



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA

**CONSIDERACIONES ACERCA DEL PAPEL DE LAS
FRONTERAS DE GRANO EN LA PLASTICIDAD DE LOS
POLICRISTALES DE CERÁMICOS NANOESTRUCTURADOS**

DIRECTORES:

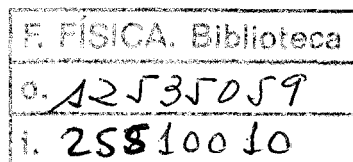
DIEGO GÓMEZ GARCÍA

Profesor Titular de Física de la Materia Condensada

ARTURO DOMÍNGUEZ RODRIGUEZ

Catedrático de Física de la Materia Condensada

H.T.S.-252



Memoria presentada para optar al grado de
Doctor por la Universidad de Sevilla por

EUGENIO ZAPATA SOLVAS

Licenciado en Física

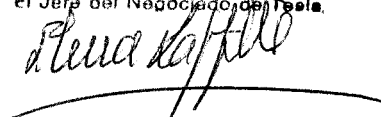
Sevilla, junio de 2008

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARÍA GENERAL

Se deposita en esta Tesorería Docu-
mento número 200 número 21 del 1 de
pendiente.

Sevilla, 16-07-08

El Jefe del Negocio de Tesorería



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

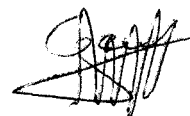
Depositado en Dpto. Física Materia Condensada
de la Facultad de Física
en esta Universidad desde el día 1/9/2008
hasta el día 17/9/2008

Sevilla de
EL DIRECTOR DE



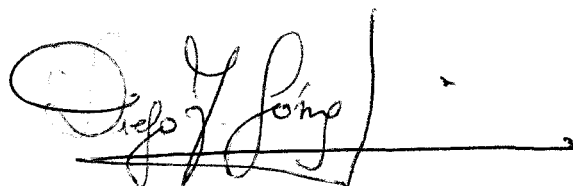
**CONSIDERACIONES ACERCA DEL PAPEL DE LAS
FRONTERAS DE GRANO EN LA PLASTICIDAD DE LOS
POLICRISTALES DE CERÁMICOS NANOESTRUCTURADOS**

Memoria presentada para optar al Grado de Doctor por la Universidad
de Sevilla por: **Eugenio Zapata Solvas**

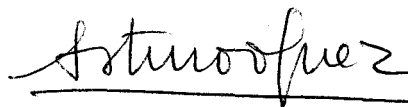


Fdo. Eugenio Zapata Solvas

Directores:



Fdo. Diego Gómez García



Fdo. Arturo Domínguez Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, deseo expresar mi agradecimiento a mis directores de tesis, a el Prof. Dr. Arturo Domínguez Rodríguez (Catedrático) y el Prof. Dr. Diego Gómez García (Profesor Titular). Gracias por permitirme unirme a su grupo de investigación, por sus consejos y su ayuda en todos los momentos en los que la he necesitado, en especial en estos últimos días, por extenderme sus manos como amigo y darme un trato excepcional.

A todos mis compañeros de laboratorio; Antonio Muñoz, Felipe Gutiérrez, Ángela Gallardo, Ana Morales, Rosalía Poyato, Miguel Castillo, Ana María Lara y Santiago Debenardi, gracias a todos por todos esos buenos momentos compartidos en el laboratorio y por hacer de él un lugar agradable y lleno de compañerismo.

También deseo agradecer el apoyo incondicional de la gente que me ayuda y aguanta fuera del laboratorio, mi madre, mis hermanas y mi esposa, con gente tan extraordinaria como ellas a mi alrededor todo resulta más fácil.

Para finalizar, deseo agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia por la financiación del proyecto MAT2003-04199-CO2-O2, dentro del cual se ha realizado esta tesis doctoral.

Indice

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	1
<i>Referencias</i>	4
CAPÍTULO II: CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS MATERIALES	6
1.- Estructura cristalina de los sistemas estudiados	8
1.1.- Estructura cristalográfica del MgO	8
1.2.- Sistema ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	8
1.2.1.- Estructura cristalina del ZrO ₂	8
1.2.2.- Diagrama de fases del sistema ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	12
1.3.- Sistemas Al ₂ O ₃ /SWNT/Grafito	14
1.3.1.- Estructura cristalina del Al ₂ O ₃	14
1.3.2.- Estructura del grafito	18
1.3.3.- Estructura de los nanotubos monocapa de carbono	20
2.- Difusión	24
2.1.- Difusión en el sistema MgO	24
2.1.1.- Difusión del oxígeno	25
2.1.2.- Difusión del magnesio	27
2.2.- Difusión del sistema ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	28
2.2.1.- Difusión del oxígeno	30
2.2.2.- Difusión catiónica	31
2.3.- Difusión en el sistema Al ₂ O ₃	35
2.3.1.- Difusión del oxígeno	36
2.3.2.- Difusión del aluminio	38
<i>Referencias</i>	40

CAPÍTULO III: TÉCNICAS EXPERIMENTALES	45
1.- Técnicas de estudio de propiedades mecánicas	48
1.1.- Experiencias de deformación a velocidad de travesa constante	48
1.1.1.- Ensayos	48
1.1.2.- Análisis de datos	49
1.2.- Experiencias de deformación a carga constante	51
1.2.1.- Ensayos	52
1.2.2.- Análisis de datos	53
1.2.3.- Cálculo de los parámetros característicos de la deformación	57
2.- Técnicas de caracterización microestructural	60
2.1.- Difracción de rayos X (XRD)	61
2.1.1.- Dispositivo experimental	62
2.2.- Espectroscopía Raman	62
2.2.1.- Descripción del efecto Raman	62
2.2.2.- Ruidos en espectroscopía Raman	67
2.2.3.- Aplicación de la espectroscopía Raman a la caracterización de nanotubos monocapa (SWNT)	69
2.2.4.- Dispositivo experimental	71
2.3.- Microscopía de barrido (SEM)	71
2.3.1.- Preparación de muestras para SEM	72
2.4.- Microscopía Electrónica de Transmisión	72
2.4.1.- Preparación para muestras para TEM	73
3.- Técnicas de microscopía analítica	74
3.1.- Espectroscopía de rayos X por excitación electrónica (EDX)	75
3.1.1.- Ventajas e inconvenientes	78
3.2.- Espectroscopía de electrones dispersados inelásticamente (PEELS)	80
3.2.1.- Ventajas e inconvenientes	85

4.- Caracterización morfológica	86
4.1.- Parámetros morfológicos	87
4.1.1.- Distribución de tamaños de grano	87
4.1.2.- Tamaño de grano	88
4.1.3.- Factor de aspecto	89
<i>Referencias</i>	91
CAPÍTULO IV: ANTECEDENTES	93
1.- Antecedentes de MgO	94
1.1.- Cerámicos de MgO	94
2.- Antecedentes del sistema ZrO_2 - Y_2O_3	98
2.1.- Policristales de ZrO_2 - Y_2O_3 , rango submicrométrico ($0.3 \mu m < d < 1 \mu m$)	98
2.1.1.- Dos procesos secuenciales	102
2.1.2.- Fluencia difusional controlada en la intercara	102
2.1.3.- Deslizamiento de fronteras de grano con tensión umbral	103
3.- Antecedentes del Al_2O_3	106
3.1.- Cerámicos de Al_2O_3	106
3.1.1.- Deslizamiento de fronteras de grano	107
3.1.2.- Fluencia difusional	114
3.2.- Efecto del dopado sobre las propiedades mecánicas de Al_2O_3	114
3.3.- Adición de segundas fases a Al_2O_3	117
4.- Nuestro trabajo actual	119
<i>Referencias</i>	120

CAPÍTULO V: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN DEL MgO 132

1.- Caracterización preliminar	134
1.1.-Fabricación del material	134
1.2.- Fases presentes y tamaño de grano medio	137
2.- Comportamiento mecánico a alta temperatura	138
2.1 Experiencias de deformación a velocidad de travesa constante	139
2.2 Experiencias de deformación a carga constante	141
2.3.- Comparación de los resultados obtenidos por ambos métodos	143
3.- Caracterización microestructural	144
3.1.- Parámetros morfológicos	144
3.1.1.- Tamaño medio del grano y distribución de tamaño de grano	144

CAPÍTULO VI: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN DE YTZP 149

1.- Caracterización preliminar	149
1.1.- Fabricación del material	149
1.2.- Crecimiento estático de grano	151
1.2.1.- Crecimiento estático de grano a T constante	151
1.2.2.- Crecimiento estático de grano a t constante	153
1.3.- Microestructura de las muestras sin deformar	155
2.- Comportamiento mecánico a alta temperatura	158
2.1.- Experiencias de deformación a carga constante	159
3.- Microestructura de las muestras deformadas	165
3.1.- Parámetros morfológicos	
3.1.1.- Tamaño de grano medio y distribución de tamaño de grano	166

CAPÍTULO VII: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

DE MATERIALES COMPUESTOS ALÚMINA/CARBÓN	170
1.- Caracterización preliminar	172
1.1.- Fabricación del material	173
1.2.- Caracterización microestructural previa	176
1.2.1.- Espectroscopía Raman	176
1.2.2.- Efecto del tratamiento ácido sobre la dispersión de los nanotubos	180
2.- Comportamiento mecánico a alta temperatura	180
2.1.- Experiencias de deformación a carga constante	180
2.2.- Comparación de los resultados para los distintos composites	188
3.- Caracterización microestructural	190
3.1.- Espectroscopía Raman	190
3.2.- Parámetros morfológicos	191
3.2.1.- Tamaño de grano medio y distribución de tamaño de grano	191
3.3.- Aspectos microscópicos del material	193
3.3.1.- Análisis mediante TEM	193
3.3.2.- Análisis mediante HR-TEM	199
3.4.- Análisis químico	208
3.4.1.- Análisis químico mediante EDX	208
3.4.2.- Análisis mediante PEELS	211

CAPÍTULO I.- INTRODUCCIÓN

Desde el comienzo del desarrollo de la industria, tras la revolución industrial de mediados del S. XIX o principios del S.XX dependiendo del país, numerosos avances se han ido sucediendo en la sociedad, tales como la aplicación de ciencia y tecnología para el desarrollo de maquinaria que mejoraran los procesos productivos, o como la utilización de fuentes de energía como el carbón o el vapor. Dichos avances han ido demandando el uso de materiales con propiedades específicas en condiciones cada vez más exigentes, aumentándose la rigurosidad en el estudio de cada una de las propiedades de los materiales. De esta forma, el estudio científico de la materia en estado sólido ha ido ganando en rigurosidad, realizándose estudios detallados sobre todos los procesos que detallan la obtención de los materiales desde sus materias primas, procesos de síntesis y estudios microestructurales, hasta el estudio de todas las posibles propiedades físico-químicas de dichos materiales para el diseño de aplicaciones potenciales para el material. Todos estos campos de estudio se han convertido en una rama de la Ciencia bien consolidada y en un continuo desarrollo, denominada Ciencia de los Materiales.

Desde las civilizaciones antiguas, el estudio del metal ha sido más importante, hierro, oro... Esto se debió principalmente a la dificultad del proceso de fabricación de un metal frente a la de un material cerámico. Siendo así durante miles y miles de años hasta llegar a mitad del siglo XX, donde comenzaron a aparecer los primeros estudios de propiedades mecánicas a altas temperaturas en sistemas cerámicos [1,2], como el MgO y Al₂O₃. Sin embargo, el crecimiento de grano dinámico presente en ambos sistemas [3-8] limita la ductilidad de los mismos, produciéndose la rotura catastrófica para deformaciones no muy grandes, en torno al 20% en tracción [9], este hecho ha provocado que se comenzará a añadir dopantes de todo tipo a todos los materiales cerámicos con objeto de mejorar sus propiedades, a partir de la estabilización de su fractura, de este modo Wakai y col [10], dopando con Y₂O₃ el ZrO₂ consiguió por primera vez que un sistema cerámico exhibiese por primera vez superplasticidad (deformaciones superiores al 100%), fenómeno hasta entonces exclusivo de los metales,

convirtiendo a los sistemas cerámicos en sistemas prometedores, con el consiguiente crecimiento en el interés por el estudio de sus propiedades. A partir de los últimos 25 años los materiales cerámicos van ganándole terreno a los metales debido a sus prometedoras propiedades frente a la de los metales,

- Alta temperatura de fusión
- Resistencia a la corrosión
- Resistencia al ataque químico
- Bajo coste y abundancia

Aunque todo no son ventajas en un sistema cerámico, debido a su naturaleza covalente presentan la fragilidad como principal limitación, este hecho hace que se estudie de una forma exhaustiva los diversos factores que controlan sus propiedades y microestructuras, de forma que se puedan obtener materiales cerámicos con todas las propiedades anteriores siendo cada vez menos frágiles.

Para tratar de evitar el crecimiento de grano y mejorar sus propiedades mecánicas, por ejemplo, el Al_2O_3 se ha dopado con todo tipo de elementos y se le han añadido todo tipo de partículas, así tenemos el $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ (fibras de SiC) con excelentes propiedades tribológicas [10], Al_2O_3 dopado con elementos de tierras raras como Yb, Er, La y Nb aportando un aumento de la tenacidad [11,12] o con elementos como Y,Zr o Nd/Zr proporcionando un endurecimiento en las propiedades mecánicas a alta temperatura [13], capas delgadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ para el recubrimiento de las hojas de las turbinas en la industria aeronáutica [14] además de exhibir superplasticidad [15], $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mullita}$ para su uso como material refractario [16], $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ce}$ para su uso en herramientas de corte [17], entre otras aplicaciones para Al_2O_3 con algún tipo de dopado, esto no quiere decir que el Al_2O_3 puro no tenga aplicaciones, pues el material cerámico de mayor presencia en la industria utilizándose entre otras aplicaciones de desgaste a alta temperatura [18] y en aplicaciones dentales como prótesis o recubrimientos de dientes [19], entre otras.

Hoy se trabaja para que cada vez los cerámicos puedan deformarse mas y a menor temperatura, para ello es imprescindible una reducción del tamaño de grano y trabajar con materiales cerámicos nanocristalinos, es decir con un tamaño de grano o de cristal del orden del nanómetro (1-10 nm), de esta forma tal vez se pueda en un futuro hablar de un sistema cerámico que sea capaz de deformar a temperatura ambiente, ¿será un sueño o una realidad futura? [20]. En esta memoria se estudiará el MgO en un rango muy próximo al citado anteriormente, sobre el que se han conseguido grandes deformaciones a temperaturas tan bajas como 700 °C [21], algo jamás conseguido por nadie que abre un nuevo camino al desarrollo de nuevos materiales cerámicos que sean óxidos binarios con un tamaño de grano nanométrico, y daremos una visión sobre si la hipótesis sobre la plasticidad a temperatura ambiente será posible en policristales de MgO.

La plasticidad en policristales cerámicos es una fenomenología fuertemente dependiente de la naturaleza química de las fronteras de grano, de ahí que el dopado de sistemas cerámicos con otras especies químicas o incluso la inclusión de segundas fases en forma de precipitados, tenga especial interés para el desarrollo de nuevos materiales, así no solo es interesante un sistema cerámico superplástico, sino también un sistema que ofrezca una gran resistencia a la tensión para aplicaciones estructurales a alta temperatura, en este contexto, se estudiará Al_2O_3 con nanotubos de carbono o partículas de grafito como segunda fase, habiéndose encontrado una reducción en la velocidad de deformación de 2 o 3 ordenes de magnitud respecto del Al_2O_3 puro [22] y que será objeto de desarrollo en esta memoria.

Referencias

- [1] J.F. Wygant
J. Am. Ceram. Soc. 34, [12], p. 374-380 (1951)
- [2] J.A. Stavrolakis y F.H. Norton
J. Am. Ceram. Soc. 33, [9], p. 263-268 (1950)
- [3] G.R. Terwilliger, H.K. Bowen y R.S. Gordon
J. Am. Ceram. Soc. 53, [5], p. 241-251 (1970)
- [4] E. Yasuda, M. Ootsuka, S. Kimura y H. Tagai
Bull. Tok. Inst. Tech. 108, p. 113 (1972)
- [5] R.S. Gordon y G.R. Terwilliger
J. Am. Ceram. Soc. 55, [9], p. 450-455 (1972)
- [6] R.M. Cannon, W.H. Rhodes y A.H. Heuer
J. Am. Ceram. Soc. 63, p. 46 (1980)
- [7] A. Chokshi y J. R. Porter
J. Mater. Sci. 21, p. 705-710 (1986)
- [8] C. Carry y A. Mocellin
Ceram. Int. 13, p. 89 (1987)
- [9] Y. Yoshizawa y T. Sakuma
Acta Metall. Mater. 40, p. 2943 (1992)
- [10] M. Sternitzke, E. Dupas, P. Twigg y B. Derby
Acta Mater. 45, [10], p. 3963-3973 (1997)
- [11] D. A. Rani, Y. Yoshizawa, K. Hirao y Y. Yamauchi
J. Am. Ceram. Soc. 87, [2], p. 289-292 (2004)

- [12] S.M. Lane, S.B. Biner y O. Back
Mat. Sci. Engin. A 246, p. 244-251 (1998)
- [13] Y.Z. Li, C. Wang, H.M. Chan, J.M. Rickman y M.P. Harmer
J. Am. Ceram. Soc. 82, [6], p. 1497-1504 (1999)
- [14] A. Nazeri y S.B. Qadri
Surf. Coat. Tech. 86-87, p. 166-169 (1996)
- [15] K. Hiraga, K. Nakano, T.S. Suzuki y Y. Saca
Scrip. Mat. 39, [9], p. 1273-1279 (1998)
- [16] A.H. Wang, W.Y. Wang, C.S. Xie, W.L. Song, D.W. Zeng y J.H. Hu
Appl. Surf. Sci. 233, p. 244-251 (2004)
- [17] A.S. Kumar, A.R. Durai y T. Surnakumar
Int. J. Refrac. Met. Hard Mat. 25, [3], p. 214-219 (2007)
- [18] T. Senda, E. Yasuda, M. Kaki, R.C. Bradt
J. Am. Ceram. Soc. 82, [6], p. 1505-1511 (1999)
- [19] D.J. Kim, J.S. Han, S.H. Lee, J.H. Yang y D.Y. Lee
Biocer. 16, 254-2, p. 699-702 (2004)
- [20] J. Karch, R. Birringer y H. Gleiter
Nature 330, [10], p. 556 (1987)
- [21] A. Domínguez-Rodríguez, D. Gómez-García y E. Zapata-Solvas
Scrip. Mat. 56, [2], p. 89-91 (2007)
- [22] E. Zapata-Solvas, R. Poyato, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, V. Radmilovic y N.P. Padture
App. Phys. Lett. 92, 111912 (2008)

CAPÍTULO II.- CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS MATERIALES

1.- Estructura cristalina de los sistemas estudiados

1.1.- Estructura cristalográfica del MgO

1.2.- Sistema ZrO_2 - Y_2O_3

1.2.1.- Estructura cristalina del ZrO_2

1.2.2.- Diagrama de fases del sistema ZrO_2 - Y_2O_3

1.3.- Sistemas Al_2O_3 /SWNT/Grafito

1.3.1.- Estructura cristalina del Al_2O_3

1.3.2.- Estructura del grafito

1.3.3.- Estructura de los nanotubos monocapa de carbono

2.- DIFUSIÓN

2.1.- Difusión en el sistema MgO

2.1.1.- Difusión del oxígeno

2.1.2.- Difusión del magnesio

2.2.- Difusión en el sistema ZrO_2 - Y_2O_3

2.2.1.- Difusión del oxígeno

2.2.2.- Difusión catiónica

2.3.- Difusión en el sistema Al_2O_3

2.3.1.- Difusión del oxígeno

2.3.2.- Difusión del Aluminio

En este capítulo revisaremos las diferentes estructuras cristalinas en las que nuestros materiales estudiados se encuentran, para finalizar con una revisión de la literatura de la difusión de las diferentes especies presentes en nuestros materiales a alta temperatura, para así comprender y estar en disposición de analizar correctamente los procesos microscópicos que ocurren durante la deformación plástica a alta temperatura de estos materiales.

1.- ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS SISTEMAS ESTUDIADOS

1.1.- Estructura cristalográfica del MgO

El MgO tiene una estructura cristalina cúbica, como una sal tipo NaCl, con un grupo puntual Fm3m y un parámetro de red de $a=4.212 \text{ \AA}$ (figura 1). Esta fase es estable en todo el rango de temperaturas hasta la temperatura de fusión $T=2852 \text{ }^\circ\text{C}$ y no se conoce ningún polimorfismo de este material [1].

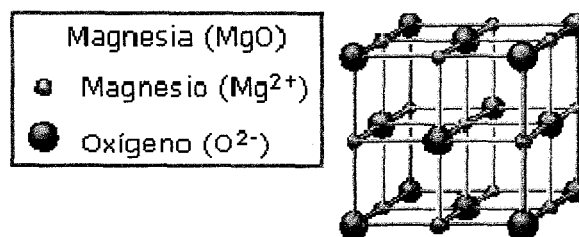


Figura 1: Celda Unidad del MgO

1.2.- Sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

1.2.1.- Estructura cristalina del ZrO_2

Para una mejor comprensión del sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ resulta primordial dar una visión general del ZrO_2 . Las formas polimórficas que exhibe este material en estado puro dependiendo de la temperatura, son tres, conocidas como fase monoclinica, tetragonal y cúbica. En la tabla I se encuentra un resumen de las fases y sus características principales.

Fase	Rango de estabilidad (°C)	Densidad (g/cm ³)	Parámetros Reticulares				Posiciones Atómicas				Grupo Espacial
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Átomo	x	y	z	
Cúbica	2680-2370	5.83	5.117	5.117	5.117	90	Zr	0	0	0	Fm $\bar{3}m$
							O	0.25	0.25	0.25	
Tetragonal	2370-1170	6.1	5.074	5.074	5.188	90	Zr	0	0	0	P4 ₂ /nmc
							O	0.25	0.25	0.204	
Monoclínica	Hasta 1170	6.09	5.151	5.203	5.316	99.19	Zr	0.2754	0.0395	0.2083	P2 ₁ /c
							O ₁	0.07	0.3317	0.3477	
							O ₂	0.4416	0.7569	0.4792	

Tabla I: Rango de estabilidad, densidades, parámetros reticulares, posiciones atómicas y grupo espacial de las distintas fases del óxido de zirconio.

a) Fase monoclinica

Es una fase estable a temperaturas inferiores a 1170 °C. Presenta una estructura cristalográfica, en la que los cationes (Zr^{4+}) están situados en planos paralelos al (001) y separados por los planos de aniones (O^{2-}) (figura 2a). Cada ión de circonio está rodeado por siete iones de oxígeno, de forma que hay una coordinación triangular con los iones de oxígeno de un plano O_I , y una coordinación tetraédrica con los iones de oxígeno de un segundo plano O_{II} .

b) Fase tetragonal

Esta fase es estable en un rango de temperaturas de 1170-2370 °C. En dicha estructura, cada ión Zr^{4+} está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia de 2.455 Å y los otros cuatro a una distancia de 2.065 Å (figura 2b).

c) Fase cúbica

Hasta la temperatura de fusión (2680 °C) y para temperaturas superiores a 2370 °C, esta fase es estable. En dicha estructura, cada ión Zr^{4+} está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes, y a su vez, cada ión de oxígeno está coordinado tetraédricamente con cuatro iones de circonio (figura 2c), estructura similar a una tipo fluorita con los iones circonio formando una subred cúbica fcc y los iones oxígeno formando una subred cúbica simple.

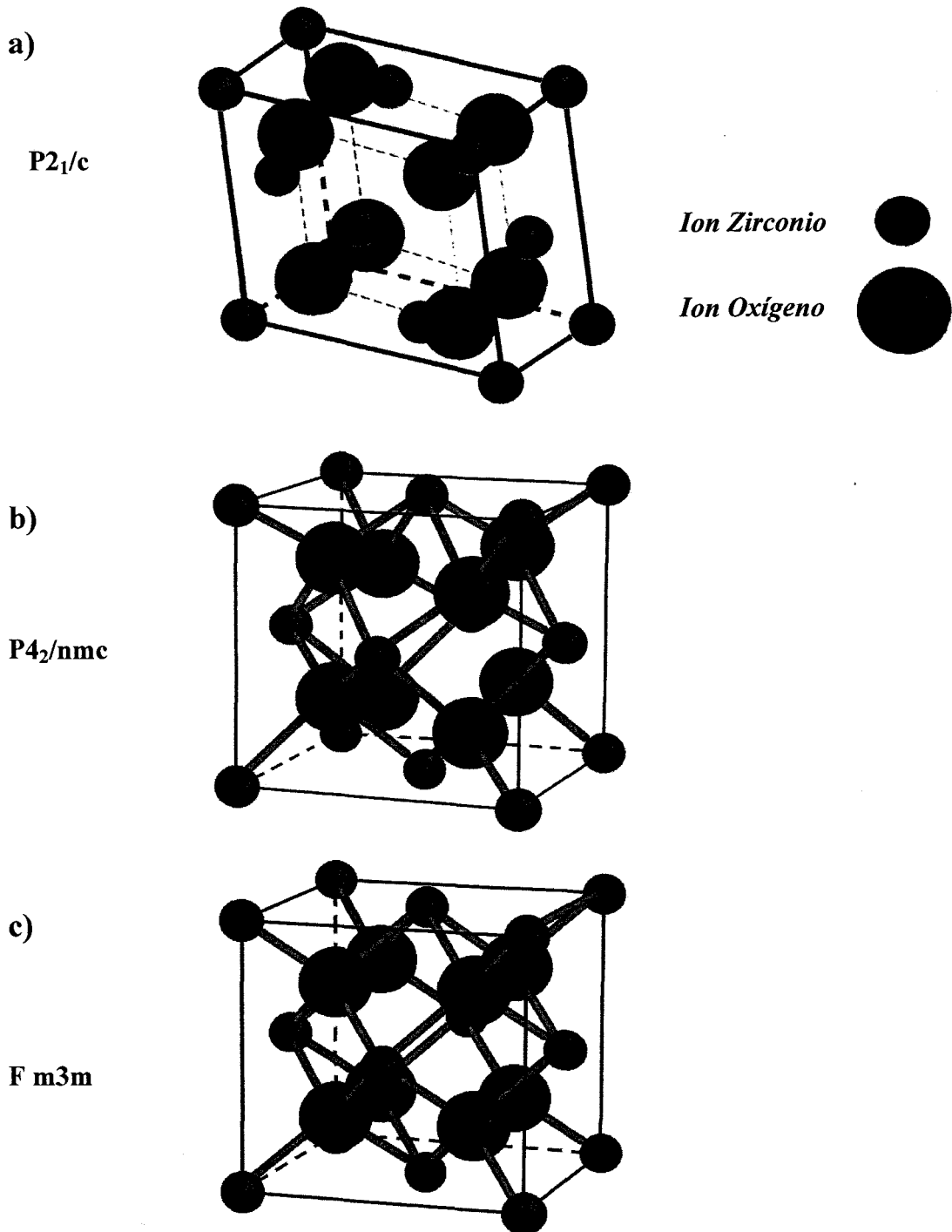


Figura 2: representación gráfica de los polimorfismos del óxido de circonio, (a) fase monoclinica, (b) fase tetragonal y (c) fase cúbica, junto a sus respectivos grupos espaciales.

1.2.2.- Diagrama de fases del sistema ZrO_2 - Y_2O_3

Este sistema, ZrO_2 - Y_2O_3 , es de gran interés debido a las excelentes propiedades que presenta en fase tetragonal, como la superplasticidad a altas temperaturas [2]. El diagrama de fases de este sistema viene dado por la figura 3 [3].

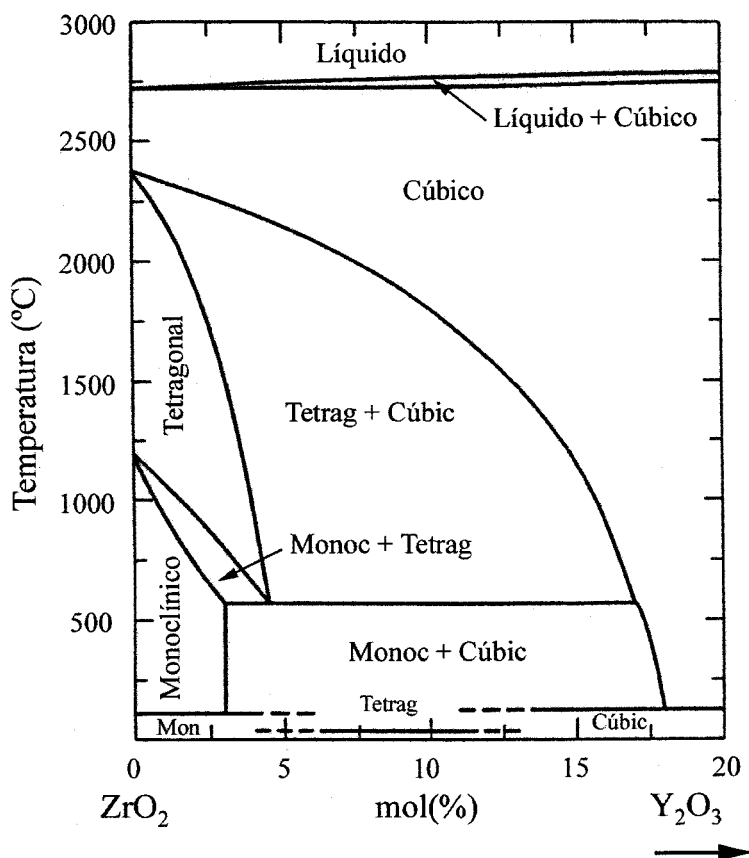


Figura 3: Diagrama de fases del sistema binario ZrO_2 - Y_2O_3 , en la región en bajo contenido en Y_2O_3 .

El material estudiado en esta práctica posee una concentración de itria en torno al 4% mol, dicha proporción es la idónea para obtener una máxima estabilización del sistema en fase tetragonal [4]. En la figura 3, puede observarse la existencia de varias fases dependiendo de la temperatura para el material estudiado, así hay una región de altas temperaturas donde el material estaría en fase tetragonal, para transformarse a fase monoclinica durante el proceso de enfriamiento, existiendo una región intermedia donde coexisten ambas fases.

Las propiedades de nuestro material se verán afectadas por factores como las fases presentes, el tamaño de grano y su distribución, la cantidad de dopantes... A continuación se exponen, de forma breve, los distintos materiales desarrollados a base de ZrO_2 en función de la cantidad de dopantes y de las diferentes fases presentes en dichos materiales.

a) Cristales de óxido de circonio parcialmente estabilizado (PSZ)

El ZrO_2 parcialmente estabilizado se conoce por las iniciales PSZ (del término inglés Partially Stabilized Zirconia), y se obtiene cuando la cantidad de dopante no es suficiente para la estabilización, por completo, de la fase cúbica. Por lo que nos encontramos con una mezcla de fase cúbica y tetragonal a alta temperatura, y una mezcla de fase cúbica y monoclinica a baja temperatura. Las ventajas de este material son dobles, debido a la existencia de otras fases, que disminuyen el coeficiente de dilatación térmica asociado al cambio de volumen de la transformación tetragonal-monoclinica, de forma que disminuye la posible degradación del material asociada a dicha transformación, y por el otro lado, los precipitados en fase tetragonal aumentan la tenacidad del material [5].

b) Cristales de óxido de circonio tetragonales (TZP)

Lange [5], realizó un estudio en el que estableció una relación lineal entre la cantidad de precipitados retenidos en fase tetragonal y el aumento de la tenacidad de un material, hecho que provocó un creciente interés en la obtención de circona en fase completamente tetragonal (TZP, Tetragonal Zirconio Polycrystals), con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de este material. Rieth [6] y Gupta y col. [7] fueron los pioneros en la obtención de circona dopada con itria completamente en fase tetragonal, este hecho fue posible gracias a la adición de aditivos de tierras raras. Es difícil evitar que aparezcan cantidades pequeñas de fase cúbica, debido a la dificultad en el control de parámetros como, las altas temperaturas de sinterización, las cantidades de dopantes y el polvo de partida.

Las principales características de dichos materiales son, alta densidad, tamaño de grano pequeño y alta tenacidad, llegando a soportar tensiones de

fractura de 600-700 MPa, hecho que les otorga un gran interés industrial en aplicaciones de corte y resistencia al desgaste.

c) Cristales de óxido de circonio completamente estabilizado (FSZ)

Cuando la cantidad de dopante es lo suficientemente alta (por encima de un 9% mol), se obtienen cerámicos con una única fase, la cúbica (FSZ, Fully Stabilised Zirconia). Debido a la creación de vacantes de oxígeno por solución sólida, consecuencia de una cantidad elevada de dopantes, dicho material posee una alta conductividad iónica, aplicandose dichos materiales como: sensores de oxígeno, conductores electrónicos, células eléctricas, etc. Dada la posibilidad de obtener monocristales de gran tamaño y perfección cristalina en una amplia gama de colores, es común su uso en joyería.

1.3.- Sistemas Al_2O_3 /SWNT/Grafito

1.3.1- Estructura cristalina del Al_2O_3

La alúmina cristaliza en numerosos polimorfismos diferentes, dependiendo de cual sea el precursor natural del que procede como puede verse en la figura 4 [8]. Todas las alúminas, excepto la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, son denominadas alúminas de transición y no son consideradas fases propias del Al_2O_3 debido a que sus transformaciones son todas irreversibles, por lo que todas las alúminas de transición son metaestables. La única fase que es considerada como tal es aquella que es estable a altas temperaturas ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Las alúminas de transición más conocidas son las $\kappa\text{-}$ y $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, y son utilizadas para la obtención de polvos nanométricos de Al_2O_3 y aplicarlos en recubrimientos mediante CVD (Chemical Vapor Deposition) [9], y también con la idea de poder fabricar, mediante sinterización de los polvos a alta temperatura, Al_2O_3 denso con un tamaño de grano nanométrico.

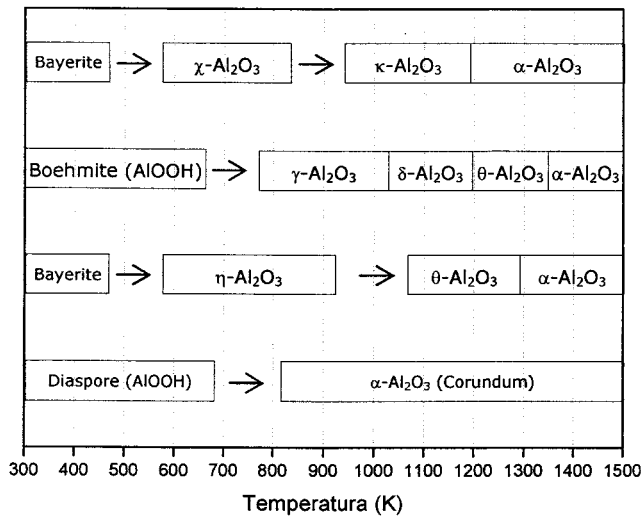


Figura 4. Fases del Al₂O₃ existentes a partir de sus precursoros naturales y rango de estabilidad térmica de cada fase.

a) α-Al₂O₃

Esta es la única fase a alta temperatura, presenta una estructura cristalográfica romboédrica con un grupo espacial $R\bar{3}c$. La dirección [0001] es un eje de simetría rotacional ternario, denominado eje c. En dicha estructura, los aniones O²⁻ constituyen una subred hexagonal compacta (hcp), con una secuencia de apilamiento ...abab... paralela a la dirección [0001], a la vez que los cationes Al³⁺ ocupan los 2/3 de los intersticios octaédricos, de forma que el equilibrio electrostático se corresponde con Al₂O₃ (figura 5).

En estudios cristalográficos y de dislocaciones en monocristales de α-Al₂O₃, se utilizan los índices de Millar-Bravais hexagonales, en lugar de los índices de Miller romboédricos [10]. De hecho si consideramos la secuencia de apilamiento de los cationes de Al³⁺ ..abab.. y la de los aniones de oxígeno, la secuencia mínima de repetición se corresponde a seis planos de la subred hcp. Esta celda unidad, así construida, se denomina "celda unidad hexagonal estructural" (figura 6) [11]. Los valores de los parámetros de esta red son a=4.75849 Å y c=12.991 Å.

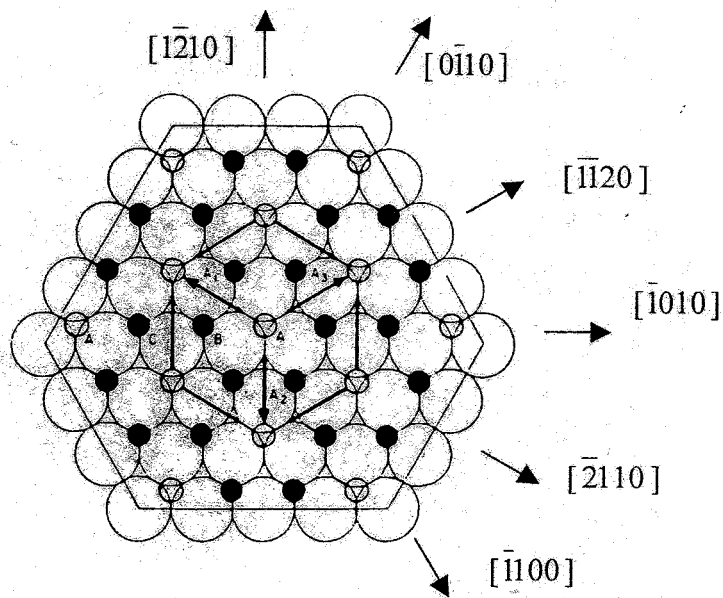


Figura 5: Plano basal del Al_2O_3 , donde se definen los vectores de la base (junto con el eje c) y representan las direcciones en notación hexagonal.

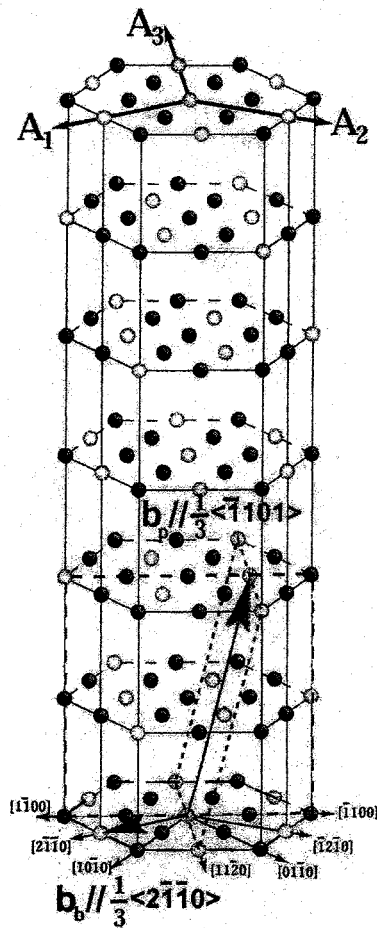


Figura 6: Celda unidad hexagonal de la Al_2O_3 .

b) κ - Al_2O_3

Presenta una estructura cristalográfica ortorrómbica con un grupo espacial $\text{Pna}2_1$. En dicha estructura, los aniones O^{2-} se empaquetan con una secuencia de apilamiento ...abac... paralela al eje c , a la vez que $1/4$ de los cationes Al^{3+} ocupan intersticios tetraédricos y los $3/4$ restantes ocupan intersticios octaédricos. En la celda unidad de esta estructura hay un número total de átomos igual a 8 veces la fórmula química, dando lugar en esta estructura a 6 intersticios tetraédricos y 12 octaédricos, de donde se obtiene que todos los intersticios tetraédricos están ocupados, quedando dos intersticios octaédricos libres. En dicha estructura los cationes de Al^{3+} coordinados tetraédricamente forman una línea en zig-zag tal como puede verse en la figura 7A a lo largo del eje c , al igual que lo forman las vacantes octaédricas (figura 7B). Los valores de los parámetros de esta red son $a=4.834 \text{ \AA}$, $b=8.310 \text{ \AA}$ y $c=8.937 \text{ \AA}$ [12].

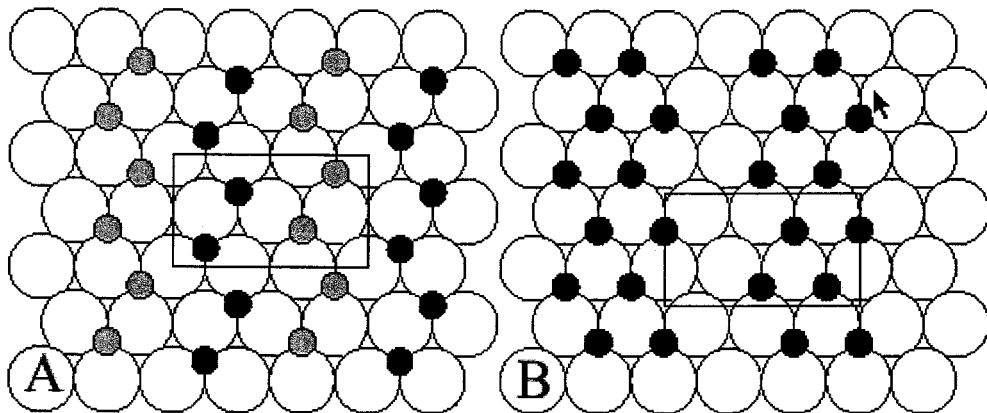


Figura 7. Esquema de las dos primeras capas de la secuencia de apilamiento de la estructura κ - Al_2O_3 . Los cationes de Al^{3+} en intersticios octaédricos son negros y los tetraédricos grises.

c) γ - Al_2O_3

Presenta una estructura cristalográfica cúbica con un grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}m$ y está basada en un apilamiento fcc ...abcb... de los aniones O^{2-} . Dicha estructura puede describirse a partir de una espinela defectuosa, en la que la fórmula de la estructura formada sería,



donde Al son los cationes de Al^{3+} , θ representa las vacantes y O los aniones de O^{2-} .

Con esta descripción, la subred de aniones de oxígeno estaría completa (32 posiciones), y de esta forma quedarían 16 posiciones octaédricas y 8 tetraédricas en una estructura espinela perfecta, pero los cationes de aluminio también ocupan posiciones que no son de una estructura espinela, de aquí que se denomine estructura espinela defectuosa. Smrcok y col. [13] determinaron mediante un estudio de difracción de rayos X que el 30% de los cationes de Al^{3+} se coloca en intersticios tetraédricos, el 6% en posiciones que no son de la espinela y el resto en intersticios octaédricos. De esta forma la fórmula del compuesto sería $Al_{2.67}O_4$, habiendo en la celda unidad así definida 8 veces el número de átomos de la anterior fórmula, y rompiéndose así la neutralidad eléctrica de la celda unidad. Los valores de los parámetros de esta red son, $a=7.9382 \text{ \AA}$.

Otra de las alúminas de transición, la $\eta-Al_2O_3$, tiene la también una estructura cristalográfica cúbica con un grupo puntual $Fd\bar{3}m$, al igual que la $\gamma-Al_2O_3$, también puede ser descrita por una estructura tipo espinela, lo único que cambia son las posiciones ocupadas por los cationes de Al^{3+} en la celda unidad [8].

1.3.2.- Estructura del grafito

El cristal ideal de grafito consiste en un apilamiento de planos con una secuencia de apilamiento ...ABAB..., denominado apilamiento de Bernal, de forma que cada plano está formado por átomos de carbono formando una estructura hexagonal, como en un panal de abejas (figura 8) [14]. Dicha estructura ideal tiene 4 átomos en la celda unidad (figura 9), con un grupo espacial $P6_3/mmc$. La distancia entre átomos de grafito es de 1.421 \AA , siendo la constante de red en los planos de $a_0=2.462 \text{ \AA}$ (figura 8), y la distancia entre planos de 3.354 \AA , por lo que la constante de red perpendicular a los planos es $c_0=6.708 \text{ \AA}$.

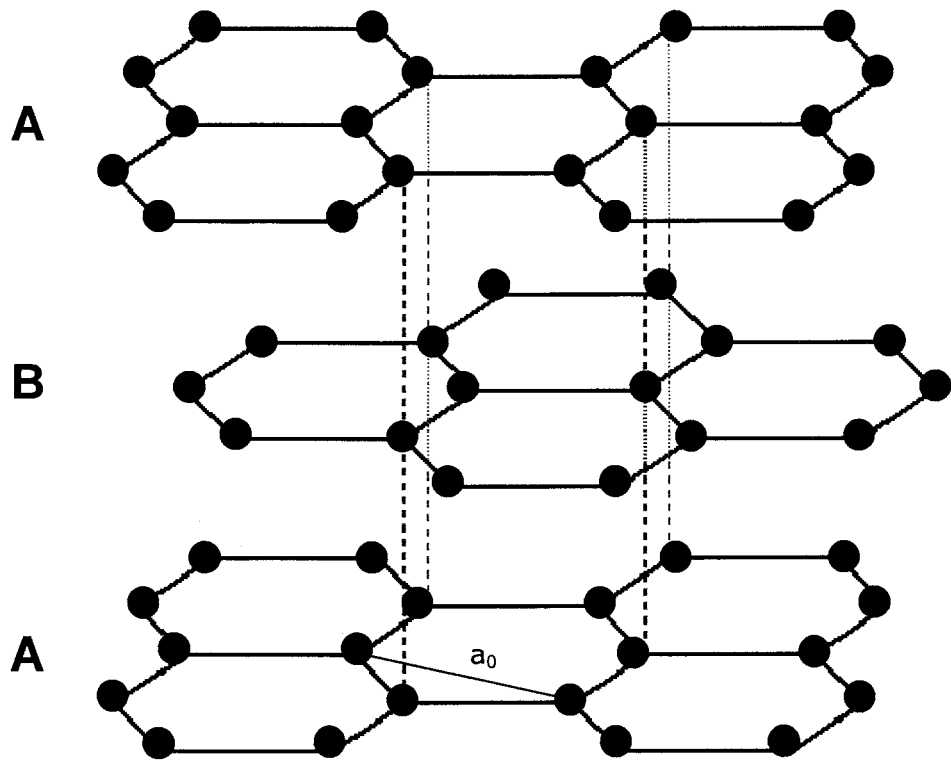


Figura 8: Apilamiento de los diferentes planos de grafito, observándose la forma de panal de abejas de cada plano.

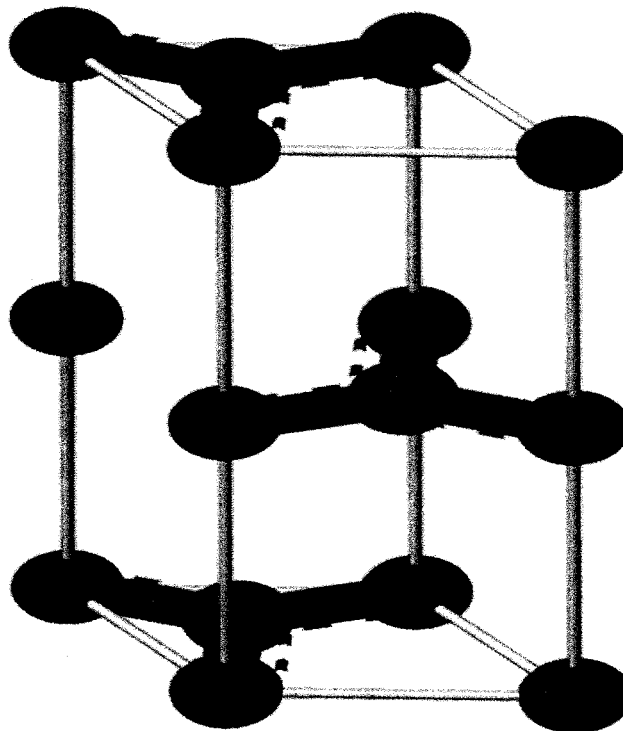


Figura 9: Celda unidad del grafito

En un mismo plano de grafito, los átomos de carbono están fuertemente unidos entre ellos, de ahí que el espaciado entre átomos sea muy pequeño, siendo esta distancia muy superior entre los distintos planos, hecho que hace que la unión entre los diferentes planos de grafito se produzca a partir de fuerzas de Van der Waals, de menor intensidad. Este último factor hace que las propiedades del grafito sean altamente anisotrópicas, siendo por ejemplo, la conductividad eléctrica en un plano de grafito tres ordenes de magnitud superior a la medida en la dirección perpendicular de los planos [15].

Las capas de grafito no suelen apilarse perfectamente y formar estructuras con apilamientos de Bernal perfectos. De hecho se suelen formar defectos de apilamiento, haciendo que la distancia entre planos varíe entre 3.354-3.440 Å. Dichas formas de apilamiento se producen de forma incoherente, sin que exista relación alguna con el entorno del defecto de apilamiento. Las partículas de grafito estudiadas en este trabajo se corresponden de esta forma, aunque también existen otros tipo de grafito con diferentes propiedades como el grafito "turbostratic" [16], grafito "kish" [17] y el grafito pirolítico altamente orientado [18,19], que es como un monocristal perfecto de grafito con unas dimensiones del orden de la micra.

1.3.3.- Estructura de los nanotubos monocapa de carbono

Un nanotubo de carbon es un plano de grafito, o lámina de grafeno, enrollada de la forma apropiada en forma de cilindro con un diámetro nanométrico [20,21,22]. La estructura de un nanotubo monocapa de carbono queda perfectamente definida en términos de su celda unidad monodimensional, definida a partir de los vectores \mathbf{C}_h y \mathbf{T} (figura 10a).

La circunferencia de cualquier nanotubo viene dada por el vector chiral $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, donde las negritas denotan vectores, el cual conecta dos puntos cristalográficamente idénticos en una lámina de grafeno (figura 10a) [23]. La construcción del vector chiral depende única y exclusivamente del par de enteros (n,m) , el cual especifica el vector chiral y a partir del cual un nanotubo queda completamente identificado. Por razones de simetría, el nanotubo (n,m) es equivalente cristalográficamente al (m,n) , por lo que se utilizarán valores de $n > m$

para identificar a un nanotubo (figura 10b) [24]. En la figura 10a, se muestra el ángulo θ que forman el vector chiral y la dirección "zigzag" ($\theta=0^\circ$) y los vectores unidad a_1 y a_2 que definen la lámina de grafeno. La intersección del vector **OB** (perpendicular a C_h) con el primer punto equivalente de la red, determina el vector de traslación del sistema **T**. La celda unidad queda definida por el rectángulo formado por los vectores C_h y **T** (figura 10a). La traslación τ y la rotación ψ definen un eje helicoidal $R=(\psi|\tau)$ de simetría en los nanotubos (figura 10a).

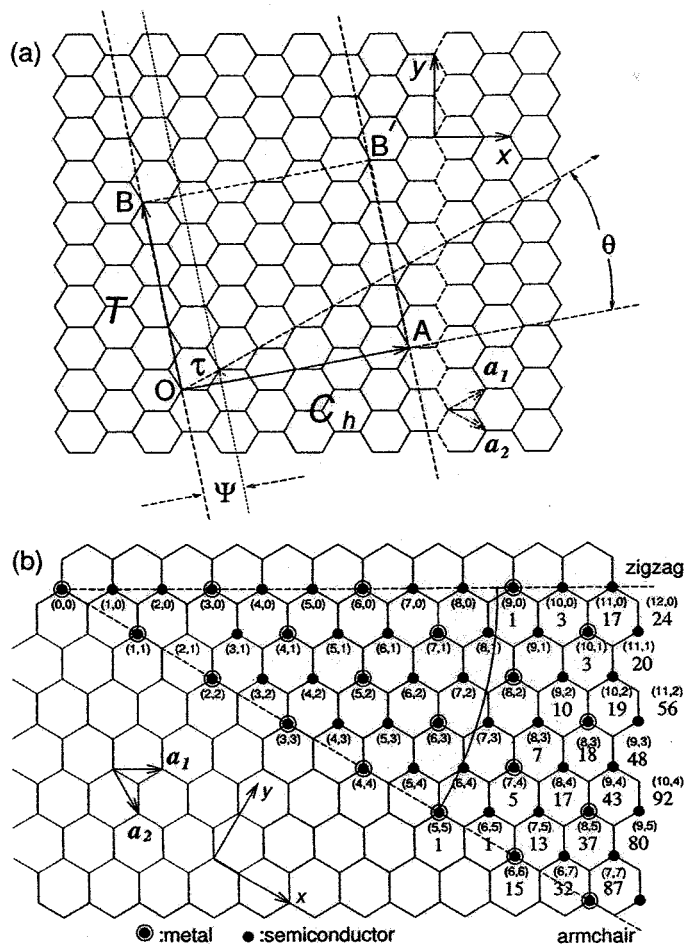


Figura 10:a) Diagrama de una lámina de grafeno y las diferentes magnitudes a partir de la cual se construye un nanotubo. En este diagrama se observa la construcción de un nanotubo (4,2). b) Diagrama en el que se representan los diferentes vectores chirales posibles, por el par de enteros (n,m) , además del máximo número de capas del nanotubo que pueden obtenerse [23]. Además se representa el carácter metálico o semiconductor de los diferentes nanotubos [25]

Tres tipos de nanotubos diferentes pueden construirse enrollando una lámina de grafeno sobre si misma, formando un cilindro (figura 11). Los nanotubos "zigzag" y "armchair", con un ángulo chiral de 0° ($m=0$) y 30° ($n=0$),

respectivamente. Los nanotubos "chiral", se corresponden con un ángulo chiral $0 < \theta < 30^\circ$ (resto de valores de n y m) [24]. Al plegar la lámina de grafito para formar un nanotubo, el cierre del nanotubo se realiza uniendo las líneas **AB'** y **OB** de la figura xa, ambas direcciones son perpendiculares a **C_h**.

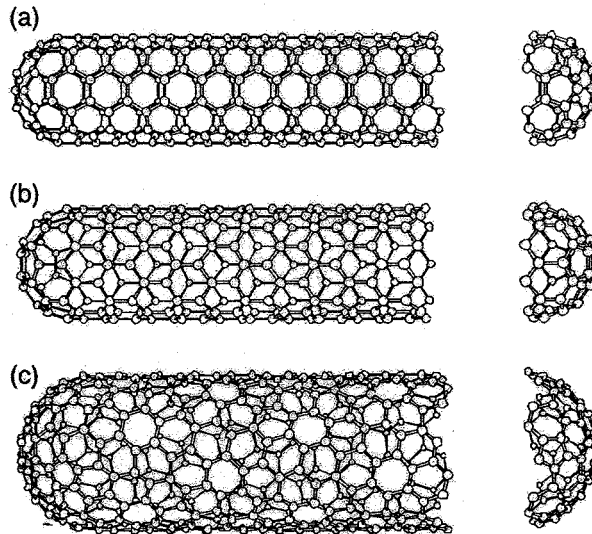


Figura 11: a) nanotubo "armchair" (5,5), tiene un eje de rotación de orden 5. b) nanotubo "zigzag" (9,0), tiene un eje de rotación ternario. c) nanotubo chiral (10,5)

A partir de los índices (n,m), es fácil determinar una serie de magnitudes que caracterizan el nanotubo, como el diámetro, su ángulo chiral o el número de hexágonos por celda unidad. Así el diámetro de un nanotubo sería,

$$d = \frac{\sqrt{3}a_{c-c} (m^2 + mn + n^2)^{1/2}}{\pi} = \frac{C_h}{\pi} \quad (2)$$

donde C_h es el módulo de C_h , a_{c-c} es la distancia entre átomos de carbono mas próximos (1.42 Å).

El ángulo chiral viene dado por,

$$\theta = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{3}n}{(2m+n)} \right] \quad (3)$$

De la expresión x, se observa $\theta=30^\circ$ para un nanotubo armchair (n,n), $\theta=60^\circ$ para un nanotubo "zigzag" (n,0). A partir de la figura xa, se deduce por condiciones de simetría que limitando θ entre $0^\circ < \theta < 30^\circ$, el nanotubo $\theta=0^\circ$ (0,m) se corresponde con un nanotubo "zigzag". Los nanotubos "armchair" y "zigzag"

tienen planos especulares y son considerados achirales. El número de hexágonos, N , por celda unidad de un nanotubo, viene dado por,

$$N = \frac{2(m^2 + mn + n^2)}{d_R} \quad (4)$$

Donde $d_R=d$ si $n-m$ no es múltiplo de $3k$ o $d_R=3d$ si $n-m$ es múltiplo de $3k$, siendo k el máximo común divisor del par de valores (n,m) . Cada hexágono de la celda unidad de una lámina de grafeno contiene dos átomos de carbono, por lo que el área de la celda unidad de un nanotubo es N veces mayor que la de una lámina de grafeno, por lo que en el espacio recíproco tendrá un área $1/N$ veces inferior.

Diferencias en el par de valores (n,m) da lugar a diferentes diámetros d y ángulo chirales θ , obteniéndose diferencias en las propiedades de los nanotubos. De este modo, tenemos nanotubos metálicos o semiconductores, dependiendo de si $n-m=3q$ (metálicos) o $n-m=3q\pm 1$ (semiconductores), siendo q un número entero ($q=0,1,2,3,\dots$) [20]. La diferencia en las propiedades entre unos nanotubos y otros es debido a la curvatura de los mismos, y proviene de la estructura electrónica bidimensional del grafito al ser sometido a restricciones de confinamiento cuántico en la dirección de tangente de \mathbf{C}_h al enrollarse el nanotubo sobre si mismo. Este hecho hace que aparezcan restricciones sobre los vectores de onda, estando todos permitidos en el caso de los metálicos, y habiendo uno prohibido en el caso de los semiconductores [20].

2.- DIFUSIÓN

El conocimiento de los procesos de difusión atómicos en el estudio de la deformación plástica a altas temperaturas es imprescindible a la hora de realizar una correcta interpretación de los resultados experimentales obtenidos. Dependiendo de los diferentes procesos microscópicos que se den durante la deformación, en la modelización del comportamiento de nuestro sistema aparecerá un coeficiente de difusión, responsable del transporte de materia durante la deformación, que suelen denominarse también como procesos de acomodación de la deformación durante la deformación plástica de un material. Así, todos los modelos teóricos desarrollados hasta la actualidad, conducen a una expresión del tipo,

$$\dot{\epsilon} \propto D \quad (5)$$

donde D , es un coeficiente de difusión. En esta ecuación queda manifestada la importancia del transporte de materia durante la deformación, siendo muy importante el conocimiento de los coeficientes de difusión de las especies presentes en nuestro material.

Para el caso de que tengamos un material compuesto, con objeto de que se mantenga la neutralidad de carga y la estequiometría de nuestro material es necesaria la difusión conjunta de las diferentes especies [26]. De esta forma, la ecuación (1) puede escribirse,

$$\dot{\epsilon} \propto D_{mol} \quad (6)$$

donde D es un coeficiente de difusión molecular que da cuenta de la difusión de las distintas especies presentes en el material.

2.1.- Difusión en el sistema MgO

Teniendo en cuenta que el sistema MgO que la difusión de las diferentes especies presentes se producirá respetando los principios de neutralidad de carga y manteniendo la estequiometría del compuesto, podremos escribir el coeficiente de difusión molecular [27],

$$\frac{1}{D_{mol}} = \frac{\alpha}{D_{Mg}} + \frac{\beta}{D_O} \quad (7)$$

siendo D_{Mg} y D_O , los coeficientes de autodifusión del magnesio y del oxígeno respectivamente, y α y β , son las fracciones relativas de cada óxido. A partir de esta expresión se puede predecir que la especie más lenta, aquella con un coeficiente de difusión menor, controlará la difusión de nuestro material compuesto, pudiéndose escribir el coeficiente de difusión molecular como,

$$\frac{1}{D_{mol}} = \frac{0.5}{D_{Mg}} + \frac{0.5}{D_O} \quad (8)$$

2.1.1.- Difusión del oxígeno

La difusión del oxígeno ha sido muy estudiada por diversos autores, mostrándose dichos coeficientes muy dependientes a la concentración de diversos dopantes [28], debido a la creación de vacantes de oxígeno extrínsecas por solución sólida por la presencia de dopantes, las especies más utilizadas para dopar el MgO son el Fe y el Li.

Yoo y Wuensch [29], determinaron los coeficientes de difusión del oxígeno en monocristales de MgO a partir del análisis de los perfiles de concentración de ^{18}O mediante espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS) en experimentos de intercambio isotópico entre ^{18}O y ^{16}O el estudio fue llevado a cabo en el rango de temperaturas 1000-1700 °C, obteniéndose,

$$D_O = 1.8 \cdot 10^{-10} e^{-\frac{312 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (9)$$

Reddy y Cooper [30], a partir del análisis de los perfiles de ^{18}O en monocristales de MgO mediante el uso de una técnica de activación protónica, midieron el coeficiente de difusión del oxígeno en MgO, siendo,

$$D_O = 1.9 \cdot 10^{-8} e^{-\frac{370 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (10)$$

A partir del intercambio de partículas de ^{18}O , en una atmósfera rica en este isótopo, a una presión parcial de O_2 de 1 torr, Rovner [31] determinó los coeficientes de difusión del MgO para diferentes rangos de temperaturas, obteniendo,

$$T(K) = 1273 - 1423 \quad D_o = 1.5 \cdot 10^{-12} e^{\frac{228 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (11)$$

$$T(K) = 1107 - 1273 \quad D_o = 4.8 \cdot 10^{-16} e^{\frac{142 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (12)$$

De igual forma, en un rango de temperatura de 1293-1723 K, Shirasaki y Hama [32] obtuvieron los coeficientes de difusión en MgO policristalino denso, siendo,

$$D_o = 2.4 \cdot 10^{-11} e^{\frac{234 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (13)$$

Narayan and Washburn [33], determinaron los coeficientes de difusión en MgO monocristalino a partir del recocido de bucles prismáticos, para un rango de temperaturas de 1200-1400 °C concluyendo,

$$D_o = 5.0 \cdot 10^{-7} e^{\frac{452 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (14)$$

En la figura 12, podemos observar una representación de todos los coeficientes de difusión anteriores, observándose una gran dispersión en los resultados. Las energías de activación encontradas en la literatura oscilan entre 142-450 kJ/mol, una variación muy grande, Vieira and Brook [34] realizaron un estudio sistemático en el que compararon todos los coeficientes de difusión presentes en la literatura, encontrándose que dicha dispersión se debe al carácter estequiométrico del sólido, es decir, ante la presencia de elementos dopantes se generan vacantes de oxígeno que modifican por completo las propiedades de transporte del material, modificándose por completo los coeficientes de difusión. Este hecho hace que haya que ir con cautela para ser capaces de distinguir coeficientes de difusión extrínsecos e intrínsecos.

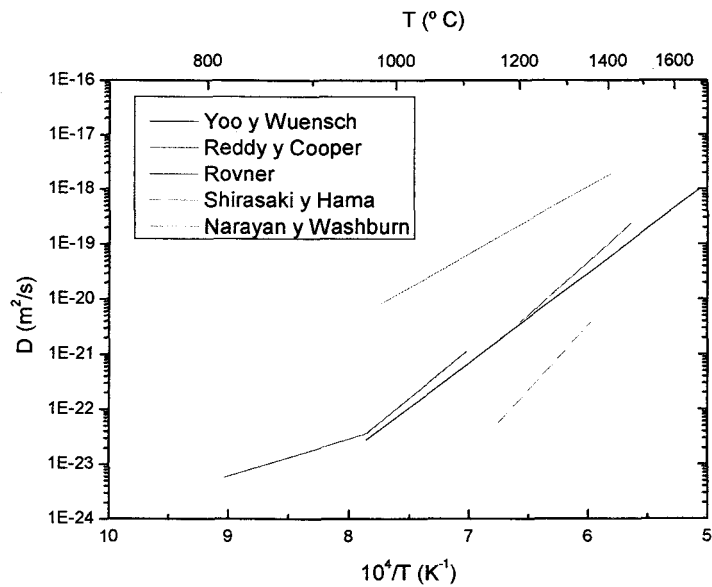


Figura 12: Comparación de los coeficientes de difusión del O^{2-} obtenidos por diferentes autores.

2.1.2.- Difusión del magnesio

En el sistema MgO, los cationes de Magnesio difunden a mayor velocidad que los iones de Oxígeno, de ahí que numerosos autores hayan obtenido el coeficiente de difusión a partir de la medida de conductividades eléctricas, siendo los valores encontrados para muestras policristalinas, los siguientes:

Dequene [35],

$$T(K) = 1270 - 1695 \quad D_o = 3.0 \cdot 10^{-6} e^{-\frac{287 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (15)$$

Davies [36],

$$T(K) = 1344 - 1642 \quad D_o = 3.3 \cdot 10^{-4} e^{-\frac{228 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (16)$$

$$T(K) = 1257 - 1383 \quad D_o = 8.4 \cdot 10^{-7} e^{-\frac{258 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (17)$$

Weigelt y Haase [37],

$$T(K) = 973 - 2073 \qquad D_O = 3.0 \cdot 10^{-7} e^{-\frac{261 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \qquad (18)$$

En la figura 1, se observa una representación de todos los coeficientes de difusión anteriores, pudiéndose concluir que el ión más lento de nuestro sistema es el oxígeno y será por tanto el que controle la deformación plástica de nuestro material.

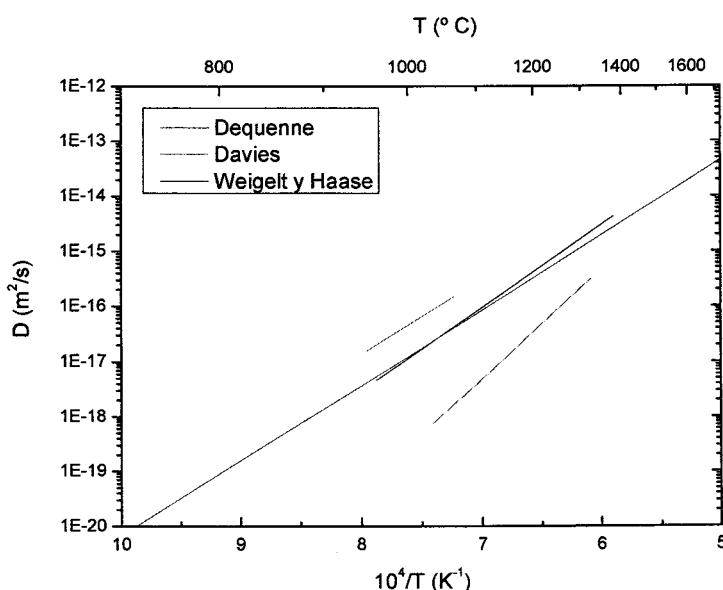


Figura 13: Comparación de los coeficientes de difusión del Mg²⁺ obtenidos por diferentes autores.

2.2.- Difusión en el sistema ZrO₂-Y₂O₃

Teniendo en cuenta que el sistema ZrO₂-Y₂O₃ es un excelente conductor iónico y que la difusión de las diferentes especies presentes se producirá respetando los principios de neutralidad de carga y manteniendo la estequiometría del compuesto, podremos escribir el coeficiente de difusión molecular [27],

$$\frac{1}{D_{mol}} = \frac{\alpha}{D_{Zr}} + \frac{\beta}{D_Y} + \frac{\chi}{D_O} \qquad (19)$$

siendo D_{Zr}, D_Y y D_O, los coeficientes de autodifusión del oxígeno, del circonio y del itrio respectivamente, y α, β y χ, son las fracciones relativas de cada óxido,

de acuerdo a como aparecen en la fórmula general de nuestro compuesto, $Zr_{\alpha}Y_{\beta}O_x$. A partir de esta expresión se puede predecir que la especie más lenta, aquella con un coeficiente de difusión menor, controlará la difusión de nuestro material compuesto.

Conociendo el número de moles de Y_2O_3 , en porcentaje, con el que se ha dopado el ZrO_2 , es fácil calcular la forma general de nuestro compuesto, siendo,

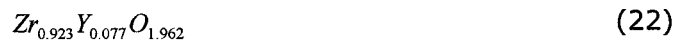


Donde x e y tienen el valor,

$$x = \frac{2y}{1+y} \quad e \quad y = \frac{m}{100} \quad (21)$$

A partir de esta fórmula, es fácil ver, que cuanto mayor cantidad haya de dopante, menos cantidad de iones de oxígeno habrá, creándose un mayor número de vacantes en la subred de oxígeno, por lo que la probabilidad de que un ión de oxígeno pase de una posición reticular a otra aumentará con el dopado o lo que es lo mismo, el coeficiente de difusión del oxígeno será mayor con el aumento del dopado. Este es el principio en el que se basan aplicaciones de estos materiales como filtros de oxígeno.

En el caso de nuestro material, en el que tenemos un 4% mol de Y_2O_3 , tendríamos,



Por lo que el coeficiente de difusión molecular sería,

$$\frac{1}{D_{mol}} = \frac{0.923}{D_{Zr}} + \frac{0.077}{D_Y} + \frac{1.962}{D_O} \quad (23)$$

2.2.1.- Difusión del oxígeno

La difusión del oxígeno ha sido muy estudiada en la circona dopada con diversos óxidos, como por ejemplo, en el sistema ZrO_2 -CaO. Los estudios se llevaron a cabo en el material ZrO_2 estabilizado con un 15 % mol de CaO, obteniéndose datos de estudios de difusión de isótopos y de conductividad eléctrica, P. Kofstad [38] realizó una recopilación de dichos datos, mostrándose que la solución sólida ZrO_2 -CaO es un conductor iónico muy bueno.

En el caso de la circona dopada con itria en fase tetragonal no son muchos los estudios de difusión realizados, mediante técnicas termogravimétricas Ikuma y col [39] obtuvieron la siguiente expresión para el coeficiente de difusión,

$$D_o = 7.9 \cdot 10^{-6} e^{-\frac{134 \text{ kJ / mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (24)$$

Un estudio realizado más recientemente, fue llevado a cabo por Kim y col [40] en 2.8 Y-TZP, a partir de la monitorización de la reacción de intercambio entre los átomos de oxígeno (^{16}O) en el compuesto y los átomos trazadores (^{18}O) en el ambiente mediante espectroscopia Raman. El valor del coeficiente de difusión del oxígeno obtenido, viene dado por,

$$D_o = 1.55 \cdot 10^{-6} e^{-\frac{120 \text{ kJ / mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (25)$$

Solmon y col [41] estudiaron el coeficiente de difusión del oxígeno en monocristales cúbicos de circona estabilizadas con un 9.5 % mol de Y_2O_3 , a partir del análisis de los perfiles de concentración de ^{18}O mediante espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS) en experimentos de intercambio isotópico entre ^{18}O y ^{16}O bajo una presión parcial de oxígeno de 0.21 atm. La expresión obtenida fue la siguiente,

$$D_o = 1 \cdot 10^{-7} e^{-\frac{86 \text{ kJ / mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (26)$$

En la figura 14, puede observarse que todas las expresiones en el rango de temperaturas utilizado, concuerdan bastante bien, encontrándose dentro del mismo orden de magnitud.

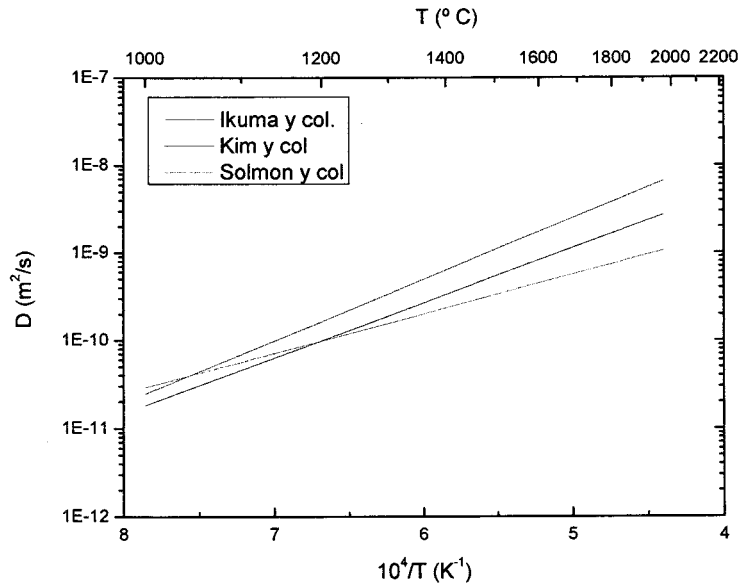


Figura 14: Comparación de los diferentes coeficientes de difusión del O^{2-} obtenidos por diferentes autores en el sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ en fase cúbica

2.2.2.- Difusión catiónica

En la literatura se encuentran diversos valores para los coeficientes de difusión de cationes en el sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, dichos coeficientes han sido obtenidos de diversas formas para diferentes concentraciones de itria, encontrándose una dispersión apreciable. En esta sección detallaremos los valores de dichos coeficientes, de forma, que podamos tener una idea aproximada de sus valores.

Oishi y col [42], fueron los primeros en dar un valor para el coeficiente de difusión catiónico. Realizaron un estudio en circona cúbica dopada con un 16 % mol de itria, a partir del uso de radiotrazadores, en el rango de temperaturas 1400-2100 $^\circ\text{C}$. Las expresiones obtenidas son,

$$D'_{Zr} = 3.1 \cdot 10^{-6} e^{-\frac{391\text{kJ/mol}}{RT}} \left(\text{m}^2 / \text{s} \right) \quad (27)$$

$$\delta D_{Zr}^{gb} = 1.5 \cdot 10^{-12} e^{-\frac{309 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^3 / s \right) \quad (28)$$

donde D_{Zr}^l y D_{Zr}^{gb} son los coeficientes de difusión del circonio en volumen y a través de las juntas de grano, respectivamente, y δ el espesor de las juntas de grano. Para el itrio, se obtienen las siguientes expresiones,

$$D_Y^l = 2.7 \cdot 10^{-5} e^{-\frac{423 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (29)$$

$$\delta D_Y^{gb} = 1.2 \cdot 10^{-12} e^{-\frac{293 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^3 / s \right) \quad (30)$$

siendo D_Y^l y D_Y^{gb} los coeficientes de difusión del itrio en el volumen y a lo largo de las juntas de grano, respectivamente, y δ el espesor de dichas juntas.

Solmon y col. [41] obtuvieron los coeficientes de difusión en volumen para ambos cationes en una muestra monocristalina de ZrO_2 cúbico dopado con un 9.5 % mol de Y_2O_3 , a partir de la misma técnica empleada por Oishi y col. [42], obteniendo los siguientes valores para los coeficientes de difusión del Zr y Y respectivamente,

$$D_{Zr}^l = 9.3 \cdot 10^{-6} e^{-\frac{461 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (31)$$

$$D_Y^l = 2.48 \cdot 10^{-5} e^{-\frac{462 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (32)$$

Los datos más recientes encontrados en la literatura para los coeficientes de difusión del ZrO_2 en volumen, fueron realizados por Kilo y col. [43,44,45], para dos muestras con diferente composición, ZrO_2 en fase cúbica dopada con un 7.8 % mol de Y_2O_3 y ZrO_2 en fase tetragonal dopada con un 2.8 % mol de Y_2O_3 , a partir del uso de medidas de fricción internas y de estudios de difusión de radiotrazadores. Los coeficientes de difusión obtenidos son,

$$D_{Cúbica}^I = 2.2 \cdot 10^{-5} e^{-\frac{460 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (33)$$

$$D_{Tetragonal}^I = 1.2 e^{-\frac{610 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (34)$$

Un estudio más amplio fue realizado por Kilo y col. [44], estudiando la dependencia del coeficiente de difusión del ZrO_2 con la concentración de Y_2O_3 , presentando valores para muestras que varían la cantidad de Y_2O_3 añadida del 8 al 32 % mol, concluyendo que la difusión del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 disminuye conforme aumenta el contenido en itria.

Para el sistema ZrO_2 - Y_2O_3 en fase tetragonal no existen mas estudios en la literatura, sin embargo, en fase tetragonal existe otro estudio, realizado por Sakka y col. [46] para el sistema ZrO_2 - CeO_2 en un rango de temperaturas de 1350-1520 °C, siendo los coeficientes de difusión tanto en volumen como a lo largo de las juntas de grano,

$$D^I = 3.0 \cdot 10^{-1} e^{-\frac{623 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (35)$$

$$\delta D_Y^{gb} = 2.9 \cdot 10^{-5} e^{-\frac{506 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^3 / s \right) \quad (36)$$

Chien y Heder [47], calcularon el coeficiente de difusión del Zr a partir de experimentos de recocido de bucles prismáticos de dislocaciones en monocristales cúbicos de ZrO_2 estabilizados con un 9.4 y 18 % mol de Y_2O_3 en el rango de temperaturas de 1100-1300 °C, obteniendo un valor para la energía de activación en la difusión de cationes de Zr de 510 kJ/mol para ambas concentraciones. Un valor de 480 kJ/mol fue obtenido por Cheong [48] con anterioridad, en el rango de temperaturas 1200-1300 °C. Las difusividades encontradas fueron similares a las encontradas por Solmon y col. [41]

Es posible medir el coeficiente de difusión de forma indirecta, a partir de experiencias mecánicas de deformación. La energía de activación obtenida en este tipo de ensayos está relacionada con el mecanismo microscópico que controla la

deformación, de modo que, si el mecanismo de deformación está controlado por difusión en volumen, el valor obtenido para la energía de activación en la experiencia coincidirá con la entalpía del proceso de difusión en volumen. De esta forma, Martínez-Fernández y col. [49] dieron un valor para el coeficiente de difusión de ZrO_2 en fase cúbica dopada con un 9.4 % mol. de Y_2O_3 , encontrándose este en buen acuerdo con los recogidos en la literatura [42,47].

Cabe destacar que en un intento de sistematizar los datos recogidos por diferentes autores, Domínguez-Rodríguez y col. [50] dieron una expresión para el coeficiente de difusión catiónico del sistema, a partir de un análisis de los datos de Oishi y col [42], de Cheong [48], y de experiencias de fluencia a alta temperatura [49], obteniéndose la siguiente expresión,

$$D_{cat} = 2.2 \cdot 10^{-3} e^{-\frac{490 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (37)$$

A partir de todos los estudios presentados para la difusión tanto del oxígeno como de los cationes de Zr e Y, se puede concluir que los coeficientes de difusión del oxígeno son mucho mayores que los de los cationes. Cumpliéndose,

$$D_{Zr}, D_Y \cong 10^{-6} D_O \quad (38)$$

Por lo que el coeficiente de difusión molecular para nuestro material quedaría,

$$\frac{1}{D_{mol}} \cong \frac{\alpha}{D_{Zr}} + \frac{\beta}{D_Y} \quad (39)$$

Teniendo en cuenta que los coeficientes de difusión del Zr e Y son muy similares, en el rango de temperaturas estudiado no hay más de un factor 2 de diferencia, y como se vió anteriormente $\alpha \gg \beta$ (7), podemos escribir el coeficiente de difusión de nuestro sistema como el coeficiente de difusión catiónico del Zr, con lo que la expresión final quedaría,

$$D_{mol} \cong D_{Zr} \cong D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (40)$$

donde D_0 es un coeficiente preexponencial independiente de la temperatura y Q la entalpía del proceso de difusión, o energía de activación.

En la figura 15, se representan los coeficientes de difusión en volumen obtenidos por los diferentes autores mostrados en este estudio, los cuales se corresponderían con el coeficiente de difusión de nuestro material.

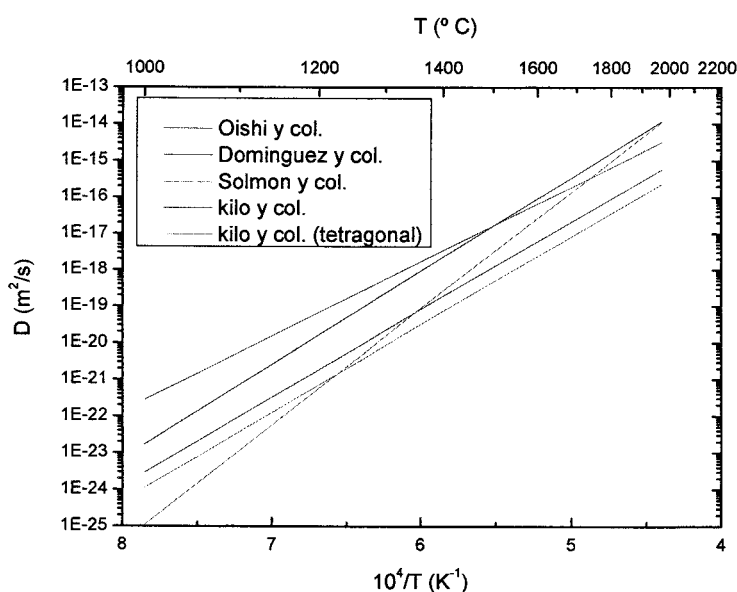


Figura 15: Comparación de los diferentes coeficientes de difusión del Zr^{4+} obtenidos por diversos autores. Todos los resultados son en fase cúbica, excepto uno de kilo y col. En fase tetragonal.

2.3.- Difusión en el sistema Al_2O_3

Teniendo en cuenta que la difusión de las diferentes especies, presentes en nuestro sistema, se producirá respetando los principios de neutralidad de carga y manteniendo la estequiometría del compuesto, podremos escribir el coeficiente de difusión molecular [27],

$$\frac{1}{D_{mol}} = \frac{\alpha}{D_{Al}} + \frac{\beta}{D_O} \quad (41)$$

siendo D_{Al} y D_O , los coeficientes de autodifusión del aluminio y del oxígeno respectivamente, y α y β , son las fracciones relativas de cada óxido. A partir de esta expresión se puede predecir que la especie más lenta, aquella con un coeficiente de difusión menor, controlará la difusión de nuestro material compuesto, pudiéndose escribir el coeficiente de difusión molecular como,

$$\frac{1}{D_{mol}} = \frac{0.4}{D_{Al}} + \frac{0.6}{D_O} \quad (42)$$

2.3.1.- Difusión del oxígeno

La difusión de oxígeno en Al_2O_3 , ha sido estudiada por diversos autores, obteniéndose una dispersión apreciable (figura 16) en los valores encontrados en la literatura debido a la presencia de dopantes en el Al_2O_3 , tales como el Mg o el Ti que favorecen la creación de vacantes extrínsecas de oxígeno [51].

Entre los diferentes trabajos en la literatura, solo nos interesan los coeficientes de difusión medidos en Al_2O_3 con una pureza elevada. Oishi and Kingery [52] mediante el uso de radiotrazadores determinaron el valor del coeficiente de difusión del Oxígeno, en volumen, en un rango de temperaturas de 1500-1800 °C, resultando este:

$$D_O = 5.6 \cdot 10^{-3} e^{-\frac{636 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (43)$$

Reed and Wuensch [53] dieron el valor del coeficiente de difusión en volumen del Oxígeno, en volumen, medido mediante la técnica de la sonda iónica en un rango de temperaturas de 1600-1850 °C, obteniendo:

$$D_O = 9.3 \cdot 10^2 e^{-\frac{795 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (44)$$

A partir de un análisis mediante activación protónica, Reddy and Cooper [54] midieron el coeficiente de difusión del Oxígeno, en volumen, en un rango de temperaturas de 1500-1750 °C, obteniendo:

$$D_O = 3.2 \cdot 10^{-3} e^{-\frac{653 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (45)$$

Heuer y col [55] a partir del recocido de bucles de dislocaciones prismáticas en monocristales de Al_2O_3 , obtuvieron el coeficiente de difusión del Oxígeno en un rango de temperatura de 1200-1500 °C, siendo:

$$D_O = 6.8 \cdot 10^{-4} e^{-\frac{588 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (46)$$

Oishi y col. [56], utilizando el mismo método antes mencionado, determinó el coeficiente de difusión del Oxígeno, en volumen, en un rango de temperaturas de 1600-1700 °C, obteniendo:

$$D_O = 5.0 \cdot 10^{-3} e^{-\frac{628 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (47)$$

Cawley y col. [51], determinaron los coeficientes de difusión del oxígeno, a partir del análisis de los perfiles de concentración de ^{18}O mediante espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS) en experimentos de intercambio isotópico entre ^{18}O y ^{16}O el estudio fue llevado a cabo en el rango de temperaturas 1415-1677 °C, obteniéndose,

$$D_O = 1.5 \cdot 10^{-3} e^{-\frac{572 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (48)$$

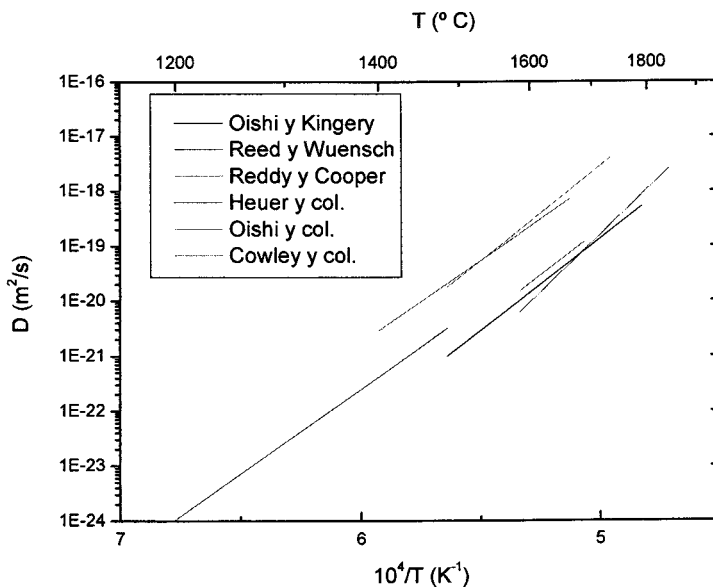


Figura 16: Comparación de los coeficientes de difusión del O²⁻ obtenidos por diferentes autores.

2.3.2.- Difusión del Aluminio

En contraste a lo que ocurre con la difusión del Oxígeno en Al₂O₃, solo hay dos trabajos que hayan estudiado el coeficiente de difusión de Al en Al₂O₃ (figura 17). Este hecho se debe a que para el estudio por radiotrazadores, solamente hay disponible el ²⁶Al, el cual es muy difícil de obtener y posee una baja actividad, además está el hecho de tener una semivida de 7.2x10⁵ años, de forma que la realización de experimentos con radiotrazadores tengan una dificultad extrema.

Paladino y Kingery [57] realizaron dicho estudio, en un rango de temperaturas de 1670-1905 °C, en policristales de Al₂O₃. Dicho experimento, denominado heroico por parte de la comunidad científica, es el que ha hecho creer durante largo tiempo que D_{Al} >> D_O.

$$D_O = 3.6 \cdot 10^{-4} e^{-\frac{482 \text{ kJ/mol}}{RT}} \left(m^2 / s \right) \quad (49)$$

En un estudio más reciente, Le Gall y col. [58], realizaron su estudio con una forma más activa de ²⁶Al, que Paladino y Kingery [57], llegando a una

conclusión muy diferente. El estudio fue realizado en el rango de temperaturas de 1540-1697 °C y los perfiles estudiados tenían profundidades de penetración de pocas micras o menos incluso, adquiriendo dicho experimento carácter heroico también. Ambos coeficientes de difusión están representados en la figura 6.

$$D_o = 5.0 \cdot 10^4 e^{-\frac{281 \text{ kJ/mol}}{RT}} \text{ (m}^2/\text{s)} \quad (50)$$

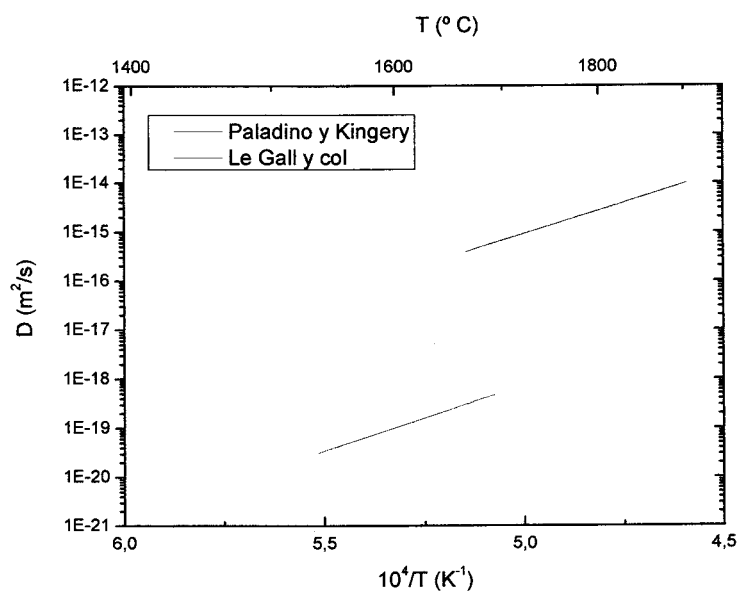


Figura 17: Comparación de los coeficientes de difusión del Al^{3+} obtenidos por diferentes autores.

REFERENCIAS

- [1] V.G. Tsirelson, A.S. Avilov, Y.A. Abramov, E.L. Belokoneva, R. Kitaneh and D. Feil
Acta Cryst. B, 54, p.8-17 (1998)
- [2] F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsuno
Adv. Cer. Mat., 1, p.259 (1986)
- [3] H.G. Scout
J. Mat. Sci., 10, p.1527 (1975)
- [4] Science and Technology of Zirconia, Advances in Ceramic
ISBN: 0-916094-87-1
- [5] F.F. Lange
J. Mat. Sci., 17, p.235 (1982)
- [6] P.H. Rieth, J.S. Reed and A.W. Neumann
Bull. Am. Cer. Soc., 55, p.717 (1976)
- [7] T.K. Gupta, J.H. Bechtold, R.C. Kuznicki, L.H. Cadoff and B.R. Rossing
J. Mat. Sci., 12, p. 2421 (1977)
- [8] R.S. Zhou and R.L. Snyder
Acta Cryst. B, 47, p. 617-630 (1991)
- [9] M. Halvarsson, H. Norden and S. Vuorinen
Surf. & Coat. Tech., 68, p. 266-273 (1994)
- [10] M. Castillo
Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla (2007)
- [11] M.L. Kronberg
Acta Metall., 5 [9], p. 507-524 (1957)
- [12] H.L. Gross and W. Mader
Chem. Commun., 6/06661E (1997)
- [13] L. Smrcok, V. Langer and J. Krestan
Acta Cryst. C, 62, i83-84 (2006)
- [14] R.W.G. Wyckoff
Crystal Structures , Vol 1, (Interscience) New York (1964)
- [15] J.A. Dean
Lange 's Handbook of Chemistry, (McGraw-Hill), London 15th edition (1999)
- [16] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I.L. Spain and H.A. Goldberg
Graphite Fibers and Filaments, Springer Ser. Mater. Sci., Vol 5 (Springer) Berlin (1988)

- [17] S.B. Austerman
Chemistry and Physics of Carbon, vol 7, P.L. Walter, Jr. (Ed.) (Dekker, New York)
p. 137 (1968)
- [18] A.W. Moore
Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 11, p. 69, P.L. Wa lter, Jr. (Ed.) (Dekker,
New York, 1973)
- [19] A.W. Moore
Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 11, p. 233, P.L. Wa lter, Jr. (Ed.) (Dekker,
New York, 1981)
- [20] S.G. Louie
Topics in Applied Physics, vol 80, chapter 6 (Springer, Berlin, 2001)
- [21] R. Saito, H. Kataura
Topics in Applied Physics, vol 80, chapter 9 (Springer, Berlin, 2001)
- [22] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus
Physical Properties of Carbon Nanotubes (Imperial College Press, London, 1998)
- [23] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito
Phys. Rev. B, 45, 6234 (1992)
- [24] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus
Appl. Phys. Lett., 60, p. 2204-2206 (1992)
- [25] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund
Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes (Academic, New York, 1996)
- [26] M. Jimenez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez, J. Castaing and R. Márquez
Scripta Metall, 20, 739 (1986)
- [27] J. Philibert
Atom Movements, Difusión and Transport in Solids. Ed. Les Editions de Physique
(1991)
- [28] Y. Oishi and Ken Ando
Structure and Properties of MgO and Al₂O₃ ceramics. Advances in Ceramics vol 10,
W. D. Kingery (ed). American Ceramic Society Inc., Columbus, OH, p. 379-393
(1982)
- [29] H.I. Yoo, B.J. Wuensch and W.T. Petuskey
Sol. Stat. Ion. 150, p. 207-221 (2002)

- [30] K.P.R. Reddy y A.R. Cooper
J. Am. Cer. Soc. 66, 9, p. 664-666 (1983)
- [31] L.H. Rovner
Ph.D. Thesis, Departments of Physics, Cornell University (1966)
- [32] S. Shirasaki and M. Hama
Chem. Phys. Lett. 20, 4, p. 361-365 (1973)
- [33] J. Narayan and J. Washburn
Philos. Mag. 26, p. 1179-1190 (1972)
- [34] J.M. Vieira and R.J. Brook
Structure and Properties of MgO and Al₂O₃ ceramics, Advances in Ceramics vol 10,
W. D. Kingery (ed). American Ceramic Society Inc., Columbus, OH, p. 438-463
(1982)
- [35] J. Dequene
Conductibilité Electrique et Frittage de l'Oxide de Magnesium, Rev. Int. Hautes
Temp. Refract. 10 [3], p. 141-153 (1973)
- [36] M.O. Davies
Transport Phenomena in Pure and Doped MgO, J. Chem. Phys. 38 [9], p. 2047-
2055 (1963)
- [37] W. Weigelt and G. Haase
Der Elektrische Widerstand von Hochvakuum-gesintertem Magnesium Oxyd, Ber.
Dtsch. Keram. Ges. 31, p. 45-54 (1954)
- [38] P. Kofstad
Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides.
R.E. Krieger Publishing Co, Malabar, FL, p. 152 (1983)
- [39] Y. Ikuma, Y. Tsubaki and T. Masaka
Yugio Kyokaishi, 99, p. 101 (1991)

- [40] B.K. Kim, S.J. Park and H. Hamaguchi
J. Am. Ceram. Soc., 76, p. 2119-2122
- [41] H. Solmon, J. Chaumont, C. Dolin y C. Monty
Point Defects and Related Properties of Ceramics, Ceramic Trans, Vol 24,
Am. Ceram. Soc. Westerville, OH, p. 175 (1991)
- [42] Y. Oishi, K. Ando y Y. Saca
Advances in Ceramics, Vol 7, Am. Ceram. Soc. Columbus, OH, p. 208 (1983)
- [43] M. Kilo, M. Weller, G. Borchardt, B. Damson, S. Weber and S. Scherrer
Defect and Diffusion Forum, 194-199, p. 2069, (2000)
- [44] M. Kilo, G. Borchardt, B. Lesage, O. Kaïtasov, S. Weber y S. Scherrer
J. Eur. Cer. Soc. 20, p. 2069 (2000)
- [45] A. Lakki, R. Herzog, M. Weller, H. Schubert, C. Reetz, O. Görke, M. Kilo y G.
Borchardt
J. Eur. Cer. Soc. 20, p. 285 (2000)
- [46] Y. Sakka, Y. Oishi, K. Ando y S. Morita
J. Am. Cer. Soc. 74, p. 2610 (1991)
- [47] F.R. Chien y A.H. Heuer
Phil. Mag. A 73, p. 681-699 (1996)
- [48] D.S. Cheong
Tesis Doctoral, Case Western University, Cleveland, OH (1989)
- [49] J. Martínez-Fernández, M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez y A.H.
Heuer
J. Am. Cer. Soc. 73, p. 2452-2456 (1990)
- [50] A. Domínguez-Rodríguez, A.H. Heuer y J. Castaing,
Rad. Effects and Def. in Solids 119-121, p.759-769 (1991)

[51] J.D. Cawley, J.W. Halloran, A.R. Cooper
J. Am. Ceram. Soc. 74 [9], p. 2086-2092 (1991)

[52] Y. Oishi and W.D. Kingery
J. Chem. Phys. 33, p. 480-486 (1960)

[53] D.J. Reed and B.J. Wuensch
J. Am. Ceram. Soc. 63, p. 88-92 (1980)

[54] K.P.R. Reddy and A.R. Cooper
J. Am. Ceram. Soc. 65, p. 634-638 (1982)

[55] A.H. Heuer and K.P.D. Lagerlof
Phil. Mag. Let. 79, p. 619-627 (1999)

[56] Y. Oishi, K. Ando, N. Suga and W.D. Kingery
J. Am. Ceram. Soc. 66, p. 130-131 (1983)

[57] A.E. Paladino and W.D. Kingery
J. Chem. Phys. 37, p. 957-962 (1962)

[58] M. Le Gall, B. Lesage and J. Bernardini
Phil. Mag. 70, p. 761-773 (1994)

CAPÍTULO III.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES

1.- Técnicas de estudio de propiedades mecánicas

1.1.- Experiencias de deformación a velocidad de travesa constante

1.1.1.- Ensayos

1.1.2.- Análisis de datos

1.2.- Experiencias de deformación a carga constante

1.2.1.- Ensayos

1.2.2.- Análisis de datos

1.2.3.- Cálculo de los parámetros característicos de la deformación.

2.- Técnicas de caracterización microestructural

2.1.- Difracción de Rayos X (XRD)

2.1.1.- Dispositivo experimental

2.2.- Espectroscopía Raman

2.2.1.- Descripción del efecto Raman

2.2.2.- Ruidos en espectroscopía Raman

2.2.3.- Aplicación de la espectroscopía Raman a la caracterización de nanotubos de carbono monocapa (SWNT)

2.3.- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

2.3.1.- Preparación de muestras para SEM

2.4.- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

2.4.1.- Preparación de muestras para TEM

3.- Técnicas de microscopía analítica

3.1.- Espectroscopía de rayos X por excitación electrónica (EDX)

3.1.1.- Ventajas e inconvenientes

3.2.- Espectroscopía de electrones dispersados inelásticamente (PEELS)

3.2.1.- Ventajas e inconvenientes

4.- Caracterización morfológica

4.1.- Parámetros morfológicos

4.1.1.- Distribución de tamaño de grano

4.1.2.- Tamaño de grano

4.1.3.- Factor de aspecto

En este capítulo se realizará una descripción de las técnicas experimentales utilizadas en el estudio de los materiales de este trabajo. Dichas técnicas pueden dividirse en tres grupos:

- **Técnicas de estudio de propiedades mecánicas:**

En esta sección se muestran las técnicas empleadas para el estudio de las propiedades mecánicas, realizándose una descripción de los dispositivos experimentales utilizados, tanto de las características de los distintos elementos del dispositivo, como del registro de datos y análisis de los mismos, y de los diferentes tipos de ensayo empleados para el estudio de la deformación plástica a alta temperatura, conocidos como deformación a velocidad de travesa constante y deformación a carga constante (fluencia).

- **Técnicas de caracterización microestructural:**

En esta sección se describen las técnicas empleadas para la caracterización microestructural de los diferentes materiales estudiados en este trabajo, tanto antes como después de la deformación plástica. Dicho estudio aborda diversas técnicas, tales como la Difracción de Rayos X (X.R.D), la Espectroscopía Raman, y la Microscopía Electrónica, tanto de Barrido (S.E.M) como de Transmisión (T.E.M) y de Transmisión de Alta Resolución (H.R.T.E.M). A partir de dichas técnicas se podrán determinar parámetros microestructurales como el tamaño de grano o el factor de aspecto, así como la observación de defectos o de fases secundarias, y también podrá abordarse un estudio detallado de las fronteras de grano.

- **Técnicas de microscopía analítica:**

En esta sección se presentarán las dos técnicas más relevantes para el estudio analítico de las muestras mediante Microscopía Electrónica de Transmisión, como son, la espectroscopía de rayos X por excitación electrónica (E.D.X) y espectroscopía de electrones dispersados inelásticamente (E.E.L.S). A partir de dichas técnicas podrá realizarse un estudio de los elementos químicos presentes en la muestra y su distribución dentro de la misma.

Por último, se analizarán los diferentes parámetros morfológicos estudiados en este trabajo, como son el tamaño de grano o el factor de aspecto.

* Se han utilizado las siglas inglesas en las técnicas empleadas, dado el uso generalizado que tienen.

1.- TÉCNICAS DE ESTUDIO DE PROPIEDADES MECÁNICAS

El objetivo fundamental, y nuestro, de las técnicas de estudio de propiedades mecánicas es el de la determinación de los parámetros responsables de la deformación a alta temperatura, para ello se dispone de los dispositivos experimentales detallados a continuación.

1.1.- Experiencias de deformación a velocidad de travesa constante

El dispositivo experimental dispuesto para la realización de experiencias a velocidad de travesa constante a alta temperatura de los materiales estudiados, consta de una máquina desarrollada por Instron Company. Dicha máquina consta de dos pistones de alúmina con un diámetro entre 3-6 cm y una longitud aproximada de unos 40 cm, ente los cuales se coloca la muestra para su deformación. Dichos pistones están conectados a un motor acoplado a un tornillo sin fin, que desplaza el pistón superior a velocidad constante. Acoplado a este sistema de pistones, se encuentra un horno equipado con resistencias eléctricas superkanthal de forma que se puedan alcanzar altas temperaturas durante la realización de los ensayos.

El instrumental descrito dispone de una célula de carga en la base del pistón inferior, que consiste en una bobina asociada en serie con un resorte de constante elástica bien conocida. Al aplicar una fuerza F sobre el resorte, este sufre un desplazamiento Δz que provoca un cambio en la inducción de la bobina. La autoinducción de dicha bobina es función de la fuerza F aplicada sobre la muestra en un instante determinado, por lo que midiendo dicha inducción mediante circuitos eléctricos podemos conocer la fuerza aplicada en cada instante de tiempo. El equipo dispone de un estabilizador eléctrico que estabiliza la señal eléctrica de alimentación del equipo para evitar sorpresas durante los ensayos.

1.1.1.- Ensayos

Para la realización de los ensayos, en primer lugar hay que cortar las muestras a partir del uso de una sierra de diamante, realizando cortes abrasivos, las dimensiones aproximadas utilizadas son paralelepípedos de 2x2x4 mm,

teniendo cuidado de que todas las caras sean paralelas entre ellas para evitar la aparición de efectos no deseados sobre la muestra, como que la muestra se doble, rompa... Las muestras se adhieren a dos pastillas de carburo de silicio (SiC), para evitar indentaciones de la muestra sobre los pistones durante la deformación, y si además los pistones son de alúmina (Al₂O₃) en lugar de SiC, se colocan unas pastillas adicionales de Al₂O₃ para evitar que las pastillas de SiC reaccionen con los pistones de Al₂O₃ durante la deformación a alta temperatura.

El horno se programa para que eleve la temperatura a razón de entre 10-15 °C/min, hasta llegar a la temperatura de trabajo, entre 700-800 °C para muestras de MgO. Para mantener el contacto durante todo el proceso de calentamiento o enfriamiento se emplea una carga pequeña, comparada con el límite elástico del material de forma que no se produzca deformación durante el calentamiento. La temperatura de dicho sistema se determina a partir de un termopar de platino y platino-rodio al 10% colocado aproximadamente en la posición de la muestra, dicho termopar está conectado al controlador del horno que nos permite seleccionar la temperatura de trabajo.

Una vez alcanzada la temperatura de trabajo, es necesario esperar un tiempo prudencial, de forma que todos los elementos del sistema encuentre la temperatura de equilibrio y no se produzca ningún tipo de dilatación/contracción residual durante la recogida de datos que nos falsee nuestros resultados. Durante todo el ensayo, el pistón inferior se mueve a velocidad constante, pudiendo realizar tramos de deformación a diferentes velocidades de deformación.

1.1.2.- Análisis de datos

La fuerza aplicada sobre la célula de carga es registrada en función del tiempo por un dispositivo electrónico, y al conocer la velocidad de compresión, podemos construir una curva donde se represente la tensión-instantánea frente a la deformación unitaria. La tensión instantánea $\sigma(t)$ que actúa sobre la muestra se define como la fuerza aplicada uniaxialmente $F(t)$, dividida por el área de la sección instantánea normal al eje de compresión, $S(t)$:

$$\sigma(t) = \frac{F(t)}{S(t)} \quad (1)$$

La deformación unitaria del material $\varepsilon(t)$, se define como:

$$\varepsilon(t) = - \int_{l_0}^{l(t)} \frac{dl}{l} = \text{Ln} \left(\frac{l_0}{l(t)} \right) = \text{Ln} \left(\frac{l_0}{l_0 - V_T t} \right) \quad (2)$$

$$\frac{l(t)}{l_0} = e^{-\varepsilon(t)} \quad (3)$$

Siendo, $l(t)$; la longitud instantánea de la muestra, l_0 ; la longitud inicial de la muestra y V_T ; la velocidad de travesa aplicada sobre el sistema.

De ahora en adelante, nos referiremos a la tensión instantánea $\sigma(t)$; como tensión σ , a la sección instantánea $S(t)$; como superficie S , a la fuerza aplicada uniaxialmente en un instante $F(t)$; como fuerza F , a la deformación unitaria $\varepsilon(t)$; como deformación ε , y a la longitud instantánea $l(t)$; como longitud de la muestra l .

Se define la velocidad de deformación como:

$$\dot{\varepsilon}(t) = \frac{d}{dt} \left[\text{Ln} \left(\frac{l_0}{l(t)} \right) \right] = \frac{d}{dt} \text{Ln} \left[\frac{l_0}{l_0 - V_T t} \right] = \frac{V_T}{l_0 - V_T t} \quad (4)$$

Como puede verse en la expresión (4), velocidad de deformación y velocidad de travesa no son equivalentes, por lo que es importante no confundirlas. En este tipo de experiencias solo la velocidad de travesa se mantiene constante, ya que conforme la muestra se deforma va cambiando su longitud y por lo tanto su velocidad de deformación. En ensayos de compresión como los realizados en este trabajo, la velocidad de deformación aumenta con el tiempo. Sin embargo la deformación total de la muestra no es muy grande ($\varepsilon \ll 1$), se tiene que $V_T \cdot t / l_0 \ll 1$, por lo que la velocidad de deformación permanece prácticamente constante y ambas velocidades son equivalentes.

$$\dot{\varepsilon} \cong \frac{V_T}{l_0} \quad (5)$$

A partir de estos ensayos es fácil determinar el límite elástico del material. Para ello, se construyen curvas de tensión-deformación (figura 1) a partir de los datos registrados durante la experiencia de deformación. En dicha figura se

distinguen dos tramos, el primer tramo (AB) es la región elástica de nuestro material en el que la respuesta del material es lineal y el segundo tramo (BC), conocido como región plástica, en la que se pierde la linealidad y cuya extensión depende de la naturaleza del material, estando dicho tramo presente hasta la fractura del material. El tramo plástico no está presente en todos los materiales, los cuales fracturan antes de comenzar a deformar plásticamente, por ejemplo, muchos materiales cerámicos a temperatura ambiente presentan dicho efecto.

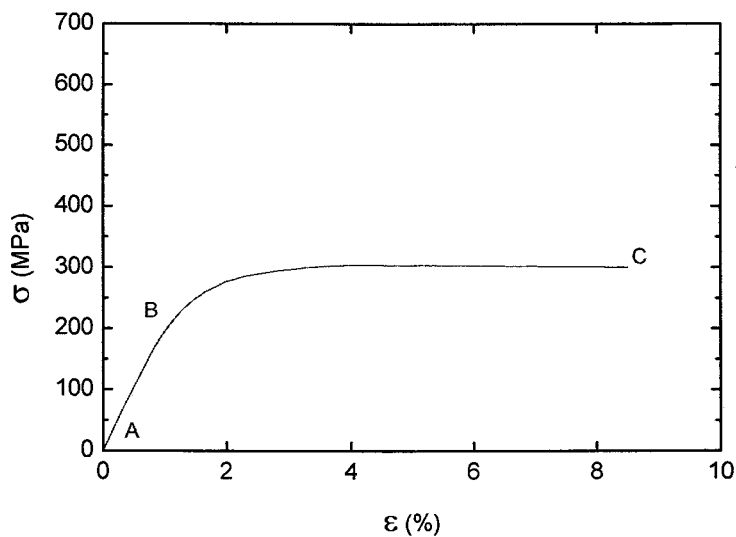


Figura 1: Representación de la tensión frente a la deformación unitaria en un ensayo de deformación a velocidad de travesa constante.

1.2.- Experiencias de deformación a carga constante

El dispositivo experimental para la realización de experiencias mecánicas de compresión uniaxial a carga constante a alta temperatura, consta de una máquina prototipo [1], dichas experiencias son también conocidas como experiencias de fluencia. Dicha máquina consta de dos pistones de Al_2O_3 entre los que se coloca la muestra. El pistón superior es fijo, mientras que el pistón inferior es móvil y es utilizado para aplicar la carga mediante un dispositivo mecánico, que consta de un par de brazos mecánicos articulados, colocados de forma que aplican sobre la muestra una carga 10 veces superior a la aplicada sobre los brazos. Los pistones

están acoplados a un horno, equipado con resistencias eléctricas superkanthal para alcanzar altas temperaturas durante las experiencias mecánicas.

Para el registro de la deformación plástica de la muestra durante la experiencia, se dispone de un lápiz captador en contacto con el pistón inferior, cuyo desplazamiento es equivalente a la deformación de la muestra, dicho sistema consta de un módulo piezoeléctrico que transforma el desplazamiento en señal eléctrica para poder luego registrarla en papel. Con este dispositivo experimental es posible medir la deformación plástica que queda registrada como $\Delta l(t)-t$, mediante un registrador gráfico. En la figura 3 se observa el dispositivo experimental.

1.2.1.- Ensayos

Al interponer la muestra entre los pistones de Al_2O_3 , debemos colocar unas pastillas de SiC y después otras de Al_2O_3 para evitar indentaciones de la muestra sobre los pistones y evitar también posibles reacciones a alta temperatura entre el SiC y los pistones de Al_2O_3 . A continuación se colocará una carga pequeña para evitar la pérdida de contacto de la muestra con los pistones durante el calentamiento, una vez realizado esto se comenzará con el calentamiento, a razón de unos 10-15 °C por minuto hasta alcanzar la temperatura de trabajo. En dicho dispositivo experimental se realizaron ensayos sobre YTZP 4%mol a una temperatura de 1350 °C. Una vez alcanzada la temperatura, se esperará un tiempo prudencial hasta que el sistema alcance el equilibrio térmico, de forma que no se registren ni dilataciones ni contracciones residuales del sistema durante la experiencia mecánica. La temperatura del sistema es medida mediante un termopar de platino y platino-rodio al 10% colocado sobre la posición de la muestra. Durante la compresión de la muestra, la carga es aumentada lentamente para evitar golpes o cambios bruscos de tensión que generen grietas sobre nuestra muestra.

Con el objeto de medir la sensibilidad del material frente a los cambios de tensión, la carga que soporta la muestra es cambiada a razón de un 20% en cada uno de los diferentes tramos de deformación. A partir del registrador gráfico, se registra la curva $\Delta l(t)-t$, para cada una de las tensiones aplicadas. De igual

manera, se puede medir la sensibilidad de la muestra frente a la temperatura, para ello se suelen hacer cambios de unos 50 °C en la temperatura manteniéndose la carga constante, quedándose registrado el nuevo tramo de la curva $\Delta l(t)$ -t.

- Ensayos en atmósfera de Argón

Para evaluar las propiedades mecánicas a alta temperatura a bajas presiones de Oxígeno o en una atmósfera de Argón o Nitrógeno, se cuenta con otro dispositivo experimental. Dicho sistema consta de una cámara cerrada en cuyo interior se encuentran dos pistones de SiC de unos 7 cm de diámetro, dicha cámara se encuentra conectada a una bomba difusora de vacío que se encuentra conectada en paralelo a una bomba de vacío turbomolecular. La cavidad cuenta con resistencias eléctricas de Wolframio para el calentamiento a altas temperaturas, dicha cavidad al ser metálica necesita estar refrigerada por agua continuamente, para conservar la forma de la estructura. Con dicho dispositivo se consiguen vacíos de hasta 10^{-7} mbar, consiguiéndose de esta manera tras varios ciclados una concentración muy baja de Oxígeno y ofreciendo la posibilidad de insertar una atmósfera de alta pureza de Argón o Nitrógeno. En nuestro caso se ha trabajado con una atmósfera de alta pureza de Argón, con un contenido en Oxígeno inferior a 1 ppm. Este tipo de dispositivo experimental es útil tanto para estudiar la influencia de la presión de Oxígeno, como para el estudio a altas temperaturas de materiales cerámicos que sufran oxidación, como es nuestro caso, de esta manera conseguimos estudiar las propiedades mecánicas a alta temperatura sin que haya una oxidación o degradación de nuestro material. Exactamente en el dispositivo experimental, se realizaron los ensayos de las muestras de alúmina con nanotubos y de alúmina con partículas de grafito a una temperatura comprendida entre 1300 °C y 1400 °C.

1.2.2.- Análisis de datos

A partir de los diferentes tramos $\Delta l(t)$ -t registrados, se puede realizar la representación de la curva de fluencia $\dot{\epsilon} - \epsilon$, donde $\dot{\epsilon}$ y ϵ son la velocidad de deformación y la deformación, respectivamente. En la figura 2 podemos observar una curva de fluencia.

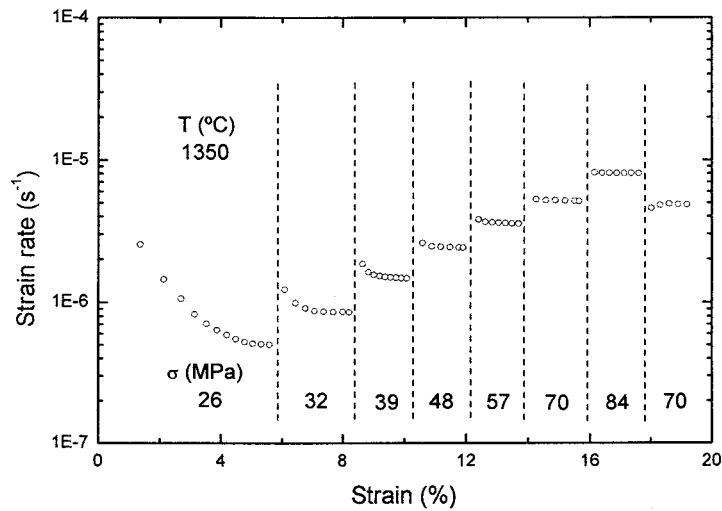


Figura 2. Curva de fluencia o de una experiencia a carga constante.

De forma general, se emplea el término "fluencia" para describir el conjunto de procesos microscópicos de deformación plástica a alta temperatura, responsables de la deformación macroscópica del material, entendiéndose por alta temperatura toda temperatura $T > 0.5 T_f$, siendo T_f la temperatura de fusión del material. De igual forma, se utiliza dicho término para designar un tipo de ensayo mecánico de deformación plástica a alta temperatura, en este ensayo el sólido es deformado a una tensión externa constante. También se denomina de la misma manera si el ensayo se produce a carga constante, ambos ensayos no son equivalentes dado que durante la deformación se produce un cambio de sección al cambiar la longitud del eje de sollicitación en la muestra, y por lo tanto un cambio sobre la tensión aplicada si la carga permanece constante. Como se verá a continuación, la tensión tendrá una dependencia con la deformación al permanecer la carga constante. Para calcular la dependencia, en un instante de tiempo cualquiera, consideraremos que tenemos un ensayo de compresión y que la compresibilidad isoterma de los sólidos es extremadamente pequeña, por lo que podemos considerar que el volumen es un invariante durante la deformación plástica. Si además consideramos que durante la deformación se mantiene la forma de paralelepípedo del sólido, se cumple que:

$$S(t) \cdot l(t) = S_0 \cdot l_0 \quad (6)$$

Por lo que la tensión instantánea vendrá dada por:

$$\sigma(t) = \frac{F}{S(t)} = \frac{F}{S_0} \frac{l(t)}{l_0} = \sigma_0 \cdot e^{-\varepsilon(t)} \quad (7)$$

Desde un punto de vista teórico, los modelos desarrollados para explicar la fluencia de los materiales consideran la tensión y temperaturas constantes durante la deformación, pero este tipo de experiencias tienen una dificultad muy elevada, dado que deberíamos conocer la sección de la muestra en cada instante de tiempo, de forma, que pudiésemos cambiar la carga durante la deformación para que la tensión se mantuviera constante. Esta manera de proceder no es posible con nuestro instrumental. Es por esto que las experiencias de deformación se realizan a carga constante, siendo a estas experiencias de deformación a las que nos refiramos cuando hablemos de las experiencias de fluencia realizadas.

Cuando un sólido es sometido a compresión uniaxial, su comportamiento frente al tiempo viene descrito por tres tramos bien diferenciados, como puede apreciarse en la figura 3. Cada uno de estos tramos tiene una duración variable que depende tanto del material en cuestión como del mecanismo de deformación plástica que este teniendo lugar y controle la deformación plástica de nuestro material [2].

- Fluencia tipo I.

En el, se produce la deformación casi instantánea que sufre el material inmediatamente después de aplicar la tensión, dicha deformación se conoce como deformación elástica. La velocidad de deformación decrece con el tiempo durante un periodo de tiempo variable (del orden de horas para materiales cerámicos). Dicho tramo se conoce como periodo transitorio y se caracteriza por dos parámetros importantes para determinar el mecanismo de deformación: el tiempo τ de duración de la fase y el carácter creciente o decreciente con el tiempo de la curva durante el transitorio.

- Fluencia tipo II

En el, la velocidad de deformación pasa a ser una función independiente del tiempo. Este periodo se conoce como fluencia estacionaria.

- Fluencia tipo III

En el, la velocidad de deformación deja de ser una función independiente del tiempo para comenzar a crecer muy rápidamente hasta la fractura del material. Durante este periodo, la formación y coalescencia de cavidades juega un papel muy importante.

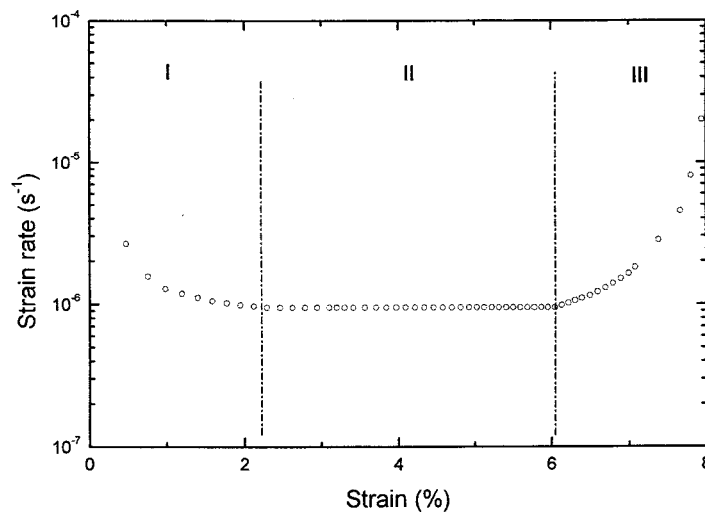


Figura 3: Representación de las diferentes regiones características de una experiencia de fluencia.

Si realizamos los ensayos a carga constante, también se obtiene un régimen transitorio y uno estacionario, salvo que la velocidad característica del régimen estacionario no es estrictamente constante con el paso del tiempo, ya que irá disminuyendo conforme disminuya la tensión, dado que la sección de la muestra irá aumentando con la deformación, tal y como vimos anteriormente, al mantenerse la carga constante durante todo el tramo de deformación.

La fluencia a alta temperatura de un sólido se da a partir de procesos de transporte de materia por difusión. Es un proceso de no equilibrio, con lo que las leyes de la termodinámica clásica no son aplicables. No obstante, es posible postular ecuaciones dinámicas de fluencia en las que la velocidad de deformación es una función de la tensión, la deformación, la temperatura y parámetros

microestructurales de nuestro material, como por ejemplo puede ser el tamaño de grano en un policristal:

$$\dot{\varepsilon} = \phi(\sigma, \varepsilon, T, d) \quad (8)$$

Para el caso de policristales, la ecuación con mas aceptación es la siguiente:

$$\dot{\varepsilon} = A \frac{Gb}{kT} \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \left(\frac{b}{d} \right)^p D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (9)$$

donde A, es un parámetro adimensional; G, el módulo de cizalladura; b, el vector de Burguer de las dislocaciones en la circona; k, la constante de boltzmann; T, la temperatura de trabajo; d, el tamaño medio de los granos; D₀, es el término preexponencial del coeficiente de difusión; n, se conoce como exponente de tensión; Q, como energía de activación (por la similitud con una ley tipo Arrhenius) y p, como el exponente de tamaño de grano. Q, n y p son parámetros característicos de la deformación ya que caracterizan la respuesta del material frente a cambios de temperatura, de tensión y de tamaño de grano, respectivamente. Estos parámetros se obtienen a partir de ajustes de los datos experimentales a la ecuación anterior, y en determinadas ecuaciones pueden explicarse atendiendo al mecanismo microscópico que controla la deformación.

1.2.3.- Cálculo de los parámetros característicos de la deformación.

Teniendo en cuenta que la ecuación de fluencia es una ley empírica que contiene tres parámetros ajustables, tenemos que calcularlos de forma independiente. Debido a la presencia de parámetros como el tamaño de grano o constantes en la ecuación de influencia que dependen de la microestructura de nuestra muestra, como A, deberemos de calcular nuestros parámetros utilizando un procedimiento que mantenga la microestructura constante, de forma que nuestros parámetros no presenten ninguna dependencia con la microestructura, es decir, sean independientes de ella. Para realizar este cálculo, se emplean las siguientes expresiones:

$$n = \left(\frac{\partial \text{Ln} \dot{\epsilon}}{\partial \text{Ln} \sigma} \right)_{T, d, A} \quad (10)$$

$$Q = kT^2 \left(\frac{\partial \text{Ln} \dot{\epsilon}}{\partial T} \right)_{\sigma, d, A} \quad (11)$$

$$p = - \left(\frac{\partial \text{Ln} \dot{\epsilon}}{\partial \text{Ln} d} \right)_{T, \sigma, A} \quad (12)$$

En este trabajo, calcularemos p para muestras de YTZP 4%mol, pero no para el resto de materiales, dada la imposibilidad de contar de muestras con un tamaño de grano diferente para el resto de materiales estudiados. Los parámetros característicos se pueden determinar directamente mediante calculo algebraico a partir de una curva de fluencia.

Suponiendo que tengamos un ensayo de fluencia sometido a unas condiciones de tensión, temperatura y tamaño de grano (σ_1, T_1, d_1) , y que se ha alcanzado el régimen estacionario caracterizado por una velocidad de deformación, $\dot{\epsilon}_1$. A continuación, cambiamos lentamente la tensión manteniendo el resto de condiciones, siendo las nuevas condiciones del ensayo (σ_2, T_1, d_1) , alcanzándose un nuevo régimen estacionario caracterizado por una velocidad de deformación $\dot{\epsilon}_2$. Mediante cálculo algebraico, se puede calcular el valor del exponente de tensión n , a partir de los valores de $\dot{\epsilon}$ y σ , antes y después del salto de tensión, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$n = \frac{\text{Ln} \left(\frac{\dot{\epsilon}_{02}}{\dot{\epsilon}_{f1}} \right)}{\text{Ln} \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)} \quad (13)$$

El cálculo anterior debe de realizarse de forma que la microestructura se mantenga constante, por lo que solo son comparables velocidades de deformación medidas en un mismo instante de tiempo, o de forma equivalente, para un mismo valor de deformación. $\dot{\epsilon}_{f1}$ y $\dot{\epsilon}_{02}$ son los valores de la velocidad de deformación al final de un tramo de deformación y al inicio del siguiente, respectivamente.

De forma análoga, se puede medir la energía de activación Q , sin más que mantener la tensión constante en ambos tramos y cambiando solo la temperatura.

De esta forma tendríamos un tramo (σ_2, T_2, d_1) caracterizado por un estado estacionario con velocidad de deformación $\dot{\epsilon}_2$, al cambiar solo la temperatura tendríamos (σ_2, T_3, d_1) caracterizado por un estado estacionario con velocidad de deformación $\dot{\epsilon}_3$. De esta forma el valor de la energía de activación vendrá determinado, por las velocidades de deformación antes y después del salto de temperatura, $\dot{\epsilon}_{f2}$ y $\dot{\epsilon}_{f3}$, y por las temperaturas T_2 y T_3 , a partir de la siguiente expresión:

$$Q = -R \frac{\ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_{f3}}{\dot{\epsilon}_{f2}}\right)}{\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (14)$$

Todo este desarrollo puede observarse en la figura 4.

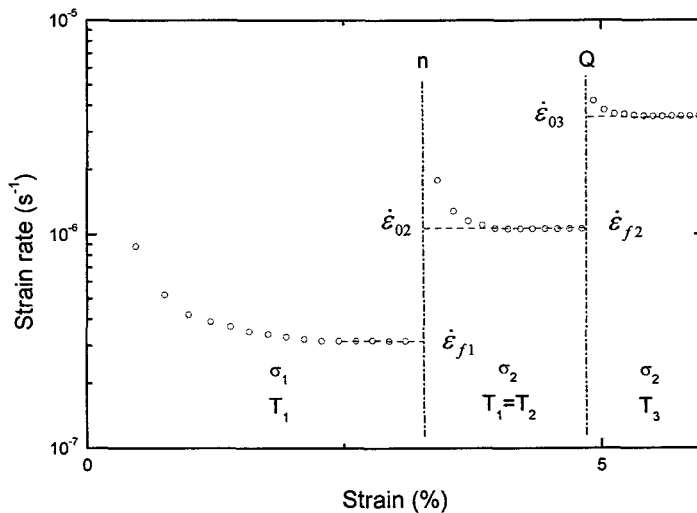


Figura 4: Ilustración del cálculo de n y Q en una experiencia de fluencia.

Mediante una experiencia de fluencia, se pueden realizar suficientes tramos de deformación, de forma que se tengan diferentes valores de n y Q , o lo que es lo mismo pares de valores $(\dot{\epsilon}, \sigma)$ para una temperatura T dada y pares de valores $(\dot{\epsilon}, T)$ para una tensión σ dada. A partir de los pares de valores $(\dot{\epsilon}, \sigma)$ para una temperatura fija, se puede realizar una representación $\ln \dot{\epsilon} - \ln \sigma$. Con esta representación podemos visualizar la dependencia del exponente de tensión con la

tensión, ya que de existir un único mecanismo de deformación en el rango de tensiones estudiado, los puntos deben de ajustarse a una recta cuya pendiente es el exponente de tensión. Si hubiera más de un solo mecanismo de deformación, se distinguirían diferentes tramos, cada uno definido por su exponente de tensión, así de esta manera obtendríamos la dependencia $n(\sigma)$ de nuestro material.

Este tipo de representaciones son muy útiles para comparar, por ejemplo, el endurecimiento sufrido por un material al añadirle diferentes aditivos. Para que dicha comparación sea útil, todas las muestras deben de estar estudiadas en el mismo rango de tensiones y temperatura.

2.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

Para una correcta interpretación de los resultados de experiencias mecánicas es imprescindible la caracterización microestructural de los materiales estudiados, tanto antes de ser deformados como tras ser deformados plásticamente. De esta forma se obtendrá información suficiente para ser capaces de interpretar y modelizar, si fuera necesario, el comportamiento mecánico del sistema estudiado. Con este objetivo se han utilizado las técnicas de caracterización microestructural más apropiadas para cada material en función de la información requerida. A partir del uso de técnicas como difracción de Rayos X, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de Barrido o SEM (Scanning Electrón Microscopy) y microscopía electrónica de Transmisión o TEM (Transmission Electrón Microscopy), hemos podido estudiar la microestructura de los materiales estudiados en esta memoria.

Los problemas abordados mediante estas técnicas, son la determinación de parámetros morfológicos, como tamaño de grano o factor de aspecto, caracterización y presencia de nanotubos o partículas de grafito en los materiales compuestos estudiados, observación y caracterización de la distribución de fases secundarias, observación de defectos, observación de interfases mediante microscopía electrónica de Transmisión de Alta Resolución o HR-TEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy).

2.1.- Difracción de rayos X (XRD)

El análisis mediante difracción de rayos X, consiste en la visualización del patrón de rayos X difractado por nuestro material. De acuerdo a la teoría ondulatoria, cada uno de los átomos de nuestro material actúa como centro dispersor para los rayos X, dándose el conocido efecto de la difracción, de acuerdo con la ley de Bragg (15) se producirá una interferencia constructiva y destructiva de las ondas difractadas por los diferentes centros dispersores debido a la diferencia de camino óptico recorrido por cada onda difractada, de esta forma se producirán interferencias constructivas con la observación de máximos de difracción en determinadas posiciones de acuerdo a la siguiente expresión,

$$n\lambda = d\sin\theta \quad (15)$$

siendo λ , la longitud de onda de la radiación incidente; θ el ángulo difractado; d , la distancia entre centros dispersores, en este caso distancia interatómica; n , el orden del máximo de difracción observado. Para que el fenómeno de la difracción tenga lugar, la longitud de onda de la radiación incidente debe de ser del orden de la distancia entre centros dispersores, de forma que para sólidos se empleen rayos X, que tienen una longitud de onda del orden de los Amstrongs ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

Dicha técnica, desde sus comienzos ha sido muy importante en la determinación de estructuras cristalinas, utilizándose en materiales monocristalinos tanto para la determinación de la estructura como para determinar la orientación de una muestra [3]. En el caso de materiales policristalinos, permite la identificación de las fases presentes en el material, además de mediante un procedimiento denominado Método de Rietveld, poder determinar el tamaño de grano de un policristal. Dicho procedimiento requiere un tratamiento informático exhaustivo del patrón de difracción, además de saber con precisión todos los parámetros microestructurales del material a estudiar con gran precisión. El método de Rietveld analiza el hecho de que existe una dependencia del tamaño de grano con la anchura de los picos observados en el patrón de difracción para poder determinarlo [4]. Dicho efecto es apreciable en materiales nanométricos, siendo solo fiables los resultados obtenidos cuando nuestro material cumple este

requisito. Hay que resaltar que el método de Rietveld es una cota inferior del tamaño de grano, por lo que es importante, la realización de estudios microestructurales alternativos que confirmen el valor obtenido. A partir del Método de Rietveld se ha determinado el tamaño de grano para el MgO estudiado en este trabajo.

2.1.1.- Dispositivo experimental

El dispositivo experimental utilizado pertenece al Area de Rayos X de la Universidad de Sevilla. Pendiente de viaje al CITIUS.

2.2.- Espectroscopía Raman

El análisis mediante espectroscopía Raman, consiste en la visualización de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente, experimentando cambios de frecuencia, característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. La mayor parte de la luz es dispersada elásticamente, sin cambiar la frecuencia, dicho efecto se conoce como dispersión Rayleigh. La espectroscopia Raman es una técnica de análisis fotónico de alta resolución que nos proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico permitiendo su identificación, sin necesidad de realizar ningún tipo de preparación de la muestra a analizar, y sin alterar de ninguna forma la superficie o muestra a analizar, es por tanto una técnica no invasiva y no destructiva.

2.2.1.- Descripción del efecto Raman

El fenómeno físico conocido como efecto Raman fue descubierto en 1928 por el físico indio C. V. Raman [5], al que se le concedió el premio Nobel de Física en 1930 por dicho descubrimiento. Este científico dio su nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares en los diferentes estados de la materia. El descubrimiento se inspiró en los trabajos realizados por Rayleigh, que pensaba que el color azul del mar procedía del color azul del cielo al reflejarse sobre el mar. Raman y sus discípulos

realizaron un experimento que demostró que el color azul del agua procedía de un fenómeno propio del agua, posteriormente explicado a partir de la interacción de los fotones con las moléculas de agua en el fenómeno de dispersión de la luz.

El análisis mediante espectroscopía Raman consiste en hacer incidir un haz de luz monocromático de frecuencia ν_0 sobre una muestra sobre la que queremos determinar sus características moleculares, y a continuación, examinar el haz de luz dispersado por la muestra. La mayor parte del haz de luz dispersado, presenta la misma frecuencia ν_0 , dispersión elástica o dispersión Rayleigh, dicho haz de luz no contiene ningún tipo de información sobre la composición de la muestra. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas al haz de luz incidente, nos da información sobre la composición molecular de la muestra, y es conocida como dispersión Raman. Las frecuencias $+\nu_R$ y $-\nu_R$ son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra, e independientes de la radiación incidente.

Las variaciones de frecuencia observadas, equivalen a variaciones de energía. Los distintos iones y átomos de los que está formada la materia, se enlazan químicamente para formar moléculas, redes cristalinas ..., estando sometidas a movimientos rotacionales y vibracionales, conocidos como vibraciones reticulares. Desde un punto de vista de la física cuántica, se puede cuantizar la energía de forma que a cada estado vibracional o rotacional le corresponda una partícula denominada fonón. La energía característica de un fonón es característica de la molécula, estructura o material analizado, pudiéndose identificar la muestra estudiada.

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con energía $h\nu_0$ (donde h es la constante de Planck) muy superior a la diferencia energética entre dos niveles rotacionales o vibracionales de nuestra muestra, colisionan con ella siendo una fracción muy pequeña los que son dispersados inelásticamente (aproximadamente 1 fonón de cada 10^{11} fotones incidentes). Este fenómeno puede interpretarse de la siguiente forma: El fotón incidente puede llevar, de forma transitoria, a nuestro material a un estado rotacional o vibracional superior no permitido, el cual se abandona rápidamente para volver a la configuración inicial, de equilibrio, emitiéndose un fotón. Desde un punto de vista de Física de Partículas, se utilizaría parte de la energía del fotón incidente, en la creación de un fonón,

transformándose este a continuación en un nuevo fotón (proceso de aniquilación). Se pueden distinguir los siguientes casos:

- Dispersión Rayleigh, cuando el resultado de la interacción fotón-muestra es un fotón con la misma frecuencia ν_0 que el fotón incidente. En este caso ni el fotón, ni la muestra sufren una variación de su estado energético.
- Dispersión Raman, cuando el resultado de la interacción fotón-muestra es un fotón con una frecuencia $\nu_0 \pm \nu_R$. En este caso se ha producido una transferencia de energía entre la muestra y el fotón, pudiéndose dar lugar los siguientes fenómenos:
 - a) Dispersión Raman Stokes, se da cuando el fotón dispersado tiene una energía menor a la del fotón incidente, produciéndose una transferencia energética del fotón incidente a las moléculas que constituyen nuestra muestra, pasando a un nivel energético superior de energía, estado de energía no permitido. En este caso el fotón es dispersado con energía $\nu_0 - \nu_R$.
 - b) Dispersión Raman anti-Stokes, se da cuando el fotón dispersado tiene una energía superior a la del fotón incidente, produciéndose una transferencia energética de la muestra al fotón, para que esto ocurra las moléculas que constituyen nuestra muestra deben de encontrarse en un nivel energético excitado, estado diferente al estado fundamental vibracional o rotacional, por lo que al producirse la colisión con el fotón nuestra muestra pasa al estado fundamental. En este caso el fotón dispersado tiene una energía $\nu_0 + \nu_R$.

Cada material, tendrá un conjunto de valores ν_R , característico de su estructura atómica y de sus enlaces químicos, pudiéndose identificar a partir de la medición de dichas frecuencias características. Un esquema energético puede apreciarse en la figura 5.

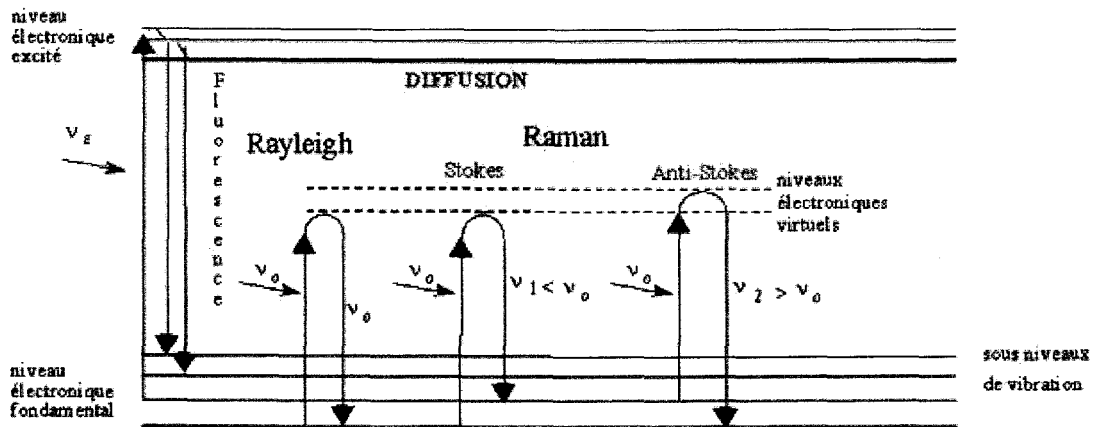


Figura 5: Diagrama energético, en el que las líneas horizontales representan diferentes niveles energéticos vibracionales, mostrándose las diferentes interacciones luz-materia posibles en espectroscopia Raman.

El espectro Raman, recoge estos fenómenos a partir de la representación de la intensidad de luz dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se producen. El número de onda normalizado se suele representar en cm^{-1} en un espectro Raman, determinado a partir de la siguiente expresión:

$$\nu = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (16)$$

En la figura 6, se observa que el espectro Raman está formado por una banda principal, o de Rayleigh, y por dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y Raman anti-Stokes, situadas ambas de forma simétrica en torno a la banda Rayleigh.

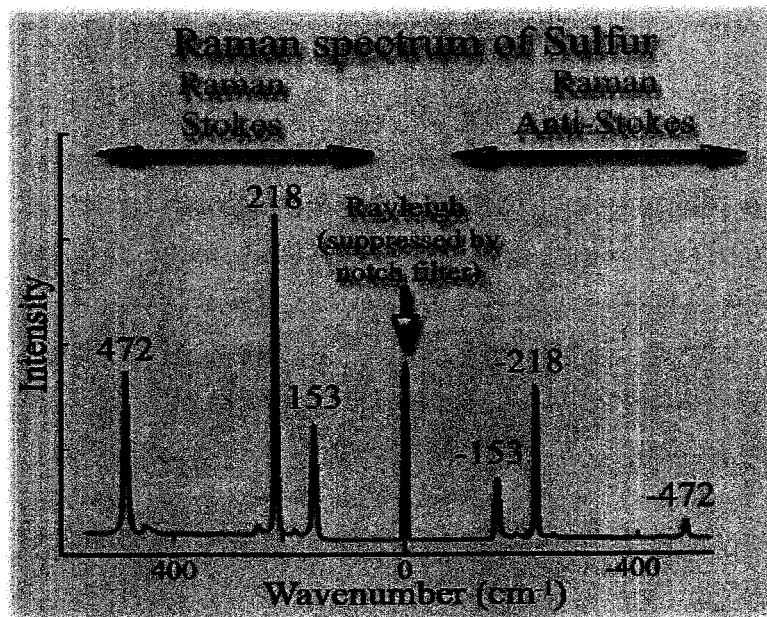


Figura 6: Espectro Raman, mostrando la dispersión Rayleigh y las bandas Raman Stokes y anti-Stokes.

Es importante resaltar, que el desplazamiento de las frecuencias Raman es independiente de la frecuencia del haz de luz incidente ν_0 , por ello que se sitúa la banda Rayleigh en el origen de coordenadas, representando solo los valores de las frecuencias Raman $\pm\nu_R$ como puede verse en la figura x. A temperatura ambiente, el 99% de las moléculas se encuentran en su estado vibracional fundamental o de menor energía, por lo que la probabilidad de que se produzca una dispersión Raman Stokes es muy superior al de una Raman anti-Stokes (en ocasiones llega a haber 2 órdenes de magnitud de diferencia), este hecho hace que solo se representen las frecuencias de la banda Raman Stokes y que además se coloquen en la parte positiva del eje (figura 7). En ciertas ocasiones, debido a la naturaleza química del material, unido al efecto Raman se produce un efecto de fluorescencia (fenómeno de absorción de luz) que puede llegar a enmascarar las bandas Raman Stokes, en dicho caso sería de interés analizar las bandas Raman anti-Stokes debido a que aunque la intensidad de luz de los picos sea inferior, también lo es la fluorescencia, pudiéndose en ocasiones observar dichas bandas.

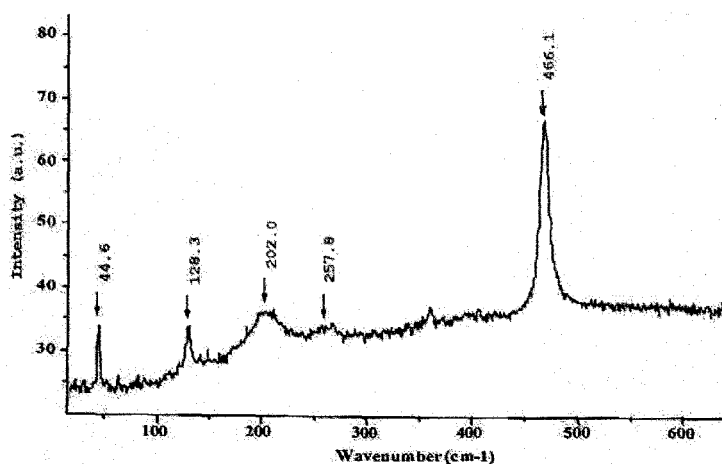


Figura 7: Espectro Raman, mostrando solo la banda Stokes.

2.2.2.- Ruidos en espectrometría Raman.

Un problema presente en la recolección de cualquier medida es la presencia de ruidos. En el caso de un espectro Raman los ruidos más habituales son los siguientes:

- Ruido Shot, provocado por la naturaleza aleatoria de la luz. Su intensidad es igual a la raíz cuadrada del número de fotones detectados, es un ruido que siempre está presente al tomar un espectro Raman.
- Ruido generado por la muestra, al tomar un espectro Raman sobre nuestra muestra, no solo aparecen las emisiones Raman, si no que también aparecen emisiones ópticas no deseadas, como es el caso de la fluorescencia. Dicho fenómeno es producido si al colisionar un fotón sobre una molécula o átomo de nuestra muestra, éste es absorbido pasando la molécula a un estado electrónico excitado, para luego pasar a estados excitados de menor energía, emitiéndose fotones de menor frecuencia que la del fotón incidente. En los espectros Raman, la fluorescencia se presenta como una suave curvatura de la línea base, pudiendo llegar a alcanzar una intensidad lo suficientemente elevada como para enmascarar la intensidad de las bandas Raman. Otros factores de ruido propios de la muestra, pueden ser debidos a heterogeneidades de la muestra, dado que el espectro Raman proviene de un análisis puntual y no tiene porque ser

representativo de la muestra, otro factor proviene del hecho de que la intensidad y posición de las bandas tienen una dependencia con la temperatura, aunque este factor suele ser muy pequeño.

- Ruido generado por la instrumentación, generado por la instrumentación empleada en el análisis. Aquí se incluyen ruidos introducidos por el detector como ruido térmico, el ruido de lectura o la dependencia de la eficiencia cuántica del detector con la longitud de onda.
- Ruido computacional, generado durante el proceso de digitalización de la señal de salida del detector.
- Ruido externo, generado por fuentes externas o ajenas a nuestra muestra y a nuestro dispositivo experimental para la obtención de un espectro Raman. Este ruido puede estar producido por alguna fuente de luz externa que contamine nuestro equipo de medida, aunque si nuestro equipo y el contenedor de la muestra están bien diseñados deben de estar completamente aislados a las radiaciones externas. Fuentes de ruido externa puede ser la luz de los fluorescentes o luz solar por ejemplo. También una fuente de ruido de origen no óptico es el debido a partículas de alta energía como la radiación cósmica que llegan al detector de nuestro equipo de medida. La radiación cósmica libera un gran número de electrones indistinguibles de los fotoelectrones, los electrones generados por la radiación cósmica generados por la radiación cósmica se concentran en uno o dos elementos del detector dando lugar a un pico muy estrecho de gran intensidad en nuestro espectro Raman. El pico de energía producido por la radiación cósmica difícilmente es confundible con una banda Raman. Estos picos no ocurren siempre, ocurren de forma aleatoria y en posiciones también aleatorias.

Los ruidos que se encuentran presentes de forma habitual en un espectro Raman, son el ruido shot, la fluorescencia y el cósmico, como puede apreciarse en la figura x. Todos estos ruidos dificultan la observación de las bandas Raman en un espectro, por lo que será beneficioso la reducción de todos estos ruidos mediante

diferentes técnicas de procesado de la señal sin que se produzca ninguna pérdida de información.

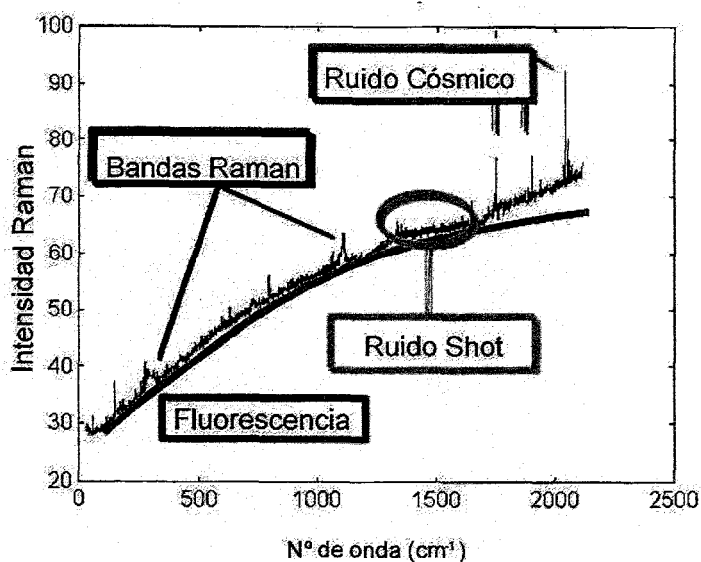


Figura x: Espectro Raman, mostrándose los ruidos más importantes.

2.2.3.- Aplicación de la espectroscopía Raman a la caracterización de nanotubos de carbono monocapa (SWNT)

La espectroscopía Raman se ha mostrado desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono en 1991 [6] como la técnica más eficiente en la caracterización de los nanotubos de carbono [7]. A partir del estudio mediante espectroscopía Raman de los nanotubos de carbono es posible la determinación de su diámetro y de su quiralidad, pudiéndose identificar los nanotubos presentes en nuestra muestra.

El espectro Raman de un nanotubo de carbono está formado por diversas bandas, las bandas estudiadas por nosotros son la banda RBM (Radial Breathing Mode), comprendida entre números de onda de 100-300 cm^{-1} , y la banda G (1300-1700 cm^{-1}). La banda RBM es una rama vibracional acústica, mientras que la banda G es una rama óptica. La banda RBM no está presente en el grafito, su origen se debe al carácter monodimensional que adquiere un plano de grafito bidimensional al ser enrollado sobre si mismo para formar un nanotubo de carbono, este efecto produce que haya singularidades en la densidad de estados fonónicos de los nanotubos denominadas singularidades de Van Hof [8]. Diversos

autores han determinado una dependencia del pico de la banda RBM en el espectro Raman de un nanotubo de carbono con su diámetro [7,9,10,11], siendo la dependencia encontrada con mayor aceptación,

$$\nu_{RBM} = 248/d \quad (cm^{-1}) \quad (17)$$

Siendo ν , el número de onda normalizado del pico Raman de la banda RBM; d , el diámetro del nanotubo en nanómetros; dicha expresión es válida para nanotubos aislados colocados sobre un sustrato de SiO₂. Para el caso de tener un ramo de nanotubos, se encuentra la siguiente expresión,

$$\nu_{RBM} = 238/d \quad (cm^{-1}) \quad (18)$$

Ambas expresiones son empíricas, en nuestros estudios utilizaremos esta última expresión debido a que en nuestras muestras no tenemos nanotubos aislados. Desde un punto de vista teórico se encuentra que la constante de proporcionalidad es de 232 nm/cm [12,13].

En la banda G del grafito hay un pico con número de onda 1582 cm⁻¹, al formarse un nanotubo a partir de una lámina de grafito se produce un desdoble de esta frecuencia, encontrándose dos nuevas frecuencias w_G^+ y w_G^- . Dichas frecuencias tienen la siguiente dependencia con el diámetro de los nanotubos [14],

$$w_G^+ = 1591 \text{ cm}^{-1} \quad w_G^- = w_G^+ - \frac{79.5}{d_t^2} \text{ cm}^{-1} \quad (19)$$

De la expresión anterior se observa que no hay ninguna dependencia de la chiralidad con la posición de los picos Raman en la banda G, sin embargo por razones de simetría entre nanotubos metálicos y semiconductores, los picos asociados a la frecuencia w_G^- en nanotubos metálicos son más anchos y exhiben una forma asimétrica [15,16,17]. El origen del pico w_G^+ es debido a los desplazamientos axiales, en la dirección del eje del nanotubo, el cual no tiene dependencia con el diámetro, mientras que el pico w_G^- es debido a desplazamientos en la dirección tangente a la curvatura del nanotubo, la cual es fuertemente dependiente de la curvatura del nanotubo, o lo que es lo mismo su diámetro.

La curvatura del nanotubo es dependiente también con la chiralidad, así a partir del estudio de la anchura de los picos w_G^-/w_G^+ , de nanotubos semiconductores y metálicos es posible determinar su chiralidad [18,19]. Otro hecho que ayuda en la caracterización de los nanotubos es que los nanotubos metálicos presentan un pico Lorentziano a una frecuencia de 1580 cm^{-1} [14].

Los picos de la banda G cambian su posición al estar el nanotubo sometido a una tensión externa [20,21], de esta forma en nuestro material debido a la existencia de tensiones residuales, creadas durante el proceso de sinterización, al estar los nanotubos contenidos en una matriz cerámica, dichos picos aparecen desplazados. En este trabajo no se caracterizarán las chiralidades de los nanotubos, debido al desconocimiento de las tensiones internas presentes en las diferentes muestras, que por lo tanto dificulta el análisis de la banda G.

2.2.4.- Dispositivo experimental

El dispositivo experimental utilizado está ubicado en el Instituto de Ciencia de Materiales del CSIC, ubicado en la Isla de la Cartuja (Sevilla). Pendiente de viaje a la Cartuja.

2.3.- Microscopía Electrónica de barrido (SEM)

Una de las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales estudiados en este trabajo es la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). En dicha técnica mediante el barrido de un haz de electrones sobre una superficie de la muestra, obtenemos imágenes de la misma. Al bombardear con electrones con una energía suficientemente alta, se produce lo que se denomina emisión de electrones secundarios en nuestra muestra, a partir de dichos electrones se forma una imagen que nos muestra las características microestructurales de nuestra muestra.

A partir de dicha técnica se estudiaron los parámetros microestructurales de YTZP y MgO. Con este objetivo se utilizaron un Phillips XL 20, trabajando a un voltaje de 20 kV, del Servicio de Microscopía de la Universidad de Sevilla y un microscopio de barrido de Alta Resolución (HR-SEM) Leo Gemini 986, trabajando a un voltaje de 4 kV, de la empresa Acerinox en Algeciras (Cádiz). Las muestras de

YTZP antes y después de deformar fueron caracterizadas mediante el uso del Phillips XL 20 y las muestras de YTZP mediante el Leo Gemini 986.

2.3.1.- Preparación de muestras para SEM

La microestructura de las muestras recibidas y deformadas de YTZP y MgO fueron estudiadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Para la preparación de dichas muestras se empleó el siguiente esquema:

- Corte, a partir del corte con una sierra adiamantada se obtienen láminas con un espesor aproximado de 1 mm.
- Pulido, mediante el uso primero de telas de SiC y después de pasta de diamante de 9, 6, 3 y 1 μm (siguiendo este orden), se pule la cara a observar mediante SEM.
- Ataque térmico, realizado con objeto de revelar las fronteras de grano para su observación por SEM. En el caso de la YTZP fue necesario el uso de un ataque térmico, mientras que con el MgO no fue necesario.

2.4.- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de Transmisión (TEM), es una técnica que a partir de un haz de electrones acelerado a alto voltaje (200-300 kV) dirigido sobre la muestra a estudiar, permite la formación de imágenes a partir de los electrones transmitidos. Dado las características de la interacción electrón-materia es necesario que la muestra tenga un espesor inferior a 100 nm, de forma que sea transparente a los electrones. Es en el espesor de la muestra donde radica el principal problema de esta técnica, dado que para conseguir dicho espesor, se somete a la muestra a un adelgazamiento extremo que en ocasiones puede dar lugar a la modificación de la microestructura, introduciendo nuevos defectos (del inglés artifacts). Muchos son los artículos publicados conteniendo dicho fenómeno, por lo que aunque se trate de una técnica muy útil y versátil para la caracterización microestructural, hay que ser cautos a la hora de interpretar los resultados,

La microestructura de los materiales compuestos estudiados en este trabajo fue caracterizada mediante esta técnica, de esta forma, se determinaron parámetros microestructurales, se estudiaron la presencia y distribución de las fases secundarias, se observaron las interfases presentes en dichos materiales y se observó la presencia de defectos. Para esto se utilizaron los siguientes microscopios electrónicos de Transmisión;

- Phillips CM-200 equipado con un filtro de imágenes Gatan Image Filtering (GIF) para estudios de Alta Resolución (HR-TEM), con un detector de rayos X para estudios de EDX y un detector de electrones para estudios de PEELS.
- Philips CM-300 equipado con un filtro de imágenes Gatan Image Filtering (GIF) para estudios de Alta Resolución (HR-TEM).

Ambos microscopios, utilizan como fuente de electrones una punta basada en el efecto de emisión de campo en lugar de por efecto termiónico, dicha fuente es mucho más estable, los electrones emitidos tienen mayor coherencia y por tanto su uso permite obtener imágenes de mayor nitidez y resolución siendo imprescindible su uso para HR-TEM. Dichos microscopios pertenecen al National Center for Electron Microscopy del Lawrence Berkeley Lab, de Berkeley, California (USA).

2.4.1.- Preparación de muestras para TEM

La microestructura de las muestras recibidas y deformadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Grafito}$ fueron estudiadas mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Para la preparación de dichas muestras es necesario que sean transparentes a los electrones, por lo que se empleó el siguiente esquema,

- Corte, a partir del corte con una sierra adiamantada de precisión, se obtuvieron láminas delgadas de material con un espesor aproximado entre 200-400 μm .

- Pulido, mediante el uso primero de telas de SiC y terminando con pasta de diamante de 3 μm de tamaño de partícula, se pulieron ambas caras de las láminas delgadas, tras este proceso el espesor aproximado es de 100 μm .
- Adelgazamiento mecánico, mediante el uso de un Dimpler, se adelgazó una de las caras de la lámina hasta obtener un espesor aproximado comprendido entre 12-20 μm en la muestra. A menor espesor, menor tiempo de adelgazamiento iónico y menor daño introducido en la muestra por la irradiación.
- Adelgazamiento iónico, a partir del bombardeo con iones de Argón conseguimos adelgazar nuestra muestra hasta que haya regiones transparentes a los electrones en la muestra. Para este paso se emplearon un Gatan 691 PIPS (Precision Ion Polishing System) de nuestro laboratorio, un Gatan Fischione y un Gatan Linda, ambos del Nacional Center for Electron Microscopy del Lawrence Berkeley Lab de Berkeley, California, USA. El uso de diferentes adelgazadores iónicos se debió al daño de irradiación sufrido por la muestra, concretamente los nanotubos de carbono y partículas de grafito, durante el adelgazamiento mediante el uso del Gatan PIPS, de ahí que se utilizaran otros adelgazadores, ambos ofreciendo la posibilidad de adelgazar con la muestra en contacto con un tanque de nitrógeno líquido, sufriendo la muestra así menor daño de irradiación durante el adelgazamiento.
- Recubrimiento, las muestras fueron recubiertas con una capa delgada de carbono para evitar efectos de carga al ser observadas en el microscopio.

3.- Técnicas de microscopía analítica

El problema de la determinación de la composición química es muy importante, debido a que dependiendo de las especies químicas presentes y la región donde se encuentre, las propiedades mecánicas a altas temperaturas pueden verse modificadas, las principales técnicas para la determinación de las

especies químicas de forma localizada, en materiales cerámicos, se encuentran acopladas a un microscopio electrónico de transmisión (TEM), siendo las más utilizadas la espectroscopía de rayos X por excitación electrónica y la espectroscopía de electrones dispersados inelásticamente. Dichas técnicas serán descritas a continuación.

3.1.- Espectroscopía de rayos X por excitación electrónica (EDX)

La utilización de los rayos X generados al bombardear una muestra con un haz de electrones, con objeto de detectar, identificar y cuantificar la presencia de un elemento químico en una muestra a partir de dicha radiación, es lo que se denomina espectroscopía de rayos X emitidos por excitación electrónica (del inglés X-Ray Electrón Dispersive Spectroscopy, conocido como E.D.X).

Para ejecutar esta técnica, el dispositivo experimental consta de tres partes principalmente.

- El detector. Se utiliza la tecnología de semiconductores para detectar la radiación, utilizándose un detector cuyo componente principal es un semiconductor, generalmente se utiliza un detector de Silicio-Litio.
- Monitor. Se utiliza para la visualización de la muestra y de los espectros recogidos durante las mediciones.
- Sistema de procesamiento de datos. Consta de un software adecuado que nos ayuda a trabajar con los datos recogidos con el detector.

El funcionamiento del sistema se puede dividir en los siguientes pasos:

1. El detector genera un pulso de carga proporcional a la energía de los rayos X.
2. Este pulso es convertido a voltaje.
3. La señal, una vez aislada de otros pulsos, se amplifica mediante un transistor de efecto de campo para ser identificada a continuación como el resultado de unos rayos X de una determinada energía. Esto sería una cuenta de una determinada energía en nuestro espectro.

4. Por último, la señal digitalizada se almacena en unos canales de energía representados en el monitor. Un rango típico de energía, utilizado como configuración por defecto en este sistema, para un detector de dichas características, sería de 20 keV desplegados en 2048 canales, dando una resolución de 10 eV por canal.

Una de las magnitudes más importantes a la hora de trabajar con un detector de este tipo, es el tiempo de respuesta τ o tiempo de evaluación de cada pulso. Dependiendo de la resolución energética requerida deberemos cambiar el valor de τ , requiriéndose mas tiempo para una mayor resolución. Tras recibir el detector un pulso, este deja de recibir rayos X durante un determinado tiempo, conocido como tiempo muerto, mientras que el pulso es analizado. El tiempo muerto depende de la intensidad de rayos X recibida por el detector.

A partir de esta técnica se pueden identificar elementos químicos presentes en un determinado material a partir de la interacción de un haz de electrones de alta energía. En nuestro caso dicha técnica se ha utilizado implementada en un microscopio electrónico de transmisión (TEM), en el que la muestra, con un espesor inferior a los 100 nm, interacciona con un haz de electrones acelerados mediante un potencial de 200 kV. Al producirse la interacción, electrones de las capas K de un átomo determinado pueden ser arrancados, quedando el átomo en un estado excitado, por lo que un electrón de una capa superior puede saltar a la capa K, emitiéndose un fotón característico de dicha transición con una frecuencia dentro del rango de los rayos X. Dado que el fotón tiene una energía dependiente de la transición (depende de la diferencia energética entre los dos niveles entre los que tiene lugar la transición), o lo que es lo mismo, del átomo del elemento químico excitado, podemos identificar un determinado elemento químico presente en la muestra. Lo anterior es a nivel cualitativo, para la identificación de elementos químicos, pero si queremos realizar un análisis cuantitativo sobre la concentración de un determinado elemento, debemos de registrar el espectro en un rango completo de energía de los rayos X. Dicho rango depende del detector y el microscopio, ya que la energía de los rayos X emitidos aumenta con el voltaje de aceleración de los electrones incidentes siendo dicho rango entre 1-30 keV para un microscopio de barrido (SEM), y pudiendo ser dicho rango muy superior en un microscopio de transmisión.

El análisis químico resulta de medir el número de fotones emitidos por unidad de tiempo y área normal al haz incidente que registra el detector, por lo que dependiendo del ángulo sólido que sea capaz de abarcar el detector, el tiempo de colección del espectro será diferente. En la figura x, se muestra un espectro obtenido en un microscopio de transmisión (TEM).

En un espectro de estas características, se distinguen fundamentalmente dos elementos diferentes.

1. *Radiación de fondo o bremsstrahlung.*

Aparece debido a la interacción que sufren los electrones del haz con los núcleos de los átomos presentes en la muestra, esto provoca que los electrones se frenen, emitiendo fotones dentro del rango de los rayos X en dicha interacción. La intensidad del fondo de radiación decrece conforme aumenta la energía de los rayos X, anulándose para la energía de los electrones incidentes.

2. *Picos característicos.*

Dichos picos son debidos a los fotones emitidos en transiciones internas tras la interacción con el haz de electrones, dichos picos tienen la energía de la transición por lo que son característicos de los elementos químicos presentes en la muestra.

Para realizar un análisis cuantitativo de los elementos presentes en la muestra es necesario quitar todo lo que no es característico de ellos, por lo que tendremos que sustraer la contribución debida a la radiación de fondo. Kramers propuso en 1923 (20) una función para la radiación de fondo que da un buen ajuste para todas las radiaciones de fondo.

$$N_E dE = \Gamma Z \frac{E_0 - E}{E} dE \quad (20)$$

donde N_E es el número de fotones emitidos con una energía comprendida entre E y $E+dE$; E_0 , la energía de los electrones incidentes en keV; Γ , la constante de Kramers, que depende de la eficiencia de recogida y procesado del detector, así

como de la absorción de rayos X de la muestra y \bar{Z} , el número atómico promedio de la muestra estudiada.

Sustrayendo esta función teórica al espectro total es posible la determinación de las intensidades correspondientes a los diferentes picos y de esta manera, obtener información cuantitativa acerca de las concentraciones de los elementos presentes. La expresión que relaciona los elementos presentes en un material binario, es decir, un material en el que solo hay dos elementos químicos diferentes presentes, son las siguientes:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (21)$$

$$C_A + C_B = 1 \quad (22)$$

donde C_A y C_B son las concentraciones, en tanto por uno en peso, de los átomos de los elementos A y B; I_A e I_B , las intensidades asociadas a dichos elementos y k_{AB} , el factor de Cliff-Lorimer del sistema binario A-B. Todos estos factores dependen del detector, del microscopio y de las condiciones en las que se realice el microanálisis, resultando ser independientes de las concentraciones de los elementos presentes en la muestra. Esta expresión es válida para láminas delgadas, de forma que los efectos de absorción o fluorescencia de rayos X sean despreciables, dicha condición se cumple en una muestra de TEM dado que su espesor es inferior a los 100 nm para que sea transparente a los electrones.

Para sistemas de orden terciario y superior se aplica la ecuación (21) y las expresiones:

$$k_{AB} = \frac{k_{AC}}{k_{BC}} \quad (23)$$

$$C_A + C_B + C_C = 1 \quad (24)$$

3.1.1.- Ventajas e inconvenientes

La primera ventaja se debe al carácter estocástico (proceso no correlacionado) de la emisión de fotones, debido a esto los picos vienen descritos por gaussianas, de forma que el error estadístico viene dado por:

$$\sigma \propto N^{-\frac{1}{2}} \quad (25)$$

donde N es el número de cuentas recogidas en el pico por encima de la radiación de fondo, por lo que al registrar un mayor número de cuentas se gana precisión. Dado que para el tratamiento del espectro se requiere una buena resolución y una buena precisión (gran número de cuentas), hay que encontrar un compromiso entre ambas en función de tus necesidades, dado que al aumentar la resolución energética estás aumentando el número de canales y por tanto, el número de cuentas por unidad de tiempo disminuye, resultando en un error estadístico superior para un mismo tiempo de colección del espectro.

Otra ventaja de la técnica es la posibilidad de realizar análisis locales en nuestra muestra, así en TEM, podemos obtener espectros para una superficie circular aproximada de unos 3 nm de radio para un tamaño de haz de 1.4 nm de radio aproximado. La diferencia entre el tamaño del haz y el de la superficie de la muestra de la que provienen los fotones emitidos se debe a la dispersión del haz de electrones al atravesar la muestra debido a que la muestra tiene un espesor finito. Para muestras de transmisión, transparentes a los electrones y por tanto con un espesor inferior a los 100 nm, el factor que hay que aplicar entre la superficie del haz y la de la muestra es aproximadamente 2.5 en estas condiciones [22]. De esta forma podemos identificar y ubicar determinados elementos químicos en nuestro material, pudiendo observar también como varía dicha concentración al recorrer una determinada trayectoria en la muestra y así determinar si las concentraciones son uniformes, existencia de segregaciones, segundas fases, etc.

La principal limitación de esta técnica se debe a la poca fiabilidad que ofrece para elementos ligeros, es decir, elementos que tengan un número atómico inferior al Li. Esto se debe a la fuerte dependencia de la sección eficaz de emisión de fotones con el número atómico y el número de electrones del elemento, debido al aumento de la sección eficaz de la emisión de electrones secundarios o Auger. Este hecho hace que si en nuestra muestra están presentes átomos de elementos

químicos de este tipo, sea conveniente el uso de técnicas complementarias como puede ser la espectroscopía de electrones dispersados inelásticamente.

Un factor a tener también en cuenta, es el hecho de que el espesor de una muestra de TEM no es homogéneo, por lo que al analizar la presencia de un elemento químico en una región de la muestra mediante un barrido del haz de electrones, hay que saber separar las diferencias debidas al espesor de la muestra de las debidas a las variaciones de concentración. Este hecho es fácilmente corregible teniendo en cuenta el número total de cuentas de cada espectro durante el barrido del haz de electrones sobre la muestra, habiéndole rustrido el fondo de radiación previamente. Esto se debe a que durante el barrido, los tiempos de recolección del espectro son cortos para evitar el movimiento del haz de electrones durante la colección de datos (inestabilidades del haz o beam drifting) y así tener información de una región muy bien localizada en la muestra, esto hace que el número de cuentas sea pequeño y por tanto el análisis cuantitativo no sea fiable y de forma cualitativa se identifique un cambio en la concentración al observar un cambio en la altura del pico correspondiente (número de cuentas). Si no tenemos en cuenta el espesor de la muestra, podríamos pensar que el cambio en el número de cuentas de un pico se debe a un cambio en la concentración de un elemento pudiendo ser simplemente debido por un cambio de espesor. Para tiempos mayores tendríamos un espectro con un número de cuentas suficiente como para fiarnos del análisis cuantitativo, pero que pertenecerían a una región más grande de la muestra, debido a que al efecto de la dispersión hay que sumarle el movimiento del haz debido a sus propias inestabilidades. A modo cualitativo, un espectro puntual para analizar cuantitativamente las concentraciones requiere unos pocos minutos para tener una buena precisión, mientras que en un barrido, el tiempo de paso entre espectro y espectro es de unos 20 segundos, no siendo fiable el espectro para analizar concentraciones. De esta forma, ambas formas de proceder se pueden complementar para darnos una información muy útil sobre las concentraciones de los elementos químicos presentes en la muestra. Esta técnica ha sido utilizada con la muestra de alúmina con nanotubos y de alúmina con partículas de grafito.

3.2.- Espectroscopía de electrones dispersados inelásticamente (PEELS)

El uso de esta técnica nos permite localizar e identificar elementos químicos en nuestra muestra a partir de la dispersión inelástica de los electrones de haz en un microscopio de transmisión (TEM), es decir, interacciones con pérdida de energía entre los electrones del haz y la muestra. Al bombardear una muestra en un microscopio de transmisión (TEM) con un haz de electrones, habrá electrones que experimenten una pérdida energética desviando su trayectoria, interacción electrón-electrón, y habrá electrones que interaccionen elásticamente cambiando exclusivamente la trayectoria, interacción electrón-núcleo. Las diferentes regiones de pérdida de energía que sufren los electrones al interaccionar con la muestra nos van a dar mucha información sobre el material objeto de estudio, tanto de sus propiedades eléctricas como de los átomos que constituyen la muestra. Al utilizar esta técnica el espesor de la muestra es un factor muy crítico, de forma que se evite la aparición de interacciones múltiples.

Los electrones del haz de electrones pueden interaccionar con la muestra de acuerdo a los siguientes mecanismos:

1. Dispersión elástica.

Los electrones son dispersados sin producirse una pérdida de energía en la interacción con los núcleos de los átomos de la muestra, dando lugar única y exclusivamente a un cambio de trayectoria.

2. Interacción fonónica.

Los electrones son dispersados sufriendo pérdidas energéticas inferiores al límite de detección (<0.02 eV), dicha energía es empleada en la excitación de fonones. En esta región no se encuentra una relación evidente entre la pérdida de energía y los elementos presentes en la muestra.

3. Transiciones intra-interbandas.

En esta región la pérdida de energía de los electrones es utilizada en la excitación de electrones de la muestra, entre estados cuánticos dentro de una misma banda (intrabanda) o entre bandas diferentes (interbanda), por ejemplo una transición entre la banda de valencia y la de conducción o entre bandas de conducción diferentes. Esta región comprende energías entre 1-150 eV. Estas transiciones tampoco resultan útiles a la hora de identificar los átomos de la

red, debido a la dificultad que conlleva relacionar dicho espectro con la naturaleza química de un átomo de la red de nuestro material.

4. Excitación colectiva de los electrones en la banda de conducción.

En esta región, la energía perdida por los electrones que inciden sobre la muestra se invierte en la creación de un plasmón. En materiales cerámicos dicha excitación no aporta información microanalítica, para las que se ponen en juego energías de 1-30 eV.

5. Ionización de electrones de las capas internas.

La pérdida de energía en esta región sufrida por los electrones incidentes sobre la muestra, se emplea para la ionización de átomos de la muestra a partir de la emisión de uno de los electrones de las capas internas. Debido a que el cambio de energía que sufren los electrones incidentes es la energía de ionización del átomo del elemento afectado, dichos valores están tabulados, podemos obtener información microanalítica sobre nuestro material. Información tanto de la presencia de un átomo de un determinado elemento, a partir de un espectro de pérdida de energía, como información acerca de su localización en la muestra, utilizando un filtro energético como veremos más adelante.

El espectro de pérdida de energía se divide en tres regiones bien diferenciadas, tal y como se aprecia en la figura 11.

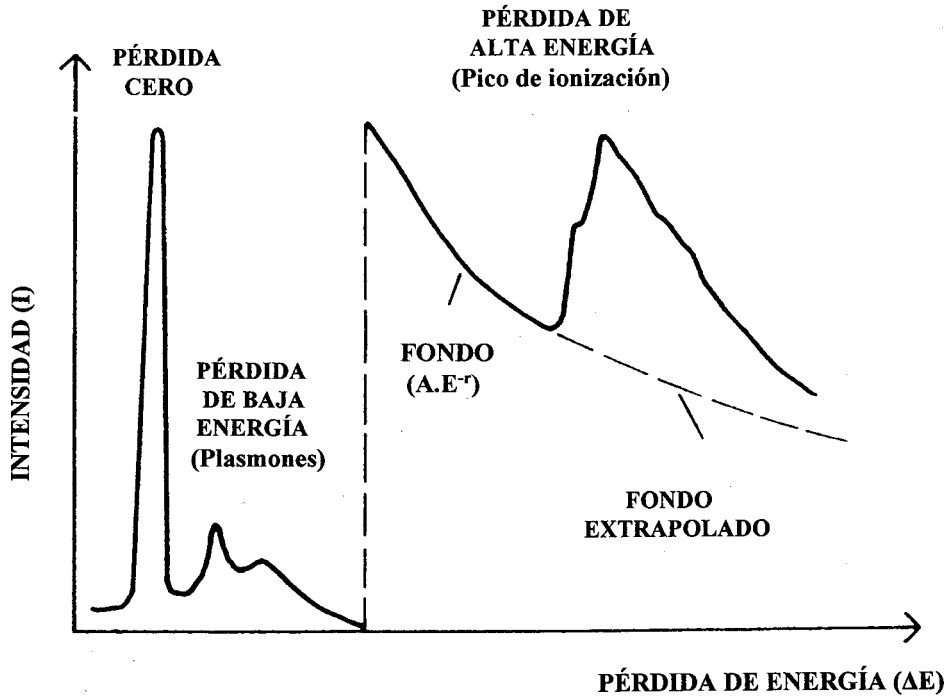


Figura 11. Espectro de energías característico de PEELS.

1. Pico de pérdida de energía cero.

Esta región del espectro consta de los electrones que interactúan con los núcleos de los átomos presentes en la muestra sin cambiar su energía, cambiando solo su trayectoria. La energía de estos electrones puede variar por debajo del límite de detección del detector (hasta 5 eV). Esta región es la predominante, si la muestra es lo suficientemente delgada, como ocurre con una muestra de TEM, y dicho pico se utiliza para comprobar que el número de electrones es lo suficientemente elevado como para que el análisis sea correcto, pero que no sea demasiado elevado como para dañar el detector. Además este pico se utiliza para el alineamiento del detector con el haz y la calibración del espectro de energías.

2. Región de baja pérdida de energía.

Esta región del espectro está formada por electrones que interactúan con los electrones de capas internas de los átomos presentes en la muestra, sin llegar a arrancarlos, originándose pérdidas energéticas entre 5-50 keV. Estos picos de energía, generados a partir de la formación de plasmones, nos dan información acerca de las propiedades electrónicas de la muestra y son característicos de materiales con muchos electrones libres. Para el caso de materiales cerámicos,

como los nuestros, esta región del espectro se reduce a un único pico más ancho que decae rápidamente alrededor de los 50 eV.

3. *Región de alta pérdida de energía.*

Esta región del espectro está formada por la interacción de los electrones del haz con los electrones de capas de internas, llegándose a ionizar átomos de nuestro material. Dichas pérdidas de energías son conocidas y nos ayudaran a identificar y localizar átomos de determinados elementos químicos presentes en nuestra muestra. Esta región se caracteriza por una pérdida energética superior a 50 eV, en la que se observa un fondo de energía que decrece rápidamente con la energía, sobre dicho fondo se superponen los picos de energía de ionización característicos de los elementos presentes en nuestra muestra. Es esta región la que estudiaremos, debido a que es la que nos dará información sobre la composición química de nuestra muestra.

Es importante, en primer lugar identificar todos los picos de ionización presentes en nuestra muestra, seleccionando los picos para el estudio cuantitativo de los elementos presentes en el material. Otro efecto sumamente importante es el del espesor de la muestra, la muestra tiene que ser lo suficientemente delgada para que los efectos debidos a dispersiones múltiples y absorción se minimicen. Sin embargo, es imposible trabajar con una muestra lo suficientemente delgada de forma que podamos despreñar el fondo energético del espectro, de forma que haya que sustraerle el fondo al espectro de pérdida de energía. Una función que simula con bastante exactitud la dependencia del fondo energético con la pérdida de energía:

$$I = AE^{-r} \quad (26)$$

donde I es, la intensidad en un canal de pérdida de energía E; A, un factor dependiente del espesor de la muestra, la energía y el semiángulo de recogida de electrones β ; y r, un exponente comprendido entre 2 y 5.

Del resultado de sustraer esta función teórica al espectro de pérdida de energía, es posible la determinación de las intensidades correspondientes a los picos de ionización de los diferentes elementos presentes en la muestra y obtener

así una información cuantitativa de los elementos presentes. Egerton desarrolló una expresión que relaciona las concentraciones de los elementos, suponiendo que analizamos un pico de ionización k la expresión sería la siguiente:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_K^A(\beta\Delta)\sigma_K^B\beta\Delta}{I_K^B(\beta\Delta)\sigma_K^A\beta\Delta} \quad (27)$$

siendo I_k , la intensidad del pico de ionización; N , el número de átomos por unidad de área de la muestra y σ_k , la sección eficaz parcial de ionización. Todas las magnitudes deben estar calculadas para una ventana energética, Δ , de entre 20-100 eV, alrededor de un pico de ionización k y corregidas por el semiángulo de recogida del detector β (el valor de la ventana energética dependerá del valor absoluto del valor de pérdida de energía del pico del elemento correspondiente). Es conveniente comparar dos picos con la misma forma, es decir, dos picos k o L. Esta función es válida si se da la condición de dispersión simple, en la cual no se suele trabajar pero si la muestra es muy delgada dicha aproximación sigue siendo válida con un error del 10-20%.

Otra información útil que se puede obtener a partir del espectro de pérdida de energía es acerca del espesor de la muestra, mediante mapas de espesor. Es imprescindible la observación de los mapas de espesor de las regiones estudiadas, para saber si las características observadas en un mapa de concentración de un determinado elemento se deben a cambios de espesor o son propios de la muestra estudiada. A partir del estudio de los mapas de concentración es posible la obtención de información cuantitativa sobre las concentraciones de un determinado elemento presente en la muestra.

3.2.1.- Ventajas e inconvenientes

Dadas las características de la espectroscopía de rayos X (EDX), la técnica de PEELS resulta el complemento perfecto ya que es muy sensible a la presencia de elementos ligeros. La emisión de rayos X por excitación electrónica (EDX) es un fenómeno cuya probabilidad disminuye fuertemente con el número atómico, hecho que hace no poder utilizar esta técnica para elementos ligeros además del hecho de la eficiencia del detector de rayos X, ya que todos los fotones emitidos no son

detectados. En PEELS, debido a que los electrones dispersados al atravesar la muestra se desvían ángulos muy pequeños, es posible registrar prácticamente todos los electrones emergentes. De hecho para recoger el 99% de los electrones dispersados bastaría con un detector de 30 mrad. de ángulo sólido. Este factor hace que los tiempos de colección de datos sean inferiores, y que puedas obtener mapas de concentración de una superficie de la muestra en un tiempo aproximadamente igual al que se tarda en realizar un análisis puntual en EDX, obteniendo mayor información en menor tiempo mediante PEELS.

Otro hecho que hace que esta técnica sea el complemento perfecto a la técnica de EDX, es que sus resultados son fiables cuantitativamente para átomos de elementos ligeros ($Z \leq 13$), justo para los elementos en los que la técnica de EDX deja de ser fiable. Dichas limitaciones de la técnica PEELS se debe a la necesidad de trabajar con muestras extremadamente delgadas, debido a la escasa penetración de los electrones en la materia, a los efectos de absorción de energía y dispersiones múltiples (producidos en láminas que no son suficientemente delgadas). Todos estos factores, tenidos en cuenta en un análisis cuantitativo complejo, dada la sustracción energética del fondo y las dependencias de las secciones eficaces de ionización con la energía, que disminuyen con el número atómico, por lo que la probabilidad de que un electrón proveniente de una capa K o L de un átomo pesado llegue al detector es prácticamente nula, teniendo que recurrir a mayores tiempos de colección de datos, en los que el fondo aumenta también y siendo muy difícil su identificación.

Con estas dos técnicas de microscopía analítica, espectroscopia de rayos X emitidos por excitación electrónica (EDX) y espectroscopia de electrones dispersados inelásticamente (PEELS), es posible la identificación de cualquier elemento de la tabla periódica, y la obtención de valiosa información cuantitativa de forma localizada.

4.- Caracterización morfológica

Para determinar la posible evolución de la microestructura durante los ensayos de deformación plástica de los materiales estudiados, resulta

imprescindible el estudio cuantitativo de determinados parámetros microestructurales, tanto antes como después de la deformación, o lo que es lo mismo una caracterización morfológica de la microestructura de los materiales, tanto del tamaño como de la forma de dicha microestructura. Los principales parámetros microestructurales estudiados y descritos en este apartado son el tamaño de grano y el factor de aspecto.

4.1.- Parámetros morfológicos

La determinación de los parámetros morfológicos se realizó a partir del indexado de las imágenes obtenidas mediante SEM y TEM en un ordenador, para un posterior análisis mediante el software Adobe Photoshop 7.0 CS e Imagen. A partir de este análisis se construyeron las distribuciones de tamaño de grano, para un posterior cálculo del tamaño medio de grano y factor de aspecto a partir del software Origin Pro 7.0, de todas las muestras estudiadas.

4.1.1.- Distribución de tamaño de grano

Diversas funciones han sido propuestas por diferentes autores [23,24,25] para describir la distribución estacionaria de tamaños de grano, en este trabajo nos referiremos a solo a una de ellas, la distribución log-normal, debido a la repetida observación y aceptación por la comunidad científica [26] de que los tamaños de grano se ajustan satisfactoriamente a esta función. Si x es el tamaño de grano, la probabilidad de encontrar un determinado valor de tamaño de grano comprendido entre $[x, x+dx]$ viene dada por la siguiente expresión, denominada distribución log-normal,

$$f(x|\mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \frac{1}{x} e^{-\frac{\left[\ln\left(\frac{x}{\mu}\right)\right]^2}{2\sigma^2}} \quad (28)$$

siendo μ y σ parámetros de ajuste de la distribución, a partir de los cuales se puede definir el valor medio de la distribución y su anchura. La condición de normalización de la distribución log-normal viene dada por:

$$\int_0^{\infty} f(x|\mu, \sigma) dx = 1 \quad (29)$$

El valor medio de la distribución d y su desviación estándar σ_d tienen la siguiente relación con los parámetros μ y σ de la distribución log-normal,

$$d = \mu e^{\frac{\sigma^2}{2}} \quad \sigma_d = \mu e^{\frac{\sigma^2}{2}} \left[e^{\sigma^2} - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (30)$$

Esta distribución se ajusta satisfactoriamente a la de los tamaños de grano y otros factores topológicos como puede ser el número de lados de un grano en una sección plana o el número de caras de un grano en 3D. El carácter estadístico de la distribución proviene de múltiples factores que se dan durante el proceso de fabricación, como pueden ser los polvos cristalinos, el tamaño de los granos vecinos, presencia de aglomerados, porosidad inhomogénea, de forma que la fuerza conductora del proceso de crecimiento de grano sea distinta para cada grano durante el proceso de sinterización, y cada uno crezca y alcance un tamaño final diferente, de ahí el carácter estadístico de la distribución.

4.1.2.- Tamaño de grano

La distribución de tamaño de grano se ajusta satisfactoriamente a una distribución log-normal, como se ha descrito con anterioridad, ahora bien, existen diferentes definiciones de tamaño de grano, siendo las más importantes,

- Diámetro planar equivalente, d , definido como el diámetro de un círculo de igual área a la sección plana del grano o partícula considerada.

$$d = \left(\frac{4 \cdot AREA}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (31)$$

- Longitud media interceptada, L , definida a partir de la longitud interceptada por un grano en una línea recta trazada al azar, antiguamente se trazaban las líneas rectas al azar para evitar efectos de orientación preferente de los granos presentes en determinadas muestras,

hoy con la implementación del software adecuado para el análisis, se toman todas las direcciones posibles dentro de cada uno de los granos, obteniendo así un valor mucho más fiable.

Estas son las dos definiciones que han tenido mayor aceptación dentro de la comunidad científica, no obstante es importante resaltar que todas las definiciones de tamaños de grano están relacionadas mediante un factor numérico, de esta forma se puede definir el tamaño medio de grano a partir de la longitud media interceptada de la siguiente manera,

$$d = AL \quad (33)$$

siendo A, una constante dependiente de la definición de tamaño de grano, acotado entre [1-1,8]; d, el tamaño medio de grano; L, la longitud media interceptada. Así es muy importante dejar claro la definición utilizada además de conocer los diferentes factores, con objeto de que los resultados presentes en la literatura sean comparables.

4.1.3.- Factor de aspecto

El factor de forma, F, es un parámetro adimensional que nos da información relativa a la forma de los granos, para ello relaciona el área con el perímetro de los granos, definiéndose como,

$$F = \frac{4\pi \cdot AREA}{PERÍMETRO^2} \quad (34)$$

El valor de dicho parámetro está acotado entre [0,1], siendo el valor F=0 para un segmento y F=1 para un círculo.

La importancia de este parámetro en nuestro estudio es vital, dado que aporta información sobre la evolución microestructural durante la deformación plástica a alta temperatura. Así por ejemplo, si durante la deformación intervienen mecanismos de difusión pura, los granos sufrirán un cambio de forma (alargamiento en la dirección perpendicular a la de aplicación de la tensión), o lo que es lo mismo, un decrecimiento del factor de forma durante la deformación. Si

por el contrario, los mecanismos de difusión son superficiales, produciéndose un deslizamiento de las juntas de grano, el factor de forma se mantendrá constante durante la deformación.

REFERENCIAS

- [1] H. Gervais, B. Pellicier and J. Castaing
Revue International de Hautes Temperature et Refractarie 15, p. 43 (1978)
- [2] J. P. Poirier
Creep of Crystals, Cambridge University Press (1985)
- [3] M. Castillo Rodríguez
Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla (2006)
- [4] F. Sánchez Bajo
Tesis Doctoral, Universidad de Extremadura (1993)
- [5] C.V. Raman et al
Nature (1928)
- [6] S. Iijima
Nature 354, 56 (1991)
- [7] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito and A. Jorio
Physics Reports, 409, p. 47-99, (2005).
- [8] J.W. Mintmire and C.T. White
Phys. Rev. Lett. 81, p. 2506-2509 (1998)
- [9] A. Jorio, R. Saito, J.H. Hafner, C.M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus
Phys. Rev. Lett. 86, p. 1118-1121 (2001)
- [10] Rols et al
Eur. Phys. J. B 18, p. 201-205 (2000)
- [11] L. Alvarez, A. Righi, S. Rols, E. Anglaret, J.L. Sauvajol, E. Muñoz, W.K. Maser, M.A. Benito, M.T. Martinez and G.F. Fuente
Phys. Rev. B 63 153401-1-4 (2001)
- [12] J. Kurti, G. Kresse and H. Kuzmani
Phys. Rev. B 58, R8869 (1998)
- [13] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J.M. Soler, A. Rubio and P. Ordejón
Phys. Rev. B 59, p.12678-12688 (1999)
- [14] A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, A.K. Swan, M.S. Unlu, B.B. Goldberg, M.A. Pimenta, J.H. Hafner, C.M. Lieber and R. Saito
Phys. Rev. B 65, 155412-1-9 (2002)
- [15] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezue, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and I. Achiba
Synth. Met. 103, 2555 (1999)
- [16] L. Alvarez, A. Righi, T. Guillard, S. Rols, E. Anglaret, D. Laplace

and J.L. Sauvajol

Chem. Phys. Lett. 316, 186 (2000)

[17] S.D.M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito and K. Kneipp

Phys. Rev. B 63, 155414 (2001)

[18] A. Kasuya, Y. Sasaki, Y. Saito, K. Tohji and Y. Nishina

Phys. Rev. Lett. 78, 4434 (1997)

[19] R. Saito, A. Jorio, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus

25th International Conference on The Physics of Semiconductors, Osaka, 2000.

Edited by N. Miura and T. Ando (Springer, Berlin, 2000), p. 1629

[20] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, C. Giannaris and A. Rubio

Adv. Mater. 12, p.750-753 (2000)

[21] M.J. Peters, L.E. McNeil, J.P. Lu and D. Kahn

Phys. Rev. B 61, p. 5939-5944 (2000)

[22] D. B. Williams and C. B. Carter

Transmission Electron Microscopy, Spectrometry IV. (Wiley & Sons)

[23] M. Hillert

Acta Metall., 13 [3], p.227-38, (1965)

[24] N.P. Louat

Acta Metall., 22[6], p.721-24, (1974)

[25] P. Feltham,

Acta Metall., 5, p.97, (1957)

[26] T.G. Nieh and J. Wadsworth

J. Am. Cer. Soc., 72[8], p.1469-72, (1989)

CAPÍTULO IV.- ANTECEDENTES

1.- Antecedentes del MgO

1.1.- Cerámicos de MgO

2.- Antecedentes del sistema ZrO_2 - Y_2O_3

2.1.- Policristales de ZrO_2 - Y_2O_3 , rango submicrométrico ($0.3 \mu m < d < 1 \mu m$)

2.1.1.- Dos procesos secuenciales

2.1.2.- Fluencia difusional controlada en la intercara

2.1.3.- Deslizamiento de fronteras de grano con tensión umbral

3.- Antecedentes de Al_2O_3

3.1.- Cerámicos de Al_2O_3

3.1.1.- Deslizamiento de fronteras de grano

3.1.2.- Fluencia difusional

3.2.- Efecto del dopado sobre las propiedades mecánicas de Al_2O_3

En este capítulo, realizaremos una revisión de los resultados obtenidos por la comunidad científica con anterioridad a nuestro estudio. En esta revisión nos centraremos principalmente en el análisis de los resultados experimentales dentro de la plasticidad a alta temperatura de los materiales, con la modelización de dichos resultados y todos aquellos factores que puedan afectar las propiedades plásticas de nuestros materiales.

1.- Antecedentes del MgO

Desde que Wygant [1] realizara el primer estudio de propiedades mecánicas a altas temperaturas de MgO, en 1951, mostrando que el MgO tenía mejores propiedades (tenacidad, resistencia a la torsión, fluencia) que la Thoria, Zircon, Mullita y Ceria, tanto a altas como bajas temperaturas, numerosos trabajos comenzaron a realizarse tanto en policristales como monocristales de MgO [2-5] con objeto de estudiar y comprender sus propiedades mecánicas a alta temperatura, a partir de las condiciones experimentales y microestructura del sistema.

1.1.- Cerámicos de MgO

En primer lugar, se comenzó estudiando las propiedades mecánicas de monocristales de MgO encontrándose que entre -200 °C y 1200 °C, la deformación plástica alcanzada antes de la fractura oscilaba entre 5 y 15% [4] respectivamente, llegando a exhibir deformaciones superiores al 100% a una temperatura de 2000 °C[6]. Dichas propiedades resultaron ser un incentivo para que la comunidad científica intensificará sus estudios en el MgO, que se colocó como un material refractario con aplicaciones estructurales a alta temperatura.

En el trabajo de Day y Stokes [7], primero en analizar la deformación plástica de forma sistemática con muestras de diferente microestructura, se observa que conforme el tamaño de grano disminuye, la deformación plástica comienza a producirse a menor temperatura, hecho muy importante en nuestro estudio desarrollado sobre MgO en esta memoria.

Hensler y Cullen [8], se encontraron que los datos publicados por diferentes autores eran incompatibles unos con otros [1,3,9], achacándolo al proceso de fabricación, realmente se debe al carácter extrínseco del MgO, que hace que una pequeña cantidad de una impureza cambie su coeficiente de difusión en más de un orden de magnitud, tal y como vimos en el capítulo III. Taggai y Zisner [10], mostraron por primera vez uno de los grandes problemas del MgO durante la deformación a altas temperaturas, el crecimiento de grano dinámico (observado posteriormente por numerosos autores [11-17]), dando lugar a un endurecimiento y degradación de las propiedades mecánicas, también realizaron un estudio en el que comprobaron el carácter extrínseco del MgO, obteniendo la energía de activación en fluencia para muestras de MgO con diferente nivel de impurezas, mostrando que dicha energía de activación oscilaba entre 330-600 kJ/mol dependiendo de las impurezas presentes y la cantidad de las mismas, y observándose también una reducción del crecimiento dinámico de grano en presencia de determinadas impurezas. Es por esto que de aquí en adelante solo expondremos resultados de autores que estudien un MgO de alta pureza, de pureza superior al 99,8 % en peso, como puede verse en la tabla I, a excepción de un estudio de deformación en tracción [18].

La interpretación de los resultados se vuelve complicada, debido a la aparición de crecimiento de grano en casi todos los estudios realizados hasta la fecha [11-17] y su posterior corrección para el cálculo de los diversos parámetros que caracterizan al sistema, no obstante los diferentes autores abogan por un mecanismo difusional tipo Nabarro-Herring acomodado por la difusión en volumen [3,9,10,12,14] o por un mecanismo de deformación via deslizamiento de fronteras de grano acomodado o bien por deslizamiento de dislocaciones o difusión a través de la red [8,11,19]. Lagdon [20] comprobó mediante interferometría óptica que al disminuir el tamaño de grano, la contribución del deslizamiento de fronteras de grano se hacía mayor, creciendo del 10 al 20 % al disminuir el tamaño de grano de 52 a 33 μm , por lo que es presuponible que para tamaños de grano del orden de la micra la contribución sea casi del 100% o cuando menos mayoritaria.

J.N. Wang [21] realizó una revisión de los resultados obtenidos por diferentes autores en muchos sistemas cerámicos, entre ellos el MgO, y a partir de los datos de varios autores [9-11], demostró que el comportamiento mecánico de

dicho sistema se ajustaba mejor a un mecanismo de deslizamiento de fronteras de grano (GBS) acomodado por difusión en volumen del oxígeno que a uno tipo Nabarro-Herring, tal como puede apreciarse en la figura 1.

Autor (Año, [Ref])	Composición	d (μm)	Rango T (°C)	Exponente (Tensión n- T. grano p)	Rango Tensión (MPa)	Energía Activación Q (kJ/mol)	Tipo Ensayo
Vasilos y col. (1964, [3])	99,8% MgO	1-3	1180-1260	1-	10-20	310	Flexión 4 p.
Passmore y col. (1966,[9])	99.8% MgO	2-5 5-20	1107-1527	1.5-2.5 1-2.5	7-35	400 230	Flexión 4 p.
Hensler y Cullen (1968, [8])	99.9% MgO	13-68	1200-1500	2.6-	7-45	440	Comp.
Tagai y Zisner (1968, [10])	99.9% MgO	4-50	1200-1500			435	Torsión
Termilliger y col. (1970, [11])	99.99% MgO	25-55	1300-1400	3.0-	5-55		Flexión 4 p.
Yasuda y col. (1972, [12], [14])	99.8% MgO	54	1500-1620	1.4-2		343	Comp.
Snowden y Pask (1974, [21])	99.9% MgO	12 17	1200-1400	1.8- 7.0-	20-100 60-100	293 460	Comp.
Hodge y Gordon (1978, [16])	>99.9% MgO	2-10					
Yang y Conrad (2002, [18])	99.4% MgO	5.3	1500-1600	1-	5-25	204	Tracc.

Tabla I: Valores recogidos en la literatura, como pureza, tamaño de grano d, rango de tensión y temperaturas utilizado, exponente de tensión n y tamaño de grano p, energía de activación Q y tamaño de grano, para el estudio de las propiedades mecánicas a alta temperatura del MgO.

Debido a la dificultad de controlar la microestructura durante la deformación, la aparición de cerámicos superplásticos, de buena dureza y con una microestructura más estable a alta temperatura, se perdió el interés por el estudio de este sistema, del que desde 1981, solo se realizaron dos estudios, Wilshire [22] que realizó un estudio de la deformación plástica a alta temperatura de policristales de MgO en compresión y Yang y Conrad [18] que hicieron lo propio pero en tracción, de hecho es el único trabajo realizado en tracción que se

encuentra en la literatura. No fue hasta hace poco, con el desarrollo de nuevas técnicas de fabricación como el SPS [23] que permiten tener un mayor control sobre la microestructura, R. Chaim y col. [24] lograron sinterizar nanocristales de MgO totalmente densos y transparentes, y tal vez se vuelva a recuperar el interés por este sistema o de tratar de aplicar lo obtenido a otro sistema similar. De hecho, Domínguez-Rodríguez y col. [25], en un estudio del material sinterizado por R. Chaim y col. [24] comprobaron que el sistema exhibía una ductilidad inusual a bajas temperaturas. Este hecho ya fue pronosticado por Karch y col. [26]. Ese estudio es una parte importante del mostrado aquí en esta memoria.

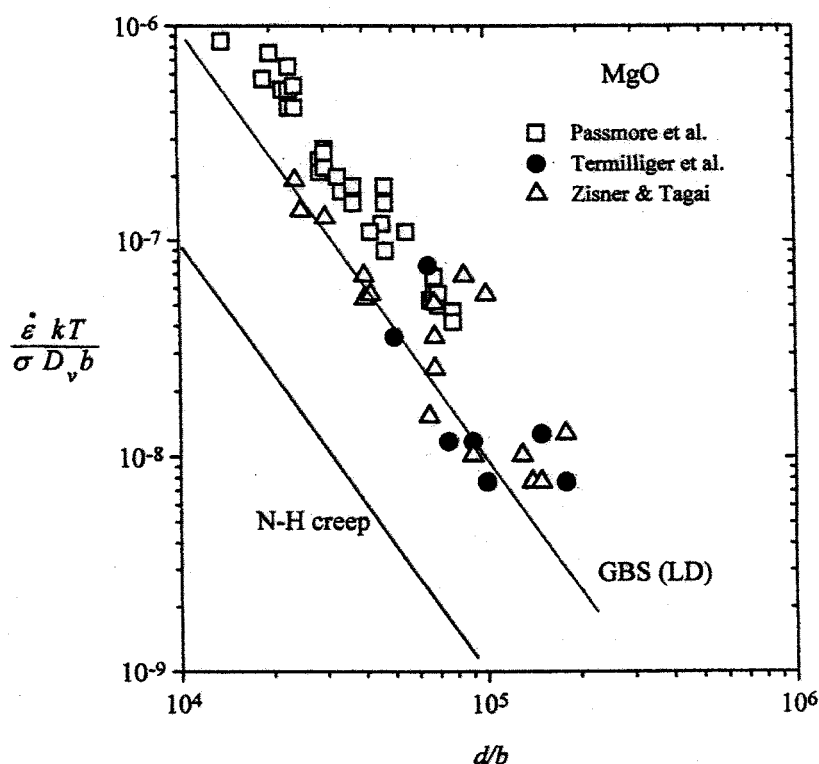


Figura 1: Ajuste de los datos experimentales del MgO al modelo de deslizamiento de fronteras de grano acomodado por difusión en volumen [21]

2.- Antecedentes del sistema $ZrO_2-Y_2O_3$

Numerosos estudios de deformación plástica a alta temperatura han sido realizados con policristales de $ZrO_2-Y_2O_3$ desde que Wakai y col [27,28] obtuvieran por primera vez una respuesta superplástica a alta temperatura del sistema 3% mol $ZrO_2-Y_2O_3$. El objetivo principal de dichos estudios es el de la comprensión de las propiedades exhibidas por el sistema, mediante la modelización del comportamiento mecánico del sistema a alta temperaturas, en función de las condiciones experimentales (temperatura, tensión, tamaño de grano, concentración de impurezas y presión).

La mayor parte de los estudios realizados han sido para un tamaño de grano dentro del rango submicrométrico ($0.3 \mu m < d < 1 \mu m$) [29-32], debido a las dificultades existentes para la fabricación de muestras densas con un tamaño de grano nanométrico. No obstante, algunos estudios fueron realizados dentro del rango nanométrico ($d < 0.1 \mu m$) coincidiendo con la entrada del último milenio [33-37], y en los últimos años debido al desarrollo de nuevas técnicas de fabricación de materiales, como el SPS [38] (del inglés, Spark Plasma Sintering) o horno microondas [39], una nueva hornada de nanomateriales está siendo estudiada en la actualidad [40-42], de forma que nos encontremos ante un nuevo campo de la ciencia, denominado nanotecnología, ocupando un lugar privilegiado.

De aquí en adelante, se expondrán brevemente los principales resultados que se hayan en la literatura y las principales interpretaciones propuestas para la deformación plástica a alta temperatura de policristales de $ZrO_2-Y_2O_3$, haciendo especial hincapié en el rango submicrométrico, debido a que es el rango en el que se sitúa nuestro estudio, debido que aunque haya una existencia de numerosos datos experimentales aun quedan pequeñas lagunas, que se intentarán resolver en este estudio, como la dependencia de la respuesta mecánica del material con el tamaño de grano o el comportamiento en el rango micrométrico.

2.1.- Policristales de $ZrO_2-Y_2O_3$, rango submicrométrico ($0.3 \mu m < d < 1 \mu m$)

En la literatura existe una gran dispersión de los valores que dan cuenta de las propiedades mecánicas a alta temperatura, tales como el exponente de tensión

n, la energía de activación Q o el exponente de tamaño de grano p ($n \sim 1-5$, $Q \sim 450-700$ kJ/mol, $p \sim 1-3$) [30, 43-56]. A partir de ahora se denominaran materiales puros a aquellos con un nivel de impurezas inferior a un 0.10% en peso, e impuros a aquellos con un nivel de impurezas superior. En el caso de materiales impuros, los resultados obtenidos para el exponente de tensión, el exponente de tamaño de grano y la energía de activación, se pueden considerar constantes aproximadamente e independientes unos de otros ($n \sim 2$, $p \sim 2$, $Q \sim 460$ kJ/mol) [19].

De ahora en adelante nos referiremos siempre a muestras puras, en las cuales, los parámetros que gobiernan las propiedades mecánicas a alta temperatura si tienen una fuerte dependencia con las condiciones experimentales (rango de tensiones y temperatura aplicado, tamaño de grano), aunque no dependen del tipo de ensayo ni de la concentración de itria [30,43-50]. Este último hecho hace que se divida el comportamiento mecánico de este material en varias regiones, región II o superplástica (altas tensiones) y región I (bajas tensiones). En la región de altas tensiones se obtienen unos valores del exponente de tensión y de la energía de activación similar a los de materiales de baja pureza ($n \sim 2$, $Q \sim 460$ kJ/mol). En la región de bajas tensiones se observa un incremento del exponente de tensión, de la energía de activación y del exponente de tamaño de grano conforme decrece la tensión hasta unos valores tan altos como $n \sim 5$ figura (1a), $Q \sim 700$ kJ/mol (figura 1b) y $p \sim 3$ (figura 2). A menudo en ensayos para estudiar el rango bajo de tensiones se observa crecimiento dinámico de grano, por lo que es necesario realizar una corrección de los parámetros obtenidos o bien, realizar el ensayo a una temperatura lo suficientemente baja como para que exista deformación plástica y no así crecimiento de grano. Dicho es más intenso cuanto más baja es la tensión, o lo que es lo mismo, la velocidad de deformación es más pequeña.

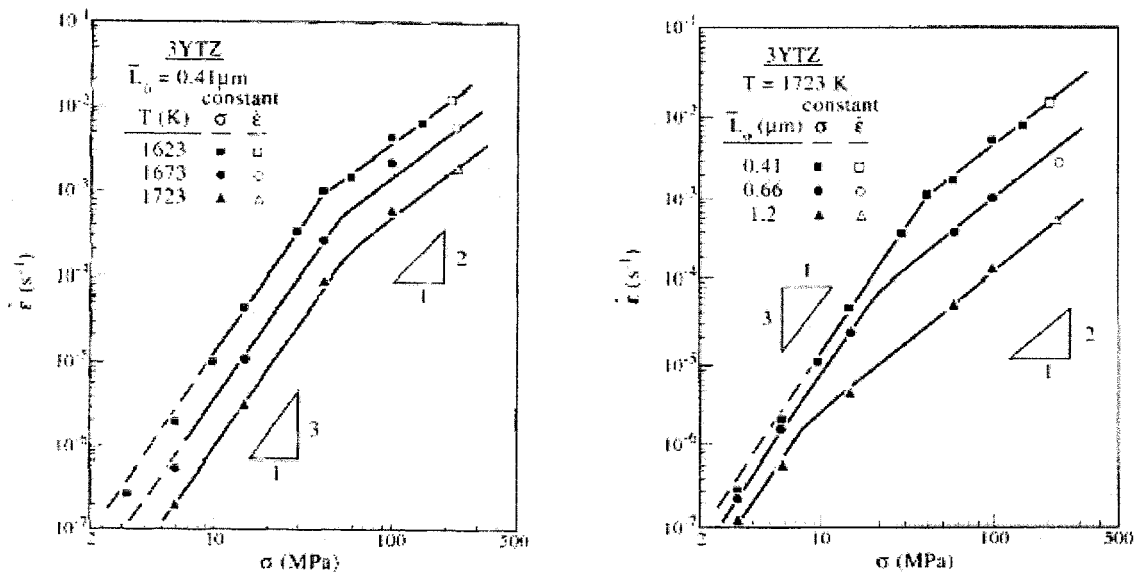


Figura 2: a) Representación $\dot{\epsilon} - \sigma$ para una muestra con $\bar{L}_0 = 0.41 \mu\text{m}$ para diferentes temperaturas.
 b) Representación $\dot{\epsilon} - \sigma$ para muestras con diferente tamaño de grano para $T = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$ [50].

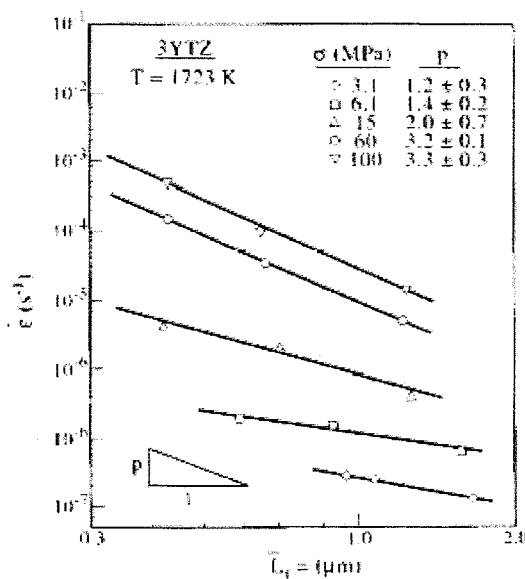


Figura 3: Representación $\dot{\epsilon} - p$ para $T = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$ para diferentes tensiones σ [50].

Para tensiones inferiores a una determinada σ_{thr} , el exponente de tensiones cae bruscamente a valores para el exponente de tensión de $n \sim 1$ (figura 3), esta región se conoce como región 0 o de muy bajas tensiones, dicho rango de tensiones depende del tamaño de grano y de la temperatura debido a que dicha tensión disminuye al aumentar ambos parámetros. Así pues, las diferentes

regiones en las que se divide el comportamiento mecánico de este material no están caracterizadas por valores constantes del exponente de tensión, la energía de activación y el exponente de tamaño de grano (n , Q , p), exceptuando la región II en la que si lo son.

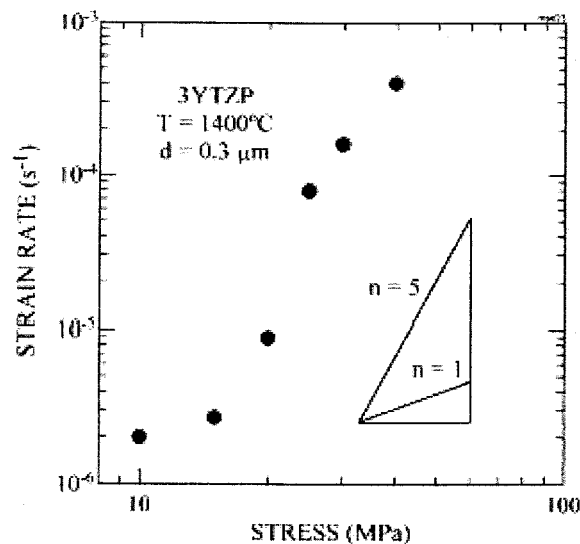


Figura 4: Representación $\dot{\epsilon} - \sigma$ para un tamaño de grano $d=0.3 \mu\text{m}$ [45].

Desde el descubrimiento de la superplasticidad en YTZP [27], muchos estudios han sido desarrollados por diferentes científicos, con el objeto no solo de caracterizar la respuesta mecánica a alta temperatura de este material, sino de establecer también, una relación entre las diferentes condiciones experimentales como temperatura y tensión, así como con las microestructuras de partida (tamaño de grano, concentración de impurezas, defectos presentes ...) que de buena cuenta de los resultados obtenidos. El conocimiento de esta relación es fundamental con objeto de discernir, los mecanismos presentes en el material durante la deformación plástica. De este modo, para las muestras impuras existe unanimidad sobre que el mecanismo de deformación se corresponde con deslizamiento de las fronteras de grano acomodado por difusión catiónica en volumen, mientras que para las muestras puras existe diversidad de opiniones sobre cual o cuales son los mecanismos presentes durante la deformación.

Así, algunos autores [51-53] sostienen que la deformación plástica tiene lugar via un único mecanismo de deformación, mientras que otros autores [50]

proponen la existencia de dos mecanismos secuenciales responsables de la deformación. Las interpretaciones propuestas, se detallan a continuación.

2.1.1.- Dos procesos secuenciales

Chockshi y col [50,54], propusieron dos procesos secuenciales como responsables de la deformación plástica, de forma que, la deformación transcurre por deslizamiento de fronteras de grano, pero el mecanismo de acomodación es diferente, dependiendo del rango de tensiones. Así, para el rango de altas tensiones y/o tamaños de grano grandes, la deformación está controlada por difusión pura de los cationes a lo largo del grano ($n \sim 2$ y $p \sim 3$), mientras que en el rango de bajas tensiones y/o tamaños de grano menores, la deformación va a estar controlada por reacción química en la intercara ($n \sim 3$ y $p \sim 1$). En ambas regiones, la energía de activación alcanza el mismo valor constante ($Q \sim 550$ kJ/mol). Este modelo ha sido criticado por dos razones fundamentales:

1) No existe ninguna razón física que justifique en ambos procesos, un mismo valor de la energía de activación. Además, este valor constante de Q está en desacuerdo con la dispersión de valores obtenidos para dicha magnitud de forma experimental por diversos autores.

2) En el rango de bajas tensiones, el valor propuesto para el exponente de tensión ($n \sim 3$), no está en buen acuerdo con la dispersión de valores obtenida para este parámetro.

2.1.2.- Fluencia difusional controlada en la intercara

Una de las interpretaciones, en las cuales la deformación plástica ocurría via un único mecanismo de deformación, fue realizada por Berbon y Langdon [55]. Dichos autores buscan la conexión de los resultados experimentales a partir del modelo desarrollado por Artz y col. [56], que no es más que una modificación del de Ashby-Verral [57]. En dicho modelo, y en el rango de tamaño de grano considerado, la deformación tiene lugar a partir de la difusión catiónica a lo largo de las fronteras de grano, pero está controlada en la intercara, ya que las

dislocaciones presentes no van a actuar como fuente ni sumideros perfectos de vacantes. La ecuación propuesta tiene la forma:

$$\dot{\epsilon} = \frac{AD_{Zr(gb)}\sigma}{d^3} \left(\frac{N^2}{N^2 + 1/2} \right) \quad (1)$$

Siendo A, una constante de normalización, $D_{Zr(gb)}$ el coeficiente de difusión del ión Zr^{4+} en la frontera de grano, y N el número de dislocaciones en una cara sencilla del grano.

Este modelo predice unos valores constantes para la energía de activación y el exponente de tensión ($Q \sim Q', n \leq 3$), por lo que no consigue justificar satisfactoriamente los distintos valores experimentales obtenidos para dichos parámetros como función de la tensión aplicada. Este modelo ha sido criticado por tres razones fundamentales:

1) Al ser un modelo de fluencia tipo Coble modificada, la deformación macroscópica del cristal debería de ir acompañada de un cambio en la forma de los granos, hecho que no ha sido observado experimentalmente.

2) La ecuación propuesta para la descripción de la respuesta mecánica a alta temperatura del sistema, carece de la falta de un origen físico que la soporte.

3) Al derivarse dicho modelo del de Artz, en el que la acomodación de las tensiones internas se realiza a partir del movimiento y multiplicación de dislocaciones, es necesario justificar su uso mediante la visualización de dislocaciones en la microestructura de las muestras deformadas, hecho que tampoco ha sido observado experimentalmente.

2.1.3.- Deslizamiento de fronteras de grano con tensión umbral

Jiménez-Melendo y col. [45,46] introdujeron el concepto de tensión umbral para el deslizamiento de fronteras de grano, efecto característico hasta el momento solo y exclusivamente característico de metales, con objeto de agrupar la

dispersión de resultados experimentales existentes. Bajo esta hipótesis, la ecuación característica de fluencia, adquiere la forma:

$$\dot{\varepsilon} = A(\sigma - \sigma_0)^2 \frac{1}{d^2} e^{\left(\frac{-Q_{Zr}'}{RT}\right)} \quad (2)$$

siendo Q_{Zr}' , la energía de activación de la difusión catiónica en volumen y σ_0 , la tensión umbral, cuya dependencia con la temperatura y el tamaño de grano tiene la forma:

$$\sigma_0 = \frac{C}{d} e^{\left(\frac{Q_0}{RT}\right)} \quad (3)$$

donde C , es una constante y Q_0 , un término con dimensiones de energía. La introducción de este parámetro, permite explicar satisfactoriamente tanto la dispersión obtenida en los valores del exponente de tensión, n , como los obtenidos para la energía de activación, Q , con la tensión.

La principal crítica a este modelo fue la ausencia de una explicación física acerca de la tensión umbral, cuestión resulta a día de hoy, debido a que Gómez-García y col. [53,58,59] argumentan que el origen de la tensión umbral procede de la existencia de segregación de Y^{3+} en las fronteras de grano, el cual provoca una descompensación de carga en las fronteras de grano y por consiguiente crea un campo eléctrico que afecta a la movilidad de las especies químicas presentes en las mismas, y en base a este hecho, construyeron un modelo que diese cuenta del comportamiento observado, tanto en nanocristales de YTZP con o sin fase líquida en las juntas de grano, como en policristales de YTZP en el rango submicrométrico (límite superior del modelo). El fenómeno de la segregación de cationes de Y^{3+} en YTZP, está originado por lo que se conoce, como efecto de talla. El radio iónico del catión Y^{3+} es 1.155 Å, frente a 0.92 Å del Zr^{4+} [60], esto supone un desajuste en los parámetros reticulares de 0.21 [61]. Bajo estas condiciones, la existencia de segregación de la especie catiónica de mayor volumen esta documentada, como se recoge en los textos de metalurgia clásica como el de Cahn [62]. Diversos autores, han comprobado y establecido un valor de 5 nm de espesor para la capa de segregación de cationes de Y^{3+} en YTZP, a partir del uso de técnicas como XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), espectroscopía de electrones Auger o XEDS (X-Ray Electron Dispersive Spectroscopy) combinada con HRTEM [61,63-65].

Morita y col. [52], proponen que la deformación tiene lugar vía deslizamiento de las fronteras de grano controlado por el movimiento de las dislocaciones intragranulares, en gran medida creadas durante la deformación para relajar las tensiones, originadas durante la deformación, en el interior del grano. La tensión umbral en este caso, sería la tensión necesaria para activar el movimiento de las dislocaciones, de forma que se pueda deformar el material. Esta interpretación da una explicación a los distintos valores obtenidos para los diferentes parámetros que caracterizan la respuesta mecánica a alta temperatura del sistema. Esta explicación es solo válida para materiales que presentan actividad de dislocaciones, en un estudio reciente Domínguez-Rodríguez y col. [66] muestran que las dislocaciones observadas por Morita y col. [52] son solo un artefacto introducido durante la preparación de las muestras para su posterior observación mediante TEM, estableciendo entonces que la única interpretación con un origen físico comprobado es la de la segregación de cationes de Y^{3+} en las fronteras de grano, que da una explicación completa de la dependencia de la respuesta mecánica frente a la tensión, temperatura y tamaño de grano.

3.- Antecedentes del Al_2O_3

El Al_2O_3 ha sido seguramente el sistema cerámico más estudiado por la comunidad científica desde que Stavrolaskis y Norton [67] realizaran el primer estudio allá por 1950. A partir de este momento, numerosos trabajos fueron realizados [68-75], siendo el principal objetivo de dichos estudios el de caracterizar la respuesta mecánica a alta temperatura en función de las condiciones experimentales (tensión, temperatura, parámetros microestructurales, concentraciones de dopantes).

3.1.- Cerámicos de Al_2O_3

El Al_2O_3 policristalino ha sido estudiado por numerosos autores y quizás sea el material cerámico con mayor presencia en la industria, aunque, ya desde los primeros estudios se vieron cuales eran los principales problemas para el estudio de sus propiedades a alta temperatura. El más significativo era la estabilidad de la microestructura a alta temperatura, ya que se producía un crecimiento dinámico de grano y cavitación en tracción, dicho problema ha estado presente en casi todos los trabajos y numerosos estudios se han realizado para tratar de caracterizarlo [67,68,75-80]. De hecho, Yoshizawa y Sakuma [80], comprobaron que el crecimiento de grano dinámico durante la deformación plástica a alta temperatura es 20 veces superior en alúmina pura al de TZP [81] y 2 veces superior al dado en metales superplásticos, propuesto por Wilkinson y Caceres [82]. Con objeto de corregir este problema y mejorar las propiedades mecánicas del Al_2O_3 , se comenzó a dopar el Al_2O_3 con todo tipo de dopantes, desde metales (Fe, Cr ...), a sistemas cerámicos (MgO , TiO_2 , ZrO_2 ...) y elementos de tierras raras (Y, Er, La) [83-86].

El crecimiento de grano dinámico es uno de los principales problemas en el deterioro de las propiedades mecánicas durante la deformación, debido a que provoca un endurecimiento por crecimiento de grano terminando en fractura con una deformación de un 20% aproximadamente en tracción [87], con la adición de MgO se disminuyó dicho crecimiento de grano alcanzándose ductilidades del 70% [87], el ZrO_2 se ha mostrado más efectivo alcanzando ductilidades del 135% [88] convirtiéndose en un sistema superplástico. La adición de dopantes consigue ralentizar el crecimiento de grano dinámico, pero no eliminarlo, numerosos

estudios han mostrado que la adición de una segunda fase bien dispersada es mucho más efectivo, de este modo, con la dispersión del 20% vol. de una espinela se incrementa la ductilidad hasta 396% [89] y con un 10% vol. de partículas de ZrO_2 se alcanza un 550% [90], llegándose a alcanzar ductilidades de hasta un 850% con la dispersión de un 10% vol. de espinela y 10% vol. de partículas de ZrO_2 [91] (La espinela elegida fue $MgO \cdot 1.3 Al_2O_3$).

En cuanto a los mecanismos de deformación propuestos, principalmente han sido o fluencia difusional o deslizamiento de fronteras de grano.

3.1.1.- Deslizamiento de fronteras de grano

Ruano y col. [92], realizaron una extensiva revisión de la literatura sobre más de 40 estudios diferentes publicados sobre resultados de deformación plástica a alta temperatura, dividiendo el comportamiento mecánico de la alúmina en 4 grandes bloques diferentes.

- 1) Al_2O_3 con un exponente de tensión $n=2$ y una energía de activación Q grande, entre 625-850 kJ/mol.

Todos los resultados obtenidos que encuadran con esta descripción pueden observarse en la tabla II, y en la figura 5 una representación de todos esos datos con el tamaño de grano compensado, puede observarse que los datos experimentales casan bien con un exponente de tamaño de grano $p=2$, que coincide con lo observado experimentalmente por mucho de los autores. El mecanismo de deformación propuesto en este caso es deslizamiento de fronteras de grano acomodado por subida de dislocaciones controladas por la difusión de oxígeno en la red. Dando una energía de activación para dicho proceso de 800 kJ/mol. Aunque el ajuste sea bueno, hay que coger estos resultados con cuidado ya que el dopado del Al_2O_3 produce desde una reducción como aumento de la velocidad de deformación como veremos en el próximo apartado, por lo que simplemente realizando una corrección del tamaño de grano no estamos eliminando las diferencias en el comportamiento debido al dopado, dando lugar a una energía de activación anómala [83]. Si tomamos solamente el valor de las energías de activación de las Al_2O_3 puras, obtenemos una media de 690 kJ/mol,

valor mas realista para referirnos a la energía de difusión intrínseca del oxígeno en la red de Al_2O_3 .

Autor (Año, [Ref])	Composición	d (μm)	Rango T ($^{\circ}C$)	Exponente Tensión n	Rango Tensión (MPa)	Energía Activación Q (kJ/mol)
Passmore y Vasilos (1966, [72])	99.9% Al_2O_3	3.5	1357-1467	2	14-62	679
Hou y col. (1979, [93])	Al_2O_3 pura	15-30	1425-1530	2	10-32	690
Chokshi y Porter (1986, [76])	Al_2O_3 0.25% MgO	1.6	1350-1450	1.9	6-20	625
Carry y col. (1988, [94])	Al_2O_3 500 ppm MgO 500 ppm Y_2O_3	1.8	1450	1.6	20-50	-
Wakai y col. (1988, [95])	Al_2O_3 1000 ppm ZrO_2	1.1	1250-1400	2	15-80	760
Wang y Raj (1991, [96])	Al_2O_3 5% ZrO_2	2-15	1400-1500	1.75	22-85	630
	Al_2O_3 5% TiO_2	5-9	1400-1500	2	35-140	685
Cho y col. (1997, [97])	Al_2O_3 1000 ppm Y	4.4	1200-1350	2*	50	685
	Al_2O_3 50 ppm La	3	1200-1350	2*	50	800
Yoshida y col. (1997, [98])	Al_2O_3 0.1 % ZrO_2	1.78	1300-1400	2*	30	650
	10% wt ZrO_2 2.5% mol Y_2O_3	1.78	1300-1400	2*	30	700
Yoshida y col. (1998, [99])	Al_2O_3 0.045% mol Y	1.78	1250-1350	2	50-200	830
	Al_2O_3 0.045% mol La	1.78	1250-1350	2	50-200	850
Ishihara y col. (1999, [100])	Al_2O_3 pura	6.8-10.1	1200-1350	1.6	10-400	683
Akashiro y col. (1999, [101])	20% wt ZrO_2 3% mol Y_2O_3	1.7-1.9	1400-1600	2	2-40	800
Campbell y col. (1999, [102])	99.8 % Al_2O_3 porosa	1.4	1475-1600	2.2	2-18	700

Tabla II: Datos existentes para Al_2O_3 con un exponente de tensión n=2 y una energía de activación grande, entre 625-850 kJ/mol. (*) Se refiere a valores asumidos por el autor para el exponente de tensión.

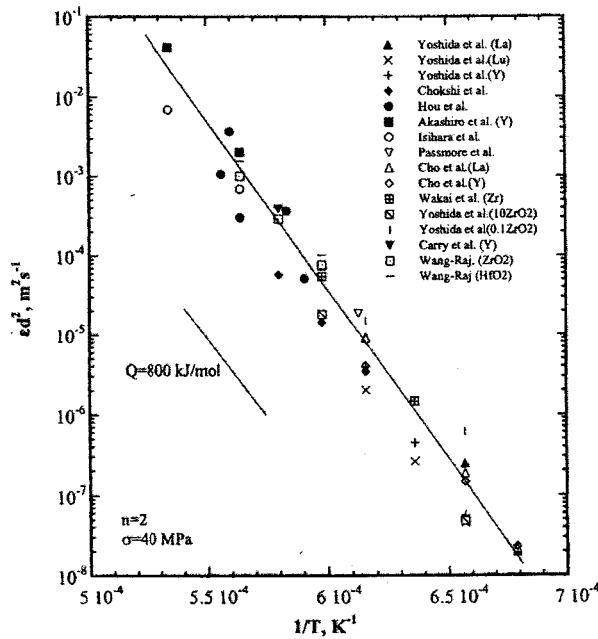


Figura 5: Representación de la velocidad de deformación con el tamaño de grano compensado frente a la inversa de la temperatura para los datos experimentales de la tabla II.

2) Al_2O_3 con un exponente de tensión $n=2$ y una energía de activación Q pequeña ~ 475 kJ/mol

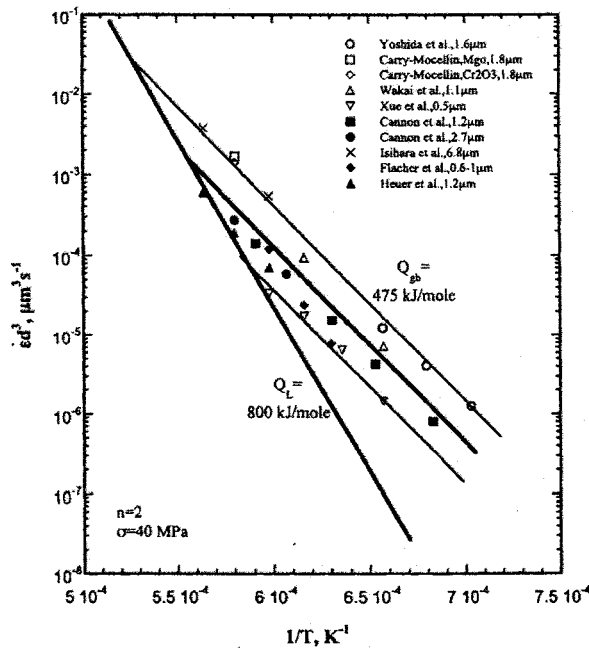


Figura 6: Representación de la velocidad de deformación con el tamaño de grano compensado frente a la inversa de la temperatura para los datos experimentales de la tabla III.

En la tabla III se encuentran todos los resultados encontrados en la literatura que cuadran con esta descripción, mientras que en la figura 6 se puede observar una representación de la velocidad de deformación en la que el tamaño de grano de las diferentes muestras ha sido compensado, observándose un exponente de tamaño de grano $p=3$. El mecanismo de deformación propuesto en este caso sería deslizamiento de fronteras de grano acomodado por deslizamiento de dislocaciones controlado por la difusión de oxígeno en torno a las fronteras de grano. La energía de activación para este proceso es de 475 kJ/mol, que está en buen acuerdo con la energía de activación para muestras de Al_2O_3 puras.

Autor (Año, [Ref])	Composición	d (μm)	Rango T ($^{\circ}C$)	Exponente Tensión n	Rango Tensión (MPa)	Energía Activación Q (kJ/mol)
Heuer y col. (1970, [71])	Al_2O_3 0.25% MgO	1.2	1300-1550	1.6	10-200	490
Cannon y col. (1980, [75])	Al_2O_3 0.25% MgO	2.7	1375-1450	1.5	20-100	477
	Al_2O_3	1.2	1192-1418	2	2-40	475
Wakai y col. (1988, [95])	99.9% Al_2O_3	1.1	1250-1350	1.9	25-91	527
Carry y Mocellin (1987, [77])	Al_2O_3	1.8	1450	1.7	30-50	-
	1% Cr_2O_3					
	Al_2O_3 500 ppm MgO	1.8	1450	1.5	20-50	-
Xue y Cheng (1990, [79])	99.9% Al_2O_3	0.5	1250-1400	1.7	20-150	460
Wang y Raj (1991, [96])	Al_2O_3 5% TiO_2	4.9-26	1400-1500	2	6-59	570
Wang y col. (1994, [103])	Al_2O_3 0.9% wt CuO	1	1350	2	4-40	409
Wang y col. (1996, [104])	Al_2O_3 0.9% wt NiO	1	1350-1500	2	4-40	502
Flacher y col. (1996, [105])	Al_2O_3 pura	0.6-1.1	1300-1400	2	40-100	500
Yoshida y col. (1998, [98])	99.9% Al_2O_3	1.58	1150-1250	2	12-200	410
Isihara y col. (1999, [99])	Al_2O_3 pura	6-6.8	1400-1500	1.7	10-400	480

Tabla III: Datos existentes para Al_2O_3 con un exponente de tensión $n=2$ y una energía de activación pequeña, de aprox. 475 kJ/mol .

3) Al_2O_3 con exponente de tensión $n=1$ y una energía de activación Q pequeña ~475 kJ/mol

Los datos de la literatura con un exponente de tensión $n=1$ y una energía de activación Q , de aproximadamente 475 kJ/mol, están recogidos en la tabla IV, a la vez que la representación con el tamaño de grano compensado frente a la inversa de la temperatura de dichos datos se observa en la figura 7.

Autor (Año, [Ref])	Composición	d (μm)	Rango T ($^{\circ}\text{C}$)	Exponente Tensión n	Rango Tensión (MPa)	Energía Activación Q (kJ/mol)
Folweiler (1961, [68])	Al_2O_3 Lucalox	13-34	1400-1800	1.2	2-100	450
Warshaw y Norton (1962, [69])	Al_2O_3 Lucalox	12	1600-1810	1.2	7-14	540
Sugita y Pask (1970, [74])	0.23% wt MgO 0.22% wt NiO	5.3	1300-1470	1.1	7-70	380
Cannon (1971, [106])	Al_2O_3	35	1650	1.2	25-55	-
Davies y Ray (1972, [107])	Al_2O_3 Lucalox	2.1	1500-1700	1.1	4-27	528
Crosby y Evans (1973, [108])	Al_2O_3 <0.1% imp.	15	1600	1.3	7-30	452
Cannon y Sherby (1977, [109])	Al_2O_3	35	1600-1700	1.2	25-85	575
Lessing y Gordon (1977, [110])	Al_2O_3 pura	9-72	1300-1525	1.3	4-50	544
Hou y col. (1979, [93])	Al_2O_3 pura	1.8	1450	1.2	7-50	565
	Al_2O_3 500 ppm Fe	3	1500	1.3	5-36	470
Cannon y col. (1980, [75])	Al_2O_3	15	1470-1750	1.1	4-15	552

Tabla IV: Datos existentes para Al_2O_3 con un exponente de tensión $n=1$ y una energía de activación pequeña, de aprox. 475 kJ/mol .

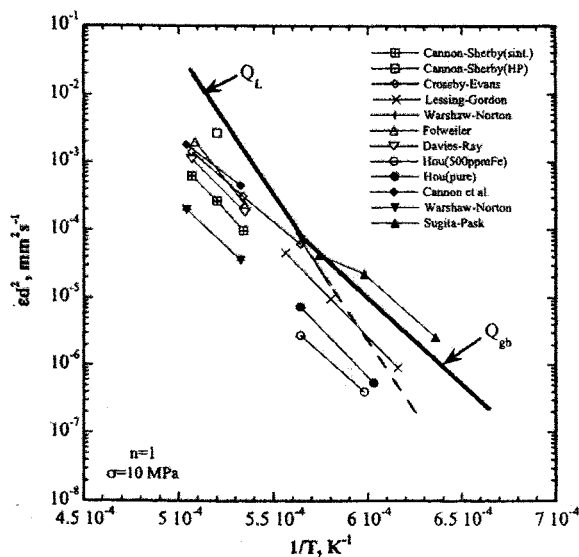


Figura 7: Representación de la velocidad de deformación con el tamaño de grano compensado frente a la inversa de la temperatura para los datos experimentales de la tabla III.

El exponente de tamaño de grano observado por diferentes autores, cuando el exponente de tensión $n=1$, es de $p=2$ [68,69,93,106,110], lo cual está de acuerdo con un deslizamiento de fronteras de grano acomodado por deslizamiento controlado por la difusión de oxígeno en torno a las fronteras de grano. La dispersión de valores se debe a que las impurezas presentes en la Al_2O_3 dificultan el deslizamiento de dislocaciones más que cuando se trata de subida de dislocaciones (menor dispersión), como se ve en el apartado anterior.

4) Al_2O_3 con una transición en el exponente de tensión n , de 2 a 1

En la tabla V, se observan los datos presentes en la literatura en los que se produce una transición del exponente de tensión n , de 2 a 1. Este comportamiento está descrito mediante una transición del mecanismo de deformación para una determinada tensión. Ambos mecanismos serían los correspondientes a alguno de los apartados anteriores, así para los 4 primeros trabajos de la tabla 5, se produciría una transición en el mecanismo de deformación de deslizamiento de fronteras de grano acomodado por deslizamiento de dislocaciones controlado por la difusión de oxígeno en torno a las fronteras de grano ($n=2$, $Q=475$ kJ/mol, $p=3$) a un deslizamiento de fronteras de grano acomodado por deslizamiento controlado por la difusión de oxígeno en torno a las fronteras de grano ($n=1$, $Q=475$ kJ/mol, $p=2$) y en el caso del último autor de la tabla V, la diferencia con los anteriores

sería que el mecanismo para bajas tensiones sería un deslizamiento de fronteras de grano acomodado por subida de dislocaciones controladas por la difusión de oxígeno en la red ($n=2$, $Q=800$ kJ/mol, $p=2$). En la figura 8 se representan los datos experimentales de los estudios de la tabla V, de la velocidad de deformación frente a la tensión.

Autor (Año, [Ref])	Composición	d (μm)	Rango T ($^{\circ}\text{C}$)	Exponente Tensión n	Rango Tensión (MPa)	Energía Activación Q (kJ/mol)
Sugita y Pask (1970, [74])	0.23% wt MgO 0.22% wt NiO	5.3-10.7	1300-1470	1.4	<40 MPa	470
				1	>40 MPa	370
Cannon y col. (1980, [75])	Al_2O_3 pura	1.2	1192-1418	2	<40 MPa	475
				1	>40 MPa	403
Venkatachari y Raj (1986, [78])	Al_2O_3 pura	1.6	1420	2	<15 MPa	6-46
				1	>15 MPa	
Xue y Chen (1990, [79])	Variadas	2.1	1300	2	<40 MPa	6-300
				1	>40 MPa	500
Akashiro y col. (1999, [111])	20% at ZrO_2	1.7-1.9	1400-1600	2	<40 MPa	800
				1	>40 MPa	700

Tabla V: Datos existentes para Al_2O_3 con una transición en el exponente de tensión $n=1$, de 2 a 1.

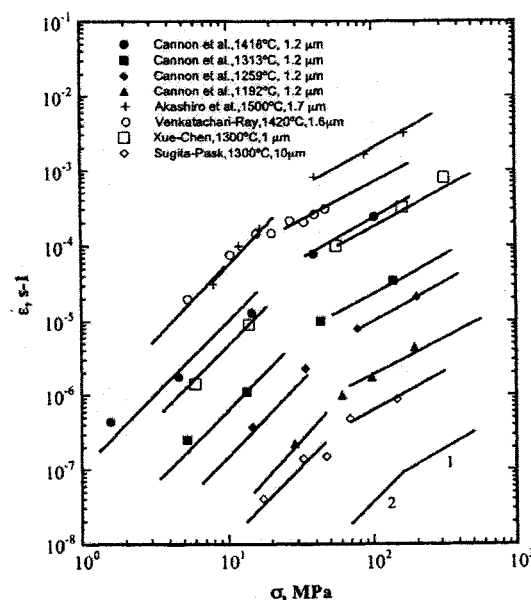


Figura 8: Representación de la velocidad de deformación frente a la tensión de los datos experimentales de la tabla V.

El mecanismo de deformación de deslizamiento de fronteras de grano en Al_2O_3 ha sido propuesto por numerosos autores, pero existen evidencias de que es un mecanismo importante a tener en cuenta en Al_2O_3 . Blanchard [112] realizó un estudio en el que mostró la existencia del deslizamiento de fronteras de grano, tanto en tracción como en compresión, resultando que conforme se disminuye el tamaño de grano en Al_2O_3 , la contribución a la deformación del deslizamiento de fronteras de grano se hace mayor, pudiendo ser el mecanismo de deformación preferente dentro del rango micrométrico de tamaños de grano (1-10 μm).

3.1.2.- Fluencia difusional

Chokshi [113] es el principal defensor de mecanismos de deformación de fluencia difusional, para aquellos casos en los que el exponente de tensión $n=1$, proponiendo fluencia tipo coble ($n=1$ y $p=3$) controlada por la difusión del oxígeno a lo largo de las fronteras de grano o fluencia tipo Nabarro-Herring ($n=1$ y $p=2$) controlada por la difusión del oxígeno a través de la red de Al_2O_3 . El principal problema que presenta esta proposición es que tras una deformación severa, se debería de observar un alargamiento de los granos en la dirección perpendicular al eje de carga, echo que nadie ha observado experimentalmente. Chokshi lo justifica diciendo que debido al crecimiento de grano dinámico, el alargamiento de los granos se camufla y es imposible de observar.

3.2.- Efecto del dopado sobre las propiedades mecánicas de Al_2O_3

El efecto del dopado sobre las magnitudes que caracterizan las propiedades mecánicas a altas temperaturas de Al_2O_3 (velocidad de deformación, temperatura y tensión) es muy variado, así el por ejemplo Mg, Fe, Cr o Ti, reducen la cavitación y crecimiento de grano a la vez que producen un aumento de la velocidad de deformación para una misma tensión y temperatura que la Al_2O_3 pura [83,114], este efecto es debido a la creación de vacantes de Al^{3+} [114]. El mismo efecto se genera con la adición de MgO, CuO o TiO_2 [115], y el efecto contrario, es decir, una disminución de la velocidad de deformación para una misma tensión y temperatura se produce con la adición de SrO, Lu_2O_3 , ZrO_2 [115]. Este efecto se pensó en un principio, que es debido a la solución sólida generada por el dopado,

que produce la segregación de las diferentes especies sobre las fronteras de grano [115-117], este efecto es comúnmente conocido como efecto de talla. Una vez excedido el límite de solubilidad en el dopado, la precipitación de segundas fases no produce cambio alguno en la velocidad de deformación, respecto a las muestras que están dopadas justo por debajo del límite de solubilidad [118]. Sin embargo, Yoshida y col. [119-121] mostraron que no es solo un efecto de talla, algunos estudios muestran como el incremento, reducción en la velocidad de deformación no son del mismo orden que la variación en el radio iónico. Así por ejemplo, el Mg^{2+} con un radio iónico de 0.72 \AA teniendo un radio iónico superior al Al^{3+} (0.535 \AA) produce un aumento de la velocidad de deformación a una misma tensión y temperatura respecto del Al_2O_3 puro, como puede observarse en la figura 9.

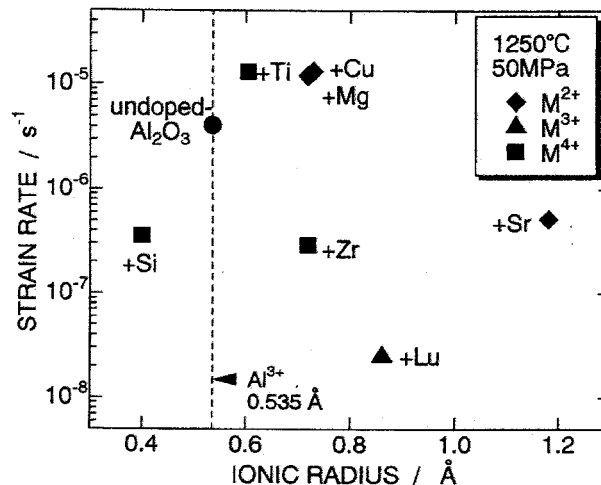


Figura 9: Velocidad de deformación a $1250^\circ C$ y 50 MPa para Al_2O_3 dopado con diferentes especies en función del radio iónico de la especie dopante [115].

Aunque la segregación de especies químicas en las fronteras de grano sea un efecto de solución sólida, recientemente visualizado a nivel atómico por Bubán y col. [122], no es lo único a tener en cuenta para tratar de explicar esta fenomenología, así a partir de una simulación de orbitales moleculares utilizando un modelo de cluster de $[Al_5O_{21}]^{27-}$ se analizó la estructura electrónica y enlace químico en función de la especie dopante, encontrándose que el comportamiento del sistema se debe al carácter iónico del sistema, en el que cada catión dopante ocupará vacantes en las fronteras de grano afectando al enlace entre Al y O, de forma que cuanto más fuerte sea el enlace mayor resistencia ofrecerá el Al_2O_3 , siendo la reducción/aumento de la velocidad de deformación según la especie

directa una consecuencia de la carga neta del Al y O como puede apreciarse en la figura 10.

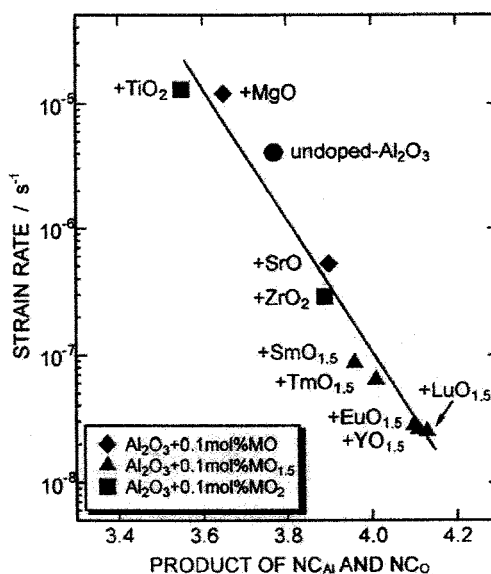


Figura 10: Velocidad de deformación de Al_2O_3 dopado con diferentes especies químicas en función del producto de la carga neta del Al y O [115].

En el caso de la adición de dopantes de elementos de tierras raras Y, Zr, Nd [123], se encontró una disminución de la velocidad de deformación para una misma tensión y temperatura, siendo dicho efecto al igual que los anteriores debido a la solución sólida creada. Y.Z. Li y col [124] encontraron que a partir del codopaje del Al_2O_3 con dos especies químicas diferentes se llegaba a obtener una reducción en la velocidad de deformación de la Al_2O_3 en tracción de unos 2 ordenes de magnitud, tal como se aprecia en la figura 11.

En este caso, la reducción de la velocidad de deformación debida al codopaje, es mayor que para un dopado simple, observándose que el codopaje con dos especies químicas del mismo radio iónico, por ejemplo, Sc/Zr ($0.73 \text{ \AA}/0.72 \text{ \AA}$) tiene la misma velocidad de deformación que una muestra dopada solo con Zr. Por lo que para obtener con el codopaje una reducción en unos 2 órdenes de magnitud en la velocidad de deformación es imprescindible que los radios iónicos de las especies utilizadas como dopantes sean diferentes, en este caso se utilizó Nd/Zr ($0.98 \text{ \AA}/0.72 \text{ \AA}$). Cho y col. [123] sugirieron que dicho efecto se debía a que con un codopaje con dos especies con radio iónico diferente se tapaban más fronteras

de grano, bloqueando la difusión a través de las fronteras de grano y produciendo así una disminución en la velocidad de deformación. Para justificar esto realizó una simulación de diferentes interfases (en función de la orientación relativa de los granos), mostrando que diferentes interfases tienen huecos de diferente tamaño, pudiéndose tapar esos huecos de forma más efectiva con dos especies químicas de diferente radio iónico.

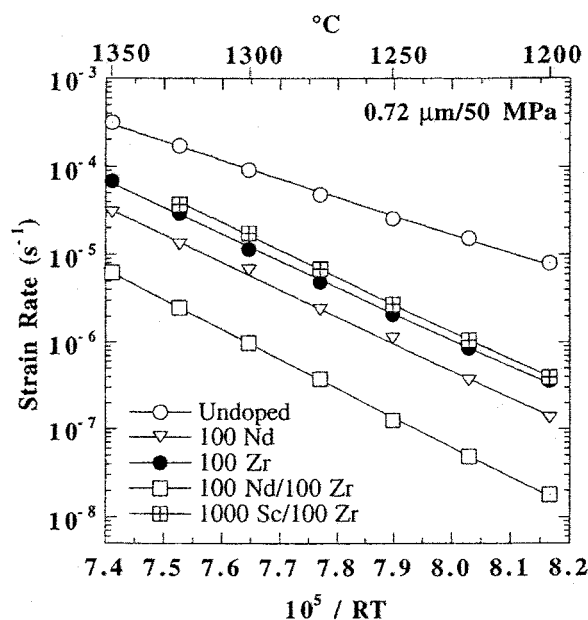


Figura 11. Velocidad de deformación en función de la temperatura para una tensión de 50 MPa y un tamaño de grano de $0.72 \mu\text{m}$, para diferentes dopajes de Al_2O_3 [124].

3.3.- Adición de segundas fases a Al_2O_3

Como ya se ha comentado en el apartado anterior, la adición de una segunda fase ayuda a controlar el crecimiento de grano de una forma más eficiente que mediante el dopado [89-91], de este modo se le han añadido espinelas y partículas de ZrO_2 al Al_2O_3 . Bataille y col [125], estudiaron Al_2O_3 con 1.3% wt de partículas de grafito, observándose un endurecimiento y un menor crecimiento de grano, además de un aumento de la ductilidad hasta un 65% en compresión.

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono en 1991 por Iijima [126], numerosos estudios se han realizado en nanotubos de carbono, mostrando sus excelentes propiedades mecánicas entre otras [127], como su alto módulo de

Young (1.4 TPa aproximadamente) [128] y flexibilidad (deformándose un 16% en tracción bajo tensiones de 100-150 GPa) [129], debido en parte a su cercano origen del grafito y por otra parte por su carácter monodimensional. Todo esto ha hecho crecer el interés por su estudio debido a su carácter nanométrico en todo tipo de aplicaciones de nanoelectrónica y nanotecnología en general [128].

Todas estas prometedoras propiedades ha propiciado, que se utilicen los nanotubos de carbon como agente reforzante en sistemas cerámicos, obteniéndose aumentos en la resistencia al rozamiento bajo la aplicación de una carga [130], que hacen a este material interesante para su uso en ingeniería y biomedicina, como puede ser su uso en piezas donde haya sufrimiento por contacto, como en válvulas o en el uso en la fabricación de prótesis [131]. Todo esto hace pensar que por que no van a tener buenas propiedades a alta temperatura, en esta memoria se desarrolla el estudio de materiales a base de Al_2O_3 con una adición de una segunda fase de nanotubos de carbon y partículas de grafito, habiéndose obtenido una reducción en la velocidad de deformación a la misma temperatura y tensión de 2-3 órdenes de magnitud respecto del Al_2O_3 puro [132].

4.- Nuestro trabajo en este contexto

Como se ha visto, las propiedades mecánicas de un sistema cerámico son fuertemente dependientes de la naturaleza química de las fronteras de grano, por lo que nuestro principal objetivo, es el estudio de diferentes sistemas con fronteras de grano de una naturaleza química completamente diferente, estudiándose los tres casos posibles, material puro, material dopado y material al que se le añade una segunda fase y así poder observar el efecto producido sobre las propiedades mecánicas del material. Así de esta forma se estudiará:

1) MgO nanocristalino

En este caso, estaríamos hablando, de un material puro, en el que en la frontera de grano está libre de cualquier elemento dopante, en un rango de tamaños de grano nanocristalino.

2) YTZP submicrométrico

Se estudiará el rango submicrométrico de 4% mol YTZP, con el objetivo de corroborar la validez de la modelización de Gómez-García y col. [53,58,59] y observar el efecto producido por la segregación de cationes de ytrio sobre las fronteras de grano.

3) Al₂O₃ con nanotubos de carbono y partículas de grafito

En este caso se estudiarán los efectos producidos sobre la alúmina por la adición de una segunda fase como los nanotubos de carbono o partículas de grafito.

Referencias

- [1] J.F. Wygant
J. Am. Ceram. Soc. 34, [12], p. 374-380 (1951)
- [2] E.R. Parker, J.A. Pask y J. Washburn
J. Metals, 10 [5], p. 351-353 (1958)
- [3] T. Vasilos, J.B. Mitchell y R.M. Springs
J. Am. Ceram. Soc. 47, [4], p. 203 (1964)
- [4] C.O. Hulse y J.A. Pask
J. Am. Ceram. Soc. 43, [7], p. 373-378 (1960)
- [5] S.M. Copley y J.A. Pask
J. Am. Ceram. Soc. 48, [12], p. 636-642 (1965)
- [6] R.B. Day y R.J. Stokes
J. Am. Ceram. Soc. 49, [2] (1966)
- [7] R.B. Day y R.J. Stokes
J. Am. Ceram. Soc. 49, [7] (1966)
- [8] J. H. Hensler y G.V. Cullen
J. Am. Ceram. Soc. 51, [10], p. 557-559 (1968)
- [9] E. Passmore, R.H. Duff y T. Vasilos
J. Am. Ceram. Soc. 49, [11], p. 594-600 (1966)
- [10] H. Tagai y T. Zisner
J. Am. Ceram. Soc. 51, [6], p. 303-314 (1968)
- [11] G.R. Termilliger, H.K. Bowen y R.S. Gordon
J. Am. Ceram. Soc. 53, [5], p. 241-251 (1970)

[12] E. Yasuda, M. Ootsuka, S. Kimura y H. Tagai
Bull. Tok. Inst. Tech. 108, p. 113 (1972)

[13] R.S. Gordon y G.R. Terwilliger
J. Am. Ceram. Soc. 55, [9], p. 450-455 (1972)

[14] E. Yasuda, H. Kim, S. Kimura y C. Ota
High Temp. Sci. 9, p. 45-59 (1977)

[15] R. Chaim
Mat. Sci. Engin. A 443, [1-2], p. 25-32 (2007)

[16] J.D. Hodge y R.S. Gordon
Ceramur. Int. 4, [1], p. 17-20 (1978)

[17] T. G. Langdon y J.A. Pask
Acta Metall. 18, p. 505 (1970)

[18] D. Yang y H. Conrad
J. Mat. Sci. 37, p. 615-620 (2002)

[19] W. E. Snowden y J. A. Pask
Phil. Mag. 29, [3] p. 441 (1974)

[20] T.G. Langdon
J. Am. Ceram. Soc. 58, p.93 (1975)

[21] J.N. Wang
Acta Mater. 48, p. 1517-1531 (2000)

[22] B. Wilshire
Brit. Ceram. Trans. 94, [2], p. 57-65 (1995)

[23] R. Chaim
J. Mat. Sci. 41, [23], p. 7862-7871 (2006)

- [24] R. Chaim, Z. Shen y M. Nygren
J. Mat. Res. 19, [9], p. 2527 (2004)
- [25] A. Domínguez-Rodríguez, D. Gómez-García y E. Zapata-Solvas
Scrip. Mat. 56, [2], p. 89-91 (2007)
- [26] J. Karch, R. Birringer y H. Gleiter
Nature 330, [10], p. 556 (1987)
- [27] F. Wakai, S. Sakaguchi y Y. Matsuno
Adv. Ceram. Mat. 1, p. 259 (1986)
- [28] F. Wakai, N. Kondo y Y. Shinoda
Sol. Sta. & Mat. Sci. 4, p. 461 (1999)
- [29] B.N. Kim, K. Hiraga, K. Morita y Y. Sakka
Nature 413, p.288 (2001)
- [30] M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez y A. Bravo-Leon
J. Amer. Ceram. Soc. 81, [11], p.2761 (1998)
- [31] K. Morita, K. Hiraga
Acta Mat. 50, p. 1075 (2002)
- [32] E. Zapata-Solvas, D. Gómez-García, C. Garcia-Gañan y A. Domínguez-Rodríguez
J. Eur. Ceram. Soc. 27, [11], p. 3325-3329 (2007)
- [33] F. Gutierrez Mora, M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez y A. Bravo-León
Key Engineering Materials 171, p.787 (2000)
- [34] R. Chaim
J. Mat. Res. 14, No. 6 (1999)

- [35] C. Lorenzo Martín, J. A. Flores-Vázquez, D. Gómez-García, A. Muñoz-Bernabé, D. Zhiou, J. Gómez-Herrero y A. Domínguez-Rodríguez
J. Eur. Ceram. Soc. 22, [14-15], p.2603 (2002)
- [36] M. Yoshida, Y. Shinoda, T. Akatsu and F. Wakai
J. Amer. Ceram. Soc. 85, [11], p.2834 (2002)
- [37] S.S. Bhattacharya, U. Betz y H. Hahn
Scripta Materialia 44, p.1556 (2001)
- [38] Fuel Ener. Abs. 36, [2], p.128 (1995)
- [39] Ph. Boch y N. Lequeux
Sol. Sta. Ion. 101-103, p. 1229-1233 (1997)
- [40] C. García-Gañan, J.J. Melendez-Martínez, D. Gómez-García y A. Domínguez-Rodríguez
J. Mat. Sci. 41, [16], p. 5231-5234 (2006)
- [41] R. Chaim
Mat. Sci. Engin. A 443, [1-2], p. 25-32 (2007)
- [42] W. Li y L. Gao
J. Eur. Ceram. Soc. 20, [14-15], p. 2441-2445 (2000)
- [43] A.H. Chokshi
Mat. Sci. Engin. A166, p. 119 (1993)
- [44] T.G. Langdon
Plast. Def. Ceram. P. 251 (1995)
- [45] M. Jiménez Melendo. A. Domínguez-Rodríguez y A. Bravo-León
Phil. Mag. A 79, [7], p. 1591 (1999)

[46] M. Jiménez Melendo y A. Domínguez-Rodríguez
Acta Mat. 48, p. 3201 (2000)

[47] M. Nauer, C. Carry
Scrip. Metall. 24, p. 1459 (1990)

[48] A. Lakki, R. Schaller, M. Nauer y C. Carry
Acta Metall. Mat. 41, p. 2845 (1993)

[49] J.A. Hines, Y. Ikuhara, A.H. Chokshi y T. Sakuma
Acta Mater. 46, p. 5557 (1998)

[50] D.M. Owen y A.H. Chokshi
Acta Mater. 46, p.667 (1998)

[51] A. Bravo-León, M. Jiménez-Melendo y A. Domínguez-Rodríguez
Strip. Mat. 34, [7], p. 1155 (1996)

[52] K. Morita y K. Hiraga
Acta Mat. 50, p. 1075 (2002)

[53] D. Gómez-García, C. Lorenzo-Martín, A. Muñoz-Bernabé y A. Domínguez-Rodríguez
Phys. Rev. B 67, 144101 (2003)

[54] I. Charit y A.H. Chokshi
Acta Mat. 49, p. 2239 (2001)

[55] M.Z. Berbon y T.G. Langdon
Acta Mat. 47, [8], p. 2485-2495

[56] E. Arzt, M.F. Ashby y R.A. Verral
Acta Metall. 31, p. 1977 (1983)

[57] M.F. Ashby y R.A. Verral

Acta Metall. 21, p. 149 (1973)

[58] D. Gómez-García, C. Lorenzo-Martín, A. Muñoz-Bernabé y A. Domínguez-Rodríguez

Phil. Mag. A 83, [1], p. 93-108 (2003)

[59] A. Domínguez-Rodríguez, D. Gómez-García, C. Lorenzo-Martín y A. Muñoz-Bernabé

J. Eur. Ceram. Soc. 23, [15], p. 2969-2973 (2003)

[60] R.D. Shannon y C.T. Prewitt

Acta Cryst. B 25, p. 925

[61] G.S.A.M. Theunissen, A.J.A. Winnubst y A.J. Burggraafs

J. Mat. Sci. 27, p. 5057 (1992)

[62] R.W. Cahn y P. Haasen

Phys. Metall, Vol 1, ISBN: 0-444-86787-2

[63] A.J.A. Winnubst, P.J.M. Kroot y A.J. Burggraafs

J. Phys. Chem. Sol. 44, p. 955 (1983)

[64] P.E.J. Flewitt y R. K. Wild

Grain Boundary. Their microstructure and Chemistry, p. 136, ISBN: 0-471-97951-1

[65] S. Stemmer, J. Vleugels y O.V.D. Biest

J. Eur. Ceram. Soc. 18, p. 1565 (1998)

[66] A. Domínguez-Rodríguez, D. Gómez-García y M. Castillo Rodríguez

J. Eur. Ceram. Soc. 28, [3], p. 571-575, (2008)

[67] J.A. Stavrolakis y F.H. Norton

J. Am. Ceram. Soc. 33, [9], p. 263-268 (1950)

[68] R.C. Folweiler

J. Appl. Phys. 32, [5], p. 773-778 (1961)

[69] S.I. Warshaw y F.H. Norton

J. Am. Ceram. Soc. 45, [10], p. 479-486 (1962)

[70] R.L. Coble y Y.H. Guerd

J. Am. Ceram. Soc. 46, [7], p. 353-354 (1963)

[71] A.H. Heuer, R.M. Cannon y N.J. Tighe

Ultra-fine ceramics. NY: Syracuse University Press, p. 339-365 (1970)

[72] E.M. Passmore y T. Vasilos

J. Am. Ceram. Soc. 49, [3], p. 166-168 (1966)

[73] C.W. Hewson y W.D. Kingery

J. Am. Ceram. Soc. 50, [4], p. 218-219 (1967)

[74] T. Sugita y J.A. Pask

J. Am. Ceram. Soc. 53, [11], p. 609-613 (1970)

[75] R.M. Cannon, W.H. Rhodes y A.H. Heuer

J. Am. Ceram. Soc. 63, p. 46 (1980)

[76] A. Chokshi y J. R. Porter

J. Mater. Sci. 21, p. 705-710 (1986)

[77] C. Carry y A. Mocellin

Ceram. Int. 13, p. 89 (1987)

[78] K.R. Venkatachari y R. Raj

J. Am. Ceram. Soc. 69, p. 135 (1986)

[79] L.A. Xue, I.W. Chen

J. Am. Ceram. Soc. 73, p. 3518 (1990)

- [80] Y.I. Yoshizawa y T. Sakuma
Mat. Sci. Engin. A 149, p. 59-64 (1991)
- [81] Y. Yoshizawa y T. Sakuma
Proc. Int. Conf. on Superplasticity in Advanced Materials (1991)
- [82] D.S. Wilkinson y C.H. Cáceres
Acta Metall. 32, p. 1335 (1984)
- [83] G.W. Hollenberg y R.S. Gordon
J. Am. Ceram. Soc. 56, [3], p. 140-147 (1973)
- [84] S.K. Roy y R.L. Coble
J. Am. Ceram. Soc. 51, [1], p. 1-6 (1968)
- [85] J. Wang y R. Raj
J. Am. Ceram. Soc. 73, [5], p. 1172-1175 (1990)
- [86] D. A. Rani, Y. Yoshizawa, K. Hirao y Y. Yamauchi
J. Am. Ceram. Soc. 87, [2] 289-92 (2004)
- [87] Y. Yoshizawa y T. Sakuma
Acta Metall. Mater. 40, p. 2943 (1992)
- [88] K. Hiraga, K. Nakano, T.S. Suzuki y Y. Saca
Scrip. Mat. 39, [9], p. 1273-1279 (1998)
- [89] Y. Takigawa, Y. Yoshizawa, T. Sakuma
Ceram. Int. 24, p. 61 (1998)
- [90] K. Nakano, T.S. Suzuki, K. Hiraga y Y. Sakka
Scripta Mater. 38, p. 33 (1998)
- [91] B.N. Kim, K. Hiraga, K. Morita y Y. Saca
Acta Mater. 49, p. 887-895 (2001)

- [92] O.A. Ruano, J. Wadsworth y O.D. Sherby
Acta Mater. 51, p. 3617-3634 (2003)
- [93] L.D. Hou, S. K. Tiku, H. A. Wang y W.A. Kroger
J. Mater. Sci. 14, p. 1877 (1979)
- [94] P. Gruffel, C. Carry y A. Mocellin
Science of Ceramics 14, UK: The institute of ceramics, p. 587 (1988)
- [95] F. Wakai, T. Iga y T. Pagano
J. Ceram. Soc. Jpn. 96, p. 1206 (1988)
- [96] J.D. Wang y R. Raj
Acta Metall. Mater. 39, p. 2909 (1991)
- [97] J. H. Cho, M.P. Harper, H.M. Chan, J.M. Richman y A.M. Thompson
J. Am. Ceram. Soc. 80, p. 1013 (1997)
- [98] H. Yoshida, K. Okada, Y. Ikuhara and T. Sakuma
Phil. Mag. Lett. 76, p. 9 (1997)
- [99] H. Yoshida, Y. Ikuhara and T. Sakuma
J. Mater. Res. 13, p. 2597 (1998)
- [100] S. Ishihara, N. Furushiro, S. Hori
Mater. Trans. JIM. 40, p. 1005 (1999)
- [101] K. Akashiro, T. Tanizawa, S. Ishihara, N. Furushiro, Y. Umañoshi y S. Hori
J. Jpn. Inst. Metals 63, p. 888 (1999)
- [102] J. Campbell, Y. Fahmy, and H. Conrad
Metall. Mater. Trans. A 30, p. 2809 (1999)
- [103] Z.C. Wang, T.J. Davies, N. Ridley

Scripta Metall. Mater. 30, p. 355 (1994)

[104] Z.C. Wang, T.J. Davies, N. Ridley y A.A. Ogburn
Acta Mater. 44, p. 4301 (1996)

[105] O. Flacher, J.J. Blandin y K.P. Plucknett
Mater. Sci. Eng. A 221, p. 102-112 (1996)

[106] W.R. Cannon
Ph.D. dissertation. Stanford University (1971)

[107] C.K.L. Davies y S.K.S. Ray
Special Ceramics vol 5, GB: The British Ceramic Research Association, p. 193
(1972)

[108] A. Crosby y P.E. Evans
J. Mater. Sci. 8, p. 1573 (1973)

[109] W.R. Cannon y O.D. Sherby
J. Am. Ceram. Soc. 60, p. 44 (1977)

[110] P.A. Lessing y R.S. Gordon
J. Mater. Sci. 12, p. 2291 (1977)

[111] K. Akashiro, T. Tanizawa, S. Ishihara, N. Furushiro, Y. Umakoshi y S. Hori
J. Jpn. Inst. Metals 63, p. 888 (1999)

[112] C.R. Blanchard, H.T. Lin y P.F. Becher
J. Am. Ceram. Soc. 81, [6], p. 1429-36 (1998)

[113] A.H. Chokshi
J. Eur. Ceram. Soc. 22, p. 2469-2478 (2002)

[114] Y. Ikuma y R.S. Gordon
J. Mat. Sci. 17, p. 2961-2967 (1982)

- [115] H. Yoshida, Y. Ikuhara y T. Sakuma
Acta Mater. 50, p. 2955-2966 (2002)
- [116] H. Yoshida, K. Okada, Y. Ykuhara y T. Sakuma
Phil. Mag. Lett. 76, p. 9 (1997)
- [117] H. Yoshida, Y. Ikuhara y T. Sakuma
J. Inorg. Mat. 1, p. 229 (1999)
- [118] C.M. Wang, J. Cho, H.M. Chan, M.P. Harmer y J.M. Rickman
J. Am. Ceram. Soc. 84, [5], p. 1010-1016 (2001)
- [119] H. Yoshida, Y. Ikuhara y T. Sakuma
J. Mater. Res. 13, p. 2597 (1998)
- [120] H. Yoshida, Y. Ikuhara y T. Sakuma
Phil. Mag. Lett. 79, p. 249 (1999)
- [121] H. Yoshida, Y. Ikuhara y T. Sakuma
Phil. Mag. A. 82, p. 511-525 (2002)
- [122] J.P. Buban, K. Matsunaga, J. Chen, N. Shibata, W.Y. Ching, T. Yamamoto y
Y. Ikuhara
Science 311, p. 212-215 (2006)
- [123] J. Cho, C. Wang, H.M. Chan, J.M. Rickman y M.P. Harmer
Acta Mater. 47, p. 4197-4207 (1999)
- [124] Y.Z. Li, C. Wang, H.M. Chan, J.M. Rickman y M.P. Harmer
J. Am. Ceram. Soc. 82, [6], p. 1497-1504 (1999)
- [125] A. Bataille, J. Crampon y R. Duclos
Cer. Int. 25, p. 215-222 (1999)

[126] S. Iijima
Nature 354, 56 (1991)

[127] Carbon Nanotubes. Topics in Applied Physics.
Ed. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus y Ph. Avouris. Springer, London (2000).

[128] A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yamilos y M.M.J. Treacy
Phys. Rev. B 58, 14013 (1998)

[129] M.R. Falvo, G.J. Clary, R.M. Taylor, V. Chi, F.P. Brooks, S. Washburn y R.
Superfine
Nature 389, p. 582 (1997)

[130] X. Wang, N.P. Padture y H. Tanaka
Nature Mat. 3, p. 1-6 (2004)

[131] G.D. Zhang J.D. Kuntz, J. Wan y A.K. Mukherjee
Nature Mat. 2, p. 38-42 (2003)

[132] E. Zapata-Solvas, R. Poyato, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, V.
Radmilovic y N.P. Padture
App. Phys. Lett. 92, 111912 (2008)

CAPÍTULO V.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN DEL MgO

1.- Caracterización preliminar

1.1.- Fabricación del material

1.2.- Fases presentes y tamaño medio de grano

2.- Comportamiento mecánico a alta temperatura

2.1.- Experiencias de deformación a velocidad de travesa constante

2.2.- Experiencias de deformación a carga constante

2.3.- Comparación de los resultados obtenidos por ambos métodos

3.- Caracterización microestructural

3.1.- Parámetros morfológicos

3.1.1.- Tamaño de grano medio y distribución de tamaño de grano

Se dividirá la presentación de resultados experimentales de los tres materiales diferentes estudiados en capítulos separados para una posterior discusión en común de todos los resultados obtenidos. En este primer capítulo de resultados experimentales se muestran los resultados correspondientes al análisis del MgO en tres apartados diferentes. El primero de ellos se dedica a repasar el proceso de fabricación y la caracterización preliminar del material recibido, estudio de las diferentes fases presentes, su densidad y el tamaño de grano. En el segundo apartado, se presentan los resultados obtenidos en las experiencias mecánicas, compuestos de gráficas de experiencias de velocidad de travesa constante y carga constante a partir de las que se determinarán los parámetros característicos que gobiernan las propiedades mecánicas a alta temperatura, como son el exponente de tensión n y la energía de activación Q . En el último apartado del capítulo se analizará la composición microestructural a través de micrografías de HR-SEM, TEM y HR-TEM.

1.- CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR

En este apartado se describe el proceso de fabricación del material, se presentan diversos datos del fabricante como la composición química y fases presentes. También se presenta un análisis de las fases presentes en la muestra y su tamaño de grano a partir del estudio de un diagrama de difracción de rayos X del material.

1.1.- Fabricación del material

Para la fabricación del MgO se emplea como precursor polvos nanocristalinos (Nanostructured & Amorphous Materials Inc, USA), con las siguientes propiedades,

- 1- Tamaño de partícula de 20 nm
- 2- Forma poliédrica, apreciable en la figura 1.

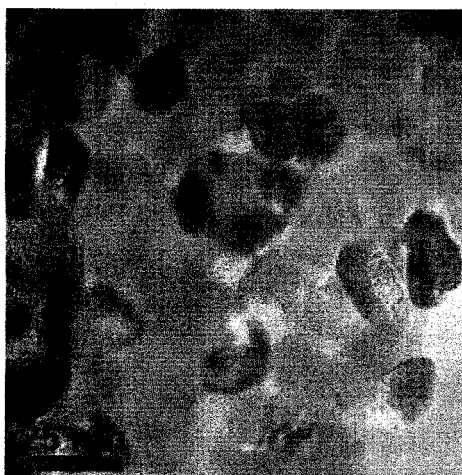


Figura 1: Foto TEM de los polvos nanocristalinos de MgO

- 3- Fase cúbica, determinada a partir de un diagrama de difracción de rayos X, figura 2.

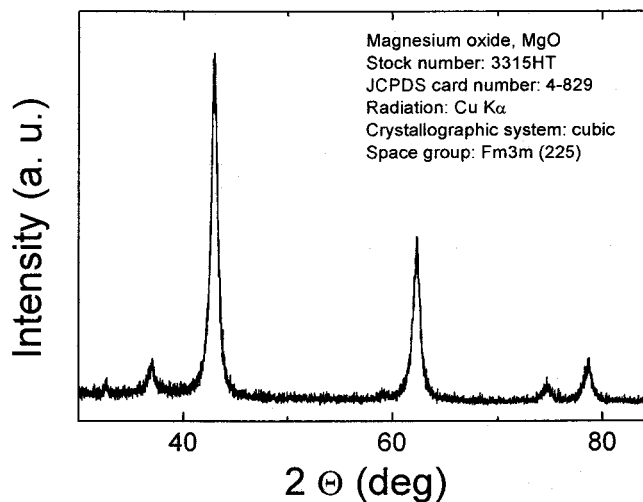


Figura 2: Diagrama de difracción de rayos X de los polvos nanocristalinos de MgO

4- Pureza de más de un 99,5% en MgO, con la siguiente concentración de impurezas mostradas en la tabla I, obtenido mediante fluorescencia de rayos X.

Componentes	Contenidos (%)
Ca	≤ 0.19
K	≤ 0.03
Na	≤ 0.22
MgO	≥ 99.5%

Tabla I: Contenido de impurezas de los polvos nanocristalinos de MgO

5- Punto de Fusión de 2852°C.

Los polvos nanocristalinos de MgO fueron compactados mediante la técnica de SPS (Sumitomo Coal Mining Co. Ltd., Japon). Dicho proceso se realizó en vacío, colocándose los polvos de MgO en un molde de grafito de 12 mm de diámetro,

aplicándose una presión de 150 MPa a temperatura ambiente. Se mantuvo una presión de 10 MPa durante el calentamiento que fue incrementada a 100 MPa en un tiempo de 100 s cuando se alcanzó la temperatura de sinterización. Se realizó un proceso de sinterización en dos pasos, con dos temperaturas de sinterización, de 450 °C y 800 °C, y la presión de 100 MPa fue aplicada durante un tiempo de 3 y 5 minutos respectivamente manteniéndose durante ese periodo de tiempo la temperatura constante. Al finalizar el tiempo de sinterización a 800° C se retiró la carga aplicada y se comenzó con el enfriamiento [1].

Tras el proceso de sinterización se midió la densidad del material cerámico de MgO a partir de la pesada y medida directa de sus dimensiones (forma cilíndrica), resultando ésta el 96% de la densidad teórica. La densidad teórica para el MgO es de 3.611 g/cm³.

1.2.- Fases presentes y tamaño de grano medio

En la figura 2 se puede observar un diagrama de difracción de rayos X a partir del cual mediante el método de Warren-Averbach [2] se determinó que la única fase presente es cúbica y una distribución log-normal para la distribución de tamaños de grano con un tamaño de grano medio de 37 ± 2 nm, dicha distribución se puede ver en la figura 3 con su correspondiente histograma.

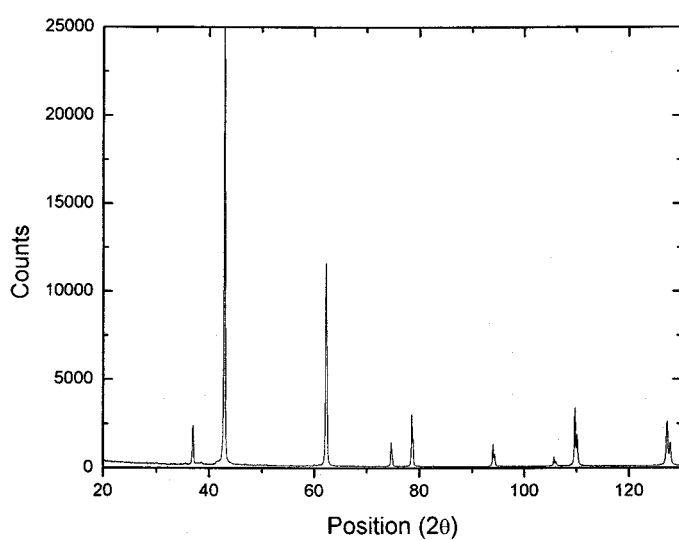


Figura 2: Diagrama de difracción de rayos X para la muestra policristalina de MgO

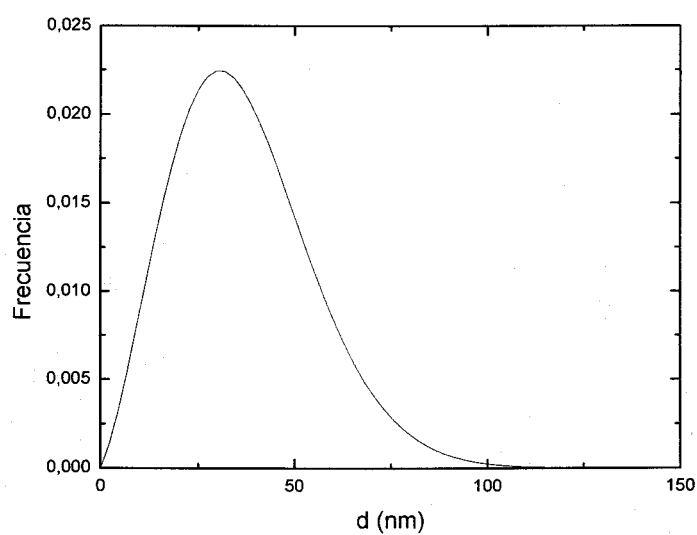


Figura 3: Distribución log-normal del tamaño de grano para la muestra policristalina de MgO

2.- COMPORTAMIENTO MECÁNICO A ALTA TEMPERATURA

Para determinar los parámetros que controlan las propiedades mecánicas a alta temperatura de los policristales de MgO descritos en el apartado anterior, se han realizado ensayos de deformación en compresión, tanto a velocidad de travesa constante como a carga constante. Dichos ensayos fueron realizados en un rango de temperaturas comprendido entre 700 °C-800 °C, dichas temperaturas fueron seleccionadas de forma que la difusión jugará un papel importante en los mecanismos de deformación sin que se produzca un crecimiento dinámico de los granos. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

2.1.- Experiencias de deformación a velocidad de travesa constante

De forma previa a la realización de los ensayos mecánicos a alta temperatura se cortaron muestras con forma de paralelepípedo con unas dimensiones de 4x2x2 mm siguiéndose el método experimental descrito en el capítulo III. Los ensayos fueron realizados en el rango de temperaturas de 700 °C – 800 °C y a una velocidad de deformación de $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, obteniéndose tensiones ente 200 y 670 MPa para la deformación plástica de los policristales de MgO. Se obtuvieron deformaciones, para dichos ensayos mecánicos, entre el 15% y 40%.

A temperaturas inferiores no se observó deformación plástica dado que las tensiones necesarias para la velocidad de deformación utilizada son demasiado elevadas, por lo que se produce la rotura del material con anterioridad a la deformación plástica. A temperaturas superiores no se realizaron ensayos ya que existe la posibilidad de que se produzca un crecimiento dinámico de grano, dado que dichas temperaturas serían superiores a la temperatura de sinterización.

Con objeto de determinar si las elevadas deformaciones obtenidas a temperaturas tan bajas ($700^{\circ}\text{C}=0.31 T_m$) se deben al carácter nano-estructurado del material, se realizó un recocido en un horno de alta temperatura descrito en el capítulo III a una temperatura de 1200°C durante una hora, obteniéndose un policristal de MgO con un tamaño de grano de $1\ \mu\text{m}$, para posteriormente realizar un ensayo mecánico a velocidad de travesa constante a 800°C .

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos se pueden construir curvas de tensión-deformación, como las registradas en la figura 4, en dicha gráfica se presentan los resultados obtenidos para los ensayos mecánicos a alta temperatura a velocidad de travesa constante realizados. Se puede observar que la deformación obtenida en este rango de temperatura es debida al carácter nanoestructurado del material, ya que la muestra con tamaño de grano micrométrico presenta una rotura catastrófica antes de deformar plásticamente.

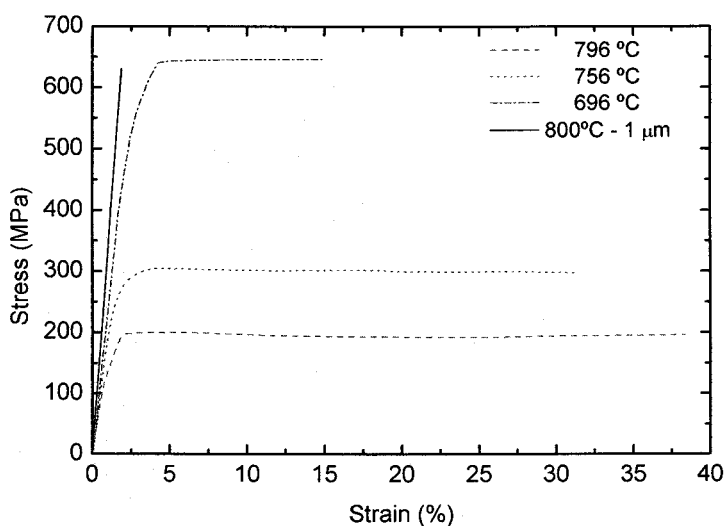


Figura 4: Tensión frente a deformación para los ensayos de deformación a velocidad de travesa constante en policristales de MgO

A partir de los resultados de estos ensayos mecánicos se puede realizar una representación semi-logarítmica de la tensión del estado estacionario obtenido frente a la inversa de la temperatura, normalmente se suele extrapolar a deformación cero el valor de la tensión en el caso de haber una cierta pendiente en el estado estacionario pero al ser totalmente horizontal, estado estacionario perfecto, esto no es necesario. En la figura 5 se puede apreciar dicha representación, a partir de la pendiente de la recta obtenida es posible determinar el valor de la energía de activación. La energía de activación resultó ser $Q=202\pm 9$ kJ/mol.

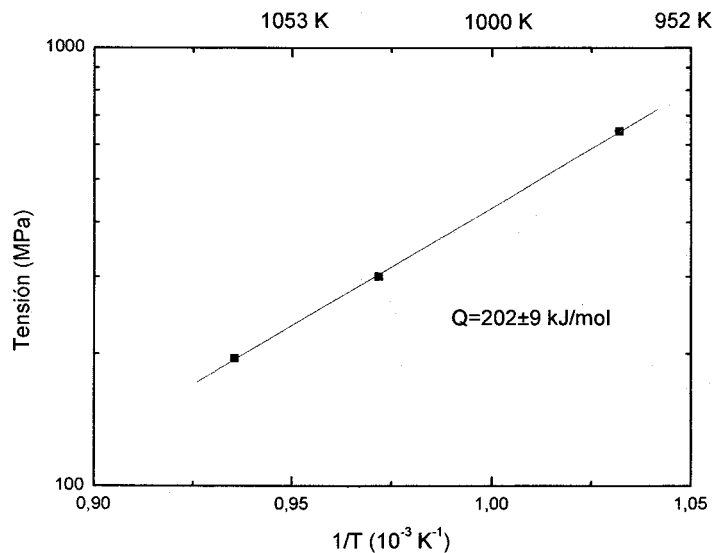


Figura 5: Tensión frente a la inversa de la temperatura para los ensayos de deformación a velocidad de travesa constante en nanocristales de MgO

2.2.- Experiencias de deformación a carga constante

Utilizando las mismas muestras que en el apartado anterior, se ha realizado una experiencia de fluencia en la que se ha analizado el rango de velocidades de deformación comprendido entre $10^{-5} - 10^{-6} s^{-1}$. Para ello se han empleado cargas

comprendidas entre 100 – 300 MPa y temperaturas de 733 y 785 °C. En la figura 6 se observan los datos obtenidos en la experiencia de fluencia. De dicha figura se infiere un valor para el exponente de tensión de $n=2.0\pm 0.1$ y de $Q=206\pm 15$ kJ/mol para la energía de activación.

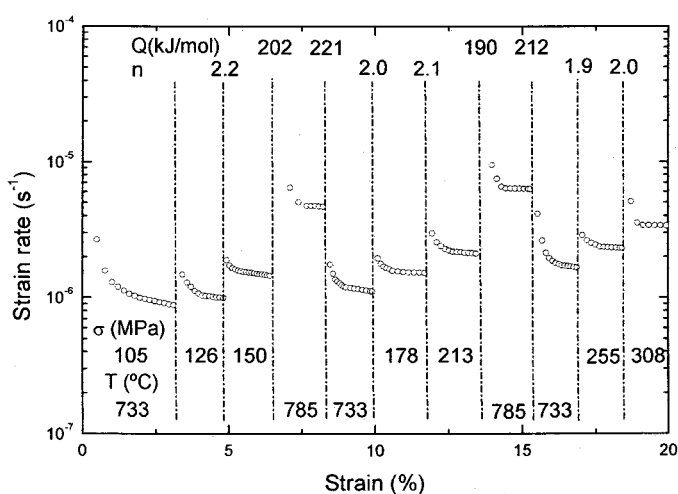


Figura 6: Curva de fluencia para nanocristales de MgO. Se muestran los valores del exponente de tensión y energía de activación obtenidos en cada tramo.

A partir de la curva de fluencia se puede realizar una representación logarítmica de la velocidad de deformación frente a la tensión. Para realizar esta representación se extrapola la velocidad de deformación del estado estacionario en cada tramo a deformación cero a partir de la pendiente del mismo. En la figura 7 podemos observar dicha representación.

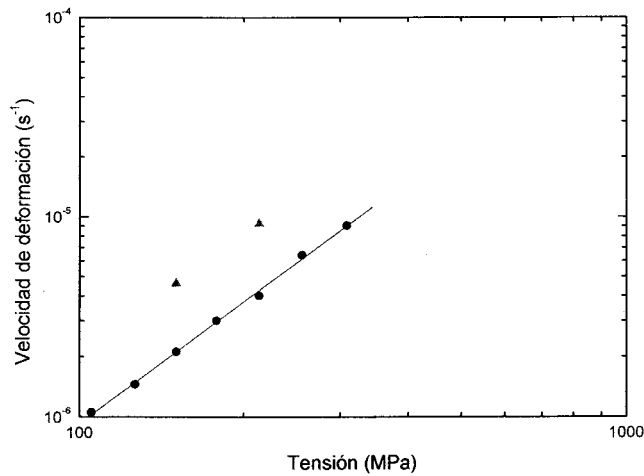


Figura 7: Velocidad de deformación frente a la tensión de la curva de fluencia para nanocristales de MgO.

2.3.- Comparación de los resultados obtenidos por ambos métodos

Para comparar los resultados obtenidos a partir de las experiencias a velocidad de travesa constante y la de fluencia, se extrapolan los resultados obtenidos en la experiencia de fluencia a la velocidad de deformación a la que se realizaron las experiencias a velocidad de travesa constante. En la figura 8 se representa la tensión frente a la inversa de la temperatura para las experiencias a velocidad de travesa constante y la experiencia de fluencia para una velocidad de deformación de $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, se puede apreciar una buena correlación entre los resultados obtenidos mediante un ensayo de fluencia o mediante ensayos de velocidad de travesa constante. Se ha utilizado el comportamiento obtenido mediante el ensayo de fluencia de la muestra a 733 °C solamente, ya que a 785 °C se cuenta con tan solo 2 puntos y una extrapolación a partir de solo 2 puntos no tiene una buena precisión.

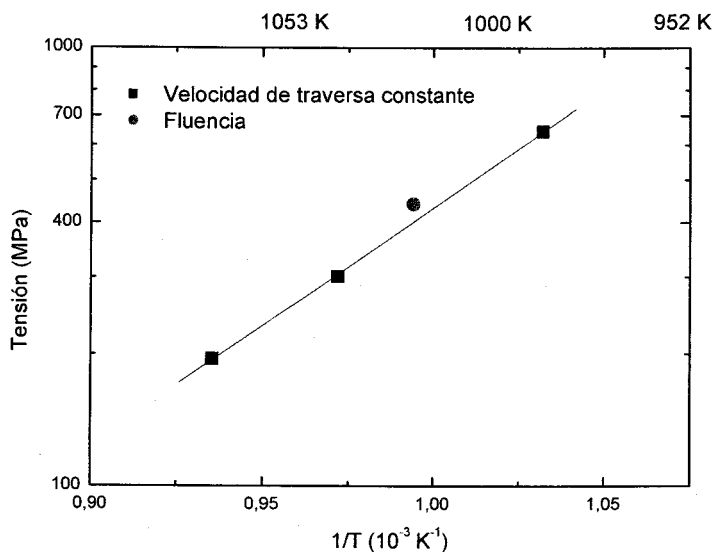


Figura 8: Tensión frente a la inversa de la temperatura para una velocidad de deformación de $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para nanocristales de MgO

3.- CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

Para una correcta comprensión de los mecanismos de deformación responsables del comportamiento mecánico del material es imprescindible una buena caracterización microestructural. Las técnicas utilizadas para la caracterización microestructural de los nanocristales de MgO han sido HR-SEM, TEM y HR-TEM.

3.1.- Parámetros morfológicos

3.1.1.- Tamaño de grano medio y distribución de tamaño de grano

En el apartado 1.3 se determinó el tamaño de grano medio mediante el método de Warren-Averbach [1]. A menudo resulta conveniente determinar el

tamaño de grano a partir de técnicas alternativas al método anterior, ya que este nos proporciona una cota inferior del tamaño de grano y en presencia de maclas por ejemplo nos puede dar lugar a un resultado erróneo, como sería el tamaño de macla que no tiene por que coincidir con el tamaño de grano. A continuación realizaremos una estimación a partir de micrografías obtenidas mediante HR-SEM, en la figura 9 podemos observar micrografías de HR-SEM, antes y después de deformar. No se observaron diferencias microestructurales durante la deformación. En la figura 10 se puede observar el histograma y la distribución de tamaño de grano obtenida mediante HR-SEM para la muestra de MgO antes de deformar. El tamaño de grano medio obtenido es de $d=34\text{nm}$ y la distribución log-normal presenta una desviación estándar de 17 nm. El tamaño de grano obtenido a partir del análisis de las micrografías de HR-SEM es el mismo que el obtenido mediante el método de Warren-Averbach, por lo que para los nanocristales de MgO ambos métodos resultan equivalentes.

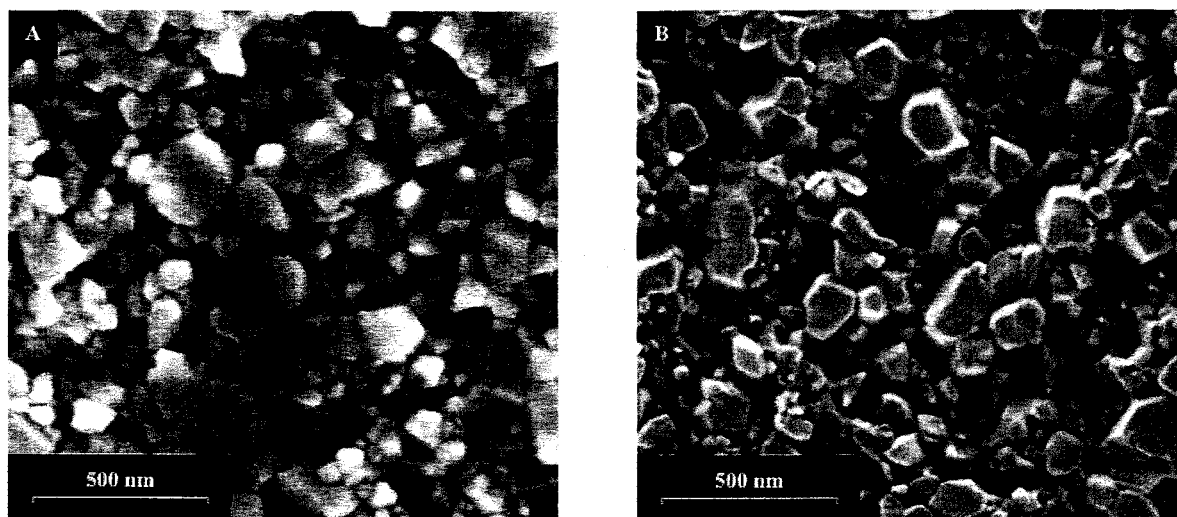


Figura 9: Micrografías de HR-SEM de los nanocristales de MgO.

A) antes de deformar B) después de deformar

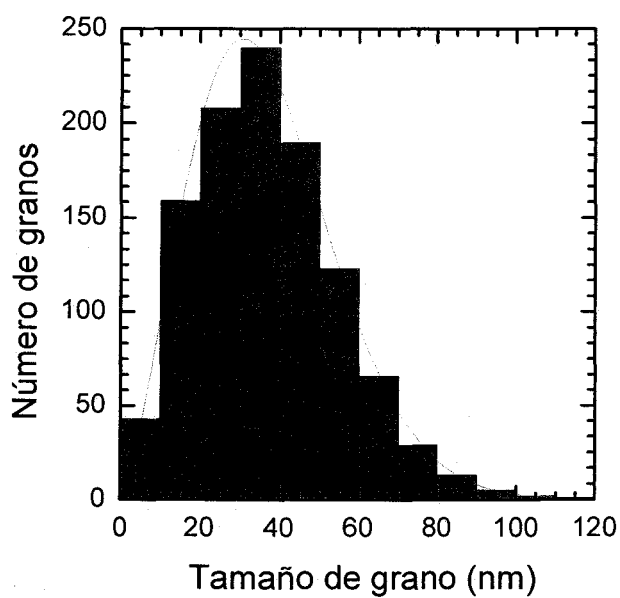


Figura 10: Histograma y distribución de tamaño de grano para nanocristales de MgO

CAPÍTULO VI.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN DE YTZP

1.- Caracterización preliminar

1.1.- Fabricación del material

1.2.- Crecimiento estático de grano

1.2.1.- Crecimiento estático de grano a T constante

1.2.2.- Crecimiento estático de grano a t constante

1.3.- Microestructura de las muestras sin deformar

2.- Comportamiento mecánico a alta temperatura

2.1.- Experiencias de deformación a carga constante

3.- Caracterización microestructural

3.1.- Parámetros morfológicos

3.1.1.- Tamaño de grano medio y distribución de tamaño de grano

En este capítulo de resultados experimentales, se presentan los resultados obtenidos para muestras de YTZP 4% mol, el objeto de este capítulo es el de presentar resultados que no se encuentran muy bien descritos en la literatura, para poder realizar una discusión que englobe los datos de la literatura con los aquí expuestos y tratar de modelizar el comportamiento mecánico del material. Para ello se analizará la dependencia del tamaño de grano en el comportamiento mecánico a alta temperatura del YTZP 4% mol, hasta ahora era un dato que no era muy claro en la literatura.

En la primera sección se hablará tanto de la fabricación del material de partida, como de la fabricación de las muestras con diferente tamaño de grano mediante tratamientos térmicos a alta temperatura, para finalizar con la caracterización microestructural mediante SEM de las muestras previas a la deformación plástica alta temperatura. A continuación, en la segunda sección, se caracterizará el comportamiento mecánico a alta temperatura de las muestras con diferente tamaño de grano, mediante la realización de diversos ensayos de fluencia se obtendrán los valores de los parámetros que caracterizan la respuesta mecánica del material (n y Q). En la última sección, la tercera, se abordará el estudio de la microestructura de las muestras deformadas, realizándose una comparación de la microestructura tanto antes de deformar como después de deformar, dándose los valores de parámetros microestructurales como el tamaño de grano medio y el factor de aspecto mediante el indexado de imágenes de SEM.

1.- CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR

1.1.- Fabricación del material

Para la fabricación de YTZP 4%mol se emplearon polvos precursores de YTZP 4%mol suministrados por la compañía Tosoh corporation (Japón), con las siguientes propiedades.

1. Tamaño de partícula de 58 nm para la fase monoclinica y 75 nm para la tetragonal.
2. Forma esférica, apreciable en figura 1



Figura 1: Foto TEM de los polvos de YTZP 4%mol

3. Fase monoclinica (70%) y tetragonal (30%), apreciables en el siguiente diagrama de difracción, figura 2.

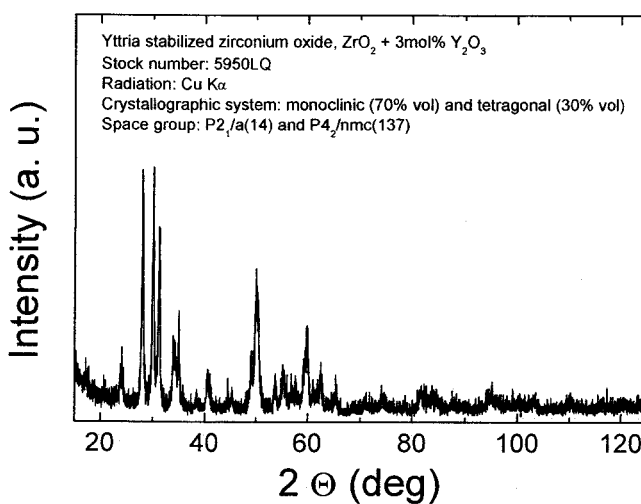


Figura 2: Diagrama de difracción de rayos X de los polvos de YTZP 4 %mol

4. Pureza de YTZP 4%mol superior al 99.9% (datos del fabricante)
5. Punto de fusión de 2700 °C.

Los polvos de YTZP 4%mol fueron compactados isostáticamente, en frío, para después ser sinterizados mediante sinterización convencional, es decir, un horno de alta temperatura equipado con resistencias eléctricas. El proceso de sinterización fue realizado a 1550 °C durante dos horas, utilizando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C por minuto.

Con todo esto se dispone de muestras densas de YTZP 4% mol con un tamaño de grano $d=0.38 \mu\text{m}$, a partir de las cuales se pretende estudiar la respuesta mecánica a alta temperatura en función del tamaño de grano. Para dicho estudio se realizaron recocidos o crecimiento estático de grano en un horno equipado con resistencias eléctricas, obteniéndose muestras con diferentes tamaños de grano para poder cuantificar el cambio en la respuesta mecánica del material con el cambio de la microestructura. En el siguiente apartado se presentarán los resultados correspondientes al estudio sobre el crecimiento estático de grano al que fue sometido el material de partida.

1.2.- Crecimiento estático de grano

En este apartado se ha realizado un estudio de la evolución de la microestructura a altas temperaturas en ausencia de carga externa (crecimiento estático de grano), con objeto de ver la dependencia con cada una de las variables externas de las que depende el proceso, el tiempo t y la temperatura T , para comprender como afecta cada variable al proceso. Para ello se ha estudiado primero el crecimiento estático de grano a $T=\text{constante}$ (eligiéndose 1550°C) y a continuación se estudio el crecimiento estático de grano a $t=\text{constante}$ (eligiéndose 1 h). El propósito de dicho estudio no es otro que el de evaluar la dependencia con la microestructura de la plasticidad de dicho material.

1.2.1.- Crecimiento estático de grano a T constante

Se han realizado tratamientos térmicos a 1550°C sobre la muestra original de YTZP con diferentes tiempos de recocido, presentándose en la tabla I los resultados obtenidos para el tamaño medio de grano y la desviación estándar.

La distribución de tamaño de grano evoluciona con el tiempo, en la tabla I se observa que el tamaño de grano varía entre $0.38 \mu\text{m}$ y $1.13 \mu\text{m}$ dependiendo del tiempo que esté la muestra a 1550°C , dichos cambios pueden observarse en la figura 3, de la que se puede sacar que los tamaños de grano obtenidos se ajustan de forma razonable a una ley cúbica. El ajuste por mínimos cuadrados nos da la siguiente expresión:

$$\bar{d}^3 = 0.098t + 0.087 \quad , \quad R = 0.995 \quad (1)$$

De igual forma en la figura 2 puede observarse la misma evolución para la desviación estándar, siendo:

$$\sigma_d^3 = 0.0092t + 0.0078 \quad , \quad R = 0.979 \quad (2)$$

Tiempo (h)	d (μm)	σ _d (μm)
0	0.38±0.02	0.16±0.02
0.5	0.48±0.02	0.21±0.02
1	0.61±0.02	0.27±0.02
2	0.65±0.03	0.28±0.03
4	0.75±0.02	0.34±0.03
8	0.96±0.02	0.45±0.03
16	1.13±0.03	0.50±0.04

Tabla I. Variación de d y σ_d con el tiempo a 1550°C para muestras de YTZP 4% mol

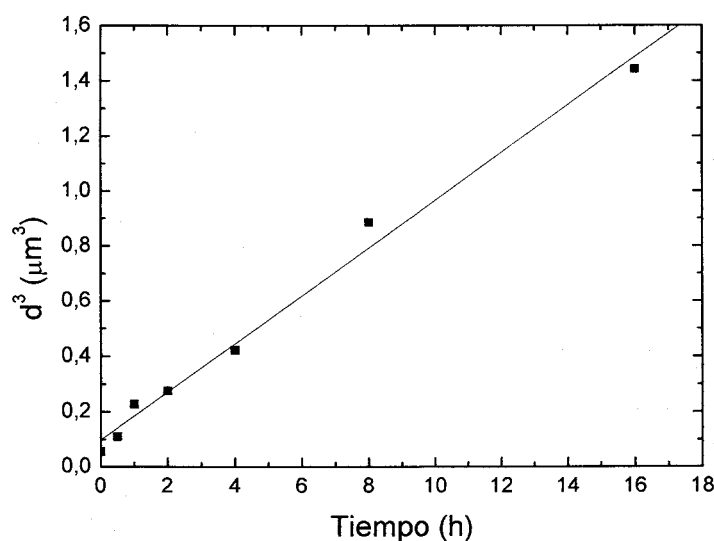


Figura 3. Representación cúbica del tamaño de grano frente al tiempo de recocido a 1550°C para muestras de YTZP 4%mol

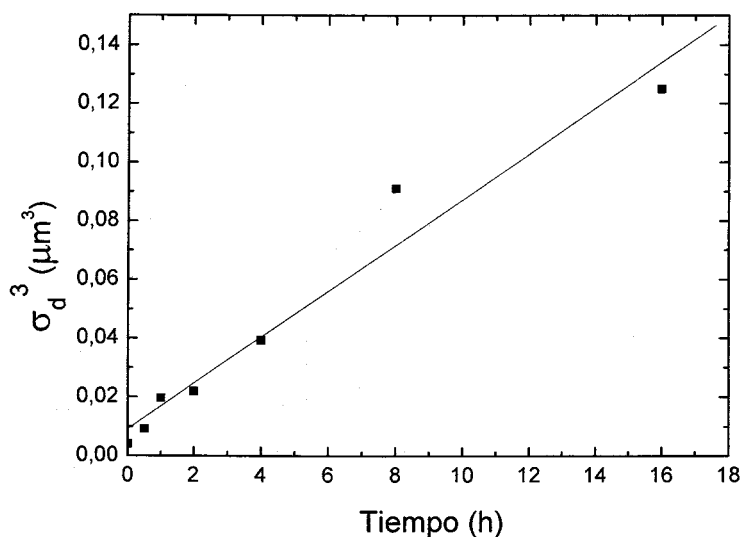


Figura 4. Representación cúbica de la desviación estándar frente al tiempo de recocido a 1550°C para muestras de YTZP 4%mol

1.2.2.- Crecimiento estático de grano a t constante

Se han realizado tratamientos térmicos a diferentes temperaturas T durante una hora sobre la muestra original de YTZP, los resultados obtenidos para el tamaño medio de grano y la desviación estándar se presentan en la tabla I.

Las distribución de tamaño de grano evoluciona con la temperatura T de recocido elegida para una hora de duración del mismo, en la tabla II se observa que el tamaño de grano varía entre $0.61 \mu\text{m}$ y $1.00 \mu\text{m}$ para temperaturas comprendidas entre 1550°C y 1650°C respectivamente, dichos cambios pueden observarse en la figura 5, de la que se puede sacar que los tamaños de grano obtenidos se ajustan de forma razonable a una ley exponencial, tipo Arrhenius. El ajuste por mínimos cuadrados nos da la siguiente expresión:

$$\ln(d^3 - d_0^3) = 13.6 - \frac{26074}{T}, \quad R = 0.988 \quad (3)$$

De igual forma en la figura 4 puede observarse la misma evolución para la desviación estándar, siendo:

$$\ln(\sigma_d^3 - \sigma_{d0}^3) = 13.0 - \frac{27120}{T} \quad , \quad R = 0.985 \quad (4)$$

Temperatura (°C)	d (μm)	σ _d (μm)
1550	0.61±0.02	0.27±0.03
1566	0.69±0.02	0.29±0.03
1583	0.76±0.02	0.30±0.04
1600	0.81±0.02	0.36±0.04
1616	0.88±0.02	0.39±0.04
1633	0.98±0.02	0.41±0.04
1650	1.00±0.02	0.45±0.04

Tabla II. Variación de d y σ_d con la temperatura T para una hora de recocido en muestras de YTZP 4% mol

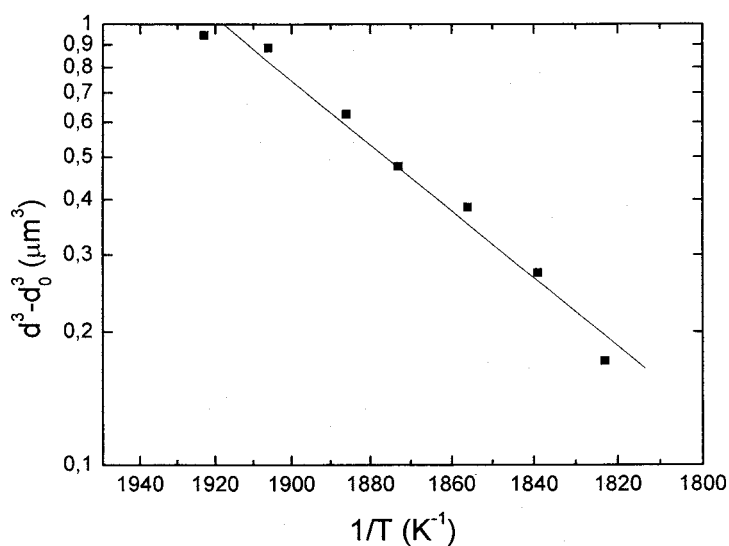


Figura 5. Representación logarítmica del tamaño de grano frente a la inversa de la temperatura T para un tiempo de recocido de 1 hora en muestras de YTZP 4%mol

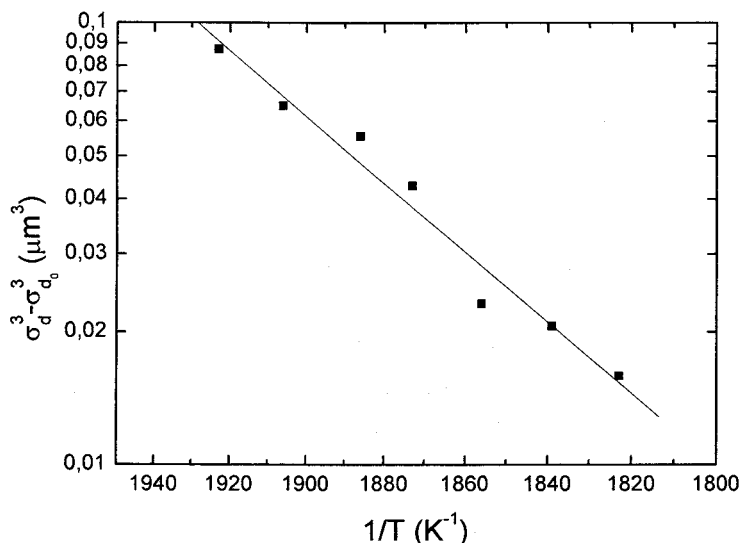


Figura 6. Representación logarítmica de la desviación estándar frente a la inversa de la temperatura T para un tiempo de recocido de 1 hora en muestras de YTZP 4%mol

Observando las figuras 5 y 6, se puede apreciar que el crecimiento estático de grano es un proceso activado térmicamente, y a partir de las ecuaciones (3) y (4) obtenidas, es fácil ver que el valor de la pendiente es $-Q/k$, donde Q es la energía de activación del proceso y k es la constante de Boltzmann. Haciendo el pertinente cálculo se obtienen los valores de $Q=5.3\pm 0.3$ eV/átomo y $Q=5.4\pm 0.4$ eV/átomo para las ecuaciones (3) y (4) respectivamente.

1.3.- Microestructura de las muestras sin deformar

A continuación se presentan micrografías correspondientes a las muestras que serán objeto de estudio de sus propiedades mecánicas.

En dichas micrografías, figura 7, se puede observar el carácter equiaxiado de los granos, así como la total ausencia de porosidad en las muestras (completamente densas). La densidad de las muestras fue medida mediante el método de Arquímedes siendo esta siempre superior al 99% de la densidad teórica.

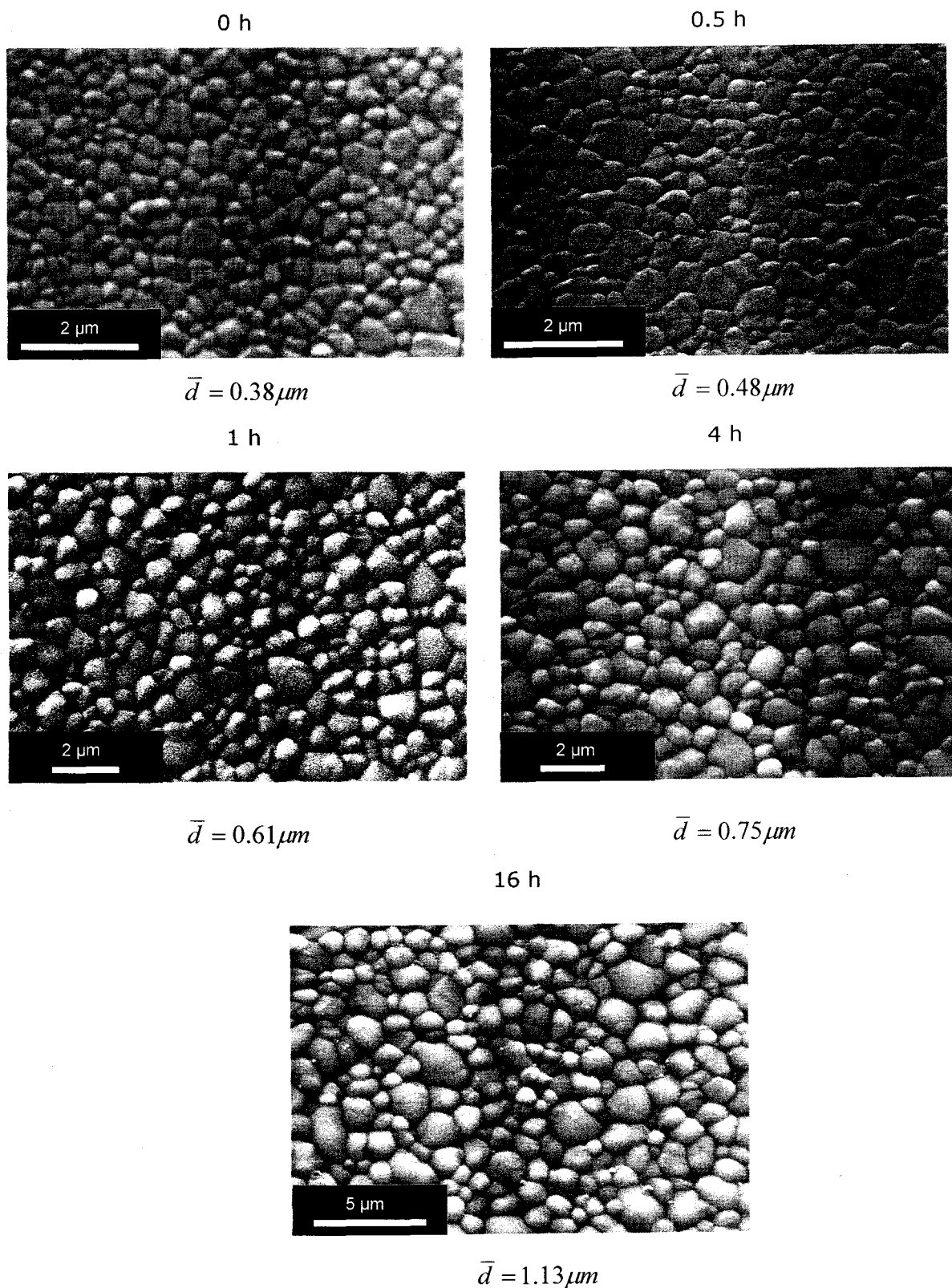
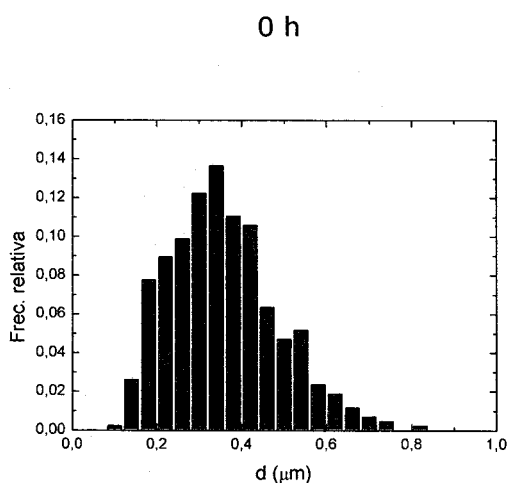


Figura 7. Micrografías de las muestras sin deformar de YTZP 4% mol,

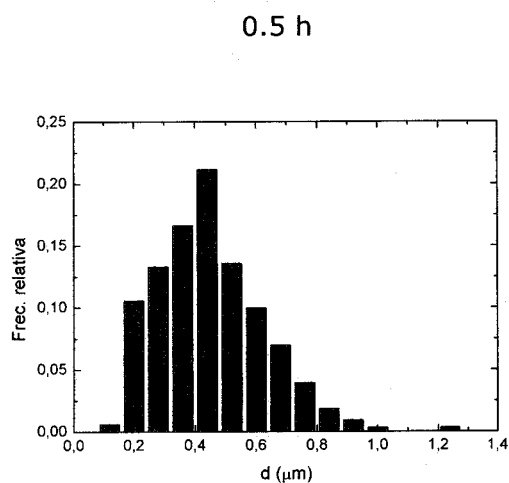
recocidas a una temperatura de 1550°C: los tiempos de recocido van indicados sobre cada figura, respectivamente.

En la figura 8 se presentan los histogramas correspondientes a las micrografías anteriores.

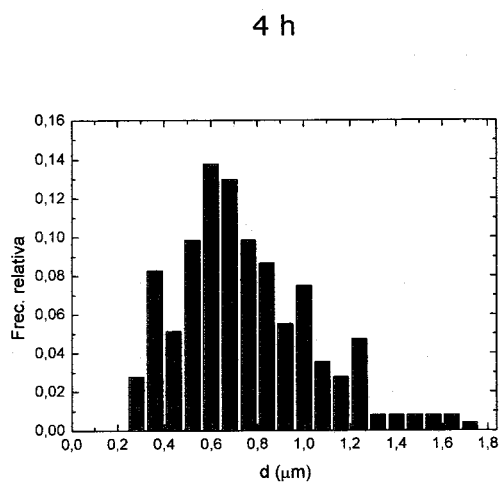
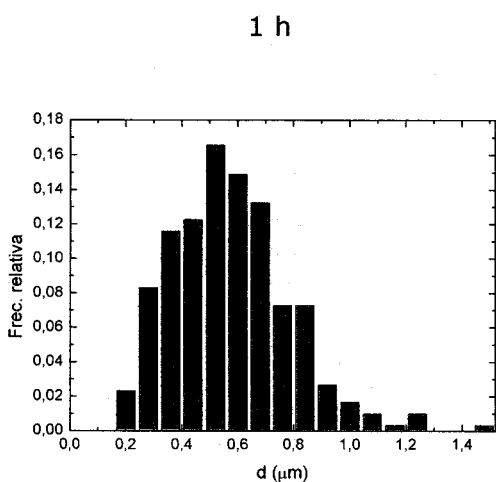
En dicha figura se puede observar la evolución durante el crecimiento estático de grano tanto del tamaño medio de grano como de la anchura de la distribución, creciendo ambas siguiendo la misma ley de acuerdo con lo visto en apartados anteriores.



$$\bar{d} = 0.38 \mu\text{m}$$



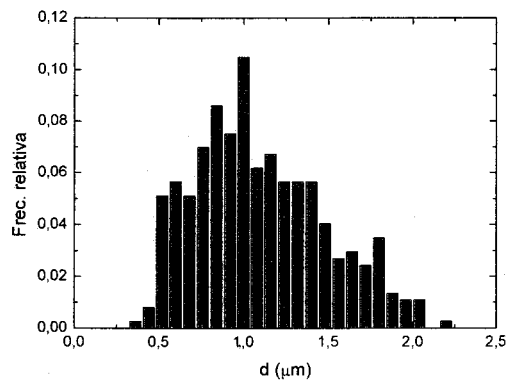
$$\bar{d} = 0.48 \mu\text{m}$$



$$\bar{d} = 0.61 \mu\text{m}$$

$$\bar{d} = 0.75 \mu\text{m}$$

16 h



$$\bar{d} = 1.13 \mu\text{m}$$

Figura 8. Distribución del tamaño de grano para muestras de YTZP 4% mol, recocidas a 1550 °C.

En la tabla III aparecen los valores obtenidos para el factor de aspecto, observándose que todas las muestras tienen aproximadamente el mismo factor de forma.

Tamaño de grano (μm)	Factor de Forma
0.38	0.84
0.48	0.82
0.61	0.81
0.75	0.84
1.13	0.82

Tabla III. Factor de aspecto para los diferentes tamaños de grano previos a la deformación

2.- COMPORTAMIENTO MECÁNICO A ALTA TEMPERATURA

2.1.- Experiencias de deformación a carga constante

Para caracterizar el comportamiento mecánico a alta temperatura se han realizado ensayos mecánicos a carga constante, ensayos de fluencia, sobre las muestras de YTZP 4% mol con diferente tamaño de grano descritas en el capítulo anterior. En concreto se han estudiado muestras con un tamaño de grano de 0.38, 0.45, 0.61, 0.91, 1.13 μm .

Para la realización de dichos ensayos se cortaron muestras con forma de paralelepípedo con una dimensión aproximada de 2.5x2.5x5 mm. A las muestras con diferente tamaño de grano se les efectuó el crecimiento de grano después de ser cortadas y su comportamiento mecánico fue caracterizado a partir del método descrito en el Capítulo x. Todos los ensayos fueron realizados a una temperatura dentro del intervalo (1350-1400°C), de forma que los procesos difusionales desempeñen un papel importante en todas las muestras sin producirse crecimiento dinámico de los granos durante la deformación.

El rango de velocidades de deformación estudiado en los ensayos de fluencia fue el comprendido entre 10^{-7} - 10^{-4} aproximadamente. A continuación se muestran los resultados para las diferentes muestras.

A) Muestra inicial ($d=0.38 \mu\text{m}$)

La experiencia de fluencia para la muestra inicial está representada en la figura 9. La muestra fue deformada un 34% a una temperatura de 1350°C, con tensiones comprendidas entre 11-42 MPa, sin presentar indicios de fractura externa del material. Se puede ver que se observan exponentes de tensión que disminuyen de valores superiores a 3 hasta valores próximos a 2 conforme aumenta la tensión.

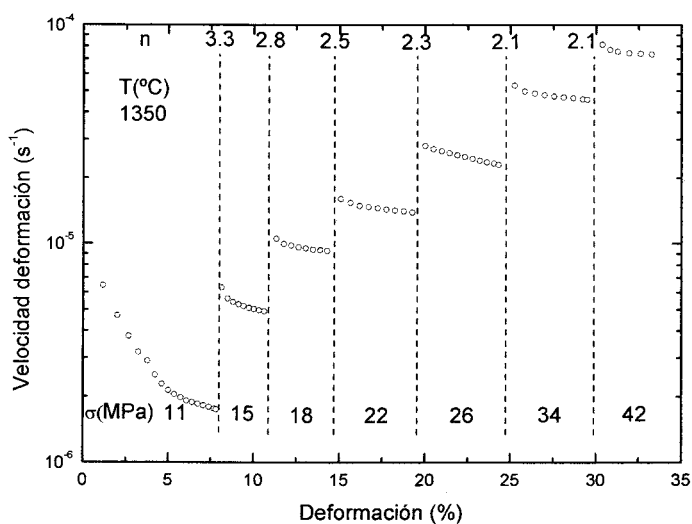


Figura 9. Curva de fluencia de la muestra de YTZP 4% mol a 1350°C con un tamaño de grano $d=0.38 \mu\text{m}$

En la figura 10 podemos observar una curva de fluencia en la que se obtiene un valor de $503 \pm 28 \text{ kJ/mol}$ ($5.2 \pm 0.3 \text{ eV/átomo}$) para la energía de activación Q .

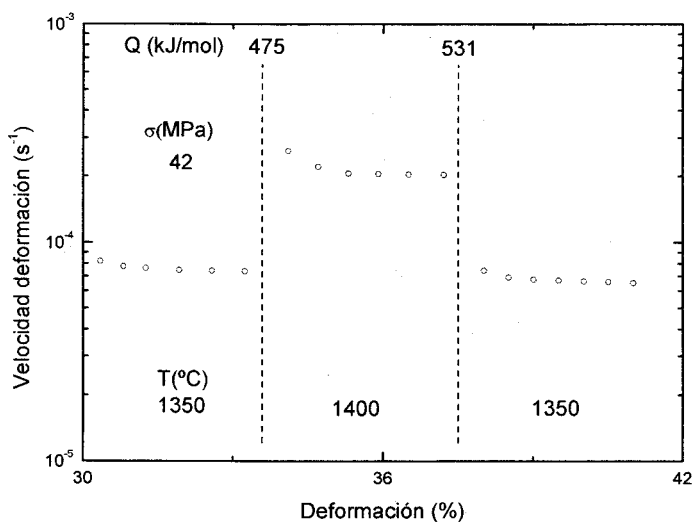


Figura 10. Curva de fluencia de la muestra de YTZP 4% mol con un tamaño de grano $d=0.38 \mu\text{m}$

B) Muestra recocida 1550°C 30 minutos ($d=0.45 \mu\text{m}$)

La experiencia de fluencia para la muestra con un tamaño de grano de $d=0.45 \mu\text{m}$ viene representada por la figura 11. Dicha muestra fue deformada un 32% a una temperatura de 1350°C, con tensiones comprendidas entre 8-57 MPa observándose un comportamiento del exponente de tensión similar a la muestra inicial.

C) Muestra recocida 1550°C 1 hora ($d=0.61 \mu\text{m}$)

En la figura 12 podemos observar la experiencia de fluencia para la muestra con un tamaño de grano de $d=0.61 \mu\text{m}$. Dicha muestra fue deformada un 39% a una temperatura de 1350°C, con tensiones comprendidas entre 8-67 MPa observándose un comportamiento del exponente de tensión similar a la muestra inicial.

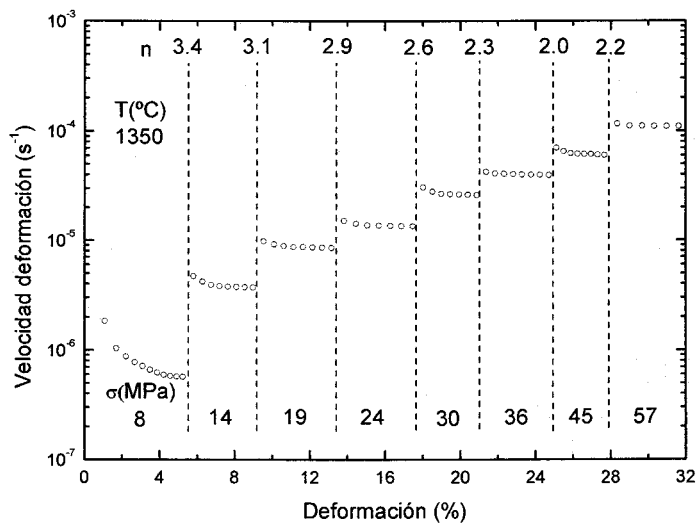


Figura 11. Curva de fluencia de la muestra de YTZP 4% mol a 1350°C con un tamaño de grano $d=0.45 \mu\text{m}$

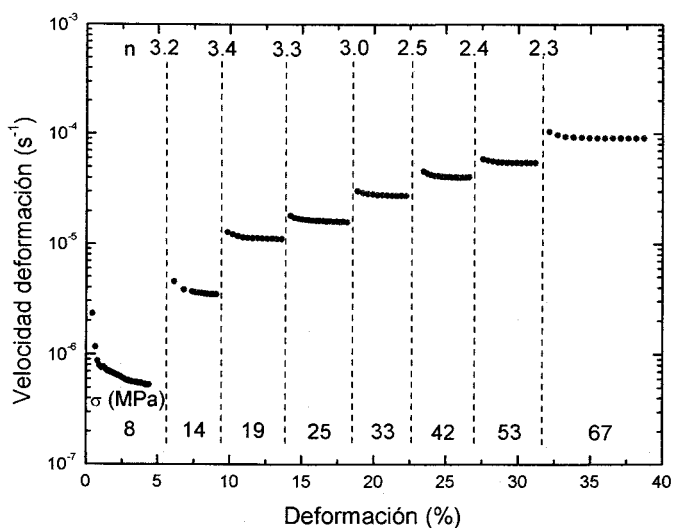


Figura 12. Curva de fluencia de la muestra de YTZP 4% mol a 1350°C con un tamaño de grano $d=0.61 \mu\text{m}$

D) Muestra recocida 1550°C 8 horas ($d=0.75 \mu\text{m}$)

La experiencia de fluencia para la muestra con un tamaño de grano de $d=0.75 \mu\text{m}$ viene representada en la figura 13, apreciándose una deformación del 40% a una temperatura de 1350°C con tensiones comprendidas entre 30-90 MPa, observándose un comportamiento diferente al de las muestras anteriores. En dicha muestra se observa un comportamiento lineal con un exponente de tensión de $n=1.8\pm 0.2$.

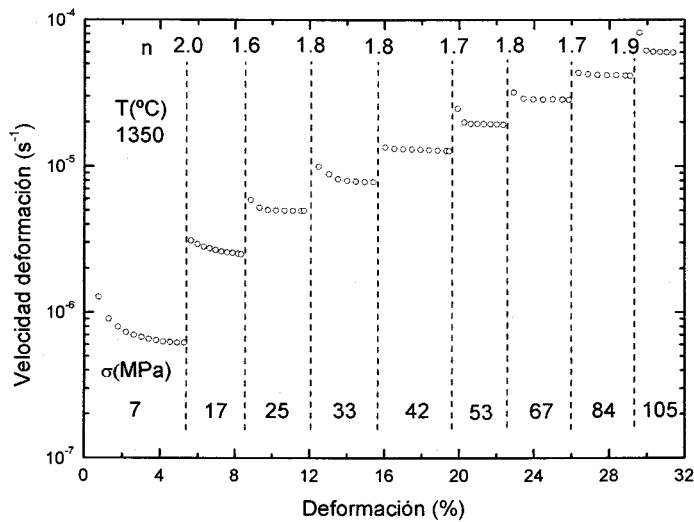


Figura 13. Curva de fluencia de la muestra de YTZP 4% mol a 1350°C con un tamaño de grano $d=0.75 \mu\text{m}$

E) Muestra recocida 16 horas ($d=1.13 \mu\text{m}$)

En la figura 14 se ha representado la experiencia de fluencia de la muestra con un tamaño de grano de $d=1.13 \mu\text{m}$, deformada un 44% a una temperatura de 1350°C, aplicándose unas tensiones comprendidas entre 15-152 MPa. En dicha muestra se observa un comportamiento similar a la anterior con un exponente de tensión ligeramente inferior $n=1.5\pm 0.1$.

En la figura 15 podemos observar otra experiencia de fluencia para muestra con un tamaño de grano de $d=1.13 \mu\text{m}$, en ella podemos observar una medida para la energía de activación Q , siendo dicho valor de $464\pm 24 \text{ kJ/mol}$ ($4.8\pm 0.3 \text{ eV/átomo}$).

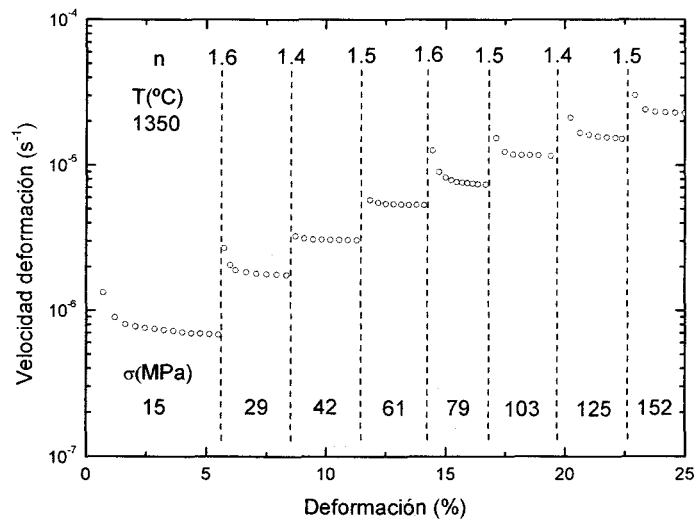


Figura 14. Curva de fluencia de la muestra de YTZP 4% mol con un tamaño de grano $d=1.13 \mu\text{m}$

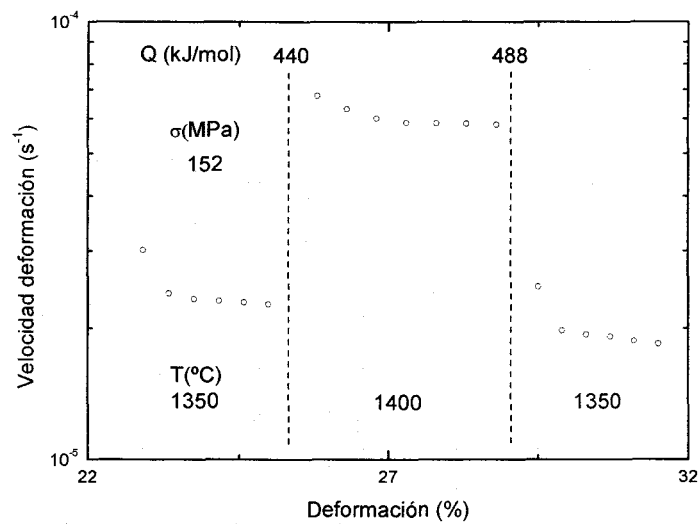


Figura 15. Curva de fluencia de la muestra de YTZP 4% mol a 1350°C con un tamaño de grano $d=1.13 \mu\text{m}$

En la figura 16 se ha representado la curva $\dot{\epsilon}$ - σ para todas las muestras estudiadas, observándose dos regiones con un comportamiento mecánico totalmente diferente:

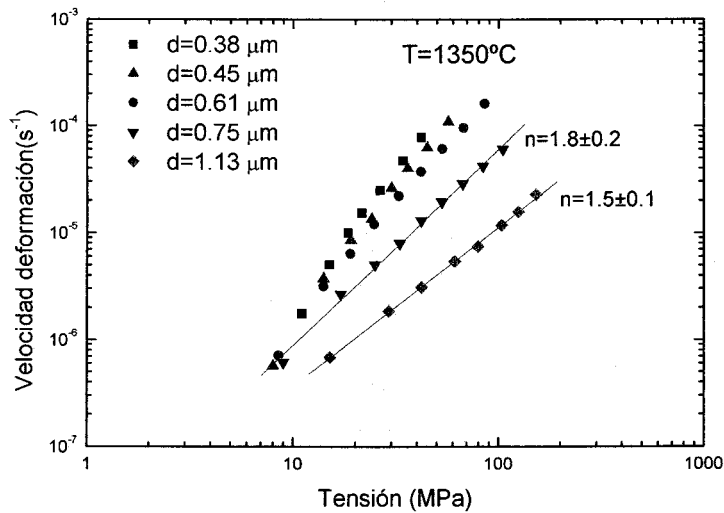


Figura 16. Curva $\dot{\epsilon}$ - σ para todas las muestras YTZP 4% mol objeto de estudio en este apartado

1) Rango submicrométrico

Al hablar de dicho rango nos referiremos de aquí en adelante a las muestra con un tamaño de grano d comprendido entre 0.38 y 0.61 μm . En dicho rango se observa un comportamiento mecánico no lineal, en el que el exponente de tensión n disminuye de un valor superior a 3 a un valor cercano a 2 conforme aumenta la tensión.

2) Rango micrométrico

Al hablar del rango micrométrico nos referiremos a muestras con un tamaño de grano siempre mayor a las del rango submicrométrico. En el rango micrométrico se observa un comportamiento mecánico lineal en el que el exponente de tensión es inferior a 2 y menor cuanto mayor es el tamaño de grano.

3.- MICROESTRUCTURA DE LAS MUESTRAS DEFORMADAS

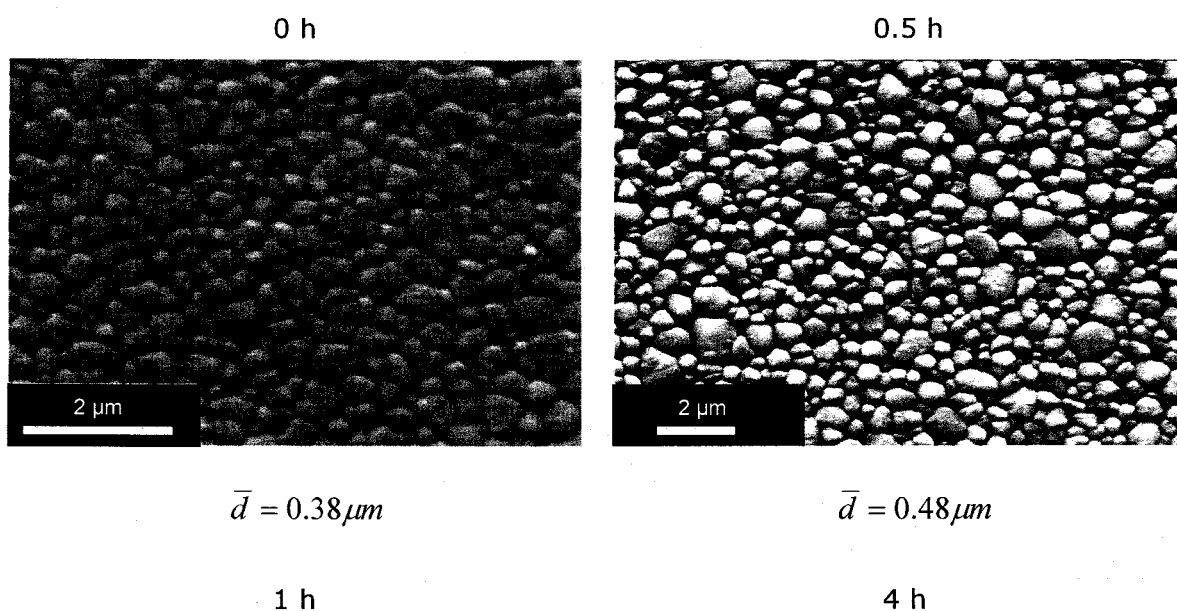
Para un correcto análisis de los resultados mecánicos resulta de vital importancia realizar una caracterización microestructural para poder determinar algunos parámetros microestructurales que estén relacionados con la respuesta mecánica del material. Dicho estudio fue realizado mediante SEM.

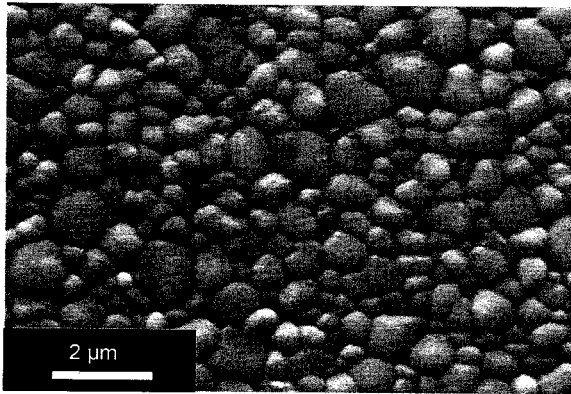
3.1.- Parámetros morfológicos

3.1.1.- Tamaño de grano medio y distribución de tamaño de grano

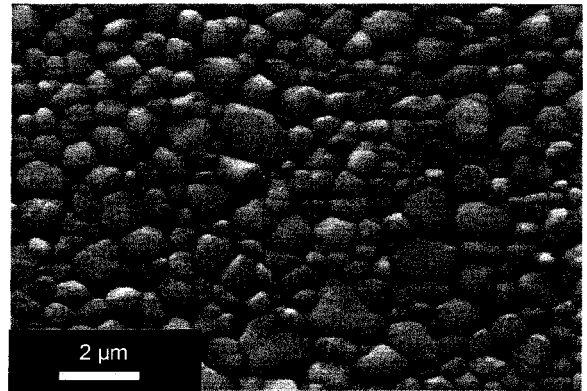
En este apartado presentaremos tanto las micrografías como los histogramas de las muestras deformadas, con objeto de evaluar los posibles cambios microestructurales sufridos durante la deformación para tratar de determinar los mecanismos de deformación responsables de la deformación plástica en YTZP 4% mol.

A continuación, en la figura 17 podemos observar micrografías de las muestras deformadas.



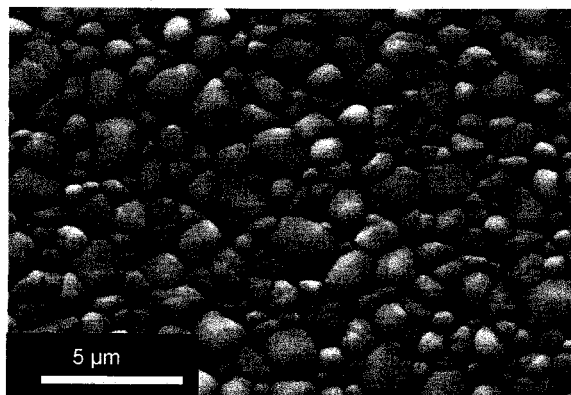


$$\bar{d} = 0.61\mu\text{m}$$



$$\bar{d} = 0.75\mu\text{m}$$

16 h



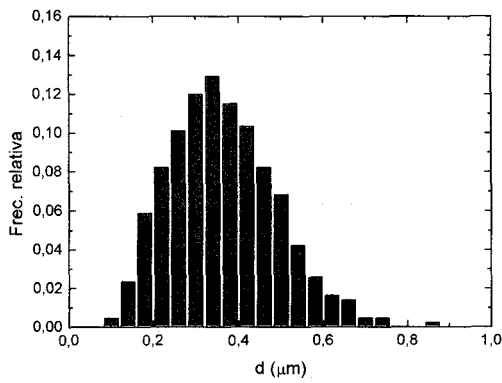
$$\bar{d} = 1.13\mu\text{m}$$

Figura 17. Micrografías de las muestras deformadas de YTZP 4% mol, con un recocido inicial a 1550°C. Los tiempos de recocido vienen marcados sobre cada figura respectivamente.

En la figura 18 se presentan los histogramas correspondientes a las micrografías anteriores.

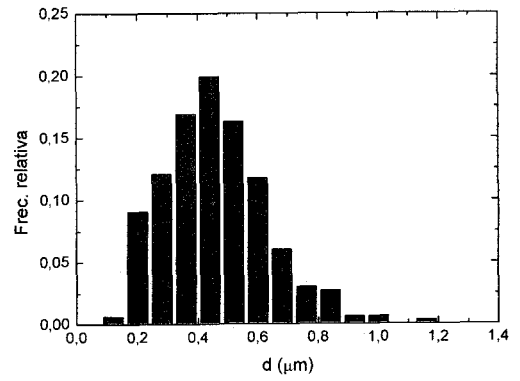
0 h

0.5 h



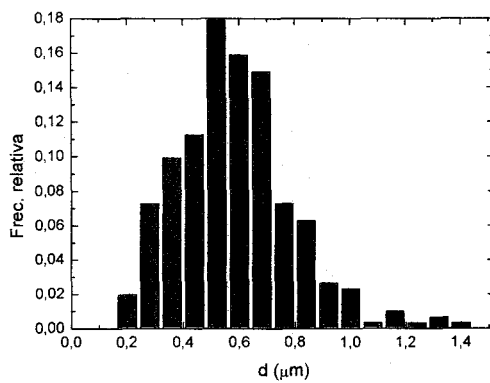
$$\bar{d} = 0.38 \mu\text{m}$$

1 h

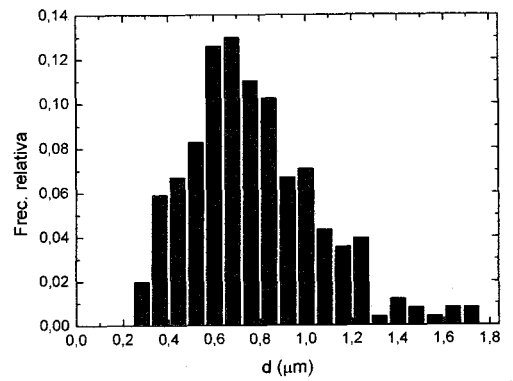


$$\bar{d} = 0.48 \mu\text{m}$$

4 h

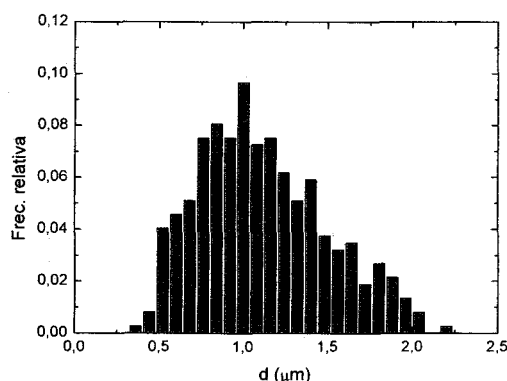


$$\bar{d} = 0.61 \mu\text{m}$$



$$\bar{d} = 0.75 \mu\text{m}$$

16 h



$$\bar{d} = 1.13 \mu m$$

Figura 18. Distribución del tamaño de grano para muestras deformadas de YTZP 4% mol, con un recocido inicial a 1550°C.

En las tablas IV se encuentran representados los valores de los tamaños de grano, desviaciones estándar y factores de aspecto antes y después de la deformación.

d_0 (μm)	d_f (μm)	σ_0 (μm)	σ_f (μm)	$F_0 \pm 0.05$	$F_f \pm 0.05$
0.38 ± 0.02	0.36 ± 0.02	0.16 ± 0.02	0.18 ± 0.02	0.84	0.81
0.48 ± 0.02	0.49 ± 0.03	0.21 ± 0.02	0.24 ± 0.02	0.82	0.82
0.61 ± 0.02	0.65 ± 0.03	0.27 ± 0.02	0.29 ± 0.03	0.81	0.83
0.75 ± 0.02	0.79 ± 0.03	0.34 ± 0.03	0.38 ± 0.03	0.84	0.79
1.13 ± 0.03	1.10 ± 0.03	0.50 ± 0.04	0.55 ± 0.05	0.82	0.77

Tabla IV. Tamaños de grano, desviación estándar y factores de aspecto antes y después de la deformación.

En dicha tabla se puede observar que el tamaño de grano no varía con la deformación en las muestras analizadas, y que tanto la desviación estándar como el factor de forma no cambian con la deformación, manteniéndose la microestructura constante durante la deformación plástica a alta temperatura de nuestro material.

CAPÍTULO VII.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS ALÚMINA/CARBÓN

1.- Caracterización preliminar

1.1.- Fabricación de los materiales

1.1.1.- Composites de alúmina con nanotubos monocapa (SWNT)

1.1.2.- Composites de alúmina con partículas de grafito

1.2.- Fases presentes y tamaño medio de grano

1.2.1.- Efecto del tratamiento ácido sobre la dispersión de los nanotubos

1.2.2.- Espectroscopía Ramman

1.2.3.- Tamaño medio de grano y factor de aspecto

2.- Comportamiento mecánico a alta temperatura

2.1.- Experiencias de deformación a carga constante

2.1.1.- Al_2O_3 /SWNT

2.1.2.- Al_2O_3 /TSWNT

2.1.3.- Al_2O_3 /Grafito

2.2.- Comparación de los resultados para los distintos composites

3.- Caracterización microestructural

3.1.- Parámetros morfológicos

3.1.1.- Tamaño de grano medio y distribución de tamaño de grano

3.2.- Aspectos microscópicos del material

3.2.1.- Análisis mediante TEM

3.2.2.- Análisis mediante HR-TEM

3.2.3.- Análisis mediante EDX

3.2.4.- Análisis mediante PEELS

En este capítulo de resultados experimentales se presentan, en tres apartados diferentes, los resultados correspondientes a los diferentes materiales compuestos estudiados con una matriz de alúmina a la que se le han añadido derivados carbonáceos con el objetivo de mejorar sus propiedades. El primero de ellos trata sobre una caracterización preliminar de los compuestos, se realizará una introducción del proceso de fabricación de los materiales compuestos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$ (Compuesto a base de alúmina con nanotubos que presentan una fuerte aglomeración), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$ (Compuesto a base de alúmina con nanotubos bien dispersos) y $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Grafito}$ (Compuesto a base de alúmina con partículas de grafito), a continuación se hablará del efecto de un tratamiento ácido sobre la dispersión de los nanotubos en la matriz de alúmina y se analizará la existencia de nanotubos o partículas de grafito en las muestras sinterizadas mediante espectroscopía Raman para finalizar con un estudio de las superficies de fractura mediante SEM. En el segundo apartado, se presentan los resultados obtenidos en las experiencias mecánicas divididos en tres secciones, correspondientes a cada uno de los materiales estudiados, compuestos de gráficas de experiencias a carga constante a partir de las que se determinarán los parámetros característicos que gobiernan las propiedades mecánicas a alta temperatura, como son el exponente de tensión n y la energía de activación Q , para finalizar con una comparación de los resultados obtenidos para cada material. En el último apartado del capítulo se realizará un detallado estudio microestructural en el que se presentará información obtenida mediante las diferentes herramientas disponibles en la microscopía electrónica de transmisión como CTEM, HR-TEM, EDX y PEELS, tanto de las muestras recibidas antes de ser deformadas como tras la deformación.

1.- CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR

En este apartado se describe el proceso de fabricación de los diferentes materiales objetos de estudio en este capítulo, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Grafito}$, para mostrar una caracterización previa del material. Muchos de estos datos [1,2], con sus respectivas figuras, han sido amablemente cedidos por el Prof. N. Padture y la Dra. Rosalia Poyato fruto de una estrecha colaboración llevada a cabo entre el grupo de Propiedades Mecánicas de Sólidos de la Universidad de Sevilla y del Department of Materials Science and Engineering de la The Ohio State University en Columbus del estado de Ohio en Estados Unidos, durante la

realización de este trabajo, desde aquí los autores desean mostrar su agradecimiento.

1.1.- Fabricación del material

- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$

La muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$, lleva una concentración de un 10% en volumen de SWNT y un 90% de alúmina. Los SWNT fueron producidos mediante el procedimiento HIPco [3] y obtenidos de una fuente comercial (Carbon Nanotechnologies, Houston, TX), con un diámetro aproximado en torno a 1 nm.

Para la preparación del material se emplearon polvos precursores de Al_2O_3 (Nanophase Technologies, Romeoville, IL), con las siguientes propiedades.

1. Tamaño de partícula de 45 nm
2. Forma esférica, apreciable en figura 1

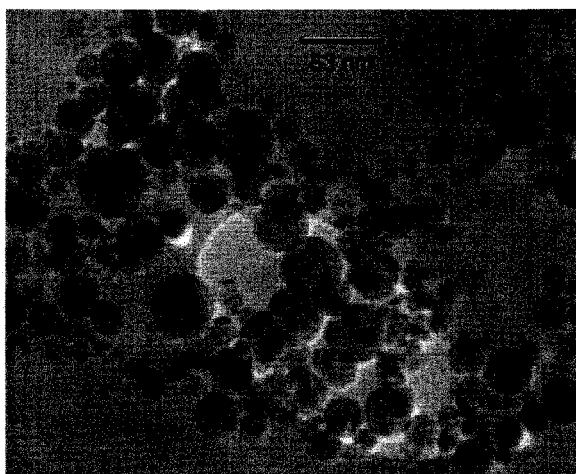


Figura 1. Foto TEM de los polvos nanocristalinos de MgO

3. Pureza Al_2O_3 de superior al 99,95%
4. 70% de fase δ y 30% de fase γ (dato suministrado por la compañía)
5. Punto de fusión de 2046 °C.

Los SWNT recibidos fueron dispersados en etanol, la naturaleza del disolvente no afecta al compuesto final en términos de densidades o microestructuras [3], agitándose dicha disolución mediante ultrasonidos, a

continuación se le añadieron los polvos de Al_2O_3 a la disolución volviéndose a agitar con ultrasonidos. Sobre dicha disolución, con una concentración 10% vol de SWNT y 90% vol de Al_2O_3 , se le realizó ball-milling (bolas de zirconio, Tosoh, Tokio, Japan) durante 24h para ser, a continuación, secadas en una placa eléctrica.

Los polvos resultantes de este proceso fueron sinterizados mediante SPS (Sumitomo Coal Mining Company, Tokio, Japan) bajo las siguientes condiciones: 40 MPa de presión, 1550 °C de temperatura máxima y 3 minutos de tiempo a dicha temperatura.

- Al_2O_3 /TSWNT

La muestra de Al_2O_3 /TSWNT, con una concentración en volumen del 90% de Al_2O_3 y del 10% de SWNT. Los polvos de Al_2O_3 y los SWNT son los mismos que en el apartado anterior, lo que diferencia ambos materiales es el tratamiento ácido que sufren los nanotubos antes de la mezcla de ambos ingredientes en la disolución, de ahí que se les denomine TSWNT (treated single wall nanotubes), nomenclatura que se utilizará de aquí en adelante para referirnos a los nanotubos que han sufrido un tratamiento ácido.

Para el tratamiento ácido se utilizó H_2SO_4 (98%) y HNO_3 (70%) en la proporción 3:1. Las condiciones experimentales típicas para este proceso son verter 10 mg de SWNT en la 40 ml de mezcla ácida durante 24h, de las cuales durante 8 horas se aplican ultrasonidos, tras esto se recogen los SWNT mas grandes con una membrana con poros de 20 nm que fue lavada y enjuagada numerosas veces con agua destilada. A continuación los SWNT tratados con ácido, TSWNT, fueron secados en un horno a 100 °C, encontrándose una pérdida de masa del 40%.

Para estudiar la estabilidad de la suspensión en disolución de los nanotubos se prepararon disoluciones con diferente pH (5 mg de soluto en 25 ml de disolución), los pH estudiados fueron 2, 4, 6, 8, 10, 12 tanto para los SWNT como para los TSWNT, dichas disoluciones fueron aisladas durante 7 días mostrándose las mismas en la figura 2. A partir de la luz transmitida, se realizó un estudio para determinar cual era la mejor dispersión mediante un espectrómetro. El pH de 12

resultó la solución más estable y fue usada para el procesado coloidal de la mezcla de los polvos de Al_2O_3 con los TSWNT. Dado que el punto isoeléctrico de la Al_2O_3 está entre un pH de 7-9 [4,5], y nuestro pH seleccionado es mayor, los TSWNT y los granos de Al_2O_3 se atraerán. El pH de la disolución fue ajustado con NH_4OH , en vez de NaOH para evitar impurezas catiónicas indeseables en el material una vez sinterizado. La suspensión obtenida fue agitada mediante ultrasonidos durante 2 h, secándose a continuación en una placa eléctrica.

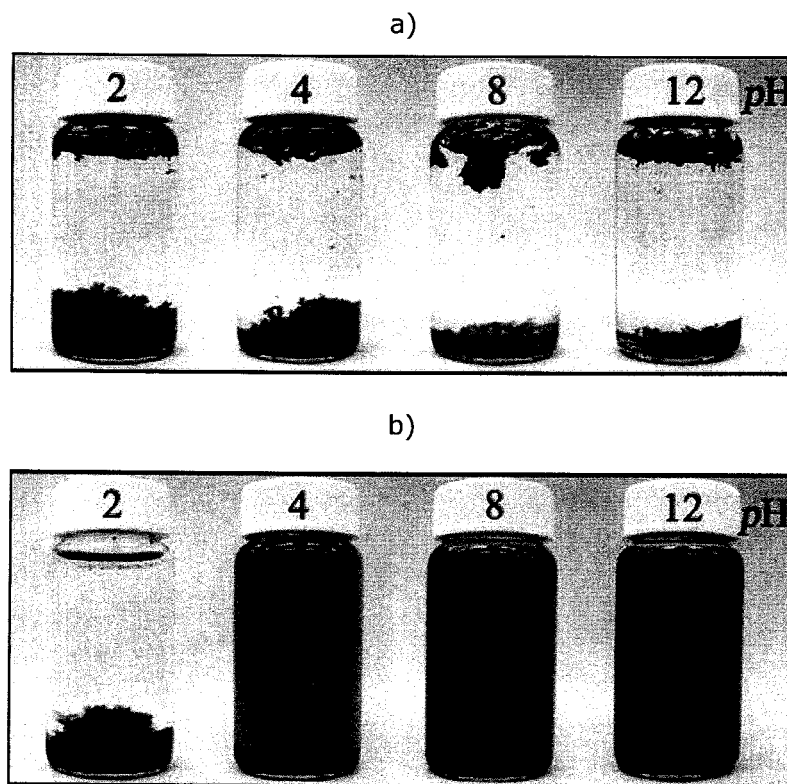


Figura 2. Suspensión tras siete días de aislamiento. a) SWNT, b) TSWNT.
Los números de los tapones representan el pH de la disolución.

Tras el secado se recogen los polvos de Al_2O_3 /TSWNT y se sinterizan mediante SPS por el mismo procedimiento descrito en el apartado anterior.

- Al_2O_3 /Grafito

La muestra de Al_2O_3 /Grafito, lleva una concentración en volumen del 90% de Al_2O_3 y del 10% de partículas de grafito. Las partículas de grafito fueron obtenidos por una fuente comercial (Aldrich Chemicals, Milwaukee, Wisconsin), y

tienen un tamaño de partícula comprendido entre 1-2 μm . Los polvos de Al_2O_3 utilizados son los mismos que en los apartados anteriores y el procedimiento seguido es el mismo que en el caso de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$, tanto el de la mezcla de las partículas en una dispersión de etanol como su sinterización posterior mediante SPS.

1.2.- Caracterización microestructural previa

1.2.1.- Espectroscopía Raman

Una vez que se obtienen los diferentes materiales compuestos sinterizados mediante SPS, el primer hecho a contrastar es la supervivencia de los nanotubos al proceso de sinterización a alta temperatura, temperaturas tan altas como 1550 $^{\circ}\text{C}$. El mejor método para realizar esto es mediante espectroscopía Raman, ya que los nanotubos y las partículas de grafito tienen picos característicos que permiten identificarlos y diferenciarlos [6,7,8]. En la figura 3 se muestran los espectros Raman, utilizando una excitación de 532 nm, para los SWNT y TSWNT. En ellos se observa un decrecimiento de las intensidades y la desaparición de los picos para frecuencias superiores a 200 cm^{-1} , tras el tratamiento ácido en los TSWNT.

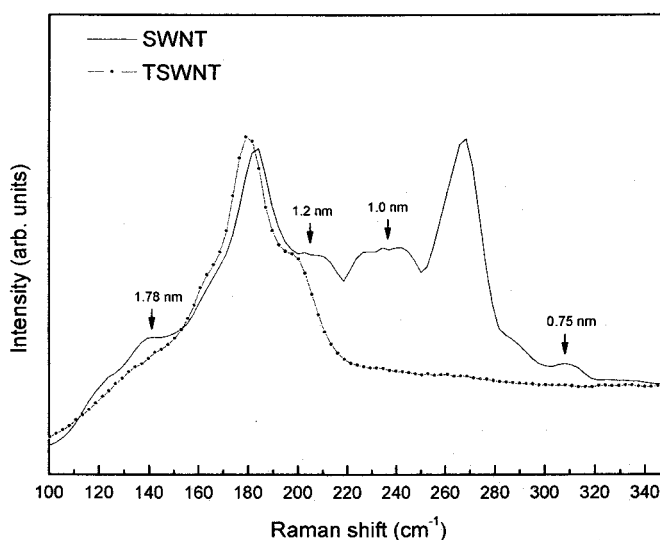


Figura 3. Espectro Raman, para una excitación de 532 nm en el rango de frecuencias RBM, para los nanotubos recibidos (SWNT) y los tratados mediante tratamiento ácido (TSWNT)

Utilizando una excitación de mayor longitud de onda, 785 nm, se comprobó que todos los picos siguen estando presentes aunque con una intensidad inferior, sobre todo los correspondientes a frecuencias superiores, como puede observarse en la figura 4.

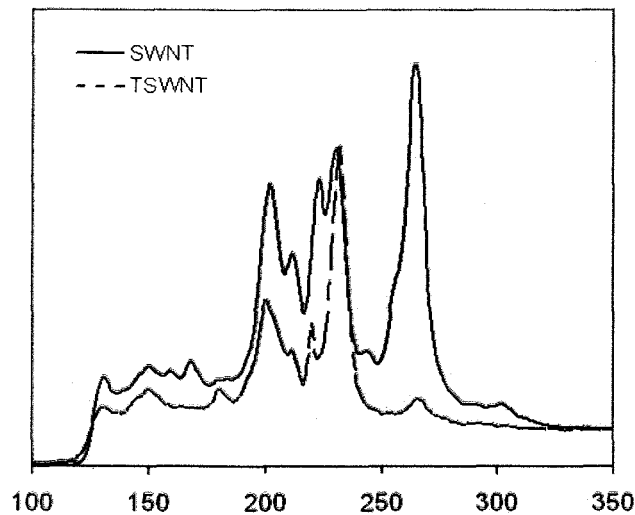


Figura 4. Espectro Raman, para una excitación de 785 nm en el rango de frecuencias RBM, para los nanotubos recibidos (SWNT) y los tratados mediante tratamiento ácido (TSWNT)

Con estos resultados se puede concluir que el tratamiento ácido da lugar a:

- 1- Destrucción de todos los SWNT metálicos de pequeños diámetros
- 2- La destrucción de algunos SWNT semiconductores de pequeños diámetros.

Este hecho puede ser comprobado comparando la banda G del espectro Raman de los SWNT y TSWNT, representadas en la figura 5. El tratamiento ácido reduce la anchura para frecuencias bajas correspondientes al pico centrado en torno a 1530 cm^{-1} observado en los nanotubos recibidos, asociadas con los SWNT metálicos de pequeño diámetro [5,6].

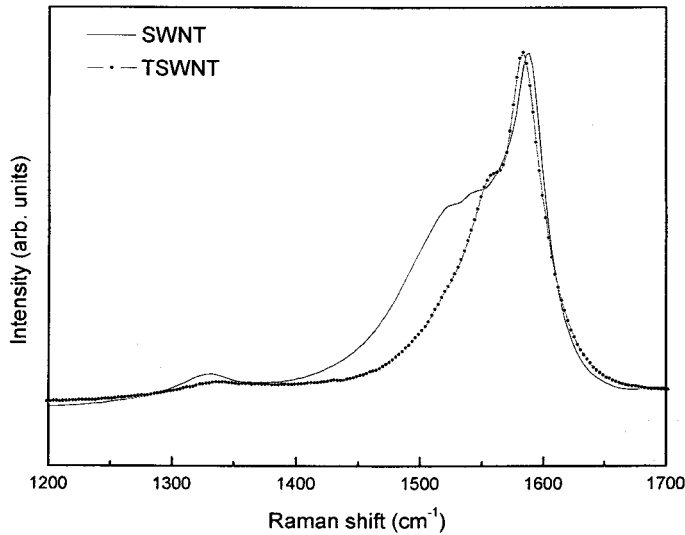


Figura 5. Espectro Raman, para una excitación de 532 nm en el rango de frecuencias correspondiente a la banda D y G, para los nanotubos recibidos (SWNT) y los tratados mediante tratamiento ácido (TSWNT)

Los espectros Raman anteriores se refieren a los nanotubos antes de ser sinterizados los composites mediante SPS, las figuras 6 y 7, muestran los espectros Raman de los composites de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$ respectivamente, observándose la presencia de nanotubos en ambos composites. No obstante ciertas diferencias fueron observadas, la banda G es desplazada a frecuencias mayores en ambos casos (siendo este efecto mayor en el composite de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$), lo cual se puede atribuir a la presencia de tensiones residuales en los SWNT al ser comprimidos en una matriz cerámica [7,8]. En ambos composites se observa la formación de grafito amorfo en la banda D de frecuencias, pico centrado alrededor de 1350 cm^{-1}), siendo este efecto mayor para el composite $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$.

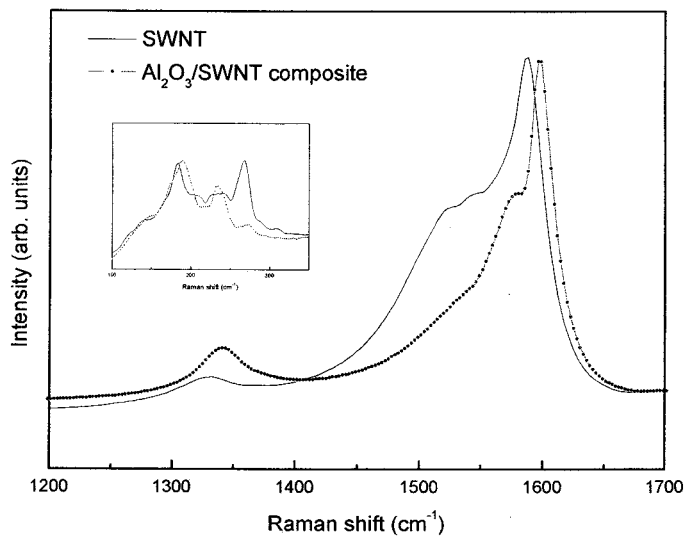


Figura 6. Espectro Raman, para una excitación de 532 nm en el rango de frecuencias RBM y el correspondiente a la banda D y G y , para los nanotubos recibidos (SWNT) y los composites Al₂O₃/SWNT.

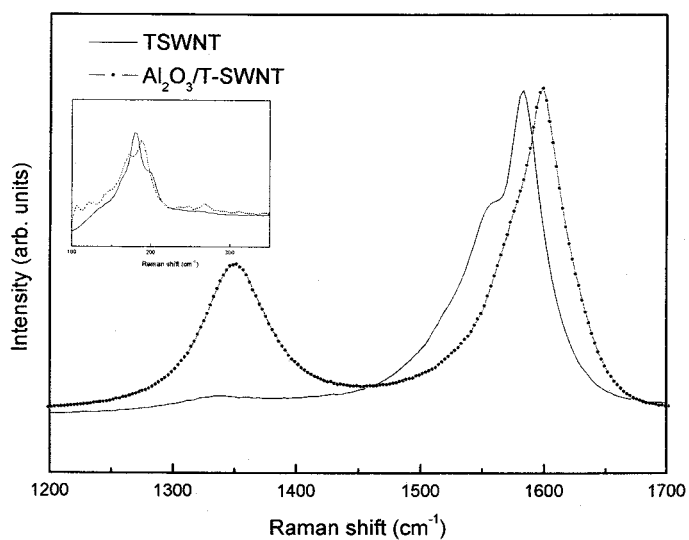


Figura 7. Espectro Raman, para una excitación de 532 nm en el rango de frecuencias RBM y el correspondiente a la banda D y G y , para los nanotubos tratados con ácido (TSWNT) y los composites Al₂O₃/TSWNT.

1.2.2.- Efecto del tratamiento ácido sobre la dispersión de los nanotubos

Una vez comprobada la presencia de SWNT en los composites, es importante determinar la dispersión de dichos nanotubos en la matriz de alúmina, para ello se estudio la superficie de fractura, mediante SEM, de dichas muestras, al romperse estas mediante un golpe con un objeto de mayor dureza o contundente. En la figura 8, se observan las superficies de fractura de los composites con nanotubos, observándose una mayor superficie de contacto entre los nanotubos y la matriz de alúmina, presuponiéndose una mejor dispersión, en los composites de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$. Un estudio mucho más detallado mediante PEELS será presentado más adelante.

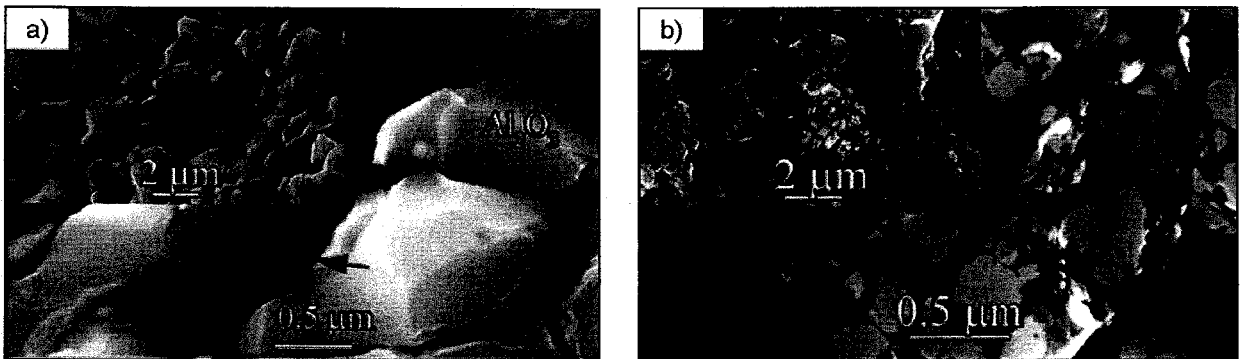


Figura 8. Superficie de fractura de los composites: a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$ b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$

2.- Comportamiento mecánico a alta temperatura

Para la determinación de los parámetros que gobiernan la respuesta mecánica de los materiales descritos en el apartado anterior se han realizado experiencias de deformación a carga constante. Dichos ensayos fueron realizados en un rango de temperaturas comprendido entre 1300 °C-1400 °C, dichas temperaturas fueron seleccionadas de forma que la difusión jugara un papel importante en los mecanismos de deformación sin que se produzca un crecimiento dinámico de los granos. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

2.1.- Experiencias de deformación a carga constante

De forma previa a la realización de los ensayos mecánicos a alta temperatura se cortaron muestras con forma de paralelepípedo con unas dimensiones de 4x2x2 mm siguiéndose el método experimental descrito en el capítulo III. Los ensayos fueron realizados en el rango de temperaturas de 1300 °C – 1400 °C y a velocidades de deformación comprendidas entre $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ y 10^{-4} s^{-1} , obteniéndose tensiones ente 20 y 250 MPa para la deformación plástica de los materiales compuestos. Se obtuvieron deformaciones, para dichos ensayos mecánicos, entre el 20% y 30%.

A temperaturas inferiores no se observó deformación plástica dado que las tensiones necesarias para la velocidad de deformación utilizada son demasiado elevadas, por lo que se produce la rotura del material con anterioridad a la deformación plástica. No se utilizaron temperaturas superiores a 1400 °C, ya que se detectó crecimiento dinámico de grano para algunos de los compuestos a esta temperatura.

Para una mejor visión y comprensión se presentarán los resultados experimentales para cada uno de los compuestos por separado en las secciones descritas a continuación.

- **Al₂O₃/SWNT**

Las muestras de Al₂O₃/SWNT han sido deformadas mediante ensayos a carga constante a una temperatura fija durante el ensayo, el primero fue realizado a una temperatura de 1300 °C, aplicando tensiones comprendidas entre 44 y 158 MPa y obteniéndose velocidades de deformación comprendidas entre $3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ y 10^{-5} s^{-1} para terminar con una deformación del 24% aproximadamente tal y como se aprecia en la figura 9. El valor del exponente de tensión obtenido para este ensayo es de $n=2.9 \pm 0.3$ Además se llevó a cabo un ensayo a una temperatura de 1350 °C para así poder determinar el valor de la energía de activación del sistema estudiado, aplicando unas tensiones comprendidas entre 26 y 70 MPa y obteniéndose velocidades de deformación comprendidas entre $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ y $8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para terminar con una deformación aproximada del 20% como se puede ver en

la figura 10. El valor del exponente de tensión obtenido para este ensayo es de $n=2.5\pm 0.3$.

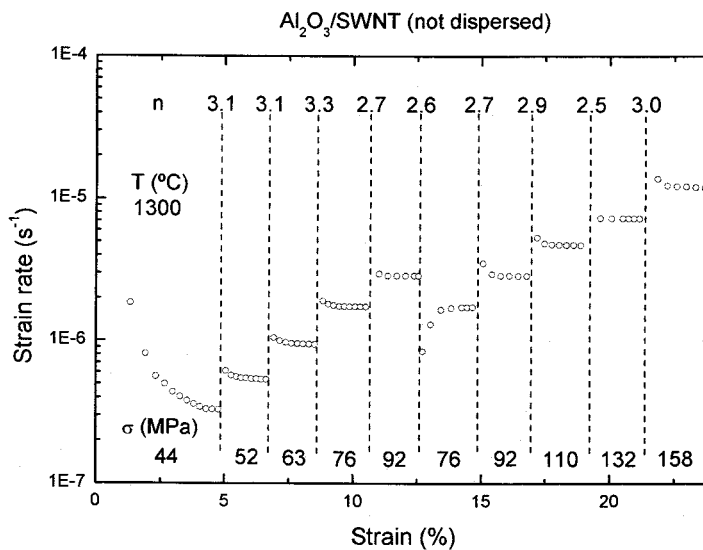


Figura 9: Curva de fluencia para la muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$ a una temperatura de 1300°C . Se muestran los valores del exponente de tensión obtenidos en cada tramo.

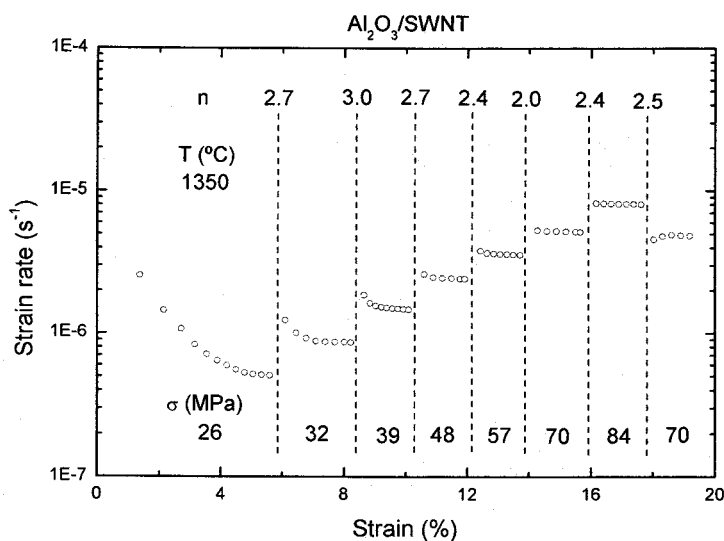


Figura 10: Curva de fluencia para la muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$ a una temperatura de 1350°C . Se muestran los valores del exponente de tensión obtenidos en cada tramo.

Otra experiencia de fluencia se realizó con este mismo material a una temperatura de 1400°C , aplicando unas tensiones comprendidas entre 13 y 33

MPa y obteniéndose velocidades de deformación comprendidas entre $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ y $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ para terminar con una deformación aproximada del 31%. En este caso no se calculará un valor medio del exponente de tensión dada la existencia de cambios microestructurales entre cada uno de los saltos de tensión (crecimiento dinámico de grano), dado que para que ese cálculo sea correcto la microestructura no debe de cambiar durante la deformación.

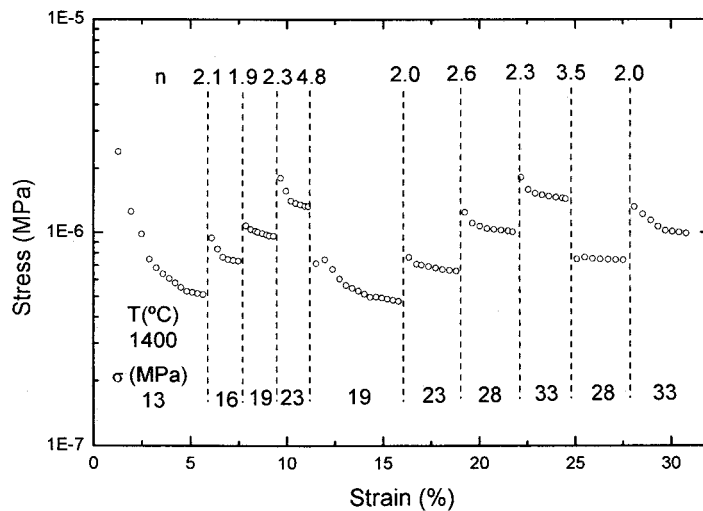


Figura 11: Curva de fluencia para la muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$ a una temperatura de 1400°C . Se muestran los valores del exponente de tensión obtenidos en cada tramo.

A partir de la curva de fluencia se puede realizar una representación logarítmica de la velocidad de deformación frente a la tensión, dicha representación puede apreciarse en la figura 12. En la representación se muestran los valores del exponente de tensión obtenidos a partir de la pendiente de la recta de mejor ajuste y de la energía de activación calculada a partir de los datos de las curvas de fluencia, siendo ésta de $Q=700 \pm 90 \text{ kJ/mol}$.

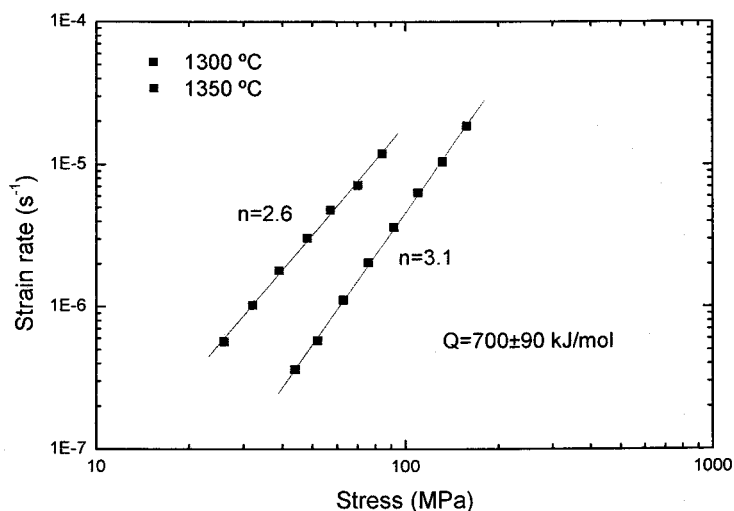


Figura 12: Velocidad de deformación frente a la tensión de las curvas de fluencia para muestras de Al₂O₃/SWNT.

• Al₂O₃/TSWNT

Las muestras de Al₂O₃/TSWNT han sido deformadas mediante ensayos a carga constante a una temperatura fija durante el ensayo, el primero fue realizado a una temperatura de 1300 °C, aplicando tensiones comprendidas entre 68 y 256 MPa y obteniéndose velocidades de deformación comprendidas entre $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ y 10^{-5} s^{-1} para terminar con una deformación del 25% aproximadamente tal y como se aprecia en la figura 13. El valor del exponente de tensión obtenido para este ensayo es de $n=2.6 \pm 0.3$. Además se llevó a cabo un ensayo a una temperatura de 1350 °C para así poder determinar el valor de la energía de activación del sistema estudiado, aplicando unas tensiones comprendidas entre 47 y 250 MPa y obteniéndose velocidades de deformación comprendidas entre $6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ y $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para terminar con una deformación aproximada del 26% como se puede ver en la figura 14. El valor del exponente de tensión obtenido para este ensayo es de $n=2.8 \pm 0.3$.

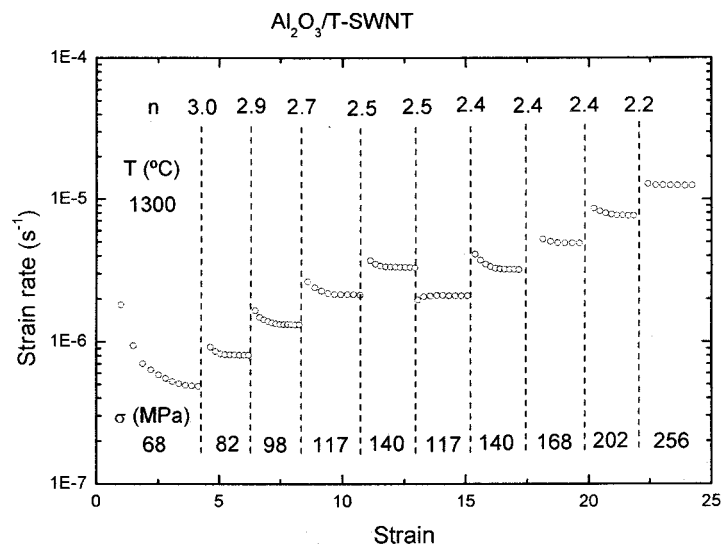


Figura 13: Curva de fluencia para la muestra de Al₂O₃/TSWNT a una temperatura de 1300°C. Se muestran los valores del exponente de tensión obtenidos en cada tramo.

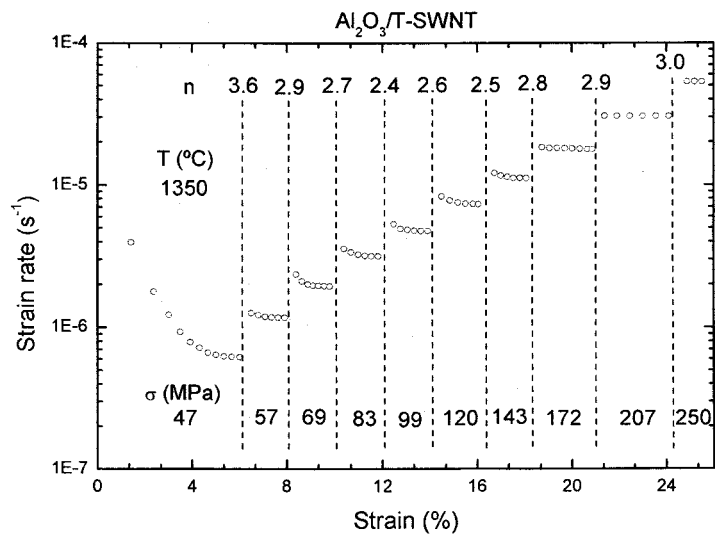


Figura 14: Curva de fluencia para la muestra de Al₂O₃/TSWNT a una temperatura de 1350°C. Se muestran los valores del exponente de tensión obtenidos en cada tramo.

A partir de la curva de fluencia se puede realizar una representación logarítmica de la velocidad de deformación frente a la tensión, dicha representación puede apreciarse en la figura 15. En la representación se muestran

los valores del exponente de tensión obtenidos a partir de la pendiente de la recta de mejor ajuste y de la energía de activación calculada a partir de los datos de las curvas de fluencia, siendo ésta de $Q=660\pm 80$ kJ/mol.

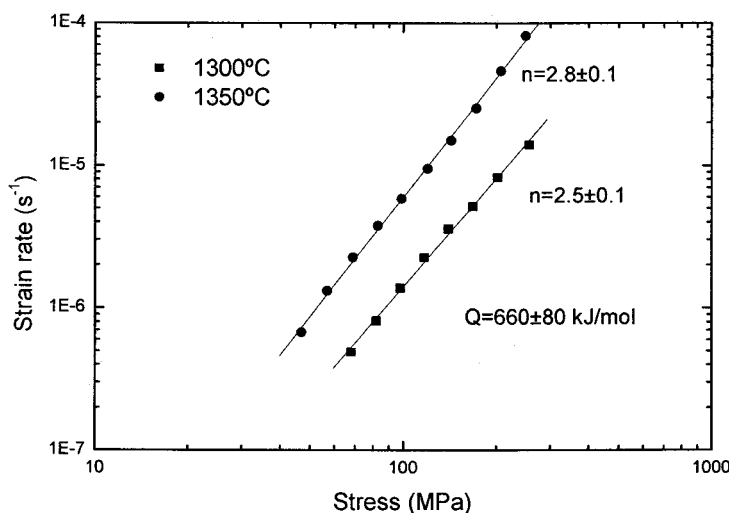


Figura 15: Velocidad de deformación frente a la tensión de las curvas de fluencia para muestras de Al₂O₃/TSWNT.

- **Al₂O₃/Grafito**

Las muestras de Al₂O₃/Grafito han sido deformadas mediante ensayos a carga constante a una temperatura fija durante el ensayo, el primero fue realizado a una temperatura de 1300 °C, aplicando tensiones comprendidas entre 53 y 190 MPa y obteniéndose velocidades de deformación comprendidas entre $6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ y $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ para terminar con una deformación del 25% aproximadamente tal y como se aprecia en la figura 16. El valor del exponente de tensión obtenido para este ensayo es de $n=1.2\pm 0.1$. Además se llevó a cabo un ensayo a una temperatura de 1350 °C para así poder determinar el valor de la energía de activación del sistema estudiado, aplicando unas tensiones comprendidas entre 20 y 80 MPa y obteniéndose velocidades de deformación comprendidas entre $4 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ y $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ para terminar con una deformación aproximada del 19% como se puede ver en la figura 17. El valor del exponente de tensión obtenido para este ensayo es de $n=1.3\pm 0.1$.

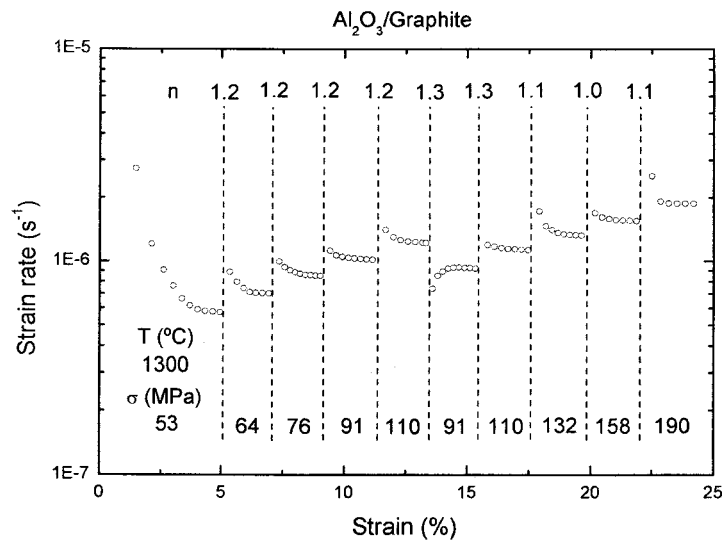


Figura 16: Curva de fluencia para la muestra de Al₂O₃/Grafito a una temperatura de 1300°C. Se muestran los valores del exponente de tensión obtenidos en cada tramo.

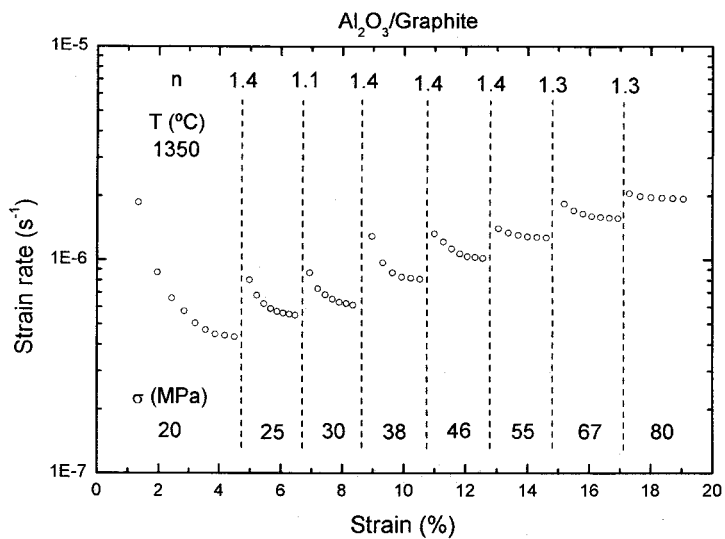


Figura 17: Curva de fluencia para la muestra de Al₂O₃/Grafito a una temperatura de 1350°C. Se muestran los valores del exponente de tensión obtenidos en cada tramo.

A partir de la curva de fluencia se puede realizar una representación logarítmica de la velocidad de deformación frente a la tensión, dicha representación puede apreciarse en la figura 18. En la representación se muestran los valores del exponente de tensión obtenidos a partir de la pendiente de la recta

de mejor ajuste y de la energía de activación calculada a partir de los datos de las curvas de fluencia, siendo ésta de $Q=495\pm 40$ kJ/mol.

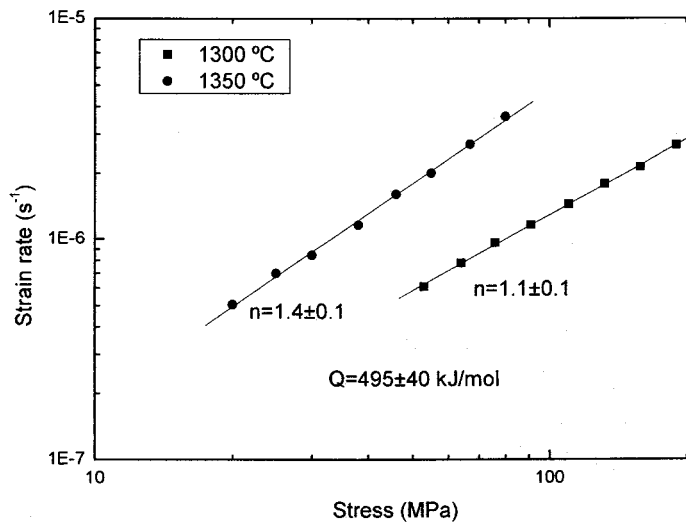


Figura 18: Velocidad de deformación frente a la tensión de las curvas de fluencia para muestras de Al_2O_3 /Grafito.

2.2.- Comparación de los resultados para los distintos composites

En este apartado compararemos los resultados obtenidos a partir de los ensayos de fluencia realizados para cada uno de los materiales estudiados en este capítulo. Así, en la figura 19 se muestra una representación logarítmica de la velocidad de deformación frente a la tensión para todos los compuestos Al_2O_3 /Carbón estudiados a una temperatura de $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la figura 20 se observa la misma representación pero para una temperatura de $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

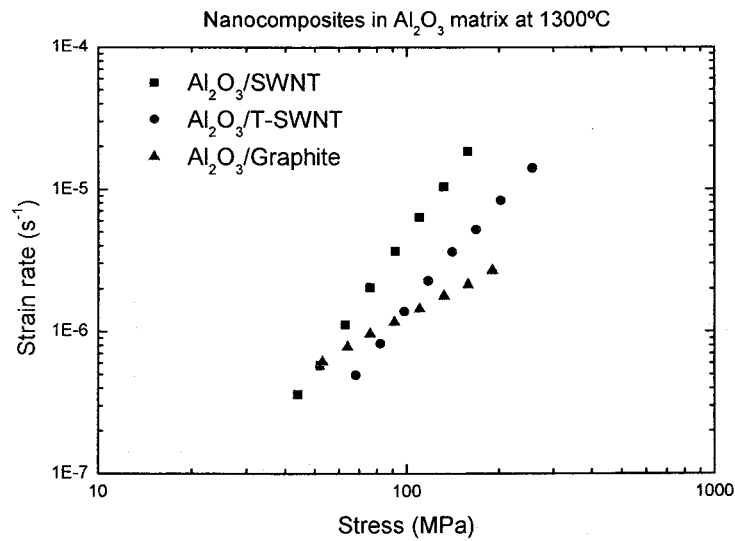


Figura 19: Velocidad de deformación frente a la tensión de las curvas de fluencia para compuestos de Al₂O₃/Carbón a una temperatura de 1300°C.

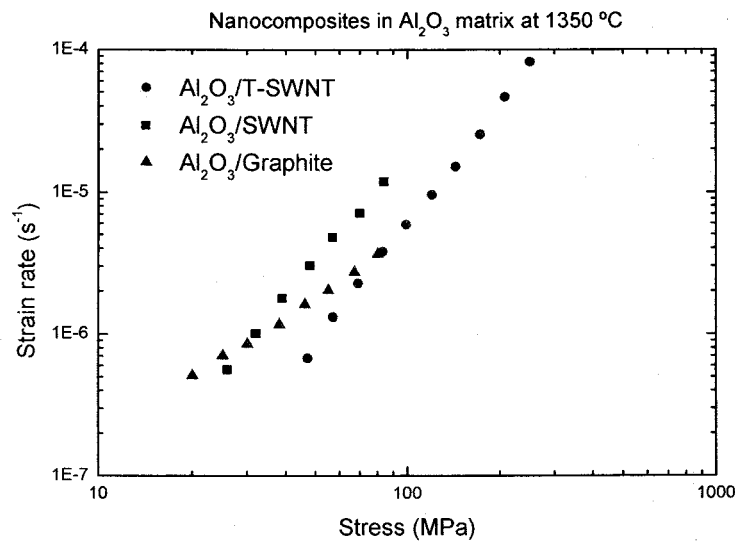


Figura 20: Velocidad de deformación frente a la tensión de las curvas de fluencia para compuestos de Al₂O₃/Carbón a una temperatura de 1300°C.

Los valores del exponente de tensión n y de la energía de activación Q se muestran en la tabla 1, de donde se infiere que las muestras Al₂O₃/SWNT y Al₂O₃/TSWNT presentan un comportamiento similar en cuanto a los valores del exponente de tensión n y la energía de activación Q , no así en cuanto a la velocidad de deformación en la que hay un factor 3.5 de diferencia

aproximadamente. Las muestras de Al_2O_3 /Grafito presentan unos valores totalmente diferentes, del exponente de tensión n y de la energía de activación Q , respecto de las muestras anteriores.

Muestra	n	Q (kJ/mol)
Al_2O_3 /SWNT	2.8 ± 0.3	700 ± 90
Al_2O_3 /TWNT	2.7 ± 0.2	660 ± 90
Al_2O_3 /Grafito	1.2 ± 0.2	495 ± 40

Tabla 1: Exponentes de tensión n y energías de activación Q obtenidos para las muestras de alúmina/carbón

3.- Caracterización microestructural

Para una correcta comprensión de los mecanismos microscópicos que tienen lugar durante la deformación del material es necesaria una caracterización microestructural detallada, como se pone de manifiesto en capítulos anteriores. En este apartado se muestran los resultados obtenidos a partir de las diversas técnicas expuestas en el capítulo III para la caracterización microestructural de las muestras estudiadas en este capítulo.

3.1.- Espectroscopía Ramman

El primer dato relevante en nuestro estudio es saber si los nanotubos o partículas de grafito de nuestras muestras han sobrevivido a las experiencias de deformación a alta temperatura, o si por el contrario, han sufrido oxidación, con la consiguiente degradación de nuestras muestras. Para ello realizamos un estudio análogo al realizado tras la sinterización, en la figura 21 se observa el espectro Raman para la muestra deformada y sin deformar de Al_2O_3 /TSWNT, sin apreciarse ningún cambio significativo durante la deformación.

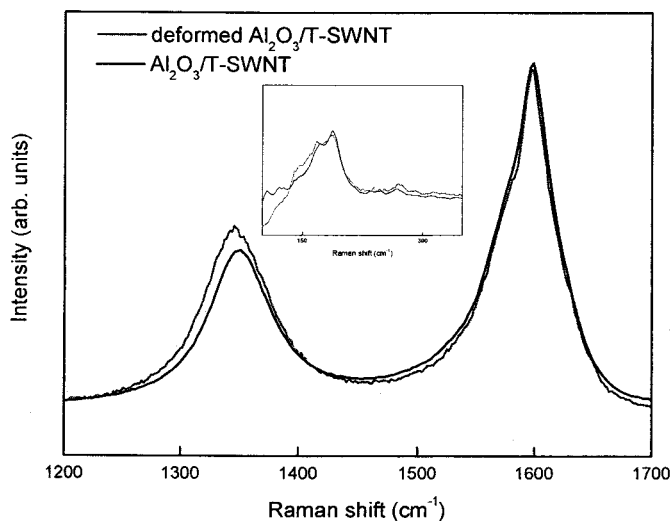


Figura 21. Espectro Raman, para una excitación de 532 nm en el rango de frecuencias RBM y el correspondiente a la banda D y G y , para los composites de Al₂O₃/TSWNT antes y después de deformar.

3.2.- Parámetros morfológicos

3.2.1.- Tamaño de grano medio y distribución de tamaño de grano

El tamaño de grano medio se ha determinado a partir de micrográficas obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión, para un posterior indexado de las mismas mediante aplicaciones informáticas y obteniendo así, el diámetro planar medio y el factor de aspecto, para todas las muestras estudiadas. En la tabla 2, se observan los valores del tamaño de grano obtenidos para las muestras recibidas antes y después de deformar, no observándose crecimiento de grano apreciable durante la deformación salvo a temperaturas de 1400 °C en las muestras de Al₂O₃/SWNT y Al₂O₃/Grafito. El valor del tamaño de grano mostrado tiene en cuenta el factor geométrico entre tamaño de grano y diámetro planar equivalente [1].

Muestra	Tamaño de grano d (μm)			
	Antes	1300 °C	1350 °C	1400 °C

Al ₂ O ₃ /SWNT	0.53±0.04	0.54±0.04	0.51±0.04	0.75±0.06
Al ₂ O ₃ /TSWNT	0.32±0.02	0.29±0.02	0.32±0.02	-
Al ₂ O ₃ /Grafito	0.59±0.04	0.57±0.04	0.67±0.05	-

Tabla 2. Tamaño de grano, antes y después de la deformación para las muestras de alúmina/carbón

En la figura 22 se observan los histogramas de las muestras de alúmina/carbón sin deformar, además en la tabla 3 se muestran los valores del factor de aspecto.

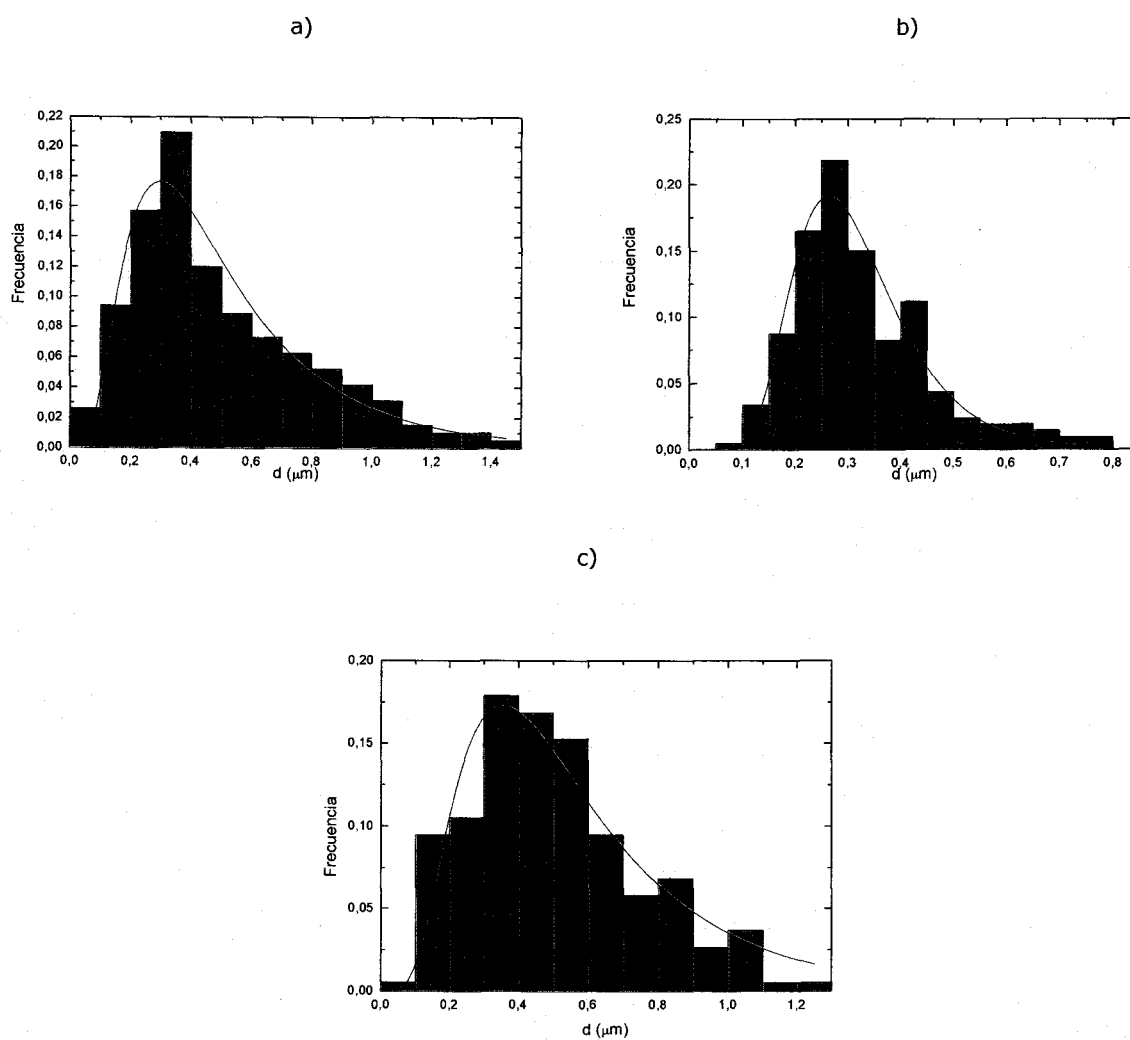


Figura 22. Distribución log-normal del tamaño de grano para la muestra: a) Al₂O₃/SWNT; b) Al₂O₃/TSWNT; c) Al₂O₃/Grafito

Muestra	Factor de Aspecto			
	Antes	1300 °C	1350 °C	1400 °C
Al ₂ O ₃ /SWNT	0.78±0.06	0.79±0.05	0.75±0.05	0.81±0.06
Al ₂ O ₃ /TSWNT	0.68±0.05	0.67±0.04	0.71±0.05	-
Al ₂ O ₃ /Grafito	0.82±0.05	0.84±0.06	0.81±0.05	-

Tabla 3: Factores de aspecto para las diferentes muestras estudiadas.

En las tablas 2 y 3, se observa que el factor de aspecto y el tamaño de grano tienen el mismo comportamiento para todos los materiales, siendo las muestras de tamaño de grano más grande las de mayor factor de aspecto, esto quiere decir que los nanotubos son más efectivos que las partículas de grafito en la inhibición del crecimiento de grano durante el sinterizado mediante SPS, produciéndose también un cambio de forma de los mismos, dichos efectos se acentúan con la dispersión de los nanotubos. Durante la deformación no se observaron cambios microestructurales salvo para algunos casos en los que se observó crecimiento de grano, estableciéndose que los nanotubos son más efectivos a la hora de inhibir el crecimiento de grano durante la deformación que las partículas de grafito.

3.3.- Aspectos microscópicos del material

3.3.1.- Análisis mediante TEM

La microscopía electrónica de transmisión ha sido la herramienta más utilizada para realizar el estudio de la microestructura de las muestras estudiadas en este capítulo, tanto de las muestras recibidas antes de deformarlas como después de someterlas a las experiencias de deformación a alta temperatura.

La dispersión de las diferentes partículas en la matriz de alúmina es diferente en cada muestra, la fase carbonacéa (nanotubos o partículas de grafito) viene caracterizada por las regiones brillantes dada la menor dispersión que sufren los electrones al atravesar dicha fase respecto de un grano de Al₂O₃. De esta forma

en la muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$ se observan regiones con una fuerte aglomeración de nanotubos, mientras que en las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$ no se observan dichas aglomeraciones debido a una mejor dispersión de los nanotubos en la matriz mediante el tratamiento ácido previo a la sinterización mediante SPS. En las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Grafito}$ no se observa aglomeración alguna de las partículas de grafito, debido a su gran tamaño, y se encuentran totalmente rodeadas de granos de Al_2O_3 , de hecho en ninguna muestra se observaron dos partículas de grafito juntas.

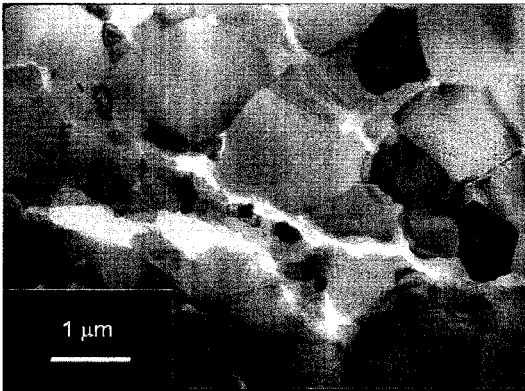
La morfología de los granos no es exactamente equiaxiada en las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$, como se desprende del valor de su factor de forma, debido a que la frontera entre los granos de Al_2O_3 y nanotubos presentan cualquier tipo de curvatura, siendo este efecto más acentuado en las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$ debido a que hay un mayor número de granos en contacto con los nanotubos dada la mejor dispersión de los nanotubos en la matriz de Al_2O_3 de dichas muestras. La aglomeración de nanotubos es tan fuerte en las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$, que hay regiones en las que los nanotubos han envuelto completamente a los granos de Al_2O_3 quedando estos casi totalmente aislados unos de otros, sin apenas sufrir crecimiento de grano durante la sinterización mediante SPS. En las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Grafito}$ se observa una distribución equiaxiada de los granos de alúmina, debido a que por el tamaño de las partículas de grafito hay muy pocos granos en contacto con partículas de grafito. La curvatura de las distintas interfases será estudiada con mayor detalle en el apartado dedicado al estudio de las muestras mediante HRTEM.

En las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$ se encuentran dislocaciones en las fronteras de grano entre granos de Al_2O_3 , observándose tras la deformación redes más complejas. En las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$ se vieron dislocaciones en algunos granos aislados tanto antes como después de la deformación, no encontrándose ni rastro de dislocaciones en muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Grafito}$.

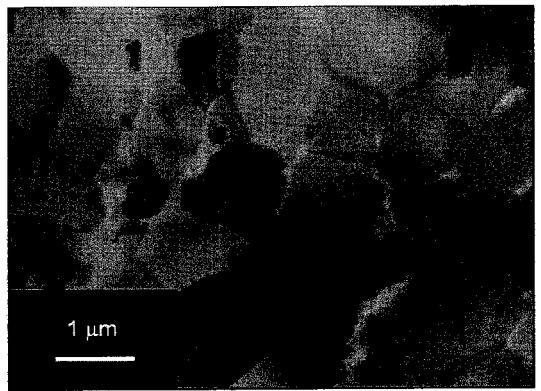
El tamaño de grano, la morfología de los granos y dispersión de las partículas se mantiene durante la deformación, salvo en las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$ a 1400 °C donde se produce un crecimiento de grano evidente y de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Grafito}$ a 1350°C donde el crecimiento de grano es pequeño.

• $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$

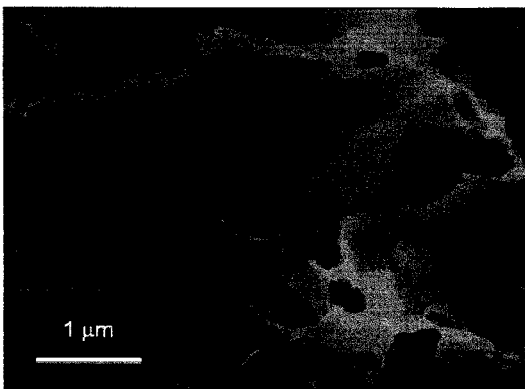
a)



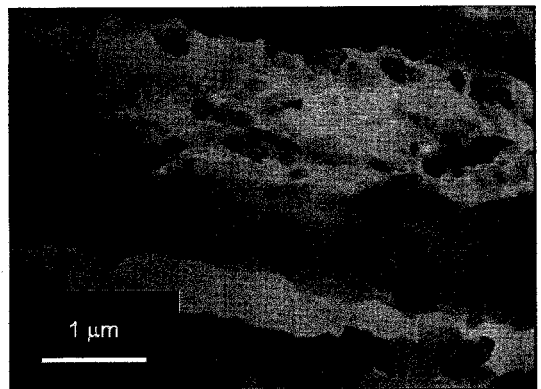
b)



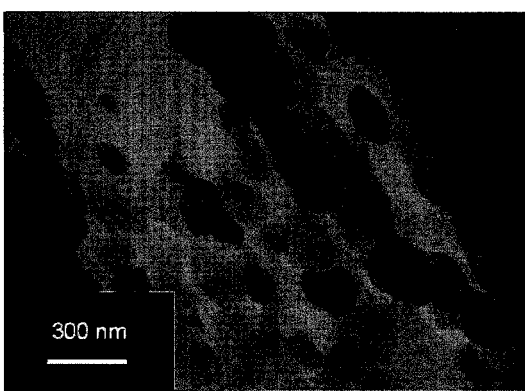
c)



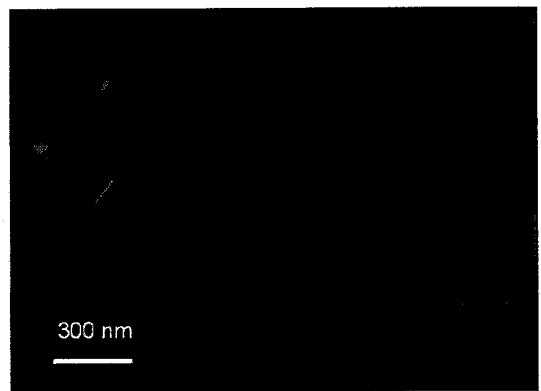
d)



e)



f)



g)

h)

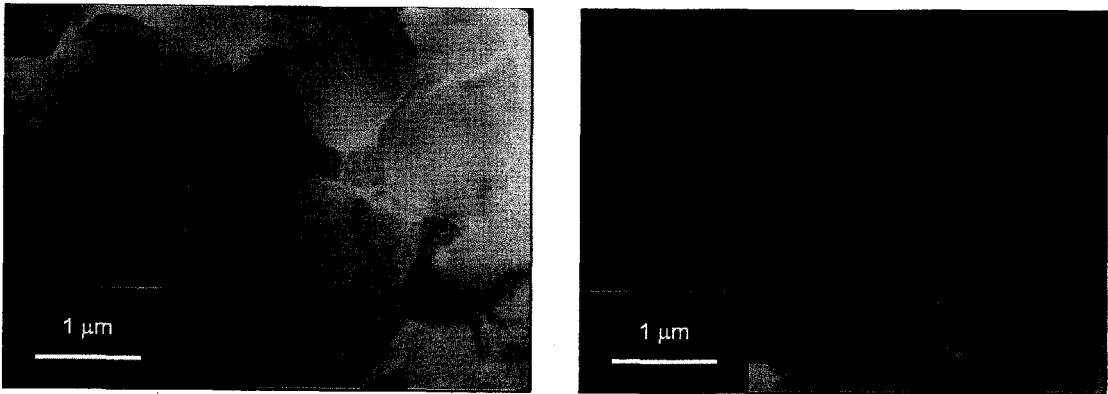


Figura 23. Micrografías TEM de la muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$: a), b), c), d), e) y f) sin deformar, g) deformada a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ y h) deformada a $1400\text{ }^\circ\text{C}$

- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$

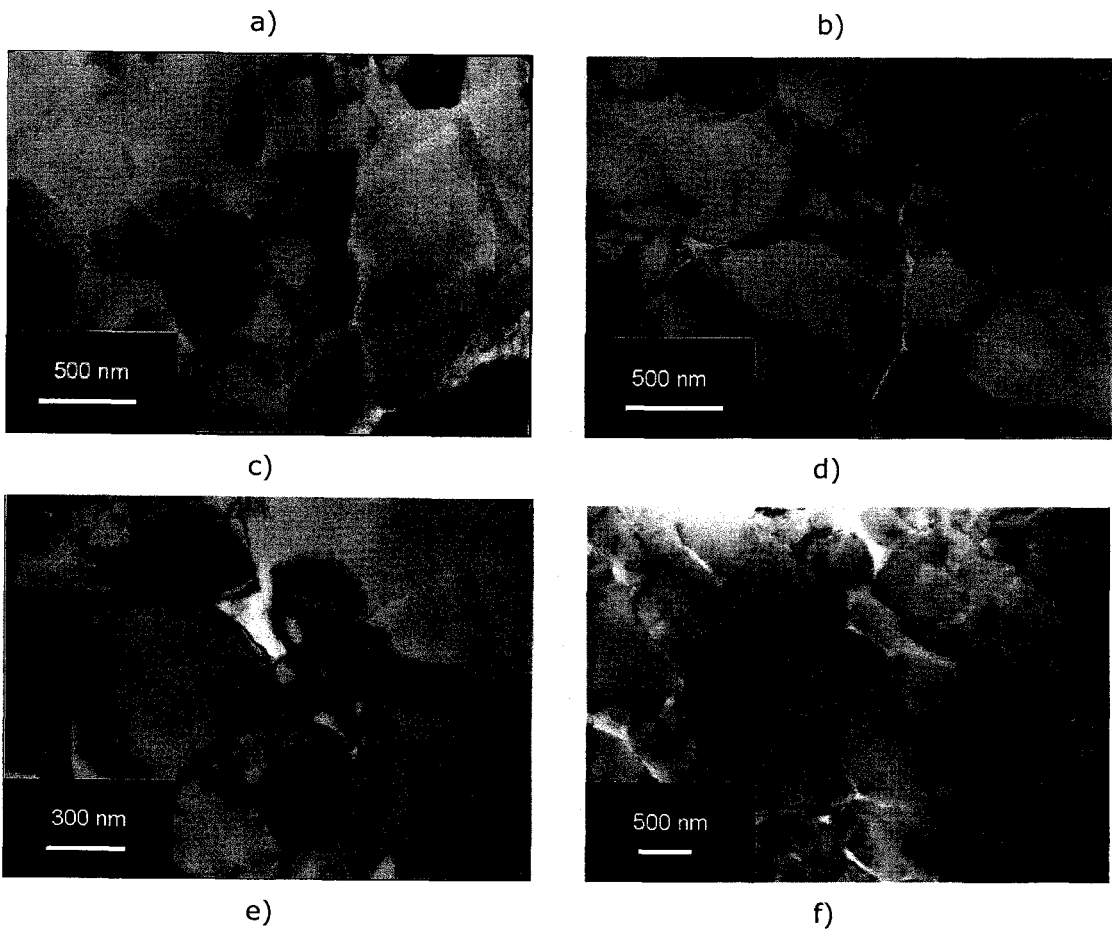
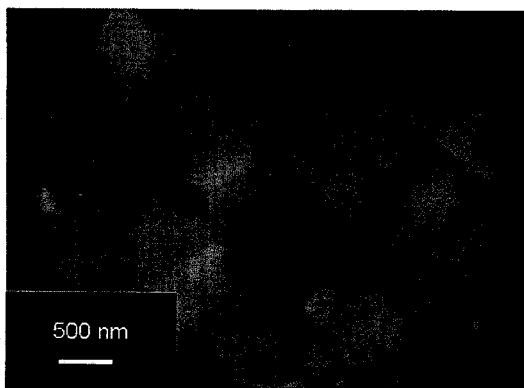




Figura 24. Micrografías TEM de la muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$: a), b) y c) sin deformar, d), e) deformada a $1350\text{ }^\circ\text{C}$

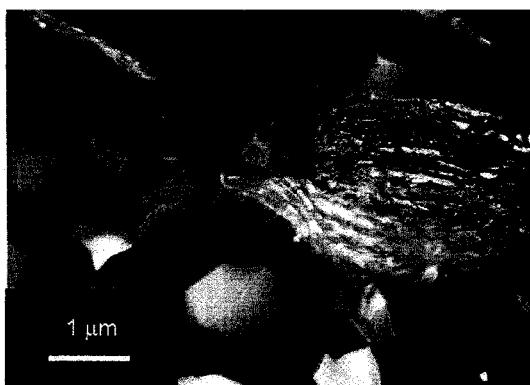
- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Grafito}$

a)



c)

b)



d)

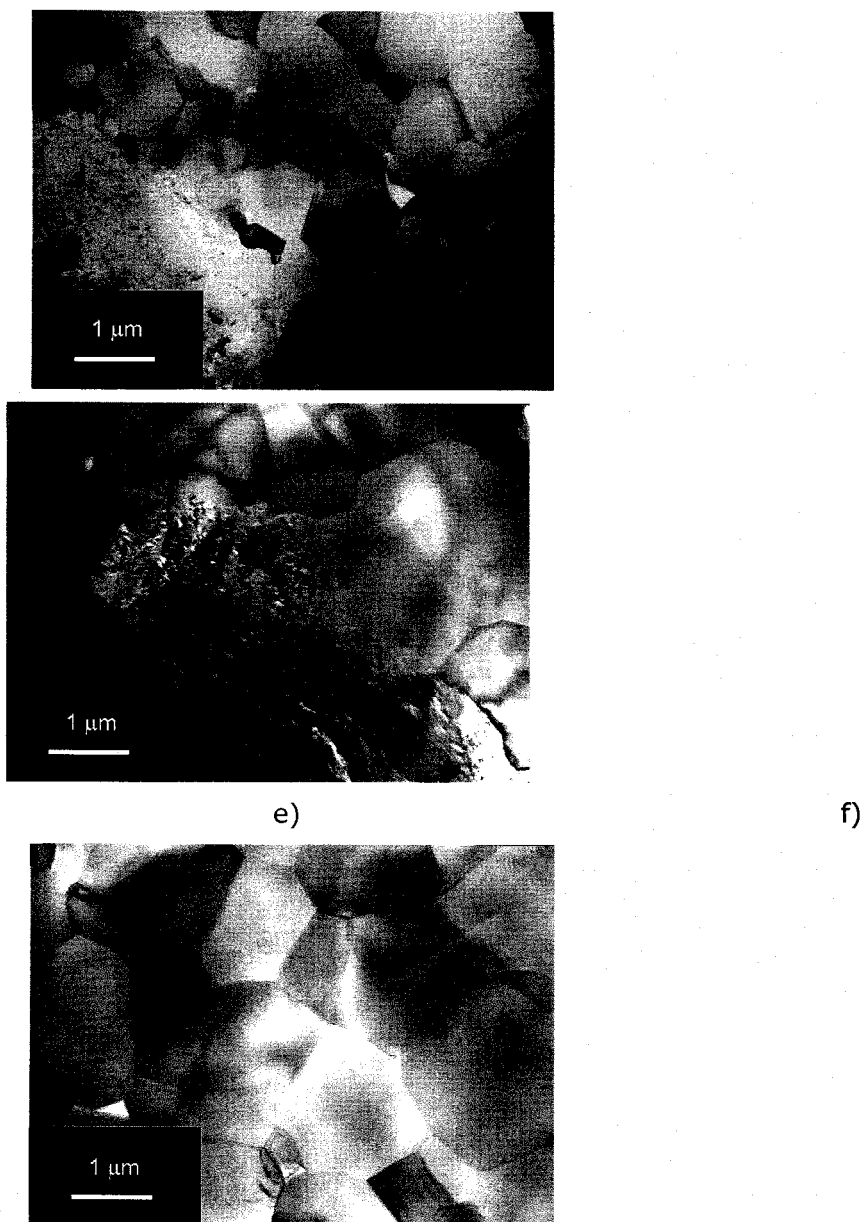


Figura 25. Micrografías TEM de la muestra de Al₂O₃/Grafito: a), b) y c) sin deformar, d) y e) deformada a 1350 °C

Es de gran interés remarcar la dificultad existente en la determinación del tamaño de grano en las muestras de Al₂O₃/TSWNT a partir solo y exclusivamente mediante micrografías obtenidas por TEM, debido al gran contraste que presentan dichas micrografías por la existencia de grandes tensiones internas y por la presencia de dislocaciones, lo que hace necesario el apoyo en alguna otra técnica que nos ayude a revelar el tamaño de grano real, para clarificar este apartado se realizó un estudio mediante PEELS, resultando esta técnica de gran utilidad como se verá mas adelante.

3.3.2.- Análisis mediante HR-TEM

Dada la falta de resolución de la microscopía electrónica de transmisión convencional para el estudio en detalle de las fronteras de grano como de las interfases de los nanotubos o partículas de grafito con los granos de alúmina, se requiere el uso de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). En las micrografías obtenidas mediante TEM es difícil apreciar la presencia de alguna fase vítrea entre las interfases presentes en dicha muestra. Con el uso de esta técnica, somos capaces de llegar a resolver estructuras a nivel atómico, pero el uso de esta técnica es compleja dado que solo unos pocos granos de nuestra muestra cumplen las condiciones adecuadas para dar lugar a una imagen de calidad. Todas las muestras utilizadas fueron observadas mediante HR-TEM, tanto antes como después de deformar, presentándose a continuación micrografías de todas ellas. En todas las micrografías se puede observar la inexistencia de cualquier tipo de fase vítrea entre las interfases alúmina-alúmina, alúmina-nanotubos y alúmina-grafito.

Las interfases entre nanotubos y granos de Al_2O_3 en las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$ tienen una curvatura pronunciada, más en la última muestra dado que la superficie de contacto entre los nanotubos y los granos de Al_2O_3 es superior en esta muestra como se pondrá de manifiesto mediante PEELS en el último apartado. Dicha curvatura es debido a la flexibilidad que tienen los nanotubos [1]. En las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Grafito}$ la interfase es rectilínea, dada la rigidez y poca flexibilidad de las partículas de grafito debido a su naturaleza fuertemente covalente.

El carácter fibrilar de los nanotubos queda de manifiesto en las micrografías, pudiéndose observar zonas en las que están alineados con la interfase y regiones en las que tienen cualquier otra orientación como si de un ovillo de lana se tratara. De hecho la explicación que se da en la literatura de la microestructura observada es la de asociación de elementos monodimensionales como son los nanotubos para formar redes bidimensionales que luego se agrupan entre ellas para completar la tridimensionalidad espacial.

El principal problema, se encuentra a la hora de realizar una interpretación del contraste obtenido mediante HRTEM de los nanotubos y del grafito, pues las distancias medidas entre ambos equivale a 0.35 nm, tanto antes como después de deformar, que se corresponde con el espaciado interplanar del grafito, siendo el diámetro de los nanotubos utilizados para la fabricación de estos materiales de 1.0 nm. Esto no quiere decir que tengamos solo grafito en todas las muestras, del análisis mediante espectroscopía Ramman se obtiene que hay nanotubos monocapa en nuestros materiales tanto antes como después de deformar, si es cierto que existe también la presencia de grafito, en menor proporción, por lo que hay que ser muy cuidadoso a la hora de realizar una interpretación.

En la literatura se desprende que es posible la formación de nanotubos (4,0), con un diámetro de 0.35 nm, a partir de nanotubos (10,10) [2], con un diámetro de 1.0 nm, para que esto se lleve a cabo basta con poner el nanotubo a una temperatura de unos 1000°C y se demuestra mediante simulaciones de dinámica molecular que esta estructura, a pesar de ser energéticamente menos favorable que el grafito, será estable hasta una temperatura de unos 3000°C donde se transformaría en grafito. En la micrografía c) de la figura x se encuentra una bifurcación que indica el punto a partir del cual se han formado los nanotubos con diámetro de 0.35 nm, observándose una pequeña sección de 1.0 nm de diámetro correspondiente a los nanotubos de partida. Con estos datos y los resultados de espectroscopía Ramman se puede asegurar la presencia de nanotubos monocapa en nuestras muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$. Ahora habría que definir diferencias morfológicas entre los nanotubos y las partículas de grafito para realizar una correcta interpretación de las micrografías, la primera diferencia es el carácter fibrilar de los nanotubos mientras que una partícula de grafito no es más que una apilación de planos de grafito, esto hace que los nanotubos que se encuentran en contacto con una frontera de grano de Al_2O_3 tengan la misma curvatura que la interfase, dando lugar a interfases curvadas, mientras que las interfases entre los granos de Al_2O_3 y las partículas de grafito son de carácter rectilíneo y en el caso de curvarse los planos de grafito terminan en la interfase manteniendo la orientación sin doblarse de la misma forma que la interfase, tal y como puede observarse en la micrografía c) de la figura x.

- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$

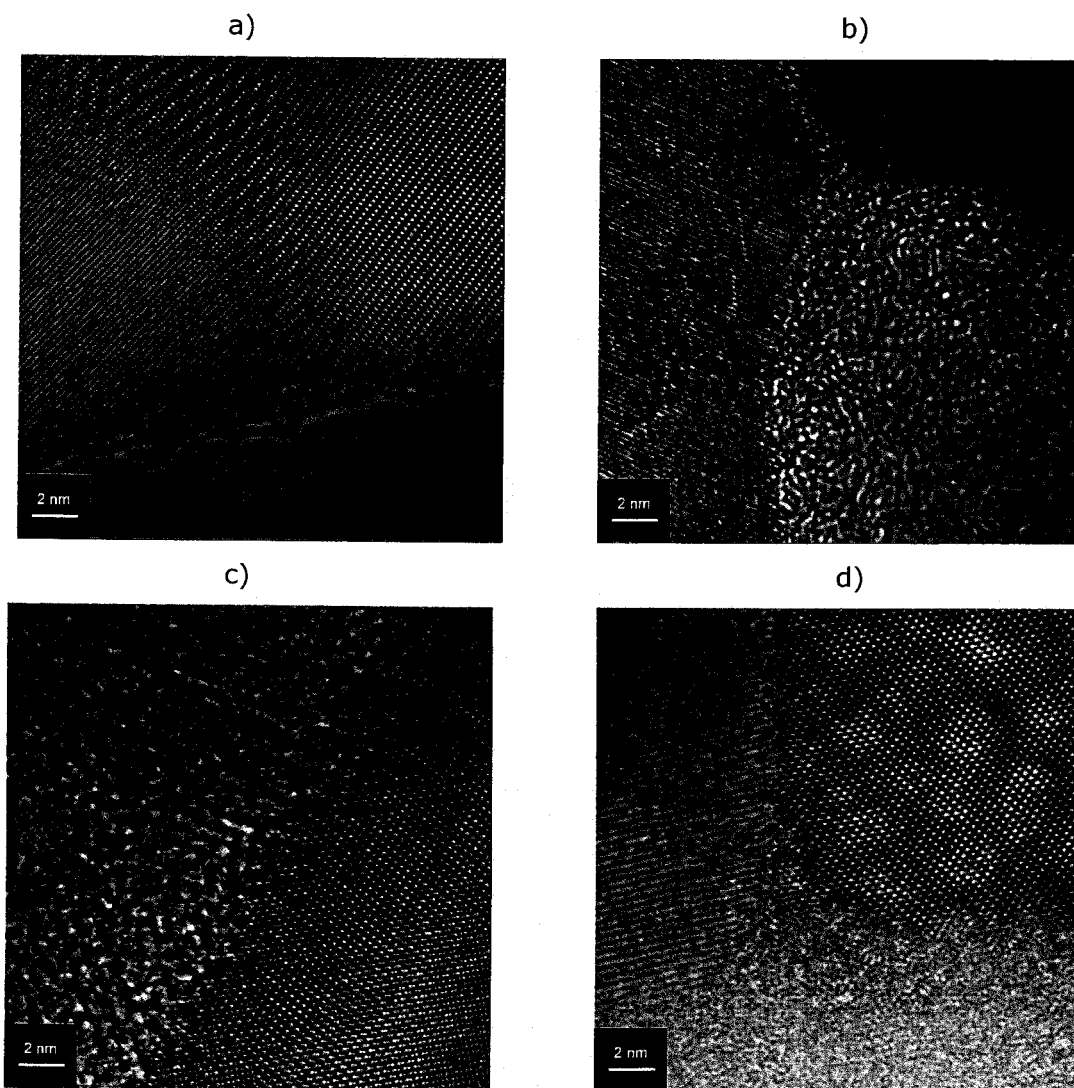


Figura 26. Micrografías de HRTEM de la muestra de Al₂O₃/SWNT sin deformar: a) interfase Al₂O₃- Al₂O₃; b) interfase Al₂O₃-SWNT; c) interfase Al₂O₃-SWNT; d) punto triple

a)

b)

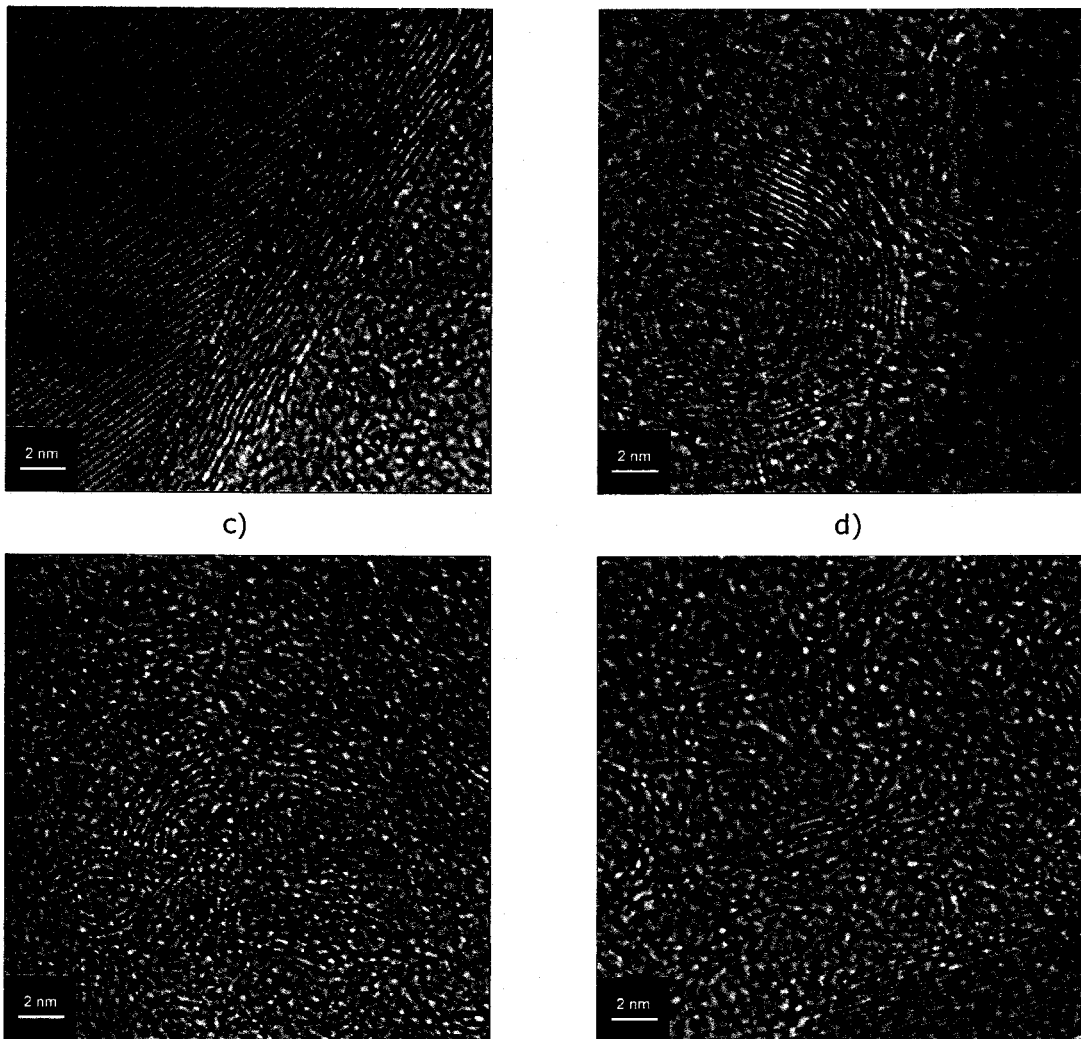
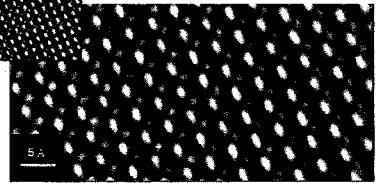
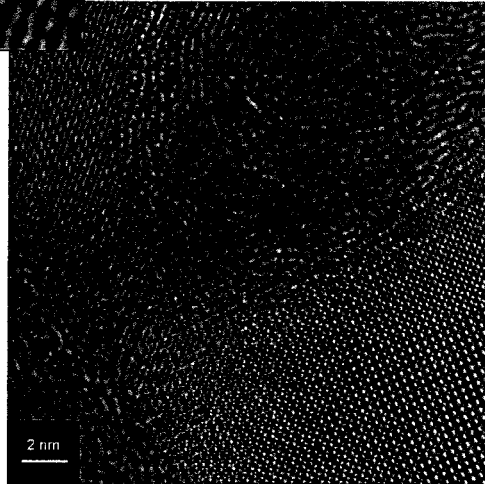
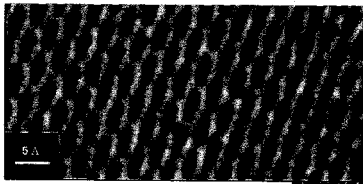


Figura 27. Micrografías de HRTEM de la muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$ deformada: a) interfase $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SWNT}$; b) Fase SWNT; c) Fase SWNT; d) Fase SWNT

En la micrografía b) de la figura x, queda reflejada una subjunta de grano, es decir, dos granos con una orientación ligeramente distinta debido a la distorsión producida por un apilamiento de dislocaciones. A partir de una análisis de superposición de Moiré mediante contraste de fase se obtiene la imagen c) en la que queda reflejado dicho fenómeno con mayor claridad. Dichas dislocaciones se corresponden a las observadas en la micrografía c) de la figura x mediante TEM.

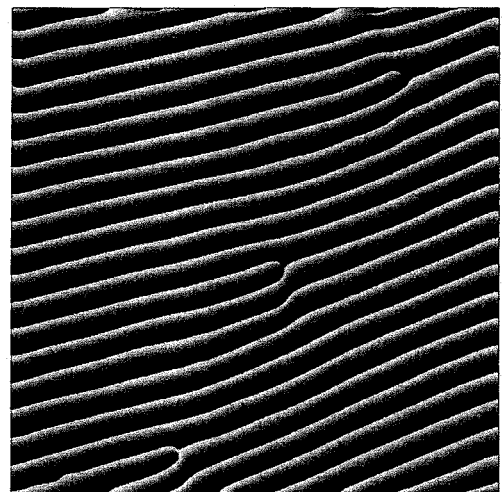
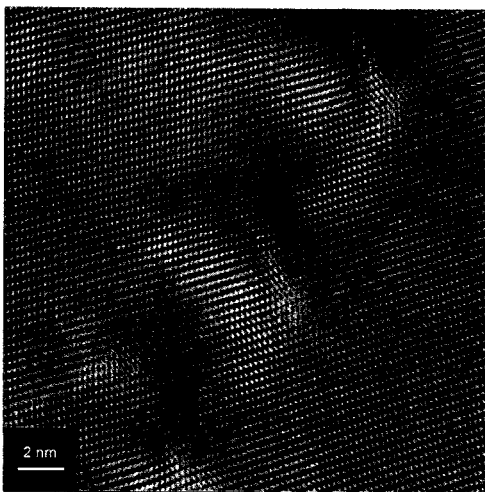
- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$

a)



b)

c)



d)

e)

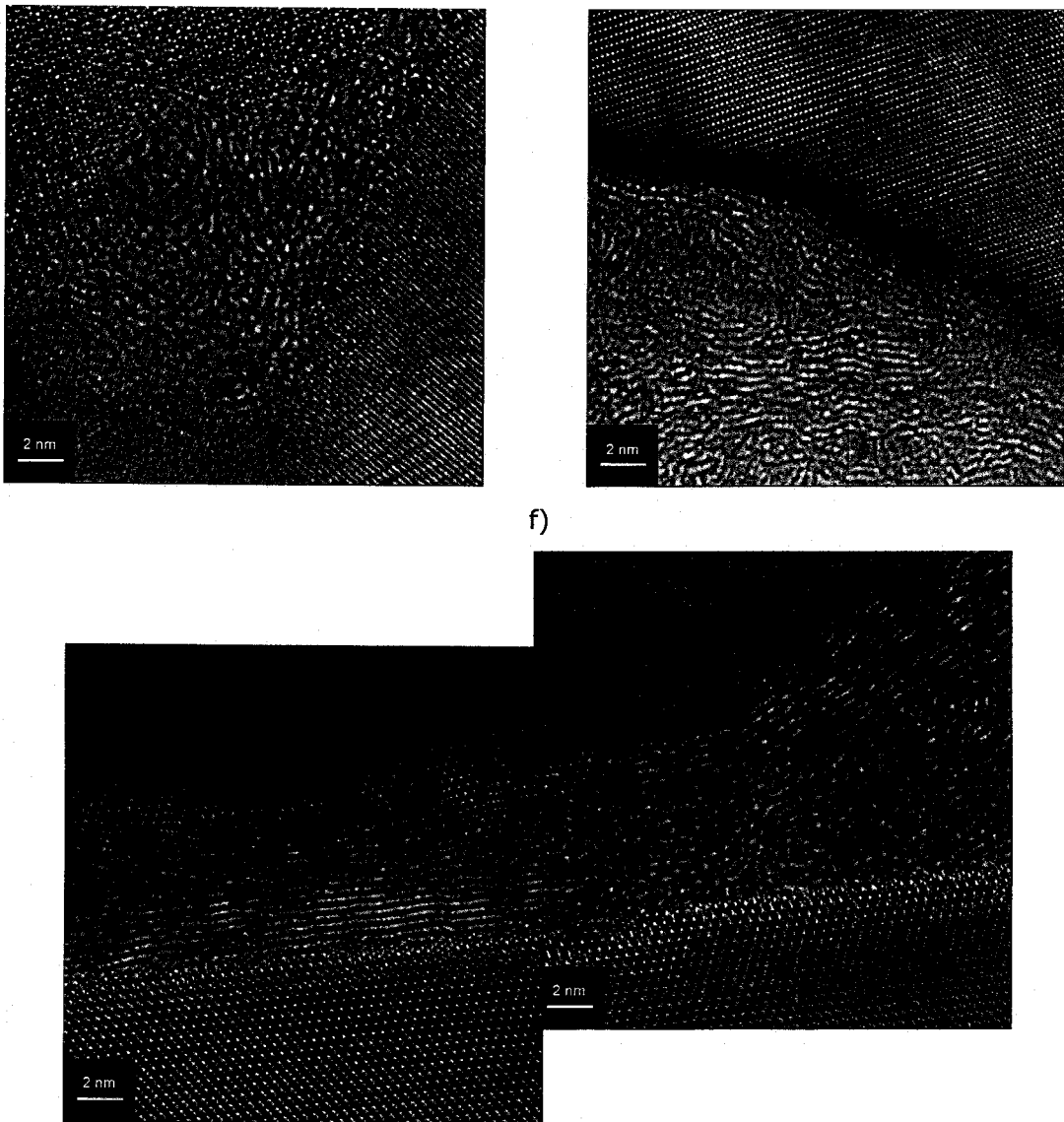


Figura 28. Micrografías de HRTEM de la muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$ sin deformar:

- a) interfase Al_2O_3 - Al_2O_3 y Al_2O_3 -TSWNT con ampliación de la red cristalina de Al_2O_3 ; b) subjunta de grano; c) simulación mediante contraste de fase y construcción de Moire de b); d) punto triple;
- e) interfase Al_2O_3 -TSWNT; f) interfase Al_2O_3 -TSWNT

a)

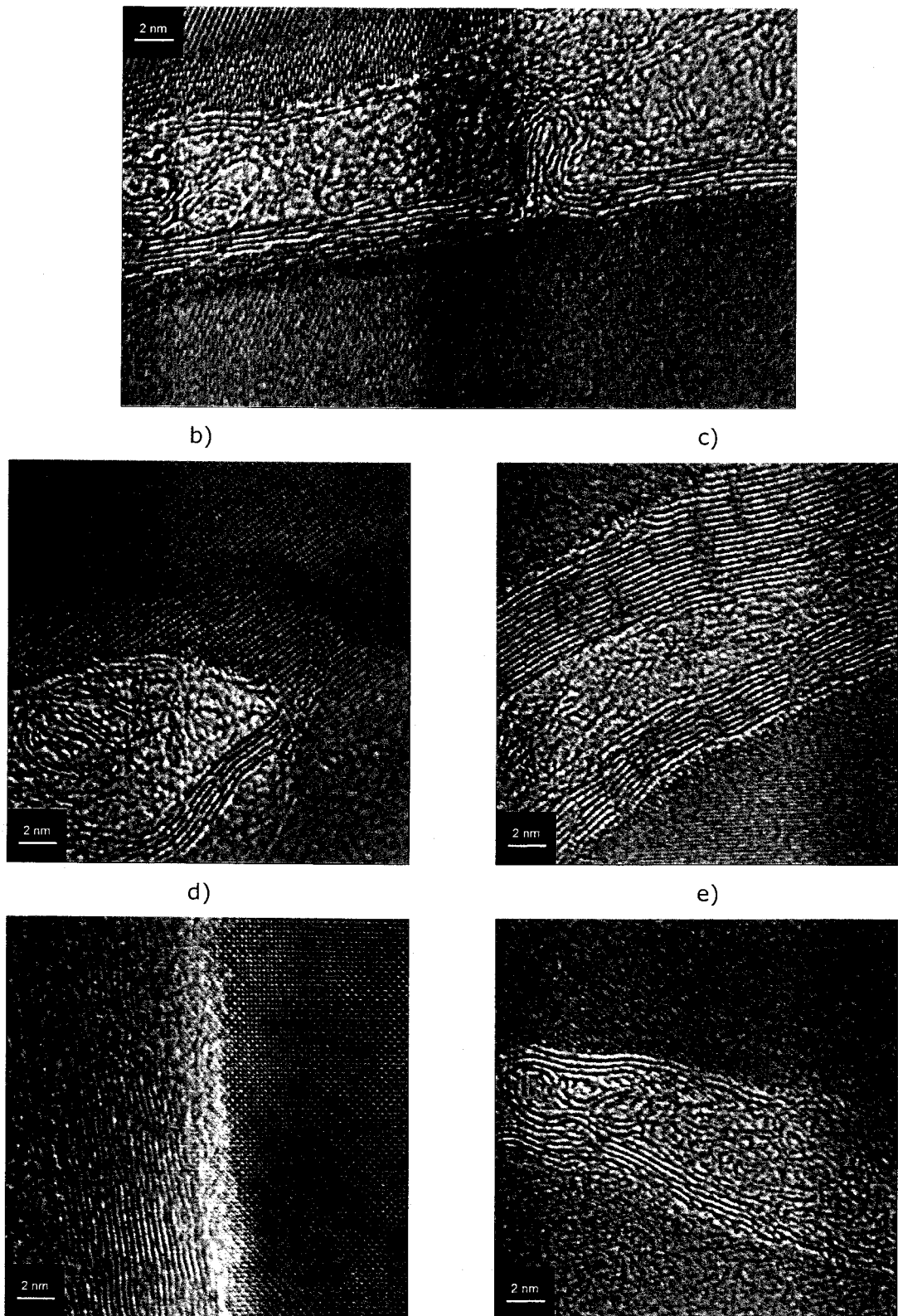


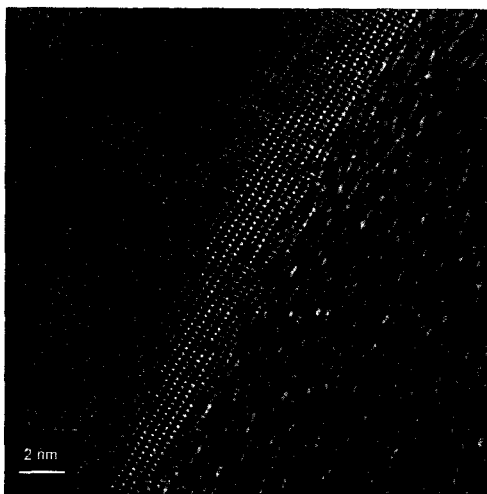
Figura 29. Micrografías de HRTEM de la muestra de Al₂O₃/TSWNT deformada:
a) interfase Al₂O₃-TSWNT; b) interfase Al₂O₃-TSWNT; c) interfase Al₂O₃-TSWNT;
d) interfase Al₂O₃-TSWNT; e) interfase Al₂O₃-TSWNT

Un problema añadido a la interpretación de las micrografías, es el debido al bombardeo de las muestras con iones para su adelgazamiento, dicho bombardeo provoca que las regiones de grafito o nanotubos que se encuentren en el borde del agujero creado durante el adelgazamiento sean amorfas y por lo tanto no den información útil sobre dichas fases, conforme vas adentrándote en la muestra la amorfización es menor pero también es mayor el espesor de la muestra por lo que se pierde nitidez en las micrografías siendo más difícil encontrar una región que te de una información útil y a la vez que sea lo suficientemente delgada para su observación mediante HRTEM, dicho efecto puede observarse en las micrografías c), a) y d) de la figura x, conforme se pierde nitidez en la red de Al_2O_3 se observan menos daños en la fase de grafito. También se produce daño por el tiempo en que una determinada región esté expuesto al haz de electrones antes de tomarse la micrografía.

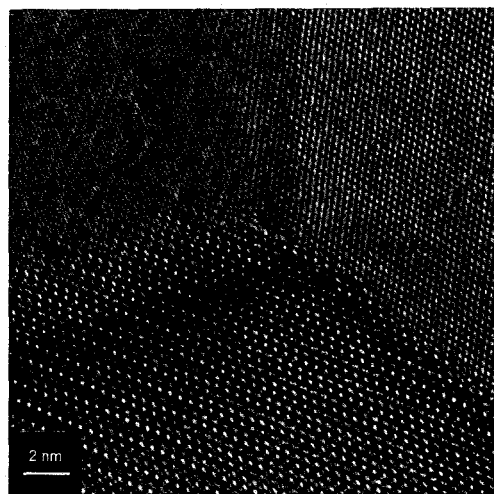
- Al_2O_3 /Grafito

a)

b)



c)



d)

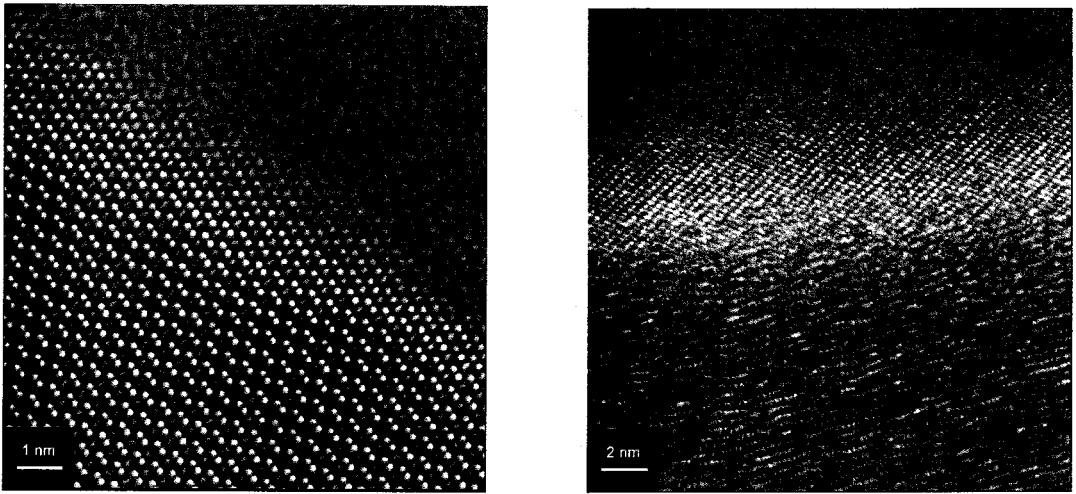


Figura 30. Micrografías de HRTEM de la muestra de Al₂O₃/Grafito sin deformar: a) interfase Al₂O₃-grafito; b) punto triple; c) interfase Al₂O₃-grafito; d) interfase Al₂O₃-grafito

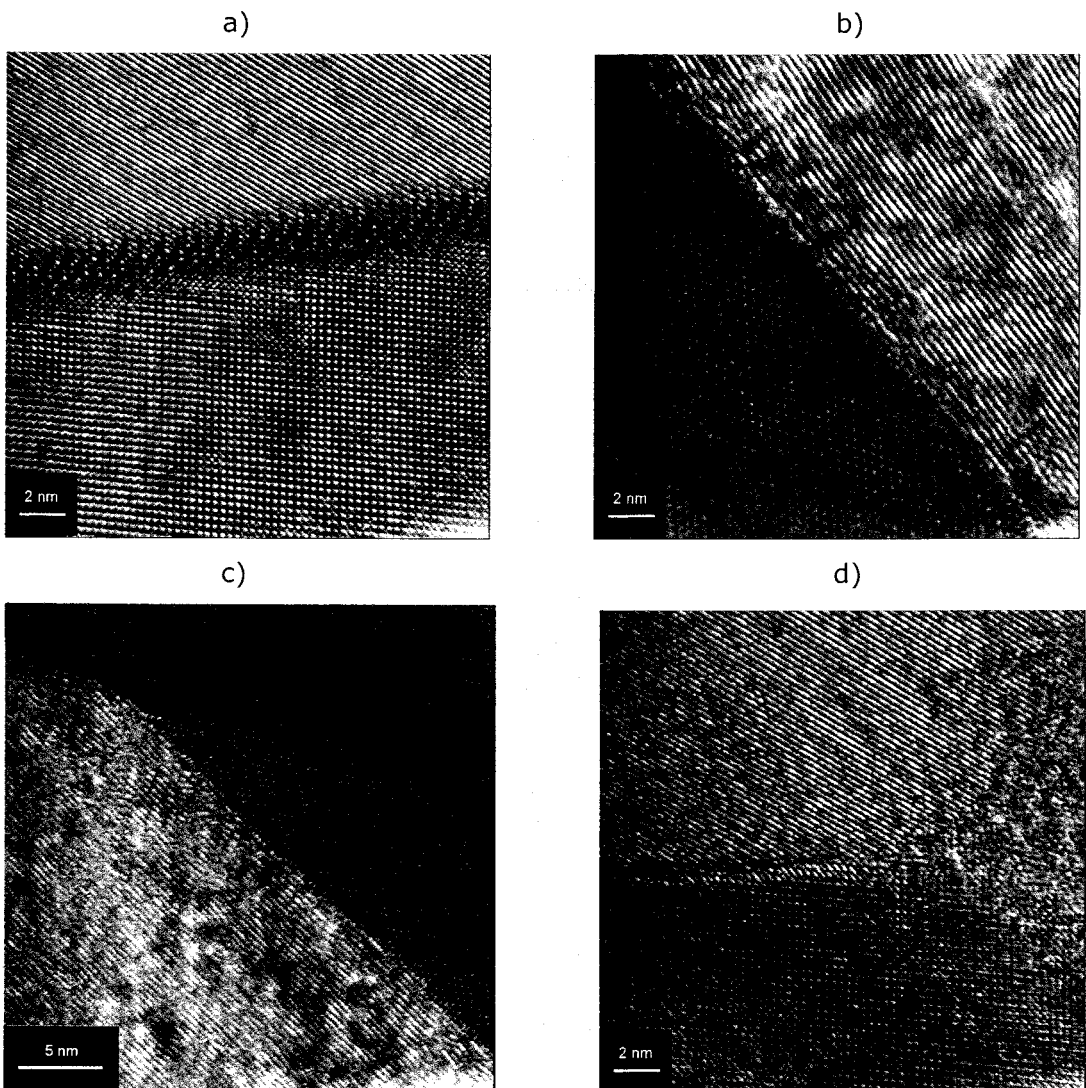


Figura 31. Micrografías de HRTEM de la muestra de Al_2O_3 /Grafito deformada: a) interfase Al_2O_3 - Al_2O_3 ; b) interfase Al_2O_3 -grafito; c) interfase Al_2O_3 -grafito; d) punto triple

El estudio mediante HRTEM nos ha permitido observar las uniones entre las distintas fases presentes en nuestros materiales y sus principales características para una correcta caracterización, solo faltaría el uso de un microscopio electrónico de ultra alta resolución de transmisión, con una resolución inferior a 1 Å, de forma que se puedan resolver estructuras atómicas para estudiar las relaciones de vecindad en las interfaces alúmina/carbón para el estudio de la formación de posibles carburos de aluminio, tanto durante la sinterización mediante SPS como la deformación.

3.4.- Análisis químico

3.4.1.- Análisis mediante EDX

Con el objeto de determinar la distribución de los nanotubos o partículas de grafito en la matriz de alúmina, resulta muy útil realizar un análisis químico mediante TEM, de esta manera se podrá determinar, la inexistencia de carbono en el interior de los granos de alúmina o inexistencia de oxígeno y aluminio en el interior de los nanotubos o partículas de grafito, antes y después de la deformación.

La principal ventaja de utilizar esta técnica implementada en un microscopio electrónico de transmisión reside en la variedad de análisis que se pueden realizar, pero lo más útil es la posibilidad de ver los elementos presentes de forma puntual, a partir de la utilización de un haz de 1.4 nm de diámetro, o de realizar un barrido en cualquier dirección con la posibilidad de ver el cambio en la concentración de los elementos presentes en la muestra. Estos dos puntos son los estudiados en todas y cada una de las muestras.

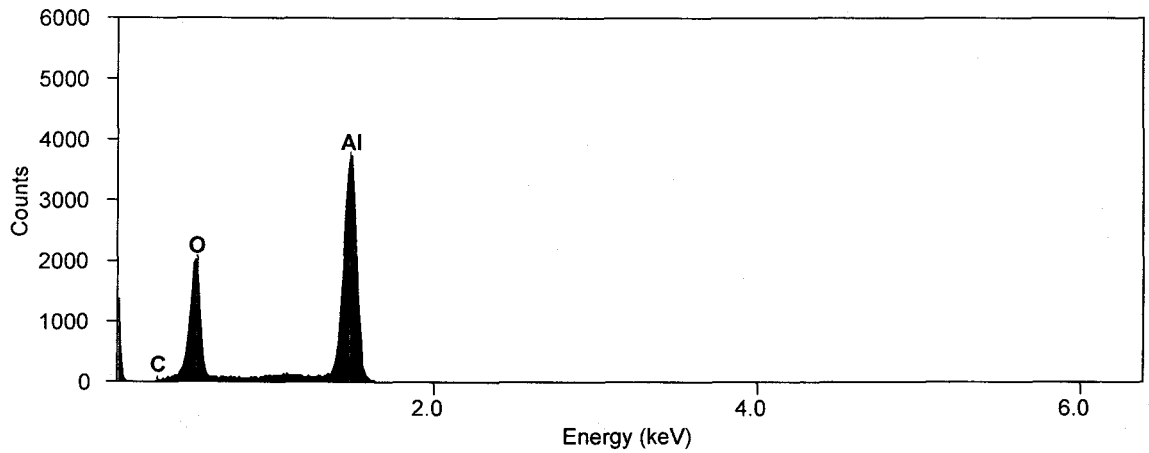


Figura 32. Espectro de energías de la muestra Al_2O_3 /Grafito, obtenido mediante EDX en TEM, situando el haz de electrones en el centro de un grano de Al_2O_3 .

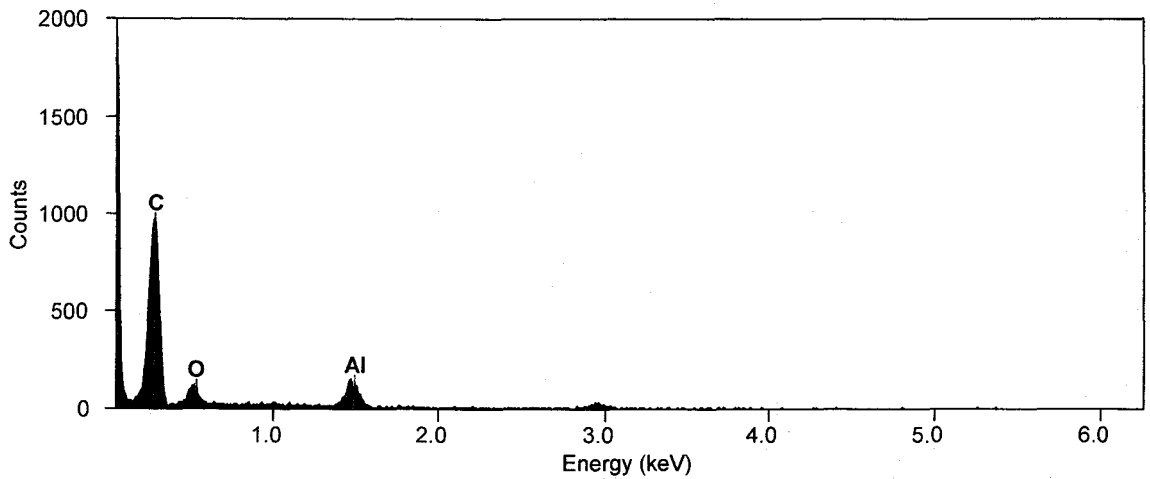


Figura 33. Espectro de energías de la muestra Al_2O_3 /Grafito, obtenido mediante EDX en TEM, situando el haz de electrones en el centro de una partícula de grafito.

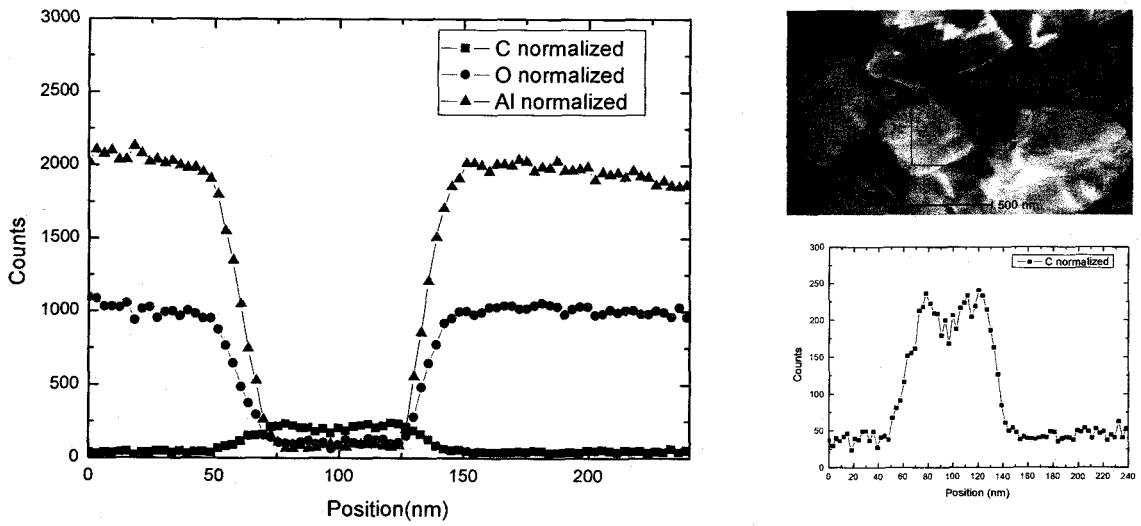


Figura 34. Perfil de concentración entre dos granos en contacto con nanotubos de carbono en una muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$: a) y c) el nº de cuentas en función de la posición te da información sobre la concentración; b) micrografía del perfil seleccionado

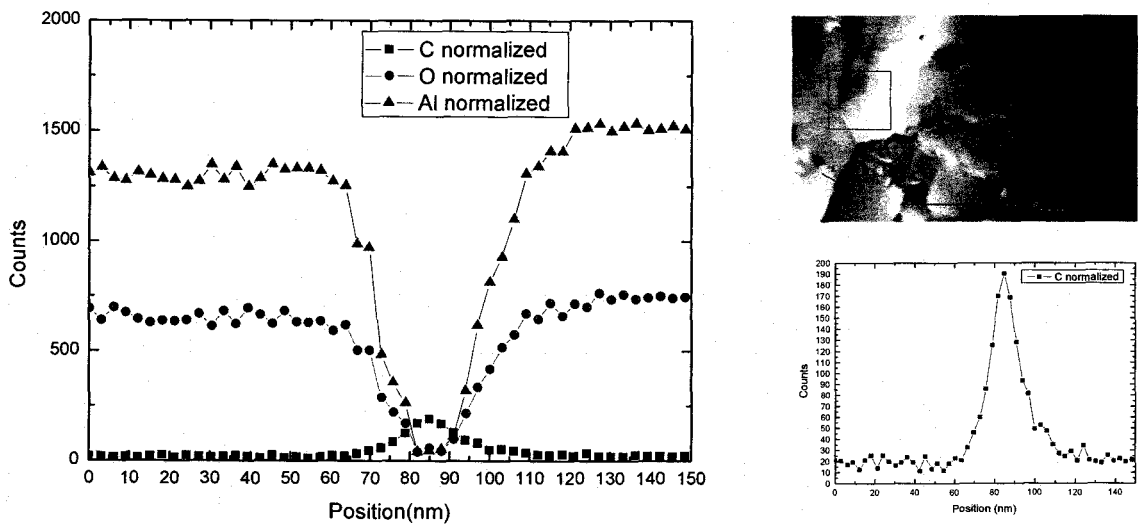


Figura 35. Perfil de concentración entre dos granos en contacto con nanotubos de carbono en una muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$: a) y c) el nº de cuentas en función de la posición te da información sobre la concentración; b) micrografía del perfil seleccionado

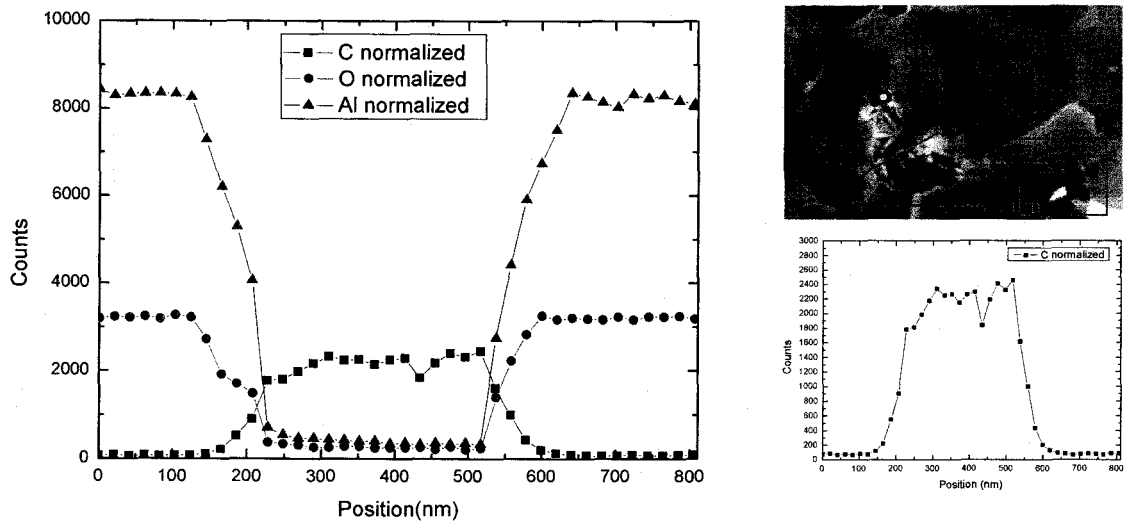


Figura 36. Perfil de concentración entre dos granos en contacto con una partícula de grafito en una muestra de Al_2O_3 /Grafito: a) y c) el nº de cuentas en función de la posición te da información sobre la concentración; b) micrografía del perfil seleccionado

Mediante EDX se ha caracterizado la diferente composición química de cada una de las fases presentes en el material, observándose de forma cualitativa la transición entre dichas fases, dada la dispersión que sufre el haz de electrones en la muestra y la vibración del mismo durante el tiempo de medición del espectro en cada uno de los puntos, estos hechos limitan la resolución espacial de dicha técnica para determinar, por ejemplo, el espesor de cada una de las fases, resultando mucho más útil el uso de PEELS como veremos a continuación.

3.4.2.- Análisis mediante PEELS

Dado que la técnica de EDX no es muy recomendable para la observación de los elementos ligeros, como es el carbono, es necesaria la utilización de una técnica analítica que sea más eficiente para detectar elementos ligeros. Este es el caso de PEELS, ya que para elementos ligeros la probabilidad de excitar electrones de las capas internas y que estos emitan rayos X al desexcitarse es baja para un haz de electrones acelerado mediante 200keV, sin embargo la probabilidad de arrancar electrones es alta, por lo que el empleo de PEELS para detectar elementos ligeros es mas adecuado.

A partir de esta técnica pueden obtenerse mapas de contraste, de los elementos que se quieran estudiar, proporcionándonos información sobre la concentración de dicho elemento en las diferentes zonas de la muestra. Para obtener las imágenes se trabaja con un filtro de energía que permite el paso exclusivamente de los electrones con un rango de energía, o ventana energética, que nosotros hayamos seleccionado, de esta manera se pueden obtener imágenes cuyo contraste se asocia a la concentración de un elemento con un pico energético perfectamente definido en el interior de dicha ventana.

Esta técnica resulta útil cuando se tiene una variación apreciable en la concentración de determinados elementos presentes en la muestra, de forma que se puedan obtener imágenes con un buen contraste. Cuanto mayor es la claridad en una determinada región, mayor es la concentración del elemento analizado. Dado que la imagen se forma a partir de concentraciones, es importante tener en cuenta el espesor de cada una de las regiones de la muestra, por lo que un mapa de espesor es imprescindible para determinar si el efecto de variación en la concentración de un determinado elemento se debe al cambio de espesor o a cualquier otra fenomenología presente en el material, como por ejemplo puede ser la segregación de un elemento en las fronteras de grano.

Se analizaron todas las muestras mediante PEELS, antes y después de deformar, utilizando una apertura de 2.5 mm, una resolución de 0.3 eV/píxel y una ventana energética de 20 eV.

El interés principal se encuentra en determinar la distribución de nanotubos de carbono en las muestras, pero se obtuvieron también mapas de oxígeno, dado que ambos mapas deben de ser complementarios. En las micrografías obtenidas se observa como en las zonas donde hay carbono, no hay oxígeno y viceversa, lo cual indica que las fases de alúmina, nanotubos y partículas de grafito no se mezclan la una con la otra durante el proceso de sinterización o de deformación, ambos a alta temperatura.

El principal interés de esta técnica es la observación directa de la dispersión de los nanotubos en las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$, comprobándose como en las muestras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$ se observan nanotubos en las regiones

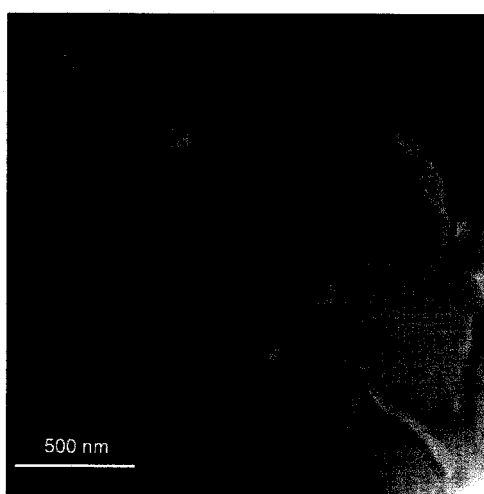
donde existe una aglomeración considerable de los mismos, habiendo numerosos granos que no están en contacto con los nanotubos y siendo mucha la superficie de los granos de alúmina que no está en contacto con los nanotubos. Por el contrario, la muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$ presenta una dispersión mucho mejor estando prácticamente todos los granos en contacto con nanotubos y recorriendo estos casi la totalidad de la superficie de los mismos, siendo de gran ayuda junto a la foto TEM para una correcta medición del tamaño de grano en dicha muestra.

A partir de los mapas de carbono se puede realizar un estudio sobre el espesor de la fase de nanotubos, como se desprende de las figuras, también es posible realizar un estudio sobre la fracción de granos en contacto con nanotubos de carbono y la fracción superficial de los mismos que está en contacto. Se encontró que con la resolución utilizada para desarrollar este trabajo, el límite de detección de esta técnica es de 8 nm, límite más que suficiente para ser complementado por las micrografías de HRTEM.

No se observó ningún tipo de cambio microestructural durante la deformación, desde el punto de vista de la dispersión de los nanotubos de carbono, en ninguna de las muestras estudiadas mediante PEELS.

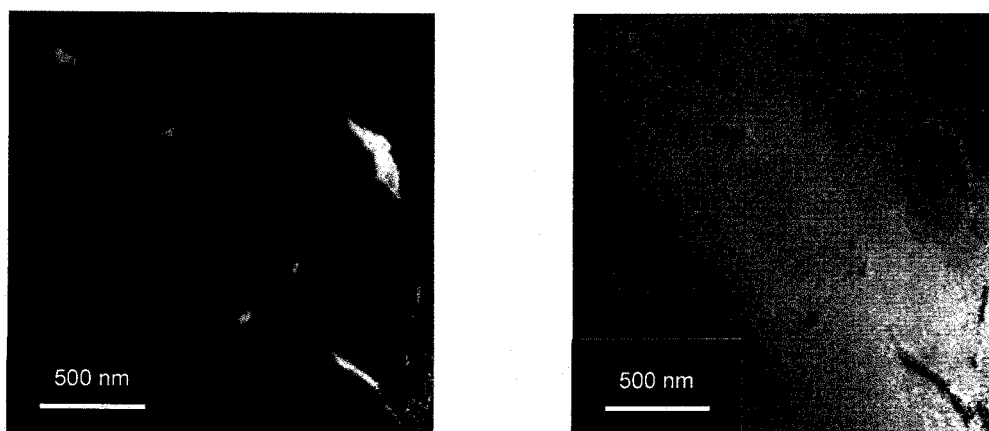
- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$

a)

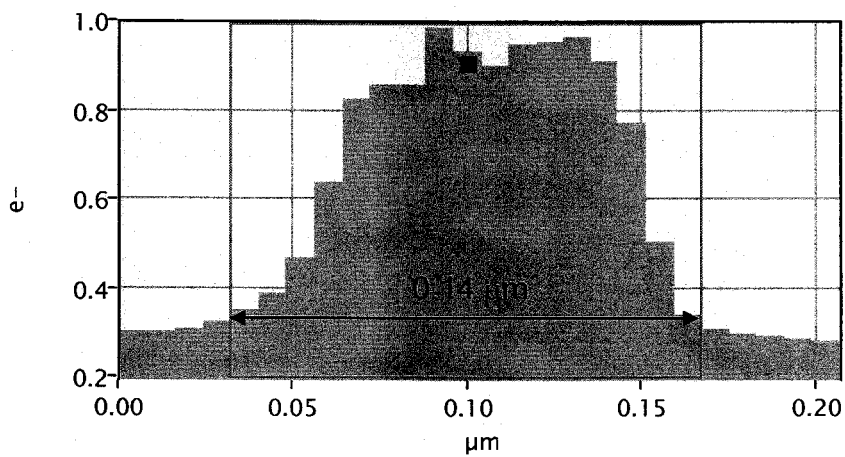


b)

c)



d)



e)

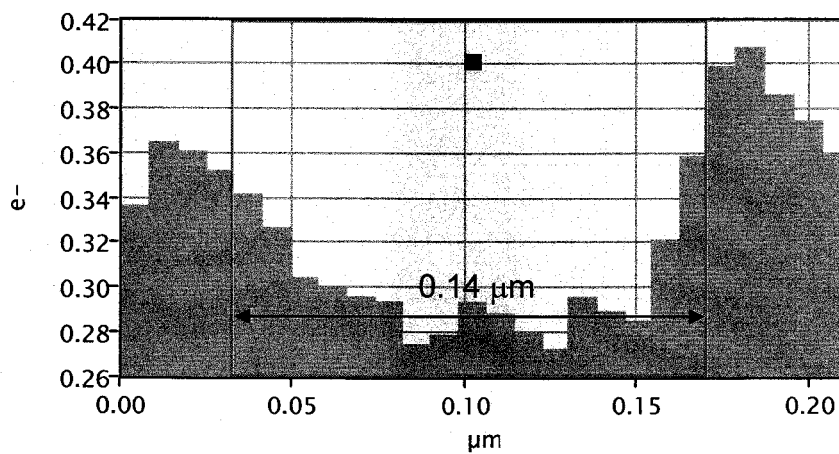


Figura 37. Muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$ sin deformar: a) Imagen TEM; b) Imagen de contraste de carbono; c) Imagen de contraste de oxígeno; d) concentración de carbono a lo largo de la línea seleccionada en b); e) concentración de oxígeno a lo largo de la línea seleccionada en c).

a)

b)

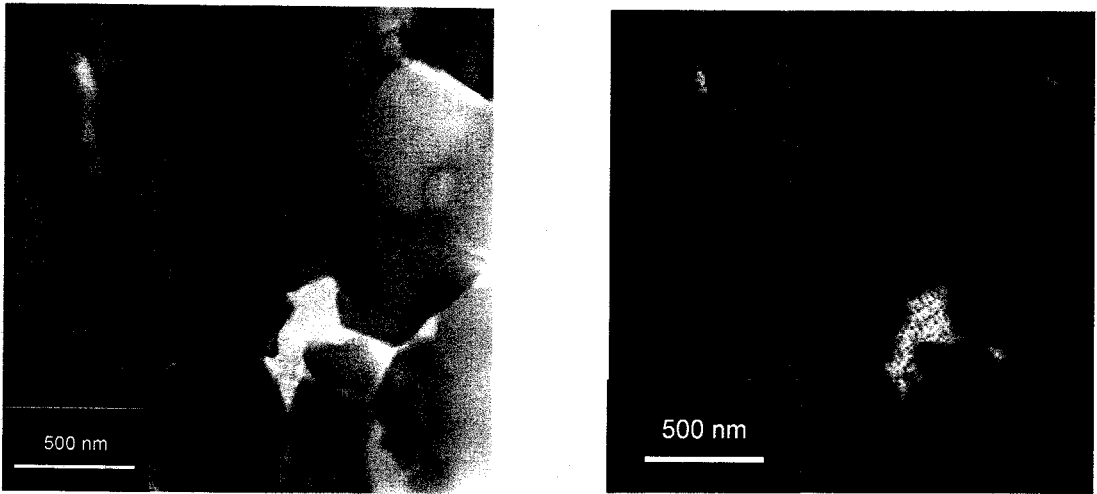
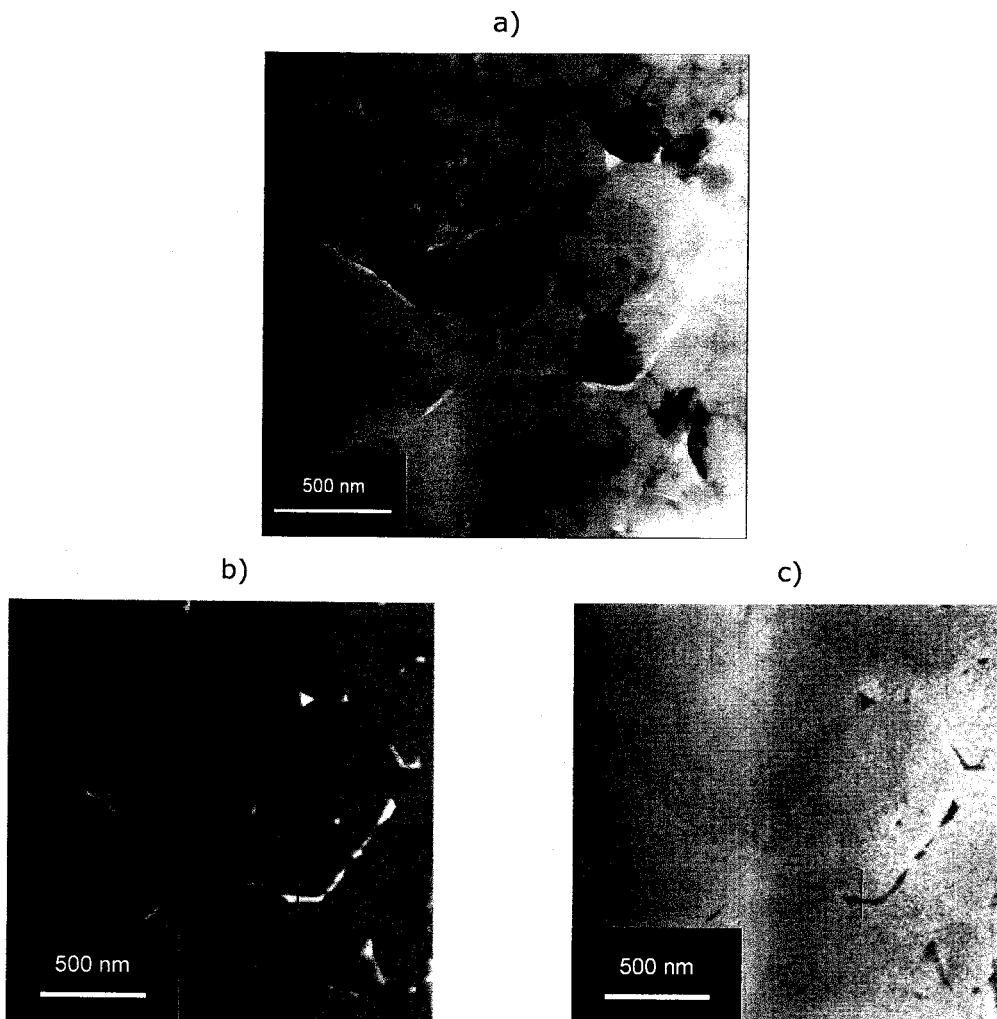


Figura 38. Muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SWNT}$ deformada a 1350°C : a) Imagen TEM; b) Imagen de contraste de carbono

- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$



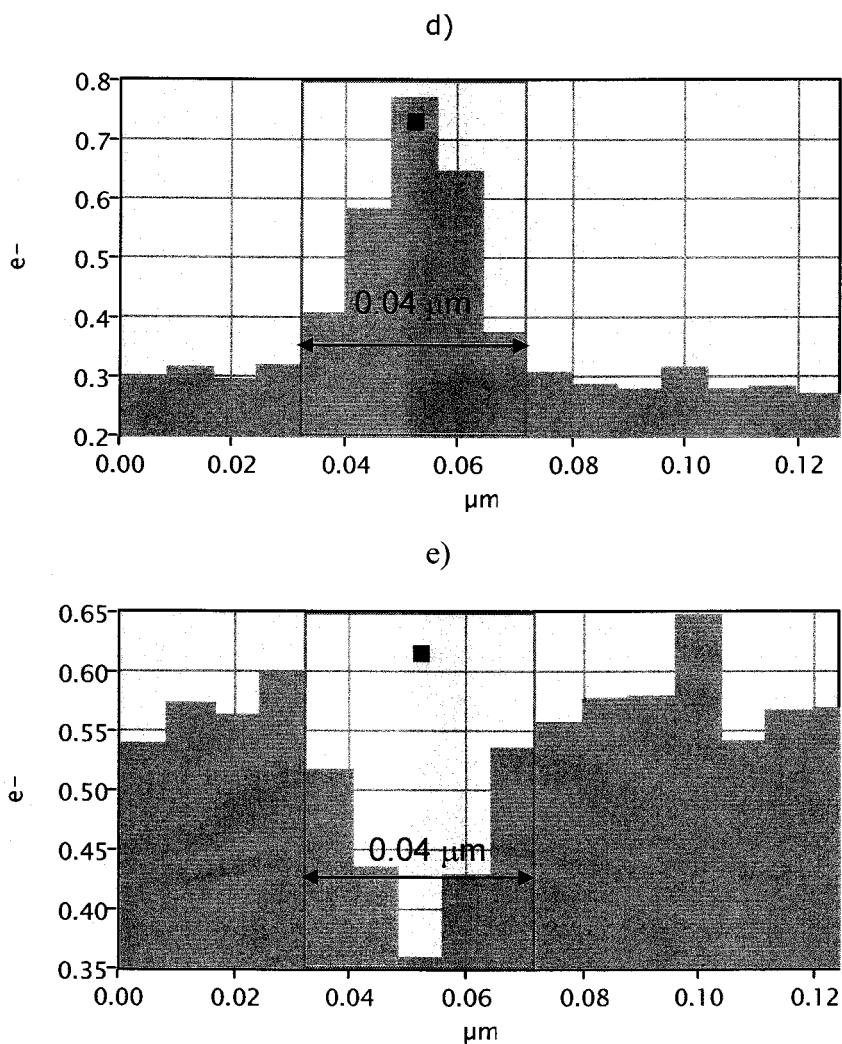


Figura 39. Muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$ sin deformar: a) Imagen TEM; b) Imagen de contraste de carbono; c) Imagen de contraste de oxígeno; d) concentración de carbono a lo largo de la línea seleccionada en b); e) concentración de oxígeno a lo largo de la línea seleccionada en c).

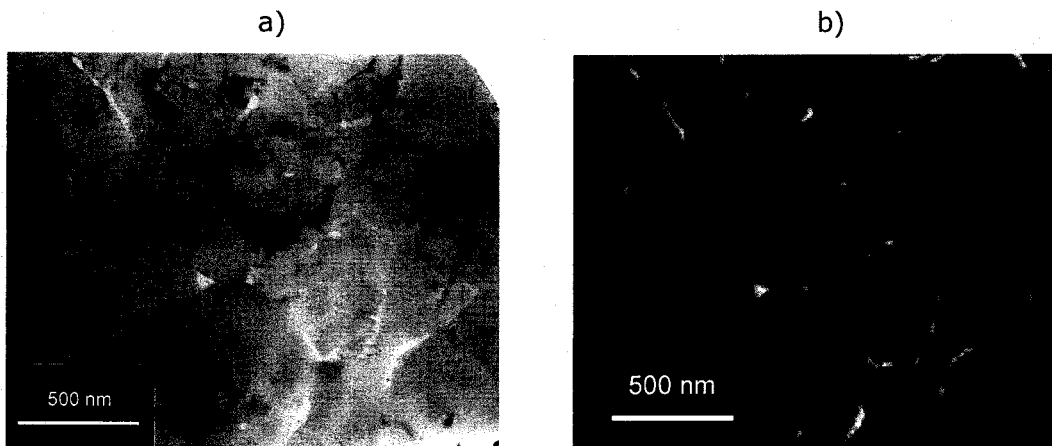


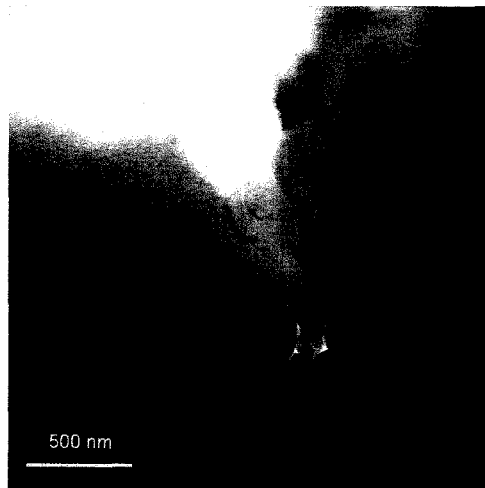
Figura 40. Muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TSWNT}$ deformada a 1350°C : a) Imagen TEM;

b) Imagen de contraste de carbono

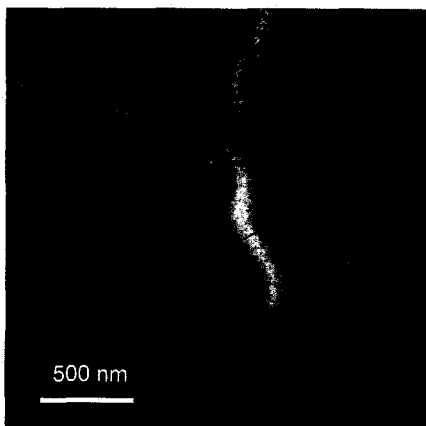
El estudio de PEELS puede extenderse al material de Al_2O_3 /Grafito, no siendo imprescindible dado que el tamaño de las partículas de grafito es lo suficientemente grande para ser observado sin ningún tipo de problema mediante TEM.

- Al_2O_3 /Grafito

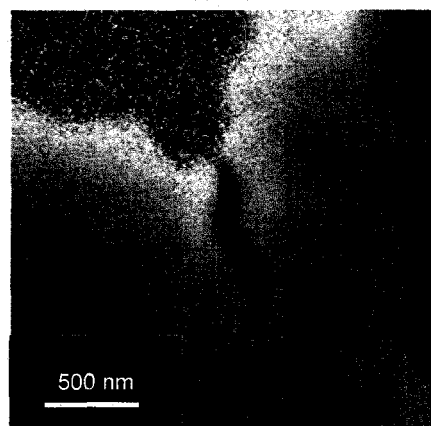
a)



b)



c)



d)

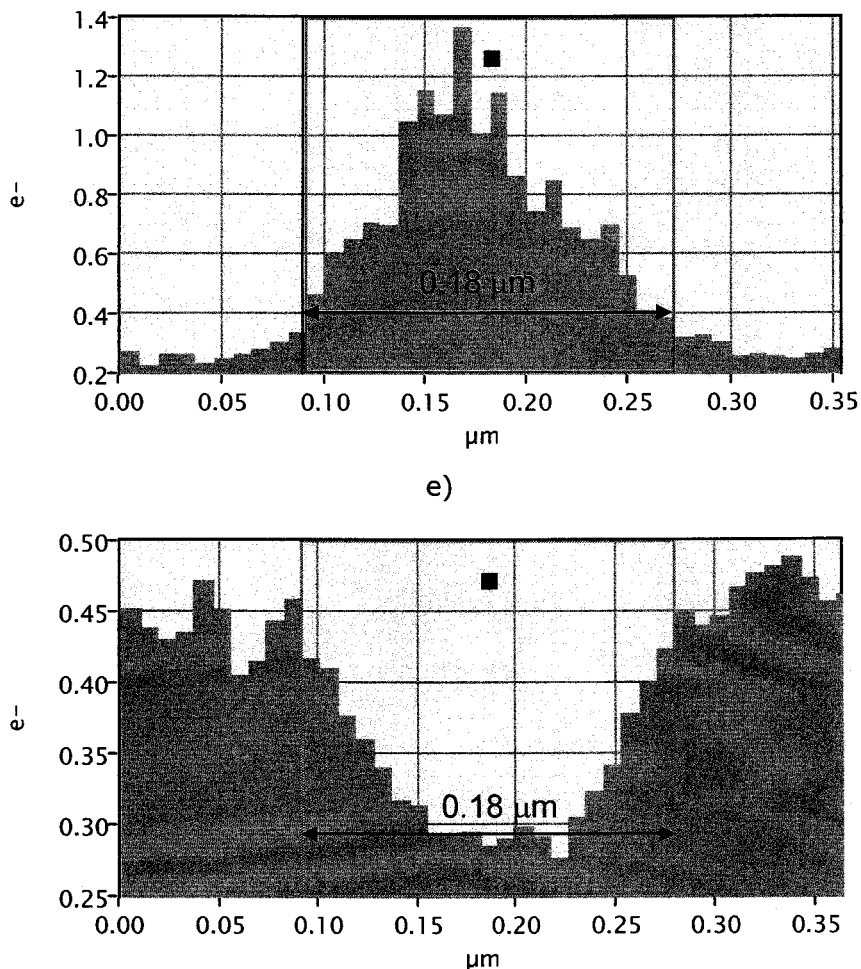


Figura 41. Muestra de Al₂O₃/Grafito sin deformar: a) Imagen TEM; b) Imagen de contraste de carbono; c) Imagen de contraste de oxígeno; d) concentración de carbono a lo largo de la línea seleccionada en b); e) concentración de oxígeno a lo largo de la línea seleccionada en c).

El espesor de la capa de nanotubos en cada una de las muestras de Al₂O₃/SWNTy Al₂O₃/TSWNT es presentado en la siguiente tabla, habiéndose realizado el estudio a partir la complementación de los resultados obtenidos por las diferentes técnicas empleadas. Así mediante TEM se puede obtener una cota superior de dicho valor y mediante HRTEM un valor de la cota inferior, utilizándose PEELS para aquellos casos en los que mediante HRTEM no sea útil debido a que la fase que quieres cuantificar no sea lo suficientemente pequeña como en el caso de la muestra de Al₂O₃/SWNT.

Muestra	HRTEM (nm)	PEELS (nm)	TEM (μm)	Espesor
---------	------------	------------	----------	---------

Al ₂ O ₃ /SWNT	-	24<d<260	d<1.5	24 nm<d<1.5 μm
Al ₂ O ₃ /TSWNT	d>2	8<d<81	d<0.2	2 nm<d<0.2 μm

Tabla 4. Tabla de espesores medidos para la fase de nanotubos por las diferentes técnicas estudiadas

A partir de las imágenes de PEELS se ha realizado un estudio sobre la fracción de granos en contacto con nanotubos, la fracción lineal del perímetro de granos de Al₂O₃ en contacto con nanotubos, y a partir de este último valor se obtuvo la fracción superficial de superficie de granos de Al₂O₃ en contacto con nanotubos, en la tabla 5 se muestran los resultados para las diferentes muestras estudiadas. Estos resultados están en buen acuerdo con las superficies de fractura observadas mediante SEM en la caracterización previa del material.

	Fracción nanotubos	Fracción lineal	Fracción superficial
Al ₂ O ₃ /SWNT	0.84±0.08	0.26±0.03	0.07±0.01
Al ₂ O ₃ /TSWNT	0.99±0.05	0.81±0.05	0.66±0.08

Tabla 5. Tabla de la fracción de nanotubos en contacto con granos de Al₂O₃ y de la fracción lineal y superficial de nanotubos en contacto con granos de Al₂O₃ para las diferentes muestras estudiadas.

Las figuras 42 y 43, muestran los histogramas de la fracción lineal del perímetro de granos de Al₂O₃ en contacto con nanotubos, observándose una gran diferencia por el efecto de la dispersión de los nanotubos en las diferentes muestras.

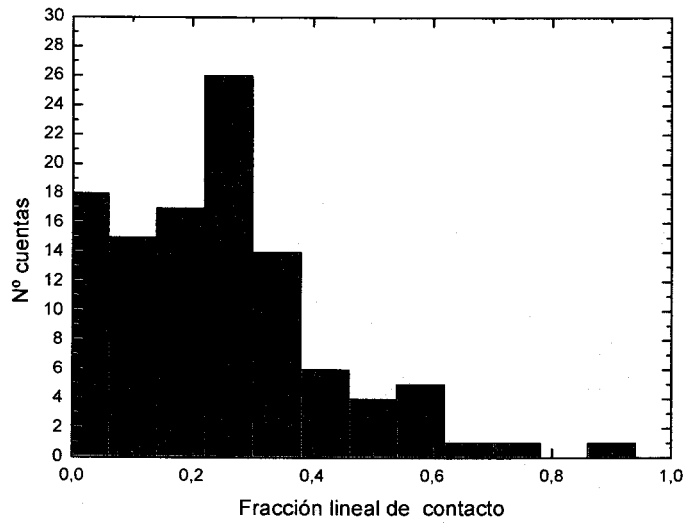


Figura 42. Fracción lineal del perímetro de granos de Al₂O₃ en contacto con nanotubos en la muestra de Al₂O₃/SWNT

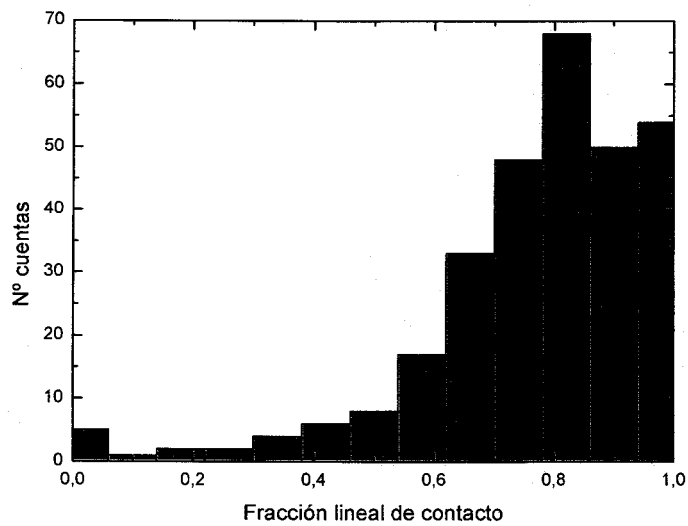


Figura 43. Fracción lineal del perímetro de granos de Al₂O₃ en contacto con nanotubos en la muestra de Al₂O₃/SWNT



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el tribunal en el día de la fecha, integrado por los abajo firmantes, para evaluar la tesis doctoral de D. EDGOWITZ BAOATA SOLVÁS titulada *consideracions acerca del papel de la familia de grano en la pléyides de las pedunculadas de castaños*, ha acordado otorgarle la calificación de **SOBRESALIENTE CON LAUDE POR UNANIMIDAD**.

Sevilla, a 23 de DICIEMBRE de 2008

Vocal,

Presidente,

Vocal,

Secretario,

Vocal,

Doctorando,