

Materiales eutécticos de óxidos de circonio conformados por solidificación direccional con láser

R.I. MERINO, V.M. ORERA, J.I. PEÑA Y G.F. DE LA FUENTE
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, C.S.I.C.-Universidad de Zaragoza

Este trabajo trata la producción y caracterización de fibras de ZrO_2/CaO y ZrO_2/MgO en su composición eutéctica. Las fibras se fabricaron con el método de fusión zonal, técnica que proporciona una cristalización direccional a partir de una pequeña zona fundida permitiendo obtener un ordenamiento de las fases. Se describen la microestructura y propiedades de dichos compuestos y se discuten algunas de sus potenciales aplicaciones.

Palabras clave: eutécticos, ZrO_2/CaO , ZrO_2/MgO , fusión zonal láser.

Zirconium oxide based eutectic materials produced by the laser floating zone directional solidification

Laser floating zone has been used to produce ZrO_2/CaO and ZrO_2/MgO eutectic fibres. This technique provides a small molten zone very adequate for a proper directional solidification resulting on a well-aligned structure. The characterisation and properties of these composites are presented as well as a discussion of its potential applications.

Key words: eutectics, ZrO_2/CaO , ZrO_2/MgO , laser floating zone.

1. INTRODUCCION

El control de la microestructura durante la producción de un material es uno de los aspectos claves en la ciencia de materiales. De ella dependen aspectos tan importantes como sus propiedades mecánicas, estabilidad térmica, propiedades de transporte, ópticas, etc. Es un hecho conocido que en el caso de compuestos eutécticos se pueden conseguir especies con fases ordenadas mediante solidificación direccional (1).

En los casos más simples y dependiendo del área de la interfase por unidad de volumen, este ordenamiento consiste en una alternancia periódica de láminas perpendiculares al frente de crecimiento, cuando la fracción volúmica de la fase minoritaria es mayor que 0.3, o en una distribución ordenada de fibras embebidas en una matriz del material mayoritario, si la fase minoritaria tiene una fracción volúmica aproximadamente menor que 0.2.

En casos intermedios, dependiendo de las condiciones de crecimiento, se pueden encontrar ambas estructuras simultáneamente. En realidad, no sólo la composición, sino también la velocidad (R) y el gradiente de temperatura (G) en el crecimiento, pueden llegar a ser parámetros determinantes de la morfología y distribución de los componentes microestructurales (2).

En consecuencia, si el frente de crecimiento es estable, la forma de la interfase de solidificación se conserva invariable en el tiempo, dando lugar a las estructuras eutécticas periódicas anteriormente comentadas. De este modo, las estructuras simples, laminares o fibrosas, pueden caracterizarse, esencialmente, por un único parámetro, el espaciado entre láminas o

fibras. De hecho, la teoría de crecimiento eutéctico en condiciones estacionarias, permite obtener una relación entre la velocidad de crecimiento (R) y la distancia entre interfases (λ), $\lambda^2 R = \text{constante}$ (3). Sin embargo, resulta difícil evitar la presencia de fluctuaciones durante el crecimiento de los sistemas reales. Ello lleva a una variación en la anchura de las láminas en el frente de solidificación o a la generación o colapso de alguna de ellas, de forma que el esquema eutéctico se convierte en irregular.

Existen diversos métodos para la preparación de fibras cristalinas de materiales eutécticos, todas ellas tratando de conseguir frentes de crecimiento estables y altos gradientes térmicos, es decir, tratando de evitar el sobreenfriamiento constitucional. Estas condiciones se pueden establecer con la desigualdad $G/R > \Delta T/D$ (2), siendo ΔT el sobreenfriamiento debido a inevitables cambios en la composición de la mezcla y D el coeficiente de difusión. Resultan especialmente idóneas, las técnicas de crecimiento a partir de un fundido que además de estos requisitos minimicen los efectos de convección. Entre ellas destacan el método EFG (edge-defined, «film-fed growth») (4), el crecimiento a través de tubos capilares (5) o a través de un orificio (6) y el proceso de fusión zonal flotante (7). Este último constituye una herramienta ideal para la preparación de compuestos de alto punto de fusión ya que al no ser necesario el contacto con crisoles, se evita todo problema relativo a la contaminación, a la vez que se puede conseguir un pequeño volumen de material fundido, así como una alta estabilidad del frente de crecimiento. En nuestro instituto se ha montado una instalación para crecimiento de fibras cristalinas de materiales con alto punto de fusión y se han realizado

diversos ensayos de crecimiento de óxidos, incluyendo los de mezclas eutécticas.

Es de destacar que aunque ya se han explorado previamente una buena cantidad de materiales eutécticos de óxidos (8) crecidos por alguna de estas técnicas, no se han desarrollado, hasta la fecha, muchos dispositivos comerciales basados en ellos. Ello ha sido en parte debido a la gran dificultad en obtener materiales con estructuras eutécticas ordenadas a lo largo de dimensiones macroscópicas.

En este trabajo presentamos algunos de nuestros resultados sobre materiales eutécticos basados en óxido de circonio (ZrO_2/CaO -40 mol% y ZrO_2/MgO -50 mol%). Los óxidos basados en la circona presentan un conjunto de propiedades interesantes, entre las que destacan la conductividad iónica de oxígeno, el alto punto de fusión o la inercia química. Estas características los convierten en materiales muy adecuados para ser usados como electrólitos sólidos, sensores de oxígeno o materiales refractarios en aislamientos térmicos, así como en situaciones exigentes de temperatura o ambiente químico (9). Por otra parte, estos materiales eutécticos pueden competir favorablemente en cuanto a sus aplicaciones, con los monocristales o con las cerámicas de la misma composición. En efecto, aunque los monocristales de circona presenten, además de una gran dureza unas excelentes propiedades ópticas, tienen una gran fragilidad mecánica y poca resistencia a cambios bruscos de temperatura, lo que constituye un factor limitante para su uso en aplicaciones prácticas. Por otro lado, los materiales cerámicos, que son mucho más fáciles de producir, presentan a veces una baja estabilidad microestructural a altas temperaturas a la vez que su porosidad y deficiente unión entre los granos, pueden deteriorar sus propiedades macroscópicas.

Crecidos adecuadamente, los materiales eutécticos presentan baja porosidad, alta estabilidad microestructural y una buena conexión entre las fases, factores que les confieren unas buenas propiedades mecánicas. Si a ello se añaden las peculiares propiedades de la circona y la ventaja proporcionada por la ordenación estructural de las fases, cabe pensar en potenciales aplicaciones en dispositivos eléctricos y ópticos.

Algunas publicaciones previas (10-12) complementan el trabajo que se presenta en esta publicación.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los compuestos se prepararon por métodos cerámicos convencionales y las cerámicas resultantes se prensaron en forma de cilindros de 2 mm de diámetro y se sinterizaron a 1500 °C durante 16 h de forma que alcanzaron una densidad próxima a la teórica. Los cilindros así formados se utilizaron como precursores en el proceso de fusión zonal mediante láser.

El láser de CO_2 constituye una fuente de calor muy adecuada para producir la zona fundida flotante ya que se puede focalizar muy bien sobre la fibra creando así una zona fundida en prácticamente cualquier material. El sistema ya ha sido descrito en detalle anteriormente (13).

Debido a que se produce una concentración del calor en una región muy pequeña, lo cual permite conseguir un elevado y bien definido gradiente térmico (alrededor de 1000 °C/cm), los cristales pueden crecer a altas velocidades, del orden de las decenas de milímetros por hora, sin que aparezca sobreenfriamiento constitucional. No obstante, ello se logra a costa de un relativo aumento de tensión térmica y de la aparición de grietas, sobre todo, si el diámetro del cristal es demasiado grande.

En este sentido, parecería ventajoso el crecer cristales de pequeño diámetro, alrededor de 100 μm , ya que presentarían menos defectos, sin embargo, puesto que las fibras con diámetros en torno a las 2000 μm son más adecuadas para la investigación de sus propiedades mecánicas eléctricas y ópticas así como para el desarrollo de algunos dispositivos, nos hemos esforzado en conseguir fibras de ese grosor.

El crecimiento se llevó a cabo a velocidades en torno a los 50 mm/h y se obtuvieron muestras de unos 2 mm de diámetro y 40 mm de longitud. Se observó la microestructura mediante SEM y microscopía óptica. Para la caracterización eléctrica de las muestras se empleó la técnica de la impedancia compleja en un rango de frecuencias entre 10 Hz y 1 MHz y en un intervalo de temperaturas comprendido entre 300 y 900 °C. La composición de las estructuras se comprobó mediante espectroscopia Raman y EDX, todo ello en el ICMA. Las propiedades mecánicas se han medido en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (límite elástico) y en la Escuela de Caminos de la Universidad Politécnica de Madrid (resistencia a flexión). Los depósitos de YBCO por CVD se realizan en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

Los compuestos eutécticos de ZrO_2/CaO crecidos en nuestro laboratorio presentan una estructura de láminas bien alineadas, con espesor de 0.5 a 2 μm , tal como se muestra en la figura 1. La composición química de las fases obtenida

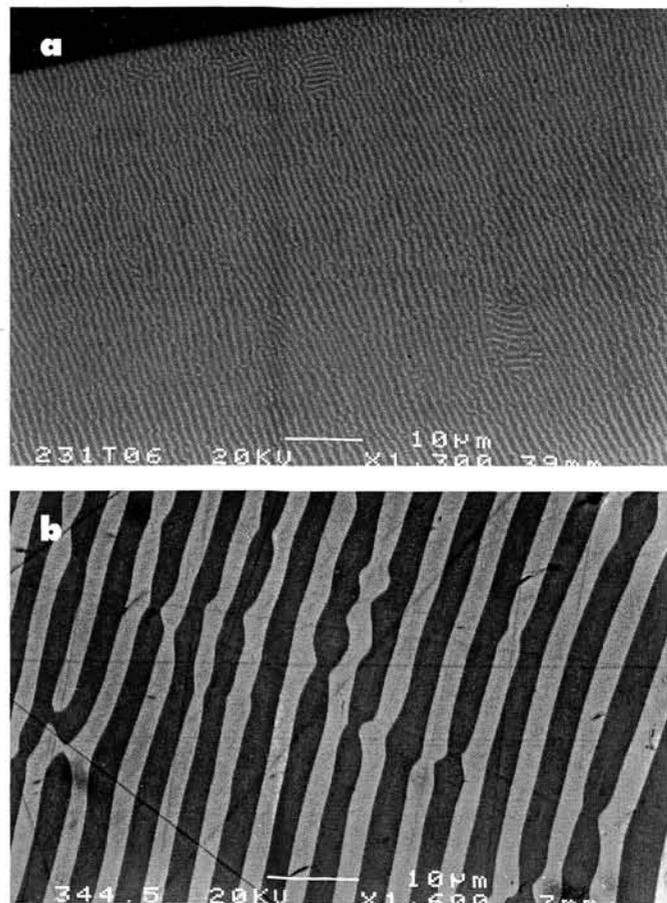


Fig 1. Micrografías SEM de dos muestras del eutéctico $CaZrO_3-ZrO_2(c)$ crecidos con distintas velocidades de estiramiento. Secciones transversales. A) y B)

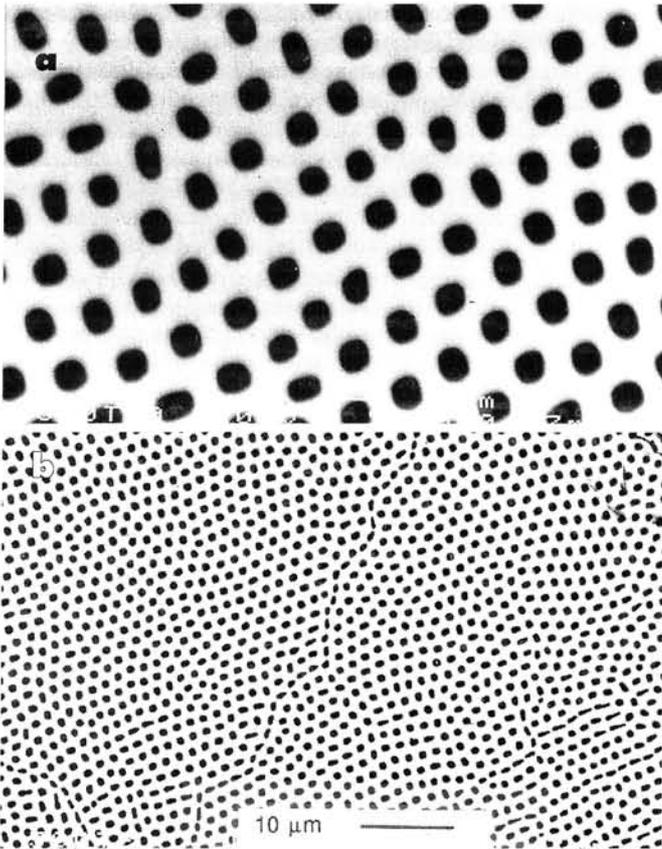


Fig. 2. Micrografías SEM de una sección transversal del eutéctico MgO-ZrO₂(c) crecido a 50 mm/h. A) y B) de la misma muestra presentando formación de estructuras laminares

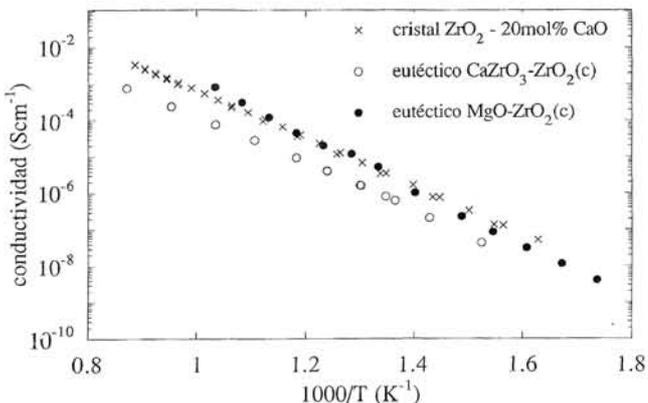


Fig. 3. Conductividad de las fibras eutécticas medida a lo largo del eje de la fibra. Con círculos huecos CaZrO₃-ZrO₂(c) y con círculos llenos MgO-ZrO₂(c). Como comparación se dibuja la conductividad de un monocristal de ZrO₂ con 20mo% CaO (aspas).

mediante EDX, da los siguientes resultados: las láminas claras corresponden a circona cúbica estabilizada (70 at. % de Zr y 30 at. % de Ca) mientras que las oscuras consisten en circonato de calcio ligeramente enriquecido en calcio (48 at. % de Zr y 52 at. % de Ca). Esta identificación de las fases se corresponden con los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman (10).

En la figura 2 se muestra la microestructura de una fibra de

ZrO₂/MgO crecida a 50 mm/h. La estructura de las fases es mayoritariamente fibrosa, con fibras paralelas al eje de crecimiento y sección aproximadamente circular, aunque en determinadas zonas se descubre una transición a laminar (no mostrado en la figura). Posiblemente un aumento en la velocidad de crecimiento favorezca la formación de láminas, como algunos autores han observado en el sistema CoO-ZrO₂ (Y₂O₃) (14), en el que la estructura laminar se estabilizaba por encima de 10 mm/h. En el caso que presentamos las fibras y las láminas oscuras corresponden a MgO, y la zona clara a circona cúbica estabilizada (80 át. % de Zr y 20 át. % de Mg).

En la figura 3 se presenta la conductividad de muestras eutécticas de aproximadamente 2 mm de espesor, comparadas con las de un monocristal de circona estabilizada con calcia crecido con el mismo procedimiento (composición de partida 20 mol% CaO). La extrapolación a 1000 °C de la conductividad de la muestra eutéctica de ZrO₂/CaO da un valor de $3 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. La energía de activación es de aproximadamente 1.34 eV. Para el eutéctico de ZrO₂/MgO, estos valores son $4.4 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y 1.4 eV respectivamente.

Una de las características más destacables de los materiales compuestos basados en cerámicas eutécticas es la mejora que se consigue en sus propiedades mecánicas. Concretamente, el compuesto ZrO₂/CaO resiste extraordinariamente bien el choque térmico, como se comprueba en las fibras en las que se congela la zona fundida (desde 2000 °C a temperatura ambiente en pocos segundos) sin que se generen grietas. Como ejemplo del reforzamiento mecánico, la fig. 4. nos muestra una imagen tomada mediante SEM de una zona de eutéctico ZrO₂/CaO en el que se ha producido una ruptura. Obsérvese como la fase de circona estabilizada, que presenta fractura concoidea, interrumpe las caras de fractura del CaZrO₃, que está maclado.

Como se ha comentado anteriormente, el principal problema que presenta la circona estabilizada en forma cristalina, es su fragilidad frente a choques mecánicos y térmicos. El eutéctico de ZrO₂/CaO mejora notablemente este comportamiento aunque sus propiedades conductoras no son excelentes, pero pueden resultar suficientes para muchos propósitos sobre todo en condiciones de alta temperatura o de exigencia mecánica. En la tabla I comparamos algunas propiedades de este eutéctico con las de monocristales o cerámicas de YSZ y con otros materiales convencionales. Hay que hacer notar que las medidas en el eutéctico se han realizado sobre muestras sin preparar. Medidas en probetas en las que se hayan eliminado fisuras superficiales y defectos mejorarán en gran medida estos resultados.

La peculiar distribución de fases en estos materiales induce a pensar en diversas aplicaciones ópticas. En el caso de que la estructura de fases sea en láminas, la diferencia entre sus índices de refracción (más acentuada en el caso del eutéctico ZrO₂/MgO) y el hecho de que las fases sean altamente transparentes proporciona un medio sencillo de fabricar baterías de guías de luz. Actualmente se están realizando estudios para investigar estos efectos, así como sobre eutécticos dopados con iones ópticamente activos que permitan la amplificación de luz.

Los materiales con gap fotónico están formados por materiales dieléctricos estructurados con una periodicidad comparable a la longitud de onda de la luz. Una estructura como la obtenida en los eutécticos con distribución de fases en forma de fibras, permitiría fabricar materiales que exhiban gaps fotónicos, es decir, materiales en los que para algunos rangos de

TABLA I
COMPARACIÓN DE DATOS TÉCNICOS DEL MATERIAL EUTÉCTICO

	Eutético CaO-ZrO ₂	YSZ (cerámica) 10% mol	YSZ (cristal) 10% mol	Acero Carbono medio	SiC	Alúmina
Módulo elástico (GPa)	125	150	330	207	410	390
Resistencia a Ruptura Flexión (MPa)	230	240	220	550	210-380 (tracción)	330
Densidad (gr/cm ³)	4.8	5.6	5.6	7.85	3.2	4.0
Coef Dilatación (x10 ⁶ grad ⁻¹)	10	10	10	11.3	4.5	8.0
Cond. térmica (W/mK)	2	2	2	50	90-160	30
Temperatura Máxima Utilización (C)	2200	2200	2200	1100	1650	1750
Resistencia choque térmico	Excelente	Buena	Pobre	Buena	Excelente*	Buena

* Muy mal comportamiento entre 900 y 1000 C debido a la existencia de una transición de fase.

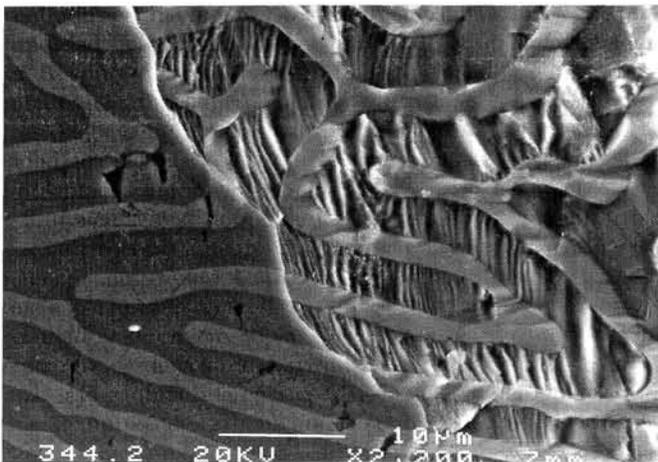


Fig 4. Micrografía SEM de una región fracturada del eutético CaZrO₃-ZrO₂ donde se observa el distinto comportamiento de las dos fases. CaZrO₃: fase escalonada; ZrO₂(c): fractura concoidea.

frecuencias no haya propagación (15). La fabricación de cristales fotónicos 2-D, infinitos en la tercera dimensión, posibilitaría el estudio de la propagación de las ondas en una fibra que actuaría como una de guía de onda con bajas pérdidas, dado que la luz sería incapaz de escapar a través del material fotónico.

También se están explorando, con éxito, otras posibles aplicaciones de estos eutéticos. En concreto, y ya que la YSZ monocristalina es un excelente sustrato para el YBa₂Cu₃O_{7- δ} (16) con relaciones de epitaxia [100]YBCO // [110]YSZ o [100]YBCO // [100]YSZ, esperamos poder realizar uniones débiles asociadas a fronteras de grano artificiales si reproducimos la microestructura del eutético en una lámina delgada de YBCO depositada por la técnica de CVD. Con ello se pretende optimizar las propiedades eléctricas del superconductor tales como la temperatura de transición superconductor, la densidad de corriente crítica o la resistencia superficial en el rango de las microondas.

4. CONCLUSIONES

Se ha comprobado lo adecuado de la técnica de fusión zonal mediante láser en la preparación de eutéticos basados en óxido de circonio. Los materiales crecidos hasta el momento muestran interesantes propiedades que hacen pensar en su utilización en dispositivos prácticos tanto en aplicaciones ópticas como electrónicas. Ello anima a continuar con el estudio de estos materiales así como la exploración de nuevas composiciones eutéticas de características similares.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la CICYT, proyecto N. MAT96-0225. Queremos agradecer la colaboración del Dr. Angel Larrea por las medidas de SEM y EDX, del Prof. A. Domínguez (Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla) y del Prof. J. Lorca y del Dr. J.I. Pastor (Escuela de Ingenieros de Caminos, U. Politécnica de Madrid) por las medidas de propiedades mecánicas, y del Prof. A. Figueres (Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona) por la fabricación y estudio de capas finas de superconductor. ♦

BIBLIOGRAFIA

1. W.J. Minford, R.C. Bradt and V.S. Stubican. «Crystallography and Microstructure of Directionally Solidified Oxide Eutectics» J. Am. Cer. Soc. **62** [3-4] 154-157 (1979)
2. R.L. Ashbrook. «Directional Solidified Ceramic Eutectics». J. Am. Cer. Soc. **60** [9-10] 428-435 (1977)
3. F.L. Kennard, R.C. Bradt and V.S. Stubican. «Eutectic Solidification of MgO - MgAl₂O₄». J. Am. Cer. Soc. **56** [11] 566-569 (1973).
4. H.E. LaBelle, Jr. «Growth of Controlled Profile Crystals from the Melt. Part II: Edge-Defined Film-Fed Growth (EFG)». Mat. Res. Bull. **6** 581-590 (1971)
5. Ming-Hsien Lin and Sindo Kou. «Crystal Pulling with Floating Wetted Shapers». J. Cryst. Growth. **132**, 467-470 (1993)
6. K. Muto and K. Awazu. «Growth of Yttrium Vanadate Crystal by Modified Floating Zone Technique». Jap. J. Appl. Phys. **8**, 1360-1361 (1969)
7. C.A. Burrus and J. Stone. «Single Crystal Fiber Devices: a Nd:YAG Fiber Laser». Appl. Phys. Letters, **26**, 318-320 (1975).

8. A. Revcolevschi, G. Dhalenne and D. Michel. «Interfaces in Directional Solidified Oxide-Oxide Eutectics». *Mater. Sci. Forum* **29**, 173-198 (1988)
9. N. Claussen, M. Rühle, A.H. Heuer (Eds), «Advances in ceramics, vol. 12, Science and Technology of Zirconia Sections IV and V». The American Ceramic Society Inc. 1984.
10. J.I. Peña, R.I. Merino, G.F. de la Fuente and V.M. Orera. «Aligned $ZrO_2(c)$ - $CaZrO_3$ eutectics grown by the laser floating zone method: electrical and optical properties». *Adv. Mater* **8** 909-912 (1996).
11. J.I. Peña, H. Miao, R.I. Merino, G.F. de la Fuente and V.M. Orera. «Polymer matrix synthesis of zirconia eutectics for directional solidification into single crystal fibers». *XIIIth International Symposium on the Reactivity of Solids* (Hamburg, September 8-12, 1996).
12. R.I. Merino, V.M. Orera, G.F. de la Fuente and J.I. Peña. «Conductivity and microstructure of LFZ produced ZrO_2 - CaO eutectics» *Proceedings of Electroceramics V, International Conference on Electronic Ceramics and Applications* (Aveiro, September 2-4, 1996).pp 131.
13. G.F. de la Fuente, J.C. Diez, L.A. Angurel, J.I. Peña, A. Sotelo and R. Navarro. «Wavelength Dependence in Laser Floating Zone Processing: a Case Study with Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors». *Adv. Mater.* **7** [10] 853-856 (1995).
14. G. Dhalenne, F. d'Yvoire, P. Berthet and A. Revcolevschi. «Electrochemical Oxidation of $CoO-ZrO_2(CaO)$ Lamellar Eutectic Structures to form aligned $Co_3O_4-ZrO_2(CaO)$ Material: Mechanism and Crystallography of the Reaction» *Solid State Ionics* **63-65**, 396-400 (1993)
15. E. Yablonovitch. «Photonic Band Gap Structures». *J. Opt. Soc. Am.* **10**, 283-295 (1993)
16. J.A. Alarco, G. Brorsson, Z.G. Ivanov, P.-Å. Nilsson, El Olsson and M. Löfgren. «Effects of substrate temperature on the microstructure of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films grown on (001) $Y-ZrO_2$ substrates». *Appl. Phys Lett.* **61**, 723 (1992).

