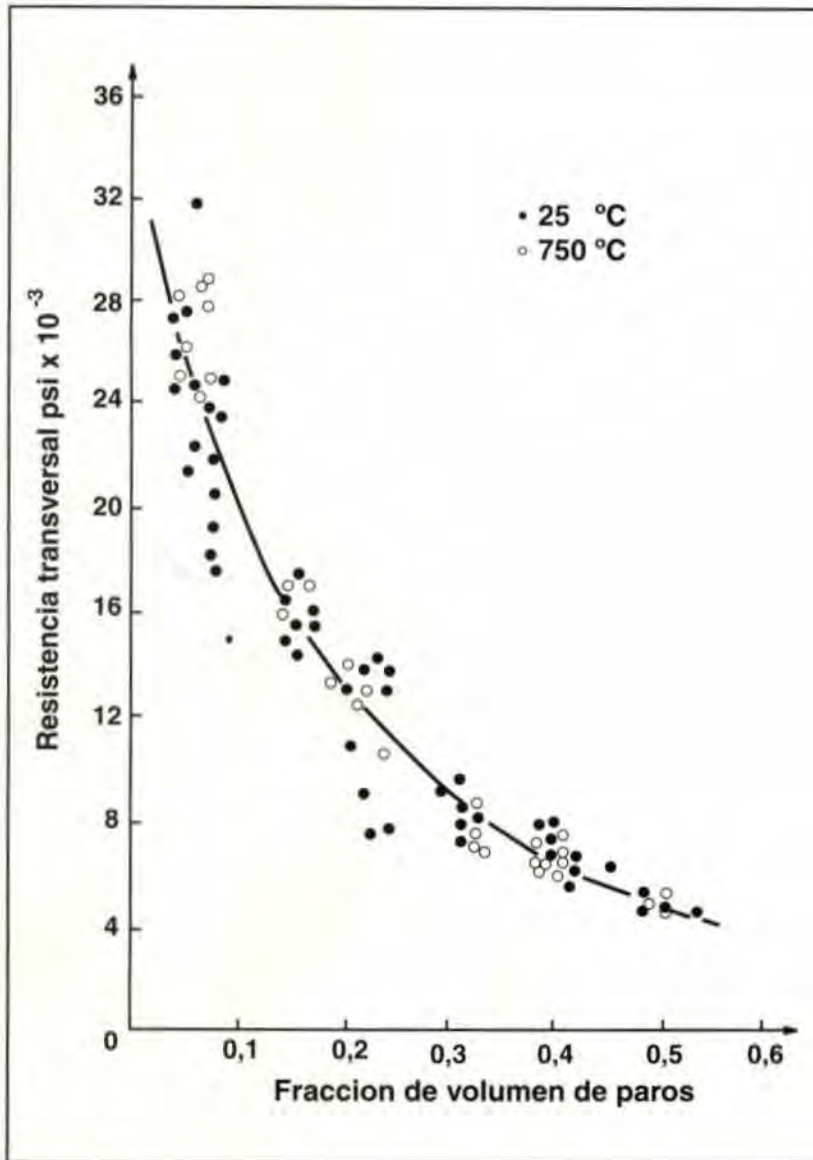


Figura 2. Resistencia a la fractura en función del nivel de porosidad [6]

- Por transformaciones de fases puntuales al interior de la matriz del material en dependencia de la presión y la temperatura, las cuales generan un campo de tensión que detienen el avance de la fisura en formación.
- La preparación de una aleación de alta pureza
- La disminución del tamaño de los polvos y partículas del material
- La mezcla homogénea de los materiales y evitar las segregaciones
- La compactación uniforme, en lo posible isostática.

Para la modificación del tamaño de defecto cristalino, solo es posible realizarlo durante el proceso de fabricación del material cerámico mediante:

- La menor porosidad (ver figura 2)

Con base en lo anterior se han desarrollado las llamadas cerámicas tenaces, dentro de las cuales cuenta el ZrO nanocristalino de alta pureza. Este material fabricado por la tecnología de la Condensación por Gas Inerte, permite la obtención de partículas en forma de polvo con diámetros que oscilan entre 0.8 y 1.5 nanómetros ( $1 \cdot 10^{-9}$  m), el cual es sinterizado posteriormente a 1000°C. De esta manera se logra una microestructura libre de segregaciones e impurezas y además con un tamaño de grano que permite una densidad de 98% reduciendo el tamaño de los posibles defectos causante de fracturas a la mínima expresión. De esta manera se alcanzan incrementos de la tenacidad a la fractura de 8 a 250 MPa.m<sup>1/2</sup>, de la resistencia a la fractura de 250 a 3500 MPa y de la elongación de 1% al 10% [5,7].

Estas nuevas propiedades permiten entonces que dichos materiales puedan ser aplicados, entre otros, en los siguientes casos [7]:

**Herramientas de corte por arranque de viruta en general**

**Herramientas de corte por cizalla:** aquellas cerámicas de alta tenacidad, como por ejemplo las ZrO, pueden ser utilizadas en la fabricación de tijeras y cuchillas para corte de papel, polímeros, bandas magnéticas.

**Matrices:** para extrusión y trefilado en frío o en caliente lo que permite obtener buen acabado superficial y mejores tolerancias, por la baja dilatación térmica del material.

**Elementos de máquinas:** juntas de válvulas y partes de motores de combustión, recubrimientos de cabezas de pistón, válvulas de escape rotores, levas, recubrimientos para

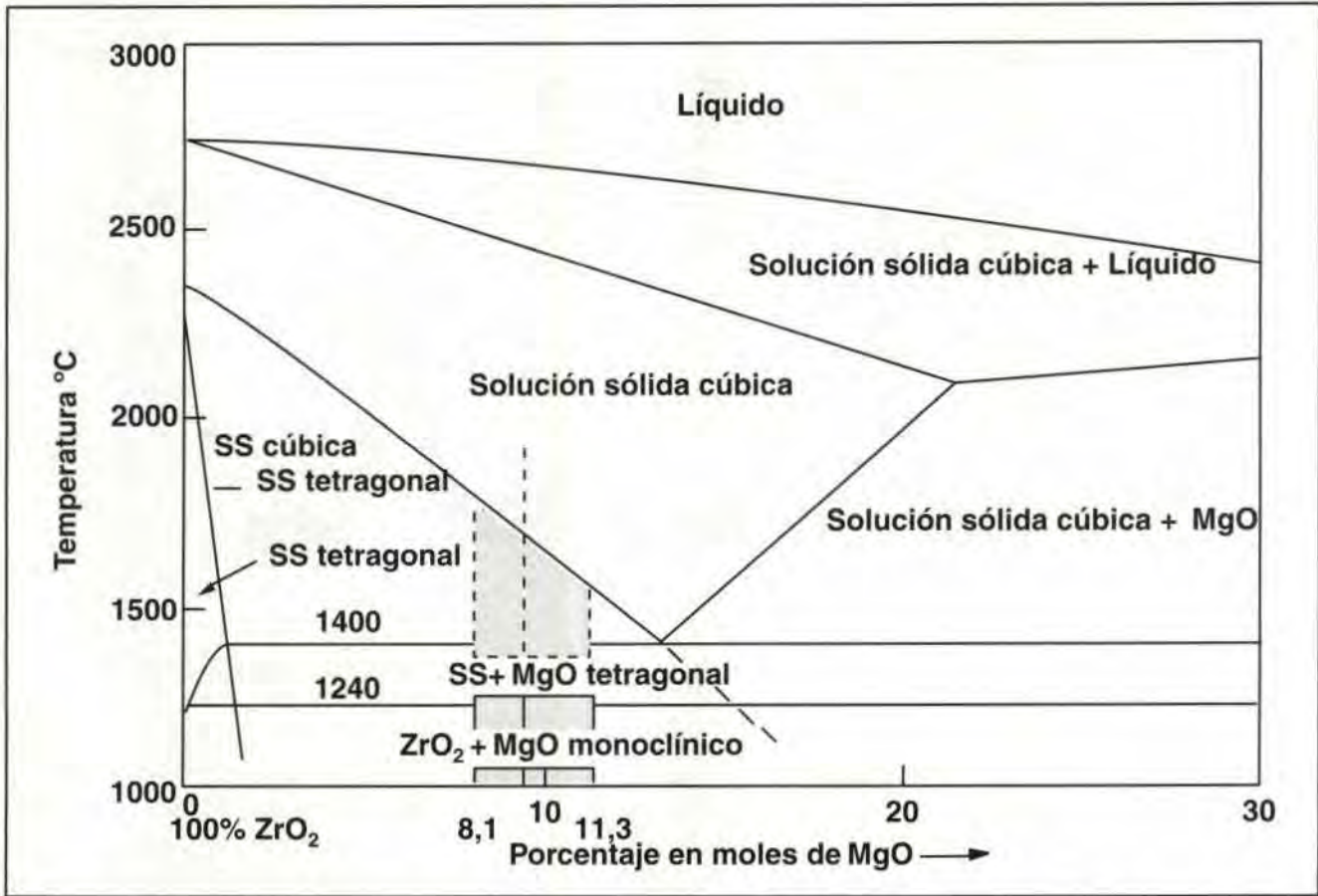


Figura 3. Diagrama de equilibrio ZrO<sub>2</sub> - MgO, el área sombreada corresponde a la fase tetragonal del ZrO<sub>2</sub> estabilizada con MgO

paletas de bombas y álabes de turbinas, guías para soportes de filamentos en iluminarias, entre otras.

**Cerámicas con aplicaciones en el campo de la biomedicina**, como por ejemplo Injertos biológicos

**Cerámicas para aplicaciones en la electrónica y microelectrónica**, como por ejemplo, materiales semiconductores y superconductores: Ti<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, BaK<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub>.

En el caso particular de las cerámicas de ZrO<sub>2</sub> existen ciertos inconvenientes para su obtención, debido a que ésta presenta 3 estados alotrópicos, la fase monoclinica hasta 1170°C, la tetragonal de 1170°C hasta 2370 y la

cúbica de aquí hasta 2680°C. Debido a que la fase que mejores propiedades mecánicas presenta es la tetragonal, solo es posible obtenerla incorporando a la aleación aproximadamente 10% de algunos de los siguientes óxidos: MgO, CaO o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver figura 3)[6]. Esta técnica es costosa y va en decremento de la pureza y homogeneidad y con ello de la primera exigencia para incrementar la resistencia a la fractura [5,7].

Por eso se ha desarrollado la tecnología de la condensación por gas inerte para la obtención de un material muy fino y puro de fase monoclinica. Si este cerámico es sometido luego a una irradiación intensa con iones pesados de un gas inerte, se logra una transformación de

la fase monoclinica a la tetragonal, la cual permanece estable hasta la temperatura de sinterización de dicho material [7].

El siguiente trabajo de investigación trata sobre el tema de la transformación de la fase monoclinica a la tetragonal de un cerámico tipo ZrO de alta pureza fabricado a partir de la tecnología de la Condensación por gas Inerte, y del comportamiento de la estabilidad térmica de ésta fase.

**RESUMEN**

Diferentes probetas nanocristalinas de ZrO<sub>2</sub> fueron preparadas mediante la tecnología de condensación de gas inerte y sinterizadas a altas

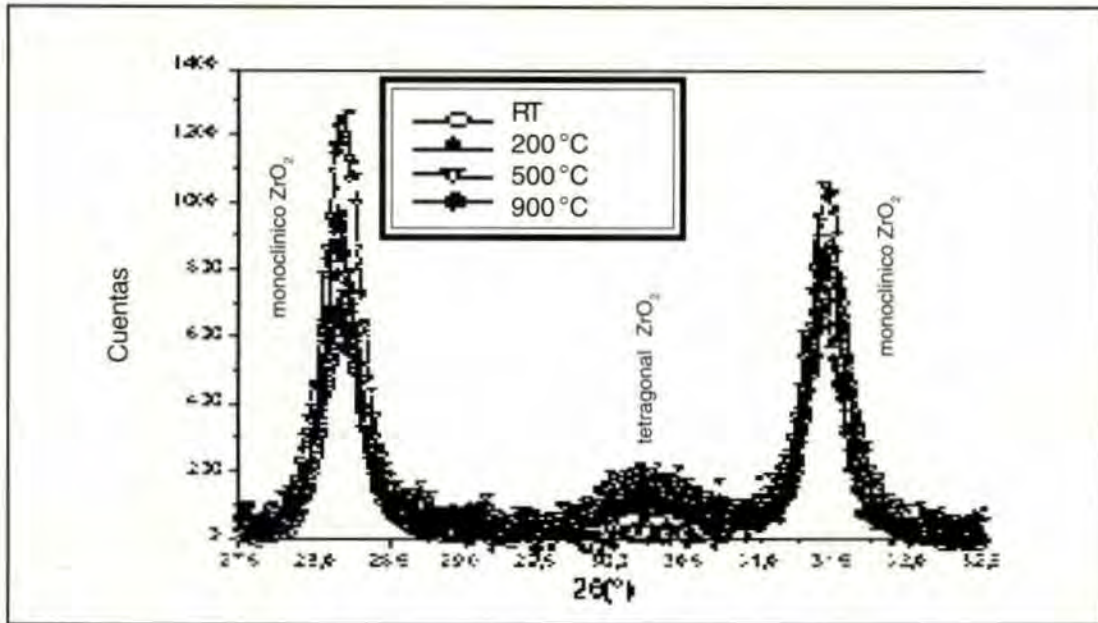


Figura 4. XRD-espectro del comportamiento térmico de las dos fases de ZrO<sub>2</sub> de una probeta sinterizada a 1000 °C e irradiada con 3,75 x 10<sup>15</sup> iones /cm<sup>2</sup>

temperaturas. Las probetas se irradiaron posteriormente con iones, de Kr<sup>+</sup> (Kriptón) con energía de 4 MeV y dosis de 2\*10<sup>15</sup> iones/cm<sup>2</sup> hasta 2\*10<sup>16</sup> iones/cm<sup>2</sup>. [2,3]

la dosis de irradiación, una transformación de la fase monoclinica a la tetragonal, utilizando la tecnología de Difracción de Rayos X [1]. Las muestras fueron calentadas seguidamente hasta temperaturas de 1300°C, para lo cual , las muestras irradiadas

con dosis de hasta 1\*10<sup>16</sup> iones/cm<sup>2</sup> y más, presentaron una estructura tetragonal estable hasta 900°C, lo que está en concordancia con la temperatura de sinterización.

Se pudo observar, en dependencia de

A temperaturas mayores se pudo

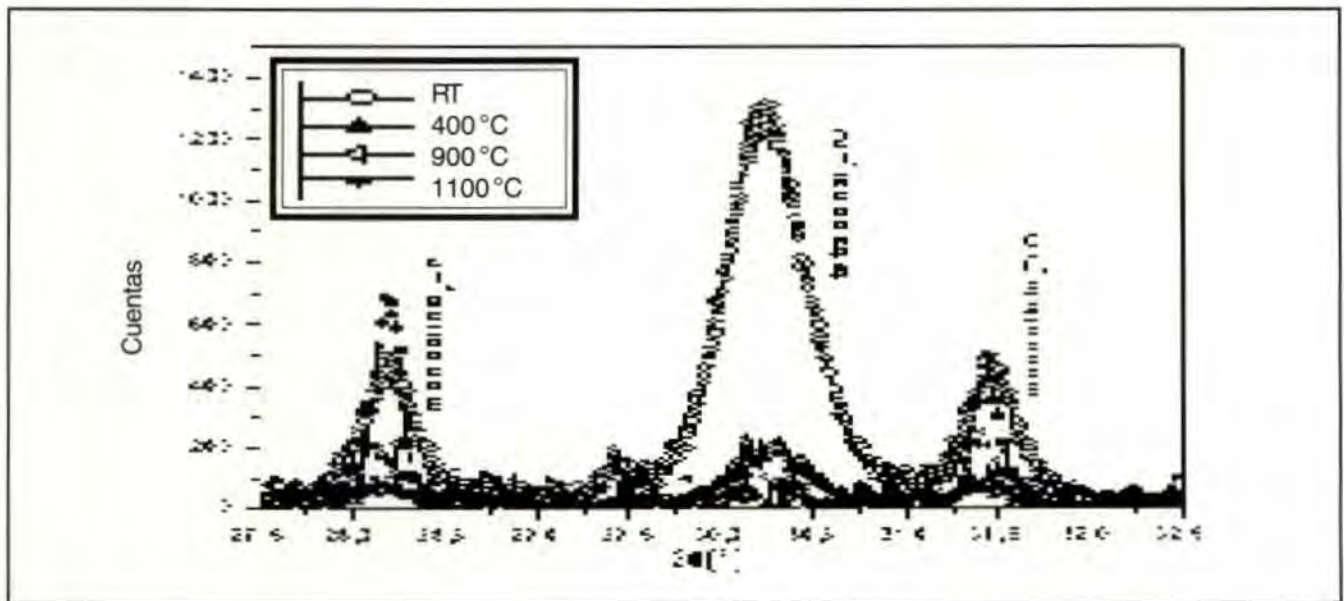


Figura 5. XRD-espectro de las dos fases anteriores de una probeta sinterizada a 900 °C e irradiada con 2 x 10<sup>16</sup> iones/cm<sup>2</sup>

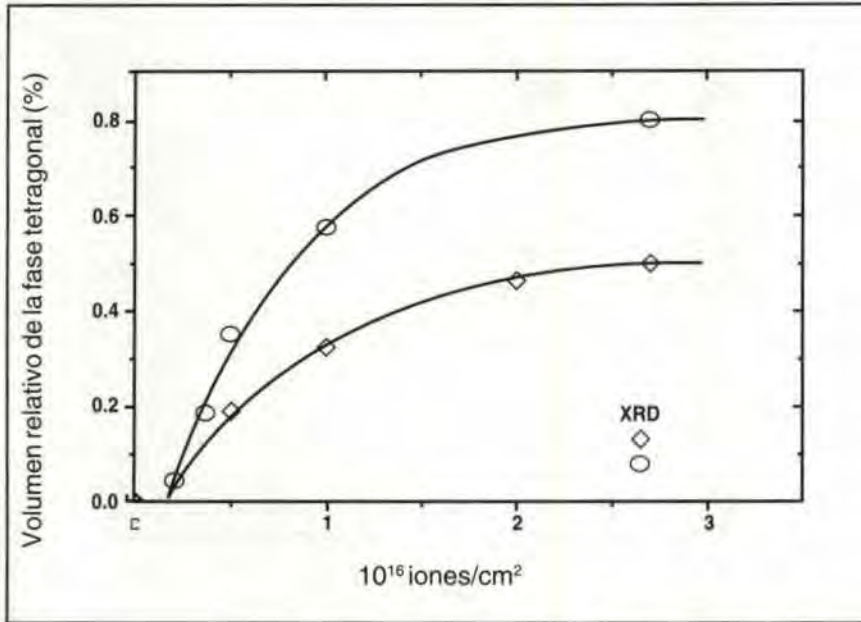


Figura 6. Dependencia del volumen relativo de la fase tetragonal del  $ZrO_2$  de la dosis de iones a temperatura ambiente para dos diferentes ángulos de incidencia

observar un contenido residual de la fase tetragonal menor que 5%. Un crecimiento del grano de ambas fases después de la irradiación no pudo ser observado.

### INTRODUCCIÓN

La experimentación desarrollada para investigar la estabilidad de las fases de probetas de  $ZrO$  nanocrystalino, muestra una transformación de la fase monoclinica de este material a la tetragonal, bajo irradiación con iones pesados (iones de  $Kr^+$  4 MeV y dosis de  $6 \cdot 10^{17}$  iones/cm<sup>2</sup>) [1]. Se pudo observar una dependencia del volumen relativo de la fase tetragonal en función de la dosis de iones. Para el estudio de la estabilidad térmica de la fase tetragonal, se llevaron a cabo una serie de tratamientos térmicos a las mismas probetas hasta temperaturas de 1300°C.

El tamaño de grano de ambas fases, la monoclinica y la tetragonal, fueron

medidos en función de la temperatura de la muestra. La fase tetragonal estable del  $ZrO_2$  puede ser utilizada para diversas aplicaciones, por ejemplo como cerámicas y polvos para emplear a elevadas temperaturas, conductores iónicos, etc. Sin embargo, éstas no pueden ser fabricadas a temperatura ambiente a causa de la transformación martensítica que experimenta el material por debajo de los 1170°C. La fase tetragonal solo puede ser estabilizada mediante la adición de una segunda fase óxida principalmente con el  $Y_2O_3$ .

En primera instancia dicha fase (la tetragonal) fue originada por la irradiación del  $ZrO_2$  con iones pesados, a temperatura ambiente. La fase mostró estabilidad térmica hasta la temperatura de sinterización (para probetas irradiadas con dosis de  $1 \cdot 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup> y por encima) como también estabilidad al envejecimiento (la fase tetragonal se pudo observar incluso después de varios años).

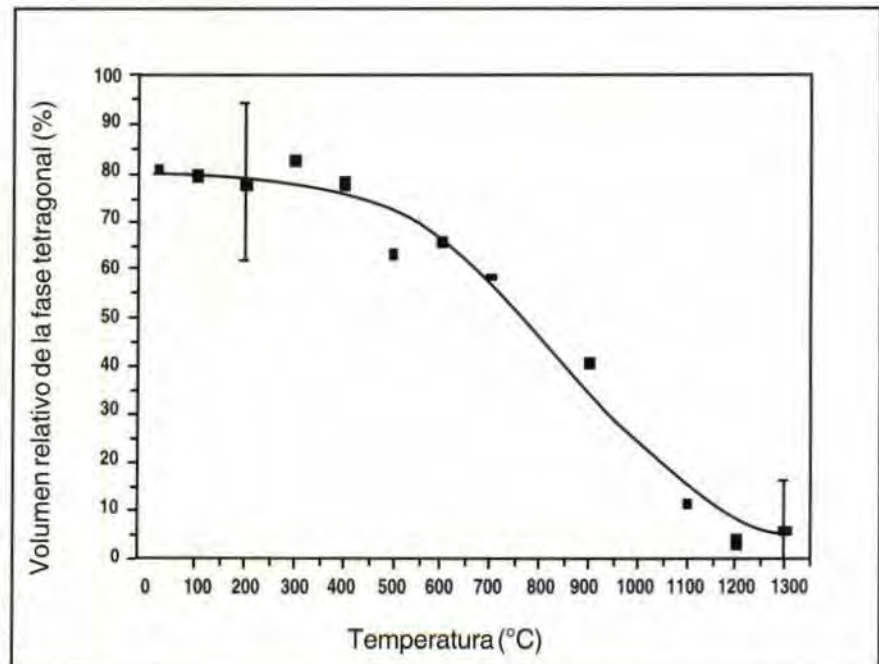


Figura 7. Comportamiento térmico del volumen relativo de la fase tetragonal del  $ZrO_2$  para una probeta sinterizada a 900°C e irradiada con  $2 \cdot 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup>

**ANÁLISIS EXPERIMENTAL**

Las muestras de  $ZrO_2$  nanocristalinas fueron producidas mediante la tecnología de la condensación por gas inerte\* [2]. Primeramente los polvos de  $ZrO_2$  fueron compactados con fuerzas de 12 kN y 40 kN a temperaturas de 900°C y 1000°C. Las muestras fueron posteriormente irradiadas con iones de kriptón  $Kr^+$  de 4 MeV utilizando el acelerador de partículas van de Graaff en el Instituto de Física Nuclear de la universidad Jhann Wolfgang Goethe en Francfort am Main.

El proceso de irradiación se llevo a cabo a temperatura ambiente. La presión del gas durante la irradiación fue mantenida aproximadamente a  $6 \cdot 10^{-7}$  Pa usando trampas frías de LN2. Las probetas fueron calentadas luego hasta 700°C en condiciones de vacío ( $p = 5 \cdot 10^{-8}$  Pa) en rangos de 100°C y con tiempos de sostenimiento de 30 minutos para cada rango. Después de cada rango de calentamiento se efectuaron

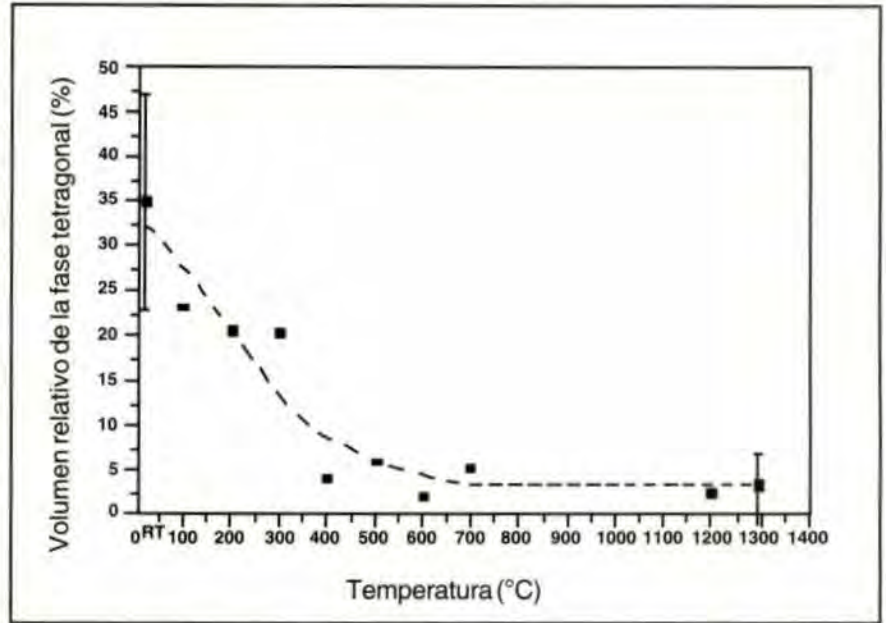


Figura 8. Comportamiento térmico del volumen relativo de la fase tetragonal del  $ZrO_2$  para una probeta sinterizada a 1000°C e irradiada con  $4 \times 10^{15}$  iones/cm<sup>2</sup>

mediciones de difracción de rayos X (XRD) para determinar el tamaño de grano de las dos fases y el volumen relativo de la fase tetragonal. La utilización de la técnica de GIXD (grazing incidence x-ray detection =

detección por rayos X de incidencia rasante) fue necesaria, debido al pequeño espesor de la película que fue afectada por la irradiación. El rango de acción de los iones de  $Kr^+$  de 4 MeV en el  $ZrO_2$  es de aproximadamente 1 micra de espesor. Por tanto, se seleccionó un pequeño ángulo de incidencia de 0.8° para estar seguros de que la reflexión de los rayos X tuviera lugar principalmente (97.5%) al interior de este rango de espesor.

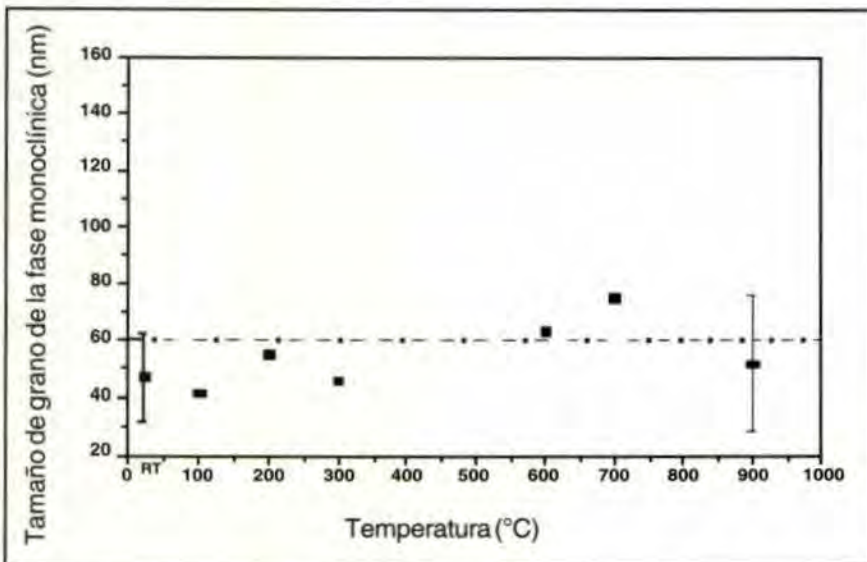


Figura 9. Comportamiento térmico del tamaño de grano de la fase monoclinica del  $ZrO_2$  para una probeta sinterizada a 1000 °C e irradiada con  $4 \times 10^{15}$  iones/cm<sup>2</sup>

Para el calentamiento de las probetas en el rango de 700°C a 1300°C se utilizó un horno con atmósfera de argón a presiones de  $10^{-4}$  Pa. Se tomaron rangos de temperatura de 200°C hasta 1100°C (primer punto de medición por encima de la temperatura de sinterización) y luego rangos de 100°C hasta 1300°C. A esta temperatura la fase tetragonal desaparece casi en su totalidad. La anchura total en la media de la altura máxima de los peaks (FWHM = full width of half maximum of the peaks) de ambas fases decrecieron por

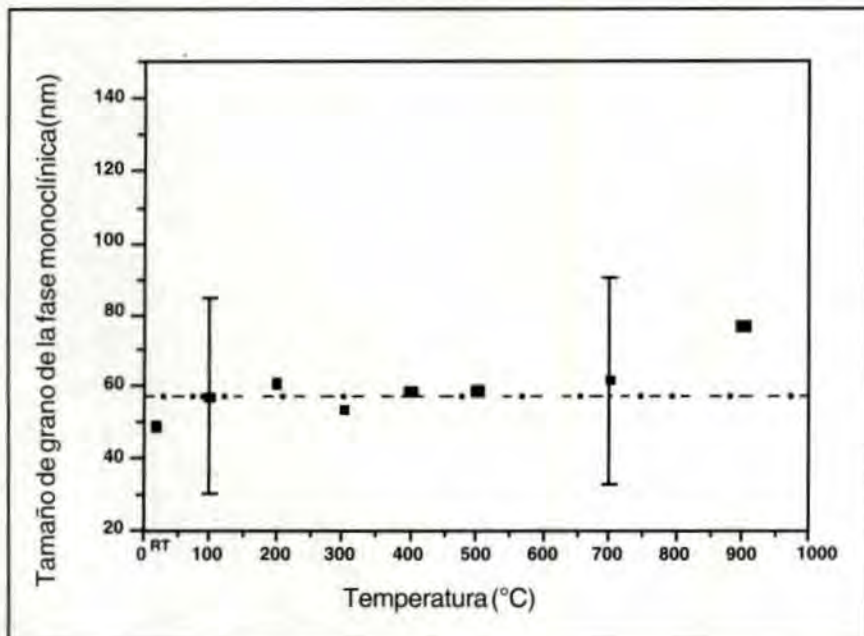


Figura 10. Comportamiento térmico del tamaño de grano de la fase monoclinica del  $ZrO_2$  para una probeta sinterizada a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  e irradiada con  $2 \times 10^{15}$  iones/ $\text{cm}^2$

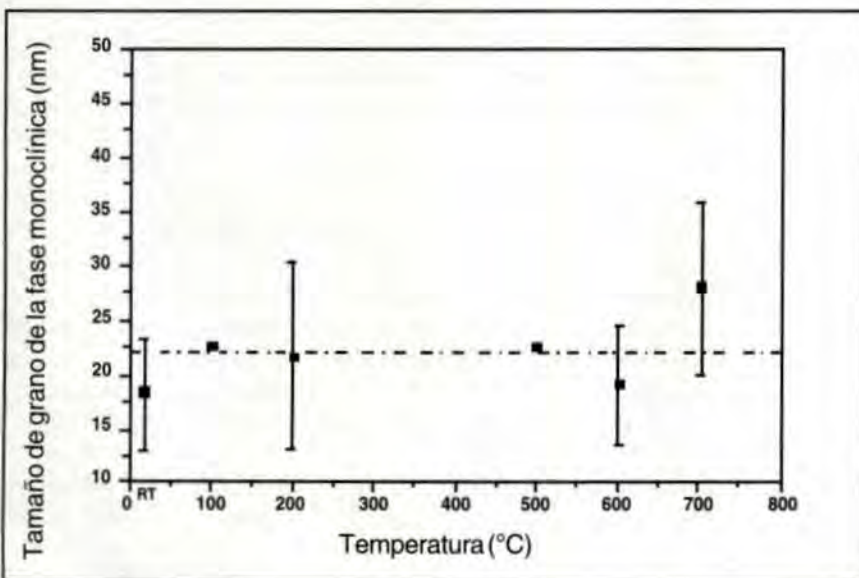


Figura 11. Comportamiento térmico del tamaño de grano de la fase tetragonal del  $ZrO_2$  para una probeta sinterizada a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  e irradiada con  $1 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$

originando una presión de  $1 \cdot 10^{-1}$  mbar. Seguidamente el Zr es vaporizado por un cañón de electrones y condensado mediante los choques con los átomos de argón. El condensado se precipita en forma de polvos con un diámetro aproximado de 1 nanometro, que al reaccionar con el oxígeno forma el  $ZrO_2$ .

$$d = \frac{\lambda \cdot \frac{180}{\pi}}{(FWHM - \frac{0.17^2}{FWHM}) \cdot \cos\theta}$$

**RESULTADOS**

La figura 1 y 2 muestran el espectro típico de las muestras nanocristalinas de  $ZrO_2$ . La región de mayor interés fue definida para ángulos de  $2\theta=27.5^\circ$  hasta  $2\theta=32.5^\circ$  acorde con [1]. En todos los espectros se observan 3 peaks correspondientes a las fases monoclinica y tetragonal del  $ZrO_2$ . En la figura 2 se observa el espectro de la probeta sinterizada a una temperatura de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  e irradiada con una dosis de  $3.75 \cdot 10^{15}$  iones/ $\text{cm}^2$ , la cual es una de las dosis más bajas investigadas en este trabajo. La fase tetragonal se ve claramente hasta los  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , pero desaparece casi por completo a los  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , la cual se encuentra ligeramente por debajo de la temperatura de sinterización.

El espectro en la figura 1 corresponde a la muestra sinterizada a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , pero irradiada con una dosis de  $2 \cdot 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$ , que fue también la dosis más alta de irradiación. La fase dominante a temperatura ambiente es la tetragonal y sigue siendo observada hasta la temperatura de sinterización. A temperaturas mayores casi toda esta fase desaparece en dicha probeta como también en las otras.

debajo del valor necesario para determinar el tamaño de grano utilizando la siguiente fórmula de Scherrer's (ver abajo):

\* Esta tecnología incorpora la producción de materiales en forma de polvos en una recámara que es evacuada a  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar. Luego se introducen los gases argón y oxígeno



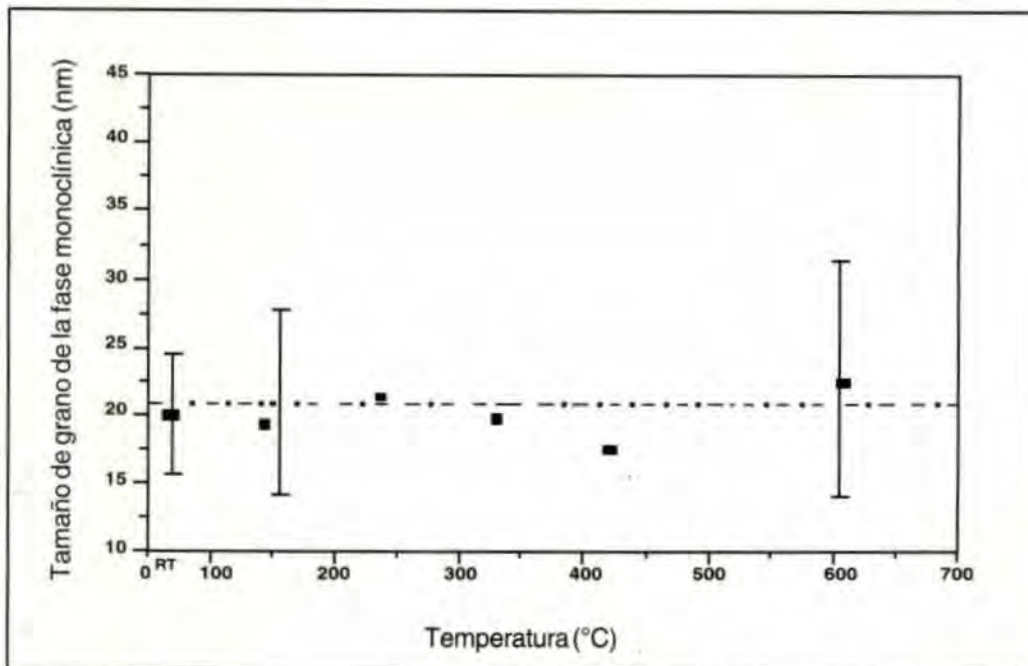


Figura 12. Comportamiento térmico del tamaño de grano de la fase tetragonal del  $ZrO_2$  para una probeta sinterizada a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  e irradiada con  $8 \times 10^{15}$  iones/ $\text{cm}^2$

La figura 3 muestra el comportamiento del volumen relativo de la fase tetragonal de  $ZrO_2$  dependiendo de la dosis de irradiación con iones a temperatura ambiente para dos diferentes ángulos de incidencia del rayo X. El valor del contenido de la fase tetragonal crece con la dosis de irradiación y muestra un nivel de saturación a una dosis de  $2 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$ . Desde que la fase tetragonal pudo ser observada con mayor claridad a un ángulo de incidencia de  $0.8^\circ$ , se seleccionó este parámetro para todas las demás mediciones. Hay que mencionar que a pesar del pequeño ángulo de incidencia seleccionado para las mediciones por difracción de rayos X, una parte de la radiación X penetra un espesor más grande que el espesor de la probeta afectado por la irradiación con iones pesados. Seleccionando un ángulo de  $0.8^\circ$  y un espesor de la capa superficial modificada de 1 micra (calculada por SRIM [3]), solamente se refleja un 97.5% de la radiación X. Por lo tanto

fue imposible determinar un volumen relativo del 100% de la fase tetragonal del  $ZrO_2$ , en caso de que solamente esta fase existiera en la capa modificada.

En la figura 4 se representa la evolución térmica del volumen relativo de la fase tetragonal del  $ZrO_2$  para probetas irradiadas con dos diferentes dosis de iones. Para las probetas irradiadas con dosis de  $1 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$  y mayores, el volumen relativo de la fase tetragonal remanente, permanece aproximadamente constante con una intensidad de casi el 80% hasta una temperatura de  $500^\circ\text{C}$ .

Las probetas irradiadas con dosis más bajas de iones muestran un decrecimiento rápido de la fracción de volumen de la fase tetragonal y tiende a un volumen residual de alrededor de 5% a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . Por encima de la temperatura de sinterización, existe por tanto, solo una pequeña cantidad residual de la

fase tetragonal en todas las muestras. En resumen, para todas las probetas irradiadas con dosis de  $1 \times 10^{16}$  iones/ $\text{cm}^2$  y más altas, la estabilidad térmica de la fase tetragonal de  $ZrO_2$  pudo observarse hasta la temperatura de sinterización. Por consiguiente, a temperaturas más elevadas, solo pudo observarse una pequeña cantidad residual de esta fase. Para todas las muestras irradiadas con dosis menores, la estabilidad térmica terminó siempre a una temperatura menor de aproximadamente  $500^\circ\text{C}$ .

Los resultados obtenidos por XDR fueron utilizados para calcular el tamaño de grano de las fases monoclinica y tetragonal del  $ZrO_2$ . El cálculo fue efectuado a partir de la fórmula de Scherrer., donde los parámetros son los siguientes:

$\lambda$  = longitud de onda de la irradiación X (1.5418 Angstroms para radiación  $\text{Cu K}\alpha$ )

$\theta$  = la mitad del ángulo de detección.

FWHM = full width at the half maximum of the peaks in the spectra (ancho total a la mitad de la altura máxima del pico).

D = tamaño de grano de la fase. (0.17 es el factor de corrección).

Los resultados del cálculo para las fases monoclinica y tetragonal de una probeta pueden observarse en la figura 5.

Generalmente puede decirse que el tamaño de grano de ambas fases permanece constante. El bajo número de cuentas en los picos de tal espectro resulta en un error (Barra de error promedio en las figuras 6,7,8,9), que puede llegar a ser tan grande, que su propio valor puede ser discutido seriamente. Esto aplica especialmente a aquellos resultados del tamaño de grano de la fase tetragonal. Ya que los resultados para bajas temperaturas son los más confiables, dado al pequeño error resultante, se justifica asumir un tamaño de grano de aproximadamente 60 nm para la fase monoclinica y de 20 nm para la fase tetragonal del  $ZrO_2$ . Incluyendo el rango de error, el tamaño de grano parece ser constante hasta la temperatura de sinterización. Ello está en gran concordancia con la afirmación de que el tamaño de grano no crece después de haberse hecho una irradiación con iones pesados en  $ZrO_2$  nanocristalino, según la referencia

[1].

### CONCLUSIONES

Una transformación de la fase monoclinica a la tetragonal de  $ZrO_2$  nanocristalino fue observada después de una irradiación con iones pesados. En la muestra altamente irradiada, la nueva fase tetragonal, es estable hasta temperaturas de 500°C. Desde esta temperatura y hasta la temperatura de sinterización, el volumen de esta fase decrece hasta obtenerse una fracción de volumen residual de 5%. En probetas irradiadas con menores dosis, la fase tetragonal será siempre inestable aún a temperaturas más bajas. El tamaño de grano de ambas fases es constante a elevadas temperaturas de hasta 1300°C, la cual se encuentra por encima de la temperatura de sinterización de las muestras de  $ZrO_2$ . En este rango de calentamiento no se encontró una relación entre la temperatura de sinterización, la fuerza de compactación y la estabilidad de la fase tetragonal del  $ZrO_2$ . Sin embargo, la estabilidad térmica de la fase tetragonal a medianas temperaturas ha sido observada aún después de varios años.

### RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen al Doctor R. Hauser (Instituto de Ciencia de los materiales, División de Sólidos Dispersos, de la Universidad Técnica de Darmstadt en Alemania) por permitir en su laboratorio la realización

de los tratamientos térmicos a temperaturas por encima de los 700°C, los cuales se efectuaron bajo atmósfera controlada de argón.

### BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Rose, G. Gorzowski, G. Miehe, A.G. Balogh, H. Hahn: Phase stability of nanostructured materials under heavy ion irradiation (Pergamon Press, Vol. 6, pp. 731-734, 1995)
- [2] H. Hahn, R.S. Averback, J. Appl. Phys. 67 (1990), 1113.
- [3] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark: The Stopping and Range of ions in Matter, Vol. 4, Pergamon, New York, 1985.
- [4] P. Scherrer, Göttinger Nachrichten 2 (1918), 98.
- [5] Günter Petzow, Metallographie – Untersuchungs – y Präparationsmethoden zur Werkstofforschung, Qualitätssicherung und Schadensanalyse, Dr. Riederer Verlag GmbH, Stuttgart 1989, p. 477-504
- [6] Vicente Amigó, Primera Jornada Internacional de metalurgia y Materiales, Julio 27-29 de 1995, Paipa. Tema "Cerámicas tenaces de Zirconia".
- [7] William F. Smith, Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales, McGraw-Hill, Mexico 1993, 2 ed, p. 601-604, 624-657.

