

## Cavitación durante la fluencia de policristales de $\text{Si}_3\text{N}_4$

J. J. MELÉNDEZ-MARTÍNEZ<sup>1</sup>, D. GÓMEZ-GARCÍA,  
 M. JIMÉNEZ-MELENDO Y A. DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ

Departamento de Física de la Materia Condensada. Universidad de Sevilla  
 Avda. Reina Mercedes, s/n, Sevilla, 41012, España

Este trabajo está orientado a determinar las condiciones de tensión y temperatura para las cuales ocurre la nucleación y coalescencia de cavidades en dos materiales cerámicos a base de nitruro de silicio sinterizados bajo presión de gas. En particular, se indica que, aunque ambos materiales muestran significativos niveles de deformación estacionaria a tensiones menores que 90 MPa, a tensiones mayores las cavidades nuclean y coalescen, dando lugar a fluencia terciaria. Las observaciones microestructurales por microscopía electrónica de barrido sugieren que la cavitación está asociada al movimiento viscoso de la fase secundaria.

*Palabras clave:* Cerámicos, nitruro de silicio, fluencia, evolución microestructural.

### Cavitation during creep of $\text{Si}_3\text{N}_4$ polycrystals

This work is oriented to put forth the stress and temperature conditions for the nucleation and coalescence of cavities in two gas pressure-sintered silicon nitride-based ceramic materials. Particularly, it is indicated that, even though both materials show significant steady-state strain levels at stresses lower than 90 MPa, cavities nucleate and coalesce at higher stresses, thus giving rise to tertiary creep. The microstructural observations by SEM suggest that cavitation is associated to the viscous movement of the secondary phase.

*Keywords:* Ceramics, silicon nitride, creep, microstructural evolution.

## 1. INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista de su comportamiento mecánico a alta temperatura, los materiales a base de nitruro de silicio constituyen en la actualidad, probablemente, los cerámicos estructurales no oxidicos más ampliamente estudiados. La fluencia de estos compuestos en compresión y en tracción ha sido investigada en un gran número de estudios (1-5), que han puesto de manifiesto que la fluencia estacionaria del nitruro de silicio está controlada por cavitación en tracción (6) y por disolución - reprecipitación en compresión (7).

No obstante, existen características del comportamiento mecánico a alta temperatura de estos materiales que siguen sin comprenderse en su totalidad. Por ejemplo, la fluencia en compresión de ciertos cerámicos de nitruro de silicio ( $\text{SiAlONs}$  y policristales fabricados por compresión en caliente a partir de polvos de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) está caracterizada por exponentes de tensión menores que uno (8-10). Este hecho ha sido atribuido al denominado "comportamiento dilatante" ("shear thickening") (8). El mismo comportamiento ha sido observado también en dos cerámicos de nitruro de silicio sinterizados bajo presión de gas y deformados en compresión (11, 12). En estos trabajos, se obtiene un exponente de tensión  $n = 0.6 \pm 0.1$ ; el estudio por MEB de las muestras deformadas indica que la evolución microestructural es compatible con un mecanismo de deslizamiento de fronteras de grano, que está acomodado por disolución-reprecipitación (12) a tensiones comprendidas entre 6 y 90 MPa, y a temperaturas entre 1450 y 1700 °C.

En estas condiciones experimentales, el daño microestructural observado consiste principalmente en el desarrollo de cavidades aisladas, sin coalescencia. Sin embargo,

a tensiones por encima de 90 MPa se observó, bajo ciertas condiciones, un régimen de fluencia terciaria, indicativo de coalescencia de cavidades. Este trabajo complementa los anteriores: su objetivo es poner de manifiesto las condiciones bajo las que los cerámicos de nitruro de silicio descritos previamente (11, 12) presentan fluencia terciaria, y caracterizar el daño microestructural que se desarrolla.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los dos materiales cerámicos aquí estudiados fueron procesados por CFI (Ceramics for Industry GmbH & Co., Rödental, Alemania) a partir de un polvo comercial de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con un 90 % de fase  $\alpha$  suministrado por Bayer (Baysinid®, Bayer GmbH, Krefeld, Alemania) y etiquetados mediante sus acrónimos N7202 y N3208. El material denominado N7202 fue sinterizado a 1750 °C bajo una presión de nitrógeno de 1 MPa durante 5 horas, con 5 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5 % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y 1 % de  $\text{MgO}$  como aditivos. N3208 fue sinterizado a 1780 °C bajo 10 MPa de nitrógeno durante 5 horas, utilizando 5 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 5 % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  como aditivos. Los detalles exactos del proceso de fabricación son propiedad de CFI. Tras la sinterización, la porosidad residual, de acuerdo con el análisis suministrado por el fabricante, es de aproximadamente el 1 (vol.) % en ambos materiales.

La fluencia de los dos materiales fue investigada mediante ensayos de compresión en muestras paralelepípedicas de dimensiones aproximadas 5 x 3 x 3 mm. Los ensayos se

realizaron en atmósfera controlada de argón a temperaturas comprendidas entre 1450 °C y 1700 °C y a tensiones entre 90 y 125 MPa, utilizando una máquina de fluencia prototipo descrita en la literatura (13).

La microestructura de las muestras antes y después de la deformación fue examinada por microscopía electrónica de barrido (MEB). Las observaciones se realizaron en un microscopio Philips XL-30 bajo un potencial de 20 kV. En las muestras antes de deformar, las superficies de observación fueron elegidas arbitrariamente; en las deformadas, éstas fueron planos perpendiculares al eje de compresión. En todos los casos, las superficies de observación fueron pulidas en primer lugar con pasta de diamante de hasta 3 μm; a continuación fueron atacadas con plasma (en el Instituto de Cerámica y Vidrio, Arganda del Rey, Madrid) utilizando una mezcla de CF<sub>4</sub> y O<sub>2</sub> (en proporción volumétrica 20:1) durante 4 minutos, y finalmente recubiertas por una película de oro. Los parámetros morfológicos (tamaño y factor de aspecto de los granos) fueron medidos mediante un analizador de imagen semiautomático (Kontron MOP 30).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las figuras 1 corresponden a imágenes MEB de N7202 y N3208 antes de la deformación, y muestra las principales características de estos materiales. Tras la sinterización, la transformación α-β es prácticamente completa (11), y la morfología corresponde a los granos aciculares característicos de la fase β, parcialmente entrecruzados. Los valores en N3208 promedios para el diámetro de grano y el factor de aspecto fueron  $d = 0.36 \pm 0.13 \mu\text{m}$  y  $f = 2.3 \pm 0.7$ . La microestructura de N7202 es similar a la descrita para N3208, con la salvedad de los valores promedios de diámetro de grano y factor de aspecto:  $d = 0.47 \pm 0.19 \mu\text{m}$  y  $f = 2.8 \pm 1.2$ .

La fluencia de N7202 y N3208, en el mismo rango de temperaturas y a tensiones entre 6 y 90 MPa ha sido investigada anteriormente (11). Se ha demostrado, en particular, que ambos materiales deforman en régimen estacionario bajo esas condiciones experimentales. Sin embargo, al aumentar la tensión aplicada por encima de 90 MPa, los ensayos de fluencia revelan la aparición, bajo ciertas condiciones, de fluencia acelerada (régimen terciario), que está íntimamente asociada al desarrollo de daño microestructural durante el proceso de deformación. Como ejemplo, la figura 2 muestra las curvas de fluencia de N7202 y N3208, obtenidas ambas a 1550 °C bajo una tensión de 100 MPa. Para N7202, la aceleración fue observada a 1450, 1550 y 1650 °C, a deformaciones tan bajas como el 3 %; para N3208, el régimen terciario se observó sólo a 1550 y 1650 °C bajo deformaciones del mismo orden. Dado que, a tensiones por debajo de 90 MPa, tanto N7202 como N3208 pueden alcanzar deformaciones de hasta el 70 % sin evidencia de daño microestructural (11), el régimen terciario en estos materiales debe considerarse como inducido por la tensión.

El estudio del tamaño de grano en las muestras deformadas revela que, en buen acuerdo con el estudio previo (11), no tiene lugar crecimiento de grano dinámico. Las observaciones MEB en muestras deformadas indican que la evolución microestructural consiste fundamentalmente en la nucleación y coalescencia parcial de cavidades (figuras 3a y 4a para N7202 y N3208, respectivamente), en buen acuerdo con la presencia de régimen terciario en las curvas de fluencia. Por comparación, las figuras 3b y 4b muestran, respectivamente, la

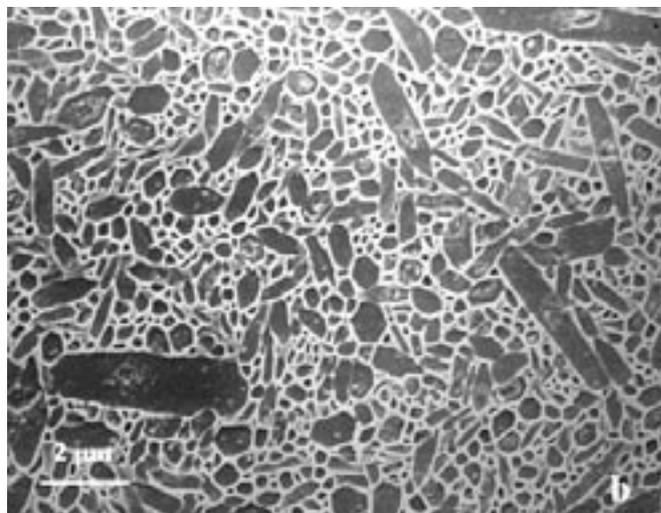
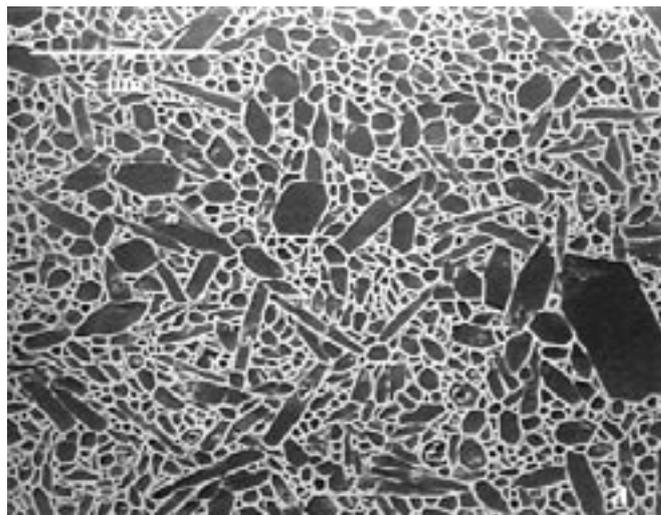


Fig. 1.- Micrografías MEB de N7202 (a) y N3208 (b) antes de la deformación

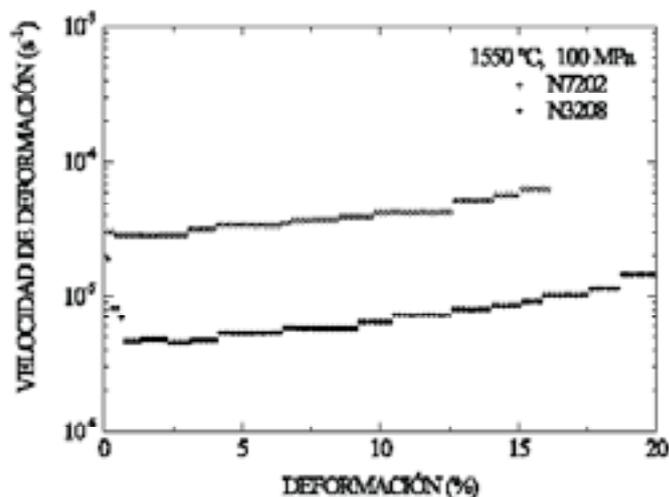


Fig. 2.- Curvas de fluencia para N7202 y N3208, obtenidas ambas a 1550 °C bajo una tensión de 100 MPa.

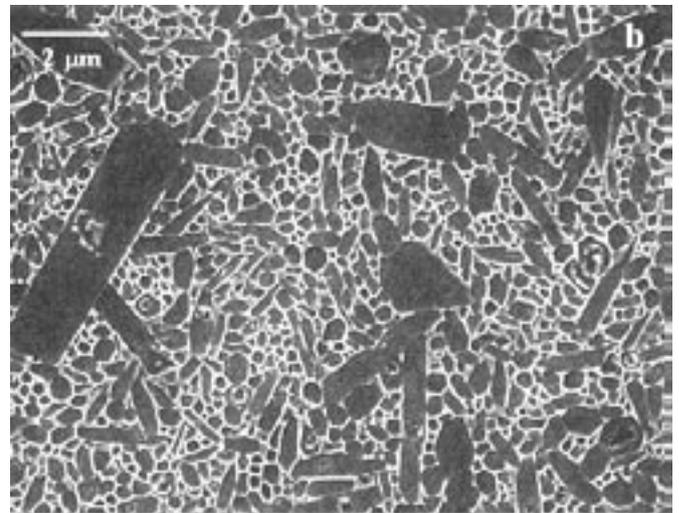
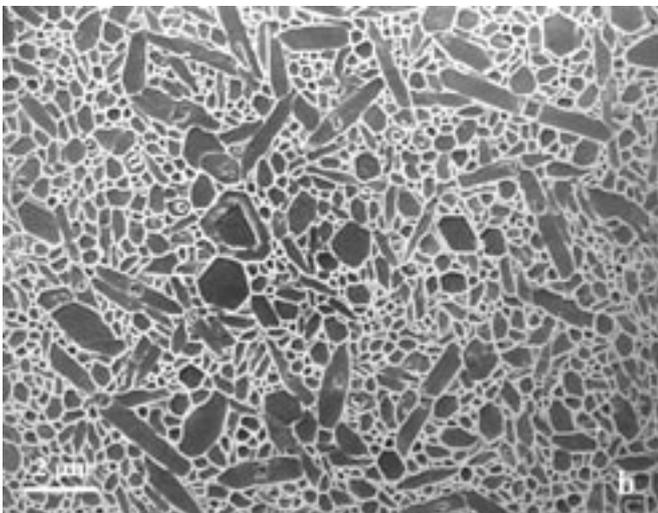
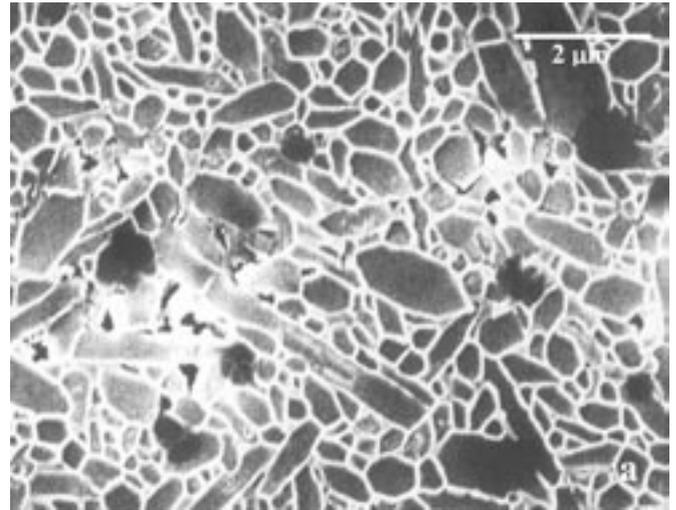
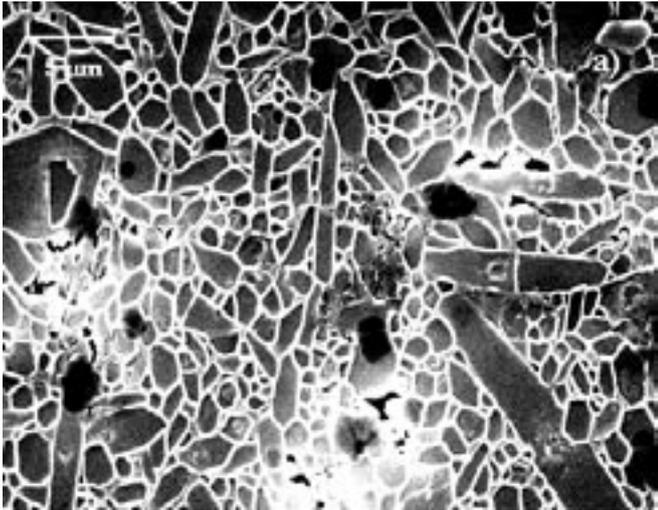


Fig. 3.- a) Microestructura de la muestra de N7202 cuya curva de fluencia se muestra en la figura 2. b) Microestructura de N7202 deformado a 1550 °C a tensiones menores que 90 MPa hasta una deformación de 24.6 %.

Fig. 4.- a) Microestructura de la muestra de N3208 cuya curva de fluencia se representa en la figura 2 b) Microestructura de N3208 deformado a 1550 °C bajo tensiones menores que 90 MPa hasta  $\epsilon = 23.8$  %.

microestructura de muestras de N7202 y N3208 deformadas a tensiones por debajo de 90 MPa.

Con independencia de la observación de fluencia acelerada, se ha observado que la cantidad y tamaño de las cavidades disminuye al aumentar la temperatura. Es un hecho bien conocido que la nucleación y crecimiento de cavidades (que están íntimamente relacionados con el mecanismo de deslizamiento de fronteras de grano) puede tener lugar bien por procesos difusionales o por la deformación plástica de los granos cristalinos que rodean cada cavidad (14). En el primer caso (que se observa generalmente en la fluencia de metales), las cavidades adoptan forma esférica, y la cavitación se hace cada vez más importante conforme aumenta la temperatura. En cerámicos con fase vítrea intergranular, la nucleación de cavidades se relaciona con el movimiento viscoso de esta fase. Dado que la viscosidad de la fase vítrea disminuye, bajo una tensión dada, con la temperatura, la extensión del daño inducido por la cavitación debe de disminuir también al aumentar la temperatura.

Tanto en N7202 como en N3208, por tanto, puede concluirse que la nucleación y crecimiento de cavidades tiene lugar por este último proceso. Esta afirmación está basada en varios hechos. En primer lugar, las cavidades se encuentran siempre en la región intergranular; además, su forma es irregular, lo que indica que el crecimiento de cavidades no está controlado por difusión. Por último, la evidencia de disminución del daño inducido por cavitación al aumentar la temperatura es un argumento adicional que sugiere que este fenómeno no está controlado por difusión. Estos resultados son consistentes con estudios previos en cerámicos de nitruro de silicio (5, 15, 16).

#### 4. CONCLUSIONES

Se han puesto de manifiesto las condiciones de tensión y temperatura para la nucleación y coalescencia de cavidades en dos cerámicos a base de nitruro de silicio. En particular, se

indica que, aunque ambos materiales muestran significativos niveles de deformación estacionaria a tensiones menores que 90 MPa, a tensiones mayores las cavidades nucleas y coalescen, dando lugar a fluencia terciaria. La cavitación ha sido asociada al movimiento viscoso de la fase vítrea secundaria.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto Brite-Euram BE97-4544 durante la estancia de JJMM en la Universidad de Sevilla. Los autores desean mostrar su agradecimiento al Dr. Gerhard Wötting y al Sr. Thomas Hirschmann (CFI, Rödental, Alemania), por realizar el análisis preliminar de los materiales, y a la Dra. M. I. Osendi (ICV, Madrid), por realizar los ataques con plasma para las observaciones de microscopía.

## BIBLIOGRAFÍA

1. 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).
2. 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).
3. G.D. Zhan, M. Mitomo, R.J. Xie, K. Kurashima. «The deformation mechanisms of superplastic flow in fine-grained beta-silicon nitride ceramics». *Acta mater.* 48 [9] 2373-2382 (2000).
4. 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  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -doped- $\text{Si}_3\text{N}_4$ ». *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 [2] 227-237 (1999).
5. J. Crampon, R. Duclos, F. Peni, S. Guicciardi de Portu, G. «Compressive creep and creep failure of  $8\text{Y}_2\text{O}_3/3\text{Al}_2\text{O}_3$ -doped hot-pressed silicon nitride». *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [1] 85-91 (1997).
6. W.E. Luecke, S.M. Wiederhorn. «A new model for tensile creep of silicon nitride». *J. Am. Ceram. Soc.* 82 [10] 2769-2778 (1999).
7. M.A. Boling-Riser, K.C. Goretta, J.L. Roubort, K.T. Farber. «Effect of microstructure on high-temperature compressive creep of self-reinforced hot-pressed silicon nitride». *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [12] 3065-3069 (2000).
8. I.W. Chen, S.L. Hwang. «Shear thickening creep in superplastic silicon nitride». *J. Am. Ceram. Soc.* 75 [5] 1073-1079 (1992).
9. A. Rosenflanz, I.W. Chen. «“Classical” superplasticity of SiAlON ceramics». *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [6] 1341-1352 (1997).
10. P. Burger, R. Duclos, J. Crampon. «Microstructure characterization in superplastically deformed silicon nitride». *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [4] 879-885 (1997).
11. 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». *Phil. Mag. A* 84 [31] 3375-3386 (2004).
12. 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». *Phil. Mag. A* 84 [31] 3387-3395 (2004).
13. H. Gervais, B. Pellicier, J. Castaing. «Machine de fluage pour essais en compresión à hautes températures de matériaux céramiques». *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 15 [1] 43-47 (1978).
14. R. Raj. «Fundamental research in structural ceramics for service near 2000° C». *J. Am. Ceram. Soc.* 76 [9] 2147-2174 (1993).
15. S. Testu, T. Rouxel, J.L. Besson. «Tensile behaviour of gas pressure sintered silicon nitride in the 1600-1700 °C temperature range». *Acta mater.* 49 [17] 3589-3596 (2001).
16. M.N. Menon, H.T. Fang, D.C. Wu, M.G. Jenkins, M.K. Ferber, K.L. More, R.C. Hubbard, T.A. Nolan. «Creep and stress rupture behavior of an advanced silicon nitride: part I, experimental observations». *J. Am. Ceram. Soc.* 77 [5] 1217-1227 (1994).

Recibido: 09.01.05

Aceptado: 20.06.05