

# Superplasticidad en materiales cerámicos. Aplicaciones

A. DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, M. JIMÉNEZ-MELENDO Y O. RUANO-MARIÑO<sup>1</sup>

Departamento de Física de la Materia Condensada - ICMSE. Universidad de Sevilla. Apartado 1065. 41080 Sevilla

<sup>1</sup>Departamento de Metalurgia Física. CENIM. CSIC. Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid

Las características generales macroscópicas y microscópicas de la superplasticidad son analizadas en detalle. Mediante el análisis de resultados experimentales en policristales de circonia dopada con ytria, se propone una ecuación de la superplasticidad basada en la idea de una tensión umbral. Por último y basándose en el mecanismo microscópico de la superplasticidad, se describe una nueva técnica de uniones de piezas cerámicas.

*Palabras claves: superplasticidad, cerámicos, Y-TZP, tensión umbral, uniones cerámicas*

## Superplasticity in ceramics. Applications.

The macro and microscopic characteristics of the superplasticity are analyzed in detail. From the analysis of the experimental results in Y-TZP and based on the threshold stress concept, a creep equation is proposed for the superplastic behavior of ceramics. Finally, it is described the superplastic junction of ceramics as a new application of the superplasticity.

*Key words: superplasticity, ceramics, Y-TZP, threshold stress, ceramic joining*

## 1. INTRODUCCION

Antes de describir la superplasticidad en materiales cerámicos, es conveniente fijar las ideas describiendo el comportamiento mecánico de un material policristalino sometido a deformación a altas temperaturas. Cuando esto ocurre, el policristal puede deformarse mediante la activación de dislocaciones como único mecanismo (se comporta como un monocristal), hablándose en este caso de «**fluencia restauración**».

Otra forma distinta de deformación es cuando ésta no se debe al movimiento de dislocaciones. En estas circunstancias, la deformación tiene lugar por dos mecanismos bien diferenciados, al menos microscópicamente.

En un caso, la deformación se debe al flujo de defectos puntuales entre las caras de los granos del policristal sometidas a

tensiones heterogéneas. En estas circunstancias hablamos de «**fluencia difusional**», siendo la fluencia **Nabarro-Herring** y la fluencia **Coble** los dos mecanismos que explican este tipo de comportamiento. En ambos casos, la integridad del material se consigue mediante el «deslizamiento de las fronteras de granos» (DFG) (figura 1). La característica microscópica más importante y diferenciadora en estos mecanismos es que cada grano individual del policristal sufre aproximadamente la misma deformación que el policristal en su conjunto.

Vemos aquí que hay dos procesos compitiendo en la deformación: uno es el flujo de defectos puntuales (responsable de la deformación), y otro el DFG (responsable de la integridad del policristal). El más lento de estos dos procesos será el que controle la velocidad de deformación ( $\dot{\epsilon}$ ), siendo éste normalmente el flujo de defectos.

Otro caso muy distinto ocurre cuando la deformación se debe principalmente al DFG. En estas circunstancias, el DFG viene acomodado por procesos tales como:

- \* Deslizamiento de dislocaciones a lo largo de los granos del policristal
- \* Deslizamiento de dislocaciones localizado en las fronteras de granos
- \* Formación de cavidades en puntos triples
- \* Apertura de fisuras en puntos triples
- \* Procesos de difusión de defectos puntuales

A diferencia de lo anteriormente dicho, la característica microscópica más importante y diferenciadora de este tipo de deformación es que los granos del policristal mantienen su forma original después de la deformación, incluso aunque ésta llegue a ser importante (figura 2). Una vez más tenemos dos procesos compitiendo, el DFG (responsable de la deformación) y algunos de los distintos tipos de acomodación descritos (res-

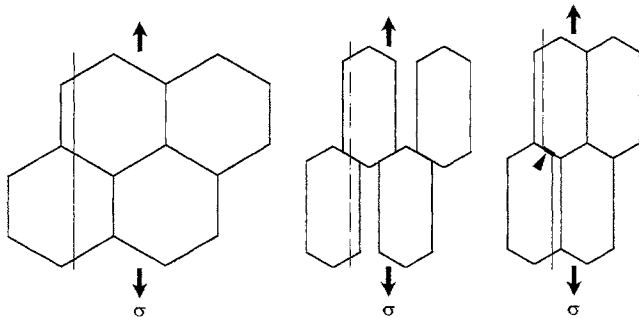


Fig. 1. Esquema del mecanismo de deformación Nabarro-Herring o Coble donde se observa el alargamiento de los granos después de la deformación y el DFG necesario para mantener la integridad del material. La desviación de la línea fina indica el DFG.

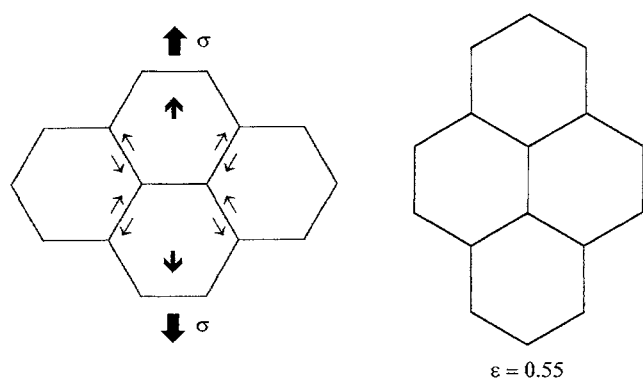


Fig. 2. Esquema del mecanismo de deformación debido a DFG, donde puede verse que los granos del policristal mantienen su forma original después de la deformación.

ponsables de la integridad del policristal). Al igual que lo ya mencionado para la fluencia difusional, el proceso más lento controlará la  $\dot{\epsilon}$  con la que se deforma el policristal.

Se observa pues que, aunque la deformación en estos dos casos se debe a procesos muy distintos, la  $\dot{\epsilon}$  que describe a ambos puede tener la misma forma, de ahí que sea necesaria la caracterización microestructural para diferenciarlos.

Cuando la acomodación viene controlada por la cavitación o la fisuración en puntos triples, la deformación que puede alcanzarse es limitada. Sin embargo, en los otros casos, la deformación puede ser muy importante o superdeformación. Cuando esto ocurre se dice que el material es superplástico.

La superplasticidad se define como la facilidad que tiene un material de alcanzar elongaciones de varios cientos por cien. Si bien esta definición es desde un punto de vista ingenieril o macroscópico, hoy día, y sobre todo para materiales cerámicos, la superplasticidad tiende a definirse desde un punto de vista microscópico como la deformación de un material por DFG, alcanzándose grandes deformaciones sin alterar la microestructura. Se puede hablar pues de superplasticidad tanto para ensayos de tracción como de compresión siempre que el DFG sea el mecanismo que controla la deformación.

La primera descripción de la superplasticidad se realizó en 1912 en una aleación metálica de latón (1). En 1934, C.E. Pearson demostró que una aleación Bi-Sn de grano fino podía alcanzar elongaciones de hasta un 2000 % (2). Desde entonces, han sido cientos las aleaciones metálicas en las que se ha observado superplasticidad. El mayor alargamiento observado hasta el presente ha sido de un 8000 % en un bronce de aluminio.

Debido a sus excelentes propiedades de dureza y tenacidad, las propiedades mecánicas de los cerámicos a base de circonia han sido ampliamente estudiados tanto a bajas como a altas temperaturas. La amplia gama de estructuras encontradas en estos materiales cerámicos, entre las que cabe destacar la «circonia policristalina parcialmente estabilizada con ytria» (Y-TZP) con tamaño de grano inferior a 1  $\mu\text{m}$ , ha permitido encontrar, por primera vez, la propiedad superplástica en estos materiales y ser el punto de arranque para una fuerte actividad en el estudio de la superplasticidad en cerámicos.

Desde que Wakai y colaboradores publicasen en 1986 resultados sobre elongaciones superiores al 100% en policristales de Y-TZP (3), ha aparecido un amplio número de trabajos sobre el comportamiento superplástico en cerámicos de tamaño de grano fino. La lista de materiales cerámicos en los que se ha

encontrado la superplasticidad es hoy día muy amplia. Sin entrar en una enumeración exhaustiva, puede decirse que tanto cerámicos oxídicos como la alúmina, espinela o mullita, no oxídicos tales como el carburo o nitruro de silicio, sulfuro de cinc, o compuestos como circonia/alúmina, mullita/circonia, carburo de silicio/nitruro de silicio, etc, son superplásticos. Una revisión detallada de cerámicos superplásticos se encuentra en (4, 5). El control que hoy se tiene en el procesado de los materiales cerámicos ha hecho que superconductores de alta temperatura como el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{Ag}$  presenten comportamiento superplástico (6).

Dado que la superplasticidad es un fenómeno controlado por las fronteras de granos y que éstas son zonas de precipitación de impurezas y donde se forman las fases vítreas presentes en gran parte en los materiales cerámicos, es fácil comprender la gran dispersión existente tanto en la  $\dot{\epsilon}$  como en los restantes parámetros que rigen el comportamiento superplástico de los cerámicos. Para evitar confusión y centrar bien el problema, nos limitaremos en este artículo a describir el comportamiento superplástico de policristales de óxido de circonio estabilizados parcialmente con óxido de ytrio (Y-TZP o YPSZ).

## 2. ECUACION DE LA SUPERPLASTICIDAD

De una forma general, el comportamiento superplástico de un cerámico puede ser expresado por una ecuación de la forma (5):

$$\dot{\epsilon} = A \frac{Gb}{kT} \left( \frac{b}{d} \right)^p \left( \frac{\sigma}{G} \right)^n D \quad [1]$$

siendo A una constante adimensional, G el módulo de cizalla, b el vector de Burgers, d el tamaño de grano,  $\sigma$  la tensión, p y n los exponentes del tamaño de grano y de la tensión, respectivamente, k y T tienen el significado usual y D un coeficiente de difusión que se escribe:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right) \quad [2]$$

con  $D_0$  factor de frecuencia y Q la energía de activación del proceso que controla la superplasticidad.

Los parámetros n p y Q determinan los mecanismos que controlan la superplasticidad. Los valores de n y Q pueden determinarse por dos técnicas diferentes:

\* Mediante un único ensayo de deformación en el que se cambia la tensión o la temperatura y se mide el cambio de la velocidad de deformación y a partir de aquí el correspondiente parámetro

\* Mediante diferentes ensayos realizados en condiciones experimentales fijas y comparando los resultados de las distintas curvas de deformación.

El parámetro p siempre se calcula deformando muestras con distintos d en condiciones experimentales fijas y comparando las para cada d. Una descripción detallada de como pueden determinarse estos parámetros puede encontrarse en (7).

## 3. ANALISIS DE RESULTADOS

Como hemos indicado, en este artículo nos limitaremos a analizar el comportamiento superplástico en el sistema  $\text{ZrO}_2$ -

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Una recopilación de los parámetros de la deformación en este sistema puede verse en (5, 7).

A la vista de estos resultados, puede decirse que:

\* El exponente  $n$  de la tensión varía entre 2 y  $>3$ . Esta diferencia de valores ha sido atribuida:

- A la diferencia del tipo de ensayo (tracción ó compresión)  
- A la diferencia en el contenido de impurezas de las muestras

- A la diferencia en la presión de oxígeno a la que están sometidas las muestras durante el ensayo.

No obstante, ha sido demostrado recientemente que el exponente  $n$  no se ve influenciado por la presión de oxígeno (8), ni por la pureza de la muestra (un mismo material deformado en un amplio rango de tensiones puede exhibir dicha transición de 3 a 2 cuando la tensión aumenta) (5, 9), ni por el tipo de ensayo (tracción ó compresión) (9).

\* El exponente  $p$  varía entre 1 y 3. La variación del exponente  $p$  se ha tratado de relacionar con el exponente  $n$ , de forma que para bajas tensiones  $n = 3$  y  $p = 1$ , mientras que para altas tensiones  $n = 2$  y  $p = 3$  (5). No obstante, y debido a que existen menos datos de  $p$  que de  $n$ , no hay un criterio muy claro sobre cuando aparece 1 ó 3. En un reciente estudio, se ha encontrado un valor de  $p = 1.5$  para bajas tensiones ( $\sigma = 20$  MPa) y  $p = 2$  para altas tensiones ( $\sigma = 60$  MPa) (9).

\* La energía de activación es la que presenta menos dispersión y aunque se ha encontrado valores entre 400 y 700 kJ.mol<sup>-1</sup>, para muestras con una concentración de impurezas media o baja se ha encontrado siempre entre 500 y 600 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Aunque, como se acaba de indicar, existen discrepancias en los parámetros de la ecuación que describe el comportamiento superplástico del Y-TZP, hay un acuerdo generalizado de que es el DFG el mecanismo que controla la superplasticidad (4, 5, 9). Este DFG en la superplasticidad tiene, necesariamente, que venir acomodado, ya que si no el material no podría sufrir grandes deformaciones. Es en este punto donde no existe una idea clara, y aunque hay un gran número de autores que hablan de una acomodación por reacción en las intercaras (IRC), el valor de la energía de activación del proceso, semejante a la energía de difusión catiónica (9, 10), y la carencia de valores de difusión en la circonia según distintos caminos, plantean algunos problemas a la hora de interpretar los resultados.

En nuestro Grupo se ha hecho recientemente un gran esfuerzo de racionalización de los resultados en Y-TZP. Esta racionalización se ha basado en la idea de que para que se produzca DFG es necesario vencer una tensión crítica o umbral, por debajo de la cual los granos no pueden deslizarse unos con respecto a los otros. Esta tensión umbral es inversamente proporcional al tamaño de grano  $d$ , ya que cuanto menor sea  $d$ , mayor será la fracción volumétrica de fronteras de grano, aumentando el rozamiento entre los mismos y mayor, por tanto, la tensión umbral.

Esta tensión umbral ha sido formulada en algunos modelos teóricos (11, 12) y se le ha dado diferentes justificaciones, tales como que se debe a las fluctuaciones del área de las fronteras de grano (9), al movimiento no conservativo de dislocaciones en fronteras de grano (11, 12), etc. La nota importante de estos distintos modelos es que siempre la tensión umbral es inversamente proporcional al tamaño de grano. Existe igualmente una tendencia clara de cambio en el exponente de tensión  $n$  de un valor 1 para tamaños de granos grandes a un valor de 2 para policristales de tamaños de granos pequeños (11).

La fuerte dispersión de resultados de la que hemos hablado

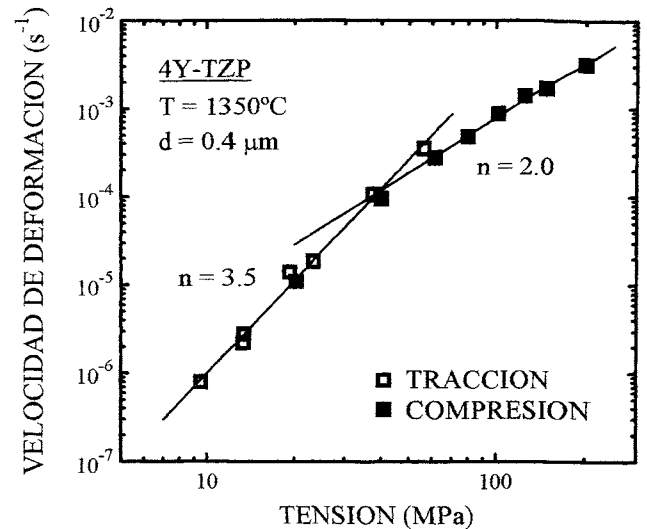


Fig. 3. Velocidad de deformación ( $\dot{\epsilon}$ ) en función de la tensión ( $\sigma$ ) para una muestra 4Y-TZP deformada a 1350 °C en tracción y compresión. Los valores de  $d$  y de  $n$  están indicados en la gráfica.

antes ha sido comentada en detalle para el Y-TZP y para una temperatura de 1350°C en (13). Para evitar confusión y comparaciones con materiales de distinta procedencia y con distintas impurezas y concentraciones, se han analizado los resultados de un material 4 mol% Y-TZP de tamaño de grano 0.4  $\mu\text{m}$  deformado tanto en tracción como en compresión en un amplio rango de tensión (entre 10 y 200 MPa) (9). Los valores de  $n$  son 2 para altas tensiones y  $>3$  para bajas tensiones, mientras que el exponente del tamaño de grano varía entre 1.5 para  $\sigma = 20$  MPa y 2 para  $\sigma = 60$  MPa (9). La figura 3 resume el valor de  $n$  en todo el rango de  $\sigma$  estudiado para tracción y compresión.

Si se considera el concepto de la tensión umbral, la tensión que interviene en la ecuación del comportamiento superplástico tiene que ser la tensión aplicada menos la tensión umbral. Es lógico pensar que la tensión efectiva se aproximará tanto más a la tensión aplicada cuanto mayor sea ésta. Si nos fijamos en los valores encontrados tanto de  $n$  como de  $p$  para altas tensiones, podemos decir que los parámetros de la ecuación de fluencia para el material que estamos analizando son  $n=2$  y  $p=2$  para todo el rango de tensiones estudiado. Para más detalles ver (9).

Con esta hipótesis, se ha escrito la ecuación de comportamiento superplástico como:

$$\dot{\epsilon} = \frac{B}{T} \left( \sigma - \frac{\phi}{d} \right)^2 \left( \frac{1}{d} \right)^2 \exp \left( \frac{-Q_{cat}}{kT} \right) \quad [3]$$

El parámetro a determinar en esta ecuación es  $\phi$ , que dependerá marcadamente de la pureza, de forma que  $\phi$  aumenta cuando aumenta la pureza del material, ya que las impurezas podrían interpretarse como un lubricante que favorecería el DFG. De hecho, como se demuestra en (13), para muestras con grandes concentraciones de impurezas, la tensión umbral puede ser tan pequeña que los exponentes de la ecuación de deformación no cambien en todo el rango de tensiones estudiado (5,13). Otro de los factores que puede influir en la tensión umbral será la temperatura. Un estudio de este efecto será publicado en breve.

A partir de la ecuación 3 puede verse que una representación  $d^2 \sqrt{\dot{\epsilon}} \propto \sigma_d$  será una línea recta cuyo corte con el eje de abscisas  $\sigma_d$  será proporcional a la tensión umbral (figura 4). Un análisis detallado de este tipo de representación ha sido realizado en (9) y pone claramente de manifiesto que todos los datos de comportamiento superplástico pueden ajustarse con una sola recta con ayuda de la tensión umbral. Puede decirse pues, que el comportamiento superplástico de un cerámico de tamaño de grano fino puede representarse por una ecuación como la descrita anteriormente (ecuación 3) con una tensión umbral que dependerá del tamaño de grano, de la pureza del policristal y de la temperatura.

La ecuación que se propone es una ecuación general de la superplasticidad para materiales cerámicos de tamaño de grano fino ( $< 1 \mu\text{m}$ ), aunque cuando el tamaño de grano del policristal es  $> 1 \mu\text{m}$ ,  $n$  tiende a 1 como se indica en (11). Un estudio detallado de la transición en el valor de  $n$  de 2 a 1 cuando el tamaño de grano aumenta puede encontrarse en (14).

4. APLICACIONES

La importancia de la superplasticidad se basa en sus potenciales aplicaciones. El conformado superplástico ha sido ampliamente utilizado para la fabricación de piezas cerámicas complejas; una revisión puede verse en (15). Otra aplicación basada en el mecanismo microscópico de la superplasticidad, recientemente puesto de manifiesto, es la unión superplástica (16). En esta revisión nos centraremos principalmente en esta aplicación por suponer una novedad.

La unión superplástica se basa en el mecanismo microscópico de la deformación, que hemos dicho se realiza por DFG. Cuando dos piezas cerámicas en contacto se deforman en régimen superplástico (figura 5), los granos de una parte interpenetrarán en la otra y viceversa, produciéndose la unión (figura 6). Dado que el comportamiento superplástico se presenta desde el comienzo de la deformación sin apenas transitorio o fluencia primaria, la unión puede realizarse para deformaciones tan pequeñas como un 4% (16), lo que implica tiempos de deformación inferiores a 30 mn. Hasta ahora se ha realizado uniones superplásticas en muestras Y-TZP con tamaños de grano de hasta  $1.6 \mu\text{m}$  (16). Dado que la superplasticidad en Y-TZP con tamaños de granos del orden de  $0.3 \mu\text{m}$  se presenta para temperaturas  $T \geq 1300 \text{ }^\circ\text{C}$  (7), nos encontramos con condiciones experimentales de unión sensiblemente mejores que las necesarias para una unión por procesos de difusión (17).

La rigidez de las uniones producidas por esta técnica ha sido verificada por ensayos de dureza Vickers, con propagación de fisuras a lo largo y perpendicularmente a la unión, verificándose que no existe propagación anómala de la fisura a lo largo de la unión ni deflexión u otro mecanismo anómalo cuando la fisura atraviesa la unión (16) (figura 7).

5. CONCLUSIONES

\* El comportamiento superplástico de materiales cerámicos de tamaño de grano fino puede describirse introduciendo el concepto de tensión umbral, lo que permite explicar los resultados experimentales mediante un solo mecanismo de deformación.

\* Se ha comprobado experimentalmente que la superplasti-

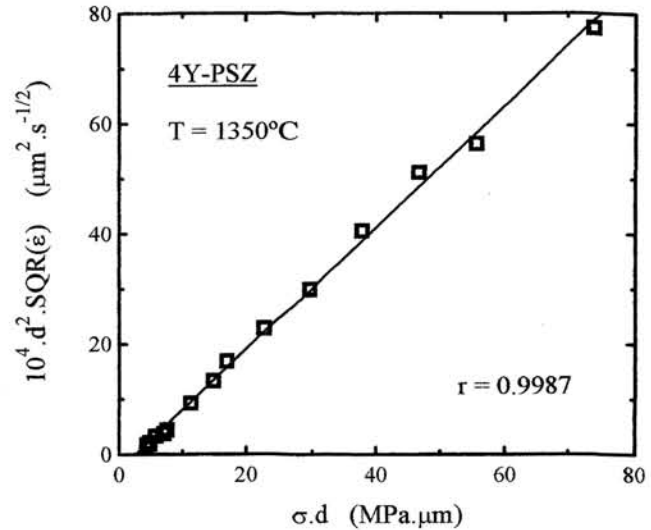


Fig. 4. Reanálisis de los datos de la figura 3 en coordenadas  $d^2 \sqrt{\dot{\epsilon}} \cdot \sigma_d$ . Como puede verse los puntos se alinean en una sola recta cuyo corte con el eje de abscisas es proporcional a la tensión umbral.

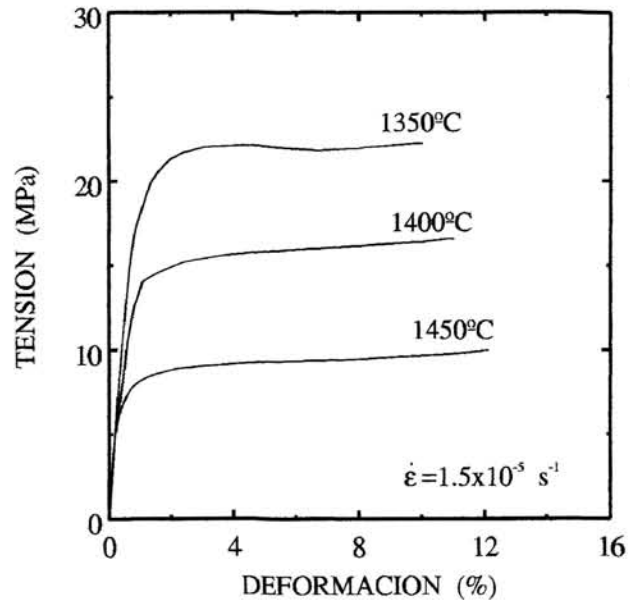


Fig. 5. Curvas de  $\sigma$ - $\epsilon$  a distintas temperaturas realizadas para producir uniones superplásticas en muestras Y-TZP de tamaño de grano  $0.3 \mu\text{m}$ . La velocidad de deformación empleada en todos los ensayos se indica en la figura.

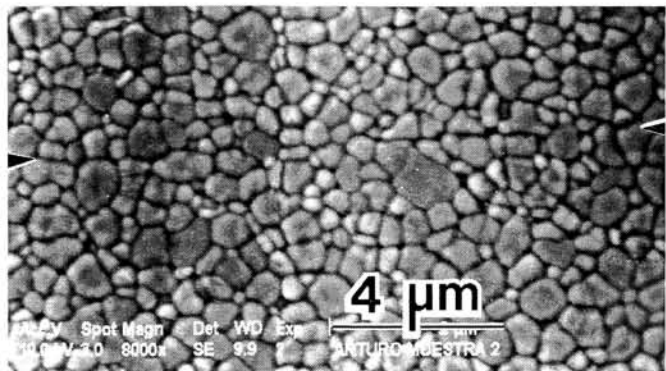


Fig. 6. Muestras Y-TZP de tamaño de grano  $d = 0.5 \mu\text{m}$  unidas superplásticamente. Las flechas indican la línea de unión. Puede verse como esta línea no está bien definida debido a la rotación de los granos durante la deformación.

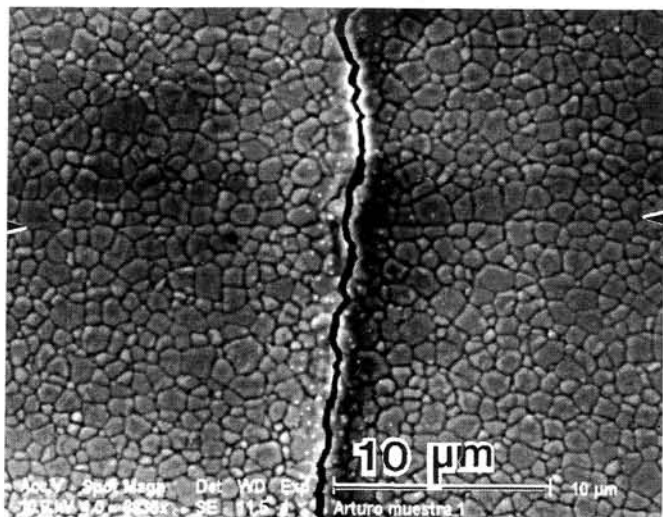


Fig. 7. Fisura atravesando una unión superplástica en muestras Y-TZP de tamaño de grano  $d = 0.8 \mu\text{m}$ . Las flechas indican la línea de unión. Puede verse como la fisura atraviesa la unión sin cambio en su propagación.

cidad se realiza por DFG sin que el grano altere su forma original durante la deformación.

\* Basándose en este mecanismo microscópico, se han realizado uniones cerámicas en condiciones de temperaturas  $T \geq 1350 \text{ }^\circ\text{C}$  y tiempos mínimos de uniones de 30 mn, muy inferiores a los utilizados en uniones por difusión.

#### AGRADECIMIENTOS

El trabajo ha sido financiado por el proyecto CICYT MAT94-0120-C03. ♦

#### REFERENCIAS

1. G.D. Bengough., "A steady of the properties of alloys at high temperatures". *J. Inst. Met.* 7 (1912), 123-174
2. C.E. Pearson., "The viscous properties of extruded eutectic alloys of Lead-Tin and Bismuth-Tin", *J. Inst. Met.* 54 (1934), 111
3. F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsuno., "Superplasticity of Yttria-stabilized tetragonal  $\text{ZrO}_2$  polycrystals", *Adv. Ceram. Mater.* 1 (1986), 259-63
4. A.H. Chokshi, A.K. Mukherjee and T.G. Langdon., "Superplasticity in advances materials" *Mat. Sci. Eng.* R10 (1993), 237-274
5. A.H. Chokshi., "Superplasticity in fine grained ceramics composites: current understanding and future prospects" *Mat. Sci. Eng.* A106 (1993), 119-33
6. J.M. Albuquerque, M.P. Harmer and Y.T. Chou., *Univ. of Lehigh. Portada del J. Amer. Cer. Soc.*, (Mayo 1996).
7. A. Bravo-León, «Mecanismos de deformación a alta temperatura en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ », Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla (1995).
8. A. Bravo-León, M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez, A.H. Chokshi., "The influence of oxygen partial pressure on the creep characteristics of a superplastic 4 mol % Yttria-stabilized zirconia polycrystals", *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994), 1169-70
9. A. Bravo-León, M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez and A.H. Chokshi., "The role of a threshold stress in the superplastic deformation of fine-grained Yttria-stabilized zirconia polycrystals", *Scripta Mater.* 34 (1996), 1155-60
10. A. Domínguez-Rodríguez, A.H. Heuer and J. Castaing., "Dislocations and the mechanical properties of stabilized  $\text{ZrO}_2$ ", *Rad. Effects & Def. in Solids.*, 119-121 (1990), 759-69
11. M.F. Ashby and R.A. Verrall, "Diffusional accommodated flow and superplasticity", *Acta Met.* 21 (1973), 149-63
12. E. Arzt, M.F. Ashby and R.A. Verrall., "Interface-controlled diffusional creep", *Acta Met.* 31 (1983), 1977-89
13. M. Jiménez-Melendo, A. Bravo-León and A. Domínguez-Rodríguez., "Constitutive equation for superplastic flow of fine-grained Yttria-stabilized Zirconia polycrystals", *Mat. Sc. Forum.* 243-245 (1997), 357-62
14. A. Domínguez-Rodríguez, M. Jiménez-Melendo and A. Bravo-León., "Deformation maps of Yttria-stabilized zirconia polycrystals", *Env. a Mat. Sc. Eng. A*
15. I-Wei Chen and L. An Xue., "Development of superplastic structural ceramics", *J. Amer. Cer. Soc.*, 73 (1990), 2585-2609
16. J. Ye and A. Domínguez-Rodríguez., "Joining of Y-TZP parts", *Scripta Met. et Mater.* 33 (1995), 441-45
17. C. Scott and Van Bao Tran., "Diffusional bonding of ceramics " *Amer. Cer. Bull.* 64 (1985), 1129-33

