

Comportamiento mecánico a alta temperatura de cerámicas de nitruro de silicio

J.J. Meléndez-Martínez*, A. Ramírez de Arellano-López*, M. Jiménez-Melendo* y A. Domínguez-Rodríguez*

Resumen Se ha estudiado el comportamiento mecánico a alta temperatura de dos materiales cerámicos a base de nitruro de silicio: N 7202, fabricado por sinterizado a baja presión con ytria, alúmina y magnesia como aditivos y N 3208, fabricado por sinterizado a alta presión con ytria y alúmina como aditivos. En ambos casos, se trata de nitruro de silicio en fase β . Los resultados han sido analizados mediante la ecuación clásica de fluencia. El exponente de tensión fue $n = 0,4$ para N 7202 y $n = 0,5$ para N 3208, mientras que la energía de activación aparente promedio es $Q \approx 500$ kJ/mol para ambos materiales. Estudios de microscopía electrónica de transmisión han permitido determinar las características microestructurales de estos materiales.

Palabras clave Materiales cerámicos. Microestructura. Propiedades mecánicas. Mecanismos de deformación.

High temperature mechanical behaviour of silicon nitride ceramics

Abstract The high temperature mechanical behaviour of two silicon nitride-based ceramic materials has been studied: N 7202, made by low pressure sintering with yttria, alumina and magnesia as additives, and N 3208, made by high pressure sintering with yttria and alumina as additives. Both materials are β -silicon nitride. The results have been analysed in terms of the classical creep equation. The stress exponent was $n = 0.4$ for N 7202 and $n = 0.5$ for N 3208, whereas the average apparent activation energy was $Q \approx 500$ kJ/mole for both materials. Transmission electron microscopy studies have allowed to determine the microstructural features of these materials.

Keywords Ceramic materials. Microstructure. Mechanical properties. Deformation mechanisms.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos estructurales, entre los que cabe destacar al nitruro de silicio (Si_3N_4), han sido objeto de numerosos estudios en los últimos años, debido principalmente a sus excelentes propiedades mecánicas a temperatura ambiente y a su resistencia a la fluencia a alta temperatura^[1-8]: los mecanismos de fluencia difusional^[8], deslizamiento de fronteras de grano acomodado^[1], cavitación^[2,4,5 y 7], o disolución-reprecipitación^[3] se utilizan, normalmente, para caracterizar el proceso de fluencia a alta temperatura. Incluso, existen evidencias recientes de que ciertos materiales cerámi-

cos a base de nitruro de silicio presentan un comportamiento superplástico^[9-13]: en este caso, la deformación es atribuida a mecanismos “no-clásicos”, como el alineamiento de los granos β en una dirección perpendicular al eje de carga^[9-11] o a un fenómeno de “*shear thickening*”^[12 y 13]. El estudio de la deformación a alta temperatura y de las características microestructurales de estos materiales es fundamental de cara a futuras aplicaciones. En este estudio se presentan resultados sobre cerámicas de nitruro de silicio que pueden contribuir a la comprensión del comportamiento de estos materiales.

(*) Departamento de Física de la Materia Condensada. Universidad de Sevilla. Ap. 1065. 41080 Sevilla (España).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se han estudiado dos materiales cerámicos de nitruro de silicio, suministrados por Bayer AG (Krefeld, Alemania). El material etiquetado N7202 se sinterizó a baja presión, con ytria, alúmina y magnesio como aditivos, mientras que N3208 se sinterizó a alta presión, con ytria y alúmina como aditivos. Los detalles exactos de la fabricación son propiedad de la empresa. En la Tabla I se resumen algunas propiedades físicas de N7202 y N3208, de acuerdo con el análisis suministrado por el fabricante.

Las muestras recibidas se cortaron y pulieron mecánicamente, en forma de paralelepípedos de dimensiones aproximadas $5,5 \times 3 \times 3$ mm. A fin de evaluar una posible anisotropía en la orientación de los granos del material, el eje de mayor longitud se ha orientado según dos direcciones perpendiculares entre sí, sin que se hayan detectado variaciones en los resultados experimentales. Este hecho es debido a que los dos materiales se fabricaron por sinterizado, de modo que su microestructura es isótropa. Los ensayos mecánicos se realizaron en compresión, a temperaturas entre 1.450 °C y 1.700 °C y a tensiones comprendidas entre 25 y 123 MPa en atmósfera controlada de argón, en una máquina prototipo cuyas características pueden encontrarse en la literatura^[14]. En todos los casos, las muestras fueron deformadas hasta una deformación total de aproximadamente $\epsilon = 0,25$.

Las observaciones microestructurales (por microscopía electrónica de transmisión, TEM) se llevaron a cabo en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Sevilla.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Microestructura de los materiales

La morfología es típica del nitruro de silicio en fase β : granos alargados que se entrelazan formando una especie de red. Para N7202, el diámetro promedio de los granos es $d = 0,47 \pm 0,19 \mu\text{m}$, y su factor de aspecto promedio $f = 2,8 \pm 1,2$. Estos mismos valores fueron, respectivamente, $d = 0,36 \pm 0,13 \mu\text{m}$ y $f = 2,5 \pm 0,9$ para N3208. No se detectó ninguna fase intergranular a nivel de MET, aunque es bien conocido que el uso de aditivos durante el sinterizado genera algún tipo de fase óxida, que comúnmente se concentra en las fronteras de grano^[9 y 13].

3.2. Comportamiento mecánico a alta temperatura

Las figuras 1(a) y 1(b) son representaciones $\log \dot{\epsilon} - \log \sigma$ de la velocidad de deformación estacionaria frente a la tensión aplicada a 1.450 °C, 1.550 °C y 1.650 °C para los dos materiales estudiados. Para N7202, la velocidad de deformación oscila en estas condiciones entre $2,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (25,8 MPa, 1.450 °C) y $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (122,3 MPa, 1.650 °C). Para N3208, la velocidad de deformación oscila entre $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (37,3 MPa, 1.450 °C) y $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (123,3 MPa, 1.650 °C). Los resultados han sido analizados siguiendo la ecuación clásica de fluencia:

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp\left(-\frac{Q_{ap}}{RT}\right) \quad (1)$$

donde A es una constante, σ la tensión aplicada, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. n y Q_{ap} son, respectivamente, el exponente de tensión y la energía de

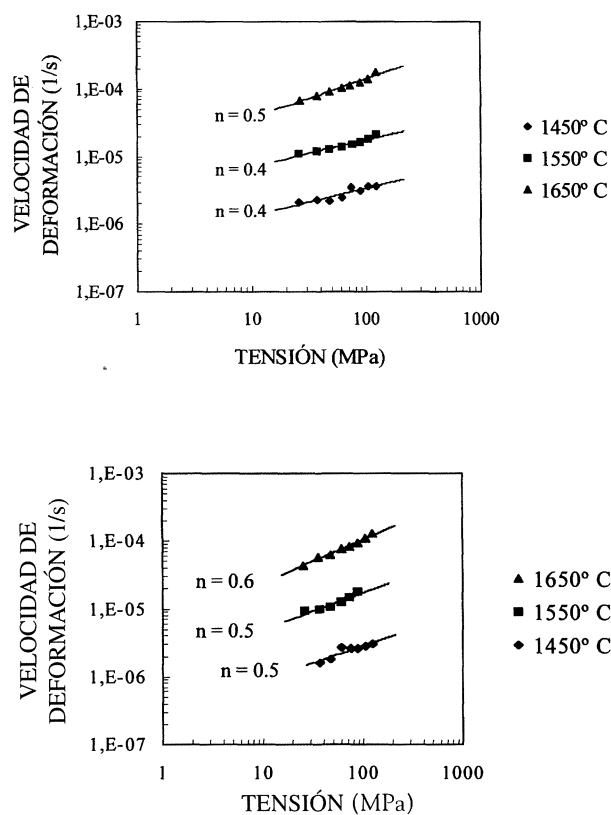


Figura 1. Velocidad de deformación, vs. tensión para a) N 7202 y b) N 3208 a 1.450 °C, 1.550 °C y 1.650 °C.

Figure 1. Strain rate vs. stress for a) N 7202 and b) N 3208 at 1,450 °C, 1,550 °C and 1,650 °C.

activación aparente asociados al mecanismo de deformación. De la ecuación (1) se deduce que, en una representación $\log \dot{\epsilon} - \log \sigma$, la pendiente de la recta de mejor ajuste debe ser igual al exponente de tensión, mientras que la energía de activación está relacionada con la pendiente de la recta de mejor ajuste en una representación $\log \dot{\epsilon} - 1/RT$. El valor del exponente de tensión (promedio) para N 7202 es $n = 0,4$, y $n = 0,5$ (en promedio) para N 3208.

La figura 2 representa una curva de fluencia ($\log \dot{\epsilon} - \epsilon$), típica para N 3208, con varios cambios de temperatura que permiten calcular el valor de la energía de activación: $T = 1.550\text{ }^{\circ}\text{C} - 1.600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\sigma = 74,2\text{ MPa}$. Es de remarcar que la energía de activación es sistemáticamente mayor tras un salto ascendente (de $1.550\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1.600\text{ }^{\circ}\text{C}$) que tras el correspondiente salto descendente. Además, aunque la pendiente de la representación $\log \dot{\epsilon} - \epsilon$ es, aproximadamente, constante en tramos correspondientes a la misma temperatura, el valor de la velocidad de deformación estacionaria varía de forma apreciable en estos tramos que, en principio, deberían caracterizarse por la misma velocidad. Estos hechos sugieren una evolución de la microestructura sin que, por el momento, pueda especificarse cuál es esta evolución: dado que los materiales de partida son completamente β , debemos descartar una transformación $\alpha - \beta$ como causa de estas variaciones. Sí es posible, en cambio, un proceso de crecimiento de grano o incluso la formación y nucleación de cavidades^[12]. Por otra parte, a diferencia de otros materiales, donde la energía de activación tiene un significado preciso en relación con los fenómenos de difusión de la es-

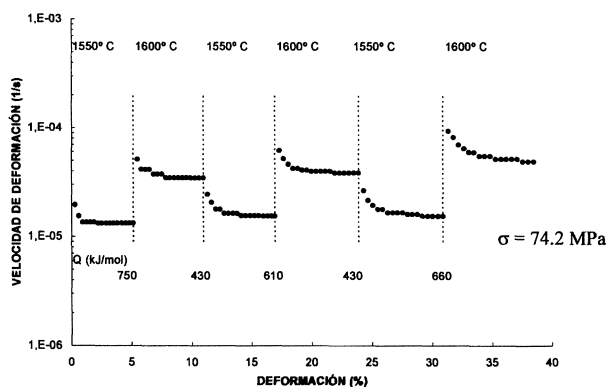


Figura 2. Representación $\log \dot{\epsilon} - \epsilon$ para N 3208 ($T = 1.550\text{ }^{\circ}\text{C} - 1.600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\sigma = 74,2\text{ MPa}$)

Figure 2. $\log \dot{\epsilon} - \epsilon$ plot for N 3208 ($T = 1,550\text{ }^{\circ}\text{C} - 1,600\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $\sigma = 74.2\text{ MPa}$)

Rev. Metal. Madrid 37 (2001)

pecie más lenta, es difícil interpretar aquí de forma unívoca el valor de la energía de activación, puesto que, en primer lugar, no está claro que exista un proceso de difusión y, además, pueden existir otros procesos (por ejemplo, disolución-reprecipitación) que den lugar a una dependencia adicional de la velocidad de deformación con la temperatura. Con independencia de estos hechos, se obtiene un promedio de la energía de activación aparente $Q \approx 500\text{ kJ/mol}$ para ambos materiales.

En general, la fluencia a alta temperatura de cerámicas de nitruro de silicio se atribuye a procesos de fluencia difusional^[8] o deslizamiento de fronteras de grano con acomodación^[1], aunque la particular morfología de las cerámicas de nitruro de silicio en fase β hace difícil el empleo de estos mecanismos “clásicos”. Por otro lado, en presencia de una fase líquida intergranular, la deformación suele explicarse según uno o varios de los siguientes procesos:

- disolución-reprecipitación: según este mecanismo, la deformación tiene lugar por la disolución en la fase líquida de material cristalino, desde las fronteras de grano sometidas a compresión, seguida de difusión por dicha fase y reprecipitación en las fronteras de grano sometidas a tracción^(3 y 15). Los distintos modelos para este proceso predicen una dependencia de la velocidad de deformación con la tensión y con el tamaño de grano de la forma (1), con $n = 1$ o 2 y $p = 1$ o 3 ^[16].
- cavitación: según este mecanismo, la deformación macroscópica se debe a la nucleación de cavidades en la fase líquida intergranular^[17]. Con respecto al nitruro de silicio, el mecanismo cavitacional ha sido utilizado, básicamente, para explicar el comportamiento de los materiales en tracción.
- fluencia viscosa: este mecanismo atribuye la deformación a la redistribución de la fase vítrea presente entre granos, aunque suele considerarse como un mecanismo transitorio debido a que la anchura de la fase líquida entre granos suele ser pequeña^[18].

Además de estos procesos, se han encontrado fenómenos de “shear thickening” (común en la deformación de coloides o de líquidos poliméricos) en cerámicas de nitruro de silicio con fase vítrea intergranular^[12 y 13]: si la viscosidad de la fase vítrea (que es función de la temperatura y de la tensión aplicada) es baja (en términos relativos),

esta fase puede redistribuirse con facilidad a lo largo de las fronteras de grano, dando lugar al fenómeno de “*shear thinning*”, caracterizado por un $n_{ap} > 1$. Por el contrario, para viscosidades mayores aumenta la resistencia de la fase vítrea en las fronteras de grano y aparece el “*shear thickening*”, caracterizado por $n_{ap} < 1$. En concreto Burger y Chen^[12 y 13] encuentran una transición entre un régimen con $n = 1$ (fluencia difusional), para tensiones bajas, a otro con $n \approx 0,5$ (*shear thickening*) para tensiones altas.

En cualquier caso, las evidencias anteriores (exponente de tensión sistemáticamente menor que 1 y variaciones en las velocidades de deformación tras saltos de temperatura) sugieren que la deformación de los materiales utilizados en este estudio está altamente influenciada por la evolución dinámica de la microestructura: procesos de crecimiento de grano (que conllevarían un valor aparente para el exponente de tensión n_{ap} menor que el real), formación y coalescencia de cavidades, etc.

Un estudio microscópico más profundo, para comprender y caracterizar completamente las propiedades mecánicas a alta temperatura de estos materiales, se encuentra en curso.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto Brite-Euram nº BE97-4544.

REFERENCIAS

- [1] C.J. GASDASKA, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 2408–2418.
- [2] M.N. MENON, H.T. FANG, D.C. WU, M.G. JENKINS y M.K. FERBER, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 1228–1234.
- [3] C.W. LI y F. REIDINGER, *Acta Mater.* 45 (1997) 407–421A.
- [4] A.A. WERESZCZAK, M.K. FERBER, T.P. KIRKLAND, A.S. BARNES, E.L. FROME y M.N. MENON, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 227–237.
- [5] F. LOFAJ, J.W. CAO, A. OKADA y H. KAWAMOTO, *Proc. 6th Int. Symp. on Ceramic Materials and Components for Engines*. K. Niihara et al. (Eds.). Technoplaza Co. Ltd., Tokyo, 1998, pp. 713–718.
- [6] N. KONDO, F. WAKAI, M. YAMAGIWA, T. NISHIOKA y A. YAMAKAWA, *Mater. Sci. Eng. A206* (1996) 45–48.
- [7] W.E. LUECKE, S.M. WIEDERHORN, B.J. HOCKEY, R.F. KRAUSE J.R. y G.G. LONG, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 2085–2096.
- [8] M. BACKHAUS-RICOULT, P. EVENO, J. CASTAING y H.J. KLEEBE, *Plastic Deformation of Ceramics*. R. C. Bradt et al. (Eds.). Plenum Press, Nueva York, 1995. pp. 555–565.
- [9] N. KONDO, F. WAKAI, T. NISHIOKA y A. YAMAKAWA, *J. Mater. Sci. Lett.* 14 (1995) 1369–1371.
- [10] N. KONDO, Y. SUZUKI y T. OHJI, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 1067 – 1069
- [11] N. KONDO, T. OHJI y F. WAKAI, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 713–716.
- [12] P. BURGER, R. DUCLOS y J. CRAMPON, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 879–885.
- [13] I.W. CHEN y S.L. HWANG, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 1073–1079.
- [14] H. GERVAIS, B. PELLICIER y J. CASTAING, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 15 (1978) 43.
- [15] R. RAJ y C.K. CHYUNG, *Acta Metall.* 129 (1981) 159–166.
- [16] F. WAKAI y N. KONDO, *Plastic Deformation of Ceramics*. R.C. Bradt et al. (Eds.). Plenum Press, Nueva York, 1995, pp. 269–277.
- [17] W.E. LUECKE, S.M. WIEDERHORN, B.J. HOCKEY, R.F. KRAUSE, J.R. y G.G. LONG, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 2085–2096.
- [18] M.M. CHADWICK, R.S. JUPP y D.S. WILKINSON, *J. Am. Ceram. Soc.* 75, (1992), 2327–2334.