



Microestructura de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZP}$ codopado con Fe_2O_3 y TiO_2 fabricado por reacción (RBAO)

A. MORALES, A. BRAVO, A. DOMÍNGUEZ, M. JIMÉNEZ

Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla, Sevilla, España

Se han fabricado compuestos de 80% vol. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZP}$ (ZrO_2 estabilizada con 2% mol Y_2O_3) codopados con 1% vol. Fe_2O_3 y 1% vol. TiO_2 mediante la tecnología RBAO ("Reaction Bonding of Aluminum Oxide"), que se han sinterizado libremente (1450 °C, 60 min) y bajo carga uniaxial (20 MPa, 1200 °C, 60 min). Se ha caracterizado la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido. Ambos materiales son densos con una microestructura homogénea formada por granos de alúmina y de circona, sin fases en juntas de grano. En el caso de la sinterización bajo carga, la distribución del tamaño de los poros es muy estrecha, y esencialmente menor que las correspondientes a los granos de Al_2O_3 y TZP. El codopado promueve la sinterización de la alúmina, mientras que los granos dispersos de circona inhiben su crecimiento de grano. Los ensayos preliminares de flexión en cuatro puntos realizados sobre los materiales sinterizados sin carga indican una resistencia a la fractura superior a la que presentan los compuestos fabricados convencionalmente.

Palabras clave: alúmina, circona, RBAO, sinterización sin carga, sinterización bajo carga.

Microstructure of reaction bonded Fe_2O_3 and TiO_2 -doped $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZP}$ composites (RBAO)

Reaction-bonded 80 vol% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZP}$ (2 mol% Y_2O_3 -stabilized tetragonal zirconia polycrystals) composites co-doped with 1 vol% Fe_2O_3 and 1 vol% TiO_2 have been produced, and then pressureless sintered (1450 °C, 60 min) or sinter-forged (20 MPa, 1200 °C, 60 min). The resulting microstructures have been characterized using scanning electron microscopy. Both types of materials are dense, with a fine and homogeneous dual microstructure consisting of Al_2O_3 and TZP grains without intermediate grain boundary phases. Sinter-forged composites exhibit a very narrow pore size distribution, essentially smaller than the grain size of the alumina and zirconia phases. Co-doping promotes the sintering of alumina at lower temperatures, while still retains a fine grain size due to the presence of the dispersed zirconia phase. First results on pressureless sintered RBAO materials show a fracture strength higher than in conventionally sintered and sinter-forged composites.

Keywords: alumina, zirconia, RBAO, sintering, sinter-forging.

1. INTRODUCCIÓN

Desde hace dos décadas, los materiales cerámicos están experimentando un gran auge como candidatos idóneos para un amplio abanico de aplicaciones estructurales, debido a que son generalmente más duros, resistentes y ligeros que los metales. Además, son capaces de mantener una elevada resistencia a la deformación a altas temperaturas, incluso en ambientes agresivos. Sin embargo, las potenciales aplicaciones de los materiales cerámicos están condicionadas por su fragilidad, que da lugar a fracturas catastróficas repentinas y a una baja resistencia a los choques térmicos.

Este pobre comportamiento mecánico se debe frecuentemente a los defectos internos introducidos durante el procesado, que provienen de inhomogeneidades (aglomerados, inclusiones orgánicas, etc.) presentes en el material en verde. Para minimizar la introducción y/o propagación de estos defectos, se han desarrollado en los últimos años diversas estrategias y técnicas de fabricación específicas de materiales cerámicos (1). Para los compuestos de alúmina, el material cerámico más empleado en la actualidad, destaca la tecnología RBAO ("Reaction Bonding of Aluminum Oxide"), que presenta potenciales ventajas respecto de los métodos de procesado convencionales (2-4). Esta técnica, desarrollada recientemente en TUUH (Technische Universität Hamburg

- Harburg, Hamburgo, Alemania), parte de una mezcla de polvo de Al y Al_2O_3 intensivamente molida, que se trata térmicamente en atmósfera de aire. Durante este proceso, el aluminio se oxida para formar nuevas partículas de Al_2O_3 , que sinterizan y unen a las partículas de alúmina presentes originalmente en la mezcla. Aunque la técnica RBAO está aún en su infancia, los compuestos de alúmina fabricados mediante esta ruta presentan buenas propiedades mecánicas a bajas (2) y altas temperaturas (5). Además, el proceso RBAO permite el conformado de piezas con la forma casi final (disminuyendo así los costes de producción), debido a que el aumento de volumen por la oxidación del Al (~28%) se compensa parcialmente con la reducción volumétrica durante la sinterización.

Por otra parte, la alúmina pura requiere temperaturas de sinterización muy altas para producir materiales densos, dando lugar a un crecimiento de grano muy acusado e inhomogéneo. Se ha demostrado que la adición de ZrO_2 en forma de segundas fases tiene un efecto muy positivo sobre la evolución microestructural de la alúmina, resultando microestructuras más homogéneas, tamaños de grano inferiores y densidades altas (2,6). Estas características hacen que la resistencia a la fractura de los compuestos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ sea doble que la resistencia de la alúmina monofásica (2).

Este trabajo describe los resultados obtenidos en la caracterización microestructural de compuestos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ obtenidos por RBAO. Con objeto de reducir las temperaturas y tiempos de sinterización, el proceso RBAO se ha modificado en dos aspectos. Por una parte, la mezcla inicial de polvos se ha dopado con pequeñas cantidades de Fe_2O_3 y TiO_2 . Es conocido que la adición de éstos y otros óxidos (MgO , MnO_2 , Cr_2O_3 , CuO), bien de forma separada o en diversas combinaciones, promueven la sinterización de la alúmina a través del aumento de la concentración de defectos y, consecuentemente, de la difusividad de las especies iónicas que controlan el transporte de masa (7-10). Por otra parte, se ha aplicado una carga uniaxial durante el sinterizado final a alta temperatura ("sinter-forging") de los compuestos RBAO. Diversos trabajos (6,11) han puesto de manifiesto que este proceso de compresión durante la sinterización produce materiales cerámicos con excelentes propiedades mecánicas. Esta mejora se debe principalmente a las deformaciones de cizalladura impuestas durante el proceso, que aumentan la densificación y reducen el crecimiento de grano (12).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Las muestras se fabricaron a partir de una mezcla inicial de polvos comerciales consistente en Al metálico (45% vol.), Al_2O_3 (35% vol.), TZP (ZrO_2 dopado con 2% mol de Y_2O_3 , 20% vol.), Fe_2O_3 (1% vol.) y TiO_2 (1% vol.), suministrado por TUUH. El polvo fue molido intensivamente durante 7 h en un molino de bolas de ZrO_2 a 700 rpm, y posteriormente secado y precompactado en forma de barras cilíndricas a temperatura ambiente bajo una tensión uniaxial de 25 MPa. A continuación, estas barras se compactaron isostáticamente en frío (325 MPa) y se sometieron al ciclo de calentamiento en aire mostrado en la figura 1. Durante este ciclo, las partículas de Al se oxidan completamente formando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que posteriormente se transforma en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Con objeto de minimizar las tensiones originadas por los cambios de volumen por oxidación y por dilatación térmica durante el proceso de oxidación del aluminio (altamente exotérmico), que conducen a la formación de fisuras y a la fractura del material, se han utilizado velocidades de calentamiento muy lentas, especialmente alrededor de 450 °C (fig. 1), donde tiene lugar la velocidad de reacción máxima (3). Aunque se desconocen los mecanismos exactos del proceso de oxidación, un modelo macroscópico recientemente desarrollado por Watson y col. (13) muestra la propagación de un frente de ignición a una temperatura crítica de 466 °C cuando se utilizan velocidades de calentamiento 5 °C/min, en buen acuerdo con los resultados experimentales.

Los materiales RBAO obtenidos por el proceso descrito anteriormente están compuestos por dos fases cristalinas, circona tetragonal y α -alúmina, identificadas por difracción de rayos X. Una parte de estos materiales se sinterizó a alta temperatura sin carga (1450 °C, 60 min), y otra parte bajo compresión uniaxial (1200 °C, 60 min, 20 MPa), sin constricciones laterales, hasta una deformación del 60%. Este nivel de deformación es el valor teórico y experimental óptimo para el cierre de poros de tamaño mayor que el diámetro medio de los granos (12).

La caracterización microestructural de los compuestos se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB,

Servicio de Microscopía Electrónica, Universidad de Sevilla) sobre secciones pulidas y atacadas térmicamente durante 45 minutos a una temperatura inferior en un 10% a la temperatura máxima empleada en el proceso de sinterización. En el caso de las muestras obtenidas bajo carga, se observaron secciones tanto paralelas como perpendiculares al eje de aplicación de la carga. Mediante un analizador de imágenes semiautomático se midió el tamaño de grano, d , definido como el diámetro planar equivalente (diámetro del círculo con el mismo área que la sección del grano) y el factor de aspecto f (razón entre el diámetro máximo y el mínimo del grano). El número de granos medidos en cada caso fue, aproximadamente, 300.

También se han realizado ensayos de flexión en cuatro puntos a temperatura ambiente sobre 5 muestras (dimensiones 4 x 5 x 24 mm³) obtenidas por sinterización sin carga, con objeto de determinar su resistencia a la fractura.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La tabla I recoge las densidades del material sinterizado libremente y bajo carga. Se observa que la densidad de este último es ligeramente superior a la del primero (a pesar de la diferencia de temperaturas de sinterización, 1450 y 1200 °C, respectivamente), como cabía esperar de la eliminación de porosidad por efecto de las tensiones de cizalladura durante la compresión a alta temperatura (12). Tomando como referencia la densidad teórica calculada por la regla de las mezclas $\rho_t = 4400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ del compuesto 80% vol. $\text{Al}_2\text{O}_3/20\%$ vol.

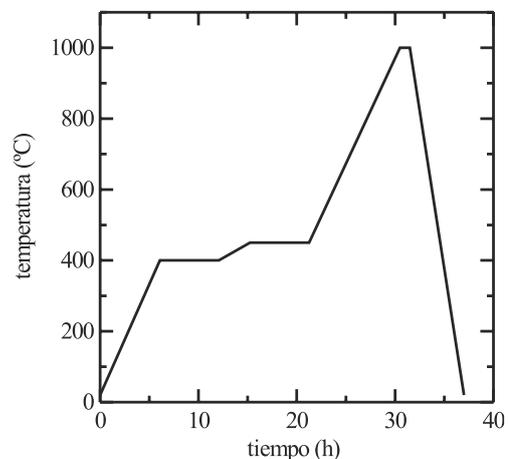


Fig. 1. Perfil temperatura-tiempo del proceso RBAO para la oxidación del Al. Las reducidas velocidades de calentamiento cerca de la temperatura de ignición minimizan las tensiones internas en el material, evitando la microfisuración.

TABLA I. DENSIDADES Y VALORES MEDIOS DEL TAMAÑO DE LOS GRANOS DE Al_2O_3 , TZP Y DE LOS POROS EN LOS MATERIALES RBAO SINTERIZADOS LIBREMENTE (1450 °C, 60 MIN) Y BAJO CARGA (20 MPa, 1200 °C, 60 MIN). ENTRE PARÉNTESIS SE INDICA LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE LAS DISTRIBU-

	Sin carga	Bajo carga
Densidad ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	4100 ± 60	4250 ± 150
d (Al_2O_3) (μm)	0.7 (0.3)	0.5 (0.1)
d (TZP) (μm)	0.3 (0.2)	0.4 (0.1)
d (poros) (μm)	0.4 (0.2)	0.2 (0.1)

* Esta cantidad se refiere al volumen total de Al_2O_3 (Al_2O_3 original en la mezcla más la formada por la oxidación del Al).

TZP, las densidades son del 93 y 97% para sinterización sin y bajo carga, respectivamente.

No se observó ningún tipo de microfisuras en los materiales, indicando que las rampas de calentamiento utilizadas en el proceso RBAO (figura 1) son adecuadas para eliminar la propagación del frente calorífico asociado con la oxidación del aluminio. Las figuras 2a y 2b muestran micrografías obtenidas por SEM de los materiales RBAO sinterizados sin carga y bajo carga, respectivamente. En ambos casos aparece una microestructura bifásica, correspondiente a los granos de Al_2O_3 (color oscuro) y de TZP (color claro). Los granos tienen una forma equiaxiada (factores de aspecto próximos a la unidad), exceptuando la fase de circona en el material sinterizado bajo carga, que presentan una forma ligeramente acicular (figura 2b), pero sin una orientación privilegiada. Ambas fases son mutuamente insolubles, sin fases intermedias, y son térmica y químicamente estables hasta la temperatura eutéctica (~ 1700 °C). Se conoce que la presencia de ZrO_2 en forma de segundas fases inhibe el crecimiento de los granos de alúmina comparado con el material monofásico (14). Esta elevada resistencia al crecimiento de grano a temperaturas elevadas se ha utilizado ampliamente en los últimos años para obtener un comportamiento superplástico (6,15), que contrasta con la característica fragilidad de la alúmina pura. Aunque se desconoce el origen de esta reducida velocidad de crecimiento de grano, se ha sugerido que proviene del aumento de las trayectorias de difusión por la interconexión de las fases de Al_2O_3 y ZrO_2 (14).

Las distribuciones del tamaño de grano, d , de las fases de Al_2O_3 y TZP se muestran en las figuras 3a y 3b para los materiales sinterizados libremente y bajo carga, respectivamente. En este último caso, no se han encontrado diferencias en las medidas realizadas sobre secciones paralelas y perpendiculares al eje de aplicación de la carga. Los valores medios de "d" y la desviación estándar de las distribuciones se recogen en la Tabla I. Las distribuciones se ajustan correctamente al tipo log-normal, observada habitualmente en otros cerámicos (16), que indica un crecimiento de grano homogéneo. Considerando las fases de Al_2O_3 y TZP en conjunto, se observa que la microestructura de los materiales sinterizados bajo carga es más uniforme (desviaciones estándar más pequeñas), debido posiblemente a la menor temperatura de sinterización.

También se ha prestado una atención particular a la porosidad remanente en el material. Las distribuciones del tamaño de los poros en las muestras sinterizadas libremente y bajo carga se muestran en las figuras 3a y 3b, respectivamente. Se puede observar que la anchura de la distribución, así como el tamaño medio de los poros (Tabla I), disminuye por efecto de la carga, aun cuando la temperatura de sinterización es considerablemente menor. Además, los poros en el material obtenido bajo tensión tienen un tamaño esencialmente menor que los granos de alúmina y circona (fig. 3b). Este resultado es consistente con una fragmentación de un poro grande en otros de menor tamaño cuando las caras del poro entran en contacto por el proceso de deformación (12).

Por otra parte, la adición de Fe_2O_3 y TiO_2 tiene también un

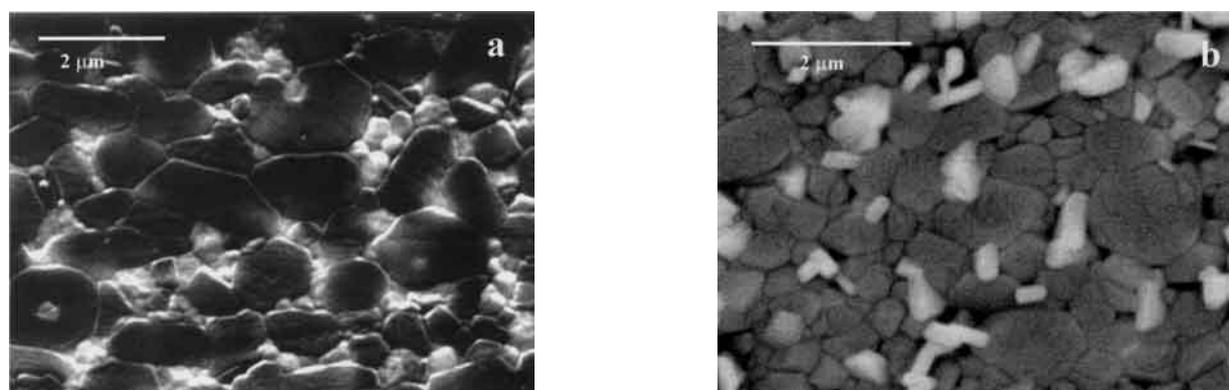


Fig. 2. Micrografías MEB del compuesto RBAO sinterizado: (a) sin carga, 1450 °C, 60 min; (b) bajo carga, 20 MPa, 1200 °C, 60 min.

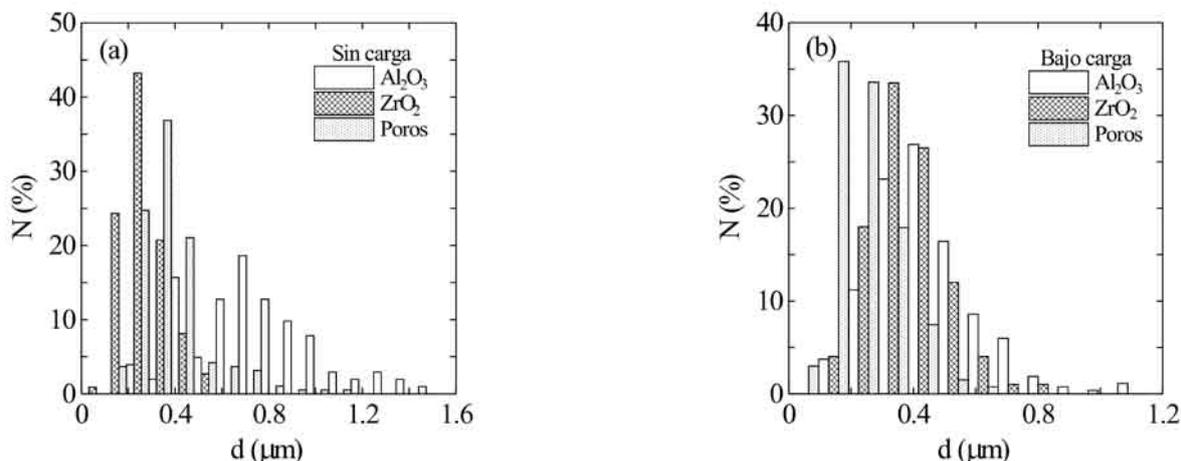


Fig. 3. Distribuciones del tamaño de grano (fracción de granos en % frente al tamaño de grano) de las fases de alúmina y TZP en los compuestos RBAO sinterizados: (a) sin carga; (b) bajo carga. También se muestran las correspondientes distribuciones del tamaño de los poros.

efecto beneficioso sobre las temperaturas de sinterización de los materiales RBAO. Resultados anteriores muestran que se necesitan temperaturas de sinterización (sin carga) de 1550-1600 °C para producir compuestos RBAO de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ sin aditivos con densidades entre 93 y 97% del valor teórico (2,17), mientras que en este estudio se han obtenido a 1450 °C. Igualmente, se necesitaron temperaturas de 1400 °C para fabricar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ por sinterización convencional bajo carga (11) con densidades y tamaños de grano similares a los encontrados en este trabajo a 1200 °C.

La solubilidad del hierro en la alúmina es alta, pero en cambio la del titanio es más limitada (10). En Al_2O_3 monofásica dopada simultáneamente con hierro y titanio no se ha observado la presencia de fases amorfas en las juntas (10), mientras que sí se encontró en Al_2O_3 con titanio y cobre (8) y en Al_2O_3 con titanio y manganeso (7). Estos resultados indican que la solubilidad del titanio aumenta considerablemente en presencia del hierro, lo que es consistente con el aumento sustancial de la densificación y de la velocidad de deformación plástica de la alúmina codopada, respecto de la que presenta con cada uno de los óxidos de forma individual (8,18). Por otra parte, tanto el hierro como el titanio tienen una alta solubilidad en la circona (19,20), que también mejoran su densificación. Por tanto, es plausible suponer que el efecto del dopado es aumentar la cinética de difusión en el material, permitiendo temperaturas de sinterización más bajas, mientras que el crecimiento de grano queda restringido por la fase de circona, resultando una microestructura homogénea y de tamaño de grano pequeño.

Con objeto de determinar la calidad mecánica de estos compuestos, se realizaron algunos ensayos preliminares de flexión en cuatro puntos sobre los compuestos obtenidos por sinterización sin carga. Se determinó una resistencia a la fractura, σ_f , de ~1000 MPa ($\sigma_f = 1000 \pm 200$ MPa), que es considerablemente más alta que los valores medidos en compuestos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ sin aditivos fabricados convencionalmente (400 MPa, 98% ρ_t (21); 700 MPa, 99% ρ_t (11)) y por RBAO (450 MPa, 95% ρ_t (17)), e incluso que los obtenidos por sinterización bajo carga (800 MPa, 99% ρ_t (11)). Esta alta resistencia se debe principalmente al reducido y homogéneo tamaño de grano del material. Sobre esta base, es previsible que la resistencia de los compuestos obtenidos bajo carga sea aún superior. Se están realizando nuevos ensayos para confirmar este punto.

4. CONCLUSIONES.

Mediante la técnica RBAO ("Reaction Bonding of Aluminum Oxide") se han fabricado compuestos de 80% vol. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZP}$ codopados con 1% vol. Fe_2O_3 + 1% vol. TiO_2 , que se han sinterizado sin carga (1450 °C, 60 min) y bajo carga uniaxial (20 MPa, 1200 °C, 60 min). La densidad de estos materiales es 93 y 97% del valor teórico, respectivamente, y sus principales características microestructurales son:

(i) Independientemente del tipo de sinterización, la microestructura es dual, compuesta por granos de Al_2O_3 y granos de TZP, sin fases intermedias en junta de grano.

(ii) El tamaño de grano está en el rango submicrónico en todos los casos. En los materiales sinterizados bajo carga, los granos de ambas fases tienen prácticamente el mismo tamaño, con distribuciones muy estrechas.

(iii) El tamaño de los poros disminuye por efecto de la tensión, a pesar de la considerable reducción de la temperatura en el proceso de sinterización bajo carga. En este caso,

además, el tamaño de los poros es inferior al tamaño de los granos de Al_2O_3 y TZP, debido a las deformaciones de cizalla-dura generadas durante la aplicación de la tensión uniaxial.

(iv) El codopado con hierro y titanio reduce considerablemente las temperaturas de sinterización, tanto sin carga como bajo carga.

(v) Medidas preliminares por flexión en cuatro puntos muestran que la resistencia a la fractura de los compuestos RBAO fabricados sin carga es significativamente mayor que las encontradas en los mismos materiales obtenidos convencionalmente.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado dentro del Proyecto MAT2000-1117 (Ministerio de Ciencia y Tecnología, España). Los autores agradecen a M. Sersick (TUUH) su ayuda en los ensayos de flexión.

BIBLIOGRAFÍA

1. R. Pampuch. «Ceramic Science and Technology Facing Changing Paradigms». J. Eur. Ceram. Soc. 18, 993-1000 (1998).
2. N. Claussen, S. Wu, D. Holz. «Reaction Bonding of Aluminum Oxide (RBAO) Composites: Processing, Reaction Mechanisms and Properties». J. Eur. Ceram. Soc. 14, 97-109 (1994).
3. D. Holz, S. Wu, S. Scheppokat, N. Claussen. «Effect of Preprocessing Parameters on Phase and Microstructure Evolution in RBAO Ceramics». J. Am. Ceram. Soc. 77[10]2509-2517 (1994).
4. N. Claussen, R. Janssen, D. Holz. «Reaction Bonding of Aluminum Oxide». J. Ceram. Soc. Jap. 103[8]749-758 (1995).
5. M.M.R. Boutz, C. von Minden, R. Jansen, N. Claussen. «Deformation processing of reaction bonded alumina ceramics». Mater. Sc. Eng. A233, 155-166 (1997).
6. D.W. Owen. «Characteristics of superplastic deformation in dual phase alumina-zirconia composites». Mater. Sc. Forum 243-245, 405-410 (1997).
7. H. Erkalfa, Z. Misirli, T. Baykara. «The Effect of TiO_2 and MnO_2 on Densification and Microstructural Development of Alumina». Ceramic Internat. 24, 81-90 (1998).
8. W.R. Cannon. «High Creep Ductility in Alumina Containing Compensating Additives», pp. 741-749 en *Advances in Ceramics* vol. 10; Structure and Properties of MgO and Al_2O_3 Ceramics. Ed. W.D. Kingery. The American Ceramic Society Inc., Columbus, Ohio (EE.UU.) 1984.
9. L.A. Xue, I-W. Chen. «Superplastic Alumina at Temperatures below 1300 °C Using Charge-Compensating Dopants». J. Am. Ceram. Soc. 79[11]233-238 (1996).
10. Y. Ikuma, R.S. Gordon. «Effect of Doping Simultaneously with Iron and Titanium on the Diffusional Creep of Polycrystalline Al_2O_3 ». J. Am. Ceram. Soc. 66[2]139-147 (1983).
11. J. Kishino, A. Nishiyama, T. Sakuma. «Mechanical Properties of Sinter-Forged Al_2O_3 - ZrO_2 Ceramics». J. Mat. Sci. 31, 4991-4995 (1996).
12. K.R. Venkatachari, R. Raj. «Enhancement of Strength through Sinter-Forging». J. Am. Ceram. Soc. 70[7]514-520 (1987).
13. M.J. Watson, M.P. Harmer, H.M. Chan, H.S. Caram. «Ignition Phenomena and Controlled Firing of Reaction-Bonded Aluminum Oxide». Acta mater. 49, [6] 1095-1103 (2001).
14. J.D. French, M.P. Harmer, H.M. Chan, G.A. Miller. «Coarsening-Resistant Dual-Phase Interpenetrating Microstructures». J. Am. Ceram. Soc. 73[8]2508-2510 (1990).
15. M. Jiménez-Melendo, C. Clauss, A. Domínguez-Rodríguez, G. de Portu, E. Roncari, P. Pinasco. «High temperature plastic deformation of multilayered TZP/ZTA composites obtained by tape casting». Acta mater. 46[11]3995-4004 (1998).
16. S. Kurtz, F.M.A. Carpay. «Microstructure and normal grain growth in metals and ceramics. Part I. Theory». J. Appl. Phys. 51[11]5725-5744 (1980).
17. I-S. Kim, S-J. Lee. «Effects of alumina type and attritor ball size on the processing of RBAO-ZrO₂ ceramics». Mater. Lett. 48, 247-251 (2001).
18. R.S. Gordon. «Understanding Defect Structure and Mass Transport in Polycrystalline Al_2O_3 and MgO via the Study of Diffusional Creep», pp. 418-437 en *Advances in Ceramics* vol. 10; Structure and Properties of MgO and Al_2O_3 Ceramics. Ed. W.D. Kingery. The American Ceramic Society Inc., Columbus, Ohio (EE.UU.) 1984.
19. G. Stefanic, B. Grzeta, K. Nomura, R. Trojko, S. Music. «The influence of thermal treatment on phase development in ZrO_2 - Fe_2O_3 and HfO_2 - Fe_2O_3 system». J. Alloys and Compounds, 327, 151-160 (2001).
20. M. Nawa, S. Nakamoto, T. Sekino, K. Niihara. «Tough and Strong Ce-TZP/Alumina Nanocomposites Doped with Titania». Ceram. Internat. 24, 497-506 (1998).
21. A.J.A. Winnubst, M.M.R. Boutz. «Sintering and Densification; New Techniques: Sinter Forging». Key Engin. Ceramics 153-154, 301-310 (1998).

Recibido: 10.12.01

Aceptado: 30.09.02