

Influencia de la Microestructura en las Propiedades Mecánicas de Alta Temperatura de los Eutécticos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Crecidos por Solidificación Direccional

A.R. PINTO GÓMEZ¹, M.J. LÓPEZ ROBLEDO¹, J. MARTÍNEZ¹, A. R. DE ARELLANO LÓPEZ¹, P.B. OLIVETE², I DE FRANCISCO², J. I. PEÑA²

¹Dpto. de Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla, Avda. Reina Mercedes S/N, Sevilla 41080, Spain Apto. 1065

²Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Centro Politécnico Superior, c/ María de Luna 3, Zaragoza 50018, Spain

En este trabajo se ha realizado un estudio del sistema eutéctico $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ crecido a distintas velocidades mediante solidificación direccional de zona flotante por calentamiento con láser. El análisis microestructural se ha realizado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y de Transmisión (MET), tanto en muestras tras el procesado con láser como en muestras sometidas a los distintos tratamientos termo-mecánicos. El estudio de las propiedades mecánicas se ha llevado a cabo mediante ensayos a velocidad de deformación constante y ensayos de fluencia -a carga de compresión constante- para diversos valores de tensión y de temperatura en atmósfera de aire. De los resultados obtenidos se deduce que la resistencia está íntimamente asociada a la microestructura de las muestras, la cual depende de la velocidad de solidificación. La presencia de dislocaciones es clara a altas velocidades de deformación, observándose los mecanismos activos de deformación típicos de la alúmina monocristalinas, como son la formación de bucles de dislocaciones para evitar obstáculos. Los valores de los exponentes de tensión y la energía de activación sugieren un comportamiento difusional para bajas velocidades de deformación, a las que no se observan dislocaciones.

Palabras clave: Eutécticos, solidificación direccional, alta temperatura, propiedades mecánicas.

Microstructure and Mechanical Properties of High Temperature Directionally Solidified Eutectic Ceramic $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

The $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ eutectic system melt grown by laser heating float zone in a range of pull rates has been studied. The microstructural analysis has been made by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) in as-fabricated and tested samples. The mechanical properties have been studied by compression tests at constant crosshead speed and compression creep for a range of stresses and temperatures in air. It has been determined that the resistance is intimately associated to processing. The presence of dislocations is clear after plastic deformation at high strain rates, being active the typical deformation mechanisms of alumina single crystals, like dislocation loop formation to avoid obstacles. The values of the stress exponents and the activation energy suggest a diffusional control for plastic deformation at low strain rates, where dislocations are not observed.

Keywords: Eutectic, directional solidification, high temperature, mechanical properties

1. INTRODUCCIÓN

Las prestaciones de un sistema de propulsión térmico mejoran al aumentar su temperatura de trabajo además de reducirse también enormemente la emisión de gases contaminantes al aumentar ésta. Estos resultados han impulsado el desarrollo de nuevas aleaciones metálicas capaces de soportar durante períodos de tiempo dilatados el efecto de la temperatura en distintos procesos mecánicos. Una de las aleaciones que ha demostrado sus excelentes propiedades a alta temperatura son las superaleaciones monocristalinas de base de níquel tipo γ/γ' . La fuente de sus extraordinarias propiedades mecánicas no sólo se debe a la resistencia intrínseca de las fases que las componen, sino en mayor grado, a su morfología submicrométrica que ha sido descrita por Pollock y Argon (1). Estas aleaciones, sin embargo, presentan una degradación drástica de sus propiedades mecánicas por encima de los 1000°C, debido a la cercanía del punto de fusión. Por esta razón, numerosas investigaciones se centran en el

estudio de las propiedades mecánicas y microestructurales de compuestos cerámicos con un elevado punto de fusión (2-6). Estos materiales, están destinados a trabajar en condiciones extremas temperaturas, oxidación, choques térmicos, etc (7), por lo que deben poseer unas propiedades, tales como el elevado punto de fusión, que hacen difícil su síntesis. El procedimiento por láser, que permite alcanzar temperaturas superiores a los 3300 °K, se ha venido empleando desde hace varios años para el tratamiento de materiales muy diversos (8), y resulta especialmente adecuada para la fabricación de cerámicos estructurales. Los cerámicos eutécticos objeto de este estudio, están formados por dos fases (Al_2O_3 y YAG) con excelentes propiedades mecánicas intrínsecas, que se mejoran por la microestructura interconectada en la que se distribuyen. El objetivo de este trabajo es determinar la correlación entre microestructura y propiedades mecánicas en estos sistemas.

2. PROCESO EXPERIMENTAL

Se han fabricado barras de Al_2O_3/YAG en su composición eutéctica (9). Los materiales originales de partida fueron polvos de Al_2O_3 (99,99%, Aldrich) y Y_2O_3 (99,99%, Aldrich). Estos polvos fueron molidos en un micromolino vibratorio (modelo MM2000, Retsch, Haan, alemán) con elementos de alúmina, calentados en aire a 1000°C durante una hora, molidos en un mortero de ágata y mezclados en la composición deseada. Los precursores de forma cilíndrica fueron preparados mediante compresión isostática en frío a 200MPa durante 2 minutos y sinterizados 12 horas a 1500°C para aumentar la densidad. Las barras se obtuvieron por solidificación direccional utilizando el método de fusión por zona flotante con láser de CO_2 . Las muestras fueron crecidas a 25, 350 y 750 mm/h con el fin de estudiar la influencia de este parámetro en sus propiedades mecánicas y microestructurales con un diámetro común aproximado de 2 mm.

Los ensayos mecánicos llevados a cabo, tanto de velocidad de deformación constante como los de fluencia, se han realizado en compresión en una máquina multiensayos electromecánica universal de 50kN de capacidad modelo EM1/50/FR con un sistema de medida y control informático SCM3000. Los ensayos de compresión a velocidad de deformación constante se realizaron a 5 $\mu m/min$ a 1000 y 1400°C mientras que los ensayos de fluencia en compresión a carga constante se realizaron en el intervalo de temperaturas de 1270 a 1470°C. Se han usado pastillas de alúmina y carburo de silicio entre las barras de compresión de alúmina y las muestras para evitar la mella de dichas barras.

Se han realizado estudios microestructurales mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Transmisión (MET) en un microscopio Philips XL30 y CM200 respectivamente, este último con un potencial de aceleración de 200 kV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Microestructura de las muestras tras el crecimiento

El estudio mediante MEB previo a la deformación a altas temperaturas, refleja una estructura interpenetrada debido al crecimiento cooperativo de las fases que constituyen el eutéctico. Se observa que las muestras crecidas a una velocidad mayor poseen una estructura más fina, existiendo una clara dependencia entre la velocidad de crecimiento y el tamaño de las distintas fases (Fig. 1, las muestras se han denotado como AY25, AY350 y AY750 atendiendo a su velocidad de crecimiento). El contraste claro corresponde a la fase de YAG dado a su mayor peso molecular, mientras que el contraste oscuro corresponde a Al_2O_3 .

3.2 Ensayos mecánicos

Los ensayos realizados a velocidad de compresión constante a 1000 °C y 1400 °C muestran que la resistencia máxima disminuye con la velocidad de crecimiento. Es importante, sin embargo, destacar que las muestras AY350 presentan una resistencia relativamente cercanas a las de AY25 a pesar de haber sido crecidas a una velocidad superior en

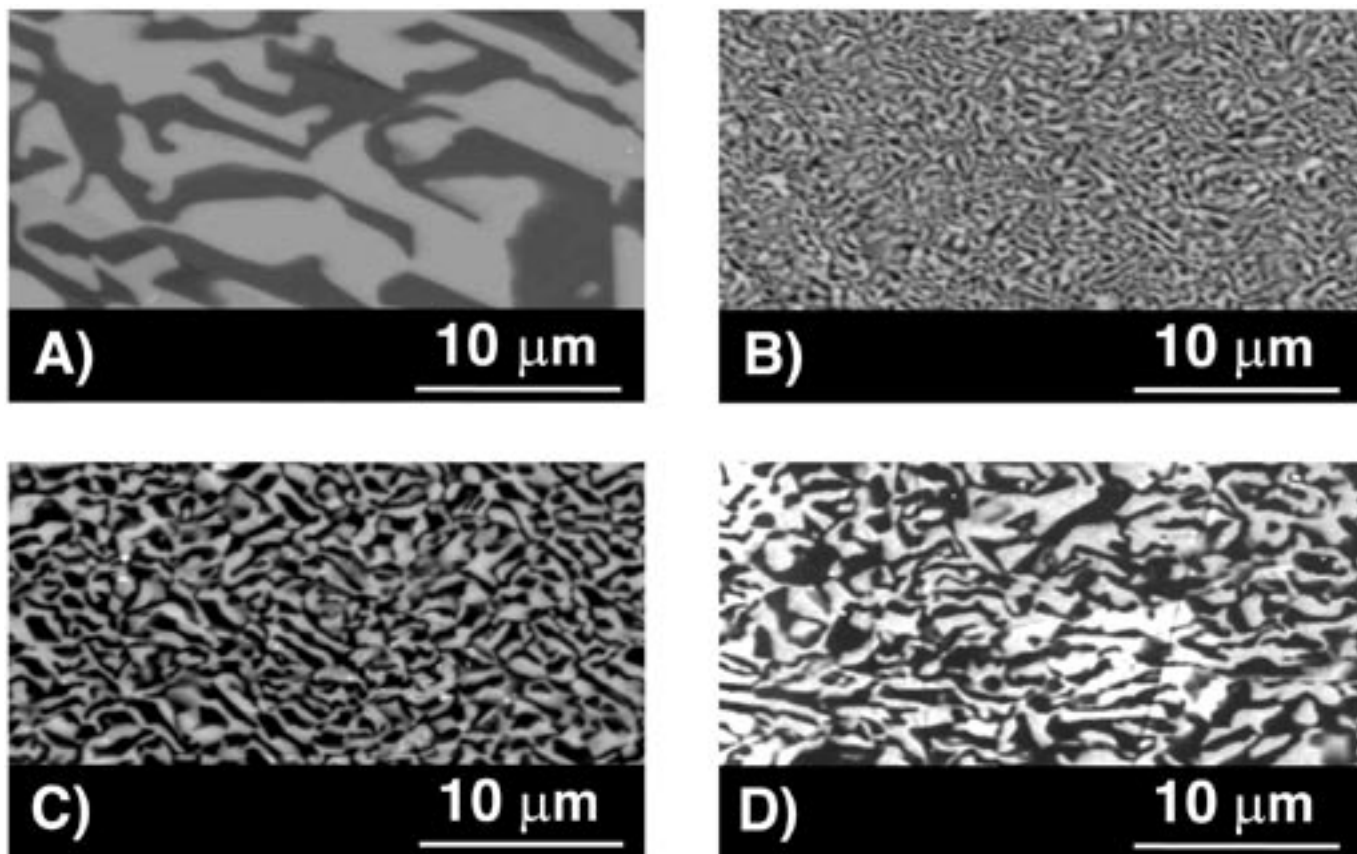


Fig. 1- Micrografías de MEB. A) AY25, B) AY750, C) AY350 longitudinal, D) AY350 transversal. Las muestras presentan una estructura más fina a medida que aumenta la velocidad de crecimiento.

un orden de magnitud (Fig. 2), lo que nos indica que en ese rango de velocidades, la generación de defectos nocivos para el comportamiento mecánico no es muy acusado.

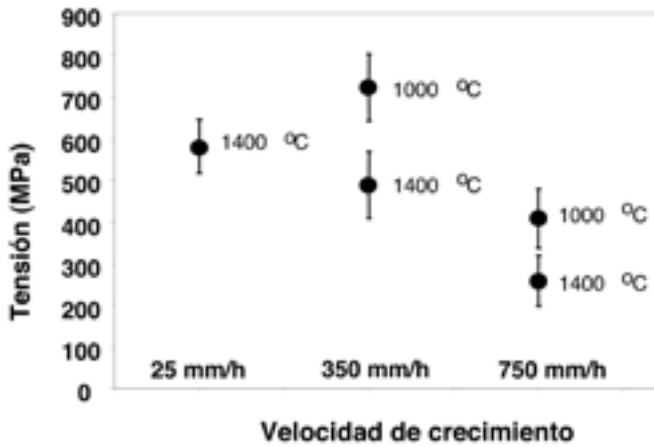


Fig. 2- Comparación de las tensiones alcanzadas frente a la velocidad de crecimiento para AY25, AY350 y AY750 para 1000 y 1400° en ensayos de compresión a velocidad de deformación constante de 5 $\mu\text{m}/\text{min}$.

De acuerdo con los resultados mostrados anteriormente se ha realizado una caracterización más exhaustiva de las muestras AY350 ya que desde el punto de vista tecnológico y producción resultan las más atractivas. Para ello se han llevado a cabo ensayos sistemáticos de fluencia a carga constante. Estos ensayos nos han permitido obtener el exponente que relaciona la deformación plástica con la tensión y el valor de la energía de activación. Se ha realizado una comparación de estos parámetros con los valores existentes para las muestras con la misma composición eutéctica (10,11) obtenidas por diferentes procedimientos. Los parámetros que hemos encontrado en la literatura corresponden a muestras crecidas a 5 mm/h, y por lo tanto su microestructura es mucho más gruesa que las nuestras y que denotaremos, siguiendo nuestra notación, como AY5. En este estudio se ha determinado un valor del exponente de $n=2.1\pm 0.2$ mientras que los resultados para AY5 procedentes de la bibliografía nos muestran valores de n entre 5 y 8 por lo que los mecanismos de deformación en ambos casos deben ser distintos (Fig. 3). El gran número de interfaces de nuestros sistemas y una microestructura mucho menor que la de aquéllos que han sido crecidos a velocidades menores favorecen un mecanismo de deformación con un exponente de tensión similar al de compuestos policristalinos de alúmina-YAG con un tamaño de grano mucho menor cuyo comportamiento puede describirse por los modelos difusionales (11). Este comportamiento podría ser similar al de nuestros sistemas con un tamaño lamelar pequeño con la diferencia fundamental de que en nuestros materiales no puede existir deslizamiento en las interfaces.

Con el fin de discriminar el mecanismo de deformación en nuestro caso, hemos calculado la energía de activación del proceso de fluencia mediante ensayos a distintas temperaturas (Fig.- 4), obteniendo un valor de $Q = 720 \pm 250 \text{ kJ/mol}$. Este valor se encuentra próximo al valor de la energía de activación de para la difusión del oxígeno en Al_2O_3 de $Q = 665 \text{ kJ/mol}$ (12-13) y junto con los resultados mostrados anteriormente confirman un mecanismo difusional.

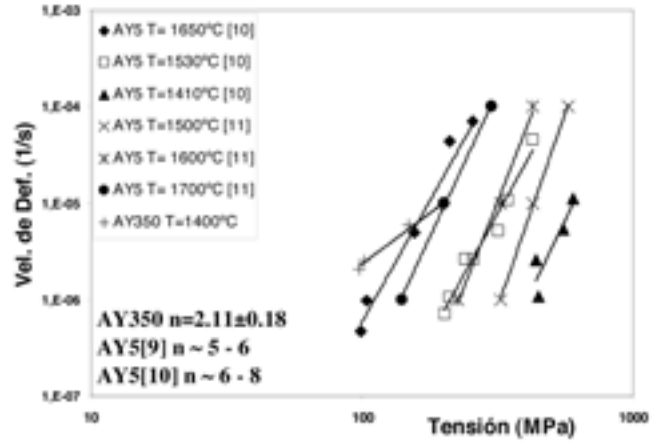


Fig. 3- Comparación de los resultados mecánicos en fluencia con los valores de la bibliografía para distintas temperaturas.

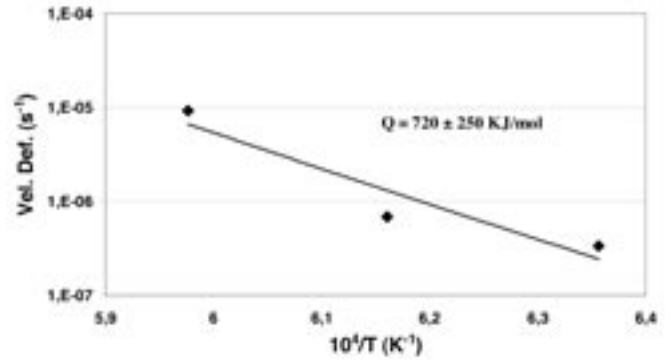


Fig. 4- Cálculo de la energía de activación en un ensayo a 200 MPa con tres saltos de temperatura 1300-1350 y 1400°C

3.3 Microestructura de las muestras deformadas

La observación de las muestras mediante MEB indica la presencia de grietas entre las fases, distribuidas de forma desigual. Éstas se originan en la alúmina evitando durante la propagación las regiones de YAG (Fig. 5).

El estudio mediante microscopía electrónica de transmisión

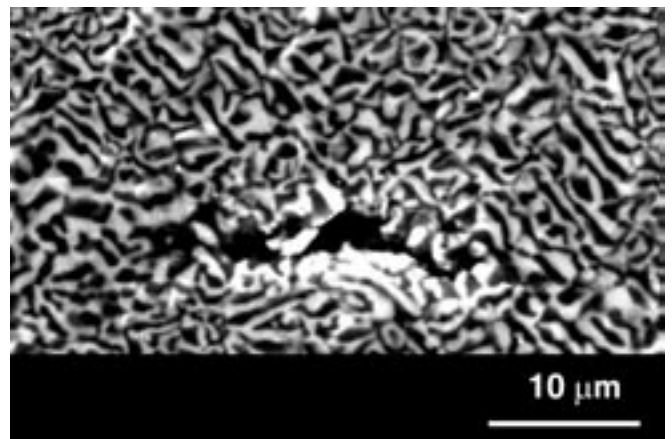


Fig. 5- Micrografía MEB de una muestra AY350 deformada a carga constante a la velocidad de deformación más rápida ($4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)

del material deformado ha mostrado microestructuras distintas en función de la velocidad de deformación (Fig. 6). Se observa la presencia de dislocaciones en muestras ensayadas a altas velocidades de deformación ($<10^{-6} \text{ s}^{-1}$), que se producen principalmente en la alúmina y parecen presentar

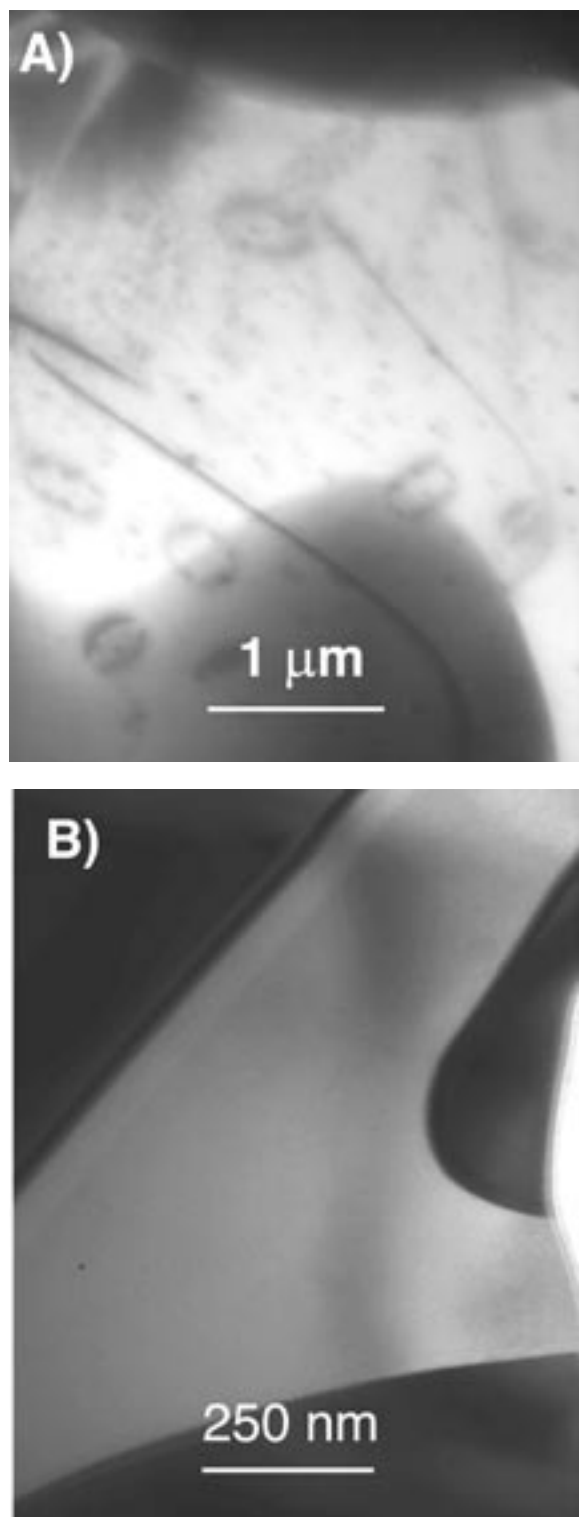


Fig. 6- Micrografías MET de muestra AY350 deformada: A) Bucles de dislocaciones en la alúmina en la muestra ensayada a altas velocidades (4.10^{-5} s^{-1}) en ensayos de compresión a velocidad de deformación constante. B) Ensayo a baja velocidad de deformación (2.10^{-6} s^{-1}).

los mecanismos activos de deformación típicos de ésta, como la formación de bucles para evitar obstáculos. Dicha microestructura de dislocaciones no se observa, sin embargo, en las muestras deformadas a velocidades de deformación menores ($\sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$).

4. CONCLUSIONES

Se demuestra la importancia que tienen la velocidad de crecimiento en las propiedades mecánicas de las barras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ obtenidas por fusión zonal por láser.

El aumento de la velocidad de crecimiento produce una disminución de la resistencia a alta temperatura, siendo esta disminución muy moderada hasta velocidades de 350 mm/h.

A bajas tensiones y velocidades de deformación ($<10^{-6} \text{ s}^{-1}$) se obtiene un exponente de tensión entorno a 2, un valor de la energía de activación que es similar al de difusión del oxígeno en alúmina y ausencia de una densidad de dislocaciones significativa. Todos estos resultados llevan a concluir que la deformación plástica está controlada por difusión en la alúmina.

A altas tensiones y velocidades de deformación ($>10^{-6} \text{ s}^{-1}$), se observa una alta densidad de dislocaciones en la alúmina, lo que sugiere un cambio de mecanismo microscópico responsable de la plasticidad.

En todos los casos, la fase que presenta una menor resistencia a la deformación plástica es la alúmina, originándose en ésta fase las fisuras que darán lugar a la fractura.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto MAT2003-06085.

BIBLIOGRAFÍA

1. T.M. Pollock y A.S. Argon, " Creep resistance of CMSX-3 nickel base superalloy single crystals", *Acta Metall. Mater.*, 40,1-30 (1992).
2. A.S. Argon, J. Yi y A. Sayir, "Creep resistance of directionally solidified ceramic eutectics of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{c-ZrO}_2$ with sub-micron columnar morphologies", *Mat. Sci. Eng. A* 319-321, 838-842 (2001).
3. J. Martínez Fernández, M. Jiménez Melendo, A. Domínguez Rodríguez y A. H. Heuer "High Temperature Creep of Ytria-Stabilized Zirconia Single Crystals", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (8), 2452-56 (1990).
4. J. Martínez Fernández, M. Jiménez Melendo, A. Domínguez Rodríguez y A. H. Heuer, "High Temperature Precipitation Hardening of Y_2O_3 Partially-Stabilized ZrO_2 Single Crystals: II. A Quantitative Model for the Hardening", *Acta Metall.*, (41), 3171-3180 (1993).
5. J. J. Quispe Cancapa, A. R. Pinto Gómez, J. Martínez Fernández, y A. Sayir, "High Temperature Plastic Behavior Of Directionally Solidified 5 Mol% Er_2O_3 Doped ZrO_2 Fibers And Bulk Crystals", *Ceramics Engineering Science Proceedings*, 23 (3), pp. 673-678 (2002).
6. J.Y. Pastor, P. Poza, J. Llorca, J.I. Peña, R.I. Merino y 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. and Eng. A* 308, 241-249 (2001).
7. E. L. Courtright, H.C. Graham, A. P. Katz y R. J. Kerans, "Ultrahigh Temperature Assessment Study-Ceramic Matrix Composites", *Materials Directorate. Wright Laboratory, Air Force Material Command, Wright-Patterson Air Force Base* (1992), E.E.U.U.
8. R.P. Agarwala, (ed). *Lasers in Material Science*. Trans Tech Publications, (1999).
9. Hideyuki Yasuda, Itsuo Ohnaka, Yoshiki Mizutami, Yoshiharu Waku, "Selection of eutectic systems in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ", *Science and Technology of Advanced Materials*, 2, 67-71, (2001).
10. Triplacane A. Parthasarathy, Tai-II Mah y Lawrence E. Matson, "Deformation Behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Eutectic Composite in Comparison with Sapphire and YAC", *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(1), 29-32, (1993).

11. Y. Waku y T. Sakuma, "Dislocation mechanism of deformation and strength of Al_2O_3 -YAG single crystal composites at high temperatures above 1500°C " J. Eur. Ceram. Soc., 20,1453-1458,(2000).
12. G. S. Corman "High-Temperature Creep of Some Single Crystal Oxides", Ceram. Eng. Sci. Proc., 12, 1745-66(1991).

13. G. S. Corman " Creep of yttrium aluminium garnet single crystal" J. Mater Sci. Letters,12,379-382,(1993).

Recibido: 09.01.05

Aceptado: 14.03.05

