

# APLICACIÓN DE LA TÉCNICA SPS EN EL SINTERIZADO DE CERÁMICOS BASADOS EN $ZrO_2$ ESTABILIZADOS CON CaO.

Y. L. Bruni<sup>(1)(2)</sup>, G. Suarez<sup>(1)(2)</sup>, L. B. Garrido<sup>(1)</sup>, E.F. Aglietti<sup>(1)(2)</sup>

(1) CETMIC (Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CIC-CONICET La Plata).

(2) Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata.  
Camino Centenario y 506. C.C.49 (B1897ZCA) M.B. Gonnet. Buenos Aires.  
E-mail: [aglietti@cetmic.unlp.edu.ar](mailto:aglietti@cetmic.unlp.edu.ar)

## INTRODUCCIÓN

La técnica SPS (Spark Plasma Sintering) es de creciente aplicación en la actualidad en la consolidación de polvos cerámicos debido a las ventajas tecnológicas que representa frente a otras técnicas convencionales de sinterizado. Esta técnica consiste en la aplicación de un pulso de corriente combinado con presión uniaxial, logrando mayores velocidades de calentamiento ( $800^{\circ}C/min$ ), menores temperaturas y tiempos de sinterizado más cortos. Estas características contribuyen a mejorar los procesos de densificación incidiendo en una mejora de las propiedades mecánicas del material (1). En el presente trabajo se elaboraron cerámicos de diferente composición basados en zirconia ( $ZrO_2$ ) estabilizada con CaO aplicando SPS y por la técnica convencional de procesamiento basada en el prensado uniaxial y posterior calcinación de los cerámicos a alta temperatura.

Los cerámicos de zirconia pura o monoclinica ( $m-ZrO_2$ ) sufren fractura frente al cambio volumétrico que produce la transformación espontánea a tetragonal ( $t-ZrO_2$ ). Este inconveniente se evita estabilizando a la zirconia  $ZrO_2$  mediante el agregado de determinados óxidos metálicos dopantes: CaO, MgO,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$  que logran retener la fase cúbica o estabilizada ( $c-ZrO_2$ ) a temperatura ambiente (2). Consecuentemente en este estudio se evaluó la dependencia de la formación de la fase zirconia estabilizada en función de la cantidad de CaO adicionada y de la técnica de sinterizado aplicada (SPS o convencional).

## MÉTODOS

Los cerámicos se prepararon a partir una mezcla de zirconia monoclinica ( $m-ZrO_2$ ) y un cemento de aluminato de calcio comercial (Secar 71) con contenido de 30% en CaO. Se varió la composición en 5,30 y 50% molar de CaO en  $ZrO_2$ . El sinterizado se realizó a  $1400^{\circ}C$  por dos técnicas diferentes: prensado uniaxial con posterior calcinación en horno y por SPS (spark plasma sintering, Japón)

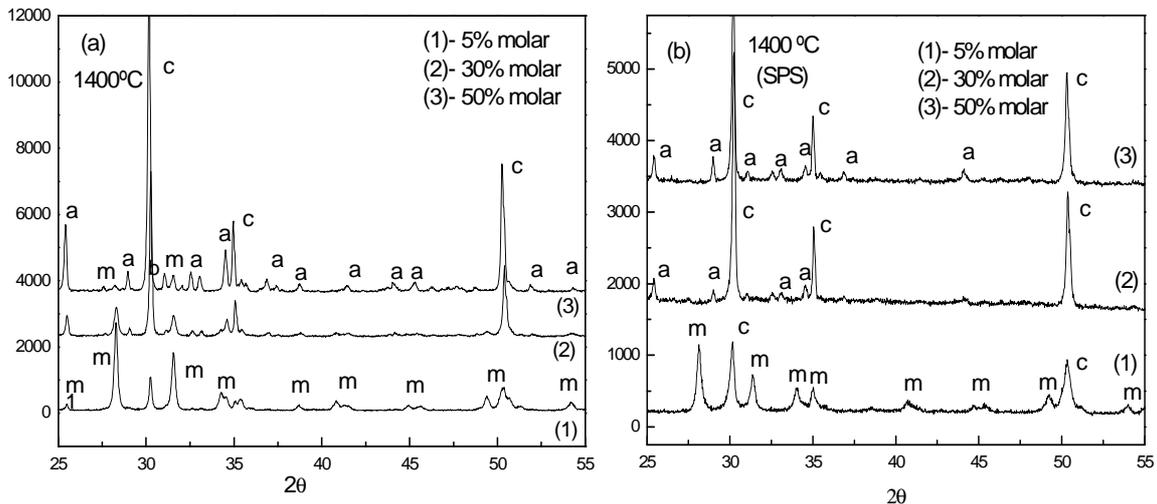
La difracción por Rayos X se llevó a cabo utilizando un difractómetro Philips modelo PW3020 con radiación de Cu-K  $\alpha$  y filtro de Ni en la región de  $2\theta = 5-80$ . A partir de los resultados obtenidos por DRX se determinó semicuantitativamente la proporción relativa de la fase  $m-ZrO_2$  utilizando el método de Garvie y Nicholson (3) para mezclas de zirconia estabilizada y monoclinica. La estimación se basa en la relación del área integrada de las reflexiones características de los polimorfos de  $ZrO_2$  en el rango  $2\theta$  de 27 a 33.

## RESULTADOS

En la figura 1 se muestran los diagramas de DRX de los cerámicos de composición 5, 30 y 50 % molar de CaO en  $ZrO_2$  sinterizadas a  $1400^{\circ}C$  por las técnicas de sinterizado

anteriormente mencionadas: a) técnica convencional, b) SPS (Spark Plasma Sintering).

**Figura 1.** DRX de los cerámicos obtenidos por: a) sinterizado convencional, b) SPS. donde se indica como a:  $CA_2$ , m: m- $ZrO_2$  y c: c- $ZrO_2$ .



En ambos casos, por DRX se determinó la presencia de las siguientes fases: m- $ZrO_2$ , c- $ZrO_2$  y  $CA_2$  (dialuminato de calcio,  $Ca_4Al_2O_7$ ) como se indica en el difractograma. Se observa que al aumentar el contenido de CaO en  $ZrO_2$  disminuye la cantidad de m- $ZrO_2$  (menor intensidad de los picos característicos de dicha fase:  $28,19^\circ$  y  $31,48^\circ$ ) y simultáneamente aumenta la cantidad de c- $ZrO_2$  (mayor intensidad de los picos  $29^\circ$ :  $30,16^\circ$  y  $50,23^\circ$ ).

El incremento en la cantidad de la fase zirconia estabilizada (c- $ZrO_2$ ) fue de mayor magnitud para los cerámicos sinterizados por SPS.

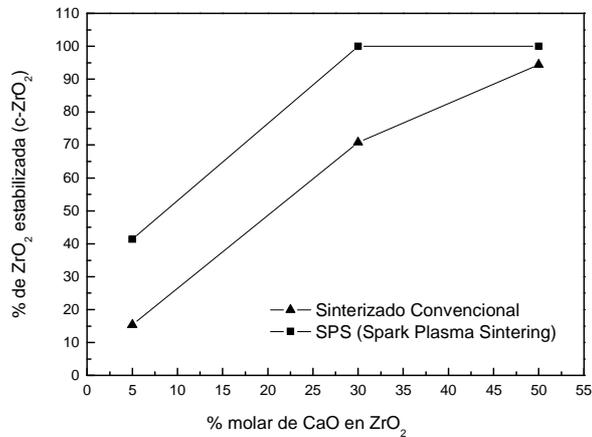
En tal sentido la estabilización de la fase zirconia resultó ser total para los cerámicos 30% molar y 50% molar sinterizados por SPS (no se presenta ningún pico referido a la fase m- $ZrO_2$ ) y prácticamente total para los cerámicos 50% molar sinterizados por técnica convencional.

En un análisis semicuantitativo a partir del método de Garvie y Nicholsson se verificó lo observado experimentalmente.

En la figura 2 se representa el porcentaje de zirconia estabilizada (c- $ZrO_2$ ) estimado por dicho método en función del contenido de CaO para los cerámicos considerando las distintas técnicas de sinterizado.

Se observa que los cerámicos con diferente contenido de CaO sinterizados por SPS presentan mayor contenido de fase c- $ZrO_2$  en relación a los cerámicos sinterizados por técnica convencional. Esta diferencia fue notable para los cerámicos de composición 5 y 30 % molar de CaO en  $ZrO_2$ . Para el cerámico 5% molar sinterizado por SPS se estimó un porcentaje de c- $ZrO_2$  de 41,3% frente a un porcentaje del 15,4% utilizando la técnica de sinterizado convencional. En tal sentido para el cerámico 30% molar sinterizado por SPS la estabilización de la fase zirconia resultó ser total, mientras que por la otra técnica se obtuvo un porcentaje de 70,8% relativo a dicha fase. Por otra parte, para el cerámico 50% molar la diferencia entre los porcentajes de fase de zirconia estabilizada comparando ambas técnicas fue prácticamente despreciable, ya

que se llegó al máximo grado de estabilización de la fase zirconia debido al efecto favorable que produce el gran contenido de CaO en  $ZrO_2$ .



**Figura 2.** Porcentaje de zirconia estabilizada en función el contenido de CaO y la técnica de sinterizado.

## CONCLUSIONES

Se elaboraron cerámicos basados en  $ZrO_2$  estabilizada con CaO variando el contenido de CaO y utilizando dos técnicas de sinterizado a  $1400^{\circ}C$ : una convencional basada en el prensado uniaxial y posterior calcinación en horno y la técnica SPS (Spark Plasma Sintering) que combina el prensado uniaxial con una descarga eléctrica aplicada al material. El aumento en el contenido de CaO produjo un incremento en la cantidad de la fase de zirconia estabilizada. La técnica de sinterizado por SPS resultó ser más efectiva que la técnica convencional en cuanto a la estabilización de la fase zirconia, alcanzando la estabilización total para la composición 30% molar de CaO en  $ZrO_2$ . En tanto, para los cerámicos de composición 50% molar CaO en  $ZrO_2$  el efecto del alto contenido de CaO determinó la estabilización prácticamente total de la zirconia independientemente de la técnica de sinterizado aplicada.

## REFERENCIAS

- (1)- N. M. Rendtorff, G. Suarez, E. F. Aglietti, S. Grasso, Y. Sakka. *Cerámica y Cristal* 145 (2012) 15-17.
- (2)- R. H. J. Hannink, K. A Johnston, R. T. Pascoe, R. C. Garvie. *Advances in Ceramics. Am. Ceram Soc.* 3 (1981) 116-130.
- (3)- R. Garvie and P.S Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (1972) 303-305.