



**Universidad**  
Zaragoza

**ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA DE ZARAGOZA.**

## Proyecto Fin de Carrera

**ESTUDIO DE LA DUREZA Y TENACIDAD DE FRACTURA EN  
FIBRAS EUTÉCTICAS  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{EuAlO}_3$  PROCESADAS POR  
FUSIÓN ZONAL CON LÁSER.**

Autor

Andrea Lacueva Laborda

Director

Patricia Oliete Terraz

Ingeniería Técnica Industrial de Mecánica

Diciembre 2011

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>2. MEMORIA DESCRIPTIVA.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 <i>Objeto del proyecto</i> .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1.1. <i>OBJETIVOS.</i> .....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 <i>Antecedentes.....</i></b>	<b>5</b>
<b>2.3 <i>Justificación del proyecto.</i> .....</b>	<b>7</b>
<b>2.4 <i>Normativa de aplicación.</i> .....</b>	<b>7</b>
<b>2.5 <i>Descripción y análisis del proyecto.</i> .....</b>	<b>8</b>
<b>2.5.1 <i>METODOLOGÍA.</i> .....</b>	<b>8</b>
<b>2.5.1.1 Descripción y preparación del material. .....</b>	<b>8</b>
<b>2.5.1.2 Microestructura de las fibras eutécticas.....</b>	<b>17</b>
<b>2.5.1.3 Ensayo de microdureza Vickers.....</b>	<b>21</b>
<b>2.5.1.4 Determinación de tenacidad de fractura. .....</b>	<b>41</b>
<b>2.5.2 <i>DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS EXPERIMENTALES.</i> .....</b>	<b>62</b>
<b>2.5.3 <i>SECUELAS DE OTRO PROYECTO.</i> .....</b>	<b>66</b>
<b>2.6 <i>Resumen y conclusiones.....</i></b>	<b>67</b>
<b>3. BIBLIOGRAFÍA, REFERENCIAS Y AGRADECIMIENTOS.....</b>	<b>71</b>

## 1. INTRODUCCIÓN.

La palabra “cerámicos” hoy en día no son sólo los materiales convencionales tales como la porcelana, la loza, la alfarería, etc...sino que incluye una gran cantidad de nuevos materiales, de muy diversas características, los cuales han sido desarrollados durante los últimos treinta y cinco años, y que tienen una aplicación preferente en el sector industrial de prótesis óseas, superconductores, semiconductores, rodamientos, motores...

Basta con leer periódicos y artículos de investigación científica para ver que las cerámicas, aún en desarrollo en el mundo, son un tipo de material emergente que permite fabricar motores más eficientes desde el punto de vista térmico, cuchillos más afilados y cojinetes con menor fricción. El ingeniero puede cambiar y mejorar estas propiedades para producir materiales compuestos como los eutécticos, que también ofrecen un conjunto atractivo de propiedades.

Las cerámicas son candidatos ideales para sustituir a superaleaciones metálicas en dispositivos que trabajan a temperaturas superiores a 1100°C, ya que las cerámicas son materiales ligeros con elevado punto de fusión, excelente estabilidad química y elevada resistencia a la fluencia que permiten trabajar en condiciones extremas de temperatura y oxidación.

La intención de mejorar la eficiencia energética y la reducción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{NO}_x$  en algunos casos como en la turbina de gas y en sistemas de generación de potencia térmica, requieren el uso de nuevos materiales con alta temperatura estructural, y con elevada resistencia a la fluencia a temperaturas rondando alrededor de 1500°C. El uso de superaleaciones a temperaturas cercanas a 1500°C, será difícil a pesar de los diversos estudios realizados para aumentar su resistencia al calor.

Las propiedades de las cerámicas están ligadas a su estructura atómica. El fuerte enlace iónico o covalente de los compuestos cerámicos es la causa de su alto punto de fusión y elevada resistencia térmica. Sin embargo, presentan valores muy bajos de tenacidad a fractura.

La resistencia a la fractura de las cerámicas se puede mejorar mediante un cuidadoso control de su microestructura para crear intercaras blandas y campos de tensiones residuales que por deflexión, multiplicación o división de grietas mejoran la tenacidad.

Por ejemplo, los materiales cerámicos compuestos reforzados con fibras cerámicas (CMCs), combinan excelentes propiedades de matrices cerámicas a alta  $T^a$  con fractura dúctil asociada a unidades débiles entre fibras y matriz. Los compuestos basados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reforzada en fibras SiC se usa en ingeniería espacial y en herramientas de corte aunque las propiedades no se mantienen por encima de 1200°C.

Actualmente se está investigando muy activamente en crear CMCs con fibras oxihídricas que tengan comportamiento plástico y permitan mejorar la tenacidad.

La solidificación unidireccional de sistemas de óxidos eutécticos normalmente conduce a compuestos que presentan una organización microestructural de fibras o láminas, dependiendo de la fracción volumétrica de fases del eutéctico. Estos materiales fabricados “in situ” pueden dar lugar a cerámicas con una mejora de las propiedades mecánicas.

En las aplicaciones con materiales cerámicos a elevadas temperaturas, uno de los mejores candidatos corresponde a los eutécticos solidificados direccionalmente basados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (LLorca y Orera, 2006; Waku et al., 1998; Sayir et al., 1995), debido a una excelente resistencia mecánica a la fluencia junto con una buena estabilidad microestructural y resistencia a la degradación ambiental a elevadas temperaturas. La solidificación de estos eutécticos permite controlar la microestructura y, con ello, las propiedades del material.

Algún dato a destacar, en sistemas de materiales cerámicos basados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como el sistema ternario  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Y}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  que a temperatura ambiente se han conseguido valores de resistencia a flexión superiores a 4GPa en fibras eutécticas solidificadas direccionalmente (Oliete et al, 2007). En el caso del sistema binario  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , las fibras eutécticas obtenidas han mantenido una resistencia a la flexión de 1,5GPa a una temperatura de 1900K (Pastor et al, 2005).

## **2. MEMORIA DESCRIPTIVA.**

### **2.1 Objeto del proyecto**

#### ***2.1.1. OBJETIVOS.***

En el desarrollo de este proyecto fin de carrera se pretende alcanzar los siguientes objetivos:

Caracterización mecánica de fibras eutécticas  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{EuAlO}_3$  solidificadas direccionalmente, a partir de la determinación de la dureza y tenacidad a fractura de fibras crecidas a diversas velocidades de procesado y utilizando el método de microindentaciones Vickers.

Estudio del efecto de la velocidad de procesado, y por tanto, de la microestructura en ambas propiedades.

#### ***2.1.2 IMPORTANCIA DE LA INVESTIGACIÓN.***

Este proyecto aportará información muy importante y valiosa en el estudio de este tipo de materiales cerámicos eutécticos, los cuales hasta el momento destacan por sus magníficas propiedades mecánicas. Y será muy útil la investigación debido a que es un compuesto eutéctico nuevo y del que poseemos poca información, pero este tipo de materiales se quieren usar para aplicarlo en la mejora de los procesos industriales y la obtención de energía, así como aplicaciones funcionales en el campo óptico.

## 2.2 Antecedentes.

Los materiales cerámicos han estado presentes en nuestra vida humana desde hace milenios para diversos usos, desde aplicaciones decorativas, hasta para elementos de construcción. Al contrario con lo que ocurrió con los metales, los materiales cerámicos no fueron en un principio considerados materiales estructurales importantes.

Pero a partir de principios del siglo XX, con la necesidad de la industria eléctrica de mejorar ciertas propiedades mecánicas de las cerámicas, Kingery (1989), comenzó el interés.

Fue en los años 50, con la aparición de los óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BeO}$  o  $\text{MgO}$ , cuando los materiales cerámicos empezaron a atraer especial interés de la investigación y especulación en motores para aviones a elevada temperatura y ambientes corrosivos.

Este hecho coincidió con el descubrimiento de muchos materiales cerámicos que se podían obtener en forma de “whiskers”, pequeñas fibras libres de defectos que soportan cargas extremadamente altas. Con estas ideas se empezó en los setenta a desarrollar las bases necesarias para obtener materiales cerámicos de alta resistencia reforzados por fibras.

Los materiales compuestos eutécticos solidificados direccionalmente basados en óxidos cerámicos, son y han sido objeto de numerosos estudios por sus buenas propiedades mecánicas y gran estabilidad térmica y microestructural.

En este proyecto nos centraremos en el análisis del sistema binario  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , prácticamente sin explorar y con la posibilidad de aplicaciones estructurales y funcionales.

A. Yoshikawa et al. (2000) llevaron a cabo un estudio sistemático de las características de varios tipos de fibras eutécticas basadas en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y óxidos de tierras raras, entre ellos el  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

A través de ello pudieron crecer fibras a velocidades superiores a 15mm/h y obtener fibras muy finas, del orden de 100 $\mu\text{m}$  debido a la gran estabilidad durante el crecimiento que muestra el eutéctico  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{EuAlO}_3$ . Las fibras se crecieron en una atmósfera de argón. Para investigar las características mecánicas llevaron a cabo ensayos para medir resistencia a flexión en fibras crecidas a 15 mm/h y obtuvieron 315 MPa para las fibras eutécticas del sistema mencionado.

L. Mazerolles et al. (2008) realizaron diversos experimentos con óxidos cerámicos eutécticos, incluyendo el formado por el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  solidificado direccionalmente. La solidificación direccional se hizo en aire a velocidad constante en el rango 2 a 20 mm/h. En este rango el tamaño medio de cada fase no varía al añadir óxido de tierra rara y la microestructura no cambia al aumentar a velocidad de crecimiento.

Aylagas (2010), amplió el rango de velocidades de crecimiento en este sistema hasta 750 mm/h, estudiando su microestructura y resistencia a la flexión.

En este proyecto ampliaremos la caracterización mecánica de las fibras eutécticas  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{EuAlO}_3$ , analizando la dureza y la tenacidad a fractura de las fibras crecidas a 25, 100, 350 y 750 mm/h.

## 2.3 Justificación del proyecto.

Este trabajo de investigación nos permite descubrir un conjunto atractivo de propiedades mecánicas sobre estos valiosos y emergentes materiales cerámicos eutécticos. Partiendo como base del Proyecto fin de carrera de “Fabricación, procesado y análisis de fibras eutécticas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{EuAlO}_3$ ” anteriormente realizado por M. Aylagas, proseguimos a realizar nuevos estudios, para una posible futura aplicación de estos materiales para la mejora de procesos industriales o la obtención de energía, así como su uso en dispositivos ópticos. Además, se realiza este proyecto para que la autora del mismo reciba el título de Ingeniera Técnica Industrial.

## 2.4 Normativa de aplicación.

En el presente proyecto hemos seguido la normativa de uso de laboratorio y trabajo experimental del Área de ciencias de Materiales e Ingeniería Metalúrgica del Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos, en la Universidad de Zaragoza. Todos los ensayos de dureza los he llevado a cabo siguiendo la norma C 1327-99, “Standard Test Method for Vickers Hardness of Advanced Ceramics”, y también hemos seguido la normativa de uso de los equipos para la observación microscópica de las muestras.

## 2.5 Descripción y análisis del proyecto.

### 2.5.1 METODOLOGÍA.

El compuesto cerámico eutéctico de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{EuAlO}_3$  ha sido caracterizado mecánicamente mediante ensayos de microdureza Vickers y el cálculo de la tenacidad a la fractura mediante el método de las indentaciones.

#### 2.5.1.1 Descripción y preparación del material.

El material de estudio se trata de un compuesto cerámico formado por alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y el ortoaluminato de europio ( $\text{EuAlO}_3$ ).

En este proyecto presentamos los fundamentos del sistema binario eutéctico  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{EuAlO}_3$  y sus microestructuras eutécticas, características con magníficas ventajas, siendo muy interesante su estudio por la posibilidad de ser controladas con los parámetros procesados, lo que resulta fundamental para los objetivos del trabajo.

La alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (óxido de aluminio), tiene una estructura cristalina con los iones de oxígeno situados en posiciones reticulares de una red hexagonal compacta y con los iones de aluminio que ocupan  $2/3$  de la posición octaédrica de la red, lo que origina una pequeña distorsión estructural, como se muestra en la *figura 1*. Sus principales propiedades mecánicas y físicas son,  $\rho = 3,8 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ , (Módulo de elasticidad)  $E = 390 \text{ GPa}$  y  $\nu = 0,27$ .

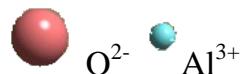
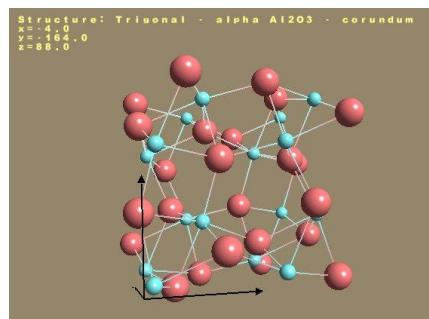
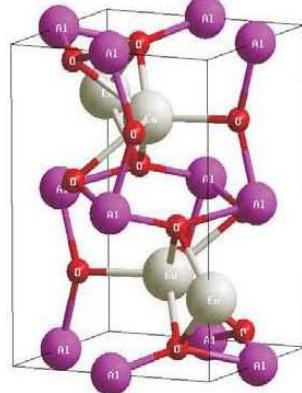


Figura 1. Estructura cristalina de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El europio es el más reactivo y luminiscente de los elementos de Tierras raras, es dúctil y buen conductor. El europio raramente se encuentra en la naturaleza, ya que se da en cantidades muy pequeñas. El europio normalmente se encuentra solamente en dos tipos distintos de minerales. El uso del europio aumenta, porque es útil para producir catalizadores y para pulir cristales.

El óxido de europio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), uno de los compuestos del europio, es ampliamente usado como sustancia fluorescente en los aparatos de televisión y como un activador de otros fosforescentes basados en el itrio.

El ortoaluminato de europio,  $\text{EuAlO}_3$ , es una estructura de perovskita distorsionada ortorrómboicamente *figura 2*, en la cual, los cationes de  $\text{Eu}^{3+}$  y los iones de  $\text{O}^{2-}$  están desplazados de sus posiciones cúbicas. Este desplazamiento de iones tiene como consecuencia una distorsión del poliedro provocando que las distancias de enlace Eu-O cambien. En cambio los oxígenos del octaedro que rodea al  $\text{Al}^{3+}$  son afectados en menor grado manteniendo la forma octaedral, es decir, la estabilidad del octaedro  $\text{AlO}_6$  es retenida mientras que el poliedro  $\text{EuO}_12$  es deformado.



*Figura 2. Estructura cristalina del  $\text{EuAlO}_3$ .*

### DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA BINARIO $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Eu}_2\text{O}_3$

Para la preparación del material eutéctico, es imprescindible conocer el diagrama de fases del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

La mayoría de la información microestructural de las fases de una aleación y las propiedades mecánicas la podemos sacar del diagrama de fases, el diagrama de equilibrio o el diagrama constitucional. Hay diferentes tipos de diagramas de fases, pero es la temperatura, la presión y la composición los parámetros que diferencian a una aleación binaria de otra. El diagrama de fases teórico de un sistema binario tiene el siguiente aspecto, como se observa en la *figura 3*:

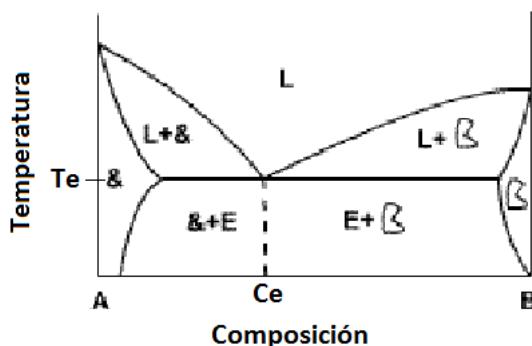


Figura 3. Diagrama de fases teórico de fases.

Siendo el diagrama de fases la representación gráfica de las fases presentes en cualquier sistema a diversas temperaturas y composiciones. El desarrollo de la microestructura de un sistema está relacionado con las características de su diagrama de fases.

La fase líquida se transforma a la temperatura eutéctica en dos fases sólida  $\alpha$  y  $\beta$ , insolubles entre sí, y forman una masa muy fina (mezcla eutéctica).  $\text{Ce}$  y  $\text{Te}$  son la composición y la temperatura eutécticas, respectivamente. En cualquier punto eutéctico la solidificación se realiza a una sola temperatura y esa temperatura no disminuye hasta que el compuesto no está totalmente sólido.

A partir del crecimiento simultáneo de las fases cristalinas se produce el sólido eutéctico. Cuando además, la extracción del calor fundido para dar lugar al sólido se produce a lo largo de una dirección, la solidificación del eutéctico será direccional. Estos eutécticos como el que es estudiado en este proyecto presentan una tendencia de alineamiento y continuidad de las fases según el eje de crecimiento.

Las dos o más fases existentes en la microestructura de los eutécticos solidificados direccionalmente, pueden clasificarse según la periodicidad de las fases de la microestructura como regulares e irregulares.

Otra clasificación microestructural tiene en cuenta la geometría de distribución, y se distinguen entre eutécticos laminares y eutécticos fibrosos. Cuando la fracción volumétrica de las fases cristalinas presentes en la microestructura es similar, los eutécticos adoptan microestructura laminar, pero si una de las fases presenta microestructura de fracción volumétrica más pequeña, tenderá a formar fibras, y así se adoptará una estructura fibrilar.

Las ventajas del crecimiento eutéctico por solidificación direccional, es importante destacar, la homogeneidad de la microestructura eutéctica, con grano fino, el control del tamaño, la gran densidad de interfases, existiendo excelente unión entre fases. Estas ventajas ayudan a que los materiales eutécticos posean magníficas propiedades mecánicas, y a su gran estabilidad microestructural. Además poseen gran potencialidad y la posibilidad del control microestructural como explica la ley de Hunt-Jackson (Hunt y Jackson, 1966), estudio que permite relacionar, el espaciado interlaminar de la microestructura,  $\lambda$ , en función de la velocidad de crecimiento,  $v$ , produciendo una disminución de  $\lambda$  a medida que aumenta  $v$ . La dependencia entre la velocidad de crecimiento y el espaciado interlaminar, se puede expresar cuantitativamente en la ecuación [1], siendo  $C$  una constante que depende del material.

$$\lambda^2 \cdot v = C \quad [1]$$

Para conocer la composición en que tienen que entrar los óxidos para formar el eutéctico necesitamos conocer el diagrama de fases del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . El diagrama de fases de este sistema está representado en la figura 4, y fue calculado termodinámicamente por Wu and Pelton, (1992).

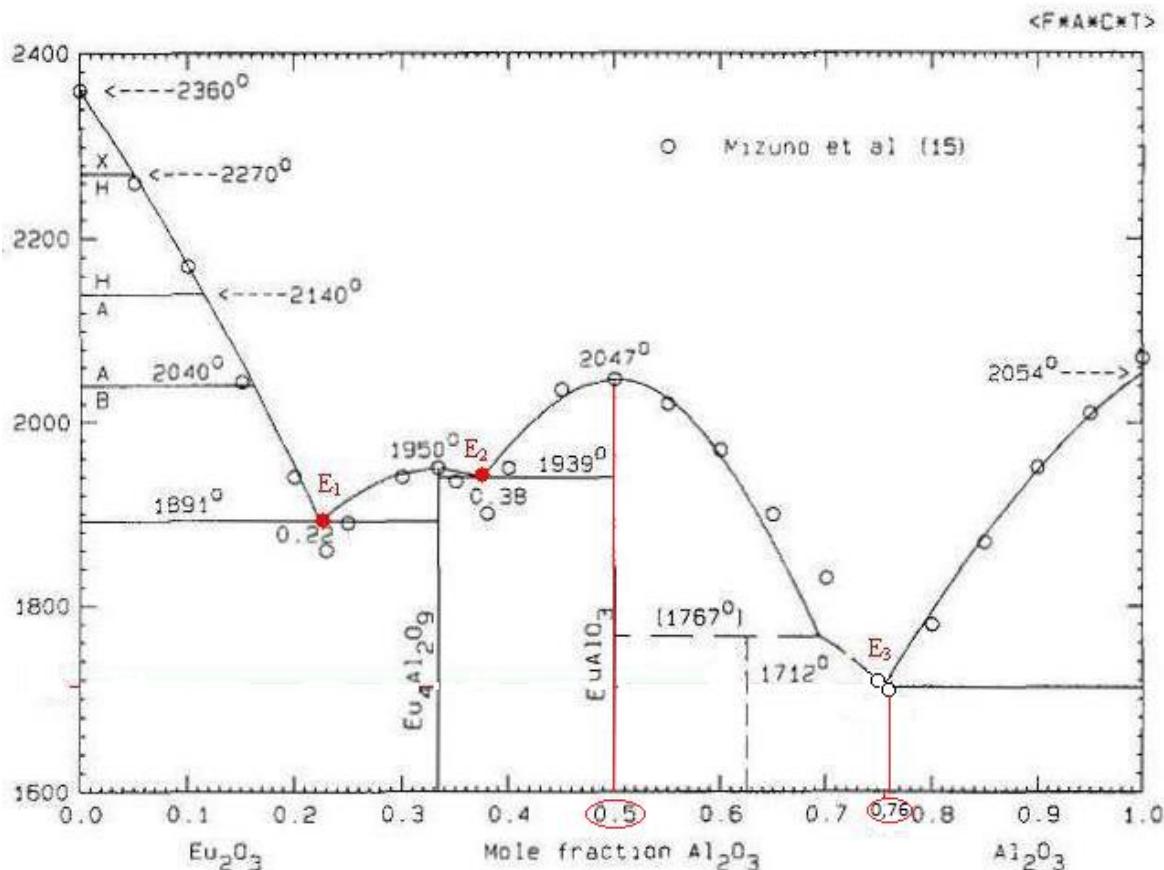


Figura 4. Diagrama de fases del sistema binario  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

En el diagrama de la figura 4 observamos tres eutécticos  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$ .

• Punto eutéctico  $E_1$ :

- $T^a$  Eutéctica: 1981 °C
- Composición eutéctica: 22% mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 78% mol  $\text{Eu}_2\text{O}_3$
- Fases sólidas eutécticas:  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  –  $\text{Eu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$

• Punto eutéctico  $E_2$ :

- $T^a$  Eutéctica: 1939 °C
- Composición eutéctica: 38% mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 62% mol  $\text{Eu}_2\text{O}_3$
- Fases sólidas eutécticas:  $\text{Eu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  –  $\text{EuAlO}_3$

**•Punto eutéctico E<sub>3</sub>:**

- **T<sup>a</sup> Eutéctica: 1712 °C**
- **Composición eutéctica: 75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 25%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$**
- **Fases sólidas eutéticas:  $\text{EuAlO}_3$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

De los tres sólidos eutéticos nuestro interés está centrado en el obtenido a partir de las reacción eutéctica 3, en el que se obtiene como fase el óxido de aluminio, responsable de las excelentes propiedades a alta temperatura de los eutéticos cerámicos.

**PREPARACIÓN Y PROCESADO DEL MATERIAL**

El material investigado en este proyecto fue preparado y procesado previamente por Aylagas (2010), a través de las siguientes etapas de la mezcla eutéctica:

***PREPARACIÓN.***

En primer lugar se tuvo que cambiar la composición por la aparición en la fase experimental de fases proeutéticas y se tomó una composición experimental de 76%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 24 %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (%mol) L.Mazerolles et al., (2008).

Las materias primas empleadas en polvo comercial fueron  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Aldrich 99,99%) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich 99,99%). Se pesan, y se mezclan agitándose bien para conseguir una mezcla homogénea.

Luego se trituran los polvos con un mortero, añadiendo aglutinante (PVA: polyvinyl alcohol), para mejorar su compactación.

***CONFORMACIÓN.***

En esta etapa se conforman los preparados cerámicos mediante, prensado. Por compactación isostática en una prensa hidráulica, aplicando una presión (200 MPa) de compactación del polvo uniforme en todas las direcciones y durante 3 minutos, con fundas cilíndricas. Se obtienen barras compactadas cilíndricas de 2,4 mm de diámetro y 30 mm de longitud.

### **SINTERIZADO.**

En esta etapa unimos por difusión en estado sólido en un horno las partículas a elevadas temperaturas y se produce una conexión entre granos individuales. Así se cierran los poros, incrementando su densidad y obteniendo una granulometría adecuada.

Se calentó a velocidad de 3 °C/min desde 500°C manteniéndola 1 hora para eliminar el aglutinante. Despues calentar hasta 1350°C a la misma velocidad y se mantiene esa T<sup>a</sup> durante 12 horas. Y finalmente se reduce la temperatura a la ambiente a 5°C/min.

### **SOLIDIFICACIÓN.**

Etapa más crítica y de gran importancia por su función de sintetizar, para determinar la microestructura final del material, caracterizando las propiedades de las fibras. Fue realizado mediante el método de zona flotante asistido por láser CO<sub>2</sub>. El método “Laser Floating Zone”, consiste en traslada la fuente energía laser a lo largo del eje de la muestra cilíndrica de mayor dimensión de la barra introducida, por ello la denominamos solidificación direccional. La fuente de energía permanece inmóvil moviéndose la barra introducida, a través de un sistema mecánico.

Para llevar a cabo la solidificación direccional disponemos de una cámara de crecimiento con cierre hermético y con un sistema de vacío con entrada de aire para controlar la atmósfera de crecimiento en su interior en aire, vacío o nitrógeno, además posee dos agarres por mordazas controlados a través de un sistema informático permitiendo el movimiento vertical y de rotación de los mismos para una correcta alineación de las fibras, y también hay unos espejos planos, un reflexicono y un espejo parabólico que concentran el haz del láser formando un anillo por alrededor de la barra del material, concentrándose el calor en la periferia de la barra y se transfiere al centro de la misma por convección y radiación.

El proceso consiste en la colocación vertical de las barras obtenidas en la etapa anterior y fijarla por uno de sus extremos mediante una mordaza en contacto con otra barra más corta, actuando de semilla. Una vez conseguida la alineación, se calienta la zona de contacto de cada barra mediante el láser llegando a fundir cada extremo uniéndose entre sí y manteniéndose unido por tensión superficial. Completamos el proceso desplazando la zona fundida a lo largo de toda la fibra, y así conseguiremos la solidificación direccional, y a gran variedad de velocidades por su gran gradiente térmico de la interfase líquido sólido y la posibilidad del control microestructural para gran variedad de parámetros de crecimiento, evitando engrosamientos y roturas.

### 2.5.1.2 Microestructura de las fibras eutécticas.

Hemos estudiado fibras procesadas a distintas velocidades de crecimiento **25 mm/h**, **100mm/h**, **350mm/h** y **750 mm/h**, para ver la influencia de la microestructura en sus propiedades mecánicas. El análisis microestructural con el microscopio electrónico de barrido (SEM), de donde se obtienen micrografías con información microestructural. Para todas las velocidades, las fibras estaban libres de poros y de fases proeutécticas.

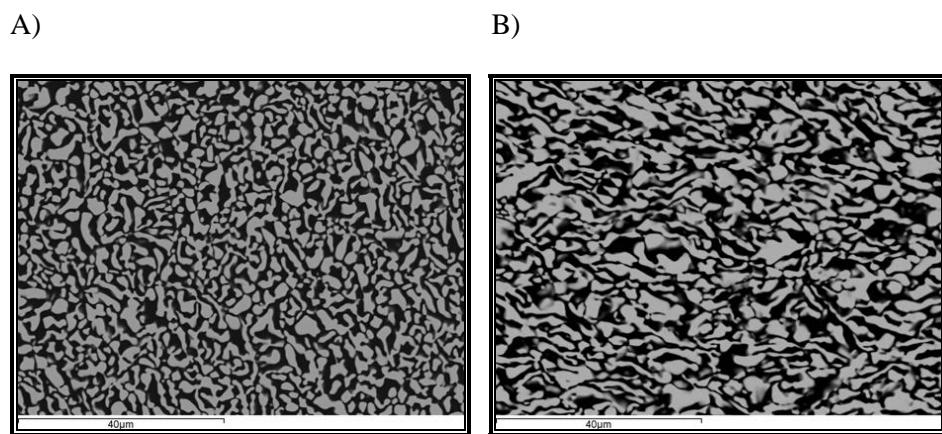


Figura 5. AEu25, sección transversal (Figura A) y sección longitudinal (Figura B).

En la *figura 5* se observan microfotografías de fibras crecidas a 25mm/h siendo la *figura 5.A*, sección transversal y la *figura 5.B*, sección longitudinal las dos se muestran con los mismos aumentos, siendo de microestructura homogénea en toda la sección en los dos casos, tanto la sección transversal como la longitudinal, tienen microestructuras eutécticas irregulares con configuración tridimensional interpenetrada de las dos fases eutécticas:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (contraste oscuro) y  $\text{EuAlO}_3$  (contraste claro) y esta microestructura suele recibir el nombre de “Chinese Script”. Se puede ver direccionalidad de las fases, las fases son más alargadas en la dirección del eje de la fibra.

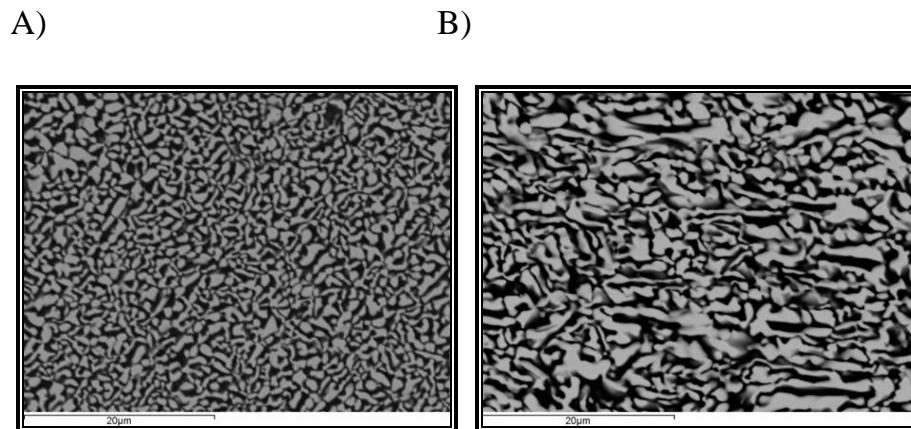


Figura 6. AEu100, sección transversal (Figura A) y sección longitudinal (Figura B).

Al aumentar la velocidad a 100mm/h (AEu100) empieza aparecer una microestructura fibrilar en las zonas periféricas que se mezcla con la “*Chinese Script*”, siendo esta última la dominante y más representativa en toda la fibra, como se ve en las *figuras 6.A y 6.B*.

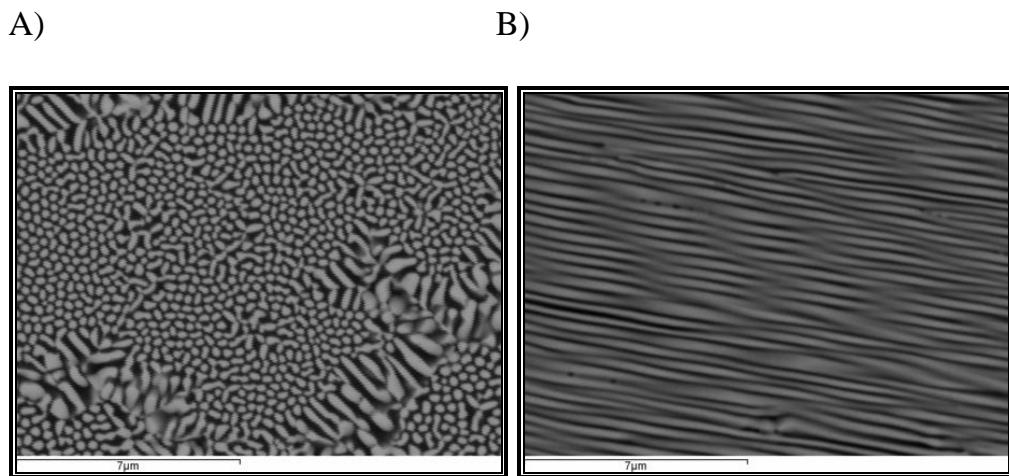


Figura 7. AEu350 (zona fibrilar), sección transversal (figura A) y sección longitudinal (Figura B).

A la velocidad de crecimiento de 350mm/h (AEu350), la presencia de la estructura fibrilar se hace más evidente como en la *figura 7.B* sección longitudinal, con microestructura interpenetrada, zonas fibrilares y zonas en la que se mezcla la tipo “*Chinese Script*” con colonias de tipo fibrilar como se observa en la *figura 7.A*.

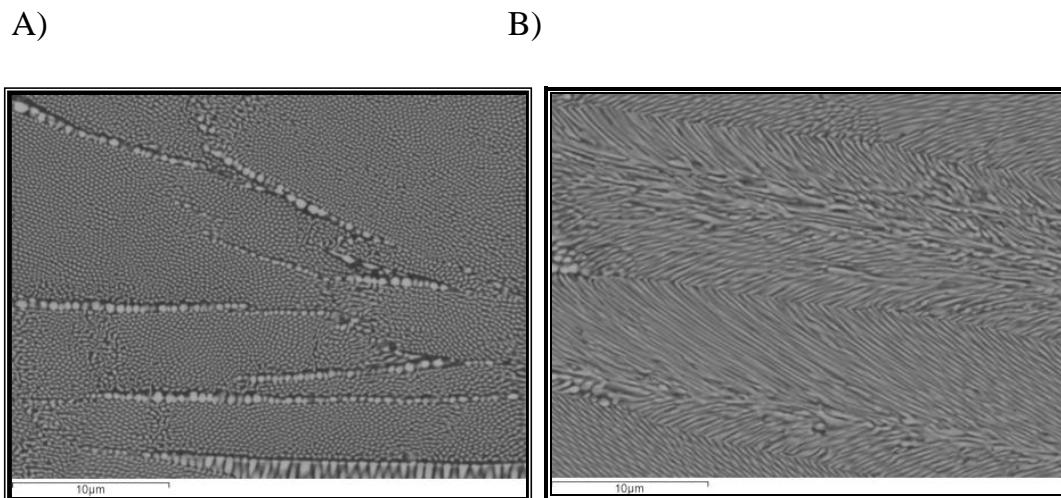


Figura 8. AEu750, Sección transversal (Figura A) y sección longitudinal (Figura B).

A medida que aumenta la velocidad de crecimiento, la microestructura fibrilar va ganando terreno a la “*Chinese Script*”, ya que para velocidad de 750mm/h se observa como casi en su totalidad se representa en las dos *figuras 8.A y 8.B* estructura fibrilar.

Para finalizar, en todas las muestras hemos medido la distancia interlaminar  $\lambda$ , usando varias micrografías SEM. Como la microestructura es irregular, la distancia interlaminar no es trivial. La hemos definido como la distancia desde el centro de las fases claras hasta el centro de la siguiente fase clara. Para la determinación de  $\lambda$  hemos empleado un programa informático, *DigitalMicrograph* donde hemos medido sobre las micrografías realizando un trazado mínimo de siete líneas al azar que intersecten con un número elevado de interfases, y luego hemos realizado una media de todas.

Los resultados obtenidos después de medir las distancias interlaminares representados en la *figura 9*:

$v$ (mm/h)	Tipo de estructura	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )
25	Interpenetrada	$2,47 \pm 0,34$
100	Interpenetrada	$0,98 \pm 0,075$
350	Interpenetrada	$0,64 \pm 0,058$
	Fibrilar	$0,43 \pm 0,061$
750	Fibrilar	$0,33 \pm 0,063$

*Figura 9. Tabla de distancia interlaminar en función de las velocidades de crecimiento.*

En la *figura 9* se comprueba la disminución del espaciado interfásico conforme la velocidad de crecimiento aumenta y sigue la ley de Hunt-Jackson ecuación [1], de Aylagas (2010). Realizando el ajuste a de dicha ecuación se puede estimar el valor de la constante C.

### 2.5.1.3 Ensayo de microdureza Vickers.

Usamos el ensayo de dureza por penetración estática para calcular la dureza y la tenacidad de fractura (analizada en el punto posterior 2.5.1.4) del eutéctico  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{EuAlO}_3$ .

Se entiende por dureza la que presenta un cuerpo a la penetración por otro. En una interpretación más específica, puede entenderse por dureza la resistencia superficial de un cuerpo sometido a un esfuerzo fuertemente localizado. La resistencia se determina introduciendo un cuerpo de forma esférica, cónica o piramidal, por el efecto que produce una fuerza determinada durante cierto tiempo en el cuerpo a ensayar. Como indicador de dureza se emplea la deformación permanente (plástica).

Existen distintos métodos para determinar la dureza en materiales, para metales disponemos de los ensayos Brinell, Vickers y Rockwell. En el caso de las cerámicas, debido a su fragilidad se utilizan ensayos de microdureza, con cargas de aplicación igual o menores a 1Kg. Los más utilizados son el ensayo Vickers y Knoop.

#### ENSAYOS DE MICRODUREZA

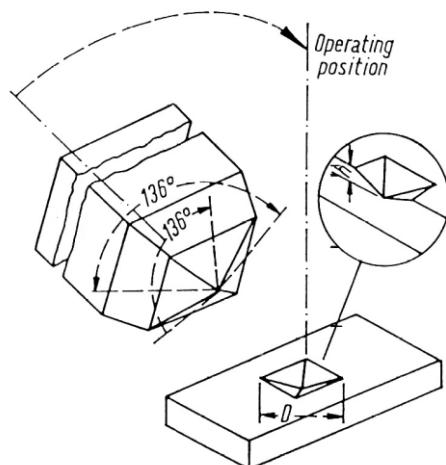
El término 'microdureza' es realmente erróneo. No hay nada de 'micro' sobre la dureza de los materiales que se ensayan. Solo el tamaño que resulta de las huellas es 'micro'.

El término 'micro-identación' de dureza sería quizás una mejor descripción. Desde hace tiempo, se considera microdureza cuando se emplean cargas de 1Kg o menos.

Hay dos tipos predominantes de ensayos de microdureza. El primero, Vickers, que fue introducido en Inglaterra en 1925. El segundo método más popular de ensayo de microdureza es el Knoop.

**DUREZA VICKERS**

El ensayo Vickers surge como consecuencia de la limitación que tiene el ensayo de dureza Brinell para materiales duros.



El ensayo de dureza Vickers se hace mediante un penetrador de diamante, en forma de pirámide de base cuadrada con ángulos entre caras de  $136^\circ$ . Una máquina calibrada aplicada a una carga determinada, perpendicularmente a la superficie del material.

Figura 10. Indentador piramidal vickers.

Este ángulo se eligió para las bolas del Brinell quedasen circunscritas en el borde de la huella.

El número de dureza Vickers ( $H_V$ ) se define, relacionando la carga aplicada con la superficie de la huella.

Desarrollando la fórmula, sabiendo que  $S$  es la superficie de la huella, se obtiene:

$$H_V = 1,8544 \cdot \frac{P}{d^2} [2]$$

Donde  $d$  es la semisuma de las diagonales de la huella:

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} [3]$$

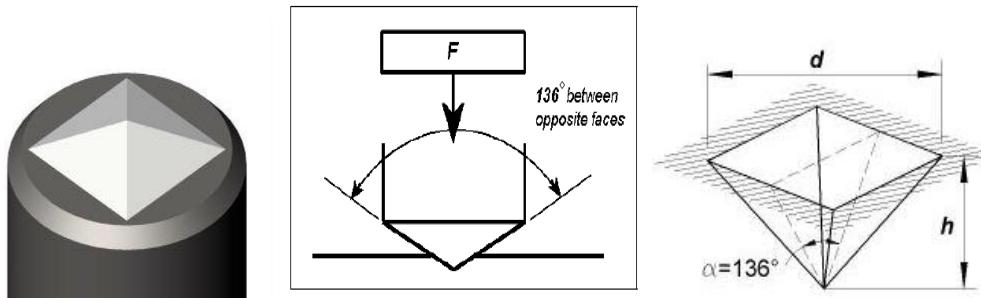


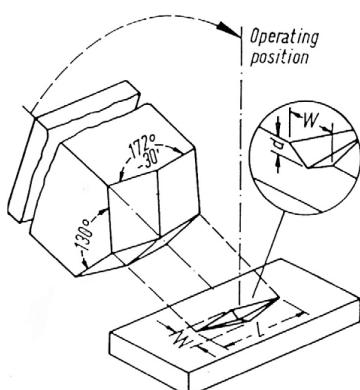
Figura 11. Indentador piramidal Vickers (Figura izda.), Impronta piramidal Vickers (Figura dcha.).

En el caso de microdureza, con cargas que van de 1gr a 1000gr, las huellas que dejan son muy pequeñas, del orden de las micras, por lo que el equipo utilizado debe ser distinto, se llama microdurómetro y actúa por un lado como durómetro para la aplicación de la carga y realización de la huella y, por otro lado, como microscopio metalográfico, para poder ver la huella y calcular la longitud de las diagonales.

El método Vickers se puede utilizar para materiales de todo tipo, tanto duros como blandos. El penetrador al ser de diamante no se va a deformar ni si quiera con los materiales más duros. Además, al poder aplicar cargas desde 1gr a 1000gr, se puede elegir el valor más adecuado para cada tipo de material.

**DUREZA KNOOP**

En el ensayo de dureza Knoop, se emplea un penetrador de diamante piramidal de base rómbica de geometría mostrada en la siguiente *figura 12*.



El penetrador Knoop produce una huella relativamente poco profunda (1/13 de la longitud de la diagonal mayor) cuando se compara con una carga realizada por el penetrador Vickers.

Figura 12. Indentador piramidal knoop.

Cuando se requiere hallar la dureza de pequeñas láminas se realiza preferiblemente el test de Knoop pues bajo la misma carga que la de Vickers su indentador de forma piramidal rómbica de diamante, penetra menos que el cuadrado del test de Vickers. Y se calcula con la siguiente expresión:

$$H_K = \frac{14.2F}{L^2} [4]$$

Donde L es la diagonal mayor de la indentación.

### ***ENSAYO DE DUREZA EN LAS FIBRAS EUTÉCTICAS $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{EuAlO}_3$ .***

Para determinar la dureza en las fibras eutécticas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{EuAlO}_3$ , hemos utilizado la microdureza Vickers, por diferentes motivos en principio porque es un método rápido del cálculo de la dureza superficial, además de su fácil realización, y sirve para muestras de espesores pequeños y frágiles como en nuestro caso.

Vamos a realizar dos estudios en el material, en primer lugar estudiaremos el efecto de la velocidad de procesado, es decir, de la microestructura, en la dureza de las barras eutécticas. Y el segundo estudio medirá el efecto de la carga empleada en el ensayo.

Para el primer estudio poseemos ocho muestras de fibras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{EuAlO}_3$  crecidas a velocidades de **25mm/h**, **100mm/h**, **350mm/h** y **750mm/h** para analizar la dureza  $H_v$  y la tenacidad a fractura  $K_{IC}$ : cuatro de ellas son secciones longitudinales y las otras cuatro secciones transversales. Este estudio se realiza a través de un mínimo de diez huellas en cada sección de cada muestra, todo ello con una carga inicial de 1Kgf.

Realizaremos las medidas según la norma C 1327-99, “Standard Test Method for Vickers Hardness of Advanced Ceramics”, y bajo esa norma se fijan las distancias mínimas que se deben separar las indentaciones.

En el segundo estudio elegimos la muestra crecida a 100mm/h practicando las indentaciones con diferentes cargas en cada una de las muestras longitudinales cargas de 500, 300, 200 y 100grf, pero para ello eliminamos las huellas realizadas con la carga de 1kgf, puliendo las muestras.

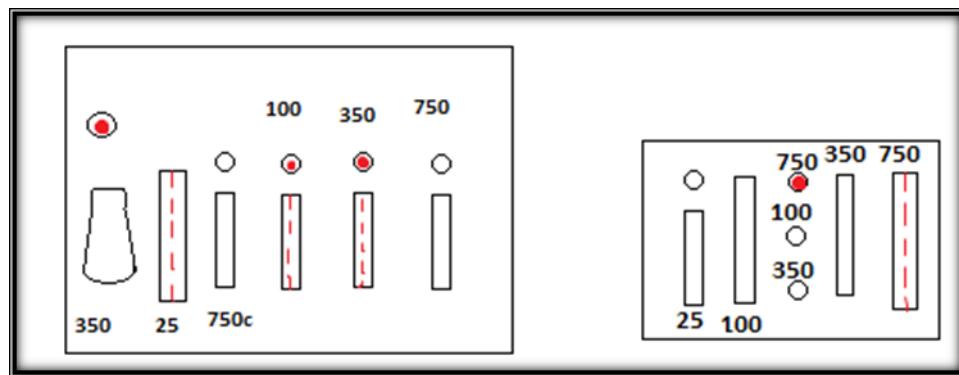


Figura 13. Esquema de la posición de las muestras de cortes transversales y longitudinales.

**25/100/350 (76%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )**      **750 = AEu (76%)**

**750c: (75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )**

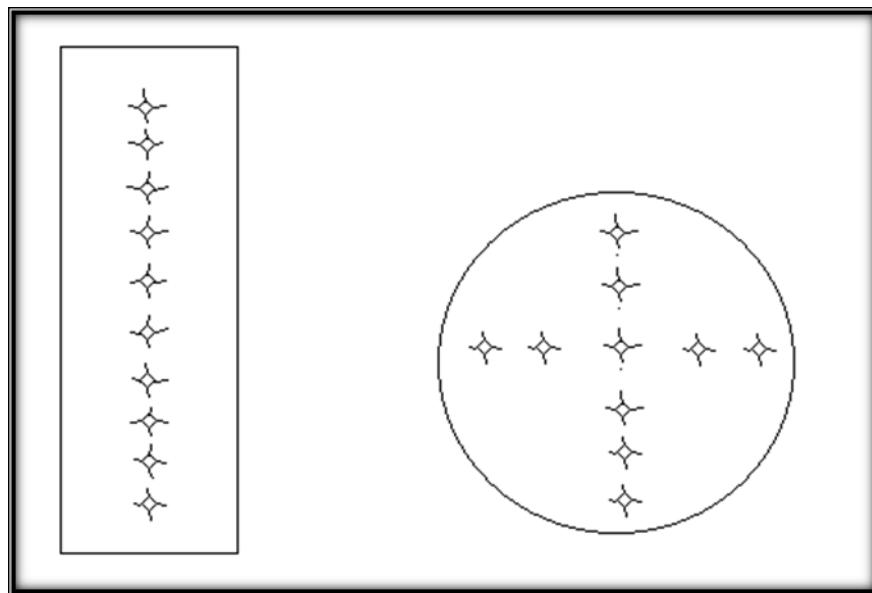


Figura 14. Esquema de indentaciones.

### ETAPAS DEL ENSAYO VICKERS

Antes de realizar cualquier operación, debemos seleccionar la CARGA, TIEMPO y PENETRADOR.

**Penetrador:** en este tipo de microdurómetro se pueden realizar tanto el ensayo de microdureza Vickers ( $H_V$ ) como el ensayo Knoop ( $H_K$ ). Debemos elegir la opción  $H_V$ , presionando la tecla ( $H_V/H_K$ ) hasta que aparezca  $H_V$ .

**Carga:** Se elige con la ruleta de selección de carga, pudiendo aplicar entre 10gr y 1000gr. Elegiremos la máxima en primera instancia de 1kgf y luego realizamos el ensayo con 500grf, 300grf, 200grf y 100grf.

**Tiempo:** Con la tecla DWELL TIME se selecciona el tiempo de aplicación de la carga. Elegiremos 15s y damos a SET.

Tras este paso acoplamos la pieza al microdurómetro con las mordazas de las que se dispone.

Comprobar que está bien sujetada y perfectamente asentada.

Primero se enfoca la superficie de la muestra, con 10 aumentos y cuando está bien enfocado, enfocar con el de 40 aumentos.

Luego, elegimos el punto de indentación, utilizando los tornillos micrométricos podemos desplazarnos por la superficie de la muestra. Nos situaremos inicialmente en el borde de la probeta. Una vez localizada esta zona anotamos como referencia la posición ( $x, y$ ) del tornillo micrométrico, y tomamos la ubicación del primer punto a una distancia entre 0,1-0,2 mm de dicho borde.

Finalmente, realizaremos la indentación, para ello cambiamos el objetivo por el penetrador. Es necesario que el penetrador quede bien fijado en su posición. Al pulsar START, sin tocar nada en el microdurómetro hasta que se apague la luz verde de LOADING, el microdurómetro realiza

automáticamente los siguientes pasos, bajar el penetrador, aplicar la carga, mantener la carga el tiempo establecido, retirar la carga y finalmente subir el penetrador.

Ahora nos adentramos al cálculo de las diagonales de la huella y con ello el cálculo de la dureza vickers.

Primero debemos realizar el ajuste del cero del sistema de medida. Este paso sólo se realiza cuando se enciende el equipo, no en cada indentación. Proceso importante de realizar para que las medidas sean correctas.

Se enfoca la huella con el objetivo x40.

Se aproxima las dos rectas negras paralelas que aparecen el observar por el ocular. Cuando estén las rectas juntas pero sin solaparse, se aprieta SET durante dos segundos hasta que los displays estén a cero.

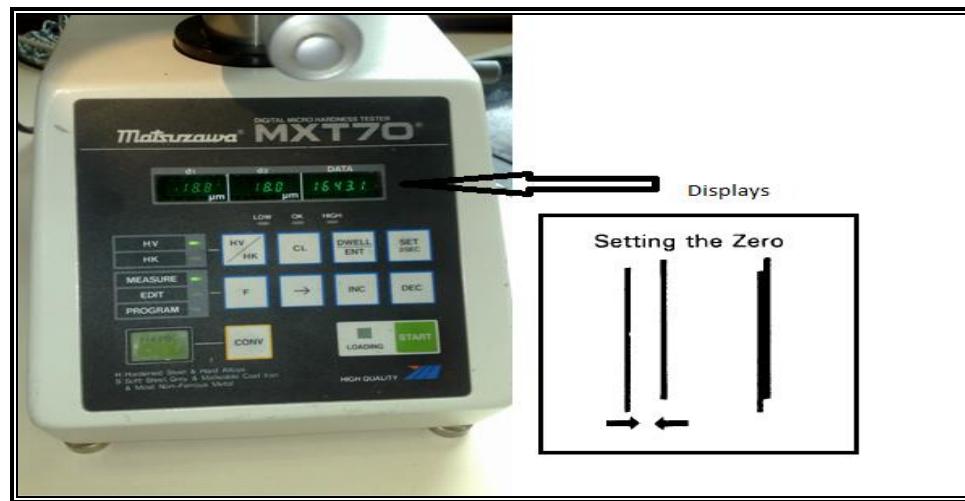


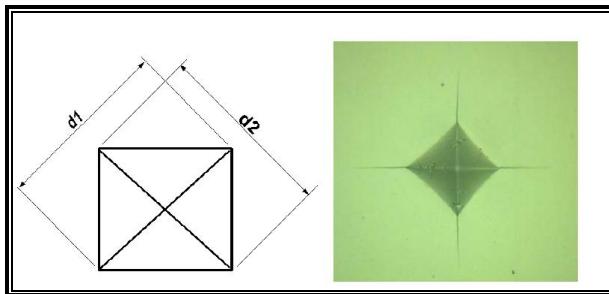
Figura 15. Displays de microdurdómetro Vickers.

Después del ajuste, mediremos la longitud de las diagonales enfocando con el objetivo x40, desplazando con la ruleta izquierda la recta izquierda y derecha hasta ajustarlas en el borde izquierdo y derecho de la

huella, teniendo cuidado de no solapar el vértice de la huella con la recta. Finalmente, después de medir cada diagonal se pulsa READ.

Los displays: d<sub>1</sub> y d<sub>2</sub>, marcarán el valor de las diagonales en micras, y el mismo durómetro calcula la dureza H<sub>V</sub> y aparecerá en el display3.

A)



B)

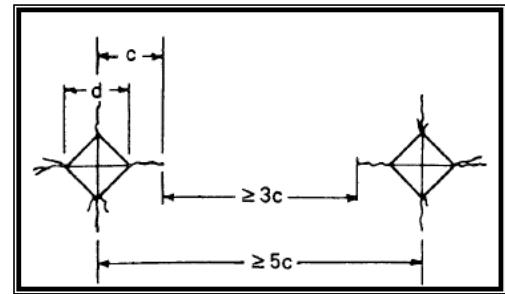


Figura 16. A) Medición de las diagonales a la izquierda y huella residual dejada en una muestra de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – EuAlO<sub>3</sub> B) Esquema de la distancia permitida entre cada indentación Vickers según norma C1327-99.

Las diagonales de la huella son medidas, para calcular la dureza Vickers según la siguiente fórmula:

$$H_V = \frac{1,854 \cdot F}{(2 \cdot d)^2} [5]$$

Donde F es la fuerza asociada a la carga aplicada, y d es el promedio de las diagonales.

Como en nuestro caso realizamos sucesivas indentaciones, hay que tener cuidado con las distancias entre huellas, y para ello debemos calcular la distancia de separación:

Después de la primera medida debemos calcular la distancia a la que hay que colocar las siguientes huellas:

$$5 \cdot C = 5 \cdot (a_{\text{grieta más larga}} + \frac{d}{2}) [6]$$

Según la norma: C 1327-99, tal y como se observa en la *figura 16A*.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Hemos realizado ensayos de microdureza Vickers en las fibras eutécticas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{EuAlO}_3$ , siguiendo la norma C 1327-99.

Las tablas de la figura 17, presentan los datos obtenidos para la dureza de las muestras procesadas a las distintas velocidades, tanto en la sección transversal como en la sección longitudinal. Podemos observar que las durezas, entre 13 y 15 GPa dependen sólo ligeramente de la velocidad de procesado, con la excepción de la crecida a 750 mm/h que presentan unos valores inferiores al resto de las muestras.

Respecto al error se observa cómo la de 25 mm/h presenta menor error que el resto, dato coherente con su mayor homogeneidad microestructural.

Sección longitudinal

$v$ (mm/h)	$H_v$ (MPa)
25	$14,23 \pm 0,38$
100	$14,79 \pm 0,94$
350	$15,7 \pm 0,73$
750	$13,024 \pm 0,57$

Sección transversal

$v$ (mm/h)	$H_v$ (MPa)
25	$14,8 \pm 0,43$
100	$14,77 \pm 0,54$
350	$15 \pm 0,43$
750	$13,56 \pm 0,64$

Figura 17. Tablas de la dureza de cada muestra crecida a una velocidad de crecimiento en sección longitudinal y transversal.

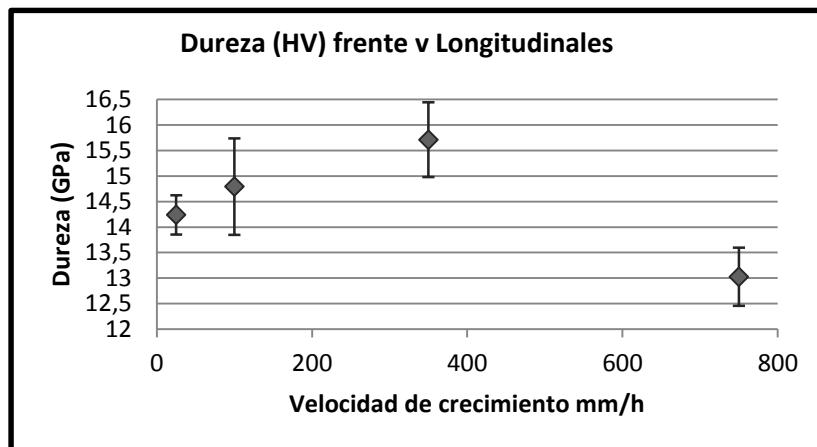


Figura 18.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{EuAlO}_3$  Dureza frente a velocidad de crecimiento de fibras.

En la figura 18, se observa un ligero incremento de la dureza con la velocidad de procesado desde la fibra procesadas a 25mm/h hasta la de 350mm/h, esto puede ser debido a la reducción del tamaño de las fases con la velocidad de procesado, lo que da lugar a una mayor resistencia a la deformación plástica al aumento del número de fases. En el caso de 750 mm/h, a pesar de tener una estructura fibrilar más fina, presenta fases muy gruesas que pueden dar lugar a un empeoramiento de las propiedades.

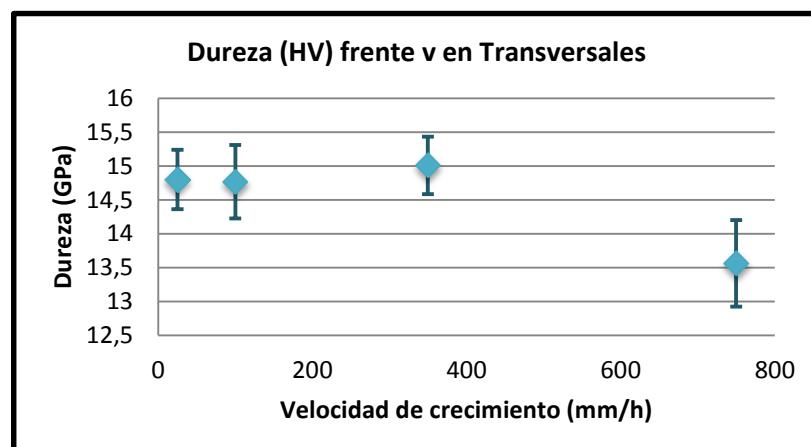


Figura 19.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{EuAlO}_3$  Dureza frente a velocidad de crecimiento de las fibras.

En la figura 19 no se observa una dependencia tan clara, aunque la muestra crecía a 750mm/h sigue presentando un valor más bajo que el resto.

A continuación en las *figuras 20, 21, 22 y 23*, se muestra la variación de la dureza respecto al lugar donde se han tomado las medidas, para observar si existe mucha diferencia de tomar el valor de la dureza cerca del borde o más cercana al centro. Como se trata de secciones transversales, hemos cogido como distancia, la distancia entre el punto central de la muestra y el punto que se realizó para realizar la medida.

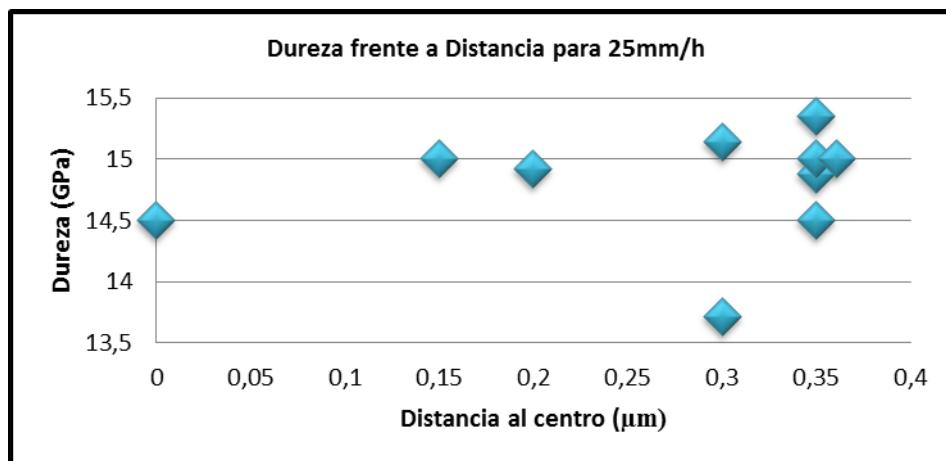


Figura 20. Dureza frente a Distancia de sección transversal a 25mm/h.

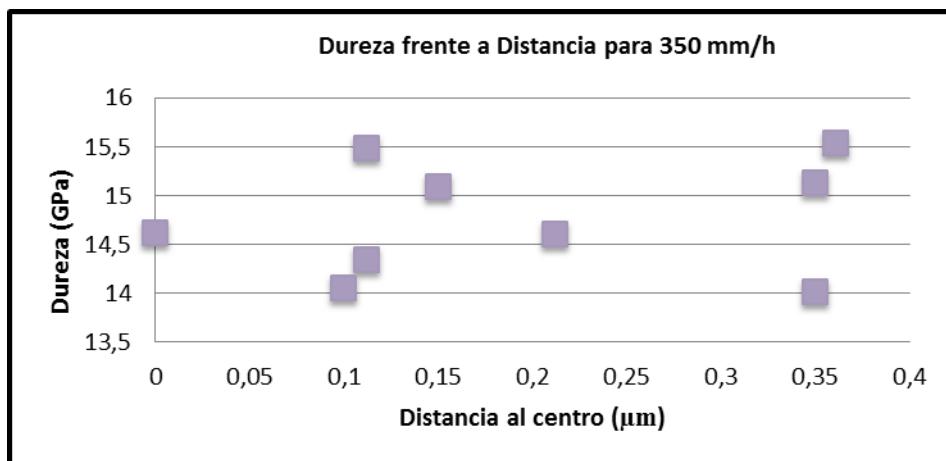


Figura 21. Dureza frente a Distancia de sección transversal a 100 mm/h.

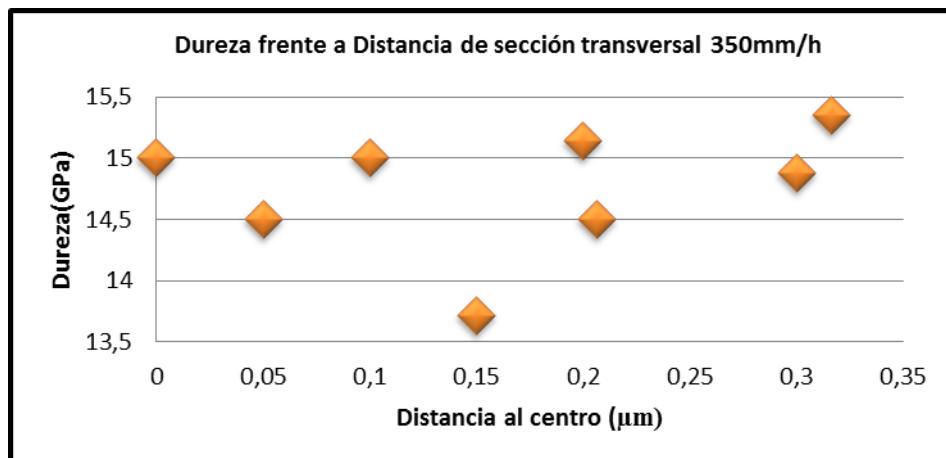


Figura 22. Dureza frente a Distancia de sección transversal a 350 mm/h.

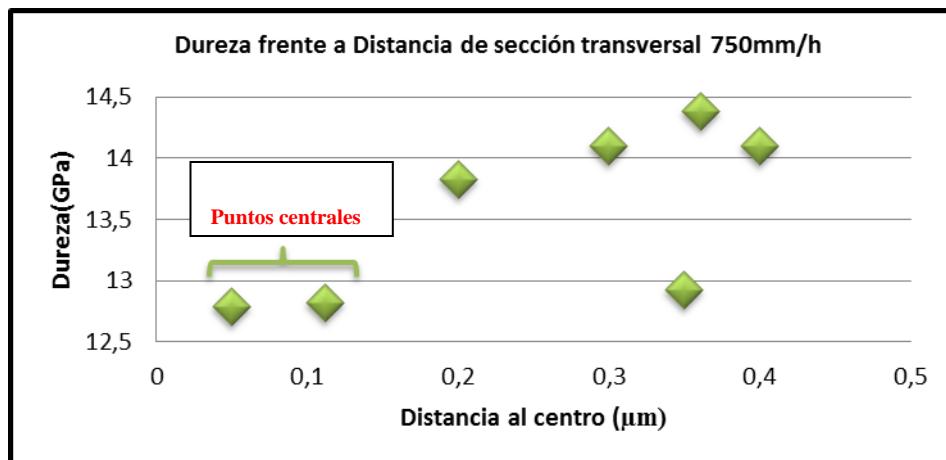


Figura 23. Dureza frente a Distancia de sección transversal a 750 mm/h.

Debido a la homogeneidad microestructural de las fibras no se ve clara la dependencia de la dureza con la distancia al centro. Aunque en el caso de 750 mm/h, como se muestra en la figura 23, sí que existe una disminución de la dureza en el centro, posiblemente debido a una mayor cantidad de fases groseras en el centro de la fibra.

## ESTUDIO DE LA DUREZA EN FUNCIÓN DE LA CARGA APLICADA.

Tras el estudio de la dureza en función de la velocidad de procesado, pasaremos a analizar los resultados de nuestro segundo estudio de cómo depende la dureza de la carga aplicada.

Según los materiales, se observa distinta dependencia de la dureza con la carga. En la literatura podemos encontrar para diversos materiales hasta ahora investigados, informan de que la microdureza:

- Es independiente de la carga.
- Crece y decrece con la carga.
- Demuestra una complicada variación frente a la carga aplicada.
- Crece cuando disminuye la carga y decrece cuando aumenta la carga.

Es interesante, por lo tanto, ver cómo se comporta nuestro material bajo distintas cargas aplicadas. La *figura 24*, presenta la dureza medida en la muestra procesada a 100mm/h en función de la carga aplicada en el rango de 100grf – 1000grf en la sección longitudinal, estando relacionado el nivel de dependencia de la carga con la dureza y la fuerza del ensayo, P:

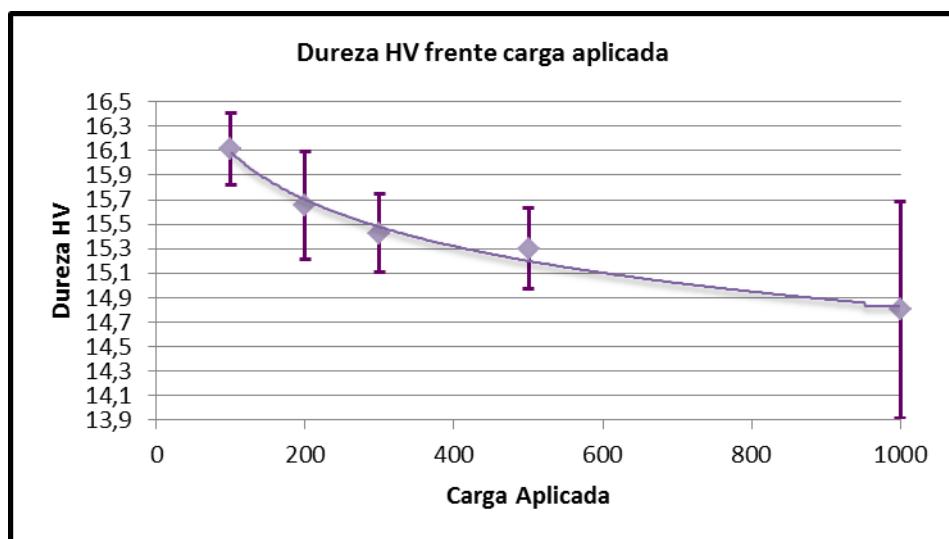


Figura 24. Dureza frente a carga aplicada en fibra a 100mm/h.

La curva de la *figura 24* nos muestra que a medida que aumenta la carga aplicada disminuye la dureza de una manera no lineal. La variación de la dureza con la carga en este material no es muy elevada, decreciendo desde 16GPa para la aplicación de 100grf de carga hasta 14,8GPa para 1000grf. No hemos encontrado hasta la fecha estudios de dependencia de la microdureza con la carga aplicada para eutécticos basados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El único trabajo relacionado corresponde a estudios sobre monocristales de  $\text{SmAlO}_3$  (Bamzai et al, 2010). En la investigación de la perovskita  $\text{SmAlO}_3$  la dependencia con la carga fue mayor, de 16,7 a 12,5GPa de un rango de aplicación de cargas de 0,098-0,98N. En este caso el rango de 0,098 a 0,68N la variación es muy pronunciada, en cambio a partir de la de 0,68N, la dureza empieza a estabilizarse.

La disminución de la dureza al aumentar la carga aplicada puede ser debida a la profundidad de penetración, que a menores cargas aplicadas el penetrador penetra la capa más cercana a la superficie de exposición siendo sometidos a esfuerzos pequeños volúmenes de muestra, presentando más alta dependencia con la penetración. En cambio al aplicar cargas superiores la penetración es mayor y el efecto de las capas internas es más significativo, siendo mayores los volúmenes afectados por el esfuerzo. La dureza decrece más lentamente hasta llegar a estabilizarse a una carga determinada donde es constante.

La grafica de la *figura 24*, sigue la forma de la siguiente *figura 25*, este efecto establece que la dureza aparente está en función de la carga aplicada, pronunciándose en mayor forma bajo las cargas bajas de indentación.

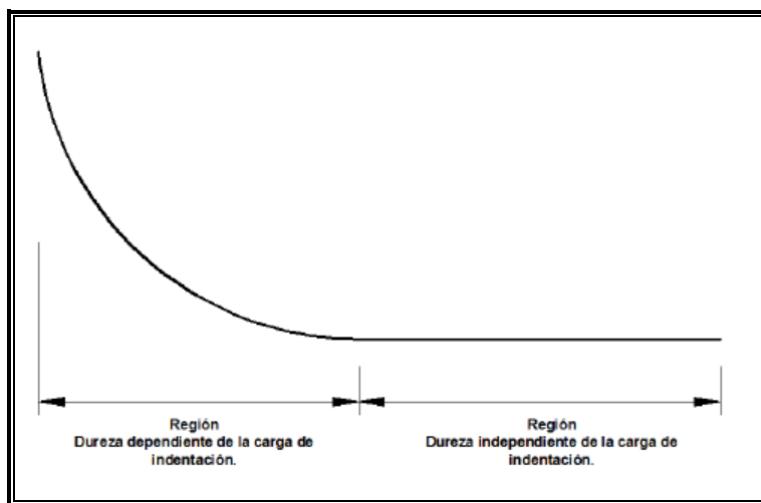


Figura 25. Representación teórica de las dos regiones de dependencia e independencia de la dureza con la carga.

A la hora de interpretar los datos, debemos recordar que la dureza  $H_V$  se calcula con la ecuación [5], y en esta observamos como la carga,  $P$ , es proporcional al cuadrado de la diagonal,  $d^2$ , de la huella siguiendo la siguiente ecuación [7], llamada ley de Kick:

$$P = K_1 \cdot d^2 \quad [7]$$

Siendo  $K_1$ , una constante respecto a la dureza y  $n=2$  el índice logarítmico.

Esto supone que la dureza es independiente de la carga, como hemos visto en la figura 24, nuestro material no sigue esta ley. La ley de Kick se modifica de la siguiente manera, llamada esta la ley de Hall-Kendall, que desarrolla el concepto de nivel mínimo de la carga de indentación,  $W$ , por debajo de la deformación plástica.

$$P = K_1 \cdot d^n \quad [8]$$

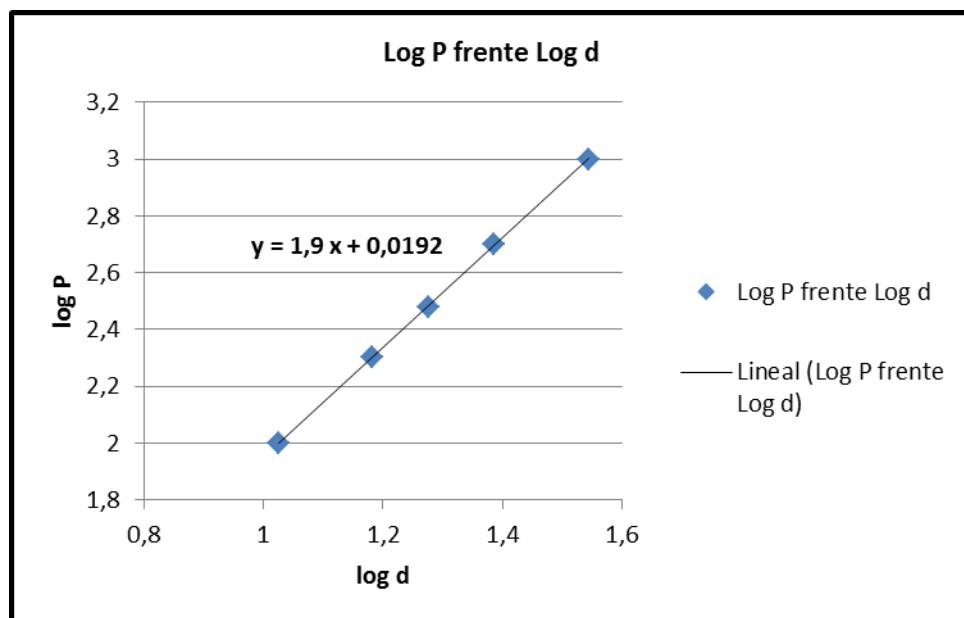
Por lo tanto esto nos indica que si comparamos la dureza  $H_V$  con la carga, tendremos una relación potencial próxima a 2, cuanto más se aproxime “n” a 2 más fácil será saber a qué carga la dureza se estabiliza.

Para el cálculo de la  $n$  en nuestro sistema, debemos representar el logaritmo de  $P$ ,  $\log P$ , frente al logaritmo de la diagonal,  $\log d$ , y la pendiente de esa representación lineal, será el valor de  $n$ , índice logarítmico, debiblo a:

$$\log P = \log K_1 + n_w \log d [9]$$

A continuación, vamos a representar el logaritmo decimal de la carga frente al logaritmo decimal de la diagonal, para cada carga determinada, en la *figura 25*, bajo esta representación el índice logarítmico,  $n$ , y es el exponente que nos da 1,9 muy próximo a 2, dada la poca dependencia de la dureza con la carga observada en el eutéctico estudiado en este trabajo. En el caso del monocrystal de  $\text{SmAlO}_3$  la dependencia con la carga fue mayor, y esto se reflejó en el valor de  $n=1,75$ , menor que el aquí encontrado.

El ajuste presentado en la *figura 25* permite predecir el comportamiento del material cuando cambias la carga de ensayo.



*Figura 26. Aproximación de Hays Kendall para la determinación de la carga para inicial la deformación plástica.*

Por tanto, la dureza varía con la carga aplicada hasta alcanzar un valor constante, generando un problema añadido en cuanto a la selección de la carga que se debe aplicar para obtener la  $K_{IC}$  correcta deducidas en valores de durezas constantes.

El ajuste presentado en la figura 25 permite predecir el comportamiento del material cuando cambias la carga de ensayo.

La utilización de la ecuación de Hays-Kendall, relacionando la carga aplicada con el tamaño de indentación:

$$P - W = K_2 d^2 [10]$$

Permite obtener el valor de la dureza de la carga cuando se estabiliza.

Siendo  $(P-W)$  la carga de indentación efectiva, siendo  $P$  la carga aplicada,  $W$  representa la mínima carga que causa una indentación.;  $K_2$  es una constante.

La representación de  $P$  frente a  $d^2$  permite obtener el valor de  $K_2$ , de la pendiente de la recta, y  $W$ , del corte con la ordenada. El valor de microdureza independiente de la carga vendrá dado por

$$Hv = 1.8544 (P-W)/ d^2 = 1.8544 K_2 [11]$$

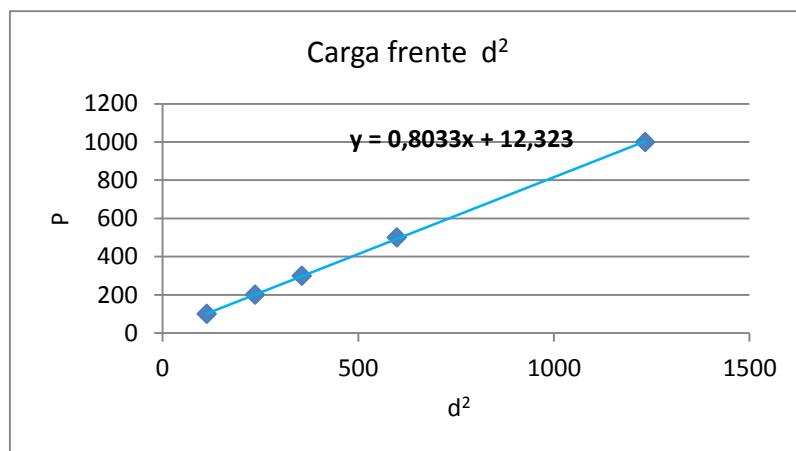


Figura 27. Aproximación de Hays Kendall para la determinación  $K_2$  y  $W$ .

Como nos muestra la figura 27, representando la carga aplicada frente al cuadrado de las diagonales de las huellas, obtenemos directamente  $K_2$  y  $W$ , como se representa en la ecuación [10].

Siendo la recta lineal,

$$P = k_2 \cdot d^2 + W = 0,8033 \cdot d^2 + 12,323$$

Conociendo el valor de  $W$  es 12,323 grf y  $K_2$  es 0,8033 grf  $\mu\text{m}^{-2}$ .

Utilizando la simplificación final de la ecuación [11],

$$H_V = 1,8544 \cdot (0,8033 \cdot 9,8) = 14,55 \text{ GPa}$$

Dureza límite de 14,55 GPa, a la cuál comienza la región donde la dureza es independiente de la carga. Como se observa en la figura 24, que a partir de esta dureza aplicando la carga que apliquemos superior a la carga límite a la que se obtiene la dureza límite, la dureza se mantendrá constante.

### 2.5.1.4 Determinación de tenacidad de fractura.

#### ***ENSAYO DE TENACIDAD DE FRACTURA***

La tenacidad de fractura,  $K_{IC}$ , es por definición una medida de la resistencia del material a la extensión de una grieta. En deformación plana, es una propiedad fundamental de muchos factores, entre los más influyentes están la temperatura, la velocidad de deformación y la microestructura.

Cuando se realizan ensayos de tenacidad de fractura en materiales cerámicos pueden obtenerse dispersiones de tenacidad de fractura igual o menor que en metales si se hacen con los ensayos adecuados.

Los métodos para determinar la tenacidad de fractura en los materiales cerámicos no están normalizados. Existen algunos reportados en la literatura que permiten su determinación, pero presentan diferencias en los resultados. Aquí presentamos únicamente el método tradicional de indentación, que permite determinar la tenacidad directamente a partir de la longitud de las fisuras obtenidas por la indentación (IM).

El método de grietas superficiales supone introducir una grieta superficial en el material mediante una punta Vickers y una carga dada. En los materiales cerámicos, además de la huella característica de los ensayos de dureza en metales (longitud de impronta  $2d$ ), se crea un sistema de grietas, de longitud  $2c$ , que parten de las esquinas de la huella.

Las ventajas de este método es el uso de grietas reales, que es un método simple y rápido, la cantidad de material y de instrumentos que requiere es escasa, sólo se necesita un durómetro para sus ensayos y además no es un ensayo destructivo.

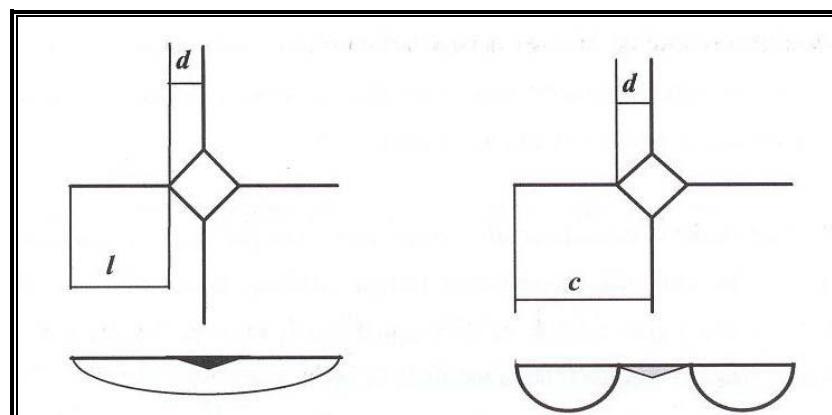
Y los principales inconvenientes de este método son: el uso de esta técnica a elevada temperatura es complicado. Pueden aparecer fenómenos de recocido del material, plasticidad, engrosamiento y curado de la grieta,

cambio en el coeficiente fricción entre penetrador y material. Todo esto puede provocar valor erróneo de tenacidad y esto supondría un problema.

El uso de es difícil determinar una longitud precisa de la grieta, depende de la persona que la mida. Las probetas deben ser pulidas finamente, y a veces recocidas, para eliminar cualquier tensión residual superficial que modifique el valor de  $K_{IC}$ . No hay una expresión concreta de  $K_{IC}$  que se deba emplear. Existen 20 expresiones diferentes y no equivalentes. Nosotros empleamos la de grieta media-radial, dada por Nihara, (1997).

No es aplicable a materiales de microestructura gruesa, ya que cuando el tamaño de grano es comparable al del penetrador se está midiendo la tenacidad del grano en cuestión, y no la del material.

La morfología y las dimensiones de las fisuras dependen de la propia tenacidad del material y de la carga aplicada. Para materiales con baja tenacidad, las fisuras que se forman están conectadas por debajo de la huella de indentación y tienen un perfil semielíptico. Para las muestras con tenacidad relativamente alta se forma un sistema de fisuras radiales de poca profundidad que no están conectadas, denominadas tipo Palmqvist. En algunos casos, al aplicar cargas muy elevadas se pueden generar en estos materiales fisuras semielípticas. La *Figura 28* muestra los dos tipos de fisuras.



*Figura 28. Esquema de una fisura semielíptica (izquierda) y tipo Palmqvist (derecha).*

Con penetrador Vickers, los dos tipos de fisura presentan el mismo aspecto en la superficie. Se pueden distinguir empíricamente las fisuras semielípticas de las Palmqvist mediante una relación entre la carga aplicada y la longitud de la grieta generada. Esta determinación puede ser comprobada puliendo la probeta y determinando el perfil de la fisura, siendo la mejor manera de determinar el tipo, pero limitando la facilidad de aplicación del método.

Se miden la huella de indentación y las longitudes de las fisuras. La longitud inicial de la fisura permite determinar la tenacidad de fractura  $K_{\text{IC}}$ .

**Para ser un ensayo ideal, necesitaríamos:**

- 1.- Probetas fáciles de mecanizar.
- 2.- El uso de probetas que se pongan en carga mediante una compresión también facilita el diseño de dispositivos de carga cerámicos para alta temperatura.
- 3.- Como la mayoría de los materiales cerámicos no están ampliamente comercializados, o están en proceso de investigación, resultan costosos de obtenerlos, y por ello son preferibles los ensayos con poco material.
- 4.- Debería encontrarse una técnica lo suficientemente potente para permitir introducir grietas fácilmente.
- 5.- Debería evitarse la necesidad de medir la longitud de las grietas mediante técnicas de microscopía óptica dimensional.

Los materiales cerámicos poseen resistencia a tracción bastante baja, por lo tanto la aplicación del penetrador del ensayo Vickers para medir a la vez la microdureza y la tenacidad de fractura de materiales frágiles tiene una gran aceptación, ya que es una técnica que precisa pequeña cantidad de material, poca preparación, sólo necesitamos un durómetro y un microscopio óptico para los ensayos.

## ETAPAS PARA LA MEDICIÓN DE TENACIDAD Y FRACTURA.

Para medir las grietas lo realizamos con las mismas rectas paralelas que medimos las diagonales.

Tenemos cuatro grietas que aparecen en forma de cruz  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  y  $a_4$ , llamadas grietas radiales. Tal como hemos explicado podemos tener dos tipos de grietas Vickers según su geometría: la de geometría media radial o la de Palmqvist.

Ambas geometrías poseen un aspecto superficial similar; de hecho se ha comprobado que la configuración Palmqvist es un caso particular de la configuración media-radial.

Para determinar si es de un tipo o de otro, se utiliza el criterio siguiente:

Si  $c/d \leq 2,5$  Grieta Palmqvist.

Si  $c/d > 2,5$  Grieta media-radial.

Siendo  $c$  y  $d$  los parámetros indicados en la siguiente *figura 29*.

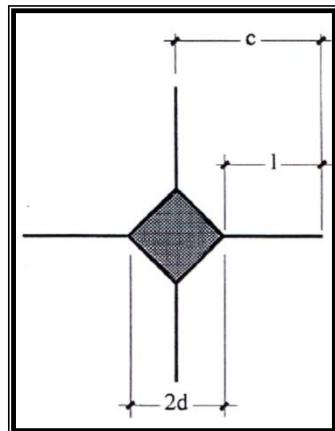


Figura 29. Huellas y grietas tras realizar la indentación.

En este método se determina la tenacidad de fractura a partir de la longitud de las grietas, el tamaño de la diagonal de la huella y la carga aplicada.

Para esta relación existen varias expresiones compuestas por varios autores, siendo las más utilizadas en los trabajos de eutécticos basados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> las expresadas con las siguientes expresiones:

$$\text{Grieta Palmqvist: } 0,035 \left(\frac{H_V}{E}\right)^{\frac{-2}{5}} \cdot \left(\frac{l}{d}\right)^{\frac{-1}{2}} \cdot H_V \cdot d^{\frac{1}{2}} \cdot \Theta^{-3/4} \quad [10]$$

$$\text{Grieta Media-radial: } 0,016 \left(\frac{E}{H_V}\right)^{1/2} \left(\frac{P}{C^2}\right)^{\frac{1}{3}} \quad [11]$$

Siendo:

- H<sub>V</sub>, dureza Vickers.
- E, Módulo de Young.
- P, Carga aplicada en N.
- Θ es un factor numérico cuyo valor es del orden de 3.

Al efectuar estos ensayos hemos tenido en cuenta las siguientes precauciones (C1327-99):

- La medida de la grieta se realiza inmediatamente después de descargar el material, para limitar el posible efecto del crecimiento de la grieta.
- El espesor de las probetas y la distancia entre huellas deben ser lo suficientemente grandes (>5c, siendo c el parámetro definido en la *figura 18.B* para que no existan efectos de interacción entre grietas, o entre grietas y superficie opuesta).

- Rechazamos todos los resultados en que las grietas no se ajustan al patrón definido en la *figura 29*. En la *figura 30* se presentan ejemplos de indentaciones no aceptadas.
- Se hacen como mínimo 10 indentaciones en cada muestra.



*Figura 30. Indentaciones inaceptables según la norma C1327-99.*

Y en comparación con la ecuación [8], calcularemos también la tenacidad a fractura con la expresión que se encuentra en el artículo de K.K.Bamzai, V. Singh, Nidhi, P.N.Kotru, and B.M.Wanklyn, (2010).

$$K_{IC} = P/\beta_0 \cdot c^{3/2} \quad [12]$$

En la sección longitudinal, siendo  $\beta_0$  igual a 7, cuando se trata del indentador de Vickers.

La ecuación [12] no tiene en cuenta el valor de E del eutéctico, así pues valoraremos si existen similitudes o diferencias en los resultados con las dos expresiones.

## CÁLCULO DEL MÓDULO DE ELASTICIDAD DEL EUTÉCTICO $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{EuAlO}_3$ .

Para la determinación de la tenacidad de fractura utilizando la ecuación [10] y [11], y es necesario conocer el valor del módulo elástico del eutéctico  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{EuAlO}_3$ . Para calcular el módulo del eutéctico vamos a utilizar la regla de las fases para materiales compuestos, tal como aparece en la ecuación [13]:

$$E_{\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{EuAlO}_3} = [V_A \cdot E_A] + [V_E \cdot E_E] \quad [13]$$

Siendo “A” la alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y “E” el  $\text{EuAlO}_3$ ,  $V_A$  y  $V_E$  las fracciones volumétricas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{EuAlO}_3$  del eutéctico correspondiente.

El valor de  $E_A$  es conocido como 390GPa, podemos obtener  $G_{\text{EuAlO}_3} = 114 \text{ GPa}$  y  $K_{\text{EuAlO}_3} = 203 \text{ GPa}$  de la bibliografía Liebermannet Al (1997) y con ello podemos calcular  $E_{\text{EuAlO}_3}$  y  $\nu_{\text{EuAlO}_3}$ , teniendo en cuenta que:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad [14] \text{ y } K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad [15]$$

Siendo módulo elástico (E) y coeficiente de poisson (v) característico de cada material.

Por lo tanto, tenemos un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas para calcular  $E_{\text{EuAlO}_3}$  y  $\nu_{\text{EuAlO}_3}$ :

$$114 = G_{\text{EuAlO}_3} = \left( \frac{E_{\text{EuAlO}_3}}{2(1+\nu)} \right) \rightarrow E_{\text{EuAlO}_3} = 114 \cdot (2 \cdot (1+\nu))$$

$$203 = K_{\text{EuAlO}_3} = \left( \frac{E_{\text{EuAlO}_3}}{3(1-2\nu)} \right) \rightarrow E_{\text{EuAlO}_3} = 203 \cdot (3(1-2\nu))$$

A través de la resolución del sistema obtenemos:  $\nu_{\text{EuAlO}_3} = 0,28$  y sustituyendo obtenemos el valor que nos interesa:  $E_{\text{EuAlO}_3} = 292 \text{ GPa}$

Para obtener las fracciones volumétricas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{EuAlO}_3$ , acudimos al Diagrama de fases. A través de la regla de la palanca y el diagrama de fases del sistema binario  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Eu}_2\text{O}_3$  figura 4 conoceremos el porcentaje molar de cada fase.

A través del siguiente BRAZO DE PALANCA, determino:

$$\% \text{ molar } \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{0,26}{0,26 + 0,24} \times 100 = 52\%$$

$$\% \text{ molar } \text{EuAlO}_3 = \frac{0,24}{0,26 + 0,24} \times 100 = 48\%$$

Conocido el peso molecular y la densidad de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y del  $\text{EuAlO}_3$ , podemos calcular el volumen que ocupa cada mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de  $\text{EuAlO}_3$  y de ahí las fracciones volumétricas.

$$\begin{array}{ccc}
 & \text{Densidad (gr/cm}^3) & \\
 \text{MOLES} & \xrightarrow{\hspace{1cm}} & \text{Peso molecular} & \xrightarrow{\hspace{1cm}} & \text{VOLUMEN (cm}^3) \\
 \\ 
 \text{Eu Al O}_3 & 226,95\text{gr} \cdot 0,48\text{moles} & 7,246 \text{ gr/ cm}^3 & \frac{108,936\text{gr}}{7,246 \text{ gr/ cm}^3} = 15,0339\text{cm}^3 & \\
 \\ 
 \text{Al}_2 \text{ O}_3 & 101,96 \text{ gr} \cdot 0,52 \text{ moles} & 3,96 \text{ gr/ cm}^3 & \frac{53,0192\text{gr}}{3,96 \text{ gr/ cm}^3} = 13,389\text{cm}^3 & 
 \end{array}$$

A continuación calcularemos el % en volumen:

Si el volumen total de  $\text{Eu Al O}_3$  y  $\text{Al}_2 \text{ O}_3$  es  $28,43 \text{ cm}^3$ , siendo

$$V_{\text{Eu Al O}_3} = 15,034 \text{ cm}^3 \text{ y } V_{\text{Al}_2 \text{ O}_3} = 13,39 \text{ cm}^3.$$

$$28,43 \rightarrow 100\%$$

$$15,034 \rightarrow x \% \longrightarrow \text{Eu Al O}_3 \% = 53\% \text{ y } \text{Al}_2 \text{ O}_3 \% = 47\%$$

Comparándolo con % de volumen experimental, calculando con el programa informático DigitalMicrograph, a través de las micrografías obtenidas con el SEM, también podemos obtener el valor aproximado del tanto por ciento en volumen, sabiendo que la fase oscura corresponde a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la fase clara  $\text{Eu Al O}_3$ .

La fracción volumétrica que hemos estimado a través del porcentaje de superficie:

$$55,4 \pm 2,5 \% \text{ Eu Al O}_3$$

$$44,6 \pm 2,5 \% \text{ Al}_2\text{O}_3$$

Resultados muy similares a los obtenidos teóricamente del diagrama de fases.

Finalmente, utilizando la ecuación [13] y teniendo  $E_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 390 \text{ GPa}$  y  $E_{\text{Eu Al O}_3} = 292 \text{ GPa}$ , obtenemos el módulo elástico:

$$E_{\text{Eutéctico}} = [(Volumen) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot E_{\text{Al}_2\text{O}_3}] + [(Volumen) \text{Eu Al O}_3 \cdot E_{\text{Eu Al O}_3}]$$

$$E_{\text{Eutéctico}} = 344 \text{ GPa}$$

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Hemos determinado la tenacidad a fractura para fibras procesadas a distintas velocidades de crecimiento, con microindentación Vickers (IF).

La medición de tenacidad a fractura  $K_{IC}$  en materiales frágiles por métodos convencionales es bastante dispendiosa y sólo obtendríamos un resultado por probeta, por eso usamos la determinación de tenacidad a fractura por indentación, con ecuaciones derivadas de la mecánica de la fractura elástica lineal y en el contacto de cuerpos elastopásticos.

Aplicando una carga,  $P$ , con el indentador Vickers en un material frágil además de producir la huella con diagonales  $d_1$  y  $d_2$ , produce una serie de grietas  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  y  $a_4$ , en los vértices de las huella, como se refleja en la *figura 31*, y aprovechadas por el método de IF para la estimación de  $K_{IC}$ .

Como hemos tomado los valores, para el cálculo de la tenacidad a fractura con la expresión [11], de la diagonal  $d_1$  y las grietas  $a_1$  y  $a_3$ , que son paralelas a la dirección del crecimiento de las fibras y los valores de la diagonal  $d_2$  y las grietas  $a_2$  y  $a_4$ , siendo perpendiculares a la dirección de crecimiento de las fibras, también debemos calcular dos valores de tenacidad a fractura. La tenacidad a fractura con grietas y diagonal paralelas direccionalmente la expresaremos:  $K_{IC//}$ , y con grietas y diagonal perpendiculares a la dirección de las fibras,  $K_{IC\perp}$ .

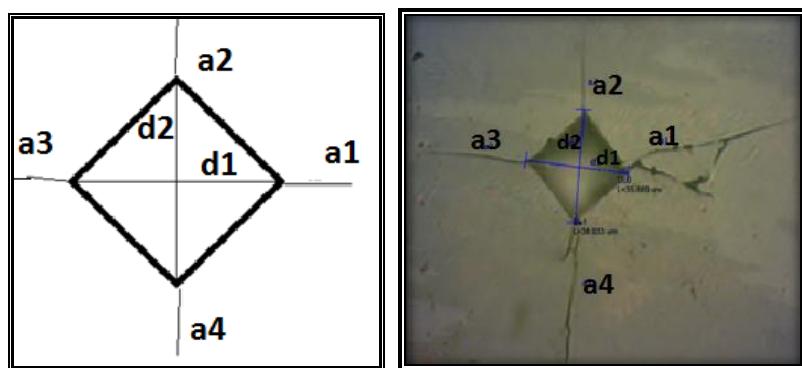


Figura 31. Huella de indentación con diagonales y grietas.

A continuación, comparamos los valores obtenidos para la tenacidad a fractura a partir de la ecuación [12] de mucho mayor simplicidad e independiente del módulo elástico del material.

Sección longitudinal.

$v$ (mm/h)	$K_{IC} \perp$ (MPa· $\sqrt{m}$ )	$K_{IC} //$ (MPa· $\sqrt{m}$ )	$K_{IC} = P/\beta_0 \cdot c^{3/2}$
25	2,56±0,60	2,15±0,40	2,43
100	2,93±0,53	2,61±0,6	3,68
350	2,77±0,55	2,37±0,70	3,26
750	1,97±0,29	1,57±0,33	1,24

Figura 32.  $K_{IC} //$ ,  $K_{IC} \perp$  y  $K_C$  en función de la velocidad de crecimiento en la sección longitudinal.

Sección transversal.

$v$ (mm/h)	$K_{IC} \perp$ (MPa· $\sqrt{m}$ )	$K_{IC} //$ (MPa· $\sqrt{m}$ )	$K_{IC} = P/\beta_0 \cdot c^{3/2}$
25	2,64±0,74	2,97±0,54	4,39
100	2,16±0,69	2,28±0,63	3,27
350	1,78±0,29	2,05±0,54	4,06
750	1,46±0,29	1,65±0,42	1,28

Figura 33.  $K_{IC} //$  y  $K_{IC} \perp$  en función de la velocidad de crecimiento en sección transversal.

En la ecuación [12], con la que calculamos  $K_C$ , que es la tenacidad a fractura calculada con esta última expresión, no es necesario conocer los valores de  $E$  y  $v$ , por lo tanto la variación de resultados respecto al uso de la ecuación [11], es que esta ecuación no tiene en cuenta propiedades mecánicas como el módulo de poisson, efecto de fricción en el contacto y en qué forma fluye un material bajo el indentador que no obedece un solo patrón, depende de cuánto de rígido sea el material y de cómo se aplique la carga lo que influye directamente en cómo se formarán las grietas alrededor de la zona de contacto. Y la variación de resultados puede ser debido al haber obviado estos factores bastante importantes en el cálculo de la tenacidad a fractura. En cualquier caso, reproduce de forma cualitativa los valores obtenidos, siendo muy próximos a los estudiados con la ecuación de Niihara para la muestra crecida a 25mm/h.

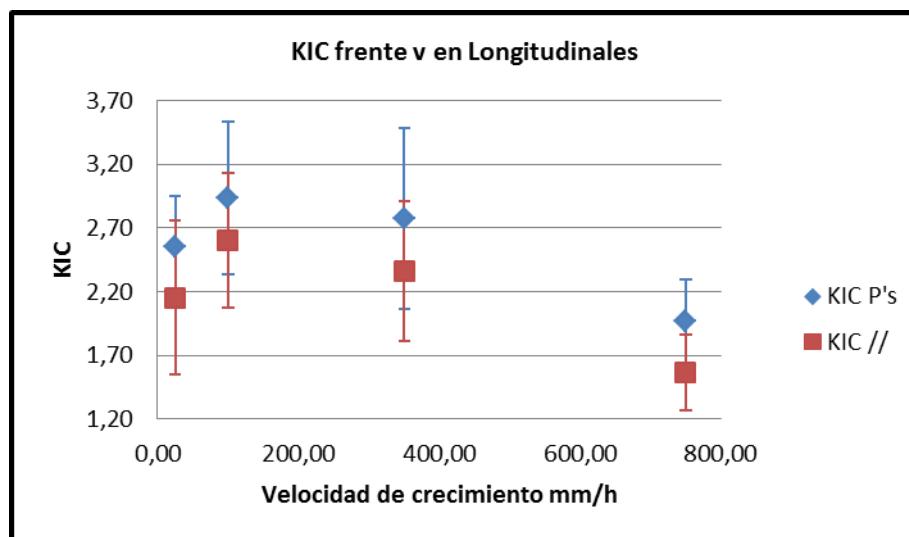


Figura 34. Tenacidad a fractura,  $K_{IC}$ , frente a las velocidades de crecimiento de fibras en sección longitudinal.

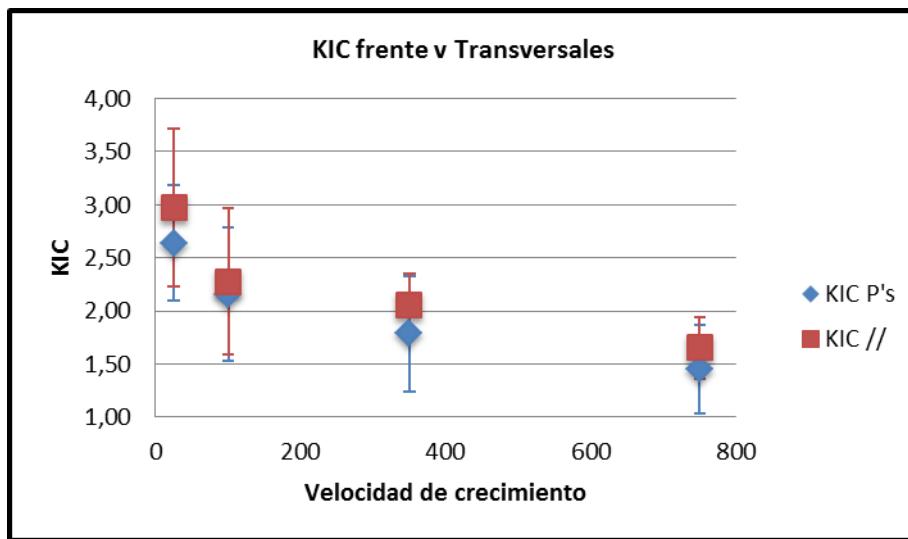


Figura 35.  $K_{IC}$  frente a velocidad de crecimiento de la sección transversal.

Tras el cálculo de la media de todas las medidas de  $K_{IC}$  tomadas en las muestras a **25**, **100**, **350** y **750** mm/h, podemos representar en la *figura 34* y *35*, la  $K_{IC}$  frente a la velocidad de crecimiento. En el caso de la sección longitudinal, podemos observar que los valores de  $K_{IC\perp}$  son en todos los casos superiores a  $K_{IC//}$ . Este resultado puede entenderse desde un punto de vista microestructural. Debemos recordar que las fases están orientadas a lo largo de la dirección de crecimiento, por lo tanto en la dirección transversal, la grieta, al propagarse se va a encontrar con numerosas interfaces que van a dificultar su propagación. Este efecto de refuerzo no aparece, obviamente, en la  $K_{IC//}$ . En la sección transversal se observa que no existe una diferencia clara entre la  $K_{IC//}$  y  $K_{IC\perp}$ , siendo esto debido a que en esta sección no existe direccionalidad de las fibras, por lo tanto existe refuerzo similar tanto en la dirección longitudinal, como la transversal.

Si comparamos las *figuras 34* y *35*, podemos observar que el error de la tenacidad a fractura es mayor que el de la microdureza. Ya que la medición de los extremos de las grietas para el cálculo de la tenacidad a fractura es difícil, por la dificultad de determinar el extremo y depende de la agilidad del observador de medir la longitud de las grietas, en cambio la medición de la dureza es más exacta aunque también dependa de la

medición del observador de las diagonales de las huellas necesarias para determinar la dureza están bien definidas.

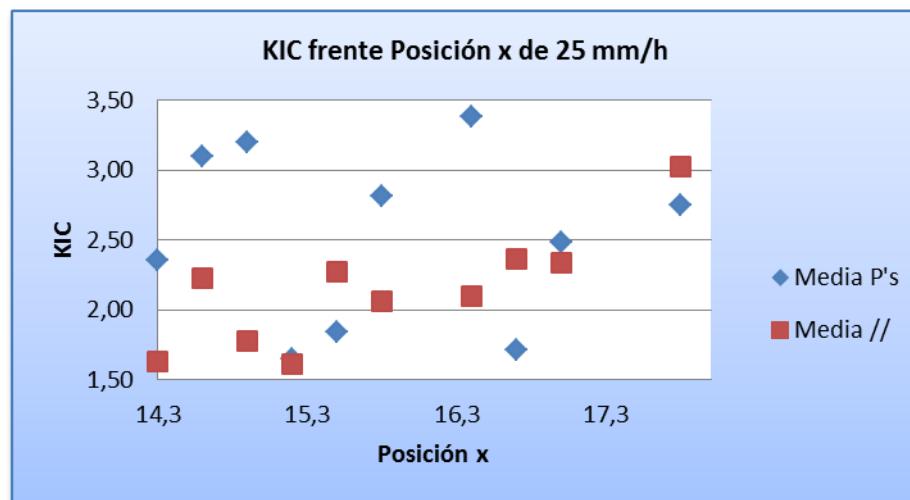


Figura 36.  $K_{IC}$  frente a la Posición en x de fibra crecida a 25 mm/h.

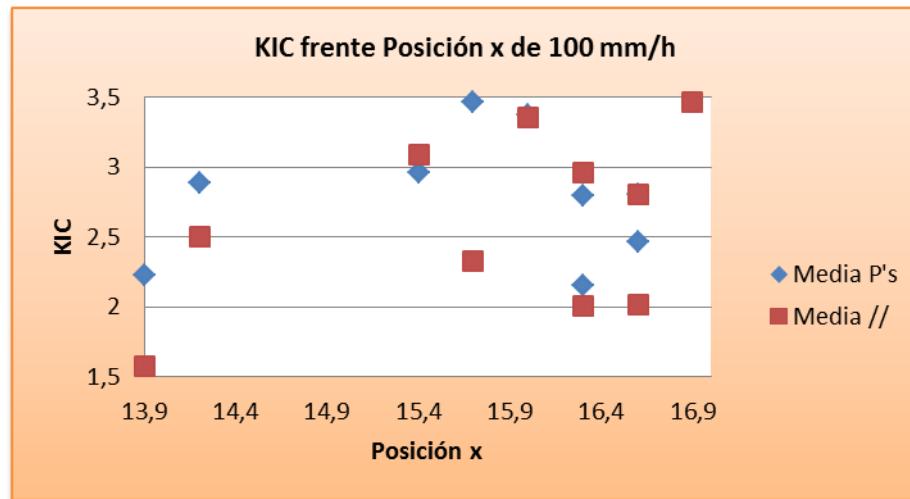


Figura 37. Gráfica de valores medios de  $K_{IC}$  frente a la Posición en x de fibra crecida a 100 mm/h.

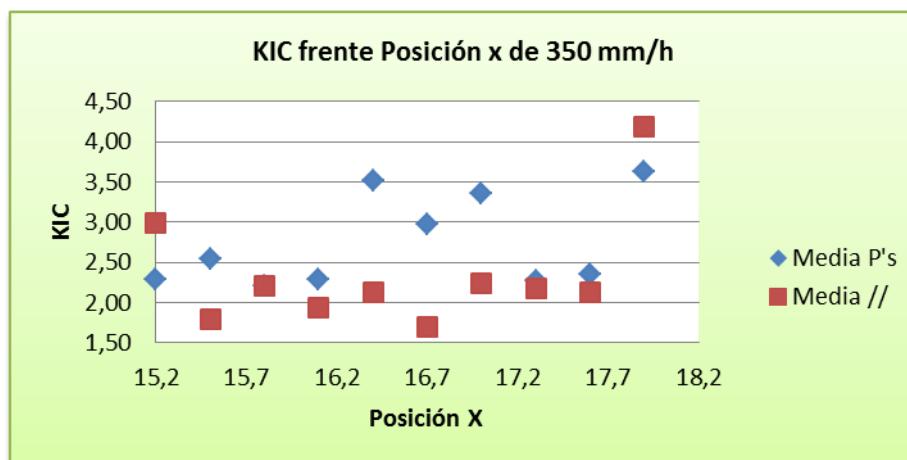


Figura 38. Gráfica de valores medios de  $K_{IC}$  frente a la Posición en x de fibra crecida a 350 mm/h.

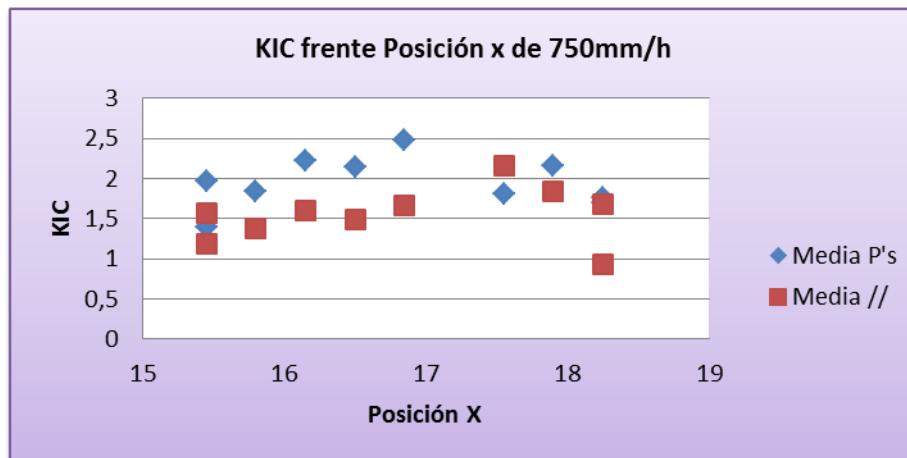


Figura 39.  $K_{IC}$  frente a la Posición en x de fibra crecida a 750 mm/h.

Existe bastante dispersión de tenacidad a fractura dependiendo de la posición, no hay una continuidad que nos saque una conclusión clara, para ninguna de las velocidades utilizadas en el procesado. Lo que si se demuestra es que, en todos los casos los valores de la tenacidad a fractura en la dirección perpendicular son mayores que en la dirección transversal.

## ANÁLISIS DE PROPAGACIÓN DE LAS GRIETAS.

Vamos a estudiar la propagación de las grietas y debido al tamaño submicrométrico de la microestructura del eutéctico, nos vemos obligados a utilizar la microscopía electrónica para su observación ya que el microscopio óptico no tiene resolución suficiente.

A través del microscopio electrónico de barrido (SEM), vamos a observar y estudiar la microestructura de las muestras obteniendo imágenes (en escalas de grises), imagen generada mediante el barrido de las superficies por un haz de electrones a gran velocidad que se reflejan, y se detectan en un tubo de rayos catódicos generando una imagen que puede fotografiarse.

El microscopio electrónico nos muestra la microestructura consistente en dos fases cristalinas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{EuAlO}_3$ ) y son identificadas con los electrones de un color oscuro la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y color claro  $\text{EuAlO}_3$  ya que se reflejan más al tener mayor densidad electrónica.

Para profundizar en el estudio del comportamiento del material frente a la propagación de la grieta, se ha analizado con el SEM las grietas producidas en el ensayo de microdureza Vickers. Las grietas se pueden propagar transgranular e intergranularmente o haber deflexión de las grietas en la interfase que producen en general tenacidad de fractura más elevada. En eutécticos normalmente las grietas son transgranulares como se observa en la figura 40.A, debido a las fuertes interfaces que presentan.

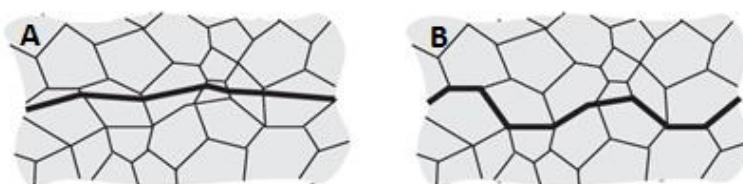
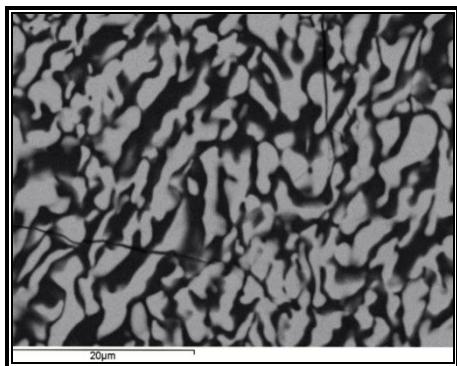


Figura 40. Fractura Transgranular (Figura A) y Fractura Intergranular (Figura

En una fractura transgranular las grietas se propagan atravesando los granos. En cambio en una fractura intergranular las grietas se propagan a lo largo de las fronteras de grano. La mayoría de las fracturas frágiles son transgranulares o sea que se propagan a través de los granos. Pero si los límites de grano constituyen una zona de debilidad, es posible que la fractura se propague intergranularmente.

Las siguientes imágenes fueron tomadas con electrones retrodispersados para distinguir las dos fases de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{EuAlO}_3$ , presentes en la microestructura. Y observar si se trata de una fractura transgranular o intergranular como diferenciamos en la *figura 40*.

A)



B)

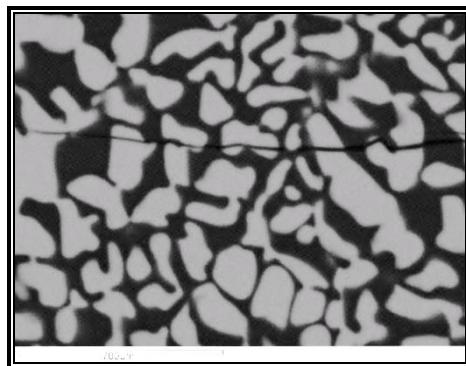


Figura 41. AEu25, sección longitudinal (figura B) y sección transversal (figura A).

La *figura 41* nos muestra una microestructura homogénea de las cerámicas eutécticas crecidas a 25mm/h de sección transversal *figura 41A* y longitudinal *figura 41B*. Podemos observar en ellas el detalle de las grietas transgranulares producidas por la indentación, porque se observa que se propagan a través de la fase, no van a lo largo de la frontera entre fases. Esto quiere decir que las interfaces son fuertes, y con ello la tenacidad de fractura no es muy elevada, tal como hemos obtenido en la determinación experimental de  $K_{IC}$ .

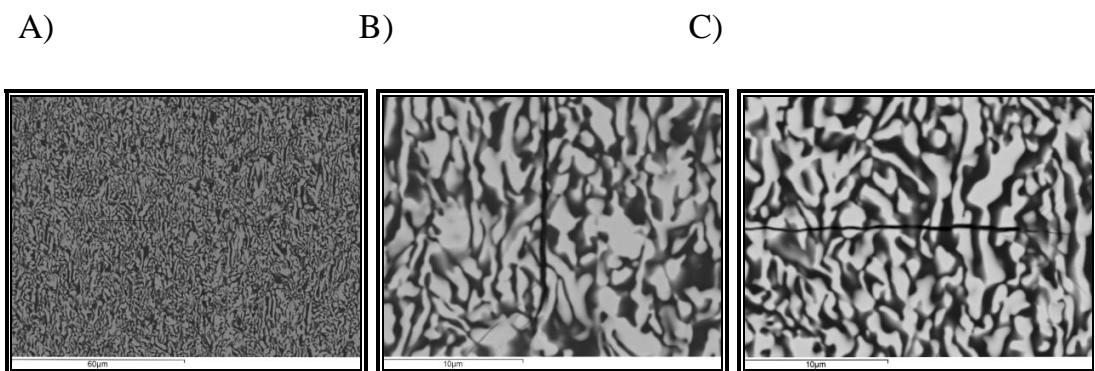


Figura 42. AEu100, sección longitudinal huella entera con grietas (figura A.), sección longitudinal aumentada grieta superior (figura B), sección longitudinal aumentada grieta derecha (figura C).

Las figura 42 es el detalle de la indentación y las grietas producidas en la sección longitudinal de muestras cerámicas eutécticas crecidas a 100mm/h. Y en las figuras 40B y 40C, podemos observar la propagación transgranular de las grietas.

La figura 42A se observa la indentación completa así como el patrón de las 4 grietas,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  y  $a_4$ . También podemos observar una ligera anisotropía en el comportamiento del material debido a la solidificación direccional de la fibra. Así se observa que las grietas en la dirección de crecimiento, siguen un cierto alineamiento de las fases y dan lugar a grietas más largas.

La figura 40B nos muestra la grieta  $a_2$  detalladamente que es la grieta vertical superior, la cual se prolonga con gran rectitud y se demuestra una fractura transgranular, al igual como lo que ocurre con la figura 40C que nos muestra la grieta  $a_4$ .

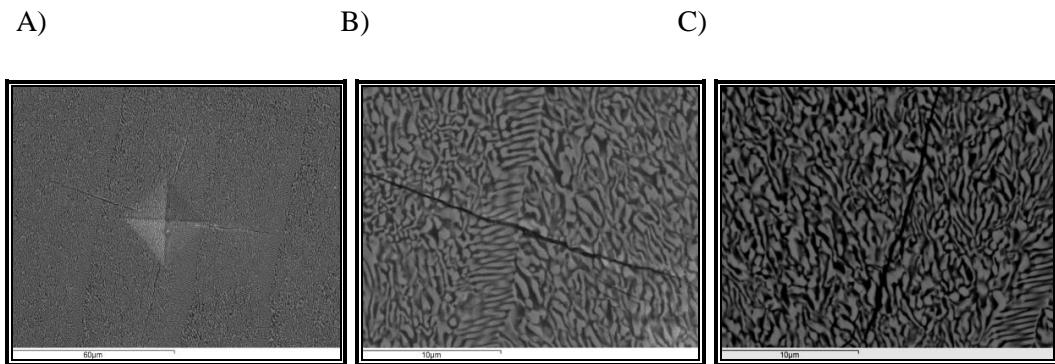


Figura 43. AEu350L, corte longitudinal huella entera con grietas (figura izda.), corte longitudinal aumentada grieta izquierda (figura central), corte longitudinal aumentada grieta superior (figura dcha.).

La figura 43A nos muestra una huella completa con sus cuatro grietas transgranulares, y se puede observar en las otras dos figuras 41B y 43C el detalle aumentado de las grietas, y como se pone de manifiesto las dos fases diferenciadas.

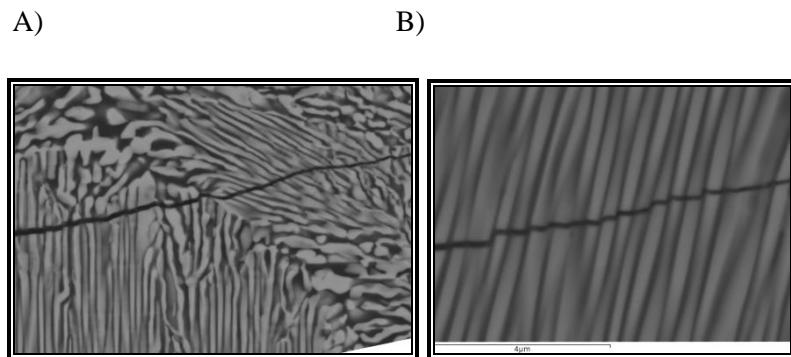


Figura 44. AEu350L y AEu350T, sección longitudinal huella aumentada grieta derecha (figura izda.), sección longitudinal aumentada grieta izquierda (figura central), sección transversal de grupo de huellas (figura dcha.).

Las figuras 44A y 44B nos muestran claramente microestructuras homogéneas de fibras crecidas a 350 mm/h de corte longitudinal y transversal, y podemos observar en ellas una pequeña deflexión de las grietas en las interfases de la microestructura fibrilar, que no es suficiente para producir un aumento significativo de la tenacidad a fractura.

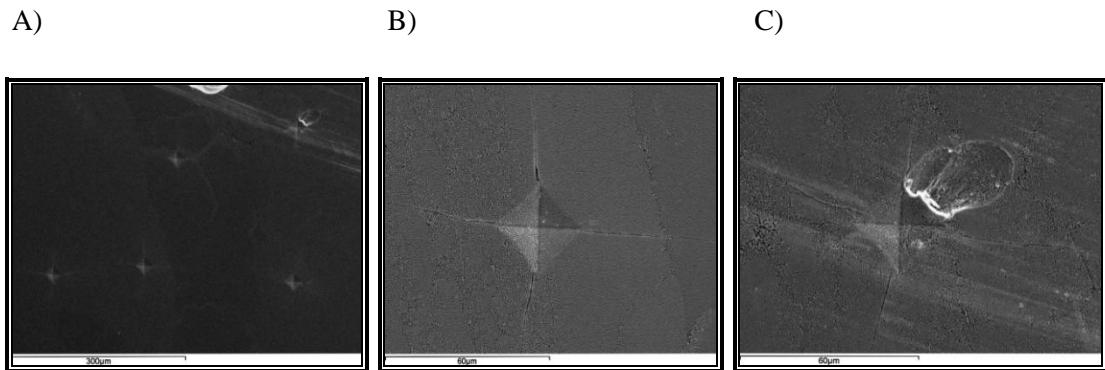


Figura 45. AEu350T, sección transversal de grupo de huellas (figura A.), sección transversal de la huella con sus cuatro grietas (figura B), sección transversal de una huella rota (figura C).

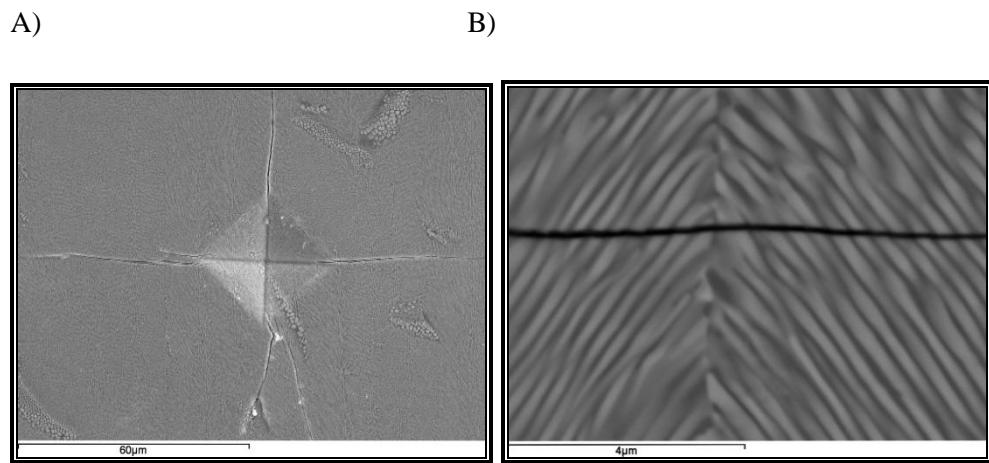


Figura 46. AEu750L, sección longitudinal de una huella con sus cuatro grietas (figura A), sección longitudinal de una grieta lateral derecha aumentada de una huella (figura B.).

Las anteriores figuras muestran el corte longitudinal de AEu750, y como se puede observar en la figura 46.B la fisura se propaga atravesando los granos, por lo tanto las grietas son transgranulares.

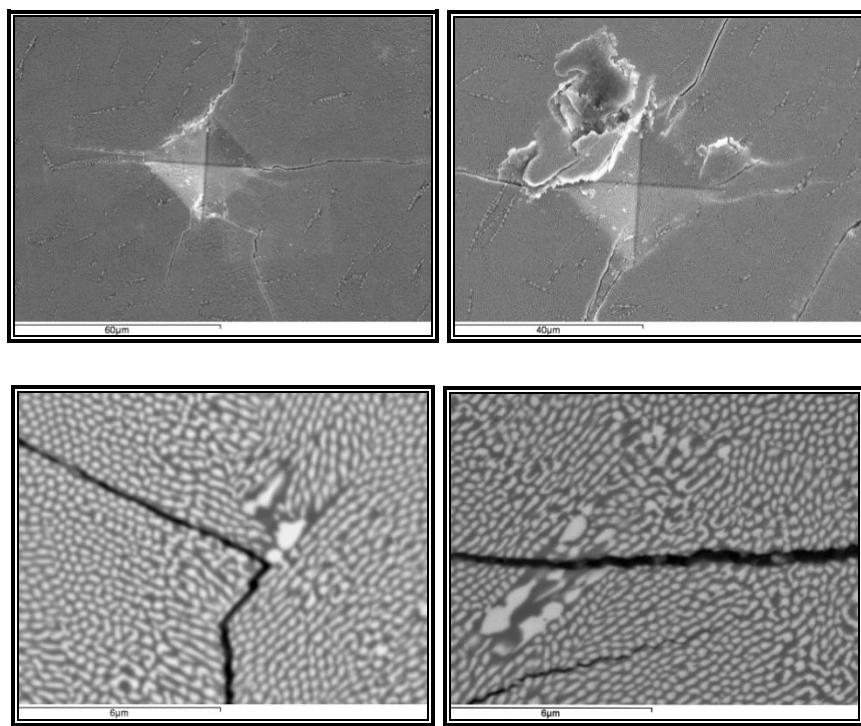


Figura 47. AEu750T, sección transversal de una huella con sus cuatro grietas (figura superior izda.), sección transversal de una grieta rota (figura superior dcha.), sección transversal de una grieta superior aumentada de una huella (figura inferior izda.), sección transversal de una grieta lateral izquierda aumentada de una huella (figura inferior dcha.).

En la figura 47 se observa como las fisuras se propagan a lo largo de los bordes de los granos, por tanto en el AEu750T las grietas son intergranulares. También se puede observar la rotura de una de las numerosas huellas rotas en AEu750T. Tanto las numerosas roturas como la fractografía nos indican que esta muestra es más frágil que las anteriores.

## 2.5.2 DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS EXPERIMENTALES.

### ***MICRODURÓMETRO (MXT 70Matsuzawa).***

El ensayo de microdureza Vickers se realizará con un microdurómetro (MXT 70Matsuzana). El microdurómetro permitirá la aplicación de la carga e indentación en el material y, además, dado el



tamaño del orden de micras de la huella, actuará como microscopio para poder ver la huella y medir las diagonales. Nuestro microdurómetro consta de dos objetivos: de 10 aumentos y 40 aumentos la observación se hace a través del ocular de 10 aumentos, lo que hace que los aumentos sean finalmente 100 y 400, respectivamente. También dispone de dos tornillos micrométricos que permiten la selección del punto de indentación en la superficie de la probeta.

Figura 48. *MICRODURÓMETRO (MXT 70 Matsuzawa).*

### ***MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.***

La observación llevada a cabo mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca JEOL modelo JSM 6400 (Tokio, Japón), que se muestra en la *figura 47* del Servicio de Microscopía Electrónica de la universidad de Zaragoza, permite observar y estudiar la microestructura de las muestras utilizando un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras.

Este equipo puede dar una señal de electrones secundarios que es la que se emplea para obtener una imagen más real de la superficie de la muestra que estudiamos y estos electrones emergen de la superficie de la muestra con energía inferior a 50eV, y también puede dar una señal de electrones retrodispersados, estos emergiendo de la muestra a una energía superior a 50 Ev, acelerados ambos con tensiones desde 0,2 a 40 Kv. La intensidad de los retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. También permite observaciones hasta 3,5nm de resolución. Además posee un sistema computerizado de análisis de la energía de rayos X dispersados INCA 300 X-Sight de Oxford Instruments con resolución de 133 eV a 5,9Ev. Además posee otro sistema para registrar y analizar diagramas de difracción de electrones retrodispersados EBSD (Electron Back Scatter Diffraction).

Antes de introducir el portamuestras en el microscopio debemos recubrir la muestra con una capa de carbón para darle propiedades conductoras a la muestra; en nuestro caso se realiza un recubrimiento de carbono con evaporación de vacío para hacer las muestras conductoras y asegurar una buena observación.

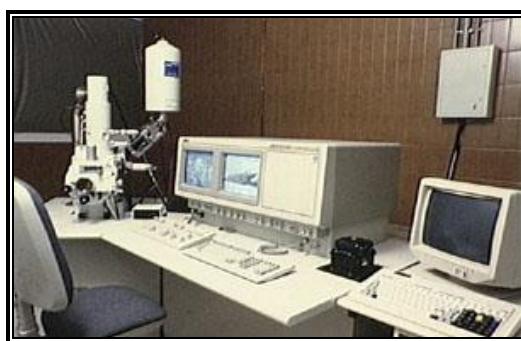


Figura 49. Microscopio electrónico de barrido (SEM).

**PULIDORA ELÉCTRICA (DAP-V).**

Figura 50. Pulidora Dap - V de Strueers.

Antes de medir la dureza, se preparó superficie de la probeta con un pulido de las muestras con la pulidora Dap-V de la marca Strueersen dos fases:

Primer pulido: Desbaste con las lijas de agua P320, P600, P800, P1200. 10 minutos. Para eliminar las huellas realizadas con carga de 1Kgf y poder realizar indentaciones con cargas inferiores.

Segundo pulido: Pulido con diamante. 5 minutos cada una.



Figura 51. Lijas de pulidora.

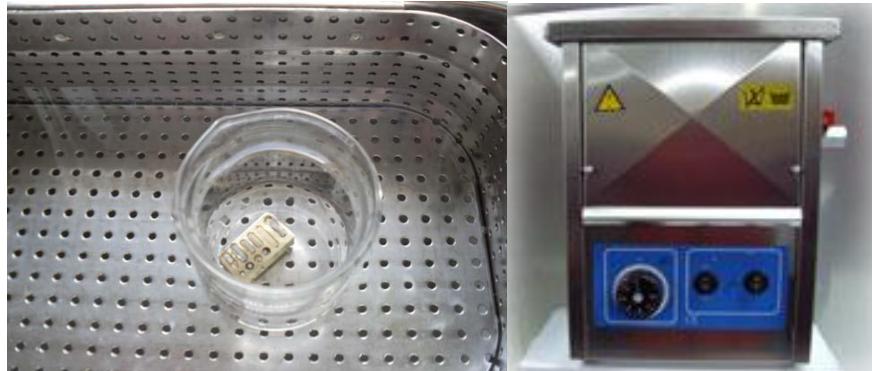
**BAÑO ULTRASONIDOS.**

Figura 52. Ultrasonidos.

Para poder eliminar las partículas que quedan del proceso anterior realizamos la limpieza del portamuestras con baño por ultrasonidos, para ello lo introducimos en un recipiente con alcohol etílico y se lleva a la máquina de baño de agua por ultrasonidos, como podemos observar en la figura 52.

### **2.5.3 SECUELAS DE OTRO PROYECTO.**

En el presente proyecto hemos utilizado las muestras preparadas por el anterior proyecto fin de carrera de Aylagas (2010). Hemos analizado las muestras empastilladas en un portamuestras el cuál posee las cerámicas eutécticas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{EuAlO}_3$ , crecidas a 25, 100, 350 y 750 mm/h.

Y hemos analizado la microestructura, la dureza y la tenacidad a fractura de estas muestras tanto en sección longitudinal como la transversal.

## 2.6 Resumen y conclusiones.

En este proyecto se ha caracterizado mecánicamente fibras eutécticas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{EuAlO}_3$  solidificadas direccionalmente procesadas por fusión zonal con láser a distintas velocidades de crecimiento, y a continuación vamos a presentar resultados de los experimentos realizados en los laboratorios del Área de ciencias de Materiales e Ingeniería Metalúrgica del Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos, en la Universidad de Zaragoza.

La microestructura está directamente relacionada con la velocidad de crecimiento. Las cerámicas eutécticas crecidas a 25mm/h y 100mm/h tienen microestructura homogénea interpenetrada, en cambio la de 350mm/h coexisten zonas fibrilares y zonas “*Chinese Script*” y la crecida a 750mm/h presenta dominios fibrilares con engrosamientos de fase separando los dominios.

Hemos comprobado a través de un análisis microestructural un afinamiento microestructural con el aumento de la velocidad de crecimiento predicho por la ley de Hunt-Jackson. Hemos pasado de poseer microestructuras con tamaños de fases en torno a 2,81 $\mu\text{m}$  para fibras procesadas a 25mm/h, hasta 0,34  $\mu\text{m}$  para fibras procesadas a 750mm/h.

La caracterización mecánica de las fibras de este eutéctico, se ha realizado a partir de la microdureza y la tenacidad a fractura utilizando el ensayo de indentación Vickers siguiendo la norma C 1327-99.

El método de indentación Vickers es fácil de ejecutar, pero requiere de una cuidadosa puesta a punto para la ejecución sus diferentes etapas, y no es sencillo de lograr, ya que depende de la habilidad de la persona que realice el ensayo.

Para la microdureza Vickers hemos observado cómo al aumentar la velocidad de crecimiento de procesado de las fibras en la sección longitudinal, va aumentando la dureza linealmente de 14,2 GPa desde las

fibras procesadas a 25mm/h, hasta 15,7GPa para las procesadas a 350mm/h, atribuido al afinamiento de las fases cuando se crece a mayor velocidad. En las fibras crecidas a 750mm/h se observa un descenso brusco de la dureza hasta 13 GPa, probablemente debido a su microestructura no homogénea con fases gruesas intercaladas entre los dominios fibrilares. En la sección transversal ocurre cualitativamente lo mismo, con dependencias más suaves.

Hemos realizado un estudio de cómo varía la dureza con la carga aplicada en la muestra crecida a 100mm/h. Observando que a medida que aumentamos la carga disminuye la dureza de una manera no lineal. Se han analizado los resultados con la ley de Hays-Kendall, obteniendo un valor del índice de Mayer de 1,9, muy próximo a 2. El análisis de los datos ha permitido obtener el valor de microdureza independiente de la carga para este material en la región de independencia de la dureza con la carga aplicada. Y a partir de la dureza límite  $H_v$  de 14,55GPa, la cual se mantendrá constante apliquemos la carga que apliquemos superior a la aplicada para alcanzar esa dureza.

A continuación, hemos calculado la tenacidad de fractura y estudiado la influencia con la velocidad de procesado. Para el cálculo de la tenacidad hemos utilizado la ecuación de Niihara para grietas media-radiales. Para resolver esta ecuación hemos necesitado calcular el módulo de elasticidad del eutéctico  $E_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-EuAlO}_3}$ , a través de las fracciones volumétricas del diagrama de fases y los valores de  $E_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  y  $E_{\text{Eu Al O}_3}$ , obteniendo un valor de 344GPa.

Tanto en la sección transversal como la sección longitudinal, obtenemos valores medios de tenacidad a fractura alrededor de 2,5 MPa  $\text{m}^{1/2}$ . No hay una tendencia clara en función de las velocidades de procesado. Pero si existe un ligero descenso de la tenacidad a fractura en las fibras crecidas a 750 mm/h, debido a la inhomogeneidad de la microestructura y la existencia de fases gruesas separando los dominios fibrilares.

En las secciones longitudinales se observó un ligero incremento de la tenacidad calculada a partir de las grietas que se propagan perpendicular a la dirección de crecimiento de la fibra,  $K_{IC\perp}$ , con respecto a la calculada con las grietas paralelas,  $K_{IC//}$ . Este resultado es coherente con la microestructura del material. La solidificación direccional del eutéctico produce una orientación preferente de las fases a lo largo de la fibra presentando por tanto, más interfasas, es decir, más obstáculos a la propagación de la grieta en la dirección perpendicular, dando lugar a esa mayor tenacidad. En las secciones transversales donde la microestructura no presenta esa orientación preferente el efecto no se observó.

El último estudio de tenacidad a fractura que hemos realizado ha sido el análisis de la propagación de las grietas, siendo transgranular si las grietas se propagan atravesando las fronteras de fase, o intergranular si se propagan a través de las fronteras de fase. En los compuestos eutécticos normalmente las grietas son transgranulares, por las fuertes intercaras que presentan. En nuestro compuesto eutéctico en las fibras crecidas a 25 y 100 mm/h hemos observado una propagación transgranular. En el caso de las muestras con dominios fibrilares se han observado pequeñas deflexiones de las grietas en las intercaras, pero que no han sido suficientes para producir un incremento de  $K_{IC}$ .

En la sección longitudinal, podemos observar que la tenacidad a fractura varía si se mide en la dirección paralela o la dirección perpendicular a la dirección de crecimiento de las fibras, los valores en la dirección perpendicular,  $K_{IC\perp}$ , son superiores a los de la dirección paralela  $K_{IC//}$ , debido a que las fases están orientadas a lo largo de la dirección de crecimiento y en la dirección perpendicular las grietas se encontrarán numerosas interfasas que impidirán su propagación y ello aumentará su tenacidad.

Para terminar, si comparamos los valores de dureza  $H_V$  y tenacidad de fractura  $K_{IC}$  obtenidos en el presente proyecto con otros compuestos cerámicos eutécticos que se muestran en la siguiente tabla de la *figura 53*.

Sistema	$H_V$ (GPa)	$K_{IC}$ (MPa· $\sqrt{m}$ )
$\text{Al}_3\text{O}_2 - \text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	16	1,8
$\text{Al}_3\text{O}_2 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	15-16	2
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{EuAlO}_3$	15	2,5

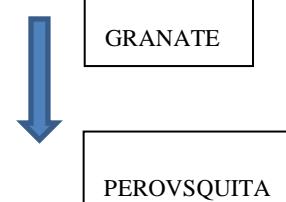


Figura 53. Dureza Vickers ( $H_V$ ) y tenacidad de fractura ( $K_{IC}$ ) para varios eutécticos investigados.

Podemos observar que la perovsrita aumenta considerablemente la tenacidad a fractura del  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{EuAlO}_3$  alrededor de un 30%, sin que se produzca una disminución significativa de la dureza, entorno a un 6% aproximadamente.

Por lo tanto podemos concluir que el estudio de eutécticos que incorporan estructuras perovskitas frente a granates pueden resultar de gran interés ya que producen microestructuras con mayor tenacidad a la fractura. Asimismo, ha resultado fundamental el estudio con la velocidad de procesado, descartando la utilización de fibras crecidas a mayor velocidad de procesado ya que la inhomogeneidad en tamaño y forma de las fases ha producido las microestructuras menos duras y tenaces.

### **3. BIBLIOGRAFÍA, REFERENCIAS Y AGRADECIMIENTOS.**

- Mario Aylagas.

“Fabricación, procesado y análisis de fibras cerámicas eutécticas  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ”

Proyecto fin de carrera, 2010. Ingeniería técnica mecánica (Universidad de Zaragoza).

- K. K. Bamzai<sup>a</sup>, V. Singh<sup>a</sup>, Nidhi<sup>a</sup>, P.N Kotru<sup>a</sup>, and B. M. Wanklyn<sup>b</sup>.

“Micromechanical characteristics of flux-grow ( $\text{SmAlO}_3$ ) single crystal”

Journal of Crystal Growth, 4 (2010) 387-395

- A. Yoshikawa, K. Hasegawa, J. H. Lee, S. D. Durbin, B. M. Epelbaum, D. H. Yoon, T. Fukuda, Y. Waku.

“Phase identification of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{REAlO}_3$  ( $\text{RE} = \text{Sm} - \text{Lu, Y}$  eutectics”

Journal of Crystal Growth, 218 (2000) 67-73

- J. Martín Sanjosé, M. A. Madre Sediles y J. M. Franco Gimeno.

“Ingeniería de materiales para industria y construcción”

Mira Editores, 2004

- L. Mazerolles, L. Perriere, S. Lartigue-Korinek, N. Piquet, M. Parlier.

“Microstructures, crystallography of interfaces, and creep behavior of melt-growth composites”

Journal of the European Ceramic Society, 28 (2008) 2301-230

- M.C.Mesa.

“Procesado por fusión zonal con láser y caracterización de fibras eutécticas del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Er}_2\text{O}_3$ ”.

Memoria fin de Master de “Física y tecnologías físicas” junio 2008.

- M.C.Mesa, P.B. Oliete , V.M. Orera, J.Y. Pastor , A. Martin , J. Llorca.

“Microstructure and mechanical proprieties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  eutectic rods grown by the laser-heated floating zone method”.

Journal of The European Ceramic society, 31 (2011) 1241-1250

- K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman.

“Evaluation of  $K_{IC}$  of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios”

Journal Materials Science Letters, 1 (1982)13-16

- Hunt, J.C.R.

“Magnetohydrodynamic flow in a rectangular duct. II.”

J. Fluid Mech., 23(3),\*3. (1966) 563-581

- R C. Liebermann, L E.A.Jones and A.E.Ringwood.

“Elasticity of aluminate, titane, stannate and germinate compounds with the perovskite structure”

Journal of Phys. Earth Planet.Inter, 14 (1997) 165-178

- P. B. Oliete, J. I. Peña.

“Study of the gas inclusions in  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ eutectic fibers grown by laser floating zone”

Journal of CrystalGrowth, 304 (2007) 514-519

- PB Oliete, JI Peña, VM Orera, J Llorca, JY Pastor, et al.

“Ultra-high strength nanofibrillar  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YAG-YSZ eutectics”

Adv Mater, 19:23 (2007) 13-8

- Patricia Oliete, Luis Simal.

“Guiones de prácticas de Fundamentos de Ciencia de los Materiales”.

- Ping Wu and Arthur D. Pelton.

“Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide-aluminium oxide binary systems”

Journal of Alloys and Compounds, 179 (1992) 259-287

- J. Y. Pastor.

“Fracturas de materiales cerámicos estructurales avanzados”

Tesis doctoral, Universidad complutense de Madrid (1993) 37-58

- J.Y.Pastor, J.Llorca, PB.Oliete, de Francisco I, JI.Peña.

“Mechanical properties of melt-grown alumina-yttrium aluminium garnet eutectics up to 1900K”

J Am ceram Soc, 81 (2005) 488-95

- W. Kingery, H. Bowen, D. Uhlmann,

“Introduction to Ceramics”

John Wiley and Sons, 2º Edición (1976) 64 – 991

- Páginas web:

→ <http://www.struers.com>

→ <http://petro.uniovi.es/Docencia/lrc/Tema%2003%20Propiedades%20fisicas%20%284%29.pdf> (ensayos de dureza)

→ <http://www.unalmed.edu.co/~cp Garcia/mecanicas.PDF> (ENSAYOS de dureza)

→ [http://www.mty.itesm.mx/dia/deptos/im/m00-862/Lecturas/SEM\\_ICP.pdf](http://www.mty.itesm.mx/dia/deptos/im/m00-862/Lecturas/SEM_ICP.pdf)

→<http://www.monografias.com/trabajos46/fracturas-mecanicas/fracturas-mecanicas2.shtml>.

## **AGRADECIMIENTOS.**

Deseo expresar mi profundo agradecimiento a todas aquellas personas que me han dado la oportunidad de desarrollarme, tanto intelectual como personalmente. Su influencia y consejos para poder llegar al punto en el que me encuentro, finalizando otra etapa de mi vida con este proyecto fin de carrera.

No puedo nombrar a todos, pero si me gustaría destacar a aquellas personas que más me han ayudado a alcanzar esta meta:

En primer lugar debo agradecer a mis padres todo el apoyo que me han dado tanto en los malos como en los buenos momentos, dispuestos siempre a ayudarme, siendo también estos años duros para ellos.

A Jorge Niella, que ha estado ahí siempre que lo he necesitado, apoyándome incondicionalmente en el día a día ante cualquier situación.

A los compañeros de la universidad y de piso, por aguantarme todo estos años, por el clima agradable que hemos creado entre todos durante estos años, y que siempre hacen de una carrera universitaria algo más agradable.

A los profesores de la universidad, que han hecho posible alcanzar un nivel de conocimientos técnicos necesarios para la realización del proyecto, y por atender a mis innumerables y puntuales dudas.

Y quisiera finalizar el proyecto con estas líneas agradeciendo a Patricia Oliete directora de este proyecto, la oportunidad que me ha brindado para realizarlo y aprender de él, además de su seguimiento y su gran apoyo incondicional, y la ayuda de M.C. Mesa por su colaboración y realización de las micrografías del proyecto SEM.

También agradecer la financiación por el proyecto de investigación MAT 2009-13979.

Afortunadamente en esta trayectoria de mi vida, he conocido a personas estupendas, dispuestas a ayudarme.

Por todos vosotros que habéis estado junto a mí en el desarrollo de este proyecto, siendo este en gran parte vuestro.

