

Finalmente, los polvos ya calcinados a 500 °C se volvieron a tratar a 350 °C en oxígeno durante cuarenta y ocho horas para mejorar la eliminación de residuos orgánicos. Se compactaron con la misma geometría con una fuerza de 0.8 Tm., obteniéndose una densidad verde de la pastilla del 30 % que sinterizada alcanzó el 91 %, sin fisuras.

#### 4. SUMARIO

Se ha puesto a punto un dispositivo de preparación de polvos por hidrólisis controlada de alcóxidos que permite la producción de 8 g/día de YSZ amorfa, con un rendimiento del 75 %, que cristaliza en el sistema tetragonal al calentarlas a 450 °C. Las partículas son esferoides, de unos 0,1-0,2 µm, no muy aglomeradas. Aquellos polvos calcinados a 500 °C durante veinticuatro horas y prensados uniaxialmente en frío con una presión de 738 MPa forman una frágil pastilla que, sinterizada, alcanza una densidad relativa del 95 % del material masivo en su fase tetragonal. Después de un tratamiento prolongado en atmósfera de oxígeno, se preparó una pastilla por presión de 60 MPa que resultó sin fisuras y que alcanzó, tras el tratamiento a alta temperatura, una densidad del 91 %.

Este trabajo está subvencionado por el Ministerio de Educación y Ciencia (Acción Especial CICYT MAT-1153/E).

#### BIBLIOGRAFIA

1. RINN, G. and SCHMIDT, H.: Preparation of Y-Doped Zirconia by Emulsion Technique in Ceramic Powder Processing Science, Proceedings of the Second International Conference, HAUSNER, H., MESSING, G. L. and HIRANO, S. Eds.: Edit. Deutsche Keramische Gesellschaft, Köln, 1989.
2. FEGLEY, B. Jr. and BARRINGER, E. A.: Synthesis, Characterization and Processing of Monosized Ceramic Powders in Better Ceramics Through Chemistry II; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 32, Edit. C. J. Brinker.
3. PIERRE, A. C.: Sol-gel Processing of Ceramics Powders. *Ceram. Bull.* 70 (1991) 8, 1281-1288.
4. RHODES, W. H.: Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Ytria Stabilized Zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 1, 19-22.
5. FEGLEY, B. Jr.; WHITE, P. and BOWEN, H. K.: Processing and Characterization of ZrO<sub>2</sub> and Y-Doped ZrO<sub>2</sub> Powders. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 64 (1985) 8, 1115-1120.
6. LANGE, F. F.: Approach to Reliable Powder Processing in Ceramics Powder Science II. Cer. Trans. 1. Eds.: G. L. Messing, E. R. Fuller, Jr. and H. Hausner. Edit. Amer Cer. Soc., Werterville (1988).

BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR. 31 (1992), 3, 319-322

## Estructura de dislocaciones en NiO y CoO deformados a muy bajas temperaturas

M. JIMENEZ MELENDO, A. DOMINGUEZ RODRIGUEZ

Dpto. de Física de la Materia Condensada  
Instituto de Ciencia de Materiales. Apto. 1065. 41080 Sevilla

**RESUMEN.** Estructura de dislocaciones en NiO y CoO deformados a muy bajas temperaturas.

Se han deformado monocristales de NiO y CoO fabricados por diferentes técnicas a velocidad constante en comprensión a lo largo de la dirección <001> a temperaturas comprendidas entre 4.2 y 300 K para medir la tensión crítica de cizalladura y el volumen de activación. La subestructura de dislocaciones se ha estudiado mediante microscopía electrónica de transmisión. A temperaturas inferiores a 100 K, el deslizamiento de dislocaciones está controlado por un mecanismo de Peierls.

**PALABRAS CLAVE.** Dislocaciones, tensión de cizalladura, níquel y cobalto.

#### 1. INTRODUCCION

A pesar de sus propiedades refractarias, los óxidos con estructura tipo NaCl muestran una gran plasticidad a bajas temperaturas; por ejemplo, el NiO, el CoO y el MgO se deforman sin fallo a temperaturas tan bajas como 4.2 K (1, 2). Ya que estos compuestos son resistentes a la radiación, el uso de la microscopía electrónica de transmisión (MET) ha permitido estudiar la subestructura de deformación. Los mecanismos de plasticidad en estos materiales

**ABSTRACT.** Dislocation structure in NiO and CoO deformed at very low temperatures.

CoO and NiO single crystals prepared by different crystal growth techniques have been deformed by compression at constant strain rate along <001> at temperatures between 4.2 and 300 K in order to obtain the critical resolved shear stress and the activation volume. The dislocation substructure has been observed by transmission electron microscopy. A Peierls mechanism has been found as the mechanism controlling the mechanical behaviour at temperature below 100 K.

**KEY WORDS.** Dislocations, shear stress, NiO and CoO.

se han caracterizado a partir de la relación entre las observaciones microestructurales y los datos de deformación macroscópicos.

#### 2. TECNICAS EXPERIMENTALES

Se han estudiado monocristales de NiO y CoO fabricados mediante el método «homo imagen» y monocristales de NiO obtenidos por el método «Verneuil», con un contenido de

impurezas muy superior a los primeros (3). Algunas muestras se recocieron tras la fabricación en atmósferas de aire y de argón (dos días a 1.200 °C el NiO Verneuil y siete días a 900 °C el CoO) con objeto de estabilizar la estructura y, en el caso del CoO, homogeneizar la distribución de precipitados de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Los ensayos de deformación se han realizado a velocidad constante (entre  $10^{-5}$  y  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  en compresión sobre muestras paralelepípedicas ( $5 \times 3 \times 3 \text{ mm.}$ ) a lo largo de la dirección  $\langle 001 \rangle$ . La tensión crítica de cizalladura resuelta sobre el plano de deslizamiento  $\{100\}$ ,  $\tau_c$ , fue medida a diferentes temperaturas entre 4.2 y 300 K. Los volúmenes de activación aparentes,  $V^*$ , se determinaron mediante ensayos de relajación a las distintas temperaturas.

Se cortaron láminas delgadas de las muestras deformadas, paralelas a los planos  $\{110\}$  activos, para MET. Las observaciones se han realizado en un microscopio Hitachi H800-2 a 200 kV. (Servicio de Microscopía, Universidad de Sevilla). Las láminas fueron pulidas mecánicamente y adelgazadas iónicamente hasta la transparencia electrónica.

**3. RESULTADOS**

En el caso del NiO, los ensayos de deformación indican que los cristales Verneuil son más blandos que los obtenidos por «horno imagen» (fig. 1). Se pueden distinguir dos comportamientos mecánicos diferentes: uno, para  $T \leq 40 \text{ K}$ ,

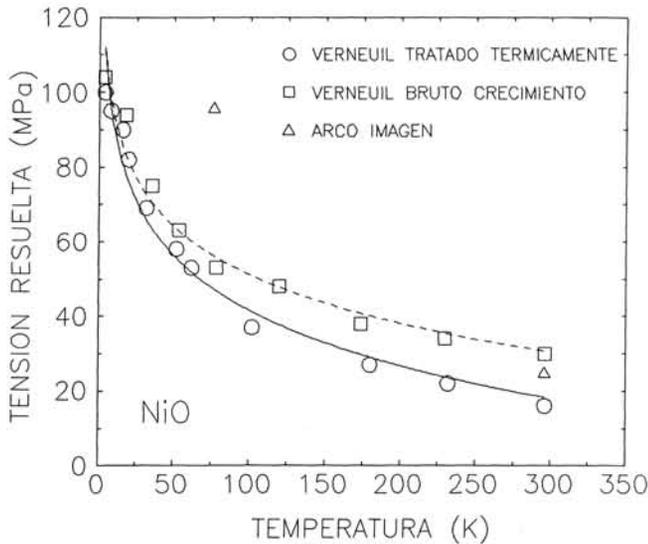


Fig. 1. Tensión crítica de cizalladura resuelta sobre el plano  $\{011\}$  en función de la temperatura para monocristales de NiO fabricados por los métodos Verneuil (bruto de crecimiento y recocido en argón) y horno imagen.

donde  $\tau_c$  disminuye fuertemente con la temperatura; y otro, para temperaturas superiores, donde la tensión crítica disminuye mucho más lentamente ( $\tau_c$  varía de 30 MPa a 250 K a 20 MPa a 1.300 K). La dependencia del volumen de activación aparente con la temperatura muestra también este comportamiento (fig. 2):  $V^*$  es prácticamente constante (del orden de  $10b^3$ , siendo  $b$  el módulo del vector de Burgers) para  $T \leq 50 \text{ K}$ , independientemente del tratamiento térmico sufrido por el material; pero por encima de esta temperatura,  $V^*$  aumenta rápidamente, y depende ligeramente del tratamiento térmico.

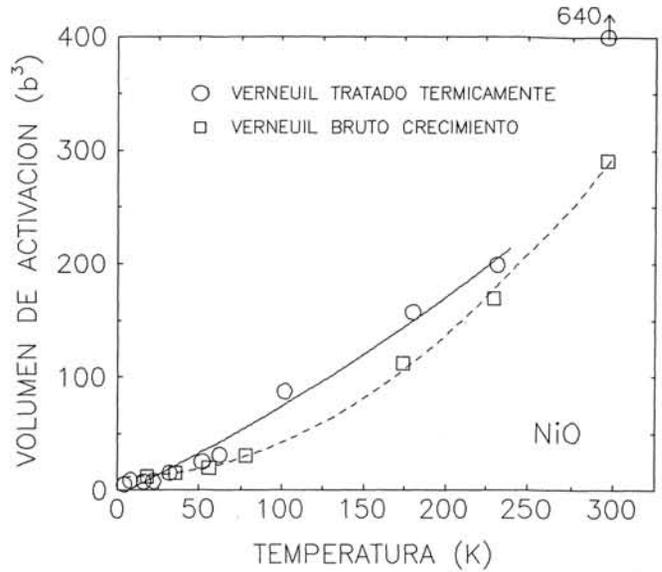


Fig. 2. Volumen de activación aparente (en unidades de  $b^3$ ) en función de la temperatura para NiO Verneuil tratado térmicamente y sin tratar.

La MET muestra que las dislocaciones, con una densidad media de  $10^{12} \text{ m}^{-2}$ , tienen vectores de Burgers del tipo  $1/2 \langle 011 \rangle$ , típico de los cristales tipo NaCl. La subestructura está formada principalmente por largos dipolos en arista, con una anchura media de 17 nm. Se ha observado un gran número de cavidades polihédricas ( $\sim 10^{11} \text{ m}^{-2}$ ) en los cristales fabricados por horno imagen, con diámetros que oscilan entre 200 y 300 nm (fig. 3). Alrededor de estas cavidades se observan cadenas de bucles prismáticos alineados a lo largo de direcciones de deslizamiento  $\langle 110 \rangle$  (fig. 3); el diámetro medio de estos bucles es de 200 nm. Numerosas dislocaciones rodean a las cavidades, acumuladas durante la fabricación o la deformación plástica. Sin embargo, muy pocas cavidades ( $\rho \sim 10^9 \text{ m}^{-2}$ ) se presentan en los monocristales Verneuil, con diámetros de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ .

En el caso del CoO, la tensión crítica de cizalladura  $\tau_c$  depende fuertemente del tratamiento térmico (fig. 4). El

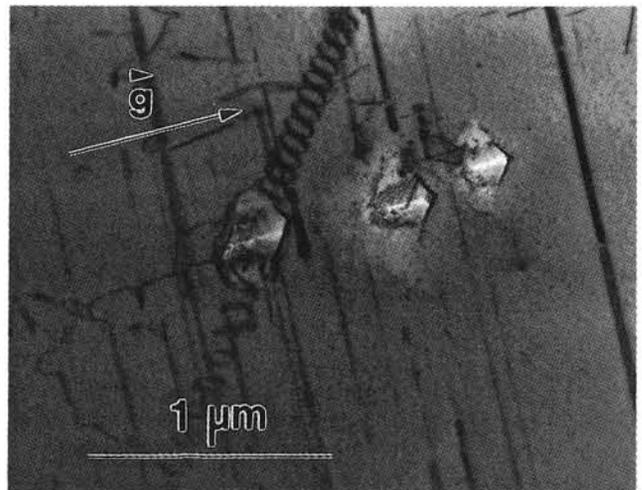


Fig. 3. Micrografía de MET en NiO horno imagen mostrando cavidades polihédricas rodeadas de dislocaciones y cadenas de bucles prismáticos alineados a lo largo de  $e.g = 022$  y el plano de la lámina es el  $(011)$ .

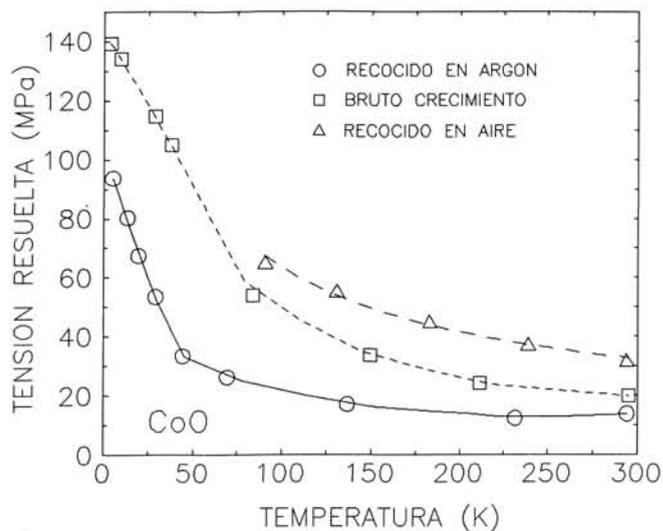


Fig. 4. Tensión crítica de cizalladura resuelta sobre el plano  $\{011\}$  en función de la temperatura para monocristales de CoO con diferentes tratamientos termodinámicos.

material bruto de crecimiento es más blando que el recocido a alta temperatura en aire, pero más duro que aquellos recocidos a baja presión de oxígeno. También se pueden distinguir dos comportamientos mecánicos diferentes: para  $T \leq 50$  K,  $\tau_c$  disminuye rápidamente con la temperatura; y para  $T \geq 200$  K,  $\tau_c$  es prácticamente constante. La variación del volumen de activación  $V^*$  con la temperatura es muy similar al caso del NiO: varios  $10b^3$  e independiente del tratamiento térmico para las más bajas temperaturas, y valores muy altos y dependientes del tratamiento térmico para temperaturas más altas.

La configuración de dislocaciones en los cristales de CoO deformados es muy similar a la del NiO, formada principalmente por dipolos y multipolos en arista (fig. 5), con una anchura media de 20 nm.

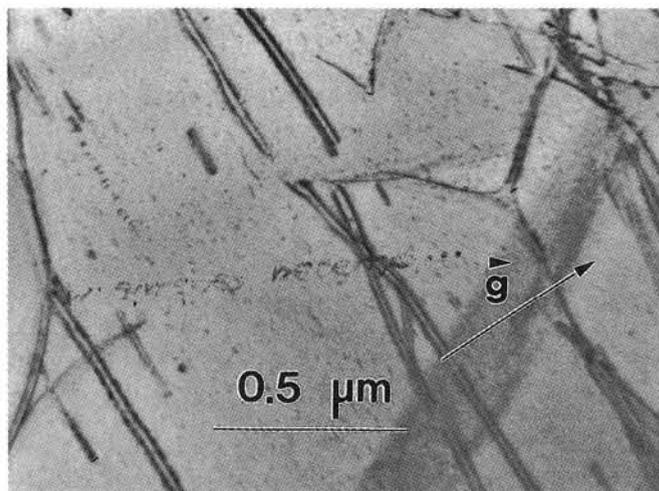


Fig. 5. Micrografía de MET en CoO deformado a 4.2 K mostrando la configuración de dipolos y multipolos en arista típica de las estructuras tipo NaCl. Lámina paralela al plano de deslizamiento.  $g = 022$ .

#### 4. DISCUSION

Se ha observado por MET que el CoO bruto de crecimiento contiene precipitados semicoherentes e irregulares de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , formados a  $T \approx 800$  °C durante el enfriamiento del material. Un reconocido posterior a alta temperatura en aire, seguido de un templado, desarrolla una distribución más regular de estos precipitados. Sin embargo, la fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es estable sólo por debajo de 500 °C cuando el recocido se realiza a baja presión parcial de oxígeno ( $10^{-7}$  atm.). A esta temperatura, los fenómenos de difusión son tan lentos que evitan la formación de los precipitados. A pesar de estos hechos, el endurecimiento observado en los cristales de CoO recocidos a alta y baja  $P_{\text{O}_2}$  (fig. 4) no puede explicarse a través de una interacción dislocación-precipitado, ya que la tensión de Orowan para este mecanismo es de  $\approx 2$  MPa, muy inferior a la tensión de dominio plástico obtenida experimentalmente. Posiblemente, el endurecimiento se debe a la formación de agregados de defectos puntuales, no observados en MET, que está más inhibida a bajas presiones.

En el caso del NiO, el endurecimiento de los cristales horno imagen, más puros, respecto de los Verneuil se debe principalmente a la presencia de las dislocaciones asociadas con las cavidades, que actúan muy eficazmente como barreras durante el deslizamiento de las dislocaciones creadas durante la deformación (fig. 3), más que a la diferencia en el contenido de impurezas.

La configuración de dipolos observada en ambos compuestos es típica de los materiales de tipo NaCl deformados a bajas temperaturas. Por debajo de 200 K, CoO y NiO son fuertemente anisotrópicos ( $A = 5.1$  para el CoO y 2.2 para el NiO). Mediante la teoría elástica anisotrópica (4), y utilizando la tensión de 100 MPa medida a 4.2 K (figs. 1 y 4), se encuentra que la anchura máxima de equilibrio en un dipolo estable es de 6 nm para el NiO y 3 nm para el CoO. Estos valores son muy inferiores a los medidos experimentalmente,  $\approx 20$  nm, para ambos compuestos. Por tanto, una restauración de la subestructura ha tenido lugar tras la deformación de 4.2 K, bien durante el calentamiento de las muestras hasta la temperatura ambiente tras los ensayos, o bien durante los procesos de preparación de las láminas delgadas a MET.

En la región de muy bajas temperaturas, los valores de  $V^*$  (del orden de  $10b^3$  e independientes del tratamiento térmico), sugieren que el deslizamiento de dislocaciones está controlado por un mecanismo de Peierls. En esta situación, la deformación está controlada por la nucleación de pares de codos sobre las dislocaciones. La temperatura máxima  $T_c$  para la actuación de un mecanismo de Peierls está relacionada con la energía de activación  $H_0$  para la formación de codos a  $\tau = 0$  mediante  $H_0 \approx 30 k \cdot T_c$  (siendo  $k$  la constante de Boltzmann) (2). A su vez, esta energía de activación se escribe como  $H_0 \approx a \cdot b \cdot \tau_p \cdot E_1^{1/2}$ , donde  $a$  es el período del potencial de Peierls,  $\tau_p$  la tensión de Peierls y  $E_1$  es la energía de línea.  $E_1$  es de la forma  $E_1 = (K \cdot b^2 / 4 \cdot \pi) \log(R/r)$ , donde  $K$  es el coeficiente de energía para las dislocaciones ( $K_{\text{he}}$  para helicoidal,  $K_{\text{ar}}$  para arista), relacionado con las constantes elásticas del material, y  $R$  es la distancia media entre dislocaciones ( $R \approx 3.000 b$ ).

Usando la teoría elástica anisotrópica (4) y las constantes elásticas del CoO y NiO (2, 5) a bajas temperaturas, se encuentra que los coeficientes de energía para dislocaciones en arista y helicoidales son:  $K_{\text{ar}} = 5.7 \times 10^{10}$  Pa,  $K_{\text{he}} = 3.6 \times 10^{10}$  Pa para el CoO, y  $K_{\text{ar}} = 9.6 \times 10^{10}$  MPa,  $K_{\text{he}} = 7.0 \times 10^{10}$  Pa para el NiO. Usando estos valores de  $K$

en la expresión de la energía de línea, se obtiene que las correspondientes temperaturas críticas para dislocaciones en arista y helicoidales son:  $T_c^{ar} = 126$  K,  $T_c^{he} = 59$  K para el CoO, y  $T_c^{ar} = 80$  K,  $T_c^{he} = 100$  K para el NiO. Comparando estos valores con los resultados experimentales (figs. 1 y 4), se deduce que la deformación está controlada por el movimiento de dislocaciones helicoidales en el caso del CoO ( $T_c^{exp} \approx 70$  K), como en muchos cristales con estructura tipo NaCl, donde se ha encontrado que las dislocaciones helicoidales tienen una velocidad inferior a las dislocaciones en arista, y por tanto, controlan la plasticidad (6). En el caso del NiO, los resultados experimentales ( $T_c^{exp} \approx 120$  K) parecen indicar que son las dislocaciones en arista las que controlan la deformación, en oposición al caso general. El origen de esta diferencia en el comportamiento mecánico de ambos compuestos no se conoce, aunque podría deberse a la distancia anisotropía que presentan.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CICYT núm. MAT91-1196-CO2 del Ministerio de Educación y Ciencia (España), y en parte por la Acción Integrada Hispano-francesa núm. 262-A.

### BIBLIOGRAFIA

1. JIMÉNEZ-MELENDO, M.; RIVIÉRE, J.; SUZUKI, T.; KOIZUMI, H.; CASTAING, J. and DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, A.: Deformation of NiO single crystals below room temperature: dislocation configurations. *J. Mat. Sci.* 27 (1992), 3589-3593.
2. DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, A.; CASTING, J.; KOISUMI, H. and SUZUKI, T.: Plastic deformation down 4.2 K of CoO single crystals and T.E.M. observation of dislocations. *Rev. Phys. Appl.* 23 (1988), 1361-1368.
3. JIMÉNEZ-MELENDO, M.; GUIBERTEAU, F.; DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, A.; MÁRQUEZ, R. and CASTING, J.: Creep activation energy for NiO single crystals: diffusion or glide control? *Crist. Latt. Def. and Amorph. Mart.* 16 (1987), 99-104.
4. HIRTH, J. P. and LOTHE, J.: Theory of dislocations, 2nd. Edition. J. Wiley and Sons, 1982.
5. DU PLESSIS, P. DE V.; VAN TONDER, S. J. and ALBERTS, L. J.: Elastic constants of a NiO single crystal I. *J. Phys. C: Solid State Physics* 4 (1971), 1983-1987.
6. SKROTZKI, W. and SUZUKI, T.: Peierls stresses of ionic crystals with NaCl-structure. *Radiat. Eff.* 74 (1983), 315-322.

BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR. 31 (1992), 4, 322-325

## Ensayos de fractura estables en materiales cerámicos

J. Y. PASTOR, J. PLANAS, M. ELICES

Departamento de Ciencias de Materiales.

ETSI de Caminos, Canales, y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid

Ciudad Universitaria, E-28040- Madrid, España

**RESUMEN.** Ensayos de fractura estables en materiales cerámicos.

En este artículo los autores presentan una técnica para realizar ensayos estables en materiales cerámicos a temperatura ambiente, y a alta temperatura. Esta técnica se basa en un sistema de metrología láser convencional, el cual es usado para medir la apertura de la boca de la grieta (CMOD) en una probeta prefisurada (SEPB). Este nuevo método de ensayo utiliza una señal analógica, correspondiente al CMOD medido por el extensómetro láser, como señal de retroalimentación para controlar una máquina de ensayo servohidráulica.

El principal problema que presenta esta técnica son las fluctuaciones en la medida debidas a corrientes de convección, y a la velocidad finita de muestreo del aparato. Estas fluctuaciones se pueden reducir mejorando el aislamiento térmico del horno y promediando sobre un número no muy grande de lecturas. No obstante este promedio reduce el tiempo efectivo de respuesta de la máquina, y puede perderse el control sobre la misma. Por tanto, es necesario alcanzar un compromiso entre la amplitud de las fluctuaciones y la velocidad de muestreo. En nuestro caso se encontró que un muestreo efectivo de alrededor de 1 Hz reduce las fluctuaciones a  $\pm 0.2$  micras, y permite obtener ensayos estables.

**PALABRAS CLAVE.** Ensayos fractura, materiales cerámicos.

**ABSTRACT.** Fracture stable test in ceramic materials.

This paper presents a technique for performing stable test at room and at high temperature in ceramic materials. It is based on a laser metrology apparatus. This instrument is used to measure crack mouth opening displacement (CMOD) on single-edge-precracked-beam specimens (SEPB). The new feature consists in using an analog output of this measurement as the feedback signal to control a servo-hydraulic testing machine.

Fluctuations due to convective currents and the finite sampling rate of the extensometer are the two essential problems in this set-up. At the maximum sampling are the fluctuations are too large for the machine to be accurately controlled. These fluctuations are reduced by improving furnace thermal insulation and tightness, and by averaging over a certain number of readings. But this averaging reduces the effective sampling rate. If this rate is too low, the feedback signal becomes too retarded and the machine also goes out of control. A compromise must be reached between fluctuation and sampling rate. In our case we found that an effective sampling rate of about 1 Hz —which reduced fluctuations to about  $\pm 0.2$  microns— was adequate to obtain the stable tests.

**KEY WORDS.** Fracture test, ceramics.