

# Crecimiento de fibras $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$ eutécticas mediante la técnica de fusión zonal inducida por láser

I. GARCÍA, J.I. PEÑA, R.I. MERINO\*, G.F. DE LA FUENTE Y V.M. ORERA\*

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. C.S.I.C. - Universidad de Zaragoza

Centro Politécnico Superior, María de Luna 3, 50015 Zaragoza

\* Facultad de Ciencias, Pza. San Francisco s/n. 50009 Zaragoza

En este trabajo se discuten los resultados obtenidos en el estudio de fibras eutécticas de  $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$  crecidas por fusión zonal mediante láser. Las diferentes condiciones de crecimiento tienen un importante efecto en la microestructura. Se ha medido la conductividad eléctrica de las muestras y relacionado los valores obtenidos con la microestructura y composición de las fibras. Las mayores conductividades conseguidas son de  $6.8 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  a  $900^\circ\text{C}$ .

*Palabras clave:* sistema  $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$ , fibras eutécticas, conductor iónico.

## Growth of eutectic $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$ fibres by laser floating zone technique

The results obtained in the growth of eutectic  $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$  fibres by laser floating zone are discussed. The variation of the growth conditions have an important effect on the observed microstructures. Conductivity measurements were carried out at high temperature indicating that a relationship between these values and the microstructure and composition of the samples can be established. The highest conductivity being  $6.8 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  at  $900^\circ\text{C}$ .

*Key words:*  $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$  system, eutectic fibres, ionic conductor.

## 1. INTRODUCCION

Los materiales compuestos han adquirido una gran relevancia en el desarrollo de dispositivos prácticos tanto estructurales como electrónicos gracias, en parte, a las enormes posibilidades en cuanto a la elección de las diversas fases y a la forma de combinarlas para encontrar aplicaciones concretas.

Los eutécticos alineados, conseguidos por solidificación direccional de sus fundidos, se pueden considerar materiales compuestos «in situ», obtenidos de forma natural y con sus fases, de dimensiones microscópicas, íntimamente conexionadas. Aunque presentan algunas limitaciones (estrecho margen para variar la morfología de un sistema determinado o dificultad de procesado) han sido objeto de mucha atención, más los eutécticos metálicos que los aislantes. Los compuestos metálicos fueron objeto de numerosos estudios por su utilización en turbinas y en general para aplicaciones a alta temperatura (1). Por lo que respecta a los compuestos de óxidos cabe pensar aprovechar sus propiedades ópticas o eléctricas (2), guías de luz (3).

En los procesos de solidificación direccional del fundido eutéctico la obtención de un frente plano de crecimiento es el factor clave para lograr estructuras bien alineadas. Esto no siempre es posible, de hecho se ha establecido una clasificación de las estructuras eutécticas atendiendo a este criterio (4). Cuando el frente es plano las fases crecen perpendiculares a dicho frente y la microestructura eutéctica es regular, observándose orden en regiones amplias de la muestra (sistemas no facetados/no facetados). Sin embargo basta que una de las fases crezca facetada (crecimiento altamente anisótropo) para que el sistema crezca con un frente no plano debido a la rigidez de la fase facetada para adaptarse suavemente a las perturbaciones

en el frente de crecimiento. En este último caso la microestructura obtenida es irregular o regular en pequeñas zonas muy localizadas (sistema no facetado/facetado).

La estructura de los eutécticos ordenados puede ser, dependiendo de la relación en volumen entre las fases (5), de fibras embebidas en una matriz o de láminas alternadas. Está bien establecido que si la fracción en volumen de la fase minoritaria es menor de  $1/\pi$  es de esperar una estructura en fibras. No obstante, en ciertos sistemas en los que la relación en volumen es cercana a ese valor crítico, y que en condiciones óptimas de solidificación direccional crecen en forma de láminas, se ha observado una transición a estructura en fibras bajo determinadas situaciones: velocidades de crecimiento rápidas, gradientes térmicos excesivamente bajos, existencia de impurezas o si las láminas son obligadas a doblarse y a crecer fuera de sus direcciones preferentes por el curvado del frente de solidificación.

El sobreenfriamiento constitucional es tal vez el fenómeno más importante que impide el crecimiento ordenado de las fases. Origina una ruptura en el crecimiento con un frente plano por la proyección de sólido hacia el fundido. Se ha estudiado el efecto de la velocidad del avance de la interfase sólido-líquido (R) y el gradiente térmico (G) en el subenfriamiento constitucional (4). A efectos prácticos el criterio que hay que tener en cuenta es conseguir superar un valor de  $G/R$  denominado crítico y que es mayor cuanto mayor es la desviación de la composición con respecto a la eutéctica.

Entre las técnicas de solidificación direccional de cerámicas de composición eutéctica destaca la fusión zonal mediante láser, la cual encuentra sus principales ventajas en los altos gradientes térmicos conseguidos ( $1000^\circ\text{C}/\text{cm}$ ), en la ausencia de contaminación por contacto con crisoles, minimización de la

convección y las altas temperaturas que se pueden alcanzar (6). Los elevados gradientes térmicos permiten rápidas velocidades de crecimiento (cm/h) y por tanto dejan un margen razonablemente amplio para poder reducir la velocidad en los casos en los que se crezcan muestras con una composición deliberadamente fuera del eutéctico. Así queda una cierta libertad a la hora de jugar con la relación en volumen de las fases aunque hay que evitar caer por debajo del valor G/R crítico.

La adición de  $Al_2O_3$  a electrolitos de circona cúbica con el objetivo de mejorar sus propiedades mecánicas e intentando mantener su conductividad iónica en niveles aceptables ha ocupado a algunos autores (7), que han ideado métodos de procesamiento cerámico adecuados. Las estructuras eutécticas alineadas son otra posibilidad que merece atención. Para estos eutécticos se han obtenido valores de resistencia a la flexión de 524 MPa a 1575 °C (8) y una tenacidad de fractura de 7 MPa  $m^{1/2}$  a RT (9), lo cual constituye una buena combinación de propiedades. Hay que tener en cuenta que aunque ciertas cerámicas basadas en circona (10) son más tenaces ( $K_{IC} > 17$  MPa  $m^{1/2}$ ), los mecanismos de refuerzo en ocasiones generan microfisuras que reducen el módulo de ruptura. Por el contrario es posible diseñar la microestructura para conseguir elevados valores de resistencia a la flexión ( $\sigma_r > 1000$  MPa) a costa de reducir la tenacidad por debajo de 6 MPa  $m^{1/2}$ .

En el presente trabajo se describen los resultados obtenidos en el estudio del sistema  $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ )- $Al_2O_3$ . Corresponde al tipo de eutécticos denominados irregulares, los cuales no han sido tan estudiados como los normales debido a la dificultad que presentan para ser modelizados.

## 2. METODOS EXPERIMENTALES

Como materiales de partida se utilizaron polvos comerciales de  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$  y  $Al_2O_3$ , pesados según las relaciones 63 $Al_2O_3$ -37 $ZrO_2$  (mol %) (11), 62 $Al_2O_3$ -34.5 $ZrO_2$ -3.5 $Y_2O_3$  (mol %) y 58.6 $Al_2O_3$ -39.2 $ZrO_2$ -2.2 $Y_2O_3$  (mol %) y mezclados en un molino de atrición. El polvo resultante fue secado y prensado isostáticamente a 200 MPa en forma de cilindros de unos 2 mm de diámetro y un máximo de 100 mm de longitud. Estos cilindros se sinterizaron a 1200 °C durante 2 h y posteriormente a 1500 °C durante 12 h.

El crecimiento de las fibras se llevó a cabo en una instalación de fusión zonal mediante láser ya descrita anteriormente (12). Se estudió tanto el efecto de la variación de la velocidad de crecimiento como el de los cambios en el contenido de itria de las muestras. Todos los crecimientos se realizaron en aire a la presión atmosférica. En algunos casos se utilizaron semillas de corindón orientadas en la dirección (0001) para iniciar el crecimiento, aunque no se pudieron observar diferencias sustanciales en la microestructura con respecto a los crecimientos que se realizaron sin semilla. Las dimensiones de las fibras obtenidas oscilaron entre 1-2 mm de diámetro y 50-100 mm de longitud, y el rango de velocidades de crecimiento osciló entre 10 - 200 mm/h, con y sin rotación del precursor y de la semilla.

Las medidas de conductividad se llevaron a cabo por medio de la técnica de impedancia compleja en un rango de frecuencias comprendido entre 10 Hz y 1 MHz y en un intervalo de temperaturas entre 300 y 900 °C. La conductividad fue medida a lo largo del eje de crecimiento.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

Cuando los eutécticos crecen ordenadamente, las fases solidifican con una interfase común la cual forma una superficie en

contacto con el fundido. Las láminas o fibras crecen perpendiculares al frente de solidificación, es decir alineadas en la dirección del flujo de calor. Pero si las dos fases crecen con distinta velocidad se hace imposible mantener un frente plano y tiene lugar el crecimiento irregular, en ocasiones en forma de colonias. La fase de crecimiento más rápido se adelanta siempre en la interfase común de solidificación gobernada más por el hábito cristalográfico que por el flujo de calor.

En el sistema  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ , parece estar bien establecido que la alúmina crece anticipadamente a la circona, impidiendo la formación de un frente plano de solidificación (11). No obstante si se consigue mantener el sobreenfriamiento constitucional dentro de unos límites moderados la interfase de solidificación adopta una morfología suave, aunque en este caso convexa hacia el fundido, y se hace posible obtener una microestructura regular. En la figura 1 se observa un detalle de la interfase de solidificación obtenida por enfriamiento rápido de la zona fundida. En la figura 2 a y b se muestra el interior de una de las colonias, en corte transversal y longitudinal, respectivamente, revelando la alta ordenación de las fibras de circona embebidas en una matriz cristalina de alúmina.

La incorporación de itria en las muestras, necesaria para la estabilización de la circona en su fase cúbica, produce cambios importantes en el proceso de solidificación (13). Los eutécticos irregulares obtenidos corresponden a los que nuclean sobre la línea eutéctica ternaria del sistema  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  donde coexisten en equilibrio  $ZrO_2$ + $Al_2O_3$ + Líquido y son muy sensibles a la presencia del tercer componente, incluso si la solidificación se produce en muy pequeñas cantidades, ya que causan inestabilidades en el plano de solidificación. En la figura 3 se muestra una zona de la interfase de solidificación en una fibra de composición 62 $Al_2O_3$ -34.5 $ZrO_2$ -3.5 $Y_2O_3$  (mol %). Debido a un incremento del sobreenfriamiento constitucional las colonias se proyectan hacia el interior del fundido e incluso se puede producir nucleación de granos eutécticos delante del frente de solidificación.

A velocidades lentas de crecimiento (en torno a 10 mm/h) la microestructura de las fibras con contenido de itria consta de colonias tal y como se puede observar en las figuras 4 a y b, las cuales corresponden a cortes transversales y longitudinales respectivamente. La circona se distribuye en forma de fibras en el interior de las colonias y en forma grosera en las regiones de separación entre las mismas. Cabe destacar la formación de alúmina en forma de estrella en el centro de las colonias. Entre dichas colonias aparecen partículas de circona cúbica (fase blan-

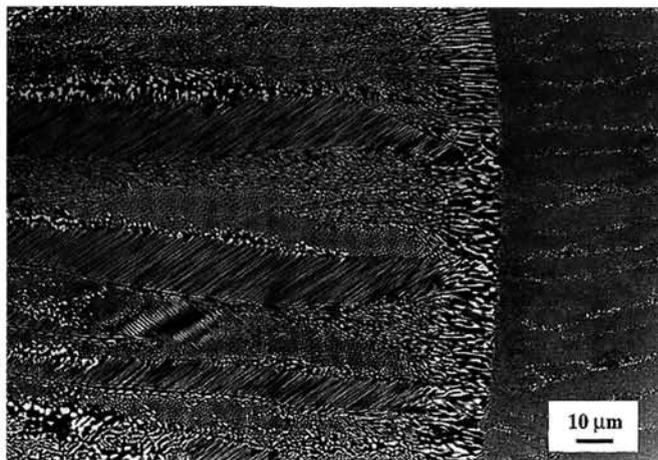


Fig. 1. Frente de solidificación de una fibra eutéctica  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  crecida a 100 mm/h. La dirección de crecimiento es de izquierda a derecha.

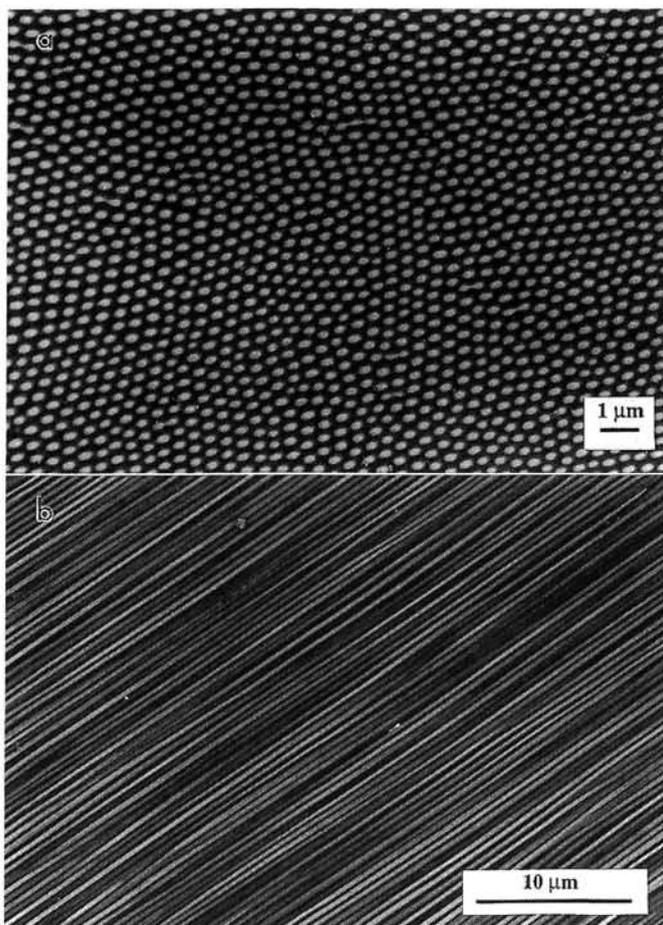


Fig. 2. Sección transversal (a) y longitudinal (b) de una colonia altamente orientada correspondiente a una fibra 63 mol %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 37 mol %  $\text{ZrO}_2$ .

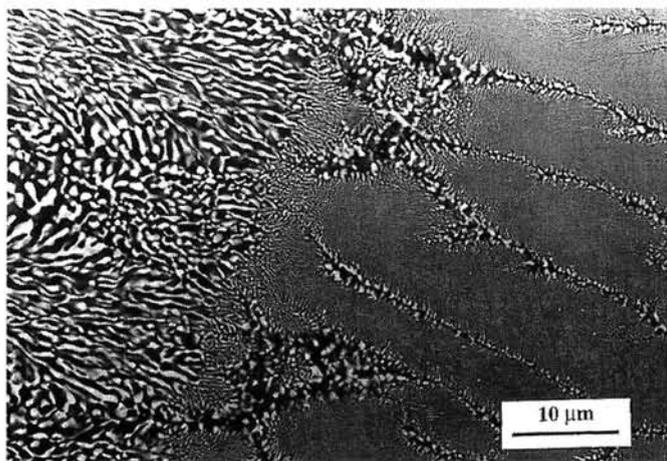


Fig. 3. Interfase de solidificación durante el crecimiento de una fibra 62 mol %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 34.5 mol %  $\text{ZrO}_2$  - 3.5 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , característico de un crecimiento en colonias. Dirección de crecimiento de izquierda a derecha.

ca) y alúmina (fase negra), como ha sido determinado mediante microanálisis EDS. Al aumentar el contenido de circonita más itria y disminuir la cantidad de alúmina se obtienen microestructuras muy similares, salvo que aumenta la circonita entre las colonias.

Esta morfología de las colonias se ha explicado (5) considerando que la alúmina crece más libremente, proyectándose

hacia el fundido, mientras que el eutéctico queda atrapado entre las ramas.

Este hecho, es posible que fuerce la composición del líquido hacia la llamada zona de acoplamiento permitiendo el crecimiento del eutéctico con microestructura ordenada pero con una composición diferente a la correspondiente al punto eutéctico (5). Esta región de acoplamiento indica los márgenes composicionales en los que existe microestructura regular para unas condiciones de velocidad (R) y gradiente térmico (G) determinadas. Es decir que en ciertas circunstancias el ordenamiento de las fases sólo es posible fuera de la composición eutéctica.

Cuando la fibra se crece a altas velocidades (100 mm/h) la microestructura es totalmente diferente como se puede apreciar en la figura 5, donde se muestra un corte transversal de una fibra crecida en estas condiciones. A tal velocidad la morfología dictada por el flujo de calor se impone a la originada por las características cristalográficas de la alúmina aunque no se produce el ordenamiento esperado y en su lugar aparece una distribución de fases bastante entremezcladas aunque uniforme en toda la sección de la fibra. Se están realizando estudios de TEM y Raman con objeto de determinar la composición y cristalografía de las fases presentes en el material.

Se ha medido la conductividad eléctrica de estas fibras en función de la temperatura y los resultados se recogen en la figura 6. Se analizaron fibras con distinto contenido en itria (3.5 mol % y 2.2 mol % sobre el total) y crecidas a diferentes velocidades. La variación de la velocidad de crecimiento da lugar a microestructuras distintas (figuras 4a y 5) pero no parece tener un marcado efecto en la conductividad de las muestras siempre que éstas contengan la misma cantidad de itria.

La concentración de itria constituye el factor que determina la conductividad, las muestras con un contenido de 3.5 mol % de itria presentan una mejor conductividad que las de 2.2 mol % en un factor 2.

Las mejores muestras tienen una conductividad  $\sigma = 6.8 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  a 900 °C, 10 veces menor que la de las cerámicas de YSZ de la composición correspondiente (14) y al igual que en éstas la energía de activación disminuye al aumentar la temperatura (para  $\sigma T \text{ Eact} = 0.88 \text{ eV}$  para  $T > 600 \text{ °C}$  y  $\text{Eact} = 1.03 \text{ eV}$  para  $T < 400 \text{ °C}$ ). Estos valores de conductividad son los esperables con un 30% del volumen ocupado por la fase conductora iónica (circonita), que está muy entremezclada con la fase de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es decir, el ordenamiento no es perfecto a lo largo del eje de crecimiento. La conductividad de estos materiales puede ser suficiente para aplicaciones en hornos de alta temperatura, sensores de oxígeno, etc.

Se está llevando a cabo la caracterización mecánica así como el estudio de la estabilidad química a las posibles temperaturas de trabajo y del comportamiento bajo ciclos térmicos de estos materiales compuestos obtenidos por fusión, lo cual proporcionará información de su potencialidad en aplicaciones prácticas.

#### 4. CONCLUSIONES

Se han crecido fibras de  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )- $\text{Al}_2\text{O}_3$  por fusión zonal mediante láser. Se ha investigado el efecto que tienen tanto la variación de las condiciones de crecimiento como de la composición de los precursores cerámicos en la microestructura y propiedades eléctricas de las fibras. En ausencia de itria la microestructura consiste en colonias compuestas de fibras de circonita en una matriz de alúmina. La presencia de itria acentúa el sobre-enfriamiento constitucional dando lugar a estructuras más complicadas. El efecto de la velocidad de crecimiento es notable en la microestructura pero no tanto en la conductividad eléctrica de las muestras, magnitud que es mucho más sensible al contenido de itria de las mismas. Los resultados obtenidos hacen

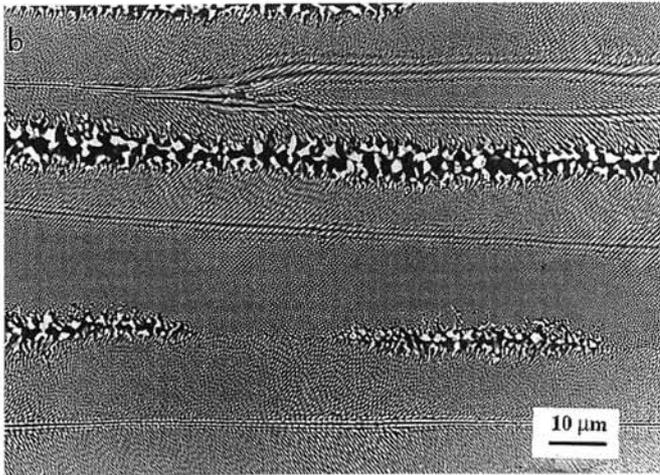
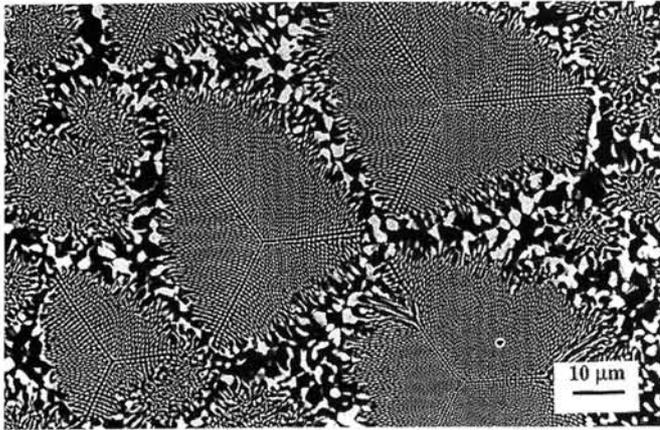


Fig. 4. Estructura de colonias en el eutéctico  $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ )- $Al_2O_3$ . (a) Sección transversal. (b) Sección longitudinal: dirección de crecimiento de izquierda a derecha.  $R = 10\text{mm/h}$ .

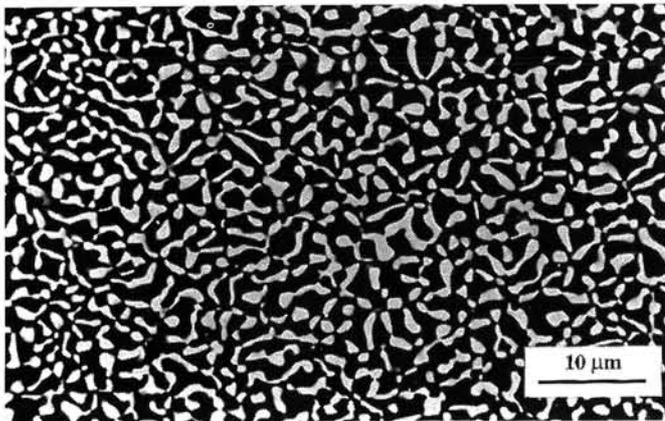


Fig. 5. Sección transversal de una fibra eutéctica  $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ )- $Al_2O_3$  crecida a  $100\text{mm/h}$ . Las fases oscuras corresponden a alúmina y ocupan un 70 % del volumen total.

pensar en una posible utilización de estos productos en aplicaciones como conductores a alta temperatura.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la CICYT (MAT97-0673-C02-01). ♦

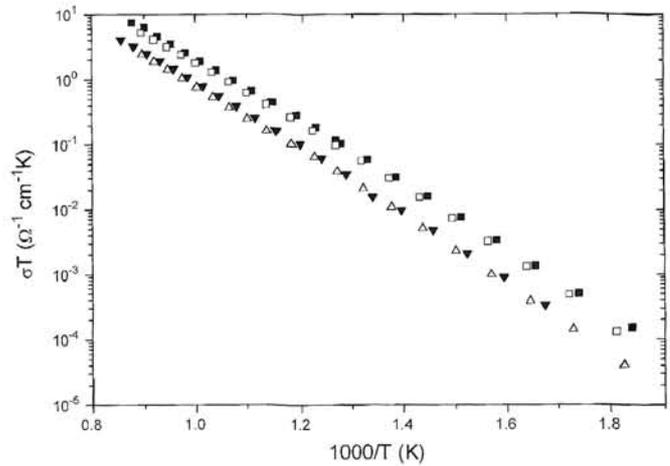


Fig. 6. Diagrama de Arrhenius para varias muestras crecidas a diferentes velocidades y con distinto contenido en itria.  $E_a = 1.03\text{ eV}$  ( $T < 400\text{ °C}$ );  $E_a = 0.88\text{ eV}$  ( $T > 600\text{ °C}$ ). Cuadros: 62 mol %  $Al_2O_3$  - 34.5 mol %  $ZrO_2$  - 3.5 mol %  $Y_2O_3$ , triángulos: 58.6 mol %  $Al_2O_3$  - 39.2 mol %  $ZrO_2$  - 2.2 mol %  $Y_2O_3$ . Símbolos llenos y huecos corresponden a distinta velocidad de crecimiento de la muestra.

#### BIBLIOGRAFÍA

- M.C. Flemings. «Plane Front Solidification of Polyphase Alloys» pp. 93-133 en *Solidification Processing*. McGraw-Hill series in Material Science and Engineering (EE.UU.). 1974
- J.I. Peña, R.I. Merino, G.F. de la Fuente y 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); R.I. Merino, J.I. Peña, V.M. Orera and G.F. de la Fuente, «Conductivity anisotropy in directionally solidified  $CaZrO_3$ - $CaSZ$  and  $MgO$ - $MgSZ$  eutectics», *Solid State Ion.* 100 313-318 (1997).
- V.M. Orera, J.I. Peña, R.I. Merino, J.A. Lázaro, J.A. Vallés, M.A. Rebolledo. «Prospect of new planar optical waveguides based on eutectic microcomposites of insulating crystals. The  $ZrO_2$  (c)- $CaZrO_3$  erbium doped system», *Appl. Phys. Lett.* 71 2746-2748 (1997).
- J.D. Hunt, Shu-Zu Lu. «Crystallization of Eutectics, Monotectics and Peritectics», pp. 1113-168 en *Handbook of Crystal Growth*, vol 2. E. D.T.J. Hurle, Elsevier Science B.V. 1994.
- L.M. Hogan, R.W. Kraft, F.D. Lemkey. «Eutectic grains» pp. 83-216 en *Advances in Materials Research*. Ed. H. Herman, Wiley-Interscience, New York 1971.
- R.S. Feigelson. «Pulling Optical Fibers». *J. Crystal Growth* 79 669-680 (1986).
- K. Oe, K. Kikkawa, A. Kishimoto, Y. Nakamura and H. Yanagida, «Thougening of ionic conductive cerionia ceramics utilizing a non-linear effect», *Solid State Ion.* 91 131-136 (1996).
- R.L. Ashbrook. «Directionally Solidified Ceramic Eutectics». *J. Am. Ceram. Soc.* 60 [9] 428-435 (1977).
- L. Mazerolles, D. Michel, M. Perez y Jorba. «Microstructure and Related Properties of Oriented Eutectics Involving Refractory Oxides» pp. 841-844 en *Solid State Chemistry vol. 3*. Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam 1983.
- R.H.J. Hannink, M.V. Swain. «Progress in Transformation Toughening of Ceramics». *Annu.Rev. Sci.* 24 359-408 (1994).
- F.S. Schmid, D. Viechnicki. «Oriented Eutectic Microstructure in the System  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ ». *J. Mater. Sci.* 5 470-473 (1970).
- G.F. de la Fuente, J.C. Díez, L.A. Angurel, J.I. Peña, A. Sotelo, 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).
- M.Yu. Starostin, B.A. Gnesin, T.N. Yalovets. «Microstructure and crystallographic phase textures of the alumina-zirconia eutectics». *J. Crystal Growth* 171 119-124 (1997).
- E.C. Subbarao. «Zirconia-an overview» pp.1-24 en *Advances in Ceramics vol. 3: Science and Technology of Zirconia*. Ed. A.H. Heuer y L.W. Hobbs, The American Ceramic Society Inc., Columbus, OH (EE.UU.) 1981.