

Uniones superplásticas de muestras Y-TZP: comportamiento eléctrico

I. CACHADIÑA, J.D. SOLIER, F. SÁNCHEZ-BAJO* Y A. DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ*

Dpto. de Física, Universidad de Extremadura, Badajoz

*Dpto. Electrónica e Ing. Electromecánica. Universidad de Extremadura, Badajoz

*Dpto. de Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla, Sevilla

La respuesta eléctrica de la unión superplástica de dos muestras de 3mol% Y-TZP ha sido comparada con la de una muestra sin unir. La muestra unida presenta una conductividad eléctrica mayor que la muestra sin unir. Este aumento de conductividad se atribuye al proceso de unión.

Palabras clave: Y-TZP, superplasticidad, propiedades eléctricas

Superplastic junction of Y-TZP samples: electrical behaviour

Two pieces of as-sintered 3mol% yttria tetragonal zirconia polycrystals were joined and the electrical response of this composite was compared with the one of its counterparts. The joined sample showed higher electrical conductivity than the as-sintered sample. This effect was attributed to the joining process.

Keywords: Y-TZP, superplasticity, electrical properties.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de cerámicos en dispositivos de interés tecnológico requiere a menudo la fabricación de piezas complejas o grandes lo que implica un coste de proceso alto. Es de interés el desarrollo de métodos que permitan fabricar piezas compuestas con propiedades similares a las partes que la forman. En este sentido, se ha demostrado que la superplasticidad puede ser usada para unir dos piezas de materiales cerámicos siendo la interfase de las piezas unidas tan resistente como las partes separadas (1-4), comportándose como si fuera una sola pieza. Los policristales tetragonales de circonia dopada con itria (Y-TZP) presentan una gran dureza y resistencia a la fractura y además, una alta conductividad eléctrica debida a la migración de vacantes de oxígeno (5). Estas propiedades son de gran interés tecnológico ya que se utilizan como electrolitos sólidos en dispositivos tales como células de combustible, sensores de oxígeno, etc. Nuestro propósito en este trabajo es analizar como el proceso de unión afecta a las propiedades eléctricas de muestras Y-TZP; para ello compararemos las propiedades de una muestra en forma de lámina, con las propiedades de otra muestra formada por la unión superplástica de dos de estas láminas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras fueron fabricadas a partir de polvos con un contenido de 3mol% Y_2O_3 (Tosoh Co., Japón) que fueron prensados en frío (CIP) a 137MPa y posteriormente se sinterizaron a 1400 °C durante una hora. Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), ver figura 1, se determinó el valor de 0.3 μ m como el tamaño medio de grano en los policristales. El estudio se ha realizado en dos muestras, la primera de ellas una lámina fina y la segunda la unión de otras dos láminas en régimen superplástico a 1400°C según el procedimiento des-

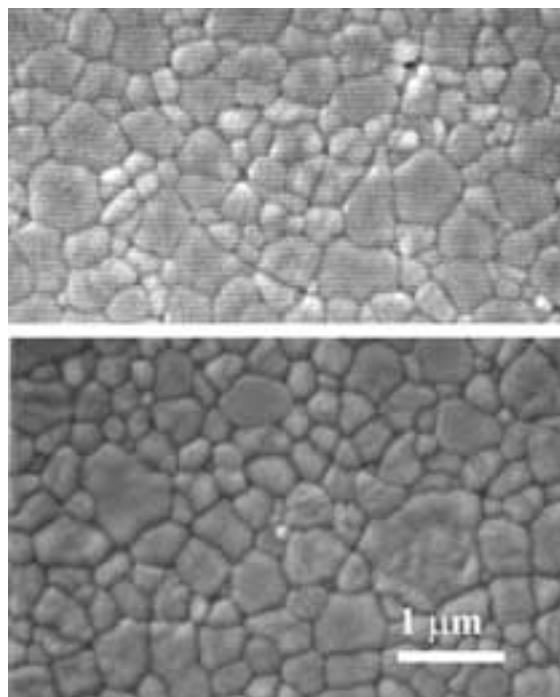


Figura 1: Imágenes SEM de las muestras recién sinterizadas (superior) y unidas (inferior) utilizadas para determinar el tamaño de grano.

crita en la bibliografía (1-4). Para realizar las medidas eléctricas se evaporaron electrodos de oro sobre las caras mayores y después se midió la impedancia compleja desde 20Hz a 1MHz (Hewlett Packard 4284A) en el intervalo de temperaturas entre 150 °C y 350 °C en pasos de 5°C. En todos los casos la fluctuación de temperatura en las medidas eléctricas fue inferior a 1 °C. El análisis cuantitativo y microestructural se ha

realizado a partir de los espectros de difracción de rayos X obtenidos con un difractómetro de polvo Philips PW-1800 operando a 45 kV y 35 mA. Se empleó radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$) y un monocromador secundario de grafito. Los barridos se efectuaron en el intervalo $25^\circ\text{-}90^\circ 2\theta$ con un paso de 0.05° y un tiempo de conteo de 5 s.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2 se muestra el espectro de difracción de rayos X de la muestra sin unir, que resulta casi idéntico al de la muestra unida, y donde aparecen reflexiones de las fases tetragonal y monoclinica. El análisis cuantitativo de ambas muestras se realizó mediante el método de Rietveld, mientras que la determinación del tamaño de cristalito medio (en la dirección cristalográfica [112] de la fase tetragonal) se efectuó empleando el método de la varianza. Los resultados del análisis cuantitativo indican que la muestra sin unir está constituida por un $(93.8 \pm 1.1)\%$ de fase tetragonal y un $(6.2 \pm 0.6)\%$ de fase monoclinica. La muestra unida presenta un contenido de fase tetragonal ligeramente superior $(95.7 \pm 1.1)\%$ y, consecuentemente, un menor contenido de fase monoclinica $(4.2 \pm 0.7)\%$. La similitud de los resultados del análisis cuantitativo de ambas muestras está de acuerdo con la gran semejanza entre sus correspondientes perfiles de difracción e indica que el proceso de unión no ha afectado significativamente a la proporción de fases. Por el contrario, el tamaño de cristalito medio en la dirección cristalográfica analizada varía sensiblemente al pasar de la muestra sin unir ($\langle D \rangle = 25 \text{ nm}$) a la muestra unida ($\langle D \rangle = 40 \text{ nm}$).

Respecto a las propiedades eléctricas, se ha representado en la figura 3 el espectro de la impedancia específica de las muestras unida y sin unir. Las relajaciones observadas a altas y bajas frecuencias son debidas al volumen de grano y las juntas de grano, respectivamente (6). El comportamiento observado es similar al de la asociación en serie de dos circuitos RC paralelo, la parte imaginaria de cada uno de los cuales presenta un máxi-

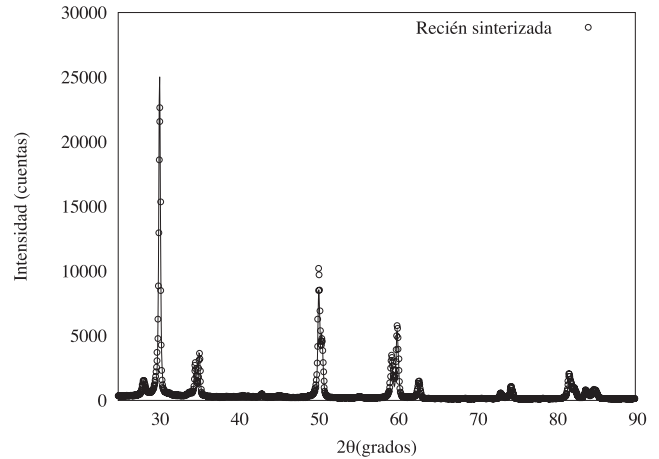


Figura 2: Diagrama de difracción de rayos X de la muestra recién sinterizada. Los puntos representan los datos experimentales y la línea continua, el modelo de mejor ajuste que se obtuvo utilizando el método de Rietveld.

mo a la frecuencia $\omega = (\text{RC})^{-1}$. Sin embargo aunque esta modelización ha sido ampliamente utilizada no es adecuada, ya que la parte imaginaria de la impedancia de un circuito RC tiene una dependencia con la frecuencia a izquierda y derecha del máximo de ω^{+1} y ω^{-1} , mientras que la frontera de grano de la muestra recién sinterizada presenta un comportamiento de $\omega^{+0.6}$ y $\omega^{-0.6}$, respectivamente. Para tener en cuenta este hecho utilizamos para ajustar esta contribución un arco de impedancia Z_{ARC} (7) en el cual el exponente es un parámetro ajustable, que reproduce el comportamiento de un RC en el caso de que valga la unidad. De igual forma puede verse que la contribución del grano no se ajusta a otro RC. Por esta razón, para describir este comportamiento, utilizamos un modelo empleado ya para muestras cúbicas y para nanocristales (8,9) que es un RC paralelo con la capacidad dependiente de la frecuencia como la transformada de Fourier de una función tipo Kohlrausch-Williams-Watts. Por último, la contribución del electrodo, que

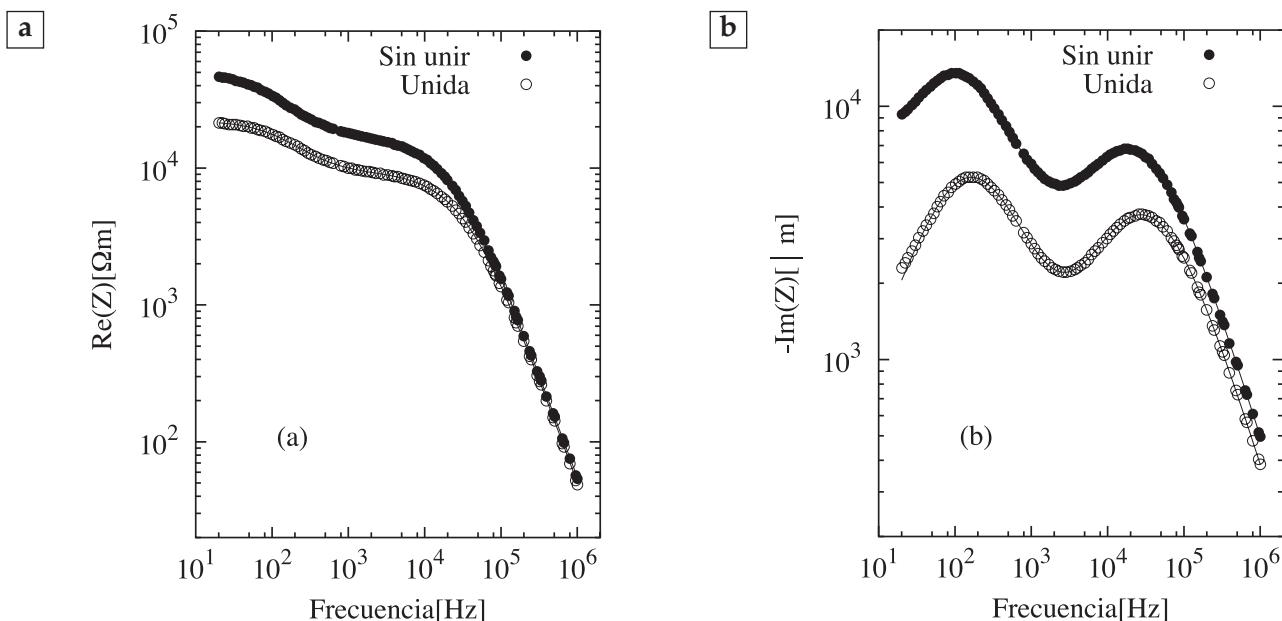


Figura 3: Parte real (a) e imaginaria (b) del espectro de impedancia de las muestra unidas y sin unir a 225°C en el calentamiento del primer ciclo térmico.

en la figura 3 prácticamente no se aprecia, es modelada con un elemento CPA cuya dependencia es $z(\omega)=A(j\omega)^n$. Tenemos así la función de ajuste para la impedancia, que es la asociación en serie de estas tres contribuciones dada por:

$$z(\omega) = A(j\omega)^{-n_{el}} + \frac{\sigma_{gb}^{-1}}{1 + (j\omega\tau_{gb})^{n_{gb}}} + \frac{\sigma_g^{-1}}{1 + j\omega\sigma_g^{-1}[\epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)F_{KWW}(\omega; \beta, \tau_g)]} \quad (1)$$

donde j es la unidad imaginaria. Los parámetros asociados a la frontera de grano llevan un subíndice gb y los del grano el subíndice g. La transformada de Fourier de la función de Kohlrausch-Williams-Watts de parámetros β y τ se escribe como:

$$F_{KWW}(\omega; \beta, \tau) = -\int_0^\infty \frac{d}{dt} \left[e^{-(t/\tau)^\beta} \right] e^{-j\omega t} dt. \quad (2)$$

El ajuste de la función impedancia (Ec.1) a los datos experimentales se ha realizado utilizando el método de mínimos cuadrados no lineal de Levenberg-Marquardt (10) en el que se ha minimizado la expresión:

$$s^2 = \sum_{i=1}^{i=N} \left[\frac{[\text{Re}\{z_i^{\text{exp}} - z(\omega_i)\}]^2}{\text{Re}\{E_i\}^2} + \frac{[\text{Im}\{z_i^{\text{exp}} - z(\omega_i)\}]^2}{\text{Im}\{E_i\}^2} \right] \quad (3)$$

donde, para los pesos de ajuste (E_i), se ha tomado la precisión del medidor dada por el fabricante para cada frecuencia ω_i y cada valor experimental z_i^{exp} .

Los ajustes se han realizado con el siguiente procedimiento: en primer lugar se han dejado libres todos los parámetros y se han ajustado todos los espectros de impedancia en el rango de temperaturas entre 150 °C y 350 °C. Todos aquellos parámetros en los que se ha observado una constancia con la temperatura, como β y ϵ_∞ , se han fijado y se han reajustado los parámetros restantes nuevamente. En la Tabla 1 se recogen los parámetros de ajuste correspondientes al espectro de la figura 3 con la incertidumbre obtenida del ajuste, así como los cocientes entre los parámetros de las muestras unida y sin unir.

En la figura 3 puede verse que el espectro de impedancia de la muestra unida está por debajo de la muestra sin unir.

TABLA 1: PARÁMETROS DE AJUSTE DEL ESPECTRO DE IMPEDANCIA A 225°C CORRESPONDIENTE A LA FIGURA 3, CON EL COCIENTE ENTRE LOS PARÁMETROS DE LA MUESTRA UNIDA Y RECIÉN SINTERIZADA.

Parámetro	Recién sinterizada	Unida	Unida/Sin unir
$\sigma_{gb}[10^{-5}\Omega^{-1}\text{m}^{-1}]$	4.16(1)	7.55(2)	1.81
$\tau_{gb}[10^{-5}\text{s}]$	134(2)	97(1)	0.72
n_{gb}	0.833(1)	0.839(1)	1.01
$\sigma_g[10^{-3}\Omega^{-1}\text{m}^{-1}]$	7.89(1)	11.27(4)	1.43
$\epsilon_s[10^{10}\text{F/m}]$	8.78(5)	8.57(2)	0.98
$\epsilon_\infty[10^{10}\text{F/m}]$	3.53(1)	3.82(1)	1.08
$\tau_g[10^{-6}\text{s}]$	14.7(3)	78.05(10)	0.54
β	0.529(3)	0.536(2)	1.01
$\epsilon_s/\sigma_g (10^{-6}\text{s})$	11.1	7.58	0.68
$\epsilon_\infty/\sigma_g (10^{-6}\text{s})$	4.47	3.38	0.76

Este efecto en principio podría ser atribuido a un error en la determinación del factor geométrico de la muestra, sin embargo, hay cantidades como los tiempos de relajación, la posición de los picos, el cociente entre conductividad y permitividades dieléctricas que son insensibles a este factor y que, como puede verse en la Tabla 1, cambian. Como ejemplo de estas cantidades podemos encontrar tanto el parámetro τ_{gb} , que está relacionado con la posición del pico correspondiente a la frontera de grano, como los cocientes ϵ_s/σ_g y ϵ_∞/σ_g . Por tanto la diferencia entre los dos espectros no es atribuible a un error en la determinación de los factores geométricos sino que debe tener su origen en la propia respuesta de la muestra.

3.1 Frontera de grano

La frontera de grano está representada por tres parámetros: conductividad de frontera de grano (σ_{gb}), posición del máximo (τ_{gb}) y pendiente a ambos lados de éste (n_{gb}). Los dos primeros se han representado en la figura 4 donde puede

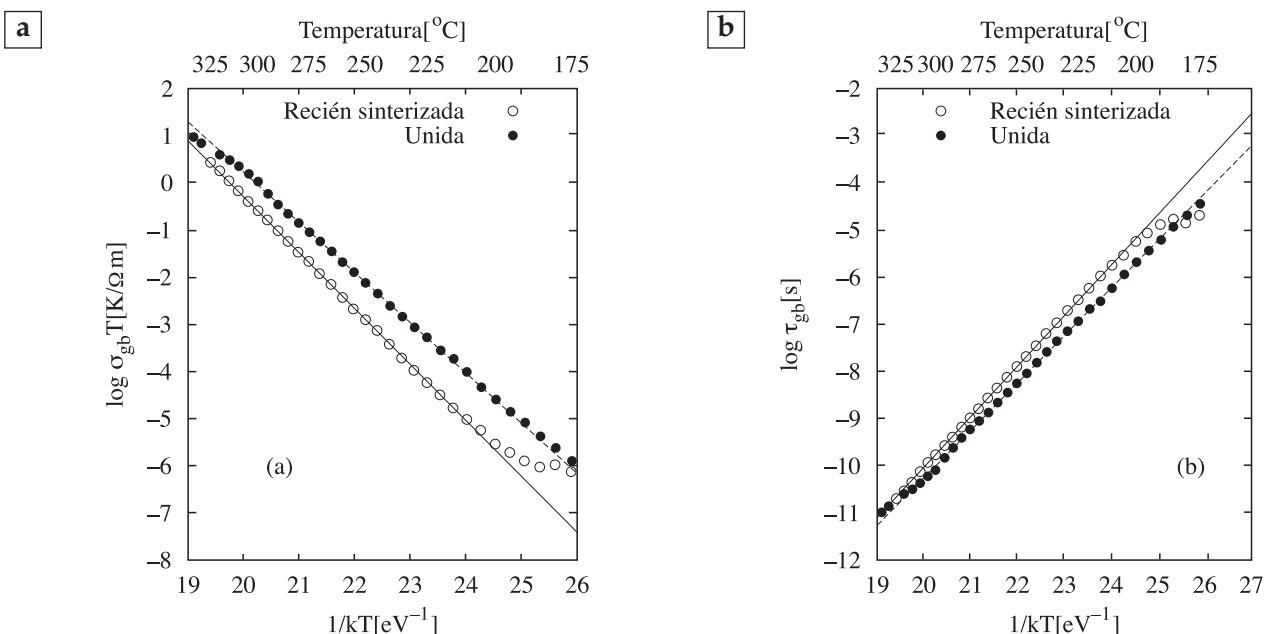


Figura 4: Diagramas de Arrhenius de la conductividad de la frontera de grano (a), y tiempo de relajación de la frontera de grano (b).

observarse que la conductividad de frontera de grano (fig 4a) es mayor en la muestra unida que en la sin unir, y que los tiempos de relajación asociados al grano (fig 4b) son menores en la muestra unida. En el caso particular de la temperatura de 225 °C, cuyos valores se recogen en la Tabla 1, puede verse que la conductividad aumenta en un factor de 1.81 y que el tiempo de relajación cambia en un factor de 0.72, o lo que es lo mismo, se desplaza a frecuencias más altas. En los diagramas de Arrhenius puede apreciarse un cambio de pendiente que corresponde a un ligero cambio en las energías de activación, para la conductividad pasan de 1.07 a 1.04eV, y en tiempos de relajación pasan de 1.0 a 0.9eV. Por otro lado, el último de los parámetros (n_{gb}) permanece prácticamente constante con la temperatura variando en el intervalo de 0.81 a 0.85 en ambas muestras.

El aumento de la conductividad de la frontera de grano en muestras deformadas y/o sometidas a alta temperatura ya ha sido observado por otros autores (11,12). En el caso de muestras sometidas a deformación, se atribuye el aumento de la conductividad a la mejora del contacto eléctrico entre los granos por la desaparición de impurezas que dificultan su buen contacto (11). El otro mecanismo que aumenta la conductividad de la frontera de grano es la eliminación de fase vítrea en el recocido (12). En nuestras muestras no hemos observado la existencia de fases vítrea por lo que pensamos que el mecanismo por el que ha aumentado la conductividad es la mejora del acoplamiento eléctrico entre los granos.

3.2 Comportamiento del grano

El comportamiento del grano contiene, por una parte, la contribución conductiva que es modelada por el parámetro

σ_g , y por otra, la parte dieléctrica la cual lleva asociada las permitividades de baja y alta frecuencia (ϵ_s y ϵ_∞), el tiempo de relajación dieléctrica (τ_g) y β . De estos cinco parámetros, ϵ_s y β pueden ser considerados, dentro del error experimental, independientes de la temperatura. Además, tal y como puede verse en la Tabla 1, su variación de una muestra a otra es pequeña, el cociente de valores para ϵ_∞ es 1.08 y para β es 1.01.

La conductividad de grano y el tiempo de relajación dieléctrica son térmicamente activados (Fig. 5), e igual que sucede con la frontera de grano, la conductividad de la muestra unida es mayor que la de la recién sinterizada, mientras que el tiempo de relajación dieléctrica es menor. A 225 °C, (véase la Tabla 1), la conductividad de grano de la muestra unida es 1.43 veces mayor que la de muestra sin unir, mientras que la relación en el tiempo de relajación dieléctrica es de 0.54. La energía de activación para el grano de la muestra sin unir, (véase Tabla 2), es de 0.92eV, que está de acuerdo con el valor dado por Badwal (13) y es un poco inferior al dado por Sellars y Steele (14) de 0.95eV para muestras de la misma concentración. En la muestra unida el valor es de 0.88eV, que coincide con el valor dado por Sellars y Steele (14) para una muestra de 2 mol% Y-TZP.

TABLA 2: ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN DE LOS ARRHENIUS DE LAS CONDUCTIVIDADES DE GRANO, FRONTERA DE GRANO, TIEMPO DE RELAJACIÓN DIELÉCTRICA Y PICO ASOCIADO A LA FRONTERA DE GRANO. LOS NÚMEROS ENTRE PARÉNTESIS INDICAN LA INCERTIDUMBRE ASOCIADA AL AJUSTE.

Muestra	$E[\sigma_{gb}]$ (eV)	$E[\tau_{gb}]$ (eV)	$E[\sigma_g]$ (eV)	$E[\tau_g]$ (eV)
Recién Sinterizada	1.07(1)	1.0(1)	0.92(1)	1.0(1)
Unida	1.04(1)	0.9(1)	0.88(1)	0.9(1)

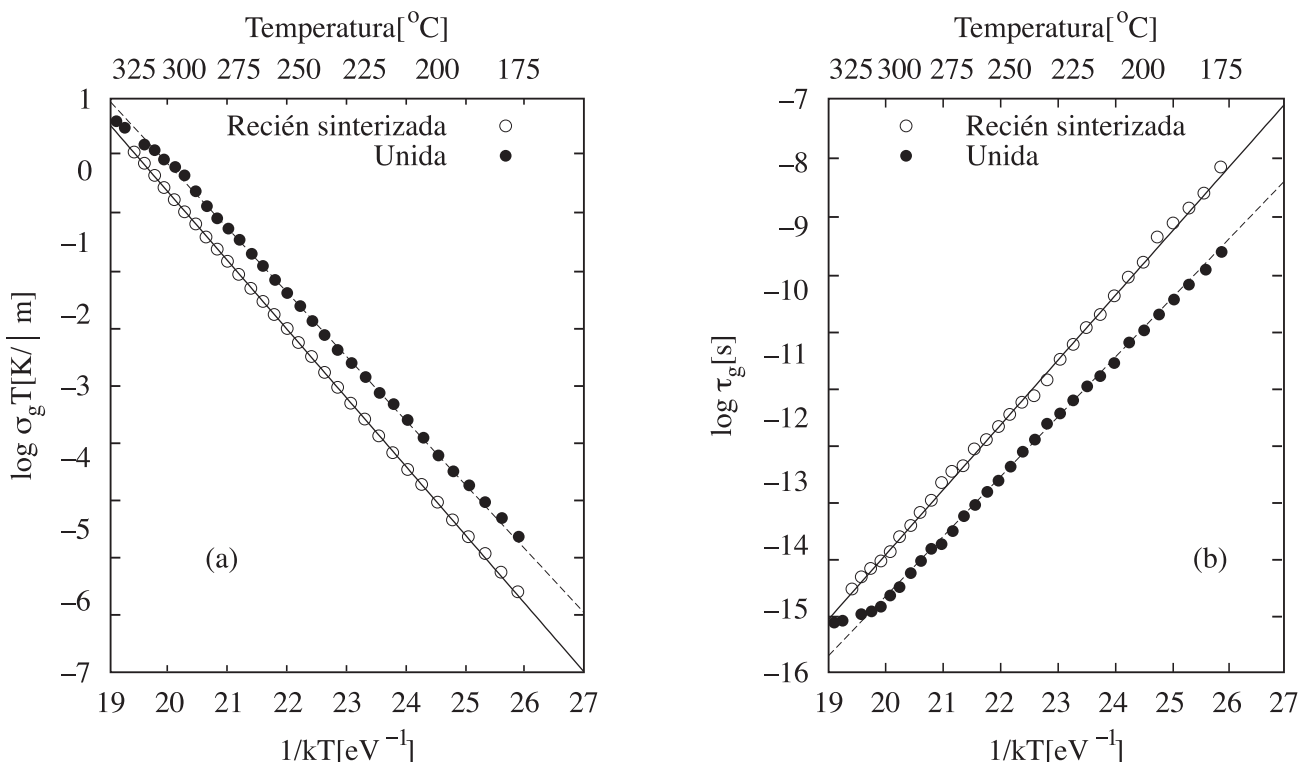


Figura 5: Diagramas de Arrhenius de la conductividad del grano (a), y tiempo de relajación de la parte dieléctrica asociada al grano (b).

La relación entre la concentración y el porcentaje (N) de lugares aniónicos ocupados por itrio para una muestra x_0 mol % Y-PSZ viene dada por:

$$N = \frac{2x_0}{100 + x_0}. \quad (4)$$

Si tomamos como hipótesis que el cambio de energía de activación del grano entre la muestra unida y la sin unir se debe a una variación de la concentración de itrio, substituyendo los valores de 3 y 2 mol% en la Ec. 4 obtenemos que para la muestra de 3mol% el 5.825% de los lugares catiónicos están ocupados por átomos de itrio mientras que en una muestra de 2mol% este porcentaje es del 3.921%. El cociente entre ambos porcentajes es de 1.49, es decir, el interior de los granos de la muestra unida serían un 49% más pobres en itrio. La tendencia del itrio a segregarse hacia las fronteras de grano ya ha sido observada por Whalen y col. (15), que observan que un recocido de tres horas a 1450 °C ó 1550°C divide la muestra en zonas ricas y pobres en itrio. Por otra parte Stemmer y col. (16) llegan a la conclusión de que el enriquecimiento en itrio del borde de grano es una propiedad inherente de las muestras Y-TZP con alta pureza y con tamaño de grano pequeño. Hughes y Badwal (11) han observado que el contenido de itrio en la frontera de grano se incrementa en un factor de 1.6.

El aumento de la conductividad eléctrica del grano en el rango de temperaturas estudiado es también consistente con la hipótesis del empobrecimiento en itrio. Se ha observado que a temperaturas bajas ($T < 417^\circ\text{C}$) las muestras con menor concentración en itrio tienen una mayor conductividad eléctrica (14,17). La explicación de este comportamiento es la existencia de dos mecanismos que compiten entre sí: una concentración menor de itria reduce el número de vacantes de oxígeno extrínsecas y por tanto el número de portadores de carga con lo que la conductividad debería disminuir, pero por otro lado, se observa que a menor concentración de itria la energía de activación es menor por lo que es más fácil el movimiento de carga. A temperaturas bajas predomina la menor energía de activación por lo que las muestras con menor concentración de itrio presentan una mayor conductividad eléctrica. No obstante, aunque esta segregación de itrio explicaría la disminución de la energía de activación y el aumento de la conductividad, es una hipótesis que necesita una confirmación o evidencia experimental más directa.

Finalmente, aún no podemos establecer qué papel juega en las propiedades eléctricas el aumento del tamaño de cristalito (de 25nm a 40nm) puesto que no contamos con modelos microscópicos en los que se relacione el tamaño de cristalito con las propiedades eléctricas del grano.

4. CONCLUSIONES

Las propiedades eléctricas de muestras simples y unidas superplásticamente han sido estudiadas en este trabajo. La muestra unida presenta mayor conductividad en el grano y frontera de grano que la simple. Este aumento de conductivi-

dad lo atribuimos al proceso de unión, en el que se mejoraría el contacto eléctrico entre granos y planteamos la hipótesis de que es el empobrecimiento de itrio en el interior de los granos el responsable del aumento de conductividad del grano. La comprobación de esta hipótesis será el objeto de nuevos estudios. Por otro lado, no se observa ningún efecto que pueda ser atribuido a la interfase de la unión superplástica de las dos muestras.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Junta de Extremadura (proyecto IPR00C051 y Ayudas para Estancias Breves BRV000074) y Ministerio de Ciencia y Tecnología MAT2000-0622.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. Ye and A. Domínguez-Rodríguez. "Joining of Y-TZP parts". *Scripta Metall. Mater.*, **33**(3):441-445, (1995).
2. A. Domínguez-Rodríguez, F. Guiberteau and M. Jiménez-Melendo. "Heterogeneous junction of yttria partially stabilized zirconia by superplastic flow." *J. Mater. Res.*, **12**(6):1631-1636, (1998).
3. A. Domínguez-Rodríguez, E. Jiménez-Piqué and M. Jiménez-Melendo. "High temperature mechanical properties of a multilayer Y-TZP processed by superplastic flow". *Scripta Materiala*, **39**(1):21-25, (1998).
4. A. Domínguez-Rodríguez, M. Jiménez-Melendo y O. Ruano-Mariño. "Superplasticidad en materiales cerámicos. Aplicaciones", *Bol.Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, **36** (2) 104-108 (1997).
5. J.F. Baumard and P. Abelard. "Defect structure and transport properties of ZrO_2 -based Solid Electrolytes". *Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia II*, ed. N. Clausen, M. Rühle and A. Heuer, págs. 555-571, (1984).
6. S.P.S. Badwal and M.V. Swain. " ZrO_2 - Y_2O_3 : electrical conductivity of some fully and partially stabilized single grains". *J. Mat. Sci. Lett.*, **4**. 487-489, (1985).
7. J.R. Macdonald. "Impedance Spectroscopy". John Wiley and Sons, (1987).
8. I. Cachadiña, D. Gómez-García, J.D. Solier and A. Domínguez-Rodríguez. "Low temperature dielectric behaviour of yttria fully stabilized zirconia single crystals". *Radiation Effect & Defect in Solids*, **151**, 137-143, (1999).
9. I. Cachadiña, J.D. Solier, F. Sánchez-Bajo y A. Domínguez-Rodríguez. "Respuesta eléctrica de Nanocristales ZrO_2 -3mol% Y_2O_3 ". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, **38**[6],611-614, (1999).
10. William H. Press, Saul. A. Teukolsky, William T. Vetterling and Brian P. Flannery, "Numerical Recipes in C", Cambridge University Press, (1994).
11. A.E. Hughes and S.P.S. Badwal. "Impurity and yttrium segregation in yttria tetragonal zirconia". *Solid State Ionics*, **46**, (3-4): 265-274, (1991).
12. S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, M.V. Swain and V.Zelizko. "Creep deformation and the grain-boundary resistivity of Tetragonal Zirconia Polycrystalline Materials". *J.Am. Ceram. Soc.* **73**[8]2505-507, (1991).
13. S.P.S. Badwal. "Grain boundary resistivity in zirconia-based materials: effect of sintering temperatures and impurities". *Solid State Ionics*, **76**:67-80, (1995).
14. A.P. Sellars and B.C.H. Steele. "The effect of Y_2O_3 on the oxygen ion conductivity of stabilized ZrO_2 ". Ziegler and H. Hausner, editores, *Euro-Ceramics II: Electroceramics and ceramics for special applications*, pages 2091-2095. Deutsche Keramische Gesellschaft e.V., (1991).
15. P.J. Whalen, F. Reidinger, S.T. Correale and J. Marti. "Yttria migration in Y-TZP during high-temperature annealing". *J. Mat. Sci.*, **22**:4465-4469, (1987).
16. S. Stemmer, J. Vleugels and O. Van Der Biest. "Grain boundary segregation in High-purity Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP)". *J. European Ceramic Society*, **18**, 1565-1570, (1998).
17. I. Cachadiña, J.D. Solier y A. Domínguez-Rodríguez, "Comportamiento eléctrico de monocristales 4.7mol%Y-PSZ". *Bol. Soc. Esp. Cerám.Vidrio*, **37** (2-3) 238-242 (1998).

Recibido: 10.12.01

Aceptado: 25.07.02