

Mecanismos de deformación plástica en policristales cerámicos con fases secundarias vítreas

J. J. MELÉNDEZ MARTÍNEZ¹, D. GÓMEZ GARCÍA², A. DOMÍNGUEZ RODRÍGUEZ²

¹ Dep. de Física. Universidad de Extremadura
 Avda. de Elvas, s/n 06071 Badajoz (España)

² Dep. de Física de la Materia Condensada. Universidad de Sevilla
 Avda. Reina Mercedes, s/n 41012 Sevilla (España)

En un gran número de materiales cerámicos policristalinos, la fase mayoritaria coexiste con una fase secundaria, generalmente de naturaleza vítrea. La existencia de esta fase se debe al uso de determinados aditivos durante la sinterización. En general, la fase secundaria se acumula en "bolsas" entre varios granos, o bien se distribuye en forma de película delgada en las fronteras de grano. Desde el punto de vista de la fluencia a alta temperatura, la fase secundaria desempeña un triple papel: en primer lugar, esta fase puede fluir bajo la acción de la tensión aplicada. Por otra parte, las fronteras de grano ocupadas por la fase secundaria constituyen trayectorias de alta difusividad, incluso a temperaturas menores que las requeridas para la difusión por el interior de los granos. Por último, las regiones ocupadas por fase secundaria constituyen localizaciones preferentes para la nucleación de cavidades.

En este trabajo se exponen los mecanismos de deformación característicos de policristales cerámicos con fases secundarias vítreas (fluencia viscosa, disolución-precipitación y fluencia por cavitación), que están relacionados con el triple papel que desempeñan estas fases. En particular, se presentan los modelos más significativos para cada mecanismo, así como una comparación con resultados experimentales obtenidos en distintos materiales.

Palabras clave: Cerámicos, fases secundarias, mecanismos de deformación.

Plastic deformation mechanisms in ceramic polycrystals with secondary glassy phases

In many polycrystalline ceramic materials, the main phase coexists with a secondary phase, generally glassy in nature. The existence of this phase is associated to the use of certain sintering additives. In a general sense, the secondary phase is located at "pockets" between various grains, or it is distributed as a thin film at the grain boundaries. From the viewpoint of the creep behaviour at high temperatures, the secondary glassy phase plays a triple role: firstly, the secondary phase may flow under the applied stress. Secondly, the grain boundaries occupied by the secondary phase constitute high-diffusivity trajectories, even at temperatures lower than those required for bulk diffusion. Finally, the regions with secondary phase are preferential locations for the nucleation of cavities.

In this work, the deformation mechanisms characteristic of ceramic polycrystals with secondary glassy phases (viscous flow, solution-precipitation and cavitation creep), which are related to the triple role played by these phases. Particularly, the most significant models for each mechanism are presented, as well as a comparative with experimental results obtained in different materials.

Keywords: Ceramics, secondary phases, deformation mechanisms.

1. INTRODUCCIÓN

La sinterización clásica en estado sólido de determinados policristales cerámicos (como los nitruros y carburos de silicio) sólo es posible a temperaturas superiores a 2000 °C (1). Este hecho se debe, fundamentalmente, a que los coeficientes de difusión en estos materiales sólo toman valores significativos para estas temperaturas. Además, las propiedades mecánicas de policristales sinterizados en estas condiciones distan mucho de ser adecuadas para gran parte de las aplicaciones estructurales. Como consecuencia de ambos hechos, se han utilizado técnicas alternativas (entre las que se incluyen la compresión en caliente o la sinterización bajo presión de gas) para fabricar policristales cerámicos con propiedades mecánicas mejoradas (1).

La temperatura de sinterización puede disminuir con el uso de determinados aditivos (generalmente óxidos de cationes metálicos y tierras raras, o mezclas de estos óxidos),

que inducen la denominada sinterización con fase líquida (LPS), característica de cerámicas no oxídicas (1). En efecto, los aditivos se escogen de manera que presenten puntos eutécticos a temperaturas relativamente bajas y que, por tanto, promuevan la formación de una fase líquida, de gran difusividad, que facilita la sinterización. El tipo y la cantidad de aditivos determinan la temperatura a la que ocurre la densificación de los materiales, y afectan también a la morfología de granos y otras características microestructurales (1). Tras la sinterización, al enfriar el material, la fase líquida permanece como una fase secundaria que, en general, es de naturaleza vítrea.

El uso de aditivos no está limitado a situaciones en que la sinterización en estado sólido es inviable. En muchos casos, se emplean aditivos debido a que la fase secundaria que generan modifica determinadas propiedades mecánicas (ductilidad, resistencia a la deformación, etc.), o inhibe parcialmente el

crecimiento de grano. En este sentido, la influencia de la fase secundaria en policristales de YTZP ha sido puesta de manifiesto ampliamente (2-4).

La fase secundaria se localiza fundamentalmente en "bolsas" situadas en puntos de contacto entre varios granos (5-7). Además, una fracción de la fase secundaria vítrea se localiza también en las fronteras de grano, formando una película intergranular delgada (de entre 0.5 y 2 nm de espesor), capaz de soportar tensiones normales (8). Esta película delgada ha sido observada, mediante microscopía electrónica de alta resolución, en policristales cerámicos de YTZP (2-4, 9), Si_3N_4 (7), Al_2O_3 (10) y SiC (11).

2. CARACTERÍSTICAS DE LA FLUENCIA DE ESTOS MATERIALES

Desde el punto de vista macroscópico, la presencia de una fase secundaria vítrea en policristales cerámicos se traduce en una serie de particularidades de la fluencia de estos materiales. Los efectos de esta fase, por supuesto, dependen de factores tales como su composición, su fracción volumétrica, la presencia de impurezas, etc. Además, los posibles cambios físicos (cristalización parcial o total) o químicos (oxidación, transiciones de fase) que la fase secundaria es susceptible de experimentar en el transcurso de ensayos de deformación a alta temperatura pueden modificar sustancialmente su acción. Debido a estos hechos, la presentación sistemática de los efectos de la presencia de fases secundarias en la fluencia de policristales cerámicos es prácticamente inviable. No obstante, se presentan a continuación, de un modo general, las características más comúnmente observadas.

1) La existencia de la fase secundaria vítrea aumenta significativamente la ductilidad de los materiales. Por ejemplo, Kajihara y col. (4) encuentran un aumento de la deformación de rotura de YTZP a 1400 °C con la adición de SiO_2 : de aproximadamente 100 % en el material "puro" a 1038 % en el material con 5 % (en peso) de SiO_2 . Comportamientos similares han sido identificados en YTZP con otros aditivos (2, 9, 12, 13) y en Si_3N_4 (5).

2) La fase secundaria afecta también a la resistencia a la fluencia. En general, los policristales que contienen fases vítreas presentan una menor resistencia (esto es, mayor velocidad de deformación a temperatura y tensión dadas) que la correspondiente a materiales puros (2, 3, 9, 12, 14). Este efecto se ilustra en la figura 1, correspondiente a la deformación plástica de 3Y-TZP puro y con distintas cantidades de CuO (12). El "ablandamiento" de los materiales con una fase vítrea se debe, como se indicará más adelante, a la mejora del deslizamiento de fronteras de grano asociada a la baja viscosidad de esta fase.

3) En las mismas condiciones de tensión y temperatura, los policristales con fases vítreas secundarias son, por lo general, más resistentes en compresión que en tracción. Como ejemplo, la figura 2 muestra este hecho en materiales a base de nitruro de silicio, deformados en compresión y en tracción (7, 15-17); un comportamiento análogo ha sido identificado en cerámicos a base de SiC (18) o de Al_2O_3 (19) con fases secundarias. En cambio, los materiales monofásicos exhiben el mismo comportamiento en compresión y en tracción (14). La asimetría tracción-compresión ha sido parcialmente atribuida a que, en tracción, la nucleación de cavidades desempeña un papel fundamental (18-20); en compresión, en cambio, el papel

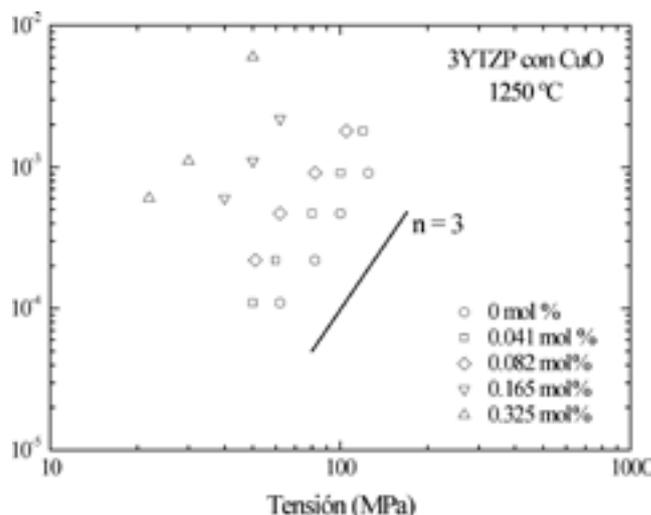


Figura 1: Curvas velocidad de deformación frente a tensión aplicada (a 1250 °C) para 3YTZP puro y dopado con distintas cantidades de CuO vítreo (12). Se aprecia la disminución de la resistencia a la deformación con la cantidad de fase secundaria, sin cambio en el exponente de tensión ($n = 3$).

de las cavidades en el transcurso de la deformación es muy poco significativo (21, 22).

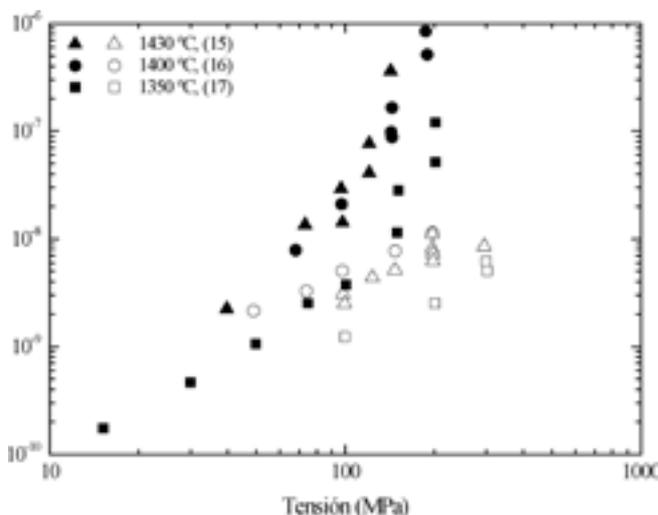


Figura 2: Curvas velocidad de deformación frente a tensión aplicada para policristales de nitruro de silicio con fases secundarias deformados en tracción y en compresión. Las muestras deformadas en tracción presentan sistemáticamente mayores velocidades de deformación que las deformadas en compresión. Además, el exponente de tensión es menor en este último caso.

4) También los parámetros de fluencia son distintos en compresión y en tracción. En general, la fluencia en compresión está caracterizada por un exponente de tensión entre $n = 1$ y $n = 2$ (2, 3, 7, 9, 11, 18, 22); valores $n > 2$ se asocian generalmente al daño microestructural durante la fluencia. En tracción, en cambio, se observa sistemáticamente $n \geq 2$ en estado estacionario (4, 7, 12); además, existen indicios de que el exponente de tensión aumenta con la tensión aplicada (7, 18).

3. MECANISMOS DE DEFORMACIÓN PLÁSTICA

En términos generales, la presencia de la fase secundaria afecta a la deformación de tres modos bien diferenciados. En primer lugar, la fase secundaria puede actuar como "lubricante" para el movimiento de los granos, y la redistribución de la fase secundaria contribuye a acomodar parcialmente el deslizamiento de fronteras de grano. Por otra parte, las fronteras de grano constituyen trayectorias de mayor difusividad cuando están ocupadas por una fase vítrea que cuando aparecen "limpias"; el transporte de materia a través de la fase vítrea intergranular también contribuye a la acomodación. Finalmente, la fase secundaria concentrada en "bolsas" constituye un lugar preferente para la apertura y nucleación de cavidades durante la fluencia. Dependiendo de cuál de los anteriores aspectos sea el predominante (a microestructura, tensión y temperatura dadas), cabe distinguir entre distintos mecanismos de fluencia.

3.1. Fluencia por movimiento viscoso de la fase vítrea

En materiales cerámicos con fases vítreas intergranulares, el movimiento viscoso de la fase secundaria puede contribuir a la deformación macroscópica a altas temperaturas debido, en general, a que la viscosidad de la fase vítrea es pequeña a esas temperaturas; de hecho, esta fase es (presumiblemente) líquida en esas condiciones. El mecanismo asociado al movimiento de la fase secundaria se denomina fluencia viscosa.

Este mecanismo tiene un carácter transitorio, y suele ser considerado como el responsable del régimen primario (hasta aproximadamente el 1 % de deformación) que se observa en la fluencia de estos materiales. La naturaleza transitoria de la fluencia viscosa se entiende fácilmente si se tiene en cuenta que la acción de una tensión externa produce la aproximación de los granos y, por tanto, la expulsión de la fase vítrea de fronteras de grano sometidas a tensiones de compresión¹. Este hecho da lugar, en última instancia, al "bloqueo" de los granos (i.e., al agotamiento de la fluencia), a menos que concurra algún otro proceso capaz de seguir acomodando tensiones cuando los granos entran en contacto. Pese a ello, debe tenerse en cuenta que la máxima deformación que puede alcanzar un material policristalino por fluencia viscosa es del orden de la fracción volumétrica de fase secundaria (como será discutido más abajo). Dado que esta fracción puede ser en ocasiones del orden del 15-20 %, la deformación asociada a fluencia viscosa puede ser apreciable.

El mecanismo de fluencia viscosa ha sido modelizado por diversos autores, destacando los trabajos de Dryden y col. (23-25). Estos autores aproximaron la microestructura de los materiales mediante una configuración ideal de granos indeformables, completamente embebidos en una fase vítrea de comportamiento newtoniano. Aplicado al caso de una deformación uniaxial, el modelo de fluencia viscosa predice una velocidad de deformación dada por:

$$\dot{\epsilon} = \frac{f^3}{27\eta} S\left(\frac{\epsilon}{f}\right) \sigma \quad [1]$$

donde σ es la tensión aplicada, f es la fracción volumétrica

de fase secundaria, η es su viscosidad, y la función $S\left(\frac{\epsilon}{f}\right)$ denominada "factor de deformación" es:

$$S\left(\frac{\epsilon}{f}\right) = 4.5 \frac{\left(1 + 3\frac{\epsilon}{f}\right)^3 \left(1 - \frac{2\epsilon}{3f}\right)^3}{2.5\left(1 + 3\frac{\epsilon}{f}\right)^3 + 2\left(1 - \frac{2\epsilon}{3f}\right)^3} \quad [2]$$

La ecuación (1) indica que el exponente de tensión característico de este mecanismo es $n = 1$, mientras que la dependencia con la temperatura está incluida en la viscosidad η . Además, la velocidad de deformación depende de la

deformación a través de la función $S\left(\frac{\epsilon}{f}\right)$, que se

representa en la figura 3. Esta función se anula para $\epsilon = \frac{3}{2}f$ (en tracción) y $\epsilon = -\frac{1}{3}f$ (en compresión). Así pues, las

máximas deformaciones en tracción y en compresión que pueden alcanzarse mediante este mecanismo están, en efecto, relacionadas con la cantidad de fase secundaria presente. Finalmente, cabe destacar que, de acuerdo con (1), la velocidad de deformación varía linealmente con la tensión aplicada, debido a la hipótesis de que el comportamiento de la fase vítrea es newtoniano. En el caso de una fase secundaria con comportamiento no newtoniano, los autores llegan a:

$$\dot{\epsilon} \propto \sigma^n \quad [3]$$

(con $n > 1$ en general), que es compatible, en principio, con los resultados experimentales.

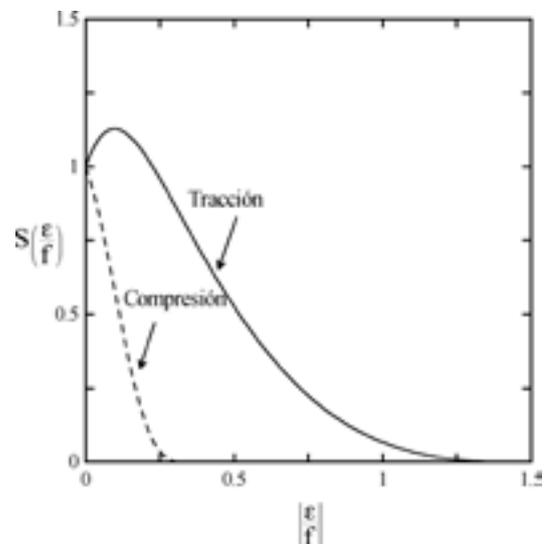


Figura 3: Variación del "factor de deformación" (ec. 2) con la deformación reducida ϵ/f , en tracción y en compresión. Nótese que, en ambos estados de tensión, el factor de deformación se anula para determinados valores de la deformación.

3.2. Fluencia por disolución-precipitación

La presencia de la fase secundaria intergranular introduce importantes modificaciones con respecto a los mecanismos de fluencia difusional característicos de materiales policristalinos

monofásicos (i.e., fluencia Nabarro-Herring o Coble). En efecto, en el supuesto de que el cristal sea soluble (al menos parcialmente) en la fase secundaria (líquida a altas temperaturas), las tensiones generadas durante la fluencia pueden ser acomodadas mediante la siguiente secuencia: disolución del cristal en la fase secundaria (en fronteras de grano sometidas a compresión), difusión a lo largo de la fase secundaria y, finalmente, precipitación de material cristalino en fronteras de grano sometidas a tracción. Esta secuencia (que es, esencialmente, la misma por la que tiene lugar la sinterización con fase líquida y el crecimiento de grano en buena parte de estos sistemas) se denomina “disolución-precipitación”, y constituye uno de los mecanismos más ampliamente utilizados para explicar la fluencia en compresión de policristales cerámicos con fases vítreas. Los procesos cinéticos asociados a este mecanismo son dos: por un lado, las reacciones de disolución y precipitación en las interfases y, por otro, el transporte de materia a lo largo de la fase secundaria.

El modelo para el mecanismo de disolución-precipitación más comúnmente utilizado se debe a Wakai (26). La hipótesis fundamental del denominado “modelo del escalón” (“step model”) es que las reacciones de disolución y precipitación tienen lugar en defectos lineales de las fronteras de grano: en concreto, en los “codos de dislocación” (“kinks”) existentes en ellas. Así, la disolución o precipitación de material cristalino en un escalón produce el movimiento de éste y, por extensión la deformación del cristal, a una velocidad de deformación que se relaciona con la velocidad del escalón v_s , la densidad de escalones ρ_s , su tamaño a y el tamaño de grano d mediante:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\rho_s a v_s}{d} \quad [4]$$

Para el cálculo de la velocidad v_s , Wakai considera que el movimiento de los escalones tiene lugar mediante la secuencia de cuatro procesos esquematizada en la figura 4: transporte del material cristalino disuelto en la fase vítrea (i), deposición de soluto en la capa de adsorción de las fronteras de grano (ii), difusión en esta capa (iii) y, finalmente, integración en el cristal en codos de un escalón (iv). De acuerdo con esta secuencia, la velocidad de los escalones v_s es de la forma:

$$v_s = \alpha \frac{\sigma}{L \cdot T} [R_1 + R_2 + R_3]^{-1} \quad [5]$$

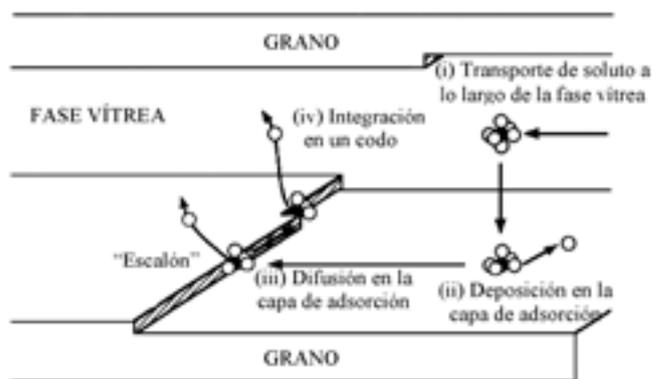


Figura 4: Representación esquemática del proceso de precipitación en las fronteras de grano, en el contexto del modelo de Wakai (26).

donde k_b es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y R_1 , R_2 y R_3 representan las resistencias que oponen al movimiento de los escalones los procesos de integración de material cristalino en un codo (R_1), de difusión en la capa de adsorción (R_2) y de difusión en la fase líquida (R_3).

TABLA I.- DEPENDENCIA DE LA VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN ESTACIONARIA CON LA TENSIÓN Y LA TEMPERATURA, SEGÚN EL MODELO DE WAKAI (26). EN TODOS LOS CASOS, Q REPRESENTA A LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA LA FLUENCIA Y D ES EL TAMAÑO DE GRANO

Acomodación	Densidad de escalones		
	Constante	Nucleación bidimensional	Escalón espiral
Difusión en la fase líquida	$\dot{\epsilon} \propto \frac{1}{Td^3} \sigma \exp\left(-\frac{Q}{k_n T}\right)$	$\dot{\epsilon} \propto \frac{1}{Td} \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{k_n T}\right)$	$\dot{\epsilon} \propto \frac{1}{Td} \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{k_n T}\right)$
Difusión en la capa de adsorción	$\dot{\epsilon} \propto \frac{1}{Td^3} \sigma \exp\left(-\frac{Q}{k_n T}\right)$	$\dot{\epsilon} \propto \frac{1}{Td} \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{k_n T}\right)$	$\dot{\epsilon} \propto \frac{1}{Td} \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{k_n T}\right)$
Reacción en el escalón	$\dot{\epsilon} \propto \frac{1}{Td^3} \sigma \exp\left(-\frac{Q}{k_n T}\right)$	$\dot{\epsilon} \propto \frac{1}{Td} \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{k_n T}\right)$	$\dot{\epsilon} \propto \frac{1}{Td} \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{k_n T}\right)$

En cuando a la densidad de escalones, ρ_s , son tres los casos considerados por Wakai en su modelo: la tabla I recoge las expresiones para la velocidad de deformación obtenidas a partir de la expresión (4) en esos supuestos. El primero corresponde a una densidad de escalones en las fronteras de grano constante. Por otra parte, si los escalones en las fronteras de grano están asociados a dislocaciones en espiral, entonces la densidad de estos escalones es proporcional a

la tensión aplicada, y el exponente de tensión es $n=2$. Por último, Wakai considera también el caso en que la densidad de escalones al comenzar la deformación es muy pequeña, de modo que se produce la nucleación de escalones: en esta situación, la densidad de escalones depende también de la tensión aplicada. El modelo original de Wakai presenta aquí una serie de inconsistencias físicas: en primer lugar, predice parámetros de fluencia anormalmente altos, que divergen

en el límite $\sigma \rightarrow 0$. Además, los parámetros de fluencia son extremadamente sensibles a los valores de los parámetros microestructurales de los que dependen. Estas inconsistencias del modelo original han sido resueltas en un trabajo reciente considerando detalladamente los procesos de disolución y de precipitación (27).

3.3. Fluencia por cavitación

En ciertos materiales policristalinos con fases secundarias (como el nitruro de silicio), la variación de la velocidad de deformación en tracción con la tensión aplicada no siempre se ajusta a la ley potencial clásica de fluencia. Por el contrario, existen indicios que sugieren que la velocidad de deformación depende exponencialmente de la tensión (20). Este hecho ha sido parcialmente justificado aludiendo a que, en tracción, la contribución de las cavidades a la deformación macroscópica puede ser sustancial.

Recientemente, Luecke y Wiederhorn (15) han desarrollado un modelo para la fluencia en tracción de policristales con fases secundarias vítreas: en él, el proceso que produce la deformación es la formación de cavidades en la fase secundaria, y la posterior redistribución de esta fase. En efecto, bajo la acción de la tensión aplicada, existe una componente hidrostática de tensión aplicada a la fase secundaria, que tiende a aumentar el tamaño de las "bolsas" en puntos de contacto entre granos, o bien a aumentar el espesor de la película vítrea intergranular. Consideremos ahora que, eventualmente, se abre una cavidad en la fase secundaria; su nucleación en una "bolsa" relaja las tensiones hidrostáticas aplicadas, de modo que la "bolsa" en cuestión contiene una región libre de tensiones (la cavidad) conectada a otras acumulaciones de fase secundaria sometidas a tensiones hidrostáticas. Debido a esto, la apertura y nucleación de la cavidad produce un flujo de fase secundaria desde la región con cavidad hasta las demás "bolsas", que es acomodado por el deslizamiento y rotación de los granos.

De acuerdo con el esquema de Luecke y Wiederhorn, la velocidad de deformación es controlada por la redistribución de fase vítrea originada por la nucleación de cavidades, que depende de parámetros tales como el tamaño de grano, el espesor de la región intergranular ocupada por fase secundaria, la viscosidad de esta fase y la densidad de cavidades. Basándose en resultados conocidos de la teoría de fluidos, estos autores derivan la siguiente ecuación de fluencia en tracción (15):

$$\dot{\epsilon} \propto \sigma \exp(\alpha\sigma) \frac{f^3}{(1-f)^2} \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \quad [6]$$

donde Q es una energía de activación efectiva y α un parámetro ajustable. De este modo se justifica la variación exponencial de la velocidad de deformación con la tensión aplicada, en buen acuerdo con buena parte de las observaciones experimentales. Esta dependencia proviene, por una parte, de la cinética de redistribución de la fase secundaria, que es inherentemente lineal en la tensión; por otra parte, de la densidad de regiones susceptibles de albergar cavidades, que también aumenta con la tensión. En cuanto a la dependencia con la temperatura (a través del término de Arrhenius), está asociada a las características de la difusión en la fase secundaria y a su viscosidad. Por último, cabe destacar que, si bien la

ecuación de fluencia (6) depende de la fracción volumétrica de fase secundaria, es independiente del tamaño de grano del material.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los modelos anteriores han sido utilizados (con mayor o menor éxito) para justificar las observaciones experimentales acerca de la fluencia de policristales cerámicos con fases vítreas. Naturalmente, la aplicabilidad de estos modelos es limitada. En ocasiones, las relaciones constitutivas están expresadas en términos de parámetros difíciles de determinar experimentalmente. Además, las hipótesis establecidas acerca de las características morfológicas de los materiales distan mucho de describir correctamente su microestructura real. De hecho, la microestructura de los policristales con fases vítreas y su evolución a alta temperatura puede ser extremadamente compleja. En un ensayo de deformación a alta temperatura, varios procesos pueden ocurrir simultáneamente: densificación, transiciones de fase, reacciones químicas entre los aditivos, reacciones de oxidación o volatilización, crecimiento de grano, etc., además de cada uno de los mecanismos de deformación activos. En consecuencia, no es posible explicar una evolución microestructural tan compleja en términos de un único proceso, y la interpretación "clásica" de la fluencia como debida a un mecanismo responsable de la deformación acomodado por un proceso cinético responsable de la velocidad de deformación debe ser abandonada. En su lugar, la fluencia debe concebirse como una "superposición" de distintos mecanismos que ocurren simultáneamente, siendo uno de ellos predominante en condiciones experimentales dadas.

Con estas consideraciones en mente, un gran número de estudios indican que la deformación plástica a alta temperatura de policristales cerámicos con fases secundarias de naturaleza vítrea se debe al deslizamiento de fronteras de grano. Éste ha sido identificado en YTZP con diversos tamaños de grano y grados de pureza (14) o en Si_3N_4 (7). La presencia de fases secundarias afecta entonces, fundamentalmente, al mecanismo de acomodación de las tensiones generadas durante el deslizamiento. En los siguientes epígrafes se presentará el efecto de las fases secundarias en dos sistemas cerámicos bien conocidos (YTZP y Si_3N_4).

4.1. Cerámicas oxídicas: YTZP

El interés suscitado desde el descubrimiento de la superplasticidad en YTZP se ha traducido en una gran cantidad de estudios, que han permitido tener un conocimiento bastante completo de la deformación plástica a alta temperatura de este sistema (14). Buena parte de estos estudios se centran en policristales con fases secundarias vítreas (2-4, 9, 28, 29).

Las características mencionadas anteriormente acerca de la influencia de las fases secundarias en el comportamiento mecánico de los policristales han sido ampliamente observadas en YTZP: por ejemplo, la disminución de la resistencia a la fluencia con el contenido de fase secundaria (cf. fig. 1) o el significativo aumento de la ductilidad, con la consiguiente mejora de las propiedades superplásticas (2, 4, 9, 12, 13). Es notorio que, a diferencia de otros policristales, la fluencia de YTZP presente las mismas características en compresión y en tracción (14).

La presencia de la fase secundaria afecta significativamente a los parámetros de fluencia. En muestras de alta pureza (en

general, con una concentración de impurezas inferior a 0.1% en peso (14)) y de tamaño de grano inferior a $1 \mu\text{m}$, el exponente de tensión depende del rango de tensiones considerado. Para tensiones suficientemente elevadas (en la denominada región superplástica), es $n = 2$; al disminuir la tensión, el exponente de tensión toma valores $n > 2$. A tensiones suficientemente bajas, es $n = 1$. El aumento del valor del exponente de tensión al disminuir la tensión ha sido explicado en términos de una tensión umbral, σ_v , correspondiente a la mínima tensión necesaria para activar el deslizamiento de fronteras de grano (30, 31). En YTZP, la tensión umbral está relacionada con la segregación de cationes dopantes en las fronteras de grano, como ha sido demostrado en un trabajo reciente (32). De acuerdo con esta hipótesis, a tensiones por debajo de la umbral no hay deslizamiento de fronteras de grano, y la deformación tiene lugar por fluencia difusional (con $n = 1$), en buen acuerdo con los resultados experimentales. En muestras con fases secundarias, por el contrario, el exponente de tensión es sistemáticamente $n = 2$ (2, 3, 9, 12, 14, 28, 29), sin que se observe la región caracterizada por $n > 2$ a tensiones bajas; el valor del exponente de tensión parecer ser, además, independiente de la cantidad de fase secundaria (14).

En el caso de materiales con fases secundarias, numerosos estudios indican que su presencia contribuye a acomodar las tensiones generadas durante el deslizamiento de fronteras de grano (2, 12, 14), aunque sólo unos cuantos estudios proponen explícitamente un mecanismo de disolución-precipitación controlado por reacción en la interfase (3, 9, 28, 29). Este mecanismo no parece, en efecto, adecuado para describir la fluencia de estos materiales, por una serie de motivos. En primer lugar, los distintos modelos disolución-precipitación predicen una velocidad de deformación que es independiente de la cantidad de fase secundaria, en claro conflicto con los resultados experimentales (cf. fig. 1). Además, la dependencia de la velocidad de deformación con la temperatura en estos modelos proviene de la viscosidad de la fase secundaria; en cambio, los valores experimentales medidos para la energía de activación en ensayos de fluencia es aproximadamente independiente de la fase vítrea utilizada, y se encuentra en el rango de energías correspondientes a la difusión catiónica en volumen en YTZP. Por último, también la dependencia de la velocidad de deformación con el tamaño de grano de los materiales se encuentra en conflicto con las predicciones teóricas.

4.2. Cerámicas no oxídicas: Si_3N_4

En el caso de policristales de nitruro de silicio, la complejidad microestructural inherente a los policristales con fases secundarias se agrava debido a la particular morfología de la fase estable de este compuesto, el $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. En efecto, los granos de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ son aciculares, y aparecen entrelazados entre sí formando una especie de "red" que es parcialmente responsable de las excelentes propiedades mecánicas de este material.

Debido a sus interesantes aplicaciones a alta temperatura, las propiedades mecánicas de policristales de nitruro de silicio han sido exhaustivamente estudiadas; recientemente ha sido publicado un estudio de revisión acerca de la fluencia de estos cerámicos (7). Así, la mayor parte de los estudios atribuyen la fluencia en compresión del nitruro de silicio al deslizamiento de fronteras de grano acomodado por disolución-precipitación, si bien existen menciones a acomodación por fluencia viscosa (7). En tracción, en cambio, la deformación se produce

generalmente por cavitación acomodado por el deslizamiento relativo de los granos (7, 16, 17) o por un mecanismo combinado (7, 21). Esta afirmación está apoyada por la observación sistemática de que la fracción volumétrica de cavidades aumenta linealmente con la deformación (7, 15-17, 20).

En cerámicos superplásticos de nitruro de silicio deformados en compresión se ha observado una transición entre un régimen caracterizado por $n = 1$ a un régimen con $n < 1$; este régimen aparece para tensiones superiores a una tensión crítica próxima a 20 MPa, que es independiente de la temperatura. La existencia de esta transición $n = 1$ (régimen newtoniano) $\rightarrow n < 1$ ("comportamiento dilatante", o "shear thickening") no es contemplada por ninguno de los modelos "clásicos" expuestos más arriba, y ha sido explicada aceptando que, en la superficie de los granos, existe una capa de fase vítrea (o líquida a las temperaturas de fluencia) sobrecondensada denominada capa de Stern. Para tensiones inferiores a la crítica, las capas de Stern están separadas por la fase intergranular no-sobrecondensada, y la fluencia se caracteriza por un exponente $n = 1$ (que es compatible, por ejemplo, con el mecanismo de disolución-precipitación). Para tensiones por encima de la crítica, en cambio, las capas de Stern de dos granos entran en contacto, y la fluencia ya no está controlada por la viscosidad de la fase secundaria, sino por la viscosidad de las capas de Stern, que es superior; para un cambio de tensión dado, la velocidad de deformación es inferior cuando las capas de Stern están en contacto que cuando no lo están y, en consecuencia, se tiene $n < 1$ en el primer caso. La tensión crítica corresponde, según este esquema, a la tensión necesaria para hacer entrar en contacto a las capas de Stern. La transición a "shear thickening" ha sido observada en SiAlON 's y en policristales fabricados por compresión isostática en caliente a partir de polvos α (7).

Exponentes de tensión $n < 1$ han sido observados también en la fluencia en compresión de policristales de silicio fabricados por sinterización bajo presión de gas (7). En este caso, no se ha detectado la transición $n = 1 \rightarrow n < 1$ característica del proceso de "shear thickening". En cambio, los resultados experimentales y las observaciones microestructurales son compatibles con un mecanismo de deslizamiento de fronteras de grano acomodado por disolución-precipitación, como ha sido demostrado en un trabajo reciente (33, 34).

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han presentado los efectos que la existencia de fases secundarias de naturaleza vítrea (resultado de procesos de fabricación concretos) tiene en la fluencia a alta temperatura de policristales cerámicos. Estas fases afectan a la ductilidad, a la resistencia a la fluencia y a los parámetros de fluencia característicos de los materiales, modificándolos (en algunos casos sustancialmente) con respecto a materiales monofásicos.

Con relación a los mecanismos de deformación plástica activos, la presencia de estas fases secundarias desempeña, en general, un papel triple. Así, el movimiento de la fase secundaria (que, a las temperaturas de fluencia, tiene una viscosidad baja) puede contribuir a relajar las tensiones generadas durante el deslizamiento. Además, la fase secundaria constituye una trayectoria de alta difusividad, y la fluencia puede tener lugar mediante un proceso de disolución-precipitación similar al que se da durante la sinterización de policristales a partir de polvo. Por último, la fase secundaria constituye

una localización preferencial para la apertura de cavidades. Atendiendo a este triple papel, se han presentado los modelos más significativos y comúnmente citados para los mecanismos de fluencia viscosa, disolución-precipitación y fluencia por cavitación. Por último, se han presentado algunos resultados experimentales significativos en dos sistemas cerámicos con fases secundarias ampliamente estudiados (YTZP y Si_3N_4), así como un análisis acerca de los mecanismos de deformación activos en cada caso.

REFERENCIAS

- G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wötting. «Review. Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride». *J. Mater. Sci.* **12** 3041-3086 (1987).
- Y.I. Yoshizawa, T. Sakuma. «Role of grain-boundary glass phase on the superplastic deformation of tetragonal zirconia polycrystals». *J. Am. Ceram. Soc.* **73** [10] 3069-3073 (1990).
- M. Gust, G. Goo, J. Wolfestine, M.L. Mecartnety. «Influence of amorphous grain boundary phases on the superplastic behavior of 3-mol%-yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals (3Y-TZP)». *J. Am. Ceram. Soc.* **76** [7] 1681-1690 (1993).
- K. Kajihara, Y. Yoshizawa, T. Sakuma. «The enhancement of superplastic flow in tetragonal zirconia polycrystals with SiO_2 doping». *Acta metall.* **43** [4] 1235-1242 (1995).
- M. Backhaus-Ricoult, P. Eveno, J. Castaing, H.J. Kleebe. «High temperature creep behavior of high purity hot-pressed silicon nitride», pp. 555-565 en *Plastic Deformation of Ceramics*. Ed. R.C. Bradt, C.A. Brookes, J.L. Routbort. Plenum Press, Nueva York (EE.UU.), 1995.
- P. Thavorniti, Y. Ikuhara, T. Sakuma. «Microstructural characterization of superplastic SiO_2 -doped TZP with a small amount of oxide addition». *J. Am. Ceram. Soc.* **81** [11] 2927-2932 (1998).
- J.J. Meléndez-Martínez, A. Domínguez-Rodríguez. «Creep of silicon nitride». *Prog. Mat. Sci.* **49** [1] 19-107 (2004).
- D.R. Clarke. «On the equilibrium thickness of intergranular glass phases in ceramic materials». *J. Am. Ceram. Soc.* **70** [1] 15-22 (1987).
- C.M.J. Hwang, I.W. Chen. «Effect of a liquid phase on superplasticity of 2-mol%- Y_2O_3 -stabilized tetragonal zirconia polycrystals». *J. Am. Ceram. Soc.* **73** [6] 1626-1632 (1990).
- J. Cho, M.P. Harmer, H.M. Chan, J.M. Rickman, A.M. Thompson. «Effect of yttrium and lanthanum on the tensile creep behavior of aluminum oxide». *J. Am. Ceram. Soc.* **80** [4] 1013-1017 (1997).
- T. Nagano, K. Kaneko, G.D. Zhan, M. Mitomo, Y.W. Kim. «Superplastic behavior of liquid-phase sintered β -SiC prepared with oxynitride glasses in an N_2 atmosphere». *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** [2] 263-270 (2002).
- J.R. Seidensticker, M.J. Mayo. «Superplasticity in 3Y-TZP doped with small amounts of copper oxide». *Scripta metall. mater.* **31** [12] 1749-1754 (1994).
- T.S. Suzuki, Y. Sakka, K. Morita, K. Hiraga. «Enhanced superplasticity in a alumina-containing zirconia prepared by colloidal processing». *Scripta mater.* **43** [8] 705-710 (2000).
- M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez, A. Bravo-León. «Superplastic flow of fine-grained yttria-stabilized zirconia polycrystals: constitutive equation and deformation mechanisms». *J. Am. Ceram. Soc.* **81** [11] 2761-2776 (1998).
- W.E. Luecke, S.M. Wiederhorn. «A new model for tensile creep of silicon nitride». *J. Am. Ceram. Soc.* **82** [10] 2769-2778 (1999).
- R.F. Krause Jr., W.E. Luecke, J.D. French, B.J. Hockey, S.M. Wiederhorn. «Tensile creep and rupture of silicon nitride». *J. Am. Ceram. Soc.* **82** [5] 1233-1241 (1999).
- K.J. Yoon, S.M. Wiederhorn, W.E. Luecke. «Comparison of tensile and compressive creep behavior in silicon nitride». *J. Am. Ceram. Soc.* **83** [8] 2017-2022 (2000).
- S.M. Wiederhorn, B.J. Hockey, J.D. French. «Mechanisms of deformation of silicon nitride and silicon carbide at high temperatures». *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** [13-14] 2273-2284 (1999).
- R. S. Kottada, A. H. Chokshi. «The high temperature tensile and compressive deformation characteristics of magnesia doped alumina». *Acta mater.* **48** [15] 3905-3915 (2000).
- W.E. Luecke, S.M. Wiederhorn, B.J. Hockey, R.F. Krause Jr., G.G. Long. «Cavitation contributes substantially to tensile creep in silicon nitride». *J. Am. Ceram. Soc.* **78** [8] 2085-2096 (1995).
- A.A. Wereszczak, M.K. Ferber, T.P. Kirkland, A.S. Barnes, E.L. Frome, M.N. Menon. «Asymmetric tensile and compressive creep deformation of hot-isostatically-pressed Y_2O_3 -doped- Si_3N_4 ». *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** [2] 227-237 (1999).
- D. Chen, M.E. Sixta, X.F. Zhang, L.C. de Jonghe, R.O. Ritchie. «Role of the grain-boundary phase on the elevated-temperature strength, toughness, fatigue and creep resistance of silicon carbide sintered with Al, B and C». *Acta mater.* **48** [18-19] 4599-4608 (2000).
- J.R. Dryden, D. Kucеровsky, D.S. Wilkinson, D.F. Watt. «Creep deformation due to a viscous grain boundary phase». *Acta metall.* **37** [7] 2007-2015 (1989).
- M.M. Chadwick, D.S. Wilkinson, J.R. Dryden. «Creep due to a non-Newtonian grain boundary phase». *J. Am. Ceram. Soc.* **75** [9] 2327-2334 (1992).
- J.R. Dryden, D.S. Wilkinson. «Three-dimensional analysis of the creep due to a viscous grain boundary phase». *Acta mater.* **45** [3] 1259-1273 (1997).
- F. Wakai. «Step model of solution-precipitation creep». *Acta mater.* **42** [4] 1163-1172 (1994).
- J.J. Meléndez-Martínez, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez. «An assesment of two-dimensional step nucleation for solution-precipitation creep in ceramics». *Phil. Mag. A* **84** [22] 2305-2316 (2004).
- M.M.R. Boutz, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf, M. Nauer, C. Carry. «Low temperature superplastic flow of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals». *J. Eur. Ceram. Soc.* **13** [2] 103-111 (1994).
- P. Thavorniti, T. Sakuma. «Influence of grain boundary β -spodumene glass on the superplastic flow in tetragonal zirconia polycrystal (TZP)». *Mat. Sci. Eng. A202* [1-2] 249-255 (1995).
- D.M. Owen, A.H. Chokshi. «The high temperature mechanical characteristics of superplastic 3 mol % yttria stabilized zirconia». *Acta mater.* **46** [2] 667-679 (1998).
- M.Z. Berbon, T.G. Langdon. «An examination of the flow process in superplastic yttria-stabilized tetragonal zirconia». *Acta mater.* **47** [8] 2485-2495 (1999).
- D. Gómez-García, C. Lorenzo-Martín, A. Muñoz-Bernabé, A. Domínguez-Rodríguez. «Correlation between yttrium segregation at the grain boundaries and the threshold stress for plasticity in yttria tetragonal zirconia polycrystals». *Phil. Mag. A* **83** [1] 2003 93-108 (2003).
- J.J. Meléndez-Martínez, D. Gómez-García, M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez. «Creep mechanism of gas-pressure-sintered silicon nitride polycrystals. I. Macroscopic and microscopic experimental study», en prensa (*Phil. Mag. A*)
- J.J. Meléndez-Martínez, D. Gómez-García, M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez. «Creep mechanism of gas-pressure-sintered silicon nitride polycrystals. II. Deformation mechanism», en prensa (*Phil. Mag. A*)

Recibido: 09.01.05

Aceptado: 23.02.05