

Deformación plástica en compresión de Si_3N_4 policristalino: consideraciones sobre los modelos de solución-reprecipitación y de formación de cavidades

J. Martínez-Fernández*, F. Valera-Feria*, y A. Ramírez de Arellano-López*

Resumen

La fluencia del nitruro de silicio se ha estudiado en varios materiales comerciales y experimentales. El rango de temperaturas ha sido 1.400-1.500 °C y, para evitar la degradación de las muestras, se usó atmósfera inerte. Los resultados de la fluencia para una temperatura dada mostraron una variación de más de un orden de la magnitud entre las distintas muestras. El análisis microestructural mostró la presencia de cavidades después de la deformación. El exponente de tensión, usando la ecuación clásica de fluencia, fue 1 para todos los tipos, mientras que la energía de activación varió entre 444 y 951 kJ/mol. Se discute la actividad de los mecanismos difusionales. Alternativamente, los resultados se han analizado por medio del modelo de cavitación de Luecke-Wiederhorn.

Palabras clave

Fluencia. Nitruro de silicio. Altas temperaturas.

Compressive plastic deformation of polycrystalline Si_3N_4 : considerations on the solution-precipitation model and on the cavity-formation model

Abstract

Compressive creep of silicon nitride has been studied in several commercial and experimental grades of creep-resistant Si_3N_4 . The temperature range was 1400-1500°C, and inert atmosphere was used to avoid long-term degradation of the samples. The creep rates at a given temperature showed more than one order of magnitude of grade to grade variability. Microstructural analysis showed the presence of cavities after deformation. When analyzed by a classic power-law equation the creep parameters $n=1$ for all the grades, while Q varied from 444 to 951 kJ/mol. The activity of diffusional mechanisms is discussed. Alternatively, the results have been analyzed by means of the Luecke-Wiederhorn cavitation model.

Keywords

Creep. Silicon nitride. High temperature.

1. INTRODUCCION

La deformación plástica de materiales estructurales como el Si_3N_4 tiene una gran importancia tecnológica. En un excelente artículo de revisión, ahora en preparación, Luecke^[1] ha recogido más de cien referencias sobre la fluencia del Si_3N_4 policristalino. Los materiales con base Si_3N_4 muestran una gama muy amplia de respuestas, que va desde una enorme resistencia a la deformación^[2] hasta la superplasticidad^[3]. La compresión de los mecanismos microscópicos que gobiernan este comportamiento se encuentra aún en pleno desarrollo^[4,5,6 y 7].

Los escasos estudios de fluencia en compresión del Si_3N_4 han arrojado rangos de los exponentes de tensión típicamente entre 1 y 2, y los valores de

la energía de la activación dispersos, entre 300 y 1.200 kJ/mol. En todos los casos se ha encontrado una cierta cantidad de cavidades en las muestras deformadas, aunque se suele asignar el control de la deformación a mecanismos difusionales, bien clásicos (como sería el caso de la fluencia Coble^[8]) o bien descritos más recientemente (fluencia por solución-reprecipitación)^[5].

La intención del presente estudio, completando otros anteriores^[9], es aportar resultados de fluencia en compresión de muestras de Si_3N_4 de diversas procedencia (tanto comerciales como experimentales) y discutir la viabilidad de usar para su modelización mecanismos en los que la velocidad de deformación está controlada por la formación de cavidades.

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

2. FLUENCIA Y SUS CONSECUENCIAS

2.1. Materiales

Hemos obtenido las muestras de Si_3N_4 policristalino de fuentes comerciales: Allied Signal (tipo AS800)^[10], Norton-St.Gobain (el tipo NC132)^[11] y Dow Chemicals,^[12] y también fabricado experimental en IRTEC (Italia)^[13] y en Argonne National Laboratory (ANL, Illinois)^[14]. Todos estos materiales han sido ya tema de estudios mecánicos y microestructurales. En particular, en un estudio anterior^[9], este grupo ha discutido en detalle los aspectos composicionales y microestructurales de estos materiales. Cabe destacar que, a pesar de las diferentes composiciones y técnicas de fabricación, la micromorfología de las muestras es análoga^[15]. Los granos son de un tamaño del orden de $1 \mu\text{m}$ y su forma es alargada^[16]. Las fases intergranulares originadas por los aditivos de sinterización tienen además una gran importancia^[17,18].

2.2. Fluencia

Las muestras para las experiencias de fluencia en compresión eran paralelepípedos de dimensiones aproximadas $5 \times 2 \times 2$ milímetros. Los experimentos fueron realizados en atmósfera de argón, empleando una máquina de carga constante^[19]. El rango de temperaturas fue de $1.400\text{-}1.500 \text{ }^\circ\text{C}$ y el de tensiones entre $40\text{-}500 \text{ MPa}$. Las velocidades de deformación resultantes cubrieron un intervalo de más de dos órdenes de la magnitud entre $10^{-8}\text{-}10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Las deformaciones totales han variado entre 2 y 16% . Todos las muestras de nitruro de silicio que se han estudiado son, pues, resistentes a la fluencia. Hemos representado en la figura 1 los resultados de velocidad de deformación-tensión para estados estacionarios aparentes.

A $1.400 \text{ }^\circ\text{C}$, los materiales más resistentes a la fluencia son las muestras AS 800 y Dow, que se deforman sobre un factor de 40 más lentos que IRTEC. A $1.500 \text{ }^\circ\text{C}$, AS 800 sigue siendo el material más resistente a la fluencia, pero la velocidad de deformación del ANL muestra más sensibilidad a la temperatura y es la menos resistente a la fluencia de todas las muestras (un factor de 200 en relación con AS 800), a esta temperatura.

En primera aproximación, los resultados se pueden analizar mediante una ley exponencial clásica^[20] como ecuación de Norton:

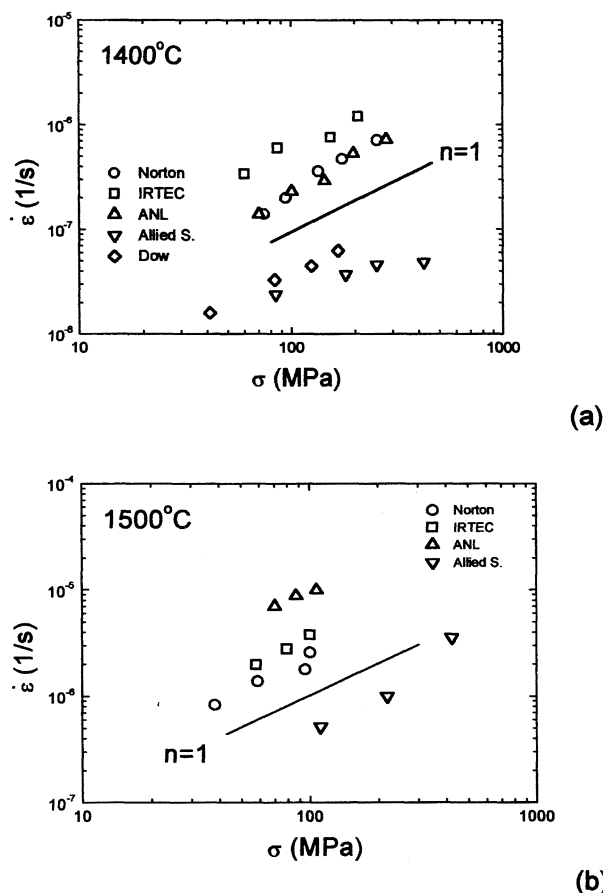


Figura 1. La velocidad de deformación en estado estacionario frente a las tensiones verdaderas para los diversos materiales a (a) $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ y (b) $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figure 1. Steady-state strain rates vs. true stresses for the different materials at (a) $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ and (b) $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

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

donde $\dot{\epsilon}$ es la velocidad de deformación, A es una constante, σ es la tensión, T es la temperatura, n y Q son parámetros ajustables, y R es la constante de los gases.

La tabla I muestra el resultado de la regresión múltiple, empleando todos los datos, para los distintos materiales. Las correlaciones lineales son satisfactorias. El exponente de la tensión es ≈ 1 para todos los materiales, mientras que la energía de la activación varía de muestra a muestra entre 444 y 951 kJ/mol . Estos valores denotan buen acuerdo con los que se pueden encontrar en la literatura^[1].

2.3. Evolución Microestructural

La característica más significativa de la evolución de la microestructura es la presencia de cavidades

Tabla I. Parámetros de regresión usando la ecuación Norton (RSD : suma de residuos)*Table I. Regression parameters using Norton equation (RSD: sum of residuals)*

Muestra	Deformación (%)	ln A	n	Q(kJ/mol)	r^2	RSD
AS800	8,0	39,0±4.5	0,9±0.3	843±74	0,973	0,3919
NC132	6,0	21,2±1.8	1,2±0.1	584±29	0,988	0,1366
Dow	2,0	-21,5±0.2	1,0±0.1	-	0,997	0,0402
IRTEC	16,0	13,2±1.6	1,0±0.1	444±26	0,987	0,1232
ANL	15,0	47,6±1.4	1,2±0.1	951±23	0,998	0,0978

intergranulares después de la deformación, un ejemplo de lo cual es la micrografía de MEB en la figura 2. Esta micrografía se ha obtenido empleando electrones retrodispersados (BSE). Los BSE son muy sensibles a la composición y, en particular, producen un contraste negro en las cavidades. Los puntos blancos en este cuadro corresponden a los espacios intergranulares de fase secundaria. Estas cavidades no cambian fuertemente la densidad macroscópica de las muestras deformadas.

3. DISCUSIÓN

Autores como Loftaj, Luecke y Wiederhorn entre otros,^[15 y 21-26] han producido una serie excelente de artículos en los que se analiza de forma sistemática el complejo panorama de mecanismos que controlan la resistencia a la fluencia del nitruro de silicio. En atmósfera inerte se asume que el contenido, la química, la viscosidad, etc, de las fases intergranulares permanece inalterado. Bajo tales cir-

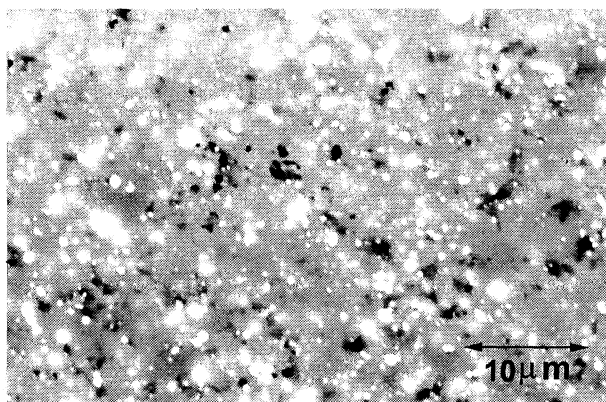


Figura 2. Micrografía de BSE que muestra las cavidades (negro) en una muestra de Norton NC 132 deformado un 6 %.

Figure 2. BSE micrograph showing cavities (black) in a Norton NC 132 specimen deformed 6 %.

cunstancias, tres mecanismos simultáneos e interrelacionados pueden ser responsables de los principales hechos experimentales ($n \approx 1$ y producción de cavidades). Loftaj clasifica estos mecanismos en dos grupos:

- Procesos rápidos, en particular, flujo viscoso^[4] y deslizamiento de fronteras de grano^[6] (GBS), en los que los granos se consideran cuerpos rígidos dentro de una fase secundaria fluida. Los modelos han mostrado que el flujo viscoso, sin GBS, no puede ser un factor en la fluencia a largo plazo ya que se agota rápidamente si la cantidad de fase viscosa secundaria es pequeña. En GBS la deformación macroscópica es debida al cambio de vecinos^[6].
- Procesos lentos, para los cuales la deformación macroscópica es debida a la deformación de los granos. El mecanismo de solución-reprecipitación es el candidato más probable^[27]. Una consecuencia microestructural importante de este mecanismo es el cambio de la morfología de los granos. Wakai^[5] elaboró hace algunos años un modelo de solución-reprecipitación que ha sido muy citado.

En estos mecanismos juegan un papel fundamental aspectos microestructurales tales como el tamaño de grano nominal, d , y el espesor de la capa intergranular de fase secundaria, δ . Además, la velocidad de deformación esta gobernada por las características de la fase secundaria (viscosidad, coeficientes de solubilidad, de difusión y de reprecipitación del Si_3N_4 en la fase intergranular; etc). Estos modelos predicen $n = 1$, pero la interpretación microscópica de la energía de la activación es compleja. Además, si el acomplamiento entre los distintos mecanismos no es eficiente, la formación de cavidades puede ser una consecuencia microestructural significativa.

En una publicación reciente^[7], Luecke y Wiederhorn han agregado un cuarto mecanismo de fluencia, en el cual la velocidad de deformación está controlada por la generación de cavidades, lo que depende básicamente de la distribución de las tensiones en la fase secundaria. En este modelo, la velocidad de deformación es independiente del tamaño de grano nominal. El modelo se materializa en la siguiente ecuación:

$$\dot{\epsilon} = B\sigma \exp(\alpha\sigma) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

que ha explicado de manera satisfactoria el comportamiento de varios sistemas, especialmente bajo tensiones altas, donde se encontró $n \gg 1$ de forma sistemática. Si la ecuación (1) se utiliza en vez de la ecuación (3) el exponente de tensión aparente depende obviamente de la tensión. El parámetro α en el modelo es:

$$\alpha \approx \frac{2\sigma_c}{9s^2} \quad (3)$$

Donde σ_c es la tensión crítica para la formación de cavidades, y s es la desviación de estándar de la distribución de tensiones en la fase secundaria. Si la distribución de las tensiones es más ancha, entonces α es más pequeño, lo que implicará que el exponente de tensión aparente crece más lentamente con la tensión, pudiendo ser ≈ 1 en un amplio rango de tensiones.

En el modelo, la energía de activación Q , tiene también una interpretación compleja, e incluso podría contener una dependencia de σ_c con la temperatura, además de la energía de activación de la deformación de la fase intergranular, que depende de la composición. Las diferencias en energías de activación explican la amplia gama de las velocidades de deformación para los diversos materiales. Esto, a pesar de las semejanzas micromorfológicas.

A pesar de que el modelo de Luecke-Wiederhorn ha sido específicamente desarrollado para tracción, hemos analizado nuestros resultados con la ecuación (3), mediante una regresión lineal múltiple, donde los parámetros ajustables son α y Q , así calculado e incluido en la tabla II.

La correlación lineal y la suma de residuos son menos satisfactorias que las calculadas por medio de la ecuación de Norton y los parámetros tienen errores más grandes, pero es interesante observar que las energías de la activación están en un buen acuerdo con éstos en la tabla I, según lo esperado, y los valores de α son del mismo orden de magnitud, 10^{-2} MPa^{-1} , que los calculados por Luecke y Wiederhorn empleando gran número de resultados de distintas procedencias^[1]. Ante la bondad de ajuste de diversas alternativas, Wiederhorn ha indicado^[27] la necesidad de experimentos críticos para entender la correlación entre los diversos mecanismos de fluencia en compresión. En un artículo reciente^[26], se hace énfasis en que la independencia de la velocidad de fluencia del tamaño de grano nominal sería un factor discriminante.

4. CONCLUSIONES

En resumen, como la interpretación microscópica de Q no es simple, podemos confiar solamente en n y la evolución microestructural para proponer un mecanismo de la deformación. Con este contexto, el modelo de la cavitación podría ser desarrollado para compresión, con algunos ajustes necesarios, relacionados probablemente con la distribución de la tensión dentro de la fase secundaria.

Agradecimientos

Financiación del proyecto: CICYT MAT97-1007-C02-01

Tabla II. Parámetros de regresión con la equation Luecke-Wiederhorn. (RSD : suma de residuos)

Table II. Regression parameters using Luecke-Wiederhorn equation (RSD: sum of residuals)

Muestras	ln B	α ($\times 10^{-2} \text{ MPa}^{-1}$)	Q(kJ/mol)	r^2	RSD
AS800	41,9±8.0	0,83±0.13	847±80	0,976	0,4276
NC132	21,9±2.0	1,73±0.26	530±79	0,905	0,3875
Dow	-21,6±0.9	2,17±0.03	-	0,958	0,2982
IRTEC	11,7±3.4	1,66±0.22	455±55	0,956	0,2592
ANL	48,7±2.3	1,47±0.17	948±89	0,985	0,2575

REFERENCIAS

- [1] W.E. LUECKE, *High temperature deformation of Si₃N₄*, en preparación.
- [2] M. BACKHAUS-RICOULT, P. EVENO, J. CASTAING y H.J. KLEEBE, *Plastic Deformation of Ceramics*, Ed. by Bradt *et al.*, Plenum Press, New York, EE. UU., 1995, pp. 555-565.
- [3] N. KONDO, F. WAKAI, T. NISHIOKA y A. YAMAKAWA, *J. Mater. Sci. Lett.* 14 (1995) 1369-1371.
- [4] Q. JI, D.S. WILKINSON y G.C. WEATHERLY, *Mater. Sci. Eng.* A271 (1999) 257-256.
- [5] F. WAKAI, Step model of solution-precipitation creep, *Acta Metall. Mater.* 42 (1994) 1163-1172
- [6] G.M. PHARR y M.F. ASHBY, *Acta Metall.* 83 (1983) 129-138,
- [7] W.E. Luecke y S.M. WIEDERHORN, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2769-2778.
- [8] R.L. COBLE, *J. Apply. Phys.* 34 (1963) 1679-82.
- [9] A.R. DE ARELLANO-LÓPEZ, F.M. VARELA-FERIA y J. MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ, en *Propiedades Mecánicas de Sólidos'98*, Eds. A.Pajares y otros, pp. 191-196
- [10] C.J. GASDASKA, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 2408-2418.
- [11] M.S. SELTZER, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 56 (1977) 418-23.
- [12] M.A. BOLING-RISSER, K.C. GORETTA, J.L. ROUNTBORT y K.T. FABER, *J. Am. Ceram. Soc.* en imprenta.
- [13] J. CRAMPON, R. DUCLOS, F. PENI, S. GUICIARDI y G. DE PORTU *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 85-89.
- [14] A. DE ARELLANO-LÓPEZ, M.A. McMANN, J.P. SINGH y J. MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 5803-5810.
- [15] F. LOFTAJ, A. OKADA, Y. IKEDA y H. KAWAMOTO, *Key Eng. Mater.* 171-174 (2000) 747-754
- [16] N. KONDO, E. SATO y F. WAKAI, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 3221-3327.
- [17] D.R. CLARKE, On the equilibrium thickness of intergranular glass phases in ceramic materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1997) 15-22.
- [18] Q. JI, D.S. WILKINSON y G.C. WEATHERLY, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 1492-1496.
- [19] H.GERVAIS, B. PELLISIER y J. CASTAING, *Rev. Int. Htes. Temp. Refract.* 15 (1978) 43.
- [20] J.P. POIRIER, *Creep of Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1985.
- [21] F. LOFTAJ, A. OKADA y H. KAWAMOTO, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 1619-1623.
- [22] F. LOFTAJ, H. USAMI, A. OKADA y H. KAWAMOTO. *Engineering Ceramics'96: Higher Reliability Through Processing*, Babini, G.N., *et al.* (Eds), Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1997, pp. 337-352.
- [23] W.E. LUECKE, S.M. WIEDERHORN, B.J. HOCKEY, G.G. LONG y R.F. KRAUSE Jr., *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 2085-96.
- [24] W.E. LUECKE y S.M. WIEDERHORN, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 831-38.
- [25] R.F. KRAUSE JR., W.E. LUECKE, J.D. FRENCH, B.J. HOCKEY y S.M. WIEDERHORN, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 1233-1241.
- [26] S.M. WIEDERHORN, B.J. HOCKEY y J.D. FRENCH, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 2273-2284.
- [27] S.M. WIEDERHORN, comunicación privada en Lake Louise, Canada.