

## MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DEL COMPOSITE SiC/Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SINTERIZADO POR SPARK PLASMA SINTERING

*L. Navarro<sup>1</sup>, M. D. Salvador<sup>1</sup>, A. Borrell<sup>1</sup>, C. F. Gutiérrez-González<sup>2</sup>, R. Moreno<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV), Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, lunalo@doctor.upv.es

<sup>2</sup>Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Universidad de Oviedo, Principado de Asturias), Avenida de la Vega 4-6, 33940 El Entrego

<sup>3</sup>Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Kelsen 5, E-28049 Madrid

**Resumen:** Los materiales compuestos cerámica/SiC son candidatos idóneos para múltiples aplicaciones debido a su buena conductividad térmica, resistencia a alta temperatura, elevada resistencia a la oxidación, etc, por lo que son muy demandados en industrias tales como la aeroespacial. Por ello, el procesamiento y la caracterización de estos materiales es fundamental para el desarrollo industrial. El objetivo de este trabajo es diseñar y desarrollar materiales cerámicos de matriz de circona-alúmina reforzados con carburo de silicio, así como caracterizar mecánica y microestructuralmente dichos materiales para evaluar la influencia del SiC en su comportamiento. Estos materiales han sido obtenidos realizando mezclas de los óxidos y el SiC a partir de suspensiones acuosas bien defloculadas y congelando las suspensiones previamente a su liofilización para obtener polvos homogéneos de las mezclas. Los compactos se sinterizaron mediante la técnica no-convencional de spark plasma sintering a 1400 °C.

**Palabras clave:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y-TZP, SiC, microestructura, spark plasma sintering (SPS).

### 1. INTRODUCCIÓN.

Los materiales compuestos con matriz cerámica poseen alta resistencia a elevadas temperaturas, buena conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica y alta tenacidad, por lo que estos materiales son idóneos para diferentes aplicaciones industriales que requieren alta temperatura y/o resistencia a la corrosión, o para la preparación de recubrimientos [1]. Una de las opciones para conseguir materiales con mejores propiedades mecánicas es el uso de compuestos nanoestructurados.

Los composites Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (circona parcialmente estabilizada con itria/alúmina) se caracterizan por sus buenas propiedades mecánicas, alta resistencia y alta tenacidad, además de una buena estabilidad térmica [2]. Incorporar partículas submicrométricas de carburo de silicio (SiC) a la matriz Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas del composite final. El SiC es el material cerámico no oxídico más empleado en la industria desde hace más de un siglo. Debido a sus propiedades eléctricas y mecánicas a altas temperaturas, es muy empleado como componente estructural [3].

La técnica de sinterización asistida mediante campo eléctrico pulsado, SPS, (del inglés, *Spark Plasma Sintering*) es un proceso de sinterización rápida no-convencional donde la densificación de los polvos se realiza aplicando presión uniaxial y temperatura al mismo tiempo. Esta técnica genera “plasmas” de elevada temperatura entre los huecos de los polvos a través de una descarga eléctrica pulsada de corriente

continua [4,5]. Este tipo de sinterización por presión asistida hace posible que los polvos alcancen una densidad muy próxima a la teórica, manteniendo un tamaño de grano similar al de partida [6].

Durante los últimos años, se han realizado múltiples investigaciones sobre la obtención de compuestos cerámica/SiC. Gao et al. [7] estudiaron la preparación de composites de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un 5 % en volumen de SiC mediante la técnica SPS a temperaturas de 1350-1600 °C, encontrando que los composites sinterizados tenían una densidad >99 % y que la adición de SiC mejoraba la tenacidad a fractura y la resistencia a la flexión, manteniendo la dureza de la alúmina. Por otro lado, estos mismos autores, investigaron el sistema SiC-Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obteniendo composites totalmente densos, mejorando la resistencia a flexión y la tenacidad, aunque disminuyendo ligeramente la dureza [8]. Borrell et al. [9] investigaron cómo influyen el tamaño de grano y los parámetros de sinterización en la micro/nanoestructura de los composites Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC y, por lo tanto, en las propiedades finales. Un diseño óptimo de estos composites permite obtener materiales con conductividades eléctricas <100 Ohm·cm o materiales aislantes 10<sup>8</sup> Ohm·cm con propiedades mecánicas similares.

En este trabajo, se estudia cómo influye la preparación óptima del material de partida en las propiedades mecánicas de los composites Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC. Estos composites han sido sinterizados a 1400 °C utilizando la técnica de SPS.

## 2. EXPERIMENTAL.

Como materiales de partida se emplearon polvos submicrónicos comerciales de  $\alpha$ -alúmina (CT3000SG, Almatís, Alemania), con un tamaño medio de partícula de 0.5  $\mu\text{m}$  y superficie específica de  $\sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$ ; circona tetragonal policristalina con 3 % mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (TZ-3YS, Tosoh, Japón), con un tamaño medio de partícula de 0.4  $\mu\text{m}$  y superficie específica de 6.8  $\text{m}^2/\text{g}$ ; y  $\alpha$ -SiC (UF-15, Hermann C. Starck, Alemania), con un tamaño medio de partícula de 0.7  $\mu\text{m}$  y superficie específica de 15  $\text{m}^2/\text{g}$ . A partir de estos polvos se prepararon suspensiones acuosas con un contenido total en sólidos de 30 % en volumen y las concentraciones relativas de cada componente que se muestran en la Tabla 1. Las suspensiones se dispersaron con sonda de ultrasonidos (UP400S, dr. Hielscher, Alemania) añadiendo polielectrolitos comerciales como defloculantes (poliacrilato amónico, Duramax D-3005, Rohm & Haas, USA, para los óxidos y Produkt KV5088, Zschimmer-Schwarz, Alemania, para el SiC). Las suspensiones estabilizadas fueron congeladas en un rotavapor y posteriormente liofilizadas con un liofilizador Cryodos - 50 (Telstar, España).

**Tabla 1.** Composiciones de las mezclas estudiadas.

Mezcla	Y-TZP (% p.)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% p.)	SiC (% p.)
5SiC/Y-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56.6	38.4	5
10SiC/Y-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53.6	36.4	10
15SiC/Y-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50.7	34.3	15
20SiC/Y-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.7	32.3	20

Los polvos preparados se sinterizaron en un equipo de SPS: FCT System GMBH, modelo HPD 25/1, a una temperatura de 1400 °C aplicando una presión uniaxial de 80 MPa. Los polvos fueron introducidos en un molde de grafito de 20 mm de diámetro. La velocidad de calentamiento empleada fue de 100 °C/min, en atmósfera de vacío con un tiempo de permanencia de 1 minuto a la máxima temperatura. Cabe destacar que antes de introducir el molde en el horno de sinterización se aplica una presión uniaxial de 10 MPa para conformar el polvo.

Las densidades aparentes de sinterización fueron determinadas mediante el método de Arquímedes (ISO-3369) con agua desionizada como medio de inmersión. Para evaluar la resistencia a la fractura de las diferentes composiciones, se ha utilizado el método de flexión biaxial. El equipo empleado para este ensayo ha sido una máquina universal Shimadzu, modelo AG-X Plus de 100 kN con una velocidad de desplazamiento de 0.002 mm s<sup>-1</sup>. La expresión utilizada para el cálculo de la resistencia que se ha utilizado es la que proponen Kirstein y Woolley [10], Vitman y Pank [11] y la especificación estándar ASTM F394-78.

$$\sigma_F = \frac{3 \cdot F \cdot (1 + \nu)}{4 \cdot \pi \cdot t^2} \cdot \left[ 1 + 2 \ln \frac{R_a}{b} + \frac{(1 - \nu)}{(1 + \nu)} \cdot \left( 1 - \frac{b^2}{2 \cdot R_a^2} \right) \cdot \frac{R_a^2}{R^2} \right]$$

donde  $F$  es la fuerza máxima a la que rompe la probeta,  $t$  es el espesor de la muestra,  $\nu$  el coeficiente de Poisson de la muestra,  $b$  es una aproximación geométrica determinada por Shetty et al. [12]  $R$  el radio de la muestra y  $R_a$  que es el radio del círculo que forman las esferas que soportan la muestra. Estos ensayos a flexión se han realizado a temperatura ambiente y sobre superficies planoparalelas.

Las probetas fueron cortadas por la mitad y la sección transversal ha sido pulida con pasta de diamante de hasta 0.25  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula con una pulidora de la marca Struers modelo Labopol-5, para posteriormente, medir la dureza y tenacidad por la técnica de micro-indentación. Las medidas de dureza y tenacidad se realizaron sobre la superficie pulida y perfectamente paralela de los diferentes composites con un micro-indentador de la marca Shimadzu modelo HMV-20 con punta de diamante piramidal Vickers. En el ensayo de dureza la carga aplicada fue de 3 N y en el ensayo de tenacidad la carga aplicada fue de 19.6 N, en ambos ensayos se empleó un tiempo total de carga y descarga de 10 s. Se realizaron 10 indentaciones en cada muestra. Para conocer el valor de la dureza se midieron las diagonales de cada indentación con el microscopio que lleva integrado el equipo de indentación. El valor de la dureza Vickers se calcula a partir de la siguiente fórmula:

$$H_v = 2 \cdot \text{seno} \left( \frac{\theta}{2} \right) \cdot \frac{P}{d^2}$$

siendo  $P$  la carga aplicada,  $d$  la media del valor de la diagonal de la indentación y  $\theta$  el ángulo entre las dos caras opuestas, que es de 136°. El valor de la tenacidad se calculó haciendo uso de la ecuación de Evans:

$$K_{IC} = 0.16 \left( \frac{c}{a} \right)^{1.5} \cdot (H \cdot a^{0.5})$$

siendo  $c$  la media de las dos grietas resultantes de las huellas de indentación,  $a$  la media de la longitud de la diagonal de la indentación y  $H$  la dureza Vickers para la carga aplicada. Las grietas de tenacidad se han observado y medido en un microscopio óptico de alta resolución NIKON H550L. La identificación de fases cristalinas se realizó mediante un difractor de rayos X modelo D5005 (Bruker, Alemania, SCSIE-Universidad de Valencia) con radiación de Cu K $\alpha$ . La caracterización microestructural de los materiales sinterizados fue realizada con un microscopio electrónico de emisión de campo FEG-SEM (S-4800, Hitachi, Japón).

## 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los materiales sinterizados se caracterizaron mediante difracción de rayos X, observándose que no ocurre ninguna reacción entre los compuestos durante la sinterización (Figura 1). Se puede observar la presencia de picos correspondientes a la circona tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>), corindón ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y SiC. No aparecen los picos asociados al SiO<sub>2</sub> a valores de  $2\theta$ , aproximadamente, 23° y 26°. La densidad relativa es, en todos los casos, superior al 99 % de la densidad teórica. Estos resultados

corroboran que la técnica de SPS es un método óptimo para fabricar composites densos de  $\text{SiC}/\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sin necesidad de utilizar pequeñas cantidades de aditivos como el boro o el carbono que han sido utilizados tradicionalmente para la sinterización de composites con SiC, tanto en horno convencional como en Hot-Press [13].

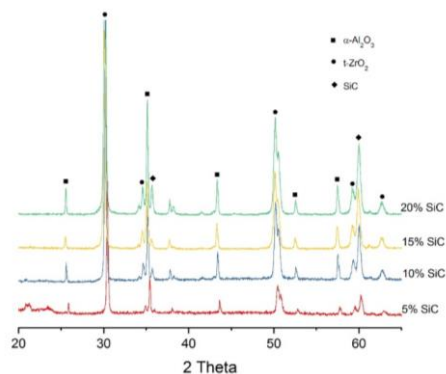


Figura 1. Espectros de difracción de rayos X de los composites  $\text{SiC}/\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizados por SPS a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ .

La caracterización mecánica de los composites  $\text{SiC}/\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se ha orientado al estudio de la variación de resistencia a la fractura, tenacidad y dureza Vickers en función de la composición utilizada. Los resultados obtenidos para el ensayo de resistencia a la fractura frente a la composición se muestran en la figura 2, en la que se aprecia que la resistencia a flexión comienza a disminuir cuando el contenido de partículas de SiC es mayor del 10 %, aunque la densidad se mantiene constante. El valor más alto es de 1200 MPa y corresponde al composite  $10\text{SiC}/\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estos valores son mayores que los que aparecen en la bibliografía para la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  monolítica ( $\sim 766$  MPa) [6], para la Y-TZP ( $\sim 880$  MPa) [14] y para la mezcla  $\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\sim 1000$  MPa) [15].

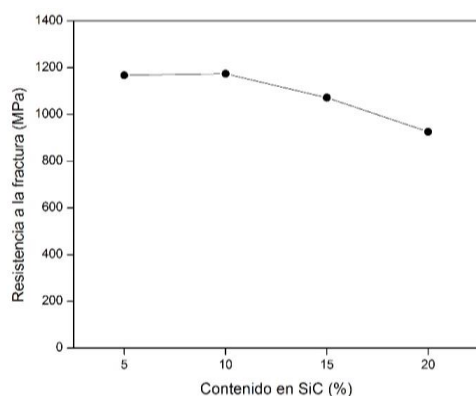


Figura 2. Efecto del contenido de SiC en la resistencia a la flexión de los composites de  $\text{SiC}/\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La evolución de los valores de tenacidad a fractura de los diferentes materiales se presenta en la figura 3, donde se observa una clara tendencia a disminuir cuando el contenido en SiC aumenta, siendo el valor más alto de  $5.7\text{ MPa m}^{1/2}$  para el material  $5\text{SiC}/\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , similar al valor de que aparece en la bibliografía para la Y-TZP ( $\sim 6\text{ MPa m}^{1/2}$ ) [14] y

superior a los valores obtenidos para la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  monolítica ( $\sim 3.7\text{ MPa m}^{1/2}$ ) [6].

En la figura 4 se muestra la dureza Vickers de los composites  $\text{SiC}/\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizados por SPS en función del contenido en SiC, observándose una disminución a medida que aumenta la cantidad de carburo de silicio [16]. Existe un compromiso entre la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de SiC que hace que el composite alcance un valor máximo en la muestra  $10\text{SiC}/\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , que alcanza una dureza de 18 GPa, superior a los valores obtenidos en la bibliografía para la Y-TZP ( $\sim 12$  GPa) [14] y para el composite  $\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\sim 14$  GPa) sinterizado a la misma temperatura [15].

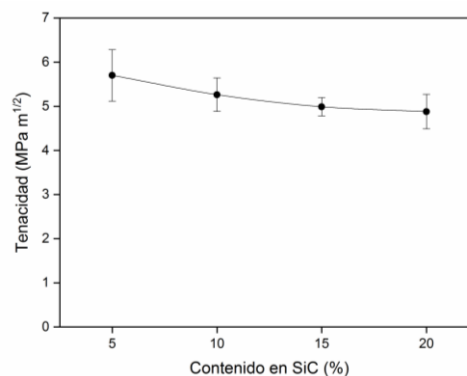


Figura 3. Efecto del contenido de SiC en la tenacidad de los composites de  $\text{SiC}/\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

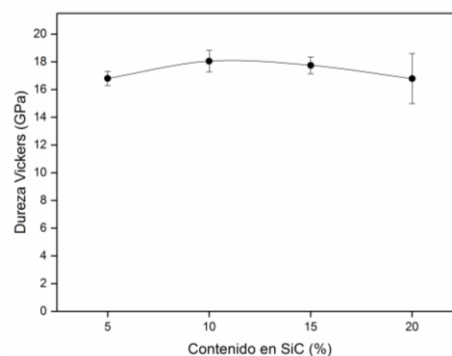


Figura 4. Efecto del contenido de SiC en la dureza Vickers de los composites de  $\text{SiC}/\text{Y-TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Las micrografías de la figura 5 muestran las superficies de fractura de las diferentes probetas sinterizadas por SPS a  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . Es importante destacar la variedad de tamaños de grano que se observa, poliédricos con gran tamaño para las zonas ricas en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y pequeños para las zonas ricas en Y-TZP. También se observan partículas aglomeradas de los diferentes componentes. Tal y como recoge la bibliografía, en las zonas ricas en SiC se evitaría el crecimiento de grano de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mientras que en aquellas donde la presencia de SiC es puntual o inexistente, el tamaño de grano de alúmina es mayor. A medida que se aumenta el contenido de SiC se evita un crecimiento de los granos de alúmina, aunque este hecho no significa que su distribución en la matriz de alúmina mejore, como se ve reflejado en la disminución de los valores de la resistencia a fractura [16]. Para conseguir mayor refuerzo en la matriz y

mejorar los valores de resistencia a fractura, será necesario conseguir una mejor distribución de las partículas de SiC en la matriz. En cuanto al tipo de fractura, se observa que la fractura en la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es de tipo transgranular y en la Y-TZP de tipo intergranular.

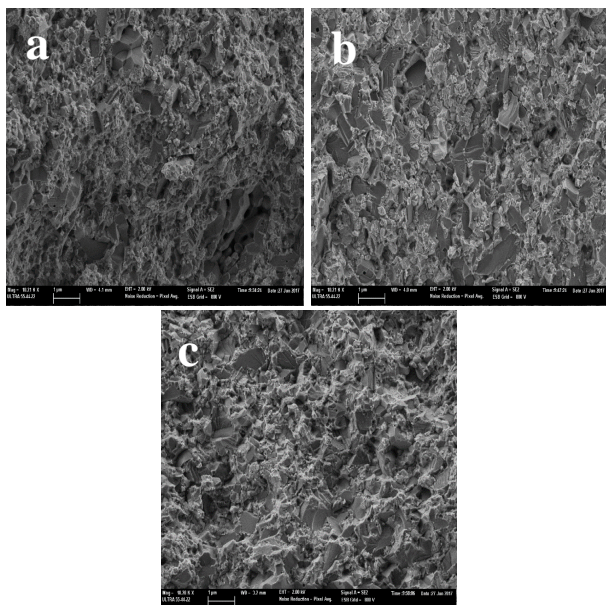


Figura 6. Micrografías FEG-SEM de la superficie a fractura de los composites sinterizados por SPS a 1400 °C: (a) 5SiC/Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) 15SiC/Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y (c) 20SiC/Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 4.- CONCLUSIONES.

Mediante la técnica de sinterización no convencional (SPS), es posible obtener materiales compuestos por SiC submicrométricos, Y-TZP y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a una temperatura de 1400 °C, con una densidad >99 %. El uso de partículas de SiC dispersos en la matriz Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , permite obtener composites con mejores resultados en las propiedades mecánicas que los materiales monolíticos. Los valores de resistencia a la flexión alcanzados de 1.2 GPa son superiores a los que figuran en la bibliografía para los composites de Y-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinterizados por SPS. Se han logrado unos valores de tenacidad de  $5.7 \text{ MPa m}^{1/2}$  y una dureza Vickers de 18 GPa.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por un proyecto nacional MAT2015-67586-C3-R (MINECO/FEDER).

#### 5.- REFERENCIAS

[1] E. T. Thostenson, C. Li, and T.-W. Chou, "Nanocomposites in context," 2004.  
 [2] X. Xia, X. Li, M. Zhang, and D. Zheng, "Transitional/eutectic microstructure of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) ceramics prepared by spark plasma sintering," *Mater. Lett.*, vol. 175, pp. 212–214, 2016.  
 [3] S. K. Lee, Y. C. Kim, and C. H. Kim,

"Microstructural development and mechanical properties of pressureless-sintered SiC with plate-like grains using  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  additives," *J. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 20, pp. 5321–5326, 1994.

- [4] N. Saheb *et al.*, "Spark plasma sintering of metals and metal matrix nanocomposites: A review," *J. Nanomater.*, vol. 2012, 2012.  
 [5] J. Wan, R.-G. Duan, and A. K. Mukherjee, "Spark plasma sintering of silicon nitride/silicon carbide nanocomposites with reduced additive amounts," 2005.  
 [6] T. Isobe, K. Daimon, T. Sato, T. Matsubara, Y. Hikichi, and T. Ota, "Spark plasma sintering technique for reaction sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Ni nanocomposite and its mechanical properties," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 1, pp. 213–217, 2008.  
 [7] L. Gao *et al.*, "Mechanical Properties and Microstructure of Nano-SiC- $\text{Al}_2\text{O}_3$  Composites Densified by Spark Plasma Sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 19, no. 5, pp. 609–613, May 1999.  
 [8] L. Gao *et al.*, "SiC-ZrO<sub>2</sub>(3Y)- $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites superfast densified by spark plasma sintering," *Nanostructured Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 43–49, Feb. 1999.  
 [9] A. Borrell, I. Álvarez, R. Torrecillas, V. G. Rocha, and A. Fernández, "Microstructural design for mechanical and electrical properties of spark plasma sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC nanocomposites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 534, pp. 693–698, 2011.  
 [10] A. F. Kirstein and R. M. Woolley, "Symmetrical Bending of Thin Circular Elastic Plates on Equally Spaced Point Supports," *J. Res. Natl. Bur. Stand. - C. Eng. Instrum.*, vol. 71, no. 1.  
 [11] F. Vitman and V. Pukh, "A method for determining the strength of sheet glass," *Ind. Lab.*, vol. 29, no. 7, pp. 925–930, 1963.  
 [12] D. K. Shetty, A. R. Rosenfield, P. McGuire, G. K. Bansal, and W. H. Duckworth, "Biaxial flexure test for ceramics," *Ceram. Bull.*, vol. 59, no. 12, pp. 1193–1197, 1980.  
 [13] A. Borrell, R. Torrecillas, V. Rocha, A. Fernández, and V. Bonache, "Cerámica y Vidrio Propiedades mecánicas y tribológicas de materiales nanoestructurados de carburo de silicio/nanofibras de carbono," *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, vol. 50, no. 3, pp. 109–116, 2011.  
 [14] W. Pan and S.-L. Shi, "Microstructure and mechanical properties of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ /3Y-TZP composites by spark plasma sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, pp. 413–417, 2007.  
 [15] J. Hong, L. Gao, S. D. D. L. Torre, H. Miyamoto, and K. Miyamoto, "Spark plasma sintering and mechanical properties of  $\text{ZrO}_2$ ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites," *Mater. Lett.*, vol. 43, no. 1, pp. 27–31, 2000.  
 [16] A. Borrell, R. Torrecillas, V. G. Rocha, and A. Fernández, "Alumina-carbon nanofibers nanocomposites obtained by spark plasma sintering for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates," *Fuel Cells*, vol. 12, no. 4, pp. 599–605, 2012.