

Uso de ultrasonidos para la optimización del procesado de polvos cerámicos de YSZ

C. JIMENEZ-SOLIS, C. BARRERA-SOLANO, M. PIÑERO, L. ESQUIVIAS

Dpto. Física de la Materia Condensada. Facultad de Ciencias. Univ. de Cádiz. Puerto Real 11510. CADIZ

En el presente trabajo se pretende evidenciar la utilidad de los ultrasonidos en el procesado de polvos cerámicos como elemento acelerador del proceso de cristalización y herramienta eficaz de redispersión.

Palabras clave: YSZ, ultrasonidos, dispersión.

Using ultrasounds to optimize YSZ ceramic powders processing

This work tries to show out the utility of ultrasounds in ceramic powders processing as a speeding element for crystallization process and as useful tool for redispersion.

Keywords: YSZ, ultrasounds, dispersion.

1. INTRODUCCIÓN

El procesado de materiales tiene como objetivo la búsqueda de nuevos sistemas y rutas de obtención; así como también comprender los efectos que las variables introducidas durante el mismo tienen sobre la evolución del sistema para poder cambiarlas y mejorar la calidad del producto final.

El procesado de polvos cerámicos que densifiquen a temperaturas relativamente bajas y/o en tiempos de sinterización cortos sigue siendo objeto de estudio con la intención de hallar la mejor solución al conjunto de problemas que aparecen durante el proceso, desde la manufactura del polvo hasta el desarrollo microestructural durante la densificación (1,2). En los materiales estructurales, la microestructura y propiedades del material se controlan a través de la síntesis y procesado, siendo conocido que las partículas pequeñas, esféricas y desaglomeradas constituyen el perfil ideal del polvo fácilmente sinterizable (3,4).

La consecución de estas características envuelve varios pasos que incluyen la manufactura del polvo y la preparación del mismo para su posterior compactación y densificación. Es este paso de preparación el que convierte el procesado de cerámicas en un proceso tedioso debido a los múltiples pasos de molienda que implica el tratamiento de redispersión habitual. En el presente trabajo se comparan las características del polvo dispersado por molienda manual en mortero de ágata con las de aquél redispersado mediante la aplicación de ultrasonidos, procedimiento éste que simplifica considerablemente el tiempo dedicado a este paso.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon polvos de circona dopada con ytria en proporción 6 moles% partiendo de una disolución acuosa de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ y otra de YCl_3 en HCl 1N. Ambas disoluciones se mezclaron, sometiendo la disolución resultante a ultrasonidos (8,9) para facilitar la incorporación de la itria a la red de circonia. A continuación se procedió a la desestabilización de la mezcla (5-8) mediante la adición de NH_4OH 6N, iniciándose la precipitación del polvo blanco a un valor de pH en torno a 4 unidades. La adición de base se continuó hasta alcanzar un pH igual a 9 para asegurarnos así de que la precipitación ha tenido lugar con el mayor rendimiento posible.

El precipitado fue filtrado en embudo de placa cerámica y posteriormente lavado con una disolución acuosa de NH_4OH a pH 11 hasta eliminar los cloruros residuales que podrían interferir negativamente en el proceso de sinterización (8,10). El seguimiento de la presencia de estos iones se realizó mediante ensayos cualitativos con $AgNO_3$ sobre el agua de lavado. En realidad, la eliminación de cloruros podría haberse realizado también mediante lavado con agua destilada llegándose al mismo resultado; sin embargo, la adición de NH_4OH favorece dicha eliminación al ser más soluble en agua el NH_4Cl que el Cl^- . Por otra parte, este es el procedimiento utilizado por la inmensa mayoría de los autores (5-9). Una vez eliminado el cloruro, se lavó dos veces más con etanol en exceso (100 ml por gr de polvo a obtener) y en caliente (50°C), agitando la mezcla a dicha temperatura durante dos horas antes de filtrar el precipitado. Con esto, el pH final está en torno a 6,5 unidades.

TABLA I
DENSIDADES RELATIVAS PARA LAS DISTINTAS MUESTRAS*

Muestra	nº de probetas	nº de medidas sobre cada probeta	ρ relativa (intervalo de variación)	ρ relativa (valor principal)	desviación standar	Error standar
nus	12	10	0,85-0,88	0,86	$9,37 \cdot 10^{-3}$	$2,70 \cdot 10^{-3}$
us	13	10	0,90-0,93	0,92	$9,12 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-3}$

* La densidad relativa en % se calcula a partir de la densidad teórica para la fase tetragonal ($6,03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) (11)

En la fase siguiente del procesado, el polvo se secó en estufa a 80°C en atmósfera de aire. Se dividió en dos porciones; la primera, que referiremos como *nus*, fue redispersada moliendo el polvo en etanol con mortero de ágata durante 30 minutos; la segunda, a la que llamaremos *us*, fue redispersada en etanol con ayuda de ultrasonidos durante 3 minutos. El proceso de molienda de *nus* se repitió cinco veces secando el polvo cada vez, el de dispersión de *us* sólo de repitió una vez más. Con esto, el tiempo total dedicado a esta fase fue de unas 35 horas para las muestras *nus* y unas 10 horas para las muestras *us*.

Ambas muestras fueron calcinadas en atmósfera de aire a 600°C durante dos horas con una parada de 16 horas a 350°C para eliminar residuos.

Los polvos fueron prensados uniaxialmente a 300 MPa para dar probetas cilíndricas de 13 mm de diámetro y 1g de masa, que se sinterizaron en aire a 1400°C durante dos horas con una rampa de subida de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 1100°C y $1^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 1400°C . Las densidades de los cuerpos sinterizados se midieron geoméricamente y se muestran en la tabla I. Estos resultados son mejorables si se utilizan técnicas tales como la molienda en molino de bolas o el prensado isostático (en frío o en caliente) y serán objeto de un trabajo posterior.

3. ANÁLISIS TÉRMICO

3.1. Análisis termogravimétrico (ATG)

Se han comparado los diagramas ATG obtenidos para muestras sin tratamiento térmico previo redispersadas con ultrasonidos (*us*) y sin ultrasonidos (*nus*). Se ha trabajado en atmósfera de oxígeno con un programa de subida lineal de $10^\circ/\text{min}$ desde 25 hasta 900°C utilizando un equipo Perkin Elmer modelo GSA7.

Los diagramas obtenidos se muestran en la figura 1. No se observan diferencias significativas ni desplazamiento de picos. El pico centrado a 80°C suele ser asignado directamente a la eliminación de la humedad adsorbida. El resto de los picos se deben a etanol, así como a las distintas formas en que se eliminan los cloruros y amonios residuales. Para una asignación inequívoca y definitiva es preciso recurrir a otras técnicas analíticas. En nuestro caso se ha utilizado la descomposición térmica programada (DTP).

El hecho de que los polvos dispersados en ultrasonidos pierdan un poco más (20 % frente a 15,5 %) podría explicarse desde el punto de vista de la aglomeración, ya que se espera que los polvos tratados con ultrasonidos estén menos aglomerados, lo que favorecería más la eliminación de residuos; pues a menor número (o tamaño) de aglomerados, menor es la cantidad de poros en los que puedan quedar atrapados los compuestos residuales (12). Este efecto encuentra apoyo en el hecho de que los polvos *us* presentan una superficie específica de $334,30 \text{ m}^2/\text{g}$ frente a los $219,31 \text{ m}^2/\text{g}$ de las muestras *nus*.

Aunque no se muestran, se han realizado termogramas sobre muestras tratadas previamente a 350°C durante 16 horas. En este caso sólo aparecen pérdidas por debajo de 100°C debidas a la humedad ambiental adsorbida; es decir, durante el tratamiento térmico se han eliminado el etanol, los cloruros y amonios residuales. Este hecho indica que las pérdidas que tienen lugar por encima de 350°C se deben a sustancias que empiezan a eliminarse a temperaturas más bajas, pero que dada la estructura porosa del material, no se eliminan bien en un programa de subida lineal de temperatura, sino que tiene lugar en más de un paso(8,9), tal como ocurre en la figura 1 y como se observa también en los diagramas DTP de la figura 2. Cuando las muestras se tratan durante suficiente tiempo a una temperatura igual o superior a la del primer paso, la eliminación puede tener lugar en un solo paso.

3.2 Descomposición Térmica Programada (DTP)

Las experiencias de descomposición térmica programada se realizaron sobre muestras sin tratamiento térmico en atmósfera de He con programa de calentamiento lineal de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Los experimentos se han realizado en el equipo diseñado por el grupo de catálisis del departamento de Ciencia de Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica de la Universidad de Cádiz, constituido por un sistema de circulación de gases-vacío conectado a un espectrómetro de masas marca Vacuum Generator modelo SX200. Se siguieron las masas de agua, etanol, hidrocarburos en general, HCl, Cl_2 , ClO, NH_3 y N_2 . Las pérdidas de agua, etanol e hidrocarburos, como se ha dicho anteriormente, eran esperadas. El resto corresponde a las posibles formas en que podía tener lugar la eliminación de cloruros y amonios residuales.

Los resultados obtenidos se presentan en la figura 2. La tabla II muestra la asignación definitiva de las temperaturas de eliminación.

Los seguimientos de NH_3 y N_2 molecular dieron positivos, como consecuencia de las etapas de lavado con NH_4OH . En cuanto al cloruro residual, ha dado resultado negativo la eliminación de Cl_2 , siendo positivo para ClO y HCl. La forma más habitual de eliminación de cloro es ClO. La presencia de HCl

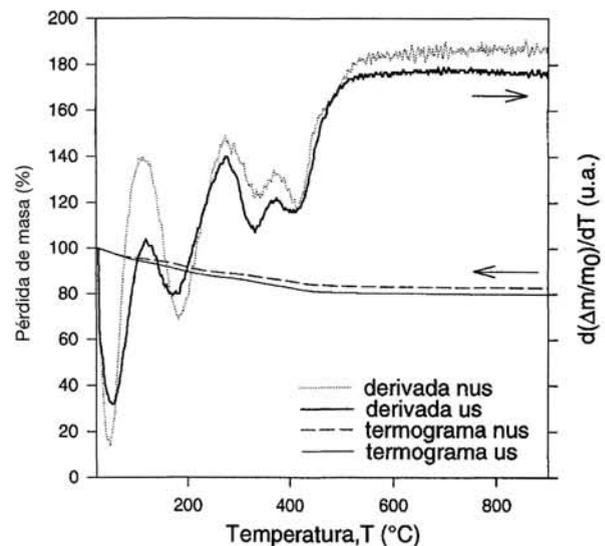


Fig. 1. Termogramas y derivadas correspondientes a las muestras *us* y *nus* sin tratamiento térmico previo m y m_0 son la masa medida y la masa inicial respectivamente (expresadas en %).

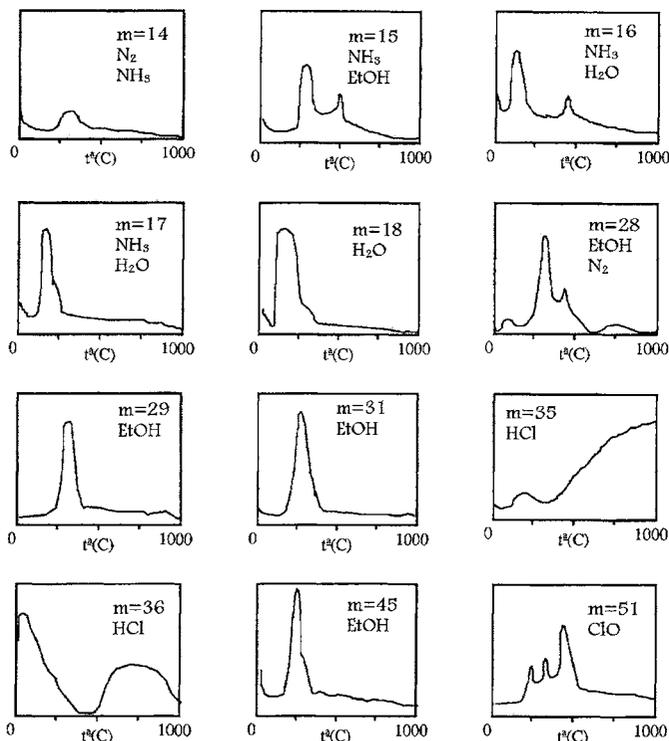


Fig. 2. Diagramas DTP correspondientes a las fragmentaciones más interesantes. m es la masa de fragmento que se ha seguido. No se observaron diferencias significativas entre los obtenidos para las muestras us y nus.

TABLA II
ASIGNACION DEFINITIVA DE PICOS EN ATG ATENDIENDO A LOS DATOS DTP

RANGO DE TEMPERATURA (°C)	PRODUCTO ELIMINADO
80-100	H ₂ O
200-300	NH ₃ , ClO, HCl, EtOH
350	N ₂ , ClO
450	NH ₃ , N ₂ , ClO

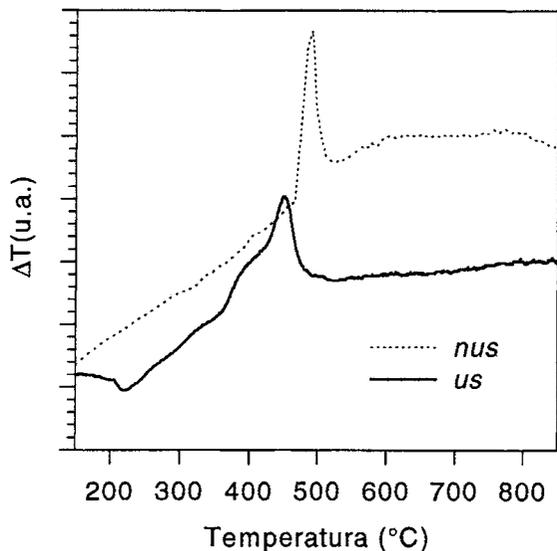


Fig. 3. Diagramas ATD correspondiente a muestras us y nus sin tratamiento térmico previo.

en lugar de Cl₂ se puede explicar partiendo de la base de que los cloruros residuales se hallan en una proporción muy pequeña (recordemos que el ensayo con AgNO₃ dio negativo en el último lavado), por lo que resulta más fácil la formación de HCl que la de Cl₂.

3.3. Análisis térmico diferencial (ATD)

Se realizaron experiencias de Análisis Térmico Diferencial sobre muestras no tratadas térmicamente, trabajando en atmósfera de nitrógeno con una subida lineal de 10°C/min desde 25 a 900°C en un equipo Perkin Elmer modelo DTA1700. Los termogramas obtenidos se muestran en la figura 3.

Para ambos tipos de muestra se obtiene un sólo pico exotérmico atribuible a la cristalización de la circonia. El hecho de que aparezca un pico único induce a pensar que la muestra es bastante homogénea en lo que se refiere a la distribución de ytria en la red de circonia, puesto que de no ser así se generarían dominios con distinta proporción de ytria y, por tanto, estabilizados en mayor o menor grado dependiendo de dicha proporción. Se obtendría así una muestra multifásica cuya cristalización daría lugar a varios picos exotérmicos en ATD (8,9).

Como se puede observar, el pico de cristalización para las muestras nus, si bien es más estrecho, aparece a temperaturas mayores que en el caso de las muestras tratadas con ultrasonidos. En este último caso, el pico es más ancho y se inicia a temperaturas considerablemente menores. Esto indica que el proceso de cristalización se ve activado en aquellos casos en que se sustituye la redispersión manual por la redispersión mediante aplicación de energía ultrasónica.

4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se realizaron experimentos de difracción de rayos X sobre las siguientes muestras:

nus y sin tratamiento térmico, us y sin tratamiento térmico, nus tratada a 350°C, us tratada a 350°C, nus tratada a 600°C, us tratada a 600°C, nus pastilla 1400°C y us pastilla 1400°C.

Para ello se utilizó un difractómetro de polvo marca Philips modelo PW 1830 con radiación de Cu(Kα) y monocromador de grafito.

Las muestras cristalinas, como era de esperar por los resultados obtenidos en ATD, se ajustan a un patrón de difracción monofásico, de mayor coincidencia con la fase tetragonal de la circonia que con la cúbica.

El aspecto de los difractogramas de las muestras sin tratamiento térmico no presenta diferencias apreciables entre aquellas que han sido dispersadas con ultrasonidos y las que se han molido manualmente en mortero de ágata (figura 4). Sí se aprecian cambios en los difractogramas efectuados sobre muestras tratadas a 350°C (figura 5); pues las muestras sometidas a ultrasonidos presentan indicios de cristalización inminente. De hecho, para las muestras tratadas a 600°C, la intensidad y definición de los picos es mucho mayor que en las muestras nus (figura 6), si bien la posición de los mismos es idéntica.

Cinéticamente, la cristalización se puede dividir en dos fases: una de nucleación o aparición del primer núcleo cristalino; y otra de crecimiento de los cristales. En un primer momento, la energía libre de la transformación total aumenta con el tamaño del núcleo hasta alcanzar un valor máximo (barrera de nucleación) para un tamaño crítico del mismo, t*. A partir de enton-

Fig. 4. Difractogramas obtenidos para las muestras nus (a) y us (b) sin tratamiento térmico previo.

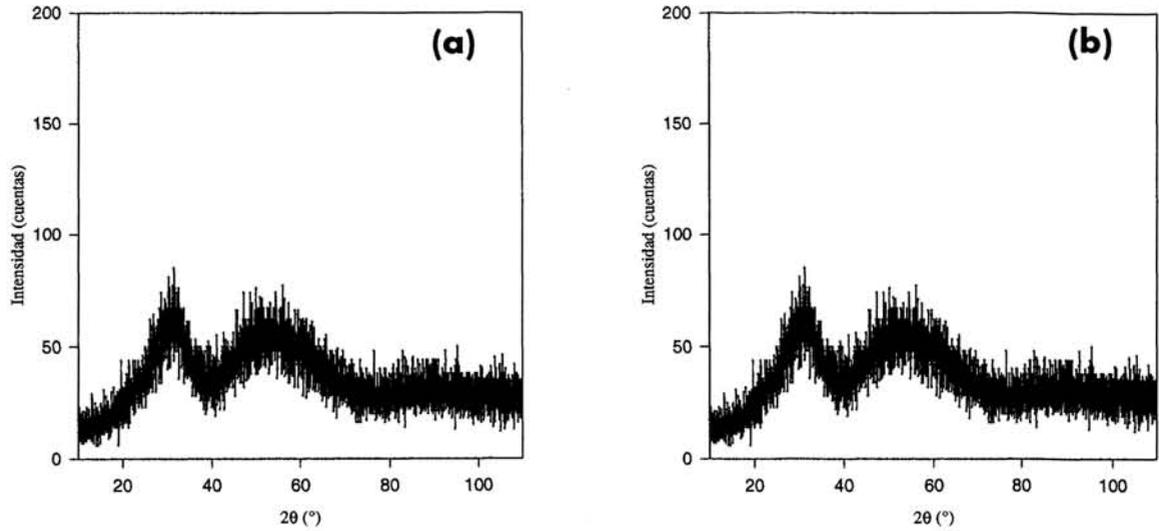


Fig. 5. Difractogramas obtenidos para las muestras nus (a) y us (b) tratadas a 350°C durante 16 horas.

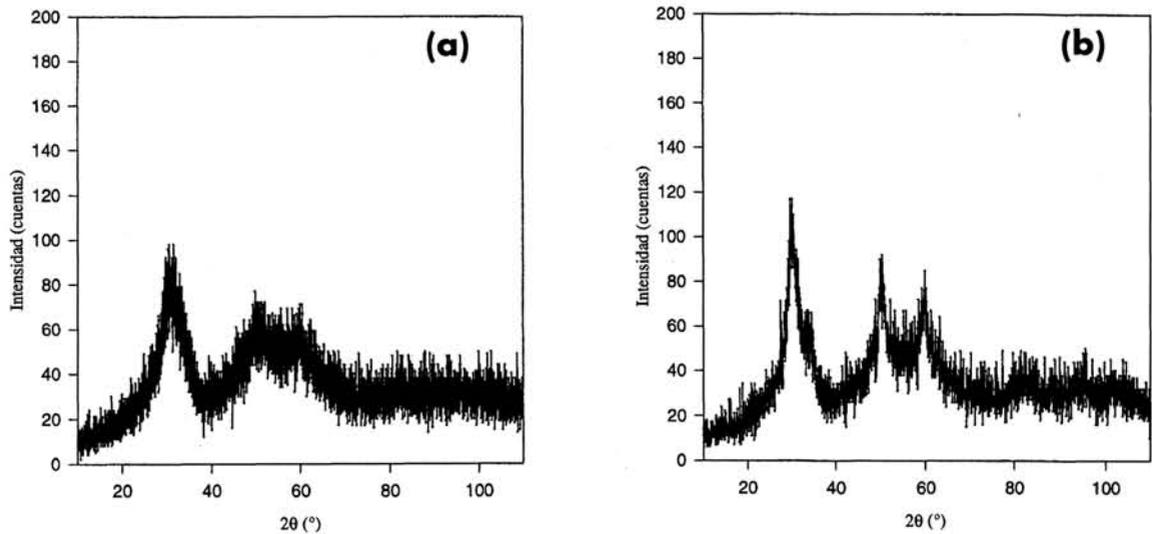
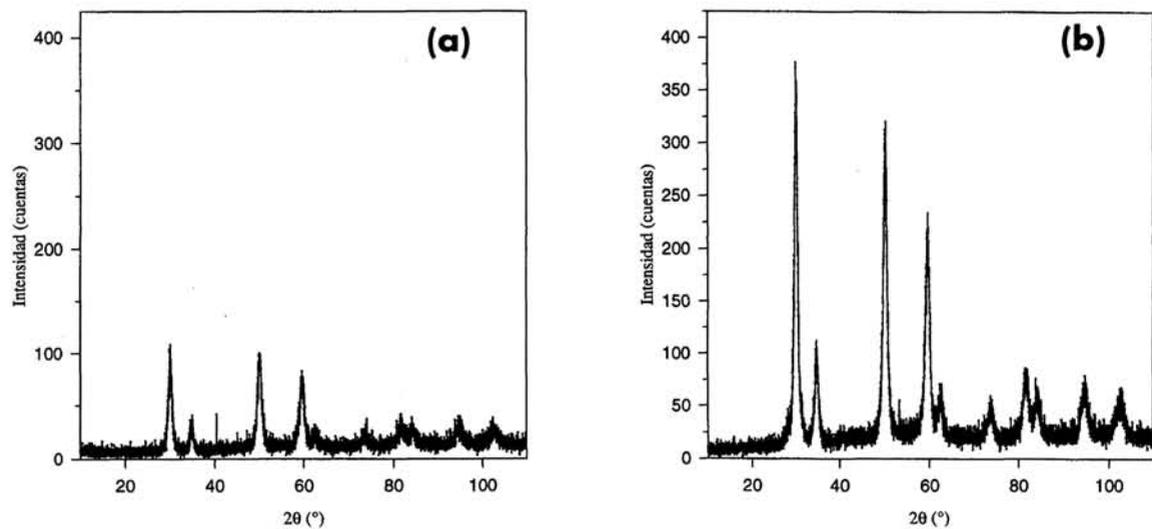


Fig. 6. Difractogramas obtenidos para las muestras nus (a) y us (b) tratadas a 600°C durante 16 horas.



ces, la energía del sistema decrece marcando el fin de la fase de nucleación y el comienzo de la de crecimiento (figura 7). La aplicación de energía ultrasonora puede vencer o disminuir la barrera de nucleación de forma que resulte en la aceleración del proceso total de cristalización.

Aunque la evolución de la cristalización es diferente, comenzando antes y siendo más rápido para las muestras insonadas;

el resultado final, en los compactos sinterizados, es sin embargo el mismo (figura 8).

A la vista de los resultados, no hay indicios de que la aplicación de ultrasonidos induzca reacciones de activación mecánica, siendo éste un aspecto muy positivo; pues si bien el uso de ultrasonidos pretende ser una herramienta de dispersión rápida que favorezca una menor aglomeración del polvo y,

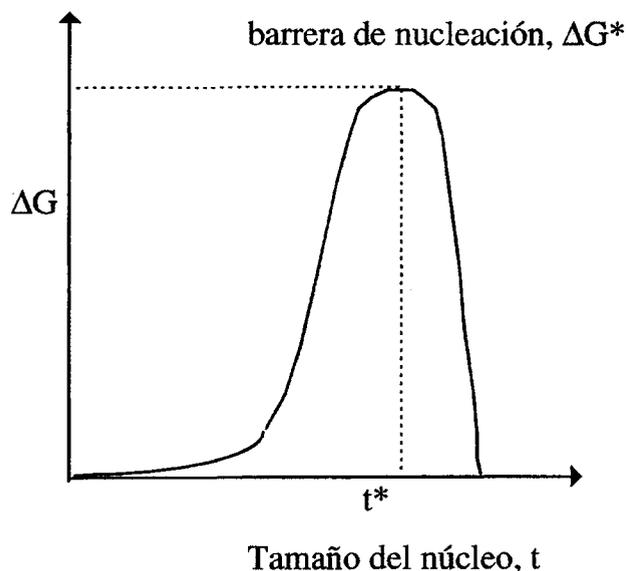


Fig. 7. Variación de la energía libre con el tamaño del núcleo.

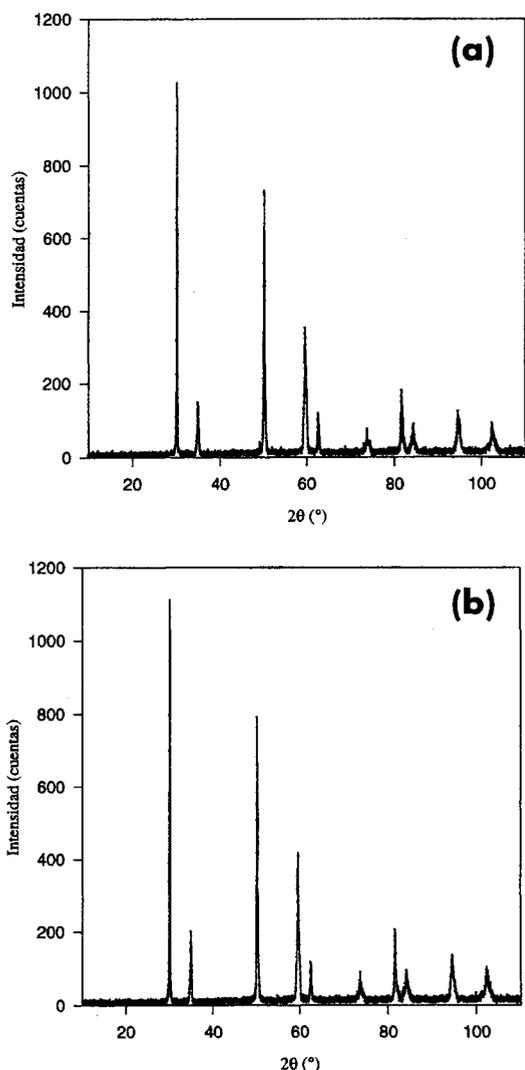


Fig. 8. Difractogramas obtenidos para las muestras nus (a) y us (b) sinterizadas a 1.400°C durante 2 horas.

por consiguiente, una mejor compactación final; es importante que la aplicación de esta técnica no de lugar a la activación mecánica de alguna transformación estructural (13-15), que pueda conducir bien a inhomogeneidades o bien a fases cristalinas no deseadas.

5. CONCLUSIONES

El empleo de ultrasonidos en la redispersión de polvos de YSZ resulta en una aceleración del proceso de cristalización, que se inicia a temperaturas más bajas, siendo además los patrones de difracción más intensos, aunque el resultado final en las muestras sinterizadas no presenta diferencias significativas. Por otra parte, la redispersión mediante ultrasonidos no da lugar a transformaciones estructurales no deseadas ni inhomogeneidades. Además, el tiempo dedicado a la preparación del polvo para su posterior compactación y sinterización se reduce considerablemente, dado que la etapa de redispersión en las muestras nus dura, incluyendo la redispersión y los secados intermedios entre molienda y molienda, unas 35 horas, frente a las 10 horas totales empleadas en las muestras us.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (MAT94-0120-C03-01) y a la Junta de Andalucía (expediente 6015) por el soporte económico del presente trabajo. ♦

REFERENCIAS

1. A.C. Pierre, "Sol-gel processing of ceramic powders" *Ceram. Bull.*, **70**(1991) 1281.
2. F.F. Lange en *Ceramic Transactions. Vol.1. Ceramis Powder Science IIB*. Eds. G.L. Messing, E.E. Fuller Jr. y H.Hausner. Amer.Cer.Soc. Westerville, OH (1989).
3. Jian-Li Shi, Jian-Hua Gao, Zoxiang Lin "Sintering behavior of fully agglomerated zirconia compacts" *J.Am. Ceram.Soc.* **74**(5) 1991, 994-997.
4. Rhodes, W.H. "Agglomerate and particle size effects on sintering yttria-doped zirconia" *J.Am. Ceram.Soc.* **64**(1) 1981, 19-22
5. C.J. Brinker y G.W. Scherer en *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Ed. Academic Press, San Diego, C.A. 1990
6. Gan Feng Tu, Zhi Tong Zui y Quian Huang "Sol-gel processed Y-PSZ ceramics with 5%wt Al₂O₃" *J.Am. Ceram.Soc.* **75**(4) 1992, 1502-1554.
7. Bourell, D.L.; Parimal; Kaiser, W. "Sol-gel synthesis of nanophase yttria-stabilized tetragonal zirconia and densification behavior below 1600K" *J.Am.Ceram.Soc.* **76**(3) 1993, 705-711
8. C. Jiménez-Solís en *Obtención y caracterización de polvos de circonia dopada con itria*, Tesis de Licenciatura, Universidad de Cádiz 1994
9. C. Barrera-Solano, C.Jiménez-Solís, N.De la Rosa-Fox y L. Esquivias en *Third Euroceramics*, Ed. Faenza-Editrice Ibérica, Castellón 1993.
10. Do-Hyeong Kim, Chong Hee Kim "Entrapped gas effect in the fast firing of yttria-doped zirconia" *J.Am. Ceram.Soc.* **75**(3) 1992, 716-718.
11. Ingel, R.P.; Lewis, D."Lattice parameters and density for Y₂O₃ stabilized zirconia" *J.Am. Ceram.Soc.* **69**(4) 1986, 325-332.
12. Sprosson,D.W.; Messing, G.L. "Organic removal processes in closed pore powder-binder systems" en *Ceramic Powder Science II,A* Edited by American Ceramic Society (Westerville)
13. Zarman, L.C.; Drew, R.A.L., "Dispersion methods of yttria in silicon nitride by comminution" *Comm.Am.Ceram.Soc.* **72**(1989)495-498
14. Somasundaran, P. en *Ceramis Processing Before Firing*, Ed. John Wiley&Sons, 1978
15. Burtin, Y.J. , *Trans. Inst. Chem. Eng.* **44**(1966)37-41

Publicaciones de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

	Precio sin IVA	
	Socio	No socio
I Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1961)	2.000	2.500
II Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1963)	2.000	2.500
III Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1965)	2.000	2.500
IV Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1967)	2.000	2.500
XI Congreso Internacional de Cerámica (Madrid, 1968)	6.000	7.000
Terminología de los defectos del vidrio (Madrid, 1973)	2.500	3.000
Horno eléctrico de arco (I Reunión Monográfica de la Sección de Refractarios, Marbella, 1973). AGOTADO	—	—
El caolín en España (Madrid, 1974). E. Galán Huertos y J. Espinosa de los Monteros	2.000	2.500
Refractarios en colada continua (Madrid, 1974)	—	—
Refractarios en la industria petroquímica (III Reunión Monográfica de la Sección de Refractarios, Puerto de la Cruz, 1976)	2.000	2.500
Refractarios para la industria del cemento (Madrid, 1976). AGOTADO	—	—
Refractarios para tratamiento de acero y cucharas de colada, incluyendo sistemas de cierre de cucharas (XX Coloquio Internacional sobre Refractarios, Aquisgrán, 1977) (Edit. E. Criado)	6.500	7.500
Primeras Jornadas Científicas. El color en la cerámica y el vidrio (Sevilla, 1978)	2.000	2.500
Pastas cerámicas (Madrid, 1979). E. Gippini. AGOTADO	—	—
Segundas Jornadas Científicas. Reactividad de sólidos en cerámica y vidrio (Valencia, 1979)	2.500	3.000
Terceras Jornadas Científicas (Barcelona, 1980)	3.000	4.000
Cuartas Jornadas Científicas (Oviedo, 1981)	3.000	4.000
Separación de fases en vidrios. El sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (Madrid, 1982). J. Ma. Rincón y A. Durán	2.500	3.000
I Congreso Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios (dos volúmenes) (Torremolinos, 1982) (Madrid, 1983)	4.500	6.000
Quintas Jornadas Científicas (Santiago de Compostela, 1984)	2.500	3.000
Tablas Cerámicas (Instituto de Química Técnica, Universidad de Valencia). AGOTADO	—	—
Vocabulario para la industria de los materiales refractarios (español-francés-inglés-ruso). UNE 61-000 (Madrid, 1985) (Edit. E. Criado)	4.500	6.000
Jornadas sobre materiales refractarios y siderurgia (Arganda del Rey, 1984) (Madrid, 1985) (Edit. E. Criado)	4.500	6.000
Diccionario cerámico científico-práctico (español-inglés-alemán-francés). C. Guillem Monzonis y M.ª C. Guillem Villar (Valencia, 1987)	5.000	6.000
Curso sobre materias primas para cerámica y vidrio (Edit. J. M.ª González Peña, M. A. Delgado Méndez y J. J. García Rodríguez) (Madrid, 1987). AGOTADO	—	—
Processing of Advanced Ceramics (Edit. J. S. Moya y S. de Aza) (Madrid, 1987)	6.000	7.000
Los materiales cerámicos y vítreos en Extremadura (Edit. J. Ma. Rincón) (Mérida, 1988)	2.000	3.000
Glasses and Glass-Ceramics for Nuclear Waste Management (Edit. J. Ma. Rincón) (2.ª Edición) (también en microficha)	4.000	5.000
Materiales refractarios en siderurgia. Revisión bibliográfica. 1980-1987. —Refractory Materials in Iron & Steelmaking a Bibliographic Review (Edit. E. Criado, A. Pastor y R. Sancho)	6.000	7.000
Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vítreos. España'89 (Edit. J. Ma. Rincón) (Faenza Editrice y SECV) (Castellón, 1990)	5.000	5.800
Cerámica y Vidrio'91 (Edit. J. Ma. Rincón, F. Capel y A. Caballero) (Palma, 1991)	2.000	3.000
Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos (Edit. J. Ma. Rincón, J. Carda y J. Alarcón) (1991) (Faenza Editrice y SECV)	4.000	5.000

PEDIDOS

Los pedidos pueden dirigirse a:
Sociedad Española de Cerámica y Vidrio
 Ctra. de Valencia, Km. 24,300. 28500 Arganda del Rey (Madrid)
 Los envíos se realizarán por transporte urgente a portes debidos.

DOCUMENTACION

La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio ofrece a sus socios los siguientes servicios de documentación:
fotocopias de artículos; traducciones de artículos; perfiles bibliográficos; revisiones monográficas.