

## Deformación plástica de compuestos mullita/óxido de itrio

A. RAMÍREZ DE ARELLANO LOPEZ<sup>1</sup>, J.J. MELÉNDEZ MARTINEZ<sup>1</sup>,  
J.L. ROUTBORT<sup>2</sup>, T.A. CRUSE<sup>2</sup>, R.E. KORILATA<sup>2</sup>, K.C. GORETTA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Depto. de Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla, Sevilla, España.

<sup>2</sup>Energy Technology Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, EE.UU.

Los compuestos a partir de mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) presentan unas magníficas propiedades mecánicas y térmicas. Las mismas características que hacen de la mullita resistente a la deformación plástica, dificultan su densificación. El óxido de itrio es uno de los aditivos más utilizados para reducir la temperatura de sinterización de la mullita. Adicionalmente la presencia de silicatos vítreos (en este caso  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) incrementan la ductilidad. En esta investigación se han usado muestras de mullita con diversas cantidades de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (0%, 5% y 9% en peso). Los detalles sobre el procesado y caracterización de los compuestos han sido objeto de una publicación previa. Se ha estudiado comparativamente la ductilidad de estos materiales mediante experimentos de deformación en compresión a alta temperatura. Los ensayos se han desarrollado entre 1300 y 1400°C, en atmósfera de aire, cubriendo un rango de tensiones de compresión entre 0.69 y 34.4 MPa.

*Palabras clave: mullita, óxido de itrio, deformación plástica, microestructura*

### Plastic Deformation of Mullite/Yttria Composites

Mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) based composites have excellent mechanical and thermal properties. The same characteristics that give mullite good resistance to plastic deformation also make its sintering difficult. Yttria is one of the most commonly used additives to reduce sintering temperatures in mullite. Additionally vitreous silicates ( $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) could improve ductility. In this work we have used mullite samples with various amounts of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (0, 5 and 9 wt.%). Details of processing and characterization of these composites have been the subject of a previous publication. We have compared the ductility of these composites by means of compressive deformation tests at elevated temperatures. Creep tests were performed at temperatures between 1300 and 1400°C, in air, in a stress range of 0.69 to 34.5 MPa.

*Key words: mullite, yttria, plastic deformation, microstructure*

## 1.- INTRODUCCIÓN

La mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) es una cerámica estructural que ha encontrado importantes aplicaciones como refractario. La mullita presenta excelentes propiedades a alta temperatura: estabilidad química, baja conductividad térmica, resistencia a choques térmicos, resistencia a la deformación plástica, etc.

La literatura sobre el procesado de la mullita es extensa<sup>1-7</sup>. Precisamente, las buenas propiedades mecánicas de la mullita a alta temperatura dificultan su sinterizado. Normalmente la mullita se sinteriza a temperaturas próximas a 1650°C durante varias horas, obteniéndose altas densidades finales. El uso de aditivos puede reducir la temperatura de sinterizado mediante la formación de líquidos a partir de la reacción de los aditivos con la mullita a alta temperatura. Adicionalmente, la presencia de vidrios remanentes en las cerámicas estructurales puede incrementar su ductilidad de cara a dar a los materiales formas complejas<sup>8</sup>.

En el caso de la mullita, a partir de una exhaustiva revisión bibliográfica<sup>1-7</sup> y algunas pruebas preliminares, el aditivo elegido en este estudio fue óxido de itrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Con este aditivo la mullita sinteriza por fase líquida, como cabe esperar a par-

tir del diagrama de fases del sistema ternario  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ , que ha sido publicado en un trabajo reciente<sup>9</sup>.

En un sistema de micromorfología análoga a la mullita, como es el  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , está bien documentado que la adición de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  mejora la sinterización mediante la formación de líquidos<sup>10-12</sup>. A posteriori, la cristalización de la fase secundaria (fundamentalmente  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) mediante tratamiento térmico da lugar a unas propiedades mecánicas mejores que las del material con fase secundaria en estado amorfo<sup>6,11,13,14</sup>.

El objetivo fundamental de este trabajo es conocer el efecto que la presencia de fases vítreas tiene sobre la deformación plástica de la mullita policristalina en un rango típico de alta temperatura, y en particular como evoluciona la ductilidad.

Existe un buen número de trabajos sobre las propiedades mecánicas a alta temperatura de distintos tipos de mullita. Algunos ejemplos son los trabajos sobre la fluencia en flexión<sup>15-19</sup>, tracción<sup>20</sup> y compresión<sup>21-28</sup>. La atención específica al comportamiento de materiales con fases secundarias vítreas bien controladas ha sido menor.

Los datos de fluencia suelen ajustarse mediante una ecua-

ción semi-fenomenológica del tipo:

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

donde  $\dot{\epsilon}$  es la velocidad de deformación,  $\sigma$  es la tensión,  $n$  es el exponente de tensión,  $Q$  es la energía de activación,  $R$  la constante de los gases y  $T$  es la temperatura. Los mecanismos de deformación que se proponen en cada caso han de ser compatibles tanto con los valores de los parámetros  $n$  y  $Q$  que se determinen, como con la evolución microestructural observada.

## 2.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 2.1.- Fabricación de especímenes y aspectos microestructurales

La fabricación de las muestras tuvo lugar en la *Energy Technology Division* de *Argonne National Laboratory*. Los detalles del proceso pueden encontrarse en una publicación previa<sup>29</sup>.

Muy resumidamente, la mullita se fabricó mediante técnicas sol-gel. Se empleó  $\text{SiO}_2$  coloidal (Alfa Aesar, 0.02  $\mu\text{m}$ ) para preparar el sol de  $\text{SiO}_2$  y boemita ( $\gamma\text{-AlOOH}$ , Alcoa Hi-Q 10) para el sol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El aditivo de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Sigma Aldrich Corp., 1  $\mu\text{m}$ ) se añadió al sol del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las cantidades adecuadas (polvos con 0%, 5% y 9% en peso del aditivo). Para reducir el pH a 3, a la mezcla de los dos preparados se le añadió ácido nítrico, y posteriormente se obtuvo un gel mediante calentamiento en aire a 80°C durante 24 h. A continuación, el gel se molió y calcinó en aire a 1000°C durante 2 h. El producto se mezcló con alcohol isopropílico y se molió con bolas durante 24 h. Las muestras para deformación se prepararon en frío mediante compresión uniaxial de los polvos, con una presión de 175 MPa, y luego se sinterizaron sin carga, en aire, a 1550°C durante 3 h. La forma final de las muestras era cilíndrica con un diámetro aproximado de 3 mm.

La densidad final de las muestras con 0% (mullita SP), 5% (mullita 5G) y 9% (mullita 9G) de aditivo fue del 90, 98 y 95% de la teórica respectivamente. Resulta evidente que la adición de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  incrementa la densidad final.

En principio, este proceso debe dar lugar a mullita estequiométrica, aunque se espera que en las muestras 5G y 9G, la mullita sea rica en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , al reaccionar parte del  $\text{SiO}_2$  con el  $\text{Y}_2\text{O}_3$  para formar el silicato  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ <sup>9,30</sup>, que se identificó en muestras recristalizadas mediante difracción de rayos X<sup>29</sup>.

Los estudios microestructurales se realizaron esencialmente por medio del microscopía electrónica de barrido (MEB), transmisión (MET), y de alta resolución (METAR). En la publicación previa antes citada<sup>29</sup> se puede encontrar una primera evaluación de la microestructura de los compuestos. Los granos de mullita tienen una morfología típicamente alargada. El tamaño de grano se estimó mediante el estudio de muestras pulidas y atacadas térmicamente en aire a 1450°C. El valor obtenido es aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  para los tres tipos de materiales que estudiamos.

Por otra parte, a partir del 5 y 9% en peso de aditivo, las muestras 5G y 9G contienen respectivamente un volumen parcial de fase secundaria del 7 y 12%, que se midió mediante análisis de imágenes de microfotografías de MEB, por lo que fundamentalmente se mide la contribución en volumen de los paquetes de fase secundaria en los puntos triples. El carácter no cristalino de esta fase secundaria se confirmó para este estudio mediante MET (figura 1), y mediante METAR (figura 2).

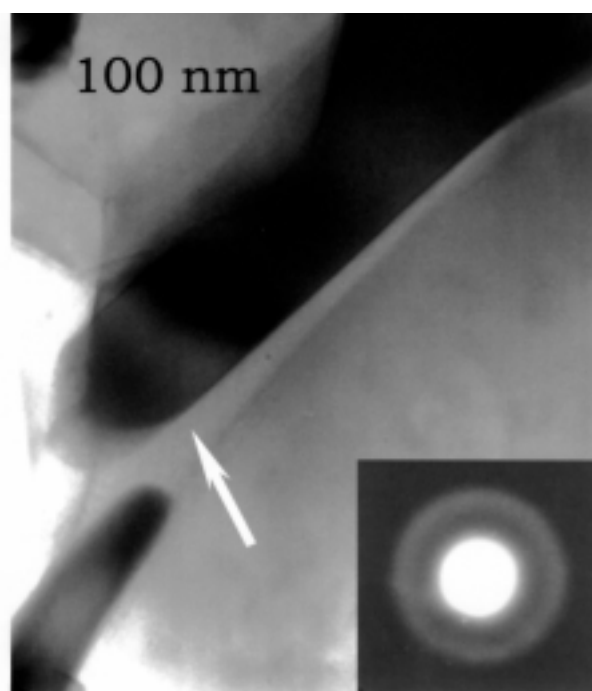


Figura 1. Análisis mediante MET de mullita 5G. El patrón de difracción corresponde a la fase amorfa acumulada en un paquete intergranular.

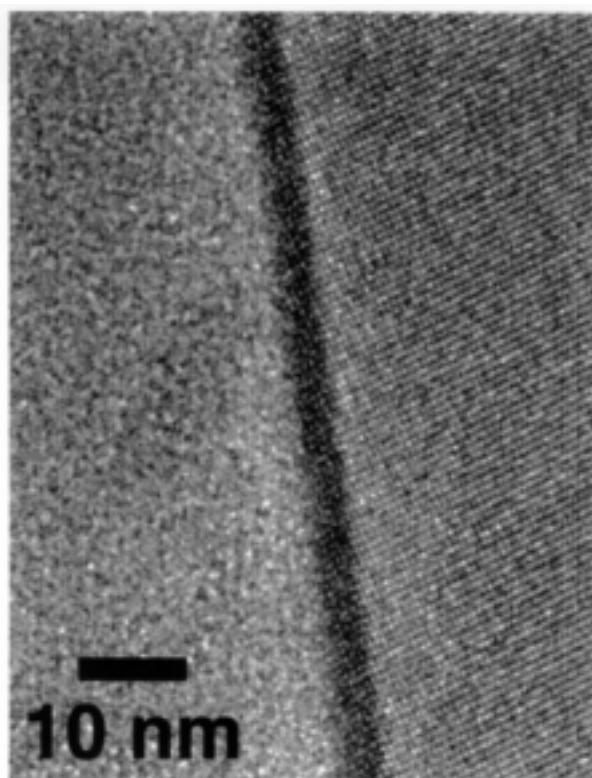


Figura 2. Análisis mediante METAR de mullita 5G. Se observa la frontera de grano con una capa vitrea entre dos granos de mullita.

**2.2.- Deformación plástica**

Se realizó un conjunto de ensayos de fluencia en compresión en atmósfera de aire. El dispositivo experimental<sup>31</sup>, perteneciente al Grupo de Propiedades Mecánicas de Sólidos de la Universidad de Sevilla, permite aplicar cargas de compresión constantes a temperaturas estables.

Los especímenes cilíndricos fueron cortados con sus bases planas y paralelas, con un altura aproximada de 5 mm. Las tensiones verdaderas aplicadas en nuestro estudio han variado entre los 0.69 y 11.50 MPa para los compuestos 5G y 9G, y entre 7.30 y 34.4 MPa para la mullita SP. Las velocidades de deformación verdaderas se han medido en el estado estacionario.

La dependencia de  $\dot{\epsilon}$  frente a la T se estudió mediante cambios de temperatura a carga constante. Se estudiaron para todas las muestras los saltos 1300 a 1350°C y 1350 a 1400°C.

La determinación de la sensibilidad de  $\dot{\epsilon}$  frente a  $\sigma$  se estudió a 1400°C. No se siguió en general un patrón determinado de incremento de carga. Los saltos de tensión han sido tanto negativos como positivos, sin que ello parezca tener un efecto sobre las tendencias apreciadas en los experimentos.

**3.- RESULTADOS**

Las deformaciones totales de los ensayos fueron diversas. La mullita SP se deformó un 11.7 % sin rotura, bajo una tensión máxima de 34.4 MPa, que resultó en una velocidad de deformación del orden de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . El compuesto 5G se deformó hasta un 53% sin rotura a tensiones bajas. Sin embargo para tensiones superiores a 11 MPa se detecta una aceleración progresiva de la velocidad de deformación, que acaba en rotura del espécimen por una grieta diagonal. Similar comportamiento se encuentra en el compuesto 9G. A tensiones inferiores a aproximadamente 10 MPa, la deformación total alcanzó un 32%. A tensiones superiores a la citada se produce también aceleración y rotura, independientemente de la deformación. Las velocidades de deformación estacionarias más altas alcanzadas por los compuestos 5G y 9G fueron del orden de  $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  y  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  respectivamente. Estos resultados corresponden a ensayos cuya temperatura final era 1400°C, no habiéndose estudiado la dependencia de este fenómeno con la temperatura.

La sensibilidad de la velocidad de deformación frente a los cambios de temperatura se caracteriza típicamente por medio de la energía de activación Q, como se indicó en la Introducción. En el caso de los materiales de este estudio, se encuentran marcadas diferencias entre el material monolítico SP, y los compuestos. Como se ve en la Tabla I, la energía de activación de la mullita SP presenta un valor en torno a los 385 kJ.mol<sup>-1</sup>, mientras que los compuestos resultan en valores de Q mucho más altos, superándose los 2000 kJ.mol<sup>-1</sup> en el caso de la mullita 9G. Para facilitar la discusión de estos datos, en la Tabla I hemos incluido para los distintos materiales, a 1400°C, bajo tensiones comparables.

Por último, la relación entre la velocidad de deformación y la tensión a 1400°C se resume en la gráfica de la figura 3. A esta temperatura, la mullita SP se deforma en torno a 2.5 órdenes de magnitud más lentamente que la mullita 5G. A su vez, ésta se deforma aproximadamente a la mitad de velocidad de deformación de la mullita 9G.

Tanto para la mullita 5G como para la 9G se puede definir un rango de tensiones por debajo de la "tensión crítica" (~ 10

TABLA I. ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN PARA DISTINTOS SALTOS DE TEMPERATURA A LA TENSIÓN CONSTANTE QUE SE INDICA. COMO REFERENCIA, EN CURSIVA, SE APORTA EL VALOR DE A 1400°C, BAJO TENSIONES ANÁLOGAS.

Muestra	$\Delta T$ ó T (°C)	$\sigma$ (MPa)	Q (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\dot{\epsilon}$ (s <sup>-1</sup> )
Mullita SP	1350-1300	15.3	381.2	
	1400-1350	15.3	389.5	
	<i>1400</i>	<i>7.3</i>		<i>7.8 x 10<sup>-8</sup></i>
Mullita 5G	1350-1300	15.5	1622.6	
	1400-1350	4.1	1953.1	
	<i>1400</i>	<i>8.4</i>		<i>3.8 x 10<sup>-5</sup></i>
Mullita 9G	1350-1300	15.3	1420.7	
	1400-1350	8.4	2343.8	
	<i>1400</i>	<i>8.4</i>		<i>9.6 x 10<sup>-5</sup></i>

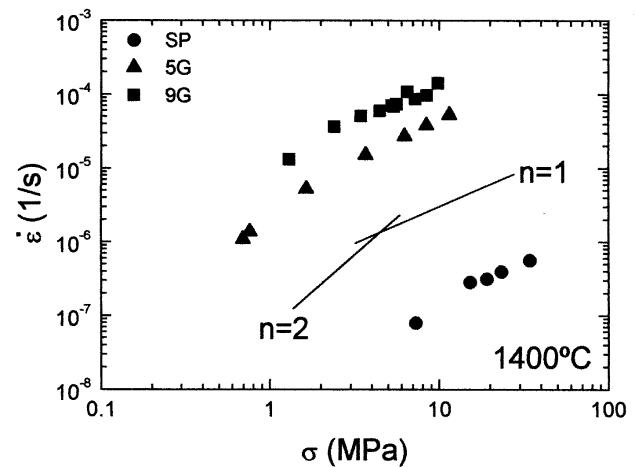


Figura 3. Velocidad de deformación frente a la tensión de compresión aplicada en los experimentos realizados a 1400°C, en atmósfera de aire. Se han marcado como referencia las pendientes correspondientes a exponentes de la tensión 1 y 2 (ecuación 1).

MPa) de rotura de las muestras, en el que el exponente de tensión, n, de la ecuación (1), tomó un valor del orden de la unidad (entre 2 y 10 MPa, aproximadamente). También  $n \approx 1$  fue el resultado obtenido para la mullita SP para todo el rango de tensiones estudiado. Sin embargo, bajo tensiones inferiores a 2 MPa, los dos compuestos muestran una mayor sensibilidad a los cambios de tensión, que se pone de manifiesto en un exponente de tensión próximo a 2.

A pesar de la importante cantidad de deformación, la microestructura de las muestras se mantiene estable durante los ensayos (figura 4). No se ha apreciado un significativo aumento del tamaño de grano, ni cavidades o daños, aparte de la grieta principal diagonal que ocurre cuando los compuestos se cargan con tensiones por encima de la crítica. La fase secundaria sigue siendo vítrea después de los ensayos.

#### 4.- DISCUSIÓN

Los principales resultados de este estudio, en cuanto a la plasticidad que presentan las muestras de mullita a alta temperatura, se pueden resumir en los siguientes puntos:

- A 1400°C las muestras 5G y 9G pueden ser deformadas al menos hasta un 53% y 32% respectivamente sin rotura, con velocidades de deformación máximas en torno a  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , manteniéndose la estabilidad microestructural, siempre que la tensión sea inferior a un valor crítico ( $\sim 10 \text{ MPa}$  a 1400°C).

- La presencia de fases secundarias vítreas en la mullita da lugar a un cambio sustancial de la sensibilidad de la velocidad de deformación con la temperatura. Frente a energías de activación de unos pocos cientos de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para la mullita SP, los compuestos 5G y 9G presentan valores de  $Q$  por encima de los 1400  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- Como consecuencia de lo anterior, las diferencias en velocidades de deformación para materiales sin y con fase vítrea varían con la temperatura, de un factor 2 a 1300°C a más de 2.5 órdenes de magnitud a 1400°C. Sólo a esta temperatura, comienzan a diferenciarse los comportamientos de los compuestos 5G y 9G, deformándose el segundo a velocidades un factor 2 más rápidas que el primero.

En principio pues, los aditivos “formadores de vidrio”, como es el caso del  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , ofrecen unos resultados prometedores en cuanto al incremento de la ductilidad, eligiendo adecuadamente las condiciones de trabajo (rango de temperaturas y tensiones). Sin embargo, los puntos anteriores merecen además ser discutidos teniendo en cuenta el papel que la evolución de las propiedades de la fase secundaria con la temperatura, y su influencia final sobre la respuesta de los compuestos.

##### 4.1.- Mullita SP

En este trabajo, el valor del exponente de tensión de la mullita monolítica, en torno a la unidad, coincide con un buen número de resultados experimentales, que se pueden encontrar en la literatura<sup>15-28</sup>. La mayor parte de los autores han estado de acuerdo hasta la fecha en que la fluencia de la mullita tiene lugar por deslizamiento de fronteras de grano. Sin embargo, la enorme disparidad de valores de la energía de activación (400-1000  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ha complicado la aplicación e interpretación de los modelos clásicos de acomodación por difusión<sup>15-17, 19, 22-28</sup>.

Más recientemente, algunos autores<sup>19,24,26,32</sup>, han propuesto que el mecanismo de acomodación de solución-reprecipitación (como el debido a Wakai<sup>33</sup>, el más comúnmente citado en la literatura) podría ser el activo en la mullita. Por un lado, la disparidad en  $Q$  quedaría explicada en el modelo de solución-reprecipitación por la gran sensibilidad de los pasos limitadores del proceso (disolución, transporte y reprecipitación) a cantidades muy pequeñas de impurezas, de difícil eliminación en la mullita<sup>7</sup>. Por otro, el valor de  $n \approx 1$  es compatible con las predicciones del modelo de Wakai para los casos en los que la densidad de escalones de precipitación es constante.

Hasta este punto, aun estando nuestro valor de  $Q$  ligeramente por debajo de los 400  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , podemos considerar que nuestros resultados se encuentran aproximadamente dentro de los márgenes anteriores, por lo que su interpretación puede ser la misma.

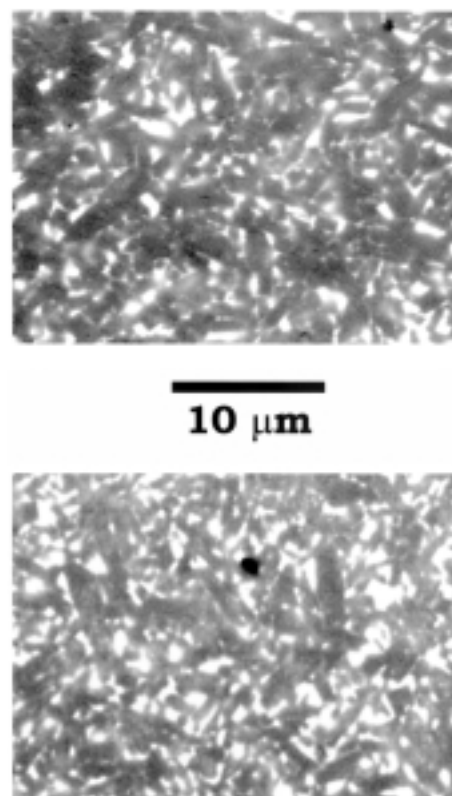


Figura 4. Microfotografías MEB, empleando electrones retrodispersados para incrementar el contraste entre la fase intergranular, rica en itrio (blanco intenso), y los granos de mullita (gris). Corresponden a una muestra de mullita 5G (a) sin deformar y (b) deformada un 53%. No se observan daños, ni cambios microestructurales significativos.

##### 4.2.- Mullitas 5G y 9G

El comportamiento de estos compuestos está claramente dominado por la presencia de fases amorfas. A la vista de las diferencias de los valores de  $Q$  entre estos compuestos y la mullita SP se procedió a un Análisis Térmico Diferencial de los polvos preparados para el sinterizado (muestra 9G) en el rango de temperaturas de este estudio. El análisis puso de manifiesto una endoterma marcada en torno a 1340°C, que podría estar relacionada con la fusión de las capas finas y paquetes de fase secundaria. Es preciso indicar que el  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  puro tiene una temperatura de fusión “en volumen” de aproximadamente 1775°C<sup>29</sup>, aunque no hemos encontrado datos sobre esta propiedad cuando la morfología del material es la de capas nanométricas o paquetes micrométricos en el seno de un refractario como la mullita, y sin duda con impurezas de Al. La súbita disminución de la viscosidad de la fase secundaria explicaría la divergencia de las velocidades de deformación medidas en los compuestos y en la mullita SP al aumentar la temperatura por encima de los 1350°C, que se manifiesta en las diferencias en las energías de activación que hemos medido.

A 1400°C, los altos valores de la deformación total, sin cambios microestructurales, sugieren que el mecanismo de deformación es deslizamiento de las fronteras de grano<sup>8</sup>. El comportamiento de los compuestos es similar a otros sistemas superplásticos, como el óxido de circonio itriado con vidrios intergranulares<sup>33-35</sup> o el nitruro de silicio ( $\text{SiAlON}$ )<sup>36,37</sup>.

Por ejemplo, en el caso del óxido de circonio itriado, a

1350°C, se observa un aumento de la velocidad de deformación de aproximadamente 3 órdenes de magnitud debido a la presencia de un 5% en peso de vidrio, sin que cambie el exponente de tensión<sup>33,34</sup>. En estos trabajos, este exponente evoluciona desde valores en torno a 2 (o superiores) a tensiones bajas hasta valores en torno a 1 a tensiones altas, al igual que en nuestro trabajo. El modelo de Wakai explica este comportamiento por un cambio con la tensión del mecanismo microscópico que controla la acomodación. A tensiones bajas el proceso que controla la velocidad de deformación sería la reacción en la intercara<sup>33,38</sup>, mientras que a tensiones más altas el mecanismo más lento sería la difusión del soluto en las fases vítreas intergranulares<sup>33</sup>.

En el caso del nitruro de silicio<sup>8</sup>, el régimen controlado por reacción en la intercara suele estar ausente, detectándose una evolución con tensiones crecientes desde valores con  $n \geq 1$  (similar al caso ya descrito) a valores  $n \approx 0.5$ , que se interpretan por una dependencia de las propiedades de la fase vítrea sobre la tensión aplicada, en concreto, un aumento de la viscosidad de la misma (*shear thickening*)<sup>39</sup>.

## 5.- CONCLUSIONES

La presencia de vidrios en la mullita sólo altera de forma significativa su ductilidad para temperaturas suficientemente elevadas: por encima de la temperatura a la que la fase secundaria amorfa se hace líquida. A temperaturas más bajas que ésta, la velocidad de deformación de la mullita monolítica es análoga a la de los compuestos con cantidades del 5 y 9% en peso de aditivos. Por el contrario, a temperaturas más altas los compuestos pueden deformarse a velocidades de deformación más elevadas que el monolito, aunque se ha detectado una tensión crítica por encima de la cual se produce la rotura de los especímenes con fase vítrea. Existe pues una clara correlación entre la respuesta plástica del material y la evolución con la temperatura de la viscosidad y propiedades de la fase vítrea.

Continuaciones naturales de este trabajo deben estudiar:

- El efecto de la re-cristalización de la fase amorfa, lo que se puede conseguir mediante un tratamiento térmico adecuado<sup>14</sup>. Se espera que la recristalización de lugar a la mejora de la propiedades mecánicas a temperatura ambiente, al igual que sucede en el nitruro de silicio<sup>11</sup>.

- La posibilidad de deformar superplásticamente policristales de micromorfología granular alargada, como es el caso de la mullita, puede usarse, en combinación con la re-cristalización que acabamos de mencionar, para conseguir materiales con textura<sup>40</sup>, en los que la rotación y alineamiento de los granos alargados durante la deformación cree un efecto de mejora de la tenacidad y la resistencia a la rotura.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó en la Universidad de Sevilla con el patrocinio del Proyecto CICYT MAT97-1007-C02, y una beca IBERDROLA para el Dr. Jules L. Routbort. El trabajo en Argonne National Laboratory se realizó bajo los auspicios de Defense Advanced Research Projects Agency, Department of Energy Interagency Agreement, contrato W-31-109-Eng-38.

This work was supported in Universidad de Sevilla by CICYT Project MAT97-1007-C02, and an IBERDROLA grant for Dr. Jules L. Routbort. Work in Argonne National Laboratory supported by the Defense Advanced Research Projects Agency, Department of Energy Interagency Agreement, Contract W-31-109-Eng-38.

## BIBLIOGRAFÍA

1. H. Schneider, K. Okada, J. A. Park, *Mullite and Mullite Ceramics*, Wiley, West Sussex, R.U., 1994
2. S. H. Hong, G. L. Messing, "Anisotropic Grain Growth in Diphasic-Gel-Derived Titania-Doped Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 1269-1277 (1998).
3. T. Mitamura, H. Kobayashi, N. Ishibashi, T. Akiba, "Effects of Rare Earth Oxide Additions on the Sintering of Mullite", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **Int. Ed.** **99**, 339-344 (1991).
4. R. G. Chandran, B. K. Chandrashekar, C. Ganguly, K. C. Patil, "Sintering and Microstructural Investigations on Combustion Processed Mullite", *J. Euro. Ceram. Soc.* **16**, 843-849 (1996).
5. C. Hwang, D. Fang, "Effects of  $Y_2O_3$  Additions on the Sinterability and Microstructure of Mullite (Part I)", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **Int. Ed.** **100**, 1141-1146 (1992).
6. D. Fang, C. Hwang, "Effects of  $Y_2O_3$  Additions on the Sinterability and Microstructure of Mullite (Part II)", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **Int. Ed.** **101**, 322-326 (1993).
7. C. Baudin, M. P. Villar, "Influence of Thermal Aging on Microstructural Development of Mullite Containing Alkalis", *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 2741-45 (1998).
8. F. Wakai, N. Kondo, Y. Shinoda, "Ceramics Superplasticity", *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **4**, 461-465 (1999)
9. U. Kolitsch, H. J. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger, "Phase Equilibrium and Crystal Chemistry in the  $Y_2O_3$ - $AlPO_4$ - $SiO_2$  System", *J. Mater. Res.* **14**, 447-455 (1999)
10. R. K. Govila, "Strength Characterization of Yttria-Doped Sintered Silicon Nitride", *J. Mater. Sci.* **20**, 4345-4353 (1985)
11. A. Tsuge, K. Nishida, M. Komatsu, "Effects of Crystallizing the Grain-Boundary Glass Phase on the High-Temperature Strength of Hot-Pressed  $Si^3N^4$  Containing  $Y_2O_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* **58**, 323-326 (1975)
12. D. R. Clarke, G. Thomas, "Microstructure of  $Y_2O_3$  Fluxed Hot-Pressed Silicon Nitride", *J. Am. Ceram. Soc.* **61**, 114-118 (1978)
13. P. A. Trusty, C. B. Ponton, A. R. Boccacini, "Fabrication of Woven Nicalon™ (NL607) SUC Fiber-Yttrium Disilicate CMCs Using Electrophoretic Deposition" en *Ceramic Processing Science (Ceram. Trans. Vol. 83)*, editado por G. L. Messing, F. F. Lange, y S. Hirano (The Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 1999) pp. 391-398
14. C. H. Drummond III, W. E. Lee, W. A. Sanders, J. D. Kiser, "Crystallization and Characterization of  $Y_2O_3$ - $SiO_2$  Glasses", *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **9** (9-10), 1343-1354 (1988)
15. R. A. Penty, D. P. H. Hasselman, "Creep Kinetics of High-Purity, Ultra-Fine Grain Polycrystalline Mullite", *Mater. Res. Bull.* **7**, 1117-1124 (1972)
16. P. A. Lessing, R. S. Gordon, K. S. Mazdiyasi, "Creep of Polycrystalline Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.* **58**, 149-150 (1975)
17. R. Torrecillas, G. Fantozzi, S. de Aza, J. S. Moya, "Thermomechanical Behaviour of Mullite", *Acta Mater.* **45**, 897-906 (1997)
18. H. Ohnishi, K. Maeda, T. Nakamura, T. Kawanami, "High Temperature Mechanical Properties of Mullite Ceramics", *Ceram. Trans.* **6**, 605-612 (1990)
19. P. Descamps, M. Poorteman, F. Cambier, "Thermochemical Properties and Creep of Mullite from Rapidly Quenched Powders", *Key Eng. Mater.* **132-136**, 595-598 (1997)
20. R. Torrecillas, J. M. Calderón-Moreno, J. S. Moya, M. J. Reece, C. K. L. Davies, C. Olagnon, G. Fantozzi, "Suitability of Mullite for High Temperature Applications", *J. Euro. Ceram. Soc.* **19**, 2519-2527 (1999)
21. P. C. Dokko, J. A. Pask, K. S. Mazdiyasi, "High-Temperature Mechanical Properties of Mullite Under Compression", *J. Am. Ceram. Soc.* **60**, 150-155 (1977)
22. E. Tkalec, R. Nass, T. Krajewski, R. Rein, H. Schmidt, "Microstructure and Mechanical Properties of Slip Cast Sol-Gel Derived Mullite Ceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.* **18**, 1089-1099 (1998)
23. A. P. Haynes, R. H. Doremus, "High-Temperature Compressive Creep of Polycrystalline Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 2469-2475 (1991)
24. R. D. Nixon, S. Chevachorenkul, R. F. Davis, T. N. Tieg, "Creep of Hot-Pressed SiC Whisker Reinforced Mullite", *Ceram. Trans.* **6**, 579-603 (1990)
25. Z.-Y. Deng, T. Kobayashi, "Compressive Creep Behavior of SiC Fiber-Reinforced Mullite Matrix Composites", *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **19**, 129-136 (1998)
26. H. Ohira, H. Shiga, M.G.M.U. Ismail, Z. Nakai, T. Akiba, E. Yasuda, "Compressive Creep of Mullite Ceramics", *J. Mater. Sci. Lett.* **10**, 847-849 (1991)
27. X. Carbonneau, C. Olagnon, G. Fantozzi, "Creep and Crack Growth of Zircon and Mullite Based Materials", *Key Eng. Mater.* **161-163**, 627-630 (1999)
28. J. M. Calderón-Moreno, R. Torrecillas, "High Temperature Creep of Polycrystalline Mullite", *Key Eng. Mater.* **132-136**, 587-590 (1997)
29. T. A. Cruse, B. J. Polzin, P. J. Phelan, D. Singh, K. C. Goretta, A. R. de Arellano-López, "Controlled Densification of Mullite for Composite Applications", *Ceram. Trans.* **108**, 463-472 (2000)
30. *Phase Diagrams for Ceramists, 1969 Supplement*, edited by E. M. Levin, C. R. Robbins, and H. F. McMurdie (The Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 1969) p. 165
31. H. Gervais, B. Pellissier, J. Castaing, "Machine de Fluage pour Essais en Compression a Hautes Temperatures de Materieus Ceramiques", *Int. Hautes Temp. Refract.* **15**, 43-47 (1978)
32. F. Wakai, comunicación personal
33. F. Wakai, "Step Model of Solution-Precipitation Creep", *Acta Metall. Mater.* **42**, 1163-72 (1994)
34. M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez, A. Bravo-León, "Superplastic Flow of Fine-Grained Yttria-Stabilized Zirconia Polycrystals: Constitutive Equation and Deformation Mechanisms", *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 2761-76, (1998)
35. Y. Yoshizawa, T. Sakuma, "Role of Grain Boundary Glass Phase on the Superplastic Deformation of Tetragonal Zirconia Polycrystals", *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 3069-73, (1990)
36. S. L. Hwang, I. W. Chen, "Superplastic Forming of SiAlON Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 2575-85, (1994)
37. N. Kondo, T. Ohji, F. Wakai, "Deformation Conditions of  $\beta$ -SiAlON to Achieve Large Superplastic Elongation", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **Int. Ed.** **106**, 1040-42, (1998)
38. E. Artz, M. F. Ashby, R. A. Verral, "Interface-Controlled Diffusional Creep", *Acta Metall.* **31**, 1977-89, (1983)
39. I. W. Chen, S. L. Hwang, "Shear Thickening Creep in Superplastic Silicon Nitride", *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 1073-79, (1992)
40. N. Kondo, T. Ohji, F. Wakai, "Strengthening and Toughness of Silicon Nitride by Superplastic Deformation", *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 713-16, (1998)

Recibido: 16.11.00

Aceptado: 02.03.01