

## Fluencia a alta temperatura de compuestos alúmina-circona

J. M. CALDERON MORENO, A. RAMIREZ DE ARELLANO LOPEZ y A. DOMINGUEZ RODRIGUEZ

Dpto. de Fís. de la Mat. Condensada. Instituto de Ciencia de Materiales. Universidad de Sevilla-CSIC. 41080 Sevilla

Se ha estudiado la microestructura y la respuesta mecánica en compresión a alta temperatura de dos cerámicos de alúmina reforzada con circona (ZTA), fabricados mediante mezcla de polvos y mediante sol-gel con precursores de circona, para determinar la influencia del procesado. Las primeras presentan grandes aglomerados de partículas de circona y mayor tamaño de grano de alúmina, mientras que el material fabricado a partir de precursores presenta una microestructura más homogénea. Se han realizado ensayos en compresión a temperaturas entre 1300 y 1450 °C, tensiones desde 20 a 600 MPa, y velocidad de deformación de  $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , encontrando fractura frágil a  $T < 1400 \text{ °C}$ , y comportamiento plástico estacionario a  $T > 1400 \text{ °C}$  para ambos tipos de microestructura.

*Palabras clave:* alúmina, circona, compuesto cerámico, ZTA, fluencia.

### High temperature creep of alumina-zircona composites

Microstructure and high temperature compressive creep of two zircona toughened alumina (ZTA) ceramics, fabricated by powder processing and sol-gel precursors processing, has been studied, in order to determine the influence of processing. For the samples fabricated from powders, the microstructure is less homogeneous, with large agglomerates of zircona, and greater alumina grain sizes. Compressive tests at temperatures between 1300 °C and 1400 °C, stresses between 20 and 600 MPa, at a strain rate of  $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  have been carried out. Brittle fracture behavior was found for both materials below 1400 °C, and stationary plastic deformation above this temperature.

*Key words:* alumina, zircona, ceramic composites, ZTA, creep.

### INTRODUCCION

Hay disponibles en la literatura diversos resultados sobre las propiedades mecánicas de alúmina reforzada con circona (ZTA) (1-3). Todos ellos muestran una fuerte dependencia de la fracción de volumen de cada componente, la proporción entre circona tetragonal y circona monoclinica, así como del tamaño de grano (TG) de la circona. Green, Hannick y Swain (4) recogen la mayoría de estos resultados. Los estudios sobre la fractura en ZTA han mostrado un incremento en el  $K_{IC}$  (hasta  $10 \text{ MPam}^{1/2}$ ), con contenidos crecientes de circona, en particular para pequeños tamaños de grano ( $< 1 \mu\text{m}$ ) (5).

Estos autores consideran que el incremento total en la tenacidad de fractura es una combinación la transformación martensítica de la circona y la microfisuración. La primera sólo es posible si hay partículas de  $\text{ZrO}_2$  tetragonal ( $t\text{-ZrO}_2$ ) presentes, y la segunda actúa si las partículas de circona en los bordes de grano se transforman a monoclinicas durante el enfriado tras la sinterización a alta temperatura del cerámico. En algunos casos, la microfisuración condujo a una reducción de la resistencia a la deformación de la muestra, particularmente grave para altos porcentajes y TG de circona (6).

Para evitar defectos, algunos investigadores han sometido a prensado en caliente (HIP) las muestras tras sinterizarlas (6), obteniendo mejores resistencias, en particular para  $t\text{-ZrO}_2$ .

Alguna mejora en la tensión alcanzada en flexión se ha registrado para volúmenes de circona de hasta el 10% (5). Otros autores han estudiado la resistencia tras ataque térmico (7).

Este parámetro sufre una gran disminución si la muestra se calienta por encima de la temperatura de transformación de la circona y luego se enfría por debajo de ella. En este estudio, nuestro objetivo es conocer los efectos de la diferente fabricación de la muestra en la microestructura y en el comportamiento mecánico.

### TECNICAS EXPERIMENTALES

#### A) Material

Se ha estudiado la evolución de la microestructura de dos ZTA policristales cerámicos con 94.5 vol% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 5.5 vol% de  $\text{ZrO}_2$ . En un caso, el procesado fue realizado mediante una mezcla en fase líquida de polvos puros y dispersantes. La alumina se añadió en forma de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y el polvo de circona, de alta pureza (99.995%), en la forma monoclinica  $m\text{-ZrO}_2$ . La densificación se realizó, tras el secado, por compresión uniaxial en caliente, a 1600 °C, alcanzando la densidad teórica. Este tipo de material será denominado pd-ZTA.

En los otros materiales, el procesado se desarrolló mediante una técnica sol-gel usando una solución de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y un precursor de  $\text{ZrO}_2$ , para conseguir un mejor mezclado de los componentes. Tras la calcinación, tamizado y secado, se aplicó la compresión uniaxial en caliente a 1600 °C, obteniendo muestras de densidad teórica. Este material será denominado pc-ZTA.

## B) Ensayos Mecánicos

Se han realizado ensayos mecánicos en compresión en aire sobre muestras de 3x3x5 mm, a velocidad de deformación constante (CSR) de  $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Las temperaturas variaron desde 1300 a 1450 °C. Se eligió este rango de valores a partir de resultados de la literatura, con la intención de determinar la temperatura a partir de la cual cada material se deforma siguiendo un régimen plástico estacionario.

## C) Observaciones Microestructurales

Superficies pulidas de muestras deformadas y sin deformar se observaron en microscopía electrónica de barrido (MEB). Algunas fueron atacadas térmicamente en aire a 1450 °C para revelar la morfología de los granos. Algunos parámetros microestructurales (distribución de la circona, TG, y forma) fueron estudiados en un analizador de imágenes, sobre imágenes tomadas en MEB, el TG se determinó mediante la expresión

$$TG = (A/\pi)^{1/2},$$

siendo A el área de cada grano, para un número suficiente de granos (> 500).

## MICROESTRUCTURA DE MUESTRAS NO DEFORMADAS

### A) ZTA preparada mediante mezcla de polvos

Los granos de  $\text{ZrO}_2$  están homogéneamente distribuidos a lo largo de la matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Una imagen de la microestructura puede observarse en la Figura 1. Un 20% de la fracción de volumen total de circona son pequeñas partículas (< 0.5  $\mu\text{m}$ ) y están normalmente empotradas en grandes granos de alúmina, los granos de alúmina tienen un tamaño medio de  $4.7 \pm 0.7 \mu\text{m}$ . Otro 60% de  $\text{ZrO}_2$  son granos entre 0.5 y 7  $\mu\text{m}$  de diámetro. Este 60% está situado en juntas de grano y uniones triples. Finalmente, el restante 20% de  $\text{ZrO}_2$  son largos aglomerados (> 7  $\mu\text{m}$ , con un tamaño máximo de 38  $\mu\text{m}$ ) situados entre los granos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estos aglomerados tienen una forma de lenteja, con su sección máxima orientada en el plano perpendicular al eje de compresión en caliente del sinterizado.

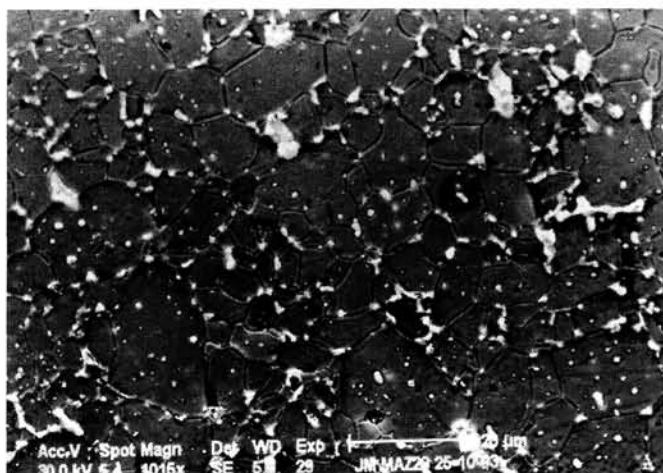


Fig. 1: Micrografía en MEB del material pd-ZTA.

Algunos estudios han recogido microestructuras similares (8,9). Las partículas pequeñas de  $\text{ZrO}_2$  son normalmente atrapadas durante el crecimiento de los granos de alúmina en el procesado. Heuer, Claussen, Kriven y Rühle (10) observaron que los granos así atrapados, con un tamaño de grano menor de 0.5  $\mu\text{m}$ , son en su mayoría tetragonales, y es muy improbable que se transformen a monoclinas dentro de una matriz rígida, como la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (11), mientras que los granos más grandes, usualmente situados en las fronteras de grano, son principalmente monoclinos. Cuando la dispersión de la circona en la matriz no es suficientemente buena, las partículas monoclinas pueden aglomerarse, y formar las partículas grandes observadas en este y otros estudios (12).

La presencia de la  $\text{ZrO}_2$  monoclinica promueve una pobre resistencia al ataque térmico. Este comportamiento es debido a la transformación martensítica. Cuando se calienta durante el sinterizado, ataque térmico o ensayo mecánico, las partículas monoclinicas se transforman en tetragonales. Cuando se enfrían, vuelven a ser monoclinicas, creando grietas, particularmente alrededor de las partículas grandes mencionadas previamente. Varios trabajos de Green enfatizan esta observación (7, 13).

En la Figura 2, tomada sobre una superficie pulida y atacada térmicamente, es fácil observar la formación de grietas entre las partículas de  $\text{ZrO}_2$ , en especial entre los aglomerados de mayor tamaño. Todas las observaciones confirman la actividad de la transformación martensítica durante, en general, cualquier ciclo térmico por encima de la temperatura de transformación.

### B) ZTA preparada con precursores

En estas muestras, las partículas de  $\text{ZrO}_2$  están también uniformemente distribuidas en la matriz. Sin embargo, se observa al compararla con la de pd-ZTA una distribución de TG de circona mucho más concentrada: un 95% del número total de partículas tienen un TG más pequeño de 1  $\mu\text{m}$ , la mayoría ocluidas o embebidas en granos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con un TG medio de  $2.6 \pm 0.3 \mu\text{m}$ . En la Figura 3 se observa una imagen en MEB del material.

Cuando las muestras fueron pulidas y atacadas térmicamente para su análisis microestructural, no se observó arrancamiento de granos o fisuración tras el ciclo térmico por encima de la temperatura de transformación. La ausencia de gran-

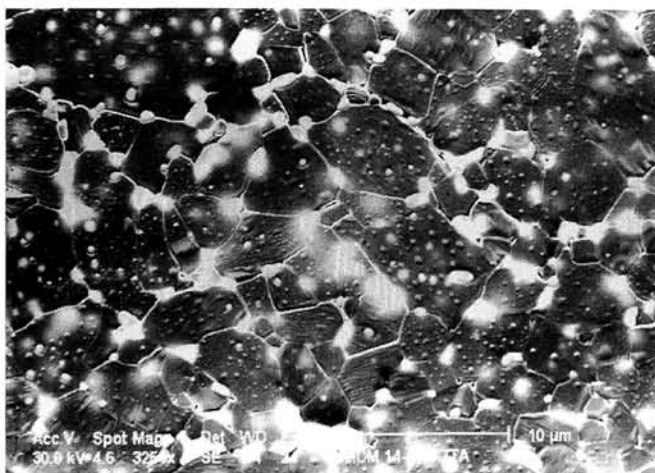


Fig. 2: Micrografía en MEB del material pc-ZTA.

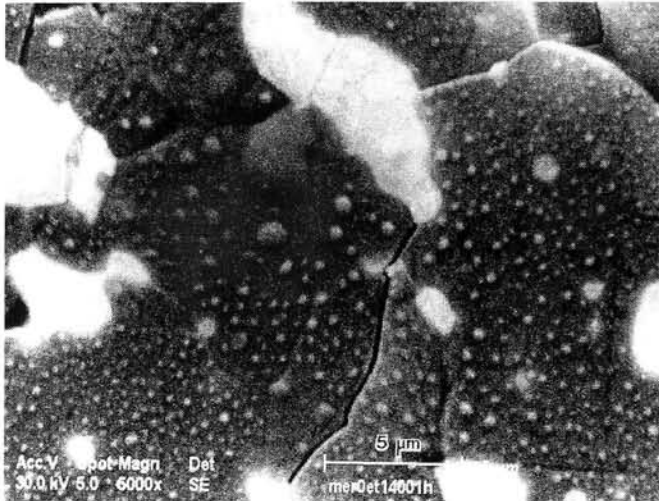


Fig. 3: Grieta causada por los aglomerados de circona tras el ciclado térmico.

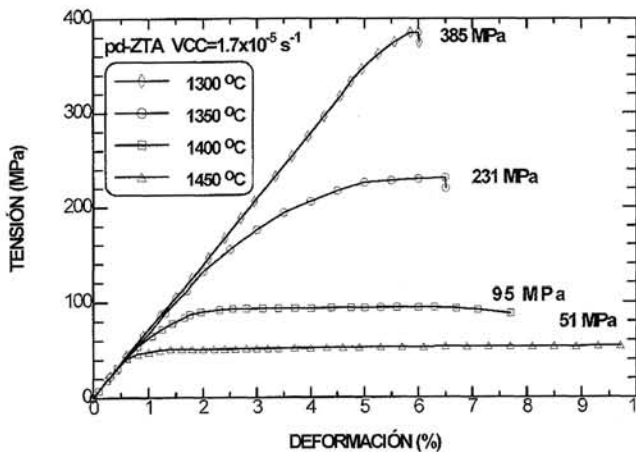


Fig. 4: Resultados de ensayos a velocidad de deformación constante en pd-ZTA a diferentes temperaturas.

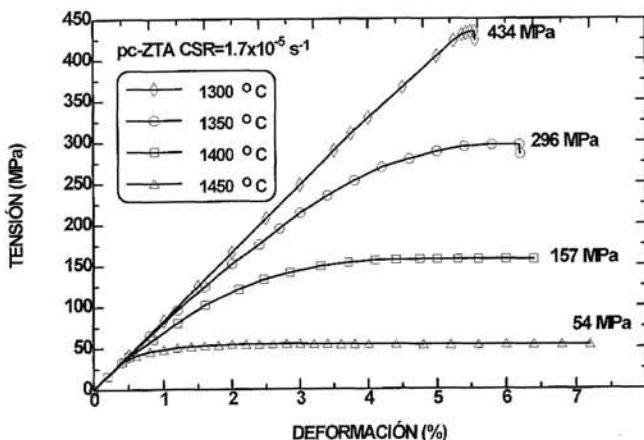


Fig. 5: Resultados de ensayos a velocidad de deformación constante en pc-ZTA a diferentes temperaturas.

des granos monoclinicos de circona es responsable de esta mejor microestructura. Los granos de  $ZrO_2$  son suficientemente pequeños, incluso si están en las fronteras de grano, para mantener su estructura tetragonal.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Para las velocidades de compresión usadas, a  $T < 1400\text{ }^\circ\text{C}$  ambos compuestos sufren fractura frágil, tras sufrir deformación elástico-plástica, pero sin alcanzar un estado estacionario de deformación. Las muestras de pc-ZTA alcanzan tensiones típicamente más altas que las medidas para las muestras pd-ZTA. Para temperaturas mayores que  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  ambos tipos de muestra se deforman en régimen plástico estacionario. El paso de un régimen a otro puede observarse claramente en las Fig.4 y 5, que recogen ensayos mecánicos sobre ambos materiales.

Se han analizado en otros trabajos (14) los mecanismos de deformación presentes en el régimen plástico para ambos materiales, así como la microestructura tras la deformación, en ellos se pone de manifiesto como los aglomerados de  $ZrO_2$  en los bordes de grano tienen el efecto negativo de ser origen de daños, así como limitar la deformación antes de la fractura. Las muestras fabricadas usando la técnica de precursores contienen muy pocas de estas partículas, y las muestras se mantienen intactas hasta mayores valores de deformación previo a la fractura. Como se observa en la Figura 3, la presencia de estos aglomerados causa una degradación de la microestructura a alta temperatura.

La mejor dispersión de la circona en la matriz en pc-ZTA, evitando la formación de grandes partículas intergranulares monoclinicas, conduce a un mejor comportamiento mecánico en alta temperatura. En las muestras de pd-ZTA, que contienen partículas más grandes de circona en las fronteras de grano, la conexión de las cavidades creadas es más fácil por la microfisuración inherente presente en las muestras, y conduce a una limitación en la deformación total posible antes de la fractura frágil por creación de macrogrietas, y también a la imposibilidad de medir estados estacionarios de deformación por encima de una tensión crítica a partir de la cual la creación de daños es demasiado severa. Por otro lado, en las muestras pc-ZTA, donde se ha medido una distribución más estrecha de TG, con partículas más t- $ZrO_2$  pequeñas, sólo se detectan estados estacionarios, y no el régimen de creación de daños. También hay cavidades en las muestras deformadas, pero la menor microfisuración resulta en un mejor respuesta mecánica.

## CONCLUSIONES

La transición al régimen de deformación plástica no depende del diferente procesado de los dos materiales, con idéntica composición. La temperatura en este caso es la variable fundamental para establecer el rango de deformación plástico.

El material ZTA procesado a partir de precursores, con menor microfisuración, es un candidato mejor para las aplicaciones en alta temperatura que el cerámico ZTA procesados a partir de polvos, en los cuales se introduce la microfisuración con la presencia de granos de circona monoclinicos.

Este trabajo se realizó dentro del proyecto MAT91-0978 CICYT del M. E.C. ♦

## REFERENCIAS

1. N.Claussen, «Microstructural Design of Zirconia-Toughened Ceramics», en *Science and Technology of Zirconia II, Advances in Ceramics*. Claussen N., Rühle M. & Heuer A.H., Eds. American Ceramic Society, Columbus, Ohio, pp 325, 1984.
2. N.Claussen, «Fracture Toughness of  $Al_2O_3$  with an unstabilized  $ZrO_2$  dispersed phase», *J.Am.Ceram.Soc.* 59, pp 49 (1976).
3. R.C.Garvie, «Microstructure and Performance of an Alumina-Zirconia Toolkit», *J.Mat.Sci.Lett.*, 3, pp 315 (1984).
4. D.J.Green, R.H.J.Hannick, M.V.Swain, in *Transformation Toughening of Ceramics*, Ed. by CRC Press, Boca Raton, pp 157-192 (1989).
5. N.Claussen, J. Steeb, R.F.Pabst, «Effects of Induced Microcracking on Fracture Toughness of Ceramics», *Am.Ceram.Soc.Bull.* 56, pp 559 (1977).
6. S.Hori, M. Yoshimura, S.Somiya, «Strength-Toughness Relations in Sintered and Isostatically Hot-Pressed  $ZrO_2$  Toughened  $Al_2O_3$ », *J.Am.Ceram.Soc.* 69 [3], pp 169 (1986).
7. P.F.Becher, «Transient Thermal Stress Behaviour in  $ZrO_2$ -Toughened  $Al_2O_3$ », *J.Am.Ceram.Soc.* 64, pp 37 (1981).
8. B.Kibbel, A.H.Heuer, «Ripening of Inter and Intragranular  $ZrO_2$ -Toughened  $Al_2O_3$ » in *Science and Technology of Zirconia II, Advances in Ceramics*. Claussen N., Rühle M. & Heuer A.H., Eds. American Ceramic Society, Columbus, Ohio, Vol. 12, pp 415 (1984).
9. B.Kibbel, A.H.Heuer, «Exaggerated Grain Growth in  $ZrO_2$ -Toughened  $Al_2O_3$ », *J.Am.Ceram.Soc.* 69, pp 231 (1986).
10. A.H.Heuer, Claussen N., Kriven W.M., Rühle M., «Stability of Tetragonal  $ZrO_2$  Particles in Ceramic Matrices», *J.Am.Ceram.Soc.*, 65, [12], pp 642 (1982).
11. L.J.Yuan, T.S.Yen, «Major Influences on the Particle Size- Transformation Temperature Relation in  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  Composites» *J.Am.Ceram.Soc.* 75 [9], 2576-80 (1992).
12. S.R.Witek, E.P.Butler, «Zirconia Particle Coarsening and the Effects of Zirconia Additions on the Mechanical Properties of Certain Commercial Aluminas», *J.Am.Ceram.Soc.* 69 [7], pp 523 (1986).
13. D.J.Green, «Critical Microstructure for Microcracking in  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  Composites», *J.Am.Ceram.Soc.*, 65, pp 610 (1982).
14. J.M.Calderón Moreno, A.R.De Arellano López, A.Dominguez Rodríguez, J.L.Routbort, "Microstructure and Creep Properties of Alumina/Zirconia Ceramics" *J. Eur. Cer. Soc.* 15, 983-988 (1995).

Recibido: 10-1-96

Aceptado: 12-10-96

Libros editados por la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

## Materiales Refractarios y Siderurgia

160 páginas

Precio:

Socio 4.500 ptas.

No socios 6.000 ptas.



## I. Experiencias y perspectivas de la utilización de materiales refractarios en la industria siderúrgica.

D. Ernesto Badía Atucha, Jefe de obras y refractarios de Altos Hornos de Vizcaya, y D. Ignacio Larburu Ereño: Refractarios para hornos altos en AHV.  
 D. Gabino de Lorenzo y D. Francisco Egea Molina: Revestimientos refractarios en horno alto de Ensidesa.  
 D. Jesús María Valerio, de S.A. Echevarría: Cucharas de tratamiento secundario de acero.  
 D. Jesús Valera, Ensidesa-Veriña: Evolución de la duración de revestimientos en las acerías de Ensidesa.  
 D. J.A. Pérez Romualdo, Jefe de colada continua de Altos Hornos del Mediterráneo: Refractarios en cucharas de acero y colada continua de slabs.

## II. Investigaciones en el campo de materiales refractarios en el Instituto de Cerámica y Vidrio.

Prof. Dr. Salvador de Aza, Director del ICV: El Instituto de Cerámica y Vidrio. Estructura y objetivos.  
 D. Emilio Criado Herrero: El sector español de refractarios y la industria siderúrgica. Evolución y perspectivas.  
 Dr. Francisco José Valle Fuentes: Tendencias en el análisis de materiales refractarios.  
 Dr. Serafín Moya Corral: Materiales cerámicos tenaces basados en mullita-circón.  
 Dra. Pilar Pena Castro: Materiales refractarios basados en circón.  
 D. Angel Caballero Cuesta: Evolución de las propiedades refractarias y termomecánicas de las bauxitas.  
 Dr. Rafael Martínez Cáceres: Cementos refractarios.

■ La reserva de ejemplares y los pedidos deben dirigirse a: Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Ctra. de Valencia, Km. 24,300. 28500 Arganda del Rey (Madrid)

## ESCUELA DE LAS ARTES DEL VIDRIO

Cursos dirigidos a artistas, creadores y diseñadores interesados en la utilización del vidrio como material expresivo

Vítal, Pâte de Verre, Fusingtermoformado, Chorro de Arena, Grabado al Acido, Talla, Restauración

La convocatoria para las pruebas de selección tendrán lugar el mes de diciembre de 1996. Plazas limitadas

Para más información pueden llamar a los teléfonos:

490 28 86 y 490 16 56

Fundació Centre del Vidre de Barcelona. Carrer Comtes de Belllloc, 192. 08014 Barcelona