



Comportamiento plástico a alta temperatura de Al_2O_3 codopado con CuO y TiO_2 fabricado por reacción

A. MORALES-RODRÍGUEZ, A. BRAVO-LEÓN, M. JIMÉNEZ-MELENDO, A. DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ

Departamento de Física de la Materia Condensada. Universidad de Sevilla, Aptdo. 1065, 41080 Sevilla, España

Se ha estudiado el comportamiento plástico a alta temperatura de alúmina codopada con cantidades equimolares de óxidos de cobre (CuO) y titanio (TiO_2) fabricada por reacción mediante el empleo de ensayos de fluencia y de relajación de tensiones en atmósfera de aire. Los resultados de los ensayos de deformación plástica han sido correlacionados con observaciones microestructurales y difracción de rayos X con vistas a deducir el mecanismo responsable del proceso de deformación. Este material presenta comportamiento plástico a temperaturas tan bajas como 950°C en contraste con otras aluminas. A temperaturas alrededor de 1000°C se ha observado una relación lineal entre la velocidad de deformación y la tensión (exponente de tensión igual a uno) mientras que a temperaturas por encima y por debajo de este valor el exponente de tensión toma valores más elevados.

Palabras Clave: Alúmina, Dopado, Deformación Plástica, Relajación de Tensiones.

High temperature plastic behavior of CuO and TiO_2 codoped reaction-bonded Al_2O_3

The high temperature plastic behavior of reaction-bonded alumina doped with equimolar amounts of copper and titanium oxides (CuO and TiO_2 , respectively) has been studied by means of creep and stress relaxation tests in air. Deformation results have been correlated with microstructural observations and X-ray diffraction studies in order to deduce the mechanism responsible for the deformation. This material exhibits plasticity at temperatures as low as 950°C in contrast with other aluminas. At temperatures near 1000°C a linear relation between the strain rate and the stress has been detected (a stress exponent n equal to 1) but both above and below this temperature higher values of n have been observed.

Keywords: Alumina, Doping, Plastic Deformation, Stress Relaxation.

1. INTRODUCCIÓN

Diversos estudios han demostrado la gran sensibilidad que presenta el comportamiento plástico del óxido de aluminio a la presencia de pequeñas cantidades de dopantes. Si enfocamos nuestro interés en la reducción de la temperatura de sinterización y en la potenciación del comportamiento plástico, se han encontrado que el dopado con cantidades equimolares de CuO y TiO_2 produce este efecto [1]. La solubilidad del cobre y del titanio en la matriz de alúmina se incrementa drásticamente cuando estas especies entran en cantidades equimolares. La razón para ello es la compensación en las valencias que permite la sustitución de los cationes Al sin crear vacantes en la subred de los oxígenos. El resultado es la formación de puntos reticulares dotados de carga, Cu^{+2} rodeados de un exceso de oxígeno (y por lo tanto una región dotada de carga neta negativa) y otros con cationes Ti^{+4} con una deficiencia de oxígeno circundante (y por lo tanto cargada positivamente). Es plausible que estos dos tipos de defectos sustitucionales cargados se atraigan eléctricamente y se asocien dentro de la red dando lugar a defectos complejos. Esta interacción entre defectos cargados junto con la no introducción de vacantes en la subred de oxígeno parece ser la razón para la alta solubilidad observada en este sistema. Además, la presencia de

estos defectos dentro de la red parece alterar drásticamente los procesos difusionales dentro de la misma acelerándolos en gran medida, lo que se traduce en un incremento en las tasas de densificación y de las velocidades de deformación plástica a alta temperatura. Este incremento en la velocidad de los procesos difusionales puede traducirse en la reducción de las temperaturas de sinterización con el consiguiente ahorro económico y en la presencia de plasticidad a temperaturas en las que la alúmina no dopada no deforma.

El material estudiado en este trabajo ha sido fabricado mediante un técnica de sinterizado por reacción (Reaction Bonding) en la cual el polvo de partida es una mezcla de metal y óxidos, este procedimiento se describirá en detalle más adelante y nos referiremos a él con las iniciales RBAO (reaction bonded aluminum oxide). Los materiales cerámicos fabricados por reacción exhiben numerosas ventajas cuando se comparan con materiales fabricados siguiendo la ruta convencional. Entre estas ventajas están el bajo coste de los materiales de partida, la posibilidad de manufacturar piezas en verde con las dimensiones finales deseadas y la casi total ausencia de fases vítreas en las fronteras de grano en las muestras sinterizadas [2, 3].

La caracterización mecánica de las muestras se ha llevado a cabo mediante ensayos de fluencia (deformación a carga constante) y de relajación de tensiones. La principal característica de este último método, que se explota en este tipo de materiales por primera vez, es la de poder obtener la curva velocidad de deformación-tensión a una temperatura dada, cubriendo hasta cinco órdenes de magnitud en la velocidad de deformación, con un sólo ensayo de duración inferior a un día. Se considera que este tipo de ensayos, debido a lo corto de su duración, tiene lugar a microestructura constante [4-6], mientras que los ensayos tradicionales suponen largos períodos de tiempo a altas temperaturas, lo cual puede producir alteraciones tanto en las características geométricas del material (tamaño de grano), como en las características químicas en el caso de materiales poco estables a las temperaturas de los ensayos, como veremos que es nuestro caso.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Fabricación y caracterización del material

Las muestras empleadas en nuestro estudio han sido fabricadas en la Universidad Técnica de Hamburg-Harburg (TUHH) mediante un proceso de sinterizado por reacción. El punto de partida del mismo es un polvo mezcla de metal y óxidos como ya se ha indicado. La composición de este polvo en nuestro caso ha sido (en % en peso): Al 29.6%, Al_2O_3 33.8%, 2Y-TZP 29.7%, CuO 3.5% y TiO_2 3.5%. La mezcla fue molida en un molino de bolas de circona durante 7 h tras ser suspendida en acetona. Tras el secado del polvo resultante en aire durante 24 h, se fabricaron barras mediante prensado isostático a 325 MPa que se sometieron al siguiente proceso térmico de oxidación/sinterización. Tras colocar las muestras en el horno, la temperatura se incrementó hasta los 400°C en 6 h y se mantuvo a dicha temperatura durante otras 6 horas más; en un segundo paso, la temperatura se subió hasta 450°C en 3 h y se mantuvo a esta segunda temperatura durante otras 6 h; finalmente, tras completarse la oxidación de la fase metálica, la temperatura se incrementó hasta los 1000°C en 9 h y se mantuvo a dicha temperatura durante una hora para la sinterización. La densificación final se llevó a cabo a 1150°C durante 20 minutos bajo una carga de 20 MPa (sinterforging). Las muestras finales tienen una densidad por encima del 95% de la densidad teórica y un tamaño de grano aproximado de 0.5 μm .

En la figura 1 se muestra un diagrama de difracción de rayos X de una de las muestras, se observan mayoritariamente dos fases cristalinas: α -alúmina y circona monoclinica, algunas trazas de circona tetragonal son también visibles. Los resultados de este diagrama son consistentes con una total disolución de los dopantes dentro de la matriz de alúmina, con lo que las dos fases tendrían las composiciones: $\text{Al}_{1.908}\text{Cu}_{0.046}\text{Ti}_{0.046}\text{O}_3$ y $\text{Zr}_{0.961}\text{Y}_{0.039}\text{O}_{1.980}$ (ZrO_2 dopado con 2 mol% de Y_2O_3). Aquí hemos admitido que todo el itrio ha permanecido dentro del óxido de circonio y que nada se ha incorporado dentro de la red de alúmina, el hecho de que los granos de circona se haya desestabilizado (al observarse mayoritariamente la fase monoclinica), puede deberse al proceso de molido o al crecimiento de grano producido durante la sinterización. La evidencia de la total disolución del cobre y el titanio en la matriz de alúmina supone la confirmación de que, tras el sinterizado, estas especies presentan los estados de oxidación Cu^{2+} y Ti^{4+} , disolviéndose

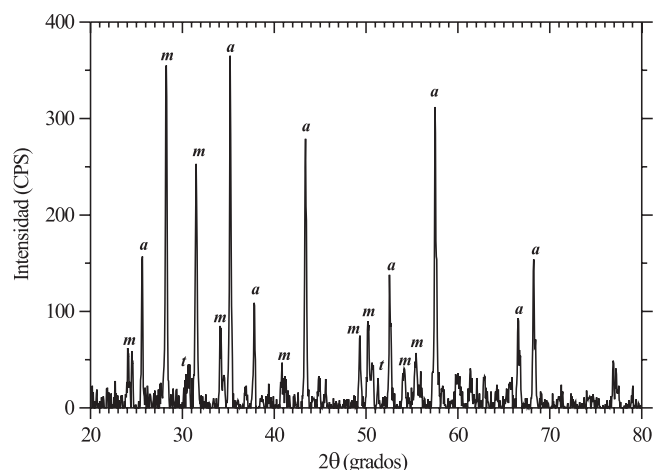


Figura 1. Diagrama de difracción de rayos X del material sinterizado, se identifican picos correspondientes a α - Al_2O_3 (a) y ZrO_2 monoclinica (m). Algunas trazas de ZrO_2 tetragonal (t) son también visibles.

dentro del Al_2O_3 como CuTiO_3 y, por lo tanto, sin introducir defectos en subred aniónica [1].

La caracterización de la microestructura del material se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) sobre láminas adelgazadas iónicamente. También se realizaron numerosos intentos de observar las superficies de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), pero las notables dificultades encontradas a la hora de conseguir un revelado satisfactorio de las superficies han impedido hasta la fecha la consecución de los resultados deseados. En el caso de ataques térmicos en aire, las superficies se mostraban ennegrecidas y morfológicamente alteradas, indicando la formación superficial de una nueva fase de bajo punto de fusión; el empleo de atmósfera reductora (argón) no solucionó el problema. En cuanto a los ataques químicos, ninguno de los dos intentados (HF y HNO_3) dio los resultados apetecidos. Debido a esto, hemos debido restringirnos al empleo de la microscopía de transmisión para caracterizar las muestras antes y después de la deformación. Las figuras 2 y 3 muestran las características principales que presentan las muestras en TEM, aunque la microestructura es bastante regular y los granos presentan una forma equiaxial, algunos granos tienen un aspecto irregular más propio de una fase vítrea que hubiera rellenado los espacios entre los otros granos. Otra característica clara de la estructura es la presencia del maclado característico dentro de los granos de circona monoclinica. En contraste con los resultados que se deducen de los estudios de rayos X, la microscopía parece indicar la presencia de tres especies diferentes en lugar de dos. La razón de esta aparente discrepancia puede deberse a la presencia de dos tipos de granos de alúmina diferentes. Debido a las características del proceso RBAO, sería esperable la existencia de granos de alúmina procedentes de dos fuentes, parte provenientes del Al_2O_3 presente en el polvo inicial y parte producidos durante el proceso de oxidación que constituye el primer paso del proceso RBAO. Es plausible que estos "nuevos" granos de alúmina incorporen la mayoría del dopante (Cu y Ti) y que, por lo tanto, tengan una composición diferente de los "antiguos". Bajo esta suposición un 38% de la alúmina sería "antigua" y un 62% "nueva". El único efecto de la presencia de los dos tipos de alúmina en los diagramas

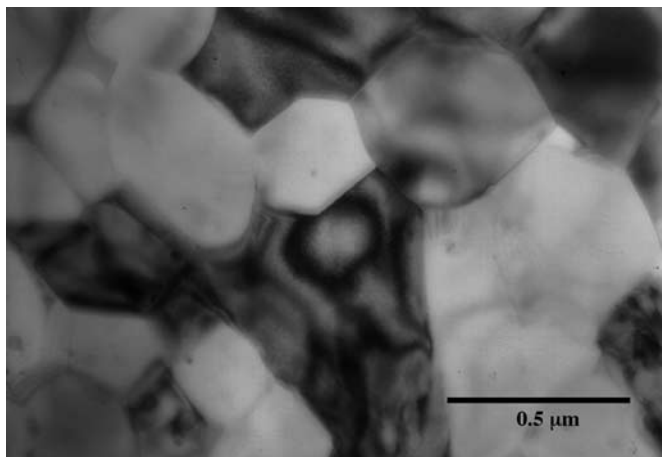


Figura 2. Micrografía electrónica de transmisión donde se aprecian granos equiaxiados junto con granos de formas irregulares.

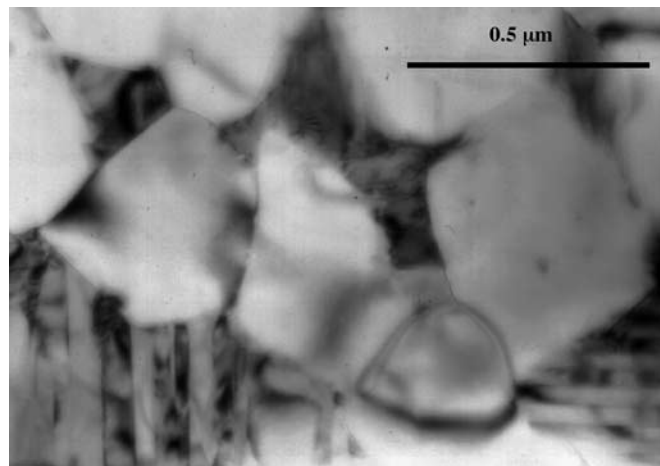


Figura 3. Micrografía electrónica de transmisión donde de nuevo se aprecian los granos equiaxiados e irregulares junto con otros que muestran el maclado característico del óxido de zirconio monoclinico.

de difracción de rayos X sería un ensanchamiento de los picos correspondientes a la alúmina debido a la variación en los parámetros reticulares. La resolución de los diagramas a estos niveles requeriría un estudio detallado de los mismos y puede ser parte de un posterior estudio.

2.2 Ensayos de relajación de tensiones

Para los ensayos de relajación de tensiones se cortaron de las muestras recibidas paralelepípedos de dimensiones $3 \times 3 \times 6 \text{ mm}^3$ cuyas caras fueron pulidas con pasta de diamante hasta $1 \mu\text{m}$. Los ensayos se realizaron en una máquina universal de ensayos mecánicos Instron modelo 1165. Con anterioridad a la realización de los mismos, se realizaron ensayos de calibración con vistas a determinar de forma precisa el comportamiento del dispositivo experimental y poder separarlo del de las muestras. En los ensayos de relajación, una vez alcanzada la temperatura del ensayo, la muestra es cargada hasta la tensión deseada mediante el desplazamiento de la travesa de la máquina a velocidad constante, una vez alcanzado dicho nivel, la travesa se detiene y se registra la variación de la carga que registra la célula de carga en función del tiempo. Estas curvas carga frente a tiempo se manipulan adecuadamente junto con las curvas de calibración del dispositivo experimental para obtener las curvas velocidad de deformación-tensión a la temperatura del ensayo. Los detalles de cómo se lleva a cabo el análisis pueden verse en la referencia [4].

2.3 Ensayos de fluencia

Para los ensayos de fluencia se prepararon las muestras del mismo modo que para los ensayos de relajación de tensiones, se llevaron a cabo en una máquina prototipo que permite manualmente controlar la carga que en cada momento se aplica sobre la muestra. Debido a las características del dispositivo experimental, usualmente se llevan a cabo ensayos largos variando las condiciones de sollicitación (carga o temperatura), lo cual permite la determinación de los parámetros de fluencia en

distintas condiciones en un solo ensayo. Los detalles de la realización de este tipo de ensayos también pueden consultarse en otras referencias [5-7]. Este tipo de ensayos suele tener una duración considerable para las velocidades de deformación plástica usuales de los materiales cerámicos y necesitar una sustancial acumulación de deformación para poder obtener resultados fiables, en nuestro caso se han empleado como soporte de los resultados observados en los ensayos de relajación, ya que estos ensayos son mucho más sencillos de interpretar. Sin embargo, la prolongada permanencia de las muestras a elevadas temperaturas ha producido, en el caso de las muestras estudiadas aquí, una notable variación en sus características microestructurales que parecen indicar la no idoneidad de este tipo de ensayos en nuestro caso. En cualquier caso, los resultados obtenidos son consistentes con los obtenidos anteriormente.

3. Resultados Experimentales

Los ensayos de relajación de tensiones se han llevado a cabo en aire a temperaturas entre 950 y 1100°C . La figura 4 muestra una curva típica de relajación, carga frente a tiempo, obtenida de una muestra ensayada a 1000°C . Una vez convertidas estas curvas en velocidad de deformación frente a tensión, se representan en la figura 5 para las temperaturas empleadas en nuestro estudio. Se admite que el material deforma plásticamente de acuerdo con la ecuación clásica de fluencia:

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \frac{\sigma^n}{d^p} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

donde A es una constante, d es el tamaño de grano y T la temperatura, n y p son los exponentes de tensión y tamaño de grano, respectivamente, y Q es la energía de activación del proceso. R es la constante universal de los gases y el resto de los símbolos tienen sus significados habituales.

El material muestra un significativo comportamiento plástico a temperaturas tan bajas como 950°C , con un comportamiento muy sensible a la temperatura. A temperaturas alrededor de 1000°C el comportamiento plástico se caracteriza por

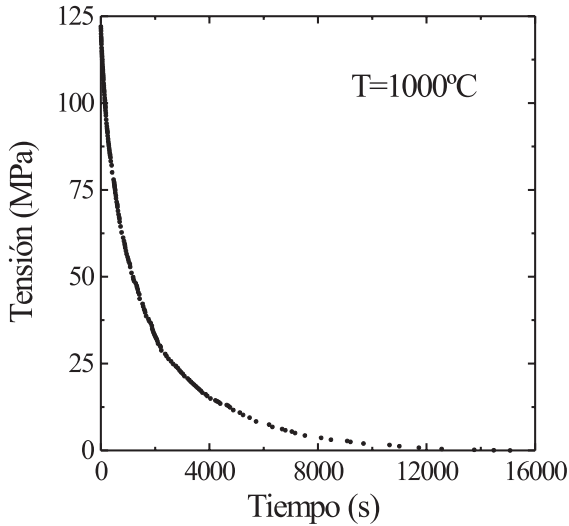


Figura 4. Curva de relajación de tensiones a 1000°C de un muestra cargada inicialmente hasta 125 MPa. La tensión relaja a cero en aproximadamente 12000 s (3 horas).

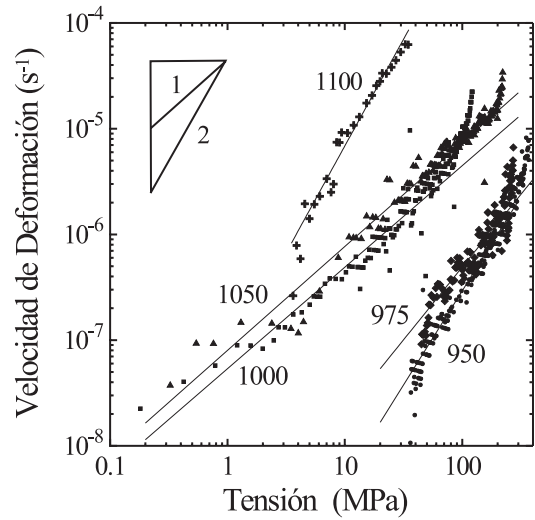


Figura 5. Curvas velocidad de deformación frente a tensión deducidas de los ensayos de relajación a temperaturas entre 950 y 1100°C.

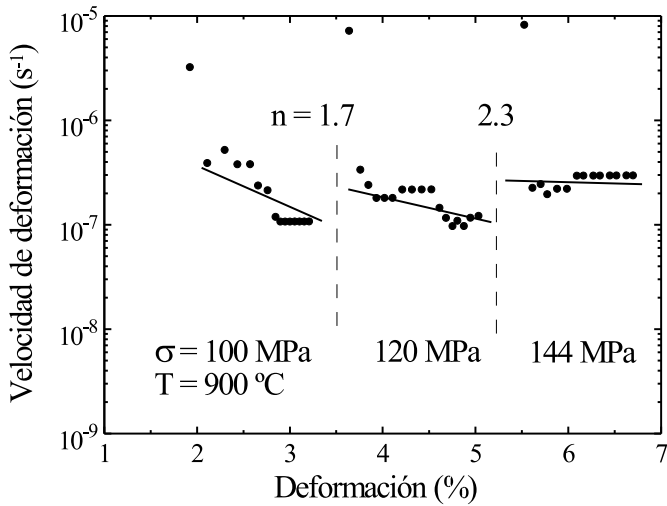


Figura 6. Ensayo de fluencia realizado a 900 °C y a tensiones entre 100 y 144 MPa, las determinaciones de n indican un mecanismo con n = 2.

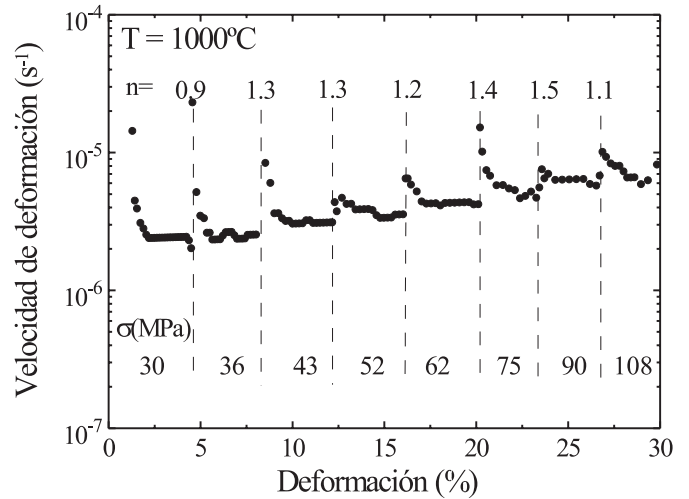


Figura 7. Ensayo de fluencia realizado a 1000°C y a tensiones entre 30 y 108 MPa, en este caso los resultados son consistentes con mecanismo con n = 1.

un exponente de tensión cercano a 1 en un rango de tensiones bastante amplio, pero tanto por debajo como por encima de esta temperatura se observan valores del exponente de tensión cercanos a 2. Este comportamiento está en claro contraste con el de la alúmina pura de un tamaño de grano similar, que necesita temperaturas por encima de 1400°C para mostrar cierta plasticidad.

Dado que la presencia de fluencia primaria puede afectar las curvas obtenidas, se ha intentado reproducir las condiciones en ensayos a carga constante, donde puede confirmarse si el material ha alcanzado o no el estado estacionario de deformación (fluencia secundaria). En la figura 6 se muestra un ensayo de fluencia sobre una muestra ensayada a 900°C hasta un 7%, se observa la existencia de estados estacionarios bien definidos así como la ausencia de fluencia primaria. En este ensayo se muestran dos determinaciones del exponente de tensión mediante saltos de carga que proporcionaron valores en torno a 2, tal y como se obtuvo anteriormente en los ensayos de relajación de tensiones.

La figura 7 presenta un ensayo de fluencia realizado a 1000°C en un rango de tensiones entre 30 y 108 MPa hasta una deformación total del 30%. De nuevo se observan estados estacionarios bien definidos con ausencia de fluencia primaria. En este caso, se realizaron varias determinaciones del exponente de tensión que proporcionaron valores en torno a 1.

Aun cuando las curvas de fluencia de las figuras 6 y 7 pudieran dar la impresión de la existencia de fluencia primaria al comienzo de cada tramo, los valores estacionarios de la velocidad de deformación en estos ensayos están en buen acuerdo con los obtenidos en los ensayos de relajación. En los distintos ensayos de relajación llevados a cabo no se puede descartar totalmente la presencia de fluencia primaria, aunque la presencia de ésta estaría restringida a los primeros instantes del ensayo. Puede observarse en la figura 5 que los datos de deformación se desvían a tensiones elevadas (inicio de los ensayos) del comportamiento exhibido a tensiones medias y bajas. Este efecto puede llevar incluso al corte de las curvas velocidad de deformación-tensión correspondientes a dos temperaturas

distintas, como se observa en la figura para 1000 y 1050°C. Es posible que este comportamiento sea causado por la existencia de fluencia primaria, por este motivo, las regiones de altas tensiones han sido excluidas de los análisis presentados en este estudio, en particular, de la determinación de los exponentes de tensión.

Se intentó reproducir el comportamiento observado en los ensayos de relajación a temperaturas alrededor de 1100°C en ensayos de fluencia, pero el deterioro de las muestras durante la realización de los mismos impidió obtener ningún resultado fiable.

La microestructura de las muestras tras la realización de los ensayos de deformación mostró que las muestras ensayadas a temperaturas inferiores a 1100°C presentaban una superficie ennegrecida mientras que el interior se presentaba inalterado en TEM. Por otra parte, las muestras deformadas a 1100°C o más presentaron una superficie muy alterada y en el caso de ensayos de duración prolongada, una aparente fusión de las mismas.

4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El resultado de los ensayos de deformación plástica y de la caracterización microestructural de este tipo de materiales puede resumirse de la siguiente forma.

El material deforma a velocidades significativamente más elevadas que la Al_2O_3 convencional, presentándose el comportamiento plástico a temperaturas tan bajas como 900°C. Por encima de esta temperatura se observan tres tipos de deformación diferente, a temperaturas del orden de 1000°C el material deforma con un exponente de tensión próximo a la unidad, mientras que a temperaturas por debajo de este valor se observa un mecanismo con n próximo a 2. Estos resultados junto con las observaciones microestructurales son compatibles con una deformación por deslizamiento de fronteras de grano con dos acomodaciones diferentes dependiendo de la temperatura.

A temperaturas próximas y por encima de 1100°C se observa una desestabilización del material acompañada de una significativa degradación. La causa podría ser la reducción del cobre a dichas temperaturas cambiando su estado de oxidación de Cu^{2+} a Cu^{1+} , ya que este estado de oxidación es el más estable a temperaturas elevadas [8, 9], como consecuencia de este hecho, el balance que existía en la red que permitía la alta solubilidad de los dopantes se rompe y éstos son segregados. Como consecuencia de la segregación, se puede prever la formación de una tercera fase en el compuesto rica en Cu y de bajo punto de fusión, como por ejemplo $CuAlO_2$ cuyo punto de fusión está ligeramente por encima de 1200°C [8, 9]. En este momento, esto es sólo una conjetura que deberá confirmarse y completarse con una explicación para el destino del otro dopante, el titanio. Aún así, esta explicación es consistente tanto con el cambio de color de las muestras como con los evidentes signos de fusión que se observan a estas temperaturas. También esta alteración microestructural explicaría los problemas que hemos encontrado al realizar los ataques térmicos para las muestras de barrido, la aparición de la nueva fase en las superficies acaba enmascarando completamente las características de ésta que se pretendían observar.

Como conclusiones de este estudio podrían señalarse las siguientes:

Se demuestra la elevada solubilidad de CuO y TiO_2 en cantidades equimolares en Al_2O_3 , con consecuencias tales como disminución de la temperatura de sinterización del material resultante. El material resultante, en el cual los dopantes se hallan completamente incorporados dentro de la red, presenta estabilidad a temperaturas por debajo de 1100°C aproximadamente, descomponiéndose y degradándose por encima de esta temperatura.

En su rango de estabilidad el material obtenido presenta un incremento notable en sus propiedades plásticas, deformando sin degradación aparente a temperaturas tan bajas como 900°C. Dentro del rango de deformación plástica sin degradación, se observan dos mecanismos de deformación diferentes compatibles con una deformación por deslizamiento de fronteras de grano, con $n = 1$ a las temperaturas más altas y $n = 2$ a las más bajas. Dado que el estrecho margen de temperaturas ha impedido la determinación de las energías de activación no se ha podido identificar el mecanismo de acomodación imperante en cada caso.

El estudio de este sistema continua en la actualidad para dar respuesta a las cuestiones que aún quedan pendientes, entre esas cuestiones cabe señalar las siguientes: caracterización de fase rica en Cu que se forma a altas temperaturas, medida de las energías de activación de cada mecanismo e identificación de los mismos, estudio de otros sistemas de dopantes que reproduzcan las propiedades de este sistema pero que produzcan materiales más estables [10].

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado dentro del proyecto MAT2000-1117 financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología.

BIBLIOGRAFÍA

1. Cannon, W. R., "High Creep Ductility in Alumina Containing Compensating Additives", pp. 741-49 en *Advances in Ceramics Vol. 10: Structure and Properties of MgO and Al_2O_3 Ceramics*. Editado por W. D. Kingery, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 1984.
2. Claussen, N., Wu, S. y Holtz, D., "Reaction Bonding of Aluminum Oxide (RBAO) Composites: Processing, Reaction Mechanisms and Properties", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 14, 97-109, (1994).
3. Claussen, N., Janssen, R. y Holz, D., "Reaction Bonding of Aluminum Oxide (RBAO)", *J. Ceram. Soc. Jap.*, 103 [8], 749-758, (1995).
4. A. Morales-Rodríguez, A. Bravo-León, M. Jiménez-Melendo y A. Domínguez-Rodríguez, "High Temperature Stress Relaxation in Ti- and Cu-Doped Reaction Bonded Al_2O_3 ", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 2641-2645, (2002).
5. Hart, E. W. y Solomon, H. D., "Load Relaxation Studies of Polycrystalline High Purity Aluminum", *Acta Metall.*, 21, 295-307 (1973).
6. Woodford, D. A., Vansteel D. R. y Hyder, M. J., "Tensile Stress Relaxation of Alumina at High Temperature", *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, [12], 3142-3144 (1991).
7. Woodford, D. A., "Stress Relaxation, Creep Recovery, and Newtonian Viscous Flow in Silicon Nitride", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [9], 2327-32, (1998).
8. S. K. Misra y A. C. D. Chaklader, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 [10], 509 (1963).
9. A. M. M. Gadalla y J. White, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 63 [1] 57 (1964).
10. Ikuma, Y. y Gordon, R. S., "Effect of Doping Simultaneously with Iron and Titanium on the Diffusional Creep of Polycrystalline Al_2O_3 ", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 66 [2] 139-47 (1983).

Recibido: 17.02.03

Aceptado: 05.06.03