



## **PROPIEDADES MECÁNICAS A BAJAS Y ALTAS TEMPERATURAS DEL ÓXIDO DE ERBIO**

Tesis doctoral presentado por:

**Elmer Antonio Mamani Calcina**

Para optar el grado de Doctor

**UNIVERSIDAD DE SEVILLA**

Especialidad: Ciencia y Tecnología de Nuevos Materiales

y

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN DE AREQUIPA**

Especialidad: Ingeniería de Procesos

Director: Prof. Dr. Manuel Jiménez Melendo  
Universidad de Sevilla, España.

Director: Prof. Dr. Alejandro Silva Vela  
Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Perú.

**Arequipa  
2021**



## RESUMEN

Se han investigado las propiedades mecánicas del óxido de erbio ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) a temperatura ambiente y a altas temperaturas; existe un número muy escaso de estudios relativos al comportamiento mecánico de la erbia a bajas temperaturas, y ninguno a temperaturas elevadas. Para ello, se han preparado muestras sinterizadas a partir de polvo comercial de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  con una pureza del 99.9%. Tras la molienda y compactación del polvo, se sinterizó a 1500 °C en aire durante 10 h, obteniendo una densidad relativa del 95%. Las observaciones microestructurales muestran una distribución de granos equiaxiada y muy fina, con un tamaño de grano medio de 0.25  $\mu\text{m}$ . Se han realizado ensayos de calorimetría diferencial de barrido y de termogravimetría sobre el compuesto sinterizado para determinar su estabilidad térmica y estructural desde temperatura ambiente hasta 1400 °C bajo diferentes ambientes (oxidante, inerte y reductor). Se han realizado ensayos mecánicos a temperatura ambiente para determinar su microdureza Vickers y Bercovich, tenacidad a la fractura y módulo de Young. Las propiedades mecánicas a alta temperatura se han determinado por ensayos de compresión a velocidad de deformación constante ( $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  y  $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) a temperaturas entre 1200 y 1300 °C. En este intervalo de sollicitación se ha observado una transición frágil-dúctil. En el régimen de ductilidad se han determinado el exponente de tensión y la energía de activación de fluencia, que caracterizan el mecanismo de deformación plástica. Finalmente se han realizado simulaciones por el método de elementos finitos del comportamiento en fluencia del compuesto, que se han comparado con los resultados experimentales. Las distintas propiedades medidas del óxido de erbio se han comparado con las de otros materiales mediante los diagramas de Ashby.

Palabras clave: óxido de erbio, microestructura, propiedades mecánicas, microdureza, fluencia

## ABSTRACT

The mechanical properties of erbium oxide ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) have been investigated at room and high temperatures; at present, there are no studies that address the creep behavior of erbia at elevated temperatures, and the studies at low temperatures are very scarce. To this end, sintered samples have been prepared from commercial  $\text{Er}_2\text{O}_3$  powder with a purity of 99.9%. After grinding and compacting the powder, it was sintered at  $1500^\circ\text{C}$  in air for 10 h, obtaining a relative density of 95%. Microstructural observations show a very fine and equiaxed grain distribution, with a mean grain size of  $0.25\ \mu\text{m}$ . Differential scanning calorimetry and thermogravimetry tests have been carried out on the sintered compound to determine its thermal and structural stability from room temperature up to  $1400^\circ\text{C}$  under different environments (oxidizing, inert and reducing atmospheres). Mechanical tests have been carried out at room temperature to determine the Vickers and Berkovich microhardness, fracture toughness and Young's modulus. The high temperature mechanical properties have been determined by compressive tests at constant strain rate ( $1.7 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$  and  $3.3 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$ ) at temperatures between  $1200$  and  $1300^\circ\text{C}$ . In these experimental conditions, a brittle-to-ductile transition has been observed. In the ductile regime, the stress exponent and the creep activation energy have been measured, which characterize the plastic deformation mechanism. Finally, finite element simulations of the creep behavior have been carried and compared with the experimental results. The various measured properties of erbium oxide have been compared with those of other materials using Ashby diagrams.

Keywords: erbium oxide, microstructure, mechanical properties, microhardness, creep

## DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mi papá Gualberto y mi mamá Victoria que me guía desde el cielo. A mi hijo Elmercito por ser mi fuente de esfuerzo y energía.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer primeramente a mi director de tesis al Profesor Dr. Manuel Jiménez Melendo, por todo su apoyo, paciencia y ayuda constante. Su dedicación, profesionalismo y enorme generosidad, han sido fundamentales para el desarrollo de este trabajo. Me siento muy agradecido de conocer un gran profesional y una gran persona.

Agradecer también al Dr. Alejandro Silva por el apoyo constante en la ejecución del convenio de cotutela en la UNSA.

Al Dr. Javier Quispe por su apoyo y amistad, así como a todo el personal del CITIUS.

Al Departamento de Física de la Materia Condensada, por brindarme todas las facilidades y hacerme sentir como en casa el tiempo de mi permanencia en la Universidad de Sevilla.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Abundancia de elementos presentes en la corteza terrestre por cada millón de átomos de silicio [8].....	21
Figura 2. Distribución porcentual de tierras raras producidas a nivel mundial en 2018, por países .....	22
Figura 3. Tabla periódica mostrando las tierras raras pesadas y livianas .....	23
Figura 4. Clasificación de las tierras raras .....	24
Figura 5. Áreas potenciales de tierras raras en Perú: (a) localización de las zonas; (b) descripción de las zonas .....	25
Figura 6. Comparación entre las áreas prospectivas de U y REE redefinidas por elementos de quebrada y los valores geoquímicos de las mismas en muestras de roca 26	
Figura 7. Erblio en estado puro.....	27
Figura 8. Representación polimórfica del $R_2O_3$ . Esferas en rojo representan $O^{2-}$ y en azul $R^{+3}$ 28	
Figura 9. Distribución del tamaño de partícula versus tiempo de molienda.....	32
Figura 10. Efectos en la densidad con el tiempo de molienda .....	33
Figura 11. Temperatura y presión versus densidad.....	33
Figura 12. Microdureza Vickers en función de la temperatura del $Er_2O_3$ para los dos tipos diferentes de polvo, A y R .....	34
Figura 13. Tenacidad en función de la temperatura del $Er_2O_3$ para dos tipos diferentes de polvo, A y R [2].....	34
Figura 14. Propiedades del $Er_2O_3$ monocristalino en función de temperatura: (a) microdureza Vickers; (b) tenacidad a la fractura [3].....	36
Figura 15. Microfotografía por MEB del $Er_2O_3$ .....	37
Figura 16. Polvo comercial de $Er_2O_3$ .....	40
Figura 17. Sinterizado de $Er_2O_3$ .....	42
Figura 18. Respuestas posibles al medir el tamaño de partícula [26].....	43
Figura 19. Diagrama de medición del tamaño de partícula .....	43

Figura 20. Distribuciones de los tamaños de partícula de los polvos de erbia medidas en diversas condiciones en función del volumen (a) y del número de partículas (b).....	48
Figura 21. Microfotografías de MEB de $\text{Er}_2\text{O}_3$ sinterizado. ....	51
Figura 22. Distribución del (a) tamaño de grano $d$ , (b) factor de forma $F$ y (c) ángulo de orientación $\theta$ del material sinterizado. ....	52
Figura 23. Calorimetría diferencial de barrido. (a) Esquema del equipo y posición de muestra y referencia, (b) curva típica obtenida por DSC. ....	53
Figura 24. Esquema de un analizador termogravimétrico y la correspondiente curva de variación de masa frente a temperatura. ....	54
Figura 25. Perfiles de cambio de flujo de calor en $\text{Er}_2\text{O}_3$ policristalino desde temperatura ambiente hasta 1400 °C en: (a) aire, (b) nitrógeno y (c) 10% $\text{H}_2/\text{Ar}$ .....	56
Figura 26. Perfiles de termogravimetría correspondientes a $\text{Er}_2\text{O}_3$ policristalino desde temperatura ambiente hasta 1400 °C en: (a) aire, (b) nitrógeno y (c) 10% $\text{H}_2/\text{Ar}$ . ....	57
Figura 27. Distribuciones de los valores del módulo de Weibull $m$ “confiable” y “no confiable”[38]. ....	61
Figura 28. Cálculo del módulo de Weibull $m$ y de $\sigma_0$ .....	62
Figura 29. Diagrama de indentación Vickers [39] .....	62
Figura 30. Esquema de la configuración de fractura producida por indentación Vickers: (a) indentación, (b) fisura median/radial, (c) fisura Palmqvist [42] .....	64
Figura 31. Curva de carga y descarga durante un ensayo de indentación.....	66
Figura 32. Esquemas de comportamiento (a) elástico, (b) plástico, (c) elástico-plástico	67
Figura 33. Curva de carga-desplazamiento [47]. ....	68
Figura 34. Perfil de una huella producida por indentación [47]. ....	69
Figura 35. Microfotografías de MEB de microindentaciones Vickers: a) y b) cargas de 1 kg ; c) y d) cargas de 2 kg. ....	73
Figura 36. Relación entra carga y dureza Vickers. ....	73
Figura 37. Representación de Weibull y correspondiente probabilidad en función de la dureza Vickers. También se incluyen los valores del módulo de Weibull y el valor medio característico para el $\text{Er}_2\text{O}_3$ . ....	75
Figura 38. Diagrama de Ashby del $\text{Er}_2\text{O}_3$ comparando la dureza de diversos materiales cerámicos en función de la densidad (adaptado de CES EduPack®). ....	76



Figura 39. Curvas de indentación de carga/descarga en $\text{Er}_2\text{O}_3$ .....	77
Figura 40. Diagrama de Ashby del $\text{Er}_2\text{O}_3$ comparando su módulo de Young y densidad con los de otros materiales cerámicos (adaptado de CES EduPack®).....	79
Figura 41. Microfotografía por MEB de una indentación en $\text{Er}_2\text{O}_3$ con fisuras.....	80
Figura 42. Diagrama de Ashby del $\text{Er}_2\text{O}_3$ comparando su tenacidad a la fractura y densidad con los otros materiales cerámicos (adaptado de CES EduPack®). ....	82
Figura 43. Representación de un grano en un policristal sometido a tracción. Se observa el flujo de vacantes (círculos huecos) y átomos (círculos llenos) (a) a través del interior de un grano y (b) en las fronteras de grano. ....	87
Figura 44. Movimiento relativo de los granos por procesos de difusión para mantener la cohesión del cristal: (a) configuración original de granos equiaxiados; (b) elongación de los granos por difusión; (c) deslizamiento de las fronteras para mantener la cohesión del policristal.....	90
Figura 45. Proceso elemental de intercambio de vecinos por deslizamiento de fronteras de grano acomodado por difusión según el modelo Ashby-Verrall.....	92
Figura 46. Máquina de ensayo de compresión con horno de resistencia acoplado (Laboratorio de Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla). ....	100
Figura 47. Curvas de tensión real frente a deformación real para policristales de $\text{Er}_2\text{O}_3$ a diferentes temperaturas y para una deformación inicial: a) $\dot{\epsilon}_0 = 3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . b) $\dot{\epsilon}_0 = 1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .....	105
Figura 48. Curvas tensión - deformación verdaderas para $\text{Er}_2\text{O}_3$ a diferentes velocidades de deformación, a las tres temperaturas estudiadas. ....	106
Figura 49. Aspecto macroscópico de las muestras de $\text{Er}_2\text{O}_3$ deformadas en compresión a una velocidad inicial $\dot{\epsilon}_0 = 3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ : (a) muestra original sin deformación; (b) $\epsilon = 50 \%$ , $T = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ , régimen dúctil; (c) $\epsilon = 50 \%$ , $T = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$ , régimen semidúctil; y (d) $\epsilon = 10 \%$ , $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , régimen de fractura. ....	108
Figura 50. Microfotografías de MEB de $\text{Er}_2\text{O}_3$ deformadas $\epsilon = 50 \%$ a $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ y velocidad de deformación inicial de: (a) $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y (b) $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . El eje de compresión es vertical. ....	109
Figura 51. Microfotografías por MEB de las superficies fracturadas de $\text{Er}_2\text{O}_3$ ensayadas a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ y falladas a $\epsilon \approx 10\%$ . ....	111
Figura 52. Microfotografías de MEB de $\text{Er}_2\text{O}_3$ fracturado voluntariamente sin deformación. ....	112
Figura 53. Esquema de la variación de la tensión de fluencia estacionaria con la deformación (en representación lineal – lineal) para ensayos a velocidad de deformación	

constante (a), y a velocidad de deformación inicial constante con  $n$  grande ( $n > 5$ ) (b),  $n = 2$  (c) y  $n = 1$  (d). En todos los casos se supone deformación homogénea sin cambios microestructurales.....114

Figura 54. Esquema de la variación de  $\ln \sigma$  vs  $\epsilon$ . La pendiente de los ensayos a velocidad de deformación inicial constante varía inversamente con el exponente de tensión  $n$ . .117

Figura 55. (a) Mismas curvas de la figura 47, pero en representación semilogarítmica. También se muestran las pendientes esperadas para deformación homogénea con  $n = 1, 2$  y  $6$  (en magenta). En (b) se muestra el ajuste de los tramos iniciales y la pendiente correspondiente.....120

Figura 56. Variación de la velocidad de deformación inicial con la tensión de fluencia inicial a  $1250$  y  $1300$  °C. La pendiente corresponde al exponente de tensión  $n$ . .....123

Figura 57. Variación de la tensión de fluencia experimental (eje izquierdo) y del tamaño de grano instantáneo (eje derecho) frente a la deformación, para distintas condiciones experimentales: (a)  $1300$  °C,  $1.7 \times 10^{-5}$  s $^{-1}$ ; (b)  $1300$  °C,  $3.3 \times 10^{-5}$  s $^{-1}$ ; (c)  $1250$  °C,  $1.7 \times 10^{-5}$  s $^{-1}$ , (d)  $1250$  °C,  $3.3 \times 10^{-5}$  s $^{-1}$ ; (e)  $1200$  °C,  $1.7 \times 10^{-5}$  s $^{-1}$ . .....127

Figura 58. Variación de la tensión de fluencia inicial frente al inverso de la temperatura, a dos velocidades distintas, para la determinación de la energía de activación de fluencia.. .....128

Figura 59. Coeficientes de autodifusión en volumen del erbio y oxígeno en  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Se muestran los valores de la energía de difusión. ....131

Figura 60. Coeficientes de autodifusión en volumen del erbio (en rojo, [83], [84]). Los coeficientes efectivos determinados de las ecuaciones de fluencia (86) y (87) en volumen y a lo largo de las fronteras de grano se muestran en magenta. Se incluyen los coeficientes de autodifusión en volumen y por las fronteras de grano del circonio (la especie más lenta) en 3YTZP [89], por comparación. ....133

Figura 61. Velocidades de deformación normalizadas con el tamaño de grano para el óxido de erbio y diversos óxidos cerámicos a  $1300$  °C. Se indica el tamaño de grano....

134

Figura 62. Representación de la discretización de un dominio por elementos finitos..136

Figura 63. Algunas formas geométricas para los elementos finitos: (a) líneas en 1D, (b) áreas en 2D y (c) volúmenes en 3D .....136

Figura 64. Elemento Shell.....137

Figura 65. Comportamiento lineal. ....137

Figura 66. Comportamiento no lineal.....138

Figura 67. Iteraciones por el método de Newton-Raphson para una simulación no lineal. 139	
Figura 68. Modelo de probeta inicial y condiciones de contorno.....	140
Figura 69. Modelo de probeta inicial y condiciones de contorno.....	141
Figura 70. Mallado de la probeta de $\text{Er}_2\text{O}_3$ para la simulación por elementos finitos...	142
Figura 71. Simulación por elementos finitos del comportamiento del $\text{Er}_2\text{O}_3$ para una velocidad de deformación de $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y una temperatura de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	144
Figura 72. Simulación por elementos finitos del comportamiento del $\text{Er}_2\text{O}_3$ para una velocidad de deformación de $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y una temperatura de $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	145
Figura 73. Simulación por elementos finitos del comportamiento del $\text{Er}_2\text{O}_3$ para una velocidad de deformación de $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y una temperatura de $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	146
Figura 74. Simulación por elementos finitos del comportamiento del $\text{Er}_2\text{O}_3$ para una velocidad de deformación de $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y una temperatura de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	147
Figura 75. Simulación por elementos finitos del comportamiento del $\text{Er}_2\text{O}_3$ para una velocidad de deformación de $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y una temperatura de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	148

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Descripción de las estructuras cristalinas de las variaciones polimórficas $R_2O_3$ [18].....	29
Tabla 2. Valores del módulo de elasticidad, módulo de cizalladura, módulo de volumen y módulo de Poisson, determinados por Manning and Hunter a temperatura ambiente [20].	31
Tabla 3. Valores de las constantes elásticas del $Er_2O_3$ a temperatura ambiente. ....	35
Tabla 4. Valores del módulo de Young, límite de elasticidad, dureza y tenacidad a la fractura obtenidos por distintas técnicas de indentación en $Er_2O_3$ policristalino a temperatura ambiente.....	38
Tabla 5. Características principales del polvo comercial de $Er_2O_3$ .....	40
Tabla 6. Parámetros de las distribuciones de tamaño de las partículas del polvo de erbia medidos en diversas condiciones (en $\mu m$ ). ....	49
Tabla 7. Parámetros morfológicos de la distribución log-normal del tamaño de grano ( $\mu$ , $\sigma$ ) y valores medios y desviaciones estándar del tamaño de grano $d$ , factor de forma $F$ y ángulo de orientación $\theta$ del material sinterizado.....	51
Tabla 8. Resultados de microdureza Vickers HV (ecuación 24). ....	72
Tabla 9. Datos obtenidos de las nanoindentaciones.....	78
Tabla 10. Resultados de dureza Berkovich $H_B$ y módulo de elasticidad $E$ .....	78
Tabla 11. Longitudes de las grietas producidas por las microindentaciones y valores de $K_{Ic}$ para el $Er_2O_3$ .....	81
Tabla 12. Valores medios y desviaciones estándar del tamaño de grano $d$ , factor de forma $F$ y ángulo de orientación $\theta$ de muestras deformadas un 50% en diferentes condiciones de sollicitación. Se comparan con los valores iniciales. ....	110
Tabla 13. Valores de $\sigma_0$ en función de $T$ y $\epsilon_0$ . ....	122
Tabla 14. Valores del módulo de Young, módulo de compresibilidad y módulo de corte efectivos para cada valor de temperatura y velocidad de deformación.....	141

## INDICE

RESUMEN.....	3
ABSTRACT .....	4
LISTA DE FIGURAS .....	7
LISTA DE TABLAS .....	12
INTRODUCCIÓN .....	16
OBJETIVOS .....	16
DESARROLLO DE LA MEMORIA.....	18
Capítulo 1. Introducción.....	20
1.1 Las tierras raras.....	21
1.1.1 Tierras raras ligeras, medias y pesadas.....	22
1.2 Tierras raras en Perú .....	24
1.3 Erbio .....	26
1.4 Óxido de erbio .....	27
1.4.1 Estructura cristalina .....	28
1.4.2 Antecedentes de las propiedades elásticas y mecánicas del Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	30
Capítulo 2. Fabricación del material y caracterización microestructural .....	39
2.1 Introducción.....	39
2.2 Material de partida.....	40
2.3 Procesado y sinterización del polvo.....	41
2.4 Análisis del tamaño de partícula .....	42
2.5 Parámetros microestructurales .....	43
2.5.1 Tamaño de grano.....	43
2.5.2 Factor de forma.....	46
2.5.3 Angulo de orientación .....	47
2.6 Resultados experimentales.....	47
2.6.1 Tamaño de partícula de los polvos de Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	47
2.6.2 Densidad de los policristales de Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	49

2.6.3 Microestructura del material sinterizado .....	49
2.6.4 Estabilidad térmica del Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sinterizado en diferentes atmósferas .....	53
Capítulo 3. Propiedades elásticas y mecánicas a temperatura ambiente .....	58
3.1 Introducción .....	58
3.2 Distribución de Weibull.....	59
3.3 Microdureza Vickers.....	62
3.4 Tenacidad a la fractura .....	63
3.5 Nanoindentación .....	65
3.5.1 Módulo de elasticidad por nanoindentación .....	67
3.5.2 Dureza Bercovich.....	69
3.6 Diagramas de Ashby.....	70
3.7 Resultados experimentales.....	70
3.7.1 Microdureza Vickers .....	70
3.7.2 Nanoindentación .....	76
3.7.3 Tenacidad a la fractura.....	79
Capítulo 4. Propiedades mecánicas a altas temperaturas .....	83
4.1 Introducción .....	84
4.2 Fluencia.....	85
4.2.1 Fluencia difusional .....	86
4.2.2 Deslizamiento de fronteras de grano .....	90
4.3 Propiedades mecánicas a altas temperaturas.....	96
4.3.1 Magnitudes mecánicas.....	96
4.3.2 Ensayos mecánicos .....	99
4.3.3 Determinación de los parámetros de fluencia.....	101
4.3.3.1 Método convencional .....	101
4.3.3.2 Método diferencial.....	102
4.4 Resultados experimentales.....	103
4.4.1 Curvas tensión-deformación.....	103
4.4.2 Aspecto macroscópico de las muestras ensayadas.....	107
4.4.3 Microestructura de deformación .....	108
4.4.4 Mecanismos de deformación plástica .....	113
4.4.4.1 Deformación ideal .....	113
4.4.4.2 Crecimiento de grano dinámico.....	117
4.4.4.3 Daño en el material.....	119

4.4.4.4 Análisis de las curvas $\sigma - \epsilon$ .....	120
4.4.4.5 Exponente de tensión n.....	121
4.4.4.6 Energía de activación de fluencia Q.....	128
4.4.4.7 Coeficiente de difusión efectivo.....	129
4.4.4.8 Fluencia de otros óxidos cerámicos.....	134
4.5 El método de los elementos finitos.....	135
4.5.1 Tipos de elementos.....	136
4.5.2 Simulación básica no lineal.....	137
4.6 Simulación por elementos finitos de los ensayos de fluencia.....	139
4.6.1 Procedimiento computacional.....	139
4.6.2 Propiedades elásticas del material.....	140
4.6.2.1 Condiciones de carga y de contorno.....	141
4.6.3 Resultados de la simulación.....	142
Capítulo 5. Conclusiones.....	149
Bibliografía.....	154

## INTRODUCCIÓN

El óxido de erbio es un sesquióxido ( $R_2O_3$ ) con estructura cúbica y un punto de fusión de 2344 °C. Es muy utilizado en forma de película delgada por los altos valores de su constante dieléctrica (10 - 14), así como en dispositivos microelectrónicos y optoelectrónicos por su fuerte fotoluminiscencia. Este óxido también se caracteriza por tener una excelente resistencia química a altas temperaturas, por lo que se emplea como protector de superficies ante la corrosión bajo estas condiciones.

El conocimiento de las propiedades mecánicas de un material es esencial para aplicaciones relacionadas con esfuerzos mecánicos, como la tensión, compresión, flexión, tenacidad a la fractura y fluencia. El propósito de este estudio es caracterizar las propiedades mecánicas a altas y bajas temperaturas del  $Er_2O_3$  policristalino. Estas propiedades se han estudiado muy poco a temperatura ambiente y no existe ningún estudio a altas temperaturas. El conocimiento de sus propiedades mecánicas permitirá que el  $Er_2O_3$  pueda tener aplicaciones adicionales a las actuales.

## OBJETIVOS

### Principal

- Preparar y sinterizar probetas de óxido de erbio a partir de polvo comercial con una pureza del 99.9% y caracterizar la evolución de sus propiedades mecánicas desde temperatura ambiente hasta una temperatura superior a  $0.5 T_f$ , donde  $T_f$  es su temperatura de fusión. A esta temperatura se considera que los procesos de difusión juegan un papel fundamental en el comportamiento mecánico de los sólidos, por lo que los estudios de fluencia pueden aportar información esencial para las propiedades relacionadas con el transporte de masa como son la densificación, crecimiento de grano, reacción en estado sólido, etc.



## **Específicos**

- Caracterizar la microestructura del óxido de erbio sinterizado.
- Determinar el valor del módulo de Young, microdureza y tenacidad a la fractura a temperatura ambiente.
- Determinar los parámetros de fluencia a altas temperaturas, así como los mecanismos responsables de esta propiedad.
- Utilizar técnicas de calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría para determinar su comportamiento frente a la temperatura en atmósferas controladas.
- Realizar la simulación numérica por el método de elementos finitos de sus propiedades de fluencia con los valores experimentales obtenidos de los ensayos mecánicos en compresión a altas temperaturas.

## DESARROLLO DE LA MEMORIA

Este trabajo consta de cinco capítulos, aparte de la bibliografía. El primer capítulo comienza con una descripción general de las tierras raras, sus características y clasificación, ubicando al óxido de erbio dentro de esta clasificación. Así mismo, se analiza el potencial de este material en Perú. En este capítulo también se desarrollan los antecedentes de los estudios de otros autores sobre las propiedades elásticas y mecánicas del  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Como se describirá, el número de trabajos sobre este compuesto es muy limitado.

En el capítulo 2 se describe el proceso completo de fabricación del material policristalino. Se parte de la caracterización del polvo de partida, su molienda y finalmente su prensado y sinterización a alta temperatura. Se realiza un análisis del material ya sinterizado, su observación por MEB y la determinación de sus parámetros microestructurales más relevantes. Finalmente, se analiza el comportamiento del compuesto bajo diferentes condiciones atmosféricas (oxidante, neutra y reductora) en un amplio intervalo de temperaturas (20 a 1400 °C) para determinar su estabilidad térmica.

En el capítulo 3 se determinan diversas propiedades elásticas y mecánicas del material sinterizado a temperatura ambiente. Así, se estudia el módulo de Young por nanoindentación a partir de las curvas de carga y descarga. También se han medido la dureza Vickers y Berkovich, y la tenacidad a la fractura a partir de las fisuras desarrolladas en los vértices de las indentaciones realizadas a cargas suficientemente altas. En particular, la distribución de Weibull se ha utilizado para analizar los valores de la dureza Vickers.

El capítulo 4 se estudian las propiedades mecánicas del óxido de erbio a altas temperaturas. Para ello, se han realizado ensayos mecánicos en compresión entre 1200 y 1300 °C a diferentes velocidades de deformación. Se ha encontrado una transición suave de ruptura frágil a alta ductilidad a medida que la temperatura aumenta y/o la velocidad de deformación disminuye. La forma de las curvas se ha correlacionado con el aspecto macroscópico de las muestras ensayadas y con la microestructura resultante. Este análisis ha permitido determinar los mecanismos microscópicos responsables de la

fluencia de este compuesto. Cabe señalar que este trabajo es el primer estudio realizado sobre las propiedades mecánicas a alta temperatura del óxido de erbio. El capítulo finaliza con la simulación por elementos finitos de la fluencia del material. El capítulo 5 se resumen las conclusiones generales obtenidas en el presente trabajo, finalizando la memoria con la bibliografía utilizada.

## Capítulo 1. Introducción

---

### 1.1 Las tierras raras

#### 1.1.1 Tierras raras ligeras, medias y pesadas

### 1.2 Tierras raras en Perú

### 1.3 Erbio

### 1.4 El óxido de erbio

#### 1.4.1 Estructura cristalina

#### 1.4.2 Antecedentes de las propiedades elásticas y mecánicas del $\text{Er}_2\text{O}_3$

---

## 1.1 Las tierras raras

El grupo de los elementos de tierras raras (REE, rare earth elements) está conformado por 17 elementos químicos de la tabla periódica; 15 de ellos pertenecen al grupo de los lantánidos (lantano  $Z = 57$  a lutecio  $Z = 71$ ), junto con el itrio ( $Z = 39$ ) y el escandio ( $Z = 21$ ).

Sus aplicaciones son muy amplias y variadas, con usos en óptica, pantallas LED (light emitting diode), imanes permanentes, baterías portátiles, fabricación de cerámicas y en la industria militar [1]–[3]. Los óxidos de tierras raras (REOs) más demandados son los de neodimio, praseodimio y disprosio, para la confección de imanes permanentes usados en los generadores de turbinas eólicas [4]–[7].

Estos elementos no deberían tener la denominación de “raros” ya que no son los más escasos en la corteza terrestre. Así, por ejemplo, el cerio es tan abundante como el cobre o el níquel; incluso el lutecio y el tulio, que son los más escasos, son más abundantes que el oro, la plata o el platino (figura 1).

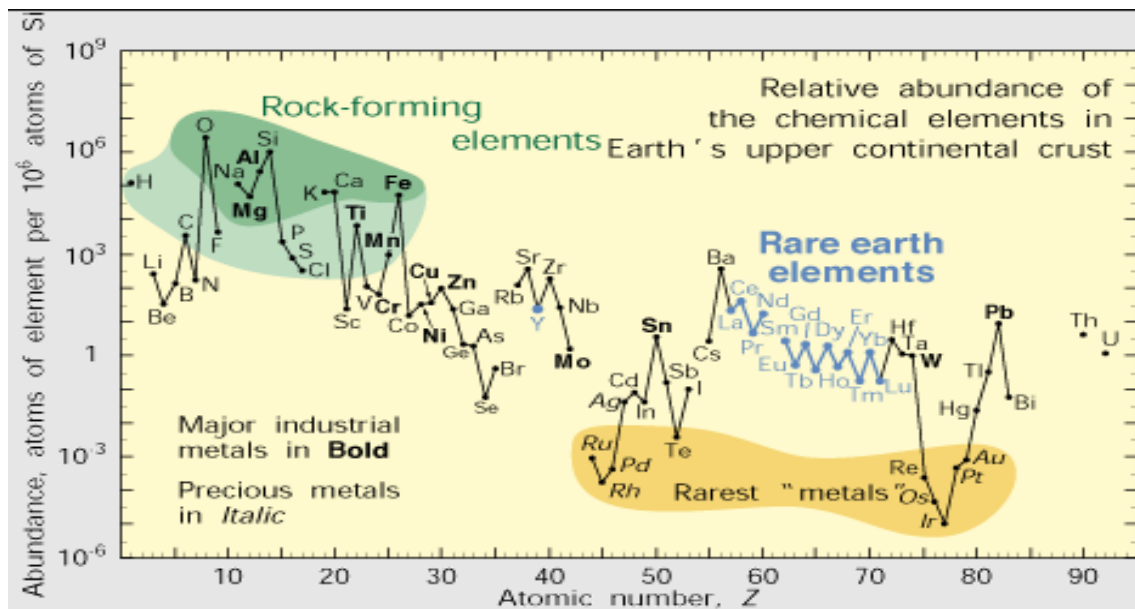


Figura 1. Abundancia de elementos presentes en la corteza terrestre por cada millón de átomos de silicio [8].

El principal productor global de tierras raras en el año 2018 fue China [9], con el 70% de la producción global (figura 2). Este país tiene una marcada ventaja en el mercado ya que cuenta con los mayores yacimientos conocidos del mundo, aparte de su fuerte desarrollo en tecnologías de procesamiento de REE. Pero ya que estos elementos tienen propiedades muy específicas que los hace imprescindibles en muchas aplicaciones tecnológicas, se espera que su demanda aumente en los próximos años y que los países industrializados busquen nuevas fuentes.

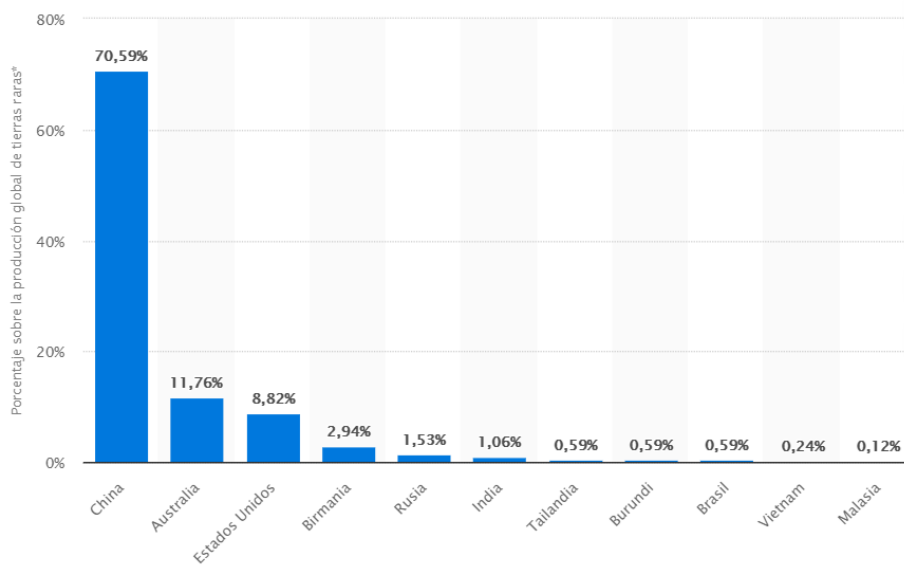


Figura 2. Distribución porcentual de tierras raras producidas a nivel mundial en 2018, por países [9].

Ante esta situación han surgido diversas iniciativas en el mundo en búsqueda de nuevos yacimientos, así como iniciativas de recuperación de estos elementos a partir de residuos mineros y del reciclaje de aparatos electrónicos.

### 1.1.1 Tierras raras ligeras, medias y pesadas

No existe un criterio universal para la clasificación de las tierras raras, pero tradicionalmente se han dividido en dos grupos (figura 3): tierras raras livianas (*light rare earth elements*, LREE), relativamente más abundantes, y tierras raras pesadas (*heavy*

rare earth elements, HREE). Sin embargo, hoy en día se tiende a agruparlas en tres clases (figura 4) [10]:

- Tierras raras ligeras (LREE), del lantano al neodimio
- Tierras raras medias (MREE), del samario al holmio
- Tierras raras pesadas (HREE), del erbio al lutecio

1 <b>H</b> Hydrogen 1.00794																	2 <b>He</b> Helium 4.003																												
3 <b>Li</b> Lithium 6.941	4 <b>Be</b> Beryllium 9.012182	<div style="border: 1px solid red; border-radius: 50%; padding: 5px; display: inline-block;">REE</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 20px;"> <div style="background-color: yellow; padding: 2px; border: 1px solid black;">LREE</div> <div style="background-color: blue; padding: 2px; border: 1px solid black;">HREE</div> </div>										5 <b>B</b> Boron 10.811	6 <b>C</b> Carbon 12.0107	7 <b>N</b> Nitrogen 14.00674	8 <b>O</b> Oxygen 15.9994	9 <b>F</b> Fluorine 18.9984032	10 <b>Ne</b> Neon 20.1797																												
11 <b>Na</b> Sodium 22.989770	12 <b>Mg</b> Magnesium 24.3050	13 <b>Al</b> Aluminum 26.981538	14 <b>Si</b> Silicon 28.0855	15 <b>P</b> Phosphorus 30.973761	16 <b>S</b> Sulfur 32.066	17 <b>Cl</b> Chlorine 35.4527	18 <b>Ar</b> Argon 39.948																																						
19 <b>K</b> Potassium 39.0983	20 <b>Ca</b> Calcium 40.078	21 <b>Sc</b> Scandium 44.955910	22 <b>Ti</b> Titanium 47.867	23 <b>V</b> Vanadium 50.9415	24 <b>Cr</b> Chromium 51.9961	25 <b>Mn</b> Manganese 54.938049	26 <b>Fe</b> Iron 55.845	27 <b>Co</b> Cobalt 58.933200	28 <b>Ni</b> Nickel 58.6934	29 <b>Cu</b> Copper 63.546	30 <b>Zn</b> Zinc 65.39	31 <b>Ga</b> Gallium 69.723	32 <b>Ge</b> Germanium 72.61	33 <b>As</b> Arsenic 74.92160	34 <b>Se</b> Selenium 78.96	35 <b>Br</b> Bromine 79.904	36 <b>Kr</b> Krypton 83.80																												
37 <b>Rb</b> Rubidium 85.4678	38 <b>Sr</b> Strontium 87.62	39 <b>Y</b> Yttrium 88.90585	40 <b>Zr</b> Zirconium 91.224	41 <b>Nb</b> Niobium 92.90638	42 <b>Mo</b> Molybdenum 95.94	43 <b>Tc</b> Technetium (98)	44 <b>Ru</b> Ruthenium 101.07	45 <b>Rh</b> Rhodium 102.90550	46 <b>Pd</b> Palladium 106.42	47 <b>Ag</b> Silver 107.8682	48 <b>Cd</b> Cadmium 112.411	49 <b>In</b> Indium 114.818	50 <b>Sn</b> Tin 118.710	51 <b>Sb</b> Antimony 121.760	52 <b>Te</b> Tellurium 127.60	53 <b>I</b> Iodine 126.90447	54 <b>Xe</b> Xenon 131.29																												
55 <b>Cs</b> Cesium 132.90545	56 <b>Ba</b> Barium 137.327	57 <b>La</b> Lanthanum 138.905	72 <b>Hf</b> Hafnium 178.49	73 <b>Ta</b> Tantalum 180.9479	74 <b>W</b> Tungsten 183.84	75 <b>Re</b> Rhenium 186.207	76 <b>Os</b> Osmium 190.23	77 <b>Ir</b> Iridium 192.217	78 <b>Pt</b> Platinum 195.078	79 <b>Au</b> Gold 196.96655	80 <b>Hg</b> Mercury 200.59	81 <b>Tl</b> Thallium 204.3833	82 <b>Pb</b> Lead 207.2	83 <b>Bi</b> Bismuth 208.98038	84 <b>Po</b> Polonium (209)	85 <b>At</b> Astatine (210)	86 <b>Rn</b> Radon (222)																												
87 <b>Fr</b> Francium (223)	88 <b>Ra</b> Radium (226)	89 <b>Ac</b> Actinium (227)	104 <b>Rf</b> Rutherfordium (261)	105 <b>Db</b> Dubnium (262)	106 <b>Sg</b> Seaborgium (263)	107 <b>Bh</b> Bohrium (262)	108 <b>Hs</b> Hassium (266)	109 <b>Mt</b> Meitnerium (266)	110 <b>Ds</b> Darmstadtium (271)	111 <b>Rg</b> Roentgenium (272)	112 <b>Cn</b> Copernicium (277)	113 <b>Nh</b> Nihonium (284)	114 <b>Fl</b> Flerovium (289)																																
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>58 <b>Ce</b> Cerium 140.116</td> <td>59 <b>Pr</b> Praseodymium 140.90766</td> <td>60 <b>Nd</b> Neodymium 144.24</td> <td>61 <b>Pm</b> Promethium (145)</td> <td>62 <b>Sm</b> Samarium 150.36</td> <td>63 <b>Eu</b> Europium 151.964</td> <td>64 <b>Gd</b> Gadolinium 157.25</td> <td>65 <b>Tb</b> Terbium 158.92534</td> <td>66 <b>Dy</b> Dysprosium 162.50</td> <td>67 <b>Ho</b> Holmium 164.93032</td> <td>68 <b>Er</b> Erbium 167.26</td> <td>69 <b>Tm</b> Thulium 168.93402</td> <td>70 <b>Yb</b> Ytterbium 173.054</td> <td>71 <b>Lu</b> Lutetium 174.967</td> </tr> <tr> <td>90 <b>Th</b> Thorium 232.0381</td> <td>91 <b>Pa</b> Protactinium 231.03688</td> <td>92 <b>U</b> Uranium 238.02891</td> <td>93 <b>Np</b> Neptunium (237)</td> <td>94 <b>Pu</b> Plutonium (244)</td> <td>95 <b>Am</b> Americium (243)</td> <td>96 <b>Cm</b> Curium (247)</td> <td>97 <b>Bk</b> Berkelium (247)</td> <td>98 <b>Cf</b> Californium (251)</td> <td>99 <b>Es</b> Einsteinium (252)</td> <td>100 <b>Fm</b> Fermium (257)</td> <td>101 <b>Md</b> Mendelevium (258)</td> <td>102 <b>No</b> Nobelium (259)</td> <td>103 <b>Lr</b> Lawrencium (262)</td> </tr> </table>																		58 <b>Ce</b> Cerium 140.116	59 <b>Pr</b> Praseodymium 140.90766	60 <b>Nd</b> Neodymium 144.24	61 <b>Pm</b> Promethium (145)	62 <b>Sm</b> Samarium 150.36	63 <b>Eu</b> Europium 151.964	64 <b>Gd</b> Gadolinium 157.25	65 <b>Tb</b> Terbium 158.92534	66 <b>Dy</b> Dysprosium 162.50	67 <b>Ho</b> Holmium 164.93032	68 <b>Er</b> Erbium 167.26	69 <b>Tm</b> Thulium 168.93402	70 <b>Yb</b> Ytterbium 173.054	71 <b>Lu</b> Lutetium 174.967	90 <b>Th</b> Thorium 232.0381	91 <b>Pa</b> Protactinium 231.03688	92 <b>U</b> Uranium 238.02891	93 <b>Np</b> Neptunium (237)	94 <b>Pu</b> Plutonium (244)	95 <b>Am</b> Americium (243)	96 <b>Cm</b> Curium (247)	97 <b>Bk</b> Berkelium (247)	98 <b>Cf</b> Californium (251)	99 <b>Es</b> Einsteinium (252)	100 <b>Fm</b> Fermium (257)	101 <b>Md</b> Mendelevium (258)	102 <b>No</b> Nobelium (259)	103 <b>Lr</b> Lawrencium (262)
58 <b>Ce</b> Cerium 140.116	59 <b>Pr</b> Praseodymium 140.90766	60 <b>Nd</b> Neodymium 144.24	61 <b>Pm</b> Promethium (145)	62 <b>Sm</b> Samarium 150.36	63 <b>Eu</b> Europium 151.964	64 <b>Gd</b> Gadolinium 157.25	65 <b>Tb</b> Terbium 158.92534	66 <b>Dy</b> Dysprosium 162.50	67 <b>Ho</b> Holmium 164.93032	68 <b>Er</b> Erbium 167.26	69 <b>Tm</b> Thulium 168.93402	70 <b>Yb</b> Ytterbium 173.054	71 <b>Lu</b> Lutetium 174.967																																
90 <b>Th</b> Thorium 232.0381	91 <b>Pa</b> Protactinium 231.03688	92 <b>U</b> Uranium 238.02891	93 <b>Np</b> Neptunium (237)	94 <b>Pu</b> Plutonium (244)	95 <b>Am</b> Americium (243)	96 <b>Cm</b> Curium (247)	97 <b>Bk</b> Berkelium (247)	98 <b>Cf</b> Californium (251)	99 <b>Es</b> Einsteinium (252)	100 <b>Fm</b> Fermium (257)	101 <b>Md</b> Mendelevium (258)	102 <b>No</b> Nobelium (259)	103 <b>Lr</b> Lawrencium (262)																																

Figura 3. Tabla periódica mostrando las tierras raras pesadas y livianas [11].

El prometio no se incluye en estos grupos ya que es un elemento producido artificialmente en el laboratorio, encontrado solamente como ultratrazas en materiales naturales y sin isótopos estables de vida larga.

Las tierras raras pesadas son, por lo general, mucho más escasas que las ligeras, por lo que la mayoría de los depósitos de tierras raras presentan principalmente LREE [12].

<b>TIERRAS RARAS LIGERAS</b>					<b>TIERRAS RARAS MEDIAS</b>						<b>TIERRAS RARAS PESADAS</b>			
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Figura 4. Clasificación de las tierras raras.

## 1.2 Tierras raras en Perú

El extraordinario potencial minero de Perú no solamente proviene de la explotación de los metales clásicos como el oro, plata, cobre, etc., sino también de las tierras raras, que se proyectan como nuevas fuentes de desarrollo de la minería. El Instituto Geológico Minero y Metalúrgico (Ingemmet) y varios grupos científicos peruanos vienen demostrando este potencial de las REE. Ya en 1908 E. Weckwarth [13] elaboró un informe sobre las tierras raras en los minerales de Perú. En 2011 H. Chirif [14] elaboró un trabajo identificando las principales áreas potenciales de REE. En dicho trabajo se incluyen las áreas intrusivas, que se extienden a lo largo de batolitos, y las áreas de stocks de tendencia alcalina a peralcalina (figura 5). Los principales batolitos son los de San Nicolás, de edad paleozoica situado en la costa, el macizo de Querobamba, situado en la cordillera occidental, y los batolitos de Aricoma, Limbani, Coasa y Granito de San Gaban en la cordillera oriental. En el centro se encuentran los intrusivos de Adamelita de Pacococha y el batolito de San Ramón, y en el norte el batolito de Pataz. Las rocas volcánicas del sur del país tienen algunas facies (domos) de características geoquímicas peraluminosas con importantes anomalías radiométricas de U-Th y K, que podrían ser consideradas como zonas potenciales para la extracción de REE.



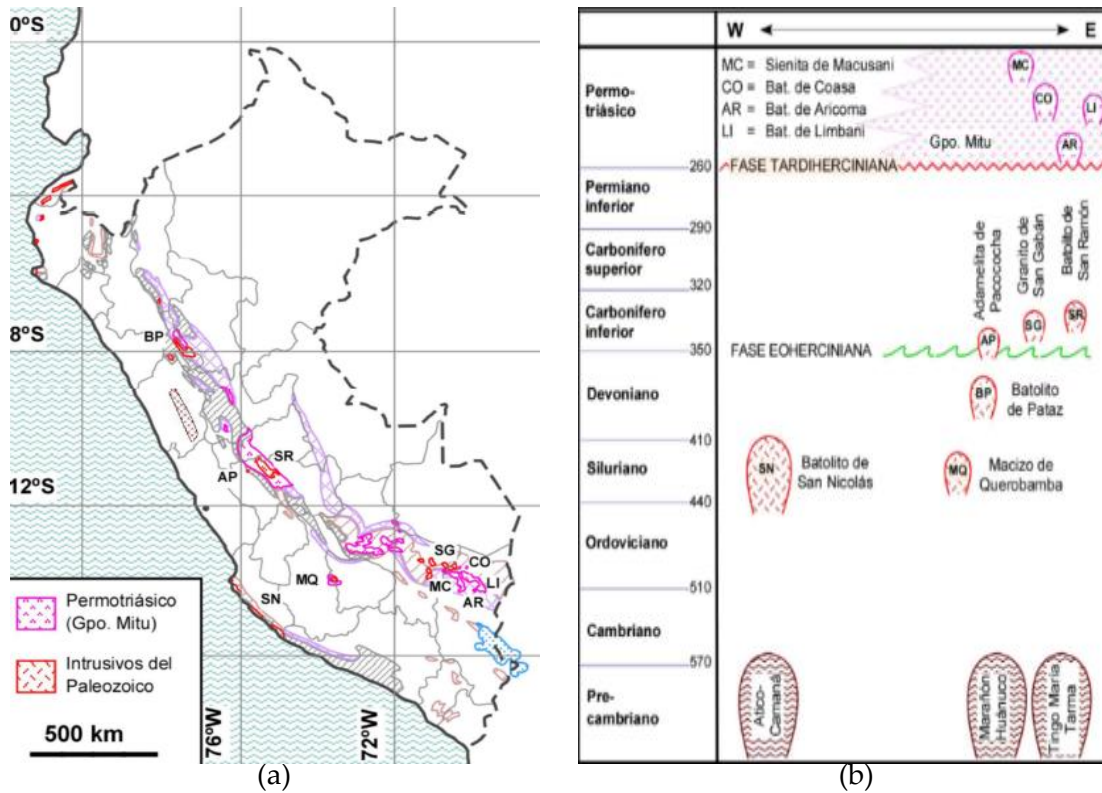


Figura 5. Áreas potenciales de tierras raras en Perú: (a) localización de las zonas; (b) descripción de las zonas [14].

En 2017, M. Valencia et al. [15] realizan un reconocimiento geológico de ERR en el centro de Perú, encontrando rocas intrusivas y otros elementos geológicos que han relacionado con potenciales yacimientos (figura 6) para la explotación de uranio y tierras raras.

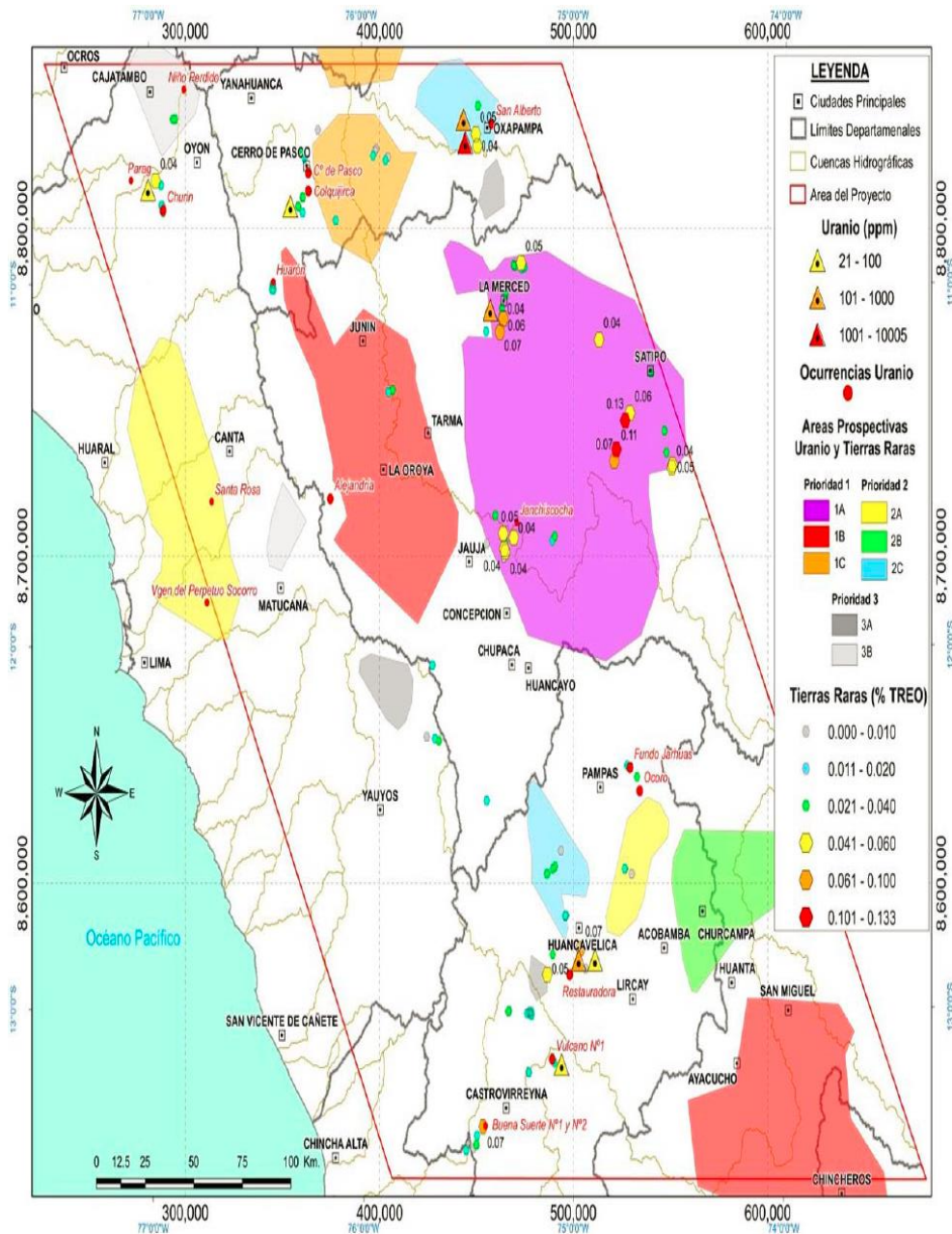


Figura 6. Comparación entre las áreas prospectivas de U y REE redefinidas por elementos de quebrada y los valores geoquímicos de las mismas en muestras de roca [15].

### 1.3 Erbio

El erbio Er es un elemento agrupado con los lantánidos en la tabla periódica. Posee un número atómico  $Z = 68$ , un peso atómico de 167.2 u y consta de seis isótopos estables, así como de al menos 9 isótopos radioactivos. Este elemento es uno de los que presenta

mayor estabilidad en comparación con otros lantánidos, ya que en contacto constante con el aire muestra una oxidación más lenta. El erbio en estado puro es un metal maleable, con un color plateado característico y brillante (figura 7). En la naturaleza no se encuentra en forma aislada sino mezclado con otros elementos, fundamentalmente lantánidos, por lo que se requieren técnicas muy sofisticadas de cromatografía de cambio iónico y de extracción con disolventes para poder obtenerlo.

Tiene una estructura cristalina hexagonal, con una densidad es  $9066 \text{ kg/m}^3$  y un volumen molar de  $18.45 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ . En cuanto a sus propiedades térmicas, el erbio muestra un punto de fusión de  $1522 \text{ }^\circ\text{C}$  y un punto de ebullición de  $2863 \text{ }^\circ\text{C}$ ; su conductividad térmica vale  $14.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  y su calor de fusión es  $17.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



Figura 7. Erbio en estado puro [16].

#### 1.4 Óxido de erbio

El óxido de erbio  $\text{Er}_2\text{O}_3$  es un óxido de tierras raras, con apariencia de color rosado, y un alto punto de fusión de  $2344 \text{ }^\circ\text{C}$ . Este material es termodinámicamente muy estable, lo cual lo hace ideal para aplicaciones potenciales donde se requiere estabilidad a altas temperaturas y resistencia a la corrosión [1]–[3]. Películas de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  se utilizan también en dispositivos microelectronicos y optoelectrónicos por tener excelentes propiedades dieléctricas y fotoluminiscentes [4]–[6]. Asimismo, se utiliza en generadores termofotovoltaicos que operan a altas temperaturas, convirtiendo la energía térmica en radiación infrarroja, que permite un conversión fotovoltaica muy eficiente [7].

### 1.4.1 Estructura cristalina

Los óxidos de tierras raras ( $R_2O_3$ ) son sesquióxidos que presentan polimorfismo. Esta nomenclatura hace referencia a la presencia de tres aniones  $O^{2-}$  y dos cationes metálicos en estado de oxidación  $R^{+3}$ . Dependiendo de la temperatura, la presión y el radio del catión metálico, se pueden dar cinco variaciones polimórficas: A- $R_2O_3$ , B- $R_2O_3$ , C- $R_2O_3$ , H- $R_2O_3$  y X- $R_2O_3$  (figura 8). La descripción de cada estructura se encuentra en la tabla 1. Dentro de todas las estructuras que presentan los óxidos de tierras raras el  $Er_2O_3$  tiene una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo tipo C.

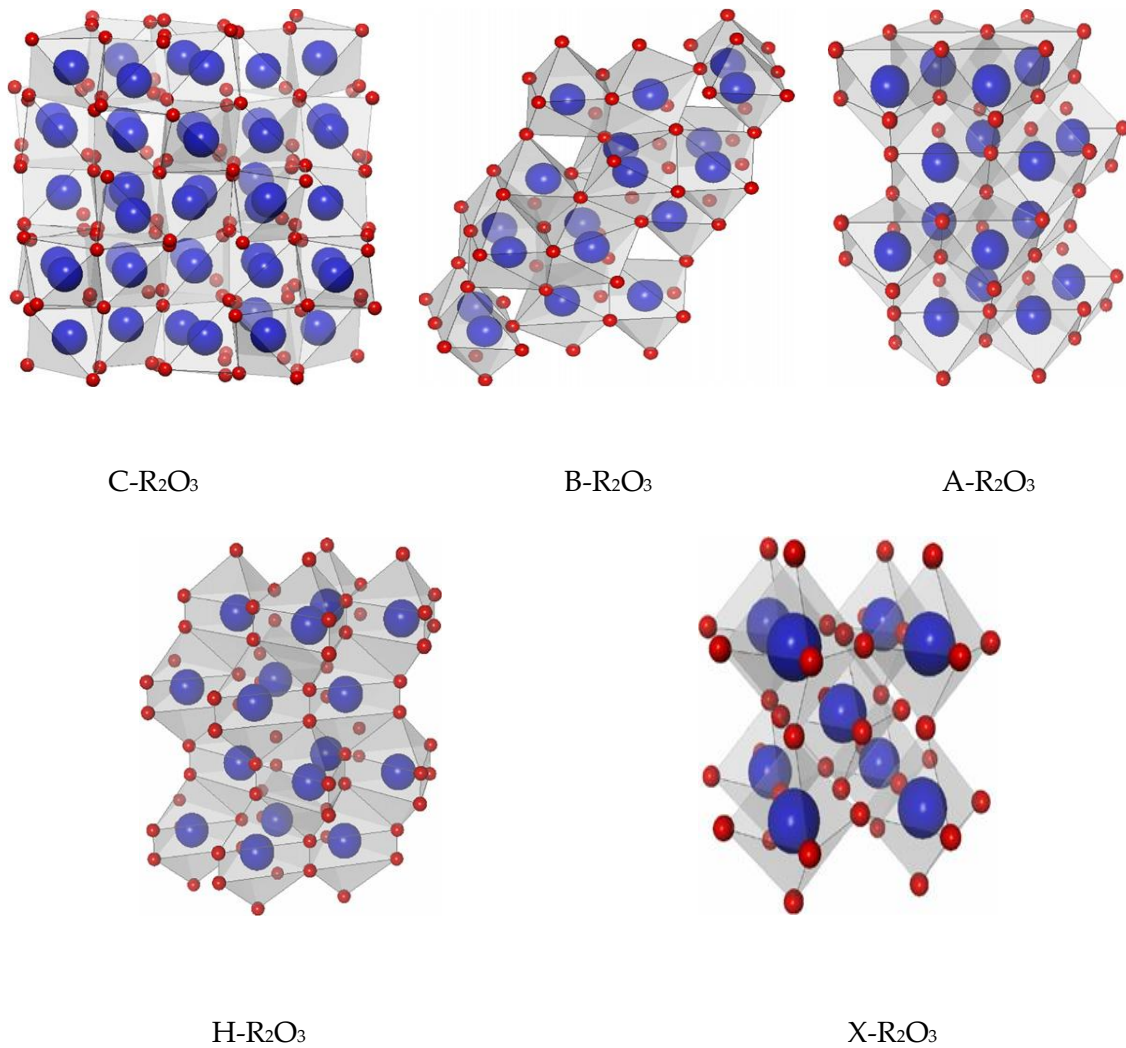


Figura 8. Representación polimórfica del  $R_2O_3$ . Esferas en rojo representan  $O^{2-}$  y en azul  $R^{+3}$  [17].

Tabla 1. Descripción de las estructuras cristalinas de las variaciones polimórficas  $R_2O_3$  [18].

Estructura	Índice de coordinación catiónica	Descripción
C- $R_2O_3$	6 (cúbica)	G.E. $Ia-3$ . Parejas de octaedros distorsionados que comparten vértices en las tres dimensiones. En cada una de las parejas de los octaedros, el $E^{3+}$ ocupa dos posiciones cristalinas distintas
B- $R_2O_3$	7 (monoclínica)	G.E. $C2/m$ . Parejas de octaedros unidos por una arista que se repite en las tres dimensiones compartiendo aristas.
A- $R_2O_3$	7 (hexagonal)	G.E. $P32/m$ . Red tridimensional de tetraedros $OR_4$ unidos por tres de sus ejes.
H- $R_2O_3^*$	10 (hexagonal)	Parejas de decaedros unidos por uno de sus lados que se repite en las tres dimensiones del espacio compartiendo vértices.
B- $R_2O_3^*$	6 (cúbica)	Red tridimensional de octaedros que comparten vértices.

\* fases estables a altas temperaturas

### 1.4.2 Antecedentes de las propiedades elásticas y mecánicas del Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Manning et al. estudiaron entre 1966 y 1969 [19]–[21] las propiedades elásticas a temperatura ambiente y a alta temperatura (hasta 1000 °C) de diversos óxidos de tierras raras, entre ellos el óxido de erbio. Inicialmente estos autores utilizaron la técnica de Förster de resonancia sónica para determinar la dependencia con la porosidad y la temperatura del módulo de Young de policristales de Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos por compactación y sinterización a 1700 – 2100 °C, con fracciones volumétricas de poros entre 0.1 y 0.4 [19]. A temperatura ambiente, un ajuste por mínimos cuadrados resultó en la relación:

$$\frac{E_P}{E_D} = 1 - 2.36 P \quad (1)$$

donde  $E_P$  es el módulo de Young a la porosidad  $P$  y  $E_D = 186.2 \pm 3.4$  GPa es el valor extrapolado a  $P = 0$ , es decir, para un material totalmente denso.

Medidas posteriores sobre policristales de Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con porosidades entre 0.05 y 0.21 [20] resultaron en prácticamente la misma relación :

$$\frac{E_P}{E_D} = 1 - 2.11 P \quad (2)$$

con  $E_D = 175.2$  GPa, con un error estimado del 2.2 %. Los autores también usaron otras relaciones empíricas para ajustar los datos [19], sin encontrar diferencias significativas en el valor de  $E_D$ .

Estos autores también midieron por resonancia sónica el módulo de cizalladura del Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a temperatura ambiente en función de la porosidad  $P$ , obteniendo:

$$\frac{G_P}{G_D} = 1 - 2.10 P \quad (3)$$

donde  $G_D = 67.8$  GPa, con un error estimado del 1.9%, es el valor del módulo de cizalladura extrapolado aun material completamente denso. Igual que con el módulo de Young, no se encuentran diferencias apreciables con la forma empírica utilizada para analizar los datos.

A partir de los valores de  $E_P$  y  $G_P$ , Manning et al. [20] computaron el módulo de Poisson  $\nu$  en función de la porosidad, encontrando que disminuía de  $\nu_D = 0.29$  a  $\nu_P = 0.26$  para  $P = 0.2$ .

La tabla 2 recoge los valores de estas propiedades elásticas a temperatura ambiente para el  $Er_2O_3$  y otros óxidos de tierras raras, extrapoladas a porosidad cero.

Tabla 2. Valores del módulo de elasticidad, módulo de cizalladura, módulo de volumen y módulo de Poisson, determinados por Manning and Hunter a temperatura ambiente [20].

Material	Módulo de Young (GPa)	Módulo de cizalladura (GPa)	Módulo de volumen (GPa)	Módulo de Poisson
$Y_2O_3$	171.5	66.5	135.8	0.29
$Dy_2O_3$	169.1	67.5	138.1	0.29
$Ho_2O_3$	169.4	64.4	150.6	0.31
$Er_2O_3$	175.2	67.8	140.7	0.29

En un trabajo posterior, Manning and Hunter [21] midieron las propiedades elásticas del  $Er_2O_3$  y otros óxidos de tierras raras en función de la temperatura (20 – 1000 °C) utilizando la misma técnica de resonancia sónica. El módulo de Young disminuyó de forma lineal de  $E_D = 175.2$  GPa a 20 °C hasta 155.4 GPa a 1000 °C, que corresponde a una disminución del 11%. Este resultado es consistente con la regla general que indica que el módulo de Young disminuye en 1% cada 100 °C. La misma variación encontraron en el módulo de cizalladura, variando de 67.8 GPa a 20 °C hasta 60.2 GPa a 1000 °C. De estos resultados, los autores concluyeron que el módulo de Poisson prácticamente no se modifica con la temperatura.

Neuman et al. [2] realizaron en 1997 un trabajo sobre la fabricación y propiedades del óxido de erbio partiendo de dos polvos de  $Er_2O_3$  comerciales diferentes : Advance

Materials Resource (muestras A) y Rhone Poulenc (muestras R). Ambos polvos tenían estructura cúbica, sin encontrar otras fases o impurezas. La superficie específica inicial de los polvos A y R, medidas por BET, era de 1.3 y 1.0 m<sup>2</sup>/g, respectivamente que aumentaron hasta 3.7 y 4.1 m<sup>2</sup>/g tras 20 minutos de molienda y hasta 5.0 y 4.6 m<sup>2</sup>/g tras 1 hora de molienda. La distribución del tamaño de partícula de los polvos recibidos y tras las moliendas se muestra en la figura 9. Ambos polvos A y R presentaban inicialmente una distribución unimodal, con un valor medio de 10 μm y una anchura en el intervalo de 1 a 25 μm. Tras la primera molienda de 20 minutos, las distribuciones de tamaño de partícula mostraban una distribución bimodal para el polvo R y trimodal para el polvo A. Finalmente, para 1 hora de molienda, ambos polvos mostraban distribuciones bimodales muy semejantes.

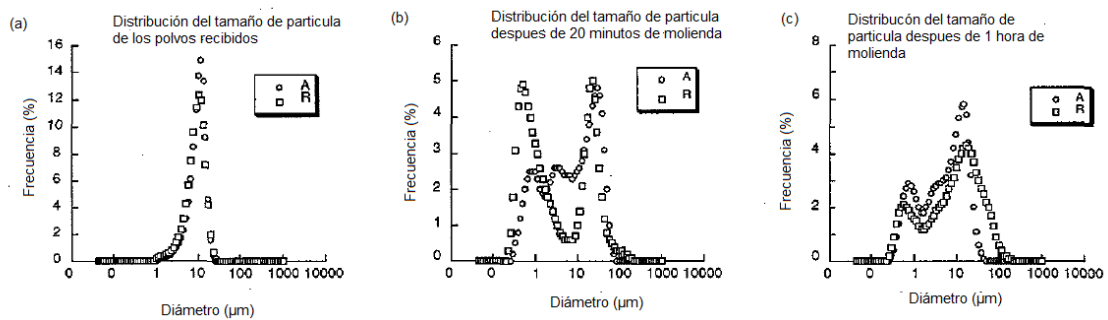


Figura 9. Distribución del tamaño de partícula versus tiempo de molienda [2].

En su estudio, Neuman et al. [2] determinaron la evolución de la densidad de los sinterizados con el tiempo de molienda y con la tensión de compactación en frío durante el prensado isostático de los polvos. Los resultados correspondientes se muestran en las figuras 10 y 11. Por una parte, la densidad de los compuestos aumenta rápidamente con el tiempo de molienda de 0 a 10 minutos, manteniéndose constante a partir de aquí con un valor de aproximadamente el 75% de la densidad teórica (figura 10). Por otra parte, la densidad resultante aumenta ligeramente con la tensión de compactación de los polvos, que a su vez es función de la temperatura de sinterización (figura 11). La densidad máxima alcanzada fue del 91% de la densidad teórica para una tensión de



prensado de 280 MPa y una temperatura de sinterización de 1800 °C en el caso del polvo R, y del 89% en el caso del polvo A.

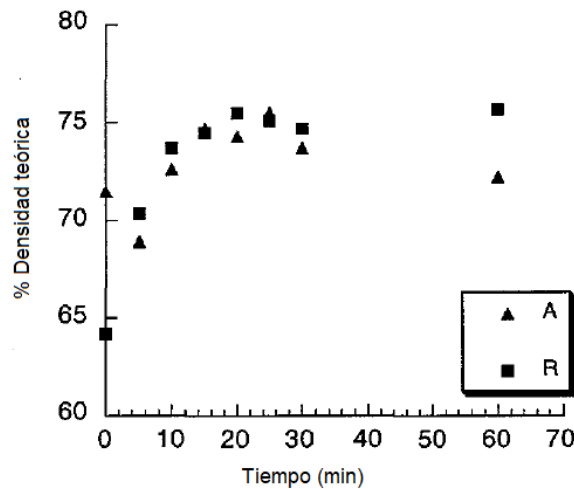


Figura 10. Efectos en la densidad con el tiempo de molienda [2].

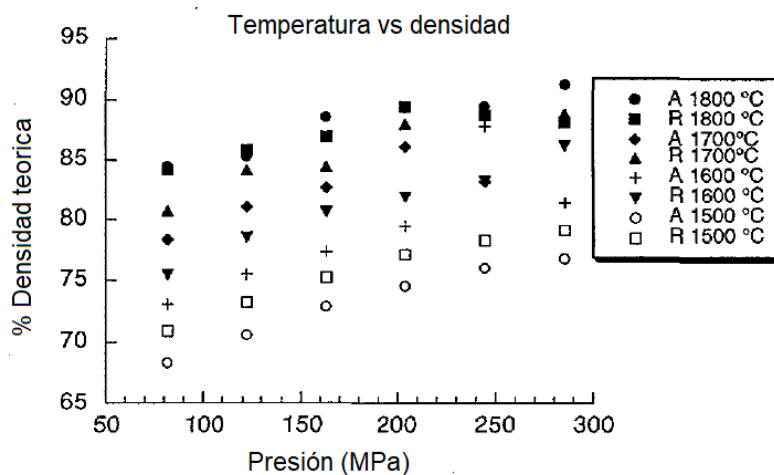


Figura 11. Temperatura y presión versus densidad [2].

Sobre estas muestras más densas, los autores midieron la microdureza Vickers (figura 12) y la tenacidad a la fractura (figura 13) en función de la temperatura. Se observa que la microdureza Vickers de los dos materiales A y R tiene un valor próximo a 6 GPa a temperatura ambiente, disminuyendo hasta 1.3 GPa a 1400 °C. Sin embargo, el material A, de mayor densidad (91%), presenta una disminución más homogénea con la temperatura. Por su parte, la tenacidad a la fractura del material R es sistemáticamente

mayor que para A, variando de  $5.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  a temperatura ambiente hasta  $2.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  a  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  para R, teniendo un valor más constante de aproximadamente  $2.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  en el material A en todo el intervalo de temperatura.

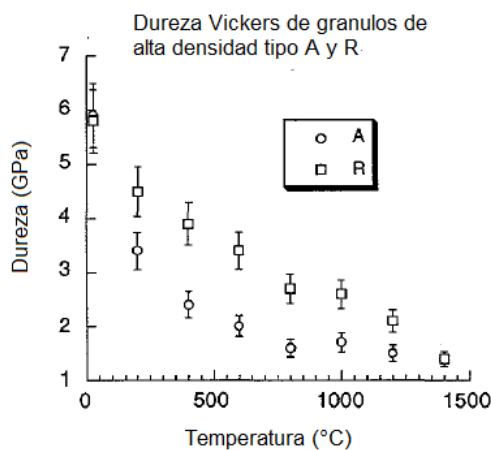


Figura 12. Microdureza Vickers en función de la temperatura del  $\text{Er}_2\text{O}_3$  para los dos tipos diferentes de polvo, A y R [2].

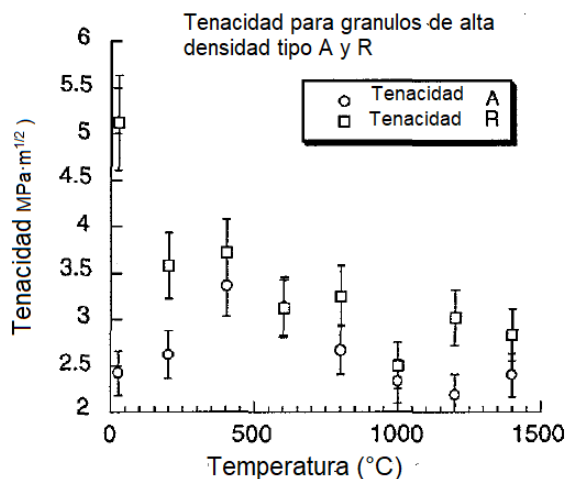


Figura 13. Tenacidad en función de la temperatura del  $\text{Er}_2\text{O}_3$  para dos tipos diferentes de polvo, A y R [2].

Sharif et al. [22] midieron en 2000 las propiedades elásticas del  $\text{Er}_2\text{O}_3$  monocristalino a temperatura ambiente mediante espectroscopía de resonancia ultrasónica (RUS). Determinaron las constantes elásticas a lo largo de las tres direcciones cúbicas de alta

simetría  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 011 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$ ; aunque el  $\text{Er}_2\text{O}_3$  es cúbico, el presenta un factor de anisotropía (también llamado razón de Zener)  $A \neq 1$ , que indica que las propiedades elásticas varían con la dirección cristalina. Estos autores determinaron que el módulo de Young  $E$  es mínimo a lo largo de  $\langle 001 \rangle$  y máximo para  $\langle 111 \rangle$ . En el caso del módulo de cizalladura  $G$ , encontraron que es independiente de la dirección en los planos  $\{001\}$  y  $\{111\}$ , mientras que en el plano  $\{011\}$  disminuye de 75 GPa a lo largo de la dirección  $\langle 001 \rangle$  hasta 55 GPa en la dirección  $\langle 011 \rangle$ .

A partir de sus datos en monocristales, Sharif et al. [22] estimaron las propiedades elásticas para el material policristalino. La tabla 3 recoge estos resultados para los módulos de Young  $E$ , de cizalladura  $G$ , de volumen  $K$  y de Poisson  $\nu$ , y se comparan con los obtenidos por Manning and Hunter [20] a temperatura ambiente. Ambos conjuntos de resultados son similares para  $G$  y  $E$ , aunque difieren en un 25% para el módulo de volumen  $K$ .

Tabla 3. Valores de las constantes elásticas del  $\text{Er}_2\text{O}_3$  a temperatura ambiente.

Constante elástica	$\text{Er}_2\text{O}_3$	
	Sharif [22]	Manning [20]
$G$ (GPa)	66.2	67.78
$E$ (GPa)	177.4	175.21
$K$ (GPa)	183.6	140.72
$\nu$	0.33	0.29

En un trabajo del mismo año, Sharif et al. [23] investigaron el movimiento de dislocaciones durante la deformación a alta temperatura de monocristales de erbia, encontrando una temperatura de transición frágil - dúctil a 1640 °C. Por debajo de esta temperatura el material fracturó sin deformarse plásticamente, alcanzando una plasticidad limitada por encima de 1640 °C. En todo caso, no se alcanzó un estado estacionario de deformación debido al desarrollo y crecimiento de grietas. A la

temperatura crítica de 1640 °C se encontró una tensión de fluencia de aproximadamente 38 MPa, independientemente de la dirección de aplicación de la carga, con una velocidad de deformación de  $3.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

También en el año 2000 Petrovic et al. [3] fabricaron monocristales de erbia y estudiaron la microdureza Vickers y la tenacidad a la fractura en función de la temperatura (figura 14). La microdureza en el plano {110} disminuyó de 7.5 GPa a temperatura ambiente hasta 2 GPa a 1400 °C, mientras que la tenacidad presentaba un valor muy constante de aproximadamente 0.86 MPa·m<sup>1/2</sup> desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, aumentando hasta 1.5 MPa·m<sup>1/2</sup> a 1200 – 1400 °C. Este aumento en la tenacidad a la fractura se debe probablemente al inicio de la deformación plástica en las puntas de las grietas a altas temperaturas.

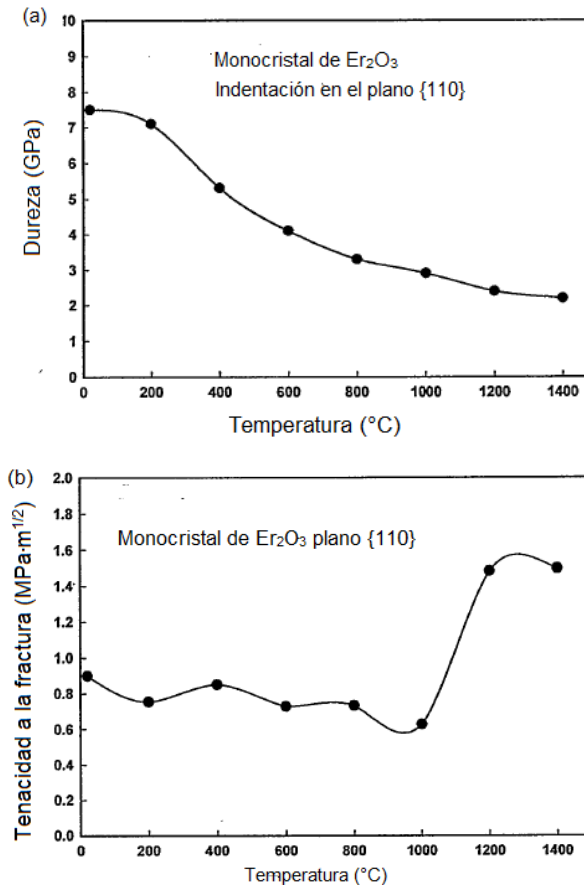


Figura 14. Propiedades del Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monocristalino en función de temperatura: (a) microdureza Vickers; (b) tenacidad a la fractura [3].

Finalmente, Yeheskel et al. [24] en 2011 determinaron las propiedades elásticas del  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y  $\text{Er}_2\text{O}_3$  por técnicas de indentación. El polvo de partida tenía una pureza del 99.9% (China Rare Metals Material Co. Ltd, China), que compactaron inicialmente en frío y posteriormente en caliente de forma isostática a  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  y  $150\text{ MPa}$  durante  $1.5\text{ h}$ . La densidad resultante fue de  $8530 \pm 9\text{ kg/m}^3$ , equivalente a una densidad relativa del 98.7% (siendo  $8640\text{ kg/m}^3$  la densidad absoluta de la erbia). El tamaño de grano medio encontrado fue de  $2.8 \pm 0.4\text{ }\mu\text{m}$  (figura 15).

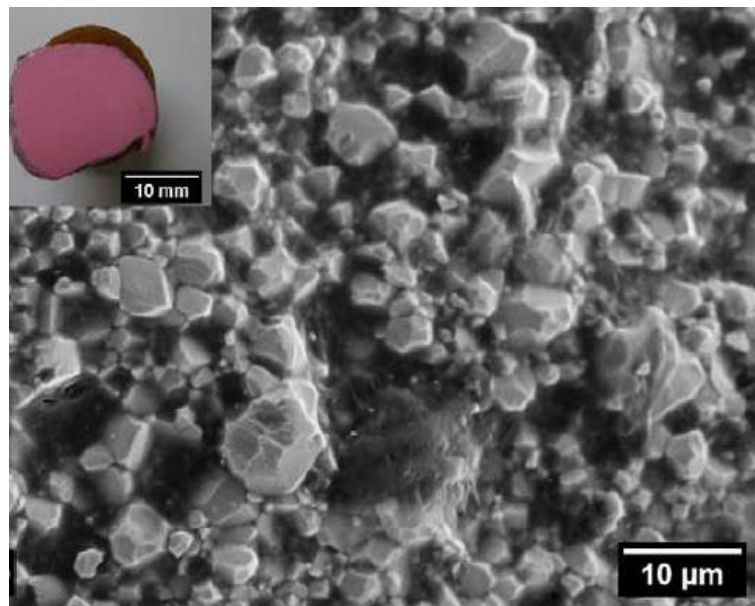


Figura 15. Microfotografía por MEB del  $\text{Er}_2\text{O}_3$  [24].

Mediante las curvas de carga – descarga en nanoindentación a temperatura ambiente, estos autores determinaron valores del módulo de Young de  $E = 164 \pm 3$  y  $161 \pm 5\text{ GPa}$  para puntas esféricas del nanoindentador de  $1.4\text{ }\mu\text{m}$  y  $5\text{ }\mu\text{m}$ , respectivamente. También midieron  $E$  por resonancia de ultrasonidos y por indentación Berkovich, encontrando valores de  $E = 168 \pm 1$  y  $172 \pm 4\text{ GPa}$ , respectivamente. Estos resultados se recogen en la tabla 4, donde se observa que son muy similares a los obtenidos anteriormente por Sharif et al. [22] y Manning et al. [20], que se recogen en la tabla 3.

Por último, la tabla 4 recoge también la tenacidad a la fractura determinada por Yeheskel et al. [24] a partir del módulo elástico medido por ultrasonidos. Este valor de  $K_{IC} = 1.9 \pm 0.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  es intermedio entre los valores encontrados en los trabajos previamente citados.

Tabla 4. Valores del módulo de Young, límite de elasticidad, dureza y tenacidad a la fractura obtenidos por distintas técnicas de indentación en  $\text{Er}_2\text{O}_3$  policristalino a temperatura ambiente [24].

Método	Nanoindentación		Vickers	Berkovich	Ultrasonido
	1.4 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$			
Módulo de Young (GPa)	164 $\pm$ 3	161 $\pm$ 5		172 $\pm$ 4	168 $\pm$ 1
Límite de elasticidad (GPa)	5.9 $\pm$ 0.7	6.5 $\pm$ 0.4			
Dureza (GPa)			7.5 $\pm$ 0.3	9.3 $\pm$ 1.0	
Tenacidad a la fractura ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )			1.9 $\pm$ 0.4		

## **Capítulo 2. Fabricación del material y caracterización microestructural**

---

### 2.1 Introducción

### 2.2 Material de partida

### 2.3 Procesado y sinterización del polvo.

### 2.4 Análisis del tamaño de partícula

### 2.5 Parámetros microestructurales

#### 2.5.1 Tamaño de grano

#### 2.5.2 Factor de forma

#### 2.5.3 Angulo de orientación

### 2.6 Resultados experimentales

#### 2.6.1 Tamaño de partícula del polvo de $\text{Er}_2\text{O}_3$

#### 2.6.2 Densidad de los policristales

#### 2.6.3 Microestructura del material sinterizado

#### 2.6.4 Estabilidad térmica del $\text{Er}_2\text{O}_3$ sinterizado en diferentes atmósferas

---

## **2.1 Introducción**

En este capítulo se analiza el tamaño de partícula del polvo original y del polvo molido por medio de la técnica de difracción láser (LALLS), así como los detalles del prensado, sinterización y preparación de las probetas de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Se analiza la microestructura del material sinterizado para determinar los parámetros morfológicos características de la estructura de granos. Finalmente, se estudia la estabilidad térmica del material sinterizado en diferentes atmósferas por medio de calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría, para determinar la necesidad de emplear un ambiente controlado en los ensayos de fluencia.

## 2.2 Material de partida

En este estudio se ha empleado polvo comercial de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (Aldrich, Alemania) con 99.9% de pureza y densidad de  $8640 \text{ kg/m}^3$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (figura 16). En la tabla 5 se recogen algunas características de este polvo dadas por el fabricante.



Figura 16. Polvo comercial de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

Tabla 5. Características principales del polvo comercial de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  [25].

<b>Pureza</b>	99.9%
<b>Apariencia</b>	Color rosado
<b>Otras tierras raras</b>	$\leq 1500 \text{ ppm}$
<b>Otros elementos</b>	Ca - 5.9 ppm Cr - 7.9 ppm Ir - 19.1 ppm Mg - 53.7 ppm Mo - 5.1 ppm Na - 10.7 ppm Sr - 1 ppm Ti - 2.1 ppm V - 2.3 ppm Tb - 158.7 ppm Tm - 27.9 ppm



### **2.3 Procesado y sinterización del polvo.**

Con el fin de obtener una buena compactación y sinterización del óxido de erbio, el polvo inicial se sometió a un proceso de molienda en un molino planetario Pulverisette 6 (Frisch) con jarro y bolas de ágata, con las siguientes características: 150 rpm, 2 h, en seco y relación de bolas/carga de 10:3. El tamaño de partícula, tanto del polvo original como del polvo molido, se analizó mediante la técnica de difracción láser (LALLS, Low Angle Laser Light Scattering) como se indica en el siguiente apartado. El polvo se volvió a someter a una segunda molienda utilizando las mismas condiciones anteriores, con objeto de determinar su influencia sobre el tamaño de partícula final. Finalmente, el polvo molido se compactó en frío uniaxialmente en un molde de acero de 20 mm de diámetro mediante una prensa Herzog TP20, por un tiempo de 5 minutos a 8 MPa. Estas pastillas compactadas se prensaron posteriormente en una prensa isostática AsturSinter Enerpac A400IC a 210 MPa por un tiempo de 5 min. Previamente, las pastillas se envasaron al vacío en bolsas de plástico utilizando una envasadora doméstica para evitar la contaminación del material con los líquidos de la prensa isostática.

Una vez prensadas, las pastillas se sinterizaron a 1500 °C en aire durante 10 h en navetas de alúmina policristalina de alta pureza. Para evitar en lo posible la contaminación de las pastillas, se colocaron algunos pedazos de pastilla de óxido de erbio entre la naveta y las pastillas finales. Las rampas de calentamiento y enfriamiento fueron de 2 °C/min, para evitar en lo posible la aparición de fisuras y otros defectos.

Las pastillas resultantes presentan un color rosado característico, como se aprecia en la figura 17. De estas pastillas se obtuvieron muestras prismáticas de 5 x 3 x 3 mm para los ensayos mecánicos mediante una cortadora de precisión de baja velocidad de hoja adiamantada Isomet (Buehler). La densidad del material se determinó por el método de Arquímedes y por la relación masa / dimensiones.

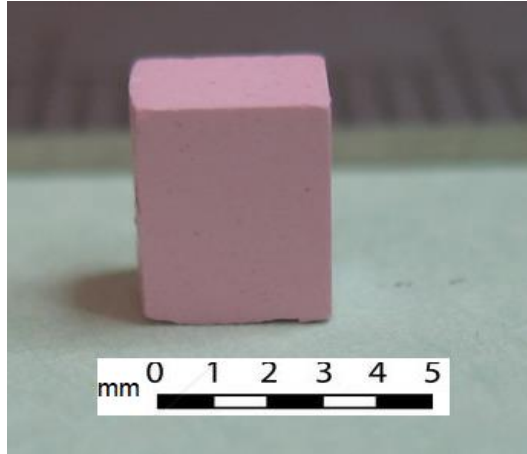


Figura 17. Sinterizado de  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

#### **2.4 Análisis del tamaño de partícula**

Las diferentes técnicas que permiten obtener el tamaño de partícula se basan en la medida de una determinada propiedad, a partir de la cual se extrae una dimensión de las partículas asociada a dicha propiedad, como puede ser la longitud mínima o máxima, el diámetro de una superficie circular o de un volumen esférico equivalente, etc. (figura 18). En este trabajo en concreto, el tamaño de partícula del polvo de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  se ha determinado por la técnica de difracción de láser (LALLS), que determina el tamaño de partícula por medio de la intensidad y el ángulo de salida de los haces dispersados por las partículas del polvo en suspensión que se encuentran en un medio dado (figura 19). Se ha utilizado un equipo Mastersizer 2000 (Malvern Instruments) que permite determinar tamaños de partículas de 0.02 hasta 2000  $\mu\text{m}$ , utilizando agua destilada como medio de dispersión.

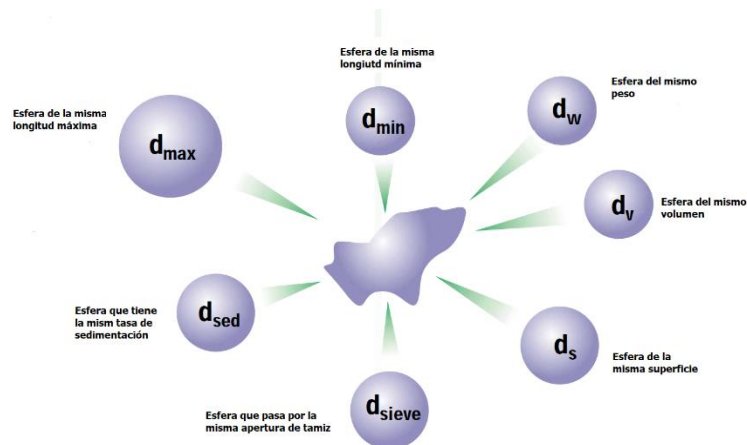


Figura 18. Respuestas posibles al medir el tamaño de partícula [26].

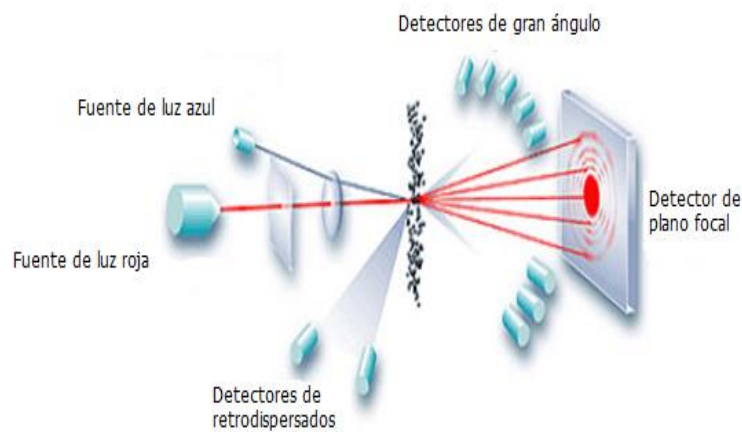


Figura 19. Diagrama de medición del tamaño de partícula (Fuente Malvern Instruments Ltd).

## 2.5 Parámetros microestructurales

### 2.5.1 Tamaño de grano

Para la evaluación del tamaño de grano se ha empleado el diámetro planar equivalente  $d$ , definido como el diámetro que tiene un círculo de área igual a la sección plana del grano considerado:

$$d = \left( \frac{4 \cdot \text{Area}}{\pi} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Se suelen emplear también otras definiciones del tamaño de grano, generalmente basadas en el concepto de longitud media interceptada  $\bar{L}$ , que es la longitud media entre los cortes de los bordes de grano sobre una línea recta trazada en una microfotografía. La dirección de las líneas trazadas es irrelevante en materiales sin direcciones privilegiadas en su microestructura. En caso que exista anisotropía, se pone de manifiesto fácilmente al medir la longitud media interceptada en las direcciones paralela y perpendicular a la dirección privilegiada. El tamaño de grano medio  $\bar{d}$  está relacionado con la longitud media interceptada mediante:

$$\bar{d} = A \cdot \bar{L} \quad (5)$$

donde A toma valores entre 1.2 y 1.6 dependiendo de la forma de la distribución de los tamaños de grano.

La distribución de tamaños de grano observada generalmente en los materiales cerámicos es la distribución lognormal [27]–[31], definida por [27, 28] :

$$f(d|\mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{1}{d} \exp \left[ -\frac{\ln^2(d/\mu)}{2\sigma^2} \right] \quad (6)$$

Los parámetros  $\mu$  y  $\sigma$  caracterizan el valor medio y la anchura de la campana de la distribución, respectivamente. La condición de normalización de la distribución viene dada por:

$$\int_0^{\infty} f(d|\mu, \sigma) d(d) = 1 \quad (7)$$

Los parámetros  $\mu$  y  $\sigma$  están relacionadas con el valor del tamaño de grano medio  $\bar{d}$  y su desviación estándar  $\sigma_d$  por medio de:

$$\bar{d} = \mu \cdot \exp \left( \frac{\sigma^2}{2} \right), \quad \sigma_d = \mu \cdot \exp \left( \frac{\sigma^2}{2} \right) [\exp(\sigma^2) - 1]^{1/2} \quad (8)$$

Los parámetros  $\mu$  y  $\sigma$  de la distribución lognormal que mejor se ajustan al conjunto de resultados experimentales se obtienen fácilmente a partir de la fracción acumulada de granos  $N(d)$  frente al tamaño de grano  $d$ , representada por:

$$N(d) = \int_0^d f(x) dx \quad (9)$$

que para el caso de una distribución lognormal resulta:

$$N(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_0^d \frac{1}{x} \exp\left[-\frac{\ln^2(x/\mu)}{2\sigma^2}\right] dx \quad (10)$$

Haciendo el cambio de variable

$$u(x) = \frac{1}{\sigma} \ln\left(\frac{x}{\mu}\right), \quad du(x) = \frac{1}{\sigma x} dx \quad (11)$$

se tiene:

$$N(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{u(d)} \exp\left(-\frac{u'^2}{2}\right) du' \quad (12)$$

De forma equivalente:

$$N(d) = \text{erf}\left[\frac{1}{\sigma} \ln\left(\frac{d}{\mu}\right)\right] \quad (13)$$

siendo  $\text{erf}(y)$  la función error dada por:

$$\text{erf}(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^y \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du \quad (14)$$

Finalmente, invirtiendo la ecuación (11) tenemos:

$$\text{erf}^{-1}(N) = \frac{1}{\sigma} \ln\left(\frac{d}{\mu}\right) = \frac{1}{\sigma} \ln(d) - \frac{1}{\sigma} \ln(\mu) \quad (15)$$

Por tanto, la representación  $\text{erf}^{-1}(N)$  frente a  $\ln(d)$  es una recta, denominada recta de Henry. La pendiente  $A$  de esta recta y su ordenada en el origen  $B$  están relacionadas con los parámetros característicos de la distribución lognormal  $\mu$  y  $\sigma$  mediante:

$$\text{erf}^{-1}(N) = A \cdot \ln(d) + B \Rightarrow \sigma = \frac{1}{A}, \quad \mu = \exp\left(-\frac{B}{A}\right) \quad (16)$$

siendo  $\ln(\mu)$  el valor medio de  $\ln(d)$ ,  $\ln(\mu) = \overline{\ln(d)}$ , y  $\sigma$  la desviación estándar de  $\ln(d)$ .

El valor medio de  $\bar{d}$  y su desviación estándar  $\sigma_d$  (ecuación 8) también se puede expresar fácilmente en función de los parámetros  $A$  y  $B$  de la recta Henry mediante:

$$\bar{d} = \exp\left(-\frac{B}{A} + \frac{1}{2A^2}\right), \quad \sigma_d = \exp\left(-\frac{B}{A} + \frac{1}{2A^2}\right) \left[\exp\left(\frac{1}{A^2}\right) - 1\right]^{1/2} \quad (17)$$

Kurt y Carpay [32] desarrollaron una teoría estadística del crecimiento de granos en cerámicos y metales que exhibe, entre otros atributos, el de la log-normalidad para las distribuciones de grano.

### 2.5.2 Factor de forma

El factor de forma  $F$  es un parámetro adimensional que permite cuantificar la forma del grano y está definido por:

$$F = 4\pi \frac{\text{Area}}{(\text{Perímetro})^2} \quad (18)$$

Este factor tiene un valor máximo de 1 para una circunferencia y disminuye al aumentar la excentricidad de los granos hasta un valor de 0, que corresponde a un segmento. Para granos poligonales con  $N$  lados, este parámetro viene dado por:

$$F = \frac{\pi/N}{\text{tg}(\pi/N)} \quad (19)$$

Para granos crecidos regularmente con 5 – 6 lados,  $F$  vale 0.8 – 0.9. La evolución de  $F$  tras un determinado proceso (por ejemplo, tras un ensayo de deformación plástica) puede ayudar a identificar los mecanismos responsables de dicho proceso.

### **2.5.3 Angulo de orientación**

Un parámetro que complementa al factor de forma  $F$  es el ángulo de orientación  $\theta$ , definido como el ángulo que forma el diámetro máximo del grano con una dirección determinada (por ejemplo, un eje de carga). Para granos no circulares, la distribución de este parámetro informa sobre el alineamiento preferente de los granos.

## **2.6 Resultados experimentales**

### **2.6.1 Tamaño de partícula de los polvos de $\text{Er}_2\text{O}_3$**

Por medio de difracción láser (LALLS) se determinó el tamaño de partícula de los polvos de erbia en diversas condiciones: el polvo inicial recibido del fabricante, tras una primera molienda y tras una segunda molienda, ambas realizadas en las condiciones experimentales descritas en la sección 2.3. La figura 20 muestra las distribuciones de estos tamaños de partícula, tanto en volumen (o masa, ya que la densidad es constante) como en número de partículas. Los parámetros correspondientes a estas distribuciones se recogen en la tabla 6. Se incluye el diámetro medio del volumen equivalente  $D[4,3]$  (o media de De Broukere) y de la superficie equivalente  $D[3,2]$  (o media de Sauter), así como los diámetros  $d(0,1)$ ,  $d(0,5)$  y  $d(0,9)$  correspondientes a las medianas de la distribución de partículas medidas al 10, 50 y 90%, respectivamente.

Se observa que el diámetro medio de las partículas del polvo original es próximo a  $1 \mu\text{m}$ , con valores comprendidos entre  $0.5$  y  $2 \mu\text{m}$  aproximadamente. El número de partículas (o aglomerados de partículas) con tamaño superior a  $2 \mu\text{m}$  es muy pequeño, como se aprecia en la figura 20(b). Sin embargo, el efecto sobre la distribución en volumen de este número escaso de partículas grandes se amplifica extraordinariamente, como se observa en la figura 20(a).

El polvo se refina apreciablemente con la primera molienda, encontrando un tamaño de partícula medio  $D[4,3]$  de  $0.16 \mu\text{m}$  (tabla 6) y una distribución estrecha. La segunda molienda no introduce mayores cambios en la distribución de tamaños de partícula, que sigue manteniendo un valor medio de  $0.16 \mu\text{m}$ . Por tanto, se ha optado por utilizar solo

una molienda, con objeto de evitar al máximo la contaminación del polvo con los útiles de la molienda.

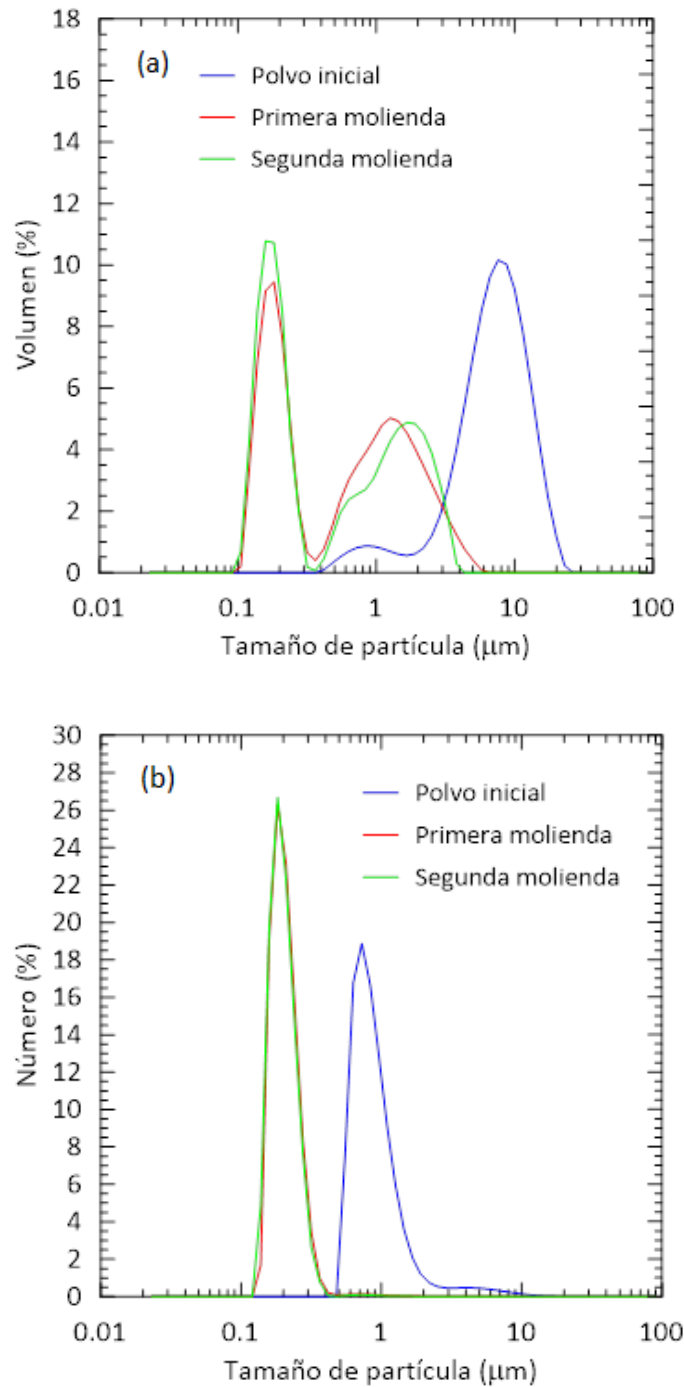


Figura 20. Distribuciones de tamaños de partícula de los polvos de erbia medidas en diversas condiciones en función del volumen (a) y del número de partículas (b).



Tabla 6. Parámetros de las distribuciones de tamaño de las partículas del polvo de erbia medidos en diversas condiciones (en  $\mu\text{m}$ ).

Distribución	Etapa	D[4,3]	D[3,2]	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
	Inicial	7.23	4.18	2.65	6.72	12.54
Volumen	Primera molienda	0.88	0.31	0.14	0.57	2.13
	Segunda molienda	0.82	0.28	0.13	0.36	2.11
	Inicial	0.82	0.51	0.42	0.60	1.05
Número	Primera molienda	0.16	0.13	0.12	0.14	0.19
	Segunda molienda	0.16	0.13	0.11	0.14	0.18

### 2.6.2 Densidad de los policristales de $\text{Er}_2\text{O}_3$

La densidad de los policristales de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  sinterizados se determinó por el método de Arquímedes, donde se utilizó un picnómetro, agua destilada y una balanza de precisión, tomando varias medidas por cada muestra. También se determinó a partir de la relación masa / dimensiones de las probetas prismáticas ya cortadas y rectificadas. Se ha obtenido una densidad media de  $8170 \pm 100 \text{ kg/m}^3$ , correspondiente a una densidad relativa del 95%.

### 2.6.3 Microestructura del material sinterizado

La figura 21 muestra imágenes de MEB del material sinterizado a  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  en aire durante 10 h. Las superficies de las probetas se pulieron mecánicamente utilizando una pulidora Buehler con discos de SiC y telas de diamante, hasta un tamaño de pasta de diamante de  $0.15 \mu\text{m}$ . Posteriormente, tras lavar las muestras, las superficies pulidas se atacaron térmicamente a una temperatura de  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h en aire para revelar las fronteras de grano.

Las imágenes del MEB (figura 21) muestran una distribución homogénea y equiaxiada de granos de tamaño muy fino. La porosidad es esencialmente intergranular, concentrándose en los puntos triples de los granos. La porosidad observada en las microfotografías de MEB es consistente con las medidas de densidad comentadas anteriormente.

Los parámetros morfológicos de la estructura de granos: tamaño de grano  $d$ , factor de forma  $F$  y ángulo privilegiado de orientación  $\theta$ , se determinaron de estas micrografías mediante análisis de imagen utilizando el programa Imagen J, contando en promedio 500 granos. Las distribuciones correspondientes se muestran en la figura 22. Se ha encontrado que los tamaños de grano se ajustan correctamente a una distribución log-normal (figura 22(a)), como es habitual en materiales cerámicos monolíticos [27]–[31]. Los parámetros característicos  $\mu$  y  $\sigma$  de esta distribución log-normal, así como el valor medio  $\bar{d}$  y la desviación estándar del tamaño de grano, se muestran en la tabla 7. Se puede apreciar el tamaño de grano tan pequeño que presentan los policristales fabricados, con un valor medio de  $0.25 \mu\text{m}$ , que se encuentra en el intervalo submicrométrico. Este valor es ligeramente superior al tamaño medio de partícula  $d = 0.16 \mu\text{m}$  medido en el polvo molido (tabla 6), lo que indica que el proceso de sinterización ha densificado el material sin que tenga lugar un crecimiento excesivo de los granos. En la sección 1.4.2 se indicó que el tamaño medio de grano del compuesto estudiado por Yeheskel et al. [24] era de  $2.8 \mu\text{m}$ , obtenido tras la sinterización a  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  bajo carga de  $150 \text{ MPa}$  durante  $1.5 \text{ h}$ . Posiblemente su polvo de partida era de un tamaño de partícula muy superior al nuestro, explicando la diferencia en el tamaño final.

Por otra parte, el factor de forma  $F$  indica que los granos son relativamente equiaxiados, con un valor medio de  $0.81$ , correspondiente a un crecimiento estable de granos. Por último, el ángulo  $\theta$  formado por el diámetro máximo de los granos con una dirección arbitraria vale  $90^\circ \pm 50^\circ$ , indicando la ausencia de direcciones de crecimiento preferentes en el material sinterizado, como se podía esperar en un proceso de sinterización sin carga aplicada.

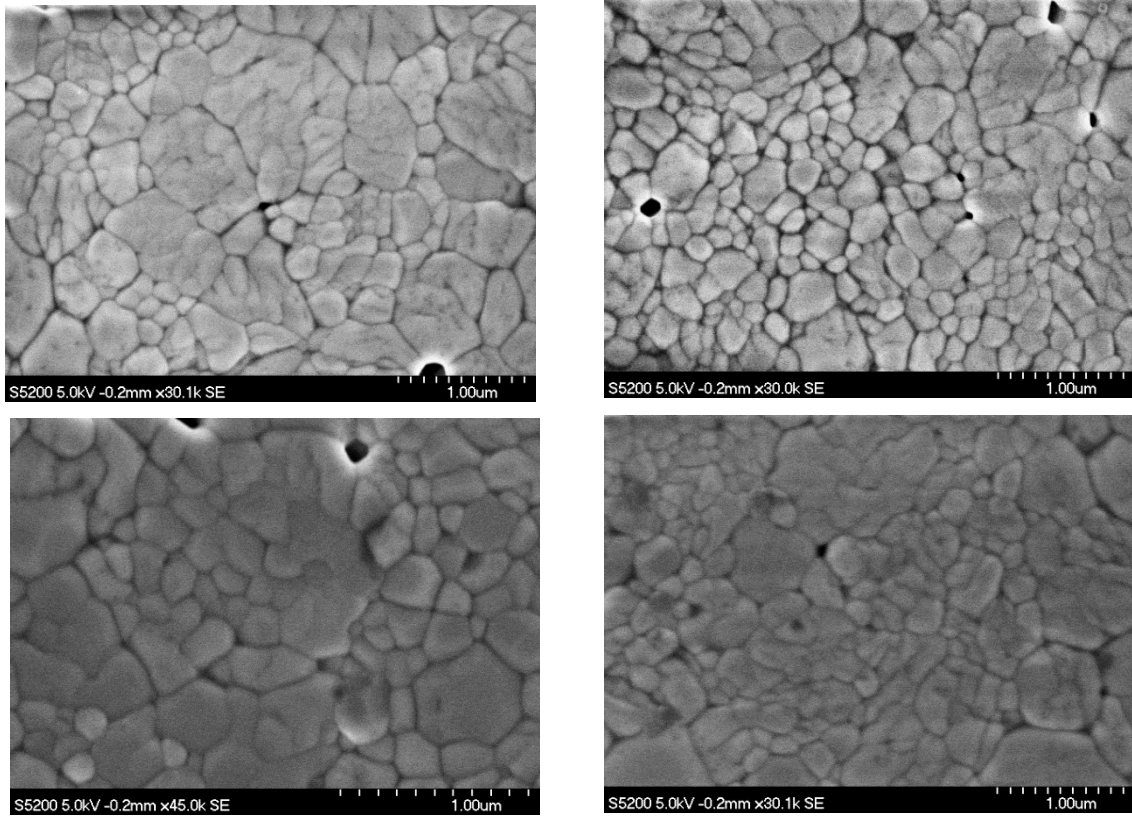


Figura 21. Microfotografías de MEB de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  sinterizado.

Tabla 7. Parámetros morfológicos de la distribución log-normal del tamaño de grano ( $\mu$ ,  $\sigma$ ) y valores medios y desviaciones estándar del tamaño de grano  $\bar{d}$ , factor de forma  $\bar{F}$  y ángulo de orientación  $\bar{\theta}$  del material sinterizado.

$\text{Er}_2\text{O}_3$	$\mu$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma$	$\bar{d}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{F}$	$\bar{\theta}$ ( $^\circ$ )
Sinterizada	0.25	0.13	$0.25 \pm 0.03$	$0.81 \pm 0.10$	$90 \pm 50$

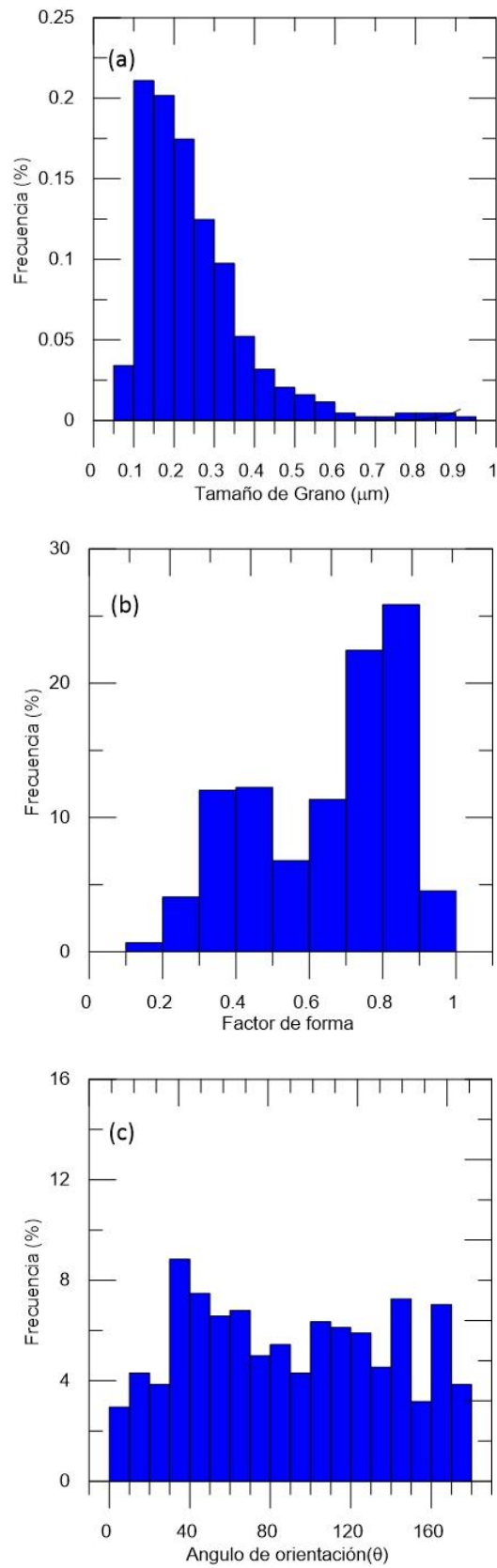


Figura 22. Distribución del (a) tamaño de grano  $d$ , (b) factor de forma  $F$  y (c) ángulo de orientación  $\theta$  del material sinterizado.

### 2.6.4 Estabilidad térmica del $\text{Er}_2\text{O}_3$ sinterizado en diferentes atmósferas

La estabilidad térmica de un material se determina analizando la evolución o los cambios que sufren sus propiedades en función de la temperatura en distintas atmósferas de trabajo. Existen dos técnicas principales que miden estos cambios:

#### - Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC) mide el flujo de calor requerido en la probeta en estudio (S) y en una muestra de referencia (R) para que ambas mantengan la misma temperatura (figura 23 (a)). Este método se basa en el principio de “balance nulo de temperatura”, y detecta de forma continua los cambios de entalpía que tienen lugar en la muestra (respecto de la referencia) durante un experimento de calentamiento o enfriamiento bajo una atmósfera controlada. Los resultados se muestran en curvas de variación del flujo de calor en función de la temperatura (figura 23(b)).

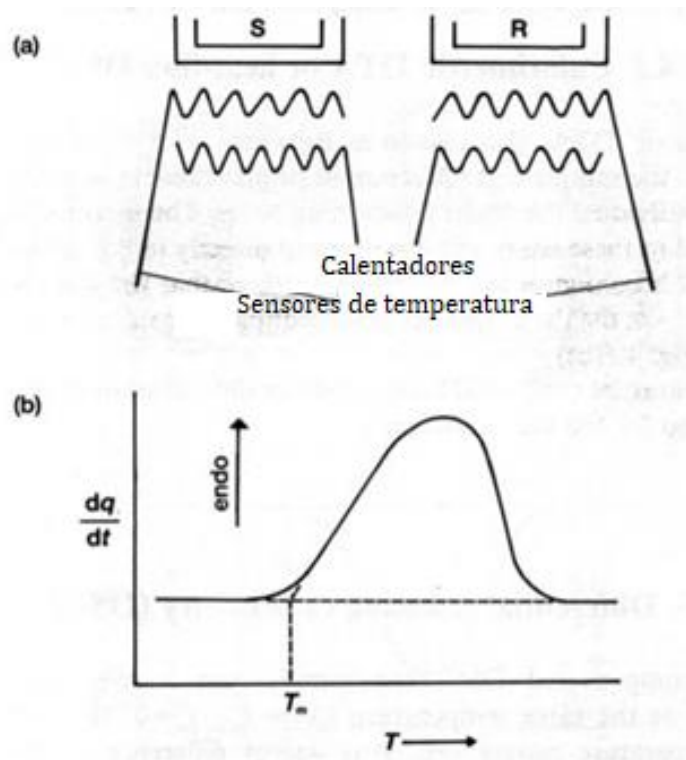


Figura 23. Calorimetría diferencial de barrido. (a) Esquema del equipo y posición de muestra y referencia, (b) curva típica obtenida por DSC.

**- Termogravimetría**

La termogravimetría (Thermogravimetric Analysis, TGA) es una técnica que mide continuamente la variación de masa de una muestra en función de la temperatura, mientras la muestra se somete a un ciclo de calentamiento o enfriamiento bajo una atmósfera controlada. El equipo utilizado en TGA es una balanza de precisión dentro de un microhorno que controla y programa la temperatura, y los resultados se muestran en curvas de variación de masa versus temperatura (figura 24).

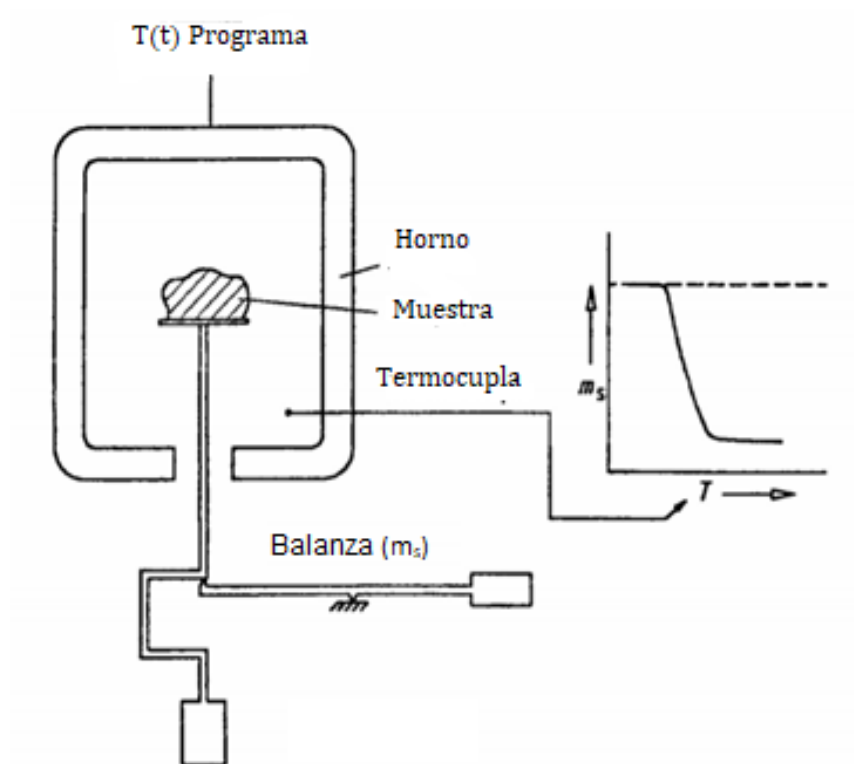


Figura 24. Esquema de un analizador termogravimétrico y la correspondiente curva de variación de masa frente a temperatura.

Se ha estudiado la estabilidad térmica del óxido de erbio sinterizado en función de la temperatura, de 20 a 1400 °C, bajo diversas condiciones atmosféricas. Para ello se ha utilizado un calorímetro diferencial de barrido Q600 SDT (Texas Instruments) del Servicio de Caracterización Funcional del CITIUS (Universidad de Sevilla) y un calorímetro de las mismas características y marca del Laboratorio de Caracterización Funcional de Materiales (Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa). Estos

equipos miden simultáneamente el flujo de calor (DSC) y el cambio de masa (TGA). En nuestro caso se ha utilizado rampas de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min, con un flujo de gas de 100 ml/min.

La figura 25 muestra los perfiles de TGA/DSC de muestras de erbia ensayadas en distintas atmósferas: aire (oxidante), nitrógeno (inerte) y 10% H<sub>2</sub>/Ar (reductora). Se observa que el compuesto no presenta ninguna reacción exotérmica o endotérmica de importancia en ningún caso, independientemente de la atmósfera utilizada.

Por otra parte, la figura 26 muestra los perfiles de TGA para las tres atmósferas estudiadas. Tampoco se observa ningún cambio significativo con la temperatura (notar la escala tan pequeña utilizada en el eje de ordenadas), a excepción de una ligera pérdida de masa a baja temperatura, que está asociada con la pérdida de humedad inicial de la muestra y de la cámara portamuestras.

Tras las medidas, no se observó ningún cambio en el aspecto macroscópico y microscópico de las muestras. Estos resultados permiten concluir que el óxido de erbio presenta una alta estabilidad térmica y estructural frente a diversas atmósferas, al menos en el intervalo de temperaturas estudiado. Por este motivo, el estudio de deformación plástica a altas temperaturas se realizó en aire.

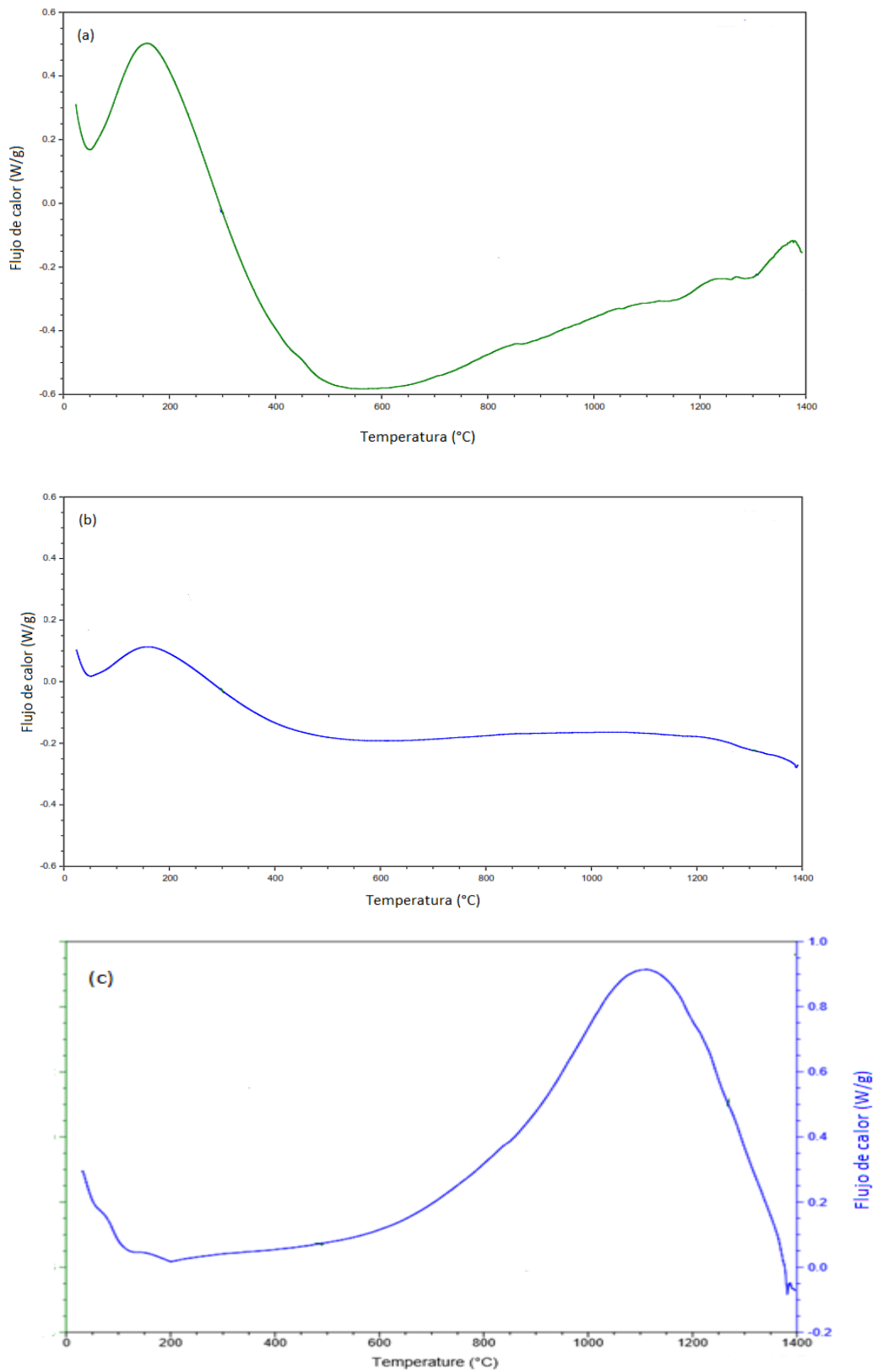


Figura 25. Perfiles de cambio de flujo de calor para  $\text{Er}_2\text{O}_3$  policristalino desde temperatura ambiente hasta 1400 °C en: (a) aire, (b) nitrógeno y (c) 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ .



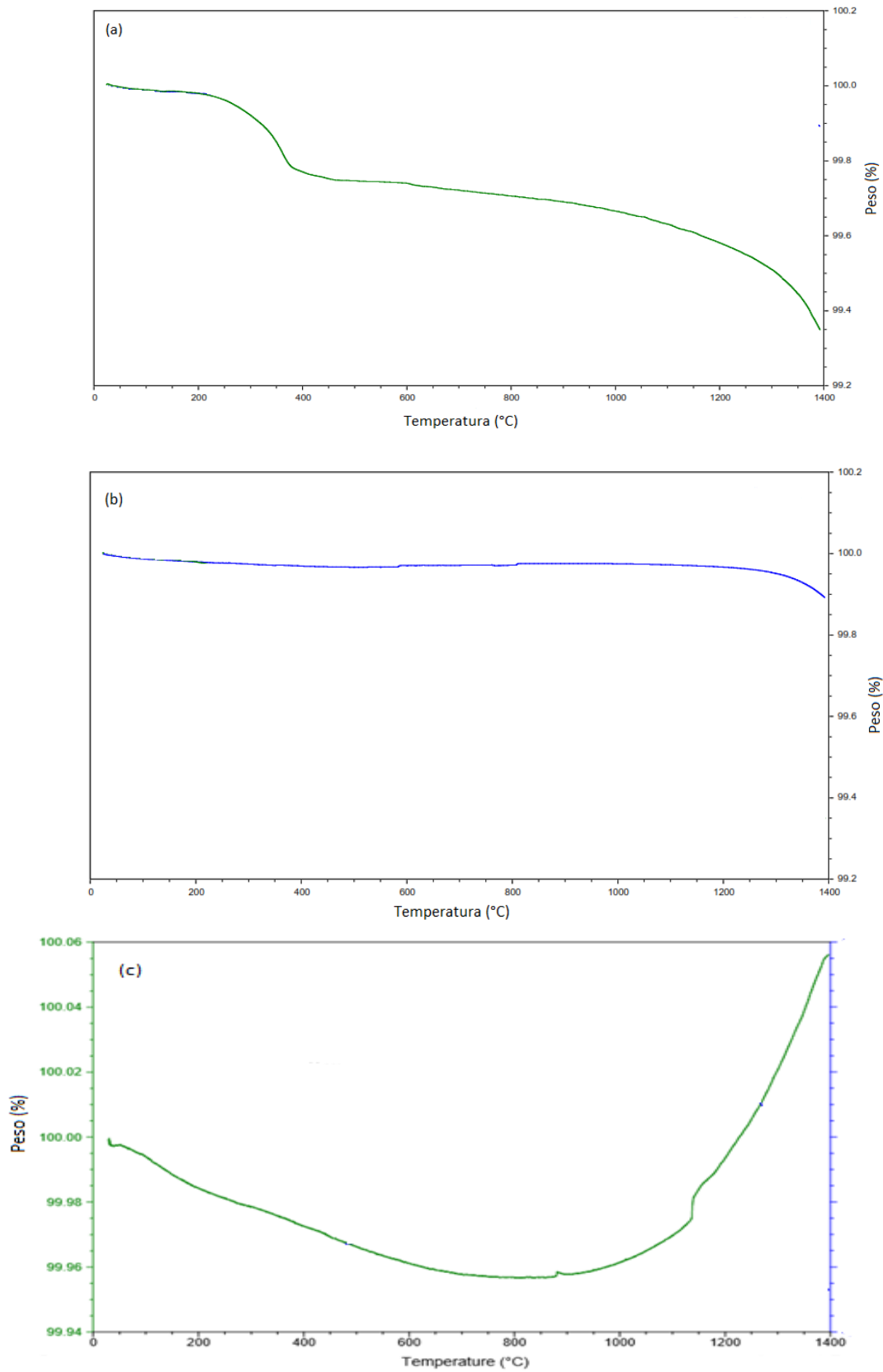


Figura 26. Perfiles de termogravimetría correspondientes a  $\text{Er}_2\text{O}_3$  policristalino desde temperatura ambiente hasta 1400 °C en: (a) aire, (b) nitrógeno y (c) 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ .

## Capítulo 3. Propiedades elásticas y mecánicas a temperatura ambiente

---

### 3.1 Introducción

### 3.2 Distribución de Weibull

### 3.3 Microdureza Vickers

### 3.4 Tenacidad a la fractura

### 3.5 Nanoindentación

#### 3.5.1 Módulo de elasticidad por nanoindentación

#### 3.5.2 Dureza Berkovich

### 3.6 Diagramas de Ashby

### 3.7 Resultados experimentales

#### 3.7.1 Microdureza Vickers

#### 3.7.2 Nanoindentación

#### 3.7.3 Tenacidad a la fractura

---

### 3.1 Introducción

En este capítulo determinamos las propiedades elásticas y mecánicas del óxido de erbio a temperatura ambiente. Se estudia en primer lugar la microdureza Vickers y su correspondiente análisis de datos con la distribución de Weibull, distribución utilizada en materiales frágiles como el óxido de erbio. La aparición de fisuras provocadas en los vértices de las huellas producidas por las indentaciones Vickers sirvieron para determinar los valores de la tenacidad a la fractura por medio de la ecuación de Laugier. También se ha determinado la dureza Berkovich a partir de nanoindentaciones. Por este mismo método, utilizando las curvas de carga y descarga, se determinó el valor del módulo de elasticidad. Previamente, se realiza un resumen de las técnicas y métodos empleados en este capítulo.

### 3.2 Distribución de Weibull

Los materiales frágiles, como los cerámicos y vidrios, pueden experimentar una gran variabilidad al medir sus propiedades mecánicas debido a que presentan diferentes tipos de defectos como grietas, poros, inclusiones, etc. Estos defectos se generan durante los procesos de fabricación y acabado, lo que supone un problema a la hora de evaluar sus propiedades mecánicas, ya que muestras obtenidas bajo los mismos procedimientos de obtención darán valores diferentes al momento de medirlos. Por tal motivo, para poder validar el resultado de la propiedad a medir de un componente cerámico con un tamaño y una forma determinada, se le debe asignar una probabilidad estadística con un modelo matemático que describa de forma adecuada la dispersión de los resultados obtenidos en los ensayos. El modelo que más se utiliza es la distribución de Weibull. Así, la distribución de los resultados viene definida por:

$$F = 1 - \exp \left[ -V \left( \frac{\sigma - \sigma_c}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (20)$$

donde:

- $V$  es el denominado volumen efectivo (volumen del material que debería someterse a ensayo);
- $\sigma_0$  es el esfuerzo característico, propiedad del material que carece de significado físico concreto. Indica si los valores de la distribución de la propiedad a medir son altos o bajos;
- $\sigma_c$  es la tensión umbral por debajo de la cual la probabilidad de fractura es nula. En los cerámicos se considera que esta tensión es cero;
- $m$  es el módulo de Weibull, que es el indicador de variabilidad de la propiedad del material, y puede tener valores desde 0 a  $\infty$  [34]. En el caso de resistencia a la fractura, presenta valores cercanos a 100 para los metales, y entre 10 y 12 para los materiales cerámicos comerciales más comunes; utilizando técnicas de procesamiento más avanzadas se pueden alcanzar valores de 20 y superiores [35]. Cabe interpretar que conforme el valor de  $m$  aumenta, el material presenta menor dispersión en los valores obtenidos, o lo que es lo mismo, la distribución de defectos críticos está más concentrada.

Ello es a su vez equivalente a señalar que cuanto mayor sea este parámetro, menos afectado queda el resultado promedio de la propiedad medida.

Asumiendo que el volumen de las probetas está normalizado y no sufre variación durante los ensayos, la ecuación (20) de la distribución de Weibull se puede escribir como:

$$P_f = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma - \sigma_c}{\sigma_o} \right)^m \right] \quad (21)$$

Teniendo en cuenta que en los cerámicos la tensión umbral  $\sigma_c$  asume un valor de cero (debido a que no existe un nivel de tensión diferente que indique que el material no fallará), entonces la ecuación (21) se puede reescribir de la siguiente manera:

$$P_f = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma}{\sigma_o} \right)^m \right] \quad (22)$$

En la ecuación (22), para una tensión  $\sigma$  aplicada igual a cero, la probabilidad de supervivencia  $P_f$  será igual a 1. A medida que aumenta el valor de la tensión  $\sigma$ ,  $P_f$  disminuye, acercándose a cero para valores muy altos de la tensión aplicada. En la ecuación (22), para  $\sigma = \sigma_o$ , la probabilidad de supervivencia vale  $\frac{1}{e} \approx 0.37$ . Por lo tanto,  $\sigma_o$  corresponde al nivel de tensión para que la probabilidad de fallo del material valga 0.63.

Los parámetros  $m$  y  $\sigma_o$  son los más importantes de la distribución de Weibull, y sus valores se estiman a partir de un número finito de probetas. El número de muestras a ensayar debe ser mayor de 30 para alcanzar un nivel de confianza del 95 % [35]–[37]. Si  $m$  tiene valores entre 10 y 40 (intervalo alto), el componente cerámico es confiable (figura 27) por tener una distribución estrecha. Si el módulo de Weibull tiene valores entre 1 y 10 (intervalo bajo), se considera que el cerámico es no confiable (figura 27) por tener una distribución muy amplia [38].

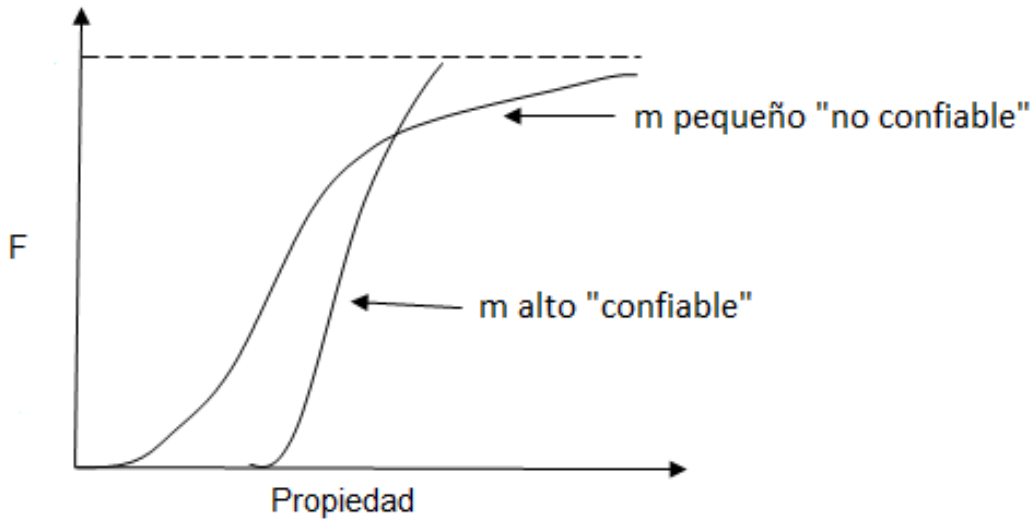


Figura 27. Distribuciones de los valores del módulo de Weibull  $m$  “confiable” y “no confiable”[38].

El cálculo de  $m$  y  $\sigma_0$  se obtiene directamente de la ecuación (22). Operando y tomando logaritmos se encuentra:

$$\begin{aligned}
 1 - P_f &= \exp \left[ - \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \\
 \frac{1}{1 - P_f} &= \exp \left[ \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \\
 \ln \left[ \frac{1}{1 - P_f} \right] &= m \cdot \ln \frac{\sigma}{\sigma_0} \\
 y = \ln \left[ \ln \left[ \frac{1}{1 - P_f} \right] \right] &= m \cdot \ln \sigma - m \cdot \ln \sigma_0 \quad (23)
 \end{aligned}$$

Por tanto, una representación gráfica de  $y$  frente a  $\ln \sigma$  (figura 28) permite obtener los valores de  $m$  y  $\sigma_0$ .

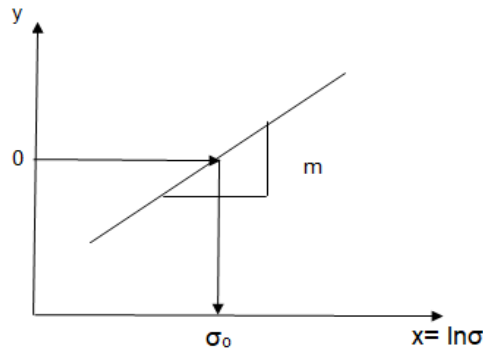


Figura 28. Cálculo del módulo de Weibull  $m$  y de  $\sigma_0$ .

### 3.3 Microdureza Vickers

La microdureza Vickers (HV) es un test de indentación estático que consiste en la aplicación de una fuerza sobre la superficie de un material mediante una punta de diamante, que tiene la forma de una pirámide de base cuadrada cuyos lados opuestos forman un ángulo de  $136^\circ$  entre ellas (figura 29). El cálculo de la dureza se realiza midiendo por microscopia óptica las longitudes diagonales de la impresión dejadas por el penetrador, que se convierten en HV mediante la ecuación:

$$HV = \frac{1.8544 \times P}{d^2} \quad (24)$$

donde  $P$  es la carga aplicada (en kg) y  $d$  (en mm) es el promedio de las diagonales  $d_1$  y  $d_2$  de la huella de la indentación (figura 29).

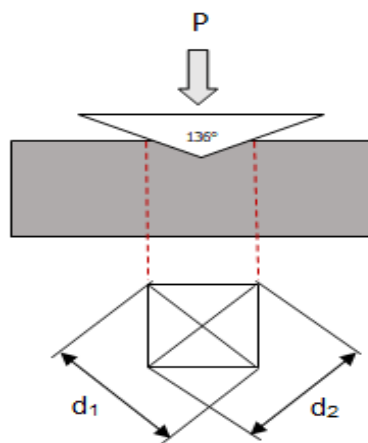


Figura 29. Diagrama de indentación Vickers [39].

Los cálculos requeridos son independientes del tamaño del penetrador, y el mismo penetrador se puede utilizar en todos los materiales sin importar su dureza.

### **3.4 Tenacidad a la fractura**

Los ensayos Vickers también permiten medir, en su caso, la tenacidad a la fractura de los materiales frágiles. La tenacidad a la fractura determina la dificultad con la que se propagan las grietas por un material; cuanto más tenaz sea, más difícilmente se propagan las grietas por el mismo, y viceversa. Los valores de la tenacidad a la fractura dependen generalmente del método de medida utilizado.

Los métodos experimentales más utilizados se pueden dividir en dos [40]:

1. Métodos en los que la tenacidad se determina a partir de medidas de las longitudes de las fisuras generadas por la indentación.
2. Métodos donde los ensayos de indentación se utilizan para introducir grietas controladas en el material, para luego ser sometido a ensayos de flexión.

La microindentación Vickers, debido a su practicidad y carácter no destructivo, es usada muy frecuentemente para determinar la tenacidad a la fractura de materiales cerámicos. Además, permite medir características microestructurales localizadas, por lo que esta técnica está encontrando un uso considerable para estudiar el comportamiento a la fractura de materiales duros y frágiles [40], [41]. Este método consiste en indentar el material para generar fisuras o grietas en los extremos de la indentación. Posteriormente, la tenacidad a la fractura  $K_{IC}$  se calcula a partir de las longitudes de las grietas.

La figura 30 muestra otra perspectiva de la configuración obtenida por microindentación Vickers con el propósito de medir la tenacidad a la fractura, dependiendo de la naturaleza de los sistemas de fisuras/grietas, que pueden ser: fisura tipo media/radial (figura 30 (b)) o fisura tipo Palmqvist (figura 30 (c)), donde la diagonal  $d$  de la huella de la indentación es igual a  $2a$ ,  $c$  es el radio de la fisura generada por la indentación, y  $l$  es longitud de la grieta.

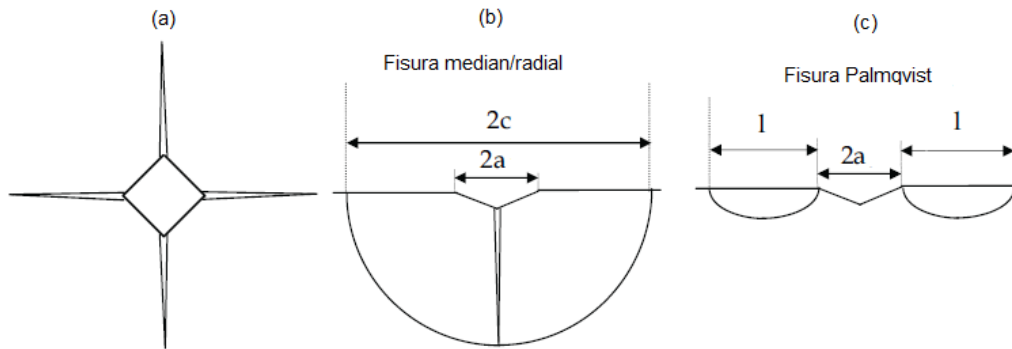


Figura 30. Esquema de la configuración de fractura producida por indentación Vickers: (a) indentación, (b) fisura median/radial, (c) fisura Palmqvist [42].

### Geometría de fisuras de tipo media/radial

Este tipo de fisuras se presentan usualmente en materiales frágiles con plasticidad muy limitada y con baja tenacidad a la fractura, como cerámicos y vidrios por ejemplo, cuando la indentación se realiza a cargas altas provocando que las fisuras se propaguen fácilmente a lo largo de la superficie y dentro del volumen de la muestra. Anstis et al. [43] propusieron un modelo para fisuras de este tipo, válido para  $c/a \geq 2.5$ , donde  $K_{IC}$  viene dado por:

$$K_{IC} = 0.016 \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (25)$$

donde E es el módulo de Young, H es la dureza, P es la carga aplicada y c es una de las dimensiones características que se muestran en la figura 30(b). El factor adimensional  $(E/H)^{1/2}$  en la ecuación (25) tiene en cuenta los efectos de las tensiones residuales bajo la indentación para medir la dureza.

### Geometría de fisuras de tipo Palmqvist

Este tipo de sistema de fisuras/grietas se encuentra para valores de  $c/a \leq 2.5$  [42], donde las fisuras aparecen solo sobre las diagonales de la indentación (figura 30(c)). En esta geometría, se crean cuatro fisuras independientes alargadas y semielípticas, con una



razón entre la longitud y la mitad de la diagonal de  $0.25 < l/a < 2.5$  ( $c/a = l/a + 1$ ) [44]. Laugier [45] propuso un modelo para evaluar la tenacidad a la fractura en el caso de fisuras de tipo Palmqvist, resultando:

$$K_{IC} = 0.015 \left(\frac{l}{a}\right)^{-1/2} \left(\frac{E}{H}\right)^{2/3} \left(\frac{P}{c^{3/2}}\right) \quad (26)$$

### 3.5 Nanoindentación

La nanoindentación se refiere al ensayo mecánico realizado usando un penetrador con detección de profundidad a escala nanométrica o submicrométrica. La clasificación del intervalo de indentación está en función de la carga  $P$  y la profundidad de la huella  $h$ . Así, se denomina intervalo macro para  $2 \text{ N} \leq F \leq 30 \text{ kN}$ , micro para  $F < 2 \text{ N}$  y  $h > 0.2 \text{ }\mu\text{m}$ , y nano para  $h \leq 0.2 \text{ }\mu\text{m}$ .

El equipo de nanoindentación monitorea continuamente durante el ensayo la carga y la posición del penetrador con respecto a la superficie de la muestra, es decir, la profundidad de indentación. Esta técnica permite medir muchas propiedades del material, como dureza, módulo elástico, rigidez continua, resistencia al rayado, adhesión de películas a un sustrato, tensiones residuales, propiedades de fluencia y relajación dependientes del tiempo, resistencia a la fractura y la fatiga. Este método fue introducido por Oliver and Pharr en 1992 [46], y posteriormente revisado por estos mismos autores en 2004 [47].

Una curva típica de indentación se muestra en la figura 31, donde se mide continuamente la carga  $P$  frente al desplazamiento  $h$  (profundidad de indentación o profundidad de penetración), tanto durante el proceso de carga como descarga.



Figura 31. Curva de carga y descarga durante un ensayo de indentación.

La figura 32 reproduce un esquema de los resultados experimentales que se esperan obtener en tres situaciones diferentes de comportamiento mecánico: elástico ideal, rígido perfectamente plástico y elástico-plástico, respecto de las curvas de tensión-deformación uniaxial, las curvas de carga-desplazamiento en indentación, la forma de la superficie del material indentada y las impresiones residuales dejadas por el indentador [48]. Para un sólido elástico, la muestra se deforma elásticamente de acuerdo con su módulo de elasticidad, y la deformación se recupera durante la descarga; como resultado, no hay impresión de la indentación después de la descarga. Para un sólido rígido perfectamente plástico no se produce deformación hasta que se alcanza el límite elástico; no hay recuperación durante la descarga y la impresión producida por la indentación permanece sin cambios. En el caso del sólido elástico - plástico, la muestra se deforma elásticamente de acuerdo con su módulo de elasticidad hasta llegar a la tensión del límite elástico, donde pasa a deformarse plásticamente; durante la descarga la deformación elástica se recupera, dejando una impresión producida de la indentación modificada respecto de la forma original.

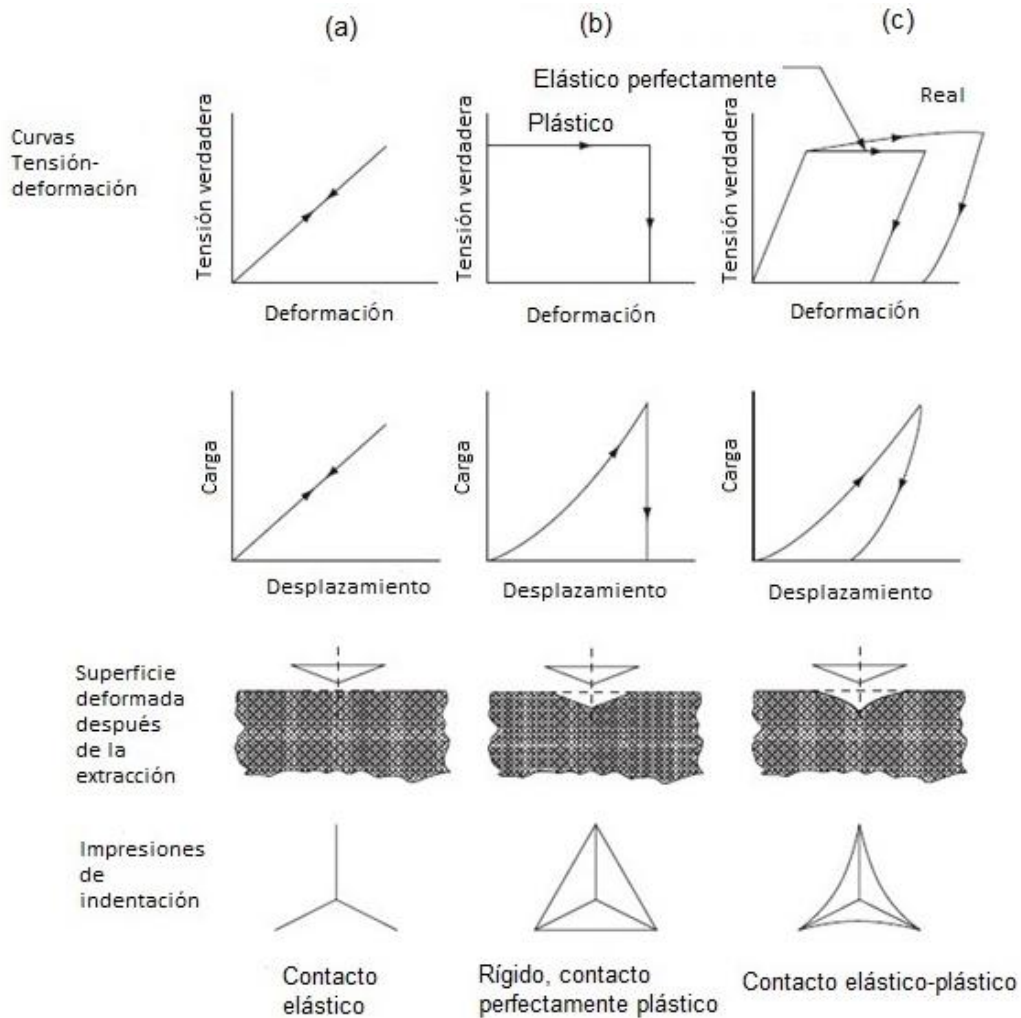


Figura 32. Esquemas de comportamiento (a) elástico, (b) plástico, (c) elástico-plástico [48].

### 3.5.1 Módulo de elasticidad por nanoindentación

El método desarrollado para medir el módulo de elasticidad mediante nanoindentación está basado en la curva de carga - desplazamiento de la indentación obtenida en un ciclo de carga y descarga. El penetrador es la pirámide triangular de Berkovich, usado en este trabajo, aunque existe una amplia variedad de geometrías de penetradores.

La figura 33 presenta una representación esquemática de una curva típica obtenida con un indentador Berkovich, donde  $P$  es la carga y  $h$  es el desplazamiento relativo a la superficie inicial no deformada.

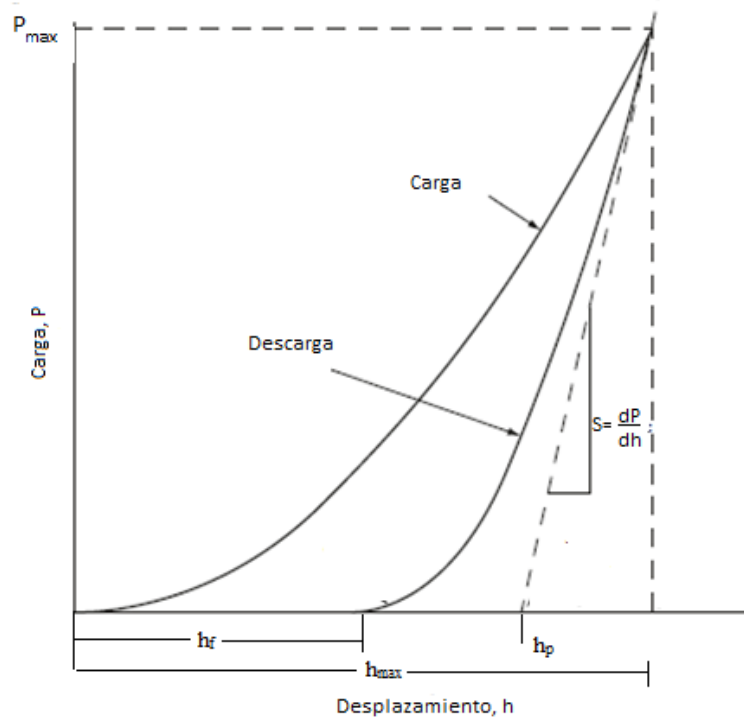


Figura 33. Curva de carga-desplazamiento [47].

Para los fines de modelado, se admite que la deformación durante la carga es tanto elástica como plástica. Durante la descarga se asume que solo se recuperan los desplazamientos elásticos. Hay tres variables importantes que se deben medir en las curvas P - h: la carga máxima  $P_{max}$ , el desplazamiento máximo  $h_{max}$ , y la rigidez de contacto S, definida por:

$$S = \frac{dP}{dh} = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (27)$$

donde  $\beta$  es el coeficiente geométrico del indentador (en la pirámide Berkovich tiene un valor de 1.034), A es el área de contacto de la indentación bajo la carga máxima y  $E_r$  es el módulo reducido, que viene dado por:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 + \nu_i^2}{E_i} \quad (28)$$

El módulo reducido combina los valores del módulo elástico y de Poisson de la muestra ( $E, \nu$ ) y del indentador ( $E_i, \nu_i$ ). El indentador de diamante presenta  $E_i = 1140 \text{ GPa}$  y  $\nu_i = 0.07$ .

### 3.5.2 Dureza Bercovich

La dureza Bercovich se determina a partir de los desplazamientos producidos en la nanoindentación (figura 34), y de la relación entre la carga máxima  $P_{\max}$  y el área de contacto  $A$  mediante las ecuaciones:

$$h_c = h_{\max} - h_s ; h_s = \epsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (29)$$

$$A = 24.5h_c^2 \quad (30)$$

$$H_B = \frac{P_{\max}}{A} \quad (31)$$

donde  $\epsilon$  es un factor de corrección que depende de la geometría del indentador (para punta Bercovich  $\epsilon = 0.75$ ).

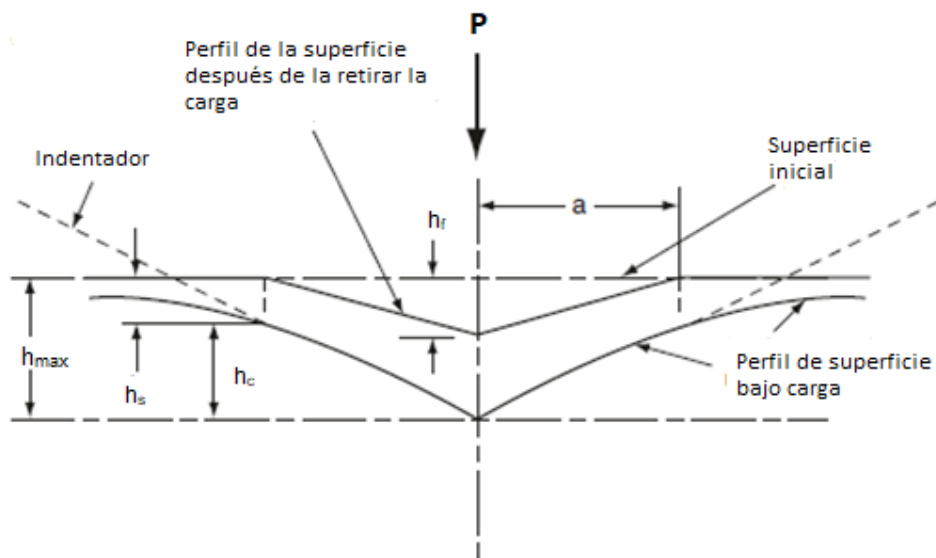


Figura 34. Perfil de una huella producida por indentación [47].

### **3.6 Diagramas de Ashby**

Las propiedades de los materiales suelen abarcar un intervalo amplio de valores, por lo que es conveniente disponer de una representación visual que muestre esta información. Para ello se suelen utilizar los diagramas de Ashby, que relacionan pares de propiedades de los materiales para una comparación fácil. En este trabajo hemos utilizado el programa CES EDUPACK®, que contiene los diagramas de Ashby de diversas propiedades elásticas y mecánicas (módulo de Young, dureza, tenacidad a la fractura, etc.) de los materiales en función de su densidad, para comparar y centrar nuestros resultados con otros materiales de referencia.

### **3.7 Resultados experimentales**

#### **3.7.1 Microdureza Vickers**

La microdureza Vickers HV se ha medido sobre el material sinterizado utilizando cargas de 0.5, 1 y 2 kg, con un tiempo de carga de 15 s, se utilizando un microdurómetro Vickers Beortek serie 700. Para la toma de las medidas se ha seguido las indicaciones de la norma ASTM C1327-08 [49]. Previamente a los ensayos de indentación, las superficies de las probetas se prepararon con papel abrasivo (grano 800 a 1200) y se pulieron con paños usando pasta de diamante (de 4 a 1  $\mu\text{m}$ ). Las indentaciones se realizaron en ubicaciones separadas convenientemente con el fin de evitar que los campos de tensiones de unas indentaciones pudiesen afectar a otras. Una vez retirada la punta del indente se midieron las longitudes diagonales del área de indentación y se calcularon los valores de dureza (ecuación 24). La tabla 8 recoge los datos obtenidos de la microdureza Vickers (columnas 2 y 5); de estos valores se han convertido a GPa (columnas 3 y 6) para su comparación con otras técnicas.

La figura 35 muestra algunas indentaciones realizadas a distintas cargas. Se observan claramente las diagonales del indente, y la aparición de fisuras en los vértices de las diagonales para cargas de 2 kg. Estas fisuras se utilizarán posteriormente para determinar la tenacidad a la fractura.

La figura 36 muestra los valores de HV (en GPa en el eje izquierdo y adimensional en el eje derecho) obtenidos para las distintas cargas aplicadas de 0.5, 1 y 2 kg. Se puede observar que los valores de la dureza son similares para las distintas cargas, que también presentan dispersiones muy parecidas.

Tabla 8. Resultados de microdureza Vickers HV (ecuación 24).

Indentación	HV	HV (GPa)	Indentación	HV	HV (GPa)
1	311.7	3.05	25	321.6	3.15
2	301.2	2.95	26	337.9	3.31
3	321.7	3.15	27	311.9	3.06
4	305.9	3.00	28	313.3	3.07
5	309.2	3.03	29	332.8	3.26
6	299.9	2.94	30	345	3.38
7	343.5	3.37	31	343.5	3.37
8	339.1	3.32	32	339.1	3.32
9	354.7	3.48	33	354.7	3.48
10	349.7	3.43	34	349.7	3.43
11	353.2	3.46	35	353.2	3.46
12	387.9	3.80	36	387.9	3.80
13	340.3	3.33	37	340.3	3.33
14	304.4	2.98	38	304.4	2.98
15	323.3	3.17	39	323.3	3.17
16	333.2	3.27	40	333.2	3.27
17	314.5	3.08	41	314.5	3.08
18	305.1	2.99	42	305.1	2.99
19	352.3	3.45	43	352.3	3.45
20	360.5	3.53	44	360.5	3.53
21	378.8	3.71	45	378.8	3.71
22	343.6	3.37	46	343.6	3.37
23	323.8	3.17	47	323.8	3.17
24	290.7	2.85	48	321.6	3.15



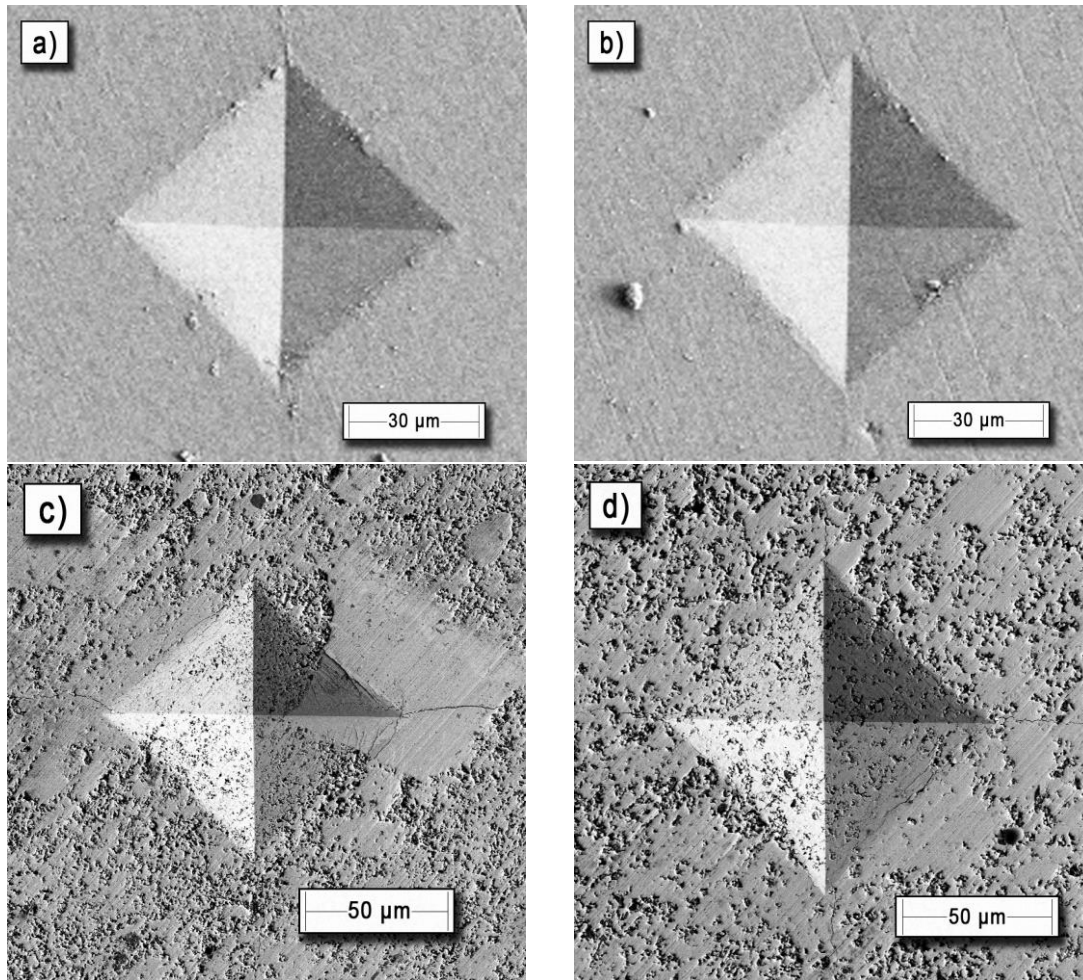


Figura 35. Microfotografías de MEB de microindentaciones Vickers: a) y b) cargas de 1 kg ; c) y d) cargas de 2 kg.

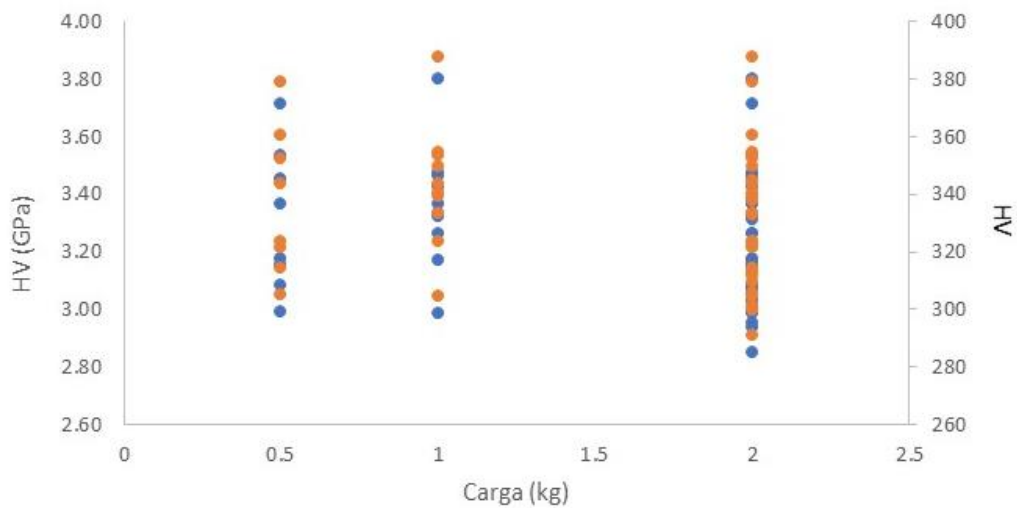


Figura 36. Relación entre carga y dureza Vickers.

Para determinar el valor medio de la dureza Vickers se ha utilizado la distribución de Weibull, que es la distribución apropiada para analizar los datos de materiales frágiles como es el caso del  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . A partir de los valores de la tabla 8 y utilizando las ecuaciones (22) y (23) se ha obtenido la figura 37, que muestra la variación de la probabilidad en función de la dureza Vickers. Se ha realizado tentativamente un ajuste por mínimos cuadrados de todos los datos obtenidos, aunque claramente algunos puntos de HV pequeños se desvían de dicho comportamiento. Una posible razón de esta desviación podría ser la cantidad y tamaño de los defectos (fundamentalmente poros) presentes en las muestras analizadas, que es del 5%. En todo caso, se ha encontrado un coeficiente de regresión de  $R^2 = 0.89$  utilizando todo el conjunto de datos.

El módulo de Weibull viene dado por la pendiente de la recta de mejor ajuste, con un valor de  $m = 17$ . Este módulo se encuentra en el intervalo alto de 10 - 40 que, de acuerdo con la literatura [38], corresponde a un material confiable (figura 27). Por otra parte, el parámetro  $\sigma_0$  se obtiene también de la recta de regresión de la figura 37, resultando  $\sigma_0 = \exp(-b/m)$ ; con la intercepción en el origen  $b = -20.6$  y  $m = 17$ , se encuentra un valor de la dureza Vickers HV de  $\sigma_0 = 3.4 \pm 0.4$  GPa. Este valor es muy próximo al valor de  $3.3 \pm 0.2$  GPa que se obtiene utilizando una distribución normal gaussiana, indicando que en este caso ambas distribuciones son similares.

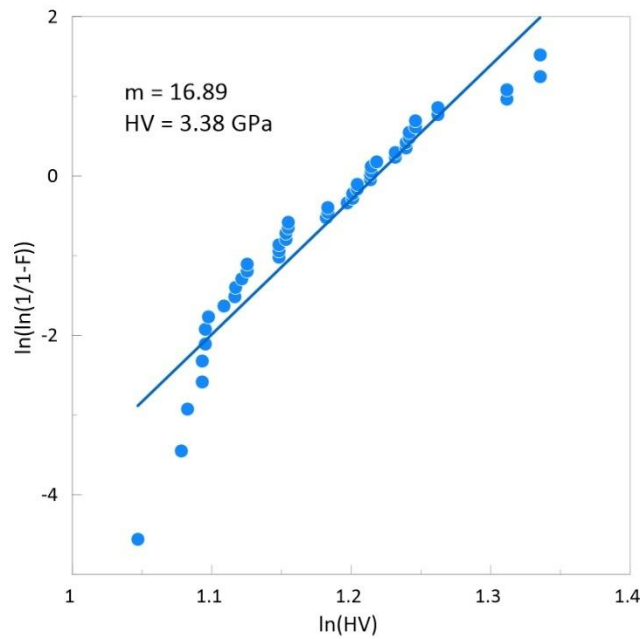


Figura 37. Representación de Weibull y correspondiente probabilidad en función de la dureza Vickers. También se incluyen los valores del módulo de Weibull y el valor medio característico para el  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

La dureza obtenida en nuestro compuesto es inferior a las encontradas en trabajos previos por Neuman et al. [2] (figura 12) y por Yeheskel et al. [24] (tabla 4), que se encuentran en el intervalo 6.0 – 7.5 GPa, la densidad del presente material es intermedia entre los valores indicados en los trabajos citados (91 y 99%, respectivamente), pero el tamaño de grano es muy inferior ( $0.25 \mu\text{m}$  frente a 10 y  $3 \mu\text{m}$ , respectivamente), lo que podría explicar en parte la diferencia de valores de HV dado que el tamaño del indentor Vickers es muy superior al tamaño de grano, y por tanto mide conjuntamente los granos y las fronteras de grano. La figura 38 compara la dureza Vickers medida en este trabajo con otros materiales cerámicos de referencia. Se observa que el  $\text{Er}_2\text{O}_3$  se encuentra en el mismo intervalo de valores que la circona estabilizada con itrio,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{MgO}$ , por ejemplo.

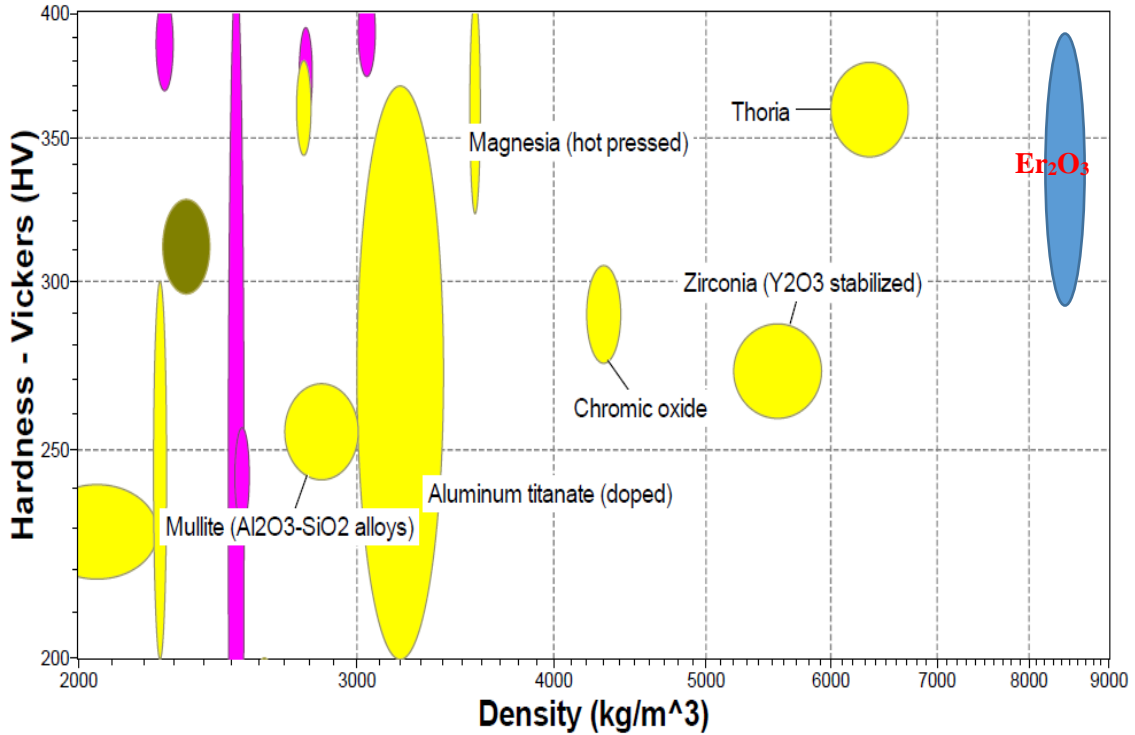


Figura 38. Diagrama de Ashby del Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comparando la dureza de diversos materiales cerámicos en función de la densidad (adaptado de CES EduPack®).

### 3.7.2 Nanoindentación

Las nanoindentaciones se realizaron en un triboindentador Hysitron Ti950 con punta Bercovich. La figura 39 muestra algunas curvas típicas de carga/descarga frente a desplazamiento obtenidas para cargas de 1 mN y un tiempo de carga de 12 s, a temperatura ambiente. La forma de estas curvas corresponde con un comportamiento elástico - plástico del Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como se mostró en la figura 32(c).

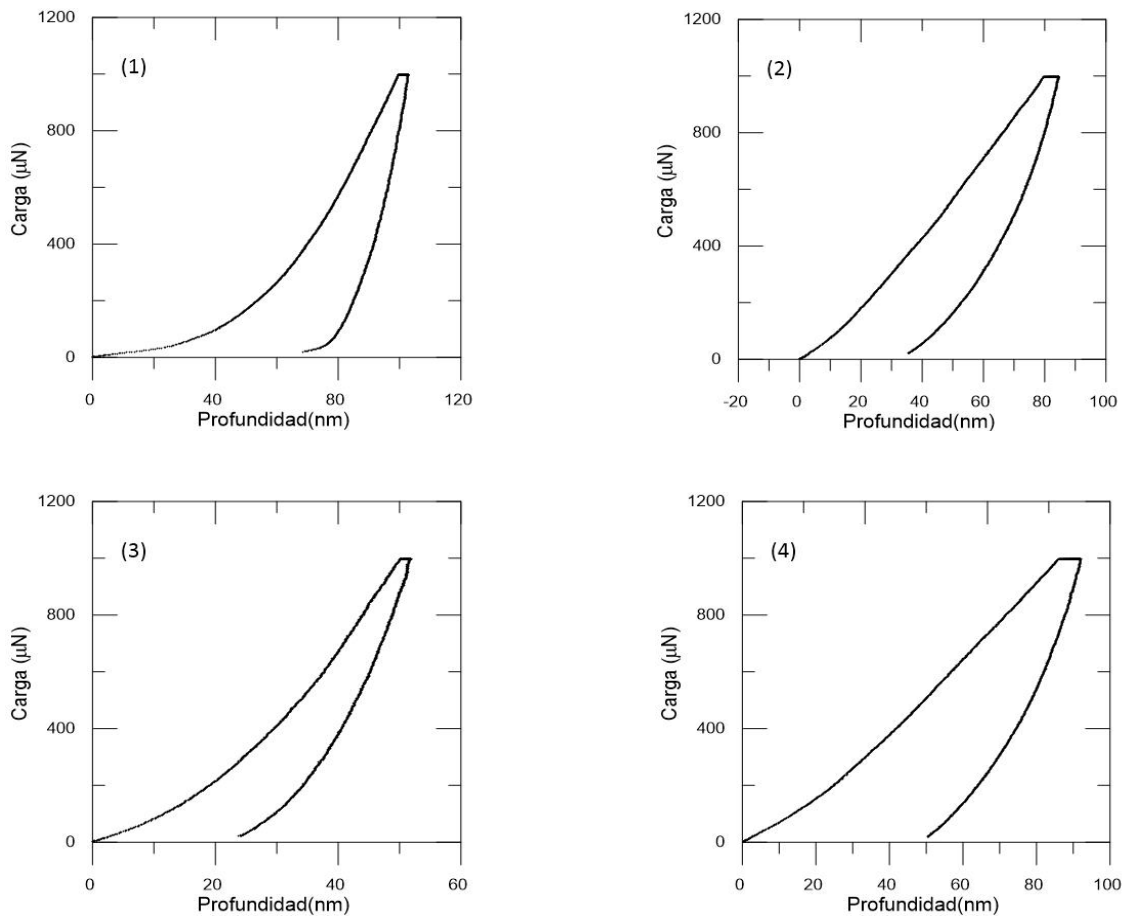


Figura 39. Curvas de indentación de carga/descarga en  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

La tabla 9 muestra las diversas magnitudes deducidas de la forma de las curvas y de las huellas que permiten obtener el módulo de Young  $E$  y la dureza Berkovich  $H_B$  mediante las ecuaciones (24) a (28). Se ha tomado también un módulo de Poisson  $\nu = 0.33$  [22], que es un valor estándar en la mayoría de este tipo de materiales. Los valores medios obtenidos son:  $E = 123 \pm 65$  GPa y  $H_B = 6.0 \pm 3.6$  GPa (tabla 10). Solamente se han utilizado las curvas de carga/descarga que mostraban una forma adecuada dentro del patrón, descartándose el resto de ensayos, por lo que muestran una gran dispersión. Los valores de la dureza Berkovich (tabla 10) son sistemáticamente mayores que las de la dureza Vickers (tabla 8), por lo que ambos métodos no son directamente comparables a pesar de que los indentores Berkovich y Vickers tienen la misma relación de área/profundidad,

pero con ángulos del vértice de la punta del indentador diferentes, 65.27° en Bercovich y 68° en Vickers.

Los valores encontrados del módulo de elasticidad y de la dureza Bercovich son también inferiores a los determinados en estudios previos (tablas 3 y 4). La diferencia puede deberse al motivo indicado anteriormente en relación a la microdureza Vickers.

La figura 40 compara el módulo de Young de diversos materiales cerámicos y vidrios en función de su densidad. La erbia, de una gran densidad, presenta valores de E comprendidos entre los de la circona estabilizada con itrio y la circona monoclinica, y es similar al germanio y la mullita.

Tabla 9. Datos obtenidos de las nanoindentaciones.

	<b>h<sub>c</sub></b>	<b>P<sub>max</sub></b>	<b>S</b>	<b>h<sub>max</sub></b>	<b>A</b>	<b>E<sub>r</sub></b>
	<b>(nm)</b>	<b>(μN)</b>	<b>(μN/nm)</b>	<b>(nm)</b>	<b>(nm<sup>2</sup>)</b>	<b>(GPa)</b>
<b>1</b>	92.08	998.07	69.08	102.97	316020.20	108.87
<b>2</b>	67.21	997.21	42.18	84.64	189280.29	85.89
<b>3</b>	40.91	997.33	67.97	51.92	89348.84	201.46
<b>4</b>	76.08	997.01	45.96	92.05	230855.31	84.76

Tabla 10. Resultados de dureza Berkovich H<sub>B</sub> y módulo de elasticidad E.

	<b>E</b>	<b>H<sub>B</sub></b>
<b>Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>(GPa)</b>	<b>(GPa)</b>
<b>1</b>	107.31	3.16
<b>2</b>	82.81	5.27
<b>3</b>	218.28	11.16
<b>4</b>	81.62	4.32

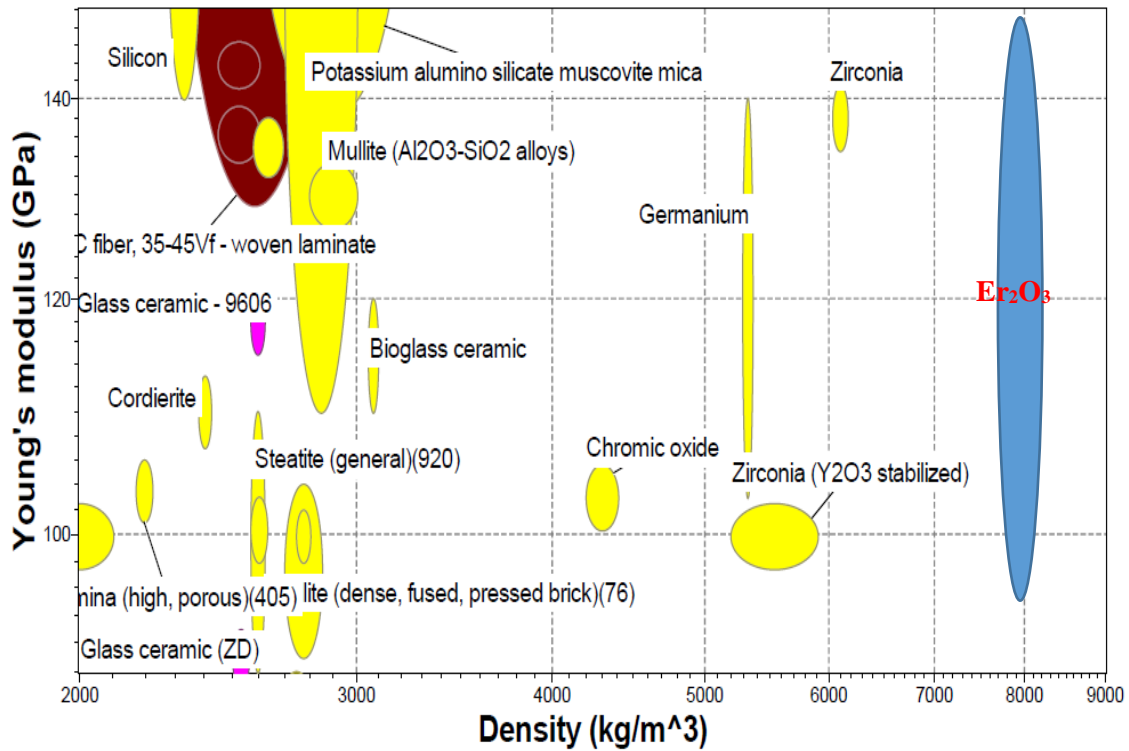


Figura 40. Diagrama de Ashby del Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comparando su módulo de Young y densidad con los de otros materiales cerámicos (adaptado de CES EduPack®).

### 3.7.3 Tenacidad a la fractura

Para las cargas de indentación de 2 kg aparecieron sistemáticamente fisuras en los vértices de las huellas (figura 41). Las longitudes medias de estas fisuras y de las diagonales de las impresiones se recogen en la tabla 11. En todos los casos, la razón  $c/a$  es inferior a 2.5 (columna 5, tabla 11), indicando que las fisuras son de tipo Palmqvist, por lo que los valores de  $K_{Ic}$  se calcularon utilizando la ecuación de Laugier (ecuación 26). Los resultados se muestran en la columna 6 de la tabla 11.

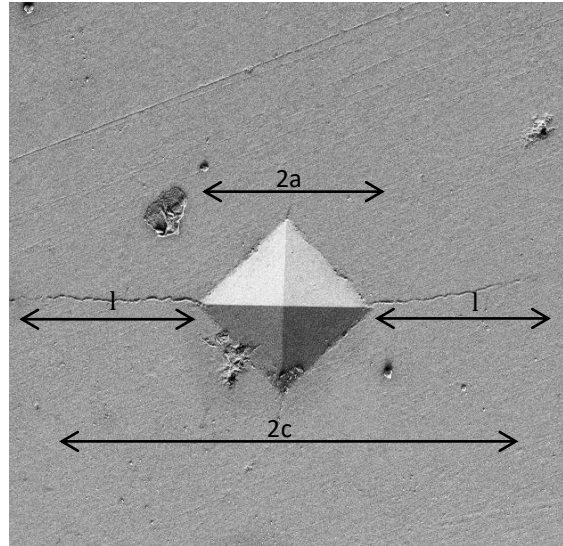


Figura 41. Microfotografía por MEB de una indentación en  $\text{Er}_2\text{O}_3$  con fisuras.

Los valores encontrados de  $K_{Ic}$  están en el intervalo de 2.2 a 4.1  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , con un valor medio de  $3.1 \pm 0.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . Este valor de  $K_{Ic}$  es intermedio entre los valores de tenacidad dados por Neuman et al. [2] ( de 2.2 a 5.1  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , figura 13) y superior al valor de 1.9  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  encontrando por Yeheskel [24] (tabla 4). La alta densidad de fronteras de grano existente en nuestro material permite que las fisuras deflecten a través de ellas, aumentando la tenacidad del material. Como se verá en el siguiente capítulo, la cohesión entre granos es relativamente débil, lo que apoya el resultado obtenido aquí. Para finalizar esta sección, la figura 42 presenta el diagrama de Ashby correspondiente. La tenacidad del  $\text{Er}_2\text{O}_3$  es similar a la de los carburos de circonio y de niobio, y superior a la de la circona monoclinica y estabilizada con óxido de calcio (CSZ) o con óxido de magnesio.



Tabla 11. Longitudes de las grietas producidas por las microindentaciones y valores de  $K_{IC}$  para el  $Er_2O_3$ .

	<b>HV</b> <b>(GPa)</b>	<b>l</b> <b>(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>a</b> <b>(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>c</b> <b>(<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>c/a</b>	<b><math>K_{IC}</math></b> <b>(<math>\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}</math>)</b>
1	2.9	61.0	56.2	117.2	2.1	2.7
2	3.3	54.5	52.8	107.3	2.0	2.9
3	3.2	60.9	52.9	113.8	2.2	2.6
4	3.1	50.6	54.6	105.2	1.9	3.3
5	3.4	55.2	51.4	106.6	2.1	2.8
6	3.2	56.4	53.6	110.0	2.1	2.8
7	3.5	47.8	51.2	99.0	1.9	3.3
8	3.1	51.2	54.2	105.5	1.9	3.2
9	3.2	41.5	53.2	94.8	1.8	4.1
10	3.2	45.3	53.3	98.6	1.8	3.7
11	3.0	70.7	55.0	125.7	2.3	2.2
12	3.0	66.2	55.2	121.3	2.2	2.4
13	2.9	57.0	55.6	112.5	2.0	3.0
14	2.9	44.1	55.8	99.9	1.8	4.0

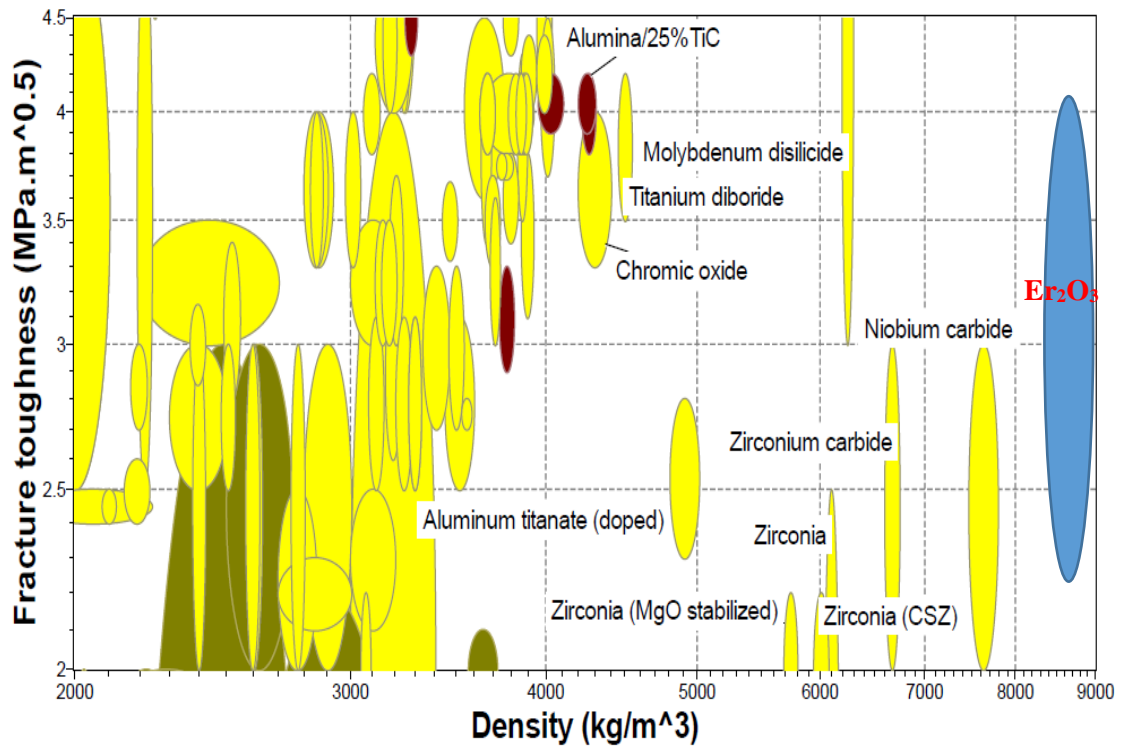


Figura 42. Diagrama de Ashby del Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comparando su tenacidad a la fractura y densidad con los otros materiales cerámicos (adaptado de CES EduPack®).

## Capítulo 4. Propiedades mecánicas a altas temperaturas

---

### 4.1 Introducción

### 4.2 Fluencia

#### 4.2.1 Fluencia difusional

#### 4.2.2 Deslizamiento de fronteras de grano

### 4.3 Propiedades mecánicas a altas temperaturas

#### 4.3.1 Magnitudes mecánicas

#### 4.3.2 Ensayos mecánicos

#### 4.3.3 Determinación de los parámetros de fluencia

##### 4.3.3.1 Método convencional

##### 4.3.3.2 Método diferencial

### 4.4 Resultados experimentales

#### 4.4.1 Curvas tensión-deformación

#### 4.4.2 Aspecto macroscópico de las muestras ensayadas

#### 4.4.3 Microestructura de deformación

#### 4.4.4 Mecanismos de deformación plástica

##### 4.4.4.1 Deformación ideal

##### 4.4.4.2 Crecimiento de grano dinámico

##### 4.4.4.3 Daño en el material

##### 4.4.4.4 Análisis de las curvas $\sigma - \epsilon$

##### 4.4.4.5 Exponente de tensión

##### 4.4.4.6 Energía de activación de fluencia $Q$

##### 4.4.4.7 Coeficiente de difusión efectivo

##### 4.4.4.8 Fluencia de otros óxidos cerámicos

### 4.5 El método de los elementos finitos

#### 4.5.1 Tipos de elementos

#### 4.5.2 Simulación básica no lineal

### 4.6 Simulación por elementos finitos de los ensayos de fluencia

#### 4.6.1 Procedimiento computacional

#### 4.6.2 Propiedades elásticas del material

##### 4.6.2.1 Condiciones de carga y de contorno

#### 4.6.3 Resultados de la simulación

---

## 4.1 Introducción

En este capítulo analizamos el comportamiento en fluencia del  $\text{Er}_2\text{O}_3$  por medio de ensayos de compresión realizados a temperaturas entre 1200 y 1300 °C y a velocidades de traviesa de 5 y 10  $\mu\text{m}/\text{min}$ , correspondientes a velocidades iniciales de deformación de  $1.7 \times 10^{-5}$  y  $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Se ha estudiado también el aspecto macroscópico de las muestras tras los ensayos, así como su microestructura de deformación. Estos resultados se han correlacionado con los datos mecánicos obtenidos de las curvas de deformación, lo que nos ha permitido deducir los mecanismos microscópicos responsables de la deformación plástica a alta temperatura de la erbia. Cabe señalar que nuestro estudio es el primero en investigar esta propiedad. También se ha realizado la simulación por elementos finitos de la fluencia del óxido de erbio, logrando reproducir correctamente el comportamiento observado.

Antes de presentar los resultados obtenidos se realiza un resumen de los principales modelos y mecanismos de deformación plástica en policristales de tamaño de grano pequeño, así como de los métodos y técnicas utilizadas en este estudio.

## 4.2 Fluencia

La fluencia de los materiales está asociada a la dependencia temporal de la plasticidad bajo una tensión fija a una temperatura alta, usualmente mayor que  $0.5 T_f$ , donde  $T_f$  es la temperatura de fusión del sólido. El término fluencia designa tanto a un tipo de ensayo mecánico como al conjunto de mecanismos atómicos que son responsables de la deformación plástica a altas temperaturas. Los ensayos puros de fluencia se deben realizar a tensión constante. Sin embargo, la sección transversal de la muestra varía continuamente durante el ensayo (aumentando en el caso de compresión y disminuyendo en tracción), de forma que es necesario modificar continuamente la carga aplicada para conseguir mantener una tensión constante. Esta modificación continua de la carga es problemática ya que depende de la homogeneidad en la deformación de la probeta. Lo más habitual es que la deformación sea diferente en la parte central de la muestra respecto de los extremos que están en contacto con las mordazas o pistones de la máquina de ensayos, ya que en estos extremos aparecen fuerzas de fricción que modifican el campo de tensiones aplicado sobre el material, lo que complica la corrección de la carga. Por ello, la gran mayoría de los ensayos de fluencia se realizan a carga constante y no a tensión constante. Este tipo de ensayos no presentan ningún problema en su análisis, como se discute en este capítulo.

Como se ha indicado antes, el término fluencia también se refiere al conjunto de mecanismos atómicos responsables de la deformación plástica a temperaturas elevadas. Los diversos modelos relacionados con la fluencia plantean una ecuación mecánica de estado del tipo:

$$\dot{\epsilon} = f(\sigma, T, S, \dots) \quad (32)$$

donde  $\dot{\epsilon}$  es la velocidad de fluencia estacionaria,  $\sigma$  la tensión aplicada,  $T$  la temperatura y  $S$  un parámetro microestructural (el tamaño de grano en policristales, por ejemplo).

Una forma funcional de esta ecuación de estado es la ecuación de Dorn o ley de fluencia en potencias ("power – law creep") dada por [29], [50], [51]:

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n d^{-p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (33)$$

donde  $A$  es una constante,  $n$  es el exponente de la tensión,  $d$  es el tamaño de grano,  $p$  es el exponente del tamaño de grano,  $Q$  la energía de activación y  $R$  la constante universal de los gases; en el caso particular de un monocristal  $p = 0$ . Los valores de  $n$ ,  $p$  y  $Q$  se denomina parámetros de fluencia, y son características de los mecanismos microscópicos que controlan la deformación plástica de un material.

Los mecanismos de deformación más relevantes en materiales policristalinos con tamaño de grano pequeño  $d \leq 1 \mu\text{m}$  son fundamentalmente dos:

- Fluencia difusional
- Deslizamiento por fronteras de grano

#### **4.2.1 Fluencia difusional**

La deformación plástica se realiza enteramente por el transporte de materia mediante procesos de difusión entre las fronteras de grano, sin intervención de dislocaciones. Este transporte de materia está ligado a la difusión de los defectos puntuales, que se realizan bien por el interior de los granos (fluencia Nabarro-Herring) o a lo largo de las fronteras (fluencia Coble). En ambos casos, la ecuación de estado para la deformación se deduce de hipótesis simples, a diferencia del resto de modelos desarrollados para dar cuenta de la fluencia, que necesitan de diversas aproximaciones, no siempre fáciles de verificar.

##### **- Fluencia Nabarro-Herring**

En este modelo, la aplicación de un campo de tensiones no hidrostático a un material origina un gradiente en la concentración de defectos puntuales [52]. Por tanto, con respecto a la situación de equilibrio termodinámico, existe una concentración de vacantes mayor en las superficies en tracción y una concentración menor en las superficies por compresión, generando así un flujo de vacantes por el interior de los granos (figura 43(a)), que es equivalente a un flujo de materia en sentido contrario, dando lugar a la deformación macroscópica del sólido. El mismo resultado se obtiene si los defectos mayoritarios son intersticiales; en este caso, el flujo de defectos coincide con el flujo de los átomos.

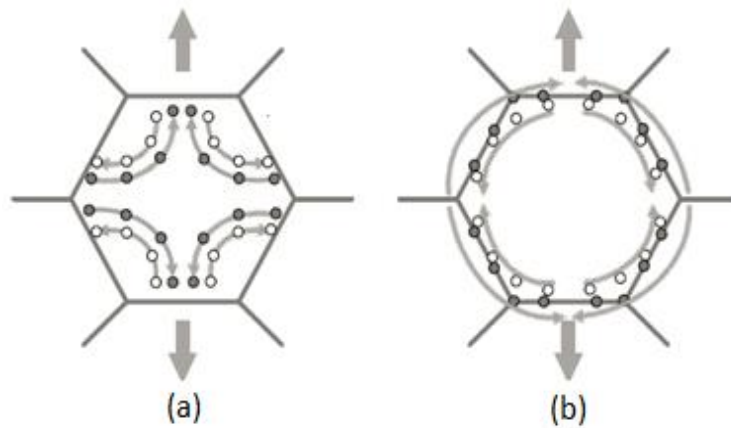


Figura 43. Representación de un grano en un policristal sometido a tracción. Se observa el flujo de vacantes (círculos huecos) y átomos (círculos llenos) (a) a través del interior de un grano y (b) en las fronteras de grano.

Posteriormente, Herring [53] mejoró el modelo de Nabarro al considerar la geometría particular de los granos del policristal y las condiciones de compatibilidad con las fronteras de los granos, obteniendo la siguiente expresión para la velocidad de deformación estacionaria:

$$\dot{\epsilon} = \frac{B\Omega\sigma}{k_B T d^2} \cdot [C_d] \cdot D^d \quad (34)$$

donde B es una constante que depende de la geometría del grano y de la distribución de las tensiones (con un valor comprendido entre 12 y 40),  $\Omega$  es el volumen atómico,  $k_B$  es la constante del Boltzman, d es el tamaño del grano y  $[C_d]$  y  $D^d$  la concentración y el coeficiente de difusión de los defectos responsables de la difusión atómica, respectivamente. El producto  $[C_d] \cdot D^d$  es el coeficiente de autodifusión atómico en volumen  $D^v$ , de modo que la ecuación (31) se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\dot{\epsilon} = B \cdot \frac{\Omega\sigma}{k_B T d^2} \cdot D^v \quad (35)$$

Por su parte el coeficiente de autodifusión  $D^v$  tiene una dependencia de tipo Arrhenius con la temperatura:

$$D^v = D_0^v \cdot \exp\left(-\frac{Q^v}{kT}\right) \quad (36)$$

donde  $D_0^v$  es un factor pre-exponencial y  $Q^v$  es la energía de activación para el proceso de autodifusión en volumen.

Este tipo de fluencia se observa en condiciones de temperaturas relativamente altas ( $T \approx 0.9 T_f$ ) y/o tensiones relativamente bajas  $\sigma \leq 10^6$  G (con G el módulo de cizalladura del material).

#### - Fluencia Coble

El modelo desarrollado por Coble [54] considera que el transporte de materia se realiza por las fronteras de grano (figura 40 (b)), encontrando que la velocidad de deformación estacionaria tiene ahora la forma:

$$\dot{\epsilon} = B \cdot \frac{\pi \Omega \sigma}{kT d^3} \cdot \delta \cdot D^{fg} \quad (37)$$

donde  $\delta$  es el espesor de las fronteras de grano (aproximadamente 1 nm) y  $D^{fg}$  es el coeficiente de autodifusión a través de las fronteras de grano, que viene dado también por una ley de Arrhenius:

$$D^{fg} = D_0^{fg} \cdot \exp\left(-\frac{Q^{fg}}{kT}\right) \quad (38)$$

teniendo  $D_0^{fg}$  y  $Q^{fg}$  el mismo significado que en la ecuación (36), pero ahora referidos a las fronteras de grano.

Se diferencia del modelo de Nabarro-Herring (ecuación 34) en que predice una dependencia de la velocidad de deformación inversamente proporcional al cubo del tamaño de grano. Además, dado que la energía de autodifusión a lo largo de las fronteras de grano es inferior a la energía de autodifusión en volumen ( $Q^{fg} \approx 0.6-0.7 Q^v$ ), el mecanismo de fluencia Coble es más favorable que la fluencia Nabarro-Herring en policristales con tamaño de grano pequeño y a temperaturas más bajas.



Dado que en ambos procesos son independientes entre sí, la difusión atómica puede tener lugar simultáneamente en el volumen y a lo largo de las fronteras de grano. Por lo tanto, la velocidad de deformación se escribe de forma general como:

$$\dot{\epsilon} = B \cdot \frac{\Omega\sigma}{kTd^2} \cdot \left( D^v + \frac{\pi\delta}{d} \cdot D^{fg} \right) \quad (39)$$

Esta es una ecuación similar a la ecuación (32), pero permite definir un coeficiente de autodifusión efectivo  $D^{ef}$  dado por:

$$D^{ef} = D^v + \frac{\pi\delta}{d} \cdot D^{fg} \quad (40)$$

que tiene en cuenta las dos posibles trayectorias de difusión.

El resultado más importante de la ecuación (39) es su comportamiento newtoniano, es decir, la velocidad de deformación estacionaria depende linealmente con la tensión  $\dot{\epsilon} \propto \sigma^1$ . En el caso de materiales cerámicos este exponente de tensión  $n = 1$  se encuentra experimentalmente para tamaños de grano de aproximadamente 1 a 10  $\mu\text{m}$  y a tensiones relativamente bajas [28].

#### - Deslizamiento Lifshitz

Los modelos anteriores consideran la deformación de un grano aislado. En un material policristalino que deforma por fluencia difusional, la deformación macroscópica es igual a la deformación sufrida por los granos del material. Si no hubiera acomodación mediante desplazamiento lateral de los granos, se abrirían fisuras en las fronteras de grano alineadas con el eje tensión a medida que los granos se deforman ya que el flujo de materia se produce desde las fronteras en compresión hacia las de tracción. Es necesario por tanto un movimiento relativo entre los granos vecinos para evitar la decohesión del material (figura 44). Este movimiento se realiza mediante un deslizamiento local de las fronteras de grano denominado deslizamiento Lifshitz [50], [51].

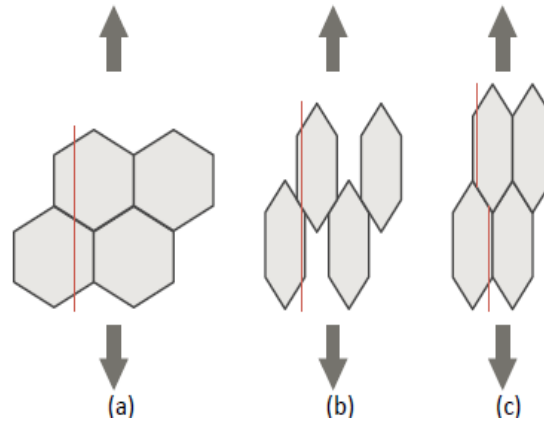


Figura 44. Movimiento relativo de los granos por procesos de difusión para mantener la cohesión del cristal: (a) configuración original de granos equiaxiados; (b) elongación de los granos por difusión; (c) deslizamiento de las fronteras para mantener la cohesión del policristal.

#### - **Acomodación por la reacción en la intercara**

En los modelos anteriores se ha admitido de forma implícita que la deformación y la velocidad de deformación están controladas por el transporte de materia, ya sea por el interior del grano o a lo largo de las fronteras de grano. Pero los procesos de difusión constan de tres etapas: creación, transporte y aniquilación de defectos. Por tanto, los modelos de Nabarro-Herring y Coble suponen que las fronteras de grano son fuentes y sumideros ideales de defectos, es decir, que los defectos puntuales se crean y aniquilan instantáneamente en las fronteras de grano. Si esta situación ideal no se verifica (por impurezas segregadas en las fronteras, o por tener los granos un tamaño particularmente pequeño), la fluencia puede estar controlada por la reacción de creación y aniquilación de defectos que tenga lugar en las intercargas entre granos. Los modelos desarrollados para este mecanismo requieren de hipótesis específicas, y en general no dan cuenta de los resultados experimentales.

#### **4.2.2 Deslizamiento de fronteras de grano**

En las condiciones de fluencia difusional ya mencionadas, a partir de una estructura de granos equiaxiados se observaría una evolución morfológica de los granos similar a la

deformación macroscópica del cristal (figura 44). Pero esta elongación de los granos se ha observado muy raramente en los cerámicos, que siguen manteniendo su forma inicial incluso después de grandes deformaciones [29], [50], [51].

Existe un mecanismo de deformación por deslizamiento de juntas de grano distinto al deslizamiento Lifshitz, denominado deslizamiento Rachinger, que sí explica la ausencia de deformación de los propios granos durante la deformación plástica del material. La característica esencial de este deslizamiento es que un grano determinado puede cambiar de vecinos durante el proceso de deformación, obteniéndose así grandes deformaciones macroscópicas sin que los granos del agregado se deformen apreciablemente (figura 45). Este modo de deformación se denomina no uniforme, y es responsable de la deformación en policristales de tamaño de grano pequeños. Durante el deslizamiento se generan tensiones en aquellos puntos donde la junta se desvía de un plano (puntos triples e irregularidades en las juntas). La relajación de estas tensiones va a controlar la magnitud del deslizamiento y la velocidad de la deformación. En el caso de que las tensiones originadas no se relajen, estas crecerían hasta contrarrestar la tensión externa, deteniendo la deformación, o bien se crearían fisuras entre los contornos de los granos, llegándose a la fractura del material.

Fundamentalmente existen tres mecanismos de relajación o acomodación diferentes:

- Por distorsión elástica de los granos mismos.
- Por transporte de materia, bien a través del volumen, bien a lo largo de las juntas.
- Por movimiento de dislocaciones en zonas adyacentes a las juntas o por el interior del grano.

El primer mecanismo de acomodación, por distorsión elástica, tiene una contribución muy pequeña a la fluencia de policristales [55], siendo los otros dos en la práctica los que se encargan de llevarla a cabo.

- **Acomodación por difusión: modelo de Ashby-Verrall**

Ashby y Verrall [56] propusieron en 1973 un modelo de deslizamiento de fronteras de grano acomodado por el transporte de materia basado en las mismas hipótesis de

Nabarro-Herring y Coble en sus modelos de fluencia difusional, pero con una topología muy diferente. Básicamente, la deformación macroscópica proviene del cambio en la disposición de los granos de una unidad básica formada por cuatro granos, que pasan por una posición intermedia de cuello durante el proceso de deformación (figura 45). El paso de la situación inicial (figura 45 (a)) a la situación final (figura 45 (c)) conlleva, según el modelo, cuatro procesos irreversibles:

- El transporte de materia (por el interior o las fronteras de los granos) mediante el cual los granos cambian transitoriamente de forma.
- La rotación y traslación de los granos.
- Las posibles reacciones en las intercaras (si éstas no son fuentes y sumideros ideales de defectos puntuales).
- Las fluctuaciones del área de las fronteras de grano en el paso de la situación inicial a la intermedia, donde el área de las fronteras de grano aumenta, con el consiguiente aumento de la energía libre del sistema; y en el paso de la situación intermedia a la final, donde disminuye la energía libre de nuevo debido a que el área de las fronteras de grano vuelve a ser menor.

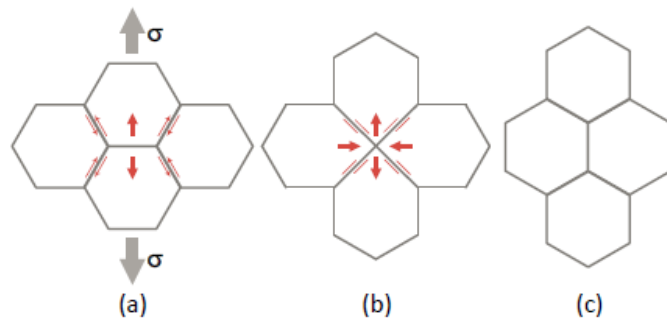


Figura 45. Proceso elemental de intercambio de vecinos por deslizamiento de fronteras de grano acomodado por difusión según el modelo Ashby-Verrall [56].

Admitiendo que el transporte de materia tiene lugar simultáneamente en el volumen y a lo largo de las fronteras de grano, Ashby y Verrall llegan a la siguiente ecuación:

$$\dot{\epsilon} = \frac{98\Omega}{kTd^2} \cdot \left( \sigma - \frac{0.72\gamma_{fg}}{d} \right) \cdot \left( D^v + \frac{\pi\delta}{d} D^{fg} \right) \quad (41)$$

donde  $\gamma_{fg}$  es la energía específica de las fronteras de grano. Esta es una ecuación similar a la ecuación de fluencia difusional (ecuación 39) salvo por la presencia del término  $\frac{0.72 \gamma_{fg}}{d}$ , que proviene de la fluctuación en el área de las fronteras de grano al pasar por la situación intermedia y que supone la existencia de una tensión umbral para que el proceso pueda completarse. En general, este término umbral suele ser muy inferior a la tensión  $\sigma$  aplicada y se desprecia. Se observa que este mecanismo conduce también a un comportamiento newtoniano, con  $n = 1$ . La diferencia con los modelos de Nabarro-Herring y Coble, aparte de la topología de la deformación, es que la velocidad de deformación de Ashby y Verral es superior en un factor 7 a los otros modelos.

- **Acomodación por dislocaciones**

Otro mecanismo que puede dar cuenta de la acomodación de las tensiones internas generadas durante el deslizamiento de los granos es el movimiento de las dislocaciones. Se han propuesto numerosos modelos, muchos de ellos creados ad hoc para explicar este comportamiento, basados en este mecanismo de relajación de tensiones [57]–[61]. Estos modelos proponen que, durante la deformación, las dislocaciones pueden moverse por deslizamiento en el interior de los granos hasta alcanzar la superficie o las fronteras de grano. Si una dislocación encuentra durante el deslizamiento un obstáculo en el interior del grano se detiene hasta que lo vence por subida, de manera que es precisamente la subida de dislocaciones el proceso que determina en última instancia la velocidad de deformación. En general todos estos modelos conducen a una expresión del tipo:

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \frac{Gb}{kT} \cdot \left(\frac{b}{d}\right)^p \cdot \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \cdot D^{ef} \quad (42)$$

donde  $A$  es una constante adimensional,  $G$  es el módulo de cizalladura del material,  $b$  es el vector de Burgers de las dislocaciones que intervienen en la acomodación y  $D^{ef}$  es un coeficiente de difusión efectivo, que tiene en cuenta las diversas trayectorias de difusión.

En estos modelos de deslizamiento de frontera de grano basados en el movimiento de dislocaciones se encuentra generalmente que el exponente de tensión vale  $n = 2$  y el

exponente de tamaño de grano  $p$  vale entre 1 y 3, dependiendo de las suposiciones realizadas en cada modelo.

- **Acomodación por reacción en la intercara**

La suposición de los modelos anteriores es que las superficies actúan como fuentes y sumideros perfectos de defectos puntuales. Si esta suposición no se satisface, la fluencia estará controlada por la reacción que tengan en las intercara. Burton [62] establece las siguientes expresiones para la velocidad de deformación estacionaria:

$$\dot{\epsilon} = A_j \cdot \frac{Gb}{kT} \cdot \frac{b}{d} \cdot \left(\frac{\sigma}{G}\right)^2 \cdot D^v \quad (43)$$

$$\dot{\epsilon} = A_j \cdot \frac{Gb}{kT} \cdot \left(\frac{b}{d}\right)^2 \cdot \left(\frac{\sigma}{G}\right)^2 \cdot D^{fg} \quad (44)$$

según que la difusión tenga lugar en el volumen (ecuación 43) o a lo largo de las fronteras de grano (ecuación 44). En estas expresiones,  $A_j$  está relacionado con la probabilidad de encontrar un sitio adecuado para la aniquilación (o creación) de defectos (generalmente vacantes).

Para el mismo mecanismo, Artz et al. [63] obtuvieron la siguiente expresión:

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{0.84} \cdot \frac{\beta b M}{\Omega d} \cdot \frac{\sigma}{G} \left( \sigma - \frac{0.72 \gamma_{fg}}{d} \right) \quad (45)$$

donde  $M$  es la movilidad de las dislocaciones y  $\beta$  es una constante con valor próximo a la unidad. A tensiones suficientemente altas como para poder despreciar el término  $\frac{0.72 \gamma_{fg}}{d}$ , se obtiene también un exponente  $n = 2$ , igual que en el modelo de Burton (ecuaciones 43 y 44).

- **Ecuaciones fenomenológicas para  $n = 2$**

Como ya se ha indicado, los distintos modelos teóricos desarrollados para explicar la deformación por deslizamiento de fronteras de grano requieren de aproximaciones y simplificaciones realizadas expresamente para obtener los resultados experimentales, sin estar debidamente justificadas. Por ello, Sherby y colaboradores [51] analizaron un volumen importante de datos en metales y aleaciones metálicas de tamaño de grano

pequeño ( $d \leq 10 \mu\text{m}$ ) donde se observó el deslizamiento de fronteras de grano para poder obtener una ecuación descriptiva de su comportamiento en fluencia. Los resultados de dicho estudio son:

1. La mayoría de los materiales metálicos de pequeño tamaño de grano, en condiciones superplásticas, presentan un valor del exponente de tensión  $n$  igual a 2 ( $\dot{\epsilon} \propto \sigma^2$ ).
2. La dependencia de la velocidad de deformación con la temperatura se puede poner en correspondencia con la difusión de átomos, bien a lo largo de las juntas de grano  $\dot{\epsilon} \propto D^{fg}$ , bien a través del volumen de los granos  $\dot{\epsilon} \propto D^V$ .
3. La velocidad de deformación varía inversamente proporcional con el cuadrado del tamaño de grano ( $\dot{\epsilon} \propto d^{-2}$ ) si la difusión tiene lugar por el volumen de los granos e inversamente proporcional con el cubo del tamaño de grano ( $\dot{\epsilon} \propto d^{-3}$ ) si la difusión se realiza a través de las fronteras de grano.

Con estas consideraciones, Sherby y colaboradores [51] propusieron las siguientes relaciones para describir el comportamiento superplástico :

$$\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^5 \cdot D^{fg} \cdot \frac{Gb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^3 \cdot \left(\frac{\sigma}{G}\right)^2 \quad (46)$$

$$\dot{\epsilon} = 8 \cdot 10^6 \cdot D^V \cdot \frac{Gb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^2 \cdot \left(\frac{\sigma}{G}\right)^2 \quad (47)$$

donde los parámetros tienen sus significados habituales. Los valores de la velocidad de deformación predichos por estas expresiones reproducen los resultados experimentales de todos los materiales empleados para el ajuste dentro de un orden de magnitud. Las expresiones anteriores se desarrollaron para metales. Sin embargo, Jiménez-Melendo y colaboradores han puesto de manifiesto que son también válidas en materiales cerámicos de tamaño de grano pequeño ( $d \leq 1 \mu\text{m}$ ) que presentan deslizamiento de fronteras de grano con  $n = 2$ , como son el dióxido de circonio estabilizado en su fase tetragonal con itria [29], silicato de lantano [28] y circonato de bario dopado con itrio [30].

### 4.3 Propiedades mecánicas a altas temperaturas

Como ya se indicó, la velocidad de deformación  $\dot{\epsilon}$  en estado estacionario está relacionada con la tensión aplicada  $\sigma$ , la temperatura  $T$  y el tamaño de grano  $d$  por la ecuación de fluencia (ecuación 33):

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n d^{-p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (48)$$

Los exponentes  $n$ ,  $p$  y  $Q$  se denominan parámetros de fluencia y sus valores son característicos de los mecanismos microscópicos responsables de la deformación plástica de un material. Por medio de ensayos mecánicos se determinan estos parámetros de fluencia, que se pueden validar con las observaciones microestructurales antes y después de los ensayos.

#### 4.3.1 Magnitudes mecánicas

Consideremos una muestra en forma de prisma de altura  $l_0$  y sección inicial  $S_0$ , que experimenta un proceso de deformación en compresión. En un instante de tiempo, la altura de la muestra  $l$  será menor a la longitud inicial, entonces la deformación ingenieril o nominal  $\epsilon_i$  se define como:

$$\epsilon_i = -\frac{\Delta l}{l_0} = -\frac{l - l_0}{l_0} \quad (49)$$

La deformación nominal es una magnitud positiva y adimensional que se suele expresar en porcentaje; el signo negativo de la ecuación (46) corresponde a ensayos de compresión.

Usando esta definición, la deformación total no es aditiva, como se comprueba fácilmente si consideramos una muestra deformada hasta una altura  $l_1$  con altura inicial  $l_0$ . La deformación  $\epsilon_i$  ingenieril en este caso es:

$$\epsilon_i(1) = -\frac{l_1 - l_0}{l_0} \quad (50)$$



Si se vuelve a comprimir la muestra hasta alcanzar una altura final  $l_f$  la deformación vale ahora:

$$\varepsilon_i(2) = -\frac{l_f - l_1}{l_1} \quad (51)$$

Entonces, la deformación total no es simplemente  $\varepsilon_i(1) + \varepsilon_i(2)$ :

$$\varepsilon_i(1) + \varepsilon_i(2) = -\frac{l_1 - l_0}{l_0} - \frac{l_f - l_1}{l_1} \neq -\frac{l_f - l_0}{l_0} = \varepsilon_i(1 + 2) \quad (52)$$

Por lo tanto, la deformación ingenieril, al no ser una magnitud aditiva, no es útil para representar deformaciones significativas. En su lugar, para un sólido de altura  $l$  que se deforma variando su altura  $dl$  en un tiempo  $dt$ , se define la deformación verdadera  $d\varepsilon$  como:

$$d\varepsilon_v = -\frac{dl}{l} \quad (53)$$

Integrando la ecuación (50) se tiene la siguiente expresión para la deformación verdadera:

$$\varepsilon_v \equiv \varepsilon = -\int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l_0}{l}\right) \quad (54)$$

Esta deformación verdadera es la que se va a utilizar en este trabajo para analizar las curvas de deformación a altas temperaturas, ya que se van a alcanzar grandes deformaciones  $\varepsilon \geq 50\%$ .

Se puede expresar la altura instantánea  $l$  de la muestra en función de la deformación verdadera como:

$$l = l_0 e^{-\varepsilon} \quad (55)$$

Para deformaciones pequeñas, inferiores a 10%, la deformación ingenieril (ecuación 49) y la deformación verdadera (ecuación 54) son prácticamente equivalentes, como se evidencia al desarrollar la ecuación (54) en serie de Taylor en torno a  $l_0$ .

Por otra parte, la velocidad de deformación  $\dot{\epsilon}$  se define como la derivada temporal de la deformación verdadera:

$$\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt} = -\frac{1}{l} \frac{dl}{dt} \equiv \frac{v}{l} \quad (56)$$

siendo  $v = -\frac{dl}{dt}$  la velocidad de compresión (también denominada velocidad de travesía) durante el ensayo. La velocidad de deformación se mide en  $s^{-1}$ , pero la velocidad de compresión en  $\mu m/s$ . En la práctica, la velocidad de deformación  $\dot{\epsilon}$  se calcula derivando numéricamente los datos experimentales de  $l$  frente a  $t$ , es decir, a partir de la variación de la altura de la muestra  $\Delta l$  en el intervalo de tiempo  $\Delta t$ , de modo que:

$$\dot{\epsilon} \approx -\frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta t} \quad (57)$$

La tensión nominal o de ingeniería a la que se somete un sólido bajo una fuerza  $F$  viene dada por:

$$\sigma_i = \frac{F}{S_0} \quad (58)$$

donde  $F$  es la carga aplicada y  $S_0$  es la sección inicial.

Al ir variando la altura de la muestra durante el ensayo también lo hace la sección transversal. Por lo tanto, la tensión real que actúa sobre una muestra varía durante el proceso de deformación, especialmente si esta deformación es apreciable. En su lugar se utiliza la tensión verdadera  $\sigma_v$ , definida por:

$$\sigma_v = \frac{F}{S} \quad (59)$$

donde  $S$  es la sección instantánea de la muestra. La tensión verdadera se puede relacionar con la nominal si se supone que la muestra deforma a volumen constante, es decir, obviando los efectos elásticos y admitiendo que no hay densificación ni deterioro del material (nucleación y crecimiento de cavidades o formación de grietas). En este caso se cumple:

$$S_0 \cdot l_0 = S \cdot l \quad (60)$$

La tensión verdadera se puede expresar entonces, teniendo en cuenta la ecuación (60) y la expresión de la altura instantánea en función de la deformación verdadera (ecuación 54) como:

$$\sigma_v = \frac{F \cdot l}{S_0 \cdot l_0} = \sigma_i \frac{l}{l_0} = \sigma_i \cdot e^{-\varepsilon} \quad (61)$$

En lo siguiente, usaremos los símbolos  $\sigma$  y  $\varepsilon$  para expresar la tensión verdadera y la deformación verdadera, respectivamente.

### 4.3.2 Ensayos mecánicos

Para los ensayos de deformación plástica a alta temperatura se han preparado muestras de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  de forma prismática con dimensiones de 5 x 3 x 3 mm (figura 17). Estos ensayos se han realizado en aire a temperaturas de 1200, 1250 y 1300 °C, en una máquina de deformación universal EM1/FR (Microtest, Madrid) a velocidad de traviesa constante.



Figura 46. Máquina de ensayo de compresión con horno de resistencia acoplado (Laboratorio de Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla).

En estos ensayos, la muestra se coloca entre dos pistones cilíndricos de alúmina de alta pureza de 2.5 cm de diámetro y 30 cm de altura. El pistón inferior se desplaza a una velocidad de travesía  $v_T$  constante; en este estudio, se han utilizado velocidades de desplazamiento  $v_T$  de 5 y 10  $\mu\text{m}/\text{min}$ . El pistón superior está conectado a una celda de carga que mide instantáneamente la fuerza  $F$  en función del tiempo. Estos datos se convierten posteriormente en curvas de tensión real  $\sigma$  – deformación real  $\epsilon$  mediante las expresiones correspondientes (ecuaciones 54 y 58). Para reducir la fricción entre las superficies de contacto de la muestra y los pistones se han colocado pastillas de SiC, que permiten una deformación relativamente homogénea de las muestras. Una vez colocada la muestra entre los pistones y cerrado el horno, se aplica una pequeña carga constante de 20 N, muy inferior al límite elástico, con la finalidad de mantener la muestra en su posición. Seguidamente se conecta el horno a la temperatura de trabajo deseada, con una rampa de calentamiento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Tras alcanzar la temperatura deseada, se dejó estabilizar todo el conjunto del ensayo (máquina-muestra) por un tiempo de 2 h, procediendo posteriormente a la deformación.

Para una velocidad de travesía  $v_T$  constante, la longitud instantánea  $l$  de la muestra viene dada por:

$$l = l_0 - v_T t \quad (62)$$

de forma que la deformación y la velocidad de deformación instantánea son:

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{l_0}{l_0 - v_T t}\right) = \ln\left(\frac{1}{1 - \dot{\varepsilon} t}\right) \quad (63)$$

y:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{l_0 - v_T t} v_T = \frac{\dot{\varepsilon}}{1 - \dot{\varepsilon} t} = \dot{\varepsilon}_0 \cdot e^{\varepsilon} \quad (64)$$

donde  $\dot{\varepsilon}_0$  es la velocidad de deformación inicial, dada por:

$$\dot{\varepsilon}_0 = \frac{1}{l_0} v_T \quad (65)$$

### 4.3.3 Determinación de los parámetros de fluencia

#### 4.3.3.1 Método convencional

En este método se realiza una serie de ensayos sobre muestras idénticas, alterando una sola variable en el ensayo y dejando con valores constantes las demás. Por ejemplo, para determinar el exponente de tensión  $n$  (ecuación 33) se realiza una serie de ensayos isotérmicos variando la velocidad de deformación inicial en el caso de que se trabaje a velocidad de compresión constante, o la carga en el caso de ensayos a carga constante [64]. La pendiente de la recta de mejor ajuste de la representación  $\ln \dot{\varepsilon} - \ln \sigma$ , para una deformación dada  $\varepsilon$ , es el exponente  $n$  dado por la relación:

$$n = \frac{\ln\left(\frac{\dot{\varepsilon}_2}{\dot{\varepsilon}_1}\right)}{\ln\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)} \bigg|_{\varepsilon=\varepsilon_1} = \frac{\ln\left(\frac{\dot{\varepsilon}_2}{\dot{\varepsilon}_1}\right)}{\ln\left(\frac{F_2}{F_1}\right)} \bigg|_{\varepsilon=\varepsilon_1} \quad (66)$$

En cuanto a la energía de activación  $Q$  (ecuación 33) podemos emplear saltos de temperatura de  $T_1$  a  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ), resultando:

$$Q = - \frac{\ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1}\right)}{\left(\frac{1}{RT_2} - \frac{1}{RT_1}\right)} \Bigg|_{\epsilon=\epsilon_1} = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1}\right) \Bigg|_{\epsilon=\epsilon_1} \quad (67)$$

#### 4.3.3.2 Método diferencial

En este método se modifica una de las variables del ensayo durante la deformación estacionaria de una muestra dada. La comparación de las velocidades de deformación (o de las tensiones de fluencia) antes y después del cambio de la variable permite determinar el parámetro de fluencia correspondiente.

Así, para determinar el exponente de tensión  $n$  en fluencia se realiza un ensayo sobre una muestra a una temperatura  $T_1$  y una tensión  $\sigma_1$ . Tras alcanzar el régimen estacionario, caracterizado por una velocidad de deformación  $\dot{\epsilon}_1$ , se impone una nueva tensión  $\sigma_2$  a una deformación dada  $\epsilon_1$  sin modificar ninguna otra condición del ensayo. Se alcanzará un nuevo estado estacionario, con una velocidad de deformación  $\dot{\epsilon}_2$  extrapolada al momento del cambio en  $\dot{\epsilon}_1$ . El exponente de tensión  $n$  se obtiene directamente de:

$$n = \frac{\partial \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \Bigg|_{T,d} = \frac{\ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1}\right)}{\ln\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)} \Bigg|_{\epsilon=\epsilon_1} \quad (68)$$

La extrapolación de las velocidades de deformación al momento del salto de carga asegura que el exponente  $n$  se determina en condiciones de microestructura constante.

La aproximación de la ecuación (68) tiene mayor validez cuanto menor es el cambio de tensión. Sin embargo, el error en la determinación de  $n$  es menor cuanto mayor es el salto de carga. Un equilibrio entre estas dos condiciones se alcanza para saltos de  $\pm 20\%$  en la carga, que conduce a incertidumbres de  $n$  de aproximadamente 0.5 para condiciones típicas en ensayos de fluencia.

El procedimiento es similar para ensayos a velocidad de compresión constante. Una vez que se alcanza una tensión de fluencia estacionaria  $\sigma_1$  para una velocidad de compresión

$\dot{\epsilon}_1$  a un nivel de deformación dado  $\epsilon_1$ , se cambia la velocidad de compresión a un valor de  $\dot{\epsilon}_2$ . Tras un estado transitorio se alcanzará una nueva tensión de fluencia estacionaria, caracterizada por un valor de  $\sigma_2$  a la deformación  $\epsilon_1$ . La ecuación (68) permite obtener el valor de  $n$ .

La determinación de  $Q$  por el método diferencial requiere del cambio de temperatura del ensayo durante el estado estacionario de deformación de una muestra, manteniendo constantes las demás condiciones experimentales. Una vez alcanzado el nuevo estado estacionario de deformación, la comparación de las velocidades de deformación en los ensayos a carga constantes, o de las tensiones de fluencia en ensayos a velocidad constante, en el momento del cambio de temperatura permite obtener el valor de  $Q$  mediante:

$$Q = -R \left. \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right|_{\sigma, d} \approx -R \left. \frac{\ln \left(\frac{\dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \right|_{\epsilon} Q \quad (69)$$

en fluencia. Y mediante:

$$Q = -nR \left. \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \right|_{\epsilon, d} \approx -nR \left. \frac{\ln \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \right|_{\epsilon} Q \quad (70)$$

a velocidad constante de compresión.

## 4.4 Resultados experimentales

### 4.4.1 Curvas tensión-deformación

Se han realizado ensayos de compresión a velocidad de traviesa constante  $v_T$  de 5 y 10  $\mu\text{m}/\text{min}$ , que corresponden a velocidades de deformación iniciales  $\dot{\epsilon}_0$  de  $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  y  $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , a las temperaturas de 1200, 1250 y 1300 °C que corresponden a temperaturas homólogas  $T/T_m = 0.56$  a 0.60, donde  $T_m = 2617 \text{ °K}$  es la temperatura de fusión del óxido de erbio. Los ensayos se finalizaron voluntariamente al alcanzar una deformación real

del 50 % (excepto cuando falló la muestra) con objeto de no deteriorar en exceso la microestructura del material para su estudio posterior.

Las correspondientes curvas de tensión real  $\sigma$  frente a deformación real  $\varepsilon$  se muestran en las figuras 47 y 48 en función de la temperatura y de la velocidad de deformación inicial, respectivamente. Se observa que, para las condiciones de deformación más severas, es decir, menor temperatura y mayor velocidad de deformación, el material muestra un comportamiento frágil, cambiando a un comportamiento plástico a medida que aumenta la temperatura y/o disminuye la velocidad de deformación inicial. Así, a la temperatura de 1200 °C, la muestra fallo macroscópicamente tras alcanzar una tensión máxima de 325 MPa, sin llegar a deformarse plásticamente de una forma significativa (figura 47(a)); la deformación que presenta esta muestra corresponde a la formación de fisuras y grietas, como se verá posteriormente al analizar el aspecto macroscópico de las muestras.

Al aumentar la temperatura hasta 1250 °C, manteniendo la misma velocidad de deformación, el material mejora considerablemente su plasticidad, alcanzando una deformación del 50 % (donde se detuvo voluntariamente el ensayo) sin fallo aparente. Se puede observar en la curva  $\sigma - \varepsilon$  un ablandamiento para una deformación  $\varepsilon = 35 - 40$  %, donde la pendiente de la curva comienza a disminuir. Esta ligera disminución de la tensión aplicada a medida que aumenta la deformación indica un deterioro del material a nivel microscópico. Sin embargo, a pesar de este daño acumulado por fluencia, cabe destacar la alta ductilidad mostrada por el material, que alcanzó una deformación real de (al menos) 50% sin fallo catastrófico. En el ensayo a 1300 °C se observa incluso una deformabilidad superior, ya que la curva  $\sigma - \varepsilon$  no muestra ninguna señal de ablandamiento con la deformación, manteniendo una pendiente prácticamente constante durante todo el ensayo.

Al disminuir la velocidad de deformación inicial del ensayo (figura 47 (b)), las condiciones de ductilidad mejoran. Incluso a 1200 °C, donde anteriormente fallaba el material, ahora se alcanza un régimen semidúctil, sin fallo macroscópico de la muestra hasta al menos un 50 % de deformación. En este caso, se observa un ablandamiento en la curva  $\sigma - \varepsilon$  para  $\varepsilon \approx 40$  % debido a acumulación de daños por fluencia. A 1250 y 1300



°C, las curvas  $\sigma - \epsilon$  muestran que se alcanza estados de deformación estacionarios para todo el intervalo de deformación, caracterizados por una pendiente de las curvas  $\sigma - \epsilon$  prácticamente constante. Comparando las figuras 47 (a) y (b), se observa que una disminución en un factor 2 de la velocidad de deformación inicial es equivalente a un aumento de temperatura de aproximadamente 50 °C.

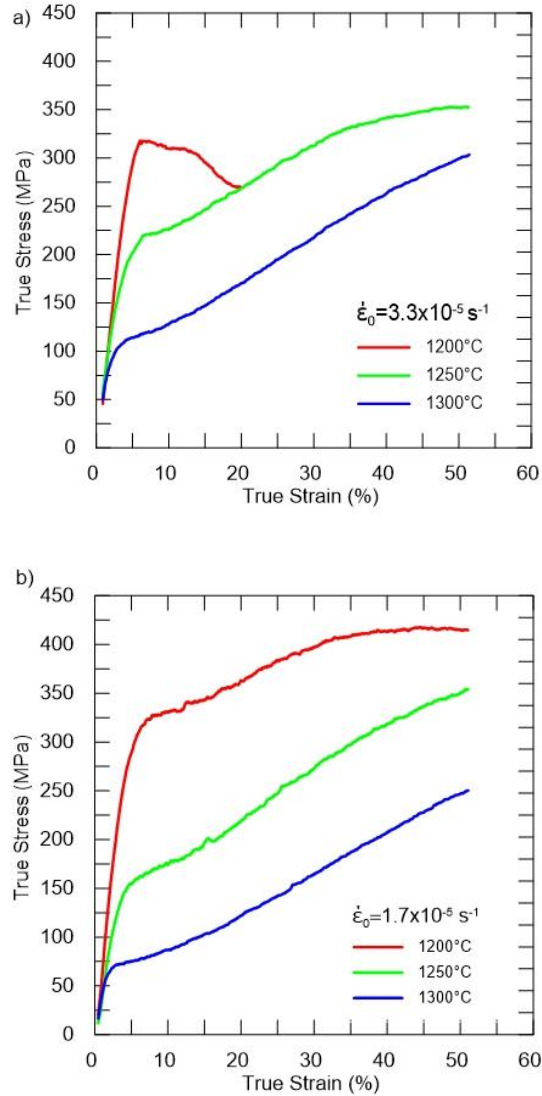


Figura 47. Curvas de tensión real frente a deformación real para policristales de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  a diferentes temperaturas y para una deformación inicial: a)  $\dot{\epsilon}_0 = 3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . b)  $\dot{\epsilon}_0 = 1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

La figura 48 compara las curvas  $\sigma - \epsilon$  para las tres temperaturas estudiadas en función de la velocidad de deformación inicial.

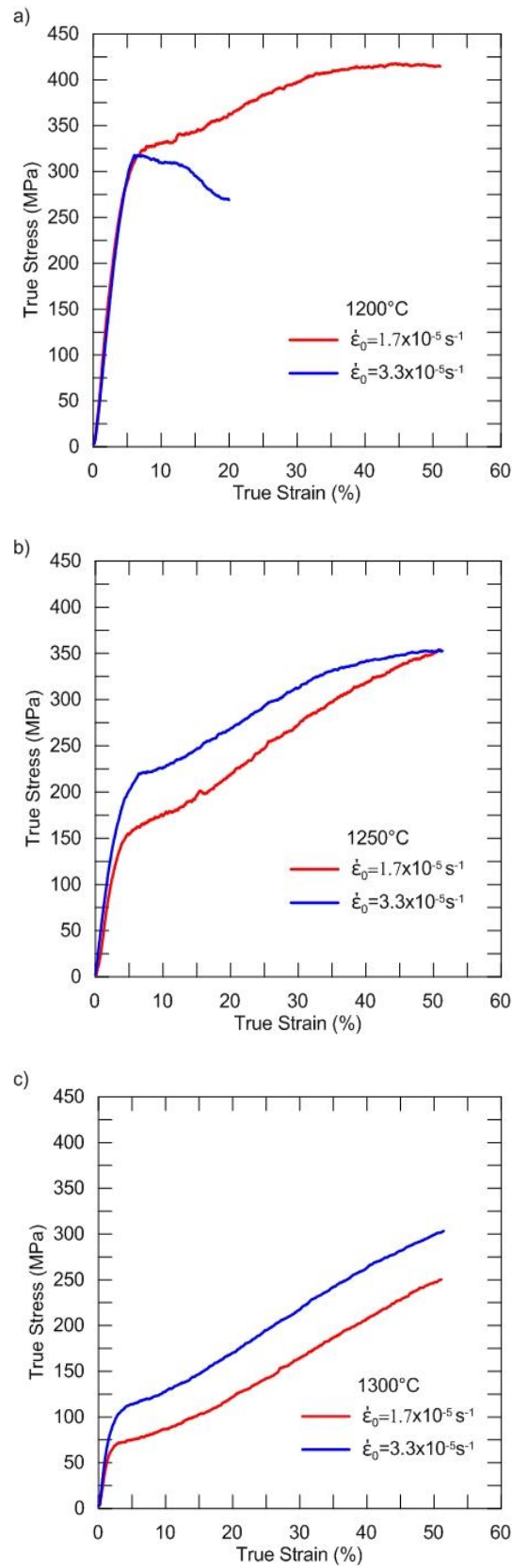


Figura 48. Curvas tensión - deformación verdaderas para  $\text{Er}_2\text{O}_3$  a diferentes velocidades de deformación, a las tres temperaturas estudiadas.

#### **4.4.2 Aspecto macroscópico de las muestras ensayadas**

El aspecto macroscópico que presentan las muestras ensayadas en diferentes condiciones experimentales está de acuerdo con la forma de las curvas tensión-deformación correspondientes. La figura 49 muestra el aspecto de las probetas deformadas a una velocidad inicial  $\dot{\epsilon}_0 = 3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (figura 49 (a)) en condiciones de ductilidad (1300 °C), semiductilidad (1250 °C) y fractura (1200 °C). Se puede observar la deformación macroscópica tan homogénea que ha sufrido la muestra en el primer caso, en comparación con su forma inicial antes de la deformación. No se han observado signos de daño sobre las superficies exteriores de la muestra. En el caso semidúctil, la deformación macroscópica también es muy homogénea. En este caso, sin embargo, aparecen grietas verticales (paralelas a la dirección de aplicación de la carga), pero que no dan lugar a la fractura del material. Se alcanza, por tanto, un régimen tolerante a los defectos, donde el material se degrada por acumulación de daños. Finalmente, a la temperatura 1200 °C, la muestra falló de forma catastrófica tras una deformación relativamente pequeña. La coalescencia y crecimiento de las fisuras indicadas anteriormente da lugar a este fallo prematuro del material a medida que las condiciones de deformación son más exigentes (menor temperatura y mayor velocidad de deformación inicial).

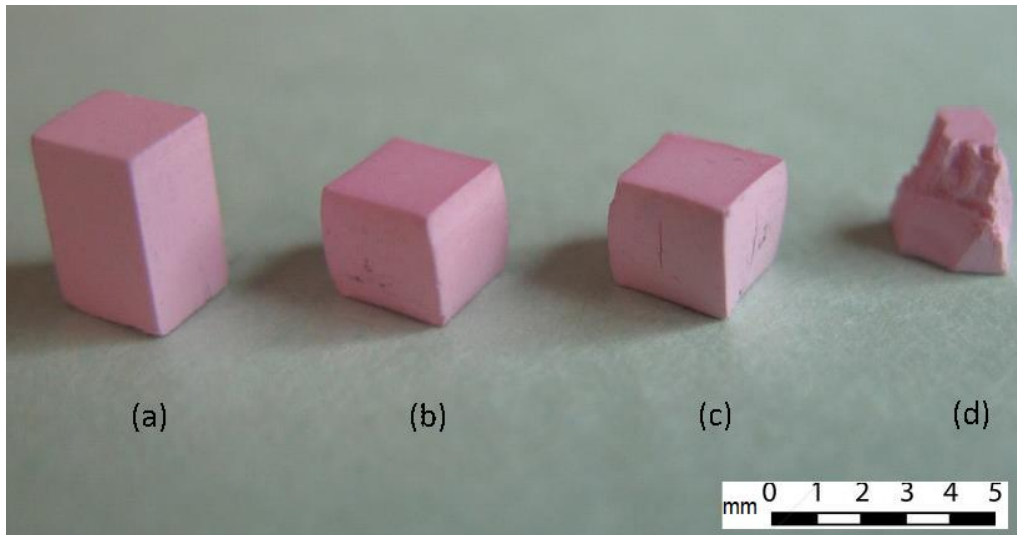


Figura 49. Aspecto macroscópico de las muestras de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  deformadas en compresión a una velocidad inicial  $\dot{\epsilon}_0 = 3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ : (a) muestra original sin deformación; (b)  $\epsilon = 50 \%$ ,  $T = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ , régimen dúctil; (c)  $\epsilon = 50 \%$ ,  $T = 1250 \text{ }^\circ\text{C}$ , régimen semidúctil; y (d)  $\epsilon = 10 \%$ ,  $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , régimen de fractura.

#### 4.4.3 Microestructura de deformación

Tras los ensayos de deformación se ha observado por MEB la microestructura resultante. En el caso de muestras falladas durante el ensayo, se observaron directamente las superficies de fractura. En el caso de muestras con alta plasticidad, se procedió a cortarlas paralelamente a la dirección de aplicación de la carga. Estas secciones transversales se pulieron y atacaron térmicamente siguiendo el mismo procedimiento dado en la sección 2.6.2. También se procedió a fracturarlas intencionadamente a temperatura ambiente para observar el desarrollo de los defectos.

La figura 50 muestra imágenes de MEB de secciones transversales pulidas y atacadas de muestras deformadas a  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  en los regímenes semidúctil y dúctil. Se observa que los granos mantienen su equiaxialidad a pesar de que la deformación alcanzada es del  $50 \%$  en ambos casos. Tampoco se observa un aumento de la porosidad, con las muestras prácticamente densas. Sí se observa, en cambio, un crecimiento de grano acusado en la muestra deformada a la velocidad más baja de  $\dot{\epsilon}_0 = 1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , mientras que la muestra ensayada a la velocidad más alta  $\dot{\epsilon}_0 = 3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  mantiene prácticamente el mismo tamaño de grano inicial. Los valores medidos de las distribuciones de tamaño de grano

d, factor de forma  $F$  y ángulo de orientación preferente  $\theta$  de las muestras ensayadas en diversas condiciones de sollicitación se muestran en la tabla 12. Se ha encontrado un mayor crecimiento a la temperatura más alta y menor velocidad de deformación.

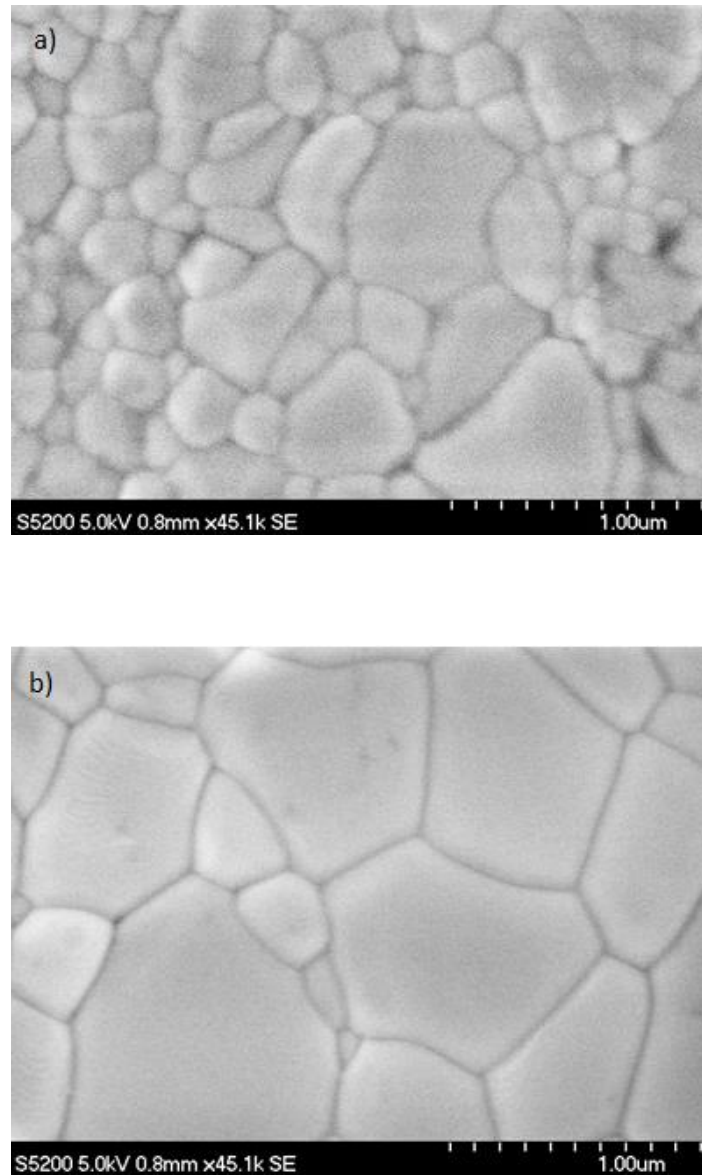


Figura 50. Microfotografías de MEB de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  deformadas  $\epsilon = 50\%$  a  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  y velocidad de deformación inicial de: (a)  $3.3 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$  y (b)  $1.7 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ . El eje de compresión es vertical.

Tabla 12. Valores medios y desviaciones estándar del tamaño de grano  $d$ , factor de forma  $F$  y ángulo de orientación  $\theta$  de muestras deformadas un 50% en diferentes condiciones de sollicitación. Se comparan con los valores iniciales.

$\text{Er}_2\text{O}_3$	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$F$	$\theta$
Sinterizada	$0.25 \pm 0.03$	$0.81 \pm 0.10$	$90 \pm 50$
1200 °C $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$0.27 \pm 0.05$	$0.80 \pm 0.10$	$94 \pm 49$
1250 °C $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$0.40 \pm 0.11$	$0.81 \pm 0.09$	$92 \pm 49$
1250 °C $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$0.31 \pm 0.09$	$0.80 \pm 0.11$	$95 \pm 49$
1300 °C $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	$0.61 \pm 0.19$	$0.82 \pm 0.09$	$92 \pm 50$

La tabla 12 y la figura 50 muestran que, independientemente de las condiciones de deformación, el factor de forma  $F$  no se altera respecto del estado inicial. Tampoco se modifica el ángulo de orientación  $\theta$  respecto de una dirección dada. Ambos resultados confirman que el mecanismo principal de deformación plástica es el deslizamiento de fronteras de grano, donde los granos deslizan y rotan unos sobre otros para acomodar la deformación macroscópica. También sugieren que las dislocaciones en volumen no participan en la deformación, ya que en ese caso los granos se elongarían en la dirección perpendicular al eje de aplicación de la carga en un grado similar a la deformación macroscópica del material. La ausencia de estados transitorios tras el régimen elástico en las curvas  $\sigma - \epsilon$  de muestras dúctiles (figuras 47 y 48) apoya esta idea. En caso contrario, se observaría un régimen transitorio prolongado antes de alcanzar el estado estacionario, característico de la formación de subfronteras de dislocaciones en el interior de los granos. Por otra parte, la figura 51 muestra micrográficas MEB de las superficies de fractura de las muestras ensayadas a 1250 °C con fallo prematuro a  $\epsilon = 10 \%$ . Se observa un modo de fractura mixto, de tipo intergranular en las regiones de tamaño de grano pequeño y de tipo intragranular en las zonas con tamaño de grano mayor. También se observa la formación de microcavidades y microfisuras a lo largo de las

fronteras de grano, que dan lugar a la fractura del material por coalescencia a medida que progresa la deformación.

Se ha tratado de fabricar muestras adelgazadas para su observación en microscopía electrónica de transmisión. Sin embargo, todos los intentos fueron infructuosos debido a la fragilidad de las muestras, que se partían durante el corte y/o pulido.

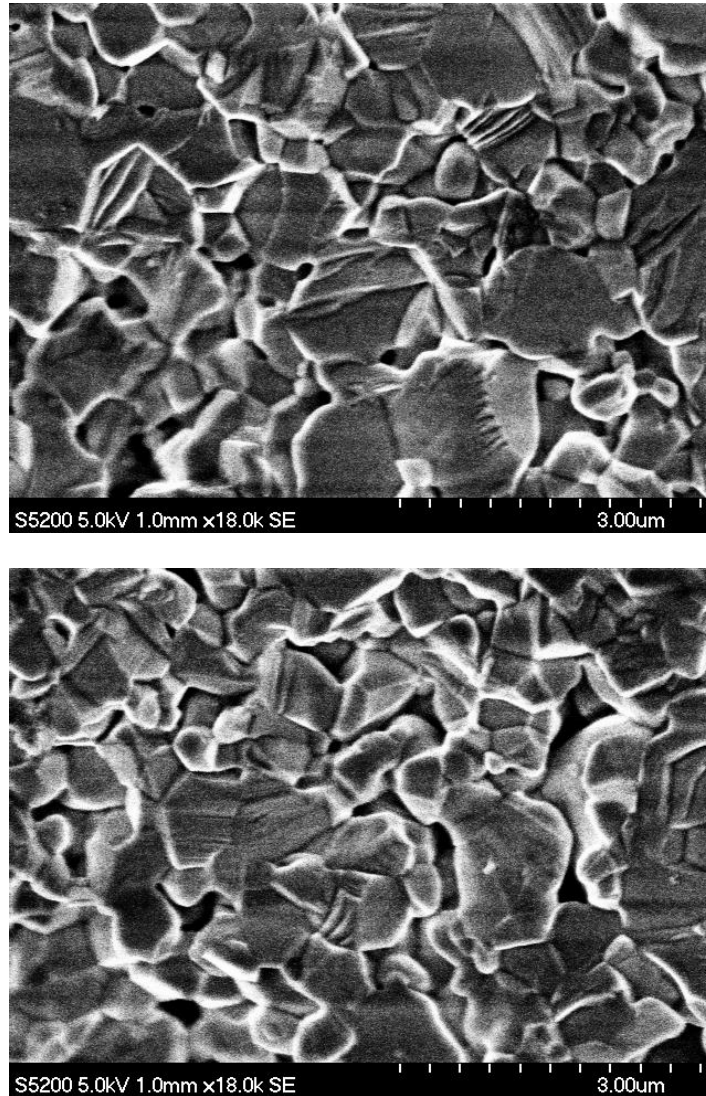


Figura 51. Microfotografías por MEB de las superficies fracturadas de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  ensayadas a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  y falladas a  $\epsilon \approx 10\%$ .

La figura 52 muestra imágenes de MEB de fractura del material sinterizado inicial, sin deformación. Se puede observar un comportamiento similar al encontrado en las muestras falladas en el régimen frágil (figura 51), indicando que las fuerzas de cohesión entre granos son relativamente débiles, explicando la dificultad de obtener láminas adelgazadas de las muestras ensayadas.

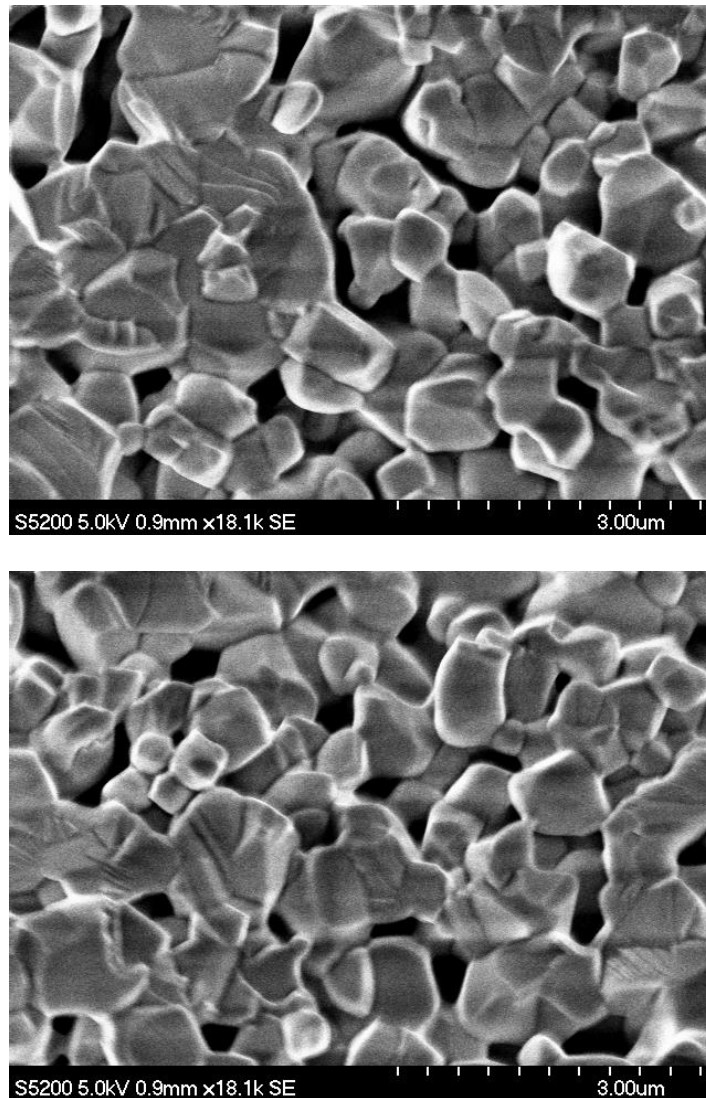


Figura 52. Microfotografías de MEB de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  fracturado voluntariamente sin deformación.



#### 4.4.4 Mecanismos de deformación plástica

Los ensayos mecánicos a velocidad de travesía constante se denominan habitualmente, aunque de forma incorrecta, ensayos a velocidad de deformación constante. En este tipo de test, las curvas tensión real - deformación real presentan un primer tramo lineal correspondiente a la deformación elástica. Le sigue un estado transitorio, cuya duración depende del mecanismo concreto de deformación; es largo cuando intervienen las dislocaciones, ya que se necesita la formación de subfronteras en el interior de los granos, y es muy corto si la deformación proviene del deslizamiento de fronteras de grano o por difusión pura. Tras el régimen transitorio se alcanza el estado estacionario (también llamado secundario), siempre que no haya cambios en el material, bien por la deformación de microcavidades o fisuras, bien por el crecimiento de grano durante la deformación (crecimiento de grano dinámico). En el primer caso, los daños en la muestra disminuyen la tensión de fluencia respecto del valor esperado en un caso ideal, llegando en el caso más extremo a la fractura del material. Por el contrario, el crecimiento de grano dinámico conduce a un aumento de la tensión de fluencia respecto del caso ideal, de acuerdo con la ecuación (48). Es esencial conocer si las curvas de deformación  $\sigma - \epsilon$  se modifican por alguno de estos efectos, ya que la determinación de los verdaderos parámetros de fluencia  $n$ ,  $Q$  y  $p$  requiere que las condiciones de deformación sean estrictamente estacionarias. En otro caso se obtienen valores aparentes, que carecen de significado físico.

A continuación, se va a discutir la forma de las curvas  $\sigma - \epsilon$  en un ensayo a velocidad de travesía constante en un caso ideal y en caso de modificaciones de la microestructura.

##### 4.4.4.1 Deformación ideal

En ensayos realizados a velocidad de deformación constante (no a velocidad de travesía constante), el estado estacionario se caracteriza por presentar una tensión de fluencia constante con la deformación (curva a, figura 53). Como ya se indicó, estos ensayos son difíciles de realizar debido a la variación continua de la altura de la muestra durante el ensayo, que obligaría a modificar de forma también continua la velocidad de desplazamiento de la travesía. En experimentos realizados sobre probetas grandes (de

varias decenas de cm, como en los ensayos de tracción en metales), la diferencia entre velocidad de travesía y velocidad de deformación no es importante. Pero en nuestro caso, donde la altura inicial de la muestra es de 5 mm, el efecto sí puede llegar a ser muy significativo.

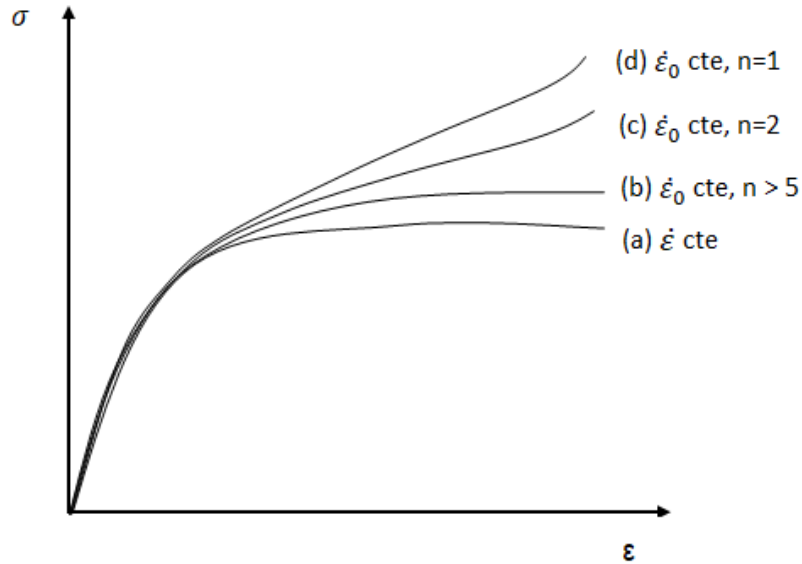


Figura 53. Esquema de la variación de la tensión de fluencia estacionaria con la deformación (en representación lineal – lineal) para ensayos a velocidad de deformación constante (a), y a velocidad de deformación inicial constante con  $n$  grande ( $n > 5$ ) (b),  $n = 2$  (c) y  $n = 1$  (d). En todos los casos se supone deformación homogénea sin cambios microestructurales.

En ausencia de cualquier cambio microestructural (es decir, sin crecimiento de grano, cavitación o fisuración, por ejemplo), la tensión estacionaria sobre la muestra cambia de forma continua con la deformación en la forma:

$$\sigma(\varepsilon) = \sigma_0 e^{\varepsilon/n} \quad (71)$$

Esta expresión se obtiene fácilmente de la ecuación de fluencia estacionaria:

$$\dot{\varepsilon} = A \sigma^n \rightarrow \sigma = A' \dot{\varepsilon}^{1/n} \quad (72)$$

donde las constantes A y A' contienen las dependencias con la temperatura y la microestructura. Sustituyendo la ecuación (64) en (72), se obtiene:

$$\sigma = A' \dot{\varepsilon}_0^{1/n} e^{\varepsilon/n} \quad (73)$$

Para  $\varepsilon = 0$  se tiene que:

$$\sigma_0 = A' \dot{\varepsilon}_0^{1/n} \quad (74)$$

resultando finalmente la expresión (71).

Por tanto, en un ensayo a velocidad de travesía constante, la tensión de fluencia estacionaria  $\sigma(\varepsilon)$  aumenta continuamente desde el valor inicial  $\sigma_0$  (la tensión ingenieril) hasta un valor que depende del nivel de deformación acumulada. También se observa que este aumento de tensión depende del valor exponente de tensión n. Si n es grande, como se encuentra habitualmente en la fluencia restauración por movimiento de dislocaciones en metales y cerámicos de grano grande, donde n tiene valores de 5 a 10 e incluso superiores, se encuentra de las ecuaciones (64) y (71) para n = 6, por ejemplo, que:

$$\dot{\varepsilon}(50\%) = e^{0.50} \dot{\varepsilon}_0 = 1.6 \dot{\varepsilon}_0$$

$$\sigma(50\%) = e^{0.50/6} \sigma_0 = 1.1 \sigma_0$$

Es decir, que el aumento continuo de la velocidad de deformación durante el ensayo tiene un efecto poco significativo sobre la tensión de fluencia, que varía muy poco respecto del valor inicial. La curva  $\sigma - \varepsilon$  correspondiente a este caso presenta una pendiente casi nula (curva b, figura 53), como ocurre en un verdadero ensayo a velocidad de deformación constante (curva a, figura 53).

En el caso de n pequeño, como se encuentra en policristales de grano pequeño, donde n vale entre 1 y 2, el aumento de tensión es más significativo. Así, para n = 2 (fluencia por deslizamiento de fronteras de grano) se tiene que:

$$\dot{\varepsilon}(50\%) = e^{0.50} \dot{\varepsilon}_0 = 1.6 \dot{\varepsilon}_0$$

$$\sigma(50\%) = e^{0.50/2} \sigma_0 = 1.3 \sigma_0$$

Y para  $n = 1$  (fluencia difusional) se tiene que:

$$\dot{\varepsilon}(50\%) = e^{0.50} \dot{\varepsilon}_0 = 1.6 \dot{\varepsilon}_0$$

$$\sigma(50\%) = e^{0.50/1} \sigma_0 = 1.6 \sigma_0$$

Se observa ahora que el aumento de tensión estacionaria es más apreciable, creciendo un 30% y 60%, respectivamente, desde su valor inicial  $\sigma_0$  tras un 50% de deformación. La forma de las curvas  $\sigma - \varepsilon$  se muestran en la figura 50 para  $n = 1$  (curva d) y para  $n = 2$  (curva c).

Por tanto, aunque el efecto sobre la velocidad de deformación no depende del valor de  $n$ , el aumento de la tensión de fluencia es mayor a medida que el exponente de tensión  $n$  es menor.

Anteriormente se ha mostrado la variación de  $\sigma - \varepsilon$  en el óxido de erbio en una representación lineal - lineal (figura 47). Sin embargo, de acuerdo con la expresión (71), es más conveniente una representación semilogarítmica, ya que:

$$\ln \sigma(\varepsilon) = \ln \sigma_0 + \frac{1}{n} \cdot \varepsilon \quad (75)$$

En este tipo de curvas (figura 54), la pendiente de  $\ln \sigma - \varepsilon$  en la región estacionaria es una constante  $\alpha$  de valor igual al inverso del exponente de tensión, siempre que no se modifique la microestructura durante el ensayo.

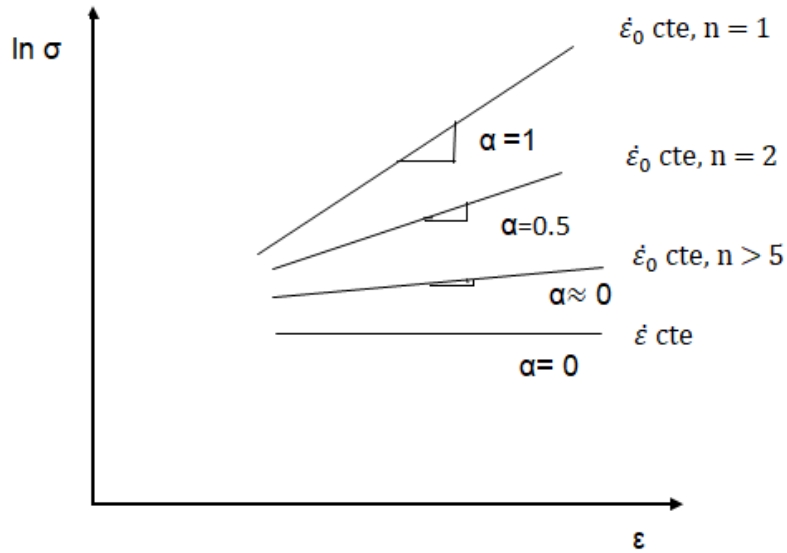


Figura 54. Esquema de la variación de  $\ln \sigma$  vs  $\epsilon$ . La pendiente de los ensayos a velocidad de deformación inicial constante varía inversamente con el exponente de tensión  $n$ .

#### 4.4.4.2 Crecimiento de grano dinámico

Como se ha indicado, la expresión (75) corresponde al caso de deformación ideal, es decir, que durante el experimento no se modifica la microestructura del material de forma significativa. Sin embargo, pueden existir diversas causas que modifican la forma de las curvas de tensión – deformación, siendo las más comunes el crecimiento de grano dinámico y la aparición de cavitación intergranular.

Consideremos en primer lugar el efecto del crecimiento de grano durante el ensayo. A medida que el tamaño de grano medio crece, el material se vuelve más resistente a la fluencia –de acuerdo con la ecuación general (48)–, aumentando la tensión de fluencia durante el ensayo. Denominado  $d_\epsilon$  al tamaño de grano medio para un nivel de deformación  $\epsilon$ , la ecuación (48) se escribe:

$$\dot{\epsilon}(\epsilon) = A[\sigma(\epsilon)]^n \left(\frac{1}{d_\epsilon}\right)^p \quad (76)$$

Para el caso particular de  $\varepsilon = 0$  resulta:

$$\dot{\varepsilon}(\varepsilon = 0) = \dot{\varepsilon}_0 = A\sigma_0^n \left(\frac{1}{d_0}\right)^p \quad (77)$$

donde  $\dot{\varepsilon}_0$  es la velocidad de deformación inicial,  $\sigma_0$  es la tensión inicial y  $d_0 = 0.25 \mu\text{m}$  el tamaño de grano inicial. Dado que los ensayos se han realizado a  $1200 - 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ , muy por debajo de la temperatura de sinterización, vamos a admitir que el tamaño de grano no crece durante el proceso de calentamiento de la muestra antes de iniciar el ensayo, y que solo crece debido a la aplicación de la carga (crecimiento de grano dinámico). Por ello hemos considerado que  $d_0 = 0.25 \mu\text{m}$ , el tamaño de grano medido en las muestras sinterizadas, para  $\varepsilon = 0$ . Comparando con (76), se encuentra que:

$$\frac{\dot{\varepsilon}(\varepsilon)}{\dot{\varepsilon}_0} = \left[\frac{\sigma(\varepsilon)}{\sigma_0}\right]^n \left(\frac{d_0}{d_\varepsilon}\right)^p \quad (78)$$

y utilizando las ecuaciones (64) y (71) se tiene que:

$$e^\varepsilon = \left[\frac{\sigma(\varepsilon)}{\sigma_0}\right]^n \left(\frac{d_0}{d_\varepsilon}\right)^p \quad (79)$$

resultando finalmente:

$$\sigma(\varepsilon) = \sigma_0 e^{\varepsilon/n} \left(\frac{d_\varepsilon}{d_0}\right)^{p/n} \quad (80)$$

Esta expresión contiene los dos efectos mencionados más arriba. Por una parte, da cuenta del aumento de la tensión de fluencia estacionaria por el aumento de la velocidad de deformación durante el ensayo debido al acortamiento de la altura de la muestra. Y, por otra parte, el último factor en la ecuación (80) da cuenta del endurecimiento progresivo del material debido al crecimiento de grano.

En este factor aparece, junto al exponente  $n$ , el exponente de tamaño de grano  $p$ . No conocemos el valor de  $p$  en nuestro material, ya que hubiese requerido ensayos sobre muestras con diferentes tamaños de grano. De hecho, de los tres parámetros de fluencia  $n$ ,  $Q$  y  $p$  (ecuación 48), el exponente de tamaños de grano  $p$  es la magnitud que peor se conoce de forma experimental dada la dificultad de obtener un mismo material con

tamaños de grano que difieran apreciablemente entre sí —al menos en un orden de magnitud— para obtener valores de  $p$  confiables.

Los distintos modelos teóricos y semiempíricos desarrollados para dar cuenta de la fluencia de policristales de pequeño tamaño de grano conducen sistemáticamente a un valor de  $p = 2$  si la deformación está controlada por la difusión de las especies iónicas por el interior de los granos (difusión en volumen), o bien  $p = 3$  si la difusión se realiza preferentemente a través de las fronteras de grano [50], [51]. En el primer caso, para  $p = 2$ , la energía de fluencia  $Q$  (ecuación 48) se asocia a la energía de difusión en volumen  $Q^{\text{vol}}$  de la especie más lenta. Y para  $p = 3$ ,  $Q$  se asocia a la energía de difusión a través de las fronteras de grano de la especie más lenta. En el caso de materiales cerámicos de tamaño de grano pequeño ( $d \leq 1 \mu\text{m}$ ), cabría esperar que la difusión por fronteras de grano fuese el proceso dominante, ya que las trayectorias de difusión son más cortas que en el volumen. Sin embargo, en muchos óxidos se ha encontrado que el proceso que controla la fluencia es la difusión en volumen debido a la segregación de impurezas / dopantes en las regiones próximas a las fronteras de grano, como es el caso de la circonia tetragonal estabilizada con óxido de itrio [29], circonato de bario dopado con itrio [30], alúmina [65]–[67] y diversos óxidos de perovskitas empleados en la fabricación de pilas de combustible de óxido sólido [68]. En estos materiales, los cationes dopantes segregan en zonas cercanas a las fronteras de grano, creando una capa de carga espacial [69] que inhibe (o al menos retarda) la difusión de las especies iónicas a lo largo de las fronteras de grano, favoreciendo por tanto la difusión en volumen.

#### 4.4.4.3 Daño en el material

En este caso se espera que la tensión de fluencia estacionaria disminuya a medida que progresa la deformación, es decir, aparece un ablandamiento del material. No existen expresiones para cuantificar este efecto en los compuestos cerámicos, ya que el daño puede provenir de defectos muy diferentes: porosidad remanente, inclusiones y segundas fases, microcavitación en las fronteras de grano y puntos triples, desarrollo de fisuras, etc.

#### 4.4.4.4 Análisis de las curvas $\sigma - \epsilon$

La figura 55(a) muestra las mismas curvas de la figura 47, pero en una representación semilogarítmica.

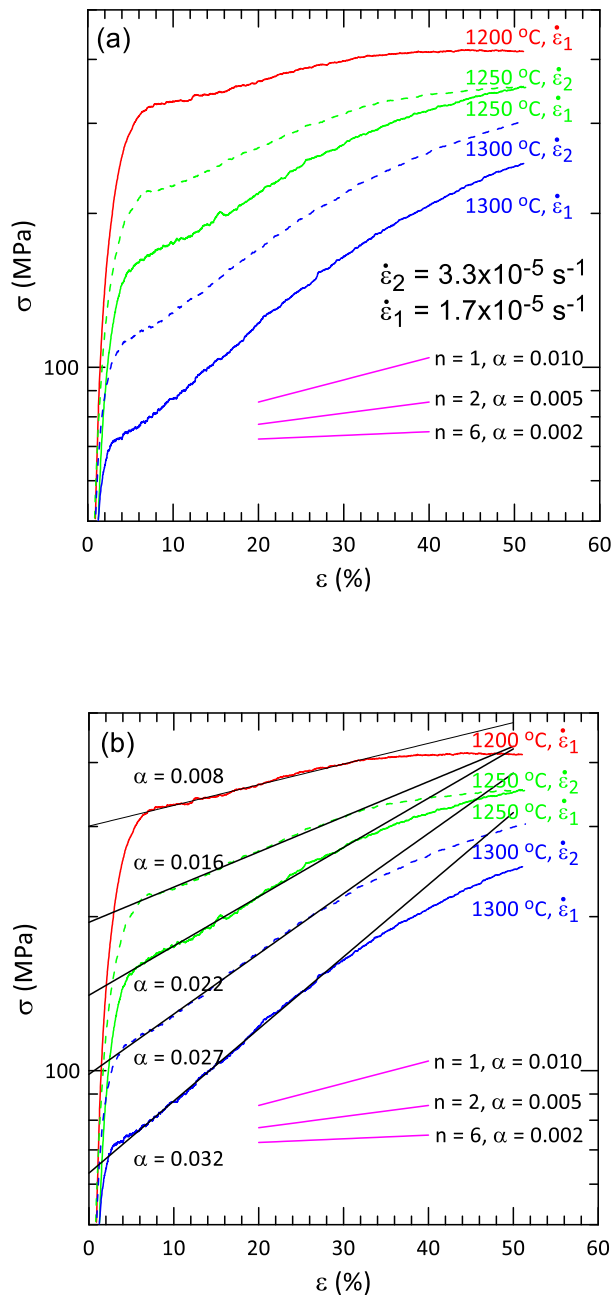


Figura 55. (a) Mismas curvas de la figura 47, pero en representación semilogarítmica. También se muestran las pendientes esperadas para deformación homogénea con  $n = 1, 2$  y  $6$  (en magenta). En (b) se muestra el ajuste de los tramos iniciales y la pendiente correspondiente.



Por comparación, se incluyen en la figura 55(a) las pendientes esperadas para una deformación homogénea (en magenta) para tres valores del exponente de tensión:  $n = 1$ ,  $n = 2$  y  $n = 6$ , para los que se encuentra  $\alpha = 0.010$ ,  $0.005$  y  $0.002$ , respectivamente (la diferencia con el esquema de la figura 54 proviene de utilizar la deformación en valor absoluto, no en tanto por ciento).

Claramente hay diferencias muy apreciables entre el comportamiento experimental y el ideal, más notable a medida que aumenta la temperatura y disminuye la velocidad de deformación inicial. Este comportamiento tan complejo de las curvas  $\sigma - \epsilon$  reales se puede adscribir en parte al crecimiento de grano dinámico, y en parte a la degradación del material por acumulación de daños. Cabe esperar que el crecimiento de grano sea más limitado a bajas temperaturas y velocidades de deformación más altas (se requiere menos tiempo para alcanzar un determinado grado de deformación, por lo que la muestra está menos expuesta a la carga aplicada durante el ensayo). Pero en estas condiciones también cabe esperar que el deterioro del material sea más acusado dado que estaríamos en la región frágil de comportamiento mecánico.

Con estas suposiciones, se han ajustado tentativamente los tramos iniciales (sin considerar, como es lógico, el régimen elástico) mediante regresión lineal, obteniendo las rectas que se muestran en la figura 55(b). Se observa que la pendiente  $\alpha$  aumenta desde  $\alpha = 0.008$  a  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $\dot{\epsilon}_1 = 1.7 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$  hasta  $\alpha = 0.032$  a  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $\dot{\epsilon}_2 = 3.3 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$ . Dado que no se ha observado daño en las condiciones más dúctiles, ni siquiera para el 50% de deformación, el aumento de pendiente en dichas condiciones se puede adscribir al crecimiento de los granos del compuesto.

#### **4.4.4.5 Exponente de tensión $n$**

Pero el análisis del efecto del crecimiento de grano sobre la pendiente de las curvas  $\sigma - \epsilon$  (ecuación 80) requiere el conocimiento del exponente de tamaño de grano  $p$ , como se ha discutido en la sección anterior, y del exponente de tensión  $n$ . Este último parámetro se puede determinar a partir de los valores de  $\sigma_0$  (correspondientes a la extrapolación a  $\epsilon = 0$ , figura 55(b)) obtenidos para distintas  $\dot{\epsilon}_0$  a una temperatura dada, ya que esta  $\sigma_0$  corresponde a microestructura constante (ecuación 80). La tabla 13 recoge estos valores

de  $\sigma_0$  en función de  $\dot{\epsilon}_0$  y T, que están representados en la figura 56. Aunque hay pocos datos, se ha encontrado un exponente de tensión  $n = 1.8 \pm 0.2$ , en excelente acuerdo con el valor de n predicho por los modelos teóricos y semifenomenológicos desarrollados para dar cuenta de la superplasticidad en materiales de grano fino (sección 4.2.2), así como con los valores experimentales encontrados sistemáticamente en la fluencia de materiales cerámicos de tamaño de grano inferior a 1  $\mu\text{m}$ , como en circonita tetragonal estabilizada con 3 mol% de óxido de itrio (3YTZP) [29], alúmina [70], compuestos de alúmina /3YTZP [71], compuestos de alúmina/circona/mullita [72], ceratos de bario dopados con itrio [73] y con iterbio [74], silicato de lantano [28] , circonato de bario [30], etc.

Tabla 13. Valores de  $\sigma_0$  en función de T y  $\dot{\epsilon}_0$ .

T(°C)	$\dot{\epsilon}_0(\text{s}^{-1})$	$\sigma_0$ (MPa)
1200	$1.7 \times 10^{-5}$	300
1250	$1.7 \times 10^{-5}$	129
1250	$3.3 \times 10^{-5}$	191
1300	$1.7 \times 10^{-5}$	62
1300	$3.3 \times 10^{-5}$	96

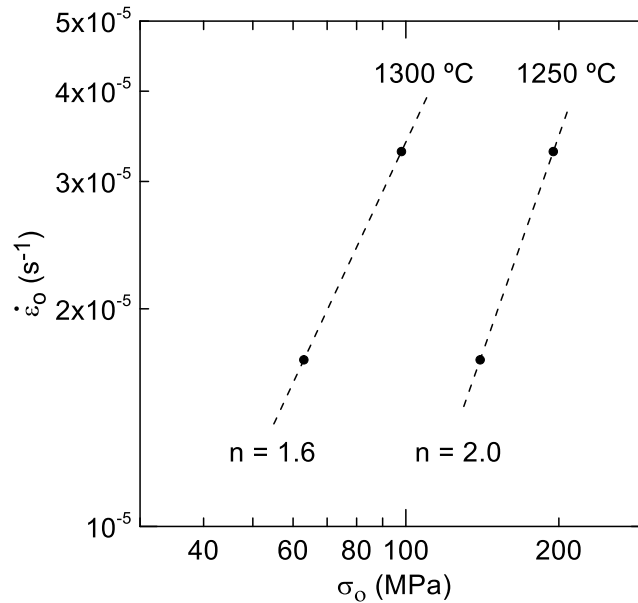


Figura 56. Variación de la velocidad de deformación inicial con la tensión de fluencia inicial a 1250 y 1300 °C. La pendiente corresponde al exponente de tensión n.

Por el contrario, un exponente de tensión  $n = 1$  es característico de la fluencia de óxidos cerámicos con tamaños de grano superiores a  $1 \mu m$ , como NiO [31],  $UO_2$  [75], circonia cúbica estabilizada con óxido de itrio (YSZ) [76], granate de itrio y aluminio (YAG) [77], superconductor YBCO [78], titanato de estroncio [79], titanato de bario [80], cerato de bario dopado con itrio [81] y silicato de lantano [28], entre otros. Este valor de  $n = 1$  es típico de un comportamiento viscoso newtoniano, donde la fluencia proviene del deslizamiento de fronteras de grano controlado directamente por la difusión, sin intervención de las dislocaciones. El modelo de Ashby-Verral [56] se basa en este mecanismo, que ha permitido explicar adecuadamente los resultados experimentales de los óxidos cerámicos indicados anteriormente.

A continuación se va a determinar el crecimiento de grano que tendría que haberse producido durante los ensayos para dar cuenta de las pendientes experimentales de las curvas  $\sigma - \epsilon$  mostradas en la figura 55(b). Para ello, hemos representado en la figura 57, sobre el eje de ordenadas derecho, el tamaño de grano instantáneo  $d_\epsilon$  necesario para explicar el valor experimental de la tensión de fluencia instantánea  $\sigma(\epsilon)$  (mostrada sobre el eje de ordenadas izquierdo), de acuerdo con la expresión (80). Como se indicó anteriormente, se ha considerado que  $d_0 = 0.25 \mu m$ , el valor medio medido en el material

sinterizado, ya que no cabe esperar que los granos crezcan durante el proceso de calentamiento del horno de la máquina de fluencia antes de comenzar el ensayo.

Dado que no se conoce el valor del exponente de tamaño de grano, el cálculo se ha realizado con  $p = 2$  y  $p = 3$ . Y aunque el valor encontrado para  $n$  es próximo a 2 (figura 56), también se ha realizado el análisis con  $n = 1$  y  $n = 2$ , ya que ambos valores se han encontrado en materiales policristalinos que deforman por deslizamiento de las fronteras de grano [28], [31], [50], [51], [56], [75], [77], [78] y son compatibles con la ausencia de transitorios significativos en las curvas de deformación antes de alcanzar el estado estacionario.

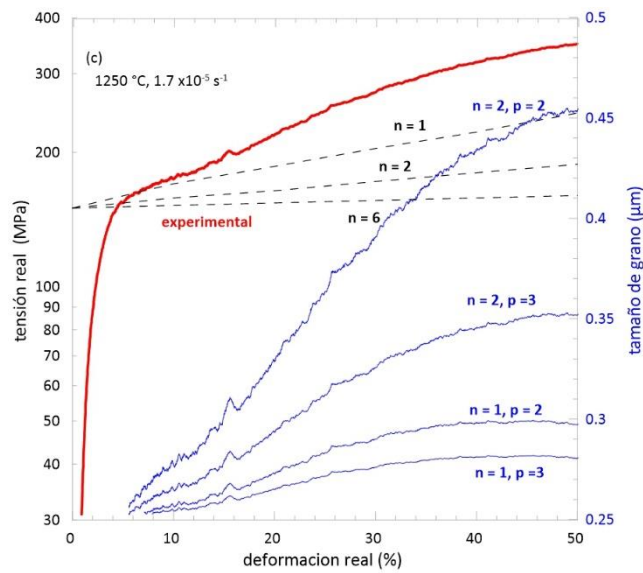
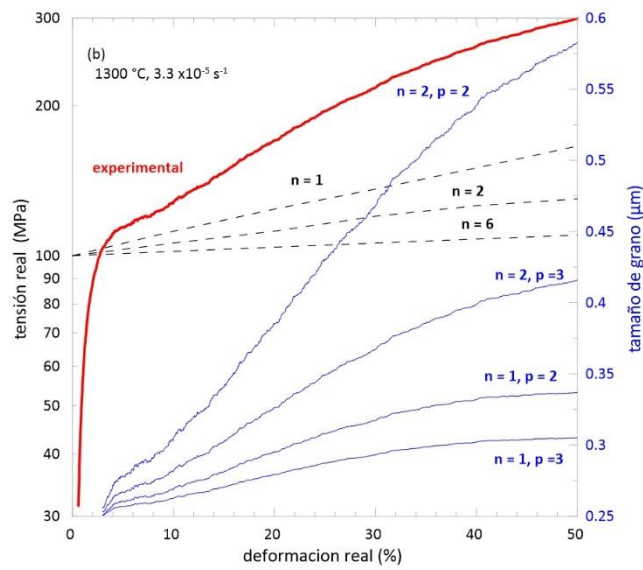
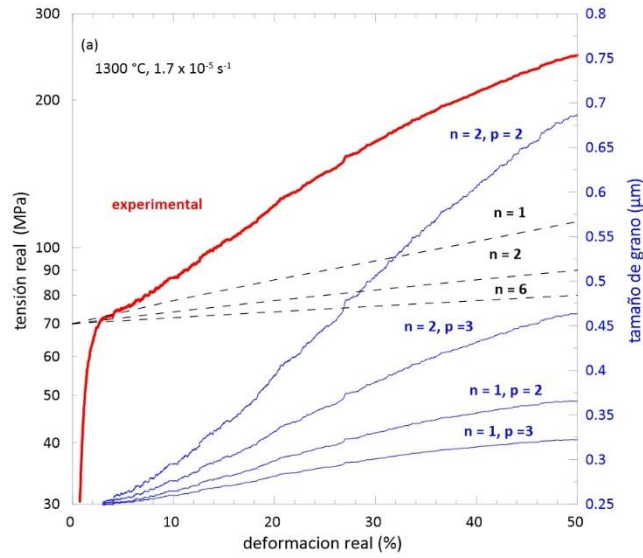
La figura 57(a) muestra este análisis para el material deformado en las condiciones de mayor ductilidad, es decir, 1300 °C y  $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . La curva experimental  $\sigma - \epsilon$  se muestra en rojo (eje de ordenadas izquierdo), y las líneas discontinuas (en negro) muestran las pendientes esperadas en el caso de deformación homogénea ideal para  $n = 1, 2$  y  $6$ . Los valores instantáneos del tamaño de grano  $d_\epsilon$  necesarios para explicar la curva  $\sigma - \epsilon$  se muestran en azul (eje de ordenadas derecho) para las diferentes posibilidades de  $n = 1, 2$  y  $p = 2, 3$ . Se observa que para  $n = 1$ , independientemente del valor de  $p$ , el crecimiento de grano es pequeño, siendo intermedio para  $n = 2$  y  $p = 3$  y máximo para  $n = 2$  y  $p = 2$ . En este último caso, el valor esperado tras una deformación del 50% sería de  $0.7 \mu\text{m}$ , próximo al valor medido en las muestras ensayadas en estas condiciones (tabla 12). Un resultado similar se encuentra a 1300 °C y  $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (figura 57 b), con un crecimiento de grano ligeramente menor debido a la menor duración del ensayo.

Las curvas correspondientes a 1250 °C y  $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (figura 57(c)) y 1250 °C y  $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (figura 57 d), muestran un comportamiento similar al indicado anteriormente con un crecimiento de grano más moderado. Aquí cabe destacar que a partir de  $\epsilon \approx 35\%$ , el tamaño de grano estimado  $d_\epsilon$  disminuye. Este resultado no tiene ningún significado físico, y proviene del deterioro progresivo de las muestras. Como cabe esperar que este daño por fluencia sea continuo desde el inicio de los ensayos, el tamaño de grano  $d_\epsilon$  mostrado en la figura 57 subestima el valor real. No es posible cuantificar esta desviación ya que no disponemos de expresiones adecuadas para describir el fallo progresivo por microcavitación. Finalmente, la figura 57(e) muestra los resultados para 1200 °C y  $1.7 \times$

$10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Aquí el crecimiento de grano es muy limitado debido a la menor temperatura ensayada, y nuevamente a partir de  $\varepsilon \geq 30\%$  los valores carecen de significado. Para  $n = 2$  y  $p = 2$  se encuentra el mayor crecimiento, con un valor de  $d_\varepsilon$  de  $0.28 - 0.29 \mu\text{m}$ . Este valor es prácticamente indistinguible del tamaño de grano inicial  $d_0 = 0.25 \mu\text{m}$  considerando que la población de granos presenta una distribución lognormal (figura 22) y esta en buen acuerdo con el valor medido experimentalmente (tabla 12).

Como conclusión del análisis del crecimiento de grano dinámico, se ha encontrado que un exponente de tensión de  $n = 2$  explica adecuadamente la forma de las curvas  $\sigma - \varepsilon$  experimentales, y coincide con el valor determinado directamente de las curvas  $\sigma - \varepsilon$  isothermas (figura 56). Por otra parte, un exponente de tamaño de grano  $p = 2$  se ajusta mejor a los resultados microestructurales de deformación que un valor de  $p = 3$ . Por tanto, de acuerdo con los modelo teóricos y fenomenológicos, la deformación estacionaria del óxido de erbio proviene del deslizamiento de fronteras de grano, estando controlado este deslizamiento por el transporte de materia a través del volumen de los granos.

Propiedades mecánicas a bajas y altas temperaturas del óxido de erbio



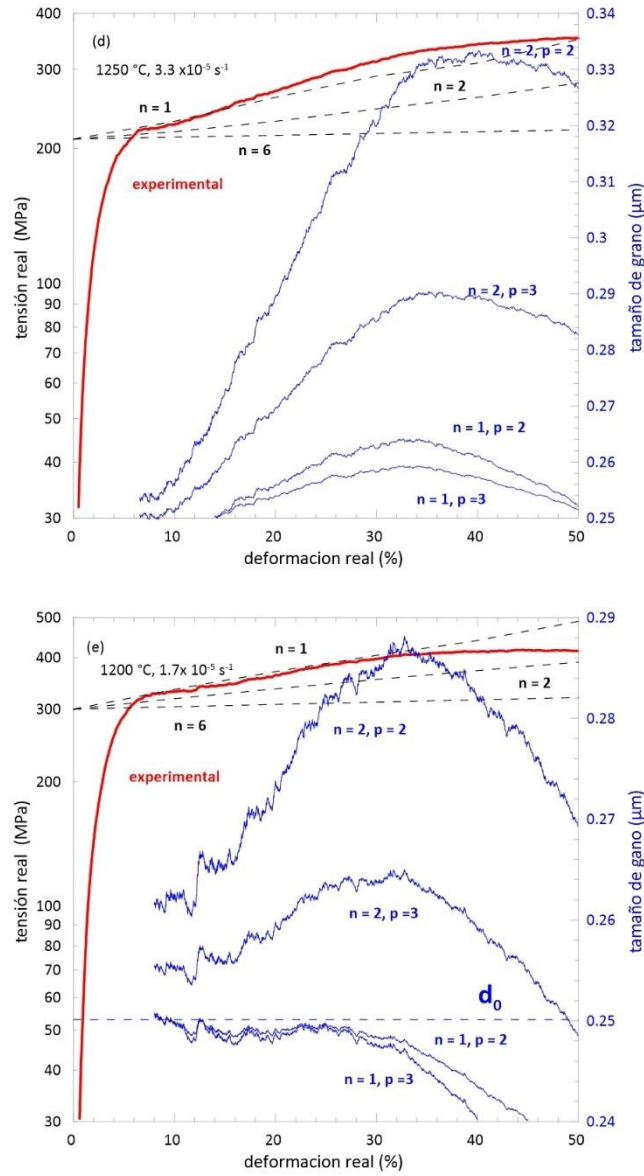


Figura 57. Variación de la tensión de fluencia experimental (eje izquierdo) y del tamaño de grano instantáneo (eje derecho) frente a la deformación, para distintas condiciones experimentales: (a) 1300 °C,  $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ; (b) 1300 °C,  $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ; (c) 1250 °C,  $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , (d) 1250 °C,  $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ; (e) 1200 °C,  $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

#### 4.4.4.6 Energía de activación de fluencia Q

Los valores de la tabla 13 de  $\sigma_0$  frente a la temperatura para condiciones de velocidad de deformación constante permiten calcular la energía de fluencia Q. En la figura 58 se representan estos valores de  $\sigma_0$  en función de la inversa de T. La pendiente de las rectas de regresión está relacionada con Q a través de la expresión (70). Utilizado un valor de  $n = 2$ , se encuentra un valor medio de la energía de fluencia  $Q = 580 \pm 20$  kJ/mol. No existen datos en la literatura sobre esta energía en el óxido de erbio para realizar comparaciones. Tampoco existen muchos datos relativos a otros óxidos cerámicos semejantes, pero en aquellos casos donde se han reportado, la energía de fluencia se encuentra el intervalo de 500 – 700 kJ/mol: circona cúbica estabilizada con itrio [27], [29], óxido de níquel [31], óxido de uranio [75], YBCO [78], SrTiO<sub>3</sub> [79], BaTiO<sub>3</sub> [80], etc. El valor de Q determinado en este trabajo  $Q = 580$  kJ/mol es consistente con la energía de fluencia de los óxidos cerámicos citados.

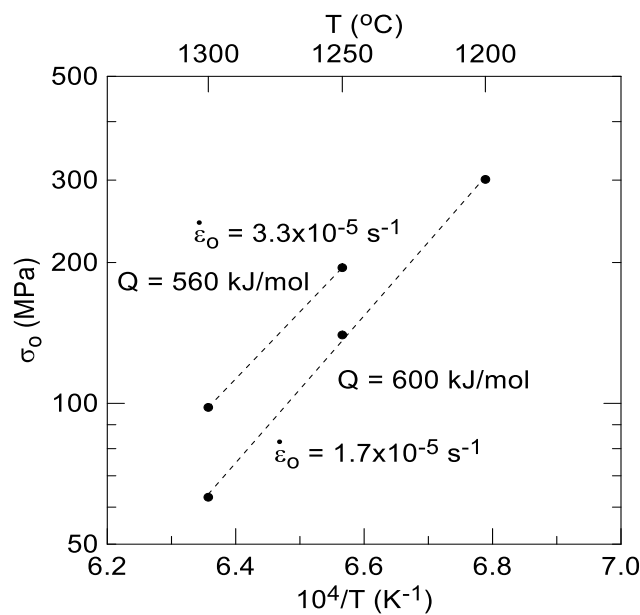


Figura 58. Variación de la tensión de fluencia inicial frente al inverso de la temperatura, a dos velocidades distintas, para la determinación de la energía de activación de fluencia.



#### 4.4.4.7 Coeficiente de difusión efectivo

Hasta ahora se ha determinado que el mecanismo responsable de la deformación de la erbia es el deslizamiento de fronteras de grano, caracterizado por  $n = 2$  y  $p = 2$ . En estas condiciones, la velocidad de deformación viene controlada por el transporte de materia a través del interior de los granos, por lo que se puede escribir que:

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n d^{-p} D \quad (81)$$

donde  $D$  es un coeficiente de difusión efectivo que tiene en cuenta la difusión de las distintas especies iónicas del compuesto, erbio y oxígeno. En el caso más simple,  $D$  viene dado por el coeficiente de autodifusión de la especie más lenta difundiendo a lo largo de la trayectoria más rápida. En este caso:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q^{dif}}{RT}} \quad (82)$$

donde  $D_0$  es un término pre exponencial y  $Q^{dif}$  la energía de autodifusión, dada por  $Q^{vol}$  si la difusión se realiza por el interior de los granos o bien por  $Q^{fg}$  en el caso de difusión a lo largo de las fronteras de grano. Por tanto, la energía de fluencia  $Q$  se debe corresponder con  $Q^{vol}$  o  $Q^{fg}$  en el caso de que la velocidad de deformación estacionaria esté controlada por la difusión.

Hasta nuestro conocimiento, solo un grupo de investigación ha medido los coeficientes de autodifusión del erbio y del oxígeno en el óxido de erbio, publicando los resultados en 1968 y 1979 [82]–[85]. El primer estudio se realizó en muestras casi densas (98.4%) con un tamaño de grano medio de 20  $\mu\text{m}$  [82], [83]. El coeficiente de autodifusión en volumen del erbio se midió por radiotrazadores entre 1400 y 1700  $^{\circ}\text{C}$ , encontrando:

$$D_{Er}^{vol} = 1.48 \times 10^{-4} e^{-\frac{427 \text{ kJ/mol}}{RT}} \text{ m}^2/\text{s} \quad (83)$$

También determinaron el coeficiente de autodifusión del oxígeno a partir de las velocidades de oxidación en monocristales, encontrando:

$$D_0^{vol} = 4.76 \times 10^{-9} e^{-\frac{126 \text{ kJ/mol}}{RT}} m^2/s \quad (84)$$

entre 1060 y 1300 °C.

Posteriormente, en 1979 [84], [85], volvieron a determinar el coeficiente de autodifusión del Er por radiotrazadores en muestras con una densidad relativa del 98.9% y un tamaño de grano de 269 μm, encontrando:

$$D_{Er}^{vol} = 5.27 \times 10^{-7} e^{-\frac{344 \text{ kJ/mol}}{RT}} m^2/s \quad (85)$$

entre 1600 y 1900 °C. De este estudio, los autores concluyeron que los defectos mayoritarios eran los defectos Frenkel aniónicos  $O_i''$ , igual que el  $Y_2O_3$  que también presenta una estructura fluorita [84], siendo las vacantes del erbio triplemente cargados  $Er'''$  los defectos minoritarios en la subred catiónica.

Estos coeficientes catiónicos y aniónicos se muestran en la figura 59. Se observa que ambos estudios conducen al mismo coeficiente de difusión del erbio, aunque con una diferencia en la energía de activación de casi 100 kJ/mol. Esta incertidumbre es muy habitual encontrarla en los estudios de difusión. Por otra parte, el coeficiente de difusión del oxígeno es varios órdenes de magnitud superior al de los cationes, indicando que la especie más lenta, y por tanto la que controla el proceso de fluencia, es el erbio. De acuerdo con las ecuaciones (81) y (82), la energía de fluencia  $Q$  debe asociarse con la energía de autodifusión en volumen de los cationes, que se encuentran en el intervalo 344 – 427 kJ/mol (figura 59). En este trabajo se ha encontrado que la energía de fluencia es superior, con un valor de 580 kJ/mol (figura 58). Esta diferencia entre las energías de fluencia y difusión no son inusuales en los estudios de deformación plástica a alta temperatura, ya que impurezas y dopantes, o bien la activación simultánea de varios mecanismos de deformación, hacen que la ecuación simple (81) no sea directamente aplicable.

El análisis anterior se refiere exclusivamente a la difusión en volumen, ya que no existen datos de difusión en las fronteras de grano. En general, se encuentra que  $D^{fg} \approx 10^4 - 10^5 D^{vol}$ , con una energía de autodifusión  $Q^{fg} \approx 0.6 - 0.8 Q^{vol}$ , aunque en algunos casos se ha encontrado que  $Q^{fg} > Q^{vol}$ , siendo el ejemplo más notorio el de la alúmina [86]–[88].

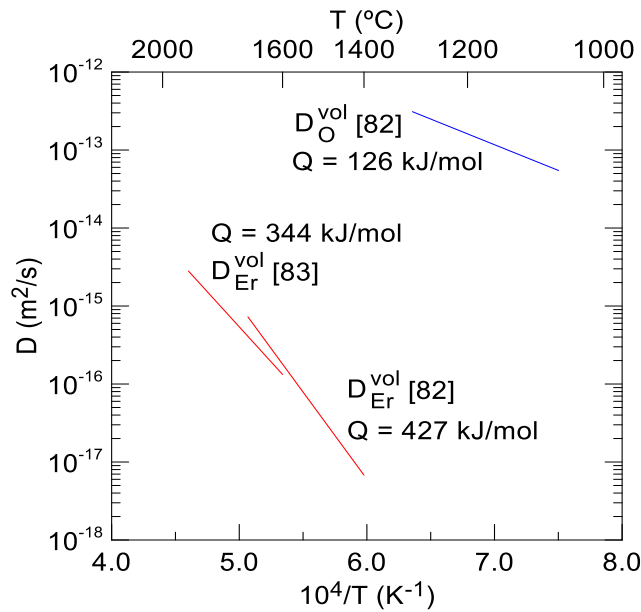


Figura 59. Coeficientes de autodifusión en volumen del erbio y oxígeno en  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Se muestran los valores de la energía de difusión.

Dada la gran incertidumbre a la que están sujetas las energías de activación, es conveniente comparar directamente los coeficientes de difusión. Un coeficiente de difusión efectivo para la fluencia del óxido de erbio se puede deducir de los datos mecánicos utilizando un modelo de deformación apropiado. La discusión anterior ha permitido mostrar que el mecanismo dominante de deformación estacionaria es el deslizamiento de juntas de grano, con un exponente de tensión  $n = 2$ . Desafortunadamente, no existen hoy en día modelos teóricos con  $n = 2$  que permitan predecir numéricamente la velocidad de deformación de un material en unas condiciones experimentales dadas. Sí existen, en cambio, dos ecuaciones fenomenológicas (ecuaciones 46 y 47) obtenidas del ajuste de una gran variedad de materiales de grano pequeño que exhiben un exponente de tensión  $n = 2$ . Estas dos ecuaciones, desarrolladas por Sherby y colaboradores [51], corresponden a un control de la velocidad de deformación bien por el interior de los granos, bien a través de las fronteras, y vienen dadas por:

$$\dot{\epsilon} = 2 \times 10^5 \frac{Gb}{k_B T} \left(\frac{b}{d}\right)^3 \left(\frac{\sigma}{G}\right)^2 D^{fg} \quad (86)$$

$$\dot{\epsilon} = 8 \times 10^6 \frac{Gb}{k_B T} \left(\frac{b}{d}\right)^2 \left(\frac{\sigma}{G}\right)^2 D^{vol} \quad (87)$$

De ambas expresiones se ha deducido el coeficiente de difusión efectivo, tanto en volumen  $D^{vol}$  como a lo largo de las fronteras de grano  $D^{fg}$ . Para ello, se requiere conocer el módulo de cizalladura  $G$  a la temperatura de trabajo y el vector de Burgers  $b$ . Para  $G$  se ha utilizado una extrapolación de los datos de Manning and Hunter [20] en  $\text{Er}_2\text{O}_3$  policristalino con una porosidad inferior al 5% (los autores no indican el tamaño de grano). Un ajuste de sus datos conduce a:

$$G(T) = -6.5 \times 10^{-3} T \text{ (}^\circ\text{C)} + 60.0 \text{ GPa} \quad (88)$$

Para  $T = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$  (la temperatura de referencia que hemos considerado), se tiene que  $G(1300 \text{ }^\circ\text{C}) = 51.6 \text{ GPa}$ . Por otra parte, el vector de Burgers del óxido de erbio viene dado por  $b \approx \Omega^{1/3}$ , donde  $\Omega$  es el volumen molecular. Con los valores de la densidad  $\rho = 8650 \text{ kg/m}^3$ , la masa molecular del  $\text{Er}_2\text{O}_3$   $M_{\text{mol}} = 382.5 \text{ u}$  y el volumen de la celda unidad  $V_{\text{cu}} = 587.2 \text{ \AA}^3$ , se encuentra directamente que  $b = 4.2 \text{ \AA}$ .

Con estos valores de  $G$  y  $b$ , junto con los datos mecánicos de  $\dot{\epsilon}$ ,  $\sigma$ ,  $T$  de las curvas de deformación y el tamaño de grano  $d$ , se han deducido los coeficientes de difusión efectivos  $D^{vol}$  y  $D^{fg}$  de las ecuaciones (83) y (84). La figura 60 muestra estas difusividades (en magenta), junto al coeficiente de autodifusión del erbio medido en el óxido de erbio [83], [84] (en rojo). De esta comparación cabría esperar que el coeficiente de difusión efectivo en volumen fuese similar al coeficiente de autodifusión en volumen del erbio. Sin embargo, se encuentra un valor inferior en varios órdenes de magnitud, con una energía de activación muy superior. Por otra parte, el coeficiente efectivo a lo largo de las fronteras de grano sí es próximo al del erbio en volumen. Consideramos que es un resultado accidental, ya que como se ha comentado anteriormente, el coeficiente de autodifusión a lo largo de las fronteras es habitualmente muy superior al del volumen, en cuatro o cinco órdenes de

magnitud. Desconocemos el origen de estas discrepancias, que puede residir en la pureza de los materiales empleados en los estudios de autodifusión, que fueron realizados hace más de cuarenta años. Para confirmar que la difusión en volumen es el mecanismo responsable del control de la velocidad de deformación en el óxido de erbio, la figura 60 muestra los coeficientes de autodifusión del circonio (la especie más lenta) en 3YTZP [89], que es el óxido cerámico superplástico de referencia. Se observa que el coeficiente de autodifusión en volumen es muy próximo (cuando se extrapola al mismo intervalo de temperatura) al deducido de los datos de fluencia en la erbia. Y como se verá a continuación, el comportamiento mecánico de ambos materiales es muy semejante (figura 61), dando validez a nuestras conclusiones.

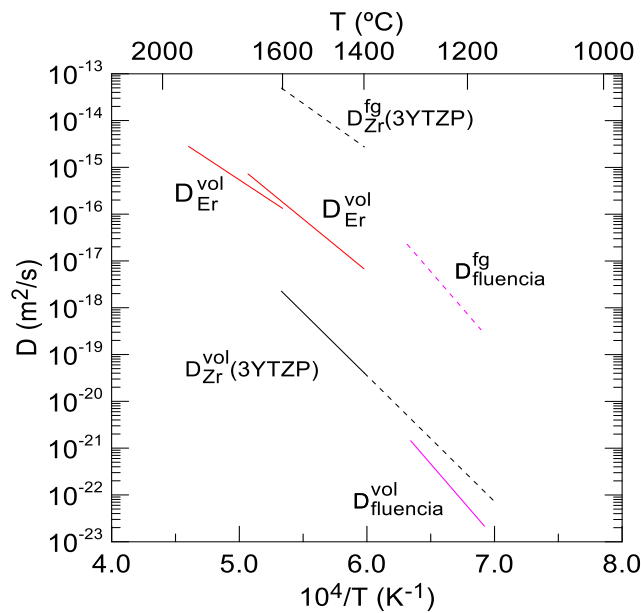


Figura 60. Coeficientes de autodifusión en volumen del erbio (en rojo) [83], [84]. Los coeficientes efectivos determinados de las ecuaciones de fluencia (86) y (87) en volumen y a lo largo de las fronteras de grano se muestran en magenta. Se incluyen los coeficientes de autodifusión en volumen y por las fronteras de grano del circonio (la especie más lenta) en 3YTZP [89], por comparación.

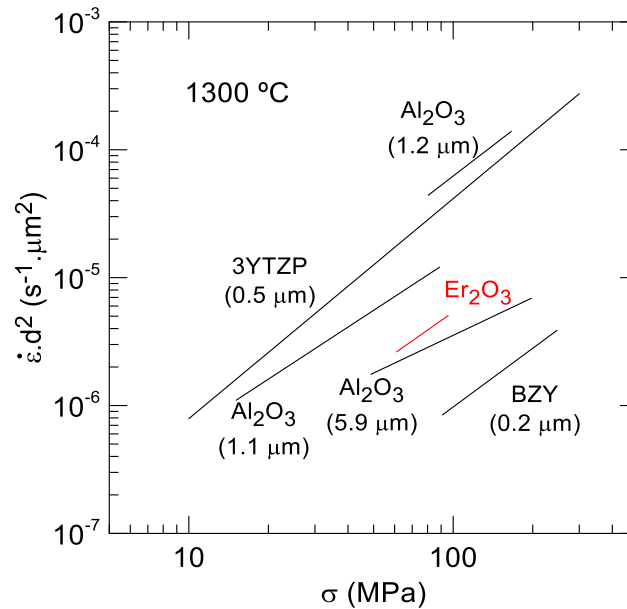


Figura 61. Velocidades de deformación normalizadas con el tamaño de grano para el óxido de erbio y diversos óxidos cerámicos a 1300 °C. Se indica el tamaño de grano.

#### 4.4.4.8 Fluencia de otros óxidos cerámicos.

La figura 61 compara la fluencia del óxido de erbio con algunos materiales cerámicos relevantes. Se han incluido resultados a 1300 °C de la alúmina con diversos tamaños de grano:  $d = 5.9 \mu\text{m}$  [90],  $1.2 \mu\text{m}$  [91] y  $1.1 \mu\text{m}$  [70], el óxido de circonio estabilizado en su fase tetragonal con 3 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (3YTZP) [29] con  $d = 0.5 \mu\text{m}$ , y circonato de bario dopado con 15 mol% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (BZY) [92] con  $d = 0.2 \mu\text{m}$ . Las velocidades de deformación se han normalizado con  $p = 2$  para una comparación correcta (el uso de un exponente de tamaño de grano  $p = 3$  en la compensación conduce prácticamente a los mismos resultados). Se observa que el presente material muestra una resistencia a la deformación similar a la de los otros óxidos de referencia, siendo intermedia entre el 3YTZP y el circonato de bario BZY. La alúmina presenta una gran dispersión, que es característica de este óxido ya que es muy extrínseco; incluso niveles de ppm de impurezas modifican sustancialmente su comportamiento.

La figura 61 muestra también que el óxido de circonio presenta una mayor velocidad de deformación en un factor 5 aproximadamente. Este resultado está en excelente acuerdo con los resultados de difusión mostrados en la figura 60, que indican que el coeficiente

de difusión en volumen del circonio (la especie que controla fluencia) en 3YTZP es ligeramente superior al deducido de los datos mecánicos para el erbio. Si se utilizase el coeficiente de autodifusión del erbio medido por Berard y colaboradores [82]–[85], resultaría que la erbia debería ser mucho menos resistente que el 3YTZP, contrariamente a los resultados experimentales.

#### 4.5 El método de los elementos finitos

El método de los elementos finitos (MEF) es un método matemático de análisis y resolución, casi siempre aproximada, que se aplica en el estudio de fenómenos muy diversos: sistemas vibratorios, comportamiento mecánico de materiales, conducción de calor, mecánica de fluidos, electricidad, magnetismo, impacto, conformación plástica de materiales, estructuras metálicas y no metálicas, hidrodinámica, aerodinámica, etc. En los MEF se considera una gran diversidad de modelos constitutivos, como pueden ser elasticidad lineal, plasticidad, viscoelasticidad, hiperelasticidad, termoelasticidad, etc. [93].

El primer paso en el procedimiento de solución de un problema por elementos finitos es dividir el dominio en elementos mediante un proceso denominado discretización (figura 62). La distribución de estos elementos toma la forma de malla, y se conectan en puntos llamados nodos. Después de discretizar la región, se establecen las ecuaciones que rigen el fenómeno en estudio para cada elemento, lo que requiere disponer de las propiedades del material. Finalmente, las ecuaciones de los distintos elementos se ensamblan para obtener la denominada ecuación global de la malla (ecuación 89), que describe el comportamiento del sistema como un todo [94] y se escribe como:

$$[K]\{D\} = \{F\} \quad (89)$$

donde  $[K]$  es la matriz de rigidez y  $\{D\}$  es el grado de libertad nodal (por ejemplo, los desplazamientos en análisis estructural) y  $\{F\}$  es la fuerza externa nodal (por ejemplo, las fuerzas para el análisis estructural).

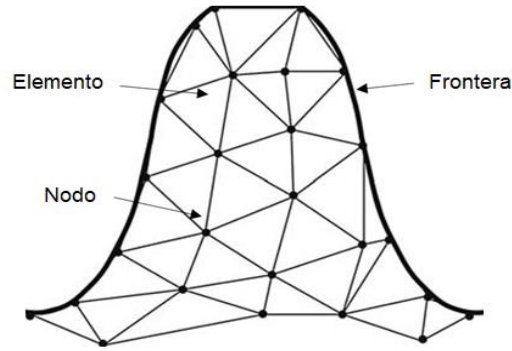


Figura 62. Representación de la discretización de un dominio por elementos finitos.

#### 4.5.1 Tipos de elementos

Dependiendo del tipo de problema, los elementos que se estudian pueden adoptar diferentes formas, como líneas, áreas o volúmenes (figura 63). Los elementos de línea se utilizan para modelar armaduras, resortes y vigas. Los elementos de área, que pueden ser rectángulos o triángulos, se utilizan para modelar superficies sólidas bidimensionales, como en el análisis de tensiones en una placa o para el análisis térmico. Los elementos de volumen se utilizan para modelar sistemas tridimensionales, como el que se ha utilizado en el presente trabajo. Los elementos Shell (figura 64) son elementos especiales, mixtos entre 2D y 3D, ya que son esencialmente de naturaleza bidimensional, pero su área se puede curvar para obtener un modelo tridimensional. Este tipo de elemento es muy efectivo para estudiar sistemas muy delgados a bajas tensiones.

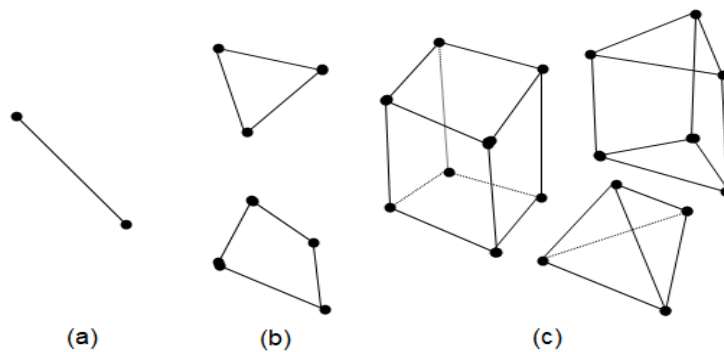


Figura 63. Algunas formas geométricas para los elementos finitos: (a) líneas en 1D, (b) áreas en 2D y (c) volúmenes en 3D.



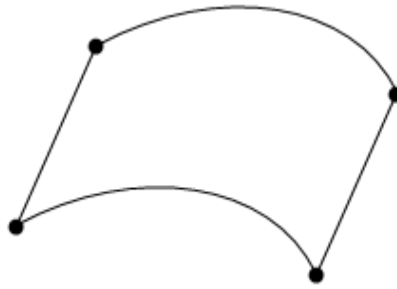


Figura 64. Elemento Shell.

#### 4.5.2 Simulación básica no lineal

El comportamiento lineal de una estructura (figura 65) se puede resolver con simulaciones lineales usando la ecuación general (ecuación 89) que usa el método de elementos finitos, donde  $K$  es la matriz de rigidez global,  $F$  es el vector resultante de las fuerzas de carga y  $D$  es el vector de desplazamiento total.

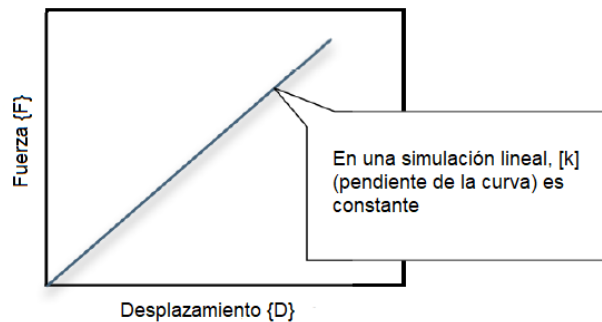


Figura 65. Comportamiento lineal.

La simulación no lineal de una estructura, representada en la figura 66, guarda una relación entre la fuerza nodal  $\{F\}$  y los desplazamientos nodales  $\{D\}$  que son no lineales, por lo tanto, la ecuación global del MEF (ecuación 89) se puede reescribir como:

$$[K(D)]\{D\} = \{F\} \tag{90}$$

donde  $K$  sigue representando la matriz de rigidez, pero ahora en función del desplazamiento ( $D$ ) [94], [95]. Este tipo de modelado no lineal es el que se ha utilizado aquí para simular el comportamiento mecánico a altas temperaturas del  $Er_2O_3$ .

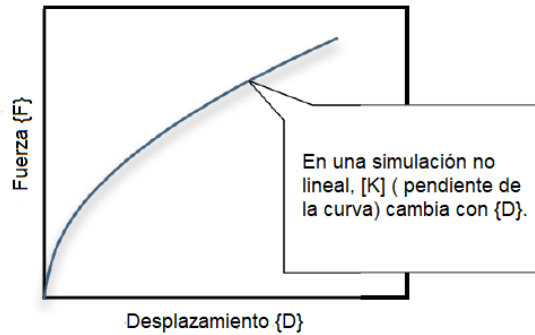


Figura 66. Comportamiento no lineal.

Las causas para la falta de linealidad estructural pueden ser:

- No linealidad geométrica, debidas a una gran deflexión o grandes desplazamientos.
- No linealidad del contorno debidas básicamente a problemas de contacto.
- No linealidad del material, debida a la relación tensión-deformación no lineal del material. Pueden ser materiales con comportamiento elástico no lineal, elastoplástico, viscoelástico o viscoplástico [96], [97].

El programa de simulación por elementos finitos ANSYS utiliza el método de Newton-Raphson para la solución de estos problemas no lineales y así lograr la convergencia de los resultados. En cada iteración se logra obtener una solución, como se muestra en la figura 67 [97].

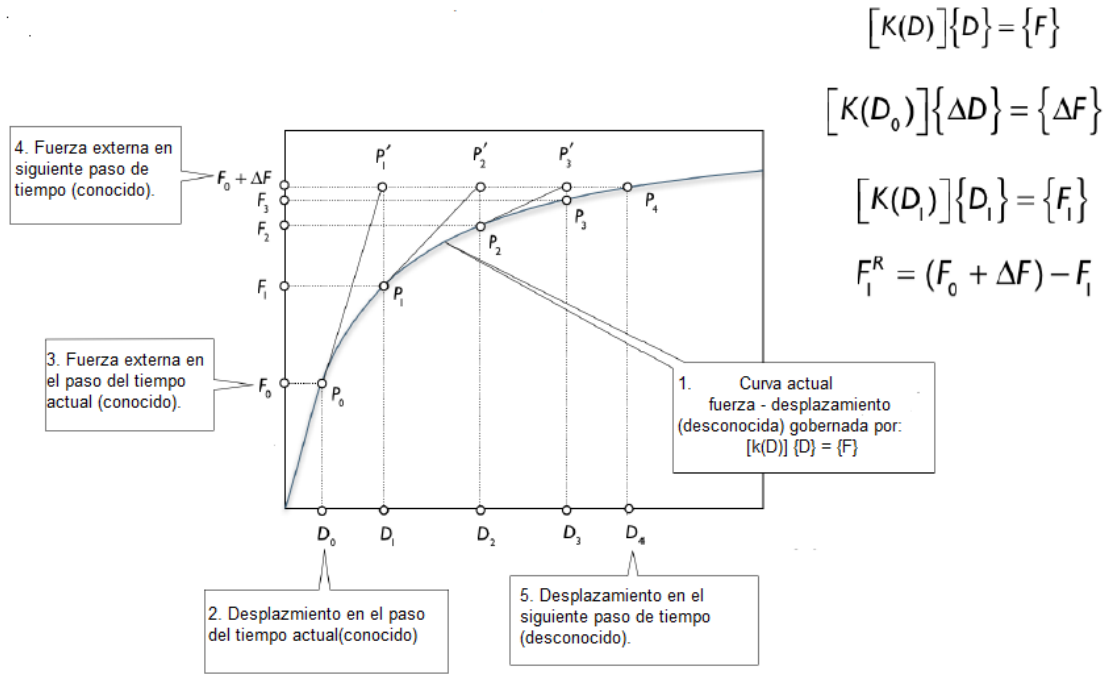


Figura 67. Iteraciones por el método de Newton-Raphson para una simulación no lineal.

#### 4.6 Simulación por elementos finitos de los ensayos de fluencia

El objetivo de esta sección es la simulación por medio de elementos finitos del comportamiento en fluencia del óxido de erbio a partir de los datos obtenidos en los ensayos de compresión, realizados a temperaturas de 1200, 1250 y 1300 °C, y con velocidades de deformación de  $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  y  $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , que corresponden a velocidades de traviesa de 5 y 10  $\mu\text{m}/\text{min}$ , respectivamente.

##### 4.6.1 Procedimiento computacional

Para las simulaciones numéricas y las representaciones gráficas de las distribuciones de tensiones y deformaciones del  $\text{Er}_2\text{O}_3$  se utilizó el software ANSYS 2021 R1®, con las librerías necesarias para la simulación; en concreto, para este estudio se utilizó la librería Static Structural.

Para obtener resultados realistas de la fluencia del  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , se recreó la forma con las dimensiones de la probeta ensayada en compresión, así como el entorno del ensayo, es decir, se consideraron las pastillas de SiC que estaban en contacto con la muestra durante

el ensayo (figura 68). Para ello se utilizó la herramienta Space Claim, que viene incluida dentro de las herramientas de ANSYS 2021 R1®.

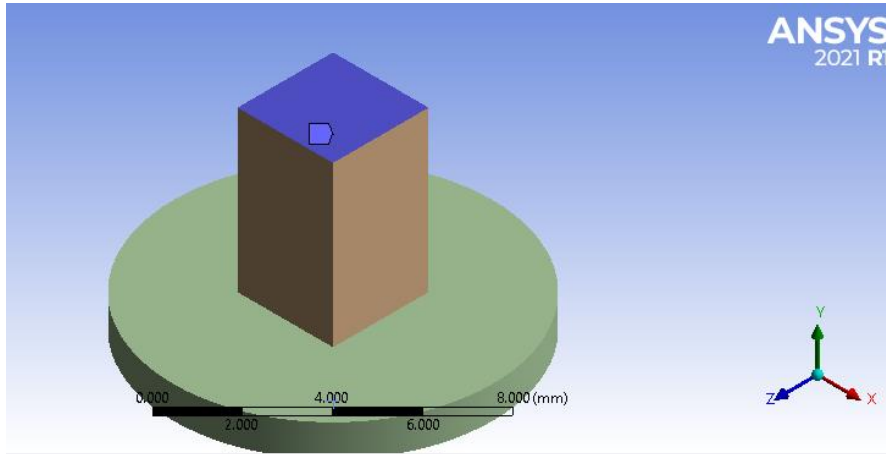


Figura 68. Modelo de probeta inicial y condiciones de contorno.

#### **4.6.2 Propiedades elásticas del material**

Para las simulaciones hemos considerado que el óxido de erbio es isótropo, con un módulo de Poisson de 0.33 para todas las condiciones. El módulo de Young efectivo se estimó de las curvas experimentales de tensión – deformación. A partir de estos valores, el programa determinó los valores del módulo de compresibilidad y del módulo de corte efectivos, que se recogen en la tabla 14.

Tabla 14. Valores del módulo de Young, módulo de compresibilidad y módulo de corte efectivos para cada valor de temperatura y velocidad de deformación.

T(°C)	$\dot{\epsilon}_0$ (s <sup>-1</sup> )	E (GPa)	Módulo de compresibilidad (GPa)	Módulo de corte (GPa)
1200	1.7 x10 <sup>-5</sup>	7.20	7.06	2.71
1250	1.7 x10 <sup>-5</sup>	4.20	4.12	1.58
1250	3.3 x10 <sup>-5</sup>	5.33	5.23	2.00
1300	1.7 x10 <sup>-5</sup>	4.08	4.00	1.53
1300	3.3 x10 <sup>-5</sup>	5.44	5.33	2.04

#### 4.6.2.1 Condiciones de carga y de contorno

Se ha considerado que la cara superior de la muestra es fija y la inferior móvil, así como la dirección de desplazamiento del pistón de alúmina (figura 69), tal y como ocurre durante un experimento real. Se procedió a discretizar la probeta con un tamaño de elemento de 0.2 mm, resultando una mallado con 42267 nodos y 14919 elementos, como se muestra en la figura 70.

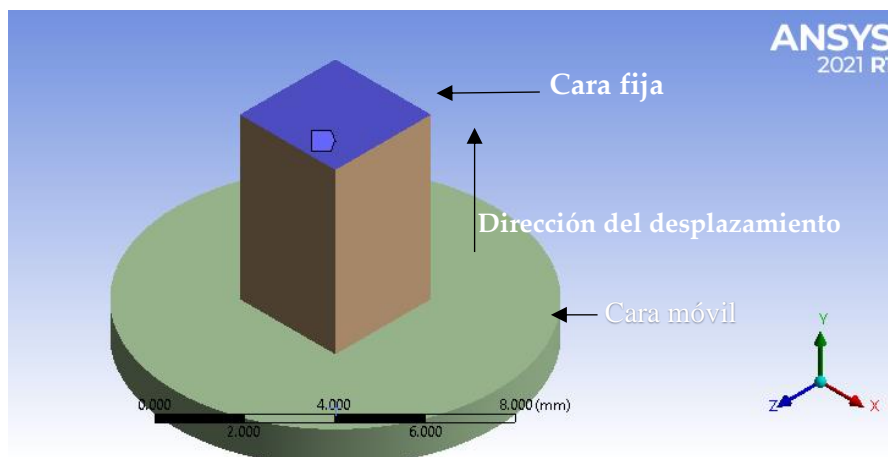


Figura 69. Modelo de probeta inicial y condiciones de contorno.

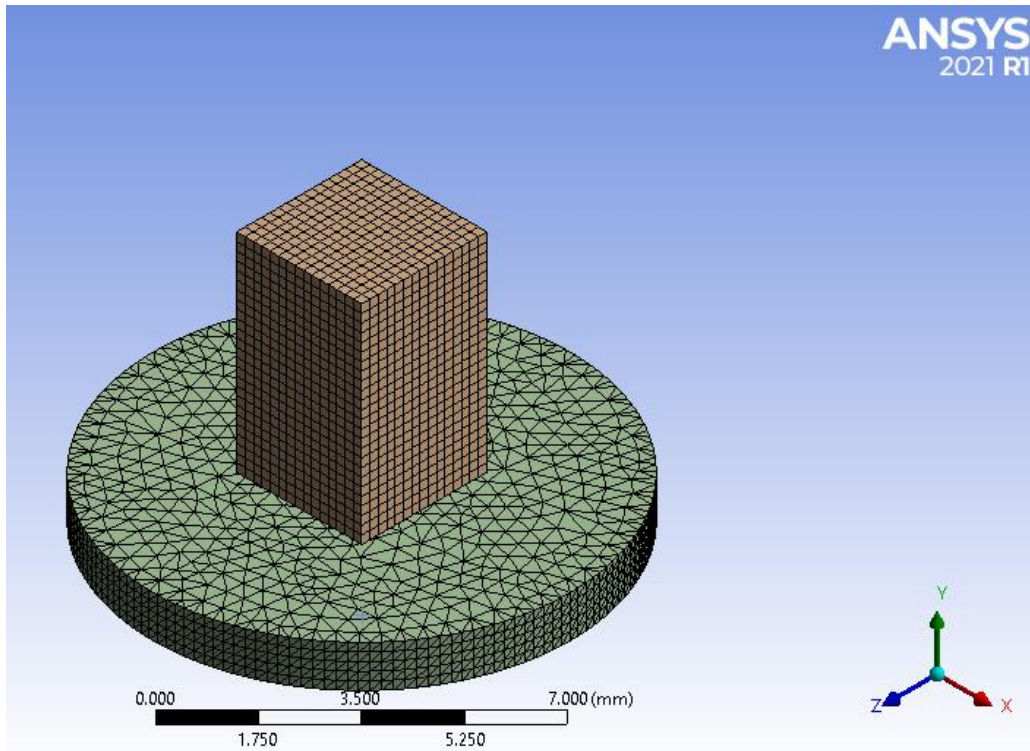


Figura 70. Mallado de la probeta de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  para la simulación por elementos finitos.

#### 4.6.3 Resultados de la simulación

Las figuras 71 a la 75 se muestran los resultados obtenidos de las simulaciones en las distintas condiciones estudiadas. A la izquierda de las figuras se muestra la distribución de las deformaciones y a la derecha la distribución de los esfuerzos, para tres niveles de deformación total: 20, 40 y 60%.

En la figura 71 se observa el comportamiento del  $\text{Er}_2\text{O}_3$  para una temperatura de 1200 °C y una velocidad de deformación de  $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Se ha encontrado que la distribución de esfuerzos es uniforme en el material hasta una deformación del 20%. Para 40%, se tiene que la tensión en la región de aplicación de la carga es superior que en la zona de apoyo, y finalmente se produce la rotura para un 60% de deformación. No se ha realizado la simulación a 1200 °C y  $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ya que la muestra fracturó durante la deformación inicial, sin entrar en la región de fluencia.

La distribución de esfuerzos es muy homogénea para una velocidad de deformación de  $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  y una temperatura de  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  (figura 72) para cualquier grado de deformación, tal como se ha encontrado experimentalmente. A la misma temperatura pero para una velocidad de deformación mayor  $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , la distribución de esfuerzos vuelve a ser heterogénea (figura 73) para una deformación del 60%. Los valores mayores de la tensión se encuentran en la zona media de la muestra.

Finalmente, para una temperatura de  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  y una velocidad de deformación de  $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , se ha encontrado que la distribución de tensiones continúa siendo heterogénea incluso para la deformación más baja estudiada del 20%. Aquí también se observa valores elevados de la tensión en las regiones próximas a las caras superior e inferior de la muestra. Al aumentar la velocidad de deformación a  $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , a la misma temperatura, las tensiones aumentan rápidamente en la zona de aplicación de la carga.

Estas simulaciones, aunque corresponden a un estudio preliminar que se va a desarrollar en un futuro próximo, muestran el potencial de esta herramienta para predecir de una forma rápida y económica el comportamiento de un material en unas condiciones de sollicitación dadas.

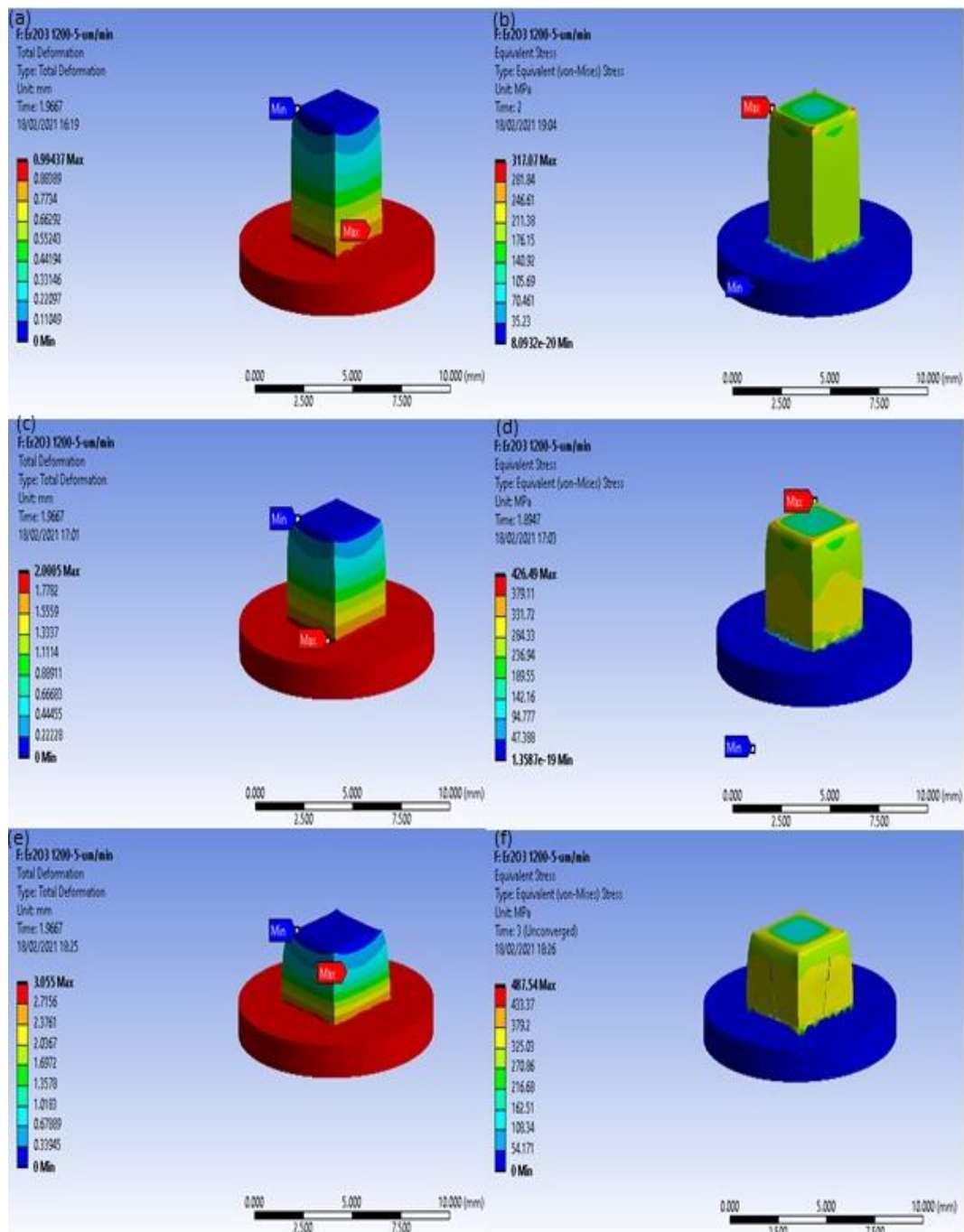


Figura 71. Simulación por elementos finitos del comportamiento del  $\text{Er}_2\text{O}_3$  para una velocidad de deformación de  $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  y una temperatura de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Deformaciones para 20% (a), 40% (c) y 60% (e). Las correspondientes distribuciones de tensión se muestran en (b), (d), (f), respectivamente.



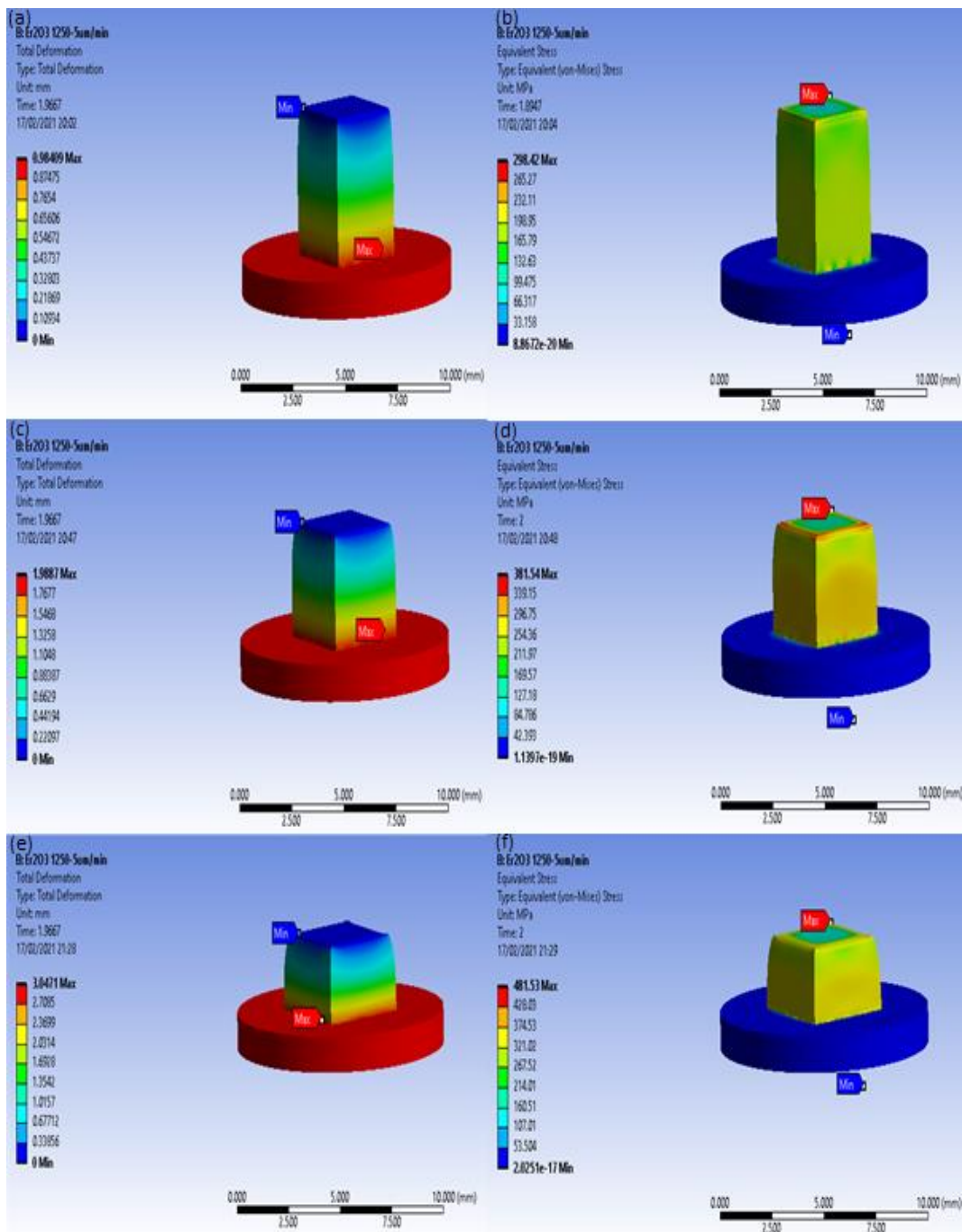


Figura 72. Simulación por elementos finitos del comportamiento del Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para una velocidad de deformación de  $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  y una temperatura de 1250 °C. Deformaciones para 20% (a), 40% (c) y 60% (e). Las correspondientes distribuciones de tensión se muestran en (b), (d), (f), respectivamente.

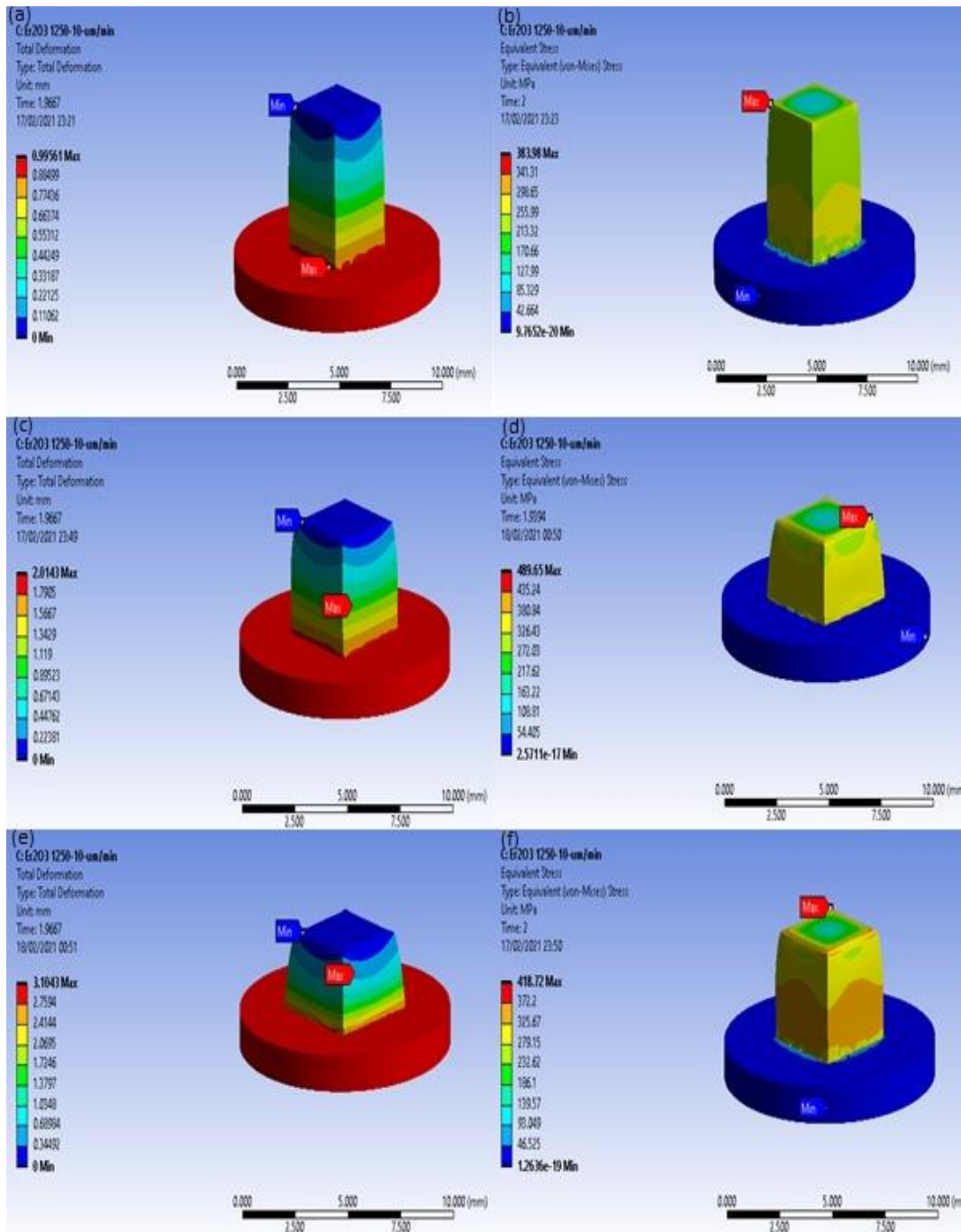


Figura 73. Simulación por elementos finitos del comportamiento del  $\text{Er}_2\text{O}_3$  para una velocidad de deformación de  $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  y una temperatura de  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Deformaciones para 20% (a), 40% (c) y 60% (e). Las correspondientes distribuciones de tensión se muestran en (b), (d), (f), respectivamente.

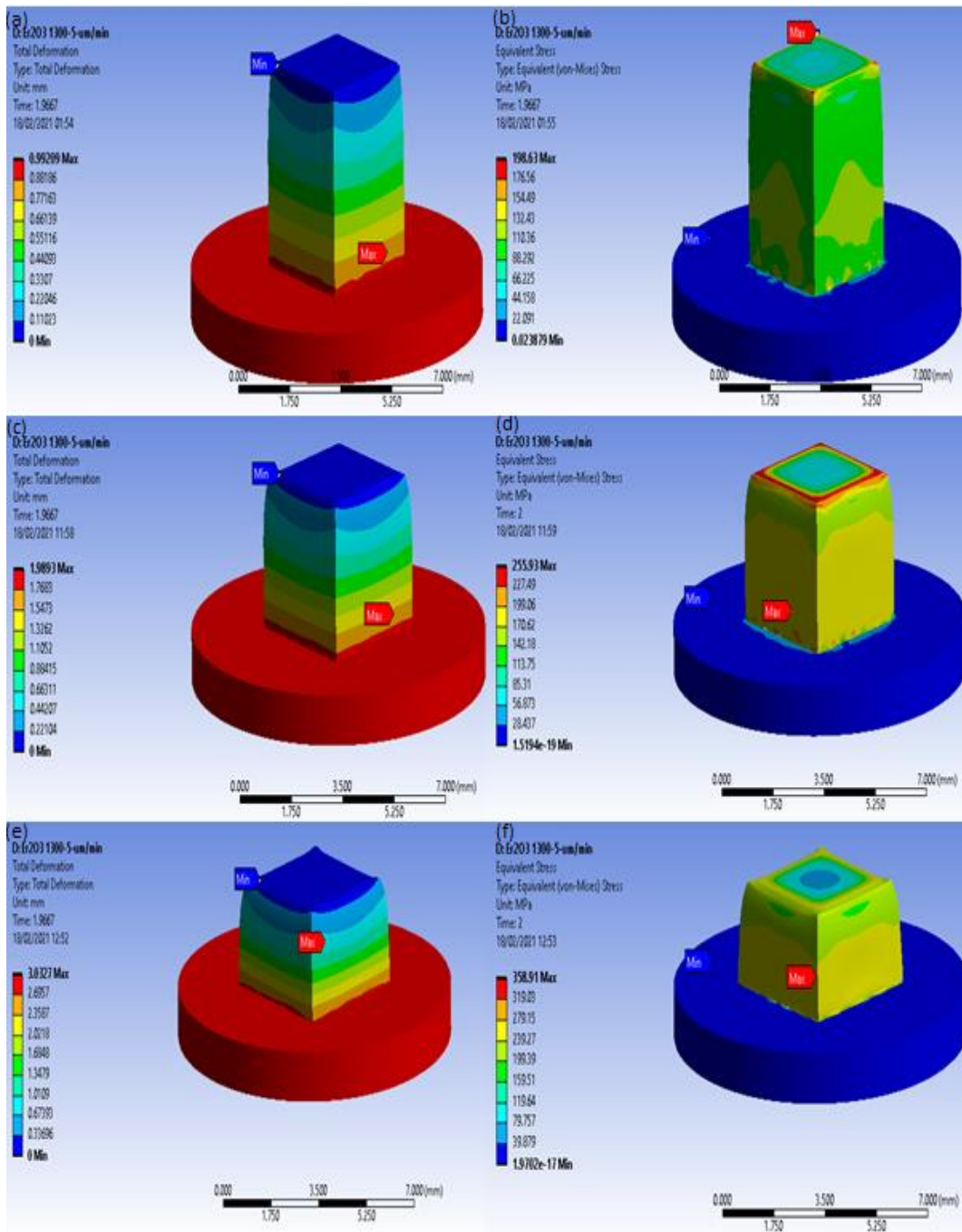


Figura 74. Simulación por elementos finitos del comportamiento del  $\text{Er}_2\text{O}_3$  para una velocidad de deformación de  $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  y una temperatura de  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Deformaciones para 20% (a), 40% (c) y 60% (e). Las correspondientes distribuciones de tensión se muestran en (b), (d), (f), respectivamente.

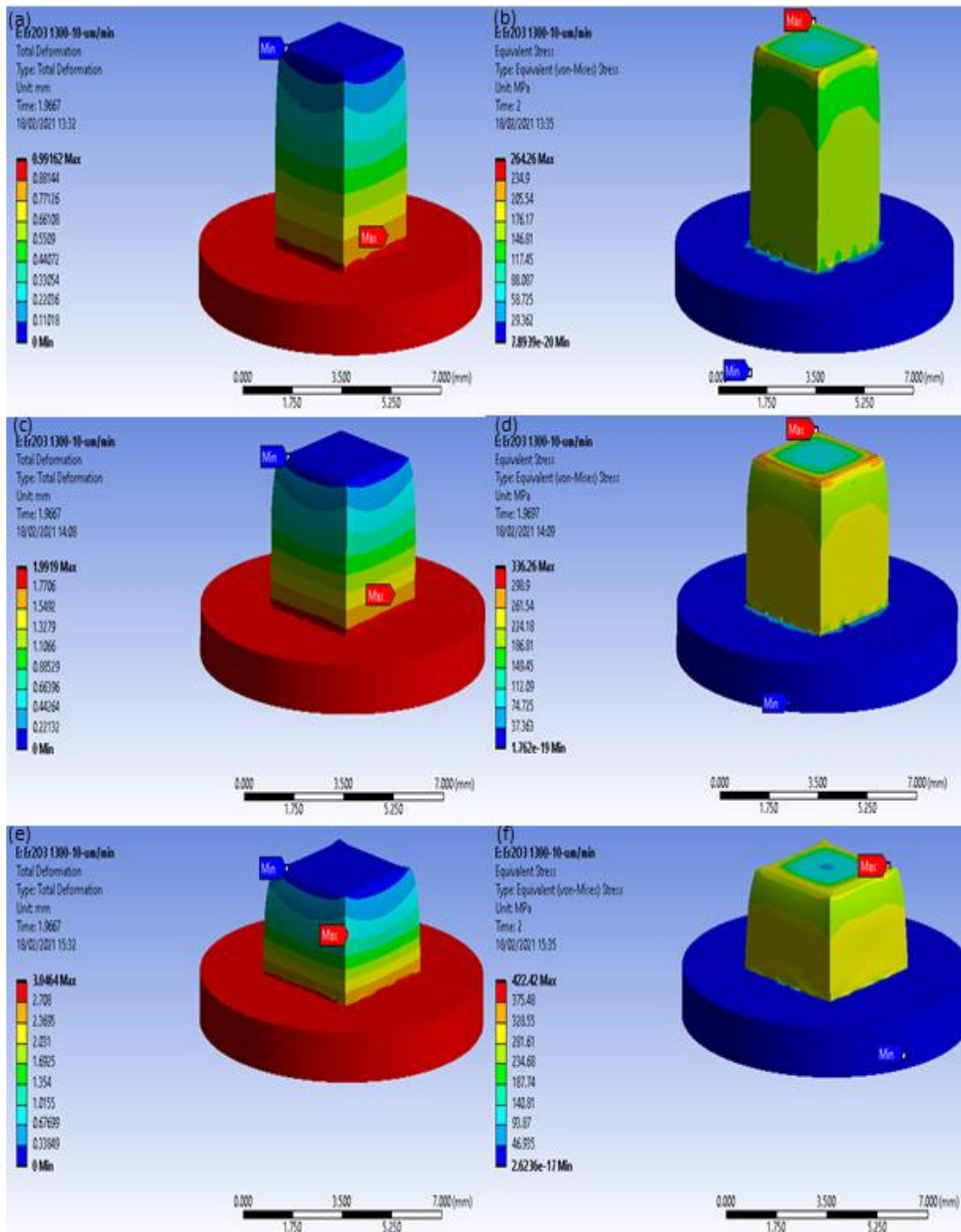


Figura 75. Simulación por elementos finitos del comportamiento del  $\text{Er}_2\text{O}_3$  para una velocidad de deformación de  $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  y una temperatura de  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Deformaciones para 20% (a), 40% (c) y 60% (e). Las correspondientes distribuciones de tensión se muestran en (b), (d), (f), respectivamente.

## Capítulo 5. Conclusiones

---

En este trabajo se han estudiado las propiedades mecánicas a temperatura ambiente y a alta temperatura (1200 – 1300 °C) de óxido de erbio policristalino fabricado mediante molienda, compactación en frío y sinterización a alta temperatura de polvo de óxido de erbio. Las principales conclusiones alcanzadas son:

1. Partiendo de polvo de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  comercial de una pureza de 99.9% y un tamaño de partícula de 0.5 a 2.0  $\mu\text{m}$ , se redujo el tamaño hasta 0.16  $\mu\text{m}$  mediante molienda. Una segunda molienda no modificó el tamaño de partícula.
2. Tras la compactación isostática en frío del polvo de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  y su sinterización en aire a 1500 °C durante 10 h, se obtuvieron policristales con una densidad del 95%. La porosidad remanente se sitúa preferentemente en las fronteras de grano y en los puntos triples.
3. La microestructura del material sinterizado es muy homogénea y presenta una estructura de granos equiaxiada, sin direcciones privilegiadas y de tamaño de grano muy fino. El valor medio de la distribución de tamaños de grano es de 0.25  $\mu\text{m}$ .
4. El material sinterizado se ha sometido a ciclos de calentamiento/enfriamiento desde temperatura ambiente hasta 1400 °C bajo diferentes atmósferas: oxidante, inerte y reductora. Las medidas de DSC y TGA no han mostrado ningún efecto significativo, indicando la alta estabilidad del compuesto fabricado.
5. Se ha determinado la microdureza Vickers del compuesto mediante ensayos de indentación a 0.5, 1 y 2 kg a temperatura ambiente. Para las cargas de 0.5 y 1 kg

6. no se ha observado la presencia de fisuras en las indentaciones. Por el contrario, para cargas de 2 kg, aparecen sistemáticamente fisuras en los vértices de las impresiones. El valor medio de la microdureza Vickers es de 3.4 GPa, independientemente de la carga aplicada. Este valor es inferior a los reportados en la literatura para el  $\text{Er}_2\text{O}_3$  policristalino con tamaños de grano muy superiores. El módulo de Weibull de la distribución de la microdureza es  $m = 17$ , indicando que es un material confiable.
7. La tenacidad a la fractura se ha determinado de las fisuras generadas por las indentaciones Vickers, que son de tipo Palmqvist. Mediante la ecuación de Laugier se ha encontrado una tenacidad de  $3.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , que es similar a la reportada en  $\text{Er}_2\text{O}_3$  con tamaño de grano de  $3 \mu\text{m}$ , y muy superior a la encontrada en compuestos con tamaño de  $10 \mu\text{m}$ .
8. El módulo de Young y la dureza Bercovich se han determinado de las curvas de carga y descarga en ensayos de nanoindentación, encontrando valores de  $E = 123 \text{ GPa}$  y  $H_B = 6.0 \text{ GPa}$ . Ambos valores son inferiores a los determinados en policristales de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  con mayor tamaño de grano.
9. Se han realizado ensayos de compresión a alta temperatura entre  $1200$  y  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  a las velocidades iniciales de deformación de  $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  y  $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Las curvas de tensión real – deformación real muestran una transición desde un régimen frágil a uno dúctil a medida que aumenta la temperatura y disminuye la velocidad de deformación. El aspecto macroscópico de las muestras ensayadas se corresponde bien con la forma de las curvas de deformación.
10. En el régimen frágil, el material fractura en un modo mixto, siendo intergranular en las zonas de menor tamaño de grano e intragranular en las de mayor tamaño. La fractura se inicia mediante microcavitación en las fronteras de grano, que dan lugar a la fractura por coalescencia de las cavidades a medida que progresa la deformación.

11. En el régimen semidúctil, el material deforma extensivamente sin fractura (al menos hasta el 50% de deformación), aunque presenta fisuras alineadas con el eje de compresión. El material alcanza, por tanto, un régimen tolerante a los defectos, donde el compuesto se degrada por acumulación de daños.
12. En el régimen dúctil, el material alcanza grandes deformaciones plásticas sin daño. No hay cambios en la forma de los granos, que mantienen su equiaxialidad tras un 50% de deformación, y no se observan transitorios significativos en las curvas  $\sigma - \epsilon$  antes de alcanzar el estado estacionario. Ambos resultados sugieren que el mecanismo responsable de la fluencia es el deslizamiento de fronteras de grano, donde los granos deslizan y rotan entre sí para acomodar la deformación macroscópica del material. Este comportamiento es característico de los materiales superplásticos de tamaño de grano inferior a  $1 \mu\text{m}$ .
13. En el régimen dúctil se ha determinado que el exponente de tensión es  $n = 1.8$  (muy próximo al valor de 2 reportado en materiales superplásticos) y que la energía de activación de fluencia es  $Q = 580 \text{ kJ/mol}$ . Este valor es intermedio entre las energías reportadas en la fluencia de óxidos cerámicos de estructura cúbica.
14. En el régimen dúctil se ha encontrado un crecimiento de grano dinámico, asistido por la tensión aplicada. Un análisis de las curvas  $\sigma - \epsilon$  considerando el crecimiento de grano durante los ensayos indica que los exponentes  $n = 2$  y  $p = 2$  dan el mejor acuerdo con los resultados experimentales, sugiriendo de nuevo que el deslizamiento de fronteras de grano es responsable de la fluencia estacionaria del  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Por su parte, el valor de  $p = 2$  indica que el deslizamiento de los granos está acomodado por la difusión en el interior de los granos, como se ha sugerido sistemáticamente en la fluencia de óxidos cerámicos donde los cationes controlan el proceso de difusión.
15. El coeficiente de difusión en volumen efectivo deducido de las ecuaciones mecánicas es muy próximo al de la difusión en volumen del óxido de circonio

estabilizado con itrio, el material cerámico superplástico de referencia, que también muestra una resistencia a la deformación similar a la del  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

16. Se ha realizado un estudio preliminar de simulación por elementos finitos de la fluencia de la erbia. Los resultados son consistentes con los datos experimentales, y ponen de relieve la eficacia en tiempo y coste de esta técnica para predecir el comportamiento de un componente bajo condiciones de sollicitación específicas.

#### Líneas de trabajo futuro

Considerando los resultados obtenidos en este estudio, se pueden proponer diversas líneas de trabajo futuro, algunas de las cuales ya están en marcha.

- Preparar el material sinterizado a partir de polvos nanométricos, bien comerciales, bien procesados en el laboratorio, para conseguir densidades más altas manteniendo un tamaño de grano muy fino. La técnica de sinterización asistida por descarga eléctrica pulsada (spark plasma sintering) parece muy apropiada para este fin, ya que utiliza bajas temperaturas y tiempos cortos de sinterización.
- Desarrollar un método que permita obtener láminas adelgazadas del material sinterizado, sin y con deformación, para observar directamente la presencia/ausencia de defectos, en particular dislocaciones.
- Mejorar el proceso de nanoindentación, que es una técnica muy útil en la determinación de las propiedades elásticas y mecánicas de nanomateriales. La dificultad de obtener curvas adecuadas de carga/ descarga da lugar a una gran incertidumbre en las medidas.



- Por último, desarrollar en profundidad las simulaciones por elementos finitos para predecir el comportamiento mecánico de un material bajo condiciones de sollicitación definidas por el usuario, que en muchas ocasiones no es posible aplicar en un ensayo de laboratorio.

## Bibliografía

- [1] M. F. Al-Kuhaili and S. M. A. Durrani, "Optical properties of erbium oxide thin films deposited by electron beam evaporation," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 5, pp. 2885–2890, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.08.048.
- [2] A. Neuman, M. Platero, R. Romero, K. J. McClellan, and J. J. Petrovic, "Fabrication and Properties of Erbium Oxide," *Proc. 21st Annu. Conf. Compos. Adv. Ceram. Mater. Struct. Ceram. Eng. Sci. Proceedings, Vol. 18*, 1997, doi: <https://doi.org/10.1002/9780470294444.ch5>.
- [3] J. J. Petrovic, A. A. Sharif, A. M. Kukla, R. S. Romero, D. Mendoza, and F. M. Pitek, "Mechanical Behavior of Erbium Oxide Single Crystals," *Am. Ceram. Soc.*, pp. 1–4, 2000.
- [4] F. Azad and A. Maqsood, "Fabrication, structural characterization, dielectric and electrical parameters of the synthesized nano-crystalline erbium oxide," *Electron. Mater. Lett.*, vol. 10, no. 3, pp. 557–563, May 2014, doi: 10.1007/s13391-013-3195-y.
- [5] C. Degueldre and C. Hellwig, "Study of a zirconia based inert matrix fuel under irradiation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 320, no. 1–2, pp. 96–105, Jul. 2003, doi: 10.1016/S0022-3115(03)00175-2.
- [6] M. L. Grossbeck and J.-P. A. Renier, "Development of improved burnable poisons for commercial nuclear power reactors Final Report on Neri Project Number 99-0074," University of Tennessee, Sep. 2003. Accessed: May 17, 2021. [Online]. Available: <https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc739371/>.
- [7] D. Diso *et al.*, "Erbium containing ceramic emitters for thermophotovoltaic energy conversion," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 98, no. 2, pp. 144–149, 2003, doi: 10.1016/S0921-5107(03)00036-9.
- [8] Gordon Haxel, "Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology | USGS Fact Sheet 087-02." <https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/> (accessed Sep. 15, 2021).

- [9] Statista, "Distribución porcentual de tierras raras producidas a nivel mundial en 2018, por países." <https://es.statista.com/estadisticas/600572/porcentaje-de-tierras-raras-producidas-por-paises/> (accessed Sep. 15, 2021).
- [10] A. V. Dubinin, "Geochemistry of rare earth elements in the ocean," *Lithol. Miner. Resour.*, vol. 39, no. 4, pp. 289–307, 2004, doi: 10.1023/B:LIMI.0000033816.14825.a2.
- [11] D. Schüler, M. Buchert, R. Liu, S. Dittrich, and C. Merz, "Study on Rare Earths and Their Recycling - Final Report for The Greens/EFA Group in the European Parliament," *Öko-Institut e.V. Inst. für*, vol. 49, no. January, pp. 30–40, 2011.
- [12] E. Montero, "La crisis de las tierras raras." <https://studylib.es/doc/8029010/tierras-raras---primera-parte---ca-315-12> (accessed Sep. 15, 2021).
- [13] E. Weckwarth, "Los Metales raros y su existencia en los Minerales del Perú Google Libros." [https://books.google.es/books/about/Los\\_Metales\\_raros\\_y\\_su\\_existencia\\_en\\_los.html?id=4YYaMgAACAAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.es/books/about/Los_Metales_raros_y_su_existencia_en_los.html?id=4YYaMgAACAAJ&redir_esc=y) (accessed Sep. 15, 2021).
- [14] H. Chirif, "El Perú cuenta con enorme potencial exploratorio en Tierras Raras.," *Revista Energiminas*, 2011.
- [15] M. Valencia, A. Santiesteban, and M. Manrique, "Reconocimiento Geológico y Prospección de los Depósitos Metálicos y de Elementos Traza (Tierras Raras y U) en el Centro del Perú," 2017.
- [16] C. S. R. Wong, "Erbio. Tabla Periódica. Revista C2." <https://www.revistac2.com/erbio/> (accessed Sep. 15, 2021).
- [17] M. Zinkevich, "Thermodynamics of rare earth sesquioxides," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 4, pp. 597–647, 2007, doi: 10.1016/j.pmatsci.2006.09.002.
- [18] I. B. Benavente, "Síntesis y caracterización de sistemas híbridos metal-óxidos de tierras raras con propiedades ópticas por Spray Pirólisis y Síntesis asistida por microondas de soluciones sólidas de tierras raras," Tesis doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, España, 2016.

- [19] W. R. Manning, M. O. Marlowe, and D. R. Wilder, "Temperature and Porosity Dependence of Young's Modulus of Polycrystalline Dysprosium Oxide and Erbium Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 49, no. 4, pp. 227–228, 1966, doi: 10.1111/j.1151-2916.1966.tb13240.x.
- [20] W. R. Manning, O. Hunter, and B. R. Powell, "Elastic Properties of Polycrystalline Yttrium Oxide, Holmium Oxide, and Erbium Oxide: High-Temperature Measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 52, no. 9, pp. 492–496, 1969, doi: 10.1111/j.1151-2916.1969.tb09200.x.
- [21] W. R. Manning and Hunter O., "Properties, Elastic Oxide, Polycrystalline Yttrium Oxide, Erbium Measurements, Temperature," no. 2463, pp. 492–496, 1969.
- [22] A. A. Sharif, F. Chu, A. Misra, T. E. Mitchell, and J. J. Petrovic, "Elastic Constants of Erbia Single Crystals," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 9, pp. 2246–2250, Dec. 2000, doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01542.x.
- [23] A. A. Sharif, A. Misra, J. J. Petrovic, and T. E. Mitchell, "Dislocation motion in erbia single crystals," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 290, no. 1–2, pp. 164–170, Oct. 2000, doi: 10.1016/s0921-5093(00)00943-6.
- [24] O. Yeheskel, I. C. Albayrak, B. Anasori, and M. W. Barsoum, "Mechanical and elastic properties of fine-grained polycrystalline scandia and erbia as determined by indentation techniques," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 9, pp. 1703–1712, 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.030.
- [25] "www.sigmaaldrich.com."  
[https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/COFA/28/289248/289248-BULK\\_\\_\\_\\_\\_MKCL3194\\_\\_.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/COFA/28/289248/289248-BULK_____MKCL3194__.pdf) (accessed Sep. 15, 2021).
- [26] A. Rawle, "Basic of principles of particle-size analysis," Malvern Instruments, Worcestershire, Inlaterra, 2003.
- [27] A. Bravo-León, M. Jiménez-Melendo, and A. Domínguez-Rodríguez, "Mechanical and microstructural aspects of the high temperature plastic deformation of yttria-stabilized zirconia polycrystals," *Acta Metall. Mater.*, vol.

- 40, no. 10, pp. 2717–2726, 1992, doi: 10.1016/0956-7151(92)90342-C.
- [28] D. Ciria, M. Jiménez-Melendo, V. Aubin, and G. Dezanneau, “Creep properties of high dense La<sub>9.33</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> electrolyte for SOFCs,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 5, pp. 1989–1998, 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.004.
- [29] M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez, and A. Bravo-León, “Superplastic Flow of Fine-Grained Yttria-Stabilized Zirconia Polycrystals: Constitutive Equation and Deformation Mechanisms,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 11, pp. 2761–2776, Jan. 1998, doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02695.x.
- [30] D. Ciria, M. Jiménez-Melendo, V. Aubin, and G. Dezanneau, “High-temperature mechanical behavior of proton-conducting yttrium-doped barium zirconate perovskite,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 2, pp. 1374–1383, 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.09.069.
- [31] M. Jiménez-Melendo, A. Dominguez-Rodriguez, R. Marquez, and J. Castaing, “Diffusional and dislocation creep of NiO polycrystals,” *Philos. Mag.*, vol. 56, no. 6, pp. 767–781, 1987, doi: 10.1080/01418618708204487.
- [32] S. K. Kurtz and F. M. A. Carpay, “Microstructure and normal grain growth in metals and ceramics. Part I. Theory,” *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 11, pp. 5725–5744, Nov. 1980, doi: 10.1063/1.327580.
- [33] S. K. Kurtz and F. M. A. Carpay, “Microstructure and normal grain growth in metals and ceramics. Part II. Experiment,” *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 11, pp. 5745–5754, Nov. 1980, doi: 10.1063/1.327581.
- [34] D. R. Askeland and W. J. Wright, *The Science and Engineering of Materials*, 7ma ed. 2014.
- [35] J. Wachtman, W. R. Cannon, and M. J. Matthewson, *Mechanical Properties of Ceramics*, Second. Willey, 2009.
- [36] Astm, “Standard Practice for Reporting Uniaxial Strength Data and Estimating Weibull Distribution Parameters for Advanced Ceramics,” *Astm*, vol. i, no. January, pp. 1–17, 2000.
- [37] A. de Pablos, P. Miranzo, M. I. Osendi, J. C. Romero, P. Crespo, and L. Gargalo,

- “Estudio de las propiedades mecánicas de pavimentos cerámicos en crudo,” *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 39, no. 5, pp. 631–634, Oct. 2000, doi: 10.3989/cyv.2000.v39.i5.781.
- [38] J. Kübler and L. J. Gauckler, “Mechanical Properties of Ceramics,” 2009. doi: 10.1002/9780470612415.ch8.
- [39] <https://www.struers.com/es-ES/Knowledge/Hardness-testing#hardnesstestinghowto>, “.” .
- [40] A. Pajares, “Propiedades Mecánicas a bajas temperaturas en el sistema ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Problemas relacionados con la determinación de la tenacidad,” Tesis Doctoral, Universidad de Extremadura, España, 1993.
- [41] R. Cano, “Procesado, fabricación, caracterización microestructural y mecánica de composites de alúmina y de composites de zircona reforzados con óxido de grafeno y con nanofibras de carbono,” Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, España, 2018.
- [42] D. Chicot and a Tricoteaux, “Mechanical properties of ceramics by indentation: principle and applications,” *Ceram. Mater.*, no. September 2014, pp. 115–153, 2010.
- [43] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, and D. B. Marshall, “A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 64, no. 9, pp. 533–538, 1981, doi: 10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x.
- [44] K. Niihara, R. Morena, and D. P. H. Hasselman, “Evaluation of K<sub>Ic</sub> of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 13–16, 1982, doi: 10.1007/BF00724706.
- [45] M. T. Laugier, “New formula for indentation toughness in ceramics,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 6, no. 3, pp. 355–356, 1987, doi: 10.1007/BF01729352.
- [46] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,” *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, 1992, doi:

- 10.1557/JMR.1992.1564.
- [47] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology," *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 1, pp. 3–20, Jan. 2004, doi: 10.1557/jmr.2004.19.1.3.
- [48] B. Bhushan and M. L. B. Palacio, "Nanoindentation," in *Encyclopedia of Nanotechnology*, Springer, 2016, pp. 2423–2443.
- [49] ASTM, "Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics 1," *Test*, no. March, pp. 1–10, 2003, doi: 10.1520/C1327-08.2.
- [50] J.-P. Poirier, *Creep of crystals*. Cambridge University Press, 1985.
- [51] T. G. Nieh, J. Wadsworth, and O. D. Sherby, *Superplasticity in metals and ceramics*, vol. 1, no. 15. Cambridge University Press, 1997.
- [52] Nabarro F.R.N., "Deformation of Crystals by Motion of Single Ions," *Rep. a Conf. Strength Solids*, vol. 75, 1948, [Online]. Available: <http://ci.nii.ac.jp/naid/10004011190/en/>.
- [53] C. Herring, "Diffusional viscosity of a polycrystalline solid," *J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 5, pp. 437–445, 1950, doi: 10.1063/1.1699681.
- [54] R. L. Coble, "A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials," *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 6, pp. 1679–1682, 1963, doi: 10.1063/1.1702656.
- [55] A. G. Evans and T. G. Langdon, "Structural ceramics," *Progress in Materials Science*, vol. 21, no. 1–2. pp. 171–425, 1976, doi: 10.1016/0079-6425(76)90006-2.
- [56] M. F. Ashby and R. A. Verrall, "Diffusion-accommodated flow and superplasticity," *Acta Metall.*, vol. 21, no. 2, pp. 149–163, 1973, doi: 10.1016/0001-6160(73)90057-6.
- [57] A. K. Mukherjee, "The rate controlling mechanism in superplasticity," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 8, no. 2, pp. 83–89, 1971, doi: 10.1016/0025-5416(71)90085-1.
- [58] A. Ball, "Superplasticity in the aluminium-zinc eutectoid - An early model

- revisited," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 234–236, no. 97, pp. 365–369, 1997, doi: 10.1016/s0921-5093(97)00157-3.
- [59] R. C. Gifkins, "Grain-boundary sliding and its accommodation during creep and superplasticity," *Metall. Trans. A*, vol. 7, no. 7, pp. 1225–1232, 1976, doi: 10.1007/BF02656607.
- [60] H. W. Hayden, S. Floreen, and P. D. Goodell, "The deformation mechanisms of superplasticity," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 3, no. 4, pp. 833–842, 1972, doi: 10.1007/bf02647657.
- [61] F. W. Crossman and M. F. Ashby, "The non-uniform flow of polycrystals by grain-boundary sliding accommodated by power-law creep," *Acta Metall.*, vol. 23, no. 4, pp. 425–440, 1975, doi: 10.1016/0001-6160(75)90082-6.
- [62] B. Burton, "The characteristic equation for superplastic flow," *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.*, vol. 48, no. 3, pp. L9–L13, 1983, doi: 10.1080/01418618308234906.
- [63] E. Arzt, M. F. Ashby, and R. A. Verrall, "Interface controlled diffusional creep," *Acta Metall.*, vol. 31, no. 12, pp. 1977–1989, 1983, doi: 10.1016/0001-6160(83)90015-9.
- [64] A. Bravo-Léon, "Mecanismos de Deformación Plástica a Alta Temperatura de Policristales del Sistema ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 1995.
- [65] A. G. Robertson, D. S. Wilkinson, and C. H. Cáceres, "Creep and Creep Fracture in Hot-Pressed Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 5, pp. 915–921, 1991, doi: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb04322.x.
- [66] R. F. Cook and A. G. Schrott, "Calcium Segregation to Grain Boundaries in Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, no. 1, pp. 50–58, 1988, doi: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb05759.x.
- [67] G. D. West, J. M. Perkins, and M. H. Lewis, "The effect of rare earth dopants on grain boundary cohesion in alumina," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 4, pp. 1913–1918, 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.07.001.



- [68] H. I. Yoon *et al.*, "Probing dopant segregation in distinct cation sites at perovskite oxide polycrystal interfaces," *Nature Communications*, vol. 8, no. 1, 2017, doi: 10.1038/s41467-017-01134-x.
- [69] S. -L Hwang and I. -W Chen, "Grain Size Control of Tetragonal Zirconia Polycrystals Using the Space Charge Concept," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, no. 11, pp. 3269–3277, 1990, doi: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb06449.x.
- [70] F. Wakai, T. Nagano, and T. Iga, "Hardening in creep of alumina by zirconium segregation at the grain boundary," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 9, pp. 2361–2366, 1997, doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03128.x.
- [71] F. Wakai and H. Kato, "Superplasticity of TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite," *Adv. Ceram. Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 71–76, 1988.
- [72] T. Chen, F. A. Mohamed, and M. L. Mecartney, "Threshold stress superplastic behavior and dislocation activity in a three-phase alumina-zirconia-mullite composite," *Acta Mater.*, vol. 54, no. 17, pp. 4415–4426, 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2006.05.002.
- [73] C. Vaquero-Aguilar, M. J. López-Robledo, J. Martínez-Fernández, C. Real, and M. Jiménez-Melendo, "High-temperature mechanical behavior of polycrystalline yttrium-doped barium cerate perovskite," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 7, pp. 1333–1338, Jun. 2011, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2010.05.023.
- [74] C. Vaquero-Aguilar and M. Jiménez-Melendo, "Characterization and creep properties of proton-conducting Yb-doped barium cerate," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 14, no. 31, pp. 2671–2676, Nov. 2011, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2011.01.001.
- [75] T. E. Chung and T. J. Davies, "The low-stress creep of fine-grain uranium dioxide," *Acta Metall.*, vol. 27, no. 4, pp. 627–635, 1979, doi: 10.1016/0001-6160(79)90014-2.
- [76] A. Bravo-León, M. Jiménez-Melendo, and A. Domínguez-Rodríguez, "Mechanical and microstructural aspects of the high temperature plastic deformation of yttria-stabilized zirconia polycrystals," *Acta Metall. Mater.*, vol.

- 40, no. 10, pp. 2717–2726, Oct. 1992, doi: 10.1016/0956-7151(92)90342-C.
- [77] M. Jiménez-Melendo, H. Haneda, and H. Nozawa, “Ytterbium Cation Diffusion in Yttrium Aluminum Garnet (YAG) - Implications for Creep Mechanisms,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 10, pp. 2356–2360, 2001, doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb01014.x.
- [78] M. Jiménez-Melendo, A. R. De Arellano-López, A. Domínguez-Rodríguez, K. C. Goretta, and J. L. Routbort, “Diffusion-controlled plastic deformation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, no. 6, pp. 2429–2434, Jun. 1995, doi: 10.1016/0956-7151(94)00447-1.
- [79] D. Singh, M. Lorenzo-Martín, G. Chen, F. Gutiérrez-Mora, and J. L. Routbort, “High-temperature deformation behavior in  $\text{SrTiO}_3$  ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 11, no. 27, pp. 3377–3384, 2007, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2007.02.186.
- [80] E. T. Park, P. Nash, J. Wolfenstine, K. C. Goretta, and J. L. Routbort, “High-temperature creep of polycrystalline  $\text{BaTiO}_3$ ,” *J. Mater. Res.*, vol. 14, no. 2, pp. 523–528, 1999, doi: 10.1557/JMR.1999.0075.
- [81] E. T. Park *et al.*, “High-temperature deformation of  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-y}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.2$ ),” *Solid State Ionics*, vol. 117, no. 3–4, pp. 323–330, Feb. 1999, doi: 10.1016/S0167-2738(98)00431-7.
- [82] M. F. Berard, “Diffusion in polycrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,” M.S. Thesis, Iowa State University, 1968.
- [83] M. F. Berard and D. R. Wilder, “Cation Self-Diffusion in Polycrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 52, no. 2, pp. 85–88, 1969, doi: 10.1111/j.1151-2916.1969.tb13347.x.
- [84] R. W. Scheidecker and M. F. Berard, “Self-Diffusion of Er in Pure and  $\text{HfO}_2$ -Doped Polycrystalline  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 62, no. 9, pp. 470–475, 1979.
- [85] R. W. Scheidecker, “Self-diffusion of Er and Hf in pure and  $\text{HfO}_2$ -doped polycrystalline  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,” M.S. Thesis, Iowa State University, 1979.

- [86] A. H. Heuer, "Oxygen and aluminum diffusion in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: How much do we really understand?," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 7, pp. 1495–1507, Jan. 2008, doi: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2007.12.020.
- [87] J. H. Harding, K. J. W. Atkinson, and R. W. Grimes, "Experiment and theory of diffusion in alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 4, pp. 554–59, 2003, doi: 10.1111/J.1151-2916.2003.TB03340.X.
- [88] J. Pelleg, *Diffusion in ceramics*. Springer International Publishing, 2016.
- [89] S. Swaroop, M. Kilo, C. Argirusis, G. Borchardt, and A. H. Chokshi, "Lattice and grain boundary diffusion of cations in 3YTZ analyzed using SIMS," *Acta Mater.*, vol. 53, no. 19, pp. 4975–4985, Nov. 2005, doi: 10.1016/J.ACTAMAT.2005.05.031.
- [90] R. Torrecillas, M. Schehl, and L. A. Díaz, "Creep behaviour of alumina-mullite-zirconia nanocomposites obtained by a colloidal processing route," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 16, pp. 4613–4621, 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.05.001.
- [91] R. M. Cannon, W. H. Rhodes, and A. H. Heuer, "Plastic Deformation of Fine-Grained Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): I, Interface-Controlled Diffusional Creep," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 63, no. 1–2, pp. 46–53, 1980, doi: 10.1111/j.1151-2916.1980.tb10648.x.
- [92] D. C. Matamoros, "Thermo-Mechanical properties of materials for fuel cells," Universidad de Sevilla, Tesis doctoral, 2017.
- [93] F. Teixeira-Dias, J. Pinho-da-Cruz, R. A. Fonte Valente, and R. J. Alves de Sousa, *Método dos Elementos Finitos Técnicas de Simulação Numérica em Engenharia*. Lisboa: ETEP, 2010.
- [94] E. M. Alawadhi, *Finite Element Simulations Using ANSYS*. Taylor and Francis Group, 2010.
- [95] V. Ivanko, "Nonlinear finite element analysis," no. June, 2011, [Online]. Available: [http://www.ironix-conferences.com/COURSE\\_BROCHURE\\_NONLINEAR.pdf](http://www.ironix-conferences.com/COURSE_BROCHURE_NONLINEAR.pdf).
- [96] A. Samartin, "Numerical methods in nonlinear analysis of shell structures," *J. Int. Assoc. Shell Spat. Struct.*, vol. 34, no. 112, pp. 81–102, 1993.

- [97] H.-H. Lee, "Finite Element Simulations with ANSYS Workbench," *Finite Elem. Simulations with ANSYS Work. 16*, pp. 1–24, 2015.