

Crecimiento de grano y comportamiento mecánico a alta temperatura de circona itriada (YTZP 4 MOL %)

C. GARCÍA GAÑÁN, E. ZAPATA SOLVAS, D. GÓMEZ GARCÍA Y A. DOMÍNGUEZ RODRÍGUEZ

Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla, Avda. Reina Mercedes, s/n, Sevilla, 41012, España.

En este trabajo se estudia la dependencia temporal y con la temperatura del crecimiento estático del tamaño de grano en YTZP 4 mol %, con un tamaño inicial dentro del rango submicrométrico ($\bar{d} > 0.1 \mu\text{m}$), así como su comportamiento mecánico a temperaturas comprendidas entre 1200 °C y 1500 °C. El crecimiento de grano está controlado por la segregación de itrio en las fronteras de éstos, la cual juega un papel determinante en los procesos de difusión catiónica. La caracterización microestructural de las muestras, antes y después de ser deformadas, nos permite concluir que la deformación del material es debida al deslizamiento de fronteras de grano (DFG), con exponentes de tensión que aumentan con la tensión de deformación, siendo siempre inferiores a $n = 2$.

Palabras clave: YTZP, crecimiento de grano, deslizamiento de fronteras de grano (DFG), exponente de tensión.

Grain growth and high temperature mechanical behaviour of yttria doped zirconia (YTZP 4 MOL %)

This work is devoted to the study of the time and temperature dependence of the static grain growth in YTZP 4 mol %, with an average grain size within the submicrometric range ($\bar{d} > 0.1 \mu\text{m}$). Also, the mechanical response in the temperature interval between 1200 °C and 1500 °C is analysed. The grain growth is controlled by the yttria segregation at the grain boundaries, which plays a key role in the cationic diffusion processes. Microstructural characterization of both as-received and deformed samples allows to conclude that plastic deformation is due to grain boundary sliding (GBS), with stress exponents increasing with the flow stress, but in all cases they are lower than $n = 2$.

Keywords: YTZP, grain growth, grain boundary sliding (GBS), stress exponent.

1. INTRODUCCIÓN

La circona tetragonal estabilizada con itria (YTZP) es un material cerámico que despierta un gran interés en virtud de la superplasticidad exhibida por los policristales con tamaño de grano en el rango submicrométrico. Existe una gran cantidad de datos en la literatura acerca de la ley constitutiva de deformación para estos materiales en el rango descrito. Una recopilación de dichos datos puede encontrarse en [1]. La opinión más extendida entre los diversos autores señala al DFG como el mecanismo de deformación plástica, siendo la relajación de las tensiones creadas durante el DFG (mecanismo de acomodación) aún objeto de discrepancia entre varios autores. En todos los casos, el régimen de deformación por deslizamiento de frontera de grano en estos materiales cerámicos se identifica con un exponente de tensión (ley potencial que relaciona la velocidad de deformación con la tensión aplicada) de $n = 2$. Pese a esta evidencia experimental, esta dependencia cuadrática despierta incertidumbres. En efecto, el único modelo existente en la literatura [2] que justifica esta dependencia en el régimen de deslizamiento de fronteras de grano requiere, como mecanismo de acomodación, el concurso de las dislocaciones originadas en el interior de los granos durante la sollicitación mecánica. En el caso de la circona dopada con itria, hay sólo un trabajo [3] que, en consonancia con esta imagen, encuentra evidencias de la presencia de dislocaciones en el seno de los granos de muestras de YTZP deformadas. El resto de los trabajos existentes en la literatura señalan a mecanismos de acomodación de naturaleza diferente,

meramente difusionales, que no requieren la presencia activa de dislocaciones. Más aún, Muñoz-Bernabé y col. [4] han probado que la tensión requerida para deformar la YTZP es muy inferior a la exigida para la activación del movimiento de dislocaciones en monocristales del mismo material.

Surge pues la pregunta fundamental del origen de la dependencia cuadrática para la ley constitutiva de plasticidad de estos materiales cerámicos, y su posible correlación con la activación de dislocaciones. En este trabajo, se pretende determinar el rango de validez del régimen de DFG estudiando muestras con tamaños de grano situados en el límite superior del rango submicrométrico ($\bar{d} > 0.5 \mu\text{m}$), y comprobar si la dependencia cuadrática sigue siendo válida en tales condiciones. Con dicho propósito, hemos realizado ensayos de crecimiento de grano estático para poder estudiar el comportamiento mecánico a alta temperatura del material en función del tamaño medio de grano (\bar{d}) y, en futuros trabajos, analizaremos mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) la posible presencia activa de dislocaciones inducidas por la sollicitación mecánica.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material comercial objeto de estudio, YTZP 4 mol %, posee una densidad del 99,6% respecto a la teórica ($6.1\text{g}/\text{cm}^3$). Dicha densidad fue determinada mediante la medida directa de la

masa y volumen del material. Conforme a las especificaciones del fabricante, el material carece de aditivos y el nivel de impurezas se sitúa en unas pocas partes por millón.

Todas las muestras se cortaron con las mismas dimensiones, aproximadamente (4x2x2) mm³. El crecimiento estático del tamaño de grano se realizó mediante un recocido en un horno convencional de alta temperatura equipado con resistencias Superkanthal. Los recocidos se efectuaron de dos formas: (a) a una temperatura fija T = 1550 °C y durante distintos intervalos de tiempo (entre 0.5 y 16 horas); y (b) a diferentes temperaturas (entre 1550 °C y 1650 °C) durante 1 hora. De esta forma, se pudo estudiar la dependencia con respecto al tiempo y a la temperatura por separado. Las observaciones microestructurales se realizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en un microscopio Philips XL-20, trabajando con un potencial de aceleración comprendido entre 20-30 kV. En todos los casos, antes de efectuar el recocido, las superficies de observación fueron pulidas con pastas de diamante de hasta 1 μm y recubiertas con una película delgada de oro antes de su observación en el microscopio de barrido.

En el caso de las muestras iniciales, fue preciso realizar un ataque térmico (recocido a T = 1350 °C durante media hora) para revelar las fronteras de grano; no siendo éste necesario para las muestras recocidas según los apartados (a) y (b) anteriores.

La determinación de los parámetros morfológicos (tamaño medio de grano y factor de forma) se ha llevado a cabo mediante un equipo de análisis de imágenes Zeiss Kontron Videoplan, realizándose siempre estadísticas con un recuento no inferior a 300 ni superior a 800 granos. En particular, hemos comprobado que todas las distribuciones de tamaño de grano se ajustan a una distribución de tipo log-normal, :

$$\Lambda(d/\mu, \xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\xi^2}} \frac{1}{d} \exp\left[-\frac{\ln^2(d/\mu)}{2\xi^2}\right] \quad [1]$$

En este caso, los parámetros μ y ξ están relacionados con el valor del tamaño medio de grano, \bar{d} , y su desviación estándar, σ_d, a través de las siguientes ecuaciones [5,6]:

$$\bar{d} = \mu \cdot \exp\left(\frac{\xi^2}{2}\right), \quad \sigma_d = \mu \cdot \exp\left(\frac{\xi^2}{2}\right) \left[\exp(\xi^2) - 1\right]^{1/2} \quad [2]$$

Las propiedades mecánicas a alta temperatura de las muestras han sido estudiadas mediante ensayos a velocidad de compresión constante realizados en una máquina INSTRON modelo 1065, a temperaturas comprendidas entre 1200 °C y 1500 °C, para distintos rangos de tensiones. Las velocidades de compresión impuestas al sistema están comprendidas entre 5 y 80 μm/min.

La ley dinámica que relaciona la velocidad de deformación estacionaria ($\dot{\epsilon}$) con la tensión aplicada (σ) comúnmente aceptada para el caso de los policristales cerámicos y, en particular, para la circona, es la siguiente [7]:

$$\dot{\epsilon} = A \frac{Gb}{kT} \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \left(\frac{b}{d}\right)^p D_0 \exp(-Q/RT) \quad [3]$$

donde A es un parámetro adimensional; G, el módulo de cizalladura; b, el vector de Burgers de las dislocaciones en la circona; k, la constante de Boltzmann; T, la temperatura de trabajo; d, el tamaño medio de los granos; R, la constante de los gases; y D⁰, el término preexponencial del coeficiente de difusión. Q, n y p son los parámetros característicos de la deformación y se conocen como energía de activación, exponente de tensión y exponente de tamaño de grano, respectivamente. Mediante la realización de ensayos adecuados, se pueden ajustar experimentalmente los valores de los parámetros anteriores, que van a ser decisivos a la hora de identificar el mecanismo microscópico que controla la deformación del material.

Para la determinación del exponente de tensión n, se ha deformado el material bajo unas condiciones de ensayo (v₁, T₁, d₁), siendo v₁ la velocidad de compresión impuesta al sistema; una vez obtenido un régimen estacionario caracterizado por un plateau en el valor de la tensión (σ₁), continuamos con otro tramo de deformación en el que se cambia rápidamente la velocidad, sin variar el resto de parámetros (v₂, T₁, d₁), y se espera el tiempo necesario para alcanzar un segundo estado estacionario caracterizado por una tensión (σ₂). Admitiendo la validez de la expresión (3) para describir la deformación del material, mediante cálculo algebraico, se puede obtener el exponente de tensión, n, a partir de los valores de la velocidad de deformación, $\dot{\epsilon}$, y la tensión, σ, antes y después del salto de velocidad, de acuerdo con la ecuación:

$$n = \frac{\ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1}\right)}{\ln\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)} \quad [4]$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

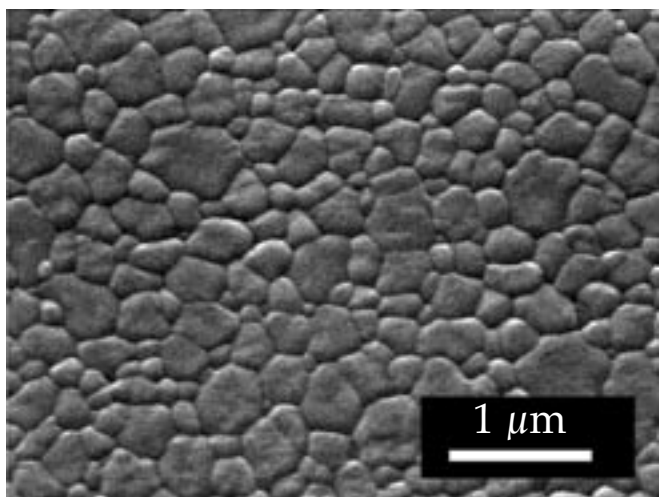
3.1 Microestructura de las muestras no deformadas y crecimiento estático de grano

Las figuras (1a) y (1b) son imágenes obtenidas mediante MEB de la microestructura de la muestra inicial y de la sometida a un recocido a 1550 °C durante 16 horas, respectivamente. En las figuras (1c) y (1d) se pueden observar sus correspondientes histogramas, en los que tanto el tamaño medio de grano, \bar{d} , como la desviación estándar, σ_d, aumentan durante el recocido. El factor de forma de la distribución está comprendido entre 0.8-0.9 en todos los casos, por lo que tenemos una distribución de granos equiaxiados. Este hecho es típico de las muestras de YTZP submicrométricas estudiadas en la literatura [1].

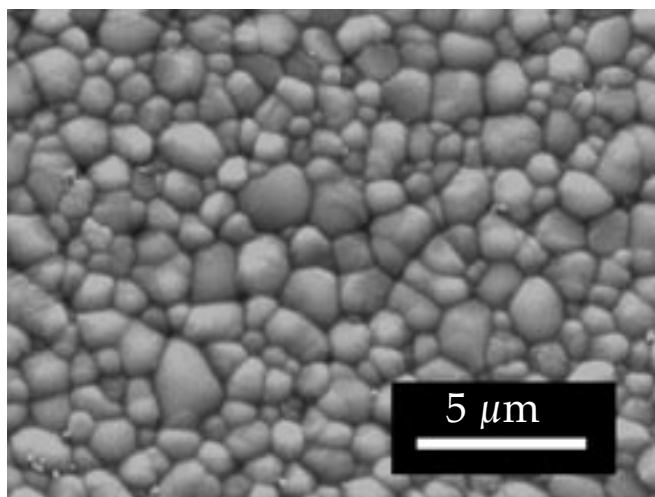
En las tablas I y II se muestran los resultados correspondientes a los recocidos realizados a T = 1550 °C para distintos intervalos de tiempo, y a diversas temperaturas para un intervalo fijo e igual a 1 hora, respectivamente.

En ambas tablas, se puede observar la constancia del parámetro ξ en todas las medidas realizadas, de donde se puede inferir, mediante la simple inspección de la ecuación (2), que \bar{d} y σ_d tendrán la misma evolución temporal, y la misma dependencia con respecto a la temperatura.

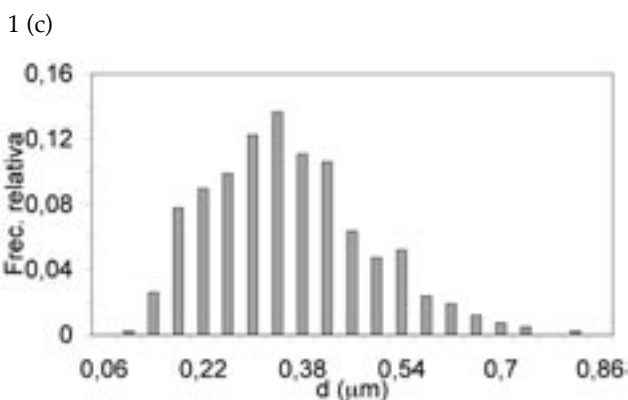
La figura 2 es una representación del cubo del tamaño medio de grano frente al tiempo de recocido, a una temperatura de 1550 °C. El ajuste a una ley cúbica es, con mucho, el mejor de los posibles (r = 0.995). Un ajuste a una ley cuadrática



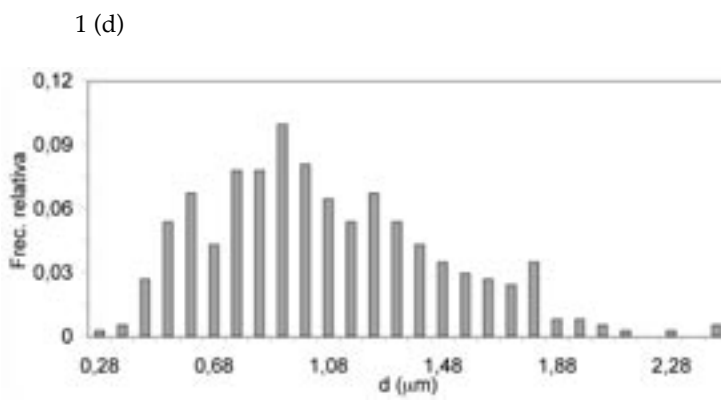
1 (a)



1 (b)



1 (c)



1 (d)

Fig. 1.- Micrografías MEB correspondientes a las muestras YTZP 4 mol %: (a) muestra recibida; (b) muestra recocida a T = 1550 °C durante 16 horas; (c) histograma de la muestra recibida; y (d) histograma de la muestra citada en (b)

TABLA I. TAMAÑO MEDIO DE GRANO Y PARÁMETROS DE LA DISTRIBUCIÓN LOG-NORMAL PARA MUESTRAS RECOCIDAS A 1550 °C DURANTE DISTINTOS INTERVALOS DE TIEMPO

Tiempo (h)	μ (μm)	ξ	d (μm)	σ_d (μm)
0	0.350 ± 0.014	0.398 ± 0.024	0.379 ± 0.016	0.156 ± 0.029
0.5	0.440 ± 0.015	0.424 ± 0.022	0.481 ± 0.017	0.214 ± 0.032
1	0.552 ± 0.017	0.429 ± 0.022	0.605 ± 0.019	0.272 ± 0.036
2	0.606 ± 0.018	0.375 ± 0.025	0.650 ± 0.020	0.282 ± 0.037
4	0.682 ± 0.020	0.433 ± 0.025	0.749 ± 0.023	0.340 ± 0.043
8	0.869 ± 0.017	0.445 ± 0.017	0.959 ± 0.020	0.449 ± 0.037
16	1.031 ± 0.020	0.426 ± 0.020	1.129 ± 0.024	0.504 ± 0.043

TABLA II. TAMAÑO MEDIO DE GRANO Y PARÁMETROS DE LA DISTRIBUCIÓN LOG-NORMAL PARA MUESTRAS RECOCIDAS A VARIAS TEMPERATURAS DURANTE 1 HORA.

Temperatura (°C)	μ (μm)	ξ	d (μm)	σ_d (μm)
1550	0.552 ± 0.014	0.429 ± 0.024	0.605 ± 0.017	0.272 ± 0.030
1566	0.632 ± 0.015	0.401 ± 0.022	0.685 ± 0.017	0.286 ± 0.031
1583	0.702 ± 0.020	0.384 ± 0.029	0.756 ± 0.019	0.301 ± 0.035
1600	0.735 ± 0.017	0.430 ± 0.022	0.806 ± 0.022	0.363 ± 0.039
1613	0.806 ± 0.020	0.420 ± 0.025	0.880 ± 0.024	0.387 ± 0.043
1633	0.904 ± 0.017	0.403 ± 0.017	0.980 ± 0.020	0.412 ± 0.036
1650	0.915 ± 0.020	0.429 ± 0.020	1.003 ± 0.024	0.451 ± 0.043

daría lugar, mediante aplicación del método de los mínimos cuadrados, a un coeficiente de correlación igual a $r = 0.959$.

La ley de crecimiento estático en nuestro material resulta ser, pues:

$$\bar{d}^3 = \bar{d}_0^3 + Ct \tag{5}$$

donde d_0 es el tamaño medio inicial de grano; t , el tiempo de recocido; y C , una constante dependiente de la temperatura (generalmente a través de una función de tipo Arrhenius [8]):

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{Q'}{kT}\right) \tag{6}$$

donde C_0 es un factor preexponencial; Q' , es la energía de activación correspondiente K .

Con el objetivo de comprobar si esta dependencia Arrhenius es válida en nuestro material, se ha representado el tamaño medio de grano (a escala logarítmica) frente a la inversa de la temperatura de recocido (figura 3), para un mismo tiempo de recocido (1 hora). A partir del ajuste por el método de los mínimos cuadrados, se puede afirmar que una ley Arrhenius da cuenta de forma satisfactoria de la dependencia con la

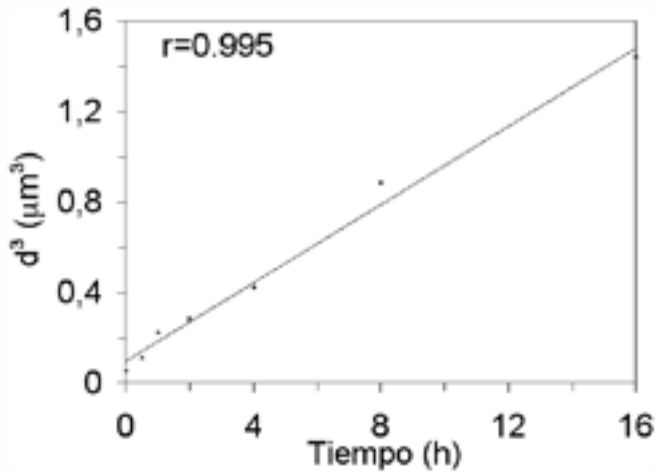


Fig. 2.- Tamaño medio de grano de las muestras estudiadas frente al tiempo de recocido, a una temperatura $T = 1550\text{ }^\circ\text{C}$. Se incluye el coeficiente de correlación de la recta de mejor ajuste por el método de mínimos cuadrados.

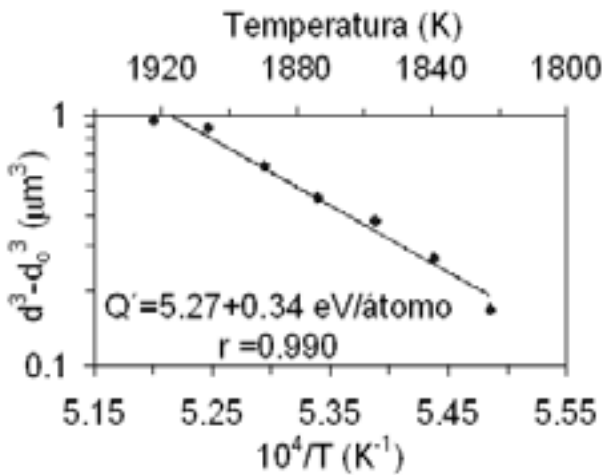


Fig. 3- Variación del tamaño medio de grano con la temperatura en muestras recocidas durante 1 hora. Se incluye el coeficiente de correlación r de la recta de mejor ajuste por el método de mínimos cuadrados, así como la energía de activación Q' calculada a partir de la pendiente de dicha recta.

temperatura, con una energía de activación para el crecimiento estático $Q' = 5.27 \pm 0.34\text{ eV / átomo}$.

Conforme a la literatura, estos resultados pueden explicarse por la existencia de segregación de itrio en el borde de las fronteras de grano [8-10]. La constante C es proporcional al coeficiente de difusión en volumen [8] puesto que, como puede observarse, la energía de activación Q' está en buen acuerdo con la difusión catiónica en volumen en la circona itriada [11]; i.e. con la energía de activación que aparece en la ecuación de fluencia (3). La medida del crecimiento estático del tamaño de grano es, por tanto, un método útil para la determinación de energías de activación.

3.2 Ensayos mecánicos a alta temperatura

En la figura 4 se muestra una curva tensión-deformación de un experimento típico realizado a $T = 1450\text{ }^\circ\text{C}$, en muestras con un tamaño de grano medio en torno a $1\text{ }\mu\text{m}$. Los cambios realizados en la velocidad de compresión impuesta al sistema han permitido calcular los exponentes de tensión correspondientes, tal como se describió previamente en el texto. El hecho relevante en estos ensayos radica en los valores de dicho parámetro: los exponentes de tensión obtenidos son sistemáticamente inferiores a $n = 2$, aproximándose a dicho valor al aumentar la velocidad de deformación del ensayo. Este resultado es común a todos los experimentos realizados en el rango de temperaturas de trabajo. La existencia de esta dependencia del exponente de tensión con la velocidad de deformación a la que transcurre el ensayo se pone de manifiesto en la figura 5, en la que de forma explícita se representa el valor de n frente a la velocidad de deformación. Puede observarse que los datos ajustan bien a una dependencia

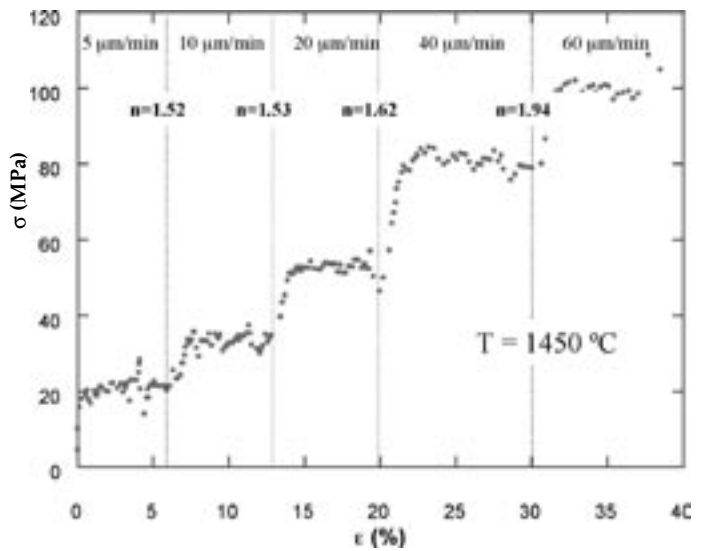


Fig. 4- Curva tensión-deformación a temperatura constante $T = 1450\text{ }^\circ\text{C}$, para una muestra tipo recocida a $T = 1650\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora (tamaño medio de grano aproximadamente igual a $1\text{ }\mu\text{m}$).

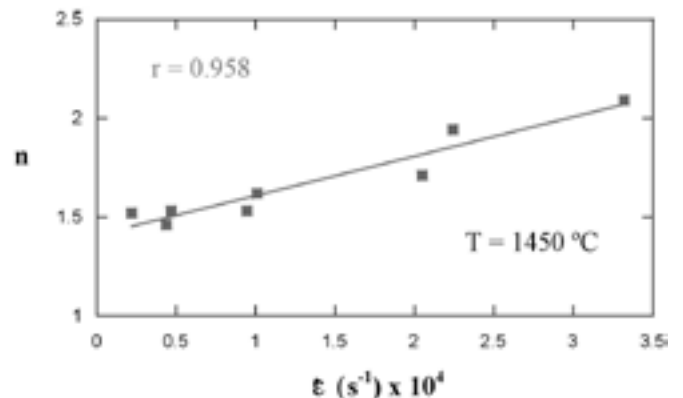


Fig. 5- Dependencia del exponente de tensión con la velocidad de deformación para muestras recocidas a $T = 1650\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora, deformadas a $1450\text{ }^\circ\text{C}$. La recta de mejor ajuste presenta un coeficiente de correlación $r = 0.958$.

lineal entre el valor del exponente de tensión y la velocidad de deformación previa al salto correspondiente efectuado en su determinación.

3.3 Microestructura de las muestras deformadas

En la figura 6, se representa una micrografía MEB de una muestra tipo deformada aproximadamente un 70% en un ensayo a velocidad de compresión constante ($v=2 \mu\text{m}/\text{min}$), a $T = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$. Se ha verificado que la microestructura es independiente de la dirección del corte, obteniéndose siempre valores similares (dentro del error experimental) para el tamaño medio de grano y el factor de forma, coincidentes con los medidos en la muestra previamente a la deformación.

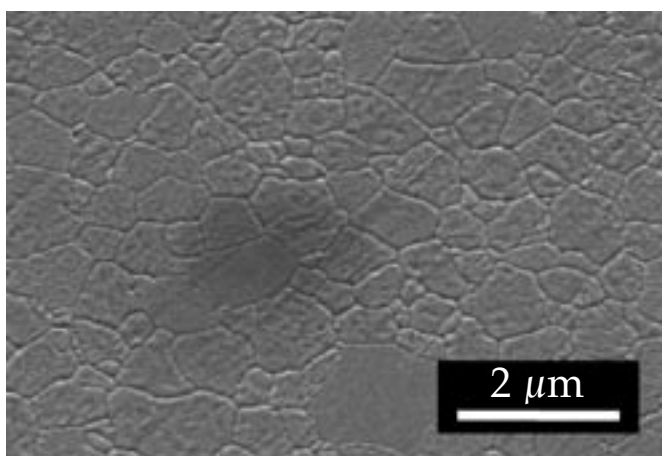


Fig. 6- Micrografía MEB correspondientes a una muestra recocida a $T = 1650 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora, deformada aproximadamente un 70% en un ensayo a $1450 \text{ }^\circ\text{C}$.

El estudio sistemático de la distribución de tamaño de grano de las muestras deformadas descarta la existencia de crecimiento dinámico de grano durante los ensayos mecánicos. Por tanto, las observaciones MEB en muestras deformadas nos indican que no hay evolución microestructural en las muestras ensayadas. Este hecho es consistente con un mecanismo de deformación por deslizamiento de fronteras de grano, independientemente del valor medido del exponente de tensión. En consecuencia, puede inferirse que no existe una correlación entre el valor del exponente de tensión y el DFG como mecanismo generador de la deformación plástica. Tal ambivalencia existe en la literatura: la ecuación constitutiva de la plasticidad de la YTZP generalmente aceptada (3) es una versión modificada del modelo original de Ashby-Verrall (en el que el exponente de tensión es igual a la unidad), admitiendo un exponente empírico de $n = 2$.

En este material, para tamaños de grano suficientemente pequeños ($0.2 - 0.3 \mu\text{m}$), está bien descrita una transición desde el valor $n = 2$ hacia valores superiores a $n = 3$ en el rango de bajas tensiones (o bajas velocidades de deformación, por consiguiente) [1]. Sin embargo, el régimen de valores inferiores a $n = 2$, descrito en este trabajo, no estaba aún documentado.

Así mismo, es necesario dilucidar por qué el exponente de tensión se aproxima al valor $n = 2$ al aumentar la tensión aplicada. Varias alternativas son posibles. Por un lado, al

aumentar la tensión, se generan dislocaciones en el interior de los granos. Sin embargo, como se ha indicado en [4], la tensión necesaria para activar dislocaciones en monocristales de composición idéntica y en condiciones de trabajo similares a las empleadas en este estudio, es superior en un factor 4 a las utilizadas para deformar estos policristales; y por otro lado, en el régimen de altas tensiones, se activa el movimiento coordinado de los granos, dando lugar a un DFG cooperativo [12]. Decidir entre ambas alternativas es objeto de intenso estudio actualmente, y trataremos de dar luz haciendo MET de las muestras deformadas.

4. CONCLUSIONES

Se ha encontrado una ley cúbica para el crecimiento estático de grano con una energía de activación $Q' = 5.27 \pm 0.34 \text{ eV / átomo}$, en buen acuerdo con los valores de la energía de activación del coeficiente de difusión catiónica en volumen.

Se ha determinado una dependencia lineal entre el exponente de tensión y la velocidad de deformación de los ensayos mecánicos en las muestras de YTZP con tamaños de grano aproximadamente igual a $1 \mu\text{m}$. Los exponentes de tensión son sistemáticamente inferiores a 2, y se aproximan a este valor numérico al aumentar la velocidad de deformación. A pesar de este hecho experimental, la microestructura de las muestras deformadas permanece invariable, en consonancia con un mecanismo de DFG. El mecanismo de acomodación en estas condiciones resta aún por dilucidar.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación recibida por el Ministerio de Educación, Ciencia y Cultura a través de los proyectos de investigación MAT2000-0622 y MAT2003-04199-CO2-O2.

BIBLIOGRAFÍA

- 1- M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez, A. Bravo-Leon. "Superplastic flow of fine-grained yttria-stabilized zirconia polycrystals: constitutive equation and deformation mechanisms". *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 2761-2776 (1998).
- 2- A. Ball and M. M. Hutchinson. "Superplasticity in the Aluminium-Zinc Eutectoid". *Metal Science Journal* n°3, pp. 1-7 (1969).
- 3- K. Morita and K. Higara. "Critical assesment of high-temperature deformation and deformed microstructure in high-purity tetragonal zirconia containing 3 mol % yttria". *Acta Mater.* **50** 1075-1085 (2002).
- 4- A. Muñoz-Bernabé, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez and F. Wakai. "Plastic anisotropy of YTZ single crystals". *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** 2609-2614 (2002).
- 5- S. K. Kurtz, S. K. and F. M. A. Carpay. "Microstructure and normal grain growth in metals and ceramics. Part I. Theory". *J. Appl. Phys.* **51** [11] 5725-5744 (1980).
- 6- S. K. Kurtz, S. K. and F. M. A. Carpay. "Microstructure and normal grain growth in metals and ceramics. Part II. Experiment". *J. Appl. Phys.* **51** [11] 5745-5754 (1980).
- 7- J. P. Poirier, "Creep of crystals". Cambridge University Press, London (UK) (1983).
- 8- R. J. Brook. "The impurity-drag effect and grain growth kinetics". *Scripta Metal.* **2** 375-378 (1968).
- 9- C. Lorenzo-Martín. Tesis Doctoral: "Nuevos avances en el estudio de la plasticidad a alta temperatura de nanocerámicos de circona dopada con itria". 20 Mayo 2004. Universidad de Sevilla.
- 10- J. W. Cahn. "The impurity-drag effect in grain boundary motion". *Acta Metal.* **10** 789-798 (1962).

11- M. Kilo, M. Weller, G. Borchardt, B. Damson, S. Weber y S. Scherrer. "Cation mobility in Y_2O_3 - and CaO- stabilised ZrO_2 studied by tracer diffusion and mechanical spectroscopy". Defect and Diffusion Forum Vols. 194-199 (2001), pp. 1039-1044.

12- M. Zelin and A. Mukherjee. "Cooperative grain boundary processes in superplastic flow". Materials Science Forum 447-448 41-48 (2004).

Recibido: 09.01.05

Aceptado: 14.03.05

