

Tensión de límite elástico en monocristales de circonia totalmente estabilizada con alto contenido en óxido de itrio

A. Gallardo, D. Gómez, J. Martínez-Fernández y A. Domínguez-Rodríguez

Resumen

Se ha estudiado la tensión de dominio plástico en aire, en monocristales de circonia totalmente estabilizada con contenido en óxido de itrio entre 24 y 32 mol %, a velocidades de deformación constante y temperatura de 1.400 °C. Los monocristales se deformaron por compresión uniaxial en el eje correspondiente a la dirección cristalográfica <112>. La tensión de límite elástico obtenida es de 300 MPa, permaneciendo constante para las concentraciones estudiadas superiores y siendo independiente de tratamientos térmicos en aire. Se discute el comportamiento plástico en función de la interacción de las dislocaciones con los defectos de itrio libres.

Palabras clave

Circonia. Deformación plástica. Alta temperatura.

Yield stress of fully stabilized zirconia single crystals with a high yttria content

Abstract

The yield stress of cubic stabilized zirconia single crystals with yttria concentrations between 24 to 32 mol % has been studied for temperatures of 1400 °C by compression experiments on the <112> crystallographic axis at constant compressive strain rate. The yield stress reaches a value of 300 MPa, remaining constant for the higher concentration studied, and being also independent of the annealing time in air. The plastic behavior is discussed in terms of the interaction of dislocations with the free yttrium defects.

Keywords

Zirconia. Plastic deformation. High temperature.

1. INTRODUCCION

La circonia itriada pertenece al grupo de las cerámicas con potencial para aplicaciones estructurales a alta temperatura. Sus aplicaciones actuales más destacadas son: el uso como material refractario, en sensores de oxígeno (debido a su conductividad iónica), como elemento de calentamiento de hornos y en herramientas de corte^[1 y 2].

Si la cantidad de dopante que se añade es lo suficientemente pequeña como para evitar la estabilización total de la circonia, se logra una estructura de dos fases: una matriz cúbica y partículas tetragonales metaestables. Es lo que se llama PSZ: *partially stabilized zirconia* (circonia parcialmente estabilizada). Estas partículas son susceptibles de sufrir una transformación martensítica, es decir, de pasar de la fase tetragonal a la monoclinica por la aplicación de tensión. Su papel resulta primordial. Al experimentar una tensión originada por la propagación de una fisura, cambian de fase. Esta transformación lleva asociado un cambio de volumen

de la partícula, con lo que se consigue obstaculizar el crecimiento de la fisura y, como consecuencia, aumentar drásticamente la tenacidad del material^[3].

Para altas concentraciones de dopante, en nuestro caso, itria en un 24-32 mol %, la circonia se halla en la fase cúbica completamente estabilizada (se habla, por tanto de FSZ: *fully stabilized zirconia*, YCSZ: *yttria cubic stabilized zirconia*). La principal aplicación de los monocristales de circonia cúbica es en la joyería, debido a su perfección cristalina y dureza, consiguiéndose distintos colores al estabilizarse con distintos óxidos. Sin embargo, el interés del estudio de sus propiedades mecánicas es enorme ya que sirve como base o matriz tanto a la PSZ como a muchos materiales multifásicos que están adquiriendo gran importancia, actualmente (composites, multicapas, *whiskers*). Por otra parte, el estudio en monocristales^[4-7] constituye un paso previo ineludible para determinar las propiedades de los policristales^[8],

generalmente más usados como materiales estructurales por ser más baratos y más dúctiles que los monocristales. Además, al investigar las propiedades mecánicas de monocristales pueden establecerse modelos de comportamiento teóricos. En el caso de los policristales, esto no resulta tan directo debido a un factor primordial, como son las fronteras de granos, lugares que sirven como fuentes o sumideros de defectos que pueden alterar extrínsecamente el comportamiento mecánico de estos materiales.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Monocristales de YCSZ con concentraciones de itria entre 24 y 32 mol % han sido orientados mediante diagramas Laue. Una vez orientados, se procede a su corte por abrasión mediante sierras de discos adiamantados. Con la ayuda de soportes de aluminio, se obtienen pequeños paralelepípedos de YCSZ, de dimensiones $\approx 2,5 \times 2,5 \times 5$ mm. La base corresponde a un plano $\{112\}$, mientras que las caras laterales pertenecen a las familias $\{110\}$ y $\{111\}$. El paralelismo entre las caras de compresión de los especímenes, se aseguró gracias a una muela adiamantada con un soporte móvil rectificador. Para finalizar, se pulió la superficie de las muestras con pasta de diamante de 9, 6 y 3 μm , sucesivamente, para evitar imperfecciones en las superficies que pudieran dar lugar a fisuras.

Las muestras, previamente montadas entre pastillas de SiC, fueron comprimidas por pistones cilíndricos de alúmina, de diámetro aproximado 3 cm, uno de los cuales (pistón superior) se desplazaba a velocidad constante. Los equipos utilizados fueron máquinas comerciales (Instron, modelos 1185 y 8562) con control del movimiento del pistón superior. Mediante una célula de carga puede conocerse la fuerza aplicada por unidad de tiempo, dato que es continuamente registrado a lo largo del experimento. El conjunto de pistones y muestra se halla encerrado en un horno con resistencias de cromito de lantano o de disiliciuro de molibdeno, que permite alcanzar temperaturas de, hasta 1.500 °C, en aire. Los ensayos mecánicos se realizaron a una temperatura de 1.400°C y con velocidad de travesa de 10^{-5} s^{-1} . La carga aplicada osciló entre 0 y 325 MPa.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

La tensión de límite elástico se obtiene a partir de las curvas tensión-deformación, y corresponde a la

tensión para la cual el sólido deja de ser elástico y pasa a deformarse plásticamente. Suele adoptarse, por convenio, el valor de la tensión para una deformación unitaria del 0,02 (σ_y). Los datos experimentales provienen de ensayos de deformación a velocidad de travesa constante. En la figura 1 se muestran las curvas tensión-deformación obtenidas en distintas condiciones y para los distintos materiales YCSZ. Las condiciones de los ensayos son: muestras en bruto, recocidas a 1.600 °C en aire durante 12 h, recocidas a 1.600 °C durante 24 h y recocidas a 1.600 °C durante 48 h. Las muestras son YCSZ con contenido de itria de 24 mol %, 28 mol % y 32 mol %. Las características comunes de estas curvas son:

- En la mayoría aparecen oscilaciones, más o menos pronunciadas, que sugieren la presencia de fenómenos de tipo Portevin-le Chatelier, en la zona de deformación plástica (a partir de una deformación unitaria entre 0,02-0,03).
- La caída de la tensión que ocurre una vez alcanzado el límite elástico (0,02-0,03 de deformación unitaria) no es muy pronunciada.
- La región de deformación estacionaria (a partir del 0,03-0,04 de deformación unitaria) presenta un leve endurecimiento, casi nulo, como es habitual en YCSZ.

Los valores de tensión de límite elástico no difieren mucho entre sí en el rango de concentraciones estudiado. El valor medio es del orden de 300 MPa. Al compararlo con los datos existentes para concentraciones de itria menores (9-21 mol %)^[7] vemos que, aunque el límite elástico para el rango 9-21 mol % aumenta, monótonamente, con la concentración de itria y alcanza un máximo (400 MPa) para la concentración de 21 mol %, se mantiene aproximadamente constante al aumentar la concentración de dopante por encima del 21 mol %.

Aunque podría pensarse las muestras del 32 mol % presentan un valor de σ_y ligeramente inferior, la proximidad de los valores estimados del límite elástico impide el establecimiento de una clasificación clara de las tres composiciones estudiadas. Las leves discrepancias observadas entran en el margen de error dado por la variabilidad experimental, que puede estimarse en un 5%.

La influencia de los tratamientos térmicos en aire es, prácticamente, nula ya que no se observa diferencia clara y sistemática entre la tensión de límite elástico de muestras recocidas durante

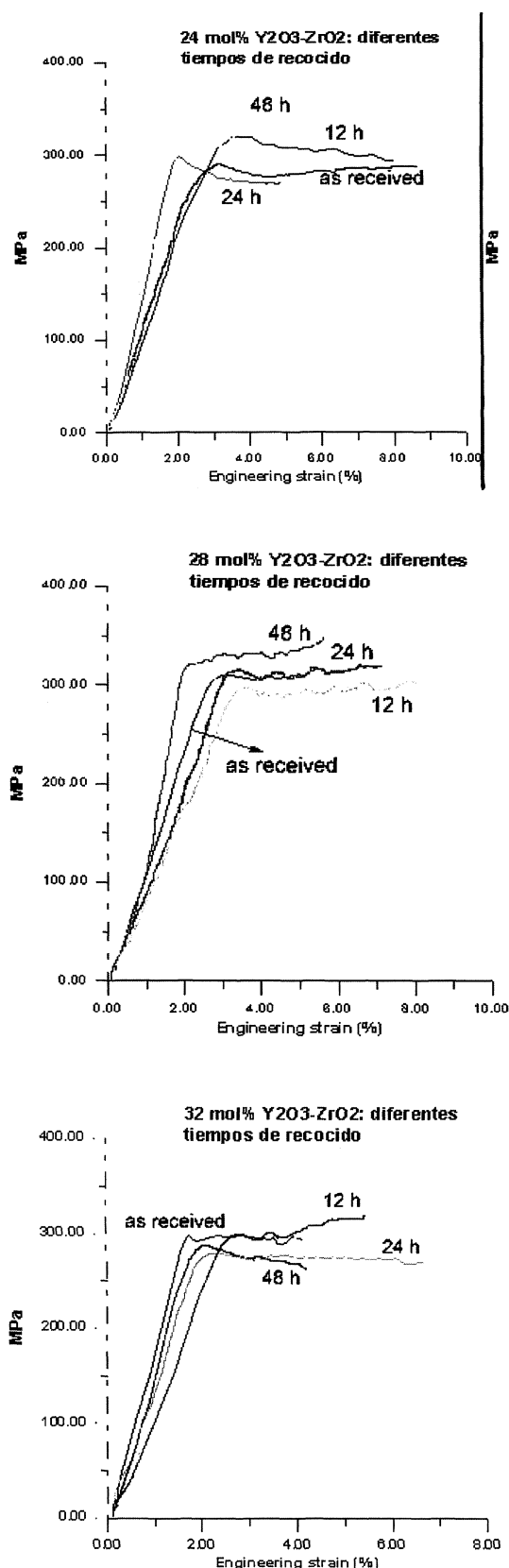


Figura 1. Curvas tensión deformación en muestras de 24, 28 y 32 mol %, brutas de fabricación y recocidas en aire 12, 24 y 48 h.

Figure 1. Stress-strain curves in samples with a doping of 24, 28 and 32 mol %, as-received and after annealing in air during 12, 24 and 48 hours.

distintos períodos de tiempo y muestras sin recocer. Recientemente, se ha demostrado que los defectos en este sistema poseen una cierta ordenación, causante de los halos de dispersión difusa en el diagrama de difracción^[9]. Esta estructura no se ve alterada por los tratamientos térmicos en aire, lo que explica que las propiedades mecánicas no varíen.

Un factor importante, fuente de información sobre la deformación plástica de las muestras, es su aspecto externo al finalizar el experimento de deformación. La forma que toma la muestra indica el tipo de planos activados y, la presencia de aspectos adicionales, puede revelar la existencia de otros procesos: fractura, cambios de color, etc. La forma macroscópica compleja encontrada en los materiales objeto de estudio, después de ser sometidos a una deformación considerable (>10 %) (Fig. 2) apunta a la activación de dislocaciones en los planos primarios del tipo {100}. Pudieron observarse líneas de deslizamiento en las caras laterales de muestras poco deformadas a velocidad constante y cuyas caras laterales habían sido previamente pulidas.

Recientemente, se ha puesto de manifiesto que el endurecimiento observado en YCSZ, al aumentar la concentración de dopante desde 9,4 hasta 21 mol %, se debe al aumento de las impurezas sustitucionales de itrio [Y_{Zr}] que ralentizan el movimiento de las dislocaciones^[10]. Parece, por lo tanto, lógico postular que el mantenimiento de la tensión de cedencia para concentraciones por encima del 21 mol % estará asociado a una mayor formación de defectos complejos, lo que hace que la concentración de defectos de itrio libres activos no aumente monótonamente con la concentración de dopante. Estos defectos complejos tienen una menor atracción por efecto de talla hacia la dislocación lo que resulta en un menor efecto de frenado de la dislocación.

4. CONCLUSIONES

Los ensayos a velocidad de deformación constante nos han permitido estimar valores del límite elástico para las distintas concentraciones de itria estudiadas, 24, 28 y 32 mol %. Estos límites elásticos no se diferencian significativamente entre sí, pudiendo decirse que el límite elástico para estas concentraciones se sitúa en 300 MPa, no varía en el rango estudiado, ni tampoco con el tiempo de recocido en aire (es decir, las muestras son estables). Esto implica que la circonia, totalmente estabilizada en la fase cúbica mediante un alto

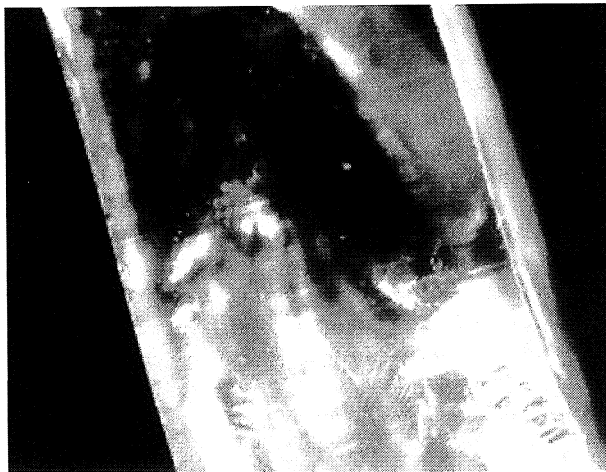
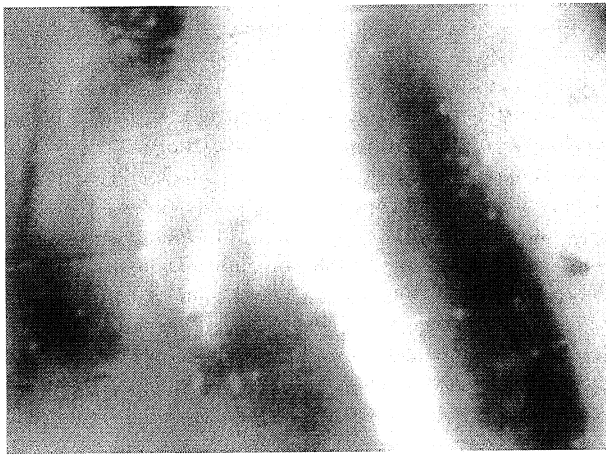
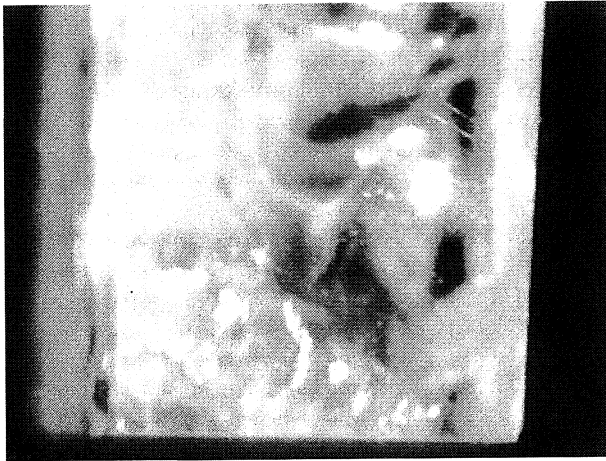


Figura 2. Bandas de deslizamiento en muestras del 32 mol % deformadas en aire a velocidad constante en la dirección $\langle 112 \rangle$. A) Cara (110), B) detalle de A) y C) cara (111).

Figure 2. Slip bands in samples with 32 mol % yttria deformed in air along the $\langle 112 \rangle$ direction. A) (110) plane, B) detail of A), and C) (111) plane.

dopado de óxido de itrio, presenta una saturación de su capacidad de endurecimiento para concentraciones superiores al 21 mol %.

Es plausible suponer que a altos contenidos de dopante se produzca la formación de defectos complejos. Estos defectos poseen una menor atracción hacia el campo de deformación de la dislocación, lo que hace que la resistencia al movimiento de las dislocaciones deje de aumentar monótonamente con el contenido de dopante.

Agradecimientos

La investigación ha sido financiada por el proyecto CICYT MAT97 C1007-C2-1.

REFERENCIAS

- [1] A. H. HEUER y M. RÜHLE, *Advances in Ceramics*, 12, Ed. por N. Claussen, M. Rühle y A. H. Heuer. The American Ceramic Society, Westerville Ohio, EE. UU., 1984 pp. 1-3.
- [2] R. STEVENS, *Introduction to Zirconia*, Ed. por Magnesium Elektron Ltd, 1986.
- [3] R.C. GARVIE, HANNIK y R.T. PASCOES, *Nature* 258 (1975) 703-704.
- [4] J. MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ, M. JIMÉNEZ-MELENDO y A. DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 2452-2456.
- [5] A. DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ y A.H. HEUER, *J. Castaing; Radiat.* 119-121 (1991) 759-769.
- [6] B. BAUFELD, M. BARTSCH, U. MESSERSCHMIDT y D. BAITHER, *Acta Metall. Mater.* 43 (1995) 1925-1933.
- [7] D. GÓMEZ-GARCÍA, J. MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ, A. DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ y J. CASTAING; *J. Amer. Ceram. Soc.* 80 (1997) 1668-1672.
- [8] M. JIMÉNEZ-MELENDO, A. DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, D. GÓMEZ-GARCÍA, A. BRAVO-LEÓN y J. MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ; *Mater. Sci. Forum* 239-241 (1997) 61-64.
- [9] A. GALLARDO-LÓPEZ, J. MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ, A. DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ y F. ERNST. Aceptado en *Philos. Mag.*
- [10] D. GÓMEZ-GARCÍA, J. MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ, A. DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ y K.H. WESMACOTT, *Philos. Mag.* A79[8] 1839-1852.