

ARTICULOS CORTOS

Estructura de dislocaciones en ZrO_2 totalmente estabilizado deformado a alta temperatura

J. MARTINEZ FERNANDEZ, M. JIMENEZ MELENDO, A. DOMINGUEZ RODRIGUEZ
y R. MARQUEZ

Departamento de Física de la Materia Condensada
Facultad de Física. Apartado 1065. 41080 Sevilla

RESUMEN.—Estructura de dislocaciones en ZrO_2 totalmente estabilizado deformado a alta temperatura.

Se ha estudiado por microscopía electrónica de transmisión la microestructura de deformación a altas temperaturas (1.300-1.550°C) de monocristales de ZrO_2 - Y_2O_3 totalmente estabilizados. La variación observada en la subestructura de dislocaciones corresponde a un cambio en el mecanismo que controla el estado estacionario de deformación plástica, gobernado por un proceso de subida a las temperaturas más altas.

ABSTRACT.—Structure of dislocation in fully stabilized ZrO_2 deformed at high temperature.

Dislocation structure in Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 single crystals deformed at high temperature (1.300-1.550°C) has been studied by TEM. A change in the dislocation substructure has been observed, which can be correlated with the macroscopic creep law parameters. It suggests a change in the mechanism controlling the plastic behavior; dislocation climb is the primary mechanism of recovery at higher temperatures.

El estudio de la deformación plástica a altas temperaturas presenta un gran interés, ya que la difusión juega un papel fundamental en la plasticidad de los materiales a temperaturas $T > 0,5 T_{\text{fusión}}$. Si la cinética del proceso de deformación plástica está controlada por el transporte de materia, la velocidad de deformación estacionaria $\dot{\epsilon}$ está relacionada con el coeficiente de difusión D . En los compuestos, D se simplifica al coeficiente de difusión de la especie más lenta. Particularizando para el sistema ZrO_2 - Y_2O_3 , las especies más lentas son los cationes circonio e itrio (1, 2).

Los estudios realizados a alta temperatura sobre el ZrO_2 totalmente estabilizado, tanto de difusión (1-3) como de de-

formación plástica en policristales (4-6) y monocristales (7-8), muestran una gran discrepancia en los valores del coeficiente de difusión catiónico y de la energía de activación. En un trabajo previo realizado por fluencia en monocristales de ZrO_2 -9,4 mol% de Y_2O_3 (8), hemos señalado un cambio en el mecanismo que controla la velocidad de deformación estacionaria $\dot{\epsilon}$ entre 1.300 y 1.550°C. Los datos macroscópicos de los ensayos fueron analizados mediante la ecuación de fluencia (9):

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^n \cdot \exp(-Q/kT)$$

donde A es una constante, σ la tensión, Q la energía de activación del proceso de deformación y n el exponente de tensión. La disminución de los valores de los parámetros n y Q con la temperatura (8) indica un cambio gradual en el control de $\dot{\epsilon}$, pasando de un proceso donde interviene el movimiento desviado de dislocaciones a otro proceso, a las temperaturas más altas, donde la subida de dislocaciones es el mecanismo principal de restauración de la subestructura. Para este último modo de deformación, la energía de activación de fluencia Q se asocia a la energía de difusión catiónica, ya que la subida de dislocaciones requiere el transporte de materia en el volumen del cristal (9).

En este trabajo se estudia por microscopía electrónica de transmisión (MET) la subestructura de dislocaciones en el ZrO_2 totalmente estabilizado deformado en fluencia a altas temperaturas, con el objeto de caracterizar los mecanismos de deformación plástica y apoyar las conclusiones dadas a partir de los valores de los parámetros macroscópicos de la ecuación de fluencia.

En este estudio se han utilizado monocristales de ZrO_2 -9,4 mol% de Y_2O_3 totalmente estabilizados en su fase cúbica, crecidos por la técnica de «skull melting». Los cristales fueron deformados a carga constante en compresión a lo largo de la dirección $[\bar{1}\bar{1}2]$, entre 1.300 y 1.550°C ($0,53 < T/T_f < 0,62$, donde $T_f = 2953$ K es la temperatura de fusión). Esta geometría de deformación da un factor de Schmid de 0,47 para el sistema de deslizamiento primario (001) [110], y valores inferiores para los otros sistemas secundarios: 0,41 para $(\bar{1}11)$ [0 $\bar{1}$ 1] y $(1\bar{1}1)$ [$\bar{1}$ 01], y 0,35 para (100) [0 $\bar{1}$ 1] y (010) [$\bar{1}$ 01].

Recibido el 8-6-89 y aceptado el 20-6-89.

Las láminas para MET se han obtenido de la parte central de los cristales deformados, paralelas al plano primario (001); también se han obtenido algunas muestras paralelas a los planos secundarios {111} y {100}. Estas láminas fueron preparadas con las técnicas habituales y adelgazadas hasta la transparencia electrónica en un adelgazador iónico. Para evitar efectos de carga durante la observación en el microscopio electrónico, se depositó sobre las láminas una delgada capa (≈ 5 nm) de carbón.

Las muestras se han examinado en un microscopio electrónico de transmisión Hitachi H800-2, a 200 kV de tensión de aceleración. Los vectores de Burgers de las dislocaciones se han determinado mediante el análisis de la condición $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ en campo claro. La naturaleza tridimensional de la estructura de dislocaciones se ha puesto de manifiesto a través de pares estéreos, obtenidos por la reflexión $\vec{g} = [220]$ (paralela a \vec{b}) y con un ángulo de desviación de $\approx 15^\circ$.

La estructura de dislocaciones de las muestras deformadas es marcadamente diferente según la temperatura del ensayo, en acuerdo con la variación observada en los parámetros n y Q de la ecuación de fluencia (8). La figura 1 muestra una micrografía típica de la subestructura de dislocaciones de un cristal deformado a 1.300°C ($\epsilon_{\text{final}} = 0,10$). Se observa una alta densidad de dislocaciones ($\rho \approx 1,0 \times 10^{13} \text{m}^{-2}$), distribuidas homogéneamente, con abundante interacción y formación de nudos. La mayoría de las dislocaciones tienen carácter mixto, con un vector de Burgers $\vec{b} = 1/2 [110]$. El estudio de pares estéreos muestra que las dislocaciones se encuentran confinadas principalmente en los planes de deslizamiento primarios.

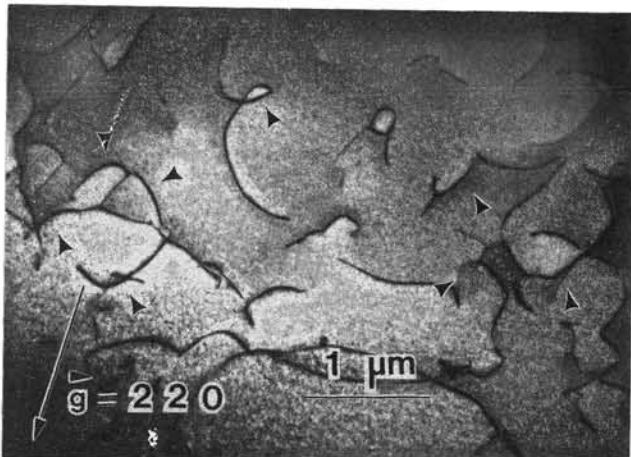


Fig. 1.—Subestructura de dislocaciones en un cristal de $\text{ZrO}_2\text{-}9,4$ mol% de Y_2O_3 deformado a 1.300°C ($\epsilon_{\text{final}} = 0,10$). El plano de la lámina es el plano de deslizamiento primario (001). Se indican algunos segmentos de dislocación que cambian a planos secundarios {111} por deslizamiento desviado

Muchos segmentos de dislocaciones con carácter helicoidal (algunos de ellos señalados con flechas en la figura 1) se encuentran en los planos de deslizamiento secundarios ($\bar{1}11$) y ($1\bar{1}1$). Esta observación indica que, a estas temperaturas, el deslizamiento desviado («cross-slips») es un mecanismo activo de superación de obstáculos por las dislocaciones helicoidales; este movimiento desviado del sistema primario (001) está facilitado por los dos planos del

tipo {111} que contienen la dirección [110] del vector de Burgers. Prácticamente no se observa movimiento de subida de las dislocaciones a estas temperaturas.

Las dislocaciones con carácter predominantemente en arista se encuentran ancladas en diversos puntos de sus líneas (fig. 2). La tensión calculada a partir del radio de curvatura R de la línea de la dislocación entre dos puntos de anclaje es $\tau = \mu \cdot b/R \approx 200$ MPa (donde μ es el módulo de cizalladura del material), muy próxima a la tensión resuelta de cizalladura sobre el sistema primario aplicada al final del ensayo. Los puntos de anclaje no pueden adscribirse a cationes de itrio aislados. Para el sistema $\text{ZrO}_2\text{-}9,4$ mol% de Y_2O_3 , la distancia entre cationes de itrio es ≈ 1 nm, muy inferior a la distancia media observada entre los puntos de anclaje (fig. 2). Estos puntos pueden corresponder a complejos («clusters») de Y'_{Zr} —puestos de manifiesto a temperaturas más bajas mediante estudios de pérdidas dieléctricas (10)— o bien a escalones («jogs») creados sobre la línea de la dislocación por la interacción con dislocaciones de planos secundarios. Las observaciones realizadas a estas temperaturas permiten concluir que el mecanismo de anclaje de las dislocaciones en arista es efectivo para controlar la velocidad de deformación $\dot{\epsilon}$.

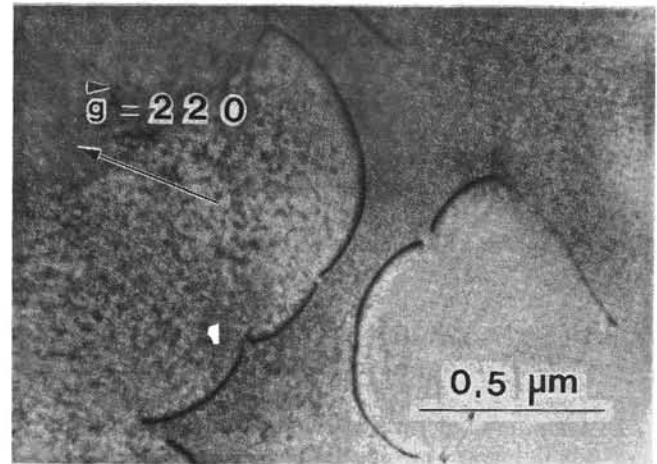


Fig. 2.—Dislocaciones del plano primario (001) ancladas en diversos puntos a lo largo de sus líneas. Muestra deformada a 1.300°C .

Cuando la temperatura del ensayo aumenta, la densidad de dislocaciones disminuye (para la misma tasa de deformación ϵ), y se distribuyen de forma más heterogénea. La figura 3 corresponde a un par estéreo de un cristal deformado a 1.500°C ($\epsilon_{\text{final}} = 0,09$), con una densidad $\rho \approx 5 \times 10^{11} \text{m}^{-2}$. Predominan las dislocaciones de carácter en arista, indicando una mayor movilidad relativa de las dislocaciones helicoidales cuando la temperatura aumenta, en acuerdo con el comportamiento obtenido en otros óxidos (9). Se observa un gran número de segmentos de dislocación (se señalan algunos con flechas en la figura 3), con $\vec{b} = 1/2 [01\bar{1}]$ y $1/2 [1\bar{0}1]$, que se encuentran en los dos planos (100) y (010) perpendiculares al primario, que son planos activos para la subida de dislocaciones. Esta observación muestra que la restauración de la subestructura de dislocaciones se realiza por un mecanismo de subida a través de la difusión de materia, controlando la velocidad de deformación $\dot{\epsilon}$ en el estado estacionario.

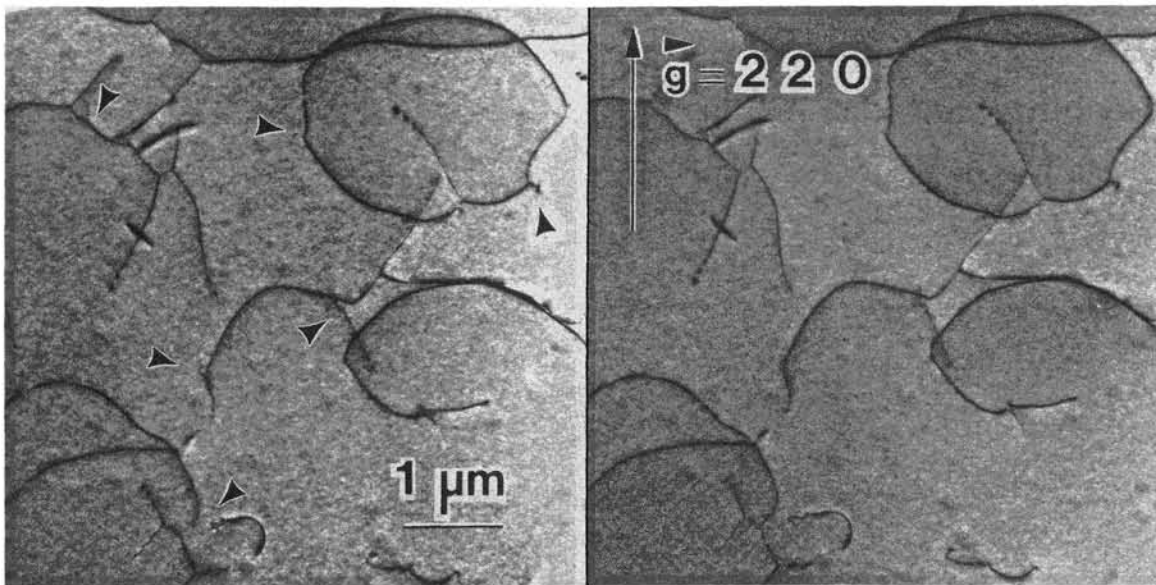


Fig. 3.—Par estéreo de la subestructura de dislocaciones en una muestra deformada a $1.500^{\circ}C$ ($\epsilon_{final}=0,09$), obtenido con la condición $\vec{g}=(220)$. El plano de la lámina es el (001). Se señalan algunos segmentos que se encuentran por subida en los planos secundarios (100) y (010).

El estudio por MET de monocristales de ZrO_2 totalmente estabilizados con Y_2O_3 , deformados entre 1.300 y $1.550^{\circ}C$, confirma el cambio en el proceso microscópico que controla el estado estacionario de deformación plástica, sugerido anteriormente por los datos macroscópicos de fluencia.

BIBLIOGRAFIA

1. OISHI, Y., ANDO, K. and SAKKA, Y.: Lattice and grain-boundary diffusion coefficients of cations in stabilized zirconias. *Advances in Ceramics*, vol. 7. Editado por M. F. Yang y A. H. Heuer. The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1989, 208-219.
2. KOFSTAD, P.: Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides. Edit. Robert E. Krieger Publishing Comp., Malabar, Florida, 1983, 152-165.
3. CHEONG, D. S.: Ph. D. Dissertation. Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, 1989.
4. EVANS, P. E.: Creep in Yttria- and Scandia-Stabilized Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 53 (1970), 7, 365-369.
5. SELTZER, M. S. and TALTY, P. K.: High-Temperature Creep of Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 . *J. Am. Ceram. Soc.*, 58 (1975), 3-4, 124-130.
6. DIMOS, D. and KOHLSTEDT, D. L.: Diffusional Creep and Kinetic Demixing in Yttria-Stabilized Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (1987), 8, 531-536.
7. DOMÍNGUEZ, A. and HEUER, A. H.: Plastic Deformation of Y_2O_3 Stabilized ZrO_2 (YSZ) Single Crystals. *Crys. Latt. Def. and Amorph. Mat.*, 16 (1987), 117-123.
8. MARTÍNEZ-FERNÁNDEZ, J., JIMÉNEZ-MELENDO, M., DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, A. and HEUER, A. H.: Creep of Y_2O_3 Fully-Stabilized ZrO_2 Single Crystals. Presentado en 1st European Ceramic Society Conference, Junio de 1989, Maastricht, Holanda.
9. BRETHERAU, T., CASTAING, J., RABIER, J. and VEYSIERE, P.: Dislocation motion and high temperature plasticity of binary and ternary oxides. *Advances in Physics*, 28 (1979), 6, 829-1.014.
10. SOLIER, J. D., DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, A., PÉREZ JUBINDO, M. A. y DE LA FUENTE, M. R.: Pérdidas dieléctricas y conductividad iónica de monocristales de ZrO_2 -9,4 m/o Y_2O_3 totalmente estabilizados. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, 28 (1989), 1, 11-14.

Curso sobre materias primas para cerámica y vidrio



Temas sobre fisicoquímica, tecnología, geología, economía.

Edit. J. M.^a GONZALEZ PEÑA, M. A. DELGADO MENDEZ y J. J. GARCIA RODRIGUEZ.

Public.: Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 1987.
VII + 255 págs.; 40 figs.; 40 tablas.

La publicación recoge la labor realizada en un curso intensivo sobre el tema, celebrado en Madrid en 1986. Todos los trabajos que la componen están realizados por personas que poseen probada experiencia en sus respectivas especialidades lo que hace que, en muchos casos, sirvan al sector desde puestos de alta responsabilidad.

En ella se tratan los problemas relacionados con nuestras materias primas desde ángulos complementarios pero muy diversos, lo que ayuda al enriquecimiento de su contenido.

Es éste el siguiente:

- Generalidades sobre materias primas para cerámica y vidrio.
- Estructura cristalina de las arcillas.

- Propiedades físicas de las arcillas.
- Acción del calor sobre las materias primas y composiciones cerámicas.
- Materias primas cálcicas y magnésicas utilizadas fundamentalmente para pastas de cocción rápida.
- Materias primas de barnices y pigmentos para cerámica.
- Sílice y feldespatos. Su significación en cerámica y vidrio.
- Materias primas de síntesis de productos cerámicos y especiales.
- Investigación minera para cerámicas de construcción.
- Proyecto minero, estudio de viabilidad.
- Explotación, máquinas y métodos.
- Control de producción de caolín.
- Mercado del caolín.
- Las arenas de cuarzo.
- El sector de materiales de construcción ante la adhesión a la Comunidad Económica Europea.
- Ideas básicas sobre la fabricación del vidrio.
- Mercado de materias primas en Cerámica y Vidrio.

PRECIO:

Socios de la SECV: 4.800 ptas.

No Socios: 6.000 ptas.

Los pedidos pueden dirigirse a: **SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO**
Ctra. Valencia, Km. 24,300
28500 ARGANDA DEL REY (Madrid)