

Comparación del comportamiento mecánico a altas temperaturas entre nanocerámicos de Y-TZP y materiales submicrométricos

F. Gutiérrez-Mora*, M. Jiménez-Melendo* y A. Domínguez-Rodríguez*

Resumen Se han realizado experiencias de fluencia en compresión a alta temperatura en muestras de óxido de circonio parcialmente estabilizado con 2,7 mol % de óxido de itrio (Y-TZP), con distintos tamaños de grano para ver la influencia que tiene este parámetro en los procesos de deformación. Para esto se han comparado experiencias realizadas en muestras nanométricas ($d \approx 120$ nm) y policristales convencionales ($d \approx 0,3$ μm) de la misma composición y deformadas bajo idénticas condiciones experimentales de tensión y temperatura.

Palabras clave Nanocerámicas. Y-TZP. Superplasticidad.

Comparison of the high temperature mechanical behavior between Y-TZP nanoceramics and submicrometer materials

Abstract High temperature compression creep test have been carried out in samples of yttria 2.7 mol % partially stabilized zirconia (Y-TZP) with different grain sizes to study the influence of this parameter in the deformation processes. To achieve this objective, it has been compared tests carried out in samples with grain sizes in the nanometer range ($d \approx 120$ nm) and conventional polycrystals ($d \approx 0.3$ μm) with the same composition and deformed under identical test conditions of stress and temperature.

Keywords Nanoceramics. Y-TZP. Superplasticity.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha hablado mucho de la posibilidad de reducir la temperatura a la que se produce el fenómeno de la superplasticidad. Teóricamente, al disminuir el tamaño de grano de los materiales, la velocidad de deformación de estos aumentará considerablemente y, de la misma forma, se podrá reducir la temperatura a la que se da el comportamiento superplástico. Esto podría tener unas consecuencias importantísimas pues, de cumplirse estas expectativas, se podrían usar, en cerámicas, técnicas de procesado típicas de metales, haciendo estos materiales mucho más competitivos.

Lamentablemente, han sido muy pocos los estudios realizados sobre nanocerámicos^[1-5], debido a la dificultad de crear materiales suficientemente

densos en volúmenes suficientemente grandes para técnicas experimentales de deformación a altas temperaturas.

El sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ha sido estudiado en numerosas ocasiones para tamaños de grano en el rango de 0,3 a decenas de micras. Aunque los datos de los parámetros de la ecuación general de fluencia (exponente de tensión n , exponente de tamaño de grano, p y energía de activación Q) muestran una dispersión considerable, han sido sistematizados por este grupo de trabajo^[6-8] usando el concepto de tensión umbral para el deslizamiento de juntas de grano. Así, se ha llegado a las siguientes expresiones:

$$\dot{\epsilon} = 3 \times 10^{10} \frac{(\sigma - \sigma_0)}{Td^2} \exp\left(-\frac{460\text{kJ/mol}}{RT}\right) \quad (1)$$

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

donde $\dot{\epsilon}$ es la velocidad de deformación, σ la tensión aplicada, d el tamaño de grano, T la temperatura absoluta, R la constante de los gases y σ_0 la tensión umbral que será de la forma:

$$\sigma_0 = \frac{3 \times 10^{-4}}{d} \exp\left(\frac{120 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \quad (2)$$

El objetivo de este trabajo es ver si se pueden extender al rango nanométrico propiedades tales como la superplasticidad, típica de materiales submicrométricos o si, para estos materiales, operan mecanismos distintos. Igualmente, se han recocado muestras del mismo material para obtener un tamaño de grano en el rango submicrométrico para ver si el comportamiento observado es un efecto de la disminución del tamaño de grano o por el contrario es intrínseco a las muestras.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepararon muestras de óxido de circonio dopadas con 2,7 mol % de óxido de itrio, a partir de polvos nanocristalinos (10 nm) mediante precipitación química. Los polvos una vez calcinados fueron prensados en frío a 300 MPa y sinterizados a 1.100 °C durante 2 h en aire. Para finalizar, se realizó un prensado isostático a 1.350 °C durante 4 h bajo una presión de argón de 150 MPa, usando un medio vítreo especial. Las muestras, así obtenidas, son totalmente densas^[9].

Se cortaron y prepararon muestras de 4 × 2 × 2 mm para deformarse en compresión a carga constante, en aire y en el rango de temperaturas de 1.150 °C a 1.250 °C y con tensiones entre 10 y 100 MPa.

Las muestras, antes y después de ser deformadas, fueron cortadas en láminas muy finas, adelgazadas en un adelgazador iónico y observadas en el microscopio de transmisión Philips CM-200. Las micrografías obtenidas de esta forma fueron analizadas para obtener el tamaño de grano, usando el software analizador de imágenes Videoplan (Kontron Bildanalyse).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de las micrografías obtenidas de las muestras sin deformar muestran la microestructura típica de los policristales tetragonales de zirconia (en algunas micrografías podían observarse asimismo granos monoclinicos, esto es atribuido a la preparación de las muestras para la observación en

MET). Un análisis de las micrografías revela que el tamaño de grano medio es de 120 nm (Tabla I).

Para comparar los resultados de las experiencias de deformación con materiales submicrométricos se procedió a recocer las muestras del material en estudio a 1.300 °C durante 18 h. Micrografías de estas muestras revelan, asimismo, una estructura idéntica a la anterior salvo en el tamaño de grano. Con este tratamiento se consiguió tener muestras con tamaño de grano de 0,3 μm, de tal forma que pudiesen apreciarse los efectos de la reducción de este parámetro.

También se analizaron micrografías de muestras, una vez deformadas en condiciones extremas ($T = 1.240$ °C), que revelaron un pequeño crecimiento de grano, en torno al 30 % en las muestras nanométricas $d_{\text{final}} = 160$ nm. En las muestras de $d = 0,3$ μm no se observó crecimiento de grano (Tabla I). En las micrografías se pudo observar, también, como los granos conservaban su forma equiaxiada una vez deformados.

Las figuras 1 a) y 1 b) muestran curvas típicas de fluencia donde, manteniendo constante la carga, se procedió a dar saltos de temperatura para calcular la energía de activación del proceso. En estas experiencias pueden observarse varios hechos:

- La energía de activación de las muestras submicrométricas es menor que la de las nanométricas.
- La energía de activación en ambas muestras parece no depender de σ . Para las muestras submicrométricas tiene un valor de 590 ± 50 kJ/mol mientras que para las nanométricas es de 650 kJ/mol. Conviene destacar, en este punto, que los valores de la energía, encontrados en la literatura para muestras submicrométricas, dependen de la tensión, teniendo un valor de 460 ± 50 kJ/mol, para tensiones elevadas^[6], inferior a los encontrados en este estudio.
- Si se comparan las velocidades de deformación de los dos tipos de muestras para la misma

Tabla I. Tamaño de grano de las muestras usadas en este estudio.

Table I. Grain size of the samples used in this work.

	Sin deformar	Deformada a 1.200 °C	Deformada a 1.240 °C
Muestra inicial	120 ± 10 nm	140 ± 20 nm	160 ± 20 nm
18 h a 1.300 °C	300 ± 40 nm	300 ± 40 nm	300 ± 40 nm

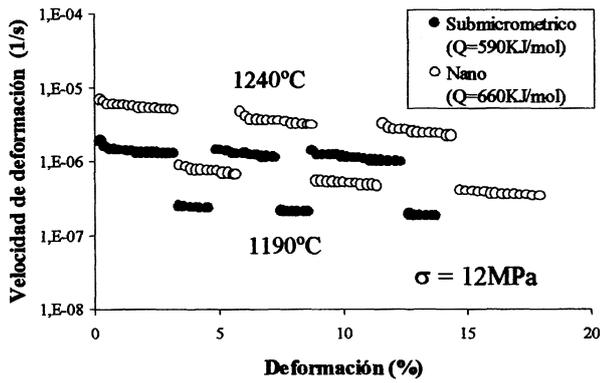


Figura 1a. Experiencia de fluencia para determinar la energía de activación a bajas tensiones.

Figure 1a. Creep test to determine the activation energy at low stresses.

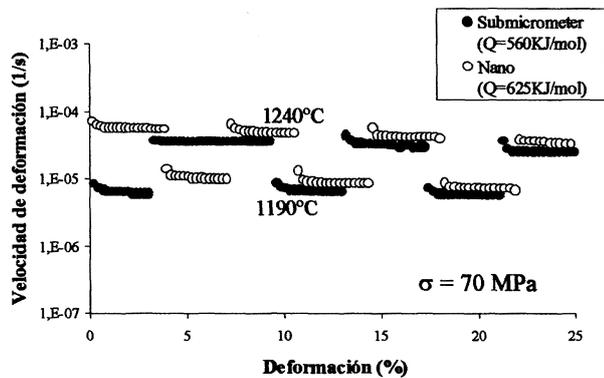


Figura 1b. Experiencia de fluencia para calcular la energía de activación a tensiones altas.

Figure 1b. Creep test to determine the activation energy at high stresses.

tensión, podemos observar cómo disminuye la diferencia entre las velocidades cuando aumenta la tensión.

Si se comparan los valores de $\dot{\epsilon}$ compensado con el tamaño de grano frente a σ obtenidos en experiencias realizadas en las muestras estudiadas, de 0,3 μm , deformadas a 1.250 °C, con los valores existentes en la bibliografía (Fig. 2), se observa que:

- hay un buen acuerdo con los datos existentes, y
- las muestras estudiadas parecen comportarse como materiales con un alto contenido de impurezas.

Por otra parte, experiencias realizadas para determinar el valor de n dan un $n=2$ para las muestras de 100 y 300 nm (Fig. 3). Esto también puede

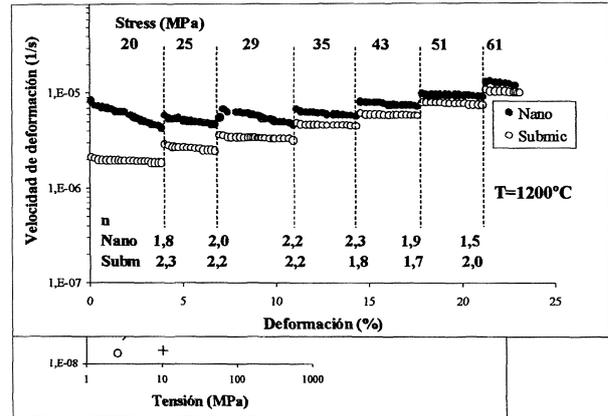


Figura 2. Curvas donde se representa la velocidad de deformación compensada con el tamaño de grano frente a la tensión para muestras submicrométricas con distinto contenido en itrio y distinta pureza. En esta puede verse como los materiales más puros se apartan del comportamiento teórico ($n=2$), cosa que no ocurre con nuestro material.

Figure 2. Grain-size-compensated strain rate vs stress for submicrometer samples with different yttria and impurities content. We can see high purity materials deviates from the theoretical behavior ($n=2$), which do not occur in our material.

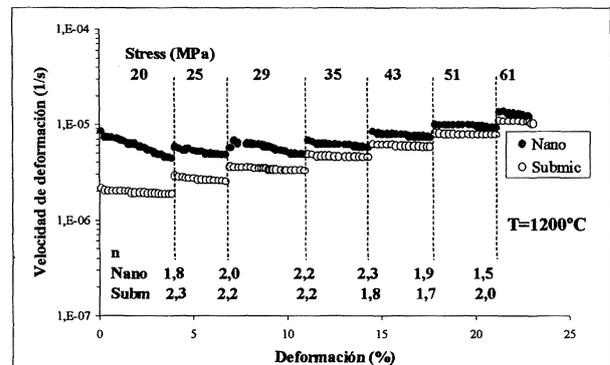


Figura 3. Experiencia de fluencia para determinar el parámetro n .

Figure 3. Creep tests to determine the parameter n .

observarse en la figura 2, cuyos puntos se alinean según una pendiente $n=2$. De estos resultados se desprende que no parece que exista una tensión umbral en estos materiales ya que n es aproximadamente constante e igual a 2, independientemente de σ .

De estas experiencias se puede obtener una primera aproximación del valor de p . Cálculos sencillos nos permiten obtener $p = 1,5$. Los valores de p son muy difíciles de calcular y aunque hay pocos datos, se ha encontrado una gran dispersión en ellos (valores entre 1 y 4). Distintas razones

pueden justificar esta discrepancia. Como ya se ha señalado, la existencia de una tensión umbral hace que el valor de p dependa de σ a la que se realice la medida. No obstante, no parece que este sea el caso en estos materiales en los que n es constante e igual a dos en todo el rango de tensiones e independiente del tamaño de grano. Las escasas determinaciones de p que existen en la literatura para distintos materiales nanométricos, parecen concordar bastante bien con esta primera estimación. Betz y col^[1] obtienen un valor de $p = 1,3$ para 5YSZ en muestras 80% densas con un $d = 30-60$ nm a una temperatura de 1.050 °C. Valores similares en torno a 1-1,5 han sido obtenidos por Hahn y Averbach^[4] en TiO₂ totalmente denso y $d=40$ nm.

En la figura 3, puede verse cómo la velocidad de deformación de ambas muestras se aproxima al crecer la tensión, cuando debería ser de 5 a 10 veces mayor en la muestra nanométrica, considerando la diferencia en el tamaño de grano y según supongamos un valor de p igual a 1,5 o 2, respectivamente. Este efecto podría ser explicado en virtud de un crecimiento dinámico de grano durante la deformación de las muestras nanométricas. Sin embargo, el tamaño de la muestra de 120 nm al final de la deformación era de 140 nm, lo que no permite explicar una disminución tal de la velocidad de deformación. Por otro lado, se tiene que, en las figuras 1 a) y 1 b), este efecto se produce desde el comienzo de las experiencias, cuando el crecimiento de grano no es todavía apreciable.

Si observamos nuevamente la figura 2, podemos ver que el comportamiento de las muestras con $d=0,3$ μm sigue bastante bien la predicción teórica con $n=2$, no observándose ninguna caída para tensiones bajas ni variación del exponente n , como cabría esperar si el material tuviese un alto grado de pureza. Este comportamiento se ha observado en materiales con fase vítrea en las juntas de grano. Aunque nuestras observaciones en MET no muestran una presencia de fase vítrea, no se descarta su existencia. Un estudio más detallado está en progreso.

Para concluir, cabe destacar que el comportamiento mecánico a alta temperatura de cerámicos submicrométricos es distinto del de las muestras

nanométricas, ya que las ecuaciones que rigen al primero no permiten explicar la poca diferencia existente entre las velocidades de deformación para las distintas muestras ni los valores tan altos de la energía de activación. Una explicación posible sería que a estos tamaños de grano, empezase a actuar otro mecanismo de deformación distinto al de deslizamiento de juntas de grano, o que este mismo mecanismo estuviese controlado no por difusión de vacantes sino por algún proceso de reacción en las fronteras de grano (que al ser más numerosas, jugarían un papel más importante). Se están realizando nuevos trabajos para responder a estas cuestiones.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la CICYT bajo el proyecto n° MAT97-1007-C02 (Ministerio de Educación y Ciencia, España)

REFERENCIAS

- [1] U. BETZ, G. SCIPIONE, E. BONETTI y H. HAHN, *Nanostruct. Mater.* 8 (1997) 845-853.
- [2] L. CHEN, T. ROUXEL y R. CHAIM, *Mater. Sci. Forum.* 245 (1997) 243-245.
- [3] F. GUTIÉRREZ-MORA, A. DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, M. JIMÉNEZ-MELENDO, R. CHAIM y M. HEFETZ, *Nanostruct. Mater.* 11 (1999) 531-537.
- [4] H. HAHN y R.S. AVERBACK, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 2918-2921.
- [5] J. DENG, D.L. WANG, Q.P. KONG y J.P. SHUI, *Scripta Metall. Mater.* 32 (1995) 349-352.
- [6] M. JIMÉNEZ-MELENDO, A. DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ y A. BRAVO-LEÓN, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 2761-2776.
- [7] A. DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, A. BRAVO-LEÓN, J.D. YE y M. JIMÉNEZ-MELENDO, *Mater. Sci. Eng.* A247 (1998) 97-101.
- [8] M. JIMÉNEZ-MELENDO y A. DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, *Philos. Mag.* A 79 (1999) 1591-1608.
- [9] R. CHAIM y M. HEFETZ, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1875.
- [10] A. LAKKI, R. SCHALLER, M. NAUER y C. CARRY, *Acta Mater.* 41 (1993) 2845-2853.
- [11] D.M. OWEN y A.H. CHOKSHI, *Science and Technology of Zirconia*, S.P.S. Badival, M. J. Banister, R. H. J. Hannick. Technomic. Lancaster, PA, 1993, pp. 432-439.