

# Tensiones residuales en cerámicas multicapa de $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ : naturaleza, evaluación y consecuencias sobre la integridad estructural

R. BERMEJO\*, A. J. SÁNCHEZ-HERENCIA†, C. BAUDÍN† Y L. LLANES\*

\*Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, ETSEIB (UPC),  
 Avda Diagonal 647, 08028 Barcelona. e-mail: raul.bermejo@upc.edu

† Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), C/Kelsen 5, 28049 Madrid

El presente trabajo comprende el diseño y procesamiento por colaje de suspensiones de sistemas multicapa basados en capas gruesas de alúmina y capas finas de alúmina-circona. Durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización se generan tensiones residuales en las capas debido a la expansión asociada a la transformación martensítica de la circona. En esta investigación se estudian los parámetros de procesamiento para la fabricación de estos sistemas laminados y se caracterizan microestructuralmente las capas que lo componen. Como resultado se obtienen multicapas cerámicas con diferente relación de espesores entre capas adyacentes utilizando como método de control las cinéticas de colaje de los correspondientes monolíticos. Adicionalmente, se determinan analíticamente las tensiones residuales generadas en los laminados por medio de las diferencias volumétricas determinadas en ensayos dilatométricos y del módulo elástico de cada capa. Se encuentra que en las capas delgadas se desarrollan elevadas tensiones de compresión mientras que en las gruesas se inducen tensiones residuales de tracción. El efecto de estas tensiones sobre la integridad mecánica del material se discute en términos de las observaciones de fenómenos de fisuración intrínseca: tanto de grietas de borde o "edge cracks" en la superficie libre de las capas delgadas como de fisuras túnel o "tunneling cracks" en las capas gruesas.

*Palabras clave:* alúmina, circona, multicapa, colaje en molde, tensión residual.

## Residual stresses in $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ multilayered ceramics: nature, evaluation and influence on the structural integrity

This work studies the design and processing by slip casting of multilayered systems based on thick alumina and thin alumina-zirconia layers. During cooling from the sintering temperature residual stresses may arise due to expansion associated to the martensitic transformation of the zirconia. In this investigation, the processing parameters involved in the fabrication of these layered systems are studied and the respective layers microstructurally characterized. As a result, several multilayered ceramics in terms of thickness ratio between adjacent layers are obtained by means of the casting kinetics of the corresponding monoliths. Additionally, the residual stresses generated in the laminates are analytically determined through the difference in shrinkage assessed with dilatometric tests and the elastic modulus corresponding to each layer. It is found that in the thin layers elevated residual compressive stresses are generated whilst in the thick ones tensile residual stresses are induced. The effect of these stresses on the mechanical integrity of the material is discussed in terms of the observations of intrinsic cracking phenomena: both edge cracks at the free surface of the thin layers and tunneling cracks in the thick layers.

*Keywords:* alumina, zirconia, multilayer, slip casting, residual stress.

## 1. INTRODUCCIÓN

La resistencia de materiales frágiles viene condicionada por la variedad de grietas y/o defectos que puedan ser introducidos durante la etapa de procesamiento. Para mejorar su fiabilidad como componentes estructurales, en los últimos años han surgido nuevos enfoques de diseño que hacen uso de estrategias fundamentalmente diferentes de las convencionales y que implican mecanismos de disipación de energía para conseguir materiales más tenaces y tolerantes al daño. Entre ellas cabe destacar las cerámicas dopadas, reforzadas con fibras y/o partículas, simplemente compuestas (metal-cerámica y cerámica-cerámica), con función gradiente y compuestas con arquitectura laminar. En particular, los composites cerámicos laminados han recibido especial atención

debido a su posible uso en aplicaciones estructurales donde no sólo se necesitan requerimientos mecánicos altos sino también una alta fiabilidad en servicio (1). El objetivo es configurar arquitecturas multicapa cuyas propiedades mecánicas mejoren con respecto a las que exhiben los correspondientes materiales monolíticos que componen las capas. De este modo, mediante mecanismos de cambio de trayectoria de grieta (2,3), al igual que ocurre en la naturaleza (4), o asociados al desarrollo de tensiones residuales se pretende conseguir materiales que presenten un comportamiento mecánico mejorado.

Se conoce que al unir dos materiales distintos, bien en cuanto a composición o propiedades físicas, se pueden generar tensiones residuales durante el proceso de sinterización,

debido al diferencial entre sus contracciones durante la etapa de enfriamiento. En el caso de materiales laminares, estas tensiones pueden ser causadas por diferentes factores, tanto intrínsecos al material como pueden ser variaciones de densidad o volumen, densificación u oxidación de la superficie, como extrínsecos dados por deformaciones térmicas o termoplásticas generadas durante el enfriamiento al sinterizar la pieza. El enfoque comúnmente empleado se basa en la diferencia de coeficientes de expansión térmica (CET) entre capas adyacentes. A medida que disminuye la temperatura después de la sinterización, las diferencias de CETs ( $\alpha_i$ ) pueden ocasionar una contracción residual que generaría tensiones residuales en la pieza. No obstante, esta deformación residual entre capas puede ser debida no sólo a la diferencia de CETs sino también a posibles transformaciones de fase ( $\Delta\epsilon_i$ ) (5,6) o reacciones químicas ( $\Delta\epsilon_c$ ) (7) que tengan lugar dentro de una capa. Así, la deformación residual final ( $\Delta\epsilon$ ) entre dos capas A y B después del enfriamiento vendrá dada por:

$$\Delta\epsilon = (\alpha_A - \alpha_B)\Delta T + \Delta\epsilon_t + \Delta\epsilon_r \quad [1]$$

En determinados materiales laminares se ha utilizado la diferencia de  $\alpha_i$  entre capas (7-9) y la transformación de fase de la circona (5,10) para generar tensiones residuales. Durante el enfriamiento, en la etapa de sinterización, la circona tetragonal transforma a monoclínica con un aumento de volumen asociado de un 4%. La magnitud de esta transformación se puede controlar añadiendo pequeñas cantidades de estabilizantes de la fase tetragonal como son Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaO, entre otros. En algunos casos, se han fabricado compuestos de alúmina con circona pura para promover este estado de tensiones residuales. En otros casos, se ha empleado la transformación de fase de la circona dentro de una matriz de alúmina para provocar la aparición de tensiones que puedan modificar el comportamiento a fractura del material. Por tanto, la diferencia de contracción entre capas de alúmina y alúmina-circona se ha utilizado como medio para evaluar las tensiones residuales en la pieza (11). Así, para el caso de un sistema multicapa compuesto de n capas de composición A y espesor  $t_a$  y n-1 capas de composición B y espesor  $t_b$ , las tensiones residuales en cada capa se pueden calcular a partir de:

$$\sigma_a = -\frac{\Delta\epsilon \cdot E'_a}{1 + \frac{E'_a \cdot n \cdot t_a}{E'_b \cdot (n-1) \cdot t_b}} \quad [2]$$

$$\sigma_b = \frac{\Delta\epsilon \cdot E'_b}{1 + \frac{E'_b \cdot (n-1) \cdot t_b}{E'_a \cdot n \cdot t_a}} \quad [3]$$

donde  $E'_i = E_i / (1 - \nu_i)$ , siendo  $E_i$  el modulo de Young y  $\nu_i$  el coeficiente de Poisson para una determinada capa. De las ecuaciones (2) y (3) se puede deducir que la tensión en una capa está relacionada con la tensión en la capa adyacente mediante:

$$\sigma_b = -\sigma_a \frac{n \cdot t_a}{(n-1) \cdot t_b} \quad [4]$$

A partir de estas formulas básicas se puede extraer un análisis cualitativo teniendo en cuenta el número de capas y su espesor. Si  $n \gg 1$  y  $t_a = t_b$  entonces  $\sigma_a = -\sigma_b$ , es decir, para un sistema laminar con un elevado número de capas del mismo espesor las tensiones residuales de tracción de una capa son iguales a las de compresión de la capa adyacente. Por otra parte, si  $t_b \ll t_a$  entonces  $\sigma_a \approx 0$ , de lo que se deduce que si se diseñan capas delgadas alternadas con capas gruesas, las tensiones residuales en estas últimas serán despreciables. Esto permitiría fabricar cerámicas laminares con tensiones residuales de compresión elevadas y de tracción bajas, que afectarían a la fractura del laminado en dos sentidos. Uno está relacionado con la resistencia y la tenacidad de fractura (comparado con los correspondientes monolíticos) y otro con el modo de propagación de la grieta. Las tensiones residuales de compresión son generalmente beneficiosas en cuanto a la respuesta mecánica del material ya que se oponen al crecimiento de la grieta (12,13), dando lugar en algunos casos a la existencia de una tensión umbral de rotura (9). Por otra parte, las tensiones residuales de tracción afectarían negativamente la integridad estructural del material, y en caso de superar un valor crítico provocarían la aparición de "fisuras túnel" (tunneling cracks) reduciendo como consecuencia la resistencia mecánica del laminado (10,14). En términos de tenacidad de fractura, las tensiones de compresión también resultan muy favorables ya que, en algunos casos y bajo determinadas condiciones de espesores y compresión, tienen la capacidad de conducir la grieta mediante mecanismos de bifurcación, lo que puede incrementar notablemente la energía de fractura del material (15). Desde esta perspectiva, una de las filosofías de diseño más empleadas para provocar la aparición de mecanismos de refuerzo pasa por generar tensiones de compresión en el interior del material. En el caso de arquitecturas laminares, esto es sólo posible controlando las rutas de procesamiento que permitan cambiar el número, espesor y composición de las capas. Dentro de este contexto, se ha demostrado que los métodos de procesamiento coloidal son un herramienta fiable para controlar dichos parámetros y fabricar estructuras laminares. Tales métodos están basados en la preparación de suspensiones estables que permitan la deposición de cada capa sobre la formada anteriormente. Suspensiones con una composición homogénea y bien dispersa se obtienen mediante el control del potencial entre las partículas que se crea en el medio acuoso (16,17). El espesor de capa formada se determina mediante el control de los parámetros de procesamiento asociados a la técnica correspondiente.

En este trabajo se diseñan y fabrican mediante la técnica de colaje en molde poroso materiales laminares compuestos por capas gruesas con tensiones residuales de tracción bajas y capas delgadas con tensiones residuales de compresión elevadas. En el apartado experimental, se estudian los parámetros de procesamiento para la fabricación de estos sistemas laminados, y se realiza una caracterización microestructural de los compactos monolíticos. Adicionalmente, se determinan analíticamente las tensiones residuales generadas en los laminados a partir de las diferencias volumétricas evaluadas mediante ensayos dilatométricos, los módulos elásticos de cada capa, y la relación de espesores entre capas adyacentes para las distintas geometrías. El efecto de estas tensiones sobre la integridad mecánica del material se discute en términos de las observaciones de fenómenos de fisuración intrínseca:

tanto de grietas de borde como de fisuras túnel. A partir de dichas observaciones se propone el diseño de materiales multicapa con una determinada arquitectura laminar que permitan mejorar el comportamiento a fractura de este tipo de materiales cerámicos.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Diseño del material laminado

Las estructuras multicapa se diseñaron con cinco capas de alúmina con un 5 %vol. de circonita tetragonal estabilizada con itria, denominadas ATZ, alternadas con cuatro capas de alúmina con 30 %vol. de circonita pura sin estabilizar, llamadas AMZ. Se fabricaron tres materiales laminados con la misma composición pero distinta relación de espesores de capa, mediante la técnica de procesamiento coloidal de colaje en molde poroso (18,19).

### 2.2. Procesamiento

Se utilizaron los siguientes polvos de partida: (a) alúmina Condea, HPA 0.5, EE.UU., (b) circonita monoclínica Tosoh, TZ-0 Japón, y (c) circonita tetragonal Tosoh, TZ-3YS Japón, con un tamaño medio de partícula de 0,26  $\mu\text{m}$ , 0,65  $\mu\text{m}$  y 0,37  $\mu\text{m}$ , y una superficie específica de 8,5  $\text{m}^2/\text{g}$ , 14,0  $\text{m}^2/\text{g}$  y 6,7  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente. La estabilidad coloidal de las suspensiones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  fue estudiada por medio de medidas del potencial zeta, determinando en cada caso los correspondientes puntos isoelectrónicos, donde la suspensión floclula, y seleccionando un alto nivel de dispersión, dado por valores relativamente elevados de dicho potencial zeta. Para ello, se añadió un defloculante a las suspensiones de alúmina y circonita, obteniendo valores óptimos de estabilidad para un 0,8 % en peso del contenido en sólidos, correspondiente a un valor de pH de 8,0 (20). Con las condiciones óptimas de estabilidad se prepararon suspensiones con un contenido en sólidos del 30% en peso, tanto de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con un 5 %vol. de t- $\text{ZrO}_2$  (ATZ) como de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con un 30 %vol. de m- $\text{ZrO}_2$  (AMZ), mediante agitación magnética durante 4 horas y ultrasonidos de alta frecuencia. Posteriormente se procedió a colarlas en un molde poroso siguiendo las curvas cinéticas de colaje determinadas para las suspensiones monolíticas de ATZ y AMZ y reajustadas para el caso de estructuras multicapa obtenidas mediante colaje secuencial (20). Acto seguido, se realizó un estudio dilatométrico para determinar las curvas de densificación en los monolíticos de ATZ y AMZ, con el fin de estimar la contracción residual de las distintas capas del laminado. El sistema multicapa se obtuvo colando alternativamente dichas suspensiones de ATZ y AMZ sobre el molde poroso. Una vez obtenidas las piezas en verde, éstas se retiraron del molde y se dejaron secar al aire por un periodo de 24 horas. En todos los casos, las capas externas de ATZ se ajustaron para un espesor mayor que las internas con el fin de poder llevar a cabo procesos de desbaste y pulido en el momento de preparar las muestras. Las piezas finales se presinterizaron a 900 °C durante 1 hora, se cortaron en barras prismáticas de 5 mm x 5 mm x 50 mm, y finalmente se calcinaron a una temperatura de 1550 °C por un período de 2 horas.

### 2.3. Caracterización microestructural

Para la caracterización microestructural de los materiales monolíticos correspondientes a las capas de los laminados se tomaron muestras sinterizadas y pulidas de ATZ y AMZ de 4 mm x 4 mm x 20 mm. El porcentaje de cada fase presente en los compactos de ATZ y AMZ se determinó mediante la técnica de difracción por rayos-X. Para ello, se empleó un difractómetro (Siemens D5000, Alemania), un monocromador de grafito y un detector colimador de 0,1 mm. Las condiciones de medida fueron un voltaje de 50 kV, con una intensidad de 30 mA y un rango de ángulos de entre 20° y 40°. El tamaño de grano correspondiente a cada fase se determinó mediante la observación por microscopía electrónica de barrido (JEOL JMS 6400) de muestras de ATZ y AMZ atacadas térmicamente a 1400 °C durante 20 minutos. Por otra parte, los materiales multicapa sinterizados fueron rectificadas y pulidos para llevar a cabo medidas de los distintos espesores de capa obtenidos, y determinar así la distribución de tensiones residuales en cada sistema laminado.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Caracterización de los monolíticos

Las curvas de dilatación correspondientes a la etapa de enfriamiento de un ciclo de sinterización completo se muestran en la Figura 1. Se puede observar como la contracción que experimenta el compacto de ATZ en el enfriamiento es lineal con la temperatura, mientras que el AMZ experimenta una dilatación brusca a la temperatura de 730 °C. La magnitud de esta expansión es debida a la transformación de fase de la circonita de tetragonal a monoclínica, la cual viene acompañada de un incremento en volumen que influirá en la contracción final del compacto. A temperatura ambiente la diferencia de contracción ( $\epsilon_r$ ) de los compactos de ATZ y AMZ es notable, resultando un valor de  $\Delta\epsilon = -0,00212$ . Para el caso de materiales laminados compuestos de capas de ATZ y AMZ, esta diferencia de contracción se manifestará mediante la aparición de tensiones residuales entre capas adyacentes en

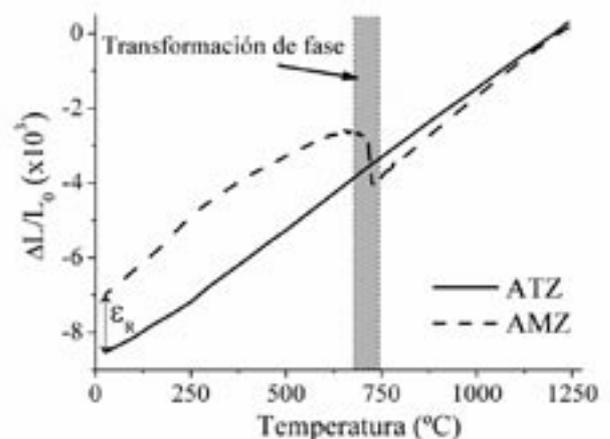


Fig. 1- Curvas de dilatación correspondientes a la etapa de enfriamiento en el sinterizado de muestras de ATZ y AMZ monolíticas. El cambio brusco de pendiente en la curva de AMZ a 730 °C corresponde a la transformación de fase de la circonita.

un intento de acomodar dicha contracción residual.

El porcentaje de fase de circona transformada (monoclínica) y sin transformar (tetragonal) presente en las capas de AMZ, calculada mediante difracción de rayos-X, se puede inferir de la Figura 2. El área bajo los picos de intensidad,  $A_i$ , es

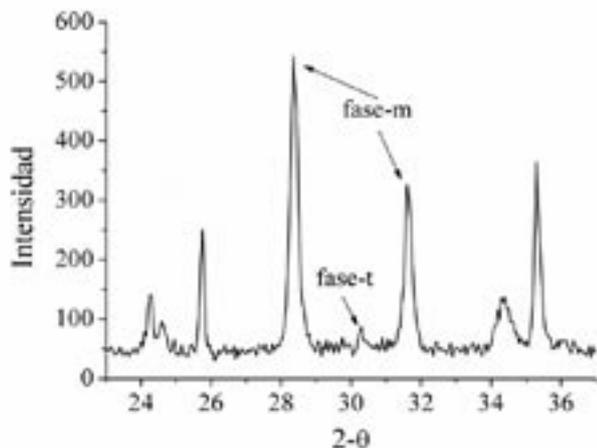


Fig. 2- Espectro de difracción de rayos-X realizado sobre una muestra de AMZ. La intensidad de los picos revela la presencia de fase monoclínica y tetragonal en unas cantidades relativas del 93% y 7%, respectivamente.

directamente proporcional a la cantidad de cada fase. Así, el porcentaje de cada fase de circona se puede determinar empleando la ecuación (5) conociendo las intensidades de las diversas fases (21).

$$\%(m - ZrO_2) = \frac{(A_{m1} + A_{m2})}{(A_{m1} + A_{m2} + A_t)} \quad [5]$$

En este caso particular, la intensidad de los picos correspondientes a la simetría monoclínica de la circona es muy superior a la detectada en la fase tetragonal. Las áreas calculadas son  $A_{m1} = 244,35$ ;  $A_{m2} = 138,55$ ; y  $A_t = 28,28$ ; resultando un valor del 93,0 % de contenido relativo de fase monoclínica y un 7,0 % de fase tetragonal en los compuestos de AMZ. Por tanto, la transformación de fase no es completa, pudiendo incluso ser algo menor para las capas de AMZ dentro del laminado, debido a la posible restricción impuesta por las capas adyacentes de ATZ a la expansión de la circona presente en las capas de AMZ. Este mismo análisis fue llevado a cabo en los compuestos de ATZ obteniéndose cantidades relativas del 95,5 % de alúmina y un 4,5 % de circona tetragonal.

Las figuras 3 y 4 muestran la distribución de las fases de alúmina y circona en los materiales ATZ y AMZ, respectivamente. En la figura 3 la fase más oscura representa la matriz de alúmina. Se puede apreciar la distribución uniforme de la circona (fase clara) entre los granos de alúmina, impidiendo así el crecimiento excesivo de esta última durante la sinterización (efecto de anclaje). En la figura 4 se evidencia que el porcentaje de circona es mayor que en los compactos de ATZ. Se observan granos equiaxiales de alúmina y circona distribuidos de forma homogénea. Los tamaños de grano de las distintas fases para los compactos de ATZ y AMZ se presentan en la Tabla 1.

TABLA I. TAMAÑO DE GRANO DE CADA FASE CORRESPONDIENTE A LOS COMPACTOS MONOLÍTICOS DE ATZ Y AMZ.

Material	Tamaño de grano, $\mu m$	
	$Al_2O_3$	$ZrO_2$
ATZ	2,0 – 3,0	0,3 – 0,6
AMZ	1,2 – 2,0	0,4 – 1,5

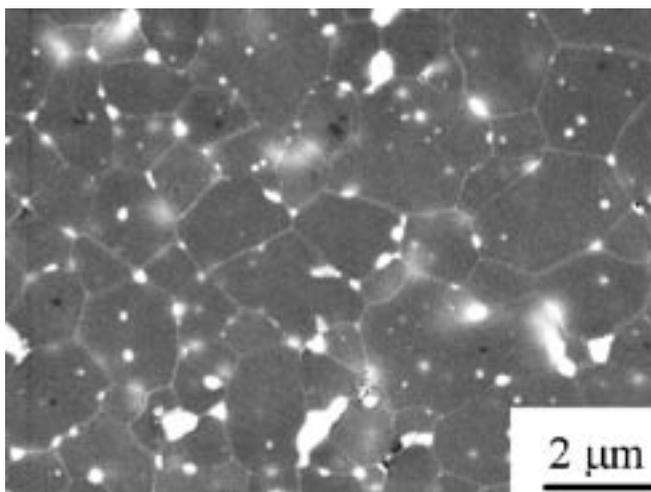


Fig. 3- Micrografía del material monolítico ATZ atacado térmicamente (1400 °C, 20 minutos). Los granos de circona correspondientes a la fase tetragonal (fase clara) se encuentran bien dispersos en la matriz de alúmina (fase oscura) de granos equiaxiales.

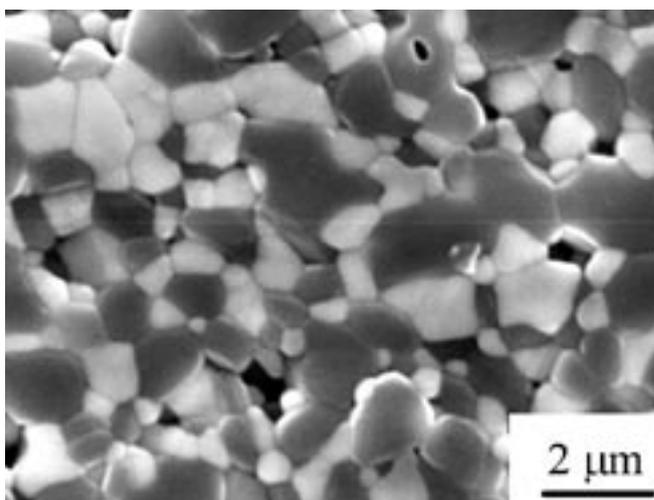


Fig. 4- Micrografía del material monolítico AMZ atacado térmicamente (1400 °C, 20 minutos). Los granos más oscuros corresponden a la fase de alúmina, mientras que la fase más clara representa a la circona.

### 3.2. Obtención de los sistemas laminados

Se obtuvieron tres sistemas multicapa A, B, y C, con la misma composición pero distinta relación de espesores entre capas, formados por cinco capas de ATZ de 650, 540 y 570  $\mu m$ , y cuatro capas de AMZ de 140, 95 y 60  $\mu m$ , respectivamente. La Figura 5 muestra una vista general de la sección de un

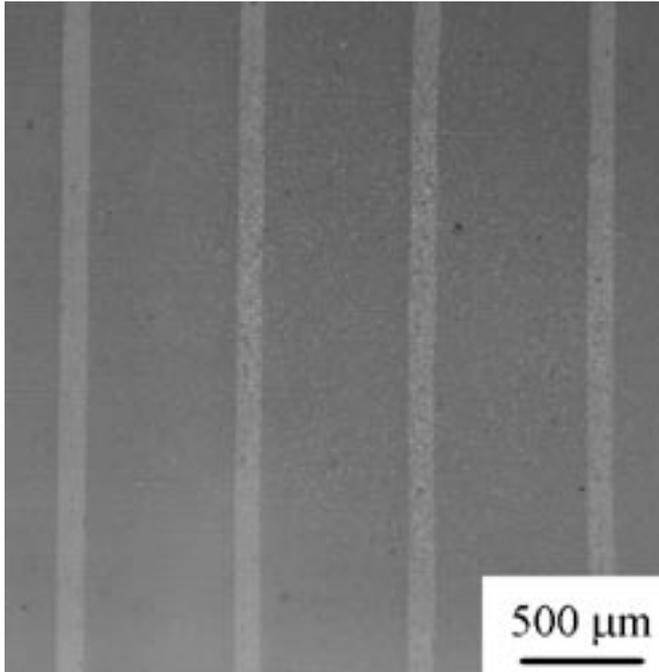


Fig. 5- Vista general de la sección de un laminado tipo B de espesores uniformes, donde las capas finas corresponden a la composición de AMZ y las gruesas a la de ATZ.

laminado tipo B, donde las capas finas corresponden a la composición de AMZ y las gruesas a la de ATZ. Se puede apreciar el espesor uniforme conseguido para ambos tipos de capas, poniendo de manifiesto la viabilidad de este método para fabricar estructuras laminadas diseñadas con espesores variables en función de su aplicación.

TABLA II. TENSIONES RESIDUALES DE TRACCIÓN Y COMPRESIÓN CALCULADAS ANALÍTICAMENTE EN LOS LAMINADOS EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN DE ESPESORES ( $\lambda$ ) ENTRE LAS CAPAS DE ATZ Y AMZ.

Laminado	$\lambda$	Tensiones residuales, MPa	
		Tracción	Compresión
A	4,6	116	-678
B	5,7	97	-691
C	9,5	60	-718

### 3.3. Tensiones residuales en los laminados

En la Tabla 2 se muestran las tensiones residuales generadas en los laminados durante el proceso de sinterización, calculadas mediante las ecuaciones (2) y (3), para cada uno de los sistemas multicapa fabricados con distinta relación de espesores de capa ( $\lambda$ ). Los módulos de elasticidad empleados, evaluados en trabajos anteriores (22), fueron de 390 y 280 GPa para las capas de ATZ y AMZ respectivamente.

En base a los resultados obtenidos se puede constatar que

las tensiones residuales en los tres laminados fabricados son distintas como consecuencia de la diferencia de relación de espesor entre las capas adyacentes de ATZ y AMZ. Como cabía esperar, las tensiones de tracción en las capas de ATZ decrecen notablemente a medida que la relación de espesores aumenta. Análogamente, aunque de forma ligera, las de compresión aumentan. Las elevadas tensiones residuales de compresión se ponen de manifiesto con la aparición de grietas de borde (edge cracks) en la parte central de la superficie de las capas de AMZ, y bajo ciertas condiciones de espesor de capa (ver Figura 6). Por otra parte, las relativamente altas tensiones residuales de tracción presentes en las capas de ATZ del sistema A originan la formación de fisuras túnel (tunneling cracks) en dirección normal a las capas y que, en algunos casos, llegan a penetrar en las capas a compresión de AMZ, dando lugar al fenómeno de bifurcación (ver Figura 7). Generalmente, la fractura de este tipo de materiales donde se detectan grietas de borde viene asociada con la bifurcación de grieta cuando ésta penetra en

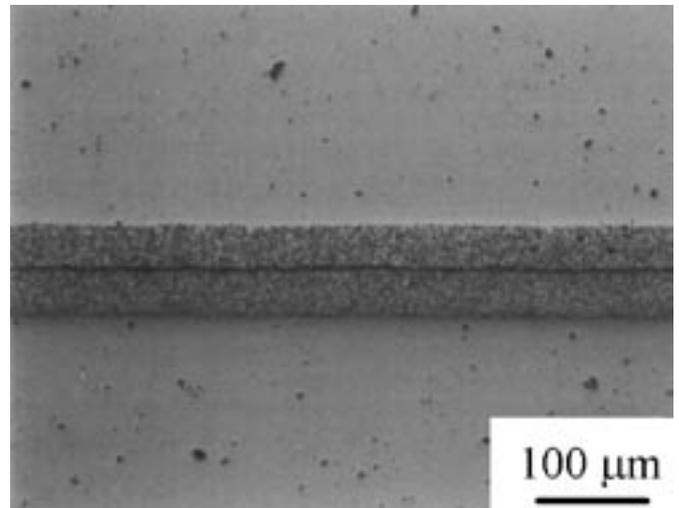


Fig. 6- Fisura de borde superficial (edge crack) a lo largo de la parte central de la capa AMZ de un laminado tipo B, generada en la sinterización debido a las elevadas tensiones de compresión dentro de la capa.

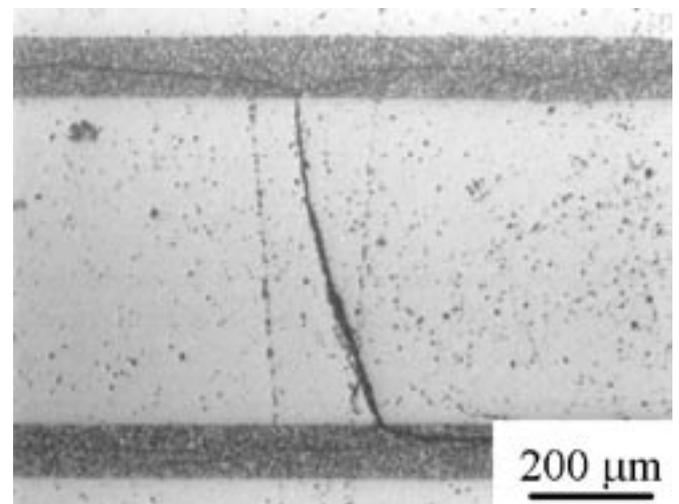


Fig. 7- Grieta túnel (tunneling crack) en la capa central de ATZ de un laminado tipo A, debido a las tensiones residuales de tracción. Se observa bifurcación cuando la grieta penetra en las capas de AMZ por causa de las tensiones residuales de compresión en dichas capas.

la capa a compresión durante la rotura. Las condiciones para la existencia de bifurcación de grieta están relacionadas con la magnitud de las tensiones residuales de compresión en dicha capa, así como con el espesor de la misma (8,6). Como consecuencia de dicho fenómeno de bifurcación se espera un aumento de la energía de fractura del material laminado. En el presente trabajo, para multicapas con arquitectura laminar tanto del tipo A como del tipo B se aprecian grietas de borde, por lo que se puede especular que estos materiales exhibirán un mejor comportamiento a fractura con relación al multicapa tipo C. No obstante, recientes estudios han revelado que la relación de grietas de borde con bifurcación no es siempre directa (23,20) por lo que el comportamiento a fractura de este tipo de laminados bajo condiciones de servicio será investigado en trabajos futuros, para poder determinar así el diseño óptimo de este tipo de estructuras cerámicas.

#### 4. CONCLUSIONES

Se han fabricado varias cerámicas multicapa de  $Al_2O_3-ZrO_2$  con elevadas tensiones de compresión y espesores de capa controlados, mediante colaje en molde poroso. Las curvas cinéticas calculadas para los monolíticos de ATZ y AMZ fueron empleadas para fabricar tres sistemas laminados con la misma composición pero distinta relación de espesores de capa. La obtención de los sistemas multicapa se llevó a cabo mediante colaje secuencial de las suspensiones de ATZ y AMZ a partir de sus cinéticas de colaje, resultando tres sistemas laminados A, B y C con espesores de capa uniformes en toda la estructura de 650, 540 y 570  $\mu m$  para la ATZ, y 140, 95 y 60  $\mu m$  para la AMZ, respectivamente. Las tensiones residuales generadas en el proceso de sinterización resultaron ser de tracción en las capas de ATZ y de compresión en las de AMZ, estas últimas condicionadas principalmente por la transformación de fase de la circonita durante el enfriamiento. La magnitud de las tensiones de compresión alcanzó valores de más de -700 MPa en las capas de AMZ, provocando la aparición de grietas de borde superficiales (edge cracks) en algunos de los sistemas laminados (tipos A y B). Asimismo, en las capas gruesas de ATZ de los laminados de menor relación de espesores (sistema A) aparecieron fisuras túnel (tunneling cracks) debido a las tensiones residuales de tracción, lo que podría disminuir la integridad mecánica bajo condiciones de servicio de este tipo de materiales. Se propone por tanto la fabricación de sistemas laminados tipo B como diseño óptimo para aplicaciones estructurales.

#### AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCYT) en el marco del proyecto N° MAT2002-00368, así como por el programa de la Comunidad Europea bajo el contrato HPRN-CT-2002-00203, [SICMAC].

#### REFERENCIAS

- H.M. Chan. «Layered Ceramics: Processing and Mechanical Behaviour». *Annual Review of Materials Science*. 27, 249-282 (1997).
- M.Y. He, J.W. Hutchinson. «Crack Deflection at an Interface between Dissimilar Elastic-Materials». *Int. J. Solids Struct.* 25, 1053-1067 (1989).
- W.J. Clegg, K. Kendall, N.M. Alford, T.W. Button, J.D. Birchall. «A Simple Way to Make Tough Ceramics». *Nature*. 347, 445-457 (1990).
- D.F. Hou, G.S. Zhou, M. Zheng. «Conch Shell Structure and its Effect on Mechanical Behaviours». *Biomaterials*. 25, 751-756 (2004).
- A.V. Virkar, J.L. Huang, R.A. Cutler. «Strengthening of Oxide Ceramics by Transformation-Induced Stresses». *J. Am. Ceram. Soc.* 70, 164-170 (1987).
- A.J. Sanchez-Herencia, C. Pascual, J. He, F.F. Lange. « $ZrO_2/ZrO$ . Layered Composites for Crack Bifurcation». *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 1512-1518 (1999).
- R. Krishnamurthy, B.W. Sheldon. «Stresses due to Oxygen Potential Gradients in Non-Stoichiometric Oxides». *Acta Mater.* 52, 1807-1822 (2004).
- M. Oechsner, C. Hillman, F.F. Lange. «Crack Bifurcation in Laminar Ceramic Composites». *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 1834-1838 (1996).
- M.P. Rao, A.J. Sanchez-Herencia, G.E. Beltz, R.M. McMeeking, F.F. Lange. «Laminar Ceramics that Exhibit a Threshold Strength». *Science* 286, 102-105 (1999).
- J.S. Moya, J.A. Sánchez-Herencia, J.F. Bartolome, T. Tanimoto. «Elastic Modulus in Rigid  $Al_2O_3/ZrO_2$  Ceramic Laminates». *Scripta Mater.* 37, 1095-1103 (1997).
- A.J. Sánchez-Herencia, L. James, F.F. Lange. «Bifurcation in Alumina Plates Produced by a Phase Transformation in Central, Alumina/Zirconia Thin Layers». *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 1297-1300 (2000).
- R. Tandon, D.J. Green. «Crack Stability and T-Curves due to Macroscopic Residual Compressive Stress Profiles». *J. Am. Ceram. Soc.* 74, 1981-1986 (1991).
- E. Jiménez-Piqué, L. Ceseracciu, M. Anglada, F. Chalvet, G. De Portu. «Hertzian Fatigue in Alumina/Zirconia Laminated Composites». *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 44, 307-312 (2005).
- S. Ho, Z. Suo. «Tunneling Cracks in Constrained Layers». *J. Appl. Mech.-Transactions of the ASME*. 60, 890-894 (1993).
- C.A. Folsom, F.W. Zok, F.F. Lange. «On the Flexural Properties of Brittle Multilayer Materials: Modeling». *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 689-696 (1994).
- R. Moreno. «The Role of Slip Additives in Tape-Casting Technology. I. Solvents and Dispersants». *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71, 1521-1531 (1992).
- R. Moreno. «Tendencias en el Conformado de Suspensiones Cerámicas». *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 39, 601-608 (2000).
- T.M. Tiller, C. Tsai. «Theory of Filtration of Ceramics: I, Slip Casting». *J. Am. Ceram. Soc.* 69, 882-87 (1986).
- J. Requena, R. Moreno, J.S. Moya. «Alumina and Alumina Zirconia Multilayer Composites Obtained by Slip Casting». *J. Am. Ceram. Soc.* 72, 1511-1513 (1989).
- R. Bermejo, L. Llanes, C. Baudín, R. Moreno, A.J. Sánchez-Herencia. «Processing and Fracture of Laminated Structural Ceramics with Highly Compressed Layers». enviado para publicación (2006).
- R.C. Garvie, P.S. Nicholson «Phase Analysis in Zirconia System». *J. Am. Ceram. Soc.* 55, 303-305 (1972).
- R. Bermejo, Y. Torres, A.J. Sánchez-Herencia, C. Baudín, M. Anglada, L. Llanes. «Fracture Behaviour of an  $Al_2O_3-ZrO_2$  Multilayered Ceramic with Residual Stresses due to Phase Transformations». *Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct.* 29, 71-78 (2006).
- M.G. Pontin, F.F. Lange. «Crack Bifurcation at the Surface of Laminar Ceramics that Exhibit Threshold Strength». *J. Am. Ceram. Soc.* 88, 1315-1317 (2005).

Recibido: 17.01.06  
Aceptado: 10.04.06