



Propiedades mecánicas de cerámicos eutécticos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Y_2O_3) y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ procesados por solidificación direccional

A. SALAZAR^A, J. Y. PASTOR^B, J. LLORCA^B, J. I. PEÑA^C, I. DE FRANCISCO^C Y P. B. OLIVETE^C

a) Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos-Móstoles,

C/ Tulipán, s/n, 28933 Móstoles-España

b) Departamento de Ciencia de Materiales, E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Universidad Politécnica de Madrid.

C/ Profesor Aranguren s/n, 28040 Madrid-España.

c) Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. CSIC/Universidad de Zaragoza

50018 Zaragoza-España.

Se ha medido la resistencia a flexión de los compuestos cerámicos eutécticos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Y_2O_3) y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ procesados por la técnica de fusión zonal asistida por láser en el intervalo de temperaturas de 25°C a 1427°C. Se ha investigado el efecto de la microestructura, de las tensiones residuales y de la temperatura sobre la resistencia a flexión y los mecanismos de fractura asociados para cada material.

Palabras clave: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$, fusión zonal asistida por láser, resistencia a flexión, temperaturas elevadas.

Mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Y_2O_3) y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ eutectic composites processed by laser-heating floating zone

The flexure strength of directionally-solidified $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Y_2O_3) and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ eutectic ceramic composites processed by the laser-heating floating zone method was studied from 25°C to 1427°C. The effect of microstructure, residual stresses and temperature on the flexure strength and the associated fracture mechanisms was assessed for each material.

Keywords: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$, laser-heating floating zone, flexure strength, high temperatures

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos cerámicos eutécticos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Y_2O_3) y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) procesados mediante técnicas de solidificación direccional se caracterizan por presentar excelentes propiedades de fluencia [1-3] junto con una buena estabilidad microestructural y resistencia a la degradación ambiental cuando están expuestos a elevadas temperaturas durante largos períodos de tiempo [4-6]. Su elevada resistencia mecánica a temperaturas altas ha recibido muy poca atención y los resultados disponibles en la literatura son contradictorios. La resistencia mecánica de muestras masivas (0.3-0.4 GPa) se mantiene hasta temperaturas muy elevadas (1600-1700°C en el caso de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ [7-8]). En cambio, este mismo material en forma de fibras con diámetros de 100-200 μm y con resistencias del orden de 1 GPa a temperatura ambiente presenta una degradación considerable a 1100-1400°C [3, 9]. Esta degradación ocurre debido a la nucleación de defectos superficiales, caracterizados por una microestructura gruesa, y que resultan de las reacciones químicas con impurezas procedentes del ambiente y que contienen Si [3-4]. La presente investigación

tiene por objetivo analizar con más detalle los factores que controlan la resistencia mecánica a elevadas temperaturas de barras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Y_2O_3) procesadas mediante la técnica de fusión zonal asistida por láser.

2.- PROCESADO

Los materiales se fabricaron utilizando polvos comerciales de Y_2O_3 (Aldrich 99%), Al_2O_3 (Aldrich 99%) y ZrO_2 (Alfa 99%). Se prepararon tres tipos de mezclas de polvos con distintas composiciones. La primera mezcla corresponde a la composición eutéctica del sistema alúmina/ytria y contenía 81.5% mol de Al_2O_3 y 18.5% mol de Y_2O_3 . Las dos mezclas siguientes corresponden a la composición eutéctica del sistema alúmina/zirconia con dos contenidos diferentes de ytria. En un caso la mezcla de polvos presentaba un 62% mol de Al_2O_3 , 37.81% mol de ZrO_2 y 0.19% mol de Y_2O_3 , y en el otro la mezcla estaba formada a partir de 62% mol de Al_2O_3 , 33.44% mol de

TABLA I. TENSIONES RESIDUALES PROMEDIO A LO LARGO DE LAS DIRECCIONES LONGITUDINALES Y TRANSVERSALES EN LA Al_2O_3 .

Material	$\sigma_{ }$ (GPa)	σ_{\perp} (GPa)
AZm	1.68 ± 0.4	0.10 ± 0.05
AZt	-0.45 ± 0.01	-0.39 ± 0.01

ZrO_2 y 4.56% mol de Y_2O_3 . Las barras precursoras con 3 mm de diámetro se procesaron mediante prensado isostático en frío durante 2 min a 200 MPa seguido de una sinterización a 1500°C durante 12 horas. Estas barras se colocaron dentro de la cámara de crecimiento y se fundieron localmente con la radiación de un láser de CO_2 . La zona fundida se desplazó a lo largo de la barra permitiendo la solidificación direccional siguiendo el método descrito anteriormente [10]. Con objeto de obtener barras cerámicas con diámetros comprendidos entre 1.2 y 1.6 mm, el crecimiento se llevó a cabo en varias etapas incluyendo sucesivas pasadas de reducción de diámetro. En el

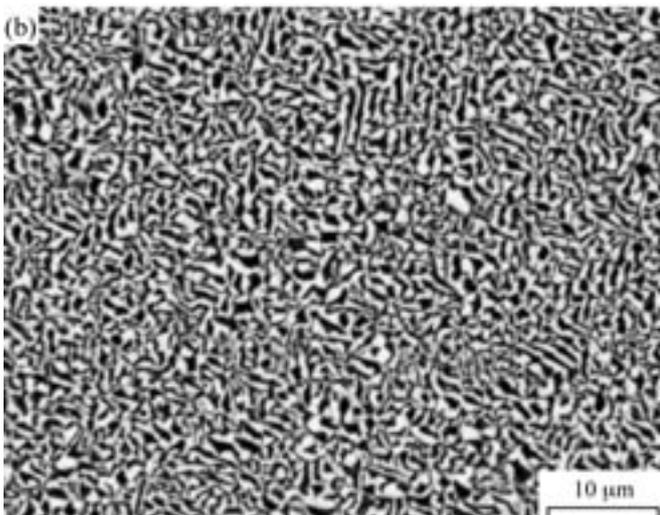
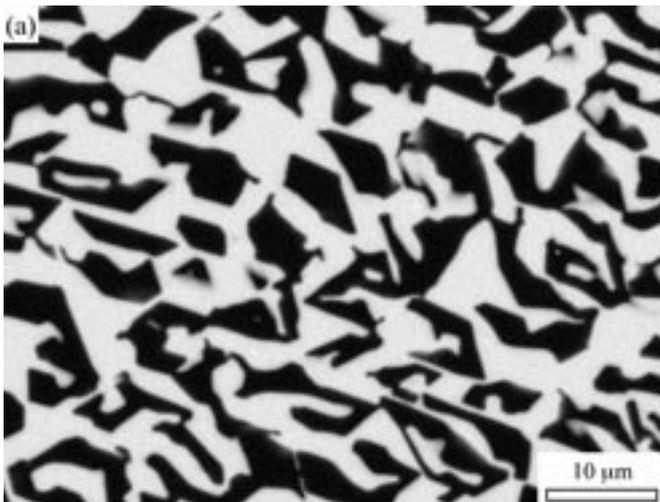


Fig. 1.- Secciones transversales de las barras crecidas a: (a) 25 mm/h, AY25 (b) 350 mm/h, AY350. La fase YAG aparece en blanco en las micrografías tomadas con electrones retrodispersados.

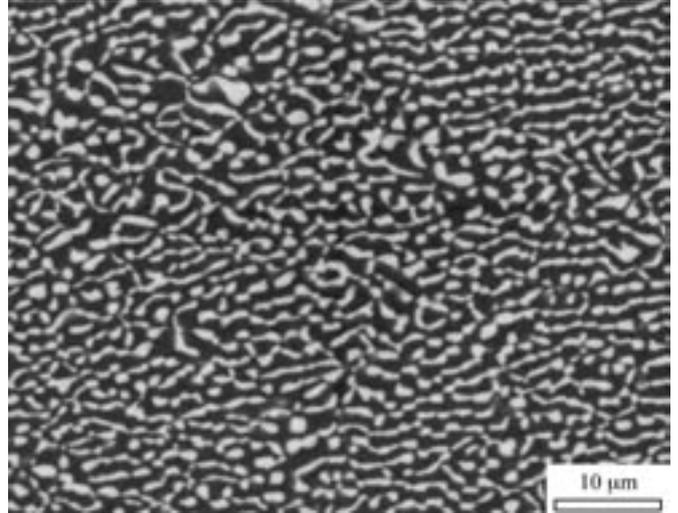


Fig. 2.- Sección transversal de la barra AZm. ZrO_2 es la fase blanca en las micrografías de electrones retrodispersados.

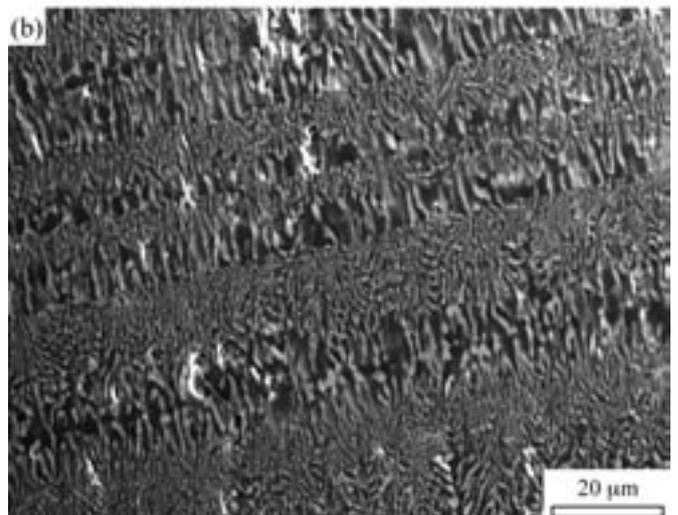
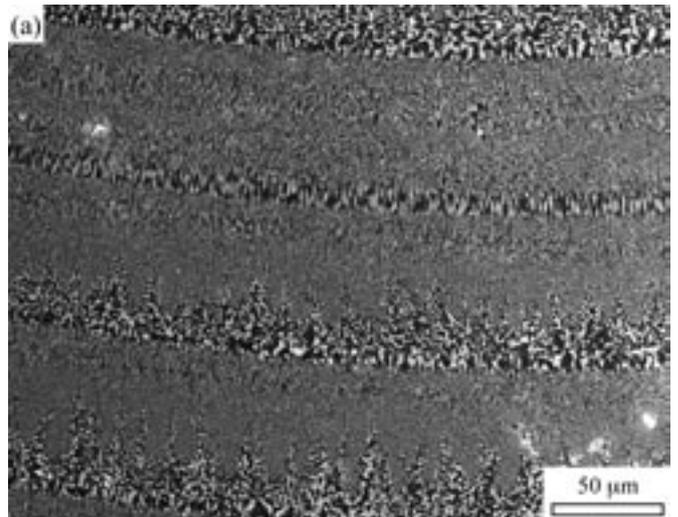


Fig. 3.- (a) Sección longitudinal de la barra AZm. (b) Detalle de los defectos longitudinales y de los poros entre las fases de Al_2O_3 y ZrO_2 .

último paso las barras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Y_2O_3) se crecieron hacia abajo con una velocidad de solidificación de 20 mm/h y con una rotación en el precursor de 5 rpm, mientras que las barras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ se crecieron con velocidades de 25 mm/h y 350 mm/h y sin rotación.

3. MICROESTRUCTURA

Las secciones longitudinales y transversales de las barras fueron pulidas y examinadas en el microscopio electrónico de barrido. Las secciones transversales de las barras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ crecidas a 25 mm/h y 350 mm/h (denominadas AY25 y AY350) se muestran en las Fig. 1a y 1b, respectivamente. La microestructura de este compuesto está formada por una red interpenetrada de las fases de Al_2O_3 (negro) y YAG (blanco) en una proporción 55/45, y está homogéneamente distribuida a lo largo de las secciones longitudinales y transversales de las barras.

La sección transversal de las barras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Y_2O_3) se presenta en la Fig. 2 y muestra una dispersión fina de partículas de ZrO_2 (blanco) embebidas en una matriz de Al_2O_3 (negro). Todo el Y_2O_3 se disolvió en la ZrO_2 , siendo la proporción $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (Y_2O_3) de 70/30 en volumen. Esta proporción se obtuvo mediante análisis cuantitativo de las imágenes de la microestructura obtenidas a partir de las secciones transversales y longitudinales. Los análisis de espectroscopia Raman y de difracción de rayos X [11] muestran que los materiales con un mayor contenido de Y_2O_3 (denominados AZt) presentaron ZrO_2 tetragonal, mientras que los materiales con menor contenido en Y_2O_3 (denominados AZm) presentaron una mezcla de fases de ZrO_2 tetragonal ($\approx 10\%$) y monoclinica ($\approx 90\%$). El análisis de las secciones longitudinales de las barras de AZt y AZm muestran la presencia de unas bandas perpendiculares al eje de crecimiento (Fig. 3). Estas bandas aparecen a partir de inestabilidades en el fundido producidas por perturbaciones periódicas (fluctuaciones en la potencia del láser, en la velocidad de crecimiento, etc.), que originan la segregación de fases y una microestructura más gruesa.

Los únicos defectos presentes en la microestructura de estos materiales se encontraron en la sección longitudinal de las barras de AZm donde se pudo apreciar grietas longitudinales y poros en las intercaras entre la Al_2O_3 y ZrO_2 (Fig. 3b), particularmente en la región de las bandas en las que se produce abruptas transiciones entre las microestructuras fina y gruesa. Estos defectos surgen debido a la transformación martensítica de tetragonal a monoclinica que ocurre en los granos de ZrO_2 durante el enfriamiento, que a su vez controla las tensiones residuales en las dos fases. Las tensiones residuales se midieron a partir del cambio de posición sufrido por los picos de intensidad R_1 (14402 cm^{-1}) y R_2 (14432 cm^{-1}) del espectro de luminiscencia del Cr^{3+} en la Al_2O_3 comparados con los del rubí sin tensiones. Los cambios de posición pueden relacionarse con las tensiones residuales promedio en las direcciones longitudinales (paralelas al eje de crecimiento de la Al_2O_3 que coincide con la dirección de solidificación, σ_{\parallel}) y transversales (σ_{\perp}) utilizando los tensores piezospectroscópicos de la línea de emisión R [11], y los valores promedio de las tensiones residuales en la Al_2O_3 , junto con sus correspondientes errores cuadráticos de la media, están recogidos en la Tabla I. La Al_2O_3 está sometida a tensiones residuales de compresión en las barras de AZt que surgen de la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la ZrO_2 . Por el contrario,

la deformación volumétrica asociada con la transformación martensítica de la ZrO_2 dominó el signo y la magnitud de las tensiones residuales en las muestras de AZm. Las tensiones resultaron ser muy elevadas en la dirección longitudinal y muy bajas en la dirección transversal, y esta diferencia se atribuyó a dos mecanismos: la activación de la deformación plástica a lo largo del plano basal de la Al_2O_3 a elevadas temperaturas, que relajó las deformaciones residuales generadas por la transformación martensítica en la dirección transversal, y el desarrollo de microgrietas longitudinales. Las microgrietas se nuclearon en la intercara $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ como consecuencia de acomodar los planos de macla que aparecen en los granos de ZrO_2 que resultan a partir de la transformación martensítica de tetragonal a monoclinica [12]. Las grietas nucleadas en la intercara se propagaron a través de la fase de Al_2O_3 (que presenta tensiones residuales de tracción), y coalescieron dando lugar a las grietas y defectos longitudinales de la Fig. 3b, cuya longitud alcanzó decenas de micras. Estos defectos de gran tamaño no se encontraron en las barras de AZt.

4. PROPIEDADES MECÁNICAS

La resistencia de las barras a lo largo de la dirección longitudinal se midió mediante ensayos de flexión en el intervalo de temperatura de 25°C a 1427°C . Se empleó un dispositivo de flexión de tres puntos siendo la distancia entre apoyos de 8.5 mm. El dispositivo de ensayo junto con la muestra se introdujo en un horno y el calentamiento hasta la temperatura de ensayo se produjo lentamente y posteriormente se mantuvo durante 30 min antes de iniciarse el ensayo mecánico. Todos los ensayos se realizaron en aire, bajo control de posición a una velocidad de desplazamiento del pistón de $50\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$, y presentaron un comportamiento elástico y lineal hasta la fractura. La resistencia a flexión se determinó a partir de la fuerza máxima registrada durante el ensayo atendiendo

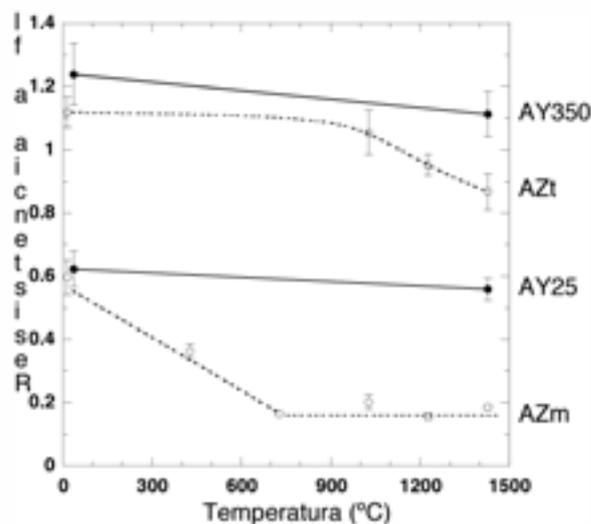


Fig. 4.- Resistencia a flexión media en función de la temperatura.

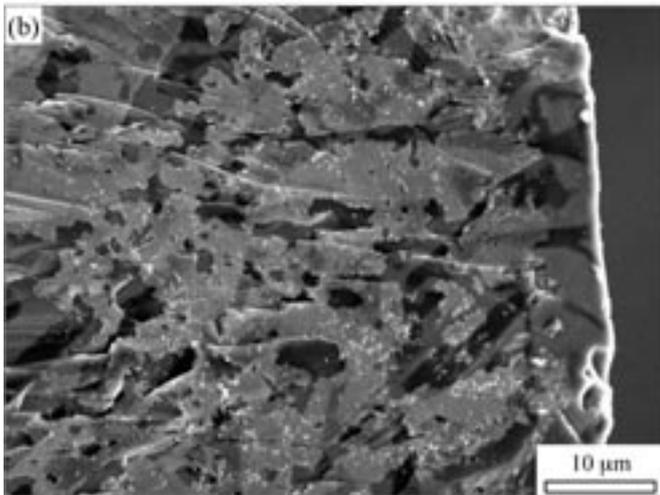
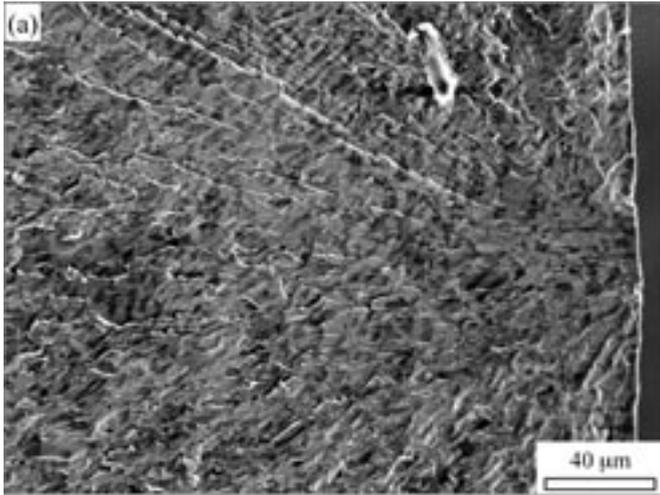


Fig. 5.- (a) Superficie de fractura de las barras AY25 ensayadas a 1427°C. (b) Detalle del defecto superficial responsable del fallo mecánico

y utilizando las expresiones de la resistencia de materiales para una viga elástica de sección circular. Las superficies de fractura de las muestras ensayadas fueron examinadas en el microcopio electrónico de barrido para determinar los cambios microestructurales durante la exposición a elevadas temperaturas así como los micromecanismos de fractura.

La resistencia a flexión media, junto con sus correspondientes errores cuadráticos de la media, se han representado en función de la temperatura en la Fig. 4. Los valores medios son el resultado de la media de tres a siete ensayos, dependiendo del material y de la temperatura, y muestran claramente el comportamiento de los materiales eutécticos en función de la composición y de la temperatura. La resistencia a flexión de las barras AY25 y AY350 no se vio influenciada por la temperatura en el intervalo de 25°C a 1427°C (dentro del intervalo de dispersión), y el fallo mecánico de las barras ensayadas a ambas temperaturas se inició en la superficie a partir de defectos generados durante el procesado (Fig. 5). Las superficies de fractura resultaron ser planas y

presentaron una morfología especular, típica de una fractura frágil de cerámicas de tamaño fino sin rastro de deformación plástica. No se observó ninguna evidencia de cambios microestructurales (i.e. crecimiento de grano, modificación de la intercara o fases localizadas de tamaño diferente) después de una corta exposición a elevada temperatura. Sin embargo, las muestras procesadas con distintas velocidades presentaron diferencias en el comportamiento mecánico. La resistencia a flexión de AY350 fue aproximadamente el doble que la de AY25 debido a la reducción en el tamaño de grano medio, ya que pasó de $6.3 \pm 0.7 \mu\text{m}$ a $1.3 \pm 0.1 \mu\text{m}$ en el YAG y de $3.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ a $1.0 \pm 0.1 \mu\text{m}$ en la Al_2O_3 . Así, una microestructura más fina reduce el tamaño de los defectos responsables de la fractura y mejora significativamente la resistencia mecánica.

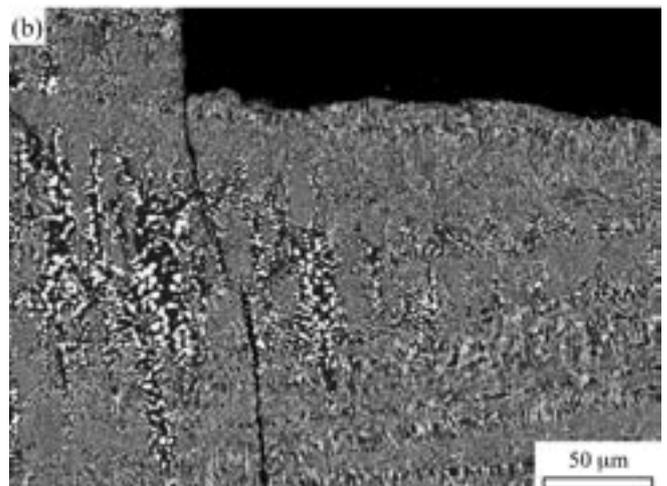
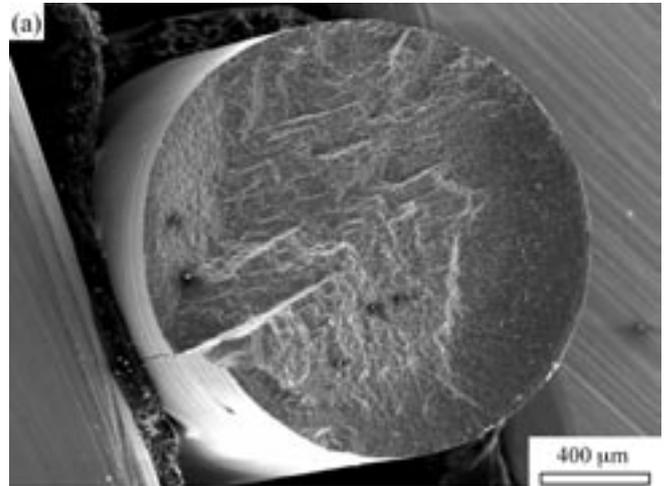


Fig. 6.- (a) Superficie de fractura de AZm ensayado a 727°C. Las grietas longitudinales generadas durante el calentamiento son fácilmente distinguibles en la superficie de fractura. (b) Detalle de las grietas longitudinales.

La resistencia a flexión a temperatura ambiente del eutéctico AZt fue muy parecida a la del AY350. Los granos de ZrO_2 presentaron un tamaño medio de $2.0 \pm 1.5 \mu\text{m}$, ligeramente superior a los del AY350, y se caracterizaron por ser más anchos lo que, en principio, presupone un empeoramiento en el comportamiento mecánico. Sin embargo, la existencia de fuertes tensiones residuales de compresión en los granos de Al_2O_3 incrementó la resistencia a fractura. Una investigación previa de los mecanismos de rotura de este eutéctico [10] mostró que dos (o más) grietas paralelas a menudo se nucleaban a partir de las esquinas de las indentaciones Vickers. Estas grietas crecían una determinada distancia hasta que una de ellas se hacía dominante y el resto se paraban en los granos de Al_2O_3 . La parada de la grieta iba acompañada de la aparición de otra grieta paralela desplazada varias micras o bien, por debajo de la punta de la grieta, conduciendo a la formación de puentes elásticos detrás de la punta de la grieta principal durante su propagación, aumentando así la resistencia a la fractura. La resistencia a flexión del eutéctico AZt permaneció constante hasta 1027°C y, posteriormente, decreció linealmente con la temperatura. Esta degradación a elevada temperatura coincide con resultados anteriores [3, 6] pero su causa no está clara. El análisis fractográfico demostró que los defectos responsables de la rotura eran los mismos a temperatura ambiente que a temperaturas elevadas y la reducción en la resistencia a elevada temperatura puede atribuirse a la liberación de tensiones residuales térmicas y a la deformación plástica de la fase ZrO_2 tetragonal. Estas explicaciones son compatibles con el comportamiento de los eutécticos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ que presentan unas tensiones residuales de origen térmico prácticamente despreciables y donde el YAG posee una importante resistencia a la deformación plástica incluso a temperaturas muy elevadas.

La resistencia a flexión a temperatura ambiente del eutéctico AZm fue aproximadamente la mitad que la de las barras de AZt aunque el tamaño característico microestructural era muy similar. Esta disminución en la resistencia se debe a la población de defectos generados por la nucleación y crecimiento de grietas en las intercaras durante el enfriamiento desde la temperatura de procesado. Además, la resistencia a flexión cayó rápidamente por debajo de 200 MPa a 727°C y después permaneció prácticamente constante. El estudio de las superficies de fractura mostró la presencia de microgrietas longitudinales en las muestras ensayadas a 727°C (Fig. 6). El coeficiente de expansión térmica de la ZrO_2 monoclinica es inferior que el de la Al_2O_3 y, por tanto, aparecen tensiones de tracción en la primera durante el calentamiento, conduciendo a la relajación de las tensiones residuales de compresión de la ZrO_2 en la dirección longitudinal y al desarrollo de tensiones residuales de tracción a lo largo del eje perpendicular. Este efecto puede acelerarse por la transformación martensítica reversible de ZrO_2 monoclinica a tetragonal a temperaturas en el intervalo de $700\text{-}900^\circ\text{C}$, que va acompañada por una reducción de volumen de $\sim 4\%$. Las tensiones residuales a lo largo del eje longitudinal se relajaron aún más mientras que se generaron tensiones residuales de tracción muy altas en la dirección perpendicular de la ZrO_2 y las microgrietas de la intercara (que se generaron durante el enfriamiento desde la temperatura de procesado (Fig. 3b)) se propagaron a lo largo del eje de la barra rompiéndola en dos mitades (Fig. 6b).

5. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la resistencia a flexión de las barras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Y_2O_3) procesadas por fusión zonal asistida por láser en el intervalo de temperatura desde temperatura ambiente hasta 1427°C . La resistencia de las barras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ se mantuvo constante en todo el intervalo de temperatura y aumentó a medida que el tamaño de las partículas de Al_2O_3 y YAG disminuía, alcanzando 1.2 GPa en las barras crecidas a 350 mm/h. La resistencia de los eutécticos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (t) a temperatura ambiente fue similar a la de las barras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ con dimensiones microestructurales equivalentes pero empezó a decrecer a $\approx 1000^\circ\text{C}$ muy probablemente debido a la relajación de las tensiones residuales de compresión en la fase de Al_2O_3 y a la deformación plástica de la fase ZrO_2 tetragonal.

Finalmente, los eutécticos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (m) mostraron una resistencia a temperatura ambiente significativamente inferior debido a la presencia de grietas longitudinales nucleadas durante el enfriamiento desde la temperatura de procesado como resultado de la transformación martensítica de la ZrO_2 tetragonal. Sus propiedades cayeron abruptamente a altas temperaturas a medida que los defectos crecieron durante el calentamiento conduciendo a la rotura longitudinal de las barras.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto de investigación ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología con cargo a los proyectos MAT2000-1533-C01 y C02 y MAT2003-06085-C03-01.

BIBLIOGRAFÍA

1. T. A. Parthasarathy, T.-I. Mah, and L. E. Matson, "Deformation behavior of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Eutectic Composite in comparison with sapphire and YAG," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** 29-32 (1993).
2. Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu and Y. Kohtoku, "The creep and thermal stability characteristics of a unidirectionally solidified alumina/YAG eutectic composite," *J. Mater. Sci.*, **33** 4943-4951 (1998).
3. A. Sayir, S. C. Farmer, P. O. Dickerson and H. M. Yun, "High temperature mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ fibers," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **365** 21-27 (1995).
4. L. E. Matson and N. Hetch, "Microstructural stability and mechanical properties of directionally solidified Alumina/YAG eutectic monofilaments," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** 2487-2501 (1999).
5. J.-M. Yang, and X. Q. Zhu, "Thermo-mechanical stability of directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ eutectic fibers," *Scripta materialia*, **36** 961-966 (1997).
6. J. Y. Pastor, P. Poza, J. LLorca, J. I. Peña, R. I. Merino, and V. M. Orera, "Mechanical properties of directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ eutectics," *Mat. Sci. Eng.*, **A308** 241-249 (2001).
7. T. Mah, T. A. Parthasarathy, and L. E. Matson, "Processing and Mechanical Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ / (YAG) Eutectic Composite," *Ceramic Engineering Science Proceedings*, **11** 1617-1627 (1990).
8. Y. Waku, N. Nakagawa, H. Ohtsubo, A. Mitani, and K. Shimizu, "Fracture and Deformation Behaviour of Melt Growth Composites at Very High Temperature," *J. Mater. Sci.*, **36** 1585-1594 (2001).
9. A. Sayir, "Directional Solidification of Eutectic Ceramics"; in *Computer-aided Design of High Temperature Ceramics*. Edited A. Pechenik, R. K. Kalia. Oxford University press, Oxford 1999.
10. J. LLorca, J. Y. Pastor, P. Poza, J. I. Peña, I. de Francisco, A. Larrea, and V. M. Orera, "Influence of the Y_2O_3 Content and Temperature on the Mechanical Properties of Melt-Grown $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Eutectics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** (2004)

11. N. R. Harlan, R. I. Merino, J. I. Peña, A. Larrea, V. M. Orera, C. González, P. Poza, and J. Llorca, "Phase distribution and residual stresses in melt-grown Al_2O_3 - $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ eutectics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** 2025-2032 (2002).

12. A. Larrea, A., G. F. de la Fuente, R. I. Merino, and V. M. Orera, V. M., " ZrO_2 - Al_2O_3 eutectic plates produced by laser zone melting," *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** 191-198 (2002).

Recibido: 15.01.05

Aceptado: 15.03.05

