

## CONFIGURACION DE FISURAS EN Y-PSZ

Martínez Fernández J., Jiménez Melendo M., Domínguez Rodríguez A.,  
Márquez Delgado R.

Departamento de Física de la Materia Condensada  
Facultad de Física (Universidad de Sevilla)  
Apdo. 1065 41080-SEVILLA

Resumen- La microdureza Vickers de monocristales de 4.5 mol % de Y-PSZ ha sido estudiada hasta temperaturas de 1000°C. Se utilizaron dos clases de muestras: brutas de fabricación y sometidas a un tratamiento de recocido (envejecido) a 1600°C durante 150 horas. Las partículas tetragonales se desarrollan en toda la muestra, alcanzan tamaños de hasta 1  $\mu\text{m}$  durante el recocido y no se transforman en monoclinico durante el enfriamiento debido a que la temperatura de transformación ( $M_s$ ) es inferior a la temperatura ambiente.

Las indentaciones sobre planos (100) en muestras brutas de fabricación vienen acompañadas por fisuras para temperaturas < 600°C. Por encima de esta temperatura, la activación de dislocaciones se hace muy importante controlando el comportamiento mecánico del material. La fisuración es inexistente en muestras recocidas debido a la transformación tenaz.

Abstract- The microhardness of 4.5 mol % Y-PSZ single crystals was measured at temperatures up to 1000°C with a Vickers diamond indenter. Two kind of samples were used: as-received and after annealing at 1600°C for 150 hours. The tetragonal particles coarse up to about 1  $\mu\text{m}$  during annealing and do not transform to monoclinic by cooling because their  $M_s$  temperature is still bellow room temperature.

Indentation on the (100) planes in as-received samples is accompanied by cracking at temperatures < 600°C. Above this temperature the activation of dislocations became important controlling the mechanical behavior. Cracking is much less prevalent in annealing samples due to transformation toughening.

## I- INTRODUCCION

Como es bien sabido, materiales cerámicos basados en aleaciones de  $\text{ZrO}_2$  están adquiriendo una gran importancia en la actualidad en aplicaciones tales como sensores de oxígeno debido a su buena conductividad electrolítica, etc, pero sobre todo por sus características de protección y alta dureza, debido a la transformación tenaz que experimenta por el cambio de la fase tetragonal a monoclinica de las partículas de  $\text{ZrO}_2$  (transformación martensítica),

produciendo una compresión sobre las superficies de fisura, que obstaculiza su propagación. Este aumento de tenacidad ha sido ampliamente estudiado en zirconias parcialmente estabilizadas con magnesio (Mg-PSZ) y con CaO (Ca-PSZ) [1-3], estableciéndose el tratamiento de envejecimiento adecuado para que el tamaño de las partículas tetragonales sea el óptimo para su transformación tenaz por el campo de tensiones alrededor de la punta de fisura. Este tamaño óptimo resulta al mismo tiempo crítico, ya que si las partículas

tetraagonales sobrepasan el mismo (aproximadamente 100 nm en Mg-PSZ), se transforman durante el enfriamiento y el material pierde su tenacidad. Esta limitación ha supuesto que la zirconia más estudiada hasta ahora (Mg-PSZ) no pueda ser utilizada en aplicaciones a altas temperaturas y con ciclos térmicos.

En este aspecto el  $ZrO_2$  parcialmente estabilizado con  $Y_2O_3$  (Y-PSZ) se presenta como una aleación con futuro, (buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas [4-7] y posibilidades de ciclaje térmico), debido a la estabilidad de las partículas tetraagonales que pueden alcanzar tamaños de algunas micras sin que se transformen en monoclinicas durante el enfriamiento.

Como es sabido la microdureza es una de las mejores técnicas para el estudio de muchos aspectos del comportamiento mecánico de un sólido, debido, aparte de la información que suministra, a varias razones, entre las que podemos destacar la no destructividad del ensayo y la poca cantidad de material necesario para obtener información.

Estas ventajas, nos han llevado a la realización de un estudio de microdureza Vickers en monocristales de  $ZrO_2$  dopados con 4.5 mol% de  $Y_2O_3$  para temperaturas de hasta 1000 °C, del que damos cuenta a continuación y que queda enmarcado dentro de un proyecto más amplio, asociado a ese interés que presenta el conocimiento de las propiedades mecánicas del sistema Y-PSZ.

## II- METODO EXPERIMENTAL

Los monocristales utilizados se han crecido por la técnica de "skull melting". Las muestras orientadas por el método Laue de difracción de rayos-X según los planos {100} y {111}, se cortaron en una sierra de disco adiamantado con dimensiones aproximadas de 10x5x3 mm y se pulieron con pasta adiamantada hasta 1  $\mu$ m.

Se han utilizado dos clases de muestras diferentes: a) brutas de fabricación (as-received), y b) muestras que se sometieron a un tratamiento de envejecimiento de 150 hr

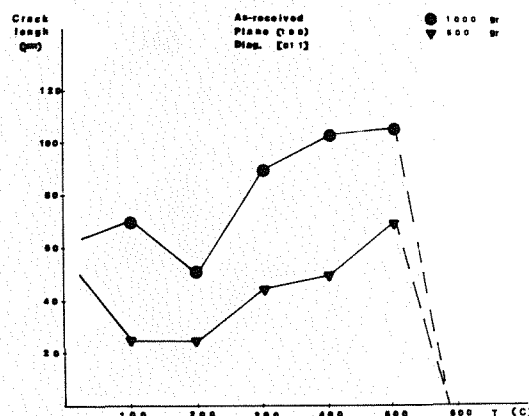


Figura 1- Representación de la longitud de fractura frente a la temperatura para 500 y 1000 g. en el plano {100}.

a 1600 °C, lo que produce una alteración en la microestructura del material (apartado IV-C).

El estudio de fractura se ha realizado mediante indentaciones Vickers usando un microindentor de alta temperatura (Nikon Inc. Tokyo, Japón). Debido a las especificaciones propias del microindentor las muestras se montaron en bloques de alúmina de 3 mm de grosor y se pegaron con cemento de alúmina de alta temperatura (AREMCO Products, Inc. Ossining, Nueva York). Las indentaciones se hicieron desde la temperatura ambiente hasta 1000 °C, con intervalos de 100 °C, el tiempo de indentación fue de 15 s, las cargas utilizadas de 500 y 1000 g, y todos los ensayos se realizaron en vacío ( $10^{-4}$  Pa).

Las longitudes de la diagonal de la indentación y de la fisura fueron medidas in-situ mediante un microscopio óptico adaptado al microindentor.

Para la observación mediante microscopía electrónica de transmisión de la zona cercana a la indentación, se han cortado láminas circulares de 1 mm de espesor, y, una vez pulidas con pasta adiamantada hasta 1  $\mu$ m, se han realizado indentaciones sobre una de sus caras formando una matriz de unas 100 indentaciones. Se han adelgazado con las

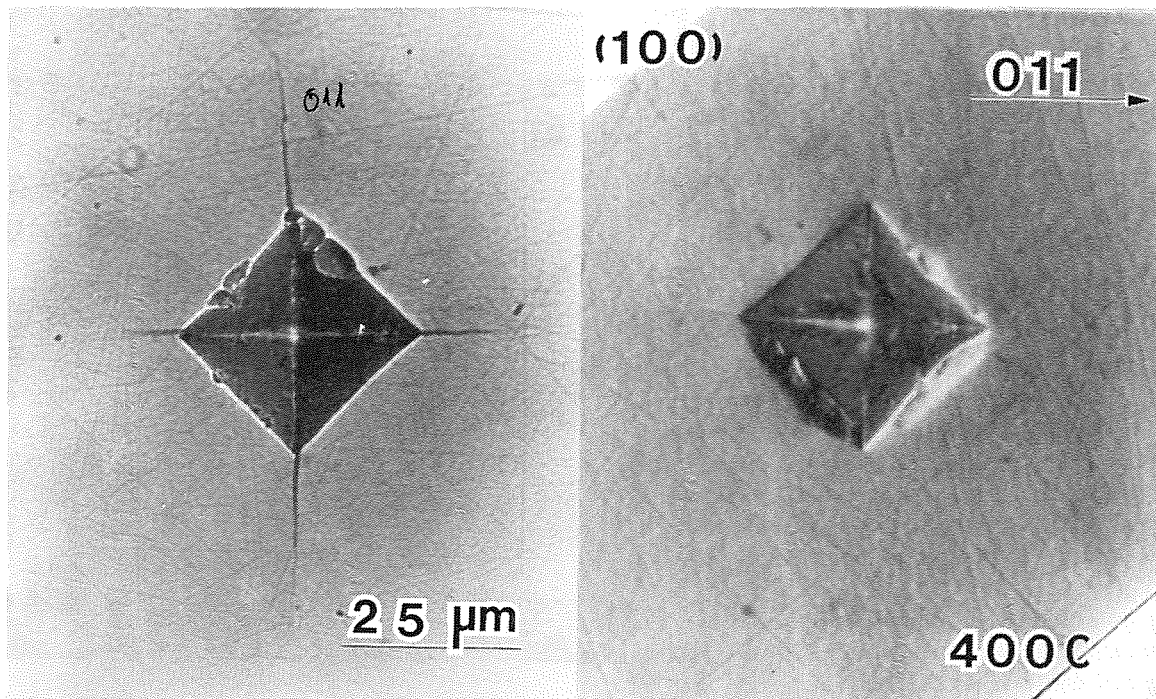


Figura 2- Microindentaciones sobre el plano {100} y con la diagonal del indente en la dirección <110> a 400 °C. A) material as-received, B) material recocido 150 horas a 1600 °C.

técnicas habituales por la cara sin indentaciones, realizando el acabado final hasta la transparencia electrónica en un adelgazador iónico. El bombardeo iónico durante un cierto tiempo se hizo por las dos caras para eliminar los efectos del pulido. Para evitar los efectos de carga durante la observación en el microscopio electrónico, se depositó sobre las láminas una delgada capa ( $\approx 5\text{nm}$ ) de carbón. Las muestras se observaron en un microscopio Hitachi H800-2 a 200 KV usando técnicas convencionales.

### III- RESULTADOS

#### A- Configuración de fisuras

##### - Plano {100}

Las indentaciones se han realizado con las diagonales del indente según la dirección <110>. Alrededor de las indentaciones aparecen fisuras simétricas de tipo radial en las direcciones <110> y en ningún caso se han encontrado fisuras laterales. Se realizó una

experiencia con las diagonales del indente en la dirección <100> en la que sí se observaron estas fisuras laterales.

La longitud de fisura se ha tomado, según el criterio tradicional [8], como dos veces la distancia del centro de la indentación al fin de la fisura. La longitud de fisura para las muestras as-received (figura 1) aumenta con la temperatura hasta 500 °C, temperatura a partir de la cual las fisuras empiezan a desaparecer. Con el aumento de la carga aplicada, la longitud de fisura aumenta (figura 1) pero el comportamiento cualitativo sigue siendo el mismo.

Para las muestras recocidas, no se observan fisuras en todo el rango de temperaturas estudiado. La figura 2 muestra dos indentaciones con la misma dirección de la diagonal, realizadas con una carga de 1000 g y a una temperatura de 400 °C. Una se refiere al caso en el que la indentación se ha realizado sobre una muestra as-received, observándose fisuras radiales muy bien definidas, mientras que en la otra,

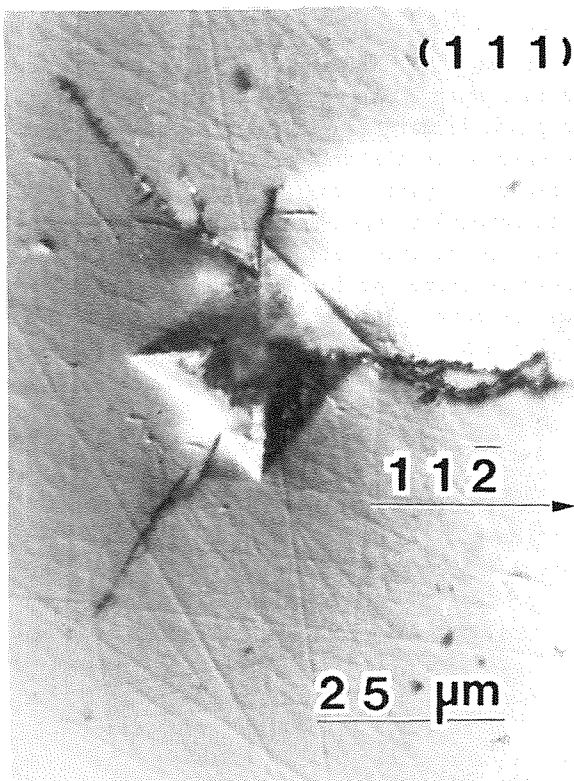


Figura 3- Microindentación realizada a temperatura ambiente sobre el plano  $\{111\}$  en una muestra as-received.

correspondiente a una muestra recocida, estas no aparecen. Este mismo comportamiento se presenta cuando las indentaciones se realizan con cargas de 500 g.

#### - Plano $\{111\}$

En el plano  $\{111\}$  sólo aparecen fisuras radiales a temperatura ambiente y en muestras as-received; no se han observado fisuras en los demás casos. La configuración de fisuras presenta un aspecto muy particular, que se muestra en la figura 3, y en el que se aprecia cómo estas no parten necesariamente de las esquinas de la indentación, sino que se sitúa en las tres direcciones  $\langle 112 \rangle$  que hay en este plano. En algún caso aislado aparecieron fisuras en las esquinas.

#### B- Microdureza Vickers

Se observa que el tamaño de la indentación

aumenta con la temperatura; comprobándose, por tanto, que el valor de la microdureza disminuye con la temperatura, pasando de aproximadamente 15 GPa a temperatura ambiente a unos 3 GPa a 1000 °C. Se produce un cambio de pendiente entre 500 y 600 °C, tanto en las muestras as-received como en las recocidas, y para los planos y cargas estudiados (figura 4).

La microdureza Vickers decrece ligeramente con el recocido para todo el rango de temperatura y para los dos planos estudiados, e independientemente de la carga (fig. 4).

#### IV- DISCUSION Y CONCLUSIONES

##### A- Simetría de fractura

El comportamiento de fractura en el plano  $\{100\}$  para las muestras as-received es similar al encontrado por Pajares et al [9] en un estudio a temperatura ambiente en el  $ZrO_2$  totalmente estabilizado con  $Y_2O_3$ .

En el plano (100), las fisuras radiales que aparecen según direcciones  $\langle 110 \rangle$  son sensiblemente más grandes que las que aparecen según direcciones  $\langle 100 \rangle$ . Según la estructura del  $ZrO_2$ , los planos (110) (que son los que dejan trazas  $\langle 110 \rangle$  en la cara donde se hace la impronta) son neutros y con una separación interplanar de  $\sqrt{2}a/4$ , siendo  $a$  el parámetro cristalino de valor 5.12 Å. Esta neutralidad de los planos, junto con el valor de su separación, hace que estén unidos por fuerzas de enlaces débiles, por lo que las fisuras pueden propagarse fácilmente en estas direcciones y de esta forma relajar las tensiones. En el caso de las fisuras radiales que aparecen en las direcciones  $\langle 100 \rangle$ , los planos (100), que son los que dejan estas trazas, tienen carga eléctrica neta alternante y su distancia interplanar es  $a/4$ , de donde la existencia de fuertes fuerzas electrostáticas de forma que las fisuras radiales se propagan con dificultad y sea necesario que se desarrollen fisuras laterales como mecanismo adicional de relajación de tensiones.

En el caso de indentaciones en el plano  $\{111\}$

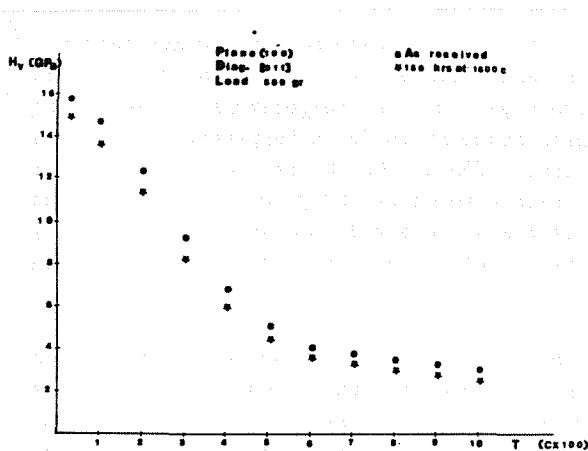


Figura 4- Representación de la microdureza Vickers frente a la temperatura.

aparecen fisuras radiales según direcciones  $\langle 112 \rangle$  que corresponden a las trazas de planos tipo  $\{110\}$ , estas no parten necesariamente de las esquinas del indente (figura 3), que es donde hay mayor concentración de tensiones. Vemos pues como las fuerzas de enlace entre planos contiguos pueden explicar la configuración de fisuras alrededor de las impresas.

#### B- Transición frágil-dúctil

En todos los experimentos realizados no se presentan fisuras para temperaturas superiores a 600 °C, con independencia de la carga utilizada, lo que nos indica que, a partir de esta temperatura los procesos de deformación plástica empiezan a ser importantes y no se crean acúmulos de tensiones suficientes para producir fracturas; dicho de otra manera, a partir de este punto la tensión de deformación plástica es inferior a la de fractura.

La temperatura de transición frágil-dúctil (TTFD) a 600 °C también se encuentra apoyada por el hecho de que hay un cambio de pendiente en la curva de microdureza Vickers frente a la temperatura, lo que indica un cambio en el mecanismo de acomodación de las tensiones.

El que una fisura se propague o no en un

material depende de la plasticidad del mismo. La propagación de la fisura es consecuencia de la competición entre la fuerza de cohesión en punta de fisura y la fuerza necesaria para la emisión de dislocaciones [10], o la fuerza necesaria para que tenga lugar la transformación tenaz, en el caso de que ésta pueda producirse en el material. En las muestras brutas de fabricación, no pensamos que las partículas tetragonales ( $d \approx 100$  nm) [11] puedan transformarse en monoclinicas, de aquí que en este apartado hablaremos únicamente de dislocaciones.

Si el factor de intensidad de tensiones para la fractura se alcanza antes que la tensión crítica para la emisión de dislocaciones, el material se comporta como frágil. Pero, si hay emisión de dislocaciones, debido al campo de tensiones, la punta de fisura se verá modificada en primer lugar por el campo de tensiones creado por las dislocaciones que se opone al de punta de fisura reduciéndolo y, en segundo lugar, la emisión de una dislocación puede redondear la punta de fisura y disminuir de esta forma el campo de tensiones [10] (este último fenómeno se conoce como "crack tip blunting").

De esta forma, puede relacionarse la transformación frágil-dúctil con el rápido aumento de la densidad de dislocaciones en el material. Un estudio de la TTFD en  $ZrO_2$  estabilizado con 9.4 mol % de  $Y_2O_3$  (Y-PSZ), realizado por Morsher [12], ha puesto de manifiesto que a partir de 600 °C, que es cuando las fisuras empiezan a desaparecer, se observa alrededor de las impresas líneas de deslizamiento, indicando una fuerte actividad de dislocaciones, lo que se ve corroborado por el revelado de dislocaciones, con la aparición de "rosetas" alrededor de las impresas, que aumentan su extensión cuando aumenta la temperatura.

Morsher encuentra que las fisuras aumentan de longitud cuando aumenta la temperatura hasta 500 °C, a partir de la cual disminuyen e incluso no aparecen de forma sistemática, hasta 800 °C, temperatura a la cual desaparecen completamente. Esta pequeña diferencia de comportamiento, comparado con la Y-PSZ puede deberse a la diferencia de plasticidad entre los dos sistemas, a la

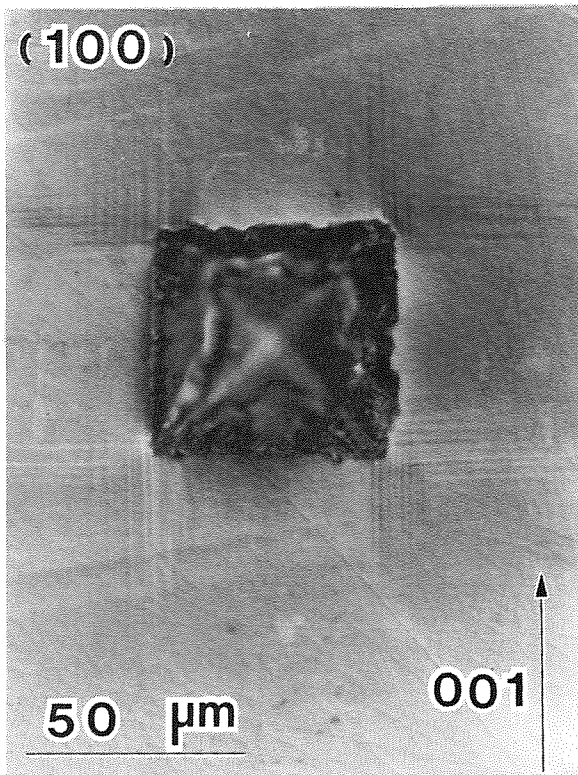


Figura 5- Microindentación realizada a 700 °C sobre el plano  $\{100\}$  con la diagonal en la dirección  $\langle 110 \rangle$ .

diferencia en la preparación de las superficies de las muestras, etc. De todas formas, no pensamos que este hecho sea demasiado importante, y lo realmente significativo es la fuerte actividad de dislocaciones cuando el material se hace dúctil. Queda, no obstante, pendiente de explicar el crecimiento de las fisuras cuando aumenta  $T$ .

Ingel et al. [5] obtienen una temperatura superior para la iniciación de la zona plástica, sin embargo este resultado no es sorprendente debido a que se obtiene con experimentos de flexión en tres puntas (compresión) a alta temperatura. La TTFD es dependiente tanto de la técnica utilizada como de la velocidad de deformación. St. John [14] encontró una diferencia en la temperatura de TFD mayor de 200 °C para el silicio cuando la velocidad de deformación aumentó dos órdenes de magnitud, y Puttick [15] encontró para el silicio que la TTFD determinada por indentaciones era menor que la calculada por ensayos de compresión a

velocidad constante.

#### C- Dependencia del tratamiento térmico

Como indicamos, anteriormente, en las muestras recocidas no ha aparecido fisuración en el rango de temperaturas y de cargas estudiado. Por otro lado, el valor y comportamiento de la microdureza  $H_v$  es muy parecido al de las muestras as-received.

El cambio de pendiente en la curva  $H_v-T$  (figura 4) indica un cambio de mecanismo en la plasticidad del Y-PSZ envejecido.

Para  $T \geq 600^\circ\text{C}$  se ha observado, al igual que en las muestras as-received o en Y-FSZ [12], una fuerte actividad de dislocaciones como lo indican las líneas de deslizamiento alrededor de las impresas (figura 5) o la fuerte densidad de dislocaciones observadas por MET (no presentado aquí).

Para  $T < 500^\circ\text{C}$  la no aparición de fisuras y líneas de deslizamiento indica una plasticidad no inducida por dislocaciones y que se debe, como veremos a continuación, a la transformación martensítica de las partículas tetragonales a monoclinicas.

Las muestras as-received están constituidas por una fase tetragonal  $t'$ , no transformable a monoclinica y caracterizada por dominios de antifase, y de finas partículas tetragonales  $t$ , formadas durante el enfriamiento en el proceso de crecimiento cristalino y que pueden transformarse en monoclinicas [11,15]. Durante un tratamiento de recocido (envejecimiento), la fase  $t'$  se descompone por difusión en la fase  $t$  (más pobre en Itrio), con lo que estas finas partículas existentes en las muestras as-received crecen, y en una fase cúbica  $c$  (rica en Itrio). Las concentraciones en Itrio de las fases  $t$  y  $c$  dependen de la temperatura de recocido. En nuestro caso, este tratamiento es a 1600 °C durante 150 hrs, por lo que la fase  $t$  tiene un contenido en Itrio del orden del 4 % en peso y pueden alcanzar un tamaño de aproximadamente de una 1  $\mu\text{m}$ , y la fase cúbica  $c$  un contenido del 12% en peso.

Aunque estas partículas son muy estables y no



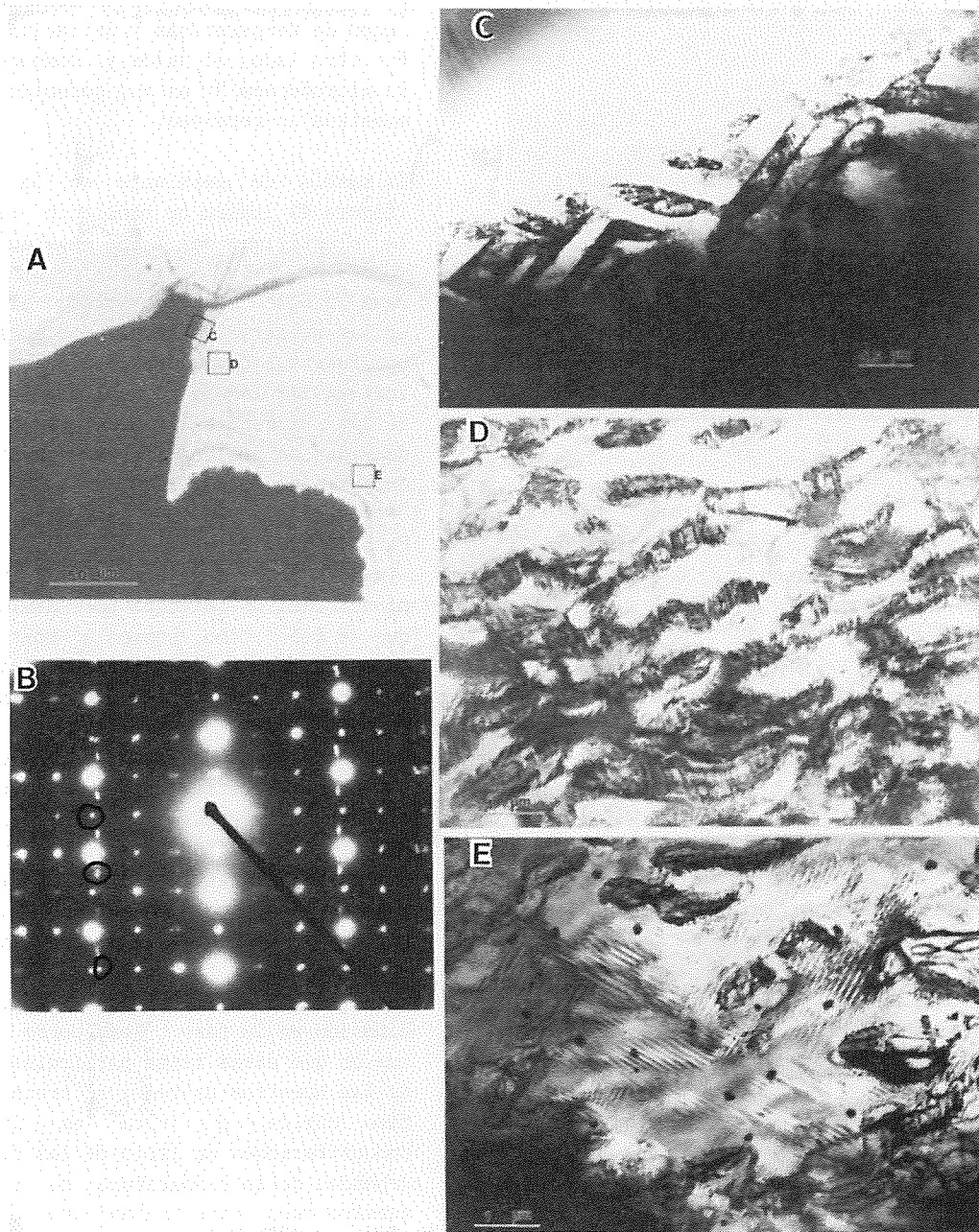


Figura 6- A) Fotografía de una indentación con una zona cercana adelgazada, señalándose las zonas donde se han realizado las fotografías C,D y E. B) Diagrama de difracción de la zona B. C), D) y E) fotografías tomadas en el mismo borde de la indentación, a 25  $\mu\text{m}$  y a 200  $\mu\text{m}$  respectivamente.

sufren transformación durante el enfriamiento, si pueden transformarse debido al campo de tensiones en punta de fisura, por lo que el cambio de volumen ( $\approx 3\%$ ) cuando la partícula tetragonal se transforma a monoclinica (plasticidad por transformación), cierran las fisuras haciendo al material dúctil. Para comprobar esto se han hecho observaciones mediante microscopía electrónica de transmisión. En la figura 6A, vemos la muestra con una zona adelgazada cercana a una indentación realizada a temperatura ambiente sobre una muestra recocida. El diagrama de difracción (fig. 6B) revela la existencia de partículas monoclinicas en cantidad importante debido a la intensidad de los spots extras y en prácticamente todas sus variantes. Las fotografías 6C-6D están realizadas en el borde mismo de la indentación y a 25  $\mu\text{m}$  respectivamente, y contienen un 100% de las partículas tetragonales transformadas. Cuando nos alejamos de la indentación empiezan a aparecer "islotos" de partículas tetragonales no transformadas (fotografía 6E) lo que indica claramente que la transformación está restringida a una zona alrededor de la indentación, y, por lo tanto debida a la tensión en punta de fisura.

## V-REFERENCIAS

- [1] A.H. Heuer and L.W. Hobbs, *Advances in Ceramics*, Vol. 3: Science and Technology of Zirconia, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1981).
- [2] N. Claussen, M. Rhule, and A. H. Heuer, *Advances in Ceramics* Vol. 12: Science and Technology of Zirconia II, The Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1983).
- [3] S. Somiya, N. Yamamoto, H. Hanagida, *Advances in Ceramics*, Vol. 24: Science and Technology of Zirconia III, The Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio (1989).
- [4] A.H. Heuer, V. Lanteri y A. Domínguez Rodríguez, "High Temperature Precipitation Hardening of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Partially-Stabilized  $\text{ZrO}_2$  (Y-PSZ) Single Crystals", *Acta Metall.* Vol. 37, No. 2, pp. 559-567 (1989).
- [5] R. P. Ingel et al., "Physical, Microstructural, and Thermomechanical Properties of  $\text{ZrO}_2$  Single Crystals", (Ref. 1).
- [6] R. P. Ingel, K. Lewis, E. A. Bender y R. W. Rice, "Temperature Dependence of Strength and Fracture Toughness of  $\text{ZrO}_2$  Single Crystals", *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 [9] C-150 C-125 (1982).
- [7] J. Lankford, "Deformation and Fracture of Yttria-Stabilized  $\text{ZrO}_2$  Single Crystals", *J. Mater. Sci.*, [4] 1981-1989 (1986).
- [8] G. R. Anstis, P. Chantikul, E. R. Lawn, and D. B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurement", *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 [9] 533-38 (1981).
- [9] A. Pajares, F. Guiberteau, A. Domínguez Rodríguez y A. H. Heuer, "Microhardness and Fracture Toughness Anisotropy in Cubic Zirconium Oxide Single Crystals", *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [7] C-332-C-333 (1989).
- [10] G.C. Rybicki, Tesis de Master, Case western Reserve University (1988).
- [11] A. Domínguez Rodríguez, V. Lanteri y A. H. Heuer, "High-Temperature Precipitation Hardening of Two-Phase  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Partially-Stabilized  $\text{ZrO}_2$  Single Crystals: A First Report", *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 69, No. 3, p 285-7 (1986).
- [12] G. N. Morscher, Tesis de Master, Case Western Reserve University, Cleveland (Ohio, USA), 1989.
- [13] C. St. John, "The Brittle-Ductile Transition in Pre-Cleaved Silicon Single Crystals", *Phil. Mag.*, 32 [6] 1193-1212 (1975).
- [14] K. E. Puttick, "The Correlation of Fracture Transitions", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 13 [12] 2249-62 (1980).
- [15] V. Lanteri, R. Chaim, A. H. Heuer, "Phase Transformation and Microstructural Characterization of Alloys in the System  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ " (ref. 3).