

# MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE FIBRAS CERÁMICAS EUTÉCTICAS $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ PROCESADAS POR FUSIÓN ZONAL POR LÁSER

*M.C. Mesa<sup>1</sup>, P.B. Oliete<sup>1</sup>, A.Larrea<sup>1</sup>, V.M. Orera<sup>1</sup>, J. Y. Pastor<sup>2</sup>, A. Martín<sup>2</sup>, J. LLorca<sup>2,3</sup>*

<sup>1</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, CSIC-Universidad de Zaragoza  
María de Luna 3, E50018 Zaragoza, Spain  
mcmesa@unizar.es

<sup>2</sup>Departamento de Ciencia de Materiales, CISDEM, Universidad Politécnica de Madrid  
E.T.S. de Ingenieros de Caminos, C/ Profesor Aranguren s.n., E28040 Madrid, Spain

<sup>3</sup>Imdea-Materiales

**Resumen:** Se han estudiado las fibras eutécticas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-ZrO}_2$  procesadas por fusión zonal por láser a distintas velocidades. Con el aumento de la velocidad de procesado se ha observado un refinamiento de la microestructura así como un cambio en la morfología de la misma. Se ha determinado mediante piezospectroscopía que la fase alúmina se encuentra a compresión como consecuencia de las tensiones residuales que aparecen en la solidificación tras el fundido. El módulo de la componente hidrostática de dichas tensiones residuales se reduce conforme lo hace el tamaño de las fases. Se ha estudiado la dureza, la tenacidad de fractura y la resistencia a la flexión. Las dos primeras magnitudes han resultado independientes del tamaño de las fases, mientras que la resistencia a la flexión aumenta conforme disminuye el tamaño de las mismas. Finalmente, también se ha estudiado la dependencia de la resistencia a la flexión con la temperatura, observándose un comportamiento superplástico a 1700 K para la fibra procesada a mayor velocidad.

**Palabras clave:**  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-ZrO}_2$ , cerámicas eutécticas, fusión zonal por láser, tensiones residuales.

## 1.- INTRODUCCIÓN.

Los eutécticos solidificados direccionalmente basados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son claros candidatos para aplicaciones estructurales a altas temperaturas. Esto es debido a su magnífica resistencia mecánica a la fluencia [1-3] y a su gran estabilidad microestructural. Dos grandes referentes de estos materiales son los eutécticos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-ZrO}_2$  [4-7]. En concreto, para el eutéctico  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-ZrO}_2$  se han conseguido valores de la resistencia a la flexión de 4 GPa [8]. Además de las aplicaciones estructurales, si se añade erbio a la composición eutéctica, el campo de aplicaciones de estos eutécticos puede ser ampliado a aplicaciones funcionales. Los iones de  $\text{Er}^{3+}$  poseen regiones sensibles coincidentes con células de GaSb y de Ge, hecho que hace que estos materiales puedan ser utilizados como fuente de radiación en dispositivos termofotovoltaicos [9]. Trabajos previos recogen estudios microestructurales y mecánicos del eutéctico  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [10-12]. En este trabajo se ha estudiado el eutéctico ternario  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-ZrO}_2$  en el que se ha introducido  $\text{ZrO}_2$  en la composición eutéctica con el fin de mejorar las propiedades mecánicas.

## 2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Se han procesado fibras eutécticas del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  a partir de polvos comerciales de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich 99,99%),  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (Aldrich 99,99%) y  $\text{ZrO}_2$  (Aldrich 99%) en su composición eutéctica [11]: 65,9% mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15,5% mol de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  y 18,6% mol  $\text{ZrO}_2$ . Los precursores se han fabricado por presión

isostática durante 3 minutos con una presión de 200 MPa y seguidamente se han sinterizado en un horno a 1500 °C durante 12 horas. Dichos precursores se han procesado por fusión por zona flotante con láser obteniéndose finalmente las fibras eutécticas con forma cilíndrica de diámetros comprendidos entre 0,8 mm y 1,5 mm. Para el procesado se ha utilizado un láser de  $\text{CO}_2$  de onda continua, así como una atmósfera de  $\text{N}_2$  con una ligera sobrepresión, 0,1-0,25 bar respecto la presión atmosférica para evitar la aparición de poros en las fibras<sup>[13]</sup>. Se han utilizado distintas velocidades de procesado, comprendidas entre 25 y 1200 mm/h con el fin de ver su influencia en la microestructura, las tensiones residuales y las propiedades mecánicas de las fibras eutécticas.

La microestructura de las fibras eutécticas se ha estudiado a partir de las micrografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) (modelo 6400, Jeol, Tokio, Japón) y un microscopio electrónico de transmisión (TEM) (modelo Jeol 2000FXII).

La componente hidrostática de las tensiones residuales en la fase alúmina se ha determinado en función de la velocidad de procesado y de la temperatura mediante piezospectroscopía. Para ello se ha utilizado la línea de 514.5nm de un láser de  $\text{Ar}^+$  como fuente de excitación y un espectrómetro óptico (modelo XY, DILOR, Lille, France). De estos experimentos también se han determinado la temperatura de relajación de tensiones de las fibras eutécticas procesadas a distintas velocidades.

La dureza y tenacidad de fractura de las fibras se han obtenido utilizando un microdurómetro Vickers (modelo Matsuzawa MXT70) y un mínimo de 10 indentaciones por muestra, con una carga aplicada de 4.9 N durante 15 s.

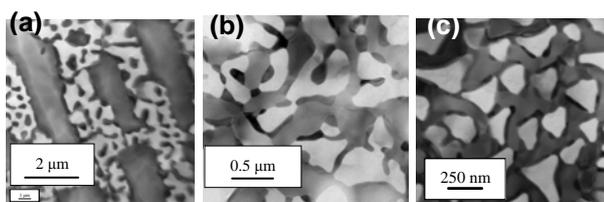
Finalmente la resistencia a la flexión se ha estudiado tanto en función de la velocidad de procesado, como de la temperatura. Se han realizado ensayos de flexión a tres puntos utilizando una máquina de ensayos servomecánica (modelo 4505 Instron Ltd., UK) con una separación entre apoyos de 8,5 mm y una velocidad de desplazamiento de 100  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Se han realizado un mínimo de tres ensayos para cada velocidad de procesado. Los ensayos se han realizado entre temperatura ambiente y 1900 K, utilizando velocidades de calentamiento de 10 K/min hasta 1300 K, 5 K/min hasta 1500 K, 3 K/min hasta 1750 K y 1 K/min hasta 1900 K.

### 3.- MICROESTRUCTURA.

La microestructura de las fibras eutécticas se ha estudiado en función de la velocidad de procesado a partir de las micrografías obtenidas con SEM y TEM. Se ha obtenido una microestructura homogénea y libre de defectos para todas las velocidades de procesado. Por otra parte, se ha encontrado una dependencia del tamaño de las fases así como un cambio de la morfología de la microestructura con la velocidad de procesado.

Tal y como se puede observar en las micrografías de TEM de la figura 1, la microestructura de estas fibras eutécticas está constituida por tres fases eutécticas, la fase blanca corresponde a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la fase gris a  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  y la fase negra a  $\text{ZrO}_2$  estabilizada con  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

De esta misma figura 1 se puede observar el cambio de la morfología de la microestructura con la velocidad de procesado. Para velocidades inferiores a 75mm/h la microestructura es de tipo geométrica, esto es, de las tres fases eutécticas dos son las fases mayoritarias con una estructura ordenada, la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , mientras que la tercera fase, la fase minoritaria  $\text{ZrO}_2$ , se encuentra embebida en la fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y en la frontera entre las fases mayoritarias. Para velocidades de procesado comprendidas entre 150 mm/h y 750 mm/h se ha encontrado una microestructura irregular interpenetrada de las tres fases. Finalmente para la velocidad de procesado de 1200mm/h se ha encontrado una microestructura tipo fibrilar, esta está constituida por fibras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - rodeadas de  $\text{ZrO}_2$  y embebidas en la fase  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .



**Figura 1.** Micrografías obtenidas con el TEM de las secciones transversales de las fibras eutécticas procesadas a 25 mm/h (a), 350 mm/h (b) y 1200 mm/h.

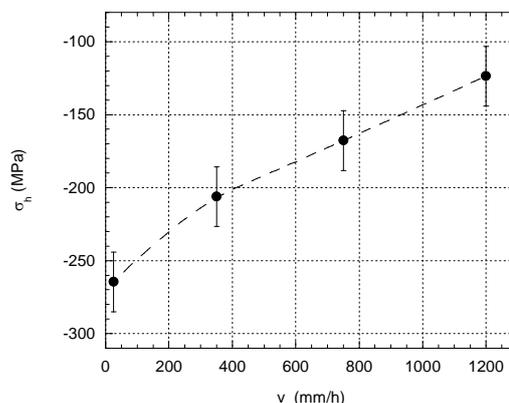
Para todas las velocidades de procesado se ha observado una orientación de las fases a lo largo de la dirección de crecimiento.

De la figura 1 también se puede observar una disminución del tamaño de las fases con la velocidad de procesado tal y como predice la ley de Hunt-Jackson [14].

### 4.- TENSIONES RESIDUALES.

Los materiales eutécticos son materiales que se forman por una reacción eutéctica, es decir, a partir de una única fase líquida, ésta se transforma en varias fases sólidas a la temperatura eutéctica. Cada una de las fases que constituyen el eutéctico posee un coeficiente de expansión térmica distinta, lo que hace que en la solidificación tras el fundido aparezcan las tensiones residuales. La determinación de dichas tensiones residuales es importante dada su relevancia en las propiedades mecánicas. El método que se ha empleado para determinar la componente hidrostática de las tensiones residuales en la fase alúmina ha sido la piezospectroscopía. Esta técnica permite relacionar el desplazamiento,  $\Delta v$ , entre la línea R2 del  $\text{Cr}^{3+}$  en un rubí sin tensiones y la alúmina tensionada, con el valor de la componente hidrostática de las tensiones residuales,  $\sigma_h$ , ( $\sigma_h = \frac{\Delta v}{7.61}$ ). La figura 2 presenta los valores de la

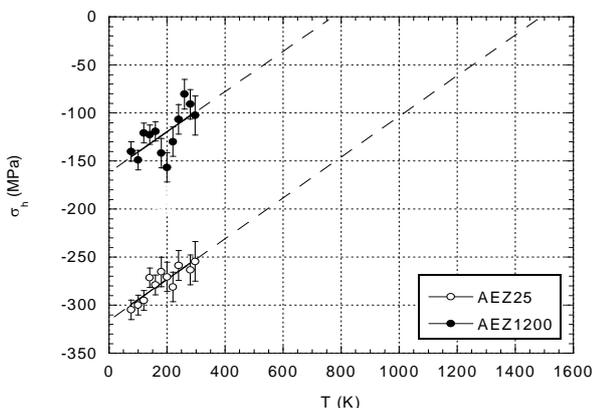
componente hidrostática de las tensiones residuales de la fase eutéctica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  calculados siguiendo el procedimiento descrito en la referencia [15].



**Figura 2.** Componente hidrostática de las tensiones residuales en la fase alúmina en función de la velocidad de procesado.

A partir de la figura 2 se puede ver que en todos los casos la alúmina se encuentra a compresión. Por otra parte, también se observa una disminución del módulo de la componente hidrostática conforme la velocidad de procesado aumenta, variando desde -265MPa para AEZ25 a -125 MPa para AEZ1200. Estos resultados se pueden comparar con los obtenidos en el caso del eutéctico binario AE [12]. En el caso del eutéctico binario AE la alúmina también se encontraba a compresión pero la componente hidrostática de las

tensiones residuales en la fase alúmina era independiente de la velocidad de procesado, **-135 MPa**. Por tanto, la dependencia de la componente hidrostática con la velocidad de procesado que se ha encontrado en el eutéctico ternario AEZ podría ser atribuida a la presencia de la circona así como al cambio de la morfología en la microestructura. Con el fin de obtener más información, se realizó un estudio de dicha componente hidrostática en función de la temperatura en AEZ25 y AEZ1200. Los resultados que se han obtenido son los presentados en la figura 3.



**Figura 3.** Componente hidrostática de las tensiones residuales en la fase alúmina en función de la temperatura para AEZ25 y AEZ1200.

Como se puede observar en la figura 3, el módulo de la componente hidrostática de las tensiones residuales en la fase de alúmina decrece linealmente conforme aumenta la temperatura tal y como es de esperar en un comportamiento elástico. Los resultados se han ajustado a un modelo teórico basado en tres cilindros concéntricos transversalmente isótropos, a los que se les ha denominado fibra, interfase y matriz [16]. La asignación de estos cilindros a cada una de las fases se ha realizado teniendo en cuenta la morfología de la microestructura. Se ha tomado como fibra la fase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como interfase la fase  $\text{ZrO}_2$  y como matriz la fase  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Así pues, considerando el modelo, la asignación de los cilindros a cada fase y las constantes elásticas de cada fase mostradas en la tabla 1, se ha calculado la componente hidrostática teórica de las tensiones residuales en la fase alúmina, (líneas de la figura 3).

	E (GPa)	$\nu$	$\alpha_{//}$ ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ )	$\alpha_{\perp}$ ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	390 <sup>[17]</sup>	0.27 <sup>[17]</sup>	9,2 <sup>[18]</sup>	8 <sup>[18]</sup>
EAG	288 <sup>[19]</sup>	0,25 <sup>[19]</sup>	9 <sup>[20]</sup>	9 <sup>[20]</sup>
$\text{ZrO}_2$	220 <sup>[21]</sup>	0.29 <sup>[21]</sup>	12.65 <sup>[21]</sup>	12.65 <sup>[21]</sup>

**Tabla 1.** Constantes elásticas de las fases eutécticas.

A partir del ajuste al modelo teórico, se ha podido también determinar las temperaturas de relajación de tensiones. Se ha observado que la temperatura de relajación de tensiones disminuye conforme aumenta la velocidad de procesado, es decir conforme disminuye el tamaño de las fases. Las temperaturas de relajación de tensiones obtenidas han sido **1490 K para AEZ25 y 765 K para AEZ1200**.

Esta notable disminución de la temperatura de relajación de tensiones conforme aumenta la velocidad de procesado podría ser explicada con la relajación difusional que viene favorecida por el afinamiento de la microestructura.

## 5.- PROPIEDADES MECÁNICAS.

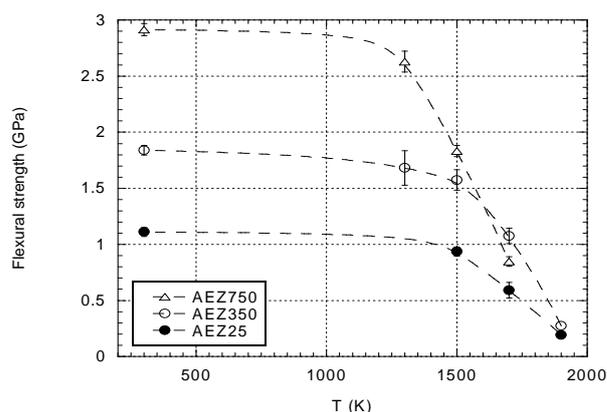
Para la caracterización mecánica de estas muestras se ha determinado la dureza, la tenacidad de fractura y la resistencia a la flexión de las mismas.

### Dureza y tenacidad de fractura.

Se ha determinado la dureza y la tenacidad de fractura a partir de ensayos de microdureza Vickers. A partir de la longitud de las diagonales de las huellas indentadas se ha determinado la dureza y a partir de la longitud de las grietas, utilizando el método de grietas superficiales controladas se ha determinado la tenacidad de fractura. Ambas magnitudes han resultado independientes de la velocidad de procesado, es decir del tamaño de las fases. Los valores medios obtenidos han sido **16 GPa** en el caso de la dureza y **4 MPam<sup>1/2</sup>** en el caso de la tenacidad de fractura. Si se comparan estos valores con los obtenidos en el caso del eutéctico binario AE [12], se puede concluir que con el eutéctico ternario se consigue aumentar en un factor **dos** la tenacidad de fractura con respecto al eutéctico binario AE al mismo tiempo que se mantiene la dureza.

### Resistencia a la flexión.

Se ha estudiado la resistencia a la flexión de las fibras eutécticas en función de la velocidad de procesado y de la temperatura. Para ello se han realizando ensayos de flexión a tres puntos con las condiciones antes citadas. A partir de las curvas carga desplazamiento se ha calculado la resistencia a la flexión de cada una de las fibras eutécticas. En la figura 4 se muestran los resultados obtenidos.



**Figura 4.** Resistencia a la flexión en función de la velocidad de procesado y la temperatura.

Como se puede observar en la figura 4 la resistencia a la flexión aumenta con la velocidad de procesado. A temperatura ambiente, la fibra procesada a 750 mm/h alcanza un valor en torno a **3 GPa**. El aumento de la resistencia a la flexión con la velocidad de procesado, es decir, con la disminución del tamaño de las fases, está

en concordancia con lo que cabría esperar. Dado que la resistencia a la flexión viene limitada por el tamaño de los defectos críticos y puesto que en los materiales compuestos este tamaño se considera del orden del tamaño de las fases, se produce un aumento de la resistencia a la flexión con la reducción del mismo.

Con respecto a la dependencia a la flexión con la temperatura, se observa una notable retención de la resistencia a la flexión para el caso de las fibras procesadas a 25 mm/h y 350 mm/h, permaneciendo prácticamente constante hasta 1500 K. La degradación que sufre la resistencia a la flexión para temperaturas superiores podría ser explicada por la deformación plástica de la ZrO<sub>2</sub>. Para las fibras crecidas a 75 0mm/h la degradación de la resistencia a la flexión comienza a temperaturas más bajas, a 1300 K, debido al engrosamiento de la microestructura. Además, en el caso de estas fibras procesadas a altas velocidades se ha observado un comportamiento superplástico a partir de temperaturas de 1700K. Este comportamiento superplástico también se encontró en las fibras eutécticas ternarias Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-ZrO<sub>2</sub> [22].

## 6.- CONCLUSIONES.

En este trabajo se han procesado y caracterizado fibras eutécticas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-ZrO<sub>2</sub> a distintas velocidades de procesado. Se ha observado un afinamiento de la microestructura con la velocidad de procesado así como un cambio de morfología de la misma. Utilizando piezospectroscopia se han estudiado las tensiones residuales termoelásticas de las fibras eutécticas en función de la temperatura. La alúmina se encuentra a compresión para todas las velocidades de procesado pero el módulo de la componente hidrostática de las tensiones residuales de esa fase disminuye conforme lo hace el tamaño de la fase. A, partir del estudio de las tensiones residuales en función de la temperatura se han estimado las temperaturas de relajación de tensiones. Finalmente se ha realizado un estudio de las propiedades mecánicas de las fibras eutécticas. La dureza y la tenacidad de fractura han resultado ambas independientes del tamaño de las fases. Sin embargo la resistencia a la flexión aumenta conforme disminuye el tamaño de las fases. Esta última magnitud se ha estudiado también en función de la temperatura, observándose una alta retención de la resistencia a la flexión con la temperatura para las fibras procesadas a bajas velocidades, así como un comportamiento superplástico para las fibras procesadas a altas velocidades.

## 7.- AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia y a la fundación FEDER de la Comunidad Europea a través del proyecto MAT2009-13979-C03-02 y 03, MAT2007-29278-E, y BIA2004-04835, Comunidad de Madrid S- S2009/MAT-1585 y S2009/ENE-1679 y de la Comunidad Europea a través del proyecto NMP4-SL-2008-213669. Los autores quieren agradecer también al Servicio de Microscopia Electrónica (Servicios de Apoyo a la Investigación),

Universidad de Zaragoza. M. C. Mesa agradece al Gobierno de Aragón por la beca concedida.

## 8.- REFERENCIAS.

- [1] J. Llorca y V. M. Orera, *Progress in Materials Science* 51 (2006) 711-809.
- [2] Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu, and Y. Kohtoku, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 4943-4951.
- [3] A. Sayir, S. C. Farmer, P. O. Dickerson and H. M. Yun, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 365 (1995) 21-27.
- [4] T. A. Parthasarathy, T.-I. Mah, and L. E. Matson, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 [1] (1993) 29-32.
- [5] J. Y. Pastor, J. Llorca, A. Salazar, P. B. Oliete, I. de Francisco, J. I. Peña, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 [6] (2005) 1488-1495.
- [6] J. Ramírez-Rico, A. R. Pinto Gómez, J. Martínez Fernández, A. R. de Arellano López, P. B. Oliete, J. I. Peña y V. M. Orera, *Acta Materialia* 54 (2006) 3107-3116.
- [7] J. Y. Pastor, J. Llorca, P. Poza, I. de Francisco, R. I. Merino, J. I. Peña, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (8) (2005) 1215-1223.
- [8] P. B. Oliete, J. I. Peña, A. Larrea, V. M. Orera, J. Llorca, J. Y. Pastor, A. Martín, and J. Segurado, *Advanced Materials* 19 (2007) 2313-2318.
- [9] N. Nakagawa, H. Ohtsubo, Y. Waku and H. Yugami, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1285-1291.
- [10] J. Martínez Fernández, A. Sayir, S.C. Farmer, *Acta Materialia* 51 (2003) 1705-1720.
- [11] Y. Waku, S. Sakata, A. Mitani, K. Shimizu, H. Ohtsubo, M. Hasebe, *Journal of Materials Science* 40 (2005) 711-717.
- [12] M.C. Mesa, P. B. Oliete, V. M. Orera, J. Y. Pastor, A. Martín, J. Llorca, enviado al *Journal of the European Ceramic Society*.
- [13] P. B. Oliete and J. I. Peña, *Journal of Crystal Growth* 304 (2007) 514-519.
- [14] J. D. Hunt y K. A. Jackson, *Trans. Met. Soc. AIME* 236 (1966) 843-852.
- [15] V.M. Orera, R. Cemborain, R.I. Merino, J. I. Peña and A. Larrea, *Acta Materialia* 50 (2002) 4677-4686.
- [16] H.D. Wagner, J.A. Nairn, *Composites Science and Technology* 57 (1997) 1289-1302.
- [17] J. H. Gieske and G. R. Barsch, *Physica Status Solidi* 29 [1] (1968) 121-131.
- [18] R.H. Dauskardt, J. W. Ager, *Acta Mater.*, 44 [2] (1996) 625-41.
- [19] W. J. Alton, A. J. Barlow, *J. Appl. Phys.*, 38(7), (1967) 3023-3024.
- [20] K. L. Ovanesyan, A. G. Petrosyan A.G., G. O. Shirian and A. A. Aveisyan, *Inorg. Mater.* 3, (1981), 359-62.
- [21] E. C. Subbarao, "Zirconia-An Overview"; *Advances in Ceramics*, Vol. 3. (1981) 1-24.
- [22] J.Y. Pastor, A. Martín, J. Llorca, P. B. Oliete, J. I. Peña, A. Larrea, V. M. Orera, presentado in the 3<sup>rd</sup> Directionally Solidified Eutectic Ceramics Workshop, 2009.