

Sinterización asistida por plasma de cerámicos reforzados mullita-ZrO₂

S.D. de la Torre y H. Miyamoto
Materials Tech. Department, TRI-Osaka
27-1, Ayumino, Izumi, Osaka 594-1157, Japan

H. Balmori Ramírez
Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
Instituto Politécnico Nacional
Apartado Postal 75-872, 07300 México, D.F., Mexico

E. Rocha Rangel
Departamento de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana
Azc. Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, 2200 México, D.F., Mexico

Recibido el 25 de marzo de 2000; aceptado el 21 de julio de 2000

La reacción de una mezcla de polvo $ZrSiO_4 + Al + Al_2O_3$ ha sido inducida por una combinación de técnicas: proceso de molienda, oxidación a 1100°C y sinterización asistida por plasma para fabricar cerámicos densos mullita-ZrO₂. El proceso de sinterización asistida por plasma ha demostrado ser una poderosa técnica de fabricación para sinterizar y hacer reaccionar rápidamente una mezcla en estado de preacción de circon y alúmina, permitiendo obtener cuerpos con una microestructura fina y homogénea con altos contenidos de zirconia tetragonal. La forma tetragonal de la zirconia permite mejoras en la densificación y en las propiedades mecánicas de cerámicos mullita-ZrO₂.

Descriptores: Sinterización; plasma; mullita-ZrO₂; cerámicos; reforzados

The reaction of a powder mixture of $ZrSiO_4 + Al + Al_2O_3$ has been induced by a techniques combination; milling process, oxidation at 1100°C and spark plasma sintering to produce dense mullite-ZrO₂ ceramics. The spark plasma sintering process has showed be a powerful technique of production to sintered and to provoke fast reaction of a mixture in prereaction state of zircon and alumina. Letting to obtain bodies with high tetragonal zirconia contents. The tetragonal zirconia form let the improvement of densification and mechanical properties of mullite-ZrO₂ ceramics.

Keywords: Sinterization; plasma; mullite-ZrO₂; ceramics; reforzed

PACS: 81.05.Je

1. Introducción

Los cerámicos de mullita han sido extensamente estudiados, principalmente por sus excelentes propiedades a elevadas temperaturas, tales como resistencia a la termofluencia y estabilidad de fases [1-3]. Su baja conductividad térmica y su bajo valor del coeficiente de expansión térmica han estimulado una extensa investigación en el campo de las aplicaciones estructurales a elevadas temperaturas. Sin embargo, la sinterización de mullita con alta pureza es muy difícil en ausencia de una fase vítrea [4]; además de que la mullita pura presenta bajos valores de resistencia y tenacidad a la fractura a temperatura ambiente. El reforzamiento con partículas de segunda fase, tales como SiC y fibras de Al₂O₃, han demostrado mejoras en las propiedades de la mullita [5]. Plaquetas también han sido empleadas permitiendo reforzamientos similares con elevada estabilidad térmica y un método simple de procesamiento de los polvos [6]. El reforzamiento de cerámicos de mullita con inclusiones de ZrO₂ permiten incrementos en la resistencia y tenacidad a temperaturas bajas e intermedias [7]. A pesar de esto, las propiedades de los cerámicos de mullita no son tan buenas como las de la Al₂O₃ si se toma este cerámico como material de referencia.

Compósitos mullita-ZrO₂ pueden ser preparados por diferentes rutas: (i) sinterización reactiva de polvos de Al₂O₃ y ZrSiO₄ [7-10], (ii) sinterización de polvos de premullita y ZrO₂ [11, 12], (iii) métodos de sol-gel [13], (iv) sinterización reactiva de polvos de Al₂O₃ y SiO₂ con adiciones de ZrO₂ [8, 14, 15], y (v) una combinación de la reacción de enlace de óxido de aluminio (RBAO-*Reaction Bonding Aluminum Oxide* por sus siglas en ingles) y la reacción de sinterización de ZrSiO₄ [16]. La sinterización reactiva de alúmina y circon es un método simple y barato de obtener cerámicos homogéneos mullita-ZrO₂. Para favorecer la reacción química y la densificación durante la sinterización, se han usados algunos aditivos tales como MgO [17] o TiO₂ [18]. Sin embargo, la ruta de procesamiento todavía no ha podido ser diseñada de manera tal que se pueda mantener la homogeneidad de la microestructura y se pueda eliminar la presencia de defectos críticos en el cerámico final. Adicionalmente, la microestructura final es capaz de sufrir transformaciones y por lo tanto microagrietarse. Ahora, es bien conocido que el procedimiento previo a la sinterización tiene un papel importante en la obtención de microestructuras homogéneas.

Por otro lado, la sinterización asistida por plasma (SPS-*Spark Plasma Sintering* por sus siglas en inglés) ha demos-

trado ser efectiva en la creación y rápida consolidación de materiales cerámicos, aprovechando las altas constantes dieléctricas de éstos. La mayor ventaja de la sinterización asistida por plasma son los cortos periodos de tiempos requeridos por el proceso, usualmente menos de 10 minutos, intervalo en el cual se tiene control de las elevadas temperaturas. Estos son factores favorables para obtener microestructuras con tamaños de granos pequeños y para la retención de fases metastables.

El presente estudio ha sido enfocado a la preparación de cerámicos tenaces mullita-ZrO₂ de acuerdo a la reacción (en aire)



Para promover la reacción de enlace del óxido de aluminio (RBAO) y su interacción con la reacción de sinterización, una combinación de técnicas fueron usadas: (a) procesamiento de molienda en húmedo, (b) operación de calcinación para oxidar todo el aluminio y (c) la sinterización asistida por plasma. Aspectos del procesamiento y de la microestructura son reportados aquí.

2. Procedimiento experimental

Una mezcla de polvos constituida por 64% peso de ZrSiO₄ (~1 µm, Kreutz, Alemania), 18.5% peso de Al (~5 µm, Analytical de México, S.A.) y 17.5% peso de α-Al₂O₃ (~0.2 µm, Taimei Chem. Co.LTD, Japón) fue molida al aire usando bolas de zirconia (YTZ) de 2 a 3 mm de diámetro durante 12 h a 400 rpm en un molino atricionador Union Process. 125 ml de alcohol isopropílico se agregaron al molino con el propósito de asegurar la oxidación del Al durante el calentamiento a 1100°C. El líquido inhibe la oxidación del Al y actúa como agente de dispersión durante la molienda. Con el polvo molido se fabricaron muestras cilíndricas de 12 mm de diámetro × 6 mm de espesor por prensado isostático en frío. Para llevar a cabo la oxidación del Al las muestras fueron calentadas en un horno eléctrico a 1100°C a una velocidad de calentamiento de 1°C/min. Para evaluar la ganancia en peso debido a la oxidación del Al y la consecuente formación de alúmina se empleó un equipo de análisis térmico (TGDTA92-16.18 Setaram). Antes de sinterizar, las muestras fueron vigorosamente trituradas y su área superficial específica (BET) fue medida, usando un equipo de absorción volumétrico de gases (AUTOSORB-1 Quanta Chrome, USA). 1.7 g del polvo procesado fue colocado en un dado de grafito de 20 mm de diámetro × 45 mm de diámetro externo × 40 mm de longitud. El polvo dentro del dado se encuentra entre dos punzones de grafito de 20 mm de diámetro × 25 mm de longitud, de manera tal que se pueda aplicar al mismo una carga uniaxial de 100 Kg/cm². Una explicación detallada acerca de la descripción del proceso SPS puede ser consultada [19]. El modelo del equipo de SPS usado es (Dr. Sinter-SPS 1020, Sumitomo Coal Mining Co., Japón) con características de máxima presión de sinterización de 10 toneladas y un pulso máximo del generador de corriente directa de 2000 Amp. La carga aplica-

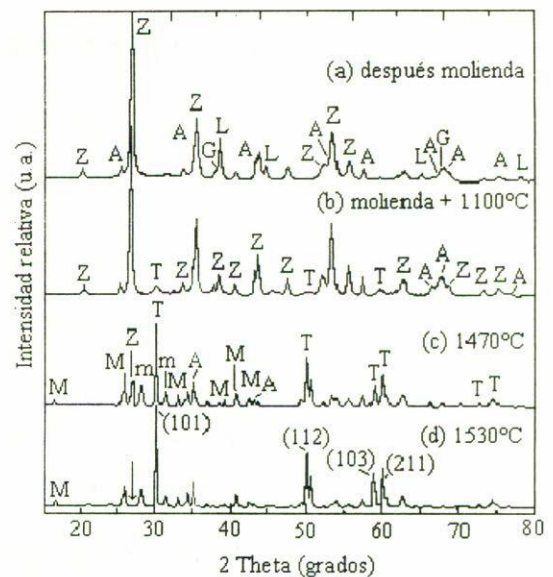


FIGURA 1. Patrones de difracción de rayos X de la mezcla de polvo ZrSiO₄+ Al + Al₂O₃; (a) después de la molienda por 12 h, (b) después de la calcinación a 1100°C, (c) y (d) son patrones de las muestras sinterizadas por SPS a 1470 y 1530°C por 3 minutos respectivamente. Z=circón, L=aluminio, A= α-Al₂O₃, G= γ-Al₂O₃, M=mullita, T=zirconia tetragonal y m=zirconia monoclinica. La flecha indica la desaparición del pico principal de circón.

da fue de 40 MPa El tiempo de sinterizado fue de 3 minutos, el máximo voltage fue de 6.5 V, con 60 Hz y 2000 Amp de corriente. Después de sinterizar en condiciones de vacío, la densidad y porosidad de las piezas consolidadas fueron analizadas por el principio de Arquímedes. La ecuación de Niihara [20] se empleó para la determinación del K_{1C}.

3. Análisis y discusión de resultados

Los patrones de difracción de rayos X del polvo molido 12 h (Fig. 1a) muestran los picos de ZrSiO₄, Al y α-Al₂O₃, y dos picos pequeños ubicados a ángulos de 2θ = 37.5 y 67.2° que hemos indexado como γ-Al₂O₃. Si bien estos picos no son claros, además de que otros dos picos importantes de esta fase que deberían aparecer a 19.45 y 46.1 grados no aparecen, se supone que el primer aluminio que se oxida lo hace formando γ-Al₂O₃ tal y como lo sugiere la literatura [21, 22]. Así mismo, se tiene que después de la molienda el área superficial específica del polvo se incrementa de 2.96 a 21.57 m²/g; situación que no sólo se debe a la reducción de tamaño sino que también durante el proceso de molienda más y más polvo es repetidamente triturado y la superficie nueva de Al es parcialmente oxidada formando γ-Al₂O₃, óxido característico de poseer un área superficial específica elevada [22]. Este efecto explica el aumento en el valor del área superficial específica. La Fig. 1b muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras calcinadas a 1100°C. Los picos de Al han desaparecido y los picos de γ-Al₂O₃ observados en el polvo molido ahora son más claramente visibles.

TABLA I. Propiedades de cerámicos reforzados mullita-ZrO₂, sinterizados con asistencia de plasma.

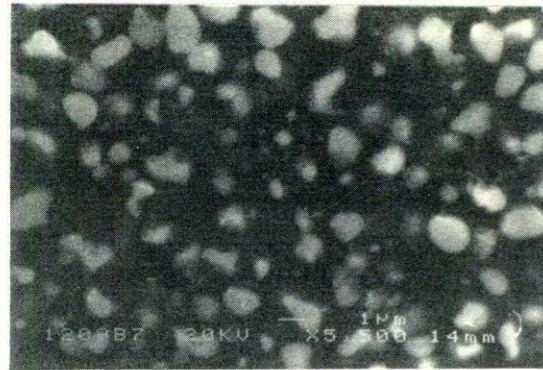
Mues.	Temp. (°C)	Densidad aparente g/cm ³	Dureza HV (10 kg)	K _{1C} (MPam ^{1/2})	Resistencia a la flexión Kg/mm ²	Nota
A	1390	3.78	750	4.73	36.7	s.p.
B	1460	3.84	998	4.47	44.2	v.g.s.
C	1470	3.78	995	4.90	36.0	v.g.s.
D	1530	3.66	890	4.37	35.6	g.s.

v.g.s. = muy buena apariencia superficial

g.s. = buena apariencia superficial

s.p. = algunos poros.

Así mismo, también se observan los picos (101), (112) y (103) de zirconia tetragonal que difractan a ángulos de $2\theta = 29.8, 49.5$ y 59.4 , respectivamente. El pico (211) que corresponde a zirconia tetragonal se desarrolla a más alta temperatura; aunque en esta etapa de procesamiento del composito (Fig. 1b) el material está principalmente constituido por una alta concentración de ZrSiO₄ sin reaccionar, no hay evidencia de que el proceso RBAO no haya ocurrido satisfactoriamente. La reacción de formación de mullita es algo favorecida por la transformación de γ a α -Al₂O₃. La energía mecánica transmitida por la molienda en la mezcla de polvo también contribuye como energía de activación, para facilitar la reacción. Así mismo, la molienda permite que haya un contacto íntimo entre los reactantes permitiendo una reacción incipiente de los mismos. Entonces, tanto la molienda como el calentamiento a 1100°C favorecen la refinación y la homogeneización de los reactantes cerámicos. En la Fig. 1 también se presentan los patrones de difracción de rayos X de las muestras sinterizadas a 1470 y 1530°C, marcadas en la Tabla I como C y D, respectivamente. Los patrones de difracción de las muestras A y B son muy parecidos a los reportados en la Fig. 1c, de la muestra C. La sinterización del polvo en el intervalo de temperaturas de 1530 a 1570°C asegura la transformación total del ZrSiO₄ a expensas de la formación de zirconia monoclínica. Esto resulta en una baja densificación y pobres propiedades mecánicas. Más aún, si se excede la temperatura de sinterización por SPS de 1590°C (sin mantener la muestra ningún tiempo) usualmente resulta en la fusión de la muestra. Por otro lado, si se sinteriza entre temperaturas de 1390 y 1470°C manteniendo ahí durante 3 minutos, se puede retener la fase tetragonal de la zirconia combinada con trazas de zirconia monoclínica. El producto obtenido por SPS en el intervalo de temperaturas de 1390 y 1470°C, sin embargo, presenta también algunas trazas de ZrSiO₄ y α -Al₂O₃. El área superficial específica estimada antes de la sinterización y después de la etapa de oxidación es de 52.57 m²/g, esto indica una mezcla de polvos finos de óxidos, cuya naturaleza dieléctrica ayuda a almacenar y liberar rápidamente altos ni-

FIGURA 2. Micrografía tomada en el MEB de la mezcla de polvo ZrSiO₄+ Al + Al₂O₃, después de sinterizar por SPS a 1460°C por 3 min. Las regiones blancas corresponden a las partículas de zirconia, cuyo diámetro principal es de alrededor de 0.75 µm. La matriz (negra) es mullita.

veles de energía. La Fig. 1d demuestra que el proceso SPS puede completar la reacción en un periodo de tiempo muy corto mediante la aplicación simultánea de una alta presión y corriente en el polvo, generando el calor necesario para obtener compositos mullita-ZrO₂ con reacción completa.

La Fig. 2 es una micrografía tomada por MEB (microscopio electrónico de barrido) representativa que se tomó en la muestra sinterizada B (1460°C). En esta figura se observa una dispersión homogénea de partículas de zirconia en una matriz de mullita (partículas blancas y fase negra, respectivamente). El diámetro promedio de la zirconia es de alrededor de 0.75 µm, aunque en algunos casos se observa que la zirconia tiende a coalescer entre sí formando partículas más grandes. La forma de la zirconia es redondeada. Los datos reportados en la Tabla I son el resultado de la caracterización de las muestras sinterizadas. Generalmente, buenas propiedades mecánicas fueron obtenidas. Es importante señalar que el efecto del encogimiento siempre empezó durante la sinterización a alrededor de los 1100°C en todos los casos.

4. Conclusiones

1. La sinterización asistida por plasma de una mezcla de polvos ZrSiO₄+Al+Al₂O₃ permite obtener cerámicos reforzados mullita-ZrO₂ con buenas características físicas y mecánicas.
2. La sinterización con plasma a temperaturas de ~1460°C resulta en la obtención de cerámicos mullita-ZrO₂ con reacción completa, densos y con valores elevados de tenacidad a la fractura.
3. El sobrecalentamiento de las muestras se refleja en la formación de mayor cantidad de zirconia monoclínica y por lo tanto en el empobrecimiento de las propiedades del cerámico producido.

1. J.A. Pask, en "Ceramic Transaction", *Mullite and Mullite Matrix Composites*, edited by S. Somiya, R.F. Davis, and J.A. Pask, (Am. Ceram. Soc., Westerville, O.H., 1990) Vol. 6, p. 1.
2. "Mullite Processing, Structure and Properties", "Topical Issue", *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991).
3. "Ceramic Transaction", *Mullite and Mullite Matrix Composites*, edited by S. Somiya, R.F. Davis, and J.A. Pask, (Am. Ceram. Soc., Westerville, O.H., 1991) Vol. 6, p. 167.
4. S. Kanzaki and H. Tabata, *J. Am. Ceram. Soc.* **68** (1985) C-6.
5. N. Claussen and G. Petzow, "Whizker-Reinforced Zirconia-Toughened Ceramics", en *Tailoring Multiphase and Composite Ceramics*, (Materials Science Research Series, Plenum Press, New York, 1986) p. 649.
6. C. Nischik, M.M. Seibold, N.A. Travitzky, and N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 2464.
7. T. Koyama, S. Hayashi, A. Yasumori, and K. Okada, *J. Eur. Ceram. Soc.* **16** (1996) 231.
8. Mullite 94, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Special Issue **16** (1996).
9. S. Wu and N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 2460.
10. P. Boch, T. Chartier, and P.D.D. Rodrigo, "Ceramic Transaction" *Mullite and Mullite matrix Composites*, edited by S. Somiya, R.F. Davis, and J.A. Pask, (Am. Ceram. Soc., Westerville, O.H., 1990) Vol. 6, p. 353.
11. S. Prochazka, J.S. Wallace, and N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (1983) C-125.
12. J.S. Moya and M.I. Osendi, *J. Mater. Sci.* **19** (1984) 2909.
13. K. Rundgren *et al.*, en "Ceramic Transaction", *Mullite and Mullite Matrix Composites*, edited by S. Somiya, R.F. Davis, and J.A. Pask, (Am. Ceram. Soc., Westerville, O.H., 1990) Vol. 6, p. 553.
14. T. Koyama, S. Hayashi, A. Yasumori, and K. Okada, *J. Eur. Ceram. Soc.* **14** (1994) 295.
15. T. Koyama, S. Hayashi, A. Yasumori, and K. Okada, *Ceram. Trans.* **51** (1995) 695.
16. A. Leriche, en "Ceramic Transaction", *Mullite and Mullite Matrix Composites*, edited by S. Somiya, R.F. Davis, and J.A. Pask, (Am. Ceram. Soc., Westerville, O.H., 1990) Vol. 6, p. 541.
17. S. Lathabai, D.G. Hay, Fwagner, and N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996) 248.
18. P. Descamps, S. Sakaguchi, M. Poorteman, and F. Cambier, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 2476.
19. M. Tokita, *Journal of The Soc. of Powder Technology Japan* **30** (1993) 790, (en japonés).
20. K. Niihara, R. Morena, and D.P.H. Hasselman, *J. Mater. Sci. Letters* **1** (1982) 13.
21. N. Claussen, S. Wu, and D. Holz, *J. Eur. Ceram. Soc.* **14** (1994) 97.
22. K. Waffers and C. Mirsa, *Alcoa Tech. Paper* **19** Alcoa Tech. Center Alcoa, Pa, (1987).