

ALTERACION DE LAS PROPIEDADES MECANICAS POR FORMACION DE
PRECIPITADOS EN ZrO_2 PARCIALMENTE ESTABILIZADO CON Y_2O_3

J. Martínez, M. Jiménez y A. Domínguez
Dpto. de Física de la Materia Condensada
Universidad de Sevilla
Apdo. 1065 41080 Sevilla, España

Resumen. Se ha estudiado el comportamiento mecánico a altas temperaturas del ZrO_2 monocristalino parcialmente estabilizado con 4.7 mol% de Y_2O_3 , mediante ensayos de velocidad de deformación constante, a $1.4 \times 10^{-5} s^{-1}$, en aire a $1400^\circ C$. Las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos a $1600^\circ C$ antes de la deformación. Se ha realizado un estudio detallado de la interacción dislocación-precipitado mediante microscopía electrónica de transmisión, para explicar el comportamiento observado, proponiendo un modelo de deformación.

Abstract. Single crystals of partially-stabilized ZrO_2 containing 4.7 mol% Y_2O_3 were deformed by constant strain rates of $1.4 \times 10^{-5} s^{-1}$, in air at $1400^\circ C$. The samples were annealed at $1600^\circ C$ prior to deformation. TEM studies of the dislocation-precipitate interaction were performed to explain the observed behavior, and a model for the deformation is suggested.

1- INTRODUCCION

En el estudio de las propiedades mecánicas del ZrO_2 parcialmente estabilizado son de particular importancia los fenómenos de endurecimiento, debido a las características microestructurales de esta aleación [1]. La caracterización microestructural de la fase tetragonal en el sistema Y_2O_3 - ZrO_2 ha sido ampliamente estudiada por Lanteri y col. [1] tanto en monocristales como en policristales parcialmente estabilizados. También se han realizado consideraciones teóricas sobre las distintas morfologías de los precipitados tetragonales dependiendo del dopante, usando la teoría de Khachaturyan [2]. En este sistema los precipitados presentan una estructura interna formada por dos variantes tetragonales con ejes c perpendiculares, alternadas, y separadas por planos de macla. Existen tres tipos de variantes tetragonales, que denominaremos t_1 , t_2 y t_3 , dependiendo de que el eje c tetragonal sea paralelo a uno de los tres ejes tipo $\langle 100 \rangle$ cúbicos. Por lo tanto podemos tener tres tipos de colonias: t_1/t_2 , t_1/t_3 , y t_2/t_3 .

Heuer y col. [3] estudiaron monocristales de Y-PSZ dopados con 4.5 m/o de Y_2O_3 mediante ensayos de deformación constante a $1400^\circ C$. El eje de

compresión usado fue $\langle 112 \rangle$, y las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos de hasta 150 horas a $1600^\circ C$. En este estudio se encontró un importante endurecimiento por precipitados, alcanzando un punto de cedencia de 550 MPa para los cristales más resistentes. Ingel y col. [4] realizaron medidas de resistencia a la flexión y resistencia a la fractura a temperaturas de hasta $1500^\circ C$ en monocristales de Y-PSZ, comparando con resultados de ZrO_2 dopado con CaO y MgO. Los monocristales dopados con Y_2O_3 presentaron mayor resistencia a la fractura que los otros dopados, a temperaturas superiores a $1200^\circ C$. Lankford [5] estudió también en compresión el Y-PSZ monocristalino dopado con 2, 8 y 12 m/o de Y_2O_3 , a temperaturas entre 23, 700, y $1150^\circ C$, para distintas orientaciones. La resistencia del material decreció rápidamente con la temperatura y fue mayor para el dopado más bajo.

Nuestro trabajo se centra en las propiedades mecánicas a temperaturas altas y para el dopado en el cual las propiedades a temperatura ambiente son óptimas. Estudiaremos la dependencia con la microestructura, que se altera mediante tratamientos térmicos, complementando trabajos anteriores.

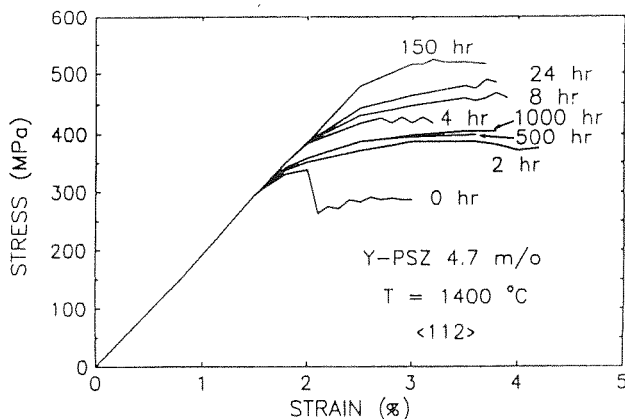


Fig. 1. Curvas tensión (σ)- deformación (ϵ) para el material objeto de estudio, sometido a tratamientos térmicos a 1600 °C, y posteriormente deformado a 1400 °C, en la dirección $\langle 112 \rangle$.

2.-METODOS EXPERIMENTALES

En este estudio se han utilizado muestras monocristalinas de Y-PSZ crecidas por la técnica de "Skull melting", dopadas con 4.7 de Y_2O_3 , orientadas según la técnica Laue, cortadas con una sierra adiamantada y pulidas con pasta de diamante de 9, 6 y 3 μm . Las muestras para los ensayos de compresión se cortaron con dimensiones 2.5 x 2.5 x 5 mm y se orientaron con el eje mayor (de carga) en la dirección $\langle 112 \rangle$ y las caras perpendiculares en planos (111) y (110). Estas muestras se sometieron a tratamientos térmicos en un horno de resistencias de superkantal a una temperatura de 1600 °C. Los tratamientos térmicos realizados fueron de 500 y 1000 horas, después de los cuales las muestras fueron templadas al aire, sin que se apreciase fisuración debida al choque térmico. La velocidad de deformación fue para todos los ensayos de $1.4 \times 10^{-5} \text{ sg}^{-1}$.

3.RESULTADOS

Se han realizado ensayos con muestras sometidas a diferentes tratamientos térmicos, complementando las realizadas por Heuer et al.[3]. Estos autores han realizado experiencias para recocidos de hasta 150 horas a 1600 °C. Nosotros hemos completado el estudio para recocidos más largos (500 y 1000 horas).

En las curvas mostradas en la figura 1 se encuentran discontinuidades de la tensión en la zona de endurecimiento. Este fenómeno corresponde con la activación de bandas de Lüders, pudiendo ser estas observadas mediante microscopía óptica. En la cara $\{110\}$ las trazas de los sistemas de deslizamiento son perpendiculares a la dirección de compresión, y en la cara $\{111\}$ forman 35° , por lo que claramente, corresponden a la activación del sistema primario $\{100\}\langle 110 \rangle$. En las muestras de Y-PSZ la deformación se produce de forma inhomogénea con bandas bien localizadas (bandas de Lüders), que en las muestras as-received producen un descenso de unos 50 MPa, seguida de otras pequeñas. Este efecto va disminuyendo según aumenta la duración del tratamiento térmico. Se encuentra que la tensión de endurecimiento cero (figura 2) aumenta con el tiempo de recocido hasta 150 hora, presentando a partir de dicho valor una disminución.

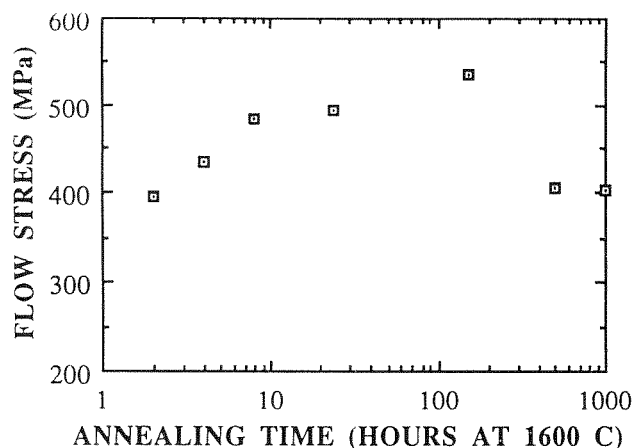


Fig. 2. Tensión de cedencia, y de endurecimiento cero frente al tiempo de recocido a 1600 °C.

Para partículas de pequeño tamaño como las mostradas en la figura 3 (tratamiento térmico de 2 horas) se ha observado que las dislocaciones forman bucles de orowan alrededor de las partículas [3], y para tratamientos térmicos más largos (aproximadamente 24 horas) las dislocaciones cortan a los precipitados. En este trabajo se ha estudiado la subestructura de dislocaciones, la interacción con las partículas y su movimiento dentro de estas. En la figura 4 se muestran detalles de esta interacción en una muestra tratada térmicamente durante 1000 horas y posteriormente deformada, en la que las dislocaciones penetran preferentemente en variantes alternadas (figuras 4A-4D), dejando bucles de

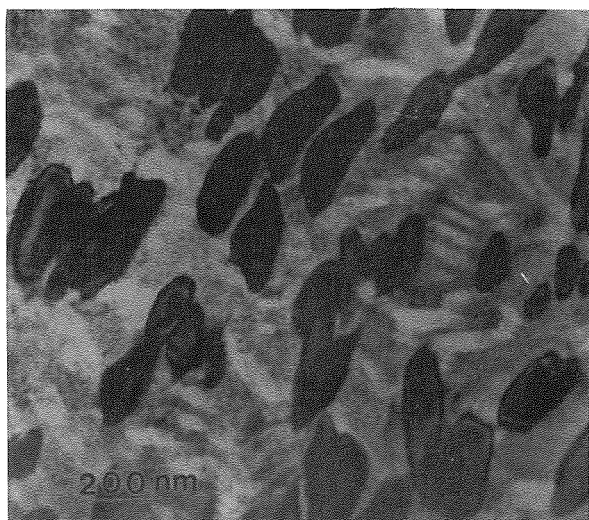


Fig. 3. Microestructura del material tratado térmicamente 2 horas a 1600 °C.

dislocaciones también en variantes alternadas (figura 4E). Estas observaciones nos han permitido elaborar modelos de movimiento de las dislocaciones en el material, que se desarrollan en la discusión.

4. DISCUSION

El comportamiento mecánico a altas temperaturas del sistema Y-PSZ es muy complejo, debido a su particular microestructura, función de la concentración de dopado y tiempo de recocido.

Las muestras as-received presentan pequeños precipitados tetragonales (< 100 nm) dispersos en una matriz tetragonal metaestable, denominada t'. Esta fase t' es más rica en Y₂O₃ que la correspondiente a la fase tetragonal estable, t, y proviene de una transformación desplazativa de la fase cúbica durante el enfriamiento de los cristales tras su fabricación [1]. Ya que este enfriamiento no es idealmente rápido, se desarrollan por difusión pequeños precipitados tetragonales, t.

El efecto del recocido sobre los cristales es:

- aumentar el tamaño de los precipitados t tanto por el aumento del espaciado lamelar como por interconexión con otras partículas.
- disminuir la fase t', debido a la evolución hacia el equilibrio. A su vez, también enriquece la matriz en contenido de Y₂O₃.

La interacción dislocación-precipitado debe ser analizada de diferente manera dependiendo del tamaño de precipitado. Inicialmente, para los precipitados pequeños (< 200 nm aproximadamente), que no son cizallados, la tensión necesaria (τ) para que la dislocación se curve entre precipitados a una distancia D (radio de curvatura D/2) es:

$$\tau = \frac{2 T}{b d} \tag{1}$$

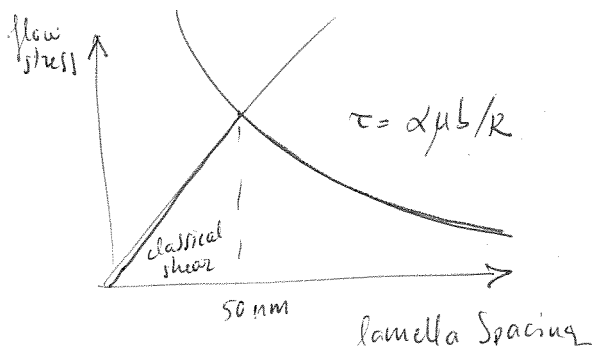
donde b es el vector de Burgers y T es la tensión de línea sobre la dislocación (T = 1/2 μb²). Dado que el espaciado entre precipitados disminuye con el aumento de precipitados, la tensión necesaria para que la dislocación pase entre ellos, debe aumentar con el tiempo de recocido.

A partir de un tamaño de partícula crítico, las dislocaciones comienzan a atravesar a los precipitados por ser un proceso más fácil. Estos procesos de corte se pueden analizar usando el modelo descrito por Haasen [6] para endurecimiento debido a la presencia de una segunda fase. Según este modelo, la tensión resuelta para cizallar un precipitado coherente es:

$$\tau_c = \frac{g_{max}^{3/2} f^{1/2}}{b (T)^{1/2} r} \tag{2}$$

donde g_{max} es la máxima fuerza elemental de interacción, f es la fracción de volumen de precipitados y r el radio de los precipitados.

En nuestro caso la dislocación produce falta de apilamiento en dos de las tres variantes tetragonales presentes, siendo perfecta en la otra. En este caso la dislocación crea un desorden en el plano de cizalladura en la partícula al cruzarla, y puede tomarse g_{max} = rγ, donde γ es la energía de falta de apilamiento y r puede tomarse como (Ld)^{1/2}, siendo L y d la longitud y anchura de las partículas en el plano de deslizamiento de la dislocación. De este modelo se deduce que la tensión de endurecimiento cero aumenta con la fracción de volumen de precipitado, y cuando la precipitación esté finalizada, seguirá aumentando debido al aumento de tamaño de partícula a fracción de volumen constante que



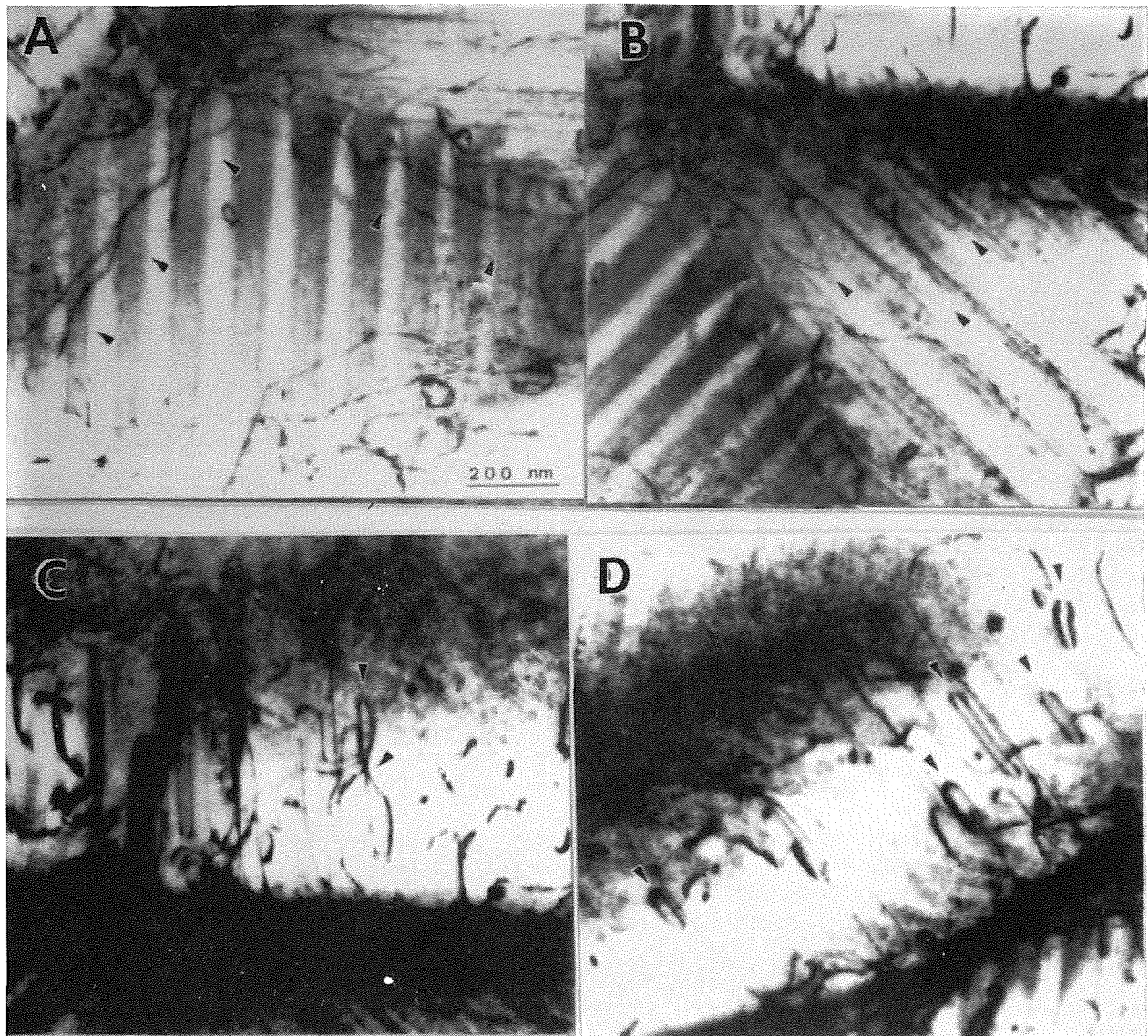


Fig. 4. Subestructura de dislocaciones de una muestra recocida durante 1000 horas y deformada. Ver texto.

producen los procesos de difusión. Según medidas de la evolución de la concentración de ytrio en la matriz, y de los parámetros estereológicos de la microestructura [7], la precipitación concluye para tratamientos térmicos de aproximadamente 24 horas.

Vamos ahora a analizar el origen del decrecimiento de la tensión de endurecimiento cero para los tratamientos térmicos más largos, asociada con una

subestructura de dislocaciones muy característica mostrada en la figura 4. Consideremos una dislocación en la matriz con vector de Burgers $1/2[101]$ y deslizando en un plano (100) , que encuentra una colonia de precipitados. $1/2[101]$ sólo sería vector de la red tetragonal en el caso de una variante con el eje c perpendicular al plano (t_3); para las variantes con el eje c en el plano (t_1 y t_2) esta dislocación debería crear a su paso alguna forma de

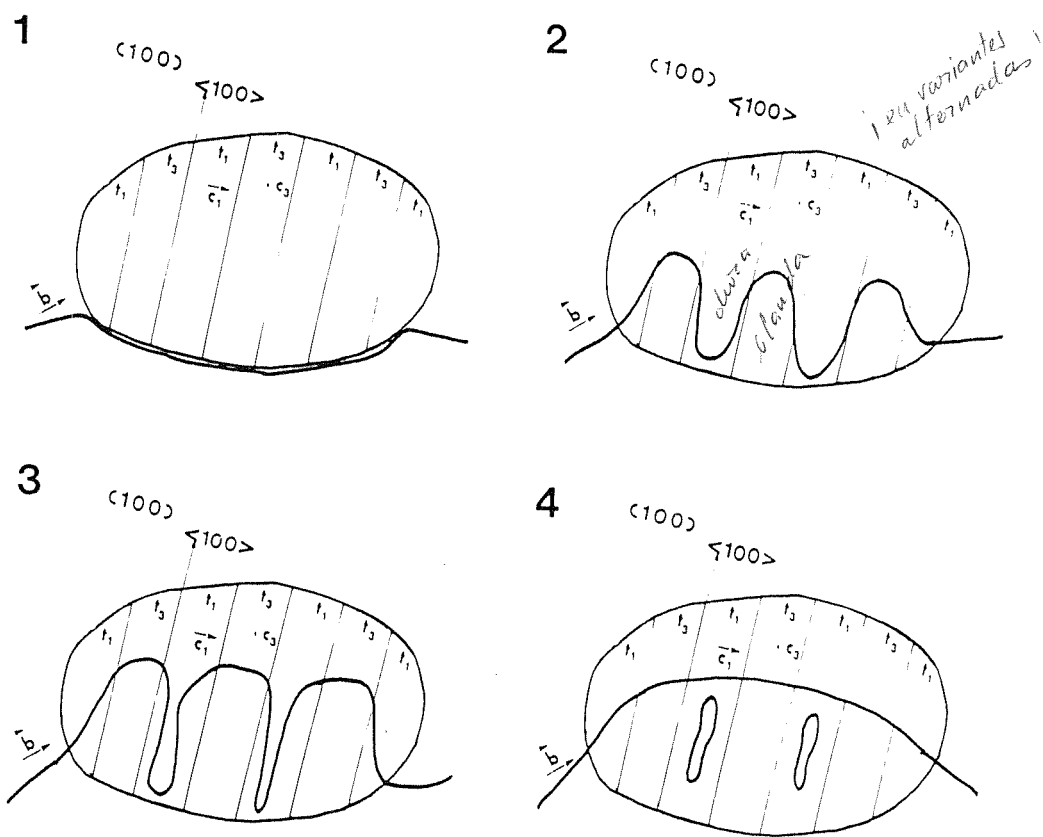


Fig. 5. representación esquemática del modelo propuesto de interacción dislocación-precipitado. Ver texto.

falta de apilamiento, ya que el desplazamiento producido por la dislocación no es un vector de la red.

Si observamos con detalle la figura 4, vemos que la dislocación puede atravesar sin dificultad una de las variantes t por lo anteriormente dicho, pero no la variante que le acompaña. La dislocación queda anclada en variantes alternas hasta que el desfase entre la posición de la dislocación en una y otra variantes es tan grande que la línea de dislocación fácilmente se puede cerrar sobre sí misma formando bucles. Las altas temperaturas a las que el ensayo mecánico se realiza facilita esta formación de bucles, ya que la dislocación está sometida a cierta vibración térmica. Cuando la dislocación forma un bucle, el efecto resultante es que la dislocación avanza dejando un bucle a su paso. Este mecanismo de avance puede verse representado esquemáticamente en la figura 5.

El mecanismo descrito anteriormente es energéticamente mucho más favorable que atravesar la partícula para la dislocación de nuestro ejemplo. No se tiene evidencia experimental de la falta de apilamiento que debe ser creada por estas dislocaciones, por lo que es posible que se produzca una restauración de la estructura en el proceso de enfriamiento después del ensayo mecánico.

El espaciado lamelar (d) determina la dificultad del proceso: la dislocación debe presentar un radio de curvatura menor que $D/2$ (donde D es ahora el espaciado lamelar) para moverse dentro de una lamela. Se podría utilizar el razonamiento de Orowan, con lo que τ sería proporcional a $1/(D/2)$, que aumenta con el tiempo de recocido. Este hecho explica el descenso de la tensión de endurecimiento cero encontrado para los recocidos más largos.

5. CONCLUSIONES

Se ha estudiado el comportamiento mecánico del Y-PSZ monocristalino dependiendo de la microestructura de la segunda fase. Los precipitados tetragonales producen un endurecimiento del material debido a la necesaria formación de bucles de Orowan en los primeros estados de precipitación. Cuando la cizalladura de los precipitados se hace inevitable, la resistencia del material sigue aumentando con el tratamiento térmico debido a que en el proceso de corte se produce defectos planares de falta de apilamiento. Alcanzado un valor crítico de tamaño de precipitado, existe un mecanismo de corte de partículas por las dislocaciones con formación de bucles en variantes alternadas, que hace que este corte sea más fácil, con la consiguiente disminución de la tensión de endurecimiento cero. Este estado crítico se alcanza para tratamientos térmicos entre 150 y 500 horas a 1600 °C.

6. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado con financiación de la CYCIT, proyecto MAT91-1196-CO2.

7. REFERENCIAS

[1] Heuer A.H., Chaim R. y Lanteri V. Review: "Phase Transformations and Microstructural

Characterization of Alloys in the System $Y_2O_3-ZrO_2$ ". Adv. in Ceramics vol. 24. The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1989, 3-20.

[2] Khatchaturian, A. G., "Theory of Structural Transformations in Solids", Wiley and Sons, New York, 1983.

[3] A. H. Heuer, V. Lanteri y A. Dominguez Rodriguez, "High-Temperature Precipitation Hardening of Y_2O_3 Partially-Stabilized ZrO_2 Single Crystals", Acta. Meta. 37, 559 (1989).

[4] R. P. Ingel, K. Lewis, B. A. Bender y R. W. Rice, "Temperature Dependence of Strength and Fracture Toughness of ZrO_2 Single Crystals", J. Am. Ceram. Soc., 65 [9] C-150 C-125 (1982).

[5] Lankford, J., Page, R.A. y Rabenberg, L., "Deformation mechanisms in yttria-stabilized zirconia". J. Mat. Sci. 23 (1988) 4144-4156.

[6] Cahn R.W. y Haasen P., "Physical Metallurgy", North-Holland Physics Publishing, Amsterdam (1983).

[7] Martínez J, Jiménez M., Domínguez A., Behrens G. y Heuer A.H., "On the Stability of Tetragonal Precipitates in Y_2O_3 -Partially-Stabilized ZrO_2 ". Enviado "Science & Technology of Zirconia Conference", Melbourne, Australia, (1992).