

## Resolidificación superficial de eutécticos $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ asistida por láser

R.I. MERINO, J.I. PEÑA, V.M. ORERA, A. LARREA Y A.J. SÁNCHEZ-HERENCIA\*

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, CSIC-Universidad de Zaragoza, E-50009 Zaragoza, España

\*Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, E-28049 Madrid, España

Se presenta un procedimiento para la densificación y/o texturado superficial de cerámicas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ (circona estabilizada con itria) con composición eutéctica mediante fusión zonal asistida por láser. Haciendo un barrido con la radiación proveniente de un láser de potencia sobre piezas cerámicas conseguimos modificar la microestructura y densificar completamente la capa superficial, con un espesor que va de 30 a 1000  $\mu\text{m}$ . Por ejemplo, con línea estrecha de láser de diodo, fluencia de 1.23  $\text{kW}/\text{cm}^2$  y velocidades de barrido de 0.14  $\text{mm}/\text{s}$ , solidificamos capas de 560  $\mu\text{m}$ . El resultado es una superficie de baja rugosidad y no porosa. La microestructura de la muestra es fina debido a su composición eutéctica. La interfase sólido-líquido en el proceso de crecimiento determina la orientación de la microestructura. Se estudia la forma de esta interfase tanto en cortes transversales como longitudinales, lo que permite analizar el efecto que sobre la microestructura tiene la superposición de barridos, que es una alternativa para tratar superficies extensas. Macroscópicamente la frontera entre barridos contiguos es suave. Sin embargo, su microestructura presenta discontinuidad en el espaciado entre las fases debido a la evolución microestructural en la región no fundida sometida a altas temperaturas y a la nucleación preferencial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al comenzar el crecimiento cristalino. Se analizan distintas posibilidades para disminuir el choque térmico inherente al proceso y que conduce a la formación de grietas paralelas a la dirección de procesado y de delaminación. Se observa una mejora importante cuando se precalienta la pieza a tratar, de modo que es posible procesar superficies de cerámicas eutécticas 99% densas.

*Palabras clave:* eutéctico,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , YSZ, tratamiento superficial con láser.

### Laser-assisted surface melting of $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ eutectic ceramics

A procedure for surface densification and/or texturing of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ (yttria stabilised zirconia) ceramics with eutectic composition by means of laser surface melting is presented. By scanning a high-power laser beam on a ceramic surface, we achieve a textured and fully dense surface layer from 30 to 1000 microns thick. For example, using a thin diode laser line with fluence 1.23  $\text{kW}/\text{cm}^2$  and 0.14  $\text{mm}/\text{s}$  scan rate, the solidified layer has 560  $\mu\text{m}$  depth. We get a low roughness and dense surface. The microstructure is fine (micron size) due to the eutectic composition. The orientation of the microstructure is determined by the shape of the solid-liquid interface in the solidification process. We study the shape of this interface in transverse and longitudinal cross-sections in single as well as overlapping scans, which are required to process large surfaces. From the macroscopic point of view, the transition between adjacent scans is smooth. However, the microstructure presents discontinuity in the interphase spacing due to microstructural evolution in the heat affected region as well as the nucleation of an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer at the beginning of the crystal growth. The thermal shock inherent to the procedure generates cracks longitudinal and transverse to the scanning direction, as well as delaminating cracks. We analyse different possibilities to reduce this thermal shock. The best results are obtained by preheating the substrate, allowing us to process surfaces of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ eutectic ceramics 99% dense.

*Keywords:* eutectic,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , YSZ, laser surface treatment

## 1. INTRODUCCION

La modificación de la superficie de piezas cerámicas mediante calentamiento local es habitual, con el objetivo de obtener superficies más densas, impermeables a gases o líquidos y con menor grado de rugosidad que las que presentan las cerámicas de partida. Una de las posibilidades que la tecnología actual ofrece para generar ese calentamiento localizado es la radiación láser.<sup>[1]</sup> Existen en el mercado láseres de muy diversas longitudes de onda y potencias suficientemente grandes como para que el proceso sea eficiente. El método que aquí se describe consiste en hacer incidir un haz de radiación con la distribución de potencia adecuada sobre la superficie de la pieza cerámica, que se desplaza respecto al láser a una velocidad controlada. Del equilibrio entre la potencia de radiación absorbida por la superficie a tratar y la potencia disipada

mediante difusión térmica y radiación al entorno, que se encuentra más frío, resulta una capa solidificada de mayor o menor espesor, sin porosidad y baja rugosidad en general. Además, ya que la solidificación es fuertemente direccional debido al barrido del haz láser sobre la superficie, dicha capa solidificada suele presentar una fuerte textura.

En este método son reseñables, por su relevancia para el trabajo que ahora nos ocupa, los estudios relativos al análisis de sus posibilidades para el sellado de recubrimientos cerámicos sobre metales con objeto de reducir la porosidad<sup>[2,3]</sup>; para el sellado de superficies de cerámicas de distintos tipos<sup>[4,5]</sup>; o para la investigación de la solidificación de eutécticos  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[6]</sup>, al tratarse de un método rápido de solidificación direccional.

A. Larrea et al.<sup>[7]</sup> han investigado en detalle la microestructura y cristalografía de capas eutécticas de  $ZrO_2-Al_2O_3$  obtenidas utilizando un láser de  $CO_2$  con velocidades de barrido de 0.015 mm/s. Así se producen placas de espesor apreciable (de 200 a 500 micras) con potencias de láser moderadas. La microestructura es eutéctica con tendencia a un ordenamiento laminar perpendicular al frente de solidificación. Esto genera una variación de la microestructura (orientación de las láminas e interespaciado) con la profundidad que sin embargo no modifica sensiblemente la dureza o tenacidad de las capas<sup>[8]</sup>, que son similares a las de los eutécticos solidificados por zona flotante de la misma composición.

Sin embargo este método de fabricación de placas cerámicas densas o recubrimientos no está exento de problemas. El más grave de ellos es el agrietamiento ocasionado por la contracción de la capa al enfriarse rápidamente desde la temperatura de solidificación a la temperatura ambiente. La selección de materiales eutécticos debe permitir por un lado disminuir la temperatura de fusión respecto a la de los componentes puros y aumentar por otro la tenacidad de la capa debido a la microestructura eutéctica. Estos materiales cerámicos compuestos producidos por solidificación presentan valores de tenacidad relativamente altos ( $K_{Ic} = 4.2 \text{ MPa m}^{1/2}$  para placas de  $Al_2O_3$ -YSZ, medido mediante indentación Vickers), lo que les permite soportar mejor las variaciones bruscas de temperatura a que son sometidos durante el proceso de solidificación superficial. Aun teniendo en cuenta estas ventajas es necesario todavía optimizar las condiciones de procesado con objeto de disminuir el choque térmico.

En el presente trabajo investigamos el procesado mediante fusión por láser de los eutécticos de  $Al_2O_3$ -YSZ (circona estabilizada con itria) produciendo placas sobre la cerámica inicial, con el objeto de determinar cuales son las condiciones óptimas para la consecución de capas densas, no rugosas, de espesor controlado y libres de grietas y porosidad residual. Describiremos en primer lugar el método de procesamiento utilizando fuentes de radiación con distintas distribuciones de la densidad de potencia y cerámicas de diferente densidad. A continuación, revisaremos la microestructura en la capa solidificada resultante de los gradientes de solidificación que se establecen en el procesamiento. Se espera que estas microestructuras den lugar a mejores propiedades mecánicas. Por último describiremos y analizaremos el efecto del procesado sobre el resultado final: rugosidad, agrietamiento, burbujas ocluidas, etc.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepararon tres tipos de placas cerámicas (D99, D70 y D60) de composición eutéctica empleando métodos de procesamiento diferentes, para obtener cerámicas de diferente densidad 99%, 70% y 60% con respecto a la teórica respectivamente y con distintas microestructuras.

Las piezas de baja y media densidades se han obtenido a partir de mezclas en húmedo de  $Al_2O_3$  (Aldrich 99.99%,  $d_{50} = 25 \mu\text{m}$ ),  $Y_2O_3$  (Aldrich 99.99%,  $d_{50} = 25 \mu\text{m}$ ) y  $ZrO_2$  (Aldrich 99%, bimodal con fracciones centradas en 0.3  $\mu\text{m}$  y 6  $\mu\text{m}$ ). La composición de las mezclas, correspondiente a la composición eutéctica<sup>[9]</sup>, fue de 63% mol  $Al_2O_3$  + 35.9% mol  $ZrO_2$  + 1.1% mol  $Y_2O_3$  para  $Al_2O_3$ -YSZ ( $ZrO_2$  estabilizada con 3 mol%  $Y_2O_3$ ). Molienda y mezcla se hicieron bien en mortero de ágata o bien usando

un micromolino de una bola, en ambos casos con acetona. Las mezclas fueron compactadas mediante prensados uniaxial (300 MPa) o hidrostático (200 MPa), y posteriormente sinterizadas durante 12 horas a 1250 °C (rampa de calentamiento 10 °C/min) más una hora a 1500 °C (rampa de calentamiento 5 °C/min). Así se obtuvieron piezas de 3x10x20 mm<sup>3</sup>. Las densidades resultantes en las cerámicas compactadas mediante prensado uniaxial eran de 3.3 g/cc para  $Al_2O_3$ -YSZ (Muestra D70). En el prensado isostático se obtuvieron cerámicas algo menos densas, 2.7 gr/cc para  $Al_2O_3$ -YSZ (muestra D60).

Por otro lado, las piezas de alta densidad se obtuvieron a partir de cuerpos vedes de 35% de densidad preparados por colaje de suspensiones con un contenido en sólidos del 70% en peso, y composición de 58.2% mol  $Al_2O_3$  (Condea HPA 0.5, 99.9%  $d_{50}=0.25 \mu\text{m}$ ) + 41.8% mol de circona (de 8 mol %  $Y_2O_3$ ) (Tosho TZ-YS, 99.9%,  $d_{50}=0.25 \mu\text{m}$ ), y subsecuente presinterizado a 1000 °C durante 1 hora. Estas muestras se sinterizaron posteriormente a 1500°C durante 2 horas con rampa de calentamiento de 5°C/min para obtener compactos densos (Muestra D99). El espesor de estas placas varía entre 3 y 4 mm.

El procesado por solidificación direccional asistida por láser se realizó colocando las muestras en mesas móviles en X sobre placas de  $Al_2O_3$  o aluminio metálico según que el tratamiento se realizara con láser que emite en el IR cercano ( $\lambda \approx 1 \mu\text{m}$ , diodos o Nd-YAG) o en el IR lejano ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ , láser de  $CO_2$ ), respectivamente. En el primero de los casos, dado que las cerámicas son fuertemente reflectantes se añadió 1.3 mol%  $MnCO_3$  en la mezcla inicial para incorporar  $Mn^{2+}$  a los óxidos y aumentar el coeficiente de absorción en el IR cercano, disminuyendo el umbral de potencia necesario para iniciar la fusión estable. Se utilizaron láseres de diodo (Rofin-Baasel) de 600 W de potencia máxima con distribución de intensidad en el haz aproximadamente rectangular de 1x3.5 mm<sup>2</sup> que podía ser configurado a 1x10 mm<sup>2</sup> utilizando lentes de cuarzo; un láser de  $CO_2$  CW (175W); o por último un láser  $CO_2$  slab, cuasi-continuo (Rofin-Baasel) que suministra pulsos de duración variable a frecuencias típicas entre 500 Hz y 10000 Hz. Para los láseres de  $CO_2$  se configuró el haz circular en forma de línea estrecha utilizando una lente cilíndrica de ZnSe. En la figura 1 se muestra un esquema del experimento. La radiación láser incide por la parte superior de la cerámica, produciendo fusión en una región de la capa. Esta zona fundida se desplaza por la superficie, solidificándose por la izquierda del dibujo y fundiéndose por la derecha cuando la muestra se desplaza hacia la izquierda.

Estimamos que prácticamente el 100% de la potencia de la radiación de los láseres de  $CO_2$  ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ) es absorbida al

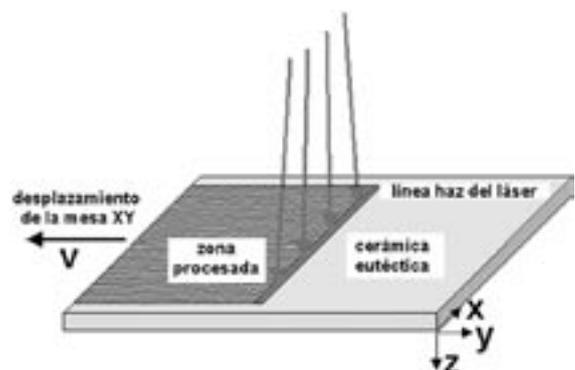


Figura 1. Esquema del procesamiento por láser en geometría plana.

incidir sobre las muestras, como corresponde a un alto coeficiente de extinción para esa radiación. Para la radiación del láser de diodo, en el rango 800-900 nm, las medidas de reflectancia difusa a temperatura ambiente (TA) para las cerámicas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ:Mn, indican que el 63% de la radiación incidente en esa zona se devuelve al entorno. Estimamos por tanto que la potencia absorbida es un 37% de la incidente.

La rugosidad de la superficie de las capas fue determinada por perfilometría (con punta de diamante de 2.5 μm de radio y resolución en z mejor de 20 nm). Para determinar la densificación y presencia de posibles grietas se utilizó microscopía óptica de la superficie exterior o bien de secciones pulidas. Estas observaciones fueron complementadas en algunos casos con microscopía electrónica de barrido (SEM) con objeto de obtener más información relativa a la microestructura.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Microestructura de las capas eutécticas.

Las microestructuras de las capas eutécticas solidificadas son resultado por un lado de la forma de la interfase sólido-líquido que se produce en el tratamiento de la superficie por láser y por otro de los gradientes térmicos (G) en esa misma interfase. Así, para una velocidad de solidificación (R) de 0.14 mm/s, Larrea et al. [8] observaron que las capas solidificadas del eutéctico Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ presentan la misma microestructura en forma de colonias, que ha sido observada a velocidades comparables (G/R intermedias) en barras fabricadas por calentamiento láser en zona flotante (LFZ) [10]. La dureza Vickers y tenacidad eran homogéneas en el espesor de la capa tratada (de aprox. 0.5 mm), y del mismo valor que se observa en los barras eutécticas producidas por LFZ. [11,12]

La diferencia fundamental que existe entre ambos modos de solidificación (superficial o por zona flotante) radica en la forma de la interfase sólido líquido. En la fusión superficial esta interfase fuerza a que a una velocidad de barrido fijada (V) las velocidades de solidificación locales varíen entre R→0 al lado de la cerámica no fundida y R=V cerca de la superficie. En una posición intermedia R=Vsenα, siendo α el ángulo que forma la perpendicular al frente de solidificación con la dirección de desplazamiento de la pieza bajo el láser. Además el vector velocidad también cambia desde paralelo a la superficie en la superficie de la zona tratada hasta perpendicular a la misma en la interfase con la cerámica fundida. [6,7]

En la figura 2 se presenta el perfil en un corte longitudinal de la interfase sólido líquido para las muestras D70, de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ, tratadas superficialmente con láser de diodo para dos potencias diferentes a V = 0.14 mm/s. Dada una velocidad de barrido fija, la profundidad de la capa fundida aumenta a medida que crece la potencia de la radiación, así

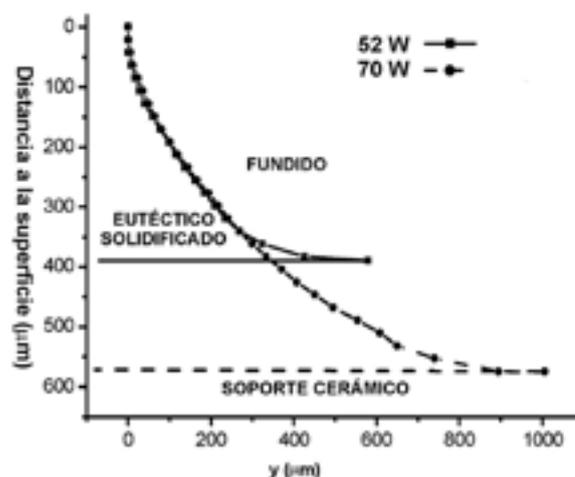


Figura 2. Perfil de la interfase sólido-líquido a lo largo de la dirección de solidificación (y). La cerámica es eutéctico Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ 70% densa (tipo D70), y el procesado se hizo a 0.14 mm/s con láser de diodo (810 nm) conformado en una raya de 3.5 mm de longitud con potencias incidentes de 52 y 70W respectivamente (es decir flujencias de 1.48 kW/cm<sup>2</sup> y 2 kW/cm<sup>2</sup>)

como la anchura de la zona fundida a lo largo de la dirección de barrido. La forma de esta región fundida está determinada fundamentalmente por las propiedades térmicas del sustrato, ya que la mayor parte de la energía se disipa por conducción hacia el mismo. Las otras dos contribuciones (radiación térmica desde la superficie caliente al entorno y entalpía de fusión) son mucho menores como se explica a continuación. La primera de ellas suele dar lugar a otro frente de solidificación que avanza desde la superficie externa [13], y que no se aprecia en nuestro caso en la forma de la interfase sólido-líquido ni en la microestructura. Teniendo en cuenta la temperatura (T<sub>c</sub> = 2135 K) y composición eutécticas [9], las densidades y las entalpías de fusión del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y del ZrO<sub>2</sub> [14], estimamos que la energía que ha de depositarse por unidad de volumen para suministrar calor latente de fusión a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ será de unos 4.4 kJ/cm<sup>3</sup>. Esta es muy pequeña frente a una energía total absorbida en el proceso por unidad de volumen fundido de 72 kJ/cm<sup>3</sup> que han sido necesarios en promedio en todos los experimentos realizados en este trabajo. Este último valor se ha estimado minusvalorando primero la potencia del láser incidente por la fracción reflejada a TA en el caso de láser de diodo, y dividiendo luego por la velocidad de barrido, por el espesor de la capa fundida y por la anchura de la misma. Todos los valores están cercanos a 72 kJ/cm<sup>3</sup> (±50%) si las velocidades no varían más de un orden de magnitud entre los distintos experimentos y las dimensiones de la región fundida se mantienen comparables.

En la figura 3 se presenta la forma de la capa procesada (corte transversal a la dirección de barrido) de cerámicas D70 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ. Hemos utilizado un láser de diodo de alta

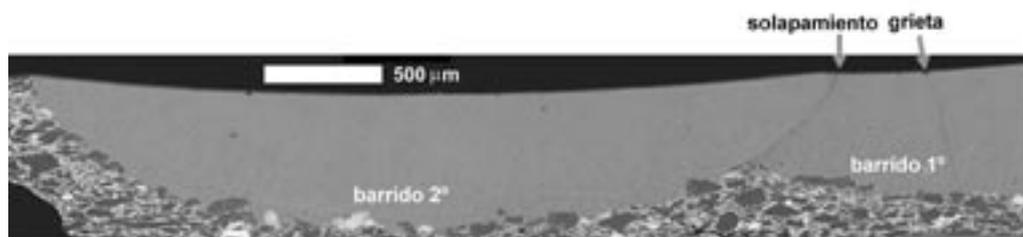


Figura 3. Micrografía de electrones retrodispersados de sección transversal de la cerámica eutéctica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ 70% densa (D70) procesada con láser de diodo (43W, ver texto) a 0.14 mm/s mostrando el solapamiento entre dos barridos consecutivos.

potencia HPDL ( $\lambda=810$  nm) con haz homogéneo de 3.5mm de largo en el foco, 43 W de potencia incidente sobre la muestra (es decir 123 W/cm o 1.23 kW/cm<sup>2</sup> si tenemos en cuenta que la raya es de aproximadamente 1 mm de ancho) y 0.14 mm/s de velocidad de barrido. Incluso si el sustrato cerámico es muy inhomogéneo como se observa en la micrografía, la capa solidificada es homogénea y presenta una superficie exterior suave. La fase clara es YSZ y la oscura Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El tiempo de interacción ( $\tau$ , que en estos tratamientos lo asimilamos al tiempo aproximado en que cada elemento de volumen permanece fundido) puede estimarse como la semianchura de la zona fundida en la dirección del barrido ( $\omega$ ) dividida por la velocidad de procesamiento ( $V$ ), resultando  $\tau \approx 0.9$  mm / 0.14 mm/s = 6.5 s. Durante este tiempo la longitud de difusión de materia en el fundido será de  $l \approx 2(D_c t)^{1/2} \approx 110$   $\mu$ m (usando el coeficiente de difusión  $D_c$  dado por Bourban<sup>[6]</sup>), y el tiempo necesario para que se realice un ciclo de flujo convectivo está normalmente comprendido entre 10<sup>-3</sup> y 10<sup>-5</sup> s [pág 179 de la referencia 1]. Se trata por lo tanto de un tiempo de interacción suficientemente largo para permitir la mezcla homogénea de los componentes, la disolución de partículas gruesas de cada una de las fases en la mezcla fundida y la eliminación de porosidad. Otro detalle importante es que a lo largo de los 2 mm centrales en la banda fundida, la profundidad es constante, disminuyendo sólo en los laterales donde la difusión lateral del calor juega un papel importante. Esto puede suceder porque la distribución de energía en la línea del haz del láser es homogénea.

### 3.2. Superposición de barridos contiguos.

El procesado de superficies extensas con haces de diámetro o longitud pequeñas (varios mm) precisa barridos contiguos. Para investigar las prestaciones de este método en la figura 3 mostramos también el solapamiento parcial de dos de éstos barridos. Se ha generado una pequeña discontinuidad en la superficie externa pero no obstante la transición entre barridos es suave y no se observan fuertes variaciones en la profundidad de la capa fundida. El problema más grave que presenta este método de procesado para tratar capas extensas es la generación de la grieta longitudinal a la dirección de barrido en la capa procesada durante el 1<sup>er</sup> barrido mientras se realiza el 2<sup>o</sup> barrido, y que se observa a la derecha de la figura 3. Vemos como atraviesa toda la capa desde la superficie hasta la cerámica, donde se ramifica y se frena. Se genera debido a los altos gradientes térmicos que han de soportar las regiones adyacentes al fundido y a las tensiones de tracción a que se ve sometida la capa solidificada al contraerse con el enfriamiento rápido. Podemos decir que el surco que acaba de solidificarse tira de los lados para poder contraerse. Mientras que la cerámica porosa es capaz de soportar estas tensiones, la región densa previamente solidificada las relaja generando grietas longitudinales.

En la figura 4 se presenta con más detalle la microestructura de la frontera entre los dos barridos. En la zona afectada por calor en la región previamente solidificada se produce un ligero engrosamiento de la microestructura en una banda de unas 8  $\mu$ m de espesor. Se trata de un pequeño crecimiento de las partículas de YSZ (más claras), que se hacen también más equiaxiales, por efecto del calentamiento durante tiempos del orden de  $\tau$  a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión. Esta frontera nos permite observar también con claridad el

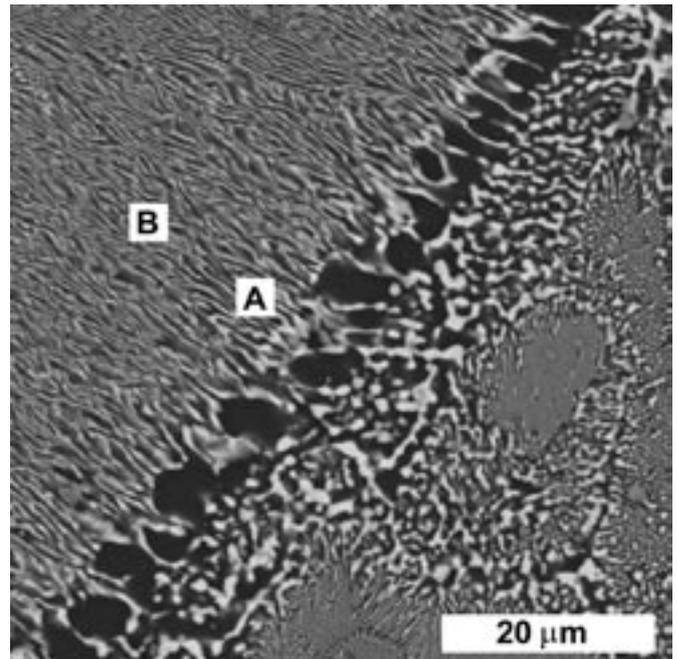


Figura 4. Detalle de la figura 3 correspondiente a la interfase entre los barridos.

proceso de solidificación. Comienza con la nucleación de una banda de 6  $\mu$ m de espesor rica en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sobre la cual se produce el crecimiento del eutéctico con microestructura acoplada, es decir, G/R alto<sup>[10]</sup>. La velocidad de crecimiento local crece a medida que nos alejamos de esta banda, siendo menor en el punto A de la figura 4 que en el punto B como corresponde a menor interespaciado en éste último. A distancias mayores (no visible en la figura), la microestructura se convierte en colonias características de G/R menor, es decir R más alto puesto que ha de acercarse a los 0.14 mm/s de la superficie exterior, sobrepasando el valor límite de G/R para crecimiento acoplado. De estos detalles microestructurales el más relevante para las propiedades mecánicas de la capa es la formación de la banda rica en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que podría ser la región mecánicamente menos resistente.

Como resultado de este estudio podemos concluir que la técnica de barridos contiguos puede deteriorar las propiedades mecánicas de las placas cerámicas, por lo que es más aconsejable utilizar sistemas láser con haces mayores, o si son de diodo, con pilas de diodos más grandes que puedan procesar la superficie en una sola pasada.

### 3.3 Presencia de burbujas y agrietamiento.

Con objeto de aumentar la eficiencia del proceso (en superficie procesada por unidad de tiempo) incrementamos la velocidad de barrido hasta 6 mm/s. En esta ocasión, por requerimientos de potencia y para evitar aditivos, utilizamos un láser de CO<sub>2</sub> slab cuasicontinuo, sin apreciarse ninguna modificación en el resultado final que tuviera que ver con la frecuencia de pulsado del láser ni la duración de los pulsos. A efectos de fusión, la inercia térmica permite considerar el calentamiento como continuo. El haz circular emergente del láser, con un perfil que se asemeja a un sombrero de copa, se

enfocó sobre muestras D60 con una lente cilíndrica de ZnSe, generando una raya de unos 8 mm de longitud. La proyección del círculo en una línea que lleva a cabo la lente cilíndrica genera una distribución inhomogénea de intensidad, concentrándose el máximo en el centro.

Cuanto mayor es la velocidad de barrido, menor es el tiempo de interacción  $\tau$ . Podemos estimarlo a partir de la observación del tamaño de la zona fundida congelada en el centro y en la dirección de barrido ( $\approx 1\text{mm}$ ) si  $\tau = \omega_L/V$ . Así se obtiene  $\tau = 5\text{ s}$  a  $V = 0.2\text{ mm/s}$ ,  $\tau = 1\text{ s}$  a  $V = 1\text{ mm/s}$ ,  $\tau = 0.3\text{ s}$  a  $V = 3\text{ mm/s}$  y  $\tau = 0.17\text{ s}$  a  $V = 6\text{ mm/s}$ . En la figura 5 (a, b y c) se presentan micrografías de secciones transversales de algunas de estas muestras utilizando 39 W incidentes en el foco y con velocidades de procesamiento de 0.2, 1 y 3 mm/s. En todos los casos se ha producido fusión en la región superficial. Como es de esperar, la profundidad a la que ha llegado la fusión decrece a medida que aumentamos la velocidad de barrido, siendo de 440, 220, 60 y 30  $\mu\text{m}$  en el centro de la zona tratada para 0.2, 1, 3 y 6 mm/s respectivamente. En la misma secuencia disminuye la anchura de la zona fundida.

Son claramente visibles grietas que atraviesan la capa solidificada de arriba a abajo, y que corren paralelas a la dirección de solidificación, en todas las secciones transversales de la figura 5. Una observación más detallada revela que al llegar a la cerámica estas grietas se ramifican y tienden a curvarse para hacerse paralelas a la interfase cerámica-eutéctico solidificado, de modo que eventualmente podrían conducir a delaminación de la capa. El origen de las grietas verticales es claro. En un material laminado con las capas unidas entre sí, las tensiones residuales se producen debido a la diferencia en la deformación entre una capa y la otra. Si no intervienen fuerzas externas, el motivo de esta diferencia en la deformación

puede venir dado por tres factores. Sinterización diferencial, diferencia en los coeficientes de expansión térmica o por cambio de fase que lleve asociado un cambio en volumen de uno de los componentes. De este modo se establece un sistema de tracción-compresión en las capas. La magnitud de las tensiones dependerá de la diferencia en la deformación, el módulo elástico, el coeficiente de poisson y el espesor de cada una de las capas. Además todas las tensiones en una dirección llevan asociadas tensiones de signo contrario y dirección perpendicular cuando se encuentran con una superficie libre. Así, si una capa se encuentra sometida a compresión, en el borde libre de la misma, se desarrolla una tracción perpendicular a la dirección de las capas (ver figura 6).

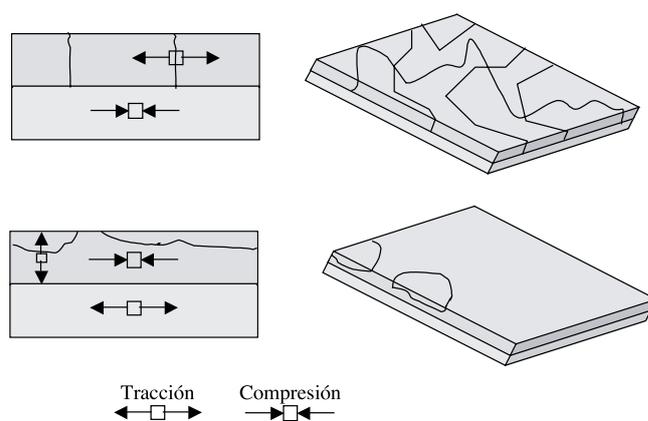


Figura 6. Esquema ilustrando el desarrollo de tensiones y grietas en un material laminado procesado térmicamente.

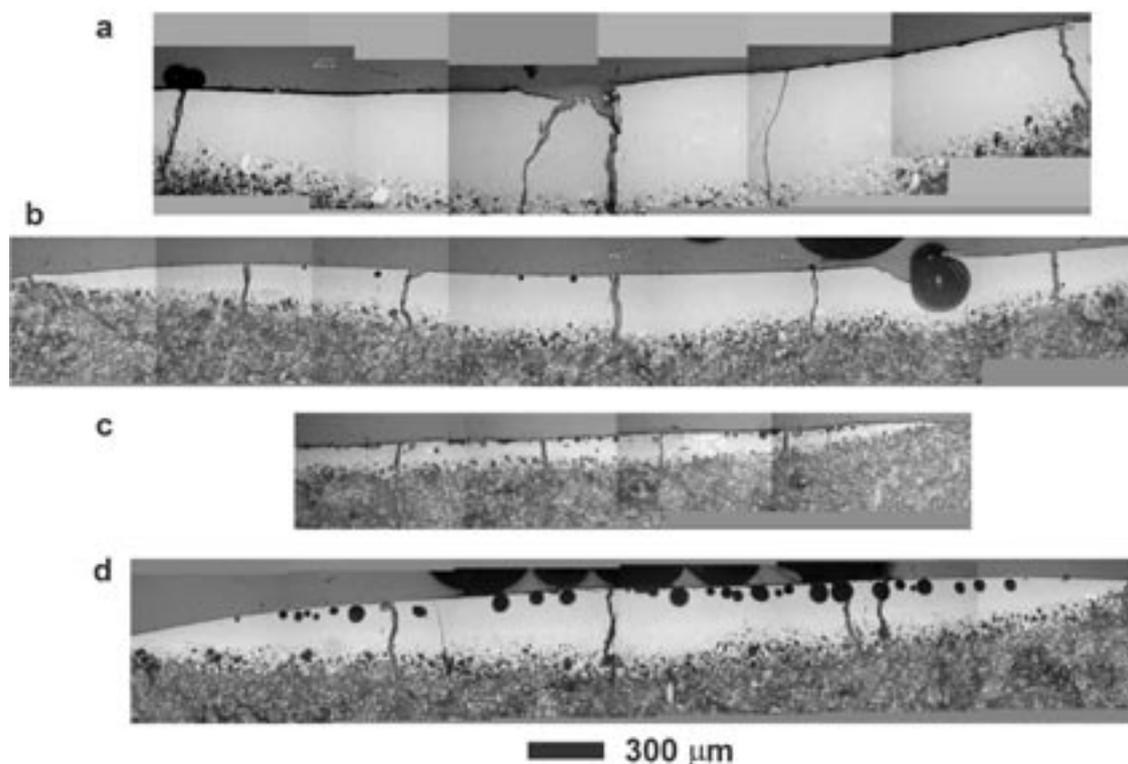


Figura 5. Micrografía óptica de cortes transversales de cerámicas tipo D60 de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ sinterizadas tratadas superficialmente con láser (CO<sub>2</sub> slab cuasi continuo) con distintas densidades de potencia o velocidades: potencia incidente  $P_i=39\text{ W}$  con muestra en el foco (a) 0.2 mm/s, b) 1mm/s, y c) 3mm/s;  $P_i=39\text{ W}$  fuera del foco (haz elíptico de semiejes 4 y 0.53 mm y fluencia 581 W/cm<sup>2</sup>) a 1mm/s (d).

Si el valor de las tracciones supera la resistencia del material se desarrollan grietas que en el caso de estar la capa sometida a tracción avanzan perpendiculares a las mismas. En el caso de estar sometida a compresión, dichas grietas (debidas a la tracción en la superficie libre) avanzan en la dirección paralela a las capas y dependiendo de las características del material profundizarán más o menos y podrían incluso avanzar hacia la superficie y producir el desconchado parcial de la capa.

La cerámica se calienta en el procesado, pero la región que no se funde se calienta poco y al ser porosa ese pequeño calentamiento apenas produce dilatación de la misma. Al enfriarse la capa y cerámica inmediatamente después de la solidificación la capa densa tiende a contraerse, empezando a acumular tensiones de tracción. Notar que los bordes de los surcos están sujetos a la cerámica que no cambia sus dimensiones. Estas tensiones de tracción se hacen tan grandes que han de liberarse formando grietas. Una vez que las grietas se han iniciado al principio del tratamiento, éstas evolucionan paralelas a la dirección de barrido a medida que se va formando nueva capa. De la figura 5 puede estimarse el espacio vacío dejado por las grietas por unidad de anchura del surco como  $(\Sigma \text{espesor grieta}) / \text{anchura surco}$ , que es constante en todos los casos ( $\approx 0.018$ ) y que concuerda aproximadamente con el producto del coeficiente de dilatación del material compuesto YSZ- $\text{Al}_2\text{O}_3$  [15] por la variación de temperatura entre la fusión y la temperatura ambiente ( $8.3 \times 10^{-6} \times 1835 \text{ K}$ ). Además de estas grietas longitudinales se observan también en la superficie grietas transversales que las unen y que ayudan a relajar tensiones longitudinales.

Con objeto de disminuir en parte el choque térmico desenfocamos la línea del láser que formaba la lente cilíndrica sobre la pieza a tratar desplazando ésta última 2 cm hacia abajo. Con lente de focal 150 mm y haz del láser casi colimado de 8 mm de diámetro, transformamos la línea del foco en una elipse de semiejes 4 y 0.53 mm. Aunque la potencia total de láser incidente sobre la muestra es la misma, la densidad de potencia ha disminuido. No conocemos exactamente la densidad de potencia cuando la raya está enfocada puesto que no sabemos la anchura real de la línea enfocada. Si tenemos sin embargo acceso a la huella que en estas condiciones se hace sobre muestras tipo D60. La anchura de la zona fundida a lo largo de la dirección de barrido cuando procesamos a 1 mm/s es de aproximadamente 1.3 mm en el foco. Al desenfocar ensanchamos el haz en 1.06 mm, dimensión comparable con la anchura de la huella, de modo que efectivamente estamos afectando a la distribución del calor en la muestra. En la figura 5d mostramos un corte transversal procesando en estas condiciones a 1 mm/s. Obsérvese que la profundidad de tratamiento en el centro de la zona fundida es la misma que en la figura 5b que se procesó en el foco. La cantidad total de energía aportada es la misma, y en la región central las pérdidas por difusión lateral no habrán variado apreciablemente. No sucede lo mismo en los bordes, donde una disminución de la densidad de potencia lleva a un cambio importante en el balance de pérdidas y aumentará el umbral de fusión. Se trata de un indicio claro de que estamos disminuyendo el gradiente térmico a que se somete la muestra. Sin embargo no es suficiente para eliminar las grietas verticales, que aparecen en la misma proporción que en los experimentos anteriores.

Además de no observarse mejora en el agrietamiento, otro efecto que se acentúa al disminuir la densidad de potencia del

láser en el tratamiento superficial de las cerámicas porosas es la aparición de numerosas de burbujas. Éstas son claramente visibles en la figura 5d, con sección circular y diámetro de poro entre 10 y 70  $\mu\text{m}$  (promedio 40  $\mu\text{m}$ ). En la figura 7 se presenta una vista superficial de la misma muestra (figura 7a.: micrografía óptica por reflexión, figura 7b: la misma zona utilizando luz difundida por la muestra). Se observa alineamiento de los granos solidificados paralelo a la dirección de crecimiento (7a), y burbujas alargadas según la dirección de procesado ocluidas debajo de la superficie (7b). El tiempo de permanencia del fundido ha sido suficiente para que las burbujas alcancen la superficie y aumente su tamaño por coalescencia, pero bien la tensión superficial era alta o la viscosidad de la región cercana a la superficie baja (T baja) cuando las burbujas alcanzaron la superficie, tal que no pudieron escapar. Es importante hacer notar que cuanto más viscoso sea el fundido, y por ejemplo los fundidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG son más viscosos que los de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ que vemos aquí, mayor ha de ser el tiempo de permanencia en estado fundido para eliminar burbujas.

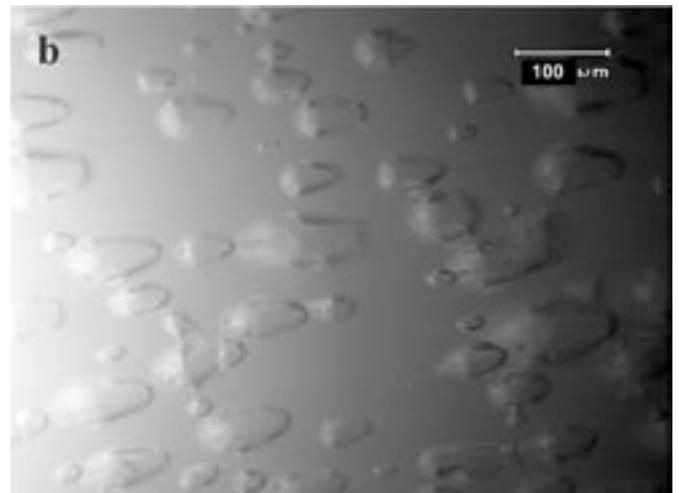
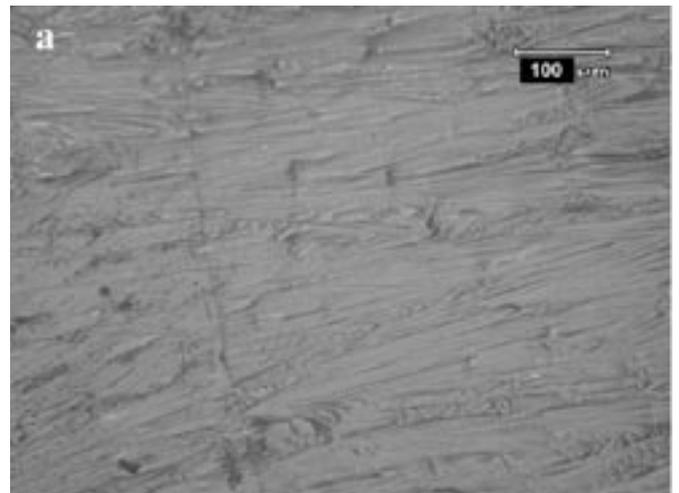


Figura 7. Micrografías ópticas de la superficie resolidificada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ (tipo D60) tratada con láser de  $\text{CO}_2$  slab,  $P_1=39 \text{ W}$  fuera del foco ( $581 \text{ W/cm}^2$ ) y 1mm/s: a) vista con luz reflejada, b) vista con luz difundida a lo largo de la superficie (la luz incide en la parte izquierda de la fotografía).

### 3.4. Pre calentamiento del sustrato.

Según se ha descrito más arriba, no ha sido posible eliminar el agrietamiento modificando la distribución de energía del haz del láser que incide sobre la muestra a las velocidades de procesamiento descritas. A pesar de ello, la técnica tiene aplicaciones útiles. Por ejemplo en el sellado de barreras térmicas, una capa de baja rugosidad y más densa que la barrera sin tratar con el láser, aunque no esté completamente libre de grietas, suele mejorar el comportamiento de la barrera térmica, y el tratamiento se considera efectivo.<sup>[16]</sup>

La supresión del agrietamiento, que habría de permitir extender el proceso a una variedad más grande de materiales y aplicaciones, requiere limitar aún más el choque térmico. Una manera evidente de hacerlo es precalentar el sustrato y enfriar finalmente la pieza lentamente. Hemos añadido a los equipos de procesamiento una etapa calefactora que calienta las piezas hasta una temperatura máxima de 520 °C mientras se les somete a la acción del láser. Posteriormente la muestra se enfría a velocidades típicas de 10 °C/min. En la figura 8 se muestran cortes transversales de dos cerámicas (tipos D60 y D99) tratadas a 0.01mm/s. Obsérvese en primer lugar que el espesor total de capa fundida es mayor para la cerámica porosa que para la cerámica densa, aunque hayamos utilizado en esta última una potencia de láser un 8% mayor. Es el resultado de una mayor difusividad térmica del material denso, que elimina calor por conducción al soporte más eficientemente.

No se eliminó el agrietamiento por completo, pero se observaron mejoras. Aunque la pieza densa todavía se fracturó en varios pedazos debido al fuerte choque térmico, fue posible obtener piezas recubiertas. Intentos similares sin precalentar el sustrato sobre cerámicas densas fallaron catastróficamente, como se corresponde con un material (denso) mucho menos resistente al choque térmico. Se observa en la figura 8a. que las grietas se inician en una zona intermedia de la muestra, no en la superficie que se está tratando con el haz láser. Esto es debido al estado de tensiones que genera el calentamiento local en la superficie. Al calentarse esta zona, intenta expandir, quedando sometida a compresión. Esta compresión lleva asociada una tracción en la zona inferior que fuerza la rotura del material. A su vez las grietas generadas en este proceso se pueden ver aumentadas, ya que al contraer la capa de fundido desde la temperatura de solidificación, puede generar un momento flexor en la muestra, que lleva asociada una tracción en la parte inferior.

El tamaño de las fases en la cerámica producida por colaje (D99) y la capa procesada a 0.01 mm/s son comparables. Sin embargo con el procesamiento láser eliminamos la pequeña porosidad residual existente en la cerámica lo que mejorará la resistencia al ataque químico y a la abrasión, y hemos generado una superficie microestructurada con alineamiento preferencial según la dirección del barrido.

### 3.5. Rugosidad superficial.

Se ha medido la rugosidad de las superficies en algunas de las capas que se presentaron en la figura 5 mediante perfilometría. Los perfiles se midieron a lo largo de líneas longitudinales centradas. En la figura 9 se presenta el perfil correspondiente a la fotografía 5a. En la presentación hemos eliminado las oscilaciones de baja frecuencia que traducen ondulaciones macros-

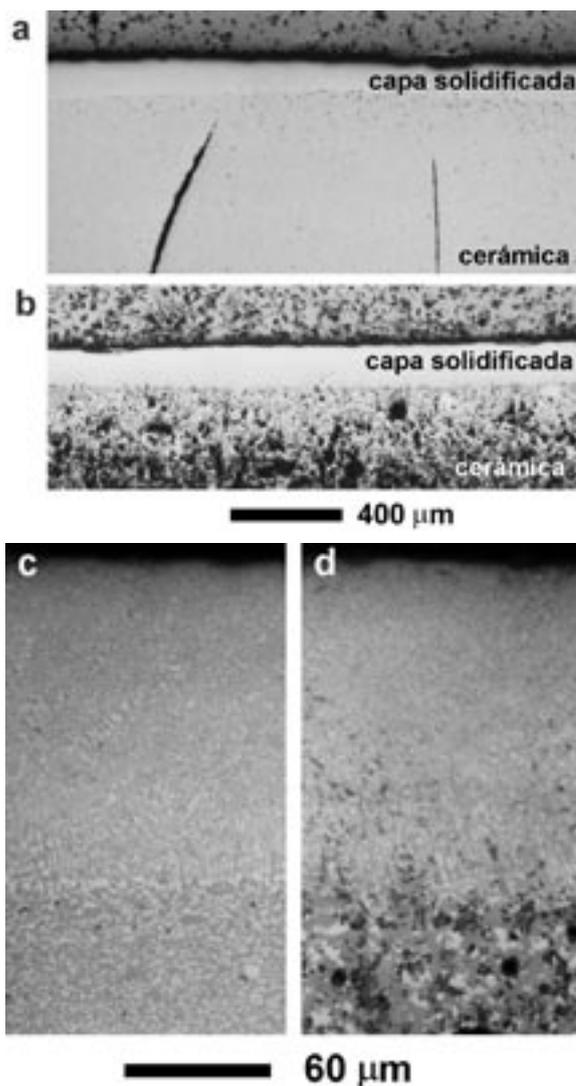


Figura 8. Micrografía óptica mostrando corte transversal de cerámicas de composición eutéctica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ solidificadas superficialmente (CO<sub>2</sub>, CW: a y c) Cerámica densa (tipo D99); b y d) cerámica tipo D60. Temperatura del sustrato 520 °C, velocidad de procesamiento 0.01 mm/s, potencia del láser  $P_a = 1.08 P_b$  ( $\approx 580 \text{ W/cm}^2$ ).

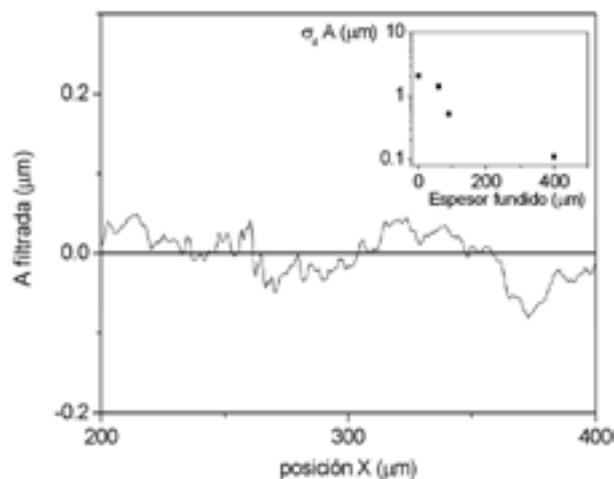


Figura 9. Amplitud de la rugosidad medida en trayectoria longitudinal sobre capa fundida de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ hasta una profundidad de 400 μm. En el recuadro damos la desviación estándar de la amplitud de la rugosidad para tres capas y para la cerámica de partida.

cópicas de la superficie atribuibles a curvaturas preexistentes en la superficie cerámica o a perturbaciones del crecimiento de baja frecuencia. Así permanece únicamente la información relativa a la rugosidad debida a la combinación del tamaño de la punta con la microestructura de la capa. Es evidente que esta rugosidad es muy baja, virtualmente 0. Lo mismo sucede en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ procesadas a 0.14 mm/s.

Para cuantificar la rugosidad hemos usado la desviación cuadrática media de la amplitud del perfil para tres capas procesadas (similares a las mostradas en la figura 5 a, b y c) y para la cerámica de partida. Los datos se dan en el recuadro de la figura 9. En el eje de abscisas se ha elegido como variable la profundidad de la capa fundida en el centro del barrido (volumen del fundido). Para capas de espesores muy pequeños ya se observa una disminución de la amplitud, que es importante con profundidades procesadas en torno a 100  $\mu\text{m}$ . La mayor rugosidad (muestra de la figura 5c) se corresponde con la observación bajo el microscopio óptico de burbujas cerca de la superficie, prácticamente ausentes cuando la capa fundida tiene 100  $\mu\text{m}$ . Espesores mayores tan sólo disminuyen ligeramente la rugosidad, que está limitada por la inherente a la microestructura eutéctica.

#### 4. CONCLUSIONES

Hemos realizado experimentos de tratamiento de superficies cerámicas de mezclas eutécticas  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ mediante láser utilizando distintos tipos de láseres y sobre varios tipos de cerámicas. De las observaciones expuestas más arriba se desprenden las siguientes conclusiones:

- Para disminuir la proliferación de grietas en la capa solidificada, sobre todo las longitudinales, es conveniente procesar toda la superficie en un único barrido, empleando para ello configuraciones de haz de longitud apropiada y distribución de potencia homogénea. De este modo se evitan también inhomogeneidades en la microestructura de capas eutécticas del tipo de las mostradas en la figura 4, que afectarían al comportamiento en servicio de la capa.

- Las tensiones residuales generadas en el procesamiento disminuyen si además se precalienta el sustrato, si bien son necesarias temperaturas mayores a los 520 °C utilizados aquí para eliminar por completo el agrietamiento en cerámicas  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ de composición eutéctica.

- Para evitar la formación de burbujas sobre cerámicas porosas son necesarios tiempos de permanencia en estado fundido suficientemente largos o temperaturas de fundido suficientemente altas, de ahí la importancia de procesar con densidades de potencia suficientes.

- La profundidad de la capa fundida es mayor cuanto menor es la conductividad térmica de la cerámica.
- La fusión de la capa superficial en espesores de unas 50  $\mu\text{m}$  reduce sensiblemente la rugosidad de la superficie.

#### Agradecimientos:

Deseamos agradecer al Dr. Germán de la Fuente por su apoyo en la realización de este trabajo, a J.A. Gómez y C. Estepa por su colaboración en la puesta a punto de alguno de los equipos utilizados, y a M.J. Marta por su colaboración en la preparación de materiales. Asimismo agradecemos la financiación del Ministerio de Ciencia y Tecnología a través de los proyectos MAT2000-1495 y MAT2000-1533-C03-02.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. "Laser Processing and Chemistry", D. Bäuerle. Third edition, Springer Verlag, Berlin, 2000.
2. A. Petitbon, D. Guignot, U. Fisher y J.M. Guillemot, "Laser surface treatment of ceramic coatings", *Mat. Sci. Eng.* **A121** (1989) 545-548.
3. A. Petitbon, L. Boquet y D. Delsart, "Laser surface sealing and strengthening of zirconia coatings", *Surf. Coat. Techn.* **49** (1991) 57-61.
4. J. Lawrence y L. Li, "Surface glazing of concrete using a 2.5 kW high power diode laser and the effects of large beam geometry" *Optics and Laser Technology* **31** (1999) 583-591.
5. L. Bradley, L.Li y F.H. Scott, "Flame-assisted surface treatment of refractory materials for crack-free densification", *Mat. Sci. Eng.* **A278** (2000) 204-212.
6. S. Bourban, N. Karapatis, H. Hofmann y W. Kurz, "Solidification microstructure of laser remelted  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  eutectic", *Acta Mater.* **45** (1997) 5069.
7. A. Larrea, G.F. de la Fuente, R.I. Merino y V.M. Orera, " $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  eutectic plates produced by laser zone melting", *J. Europ. Ceram. Soc.* **22** (2002) 191-198.
8. A. Larrea, V. M. Orera, R.I. Merino y J.I. Peña, "Microstructure and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG directionally solidified eutectic plates" enviado a *J. Europ. Ceram. Soc.*
9. S.M. Lakiza y L.M. Lopato, "Stable and metastable phase relations in the system alumina-zirconia-yttria" *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997) 893-902.
10. J.I. Peña, R.I. Merino, N.R. Harlan, A. Larrea, G.F. de la Fuente y V.M. Orera, "Microstructure of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  eutectics grown by the laser floating zone method" *J. Europ. Ceram. Soc.* **22** (2002) 2595-2602.
11. 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", *Mater. Sci. Eng.* **A308** (2001) 241-249.
12. J. Llorca, J.Y. Pastor, P. Poza, J.I. Peña, I. De Francisco, A. Larrea y V. M. Orera, "Influence of the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  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) 633-639.
13. J-H Shieh y S-T Wu, "Rapid solidification of plasma-sprayed ceramic coating melted by a  $\text{CO}_2$  laser" *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 1512.
14. I. Barin y G. Platzki, "Thermochemical data of pure substances", VCH Weinheim, 1995.
15. R.I. Merino, J.I. Peña, A. Larrea, G.F. de la Fuente y V.M. Orera, "Melt grown composite ceramics obtained by directional solidification: structural and functional applications", *Recent Research. Developments in Materials Science* Vol. 4 (2003) 1-24, Publisher: Research Signpost, Kerala, India (2003).
16. Y. Fu, A. W. Batchelor, H. Xing y Y. Gu, "Wear behaviour of laser-treated plasma-sprayed  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  coatings", *Wear* **210** (1997) 157-164.

Recibido: 01.12.03

Aceptado: 03.03.04