

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

**Relaciones microestructura-propiedades
ferropiezoeléctricas en cerámicas de titanato de plomo
modificado**

TESIS DOCTORAL

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Jesús Ricote Santamaría

Directora:

Lorena Pardo Mata

Madrid, 2002

ISBN: 978-84-669-0456-8

© Jesús Ricote Santamaría, 1994

INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID.
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS.



* 5 3 0 9 5 5 0 0 4 4 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

RELACIONES MICROESTRUCTURA-PROPIEDADES FERROPIEZOELÉCTRICAS EN CERÁMICAS DE TITANATO DE PLOMO MODIFICADO.

Jesús Ricote Santamaría

Realizada bajo la dirección de la
Dra. LORENA PARDO MATA.

Memoria presentada en el Departamento de Física de Materiales
Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid,
para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas.

Septiembre 1994

A mis padres.

Este trabajo ha sido realizado en la U.E.I. de Materiales Ferroeléctricos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (Sede A) del C.S.I.C.

En primer lugar, quiero expresar mi sincero agradecimiento a la Dra. Lorena Pardo Mata por la dedicación y entusiasmo que, como directora de esta tesis doctoral, ha puesto en la elaboración de la misma.

Asimismo, me gustaría agradecer de una manera especial la colaboración prestada por el Dr. Carlos Alemany en la obtención de los parámetros ferropiezoelectricos, imprescindibles para el desarrollo de este trabajo.

Tengo que agradecer también a la Dra. Caroline E. Millar y Wanda W. Wolny de Ferroperm Ltd. su colaboración al suministrar las cerámicas de titanato de plomo modificado con samario, y al Dr. Youhachi Yamashita de Toshiba Co. Ltd. la cesión de la muestra cerámica que hemos denominado PTC-Y. De la misma manera, agradezco el trabajo realizado por Concepción Fandiño y Francisco Díaz en la preparación de los materiales.

Este trabajo se basa en gran parte en el estudio de micrografías M.E.B., que fueron obtenidas gracias al trabajo de David Gómez del Centro Nacional de Microelectrónica. Los análisis de E.D.S. que se presentan fueron realizados con la ayuda de Javier Ortiz del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. Gracias a ambos.

También quiero agradecer la ayuda prestada por la Dra. Eloisa López en los múltiples trámites necesarios para la presentación de esta tesis en la Universidad.

La elaboración de algunas de las figuras de esta memoria se debe al trabajo de José María Vega y Pedro Durán. La impresión de las micrografías se ha realizado en una impresora de alta resolución en el Centro Nacional de Microelectrónica. Gracias a todos por su ayuda.

Por último, mi agradecimiento a todos los miembros de la U.E.I. de Materiales Ferroeléctricos y a los becarios del Instituto de Ciencia de Materiales por su ayuda y consejo tanto en asuntos científicos como informáticos, y especialmente por haber hecho tan agradable mi estancia entre ellos.

ÍNDICE

| | |
|---------------------------|------|
| Lista de Figuras. | iv |
| Lista de Tablas. | viii |

I. INTRODUCCIÓN.

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1. Introducción a las cerámicas ferroeléctricas | 3 |
| 1.1.1. Titanatos de plomo modificados. | 8 |
| 1.2. Estudios microestructurales a escala mesoscópica. | 10 |
| 1.2.1. Análisis de imagen asistido por ordenador aplicado a la determinación de la microestructura cerámica | 12 |
| 1.2.2. Análisis estadístico de las características de las distribuciones de tamaños de grano o de poro. | 16 |
| 1.3. Planteamiento general del trabajo. | 18 |
| Referencias del capítulo 1. | 19 |

II. MÉTODO EXPERIMENTAL.

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1. Preparación del material. Caracterización estructural y composicional. | 23 |
| 2.1.1. Titanatos de plomo modificados con calcio | 23 |
| 2.1.2. Titanatos de plomo modificados con samario | 25 |
| 2.1.3. Caracterización de la estructura y composición final de las cerámicas sinterizadas | 26 |
| 2.2. Caracterización microestructural. | 28 |
| 2.2.1. Sistema de análisis de imagen asistido por ordenador. | 28 |
| 2.2.2. Proceso general de análisis de una imagen. | 29 |
| 2.2.3. Aplicación del proceso de análisis de imagen a la medida del tamaño de grano. | 32 |
| 2.2.4. Aplicación del proceso de análisis de imagen a la medida de la porosidad y de las segundas fases presentes en el material. | 38 |
| 2.2.5. Estadística en el análisis microestructural. | 43 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3. Caracterización ferropiezoeléctrica. | 47 |
| 2.3.1. Medidas de la permitividad dieléctrica. Curvas lambda. | 47 |
| 2.3.2. Medida del coeficiente piezoeléctrico d_{33} por métodos estáticos | 48 |
| 2.3.3. Medida de coeficientes dieléctricos, elásticos y piezoeléctricos por métodos de resonancia. | 48 |
| Referencias del capítulo 2. | 51 |

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1. Caracterización microestructural. | 55 |
| 3.1.1. Titanatos de plomo modificados con calcio. | 55 |
| 3.1.1.1. Caracterización estructural y composicional. | 55 |
| 3.1.1.2. Caracterización microestructural a nivel mesoscópico. | 58 |
| 3.1.2. Titanatos de plomo modificados con samario. | 71 |
| 3.1.2.1. Caracterización estructural y composicional. | 71 |
| 3.1.2.2. Caracterización microestructural a nivel mesoscópico. | 74 |
| 3.1.3. Microestructuras cerámicas de los titanatos de plomo modificado. | 98 |
| 3.2. Propiedades ferropiezoeléctricas. | 101 |
| 3.2.1. Dependencia microestructural de constantes piezoeléctricas, dieléctricas y elásticas a temperatura ambiente en cerámicas polarizadas a saturación. | 101 |
| 3.2.1.1. Cerámicas de titanato de plomo modificado con calcio. | 101 |
| 3.2.1.2. Cerámicas de titanato de plomo modificado con samario. | 104 |
| 3.2.1.3. Dependencias microestructurales de la permitividad y las pérdidas dieléctricas. | 107 |
| 3.2.1.4. Dependencias microestructurales de los coeficientes piezoeléctricos y electromecánicos. | 108 |
| 3.2.1.5. Dependencias microestructurales de los parámetros mecánicos en la resonancia. | 109 |
| 3.2.2. Dependencia microestructural de la variación con el campo de polarización de las propiedades ferropiezoeléctricas. | 111 |
| 3.2.2.1. Cerámicas de titanato de plomo modificado con calcio. | 111 |
| 3.2.2.2. Cerámicas de titanato de plomo modificado con samario. | 117 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2.3. Dependencia microestructural de la variación con la temperatura de las propiedades ferropiezoeléctricas. | 128 |
| 3.2.3.1. Cerámicas de titanato de plomo modificado con calcio. | 128 |
| 3.2.3.2. Cerámicas de titanato de plomo modificado con samario. | 132 |
| Referencias del capítulo 3. | 133 |
| IV. CONCLUSIONES. | |
| 4.1. Aportaciones al conocimiento de la microestructura cerámica y su evolución. . . | 137 |
| 4.1.1. Evolución de la microestructura cerámica en el proceso de sinterización. . . | 140 |
| 4.1.2. Evolución de la microestructura como resultado del tratamiento HIP. | 146 |
| 4.2. Relaciones microestructura-propiedades ferropiezoeléctricas. | 149 |
| 4.2.1. Parámetros a temperatura ambiente de cerámicas polarizadas a saturación. . | 149 |
| 4.2.2. Variación con el campo de polarización de los parámetros ferropiezoeléctricos. | 151 |
| 4.2.3. Variación con la temperatura de los parámetros ferropiezoeléctricos. | 153 |
| 4.3. Consideraciones finales | 155 |
| Referencias del capítulo 4. | 158 |

Lista de Figuras

I. INTRODUCCIÓN.

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.1. Ciclo de histéresis ferroeléctrico, indicando el campo coercitivo, E_c , la polarización remanente, P_r , y de saturación, P_s | 3 |
| Figura 1.2. Curva de dependencia de la permitividad con la temperatura para un material ferroeléctrico en la transición ferro-paraeléctrica (curva lambda). | 4 |
| Figura 1.3. Esquema de los modos de vibración. | 7 |
| Figura 1.4. Esquema bidimensional de los dominios ferroeléctricos en el interior de los granos de una cerámica. | 7 |
| Figura 1.5. Estructura de perovskita correspondiente al titanato de plomo. | 8 |
| Figura 1.6. Esquema en el que se muestran ejemplos de las escalas microscópica, mesoscópica y macroscópica en el estudio de un policristal. | 11 |
| Figura 1.7. Ejemplos del procesado de una imagen en tonos de gris. | 13 |
| Figura 1.8. Ejemplo del proceso de segmentación o binarización de una imagen. | 14 |
| Figura 1.9. Ejemplo de distribuciones gaussiana y lognormal. | 16 |

II. MÉTODO EXPERIMENTAL.

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.1. Proceso de preparación de las cerámicas de titanato de plomo modificado. | 24 |
| Figura 2.2. Esquema del equipo de análisis de imagen. | 29 |
| Figura 2.3. Esquema del proceso general de análisis de una imagen. | 30 |
| Figura 2.4. Ejemplo del tratamiento de imágenes de grano obtenidas por medio de microscopía óptica. | 33 |
| Figura 2.5. Ejemplo del tratamiento de imágenes de grano obtenidas por medio de microscopía electrónica. | 35 |
| Figura 2.6. Ejemplo del tratamiento de imágenes de porosidad obtenidas por medio de microscopía óptica. | 39 |
| Figura 2.7. Ejemplo del tratamiento de imágenes de segundas fases obtenidas por medio de microscopía electrónica. | 41 |
| Figura 2.8. Ejemplos de distribución gaussiana y lognormal, junto con sus correspondientes representaciones probabilísticas | 44 |
| Figura 2.9. Representación probabilística para una distribución normal con la estimación de sus parámetros sobre la propia gráfica | 45 |
| Figura 2.10. Representación probabilística de distribuciones bimodales y trimodales indicando las rectas que representan las distribuciones lognormales originales | 46 |

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.

3.1. Caracterización microestructural.

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Figura 3.1.1. Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a una cerámica PTC, que presenta estructura tipo perovskita con deformación tetragonal. | 56 |
| Figura 3.1.2. Espectro de dispersión de energía de rayos X para una cerámica PTC. | 58 |
| Figura 3.1.3. Micrográficas ópticas de las superficies sometidas a un choque térmico de cerámicas PTC. | 59-60 |
| Figura 3.1.4. Micrográficas ópticas de las superficies pulidas de cerámicas PTC | 61-62 |
| Figura 3.1.5. Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de diámetro de grano en cerámicas PTC. | 63-65 |
| Figura 3.1.6. Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de área de poro en cerámicas PTC. | 66-68 |
| Figura 3.1.7. Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a una cerámica PTS, que presenta estructura tipo perovskita con deformación tetragonal. | 72 |
| Figura 3.1.8. Espectro de dispersión de rayos X para una cerámica PTS-A. | 74 |
| Figura 3.1.9. Microestructura de PTS-A1 sint. y HIP-1. | 75 |
| Figura 3.1.10. Microestructura de PTS-A2 sint. y HIP-1. | 76 |
| Figura 3.1.11. Microestructura de PTS-A3 sint. , HIP-1, HIP-2, HIP-3 y HIP-4. | 77-79 |
| Figura 3.1.12. Microestructura de PTS-A4 sint. y HIP-1. | 80 |
| Figura 3.1.13. Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de diámetro de grano en cerámicas PTS-A. | 81-87 |
| Figura 3.1.14. Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de área de poro en cerámicas PTS-A. | 88-93 |
| Figura 3.1.15. Representaciones probabilísticas de las distribuciones de área de poro comparando las cerámicas PTS-A3 sinterizada, HIP-1 y HIP-3, indicando el desplazamiento del Ln de las medianas. | 96 |
| Figura 3.1.16. Representación de los parámetros que describen las microestructuras cerámicas correspondientes a las series PTC y PTS. | 98 |
| Figura 3.1.17. Representación de los parámetros que describen las microestructuras cerámicas correspondientes a la serie PTS-A. | 99 |

3.2. Caracterización ferropiezoeléctrica.

| | | |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Figura 3.2.1. | Permitividad medida a 1 kHz, ϵ_{33}^T , en función del campo de polarización para cerámicas PTC. | 111 |
| Figura 3.2.2. | Tangente de pérdidas dieléctricas medida a 1 kHz en función del campo de polarización para cerámicas PTC. | 112 |
| Figura 3.2.3. | Factor de acoplo electromecánico k_{31} para cerámicas PTC en función del campo de polarización. | 112 |
| Figura 3.2.4. | Constante elástica s_{11}^E en función del campo de polarización para cerámicas PTC. | 113 |
| Figura 3.2.5. | Constante de rigidez c_{33}^D en función del campo de polarización para la cerámica PTC-Y. | 113 |
| Figura 3.2.6. | Micrografías M.E.B. de fracturas frescas de cerámicas PTC. | 115-116 |
| Figura 3.2.7. | Permitividad medida a 1 kHz, ϵ_{33}^T , en función del campo de polarización. | 117 |
| Figura 3.2.8. | Tangente de pérdidas dieléctricas medida a 1 kHz en función del campo de polarización. | 118 |
| Figura 3.2.9. | Factor de acoplo electromecánico planar k_p en función del campo de polarización. | 119 |
| Figura 3.2.10. | Constante elástica s_{11}^E en función del campo de polarización. | 120 |
| Figura 3.2.11. | Constante de rigidez c_{33}^D en función del campo de polarización. | 121 |
| Figura 3.2.12. | Micrografías M.E.B. de fracturas frescas de cerámicas PTS-A | 124-127 |
| Figura 3.2.13. | Variación de ϵ_{33}^T en función de la temperatura para cerámicas PTC. | 129 |
| Figura 3.2.14. | Comportamiento con la temperatura del factor de acoplo electromecánico k_{31} , para cerámicas PTC. | 130 |
| Figura 3.2.15. | Comportamiento con la temperatura de los factores de acoplo electromecánicos k_{31} o k_p para cerámicas de titanato de plomo modificado con samario. | 132 |

IV. CONCLUSIONES.

Figura 4.1 (a). Efecto de la temperatura de sinterización sobre las distribuciones de tamaño de grano de cerámicas de la serie PTC. 141

Figura 4.1 (b). Efecto de la temperatura de sinterización sobre las distribuciones de tamaño de grano de cerámicas de la serie PTS-A. 142

Figura 4.2 (a). Efecto de la temperatura de sinterización sobre las distribuciones de tamaño de poro y del contenido de porosidad de cerámicas de la serie PTC. 143

Figura 4.2 (b). Efecto de la temperatura de sinterización sobre las distribuciones de tamaño de poro y contenido de porosidad de cerámicas de la serie PTS-A. 144

Figura 4.3. Efecto del tratamiento HIP sobre las distribuciones de tamaño de grano de una cerámica de la serie PTS-A sinterizada a 1150°C. . . 147

Figura 4.4. Efecto del tratamiento HIP sobre las distribuciones de tamaño de poro y contenido de porosidad de una cerámica de la serie PTS-A sinterizada a 1150°C. 148

Lista de Tablas

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.

3.1. Caracterización microestructural.

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 3.1.1. Condiciones de sinterización y valores de la distorsión tetragonal para la serie de cerámicas PTC. | 55 |
| Tabla 3.1.2. Resultados del análisis de EDS en cerámicas PTC, comparadas con la composición nominal | 57 |
| Tabla 3.1.3. Valores medios y desviaciones estándar de las distribuciones lognormales de tamaño de grano y área de poro, junto con el tanto por ciento de porosidad en cerámicas PTC. | 69 |
| Tabla 3.1.4. Valores de la distorsión tetragonal para la serie de cerámicas PTS-A. | 71 |
| Tabla 3.1.5. Resultados del análisis de EDS en cerámicas PTS-A, comparadas con la composición nominal. | 73 |
| Tabla 3.1.6. Valores medios y desviaciones estándar de las distribuciones lognormales de diámetro de grano y de área de poro, junto con el tanto por ciento de porosidad en cerámicas PTS-A. | 94 |

3.2. Caracterización ferropiezoeléctrica.

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabla 3.2.1. Parámetros piezoeléctricos, dieléctricos y elásticos a temperatura ambiente de cerámicas PTC relacionados con el modo de resonancia en espesor en discos delgados. | 102 |
| Tabla 3.2.2. Parámetros piezoeléctricos, dieléctricos y elásticos a temperatura ambiente de cerámicas PTC relacionados con los modos planar en discos delgados y longitudinal en paralelepípedos polarizados en espesor. | 103 |
| Tabla 3.2.3. Parámetros piezoeléctricos, dieléctricos y elásticos a temperatura ambiente de cerámicas PTS relacionados con el modo de resonancia en espesor en discos delgados, junto con el campo de ruptura dieléctrica. | 105 |
| Tabla 3.2.4. Parámetros piezoeléctricos, dieléctricos y elásticos a temperatura ambiente de cerámicas PTS relacionados con los modos planar en discos delgados y longitudinal en paralelepípedos polarizados en espesor. | 106 |
| Tabla 3.2.5. Valores máximos de la permitividad ϵ_{33}^T encontrados en la transición ferro-paraeléctrica (Figura 3.2.13), y las temperaturas de Curie correspondientes, para cerámicas PTC. | 129 |

IV. CONCLUSIONES.

Tabla 4.1. Comparación de los valores de la contracción del diámetro en la sinterización y los contenidos de porosidad estimados a partir de las medidas de densidad y los obtenidos por medio de análisis de imagen, para cerámicas PTC. 138

Tabla 4.2. Comparación de los valores de la contracción del diámetro en la sinterización y los contenidos de porosidad estimados a partir de las medidas de densidad y los obtenidos por medio de análisis de imagen para cerámicas PTS-B. 138

I. INTRODUCCIÓN.

1.1. Introducción a las cerámicas ferroeléctricas.

Los materiales objeto del presente estudio son cerámicas ferroeléctricas. El término cerámica incluye todos los policristales inorgánicos no metálicos obtenidos por medio de un proceso de cocción o sinterización. Las cerámicas presentan la ventaja de un proceso de elaboración menos costoso que el de los monocristales, con lo que su uso en el campo de las aplicaciones eléctricas está muy extendido [1]. Dentro del grupo de las cerámicas denominadas eléctricas o electrocerámicas, se encuentran las ferroeléctricas.

Un material ferroeléctrico posee un único eje polar, es decir, una dirección cristalográfica con un sentido definido, reversible por medio de la aplicación de un campo eléctrico externo. Esto da lugar a la aparición de ciclos de histéresis polarización-campo eléctrico como el que se muestra en la Figura 1.1. Como se puede observar gran parte de los términos usados en el campo de la ferroelectricidad son análogos a los del ferromagnetismo, aunque los orígenes de ambos fenómenos son distintos. El ferromagnetismo es consecuencia de la interacción entre dipolos magnéticos, mientras que el origen de la polaridad de los ferroeléctricos reside en su estructura cristalina, más concretamente en el desplazamiento de los centros de carga positiva y negativa por la disposición de los iones en la estructura.

Una condición necesaria de la ferroelectricidad, aunque no suficiente, es la ausencia de centro de simetría en el cristal. Por cumplir esta condición de simetría, todos los ferroeléctricos son a la vez piezoeléctricos. Además, estos materiales presentan características piroeléctricas y electro-ópticas, lo que los hace idóneos en gran cantidad de aplicaciones electrónicas [2].

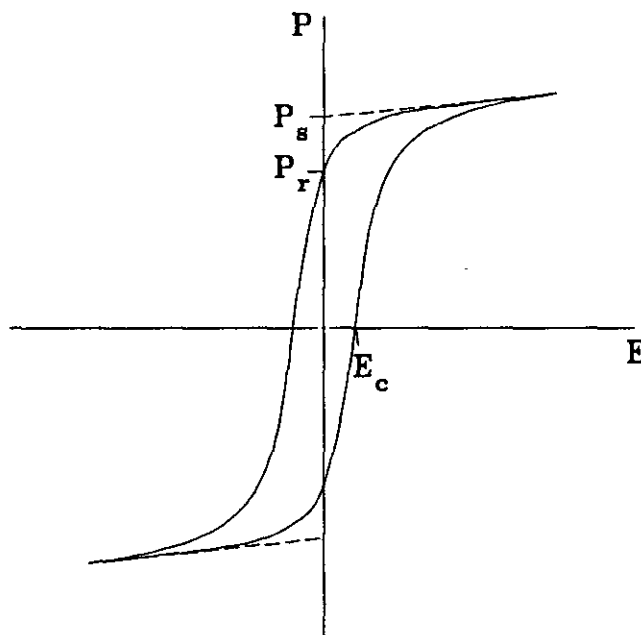


Figura 1.1. Ciclo de histéresis ferroeléctrico, indicando el campo coercitivo, E_c , la polarización remanente, P_r , y de saturación, P_s .

Para permitir que los dipolos eléctricos cambien su dirección, la diferencia en energías entre los estados en cada una de esas dos direcciones debe ser pequeña. Esto, en general, quiere decir que existe un estado no polar un poco menos estable, y que al aumentar la temperatura puede darse en el material una transformación del estado polar, ferroeléctrico, al no polar, paraeléctrico, lo que se denomina transición ferro-paraeléctrica. Por encima de la temperatura de transición, la permitividad relativa obedece la ley de Curie-Weiss:

$$\epsilon - 1 = \frac{C}{T - T_C} \quad (1.1)$$

siendo C y T_C constantes. C es la constante de Curie y T_C la temperatura de Curie. La temperatura a la que se da la transformación se denomina punto de Curie. T_C es sólo una constante obtenida de la fórmula (1.1), que en el caso de transiciones de segundo orden es esencialmente igual al punto de Curie, como es el caso en los materiales que se estudian en este trabajo. La permitividad presenta un máximo en la transición, como muestra la Figura 1.2 que representa la permitividad frente a la temperatura, en las denominadas curvas lambda.

La ausencia de centro de simetría hace que los materiales piezoeléctricos sean intrínsecamente anisótropos, por lo que se recurre a una notación matricial para expresar las ecuaciones piezoeléctricas. Las tensiones y las deformaciones forman matrices de 3x3 elementos, aunque sólo seis de las nueve componentes son independientes. Por tanto, las

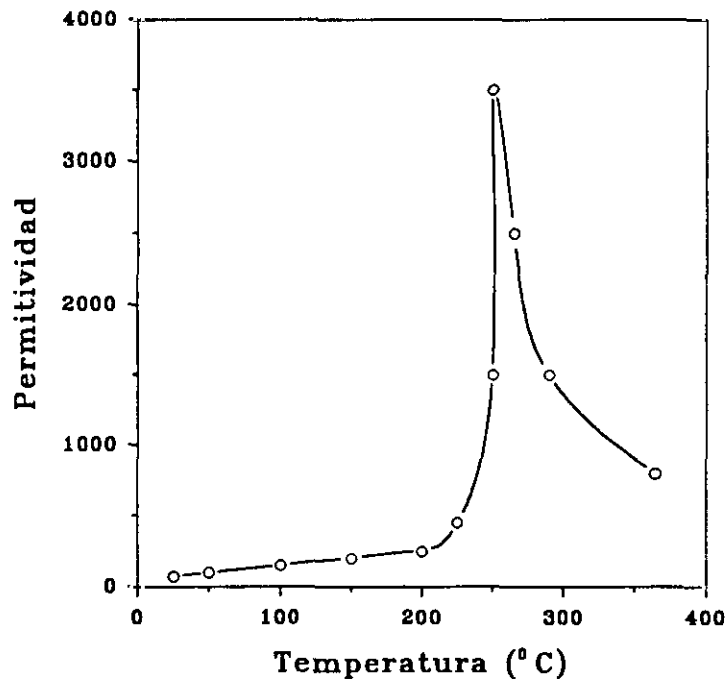


Figura 1.2. Curva de dependencia de la permitividad con la temperatura para un material ferroeléctrico en la transición ferro-paraeléctrica (curva lambda).

tensiones se denotan en notación reducida como T_i y las deformaciones como S_i , con $i = 1, 2, 3$ cuando la tensión o la deformación es paralela, respectivamente al eje x, y, z , y con $i = 4, 5, 6$ para las tensiones y deformaciones en cizalla. El campo y el desplazamiento eléctricos son vectores en el espacio, E_i y D_i , respectivamente.

Las ecuaciones constitutivas o de estado que relacionan estas variables mecánicas y eléctricas se pueden expresar de varias formas [3], dependiendo del estudio que se pretenda hacer. La expresión más comúnmente usada es:

$$\begin{aligned} S_i &= s_{ij}^E \cdot T_j + d_{ij} \cdot E_j \\ D_i &= d_{ij} \cdot T_j + \epsilon_{ij}^T \cdot E_j \end{aligned} \quad (1.2)$$

siendo s_{ij}^E la constante elástica a campo eléctrico constante, ϵ_{ij}^T la permitividad a tensión constante, y d_{ij} la constante piezoeléctrica. Todos estos parámetros se pueden recoger en una matriz, denominada matriz elásto-eléctrica.

Las cerámicas objeto de este estudio son policristales isótropos, compuestos por un conjunto de cristales orientados al azar. Esto da lugar a un momento eléctrico dipolar total nulo, con lo que las cerámicas no presentan propiedades piezoeléctricas a menos que los dipolos puedan ser orientados, como ocurre en las cerámicas ferroeléctricas, con un campo eléctrico, en el proceso denominado polarización. Este proceso persigue la reorientación de los dipolos de cada uno de los granos cerámicos en la dirección más próxima a la del campo eléctrico aplicado permitida por la estructura. Esto confiere a la cerámica polarizada simetría cilíndrica, 6mm, a la que corresponde la siguiente matriz elásto-eléctrica (ecuación 1.3), en que la dirección de aplicación del campo de polarización se hace corresponder con el eje z .

$$\begin{pmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{13} \\ s_{12}^E & s_{11}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{13} \\ s_{13}^E & s_{13}^E & s_{33}^E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 & 0 & 0 & d_{51} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 & d_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{51} & 0 & \epsilon_{11}^T & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{51} & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{11}^T & 0 \\ d_{13} & d_{13} & d_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \epsilon_{33}^T \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \\ E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \\ E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

con $s_{66}^E = 2 \cdot (s_{11}^E - s_{12}^E)$

Las constantes elásticas s_{ij} relacionan las tensiones mecánicas con las deformaciones del material. El superíndice indica la variable que se mantiene constante, ya sea el campo o el

desplazamiento eléctricos. Las constantes que describen la relación inversa se denominan constantes de rigidez, y se denotan como c_{ij} .

Las constantes piezoeléctricas describen las relaciones entre una variable mecánica (tensión o deformación), y una variable eléctrica (campo o deformación eléctricos). En consecuencia, se pueden definir diferentes constantes piezoeléctricas dependiendo de las variables que se relacionen. Una de las más comúnmente usadas es la que se define en la ecuación 1.2, la constante piezoeléctrica d_{ij} .

Al someter una cerámica ferroeléctrica a un campo eléctrico alterno, el material vibra mecánicamente, desarrollando una impedancia que se opone a la aplicación de dicho campo. Al llegar a una determinada frecuencia, denominada de resonancia, la impedancia se hace cero. Las propiedades eléctricas de un vibrador piezoeléctrico dependen de las constantes elásticas, piezoeléctricas y eléctricas de los materiales vibradores. Por lo tanto, los valores para estas constantes pueden ser obtenidos de medidas de resonancia sobre muestras debidamente orientadas y con una determinada geometría, es decir, conocida la ecuación de ondas y las condiciones de contorno correspondientes del modo de vibración.

Entre los parámetros más importantes que definen un material piezoeléctrico se encuentran los factores de acoplo electromecánicos. Estos caracterizan la capacidad de extraer energía mecánica a partir de energía eléctrica, o viceversa, en el entorno de la resonancia. Se definen por medio de la expresión:

$$k^2 = \frac{\text{energía mecánica transformada en eléctrica}}{\text{energía mecánica aportada}} \quad (1.4)$$

Dependiendo de la forma de la muestra y del modo de vibración estudiado se definen distintos factores de acoplo. Así el factor correspondiente a la vibración en la dirección paralela a la de polarización en barras o cilindros polarizados en espesor es k_{33} , y en la dirección perpendicular es k_{31} . En discos delgados se define el factor de acoplo planar, k_p , para las vibraciones en la dirección radial. El factor de acoplo en espesor, k_t , corresponde a la vibración en espesor, paralelamente al campo de polarización en muestras delgadas. Un esquema de los modos de vibración se presenta en la Figura 1.3.

Otro aspecto importante relacionado con los materiales ferroeléctricos es la existencia de dominios, o zonas con polarización neta. Una consecuencia inmediata de la existencia de un vector de polarización espontánea en el cristal es la aparición de carga en la superficie, que a su vez da lugar a un campo de despolarización. La energía asociada con los campos de polarización y despolarización se puede minimizar por un maclado del cristal, produciendo regiones con polarización opuesta, que se denominan dominios 180° . Además, la presencia de tensiones en la red, debidas a las deformaciones producidas en la estructura al pasar del estado paraeléctrico a ferroeléctrico, da lugar a la aparición de dominios cuyos vectores de polarización forman ángulos de 90° . Los granos cerámicos pueden llegar a ser monodominios, pero normalmente presentan en su interior una estructura de dominios. Un esquema simplificado de la distribución de dominios en los granos se muestra en la Figura 1.4.

MODOS DE VIBRACIÓN

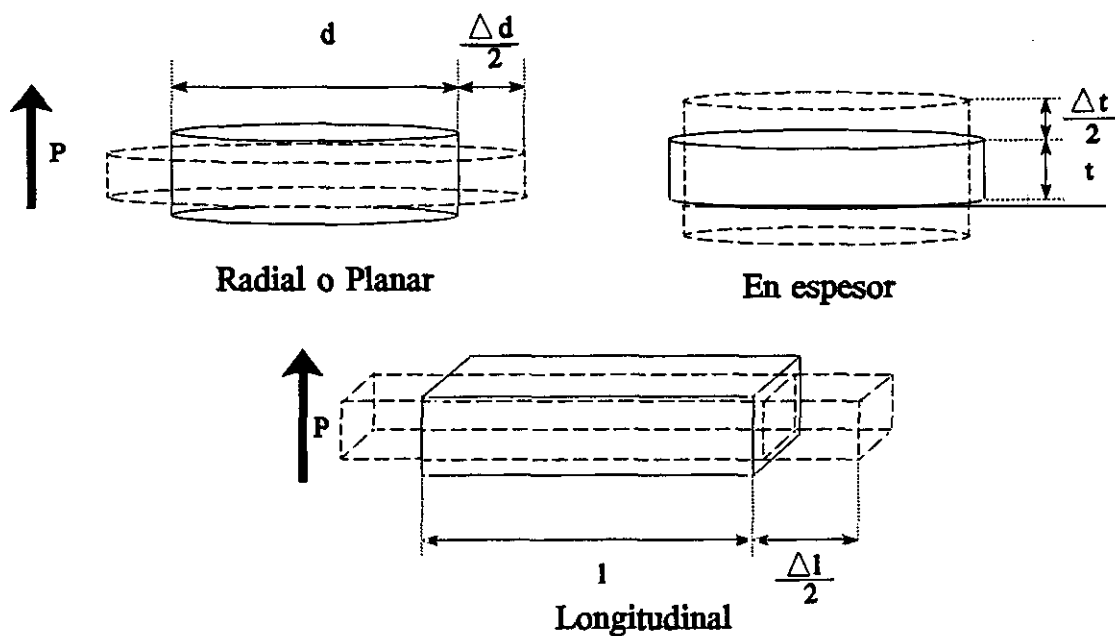


Figura 1.3. Esquema de los modos de vibración.

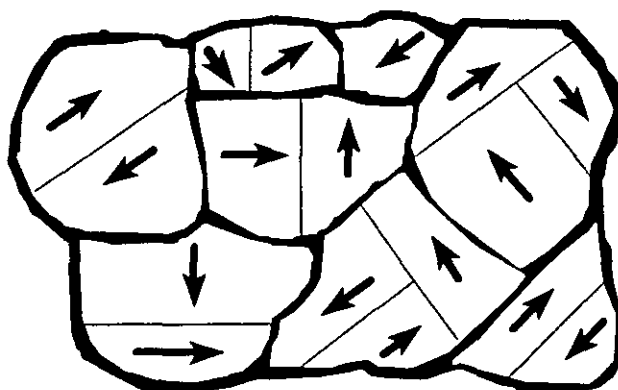


Figura 1.4. Esquema bidimensional de los dominios ferroeléctricos en el interior de los granos de una cerámica.

1.1.1. Titanatos de plomo modificados.

Entre los materiales ferroeléctricos encontramos muchos óxidos dobles, entre los que se encuentra el titanato de plomo. La estructura cristalina de este compuesto es del tipo perovskita [4]. La celda unidad de dicha estructura se puede describir como un cubo con un catión de diámetro mayor, Pb^{2+} (1.20 Å), en las esquinas y otro de diámetro menor, Ti^{4+} (0.68 Å), en el centro, con un anión, O^{2-} (1.32 Å), en el centro de las caras (Figura 1.5). Este es el estado no polar o paraeléctrico de esta estructura. Por debajo de la temperatura de transición la estructura se hace tetragonal, quedando el centro de cargas positivas desplazado con respecto al de cargas negativas, y dando lugar a un dipolo permanente.

Las cerámicas de titanato de plomo puro son difíciles de sinterizar debido a su alta tetragonalidad a temperatura ambiente, esto es, a la relación entre los parámetros de red c y a , que tiene un valor $c/a = 1.064$. Al atravesar la transición ferro-paraeléctrica, en la que la estructura pasa de la forma cúbica a la tetragonal aparecen tensiones internas tan grandes que la cerámica se rompe. Por ello se recurre a la sustitución del Pb por cationes con radio iónico menor, como los de Ca, Sr, Ba o tierras raras.

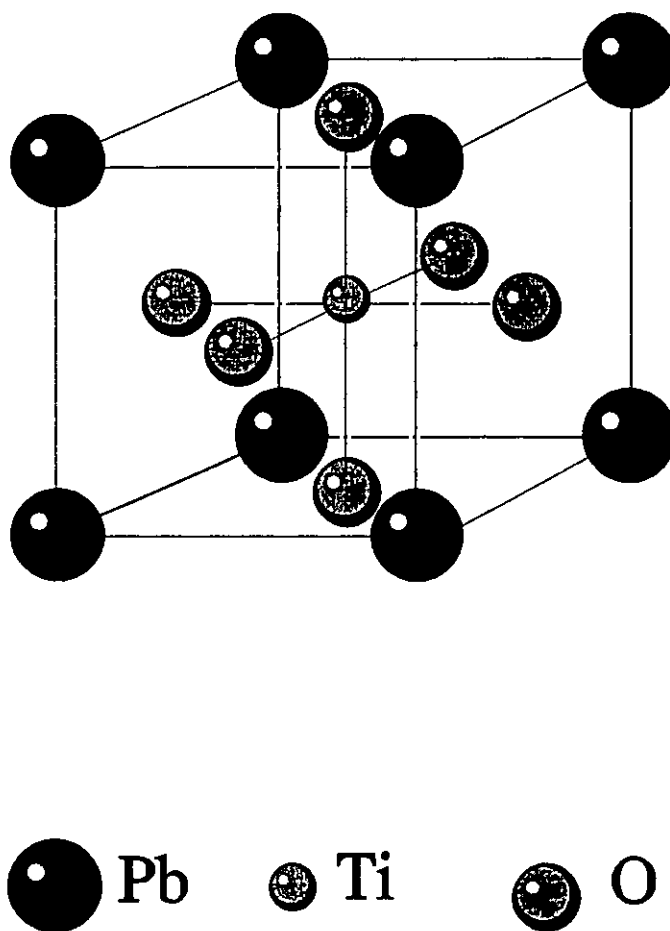


Figura 1.5. Estructura de perovskita correspondiente al titanato de plomo.

Los titanatos de plomo modificados son interesantes para su uso como transductores ultrasónicos, dispositivos de ondas acústicas superficiales y sensores de infrarojo. Se caracterizan por sus valores inusualmente altos del cociente entre los factores de acople electromecánico en espesor y planar, k_t/k_p . Entre ellos los modificados con calcio [5] y samario [6], composiciones en las que se va a basar este estudio, son buenos ejemplos. Para tratar de explicar su elevada anisotropía electromecánica, estos materiales han sido el objeto de un extenso estudio.

Dichos estudios se han basado en el análisis del comportamiento del factor de acople electromecánico planar, de cuya anulación con el campo de polarización se hizo referencia por primera vez en cerámicas de titanato de plomo modificado con calcio [4]. El comportamiento del coeficiente complejo d_{31} en función de la temperatura [7] y la frecuencia [8,9], directamente relacionado con el del factor de acople planar, han sido explicados basándose en la existencia de contribuciones intrínsecas y extrínsecas al efecto piezoeléctrico. El promedio de las características del monocristal nos da las propiedades intrínsecas de la cerámica. En otras composiciones, como titanato de bario, las contribuciones intrínsecas son muy grandes, con lo que las extrínsecas no influyen de manera apreciable el comportamiento de d_{31} , y por tanto del factor de acople electromecánico planar. Pero en los titanatos de plomo modificados ambas contribuciones son similares en magnitud [10].

Parte de las contribuciones extrínsecas es el comportamiento relajacional de los dominios de 90° [11]. Se sabe que la movilidad de las paredes de dominio de 90° está afectada por la microestructura cerámica [12] a través de las tensiones intergranulares que actúan sobre ellas.

Además, trabajos previos han demostrado la existencia de una dependencia clara del comportamiento del factor de acople electromecánico con las condiciones de procesado [10,13]. De todo ello puede concluirse que el conocimiento de la microestructura de los titanatos de plomo modificados es esencial para dar una explicación completa de sus especiales propiedades.

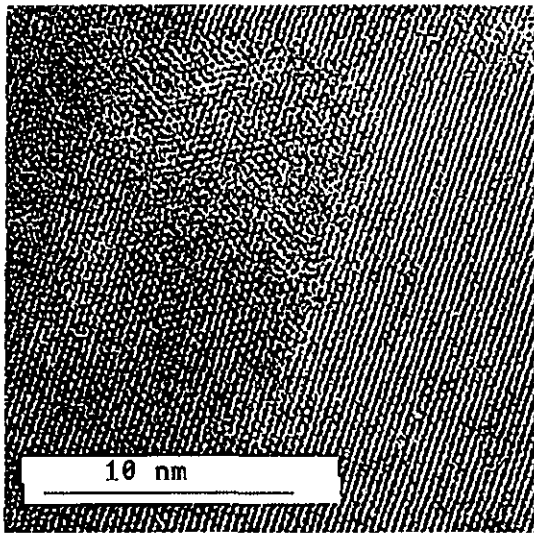
1.2. Estudios microestructurales a escala mesoscópica.

El término microestructura tiene un significado muy amplio, que cubre distintos niveles de aproximación. La mayoría de los estudios realizados en los últimos 30 años se han centrado en la escala atómica o electrónica, por ejemplo el estudio de los defectos en la red cristalina, de los fenómenos en las intercaras o en las superficies de los sólidos, de las superredes, entre otros muchos. Pero la relación entre los fenómenos a nivel atómico y las propiedades macroscópicas no es directa en materiales policristalinos, donde las propiedades quedan determinadas por el conjunto de la microestructura, que viene determinada por las características de los granos que lo componen, la porosidad o las posibles segundas fases. Por tanto, es necesario considerar una escala intermedia, que se puede denominar escala mesoscópica [14]. La Figura 1.6 ilustra este punto, mostrando las escalas macroscópica, mesoscópica y microscópica en el estudio de un policristal. La escala macroscópica se representa por un bloque de material, sobre el que se realiza la medida de los parámetros macroscópicos. Por medio de la microscopía se estudia la estructura de los granos que conforman el material, con tamaños del orden de la micra. Esto es lo que damos en llamar escala mesoscópica, separandola de la escala microscópica, que estudia detalles de la red cristalina, del orden de nm, para lo cual se requieren técnicas como la microscopía de transmisión de alta resolución.

El estudio de la microestructura cerámica a nivel mesoscópico consiste en la determinación de los parámetros característicos de los granos y de la porosidad, así como la identificación y estudio de las segundas fases presentes. Dichos parámetros microestructurales afectan de una manera importante las propiedades eléctricas, dieléctricas, piezoeléctricas, elásticas y mecánicas de las cerámicas eléctricas [15]. En consecuencia, es necesario un conocimiento preciso de la microestructura cerámica para entender completamente sus propiedades.

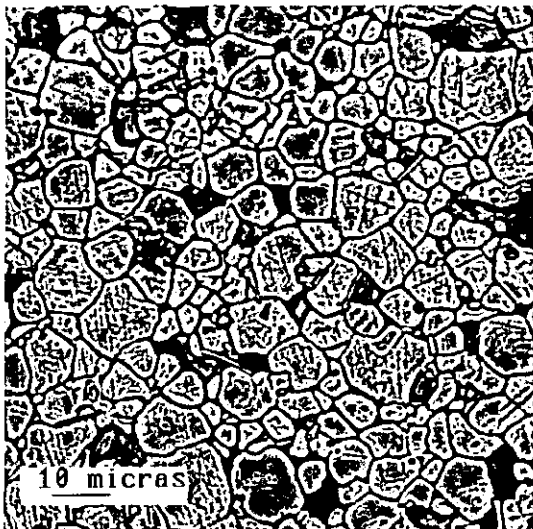
En el caso concreto de las cerámicas de titanato de plomo modificado estudiadas en este trabajo, se explica en el apartado anterior la importancia de obtener información precisa sobre su microestructura para dar una explicación satisfactoria de sus propiedades. Aunque hay algunos ejemplos de estudios microestructurales en estos materiales a escala de alta resolución atómica [16,17], se ha prestado escasa atención al estudio de su microestructura a escala mesoscópica.

La descripción de la microestructura cerámica se puede lograr gracias a la combinación del análisis de imagen con la microscopía, junto con un análisis estadístico completo de las distribuciones de los parámetros obtenidos.



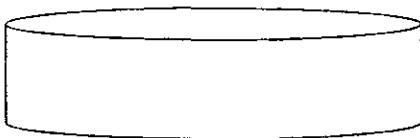
M.E.T. Alta Resolución.

Escala microscópica



M.E.B.

Escala mesoscópica



Escala macroscópica

Figura 1.6. Esquema en el que se muestran ejemplos de las escalas microscópica, mesoscópica y macroscópica en el estudio de un policristal.

1.2.1. Análisis de imagen asistido por ordenador aplicado a la determinación de la microestructura cerámica.

El análisis de imagen consiste en la cuantificación y clasificación de los objetos de interés de una imagen capturada previamente, que en el caso del estudio de la microestructura en materiales provienen de la microscopía, pero que en otras aplicaciones pueden tener orígenes tan dispares como satélites meteorológicos o radiografías médicas [18]. Lo que esta técnica permite es la extracción de la información contenida en las imágenes, que por otro lado son la principal fuente de resultados en microscopía. Parece obligado entonces el uso de la microscopía y el análisis de imagen como técnicas complementarias para el estudio de la microestructura cerámica.

Los procedimientos seguidos en esta técnica han sufrido una gran evolución [19]. Los primeros sistemas usados para el análisis de imagen aplicado al campo de los materiales eran completamente manuales. Entre ellos se encuentran los micrómetros adaptados al ocular de un microscopio, que permiten la medida directa de los objetos de interés. Otros se basan en la comparación de las microestructuras a estudiar con las de muestras patrón. Otra posibilidad es superponer una cuadrícula a una micrografía y, o bien contar los objetos contenidos en un área determinada (métodos planimétricos), o bien contar el número de intersecciones de los objetos con la cuadrícula (métodos de intercepción) [20]. Posteriormente se desarrollaron algunos instrumentos semiautomáticos, como el trazado manual de los contornos de los objetos por medio de una tableta digitalizadora, para luego medir su área con ayuda de un ordenador. Por último aparecieron los sistemas automáticos de análisis de imagen asistidos por ordenador, en los que la intervención del operador es mínima, con lo que se asegura una menor influencia del criterio humano. En realidad, el observador humano se distrae fácilmente de lo que es importante por detalles triviales de la imagen, y tiende a hacer suposiciones que pueden falsear la medida. Las ventajas de los sistemas asistidos por ordenador son que permiten la obtención rápida con una alta precisión de un gran volumen de datos, necesarios para un análisis estadístico fiable, y la capacidad de extraer información específica de las imágenes con mayor exactitud y reproducibilidad que las realizadas manualmente.

Los sistemas de análisis de imagen asistidos por ordenador tratan las imágenes como un conjunto de puntos, cada uno de los cuales corresponde a la intensidad de la imagen en ese punto. Cuando estos puntos, denominados pixels, se ordenan en una matriz dan lugar a una representación digital de la imagen. El proceso que nos lleva a la obtención de la imagen digital se denomina digitalización o adquisición, y es el primer paso en el proceso de análisis de una imagen.

La necesidad de mejorar la visibilidad de las estructuras de interés y la eliminación de los posibles defectos en la imagen, son las razones para realizar un procesado de la imagen en tonos de gris que se pretende analizar. Las operaciones que componen el procesado se pueden clasificar en tres grupos: transformaciones geométricas, transformaciones puntuales de los niveles de gris y las convoluciones y filtros.

Las transformaciones geométricas consisten en la traslación de un pixel a una nueva coordenada, con lo que es posible realizar rotaciones, la corrección de posibles distorsiones, o la ampliación de zonas de interés de la imagen.

La transformación puntual del nivel de gris de cada pixel, sin tener en cuenta los valores de los pixels que lo rodean, son las operaciones de procesado más sencillas. Cuando la transformación de los niveles de gris de la imagen se basa en los valores de los pixels "vecinos", se habla de convolución o filtro de imagen [21].

Ejemplos de las operaciones que se hacen en el procesado de una imagen en tonos de gris se pueden encontrar en la Figura 1.7.

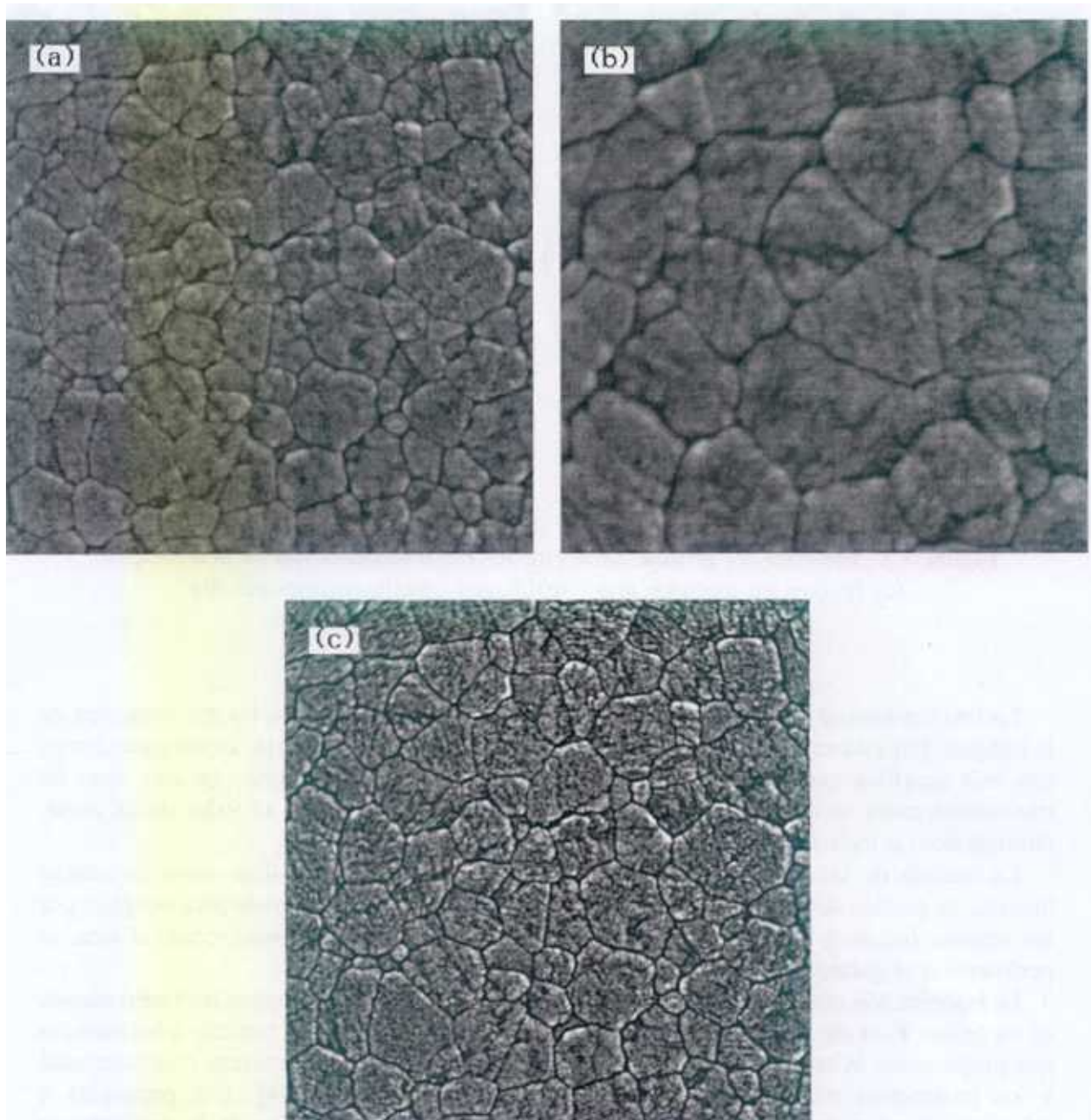


Figura 1.7. Ejemplos del procesado de una imagen en tonos de gris
(a) Imágen original (b) Ampliación de una zona
(c) Filtro que produce un realce de los contornos de los objetos.

Una vez terminado el procesado de la imagen en tonos de gris, se procede a aislar los objetos de interés para su medida, en el proceso denominado segmentación o binarización. Un ejemplo de este proceso se puede ver en la Figura 1.8. La imagen resultante sólo contiene información binaria: blanco para las regiones de interés y negro para el resto.

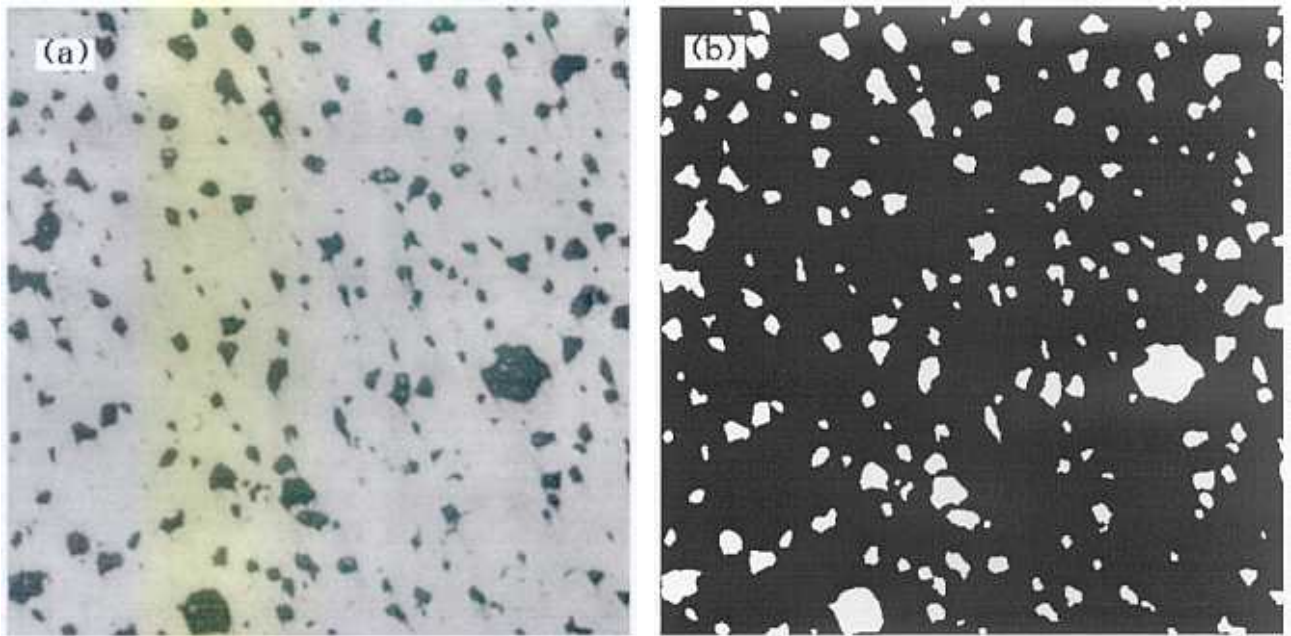


Figura 1.8. Ejemplo del proceso de segmentación o binarización de una imagen.
(a) Imagen en tonos de gris (b) Imagen binaria correspondiente

La imagen binaria puede no describir perfectamente las regiones de interés presentes en la imagen. Por esta razón, se recurre a un procesado de la imagen binaria, cuyas operaciones son más sencillas que en el procesado de una imagen en tonos de gris. En este caso las transformaciones se reducen a pasar de blanco a negro, o viceversa, el valor de un pixel, eliminándolo o incluyéndolo en las regiones de interés.

La medida de los parámetros característicos de los objetos se realiza sobre la imagen binaria. Se pueden determinar el número de objetos y el tanto por ciento de área ocupada por los mismos (medidas de campo), y parámetros individuales de los objetos, como el área, el perímetro o el diámetro.

La información obtenida proviene de secciones o proyecciones de objetos tridimensionales en un plano. Para dar una interpretación de estas medidas es necesario recurrir a las técnicas que proporciona la estereología, que estudia las relaciones entre la estructura tridimensional y los parámetros medidos en imágenes en dos dimensiones [22-24]. Los principios y relaciones fundamentales de esta disciplina se basan en una disciplina de la matemáticas denominada probabilidad geométrica. El ejemplo más simple es la obtención del contenido en volumen de una fase en un material, a partir de la medida del área que ocupa en la superficie de secciones del material tomadas al azar.

El proceso de análisis de imagen, que brevemente se ha introducido en esta sección, supone la obtención de un pequeño conjunto de datos comparado con la gran cantidad de información contenida en una imagen. A partir de una micrografía con 512x512 puntos, cada uno de ellos conteniendo un tono de gris, se obtiene, por medio de la selección de aquellos objetos y parámetros que son importantes, un valor que nos da el contenido de una segunda fase en el material, o una lista de diámetros que nos da la distribución de tamaños, por ejemplo, de los granos que forman un policristal.

El análisis de imagen por métodos automáticos se aplica al estudio de materiales, y concretamente a la determinación de la microestructura cerámica [25,26]. La mayor parte de los estudios se dedican únicamente a la determinación del tamaño de grano [28-30]. Existen también ejemplos de la determinación del tamaño de poro por análisis de imagen [31], aunque es habitual que los estudios sobre el contenido de porosidad en cerámica se realizan por medidas de densidad. Pero en ningún caso se encuentra un estudio conjunto de la porosidad y el tamaño de grano. En el estudio que aquí se plantea se consideran no sólo los valores medios sino también las distribuciones de tamaños tanto de grano como de poro, junto con los valores correspondientes a la porosidad, para describir de una manera completa la microestructura cerámica.

1.2.2. Análisis estadístico de las características de las distribuciones de tamaños de grano o de poro.

Hasta el momento nos hemos centrado en la medida de los parámetros individuales de cada objeto. Tan importante como la obtención de estos valores es el análisis de las distribuciones a las que dan lugar dichos parámetros. Es necesario un análisis refinado de los datos obtenidos en el análisis de imagen para describir con precisión la secuencia de microestructuras estudiadas.

El primer paso es la identificación del tipo de distribución. Las distribuciones gaussianas o normales se presentan para aquellos parámetros que se generan independientemente, por ejemplo, el tamaño de partículas precipitadas a partir de una matriz sobresaturada, que se originan al azar, sin interacciones. Sin embargo, si se estableciera una regla que impusiera, por ejemplo, que la cantidad de materia es fija, el tamaño de partícula no se generaría de una forma independiente. Ninguna partícula puede crecer sin que otras disminuyan de tamaño o desaparezcan. El resultado de esta situación es una distribución asimétrica del tamaño de partícula, que se denomina distribución logarítmico-normal o lognormal. Este es el caso de las distribuciones de tamaño de grano y de poro.

En referencia a este carácter lognormal podemos destacar la importancia del proceso de crecimiento de grano en los policristales, que afecta tanto la forma de la distribución resultante como las propiedades finales del policristal. El crecimiento normal o contínuo se distingue, entre otras características, por la lognormalidad de las distribuciones de tamaños de grano resultantes [32]. En el crecimiento anormal, también llamado recristalización secundaria, un conjunto de granos crecen mucho más rápidamente que sus vecinos. Sólo del análisis de la forma de las distribuciones de tamaño de grano se pueden separar ambos tipos de crecimiento.

Normalmente en los estudios microestructurales no se tiene en cuenta el carácter lognormal de estas distribuciones y se dan los valores medios y desviaciones estándar

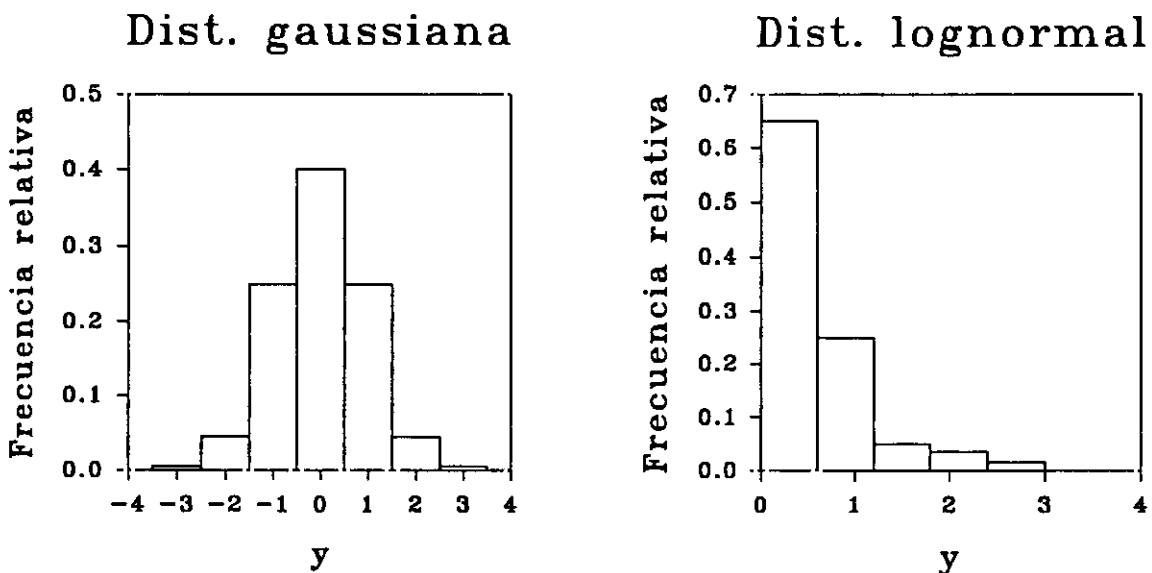


Figura 1.9. Ejemplo de distribuciones gaussianas y lognormal.

obtenidos de las distribuciones gaussianas que mejor se ajustan a los resultados experimentales. Esta aproximación puede enmascarar las relaciones entre las diferentes microestructuras. Por tanto es necesario hacer un estudio estadístico que nos permita calcular los parámetros característicos de las distribuciones lognormales.

En conclusión, para poder revelar detalles de la microestructura es necesario, además de la obtención de los parámetros característicos de los objetos a estudiar, un análisis estadístico completo de los mismos.

1.3. Planteamiento general del trabajo.

En este trabajo se estudia un espectro muy amplio de microestructuras cerámicas, en las que la composición es fija, para que las posibles diferencias encontradas en sus propiedades puedan ser atribuida únicamente a las diferencias microestructurales. Para lograr este objetivo se han preparado cerámicas con distintas condiciones de sinterización, y usando, en algunos casos, el prensado isostático en caliente aplicado sobre cerámicas ya sinterizadas, para reducir su porosidad. Todo esto unido al uso de distintos procesos de síntesis, da lugar a un amplio abanico de microestructuras distribuidas en dos composiciones, titanato de plomo modificados con calcio y con samario.

El estudio de estas microestructuras se lleva a cabo a nivel mesoscópico, ya que es este nivel de aproximación el que proporciona una conexión con las propiedades macroscópicas de una cerámica. En consecuencia, se determinan los parámetros característicos de los granos cerámicos y de la porosidad. Para ello se hace uso de con una técnica tan potente como es el análisis de imagen asistido por ordenador, combinado con las microscopías óptica y electrónica. A esto hay que añadir un análisis estadístico refinado de los datos obtenidos. El resultado es una descripción precisa de la secuencia de microestructuras cerámicas que se están estudiando.

Para determinar las dependencias microestructurales de los parámetros dieléctricos, elásticos y piezoeléctricos, y de sus comportamientos con el campo de polarización y de la temperatura, se utilizan métodos que permiten la medida de dichos parámetros con alta precisión a partir de datos de impedancia en la resonancia.

Todo esto se hace con el objetivo de describir la influencia de cada parámetro microestructural, a escala mesoscópica, en los parámetros dieléctricos, elásticos y piezoeléctricos de cerámicas de titanato de plomo modificado.

Referencias del capítulo 1.

1. A.J. Moulson and J.M. Herbert. "Electroceramics. Materials-properties-applications", 1ª Ed., Chapman and Hall, (1990).
2. L.E. Cross. "Ferroelectric ceramics: tailoring properties for specific applications." en "Ferroelectric ceramics. Tutorial reviews, theory, processing and applications.", Editores N. Setter y E.L. Colla, Monte Verità, (1993).
3. D.A. Berlincourt, D.R. Curran, H. Jaffe. "Piezoelectric and piezomagnetic materials and their function in transducers." en "Physical Acoustics.", Vol .1 Part. A, Editor W.P. Mason, Academic Press, (1964).
4. B. Jaffe, W.R. Cook Jr., H. Jaffe. "Piezoelectric ceramics", Academic Press, (1971).
5. Y. Yamashita, T. Takahashi, S. Yoshida. *Ferroelectrics* 54 [3] (1984), pp. 131-134.
6. H. Takeuchi, S. Jyomura, E. Yamamoto, Y. Ito. *J. Acoust. Soc. Am.* 72 (1982), pp. 1114-..
7. D. Damjanovic, T.R. Gururaja, S.J. Jang, L.E. Cross. *Mat. Lett.* 4 (10) (1986), pp. 414-419.
8. B. Jiménez, J. de Frutos. *Ferroelectrics* 109 (1990), pp. 107-112.
9. J.M. Vicente, B. Jiménez. *Ferroelectrics* 134 (1992), pp. 157-.
10. J.M. Hayes, T.R. Gururaja, L.E. Cross, G.L. Geoffroy. *J. Mat. Sci.* 23 (1988), pp. 2087-92.
11. G. Arlt, H. Dederichs. *Ferroelectrics* 29 (1980), pp. 47-50.
12. G. Krüger. *Ferroelectrics* 11 (1976), pp. 417-422.
13. J. Mendiola, C. Alemany, L. Pardo, B. Jiménez, L. del Olmo, E. Maurer. *J. Mater. Sci.* 22 (1987), pp. 4395-4397
14. S.T. Pantelides. *Physics Today*, September 1992, pp. 67-69.
15. K. Okazaki, H. Igarashi. *Ceramic Microstructure'76*, Ed. R.M. Fulrath, J.A. Pask, Westview Press, (1976), pp. 564-583.
16. T. Yamamoto, M. Saho, K. Okazaki, E. Goo. *Jap. J. Appl. Phys.* 26 (supp. 26-2) (1987), pp. 57-60.
17. D.R. de Villiers, H.K. Schmid. *J. Mat. Sci.* 25 (1990), pp. 3215-20.

18. J.C. Russ. "Computer-assisted microscopy. The measurement and analysis of images." Plenum Press, New York, 3^a Ed. (1992).
19. J. Paul, H.E. Exner. *Pract. Met.* 23 (1986), pp. 277-287.
20. ASTM Designation E112-88. 1992 Annual Book of the American Society for Testing and Materials Standards, Vol. 03.01. (1992), pp. 294-319.
21. R.C. Gonzalez, P. Wintz. "Digital image processing." 2^a Ed., Addison-Wesley (1987).
22. E.E. Underwood. "Quantitative Stereology." Addison-Wesley (1970).
23. R.T. De Hoff, F.N. Rhines. "Quantitative Microscopy." Mc.Graw-Hill, New York (1967).
24. J. Serra. "Image analysis and mathematical morphology." Academic Press (1982).
25. J.C. Oppenheim. *Microstructural Science* 17 (1989), pp. 11-21.
26. J.L. Merchant. *Ceram. Int.* 12 (1986), pp. 67-80.
27. ASTM Designation E 1382-91. 1992 Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards, Vol 03.01. (1992), pp. 994-1017.
28. R. Chinn. *J. Am. Ceram. Soc.* 77 [2] (1994), pp. 589-92.
29. M.A. Schmidt, M.A. Janney, J.R. Mayotte. *Microstructural Science* 18 (1990), pp. 47-61.
30. J. Hefter, A. Hecker, F.M. Mahoney, J.E. Harris. *J. Am. Ceram. Soc.* 76 [6] (1993), pp. 1551-57.
31. L.Y. Chao, D.K. Shetty. *J. Am. Ceram. Soc.* 75 [8] (1992), pp. 2116-24.
32. S.K. Kurtz, F.M. Carpay. *J. Appl. Phys.* 51 (11) (1980), pp. 5725-44.

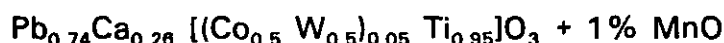
II. MÉTODO EXPERIMENTAL.

2.1. Preparación del material. Caracterización estructural y composicional.

Los materiales cuyo estudio se presenta en esta memoria son cerámicas ferroeléctricas de titanato de plomo modificados, preparados en los laboratorios del Departamento de Materiales Ferroeléctricos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC) y comerciales. A continuación se resume brevemente el proceso de preparación de dichas cerámicas.

2.1.1. Titanatos de plomo modificados con calcio.

Se han preparado con la siguiente composición nominal:



de acuerdo con el proceso esquematizado en la Figura 2.1, en el que se aplica un proceso de reactivación de los mecanismos de síntesis y sinterización [1]. El uso de procesos reactivos en la elaboración de cerámicas tiene como ventajas la reducción de tiempos y temperaturas de síntesis y sinterización y el aumento de la homogeneidad y control estequiométrico del material. Dichos métodos consisten en la potenciación de la reactividad del sistema para facilitar las reacciones de estado sólido que tienen lugar durante el procesado.

En primer lugar se procede a la mezcla de óxidos y carbonatos de alta pureza de los elementos componentes, a los que se incorpora, tras una molienda húmeda, una solución ácida de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Una vez se ha obtenido la mezcla reactiva se procede a su secado y síntesis química. Para ello se somete la mezcla a una cocción a temperaturas entre 750°C y 900°C durante 3 h. Este proceso activa las reacciones de estado sólido entre los productos iniciales para obtener polvo con la composición deseada.

El polvo así obtenido se somete a moldeo cerámico por prensado. El siguiente paso es la sinterización o cocción del polvo prensado, al que se añade un agente mineralizador, F_2Ca , para reactivar la sinterización del sistema. La sinterización tiene por objeto la unión entre granos, reduciendo la porosidad. Las variaciones en la temperatura o en el tiempo de sinterización dan lugar a muestras con diferentes porosidades y tamaños de grano. Con el objeto de estudiar diferentes microestructuras, se prepararon cerámicas variando las condiciones de sinterización, como se muestra en la siguiente Tabla.

| Cerámica PTC | Temperatura de sinterización | Tiempo de sinterización |
|--------------|------------------------------|-------------------------|
| PTC-1 | 1000°C | 3 h |
| PTC-2 | | 5 h |
| PTC-3 | 1050°C | 3 h |
| PTC-4 | | 5 h |
| PTC-5 | 1100°C | 3 h |
| PTC-6 | | 5 h |

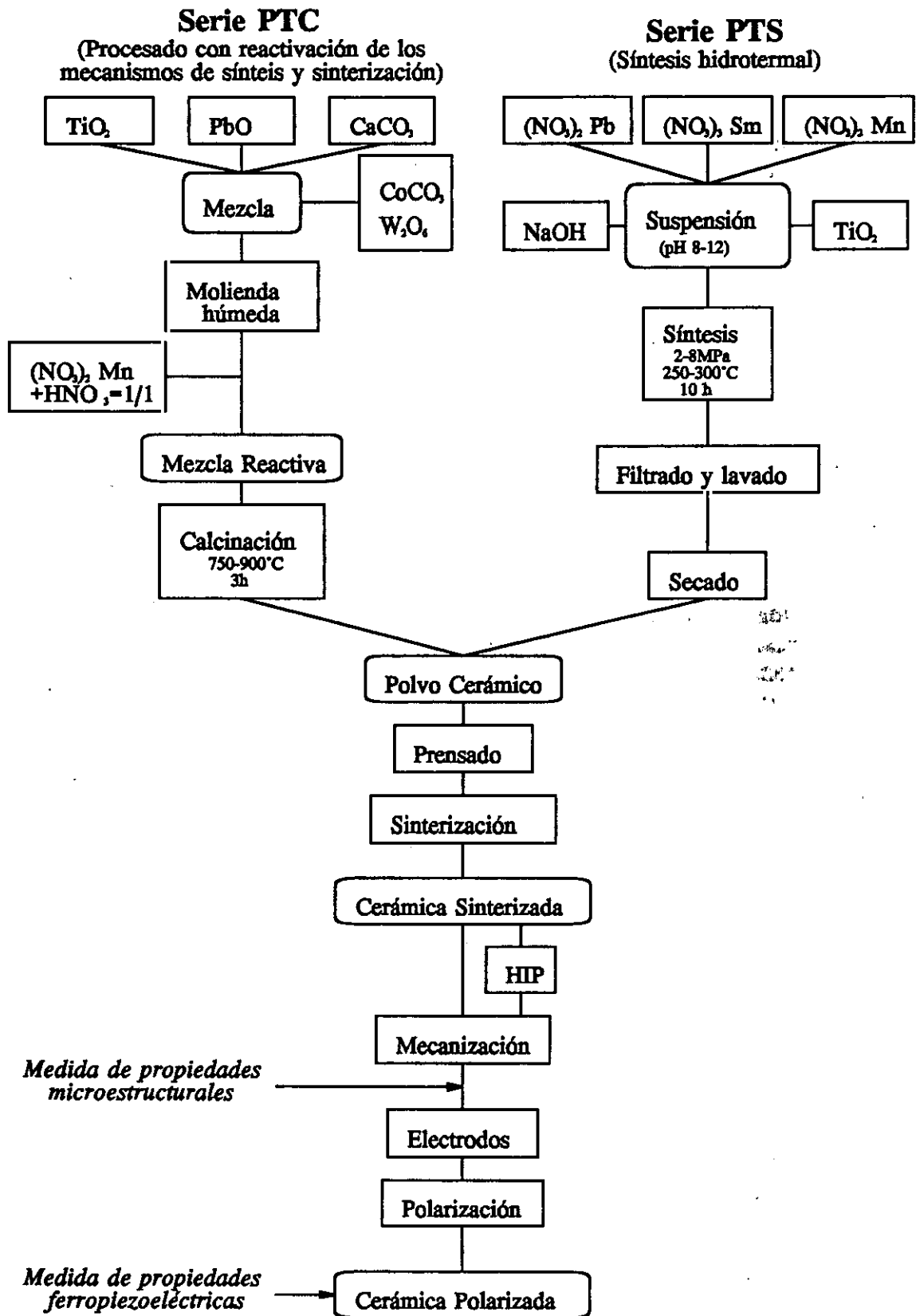
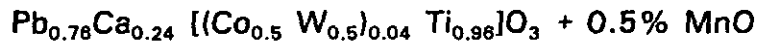


Figura 2.1. Proceso de preparación de las cerámicas de titanato de plomo modificado.

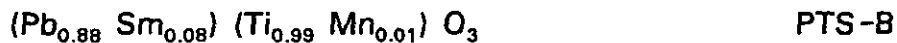
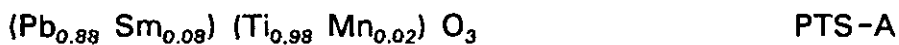
A estas cerámicas de titanato de plomo hemos añadido en este estudio, a efectos comparativos, otra de origen comercial (C-24 Toshiba Co. Ltd., Japón) y de composición similar, que denominaremos PTC-Y, preparada con la siguiente composición nominal:



por medio de mezcla de óxidos según el método seguido por Yamashita et al. [2].

2.1.2. Titanatos de plomo modificados con samario.

Las cerámicas de titanato de plomo modificado con samario son comerciales (Ferroperm Ltd., Dinamarca) y se prepararon de acuerdo con las siguientes composiciones nominales:



por medio de un proceso de síntesis hidrotermal [3], que se esquematiza en la Figura 2.1. La síntesis hidrotermal es una técnica que permite la preparación de polvos de óxidos múltiples de tamaño submicrónico, a partir de los cuales se obtienen cerámicas densificadas con tamaños de grano inferiores a 1 μm .

El primer paso en la preparación de estas cerámicas es la disolución en agua desionizada de nitratos de plomo, samario y manganeso, que se añade a una suspensión de polvo de óxido de titanio. El valor del pH, que debe estar entre 8 y 12, se ajusta usando una disolución de NaOH. La suspensión obtenida es sometida a un tratamiento en autoclave a temperaturas entre 250°C y 300°C durante 10 h, con presiones entre 2 y 8 MPa. El polvo resultante, ya de la composición deseada, es filtrado y lavado repetidamente para eliminar los iones de nitrato y sodio.

El resto del proceso es igual al que se sigue en los titanatos de plomo modificados con calcio: prensado y sinterización. El cuadro siguiente muestra las diferentes condiciones de sinterización usadas en la obtención de estas cerámicas.

| Cerámica PTS | Temperatura de sinterización | Tiempo de sinterización |
|--------------|------------------------------|-------------------------|
| PTS-A1 | 1100°C | 2 h |
| PTS-A2 | 1100°C | 10 h |
| PTS-A3 | 1150°C | 2 h |
| PTS-A4 | 1200°C | 2 h |
| PTS-B1 | 1050°C | 3 h |
| PTS-B2 | 1100°C | 3 h |
| PTS-B3 | 1150°C | 2 h |
| PTS-B4 | 1150°C | 3 h |
| PTS-B5 | 1200°C | 2 h |

La serie PTS-A fue preparada a escala industrial con mezclado y prensado automático, con unas dimensiones de pastilla de 10 mm de diámetro y un espesor de aproximadamente 1 mm, y sinterizado en hornos de gran capacidad. Las cerámicas de la serie PTS-B, en cambio, fueron elaboradas a escala de laboratorio, por medio de mezclado y prensado manual, con unas dimensiones de pastilla de 15 mm de diámetro y un espesor de 4 mm, y usando un horno de menor capacidad.

Las propiedades piezoeléctricas de las cerámicas se ven afectadas por la porosidad, y para ciertas aplicaciones es aconsejable que las cerámicas tengan densificaciones cercanas al 100%. El prensado isostático en caliente (Hot Isostatic Pressing, HIP) aplicado sobre cerámicas sinterizadas produce una importante reducción de la porosidad. Para estudiar el efecto de este tratamiento sobre la microestructura y las propiedades piezoeléctricas, las cerámicas PTS-A sinterizadas fueron sometidas a un proceso de prensado isostático en caliente a 1000°C con una presión de 200 MPa durante 1 h (HIP-1) sin encapsulación. La atmósfera era una mezcla de 20% O₂ y 80% Ar. Los ritmos de calentamiento y enfriamiento fueron de 600°C/h. Para examinar el efecto de la temperatura y el tiempo de HIP, se sometieron muestras sinterizadas a 1150°C durante 2 h a un prensado isostático en caliente a 1100°C (HIP-3) y 1200°C (HIP-4) durante 1 h, y a 1000°C durante 10 h (HIP-2). El resto de las condiciones fueron las mismas que para HIP-1. En resumen, las temperaturas y tiempos de los procesos HIP utilizados fueron:

| Proceso HIP | Temperatura de HIP | Tiempo de HIP |
|-------------|--------------------|---------------|
| HIP-1 | 1000°C | 1 h |
| HIP-2 | 1000°C | 16 h |
| HIP-3 | 1100°C | 1 h |
| HIP-4 | 1200°C | 1 h |

2.1.3. Caracterización de la estructura y composición final de las cerámicas sinterizadas.

Una vez obtenidas las cerámicas se procede a su análisis estructural y composicional. Para realizar estos análisis se usa la difracción de rayos X (DRX) y la espectroscopía cuantitativa de dispersión de energía de rayos X (Energy Dispersion Spectroscopy, EDS).

Los diagramas de difracción de las cerámicas sinterizadas se han obtenido en un difractómetro de polvo automático Siemens D-500 con radiación de Cu K α y filtro de Ni. La técnica de difracción de rayos X nos da información de la estructura cristalina y de las fases componentes del material. Los parámetros c y a de la celda unidad se calculan mediante un ajuste por mínimos cuadrados de los obtenidos para los picos de difracción contenidos en el intervalo de 20 a 60 $^{\circ}2\theta$, lo que permite una precisión de ± 0.001 Å en los parámetros de la red. El cociente de dichos parámetros, c/a , describe la distorsión tetragonal de la red.

La microscopía electrónica analítica o microanálisis permite obtener información composicional del material combinando la microscopía electrónica, tanto de barrido como de transmisión, con otras técnicas analíticas. En este estudio se ha usado la espectroscopía cuantitativa de dispersión de energía de rayos X (EDS). Los espectros se han obtenido en un microscopio de barrido ISI SX-30 que lleva incorporado un equipo EDS LINK QX2000 con un detector de Si-Li con ventana de Be. El análisis cuantitativo de los espectros se ha realizado basándose en la medida sobre patrones reales de los elementos componentes. Tras las correcciones de los efectos de absorción y fluorescencia, se obtiene información de la composición de las cerámicas sinterizadas. La precisión de la medida depende, entre otros factores, del número de cuentas contenido en los picos analizados. Los errores van desde 0.2% en la determinación del contenido de Ti, hasta 20-30% en la del contenido de W, que es un elemento minoritario y no presenta picos importantes. Para minimizar los errores se realizan dos espectros distintos en cada una de las muestras, y se usan los valores medios. Se estima que los errores en las relaciones entre elementos, que se muestran en las tablas de resultados, son aproximadamente 5%.

2.2. Caracterización microestructural.

El estudio de la microestructura cerámica se realiza mediante la combinación de la microscopía electrónica de barrido (M.E.B.) y la microscopía óptica con el análisis de imagen asistido por ordenador.

El estudio de la microestructura a nivel mesoscópico consiste en la identificación de las fases presentes, sus cantidades relativas y las características de cada una de ellas, tales como tamaño, forma y orientación. En los materiales cerámicos para describir la microestructura a este nivel es necesario la caracterización de los granos de la cerámica, la porosidad y, si las hubiese, de las posibles segundas fases. En este estudio nos vamos a centrar en los parámetros que tienen mayor influencia en las propiedades ferropiezoeléctricas de las cerámicas, en ausencia de segundas fases: el contenido de porosidad, la distribución de tamaños de poro y la distribución de tamaños de grano.

Para el estudio de la porosidad se analizan imágenes de superficies pulidas finamente. El proceso de preparación de las superficies es importante, ya que puede enmascarar la microestructura real del material. Así, como consecuencia únicamente del pulido pueden aparecer huellas dejadas por partículas más blandas arrancadas durante el pulido, denominados "pull-outs", o "colas de cometa" en los bordes de los poros, debidas al uso de una única dirección de pulido. Todos estos efectos se pueden eliminar por medio de la elección de un proceso de preparación adecuado, que depende de la dureza y la ductilidad de la muestra. Teniendo en cuenta todos estos factores, el pulido fino de las cerámicas se realiza usando como abrasivo suspensiones de alumina de tamaños de partícula cada vez menores. Se realizan tres pasos con tamaños de 5, 0.3 y 0.05 μm . Cuando ya no se producen cambios en el aspecto de la superficie, se comienza con el paso siguiente. De esta manera se obtiene una superficie fiable para la medida de la microestructura. Para la determinación del tamaño de grano, las muestras pulidas se someten a un choque térmico desde 1000°C hasta temperatura ambiente. El resultado es una superficie en la que quedan marcadas las fronteras de grano. Todas las superficies se metalizan con oro o carbono para poder observarlas mediante microscopía electrónica.

2.2.1. Sistema de análisis de imagen asistido por ordenador.

El sistema de análisis de imagen asistido por ordenador que se ha utilizado para obtener los resultados de esta memoria está compuesto básicamente por:

-Ordenador PC equipado con software para el análisis de imagen basado en el sistema IMCO10-KAT386 (Kontron Elektronik GmbH, 1990).

-Tarjeta de conversión analógico-digital capaz de analizar hasta 12 imágenes de 512 x 512 pixels.

-Monitor de alta resolución para la visualización de las imágenes.

-Cámara de video Burle TC350, conectada a un microscopio metalográfico.

-Explorador de imágenes (Scanner) en color SHARP JX-600.

-Tableta digitalizadora, que permite el proceso interactivo sobre la imagen.

En la Figura 2.2 se recoge un esquema del sistema de análisis de imagen utilizado.

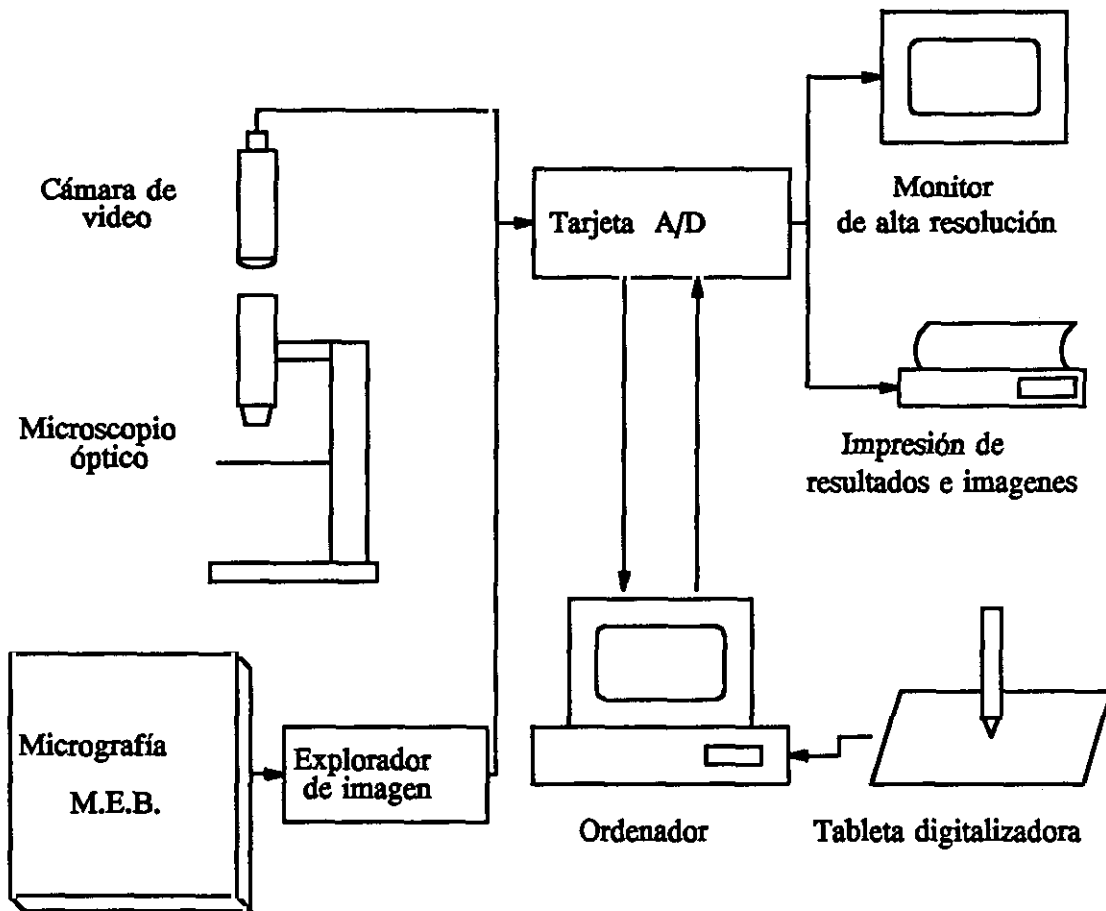


Figura 2.2. Esquema del equipo de análisis de imagen.

Las imágenes de la microestructura de las muestras se obtienen por medio de un microscopio metalográfico Leitz Laborlux 12 ME S/ST y un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo HITACHI S800, que produce imágenes de electrones secundarios.

2.2.2. Proceso general de análisis de una imagen.

El proceso general de análisis de una imagen queda resumido en la Figura 2.3 [4-6].

La primera etapa en el proceso de análisis es la **captura o digitalización de la imagen**. Esto supone la conversión en una señal electrónica adecuada para el proceso digital. La captación de la imagen se puede realizar por medio de un explorador de imágenes, en el caso de que se estudien micrografías, o de una cámara de vídeo, que capta directamente imágenes provenientes del microscopio óptico al que está conectada. La tarjeta de conversión analógico-digital se encarga de producir una imagen digital compuesta por una matriz de elementos cuadrados, denominados pixels, cada uno de los cuales contiene un tono de gris.

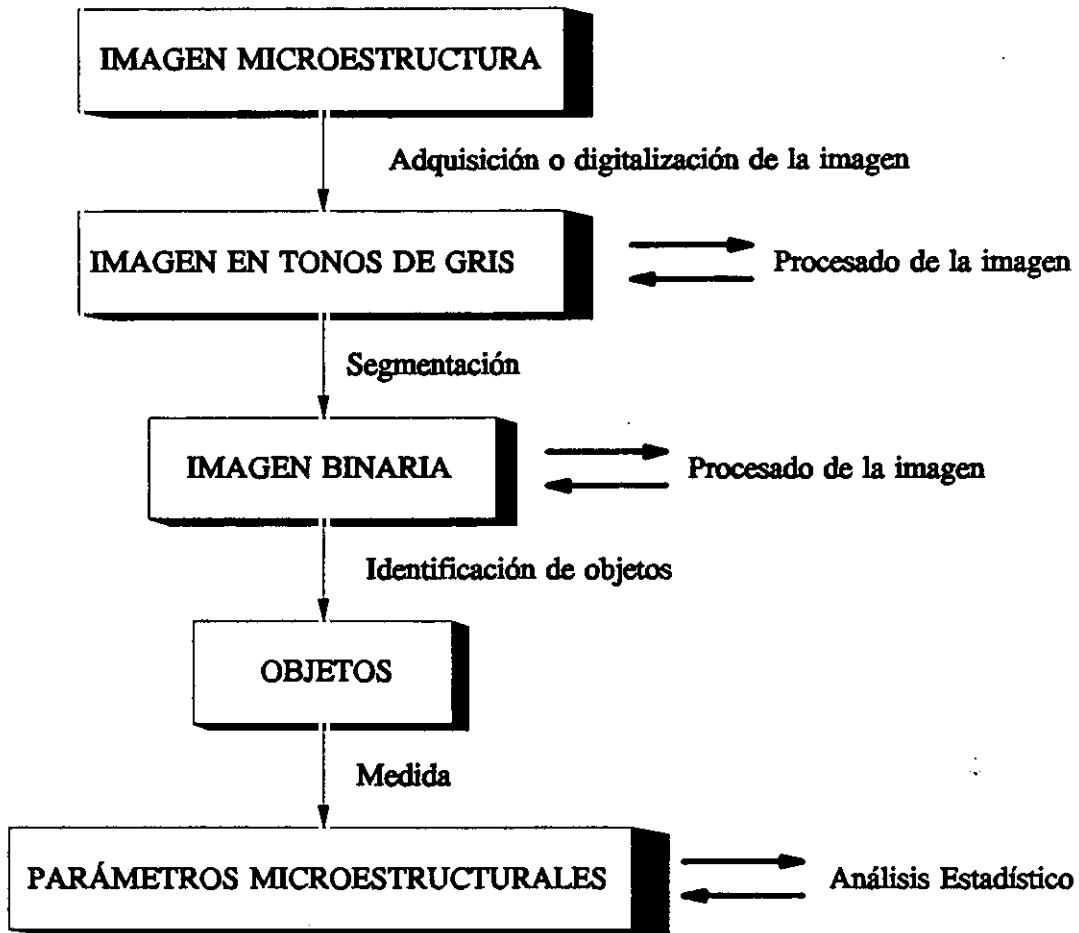


Figura 2.3. Esquema del proceso general de análisis de una imagen.

La imagen en tonos de gris obtenida tras el proceso de digitalización puede no ser óptima para su análisis. Se requiere un **procesado de la imagen en tonos de gris** para mejorar la calidad de la misma y resaltar los objetos de interés, poros o granos en el estudio que nos ocupa. Las operaciones que componen este procesado se pueden clasificar en transformaciones geométricas, transformaciones puntuales de los niveles de gris, y convoluciones y filtros.

Las transformaciones geométricas son traslaciones de los pixels en la matriz que forma la imagen. Algunos ejemplos de este tipo de transformaciones son las rotaciones o la ampliación de zonas de interés de la imagen.

La transformación puntual de niveles de gris no tiene en cuenta los valores de los pixels cercanos, en contraposición con los filtros y convoluciones. Entre estas transformaciones puntuales se encuentra por ejemplo, el escalado, en el que los niveles de gris incluidos entre ciertos umbrales de entrada son transformados linealmente de modo que pasen a ocupar el rango definido por los umbrales de salida. Otras transformaciones interesantes de este tipo son la normalización, que refuerza el contraste de la imagen mediante la expansión lineal de los actuales niveles de gris en una escala completa del blanco al negro, o la linearización que realiza la misma operación, sólo que la distribución de niveles de gris de la imagen resultante ahora es uniforme.

Los filtros y convoluciones, en cambio, producen una transformación de los niveles de gris basándose en los valores de los pixels "vecinos". En este caso, por ejemplo, el nivel de gris que se asigna a un pixel es el promedio de los ocho que lo rodean (considerando un pixel cuadrado). Ejemplos de este tipo de transformaciones son el gradiente, paso bajo o el laplaciano [7].

Por medio del procesado de la imagen en tonos de gris se facilita el siguiente paso que consiste en la separación entre las regiones de interés y el resto de la imagen.

Una vez se tiene una imagen óptima en tonos de gris, el siguiente paso es la **segmentación** o conversión a una imagen binaria. Esta operación separa las regiones de interés del resto de la imagen. La segmentación se realiza por medio de la selección manual de umbrales de tonos de gris, con lo que las tonalidades que se encuentren entre ciertos niveles se convertirán en blanco (regiones de interés) y el resto en negro (fondo). Aunque este es el método más común, existen otros, como la determinación de los contornos de los objetos a partir de las regiones que presentan cambios bruscos de tonos de gris o la agrupación de pixels vecinos con un criterio determinado, de manera que el resultado sea la obtención de las regiones de interés.

En la mayoría de los casos se requiere un **procesado de la imagen binaria** resultante del paso anterior. Las operaciones son más sencillas que en el procesado de una imagen en tonos de gris, ya que en este las transformaciones se reducen a pasar de blanco a negro, o viceversa, el valor de un pixel, eliminándolo o incluyéndolo en las regiones de interés. Algunos ejemplos de las operaciones que se llevan a cabo son la erosión, o eliminación de una capa exterior de los pixels que definen el objeto; la dilatación, que es la operación inversa a la erosión; el relleno, que consiste en la incorporación de pixels en aquellas regiones contenidas en el interior de los objetos; la eliminación de aquellos objetos no interesantes por su tamaño o forma por medio de una criba, y otras muchas. En algunas ocasiones hay que recurrir a la edición manual para terminar el procesado de la imagen binaria.

El paso previo a la medida es la **identificación de objetos**, es decir, la asociación de los pixels en cada una de las regiones individuales consideradas de interés en la imagen. Tras el calibrado de la imagen, proceso que asocia a cada pixel las dimensiones reales correspondientes a la ampliación de la imagen en estudio, se puede comenzar con el proceso de medida.

Las medidas que puede realizar un sistema de análisis de imagen se dividen en **medidas de campo** y **medidas de los parámetros individuales de los objetos**. Las primeras comprenden el contaje de objetos o el cálculo del tanto por ciento de imagen que es considerado de interés. Para realizar estas medidas no es necesario haber realizado el paso de identificación de objetos. El área, el perímetro, diámetros de Feret o factores de forma son algunos de los parámetros que se obtienen de la medida en cada objeto. El estudio de sus distribuciones completan la descripción cuantitativa de la imagen.

El proceso que se acaba de describir es el proceso general que se sigue en el análisis de una imagen. Para cada tipo de imágenes hay que diseñar una secuencia de operaciones, es decir, una combinación de los filtros o transformaciones disponibles que conduzcan al

tratamiento más adecuado y sencillo de esa imagen en concreto, sin dar lugar a pérdidas de información interesante contenida en la misma. En este trabajo se hace el análisis de tres tipos diferentes de imágenes. Para la medida del tamaño de grano se usan micrografías de M.E.B. e imágenes de microscopía óptica, que como veremos presentan características diferentes. El estudio de la porosidad se hace por medio del análisis de imágenes de las superficies pulidas obtenidas por microscopía óptica. Para cada uno de estos tipos de imágenes se ha diseñado un proceso de análisis, los cuales se describen a continuación.

2.2.3. Aplicación del proceso de análisis de imagen a la medida del tamaño de grano.

Las imágenes de las superficies pulidas y sometidas a un choque térmico para marcar las fronteras de grano han sido obtenidas por medio de la microscopía óptica y la microscopía electrónica. Como se va a mostrar a continuación, el tratamiento de las imágenes procedentes de la microscopía óptica es menos laborioso que el de las micrografías M.E.B. . A pesar de ello, y debido a las limitaciones de la microscopía óptica, hay que recurrir a la microscopía electrónica en las cerámicas de la serie PTS, que presentan tamaños de grano inferiores a $1\ \mu\text{m}$, fuera de los límites de resolución de la microscopía óptica, y en la cerámica PTC-Y, cuyos bordes de grano presentan una mayor definición en las micrografías M.E.B. . El estudio de tamaños de grano en el resto de las cerámicas, PTC-1 a -6, se hace sobre imágenes de microscopía óptica.

Los pasos seguidos en el tratamiento de las imágenes obtenidas por medio de microscopía óptica y captadas directamente a través de una cámara de video, se muestran en la Figura 2.4. La primera imagen que se muestra (Figura 2.4(a)) es una micrografía óptica de la superficie de una cerámica PTC, mostrando el tamaño de grano del material. Esta imagen no es la óptima para obtener a partir de ella la imagen binaria, así que se somete dicha imagen en tonos de gris a un procesado.

Dicho procesado de la imagen comienza con la corrección de la iluminación, mediante el proceso denominado "shading". Se toma como referencia una imagen que contenga la información referente a las condiciones de iluminación, que se obtiene por medio de la aplicación de un filtro paso bajo, con una matriz de aproximadamente 175×175 elementos. Una vez corregidos los posibles defectos de iluminación, se somete la imagen a un realce de contornos. Esta función consiste en sumar parcialmente a la imagen original una imagen filtrada (filtro de paso alto), de tal manera que podemos elegir la fracción de imagen original que va a formar parte de la imagen resultante. En este caso dicha fracción es de $1/16$. El resultado es la Figura 2.4(b), con un alto contraste de los contornos de los objetos, en este caso los granos.

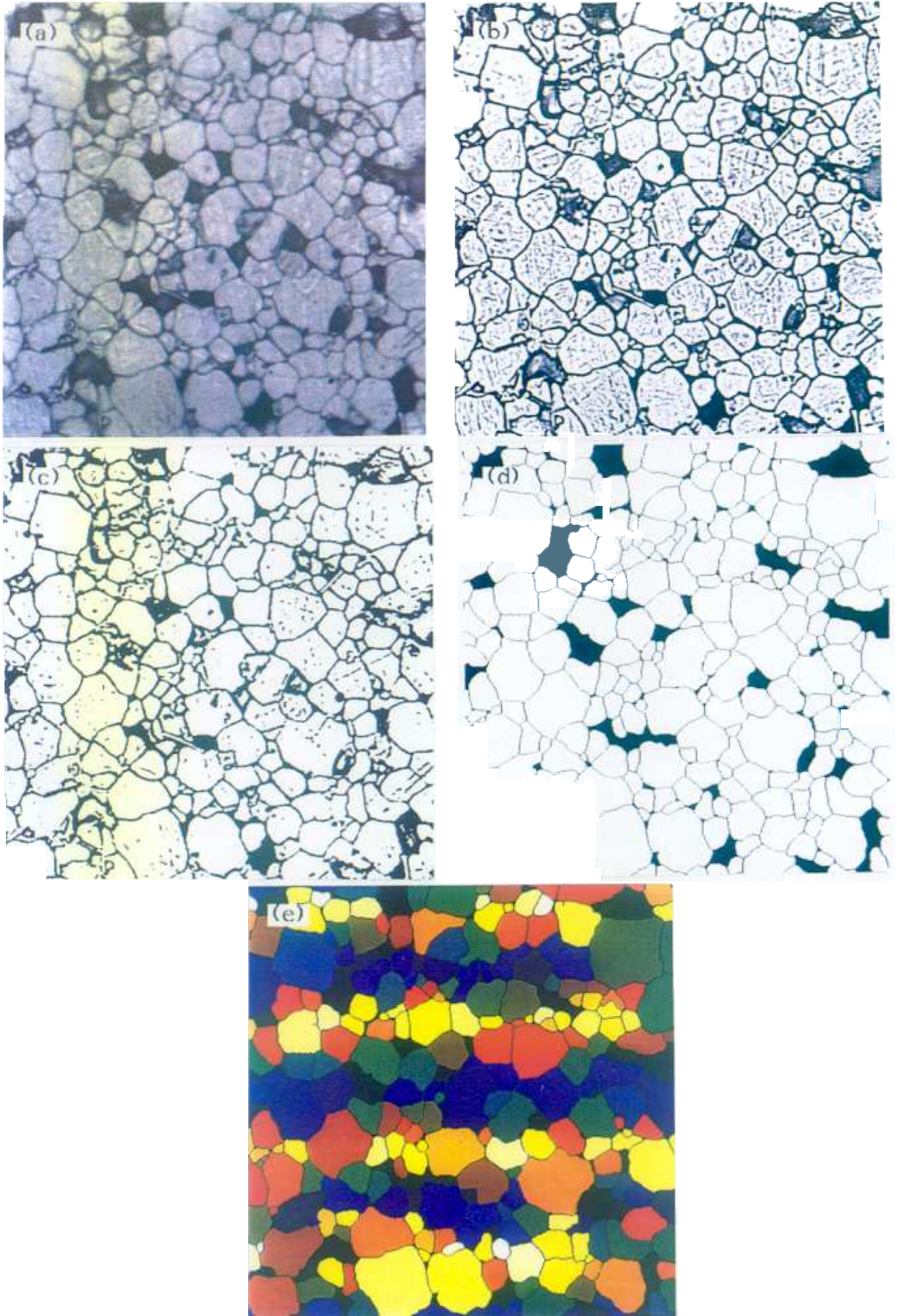


Figura 2.4. Ejemplo del tratamiento de imágenes de grano obtenidas por medio de microscopía óptica.

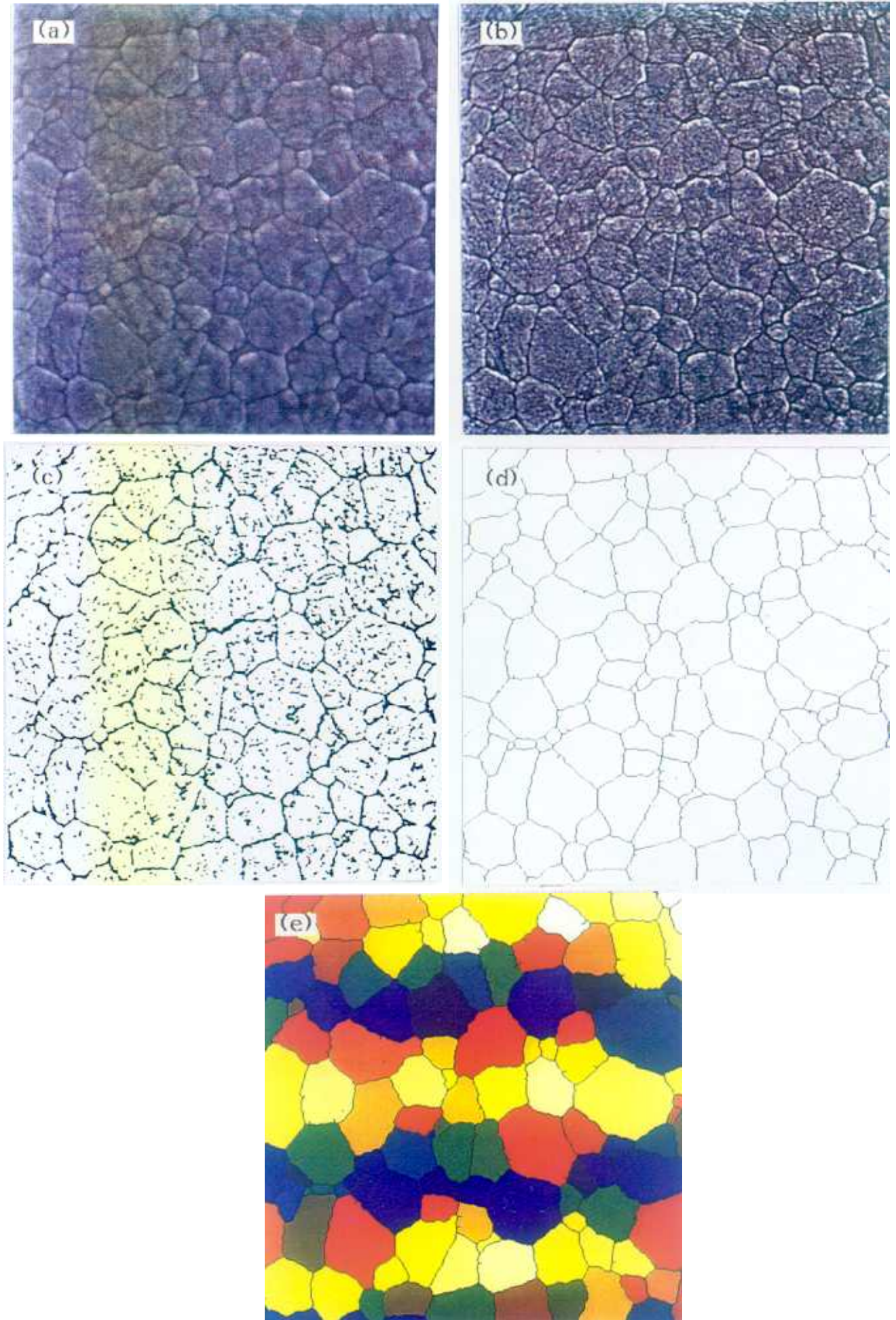


Figura 2.5. Ejemplo del tratamiento de imágenes de grano obtenidas por medio de microscopía electrónica.

Sobre esta imagen se realiza la segmentación, obteniéndose la imagen binaria, Figura 2.4(c). En dicha imagen los objetos de interés, los granos, están en blanco y el fondo, las fronteras y la porosidad, en negro. Los contornos que definen los granos no están conectados totalmente, por lo que se recurre a un cerrado automático de los objetos, por medio de una dilatación de los contornos seguida de una erosión. Este proceso no es suficiente para cerrar todas las estructuras, con lo que se tiene que recurrir a la edición manual a través de la tableta digitalizadora. Se puede facilitar este proceso teniendo como referencia la imagen en tonos de gris sumada a la imagen binaria. De esta comparación se puede también extraer información de las zonas de porosidad que han quedado incluidas en la imagen como granos, y por medio de una selección interactiva, eliminarlas. Al fijar los umbrales de tonos de gris para construir la imagen binaria, algunos detalles del relieve en el interior de los granos pasan también a la imagen binaria. Para eliminarlos se procede a un relleno automático de los objetos. El último paso es esqueletizar las fronteras, es decir, reducirlas al mínimo, ya que su única función es definir el contorno del objeto. La imagen resultante del procesado de la imagen binaria es la Figura 2.4(d), con los granos claramente separados. En esta imagen se procede a la identificación y medida de los granos de la cerámica.

El parámetro elegido aquí para describir el tamaño de grano es el diámetro del círculo equivalente $G = (4 \cdot \text{Area} / \pi)^{1/2}$. Se elige este parámetro debido a que los granos no presentan en su crecimiento ninguna dirección privilegiada. Se miden del orden de 1000 granos para cada muestra para obtener distribuciones estadísticamente fiables.

El análisis de micrografías M.E.B. de grano presenta algunas diferencias respecto al proceso descrito para imágenes de microscopía óptica. La Figura 2.5 muestra los pasos correspondientes al procesado de una micrografía M.E.B. de una cerámica PTS (Figura 2.5(b)), que se ha digitalizado por medio del explorador de imágenes. Comparada con la imagen obtenida a través del microscopio óptico, la micrografía M.E.B. muestra con mayor detalle el relieve en el interior de los granos, que se confunde con las fronteras de los mismos. Esto va dar lugar a una imagen binaria más complicada que en el caso anterior. El procesado de la imagen en tonos de gris se hace de forma idéntica a la seguida con las imágenes de microscopía óptica, adaptando los parámetros a las características de iluminación y contraste de la micrografía. Debido al mayor contraste de los detalles en el interior de los granos, el realce de contornos es más suave, es decir con una mayor fracción de la imagen original formando parte de la imagen resultante que en el caso anterior. El resultado se muestra en la Figura 2.5(b). A continuación se procede a la segmentación y la Figura 2.5(c) muestra la imagen binaria resultante. Como se preveía, esta imagen requiere un procesado más laborioso que la imagen binaria obtenida a partir de una imagen de microscopía óptica, pero las operaciones a seguir son prácticamente las mismas. La Figura 2.5(d) es el final del procesado de la imagen binaria.

2.2.4. Aplicación del proceso de análisis de imagen a la medida de la porosidad y de las segundas fases presentes en el material.

La medida de la porosidad se lleva a cabo sobre imágenes de las superficies pulidas de la muestras, obtenidas mediante microscopía óptica. Estas imágenes se captan directamente por medio de una cámara de video. La Figura 2.6 resume los pasos del tratamiento de este tipo de imágenes. La Figura 2.6(a) es una micrografía óptica de una cerámica PTC.

El procesado de la imagen en tonos de gris comprende la corrección de los posibles defectos de iluminación y un realce de contornos, más suave que el usado para el tamaño de grano, es decir, con una mayor fracción de la imagen original formando parte de la imagen resultante. Al final se obtiene la Figura 2.6(b), sobre la que se procede a la segmentación.

La imagen binaria resultante (Figura 2.6(c)) muestra una serie de poros muy pequeños que corresponden a defectos en la superficie o en la captación de las imágenes, más que a poros reales. Además algunos de los poros tienen huecos en su interior.

Para eliminar estos defectos en la imagen binaria se recurre a la criba de aquellas regiones que tengan áreas menores que un determinado valor, y a un proceso automático de relleno de objetos. En la mayoría de las imágenes de porosidad estas dos operaciones son suficientes para tener la imagen binaria final, pero a veces puede ser necesaria la edición manual. Pueden aparecer ciertas regiones que, a pesar de contener el mismo rango de tonos de gris que los poros, corresponden a otros efectos de la superficie, como segundas fases o partículas depositadas, y que son eliminados de una forma interactiva. Este procesado es mucho menos laborioso que el correspondiente al de las imágenes de grano.

El final del proceso es la medida de los parámetros característicos que describen la porosidad del material sobre la imagen binaria, Figura 2.6(d), previamente identificada. El porcentaje de porosidad se cuantifica por la fracción de área de la imagen ocupada por los poros, que es igual a la fracción volumétrica según la conocida relación de estereología, en la que se dice que el promedio del área de una fase por unidad de área, determinadas en secciones del volumen, es igual a la fracción en volumen de la misma [8]. Para describir el tamaño de poro, el parámetro que se ha elegido aquí es el área. Debido a la forma irregular que tienen los poros parece más adecuado describirlos por el área que por un diámetro, cuyo valor depende de la forma del objeto. Excepto en las muestras con muy bajo porcentaje de porosidad (por debajo de 0.5%), se han medido aproximadamente 1000 poros procedentes de 10 imágenes de cada muestra.

Este mismo proceso se puede aplicar a la medida de las segundas fases presentes en el material, como muestra la Figura 2.7. Una imagen M.E.B. de la superficie pulida revela la existencia de zonas con composición distinta a la matriz. La Figura 2.7(a) muestra una micrografía M.E.B. de una cerámica PTS-B. Las zonas oscuras pertenecen a una segunda fase de TiO_2 presente en la matriz cerámica. Para resaltar dichas zonas se recurre a un escalado de los tonos de gris, por medio del cual los niveles de gris incluidos en un cierto rango son transformados linealmente, de modo que pasan a ocupar otro rango distinto. Si se ponen los niveles de gris de las zonas de interés, en este caso la pertenecientes a la segunda fase, en un rango reducido y separado del de el resto de la imagen, el resultado es un realce de las mismas, como se ve en la Figura 2.7(b). Tras la obtención de una imagen adecuada en tonos de gris se procede a la segmentación. La imagen binaria resultante y la identificada (Figuras 2.7(c) y (d)) sigue el mismo proceso descrito en el tratamiento de las imágenes de porosidad, obteniéndose al final el tanto por ciento de segunda fase presente en la cerámica.

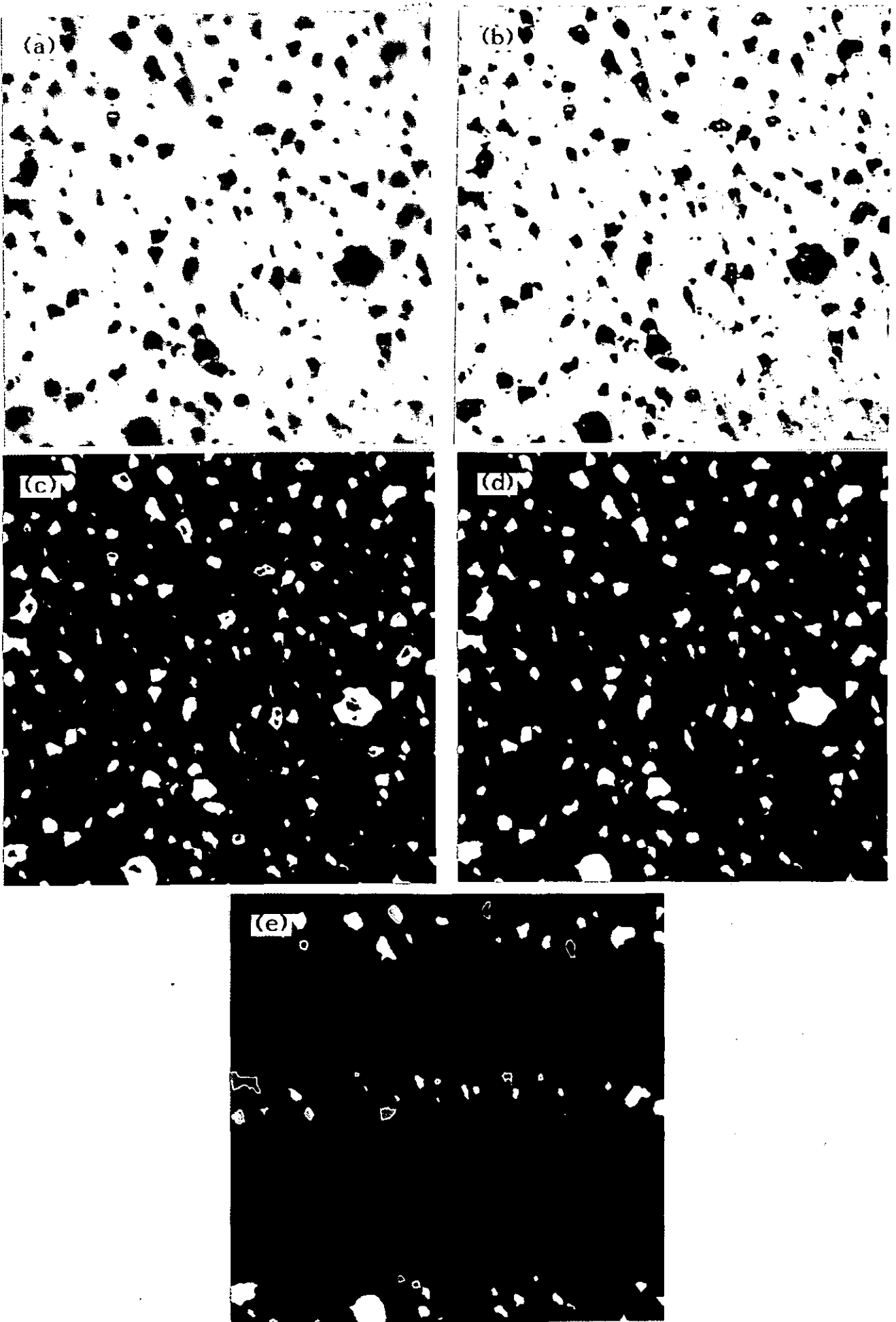


Figura 2.6. Ejemplo del tratamiento de imágenes de porosidad obtenidas por medio de microscopía óptica.

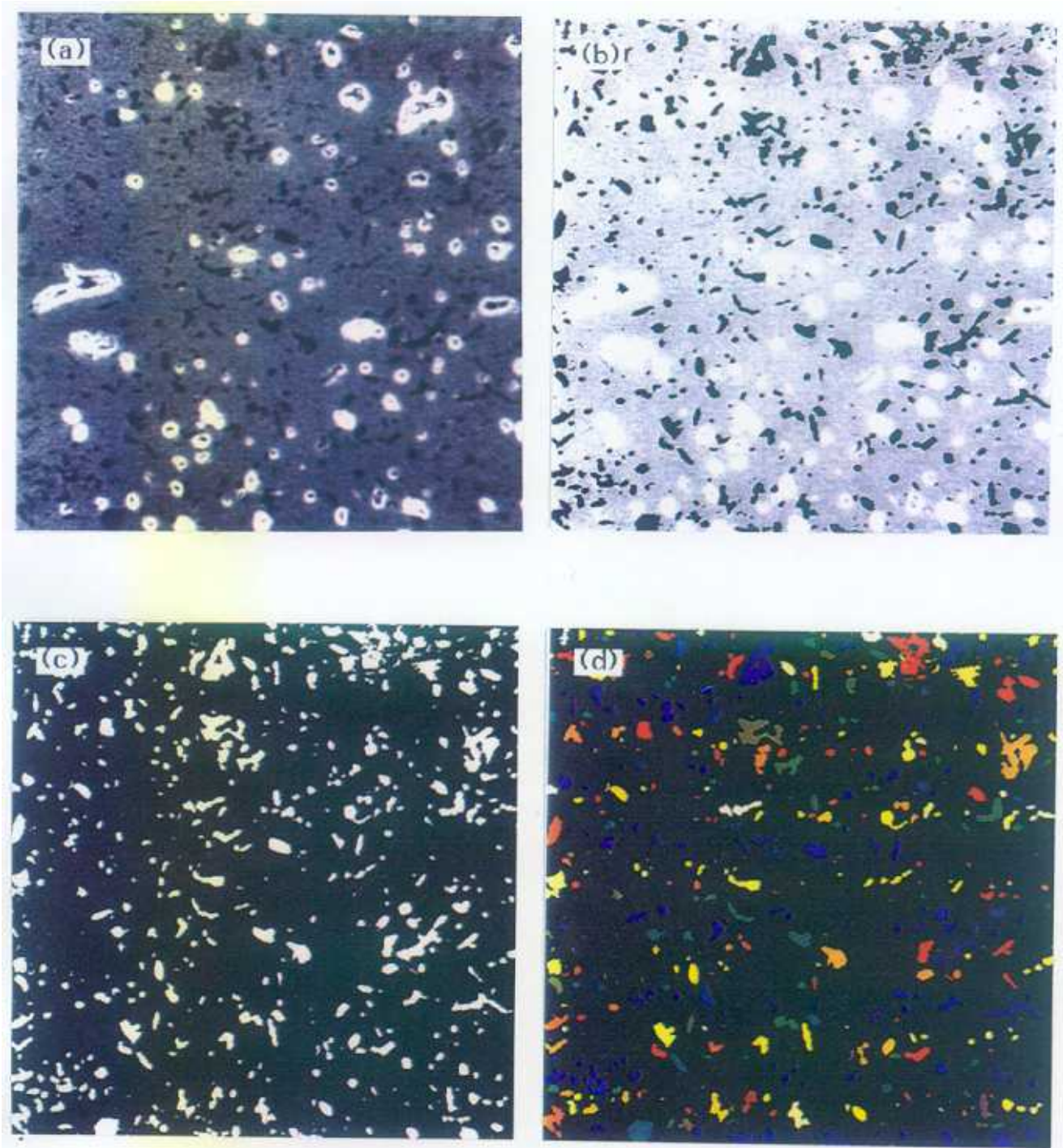


Figura 2.7. Ejemplo de tratamiento de imágenes de segundas fases presentes en la cerámica, obtenidas por medio de microscopía electrónica.

Los procesos de análisis de imágenes de microscopía que se han descrito permiten la extracción de una gran cantidad de información cuantitativa de las características de la microestructura contenida en ellas de una forma rápida y con mínima intervención del operador. El siguiente paso es el análisis de los datos obtenidos para conseguir así una descripción completa de la microestructura de los materiales.

2.2.5. Estadística en el análisis microestructural.

El estudio de las distribuciones gaussianas o normales es ampliamente conocido. En cambio no está tan extendido el estudio de las distribuciones lognormales. Antes de explicar el método seguido para realizar el análisis estadístico de los resultados, es necesario describir las características de las distribuciones lognormales [9].

Una distribución se considera lognormal cuando la distribución del logaritmo de la variable es gaussiana o normal. La función de densidad de una distribución lognormal para la variable y es:

$$f(y; \mu, \sigma) = \frac{1}{y\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln y - \mu}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (2.1)$$

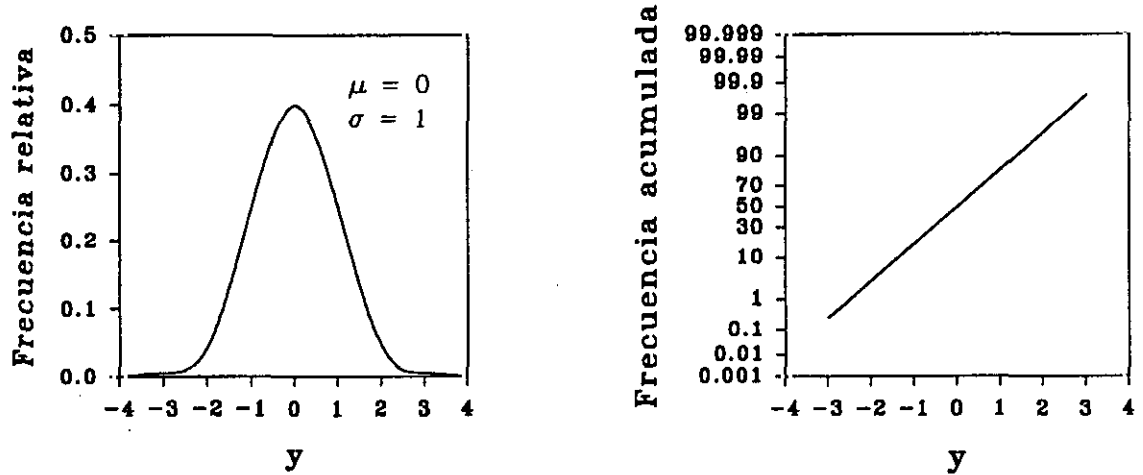
siendo μ la mediana, que en el caso de una distribución normal coincide con el valor medio, y σ la desviación estándar de la distribución normal del $\ln x$. A partir de estos parámetros se puede calcular el valor medio $\langle y \rangle$ y la desviación estándar σ_y de la distribución lognormal por medio de la expresión:

$$\begin{aligned} \langle y \rangle &= e^{\mu + \sigma^2/2} \\ \sigma_y &= e^{\mu + \sigma^2/2} \cdot (e^{\sigma^2} - 1)^{1/2} \end{aligned} \quad (2.2)$$

El análisis de las distribuciones obtenidas se realiza por medio de un método gráfico usando escalas probabilísticas [10,11]. Cuando al representar la variable frente a su frecuencia acumulada en la escala probabilística el resultado es una línea recta, la distribución de la variable es una distribución gaussiana o normal. Cuando el ajuste lineal se obtiene para el logaritmo de la variable, la distribución es lognormal. Esto permite identificar el tipo de distribución de una manera sencilla.

Ajustando gráficamente a una recta los puntos experimentales en este tipo de gráficas se puede hacer una estimación del valor de μ y de σ . El valor de la variable para una frecuencia acumulada de 0.5 determina la mediana μ , y la diferencia entre los valores para 0.16 y 0.84 de frecuencia acumulada es igual a 2σ , ya que dentro de ese intervalo se incluye el 68% de los valores de la distribución normal. En la Figura 2.9 se muestra la representación probabilística correspondiente a una distribución normal indicando la estimación de sus parámetros característicos. En el caso del análisis de distribuciones lognormales se debe tener en cuenta que para obtener los valores característicos hay que recurrir a la ecuación (2.2).

Distribución gaussiana



Distribución lognormal

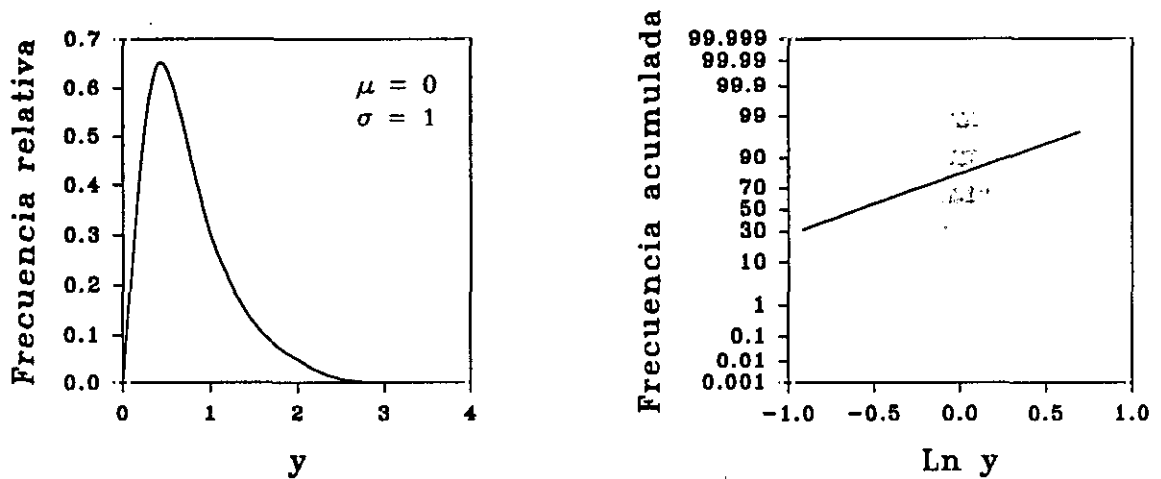


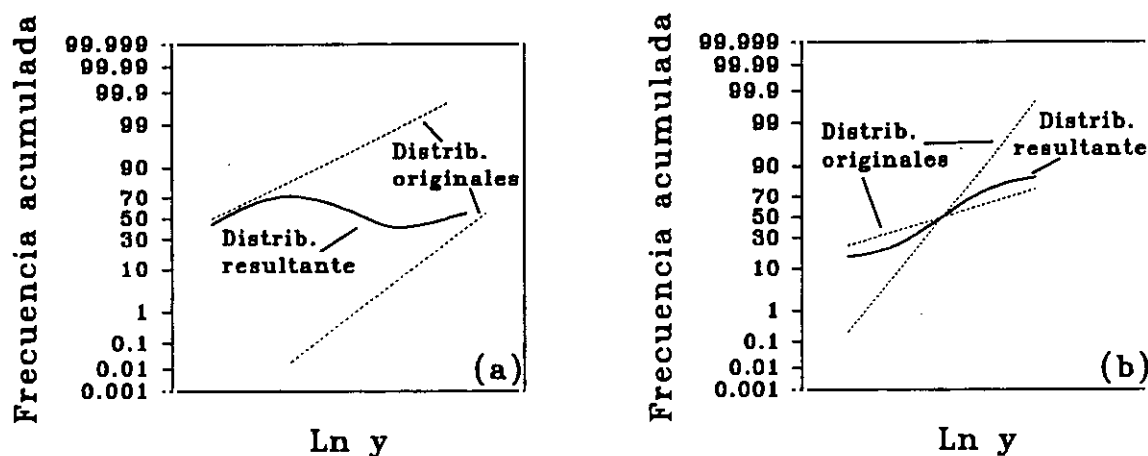
Figura 2.8. Ejemplos de distribución gaussiana y lognormal, junto con sus correspondientes representaciones probabilísticas.

Estos parámetros se pueden determinar con mayor precisión a partir de los resultados del ajuste lineal por el método de mínimos cuadrados de los puntos experimentales, con la siguiente expresión:

$$x = \frac{1}{\sigma} y - \frac{\mu}{\sigma}, \quad (2.3)$$

siendo y la variable cuya distribución estamos estudiando, y x la frecuencia acumulada. La expresión es igual si en lugar de la variable y tenemos su logaritmo $\ln y$, siendo μ y σ parámetros ahora de la distribución normal del $\ln y$. Para calcular el valor medio y la desviación estándar de la distribución lognormal sustituimos estos valores en la ecuación (2.2).

Distribuciones bimodales



Distribución trimodal

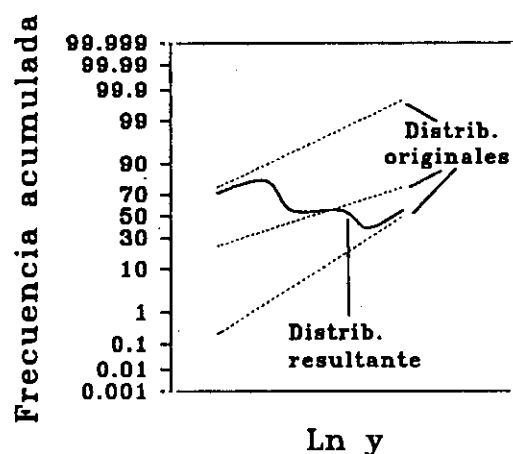


Figura 2.10. Representación probabilística de distribuciones bimodales y trimodales, indicando las rectas que representan las distribuciones lognormales originales.

Las distribuciones de tamaño de grano y de poro son analizadas siguiendo el método gráfico descrito. Primero se identifica el tipo de distribución, normal, lognormal o bimodal, según la forma de la curva en la representación probabilística. A continuación, se calculan el tamaño de grano o de poro medio junto con la desviación estándar de la distribución. En el caso de las distribuciones bimodales se calculan los valores para cada una de las distribuciones componentes.

En resumen, partiendo de imágenes de microscopía tanto óptica como electrónica de superficies cerámicas se consigue una descripción cuantitativa de la microestructura aplicando análisis de imagen asistido por ordenador. La microestructura queda caracterizada por el porcentaje de porosidad y por los valores medios de tamaño de grano y de poro obtenidos del análisis refinado de sus distribuciones.

2.3. Caracterización ferropiezoeléctrica.

La caracterización ferropiezoeléctrica de estas cerámicas que se ha llevado a cabo comprende el estudio de la permitividad dieléctrica y su variación con la temperatura, que permite el estudio de la transición ferro-paraeléctrica, y la medida de los coeficientes elásticos y piezoeléctricos de cerámicas polarizadas.

Las muestras son previamente mecanizadas en forma de discos o paralelepípedos, geometrías que permiten la obtención de los diversos coeficientes piezoeléctricos. Para su polarización se depositan electrodos metálicos de pintura de plata sinterizada a 570°C en las caras mayores.

El proceso de polarización se realiza en un baño de aceite de silicona que actúa como aislante evitando un cortocircuito por formación de arco eléctrico en aire en las proximidades de los electrodos, y al mismo tiempo de medio para calentar la muestra a 120°C. El campo coercitivo disminuye al aumentar la temperatura, pero también aumenta la conductividad, lo que puede llegar a producir un calentamiento de la muestra que dé lugar a la ruptura dieléctrica por un proceso de avalancha térmica. Como consecuencia, el valor de la temperatura de polarización viene determinado por el balance entre estos dos efectos. Una vez alcanzada la temperatura adecuada se aplica el campo eléctrico, manteniéndolo hasta que se alcanza la temperatura ambiente. Este método de polarización produce un menor envejecimiento de la muestra [12]. El proceso de polarización es el último paso en la preparación de una cerámica ferroeléctrica.

A continuación se resumen las técnicas de medida utilizadas.

2.3.1. Medidas de la permitividad dieléctrica. Curvas lambda.

Las medidas de la permitividad, ϵ_{33}^T , y de la tangente de pérdidas dieléctricas, $\tan\delta$, se realizan a temperatura ambiente con un puente de impedancias en discos, convenientemente electrodados y polarizados, a una frecuencia de 1 kHz.

El dispositivo experimental para la obtención de las curvas lambda consiste en un horno, controlado por un regulador proporcional de temperatura, un puente de capacidades y un termopar que nos da la medida de la temperatura de la muestra. Las medidas se realizan también sobre discos a una frecuencia de 1 kHz, enfriando desde 320°C hasta temperatura ambiente, con una velocidad de enfriamiento de 1°C/min. La adquisición de datos del termopar y del puente se hace de una forma automática, por medio de un ordenador, con software elaborado en el laboratorio (C. Alemany 1982).

Al pasar la transición ferro-paraeléctrica se produce un máximo en la permitividad. El valor de la temperatura de Curie, se obtiene del punto de corte de la recta descrita por la inversa de los valores, para temperaturas altas, de la permitividad en función de la temperatura.

2.3.2. Medida del coeficiente piezoeléctrico d_{33} por métodos estáticos.

Los métodos estáticos se basan en las definiciones elementales de los coeficientes. De este modo, si consideramos un disco, con un área de electrodo A, sometido a una tensión uniaxial T_{33} , se obtiene la expresión siguiente:

$$d_{33} = \frac{P_3}{T_{33}} = \frac{Q}{T_{33} \cdot A} \quad (2.4)$$

siendo Q la carga desarrollada en la muestra.

Este es el principio en el que se basa el dispositivo CPDT 3300 BERLINCOURT PIEZO d_{33} METER de Channel Products, que se ha usado para medir el coeficiente d_{33} . El método de Berlincourt consiste en la aplicación sobre la muestra de una serie de impulsos mecánicos periódicos de frecuencia y magnitud conocidas y medir la señal eléctrica obtenida de la muestra. La carga desarrollada en la muestra se recoge en un condensador de 1.01 μ F, y comparada con la recogida de un piezoelemento de calibración interno en un condensador de igual capacidad. La diferencia entre las cargas, convenientemente procesada, se considera directamente como el valor del módulo piezoeléctrico d_{33} .

2.3.3. Medida de coeficientes dieléctricos, elásticos y piezoeléctricos por métodos de resonancia.

Las medidas de los coeficientes de las cerámicas ferroeléctricas se han realizado por medio de métodos de resonancia, de acuerdo con las normas recogidas por el Institute of Electrical and Electronics Engineers, IEEE [13].

Los materiales piezoeléctricos al ser sometidos a un campo eléctrico alterno vibran mecánicamente, alcanzando para una determinada frecuencia su resonancia. Las propiedades eléctricas de un vibrador resonante dependen de los coeficientes dieléctricos, elásticos y piezoeléctricos del material. La determinación de estas constantes requiere medidas en la resonancia de muestras con varias geometrías y direcciones de polarización, es decir, diversos modos de vibración, como discos, cilindros, y barras rectangulares, o paralelepípedos, polarizadas longitudinalmente, en espesor y en cizalla. En este trabajo se han usado discos y paralelepípedos polarizados en espesor, cuyas dimensiones satisfacen las normas de la IEEE. Así, los discos tienen una relación entre el espesor y el diámetro por lo menos de 1/20, y los paralelepípedos un cociente entre la longitud y el espesor mayor que 3/1. Todas las muestras fueron medidas por lo menos 24 h. después de ser polarizadas, para que todos los fenómenos importantes de envejecimiento hayan tenido lugar, y puedan ser considerados despreciables en la medida.

Como ya se ha indicado en la introducción, en discos aparecen dos modos de vibración fundamentales, el planar, de baja frecuencia (aproximadamente 100 kHz), asociada a una vibración dilatacional del disco en diámetro, y el de espesor, asociado a una vibración dilatacional en espesor, de alta frecuencia (aproximadamente 1 MHz). En paralelepípedos polarizados en espesor vamos a considerar el modo de vibración longitudinal.

En el entorno de cada modo de resonancia tenemos la frecuencia en serie, f_s , para la que se obtiene el máximo de la conductancia, y la paralelo, f_p , para la que se obtiene el máximo de la resistencia. A partir de la medida de estas frecuencias para cada modo, y de la

frecuencia del primer sobretono f_{2s} , se pueden obtener las constantes del material mediante una serie de expresiones, que se resumen a continuación.

El módulo de Poisson, σ^E , se obtiene de los resultados de la medida del modo planar como solución de la ecuación:

$$1.151881 \cdot \left(\frac{f_s}{f_{2s}} \right)^2 + \sigma^E{}^2 + 112.3618 - 27.52566 \cdot \left(\frac{f_s}{f_{2s}} \right) \cdot \sigma^E - 42.13898 \cdot \left(\frac{f_s}{f_{2s}} \right) + 40.47752 \cdot \sigma^E = 0 \quad (2.5)$$

que es el mejor ajuste de los datos de $\sigma^E (f_s/f_{2s})$, que aparecen tabulados en las normas IEEE [14].

El factor de acoplo electromecánico del modo planar, k_p , se obtiene de la expresión:

$$k_p^2 = \frac{J_1(\xi) + \sigma^E - 1}{J_1(\xi) - 2} \quad (2.6)$$

donde

$$\xi = \eta_1 \cdot \left(\frac{f_p}{f_s} \right), \quad (2.7)$$

$$J_1(\xi) = \xi \cdot \frac{J_0(\xi)}{J_1(\xi)}, \quad (2.8)$$

siendo J_i la función de Bessel de primera clase y orden i , y η_1 la primera raíz positiva de la ecuación:

$$(1 - \sigma^E) = J_1 \left(\frac{f_s}{f_{2s}} \right) \quad (2.9)$$

El factor de acoplo electromecánico del modo espesor, k_t , se calcula directamente de la ecuación:

$$k_t^2 = \frac{\pi}{2} \frac{f_s}{f_p} \tan \left[\frac{\pi}{2} \frac{f_p - f_s}{f_p} \right] \quad (2.10)$$

El factor de calidad mecánico se obtiene de la siguiente expresión:

$$Q_m = \frac{f_p^2}{2\pi f_s Z_m C (f_p^2 - f_s^2)} \quad (2.11)$$

siendo C la capacidad medida a 1 kHz, y Z_m el valor mínimo de la impedancia.

Los números de frecuencia de la resonancia del modo planar y del modo espesor, N_p y N_t , se definen:

$$N_p = f_s(\text{planar}) \cdot t \quad (2.12)$$

$$N_t = f_s(\text{espesor}) \cdot d \quad (2.13)$$

siendo t el espesor del disco y d el diámetro del mismo.

Las constantes elástica s_{11}^E y de rigidez c_{33}^D se obtienen a partir de las expresiones:

$$c_{33}^D = 4 \cdot \rho \cdot \left(\frac{f_{2s} \cdot t}{3} \right)^2 \quad (2.14)$$

$$s_{11}^E = \frac{\eta_1^2}{\rho \cdot (\pi f_s d)^2 \cdot (1 - \sigma^2)} \quad (2.15)$$

siendo ρ la densidad de la cerámica.

En este trabajo se presentan también resultados del comportamiento del factor de acoplo electromecánico k_{31} en función de la temperatura obtenidos de la medida del modo de vibración en longitud de paralelepípedos polarizados en espesor. En cerámicas de titanato de plomo modificado este comportamiento está relacionado con fenómenos de relajación, en los que es interesante tener información de la parte compleja de los diversos coeficientes. Los Standards del IEEE no describen métodos de medida para constantes del material en forma compleja. Por ello se han desarrollado diversos métodos, como el proceso iterativo automático de determinación de constantes del material en forma compleja, que se ha usado en este trabajo [15], y que fue desarrollado basándose en el método de Smits [16].

Siendo l la longitud de la barra, t el espesor, A el área del electrodo y ρ la densidad de la muestra. El coeficiente k_{31} se obtiene a partir de la siguiente relación:

$$k_{31}^2 = \frac{d_{31}^2}{\epsilon_0 \epsilon_{33}^T s_{11}^E} \quad (2.16)$$

Los coeficientes s_{11}^E , d_{31} y ϵ_{33}^T se obtienen en forma compleja mediante la resolución de un sistema de 4 ecuaciones del tipo (2.17) por medio del método iterativo descrito en [15], a partir de la medida de la admitancia para 4 frecuencias en el entorno de la resonancia: f_s , f_p y $f_{1,2} = f_s / (1 \pm |k_{31}|)^{1/2}$.

$$Y = i \frac{2\pi f A}{t} \left[\epsilon_0 \epsilon_{33}^T - \frac{d_{31}^2}{s_{11}^E} \left(1 - \frac{\tan(\xi)}{\xi} \right) \right] \quad (2.17)$$

donde $\xi = \pi f l \sqrt{\rho s_{11}^E}$

Referencias del capítulo 2.

1. L. Del Olmo, C. Fandiño, J.I. Pina, C. Alemany, J. Mendiola, L. Pardo, B. Jiménez, E. Maurer. Patente Española de Invención #555469 (1986).
2. Y. Yamashita, K. Yokoyama, H. Honda, T. Takahashi. *Jpn. J. Appl. Phys.* 20 Supplement 20-4 (1982), pp. 183-187.
3. C.E. Millar, W.W. Wolny and L. Pardo. Proc. 8th IEEE Int. Symp. on Appl. of Ferroelectrics, Ed. M. Liu, A. Safari, A. Kingon and G. Haertling, (Greenville, SC, USA, 1992), pp. 59-62.
4. J.C. Russ. "Computer -assisted microscopy. The measurement and analysis of images." Plenum Press, New York, 3^a Ed. (1992).
5. Joyce Loeb. "Image analysis: principles and practice." England, 1^a Ed., (1985).
6. W. Neumann, R. Hillebrand, Th. Krajewski. "Image processing in electron microscopy." Chapter 11 of "Electron microscopy in solid state physics". Materials Science Monographs, 40. Ed. H. Bethge, J. Heydenreich, Berlin (1982).
7. R.C. Gonzalez, P. Winz. "Digital image processing." 2^a Ed., Addison-Wesley (1987).
8. E.E. Underwood. "Quantitative Stereology." Addison-Wesley (1970), pág. 27.
9. K.V. Bury. "Statistical models in applied science." Capítulo 8. John Wiley and Sons, (1975).
10. T. Allen. "Particle Size Measurement." Capítulo 4. Chapman and Hall, London (1981).
11. S.K. Kurtz, F.M.A. Carpay. "Microstructure and normal grain growth in metals and ceramics. Part II. Experiment." *J. Appl. Phys.* 51 (11), (1980) pp. 5745-54.
12. J. Mendiola, C. Alemany, B. Jiménez and B. Maurer. *Ferroelectrics* 54 (1984), pp. 195-198.
13. IEEE Standards on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Std. 176 (1987).
14. Ref. [13], pág. 47.
15. C. Alemany, L. Pardo, B. Jiménez, F. Carmona, J. Mendiola and A.M. González. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 27 (1994), pp. 148-155.
16. J.G. Smits. *IEEE Trans. Sonic Ultrason.* 23 (1976), pp. 393-402.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.

3.1. Caracterización microestructural.

A continuación se exponen los resultados relativos a los parámetros que caracterizan las microestructuras de las cerámicas objeto de este estudio.

3.1.1. Titanatos de plomo modificados con calcio.

3.1.1.1. Caracterización estructural y composicional.

Todas las cerámicas de esta serie son monofásicas como se deduce del análisis de los diagramas de difracción de rayos X, como el que se muestra en la Figura 3.1.1.

En la Tabla 3.1.1 se muestran las diferencias en las condiciones de sinterización de la serie de cerámicas PTC, junto con los valores de la distorsión tetragonal (c/a) calculados a partir de los diagramas de difracción. Como se puede observar el valor de c/a es prácticamente constante para toda la serie, incluyendo la muestra PTC-Y.

Tabla 3.1.1. Condiciones de sinterización y valores de la distorsión tetragonal para la serie de cerámicas PTC.

| Cerámica PTC | Temperatura de sinterización | Tiempo de sinterización | Distorsión tetragonal (c/a) (± 0.002) |
|--------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|
| PTC-1 | 1000°C | 3 h | 1.038 |
| PTC-2 | | 5 h | 1.037 |
| PTC-3 | 1050°C | 3 h | 1.038 |
| PTC-4 | | 5 h | 1.038 |
| PTC-5 | 1100°C | 3 h | 1.038 |
| PTC-6 | | 5 h | 1.037 |
| PTC-Y | | | 1.038 |

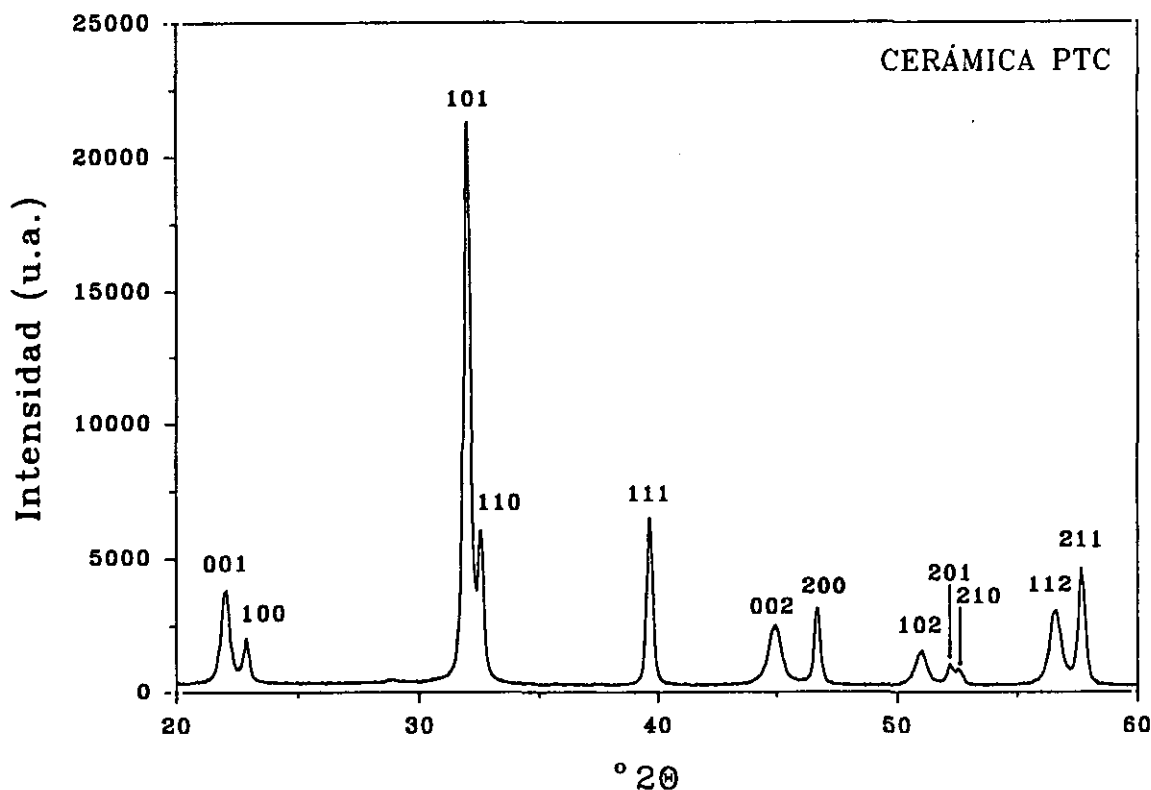


Figura 3.1.1. Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a una cerámica PTC, que presenta estructura tipo perovskita con deformación tetragonal.

El análisis cuantitativo de los espectros de dispersión de energía de rayos X de las muestras, EDS, como el que aparece en la Figura 3.1.2, confirma la presencia de los elementos mayoritarios y minoritarios, y la ausencia de impurezas. Las relaciones entre las concentraciones de los elementos componentes se presentan en la Tabla 3.1.2. Puede observarse que las diferencias con la composición nominal en la concentración de los elementos mayoritarios no son significativas, siendo estas mayores para PTC-Y, con un contenido de Pb menor que el previsto. Este hecho se deduce de la comparación de los cocientes entre concentraciones $Pb/(Pb+Ca)$ y $(Pb+Ca)/(Co+W+Ti)$ para esta muestra, que son ambos menores que los calculados a partir de la composición teórica. Las pérdidas de Pb se producen durante la sinterización debido a la alta volatilidad de PbO a partir de $700^{\circ}C$ y son muy dependientes del procesado. Este efecto se reduce mediante el uso de procesos reactivos, como demuestra la uniformidad en composición encontrada en PTC-1 a -6.

Por lo tanto las diferencias tanto cristalográficas como composicionales en esta serie de cerámicas no son significativas, exceptuando la deficiencia en Pb de la muestra PTC-Y.

Tabla 3.1.2. Resultados del análisis EDS en cerámicas PTC, comparadas con la composición nominal.

| Cerámica PTC | $\frac{\text{Pb}}{(\text{Pb}+\text{Ca})}$ | $\frac{\text{Ca}}{(\text{Pb}+\text{Ca})}$ | $\frac{\text{Ti}}{(\text{Co}+\text{W}+\text{Ti})}$ | $\frac{\text{W}}{(\text{Co}+\text{W}+\text{Ti})}$ | $\frac{\text{Co}}{(\text{Co}+\text{W}+\text{Ti})}$ | $\frac{(\text{Pb}+\text{Ca})}{(\text{Co}+\text{W}+\text{Ti})}$ | Contenido de Mn |
|-----------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------|
| Comp. nominal (PTC) | 0.74 | 0.26 | 0.95 | 0.03 | 0.03 | 1.00 | 0.01 |
| PTC-1 | 0.72 | 0.28 | 0.96 | 0.03 | 0.01 | 1.00 | 0.02 |
| PTC-2 | 0.73 | 0.27 | 0.95 | 0.03 | 0.02 | 0.97 | 0.02 |
| PTC-3 | 0.73 | 0.27 | 0.96 | 0.02 | 0.02 | 0.97 | 0.02 |
| PTC-4 | 0.73 | 0.27 | 0.96 | 0.02 | 0.02 | 0.97 | 0.02 |
| PTC-5 | 0.75 | 0.25 | 0.96 | 0.03 | 0.01 | 0.99 | 0.02 |
| PTC-6 | 0.76 | 0.24 | 0.96 | 0.03 | 0.02 | 0.98 | 0.01 |
| Comp. nominal (PTC-Y) | 0.76 | 0.24 | 0.96 | 0.02 | 0.02 | 1.00 | 0.005 |
| PTC-Y | 0.72 | 0.28 | 0.96 | 0.03 | 0.01 | 0.83 | 0.004 |

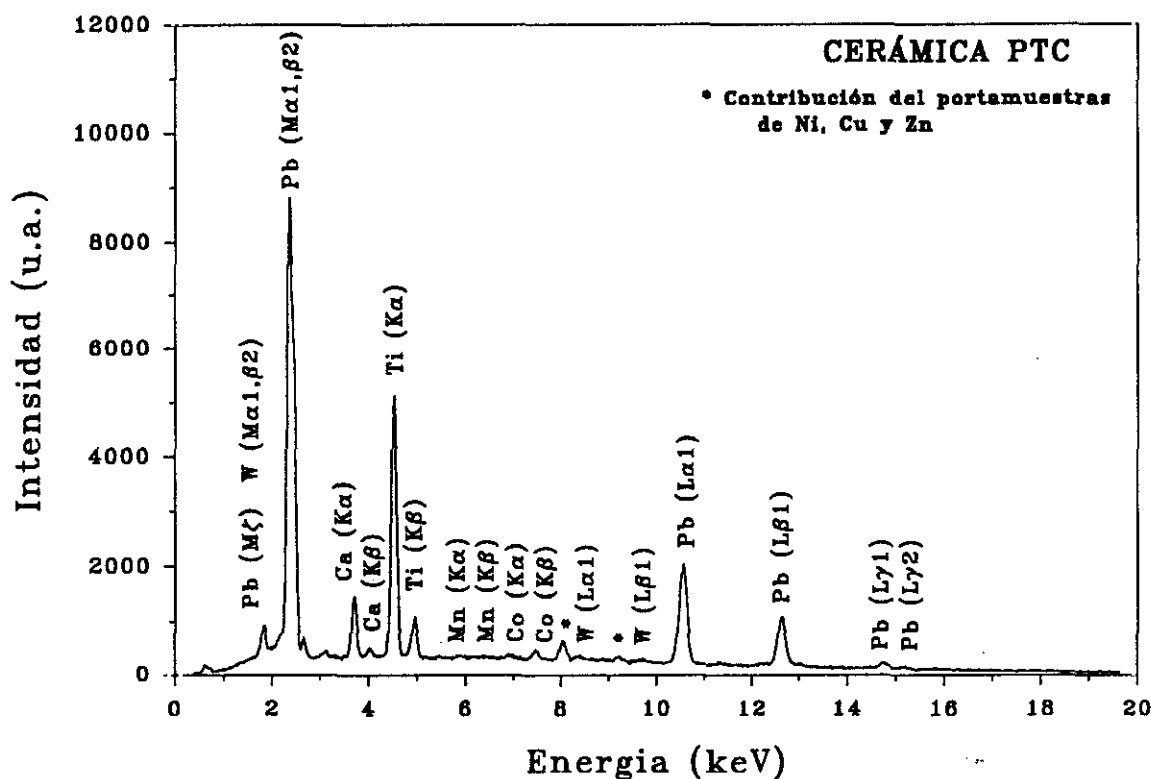


Figura 3.1.2. Espectro de dispersión de energía de rayos X para una cerámica PTC.

3.1.1.2. Caracterización microestructural a nivel mesoscópico.

Las Figuras 3.1.3 y 4 muestran imágenes de microscopía óptica de las superficies de las muestras. Debido a la mayor definición de los bordes de grano obtenida, el tamaño de grano de la cerámica PTC-Y se estudió por microscopía electrónica de barrido (MEB). Se pueden observar en dichas micrografías las diferencias en el tamaño de grano, el porcentaje de porosidad y el área de poro.

Las representaciones probabilísticas de las distribuciones de tamaño de grano y de poro se recogen en las Figuras 3.1.5 y 6, junto con sus histogramas. Las Figuras 3.1.5 (a) y 6 (a) muestran los resultados para las cerámicas con tiempos de sinterización de 3 horas, y las Figuras 3.1.5 (b) y 6 (b) los correspondientes a cerámicas sinterizadas durante 5 horas. Las Figuras 3.1.5 (c) y 6 (c) contienen las correspondientes a PTC-Y.

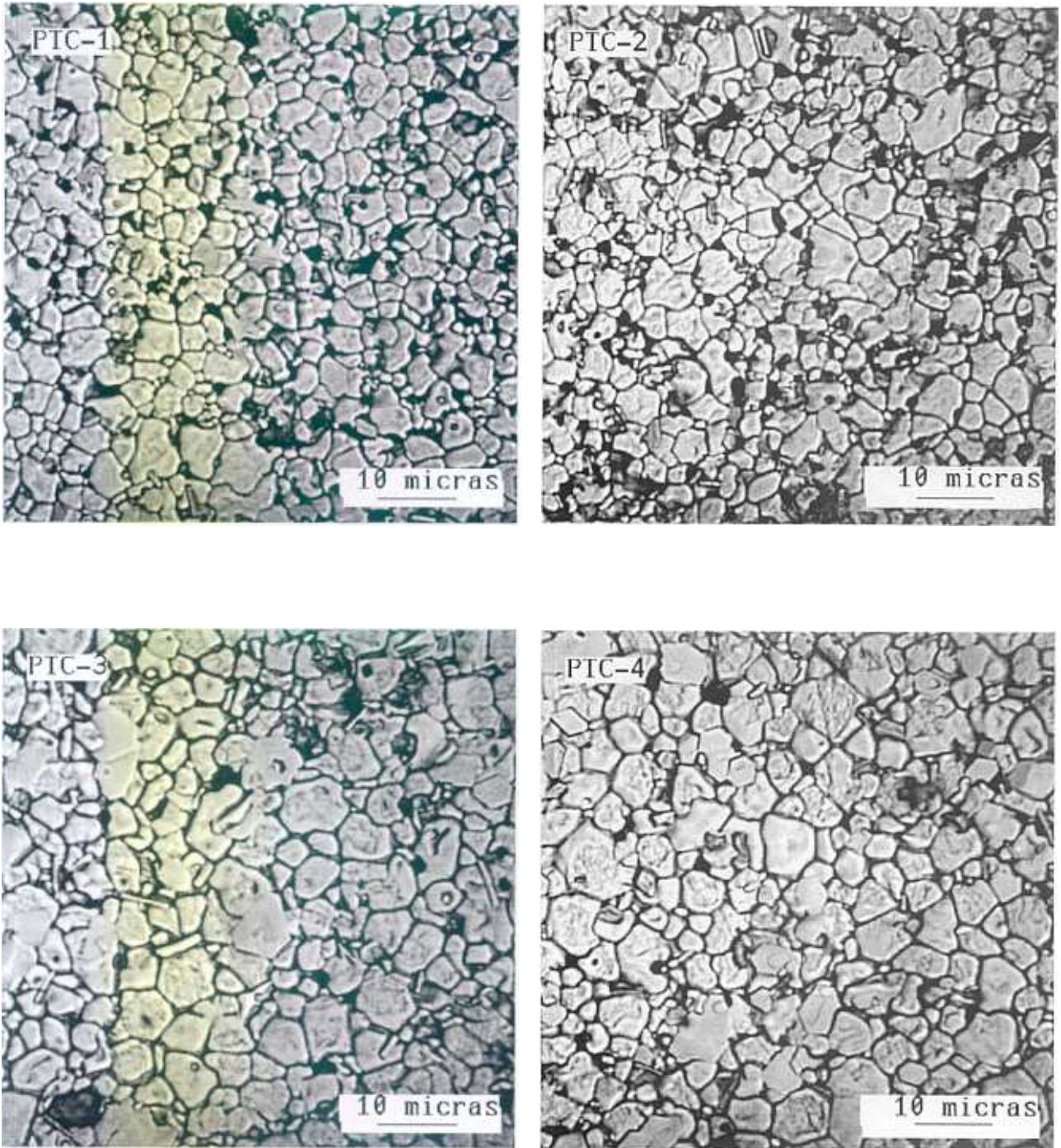


Figura 3.1.3. Micrografías ópticas de las superficies sometidas a un choque térmico.
(a) PTC-1 (b) PTC-2
(c) PTC-3 (d) PTC-4

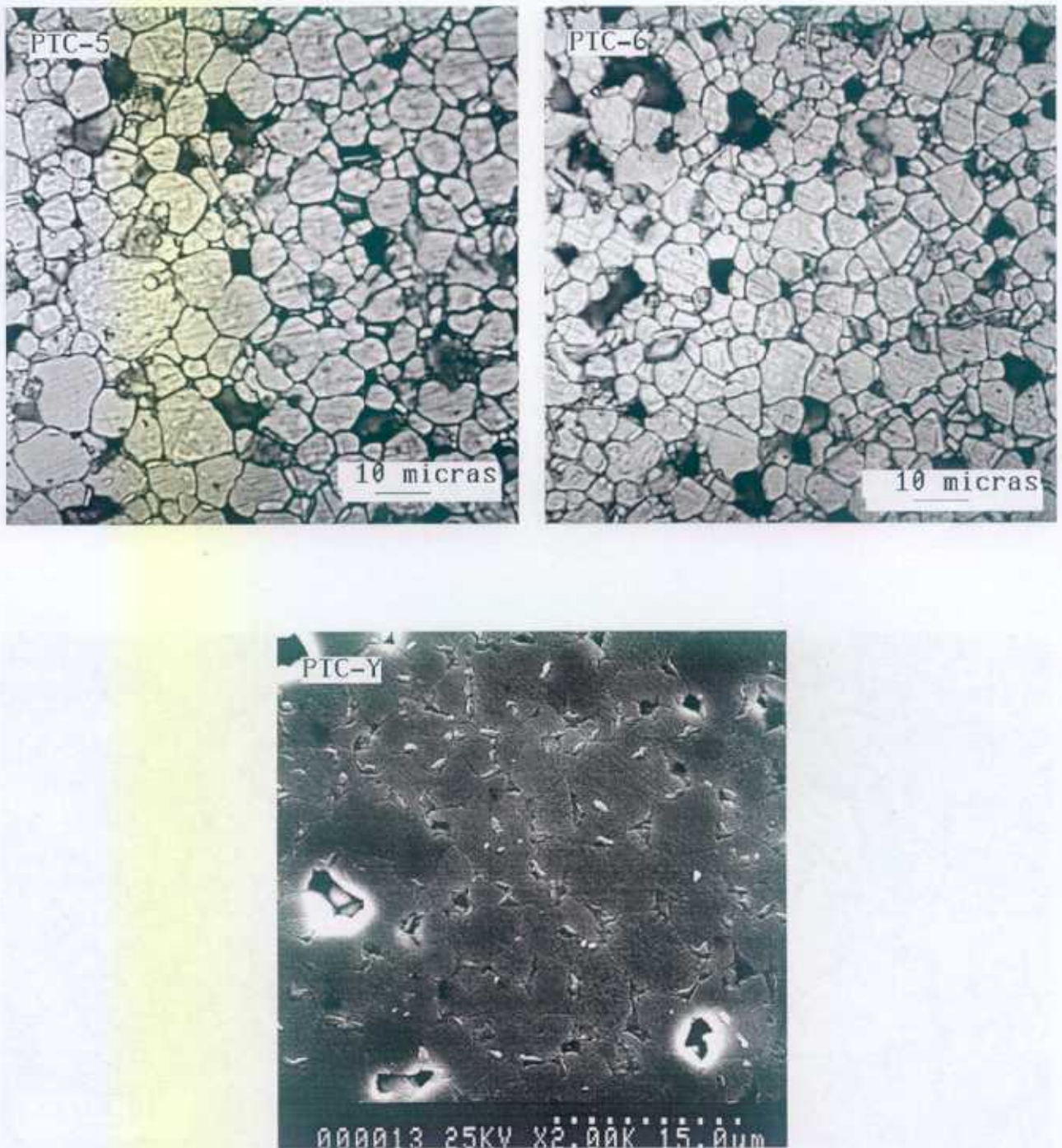


Figura 3.1.3. Micrografías ópticas de las superficies sometidas a un choque térmico.

(e) PTC-5

(f) PTC-6

(g) PTC-Y (Micrografía MEB)

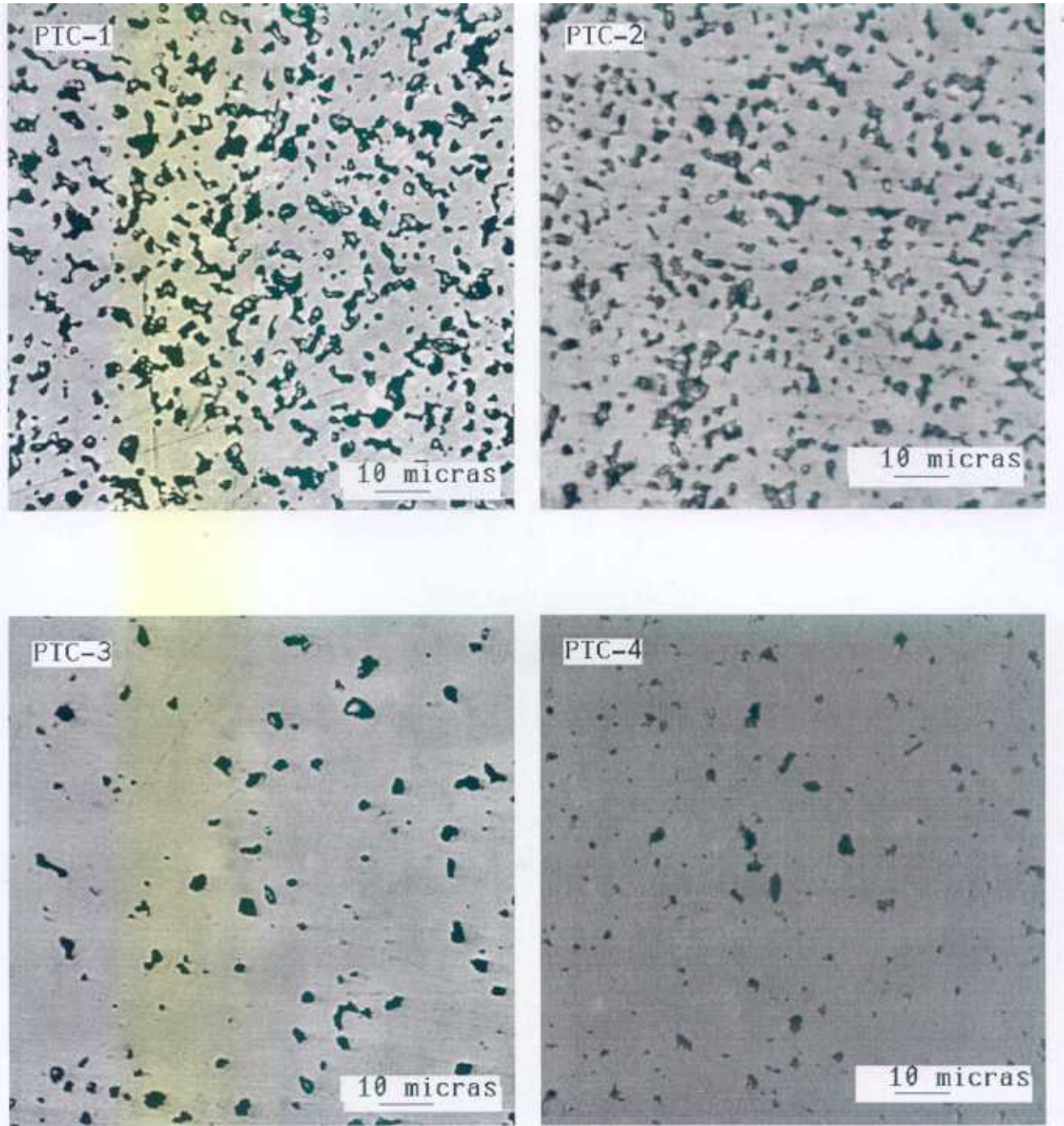


Figura 3.1.4. Micrografías ópticas de las superficies pulidas.

(a) PTC-1

(b) PTC-2

(c) PTC-3

(d) PTC-4

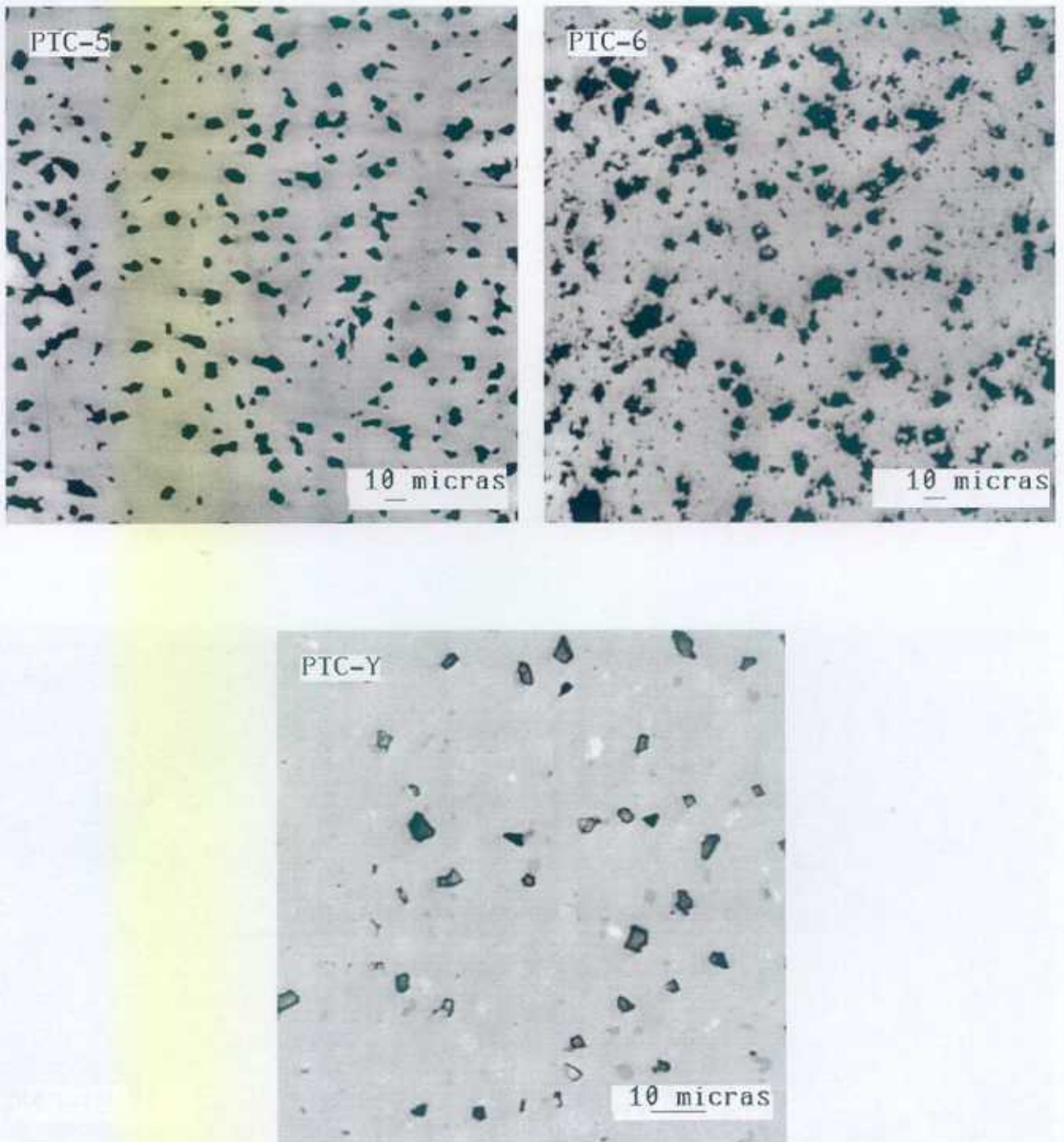


Figura 3.1.4. Micrografías ópticas de las superficies pulidas.

(e) PTC-5

(f) PTC-6

(g) PTC-Y

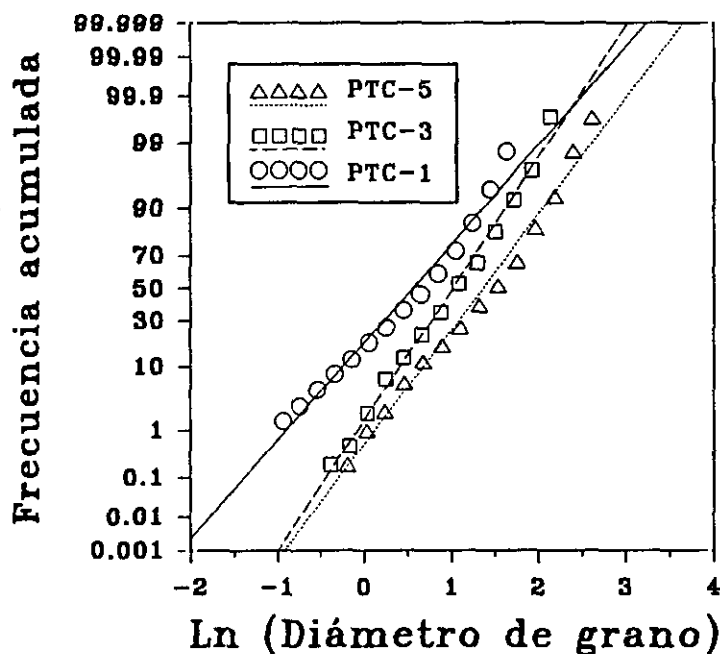
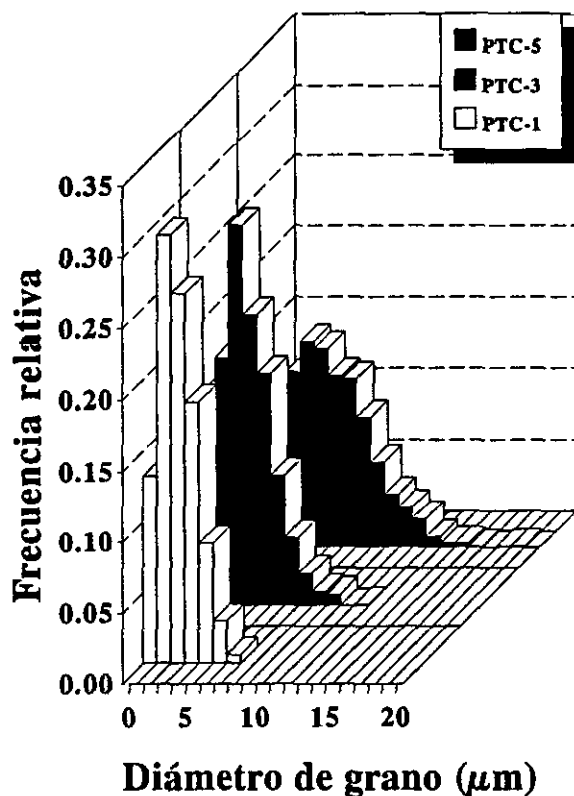


Figura 3.1.5 (a). Histogramas y representaciones probabilísticas para las ditribuciones de tamaño de grano en cerámicas PTC.

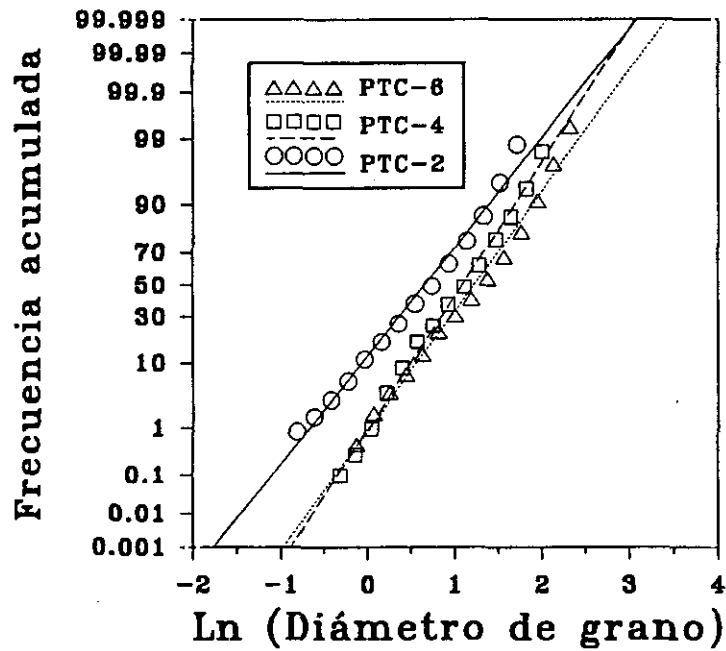
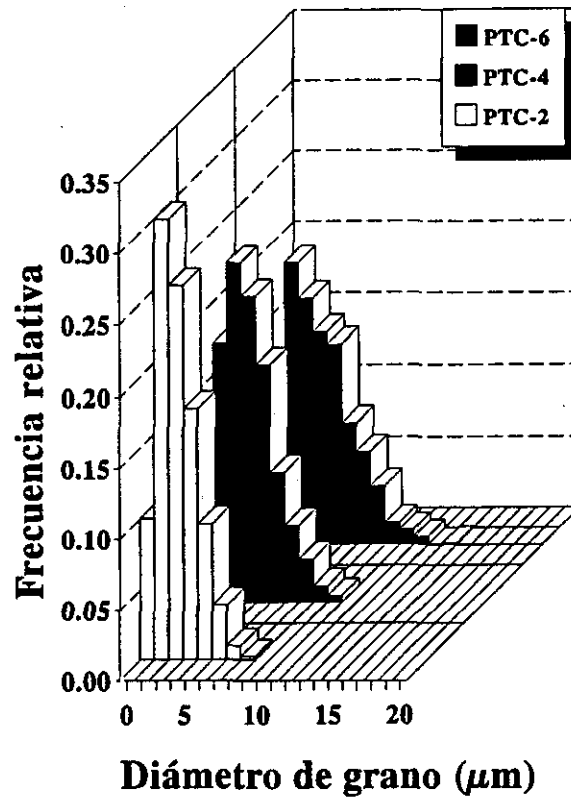


Figura 3.1.5 (b). Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de tamaño de grano en cerámicas PTC.

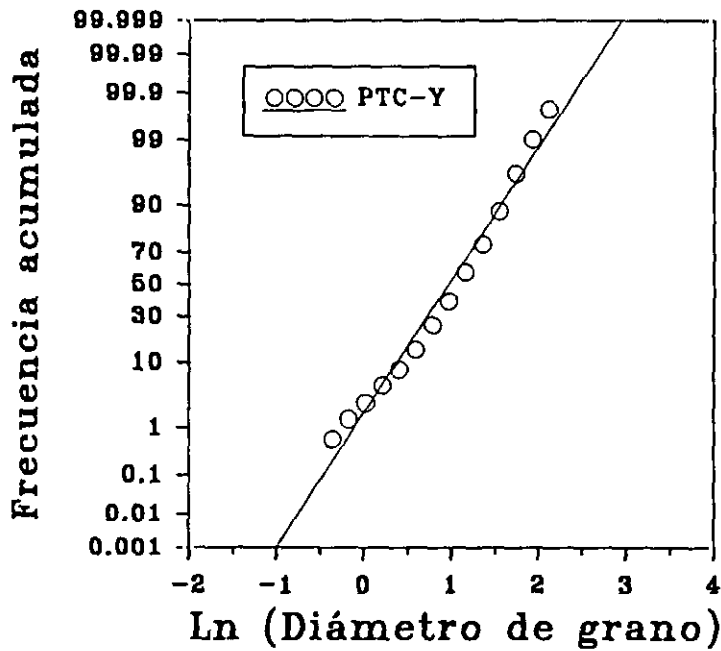
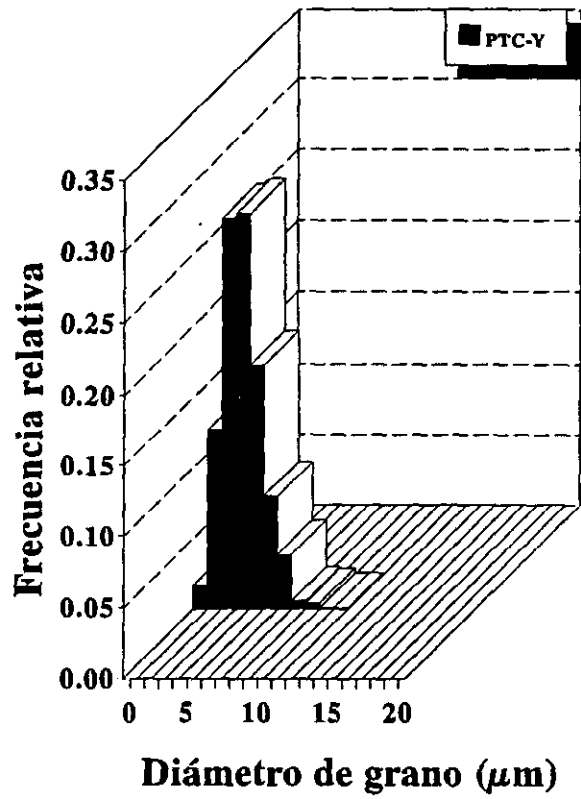


Figura 3.1.5 (c). Histogramas y representaciones probabilísticas para las ditribuciones de tamaño de grano en cerámicas PTC.

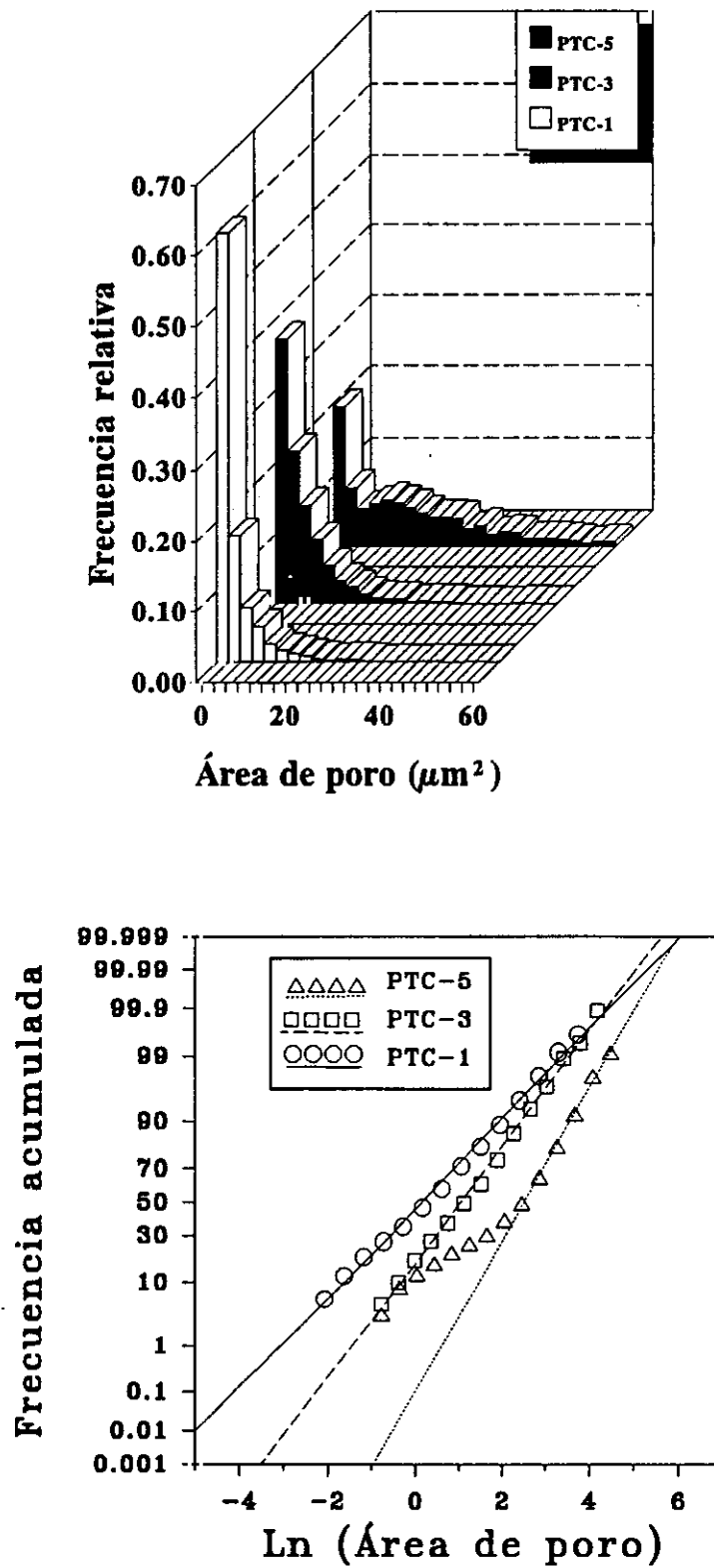


Figura 3.1.6 (a). Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de área de poro en cerámicas PTC.

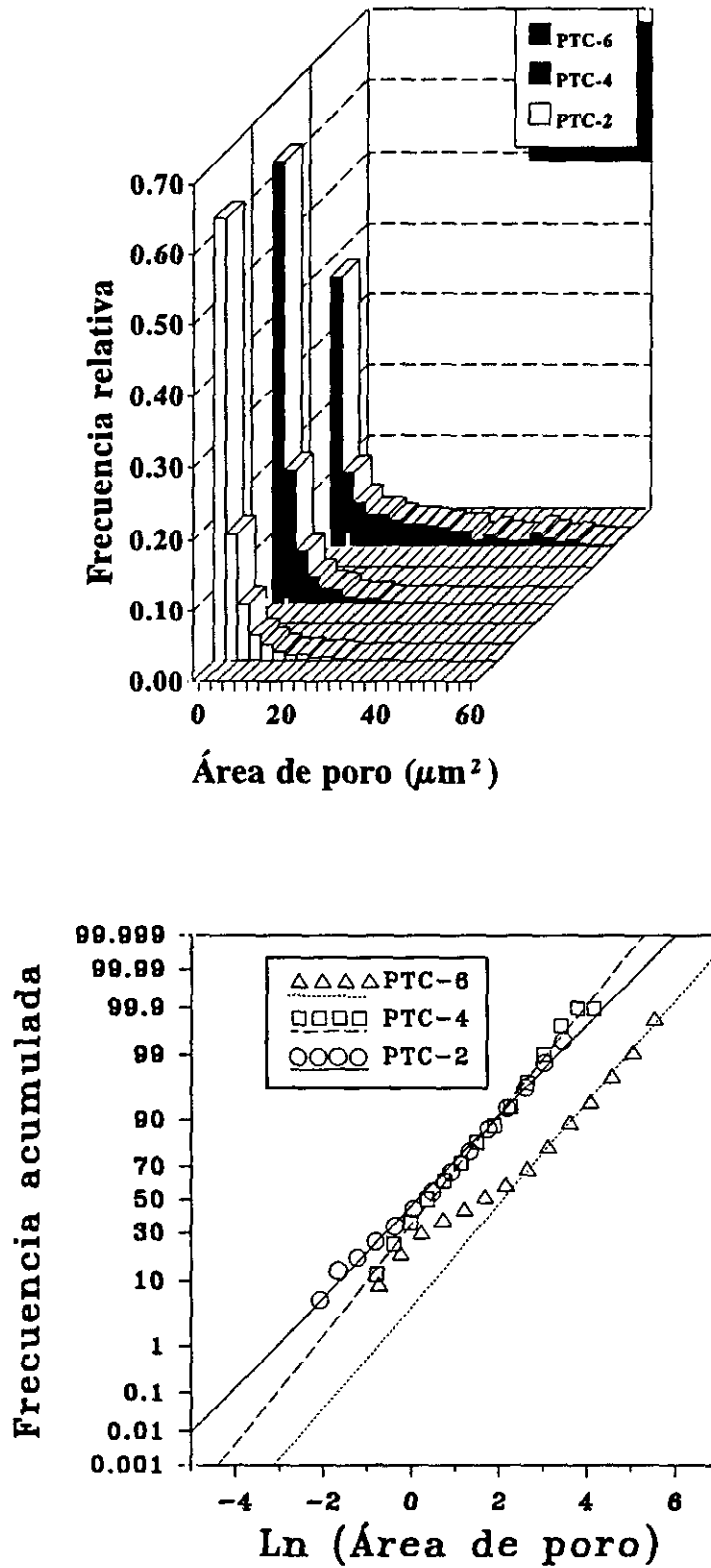


Figura 3.1.6 (b). Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de área de poro en cerámicas PTC.

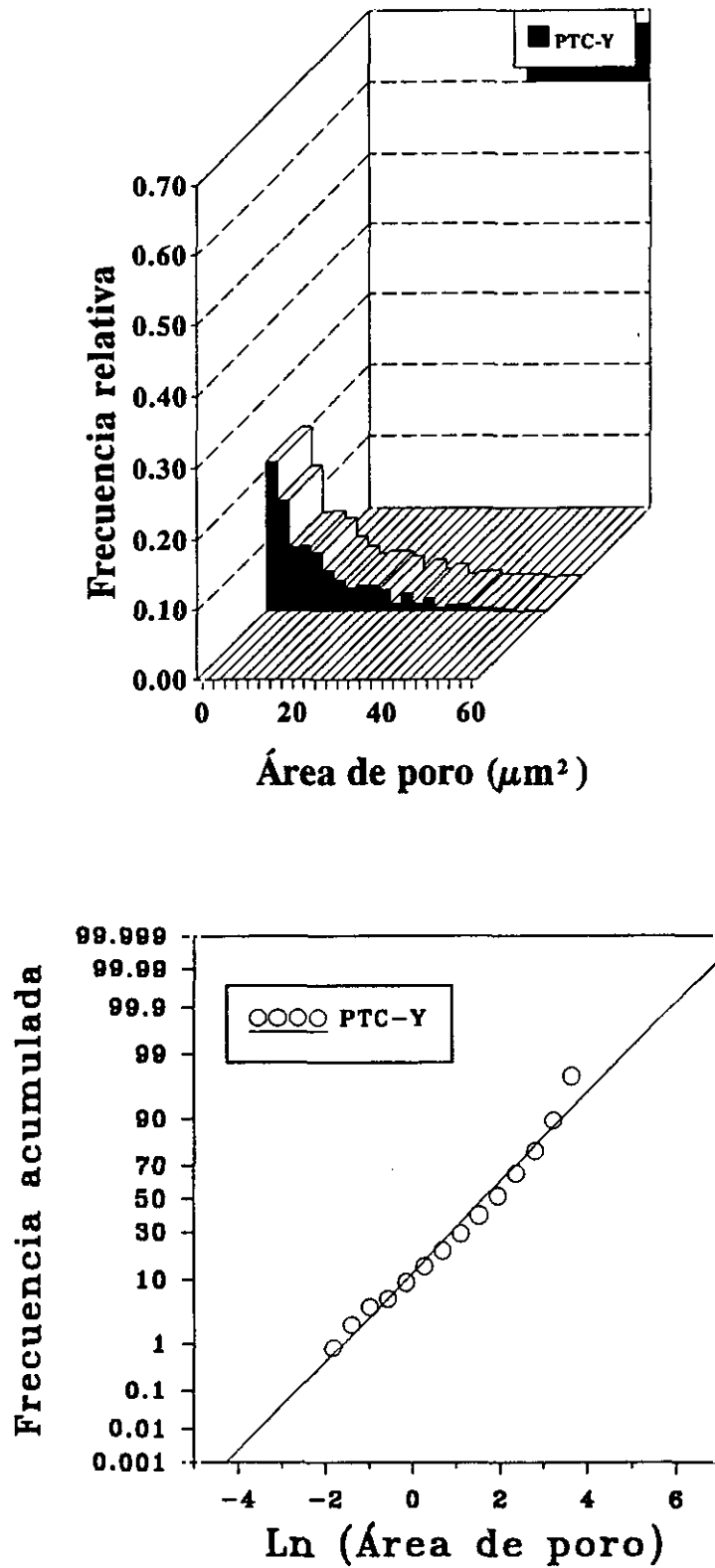


Figura 3.1.6 (c). Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de área de poro en cerámicas PTC.

De las representaciones probabilísticas, podemos concluir que las distribuciones de tamaño de grano y de área de poro son lognormales para todas las cerámicas de esta serie.

Los parámetros microestructurales obtenidos a partir del análisis de las representaciones probabilísticas, es decir, el diámetro de grano medio (G) y el área de poro medio (P) de las distribuciones lognormales, así como su desviación estándar y el tanto por ciento de porosidad, están recogidos en la Tabla 3.1.3.

Se puede observar que el tamaño de grano medio aumenta de PTC-1 y 2 hasta un máximo en PTC-5 y 6, conforme la temperatura de sinterización aumenta. Un incremento en el tiempo de sinterización de 3 a 5 horas parece tener un efecto menor en el crecimiento de grano. Esto está de acuerdo con el hecho de que, mientras que la velocidad de crecimiento de grano crece exponencialmente con la temperatura, el tamaño de grano es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de sinterización, $t^{1/2}$ [1].

En relación con la porosidad, las cerámicas sinterizadas a 1050°C, PTC-3 y 4, muestran los valores mínimos del tanto por ciento de porosidad. También se observa un crecimiento del tamaño de poro con la temperatura de sinterización, encontrándose que PTC-5 y 6 tienen los poros más grandes de esta serie de muestras. También se incluyen los resultados de la caracterización microestructural de la cerámica PTC-Y, que es muy similar a la muestra PTC-3 en cuanto a tamaño de grano y tanto por ciento de porosidad, pero con una distribución de tamaño de poro en la que el porcentaje de poros de menor tamaño es muy inferior.

Tabla 3.1.3. Valores medios y desviaciones estándar de las distribuciones lognormales de tamaño de grano y área de poro, junto con el tanto por ciento de porosidad en cerámicas PTC.

| Cerámica PTC | Diámetro de grano | | Área de poro | | Porosidad (%) |
|-----------------|--------------------|-------------------------|----------------------|---------------------------|------------------|
| | G(μm) | $\sigma_G(\mu\text{m})$ | P(μm^2) | $\sigma_P(\mu\text{m}^2)$ | |
| PTC-1 | 2.1 | 1.5 | 3.0 | 7.2 | 23.6 |
| PTC-2 | 2.3 | 1.4 | 3.0 | 6.9 | 18.7 |
| PTC-3 | 3.1 | 1.5 | 5.0 | 7.4 | 7.7 |
| PTC-4 | 3.3 | 1.6 | 2.9 | 4.7 | 4.7 |
| PTC-5 | 4.5 | 2.6 | Distrib. originales | | 10.8 |
| | | | 5.0 17.0 | 7.4 16.5 | |
| PTC-6 | 3.9 | 2.1 | Distrib. originales | | 16.3 |
| | | | 2.9 16.6 | 4.7 30.9 | |
| PTC-Y | 2.9 | 1.4 | 12.9 | 31.0 | 7.1 |

Por medio del aumento de la temperatura de sinterización se consigue un incremento en el tamaño de grano. Se encuentra que las distribuciones de tamaño de grano son lognormales. Este tipo de distribuciones son características de un proceso de crecimiento normal de grano en cerámicas [2].

Las distribuciones de área de poro bimodales de PTC-5 y 6 se pueden inferir de la forma de sus correspondientes histogramas. No obstante, es el estudio de las representaciones probabilísticas lo que revela claramente este hecho. Las representaciones probabilísticas de las distribuciones de área de poro para PTC-5 y 6 presentan cambios en la pendiente, que se consideran debidos a la superposición de dos distribuciones lognormales, como se ha explicado previamente. Las distribuciones son asintóticas a dos rectas que no se cruzan, y pueden ser consideradas, por tanto, como las distribuciones originales. La distribución del área de poro para PTC-6 es asintótica a la distribución de área de poro para PTC-4, que es una de las distribuciones originales. PTC-4 y 6 fueron sinterizadas durante 5 horas. De manera similar, la distribución para PTC-5 es asintótica a la distribución de poro para PTC-3, ambas sinterizadas durante 3 horas. Para estas dos cerámicas, PTC-5 and 6, los parámetros característicos de sus dos distribuciones originales se recogen en la Tabla 3.1.3.

Se pueden identificar a partir de las micrografías de la Figura 3.1.4, dos estados avanzados de sinterización, intermedio y final [3]. La porosidad en el estado intermedio se describe como conjuntos de pequeños poros interconectados. Este es el aspecto de la porosidad en las muestras PTC-1 y 2. Cuando los poros aparecen aislados, las cerámicas están en el estado final ideal. Este es el caso para PTC-3, -4 e -Y.

Como se puede observar en las representaciones probabilísticas (Figuras 3.1.5 y 6), PTC-5 y 6 tienen distribuciones bimodales de área de poro, y además muestran un aumento en el contenido de porosidad con respecto a las cerámicas sinterizadas a 1050°C (PTC-3 and 4). La explicación puede ser que la microestructura en el estado final de sinterización se hace inestable a temperaturas altas de sinterización, desarrollando poros con un tamaño considerablemente mayor que en las anteriores etapas [2]. Esto da como resultado una distribución bimodal del tamaño de poro, compuesta por la distribución de los poros pequeños del estado anterior y los grandes que se desarrollan en esta etapa. Una de las posibles razones para este deterioro es la competición entre la densificación y el crecimiento de grano durante el estado final de sinterización. Cuando las muestras alcanzan densificaciones elevadas, el ritmo de densificación disminuye, mientras que el del crecimiento de grano se mantiene. La microestructura se hace inestable y tiene lugar su deterioro. De esta manera, se puede concluir que la microestructura PTC-5 y 6 se encuentran en un estado final de sinterización que ha sufrido un deterioro con respecto al estado ideal final.

3.1.2 Titanatos de plomo modificados con samario.

3.1.2.1. Caracterización estructural y composicional.

Las cerámicas de esta serie, como indican sus diagramas de difracción de rayos X (Figura 3.1.7) presentan pequeñas cantidades de TiO_2 rutilo, por debajo del 5% en volumen, al límite de la resolución de la técnica.

Los valores de la distorsión tetragonal (c/a) para la serie de cerámicas PTS-A se recogen en la Tabla 3.1.4, junto con las condiciones de sinterización y de tratamiento HIP. Las muestras tratadas mediante el prensado isostático en caliente presentan los valores más bajos de la distorsión tetragonal. Este hecho se podría explicar en parte como consecuencia de la volatilización de plomo o pérdida de oxígeno durante el proceso HIP, con la consiguiente aparición de vacantes en la estructura cristalina, que provocaría una disminución en el valor de c/a . Además, las altas presiones a las que se somete la cerámica durante el proceso HIP pueden provocar tensiones en la estructura cristalina que la obligen a deformarse, provocando también una disminución de la tetragonalidad.

Tabla 3.1.4. Valores de la distorsión tetragonal para la serie de cerámicas PTS-A.

| Cerámica PTS-A | | Distorsión tetragonal (c/a) (± 0.002) |
|------------------------|-------------|----------------------------------------------------|
| PTS-A1 (1100°C-2h) | Sinterizado | 1.044 |
| | HIP-1 | 1.037 |
| PTS-A2 (1100°C-10h) | Sinterizado | 1.045 |
| | HIP-1 | 1.038 |
| PTS-A3 (1150°C-2h) | Sinterizado | 1.042 |
| | HIP-1 | 1.038 |
| | HIP-2 | 1.039 |
| | HIP-3 | 1.040 |
| | HIP-4 | 1.040 |
| PTS-A4 (1200°C-2h) | Sinterizado | 1.045 |
| | HIP-1 | 1.039 |

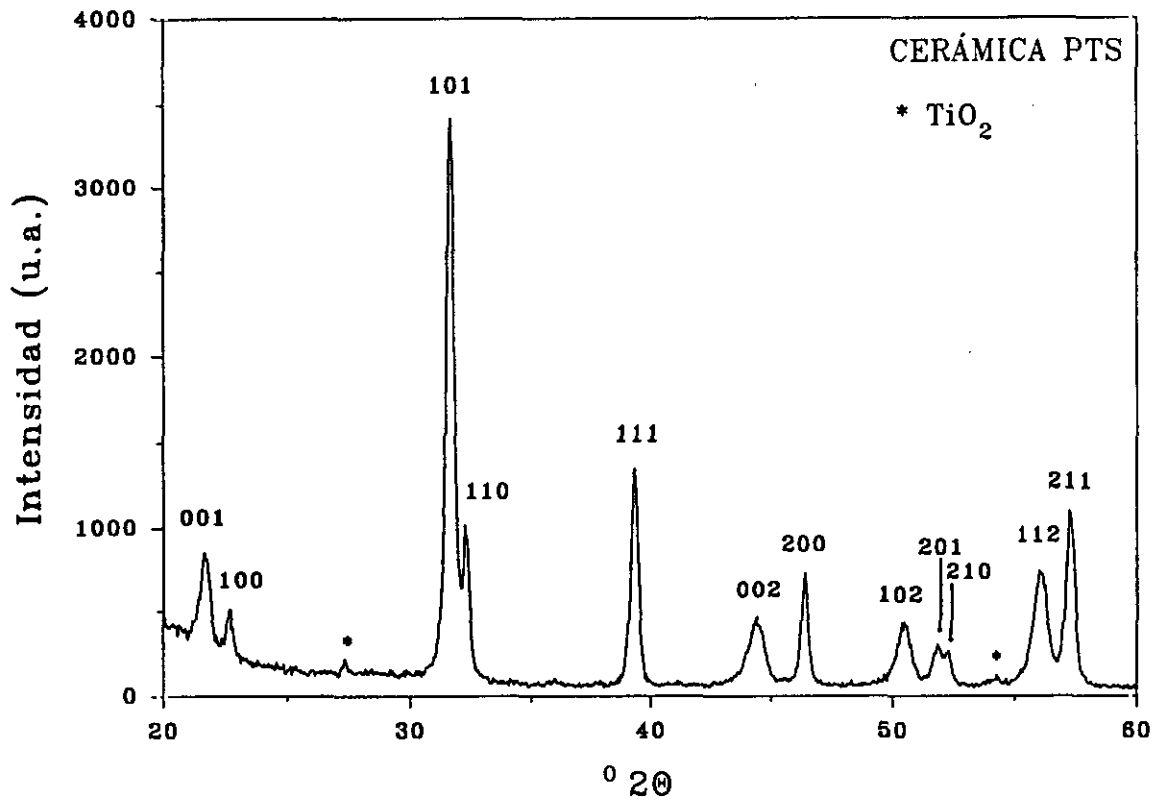


Figura 3.1.7. Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a una cerámica PTS, que presenta estructura tipo perovskita con deformación tetragonal.

El análisis cuantitativo de los espectros de dispersión de energía de rayos X, como el que se muestra en la Figura 3.1.8, permite el estudio de la composición de las cerámicas. En la Tabla 3.1.5 se recogen las relaciones principales entre las concentraciones de los elementos componentes, y se comparan con las correspondientes a la composición nominal. Los cocientes entre concentraciones $Pb/(Pb+Sm)$ y $(Pb+Sm)/(Ti+Mn)$ son ambos menores que los teóricos, por lo que se puede concluir que hay una cantidad de Pb menor que la prevista. El Pb se pierde durante el proceso de sinterización debido a la volatilidad del PbO a $700^{\circ}C$. Esta pérdida de Pb es similar en toda la serie de cerámicas, ya que los cocientes encontrados presentan valores parecidos en todas ellas. En consecuencia, no se encuentra evidencia de una pérdida mayor de Pb en las muestras HIP, como parecen indicar los valores de la distorsión tetragonal. Por otro lado, el cociente entre las concentraciones $Ti/(Ti+Mn)$ es aproximadamente constante en toda la serie y su valor coincide con el previsto para la composición nominal. Las pequeñas cantidades de Ti que quedan sin reaccionar y que se incorporan a la matriz cerámica en forma de TiO_2 , según se deduce del estudio de los

Tabla 3.1.5. Resultados del análisis EDS en cerámicas PTS-A, comparadas con la composición nominal.

| Cerámica PTS-A | | $\frac{\text{Pb}}{(\text{Pb}+\text{Sm})}$ | $\frac{\text{Sm}}{(\text{Pb}+\text{Sm})}$ | $\frac{\text{Ti}}{(\text{Ti}+\text{Mn})}$ | $\frac{\text{Mn}}{(\text{Ti}+\text{Mn})}$ | $\frac{(\text{Pb}+\text{Sm})}{(\text{Ti}+\text{Mn})}$ |
|----------------|-------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Comp. nominal | | 0.92 | 0.08 | 0.98 | 0.02 | 0.96 |
| PTS-A1 | Sint. | 0.88 | 0.12 | 0.98 | 0.02 | 0.75 |
| | HIP-1 | 0.88 | 0.12 | 0.98 | 0.02 | 0.76 |
| PTS-A2 | Sint. | 0.88 | 0.12 | 0.98 | 0.02 | 0.78 |
| | HIP-1 | 0.88 | 0.12 | 0.98 | 0.02 | 0.82 |
| PTS-A3 | Sint. | 0.88 | 0.12 | 0.97 | 0.03 | 0.80 |
| | HIP-1 | 0.88 | 0.12 | 0.98 | 0.03 | 0.86 |
| | HIP-2 | 0.87 | 0.13 | 0.98 | 0.02 | 0.74 |
| | HIP-3 | 0.87 | 0.13 | 0.98 | 0.03 | 0.78 |
| | HIP-4 | 0.87 | 0.13 | 0.98 | 0.02 | 0.69 |
| PTS-A4 | Sint. | 0.86 | 0.14 | 0.98 | 0.02 | 0.74 |
| | HIP-1 | 0.87 | 0.13 | 0.98 | 0.02 | 0.72 |

diagramas de difracción de rayos X, no afectan en gran medida las relaciones en concentración entre Ti y Mn, debido a la pequeña cantidad de Mn presente en la composición. Al estudiar el cociente de concentraciones $(\text{Pb}+\text{Sm})/(\text{Ti}+\text{Mn})$, se observan valores diferentes para cada cerámica, fluctuaciones que son independientes de las condiciones de sinterización o de la aplicación del proceso HIP. Estas variaciones erráticas sólo se pueden atribuir a las cantidades de Ti sin reaccionar, ya que los porcentajes de la segunda fase de TiO_2 a la que dan lugar en la matriz cerámica son independientes de las condiciones de sinterización de la cerámica, según revela el estudio por medio de análisis de imagen en superficies pulidas de las cerámicas de la serie PTS-B [4]. Por tanto, como resultado del análisis cuantitativo de los espectros EDS, podemos concluir que las composiciones finales de las cerámicas de la serie PTS-A presentan deficiencia de Pb con respecto a la composición nominal y cantidades variables de Ti sin reaccionar.

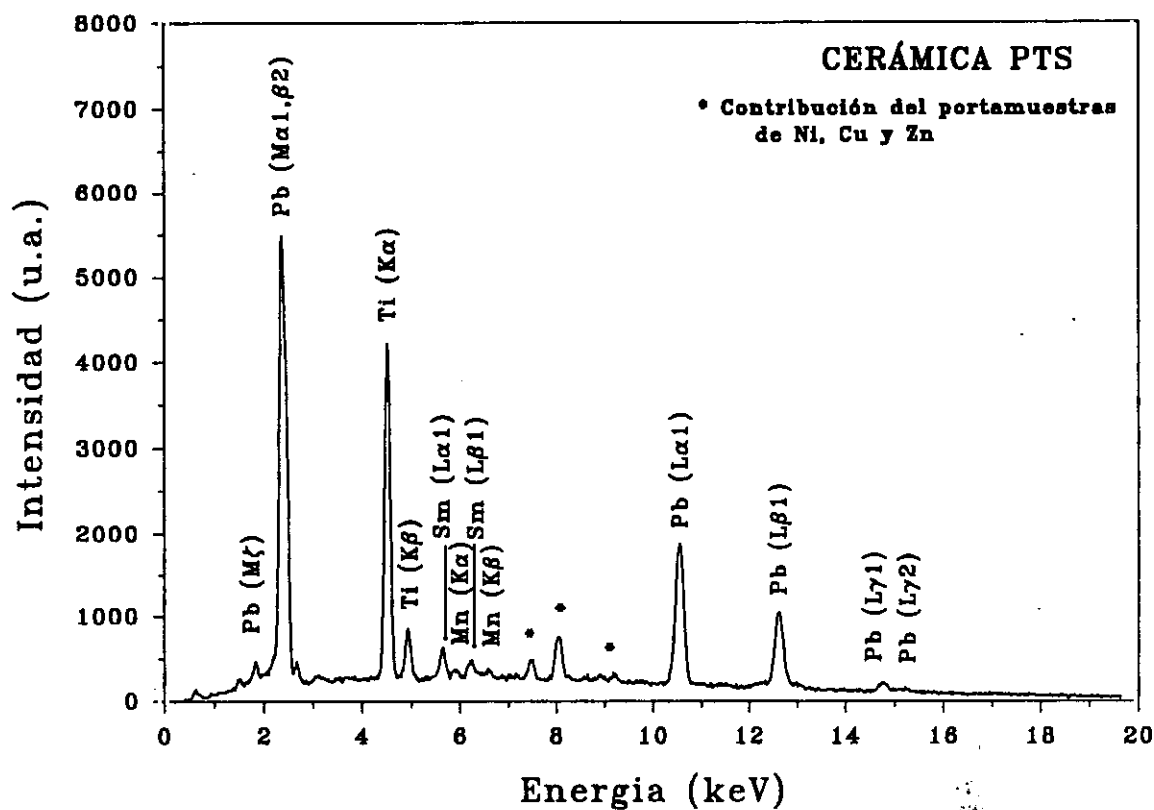


Figura 3.1.8. Espectro de dispersión de energía de rayos X para una cerámica PTS-A.

3.1.2.2. Caracterización microestructural a nivel mesoscópico.

La variedad de microestructuras de esta serie puede verse en las Figuras 3.1.9 a la 12. En cada una de ellas se muestran micrografías de las muestras sinterizadas y de las correspondientes prensadas isostáticamente en caliente (HIP). Las micrografías de tamaño de grano son imágenes de electrones secundarios de microscopía electrónica de barrido (M.E.B.), mientras que las que muestran la porosidad son micrografías obtenidas por microscopía óptica.

Las representaciones probabilísticas de las distribuciones de diámetro de grano, junto con sus histogramas, se recogen en la Figura 3.1.13. En (a) se representan comparativamente todas las muestras sinterizadas. En las restantes figuras se representan conjuntamente las muestras sinterizadas y prensadas HIP para cada condición de sinterización. Para mayor claridad, en el caso de las curvas probabilísticas de PTS-A3, se representan las gráficas por separado comparando en todas ellas con la muestra sinterizada.

En cuanto a las distribuciones de área de poro, la Figura 3.1.14 recoge las representaciones probabilísticas e histogramas, representandose conjuntamente las muestras sinterizadas y prensadas para cada condición de sinterización.

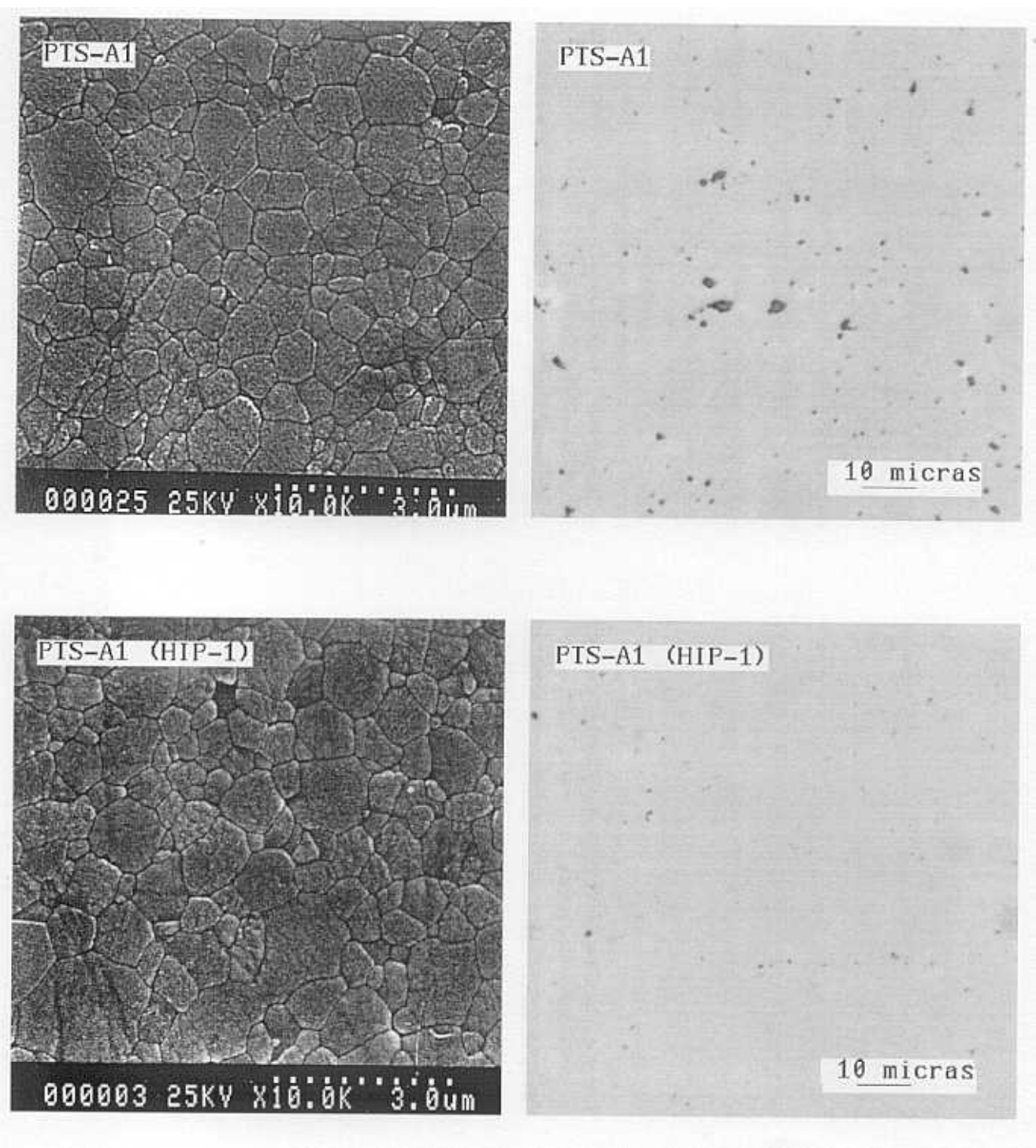


Figura 3.1.9. Microestructura de PTS-A1 sint. y HIP-1

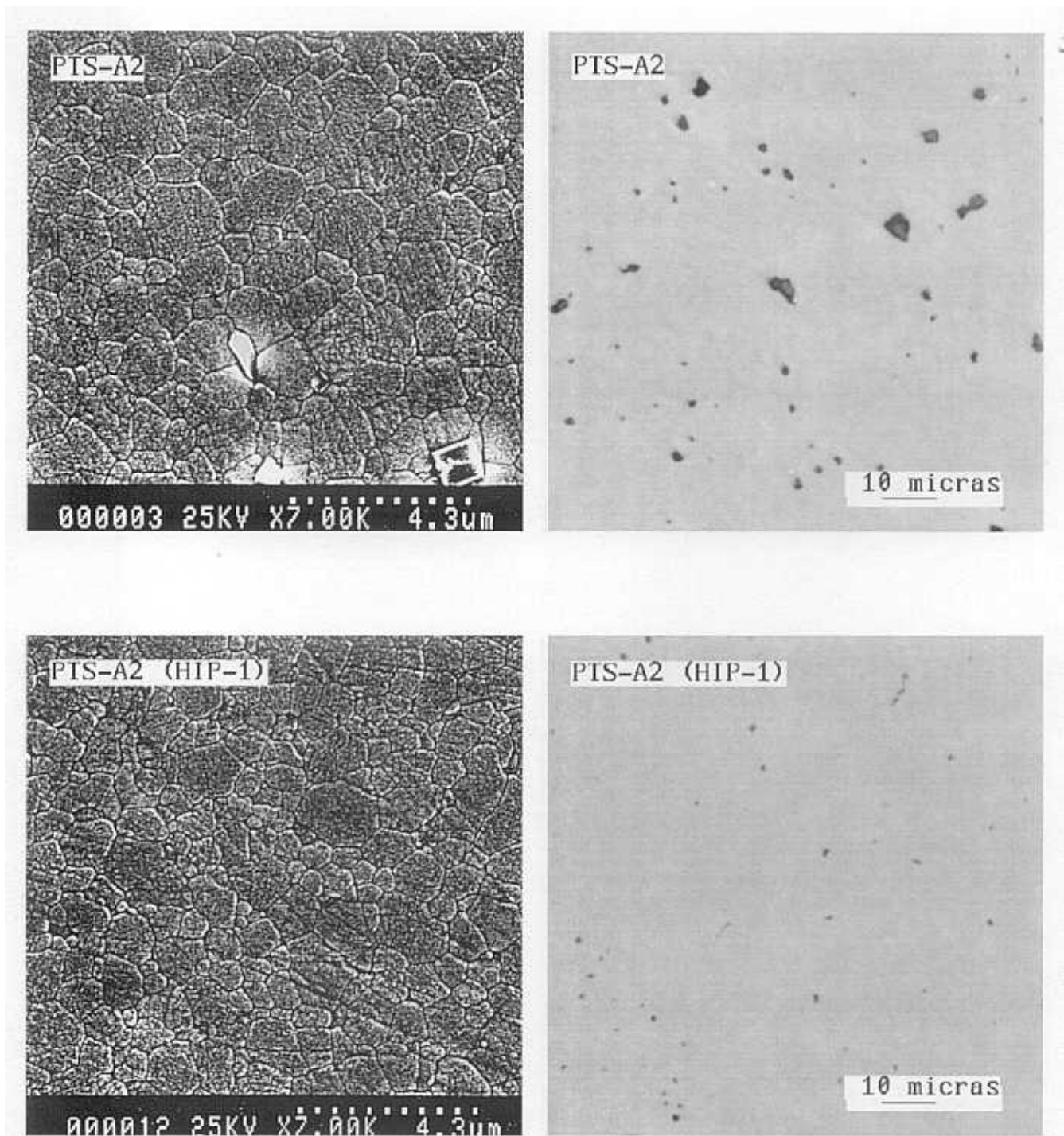


Figura 3.1.10. Microestructura de PTS-A2 sint. y HIP-

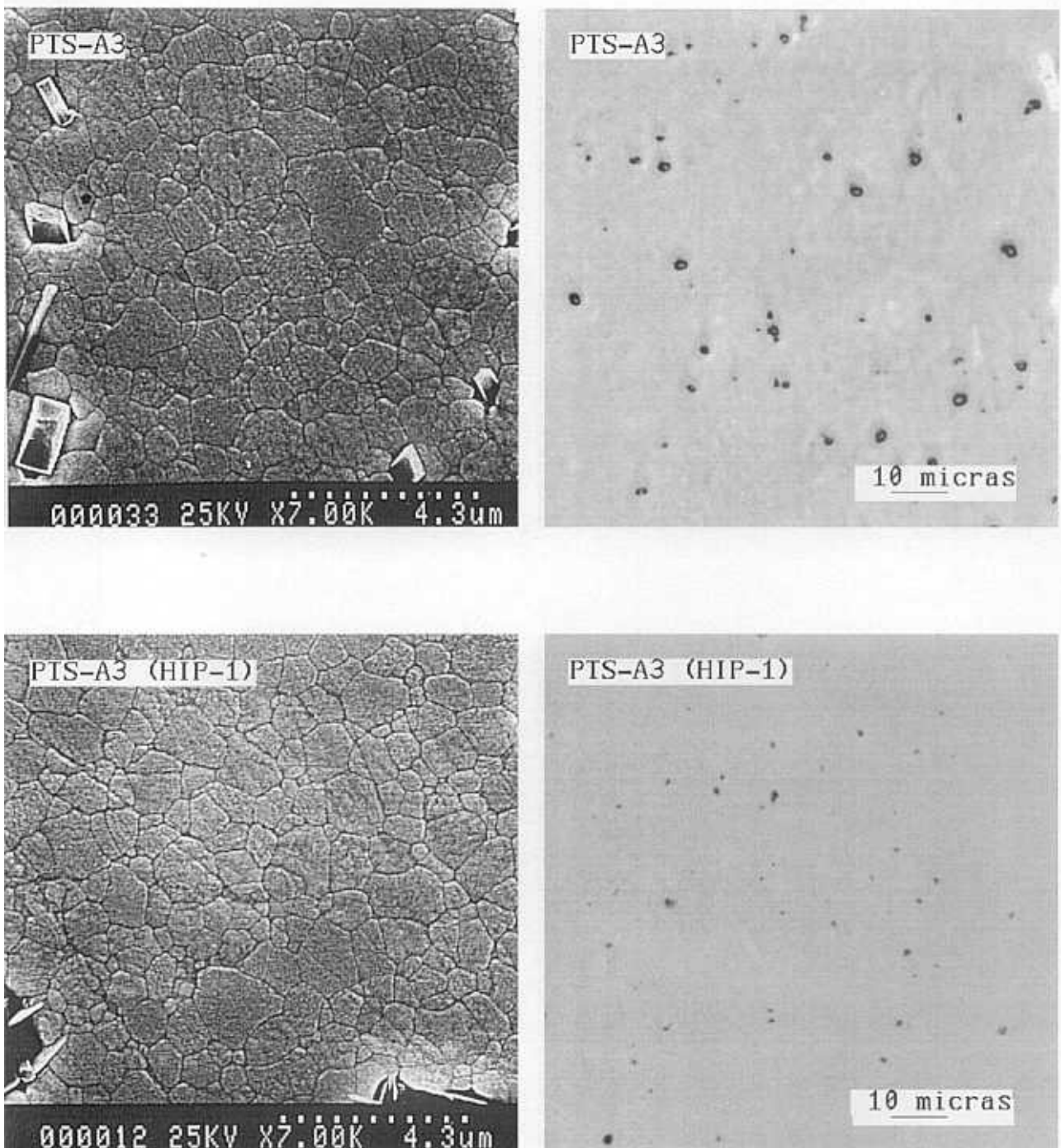


Figura 3.1.11 (a). Microestructura de PTS-A3 sint. y HIP-1

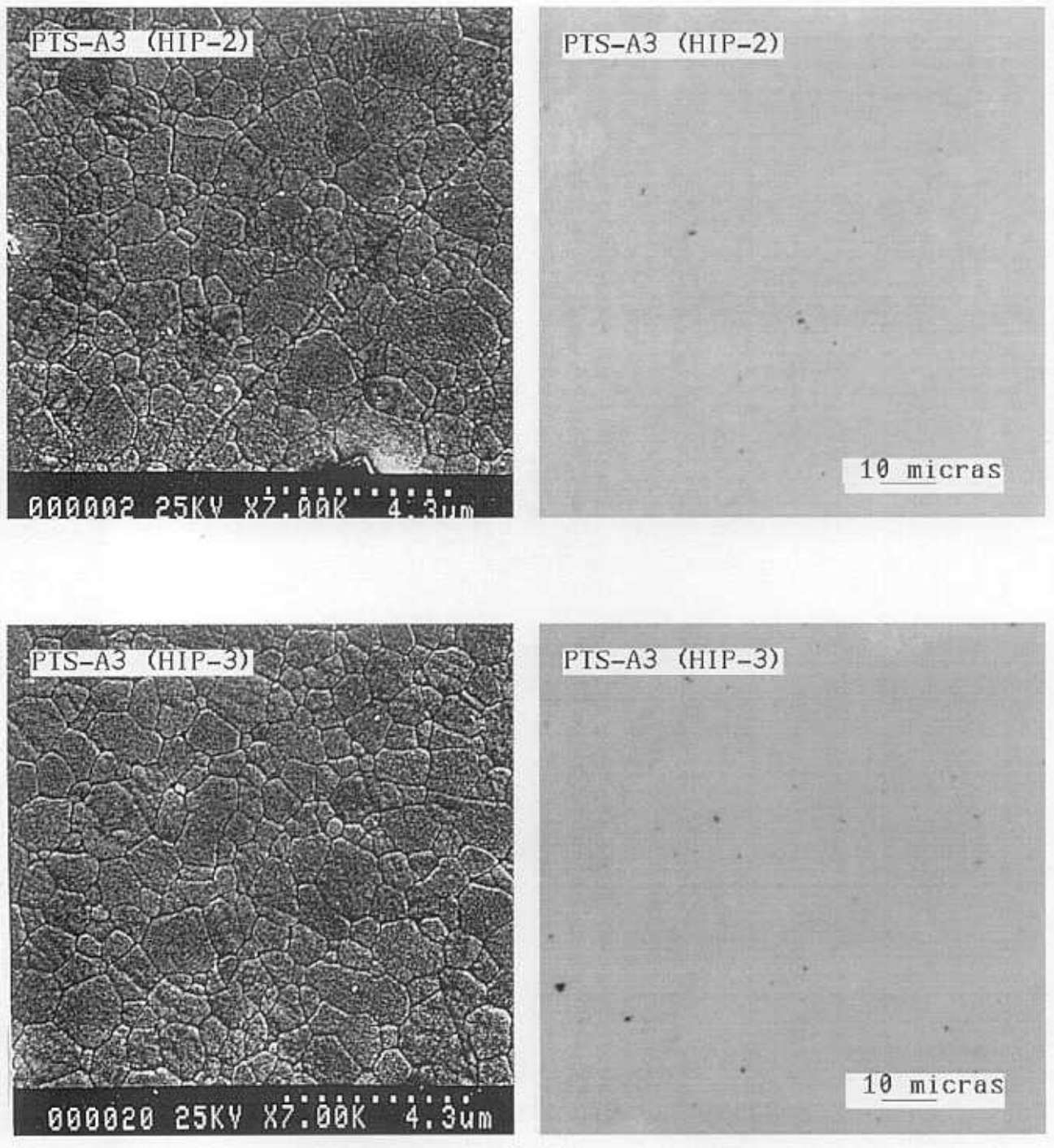


Figura 3.1.11 (b). Microestructura de PTS-A3 HIP-2 y HIP-3

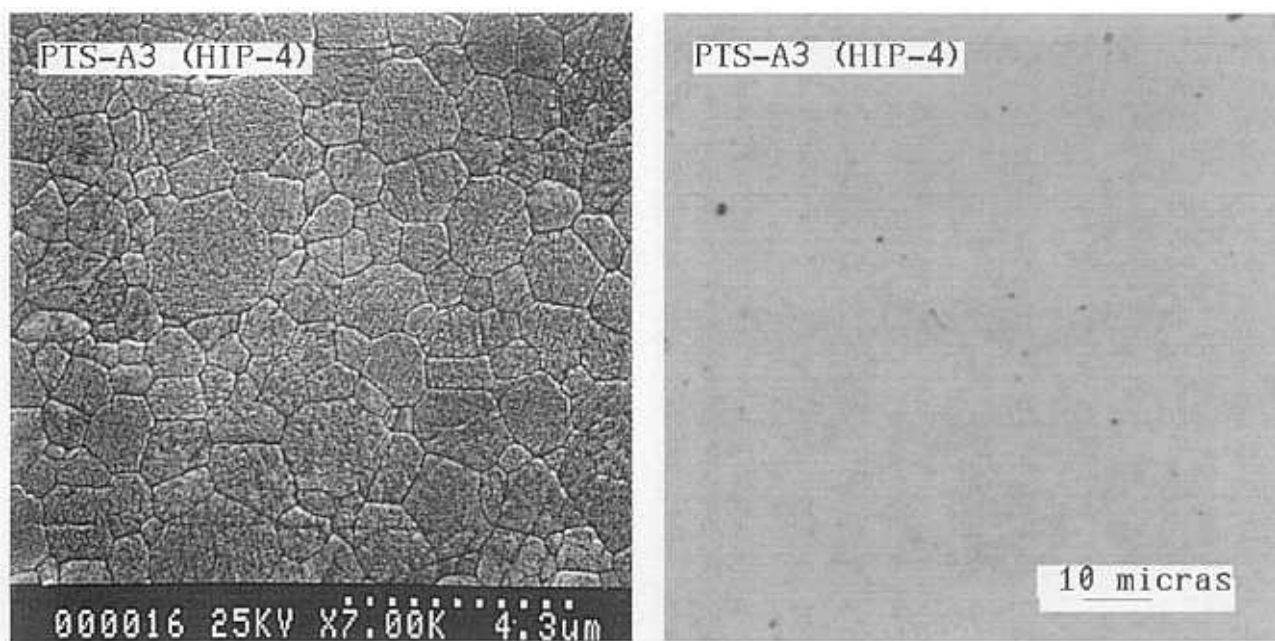


Figura 3.1.1 (c). Microestructura de PTS-A3 HIP-4.

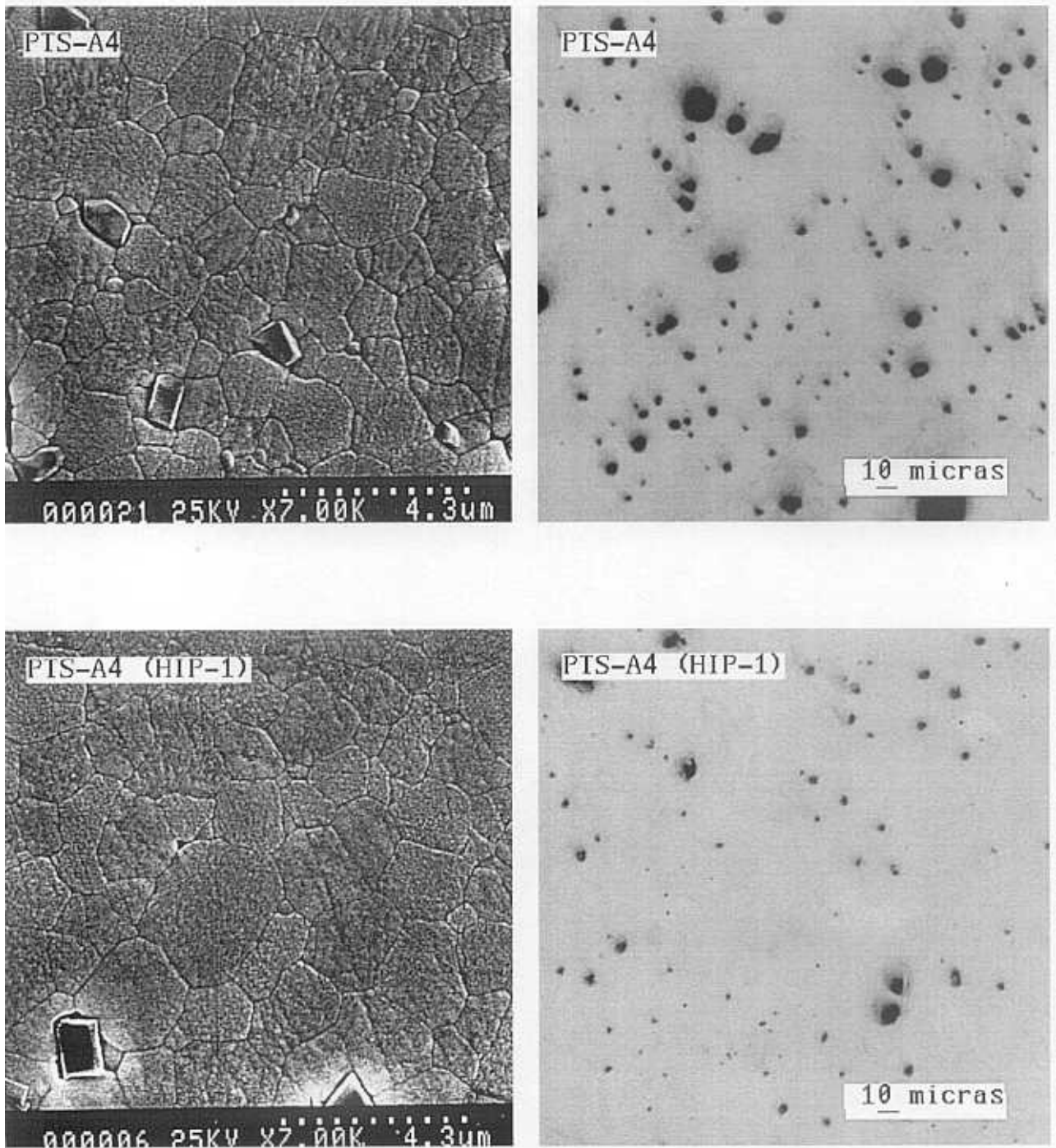


Figura 3.1.12. Microestructura de PTS-A4 sint. y HIP-1.

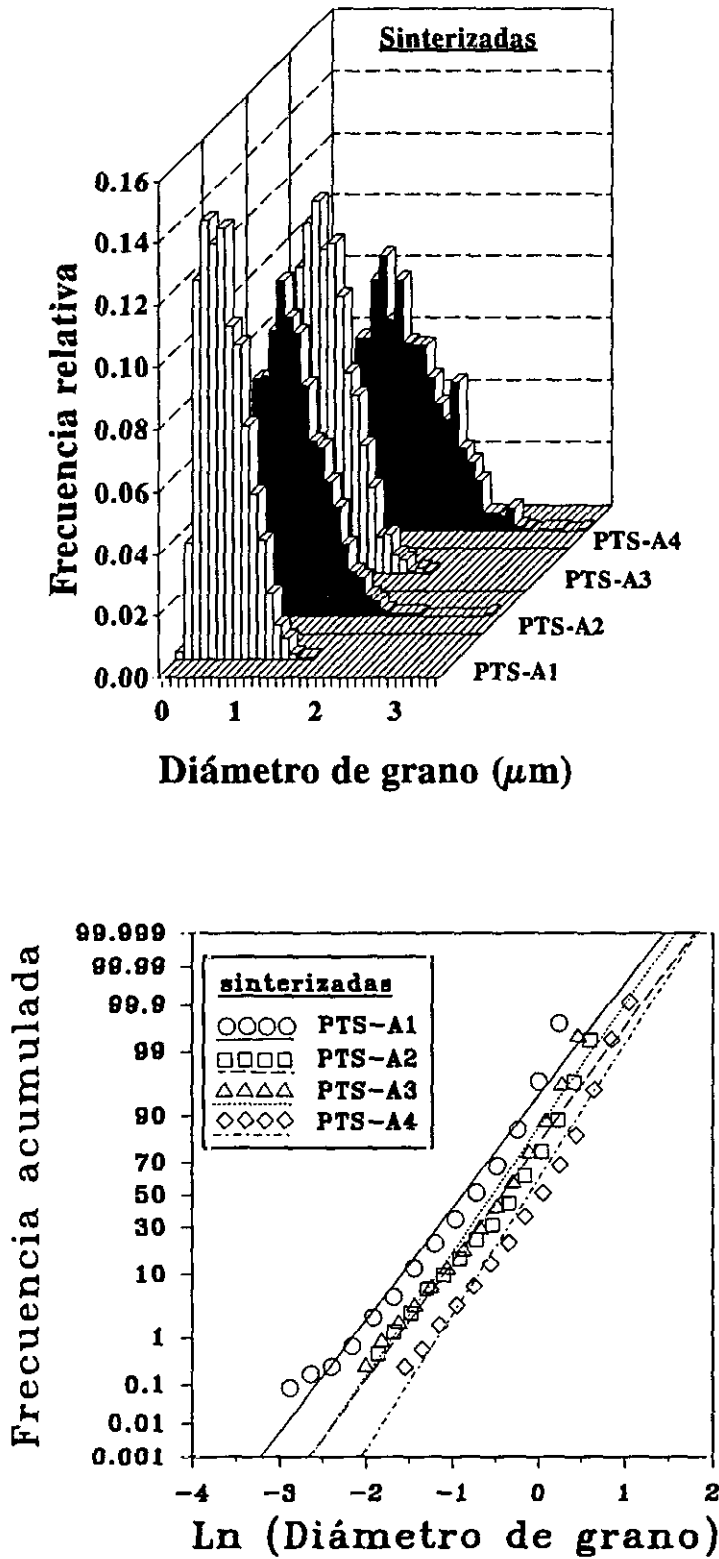


Figura 3.1.13 (a). Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de diámetro de grano para las muestras sinterizadas PTS-A.

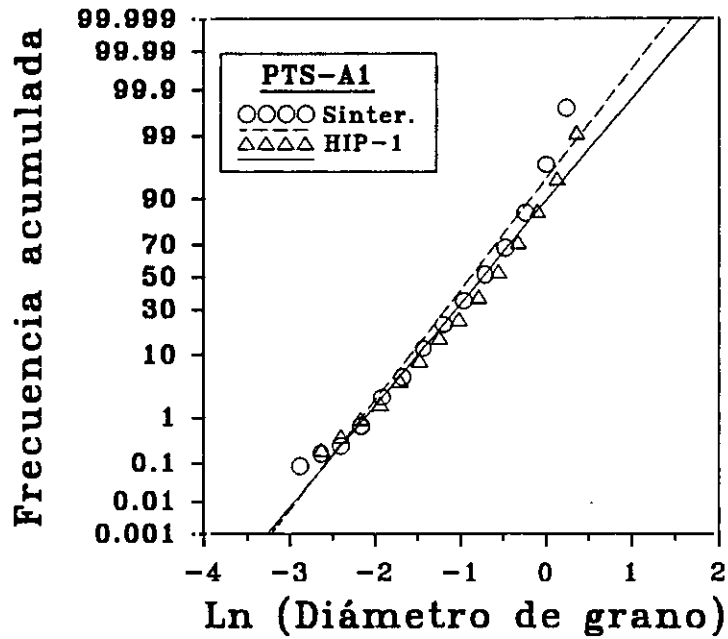
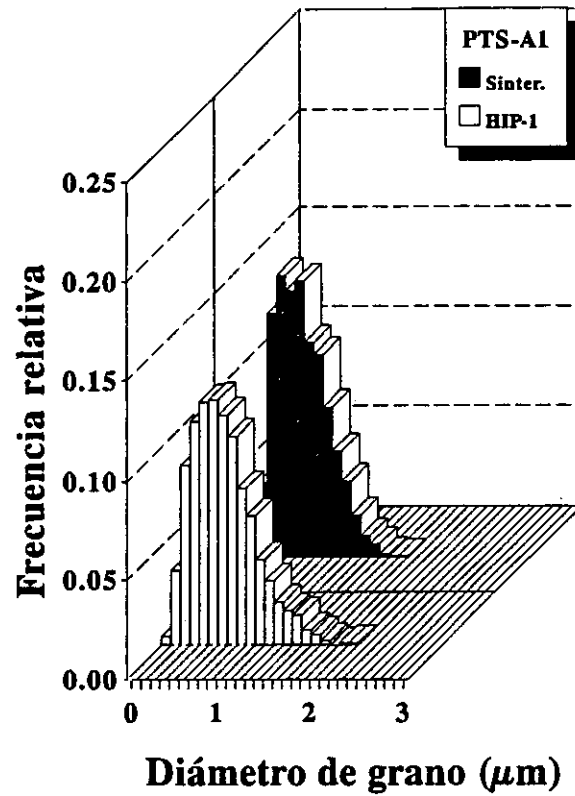


Figura 3.1.13 (b). Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de diámetro de grano para las muestras PTS-A1 sinterizada y HIP-1.

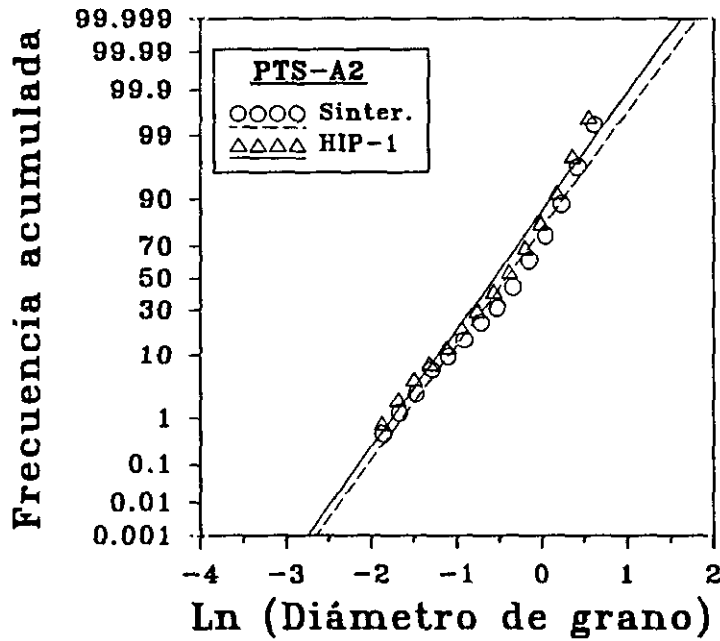
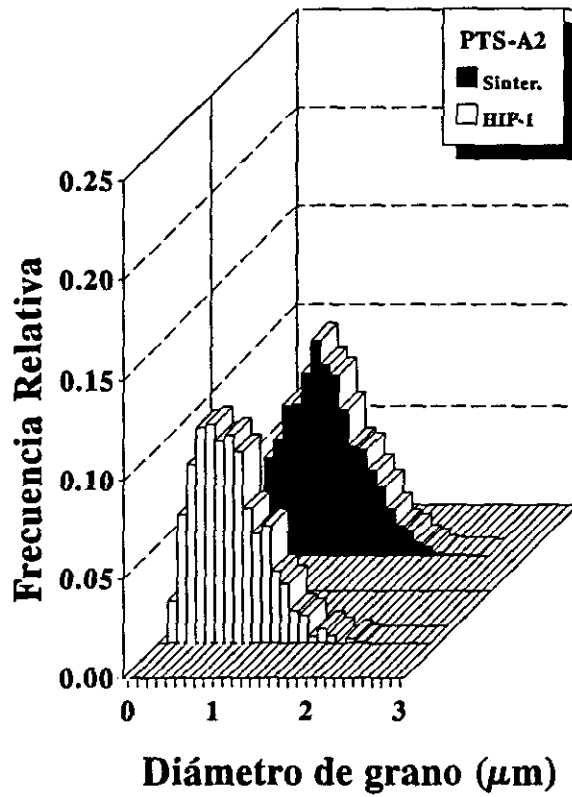


Figura 3.1.13 (c). Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de diámetro de grano para las muestras PTS-A2 sinterizada y HIP-1.

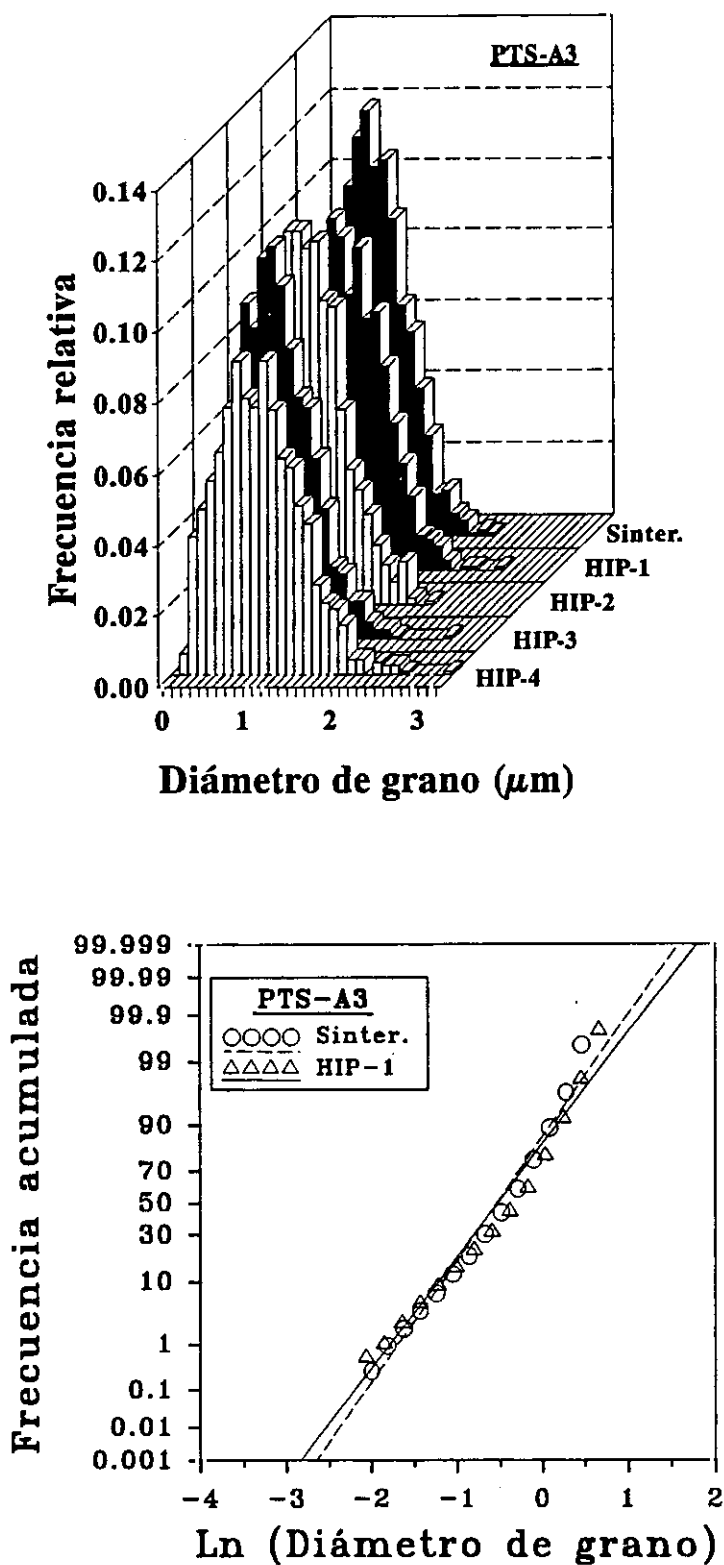


Figura 3.1.13 (d). Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de diámetro de grano para las muestras PTS-A3 sinterizada y HIP-1 a -4.

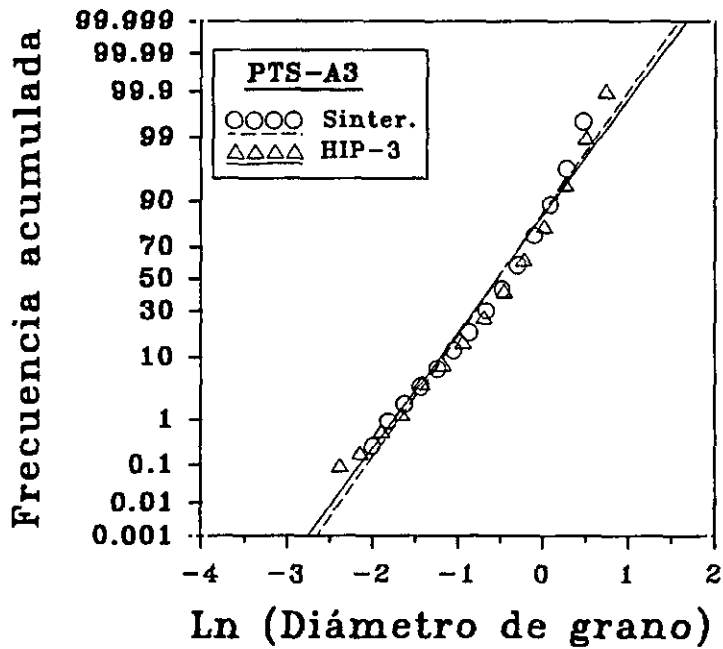
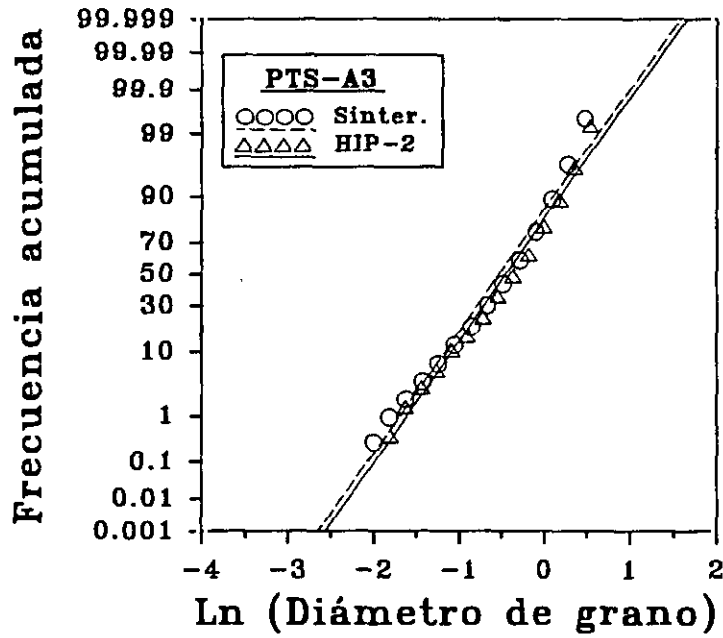


Figura 3.1.13 (d). Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de diámetro de grano para las muestras PTS-A3 sinterizada y HIP-1 a -4.

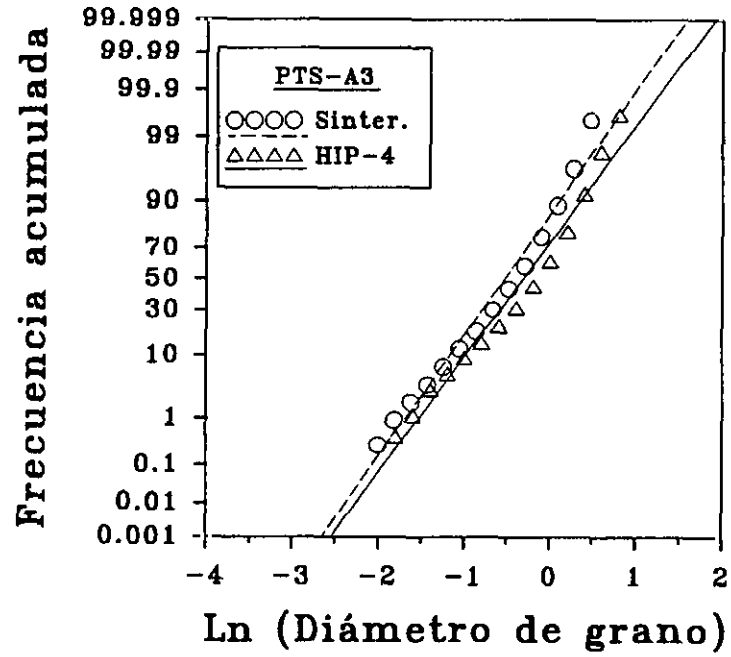


Figura 3.1.13 (d). Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de diámetro de grano para las muestras PTS-A3 sinterizada y HIP-1 a -4.

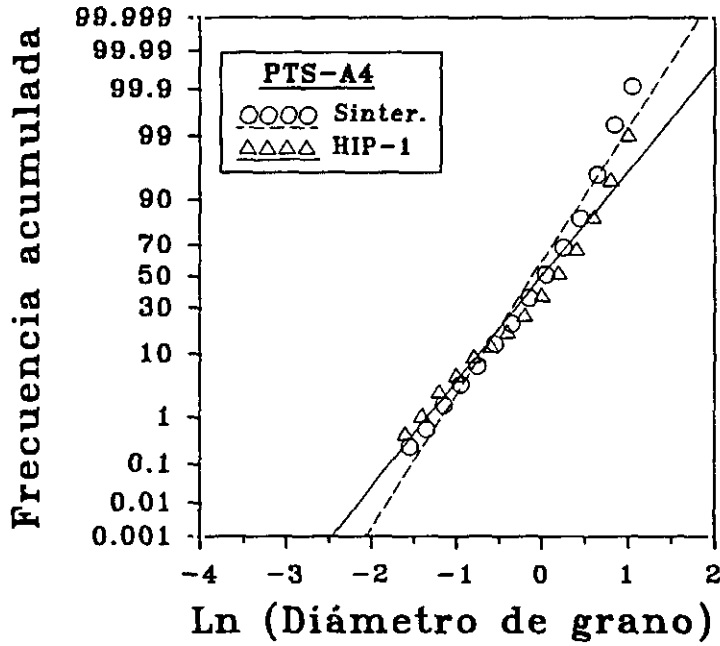
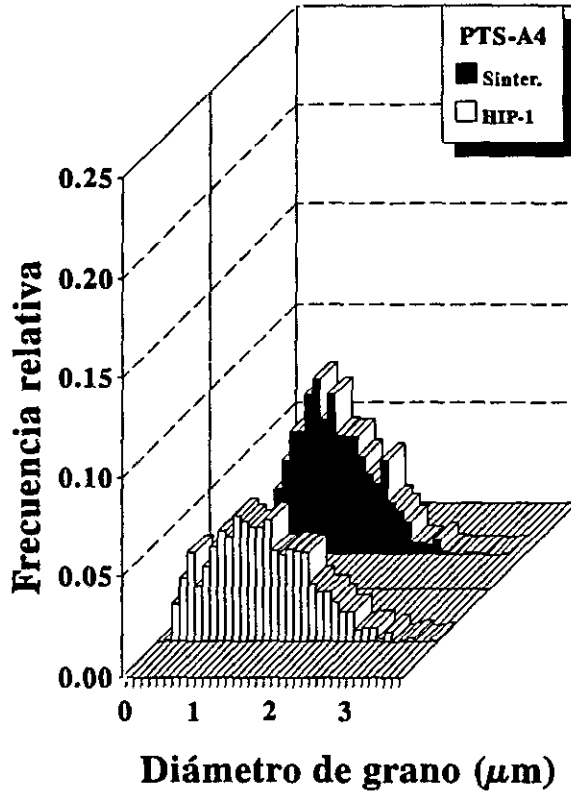


Figura 3.1.13 (e). Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de diámetro de grano para las muestras PTS-A4 sinterizada y HIP-1.

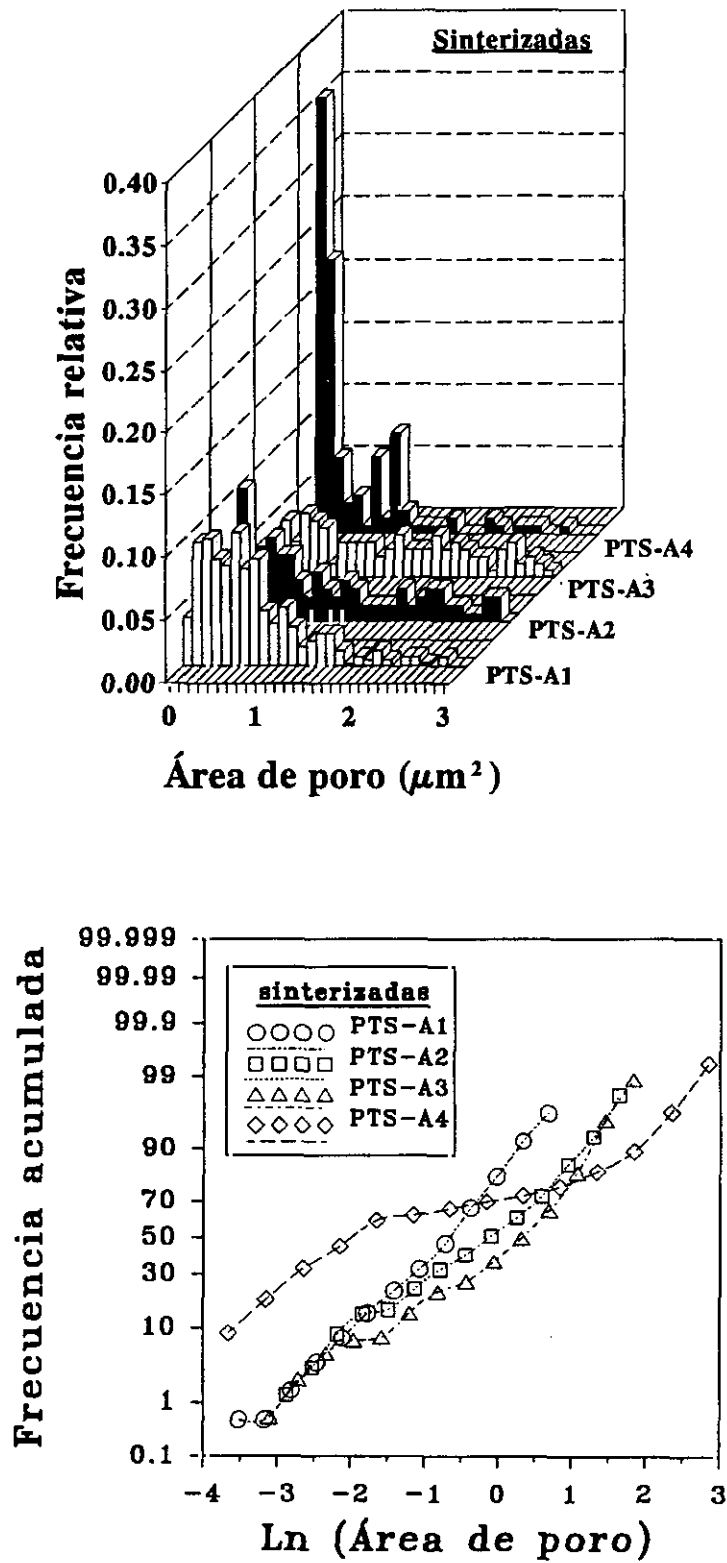


Figura 3.1.14 (a). Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de área de poro para las muestras sinterizadas PTS-A.

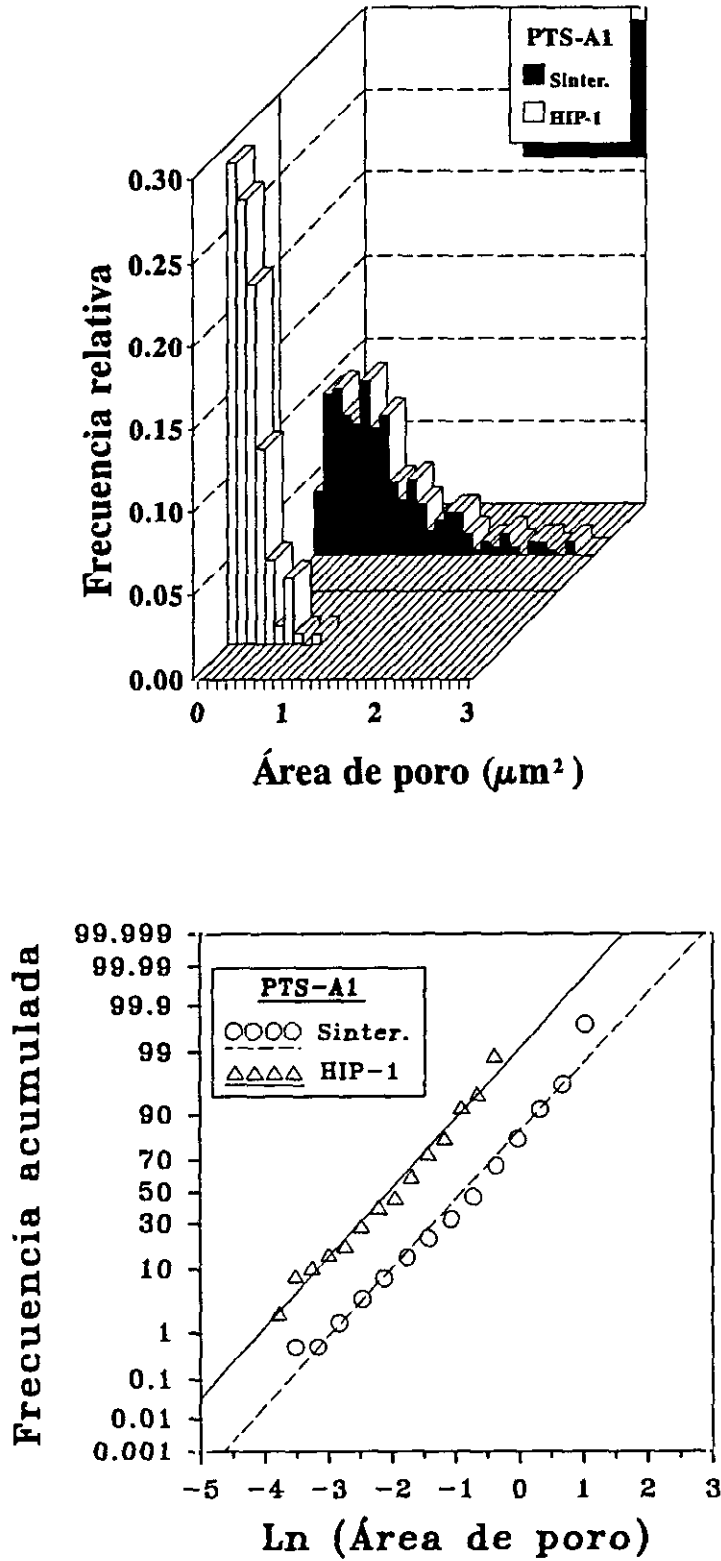


Figura 3.1.14 (b). Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de área de poro para las muestras PTS-A1 sinterizada y HIP-1.

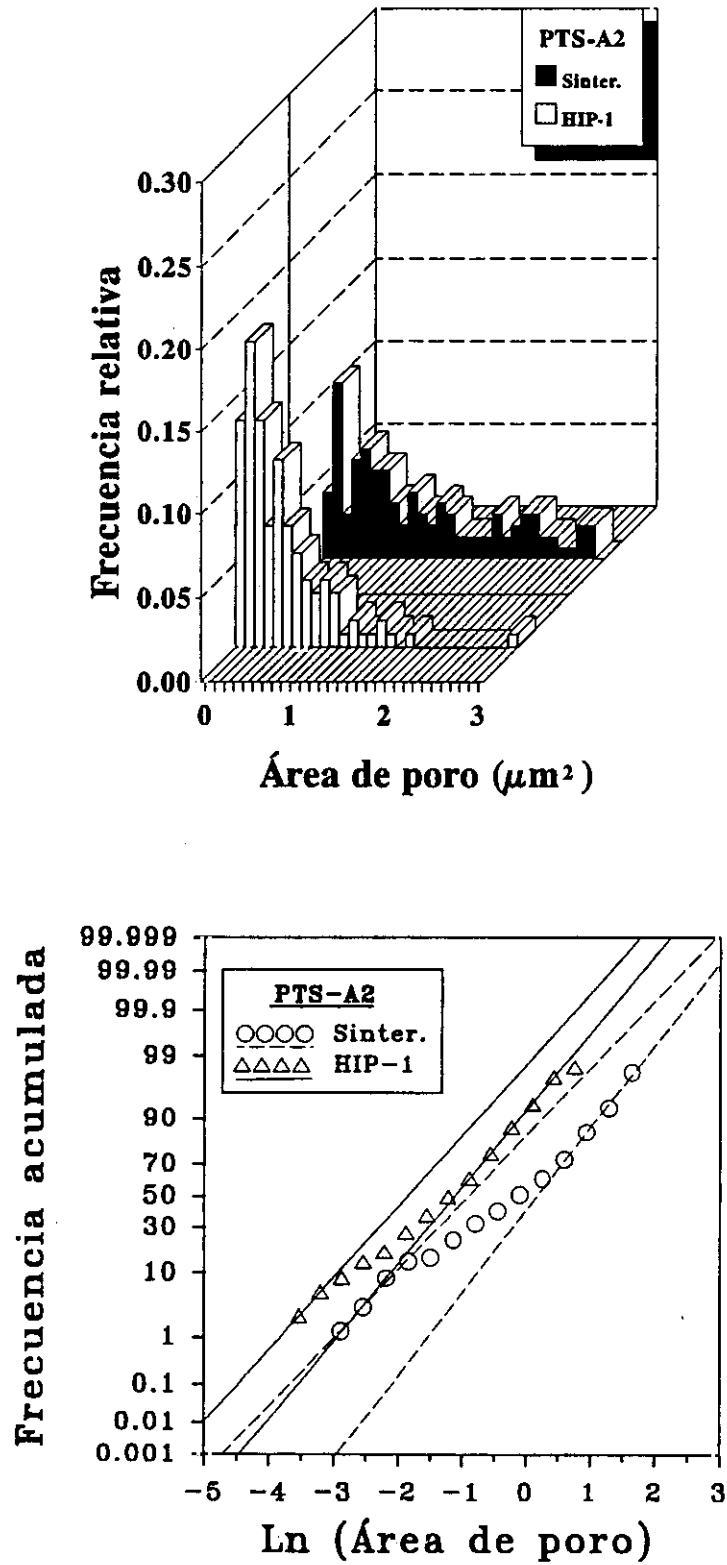


Figura 3.1.14 (c). Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de área de poro para las muestras PTS-A2 sinterizada y HIP-1.

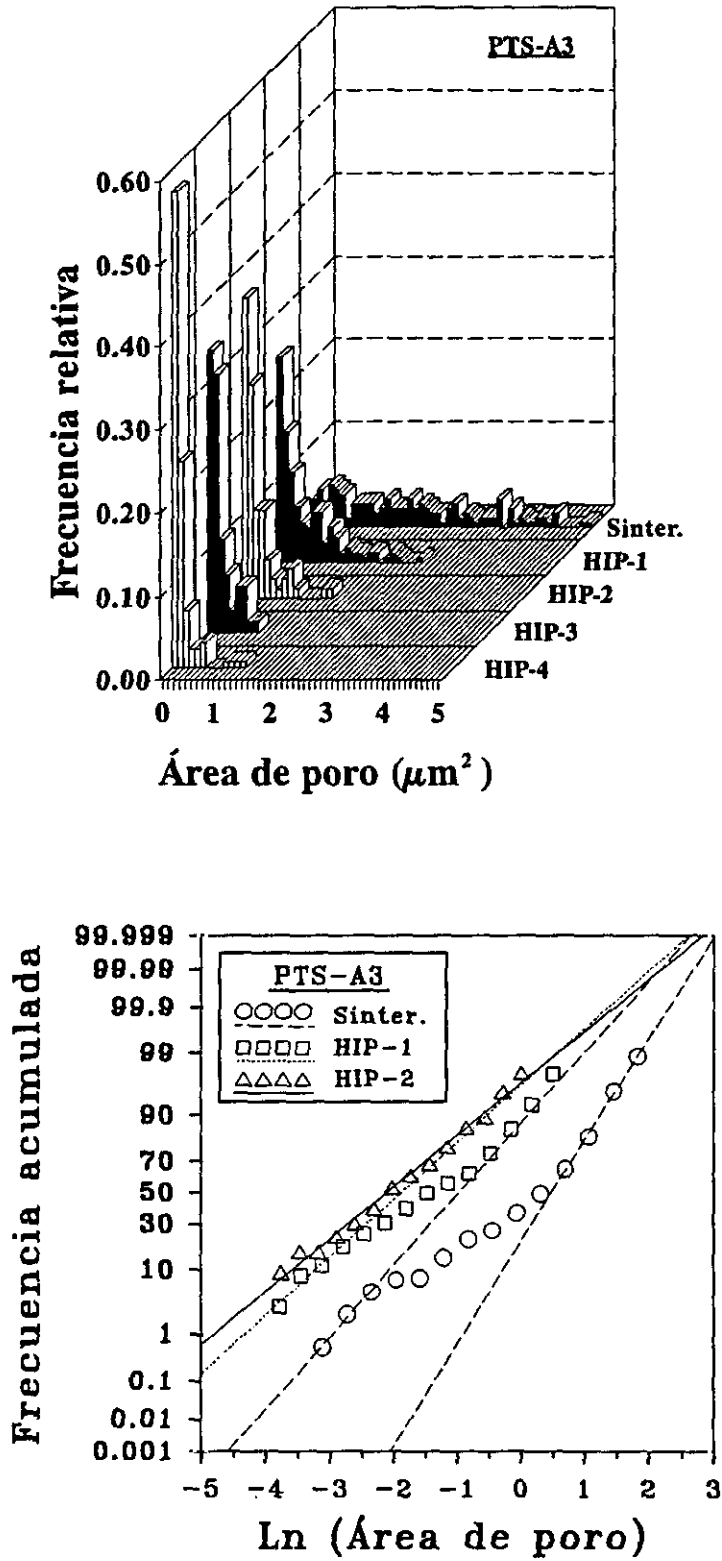


Figura 3.1.14 (d). Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de área de poro para las muestras PTS-A3 sinterizada y HIP-1 a -4.

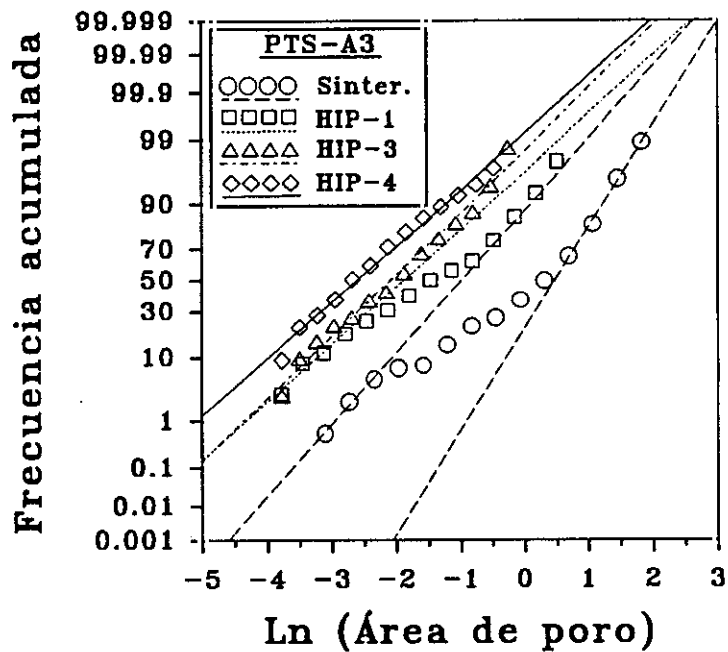


Figura 3.1.14 (d). Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de área de poro para las muestras PTS-A3 sinterizada y HIP-1 a -4.

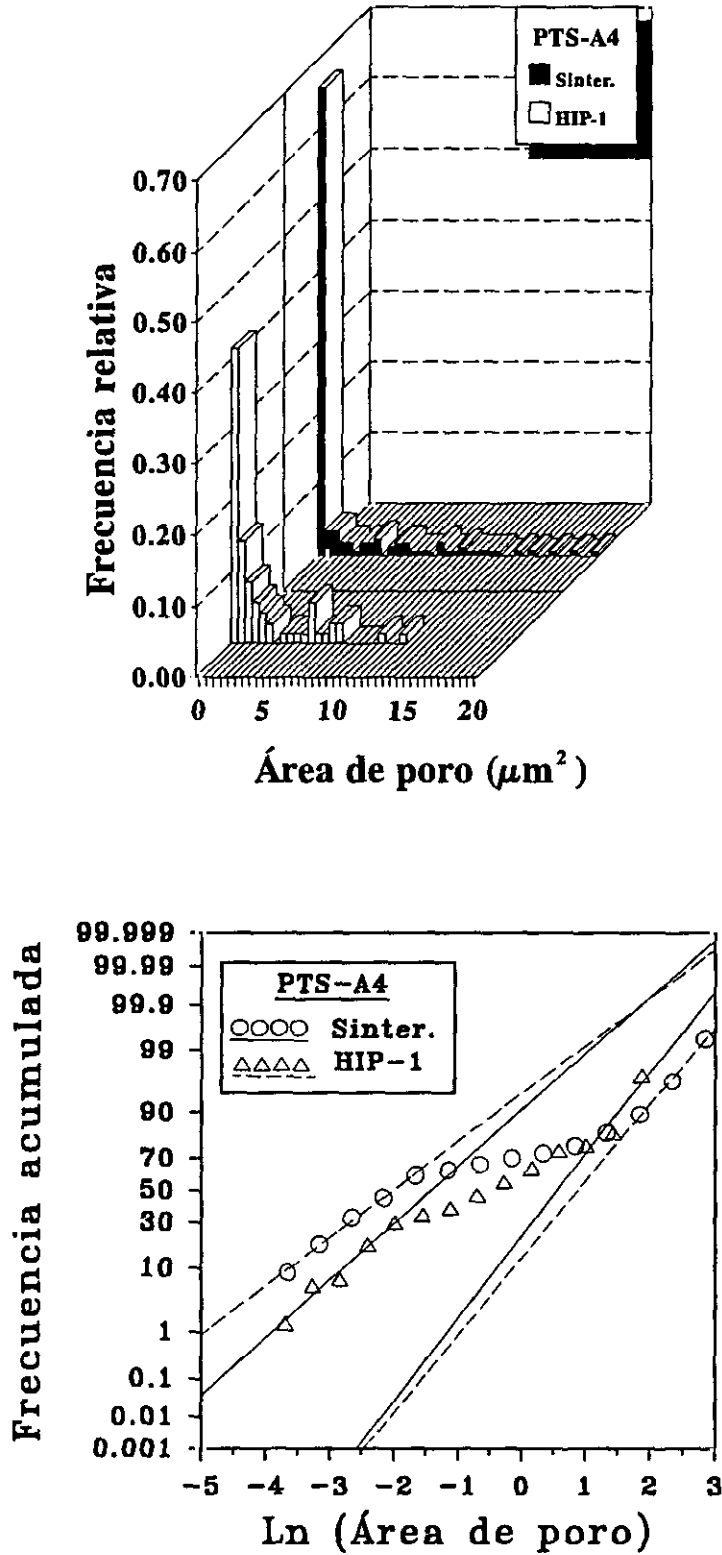


Figura 3.1.14 (e). Histogramas y representaciones probabilísticas para las distribuciones de área de poro para las muestras PTS-A4 sinterizada y HIP-1.

Los valores medios y desviaciones estandar obtenidos a partir del análisis de estas representaciones probabilísticas se presentan en la Tabla 3.1.6.

Tabla 3.1.6. Valores medios y desviaciones estándar de las distribuciones lognormales de diámetro de grano y de área de poro, junto con el tanto por ciento de porosidad en cerámicas PTS-A.

| Cerámica PTS-A | | Diámetro grano $G(\mu\text{m})$ $\sigma_G(\mu\text{m})$ | | Área de poro $P(\mu\text{m}^2)$ $\sigma_P(\mu\text{m}^2)$ | | Porosidad (%) |
|-------------------|-------------|------------------------------------------------------------|-----|--------------------------------------------------------------|-----|------------------|
| PTS-A1 | Sinterizado | 0.5 | 0.3 | 0.6 | 0.7 | 1.8 |
| | HIP-1 | 0.6 | 0.4 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| PTS-A2 | Sinterizado | 0.7 | 0.4 | Distrib. originales | | 1.4 |
| | | | | 0.6 | 0.7 | |
| | 1.6 | 1.3 | | | | |
| | HIP-1 | 0.6 | 0.4 | Distrib. originales | | 0.4 |
| 0.2 | | | | 0.2 | | |
| 0.4 | 0.4 | | | | | |
| PTS-A3 | Sinterizado | 0.7 | 0.3 | Distrib. originales | | 2.2 |
| | | | | 0.5 | 0.5 | |
| | 1.9 | 1.2 | | | | |
| | HIP-1 | 0.7 | 0.4 | Distrib. originales | | 0.5 |
| | | | | 0.3 | 0.4 | |
| | 0.5 | 0.5 | | | | |
| | HIP-2 | 0.7 | 0.4 | 0.2 | 0.4 | 0.1 |
| HIP-3 | 0.7 | 0.4 | 0.2 | 0.3 | 0.1 | |
| HIP-4 | 0.8 | 0.5 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | |
| PTS-A4 | Sinterizado | 1.0 | 0.5 | Distrib. originales | | 2.6 |
| | | | | 0.3 | 0.6 | |
| | 3.3 | 3.0 | | | | |
| | HIP-1 | 1.2 | 0.7 | Distrib. originales | | 0.8 |
| 0.4 | | | | 0.6 | | |
| 2.3 | 1.9 | | | | | |

De las representaciones probabilísticas se concluye que las distribuciones de tamaño de grano y área de poro son lognormales para todas las cerámicas de esta serie. Algunas de las representaciones de área de poro se presentan claramente como bimodales.

En lo que respecta al tamaño de grano, la comparación de las cerámicas sólo sinterizadas indica el crecimiento del mismo cuando se incrementan la temperatura o el tiempo de sinterización. La temperatura es el parámetro que afecta de manera más importante el crecimiento del tamaño de grano, pasando el valor medio G de $0.5 \mu\text{m}$ para PTS-A1 (temperatura de sinterización 1100°C) a $1.0 \mu\text{m}$ para PTS-A2 (temperatura de sinterización 1200°C). El aumento del tiempo de sinterización de 2 a 10 h (PTS-A1 a PTS-A2) sólo produce un incremento de $0.5 \mu\text{m}$ hasta $0.7 \mu\text{m}$ en el valor de G . Esto está de acuerdo con las dependencias del crecimiento de grano con la temperatura y el tiempo de sinterización [1], ya mencionadas anteriormente en relación con la microestructura de la serie PTC. Dado que todas las distribuciones de tamaño de grano de esta serie son lognormales, se puede decir que nos encontramos ante cerámicas que han experimentado un proceso de crecimiento normal de grano [2].

Cuando comparamos los tamaños de grano de las cerámicas solo sinterizadas con los de aquellas sometidas a un proceso de HIP, se observa que este proceso no produce cambios significativos en las distribuciones, todas ellas lognormales, ni en los valores medios cuando se realiza a temperaturas iguales o inferiores a la de sinterización (1000 - 1100°C), independientemente del tiempo de tratamiento, como revelan los resultados de las muestras sometidas a HIP-1 (1000°C -2h) y a HIP-2 (1000°C -16h). Se produce un moderado crecimiento de grano cuando el tratamiento de HIP tiene lugar a temperatura superior a la de sinterización, concretamente de $0.7 \mu\text{m}$ a $0.8 \mu\text{m}$, cuando se trata mediante HIP a 1200°C -2h (HIP-4) la cerámica sinterizada a 1150°C -2h (PTS-A3).

En cuanto a la porosidad, en la serie de muestras sólo sinterizadas se observa un crecimiento de la porosidad a medida que crece la temperatura de sinterización, desde 1.8% para PTS-A1 (sinterizada a 1100°C durante 2h) hasta 2.6% para PTS-A4 (1200°C -2h). Se obtiene una moderada reducción, de 1.8% a 1.4%, que no es significativa por encontrarse dentro de los límites de precisión de la medida, cuando se incrementa el tiempo de sinterización, de 2 a 10h a una temperatura fija de sinterización de 1100°C , PTS-A1 y -A2. En los histogramas de área de poro de la Figura 3.1.14(a) puede observarse que el incremento de porosidad total al crecer la temperatura de sinterización está acompañado de un crecimiento del área de poro. Las distribuciones para cerámicas sólo sinterizadas PTS-A2, -A3, -A4 son claramente bimodales. Las representaciones probabilísticas (Figura 3.1.14(a)) de las distribuciones que corresponden a cerámicas sinterizadas a 1100°C -10h y 1150°C -2h, PTS-A2 y -A3 respectivamente, son asintóticas a la representación de la cerámica sinterizada a 1100°C -2h, PTS-A1, en la zona de áreas de poro menores. Las diferencias en porosidad se asocian, en consecuencia, a un incremento de la población de poros mayores. La representación probabilística de la distribución correspondiente a la cerámica sinterizada a 1200°C -2h, PTS-A4, presenta, además de la aparición de poros grandes, una población de poros con tamaños menor de $0.1 \mu\text{m}^2$ anómalamente alta. Esta evolución de la forma de las distribuciones es indicio de que para las condiciones de sinterización de 1100°C -2h, PTS-A1, la cerámica presenta la microestructura óptima del estado final de sinterización, con poros pequeños, aislados y porosidad mínima. Al aumentar la temperatura o el tiempo de

sinterización se produce un deterioro de este estado final con desarrollo de nuevos poros de tamaño mayor, de $3.3 \mu\text{m}^2$ de área media para PTS-A4, frente a los poros de tamaños igual a $0.6 \mu\text{m}^2$ para PTS-A1. Este es el mismo fenómeno observado en las serie de cerámicas PTC.

Comparando las cerámicas sometidas a tratamiento HIP y las sólo sinterizadas queda patente el importante efecto de este tratamiento sobre la porosidad cerámica. En todos los casos, el porcentaje de porosidad disminuye de manera drástica, prácticamente hasta anularse, encontrándose un valor mínimo de 0.1% para PTS-A3 sometidas a tratamientos HIP-2, 3 y 4, y un valor máximo de 0.8% para PTS-A4 tras ser tratada con HIP-1. Como puede observarse en los histogramas que se muestran en las Figuras 3.1.14(b)-(e), se reduce, en todos los casos, el área de poro media con una reducción simultánea de la desviación estándar de la distribución. Este efecto es tanto más importante cuanto mayor es el tiempo o la temperatura del tratamiento HIP. Es notable como para las cerámicas PTS-A3 se produce la desaparición del caracter bimodal de la distribución de área de poro tras ser sometidas a los tratamientos HIP-2, -3 y -4.

La comparación de las representaciones probabilísticas para la ceramica sólo sinterizada PTS-A3 y tras ser tratada mediante HIP-1 y HIP-4 (Figura 3.1.15), muestra un desplazamiento de las medianas de las distribuciones lognormales de área de poro. El valor del área de poro para una frecuencia acumulada de 0.5 determina la mediana de la distribución.

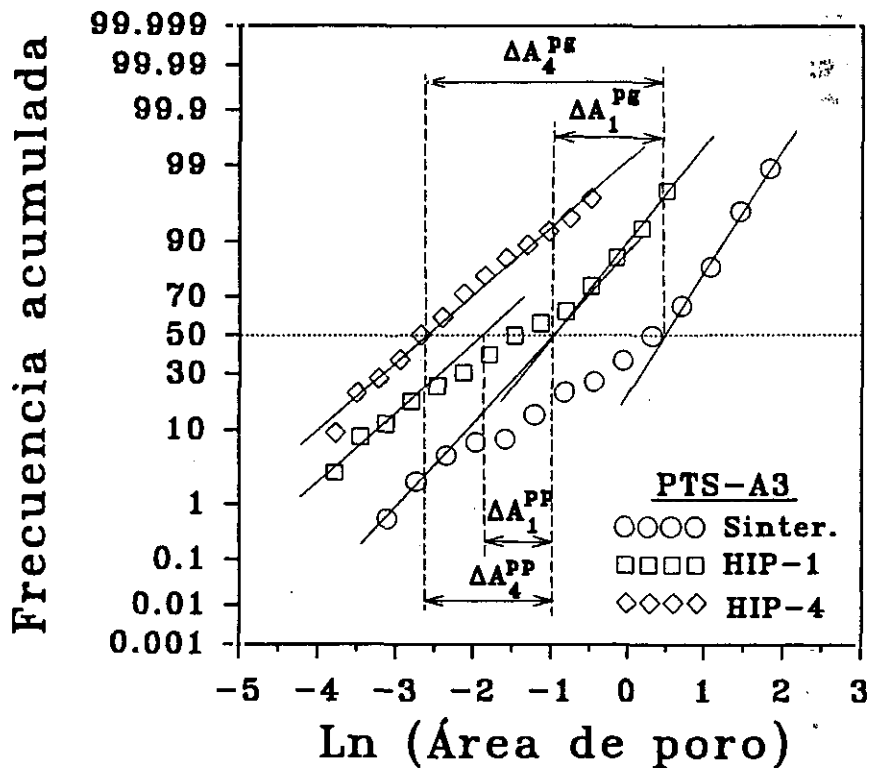


Figura 3.1.15. Representaciones probabilísticas de las distribuciones de área de poro comparando las cerámicas PTS-A3 sinterizada, HIP-1 y HIP-3, indicando el desplazamiento del Ln de las medianas.

En la Figura 3.1.15 se indican los desplazamientos del Ln de la mediana, ΔA , entre las distribuciones originales de la cerámica sólo sinterizada y las correspondientes a la HIP-1, ΔA_1 , y entre las de la sólo sinterizada y la distribución de la HIP-4, ΔA_4 . Dichos desplazamientos son mayores para las distribuciones originales de poros grandes, ΔA^{pg} , que para las de poros pequeños, ΔA^{pp} . Las variaciones relativas de los valores medios P, tabulados para las distintas distribuciones en la Tabla 3.1.6, muestran este mismo hecho. Los valores de las desviaciones estándar σ_p indican, por otra parte, un estrechamiento notable de las distribuciones originales para poros grandes al aplicar el proceso HIP, mientras que el efecto sobre la anchura de las distribuciones originales de áreas de poro pequeñas es menos importante. Así, por ejemplo, las variaciones observadas en el área de poro medio, P, al aplicar un tratamiento HIP-1 a la cerámica PTS-A3 son para las distribuciones originales de poros pequeños de $0.5 \mu\text{m}^2$ (sólo sinterizada) a $0.3 \mu\text{m}^2$ (HIP-1), mientras que las de poros grandes pasa de ser $1.9 \mu\text{m}^2$ en la sólo sinterizada a $0.5 \mu\text{m}^2$ en la HIP-1. Las desviaciones estándar σ_p para las primeras pasan de ser $0.5 \mu\text{m}^2$ (sólo sinterizada) a $0.4 \mu\text{m}^2$ (HIP-1), y para las de poros mayores de $1.2 \mu\text{m}^2$ (sólo sinterizada) a $0.5 \mu\text{m}^2$ (HIP-1). Esta es la tendencia general en todas las muestras de la serie (Tabla 3.1.6). La población de poros menores de $0.1 \mu\text{m}^2$ en la cerámica PTS-A4 desaparece tras el tratamiento de HIP casi en su totalidad, lo que produce un pequeño aumento de la media en la distribución de poros pequeños de la muestra HIP, de 0.3 a $0.4 \mu\text{m}^2$.

De todo lo anterior se puede concluir que los tratamientos HIP, que actúan sobre todos los poros, llegando a cerrar los más pequeños, actúan de manera más importante sobre los poros grandes, permitiendo la restauración del estado deteriorado de sinterización con un efecto mínimo, o incluso nulo, sobre el tamaño de grano.

3.1.3. Microestructuras cerámicas de los titanatos de plomo modificado.

El análisis de los resultados de DRX y EDS revelan que las cerámicas que componen la serie PTC no muestran diferencias composicionales o estructurales significativas. La serie PTS es un conjunto de cerámicas en las que se puede detectar en cantidades pequeñas, por debajo de 5%, una segunda fase de TiO_2 y una deficiencia de Pb respecto a la composición nominal, y cuyas diferencias estructurales consisten en una disminución de la distorsión tetragonal en las muestras HIP, debidas bien a la pérdida de Pb o a las tensiones acumuladas sobre la estructura. En consecuencia, exceptuando la disminución de la distorsión tetragonal en muestras PTS sometidas a HIP, las posibles diferencias en el comportamiento dieléctrico y piezoeléctrico en cada una de estas series de cerámicas de titanato de plomo modificado, pueden atribuirse a sus diferencias microestructurales.

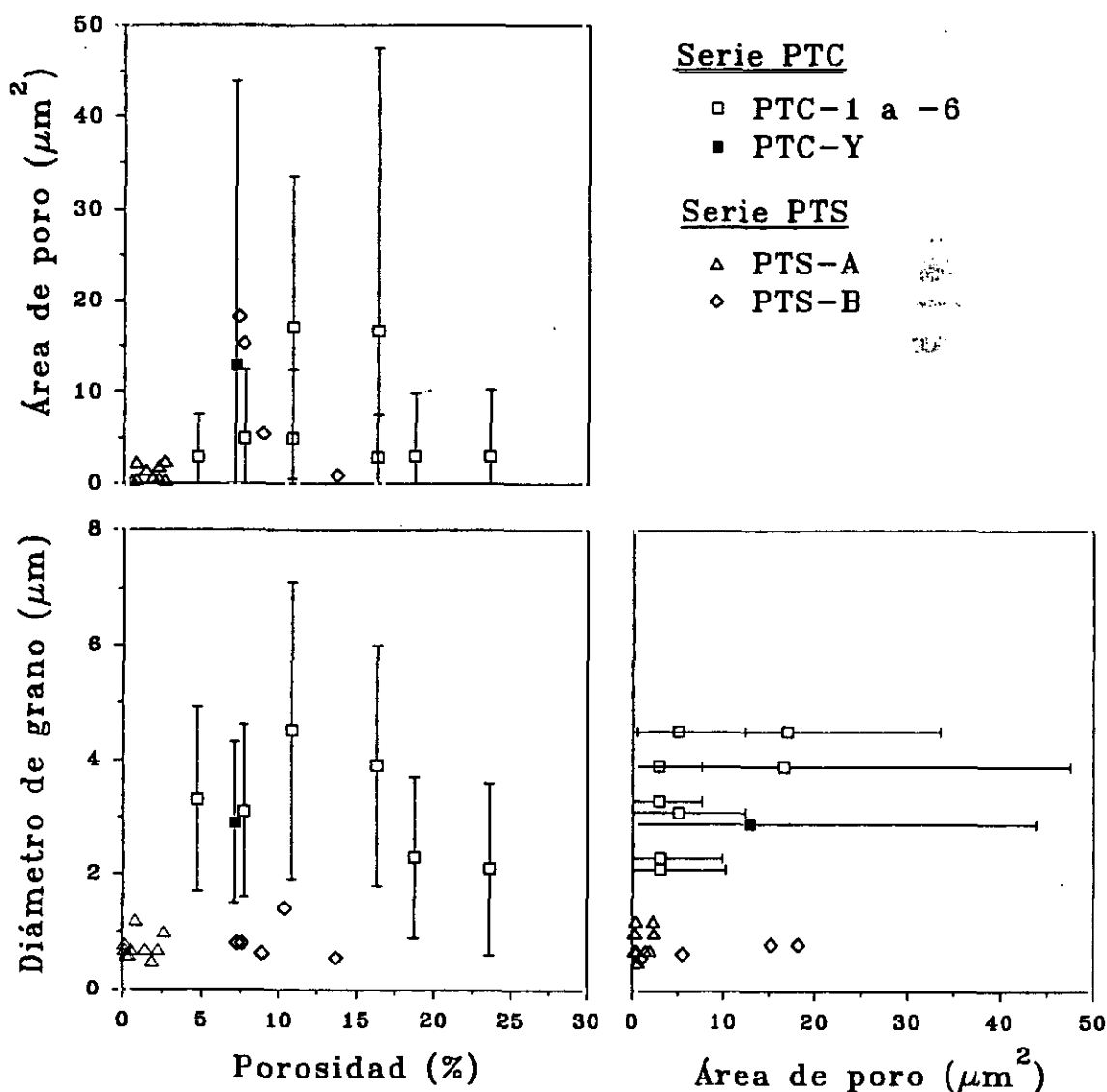


Figura 3.1.16. Representación de los parámetros que describen las microestructuras cerámicas correspondientes a las series PTC y PTS.

La caracterización microestructural revela una gran variedad de microestructuras en las series de muestras estudiadas, como muestran las Figuras 3.1.16 y 17.

La Figura 3.1.16 representa los valores de porosidad y los valores medios de diámetro de grano y área de poro para todas las cerámicas incluidas en este estudio. Los datos correspondientes a la microestructura de PTS-B se encuentran en [4]. Para la serie PTC se ha incluido también la desviación estándar de las distribuciones de diámetro de grano y área de poro, que nos dan idea del ancho de dichas distribuciones. La Figura 3.1.17 recoge esta misma información para la serie PTS-A. Las distribuciones bimodales aparecen representadas por los valores correspondientes a sus distribuciones originales.

Las microestructuras obtenidas cubren un rango amplio de porosidades, que va desde las cerámicas sometidas a HIP, que alcanzan valores de porosidad de 0.1 %, hasta aquellas que presentan una porosidad abierta, entre el 15 y el 25 %.

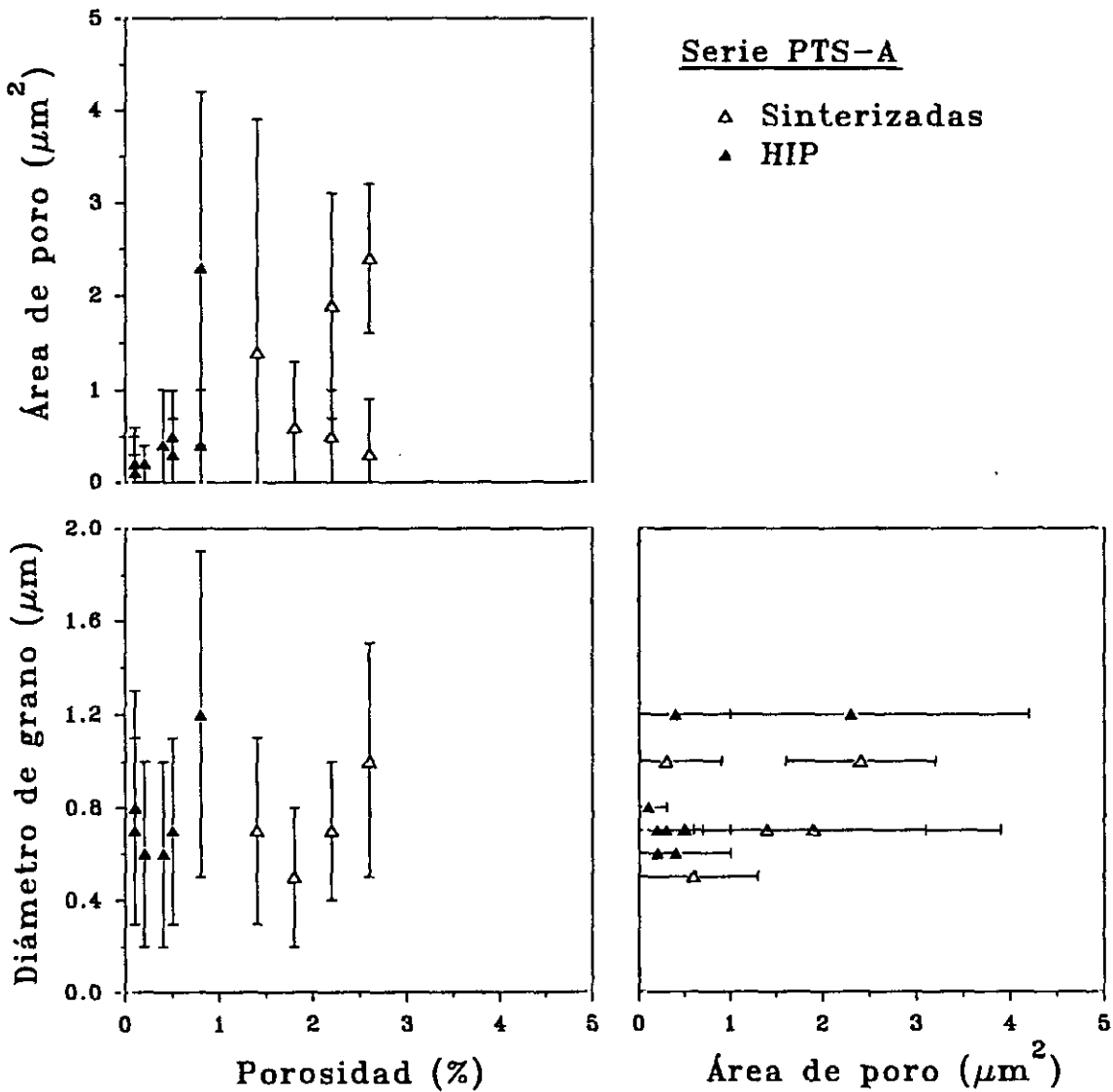


Figura 3.1.17. Representación de los parámetros que describen las microestructuras cerámicas correspondientes a la serie PTS-A.

En cuanto a los tamaños de grano, este estudio incluye cerámicas convencionales y otras preparadas a partir de polvo muy fino para conseguir tamaños de grano muy pequeños. De esta manera, mientras que la serie PTC presenta valores medios de diámetro de grano aproximadamente entre 2 y 5 μm , los granos de las cerámicas PTS no superan en ningún caso 2 μm , con valores medios que están comprendidos entre 0.5 μm y 1.2 μm .

Las áreas de poro pueden alcanzar valores cercanos a 50 μm^2 , aunque la mayoría de las distribuciones encontradas presentan valores por debajo de 10 μm^2 .

Los poros más pequeños aparecen en la serie PTS-A, con distribuciones de área de poro cuya media no supera 1 μm^2 . Otra característica a destacar es la identificación en algunas muestras, tanto de la serie PTC como de la PTS, de distribuciones bimodales de tamaño de poro debidas a fenómenos de deterioro cerámico. El estudio realizado sobre cerámicas PTS pone de manifiesto que el tratamiento HIP puede restaurar la microestructura de aquellas cerámicas que presentan este deterioro.

Por tanto, las muestras de titanato de plomo modificado estudiadas aquí cubren un amplio espectro de microestructuras. Se incluyen muestras altamente densificadas y otras muy porosas y que presentan porosidad abierta, con una gran variedad de tamaños de grano y de poro.

3.2. Propiedades ferropiezoeléctricas.

Tras la determinación de los parámetros que describen la microestructura de las cerámicas, que ha sido el objeto del capítulo anterior, se procede a la medida de las propiedades ferropiezoeléctricas y a la determinación de sus dependencias microestructurales.

3.2.1. Dependencia microestructural de constantes piezoeléctricas, dieléctricas y elásticas a temperatura ambiente en cerámicas polarizadas a saturación.

3.2.1.1. Cerámicas de titanato de plomo modificado con calcio.

Los principales parámetros piezoeléctricos, dieléctricos y elásticos a temperatura ambiente para la serie de cerámicas PTC se recogen en las Tablas 3.2.1 y 3.2.2. Todas las muestras estudiadas, ya sean discos o paralelepípedos, se polarizaron con un campo de $50 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Para mayor claridad a la hora de comparar estos parámetros con las características microestructurales, se han incluido en ambas tablas la media del diámetro equivalente de grano, G , y el contenido de porosidad.

En la Tabla 3.2.1. se muestran los valores de aquellos parámetros relacionados con el modo de resonancia en espesor de discos delgados. El valor de la permitividad ϵ_{33}^T y de la $\tan\delta$ se obtiene de la medida en discos con un puente de impedancias, a una frecuencia de 1 kHz. El coeficiente piezoeléctrico d_{33} se mide por medio del método de Berlincourt. El resto de los parámetros se obtienen de medidas de resonancia.

La Tabla 3.2.2. contiene los parámetros relacionados con los modos de resonancia planar en discos delgados y longitudinal en paralelepípedos polarizados en espesor. Todos los valores se obtienen de la resonancia en discos, excepto el factor de calidad mecánico del modo planar, Q_m^p , el factor de acoplo electromecánico k_{31} y la constante elástica s_{11}^E , para las muestras PTC-1 a -6, que se obtienen de la resonancia de paralelepípedos polarizados en espesor. La resonancia planar en discos de la muestra PTC-3 a temperatura ambiente prácticamente ha desaparecido. Por ello, no se han podido incluir los valores del factor de acoplo electromecánico k_p ni del módulo de Poisson, σ^E , para dicha muestra.

Tabla 3.2.1. Parámetros piezoeléctricos, dieléctricos y elásticos a temperatura ambiente de cerámicas PTC relacionados con el modo de resonancia en espesor en discos delgados.

| Cerámica PTC | G (μm) | Porosidad (%) | ϵ_{33}^T (1 kHz) | $\tan\delta$ (1kHz) | d_{33} (pC/N) | k_t (%) | N_t (kHz·mm) | Q_m^t | C_{33}^D ($10^{10}\cdot\text{N/m}^2$) |
|--------------|---------------------|---------------|---------------------------|---------------------|-----------------|-----------|----------------|---------|-------------------------------------------|
| PTC-1 | 2.1 | 23.6 | 162 | 0.031 | 60 | 48.6 | 1869 | 37 | 11.5 |
| PTC-2 | 2.3 | 18.7 | 167 | 0.027 | 57 | 47.6 | 1962 | 48 | 12.4 |
| PTC-3 | 3.1 | 7.7 | 206 | 0.027 | 58 | 46.5 | 2158 | 65 | 14.6 |
| PTC-4 | 3.3 | 4.7 | 201 | 0.029 | 57 | 44.6 | 2168 | 117 | 14.1 |
| PTC-5 | 4.5 | 10.8 | 165 | 0.036 | 70 | 38.3 | 1889 | 33 | 11.6 |
| PTC-6 | 3.9 | 16.3 | 185 | 0.025 | 60 | 45.8 | 2100 | 86 | 13.2 |
| PTC-Y | 2.9 | 7.1 | 182 | 0.006 | 75 | 54.8 | 2121 | 78 | 16.3 |

Tabla 3.2.2. Parámetros piezoeléctricos, dieléctricos y elásticos a temperatura ambiente de cerámicas PTC relacionados con los modos planar en discos delgados y longitudinal en paralelepípedos polarizados en espesor.

| Cerámica PTC | G (μm) | Porosidad (%) | k_p (%) | N_p (kHz·mm) | Q_m^p | σ^E | s_{11}^E ($10^{-12}\cdot\text{m}^2/\text{N}$) | k_{31} (%) |
|--------------|---------------------|---------------|-----------|----------------|---------|------------|---------------------------------------------------|--------------|
| PTC-1 | 2.1 | 23.6 | 4.1 | 2441 | 173 | 0.16 | 9.8 | 2.2 |
| PTC-2 | 2.3 | 18.7 | 3.4 | 2569 | 228 | 0.19 | 9.5 | 2.3 |
| PTC-3 | 3.1 | 7.7 | — | 2807 | 475 | — | 7.8 | 0.8 |
| PTC-4 | 3.3 | 4.7 | 1.2 | 2826 | 494 | 0.21 | 7.8 | 0.9 |
| PTC-5 | 4.5 | 10.8 | 4.7 | 2514 | 97 | 0.19 | 9.3 | 1.8 |
| PTC-6 | 3.9 | 16.3 | 2.0 | 2772 | 544 | 0.22 | 8.5 | 1.6 |
| PTC-Y | 2.9 | 7.1 | 3.6 | 2991 | 2039 | 0.21 | 7.0 | 2.2 |

3.2.1.2. Cerámicas de titanato de plomo modificado con samario.

La medida de los parámetros piezoeléctricos, dieléctricos y elásticos a temperatura ambiente se realizó sobre discos polarizados por pasos a campos crecientes hasta llegar al de ruptura de la muestra. Los resultados obtenidos en discos polarizados a $60 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ se recogen en las Tablas 3.2.3. y 3.2.4., incluyendo el valor del campo de ruptura dieléctrica del material, $(E_p)_R$. Se hace uso también de resultados obtenidos de la resonancia en paralelepípedos polarizados a $70 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Se añaden en este estudio resultados tanto de la caracterización microestructural como ferropiezoeléctrica de la serie de cerámicas PTS-B [4]. Los valores que se presentan para la media del diámetro equivalente de grano, G , se han obtenido considerando una distribución gaussiana de tamaños de grano. El interés de incluir esta serie de muestras reside en que cubre un rango de porosidades distinto a PTS-A, con lo que se completa el estudio del efecto de la porosidad sobre las propiedades estudiadas.

La Tabla 3.2.3. incluye aquellos parámetros relacionados con el modo de resonancia en espesor de discos delgados, junto con los valores del campo de ruptura dieléctrica, $(E_p)_R$.

La Tabla 3.2.4. recoge los parámetros relacionados con los modos de resonancia planar en discos delgados y longitudinal en paralelepípedos polarizados en espesor. Todos los valores que se muestran en la Tabla se obtienen de medidas de resonancia en discos, excepto los correspondientes al factor de acoplo electromecánico k_{31} y la constante elástica s_{11}^E para PTS-B, que se obtienen de la resonancia longitudinal en paralelepípedos polarizados en espesor.

Tabla 3.2.3. Parámetros piezoeléctricos, dieléctricos y elásticos a temperatura ambiente de cerámicas PTS relacionados con el modo de resonancia en espesor en discos delgados, junto con el campo de ruptura dieléctrica.

| Cerámica PTS | | G (μm) | Porosidad (%) | ϵ_{33}^T (1kHz) | $\tan\delta$ (1kHz) | d_{33} (pC/N) | k_t (%) | N_t (kHz·mm) | Q_m^t | c_{33}^D ($10^{10}\cdot\text{N/m}^2$) | $(E_p)_R$ ($\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$) |
|--------------|---------|---------------------|---------------|--------------------------|---------------------|-----------------|-----------|----------------|---------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|
| PTS-A1 | Sinter. | 0.5 | 1.8 | 195 | 0.015 | 57 | 42.5 | 2118 | 145 | 15.9 | 90 |
| PTS-A2 | Sinter. | 0.7 | 1.4 | 191 | 0.027 | 56 | 43.7 | 2118 | 77 | 16.0 | 110 |
| | HIP-1 | 0.6 | 0.4 | 204 | 0.024 | 57 | 44.1 | 2188 | 157 | 17.9 | 80 |
| PTS-A3 | Sinter. | 0.7 | 2.2 | 194 | 0.022 | 58 | 44.7 | 2137 | 106 | 16.5 | 90 |
| | HIP-1 | 0.7 | 0.5 | 201 | 0.015 | 58 | 45.7 | 2148 | 124 | 17.5 | 80 |
| | HIP-2 | 0.7 | 0.1 | 220 | 0.006 | 64 | 46.0 | 2176 | 156 | 18.0 | 90 |
| | HIP-3 | 0.7 | 0.1 | 215 | 0.006 | 62 | 46.1 | 2196 | 56 | 18.4 | 110 |
| | HIP-4 | 0.8 | 0.1 | 214 | 0.008 | 65 | 47.4 | 2241 | 93 | 19.4 | 80 |
| PTS-A4 | Sinter. | 1.0 | 2.6 | 179 | 0.013 | 55 | 43.3 | 2093 | 116 | 15.6 | 90 |
| | HIP-1 | 1.2 | 0.8 | 191 | 0.013 | 55 | 45.7 | 2147 | 119 | 17.5 | 90 |
| PTS-B1 | | 0.6 | 13.7 | 150 | 0.005 | 52 | 38.3 | 1885 | 31 | 9.8 | 80 |
| PTS-B2 | | 0.6 | 8.9 | 189 | 0.007 | 54 | 46.1 | 2164 | 34 | 15.5 | 80 |
| PTS-B3 | | 0.8 | 7.6 | 194 | 0.009 | 53 | 41.9 | 2289 | 47 | 17.2 | 80 |
| PTS-B4 | | 0.8 | 7.3 | 189 | 0.008 | 52 | 39.7 | 2876 | 55 | 16.9 | 70 |
| PTS-B5 | | 1.4 | 10.4 | 173 | 0.007 | 52 | 43.4 | 2136 | 39 | 13.8 | 80 |

Tabla 3.2.4. Parámetros piezoeléctricos, dieléctricos y elásticos a temperatura ambiente de cerámicas PTS relacionados con los modos planar en discos delgados y longitudinal en paralelepípedos polarizados en espesor.

| Cerámica PTS | | G (μm) | Porosidad (%) | k_p (%) | N_p (kHz·mm) | Q_m^p | σ^E | S_{11}^E ($10^{-12} \cdot \text{m}^2/\text{N}$) | k_{31} (%) |
|--------------|---------|---------------------|---------------|-----------|----------------|---------|------------|-----------------------------------------------------|--------------|
| PTS-A1 | Sinter. | 0.5 | 1.8 | 5.5 | 2790 | 1616 | 0.22 | 7.2 | 3.5 |
| PTS-A2 | Sinter. | 0.7 | 1.4 | 4.2 | 2805 | 1652 | 0.23 | 7.3 | 2.6 |
| | HIP-1 | 0.6 | 0.4 | 5.8 | 2850 | 1738 | 0.21 | 6.7 | 3.6 |
| PTS-A3 | Sinter. | 0.7 | 2.2 | 4.1 | 2790 | 1860 | 0.23 | 7.4 | 2.5 |
| | HIP-1 | 0.7 | 0.5 | 5.6 | 2844 | 1555 | 0.24 | 6.9 | 3.5 |
| | HIP-2 | 0.7 | 0.1 | 9.1 | 2823 | 1695 | 0.23 | 6.9 | 5.7 |
| | HIP-3 | 0.7 | 0.1 | 8.6 | 2840 | 1733 | 0.23 | 6.9 | 5.3 |
| | HIP-4 | 0.8 | 0.1 | 7.8 | 2838 | 1743 | 0.23 | 6.8 | 4.9 |
| PTS-A4 | Sinter. | 1.0 | 2.6 | 2.8 | 2772 | 2100 | 0.24 | 7.5 | 1.7 |
| | HIP-1 | 1.2 | 0.8 | 4.0 | 2822 | 1878 | 0.23 | 6.9 | 2.5 |
| PTS-B1 | | 0.6 | 13.7 | 3.5 | 2503 | 1264 | 0.22 | 11.7 | 2.1 |
| PTS-B2 | | 0.6 | 8.9 | 6.6 | 2813 | 787 | 0.22 | 8.1 | 3.6 |
| PTS-B3 | | 0.8 | 7.6 | 6.2 | 2845 | 610 | 0.21 | 7.4 | 3.5 |
| PTS-B4 | | 0.8 | 7.3 | 5.6 | 2876 | 843 | 0.21 | 7.4 | 3.4 |
| PTS-B5 | | 1.4 | 10.4 | 4.0 | 2802 | 1130 | 0.21 | 6.8 | 2.5 |

3.2.1.3. Dependencias microestructurales de la permitividad y las pérdidas dieléctricas.

Se sabe que los valores a temperatura ambiente de la permitividad, ϵ_{33}^T , en cerámicas disminuyen al aumentar el contenido de porosidad [5] y con el aumento del tamaño de grano [6]. La evolución de los valores de ϵ_{33}^T en las series de muestras estudiadas es consecuencia de la acción de estos dos efectos competitivos.

En primer lugar nos vamos a ocupar de las dependencias de la permitividad, ϵ_{33}^T , medida a 1 kHz. En la serie de cerámicas PTC se observan valores mayores de la permitividad en las muestras con menor contenido de porosidad (PTC-3 y -4) que para aquellas más porosas (PTC-1 y -2). La cerámica PTC-5, con porosidad intermedia, pero con el mayor tamaño de grano de la serie, presenta una de las permitividades más bajas.

En la serie de cerámicas PTS-A los valores de la permitividad presenta su valor máximo para PTS-A4, que presenta el contenido de porosidad más alto de la serie, y su valor mínimo para PTS-A3 HIP-2, con un 0.1 % de porosidad. Hay que tener en cuenta que las variaciones del tamaño de grano para esta serie de muestras son pequeñas y que, por tanto, la porosidad es la responsable de la dependencia microestructural más importante. Aún así, sólo es posible explicar los valores anómalamente bajos de la permitividad para PTS-A2 y -A4 con respecto a las muestras sólo sinterizadas con un contenido similar de porosidad, teniendo en cuenta que en ellas el tamaño de grano medio crece con respecto a -A1 y -A3.

Las muestras de la serie PTS-B siguen la misma tendencia. El valor mínimo de la permitividad se obtiene para PTS-B1, que es la cerámica más porosa, mientras que los valores máximos se dan para las menos porosas, -B2 a -B4.

Los valores de $\tan\delta$ no siguen tendencia alguna en la serie PTC con valores en torno a 0.030, excepto PTC-Y que presenta un valor de 0.006. Al haber seguido un proceso de elaboración distinto, la composición de esta última muestra es ligeramente distinta al resto de la serie. Como indican los resultados obtenidos del análisis EDS, que se muestran en la Tabla 3.1.2, PTC-Y tiene el contenido mayor de Mn, que actúa reduciendo los valores de la conductividad y de $\tan\delta$.

En las cerámicas PTS, los valores mayores se obtienen para las cerámicas PTS-A2 y -A3 sólo sinterizadas, 0.027 y 0.022, respectivamente. El tratamiento HIP no afecta significativamente las pérdidas en las cerámicas PTS-A2 y -A4, pero se puede observar como se reducen los valores de $\tan\delta$ en las muestras HIP de PTS-A3, con valores mínimos entre 0.006 y 0.008 para HIP-2, -3 y -4, tratamientos que se realizaron a temperaturas o tiempos mayores. Del orden de estos últimos son los valores encontrados en la serie PTS-B, que oscilan entre 0.005 y 0.009. Estas diferencias no es posible atribuirles únicamente a diferencias microestructurales a nivel mesoscópico, sino a variaciones estructurales producidas durante el proceso HIP, como indica la reducción de la anisotropía cristalina (c/a) en la Tabla 3.1.4.

En consecuencia, la explicación de las variaciones observadas aquí, requiere el conocimiento de la estructura cristalina a nivel de vacantes de Pb, efectos de la posible deficiencia de O u otros, que excede los objetivos de la presente tesis. Debe señalarse asimismo, que todas las cerámicas, aún presentando algunos porcentajes de porosidad importantes (23.6% en PTC-1), son buenos aislantes.

3.2.1.4. Dependencias microestructurales de los coeficientes piezoeléctricos y electromecánicos.

El análisis de los parámetros piezoeléctricos nos da resultados distintos para los relacionados con el modo de resonancia en espesor (el coeficiente piezoeléctrico d_{33} y el factor de acoplo electromecánico en espesor, k_t) y para aquellos relacionados con los modos de resonancia planar en discos y longitudinal en paralelepípedos polarizados en espesor (los factores de acoplo electromecánico k_{31} y k_p).

Parámetros relacionados con el modo de resonancia en espesor.

El coeficiente piezoeléctrico d_{33} no varía de forma significativa en ninguna de las series de muestras, menos de un 5% en cada serie, si exceptuamos los valores anormales de las muestras PTC-5 e -Y en la serie PTC y las muestras PTS-A3 HIP-2 a HIP-4 en la serie PTS-A. Lo que se puede asegurar es que el origen de estos valores no se puede atribuir a diferencias microestructurales al nivel que se considera en este estudio.

Lo mismo se puede decir de la evolución del factor de acoplo electromecánico en espesor, k_t , con variaciones menores del 10% en las series PTC y PTS-A, que llegan al 20% en la serie PTS-B, y que no se pueden relacionar con las características microestructurales.

Por tanto, se puede concluir que ninguno de estos parámetros presenta una dependencia microestructural importante.

Parámetros relacionados con los modos de resonancia planar en discos delgados y longitudinal en paralelepípedos polarizados en espesor.

En la serie PTC las muestras menos porosas presentan los valores mínimos de k_p y k_{31} (PTC-3 y -4) y las más porosas los mayores (PTC-1 y -2), si se exceptúan los valores anormalmente altos que presentan PTC-5 e -Y.

Sin embargo en las cerámicas PTS se observa la tendencia contraria. Los valores máximos de k_p y k_{31} para la serie PTS-A los presenta la muestra PTS-A3 HIP-2 y los mínimos PTS-A4, muestras de menor y mayor contenido de porosidad de la serie respectivamente. De la misma manera, en la serie PTS-B, las cerámicas menos porosas, -B2, -B3 y -B4, presentan los valores más altos. La tendencia observada en la serie PTS, por tanto, es la disminución de los valores de dichos factores de acoplo con el aumento de la porosidad.

En consecuencia, las tendencias observadas para los valores de k_p y k_{31} en las cerámicas PTC son de signo contrario a las de las cerámicas PTS. El aumento de la porosidad da lugar a una disminución de k_p y k_{31} en cerámicas PTS, pero a un aumento en las PTC.

La influencia del tamaño de grano tiene que ser tenida en cuenta para explicar ciertos valores que no se pueden explicar únicamente por las diferencias en el contenido de porosidad. Así entre las muestras sinterizadas de la serie PTS-A, los factores de acoplo k_p y k_{31} de PTS-A2 deberían ser mayores que los de PTS-A1, cuya porosidad es mayor. La obtención de valores menores se debe al mayor tamaño de grano que presenta PTS-A2. El mismo razonamiento se puede usar para explicar el valor de PTS-A4 HIP-1, comparado con muestras de porosidad similar. Por tanto, el aumento del tamaño de grano da lugar a una disminución de k_p y k_{31} en cerámicas PTS. En cuanto a la serie PTC, los altos valores

correspondientes a PTC-5 se pueden atribuir en parte a su mayor tamaño de grano, lo que significa una dependencia con el tamaño de grano contraria a la encontrada para la serie PTS.

Se puede concluir entonces, que hay un efecto conjunto de la porosidad y el tamaño de grano sobre los factores de acoplo k_p y k_{31} , siendo las dependencias para las cerámicas PTS de signo opuesto a las de las cerámicas PTC.

El módulo de Poisson σ^B no presenta variaciones significativas en ninguna de las series de muestras estudiadas, manteniendo sus valores entre 0.16 y 0.22 para la serie PTC, y entre 0.21 y 0.24 para la serie PTS. Por tanto, los comportamientos de k_{31} y k_p similares que se han observado son consecuencia de estar relacionados entre si por la expresión:

$$k_{31} = k_p \cdot \left(\frac{1 - \sigma^E}{2} \right)^{1/2} \quad (3.2.1)$$

3.2.1.5. Dependencias microestructurales de los parámetros mecánicos en la resonancia.

El factor de calidad mecánico, Q_m , tal como lo definen los Standards del IEEE (ecuación 2.11 del Capítulo 2), es uno de los parámetros más sensibles a la microestructura, pues refleja simultáneamente las dependencias sobre las propiedades dieléctricas y electromecánicas.

En la serie PTC puede observarse que, tanto para el modo de resonancia en espesor como para el planar o longitudinal, a medida que el tamaño de grano crece con la temperatura de sinterización, y se reduce la porosidad, hasta alcanzar un máximo en PTC-3 y -4, Q_m crece. Esto refleja la mejora de la calidad cerámica de las muestras. A partir de aquí, con el deterioro de la microestructura observado, detectado por la aparición de distribuciones bimodales de área de poro, es difícil describir una tendencia clara.

Mientras que en la serie PTS-B para el modo de resonancia en espesor se observa la misma tendencia descrita para las cerámicas de PTC, hay que notar que para el modo de resonancia planar la tendencia es la contraria, es decir, Q_m disminuye conforme aumenta la temperatura de sinterización.

La comparación entre PTS-A y B de nuevo indica que cuanto menor porosidad mayor es el valor de Q_m . Lo mismo ocurre cuando se comparan entre sí los resultados de las cerámicas PTS-A3 sometidas a tratamiento HIP. Sin embargo, la tendencia al comparar cada cerámica PTS-A con la correspondiente/s sometidas a tratamiento HIP no es esta, este tratamiento reduce la porosidad pero la tendencia es que simultáneamente reduce el valor de Q_m . Por otra parte, la comparación entre la serie de cerámicas PTC y PTS-B de similares niveles de porosidad pero distinto tamaño de grano indica asimismo la tendencia opuesta, es decir, al crecer el tamaño de grano, Q_m disminuye. En ambos casos, no obstante existen, además de las diferencias microestructurales, diferencias composicionales que invalidan la comparación solo en términos de microestructura y ponen de manifiesto la sensibilidad de este parámetro a variaciones de todo orden.

Las constantes elásticas recogidas en este estudio son c_{33}^D y s_{11}^E . En la serie PTC la constante de rigidez c_{33}^D presenta sus valores mayores para las cerámicas PTC-3, -4, que son

las que tienen menor contenido de porosidad en la serie, la misma tendencia que la permitividad. Por el contrario, la constante elástica s_{11}^E presenta sus valores menores para esas mismas muestras.

En la serie PTS las tendencias son iguales que en PTC. Mientras que el mínimo de c_{33}^D se da para PTS-A4, esta misma cerámica presenta el máximo de s_{11}^E . Analizando los valores para todas las muestras de las series PTS-A y -B se puede ver que c_{33}^D sigue una evolución similar a la de la permitividad, y, por supuesto, s_{11}^E de signo contrario a ambas. El valor tan bajo de la cerámica PTS-B5 parece deberse a la degradación de la microestructura en esta cerámica, con una porosidad y tamaño de poro mucho mayor al resto de la serie.

La constante de rigidez c_{33}^D y la constante elástica s_{11}^E son elementos de matrices elásticas inversas. Por lo tanto, es de esperar que sus dependencias microestructurales tengan tendencias iguales pero de signo contrario, como confirman los resultados experimentales.

Por otro lado, las frecuencias de resonancia de los modos planar y espesor, y por tanto sus correspondientes números de frecuencia, son función de las constantes elásticas del material por las siguientes expresiones:

$$N_p = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{s_{11}^E \cdot \rho} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.2.2)$$

$$N_t = \frac{1}{2} \left[\frac{c_{33}^D}{\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.2.3)$$

La tendencia obtenida para los números de frecuencia planar y en espesor, N_p y N_t , es similar a la de la permitividad para cada una de las series. Esto sugiere que estos parámetros dependen también de manera simultánea del tamaño de grano y de la porosidad, disminuyendo con el aumento de la porosidad y del tamaño de grano.

3.2.2. Dependencia microestructural de la variación con el campo de polarización de las propiedades ferropiezoeléctricas.

El objeto del presente apartado es determinar la dependencia microestructural de la variación con el campo eléctrico de las propiedades ferropiezoeléctricas de las cerámicas de titanato de plomo modificado, completando y confirmando los resultados obtenidos en el apartado anterior. Como parte de este estudio se incluye el estudio de la aparición de grietas en el material como consecuencia de las tensiones acumuladas en el proceso de polarización, y la posible influencia de la microestructura cerámica en este proceso.

3.2.2.1. Cerámicas de titanato de plomo modificado con calcio.

Se estudia el comportamiento de algunos de los parámetros ferropiezoeléctricos en función del campo de polarización (Figuras 3.2.1-5) para las muestras PTC-1, -4, -5 e -Y. Los datos provienen de las medidas de resonancia longitudinal en paralelepípedos polarizados en espesor, excepto para la cerámica PTC-Y, en la que los resultados se obtienen de la resonancia planar de discos. Dado que k_p y k_{31} son representativos del comportamiento electromecánico en dirección perpendicular a la de polarización cerámica, y están relacionados por la ecuación (3.2.1), la discusión que se haga de uno de ellos es válida para el otro.

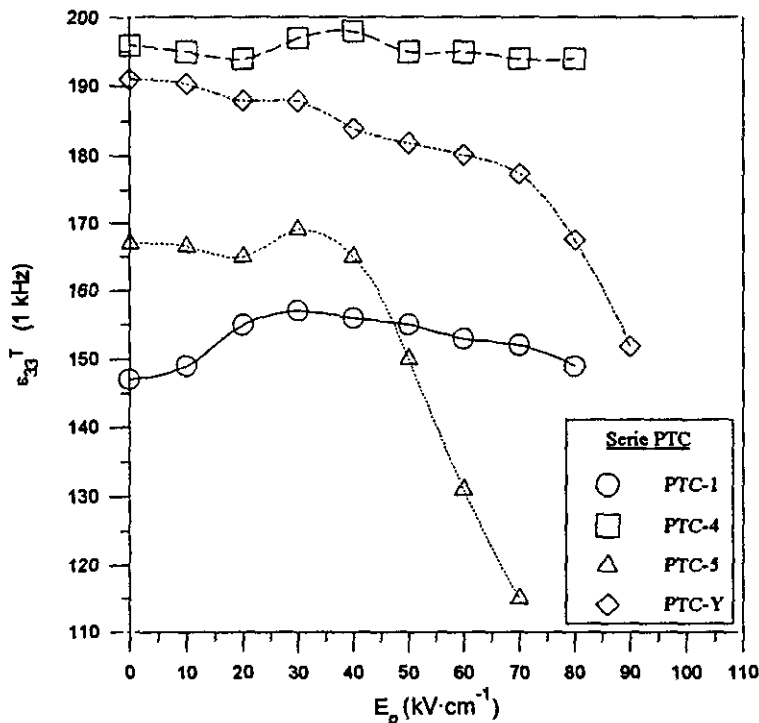


Figura 3.2.1. Permitividad medida a 1 kHz, ϵ_{33}^T , en función del campo de polarización para cerámicas PTC.

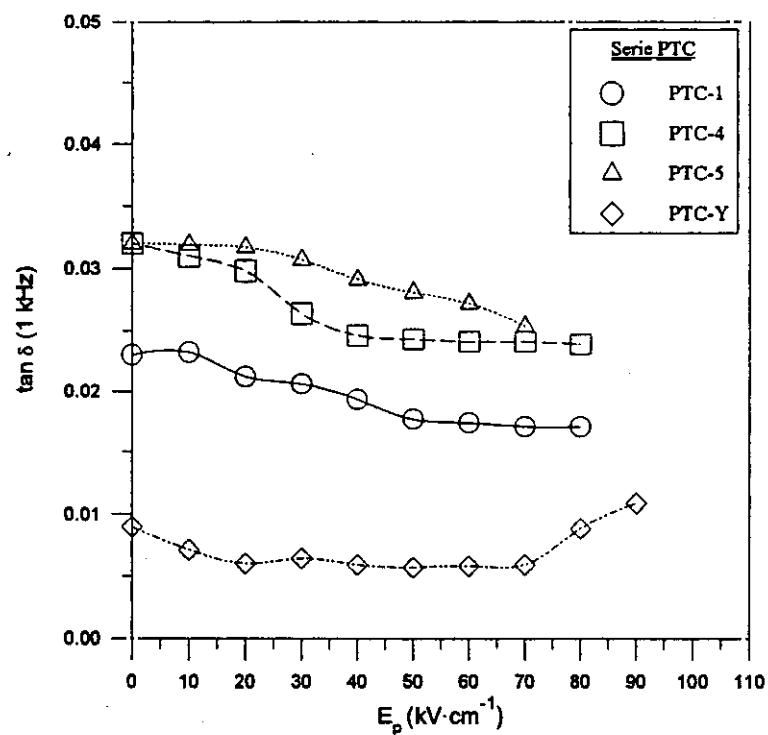


Figura 3.2.2. Tangente de pérdidas dieléctricas medida a 1 kHz en función del campo de polarización para cerámicas PTC.

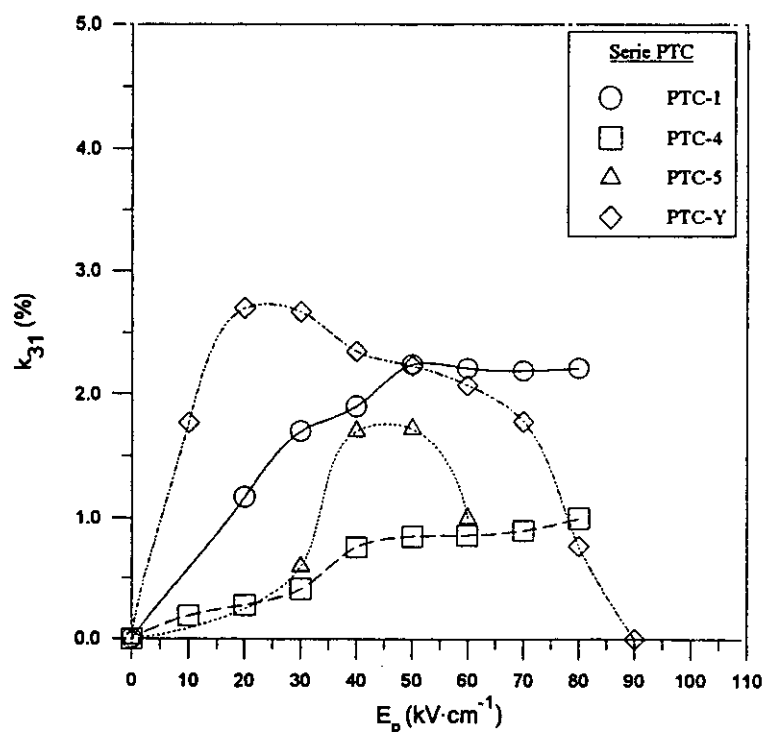


Figura 3.2.3. Factor de acoplamiento electromecánico k_{31} para cerámicas PTC en función del campo de polarización.

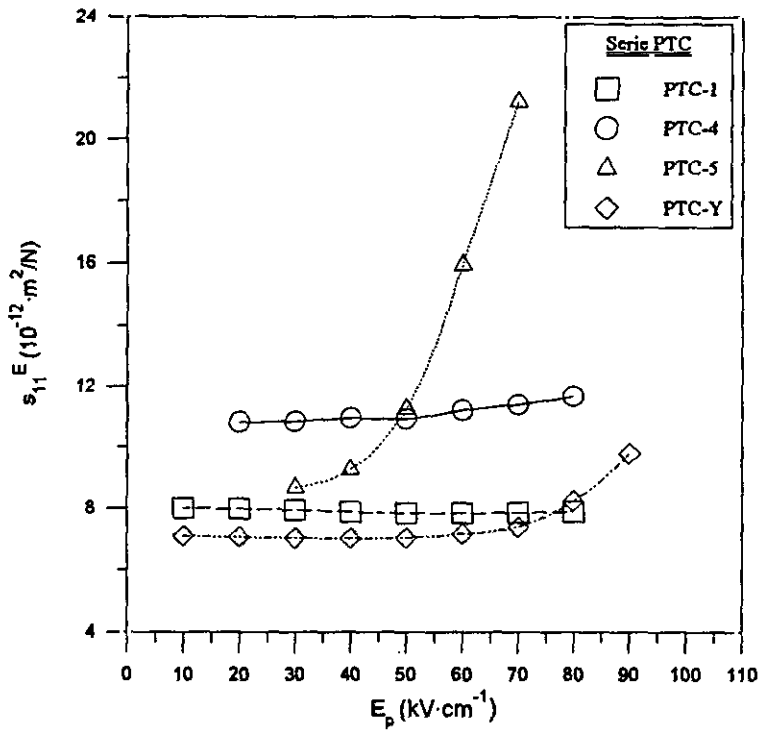


Figura 3.2.4. Constante elástica s_{11}^E en función del campo de polarización para cerámicas PTC.

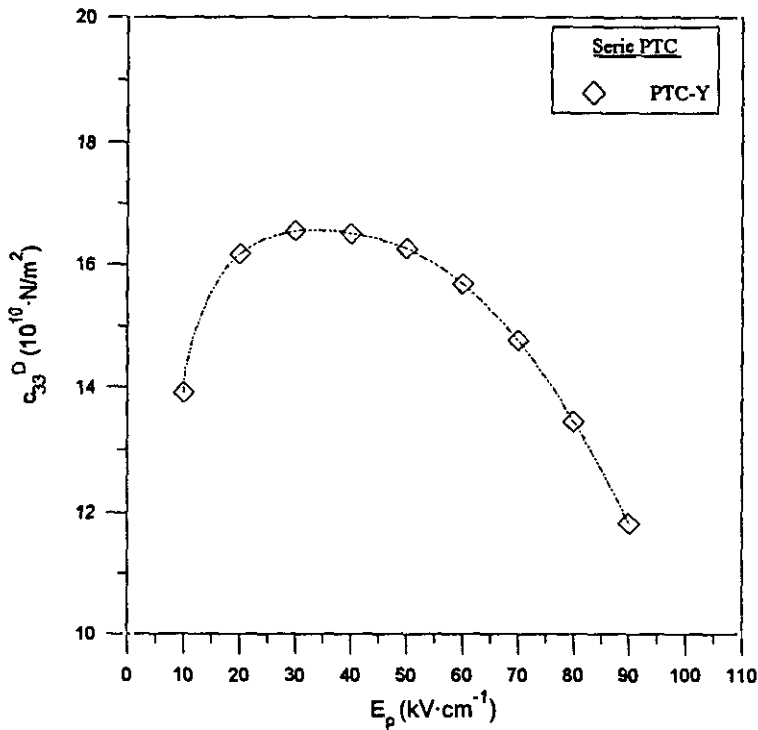


Figura 3.2.5. Constante de rigidez c_{33}^D en función del campo de polarización para la cerámica PTC-Y.

La variación con el campo de polarización de los distintos parámetros presenta un comportamiento similar en las muestras PTC-5 e -Y, que son las que presentan tanto el mayor tamaño de grano como de poro de la serie.

En cuanto al comportamiento de la permitividad con el campo de polarización, se produce una variación mayor de los valores para estas muestras que para PTC-1 y -4, las cuales, tras un pequeño incremento, permanecen aproximadamente constantes. PTC-5 e -Y, en cambio, presentan una notable disminución de la permitividad con el aumento del campo de polarización, más acusada a partir de $50 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ en PTC-5 y a partir de $70 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ en PTC-Y. Solo esta última cerámica presenta un crecimiento anómalo de las pérdidas dieléctricas al tiempo que decrece la permitividad. Para el resto, el comportamiento de $\tan\delta$ es un disminución constante con el aumento de los valores del campo de polarización.

De la misma manera, los factores de acoplo electromecánico k_{31} de PTC-5 e -Y, muestran una disminución brusca para los mismos campos que para la permitividad. Las otras cerámicas, tras un incremento inicial, presentan una estabilización de los valores conforme aumenta el campo.

La comparación entre los distintos valores de estabilización de los factores de acoplo electromecánico k_{31} en las diferentes cerámicas ratifica lo observado en el apartado 3.2.1: las muestras más porosas presentan los valores mayores de este parámetro en la serie PTC.

Aunque sólo se disponen en este caso de datos para PTC-Y, se puede observar que las constantes elástica y de rigidez presentan comportamientos opuestos. La constante elástica s_{11}^E no varía hasta que se alcanzan los $50 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ en PTC-5 y hasta $70 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ en PTC-Y, a partir de los cuales sufre un rápido incremento. La constante de rigidez c_{33}^D primero aumenta con el campo hasta obtener un valor estable de $16\cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$, para luego disminuir rápidamente a partir de dichos campos.

En el comportamiento a campos de polarización altos tienen un papel importante, como se verá, otros mecanismos de decrecimiento, o incluso anulación, de la permitividad, k_{31} y c_{33}^D , o en el caso de s_{11}^E un fuerte incremento, que se desarrollan para ciertas microestructuras, pero que no son directamente debidos a ellas.

Para poner de manifiesto tales mecanismos se han observado mediante MEB las superficies de fractura de las muestras estudiadas antes de polarizar y al finalizar el proceso de polarización y caracterización por pasos. El tipo de fractura que se obtiene en estas cerámicas es una fractura frágil, que puede ser intergranular o intragranular. La fractura intergranular, es decir, por borde de grano, aparecerá en aquellas muestras cuyas fronteras de grano estén debilitadas, por ejemplo, por la existencia de grietas.

En la Figura 3.2.6 (a)-(h) se muestran las fracturas frescas de las cerámicas PTC-1, -4, -5 e -Y sin polarizar y tras haber sido polarizadas. Mientrás que todas las fracturas en las cerámicas no polarizadas son intragranulares, las muestras polarizadas presentan comportamientos distintos. PTC-1 y -4 presentan grietas intragranulares, indicando también bordes de grano libres de grietas tras la polarización. Sin embargo, correspondiendo a su comportamiento ferropiezoelectrico similar, las fracturas de las cerámicas PTC-5 y PTC-Y polarizadas son intergranulares. Esto significa que el proceso de polarización produce en estos materiales tensiones internas suficientes para dar lugar a grietas en los bordes de grano.

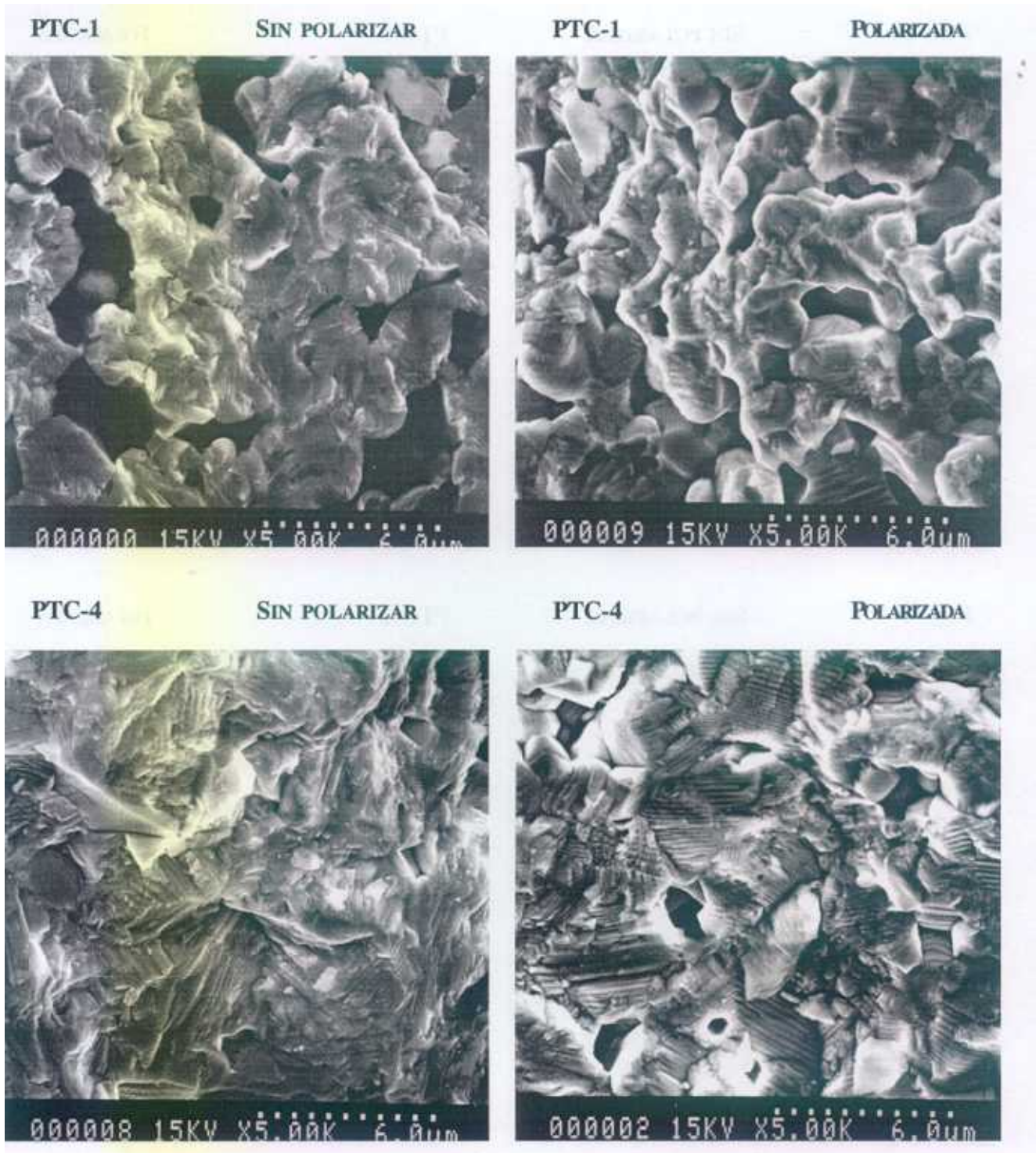


Figura 3.2.6. Micrografías M.E.B. de fracturas frescas.
(a) PTC-1 sin polarizar (b) PTC-1 polarizada
(c) PTC-4 sin polarizar (d) PTC-4 polarizada

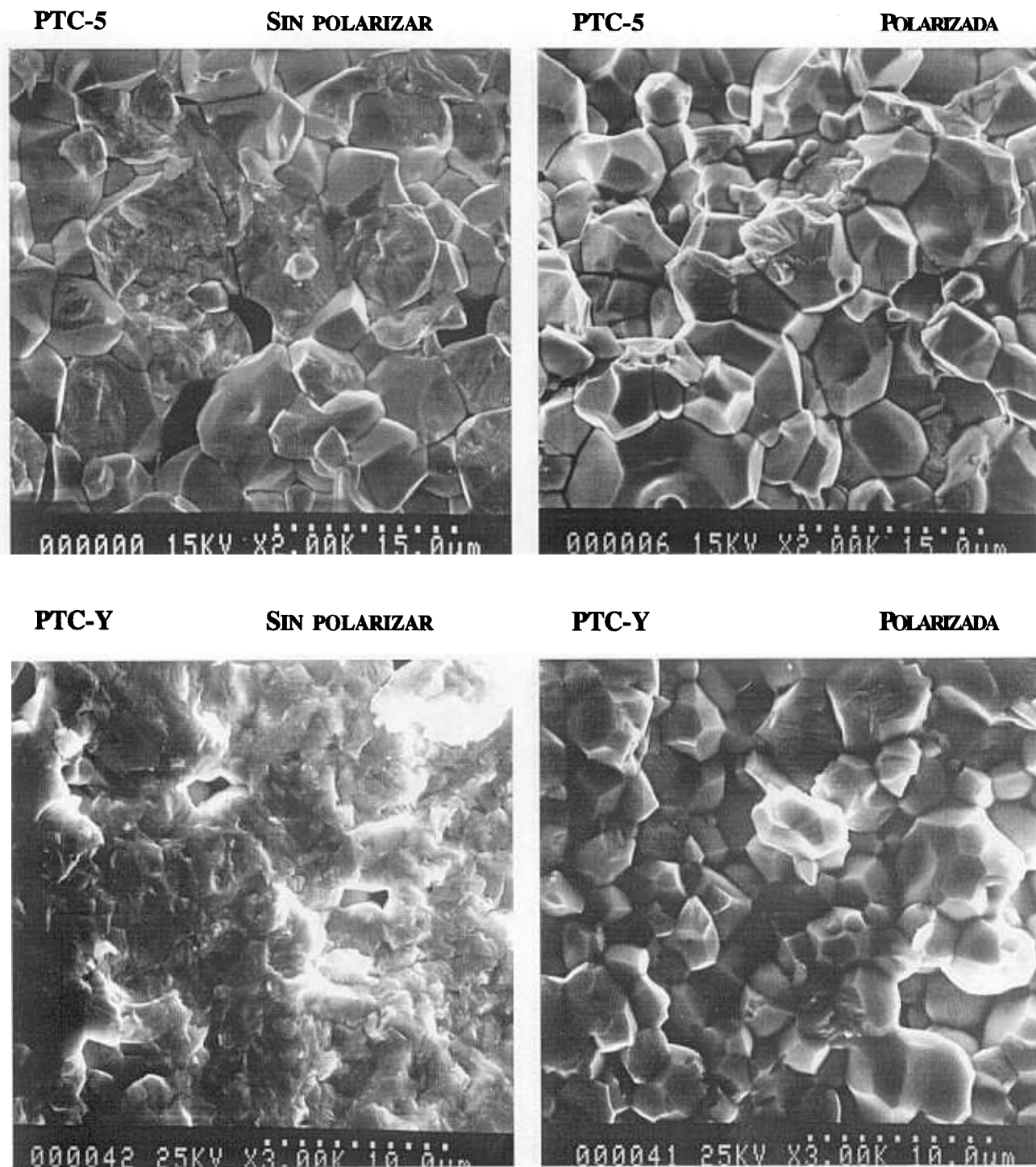


Figura 3.2.6. Micrografías M.E.B. de fracturas frescas.
(e) PTC-5 sin polarizar (f) PTC-5 polarizada
(g) PTC-Y sin polarizar (h) PTC-Y polarizada

3.2.2.2. Cerámicas de titanato de plomo modificado con samario.

Un estudio similar se ha hecho para la serie de cerámicas PTS-A. Las Figuras 3.2.7.-11. muestran los comportamientos de los parámetros ferropiezoeléctricos en función del campo de polarización. Se representan comparativamente cada muestra con sus correspondientes HIP, así como una gráfica con todas las muestras sólo sinterizadas. Todos los datos se obtienen de las medidas de resonancia en discos.

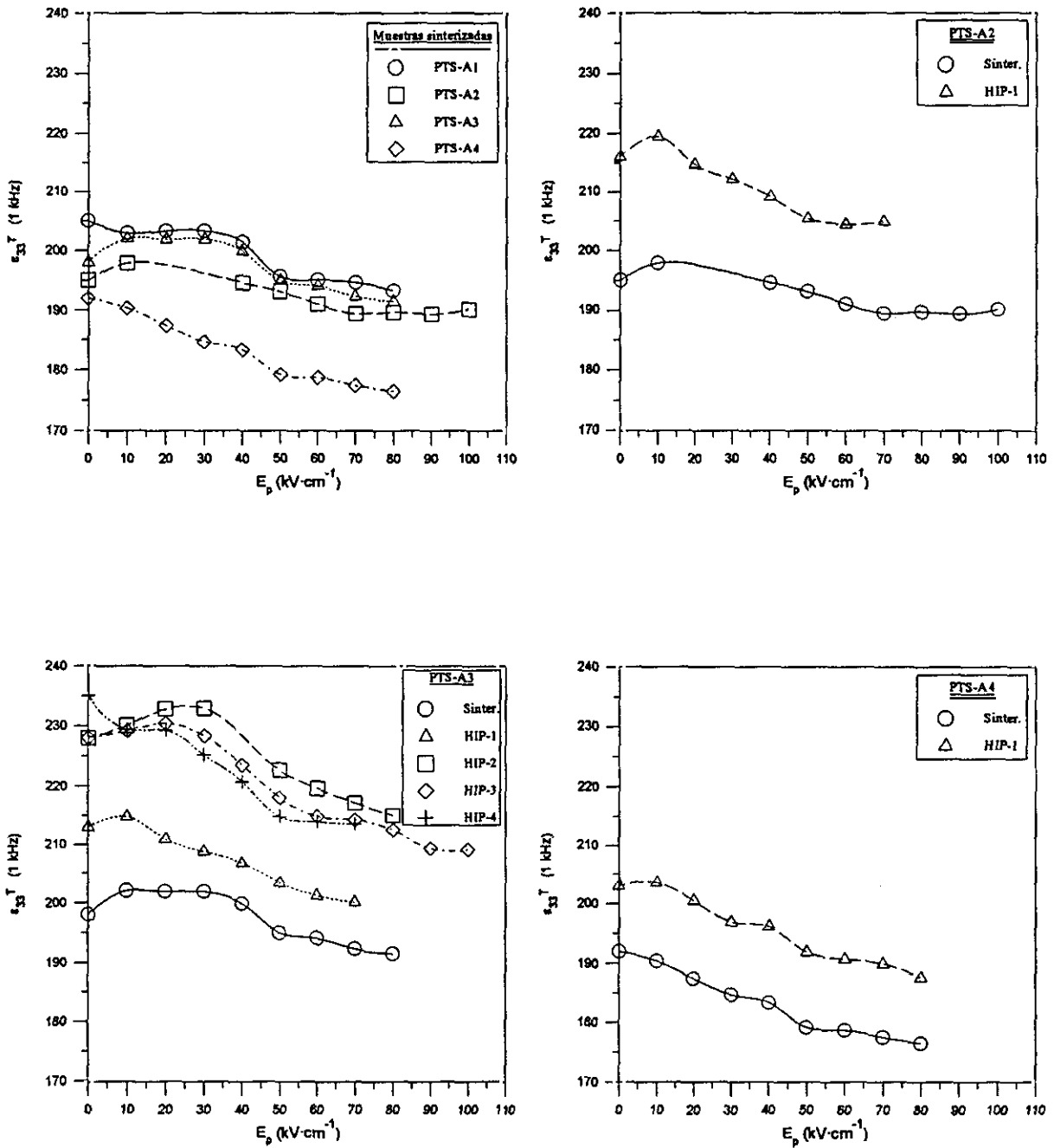


Figura 3.2.7. Permittividad medida a 1 kHz, ϵ_{33}^T , en función del campo de polarización.

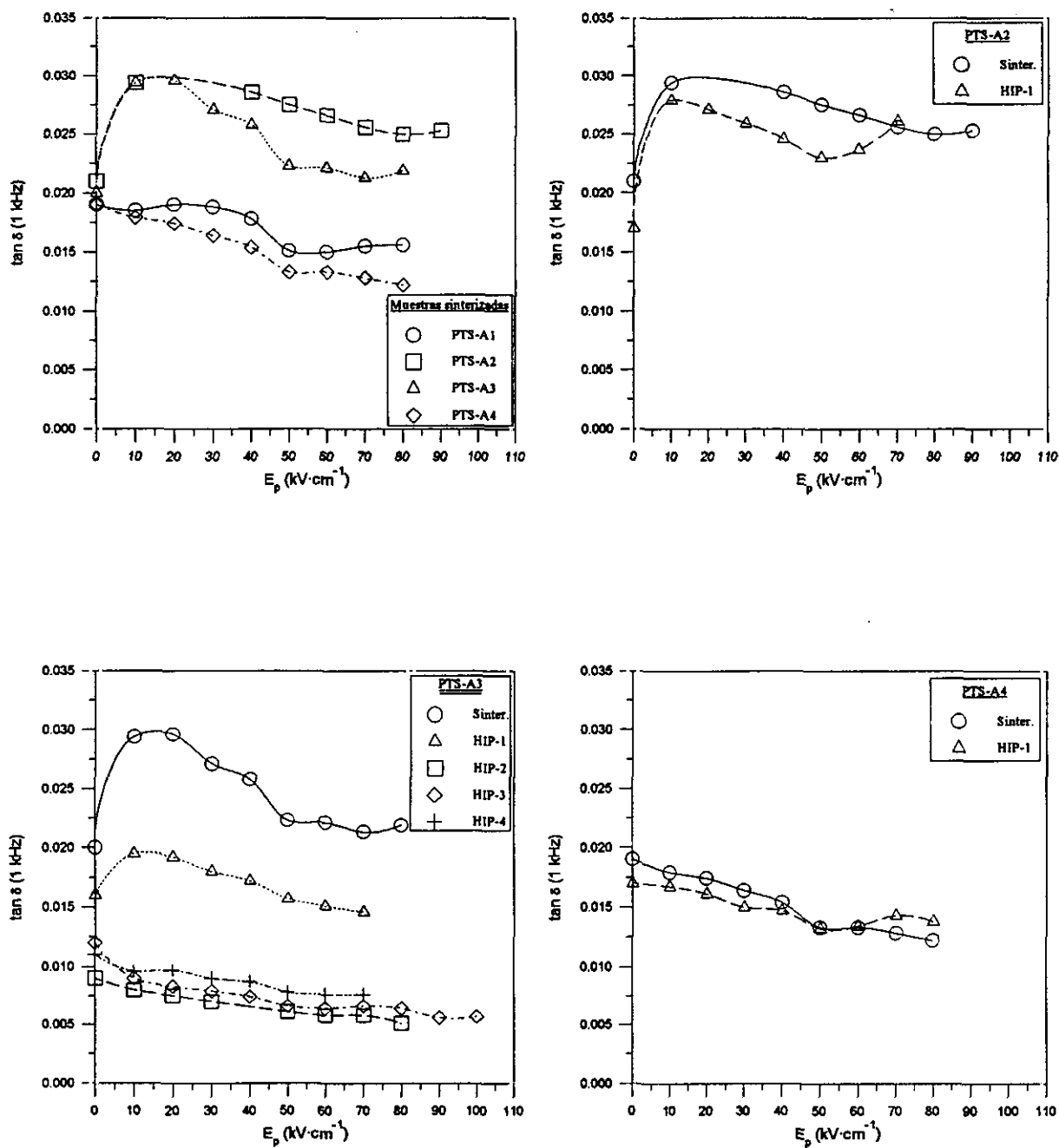


Figura 3.2.8. Tangente de pérdidas dieléctricas medida a 1 kHz en función del campo de polarización.

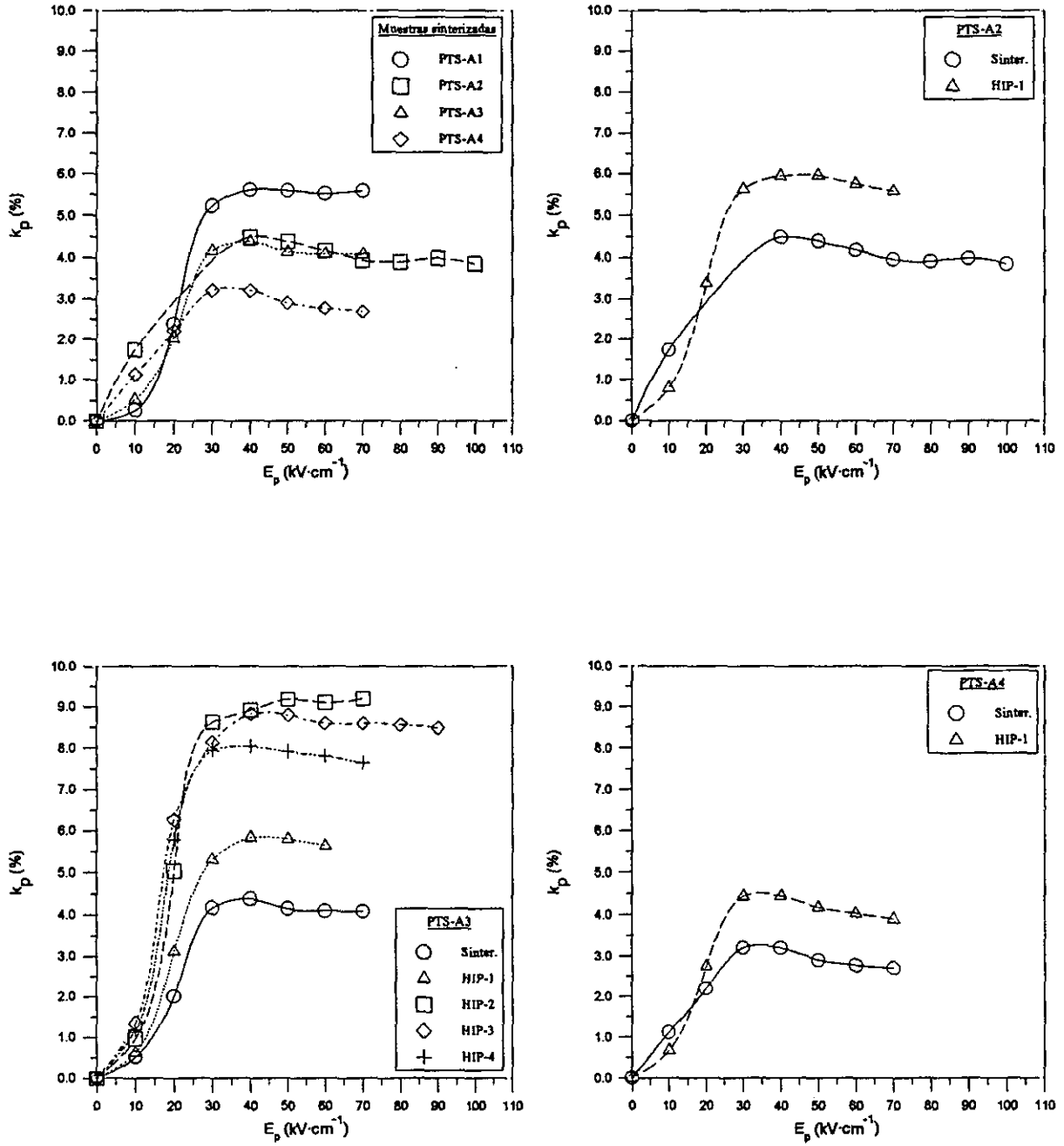


Figura 3.2.9. Factor de acoplo electromecánico planar k_p en función del campo de polarización.

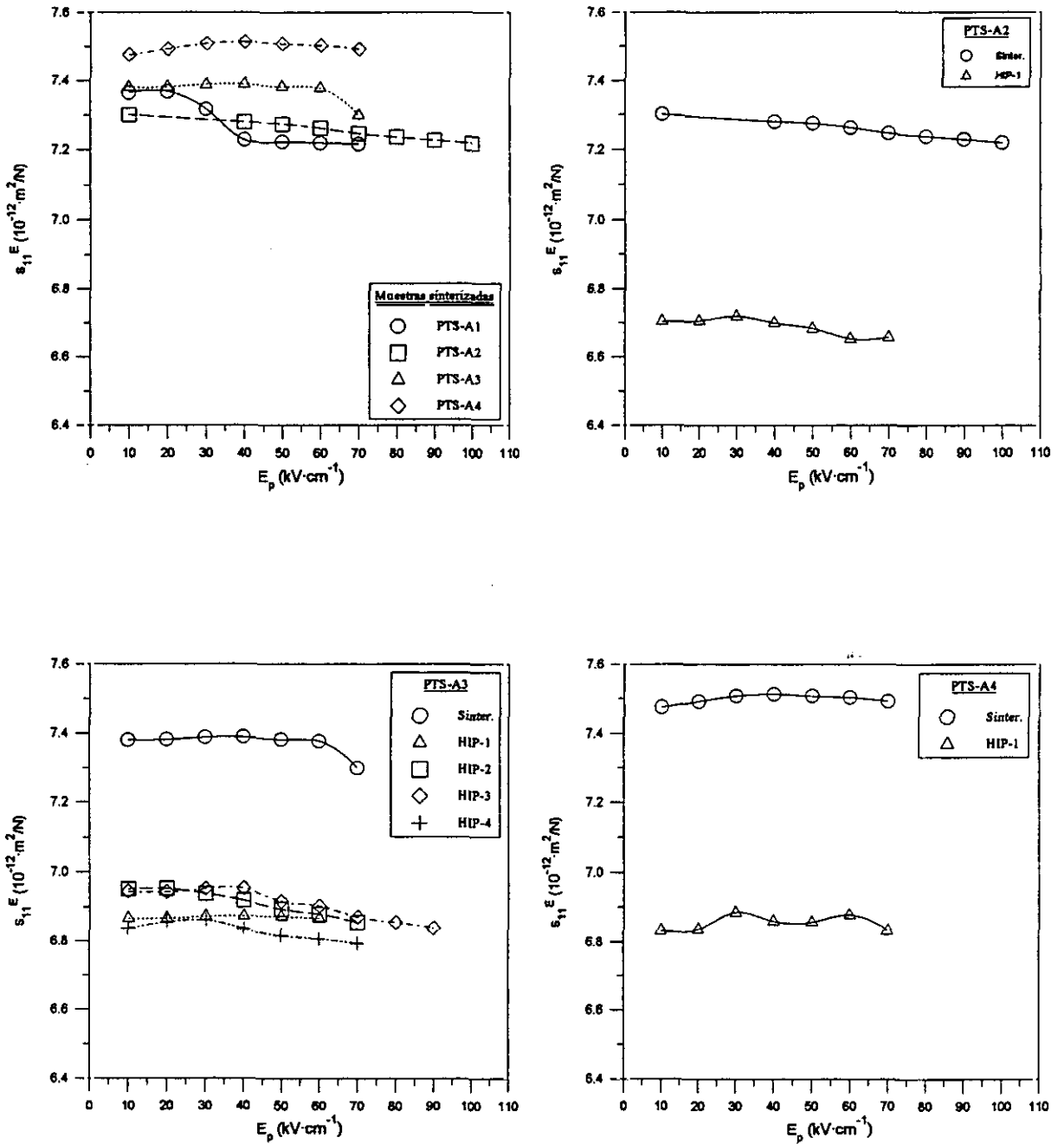


Figura 3.2.10. Constante elástica s_{11}^E en función del campo de polarización.

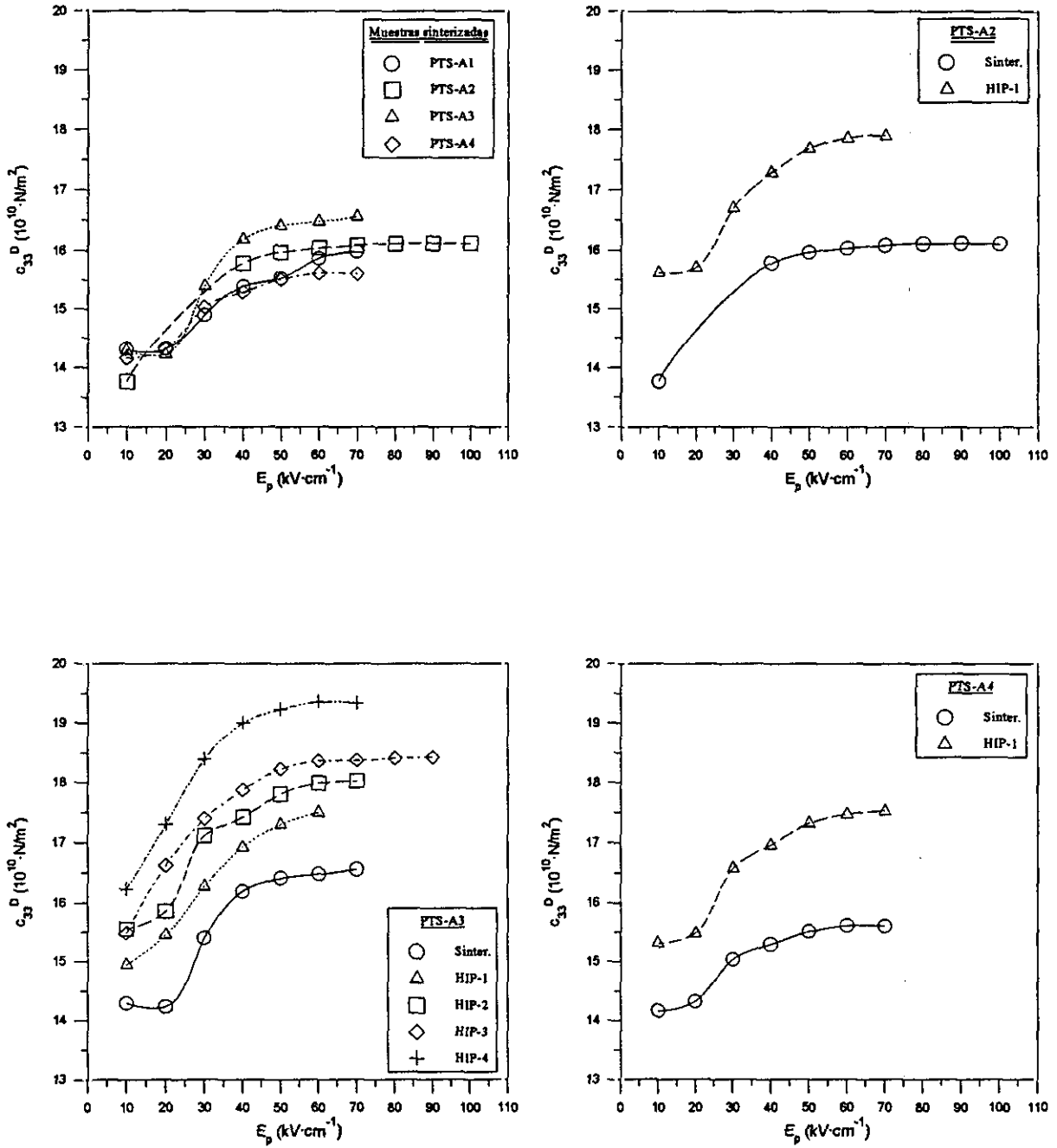


Figura 3.2.11. Constante de rigidez c_{33}^D en función del campo de polarización.

En la variación con el campo de polarización de la permitividad (Figura 3.2.7) todas las cerámicas de esta serie muestran un comportamiento similar. La permitividad decrece con el aumento del campo de polarización, presentando algunas muestras un ligero crecimiento para campos bajos. Estas tendencias son idénticas a las observadas en la serie de cerámicas PTC. Al aproximarse al campo de ruptura, que se encuentra ente 50 y 70 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, el ritmo de decrecimiento se hace más lento, pero ninguna presenta las fuertes caídas encontradas en PTC-5 e -Y.

Ratificando lo expuesto en el capítulo 3.2.1 puede verse que las curvas correspondientes en las muestras tratadas mediante HIP se sitúan en todos los casos en valores superiores a los correspondientes a las cerámicas sólo sinterizadas, como corresponde al decrecimiento de la porosidad. De la misma manera, en las muestras sólo sinterizadas las curvas se ordenan en valores crecientes conforme decrece la porosidad, excepto cuando se comparan PTS-A1 (porosidad: 1.8 %) y PTS-A2 (porosidad: 1.4 %). En este caso hay que tener en cuenta que entre las dos hay un crecimiento del tamaño de grano promedio de $0.5\ \mu\text{m}$ en PTS-A1 a $0.7\ \mu\text{m}$ en PTS-A2, que reduce el valor de la permitividad. Tampoco se pueden explicar los valores tan bajos obtenidos para PTS-A4 únicamente por el valor de su porosidad, similar a la de PTS-A3, sin tener en cuenta que dicha cerámica posee un tamaño de grano promedio de $1.0\ \mu\text{m}$, el mayor de estas muestras. De nuevo, tanto la porosidad como el tamaño de grano tienen que ser tenidos en cuenta simultáneamente para la explicación completa de las propiedades cerámicas.

La tangente de pérdidas dieléctricas, $\tan\delta$ (Figura 3.2.8), al igual que la permitividad, decrece con el aumento del campo de polarización. También el ritmo de decrecimiento es menor para campos suficientemente altos, pero al contrario que la permitividad, algunas de las cerámicas muestran un pequeño crecimiento. Las cerámicas PTS-A2 y -A3, y sus correspondientes HIP-1, presentan un incremento de las pérdidas para valores pequeños del campo de polarización, análogo al comportamiento de la permitividad para esas mismas muestras.

El factor de acoplo electromecánico planar k_p (Figura 3.2.9) presenta, al igual que las de en las cerámicas PTC, un incremento inicial hasta un campo de 30 ó 40 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, que denominaremos campo de saturación, a partir del cual se produce una estabilización de los valores. Al aumentar el campo de polarización se observa que k_p tiene tendencia a disminuir en la mayoría de las cerámicas de la serie, si bien el valor absoluto de la disminución es pequeño, no alcanzándose en ningún caso las disminuciones bruscas encontradas para PTC-5 e -Y. Por otro lado, el campo al que se produce la saturación no presenta variaciones apreciables en esta serie de muestras. Parecidas características presenta el comportamiento de k_p en cerámicas de la serie PTS-B [4]. El campo de saturación tiene un valor entre 30 y 40 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, observándose sólo para las cerámicas cuyas distribuciones de tamaño de grano tienen un promedio y una desviación estándar mayores. Este comportamiento no coincide con resultados previos de otros autores en cerámicas de titanato de plomo modificado con samario en los que aparece un máximo y luego un descenso.

Otro aspecto interesante que se puede observar en estas gráficas es que las curvas correspondientes a las distintas cerámicas se cruzan en el campo de saturación, en que se produce el máximo de k_p . Por lo tanto si se quiere obtener información de la dependencia microestructural de estas cerámicas es importante saber si el campo de polarización aplicado se encuentra por encima o por debajo del campo de saturación, ya que la comparación de resultados puede dar lugar a interpretaciones erróneas que asocien a efectos

microestructurales fenómenos relacionados con el proceso de polarización. A efectos prácticos, el estudio de las dependencias microestructurales de los factores de acoplo planar debería hacerse en muestras polarizadas a campos por encima del de saturación, donde los valores de dichos factores no son afectados de una manera importante por el proceso de polarización.

La constante elástica s_{11}^B (Figura 3.2.10) no varía significativamente con el campo de polarización, aunque presenta una cierta tendencia a disminuir con el aumento del mismo. La variación más importante la presenta PTS-A1, que sufre una disminución brusca al aumentar el campo de polarización de 20 a 40 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. Por el contrario, la constante de rigidez c_{33}^D (Figura 3.2.11), relacionada con el modo espesor, aumenta con el campo de polarización, presentando un salto para valores del campo de 20 a 40 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, valores que coinciden con el campo de saturación que se observa en las gráficas de k_p de la Figura 3.2.9.

Otro factor a tener en cuenta en el proceso de polarización es el campo de ruptura, $(E_p)_R$ que se recoge en la Tabla 3.2.3. Sus valores no presentan variaciones significativas en esta serie de muestras. En la serie PTS-A los valores del campo de ruptura oscilan entre 80 y 110 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, y en la serie PTS-B se mantienen aproximadamente en 80 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. Debido a la menor porosidad y por tanto a su menor capacidad para absorber las tensiones producidas en el proceso de polarización, a causa de la reorientación de dominios de 90° , se preveían valores menores del campo de ruptura para las muestras sometidas a HIP. Este hecho se compensa con la disminución de la distorsión tetragonal en dichas muestras HIP. De cualquier modo, no presentan dependencias microestructurales.

Por último, al igual que con las cerámicas modificadas con calcio, el efecto del campo de polarización sobre las cerámicas se puede estudiar a través de las micrografías MEB de las fracturas frescas de muestras sin polarizar y polarizadas (Figura 3.2.12). En todas las muestras, polarizadas o no, la fractura es intragranular, con lo que se puede concluir que el proceso de polarización no produce tensiones internas suficientes para la formación de grietas en la serie PTS-A.

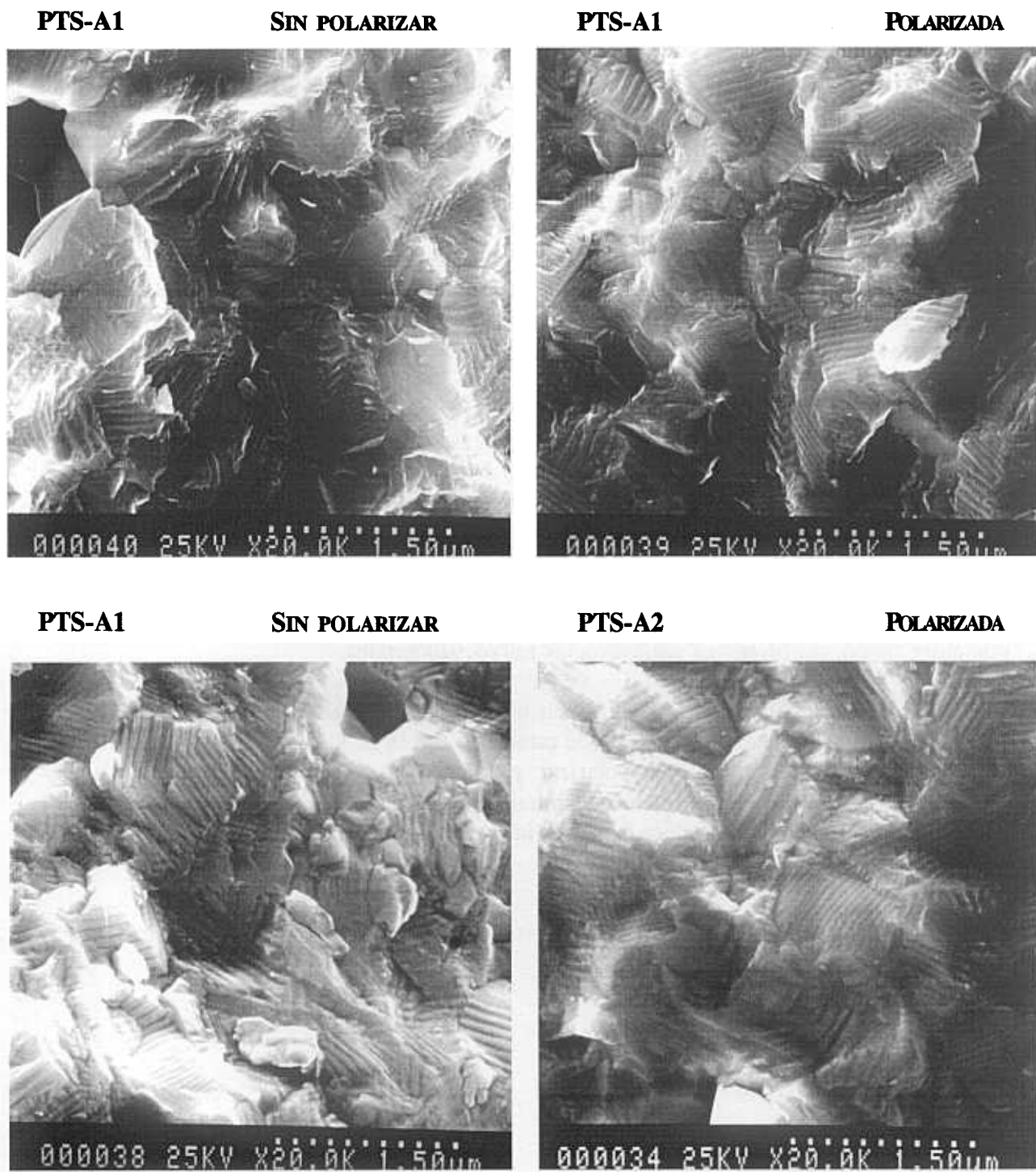


Figura 3.2.12. Micrografías M.E.B. de fracturas frescas.

- (a) PTS-A1 sin polarizar (b) PTS-A1 polarizada
(c) PTS-A2 sin polarizar (d) PTS-A2 polarizada

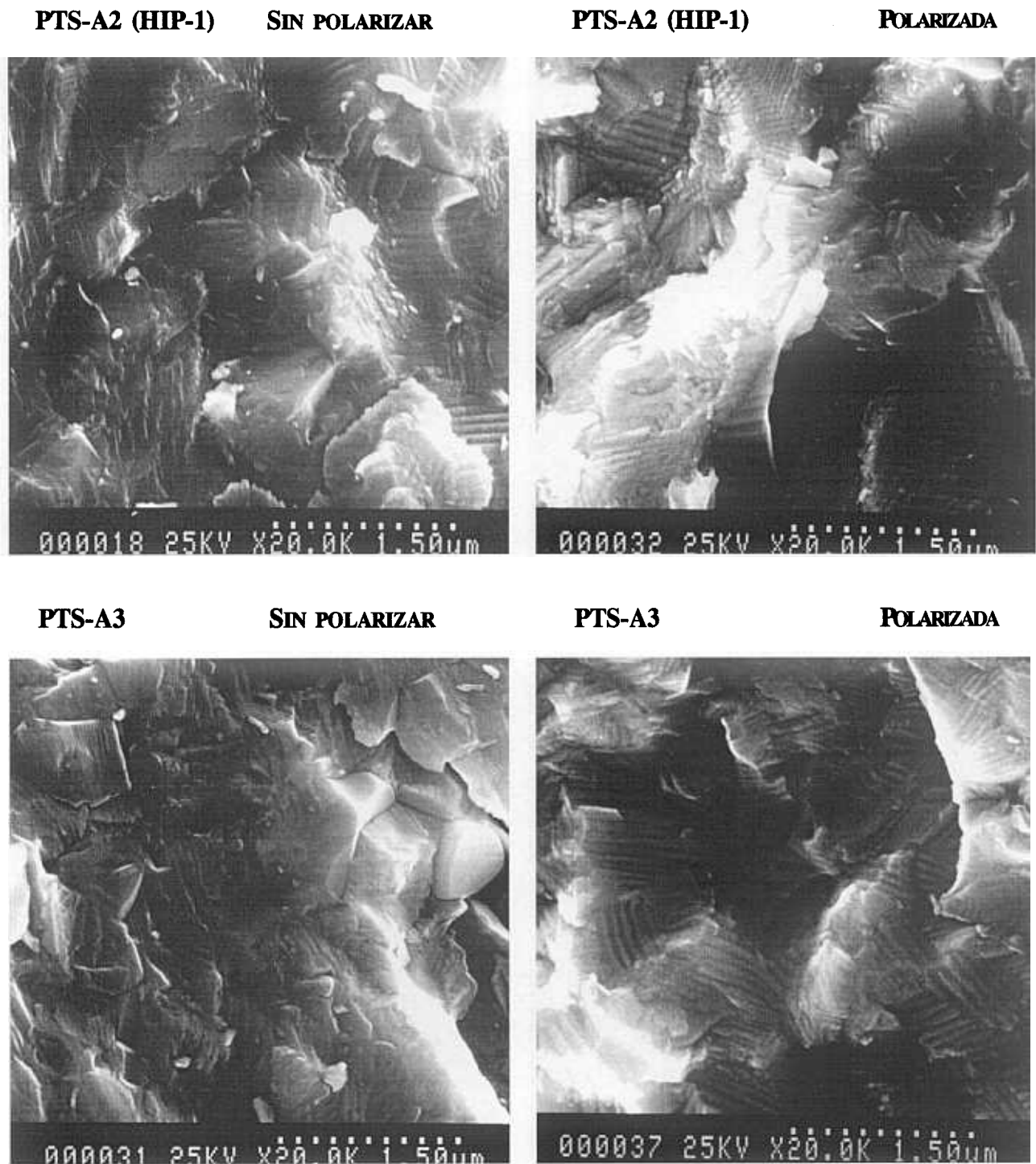


Figura 3.2.12. Micrografías M.E.B. de lfracturas frescas.

(e) PTS-A2 HIP-1 sin polarizar

(f) PTS-A2 HIP-1 polarizada

(g) PTS-A3 sin polarizar

(h) PTS-A3 polarizada

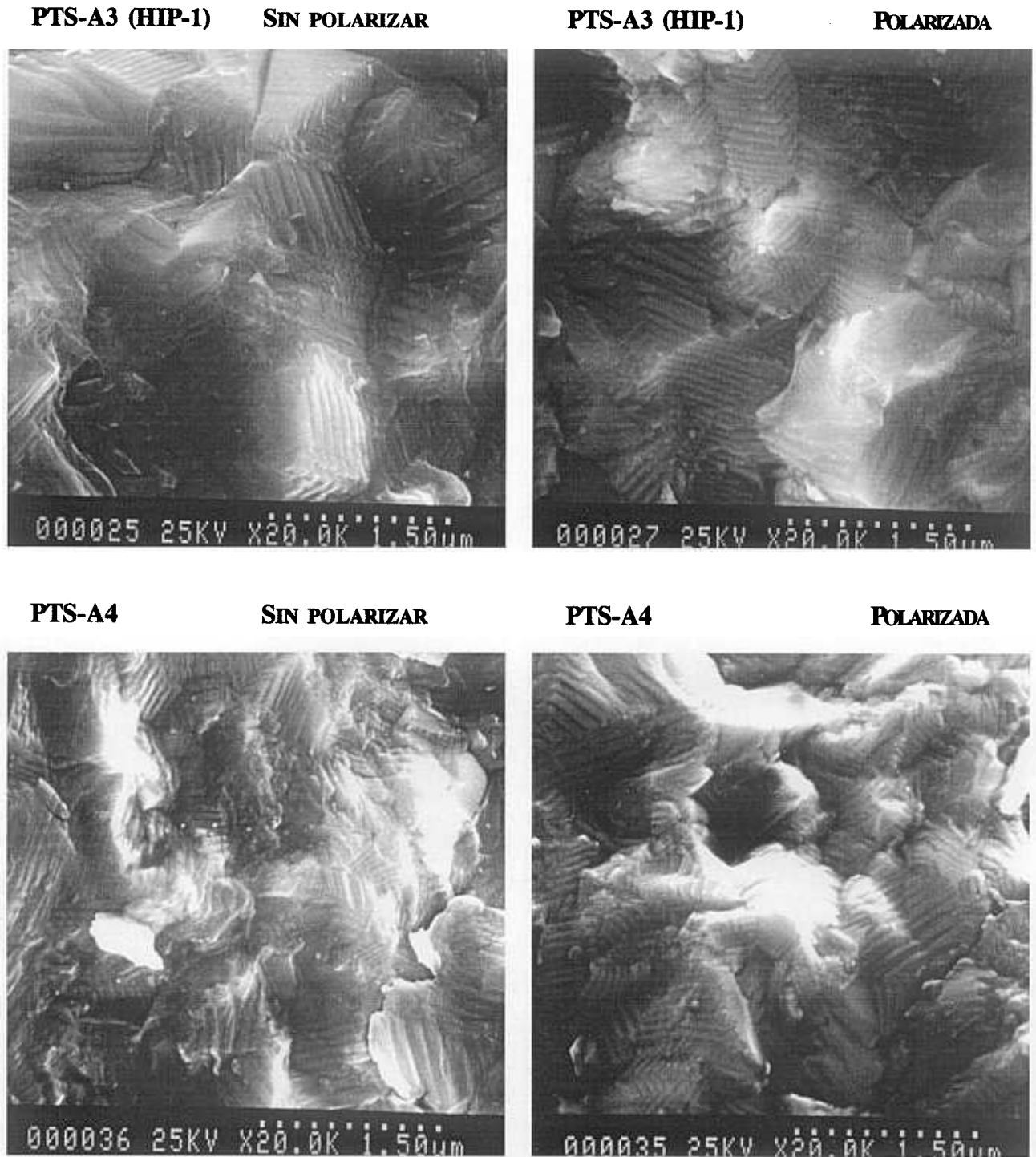


Figura 3.2.12. Micrograffas M.E.B. de fracturas frescas.

(i) PTS-A3 HIP-1 sin polarizar

(j) PTS-A3 HIP-1 polarizada

(k) PTS-A4 sin polarizar

(l) PTS-A4 polarizada

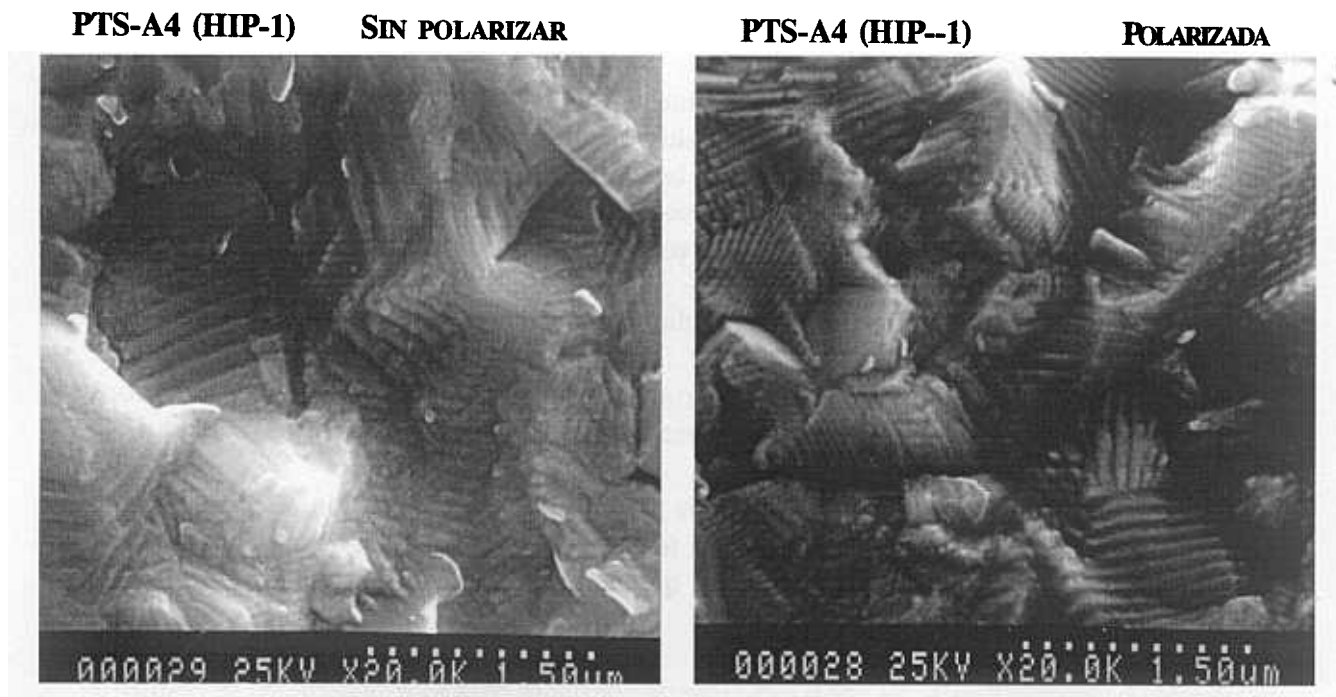


Figura 3.2.12. Micrografías M.E.B. de fracturas frescas.
(m) PTS-A4 HIP-1 sin polarizar (n) PTS-A4 HIP-1 polarizada

3.2.3. Dependencia microestructural de la variación con la temperatura de las propiedades ferropiezoeléctricas.

El objetivo de las medidas que a continuación se exponen es la determinación de la dependencia microestructural de los comportamientos con la temperatura de algunos parámetros ferropiezoeléctricos relevantes, tales como la permitividad y los factores de acoplo k_p y k_{31} . Además los resultados presentados en este apartado permitirán, como se verá más adelante, una mejor explicación de las propiedades a temperatura ambiente.

3.2.3.1. Cerámicas de titanato de plomo modificado con calcio.

Se expondrán a continuación los resultados de la permitividad y el factor de acoplo electromecánico k_{31} en función de la temperatura para las muestras de la serie PTC.

La Figura 3.2.13 presenta la variación de la permitividad ϵ_{33}^T en función de la temperatura (curvas lambda). Los valores máximos y las temperaturas de Curie, T_c , calculadas a partir de las curvas, se recogen en la Tabla 3.2.5, que incluye, asimismo, los valores de tamaño de grano y porosidad.

Puede observarse que T_c es aproximadamente constante para toda la serie. Si se comparan los valores de las curvas para temperaturas por debajo de 240°C se observa que las cerámicas con menor porosidad, PTC-3 y -4, presentan los valores de ϵ_{33}^T más altos en la serie de muestras, y muy parecidos entre si. Así, si se estudia separadamente el comportamiento de las cerámicas poco porosas (PTC-3 y 4) y cerámicas con porosidades mayores del 8% (el resto de muestras en la serie), se puede ver en la Tabla 3.2.5 que el valor máximo de ϵ_{33}^T aumenta con el aumento del tamaño de grano en ambos casos. Esto es un resultado clásico que pone de manifiesto que el comportamiento para cerámicas con tamaño de grano mayor está más próximo al de los monocristales, cuyas transiciones no son difusas y el valor máximo de ϵ_{33}^T tiende a infinito.

Tabla 3.2.5. Valores máximos de la permitividad ϵ_{33}^T encontrados en la transición ferro-paraeléctrica (Figura 3.2.13), y las temperaturas de Curie correspondientes, para cerámicas PTC.

| Cerámica PTC | G (μm) | Porosidad (%) | ϵ_{33}^T (máx.) | T_c ($^{\circ}\text{C}$) |
|--------------|---------------------|---------------|--------------------------|------------------------------|
| PTC-1 | 2.1 | 23.6 | 4651 | 217 |
| PTC-2 | 2.3 | 18.7 | 5145 | 225 |
| PTC-3 | 3.1 | 7.7 | 5801 | 218 |
| PTC-4 | 3.3 | 4.7 | 6497 | 224 |
| PTC-5 | 4.9 | 10.8 | 7385 | 227 |
| PTC-6 | 3.5 | 16.3 | 6246 | 224 |

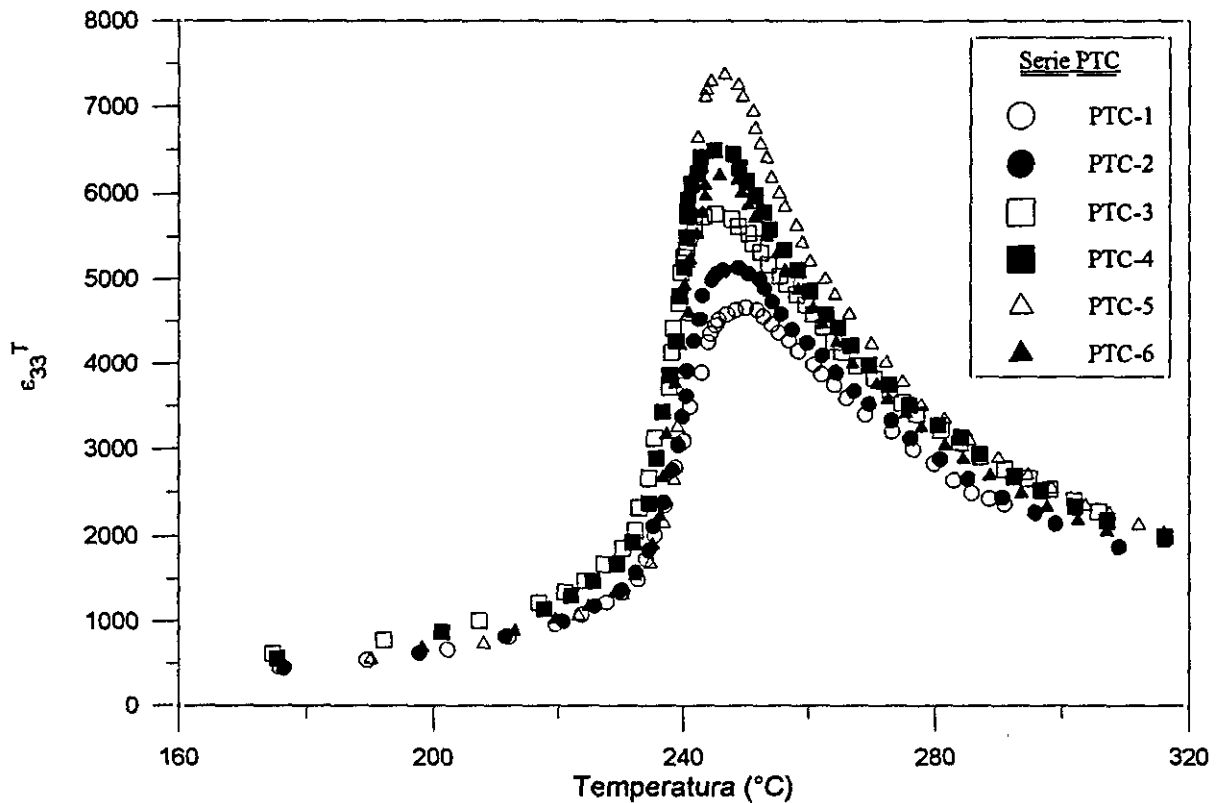


Figura 3.2.13. Variación de ϵ_{33}^T en función de la temperatura para cerámicas PTC.

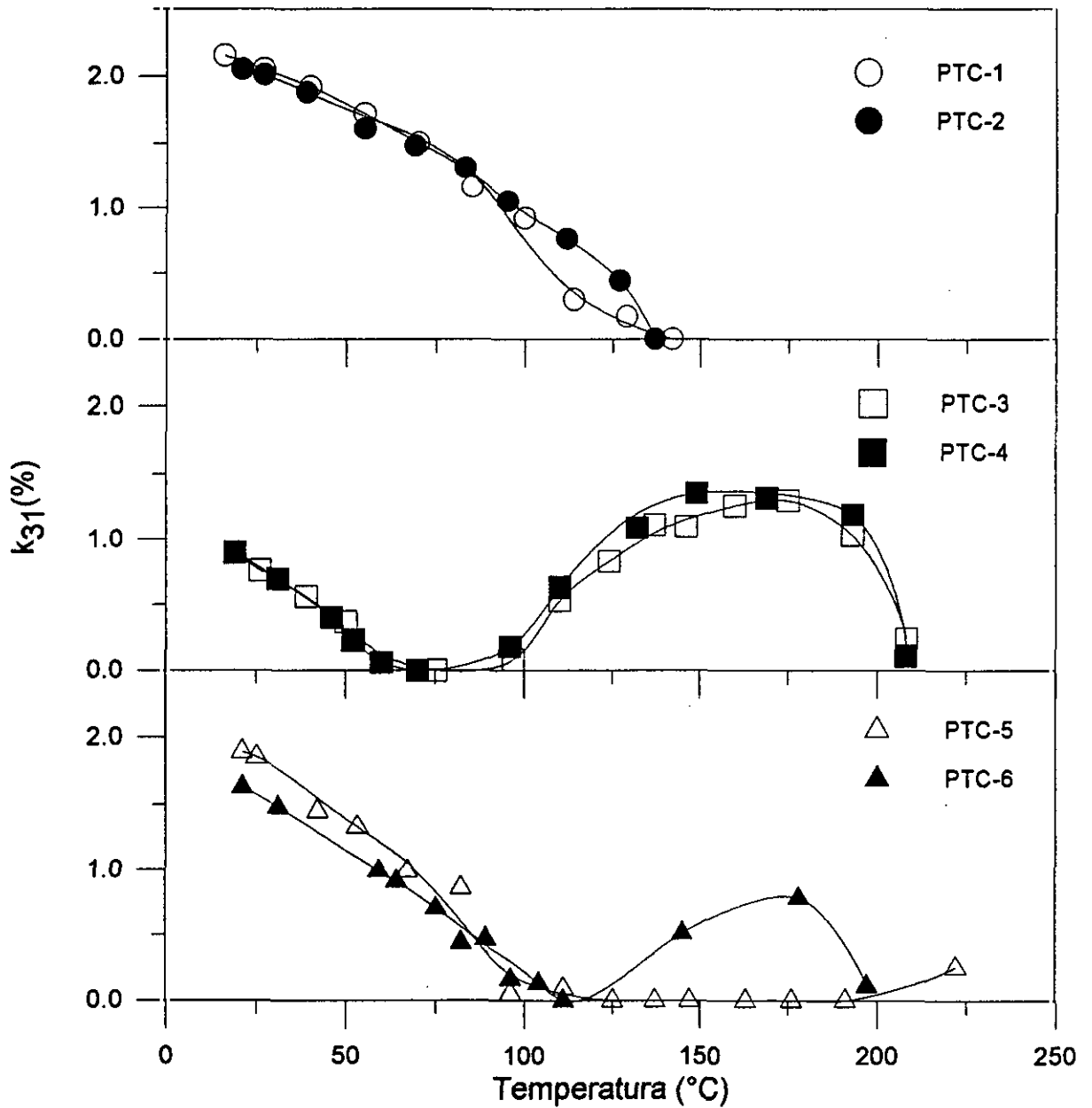


Figura 3.2.14. Comportamiento con la temperatura del factor de acoplo electromecánico k_{31} , para cerámicas PTC.

El comportamiento con la temperatura del factor de acoplo electromecánico k_{31} se recoge en la Figura 3.2.14. Las medidas se realizaron en paralelepípedos polarizados en espesor a $50 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Los valores k_p y k_{31} están relacionados por la expresión (3.2.1). Suponiendo que σ^E es constante con la temperatura para cada muestra, el comportamiento de k_p con la temperatura debería ser el mismo que el que aparece en la Figura 3.2.14. para k_{31} . Por tanto, en la discusión se hablará indistintamente del comportamiento de k_p y del de k_{31} con la temperatura, como ya se ha hecho con los comportamientos en función del campo en el apartado anterior.

Todas las cerámicas de esta serie presentan un mínimo, $k_{31} = 0$, a una temperatura dada, lo cual ya había sido observado para k_p en cerámicas similares [7,8]. De todos modos, la Figura 3.2.14. muestra diferencias significativas en el comportamiento con la temperatura de las diferentes muestras que no han sido analizados previamente por otros autores.

PTC-1 y 2, que tienen los valores más altos de k_{31} , presentan una disminución continua hasta aproximadamente 140°C . Sus valores de k_p a temperatura ambiente son también relativamente altos en la serie.

PTC-3 y 4 tienen los valores menores de k_{31} a temperaturas bajas ($< 80^\circ\text{C}$), lo cual se corresponde con los valores mínimos de k_p a temperatura ambiente en la serie (k_p está por debajo de lo que puede ser medido en PTC-3). Además, tienen las temperaturas más bajas para $k_{31} = 0$ (75°C para PTC-3 y 70°C para PTC-4). Se puede observar también un aumento para temperaturas por encima del mínimo hasta 60°C , seguido por una nueva bajada conforme se acerca a la temperatura de transición.

PTC-5 y 6 presentan un comportamiento similar a los de PTC-3 y 4, pero con valores más altos de k_{31} a temperaturas por debajo del mínimo y más bajas para temperaturas por encima. Tienen valores intermedios de k_{31} a temperatura ambiente y las temperaturas en las que aparece el mínimo, $k_{31} = 0$, son también intermedias (125°C for PTC-5 and 111°C for PTC-6).

3.2.3.2. Cerámicas de titanato de plomo modificado con samario.

Se ha determinado la evolución con la temperatura del factor de acoplo electromecánico k_{31} de cerámicas PTS-B, medida sobre paralelepípedos polarizados en espesor a $70 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. La Figura 3.2.15 muestra estos resultados junto con otros de k_p , publicados previamente en cerámicas de titanato de plomo modificados con samario preparadas por distintos métodos, mezcla de óxidos [9,10] y sol-gel [8]. La comparación de estos resultados que provienen de cerámicas que, aunque con composiciones parecidas, han sido procesadas de formas muy distintas, indica que la temperatura de anulación de k_p , y por tanto de k_{31} , se encuentra por debajo de la ambiente para todas ellas. Estos resultados a baja temperatura se puede extender a las cerámicas de la serie PTS-B, para las que se tienen valores de k_{31} por encima de la temperatura ambiente, y que presentan el mismo tipo de comportamiento que PTC-3, -4 o -6 en la Figura 3.2.14 para temperaturas por encima del mínimo, es decir, un aumento seguido de una bajada conforme se acerca a la temperatura de transición.

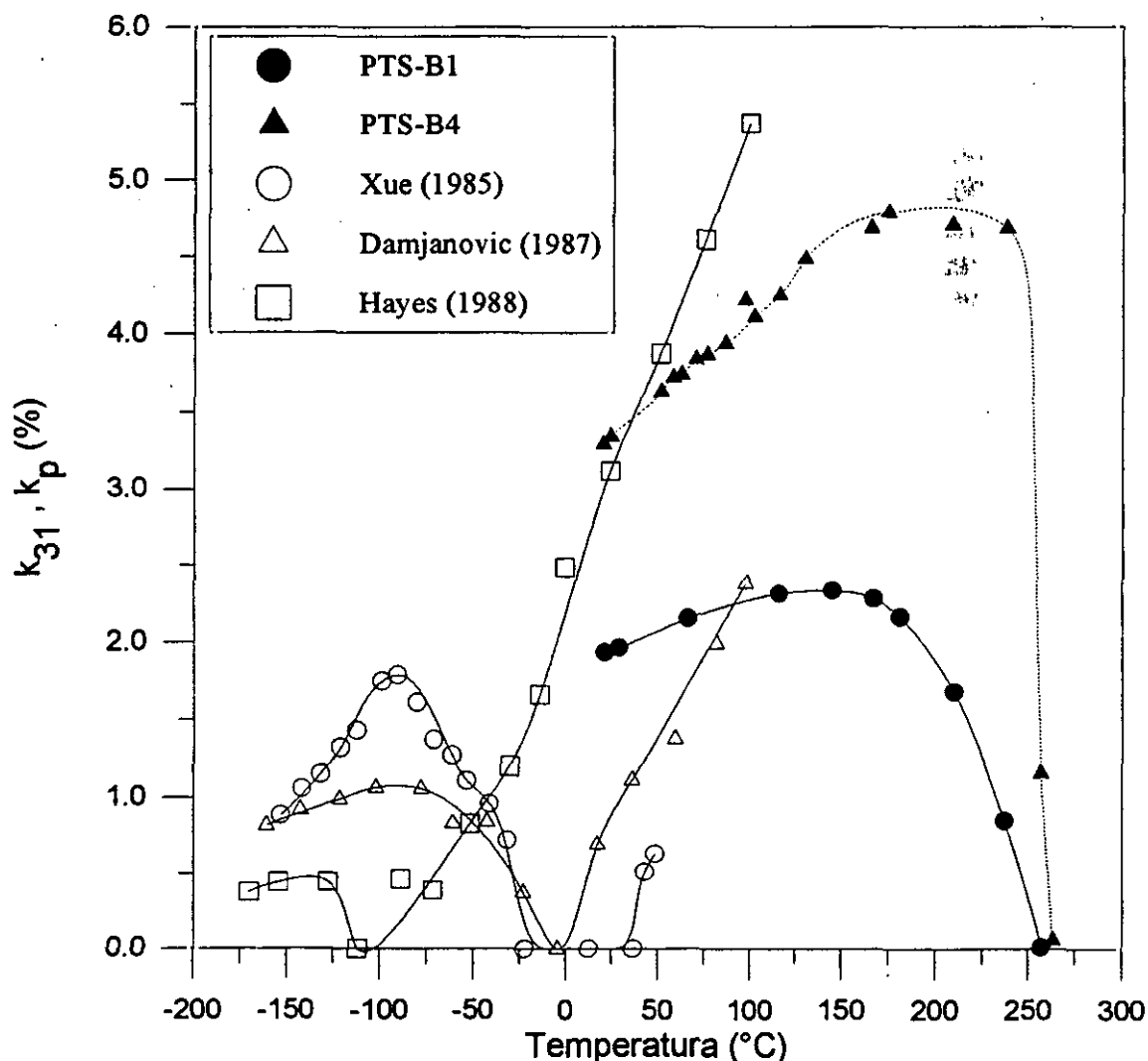


Figura 3.2.15. Comportamiento con la temperatura de los factores de acoplo electromecánicos k_{31} o k_p para cerámicas de titanato de plomo modificado con samario.

Referencias del capítulo 3.

1. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann. "Introduction to ceramics" 2nd Ed., John Wiley & Sons, 1976, Capítulo 10, pp. 452-454.
2. S.K. Kurtz and F.M.A. Carpay. J. Appl. Phys. 51 (11) (1980), pp. 5745-54.
3. A.M. Thompson and M.P. Harmer. J. Am. Ceram. Soc. 75 (4) (1992), pp. 976-80.
4. L. Pardo, J. Ricote, C. Alemany and C.E. Millar. Proc. 8th IEEE Int. Symp. on Appl. of Ferroelectrics, Ed. M. Liu, A. Safari, A. Kingon and G. Haertling, (Greenville, SC, USA, 1992), pp.512.
5. K.H. Yoon and M.J. Lee, Ferroelectrics 119 (1991), pp. 53.
6. S. Yomura, K. Nagatsuma and H. Takeuchi, J. Appl. Phys. 52 (7) (1981), pp.4472.
7. D. Damjanovic, T.R. Gururaja, S.J. Lang and L.E. Cross, Mat. Lett. 8 (10) (1986), pp.414.
8. J.M. Hayes, T.R. Gururaja, L.E. Cross and G.L. Geoffroy, J. Mat. Sci. 23 (1988), pp. 2087.
9. W.R. Xue, J.N. Kim, S.J. Jang, L.E. Cross and R.E. Newnham. Jap. J. Appl. Phys. 24 (Suppl. 24-2) (1985), pp. 718-720.
10. D. Damjanovic, T.R. Gururaja and L.E. Cross. Am Ceram. Soc. Bull. 66 (4) (1987), pp. 699-703.

IV. CONCLUSIONES.

4.1. Aportaciones al conocimiento de la microestructura cerámica y su evolución.

El estudio de la microestructura cerámica que se aporta en este trabajo revela detalles que sólo se pueden obtener gracias a la medida precisa de los parámetros microestructurales por medio de técnicas de análisis de imagen, acompañada de un tratamiento estadístico completo de los mismos. La identificación de procesos de crecimiento normal de grano, o el estudio del deterioro del estado final de sinterización, y del efecto del proceso HIP sobre el mismo, no es posible sin un estudio en detalle del tipo de distribuciones a las que dan lugar los parámetros microestructurales.

Mientras que la única forma de determinar el tamaño de grano es a partir de imágenes de microscopía de los mismos, existen otras técnicas para la determinación de la porosidad. Hay parámetros que dan información cualitativa acerca de la porosidad como es la *contracción del diámetro de la muestra en el proceso de sinterización*. Sus valores reproducen aproximadamente las mismas tendencias que las porosidades obtenidas por análisis de imagen (Tablas 4.1 y 2), aunque, debido a su menor precisión, no permite separar muestras con porosidades próximas como las cerámicas PTS-B2 a -B5. Los datos publicados de contenido de porosidad en cerámica se suelen obtener a partir de la comparación de la densidad teórica, ρ_{teor} , calculada a partir de las medidas de los parámetros de red, por medio de la difracción de rayos X, y la densidad determinada experimentalmente del material, ρ_{exp} . Las expresiones usadas son:

$$\text{Porosidad Estimada (\%)} = \left[1 - \frac{\rho_{exp}}{\rho_{teor}} \right] \cdot 100 \quad (4.1)$$

$$\rho_{teor} = \frac{P_m}{N_A \cdot V_{celda}}$$

siendo P_m el peso molecular, N_A el número de Avogadro, y V_{celda} el volumen de la celda.

Dicho método no conduce a resultados equivalentes a los presentados en este trabajo, como se deduce de la comparación entre los valores de la porosidad estimada a partir de las densidades y los correspondientes obtenidos por análisis de imagen para cerámicas de las series PTC y PTS-B, recogidos en las Tablas 4.1 y 4.2. En consecuencia, este tipo de medidas merece una revisión.

Hay que tener en cuenta, en primer lugar, las limitaciones en la medida de la densidad asociadas al método de Arquímedes, como la medida en muestras con poros de pequeño tamaño. Este es el caso de las muestras PTC-1, -2, y -4, que poseen un alto porcentaje de poros pequeños, como revela el análisis de sus distribuciones de área de poro (Tabla 3.1.3 del Capítulo 3.1), que no son contabilizados con este método. Esto da lugar a una medida que está subestimando la porosidad real del material, como confirma la comparación con los resultados de análisis de imagen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Comparación de los valores de la contracción del diámetro en la sinterización y los contenidos de porosidad estimados a partir de las medidas de densidad y los obtenidos por medio de análisis de imagen, para cerámicas PTC.

| Cerámica PTC | Contrac. (%) | ρ_{teor} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | ρ_{exp} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | Porosidad Estimada -Densidades- (%) | Porosidad -Anál. im.- (%) |
|--------------|--------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| PTC-1 | 10.0 | 7.16 | 6.83 | 4.8 | 23.6 |
| PTC-2 | 10.6 | 7.02 | 6.78 | 3.5 | 18.7 |
| PTC-3 | 12.9 | 7.12 | 6.59 | 8.0 | 7.7 |
| PTC-4 | 13.3 | 7.17 | 6.60 | 8.6 | 4.7 |
| PTC-5 | 11.8 | 7.18 | 6.52 | 10.1 | 10.8 |
| PTC-6 | 11.7 | 7.16 | 6.42 | 11.5 | 16.3 |

Tabla 4.2. Comparación de los valores de la contracción del diámetro en la sinterización y los contenidos de porosidad estimados a partir de las medidas de densidad y los obtenidos por medio de análisis de imagen para cerámicas PTS-B. ($\rho_{\text{teor}} = 7.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

| Cerámica PTS-B | Contrac. (%) | ρ_{exp} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | Por. Estim. -Densidad- (%) | Contenido TiO_2 (%) | P. Correg. -Con TiO_2 - (%) | Poros. -Anál. im.- (%) |
|----------------|--------------|-------------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| PTS-B1 | 24.1 | 6.06 | 22.6 | 14.8 | 15.6 | 13.7 |
| PTS-B2 | 28.0 | 6.80 | 13.4 | 9.0 | 8.7 | 8.9 |
| PTS-B3 | 27.9 | 7.01 | 10.4 | 9.5 | 5.8 | 7.6 |
| PTS-B4 | 28.9 | 6.88 | 12.1 | 12.4 | 6.2 | 7.3 |
| PTS-B5 | 28.0 | 6.35 | 18.9 | 9.2 | 14.4 | 10.4 |

En segundo lugar, la aparición de segundas fases en el material tiene que ser tenida en cuenta al aplicar este método. Dado que la densidad real del material es la suma de las contribuciones de la matriz y de las segundas fases presentes, la expresión 4.1 debe ser modificada. Un ejemplo claro de esta situación son las cerámicas de la serie PTS-B, que contienen una segunda fase de TiO_2 . Una sencilla corrección de la expresión (4.1), nos lleva a la siguiente expresión:

$$\text{Porosidad Corregida (\%)} = \left[\left(1 - \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{teor}}} \right) + n_{\text{TiO}_2} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{\text{TiO}_2}}{\rho_{\text{teor}}} \right) \right] \cdot 100 \quad (4.2)$$

donde n_{TiO_2} es la fracción en volumen de TiO_2 presente en la muestra, y ρ_{TiO_2} es la densidad del TiO_2 con estructura de tipo rutilo, identificada por medio de difracción de Rayos X, que es igual a $4.26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Los contenidos de segunda fase fueron obtenidos a partir del análisis de imagen de micrografías MEB de superficies pulidas, según se especifica en el apartado 2.2.4 del Capítulo 2, y sus valores se incluyen en la Tabla 4.2.

Los valores de la porosidad calculados a partir de la ecuación (4.2) son del mismo orden que los obtenidos por medio de análisis de imagen. A diferencia de estos últimos, que sólo requieren una medida directa, los estimados a partir de medidas de porosidad precisan el cálculo de la densidad teórica, la medida de la densidad experimental de la cerámica y, si es necesario, la medida del contenido de segundas fases. En consecuencia, el resultado final se verá afectado por la acumulación de los errores correspondientes a cada una de estas medidas, pudiendo además estar falseada por la existencia de pequeños poros, como ya hemos mencionado. Por otra parte, cuando aparecen segundas fases finamente divididas o incorporadas al borde de grano [1], la determinación del contenido de las mismas puede hacerse muy difícil o imposible. Debido a la importancia de una medida precisa del contenido de porosidad en el estudio de las relaciones entre microestructura y propiedades macroscópicas, se debería en todo caso evitar este tipo de medida como método como forma de estimación de la porosidad.

4.1.1. Evolución de la microestructura en el proceso de sinterización.

Este trabajo aporta un estudio detallado de dos series de muestras cerámicas, en las que se han conseguido una gran variedad de microestructuras por medio de la variación de las condiciones de sinterización en el proceso de elaboración de las mismas. Los resultados confirman las tendencias publicadas en cuanto al crecimiento del tamaño de grano y disminución tanto del tamaño de poro como del contenido de porosidad al aumentar la temperatura o el tiempo de sinterización. Pero, por otro lado, dichos resultados también revelan la aparición de fenómenos de deterioro cerámico que no han sido estudiados previamente en electrocerámicas, y que explican el comportamiento de distintos parámetros ferropiezoelectricos observados para las mismas.

El crecimiento del tamaño de grano de estas cerámicas es un proceso de crecimiento normal, es decir, sin fenómenos de crecimiento preferente para ciertos granos, o recristalización secundaria. Este resultado, que tan importante es en la evolución de la microestructura cerámica, se obtiene a partir del conocimiento del caracter lognormal de las distribuciones de tamaños de grano.

La evolución de las representaciones probabilísticas de las distribuciones de tamaño de grano para algunas muestras tanto de la serie PTC como de la serie PTS-A, mostradas en la Figura 4.1 junto con micrografías ilustrativas, muestra el incremento del tamaño de grano medio con el aumento de la temperatura de sinterización. Las variaciones observadas al modificar la temperatura de sinterización son menores, lo que confirma el hecho de que, mientras la velocidad de crecimiento de grano crece exponencialmente con la temperatura, el tamaño de grano es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de sinterización [2].

Con el aumento de la temperatura de sinterización se observa la evolución en los estados avanzados de sinterización, partiendo de una porosidad alta compuesta por poros pequeños interconectados del estado intermedio, a la porosidad menor y formada por poros aislados del estado final. Esto queda ilustrado por la comparación entre las micrografías de superficies pulidas de cerámicas PTC sinterizadas a 1000°C y 1050°C (Figura 4.2 (a)).

El deterioro del estado final de sinterización está ligado a un aumento del contenido de porosidad con respecto al estado final ideal de sinterización, así como a la aparición de dos poblaciones, una de poros pequeños, resultantes de la evolución seguida en el proceso de sinterización, y otra de poros con tamaños mayores, que aparecen como consecuencia de la competencia entre la densificación y el crecimiento de grano que conducen a la degradación de la cerámica en el estado final de sinterización. Esto da lugar a una distribución bimodal de tamaños de poro. Debido a que, para detectar un crecimiento en el contenido de porosidad es necesario comparar con una muestra de iguales características, pero que se encuentre en el estado final ideal, la identificación de estos fenómenos de deterioro sólo se pueden hacer a través del estudio de sus correspondientes distribuciones de tamaño de poro, por ejemplo a través de sus rectas probabilísticas. En la evolución de las rectas probabilísticas de las distribuciones de tamaño de poro de las muestras estudiadas (Figura 4.2) se puede observar estados finales deteriorados para las temperaturas más altas de sinterización, con aumento del contenido de porosidad y aparición de distribuciones bimodales.

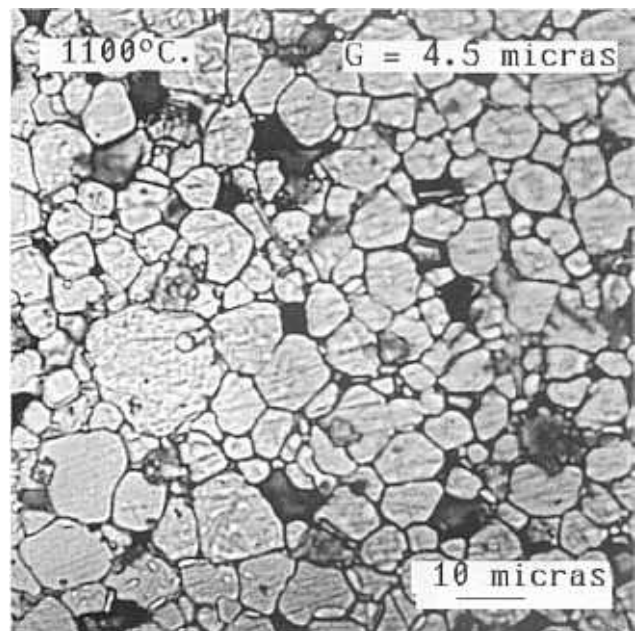
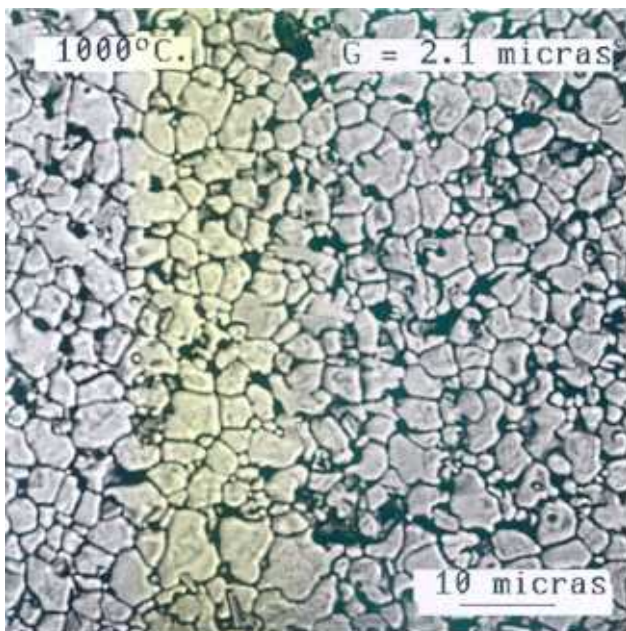
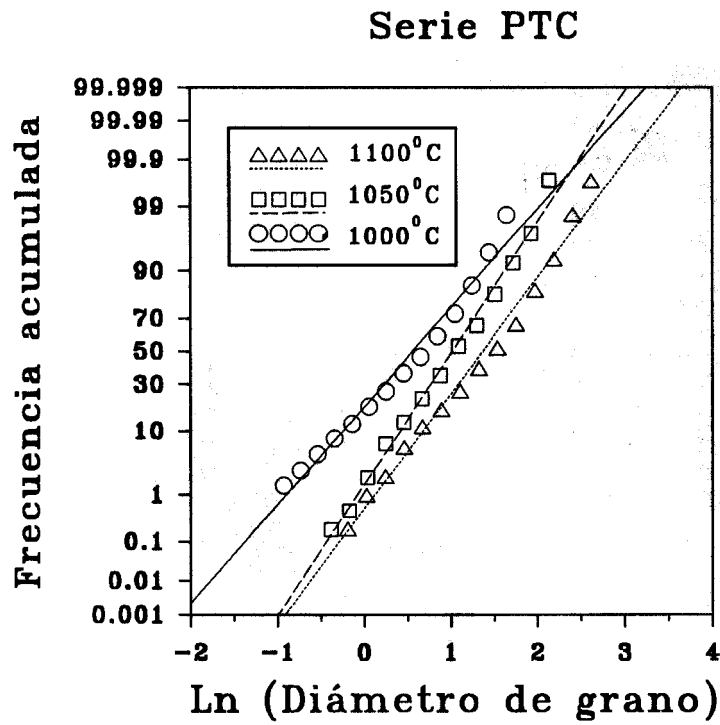


Figura 4.1 (a). Efecto de la temperatura de sinterización sobre las distribuciones de tamaño de grano de cerámicas de la serie PTC.

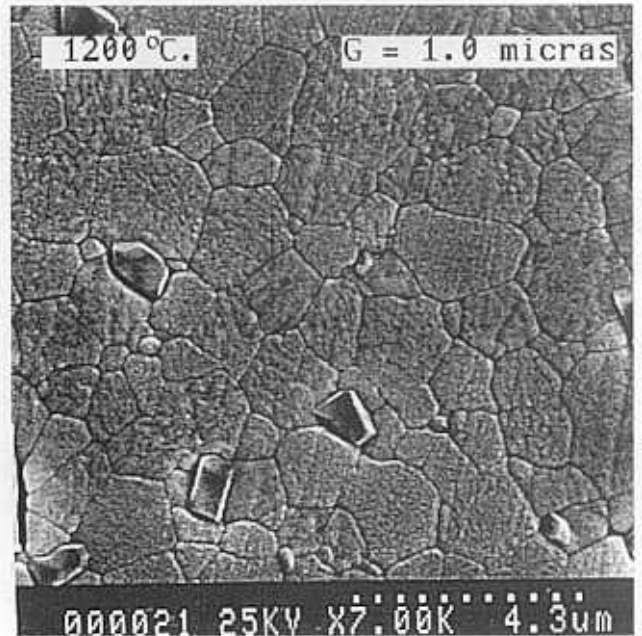
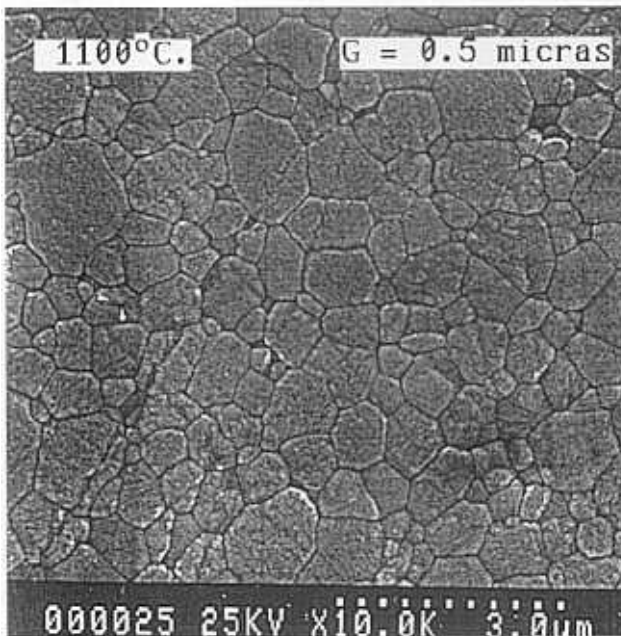
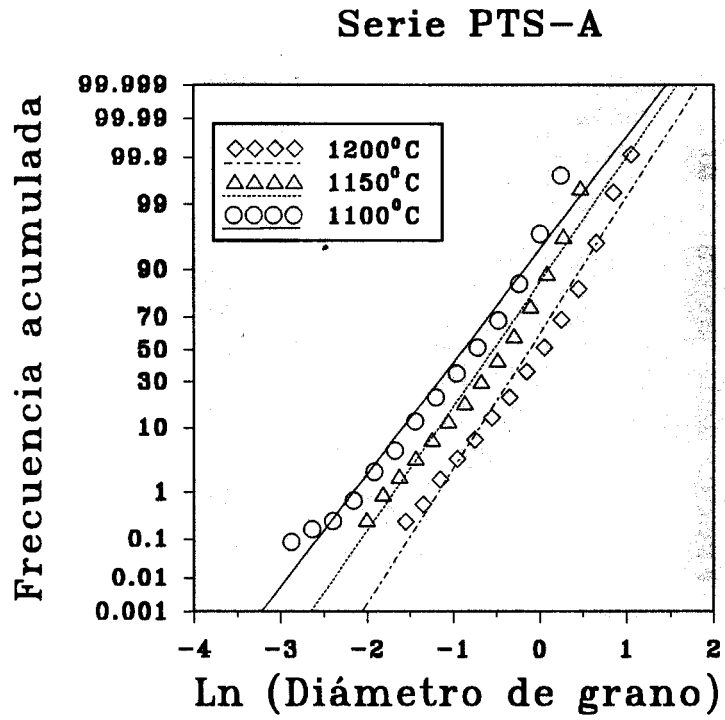


Figura 4.1 (b). Efecto de la temperatura de sinterización sobre las distribuciones de tamaño de grano de cerámicas de la serie PTS-A.

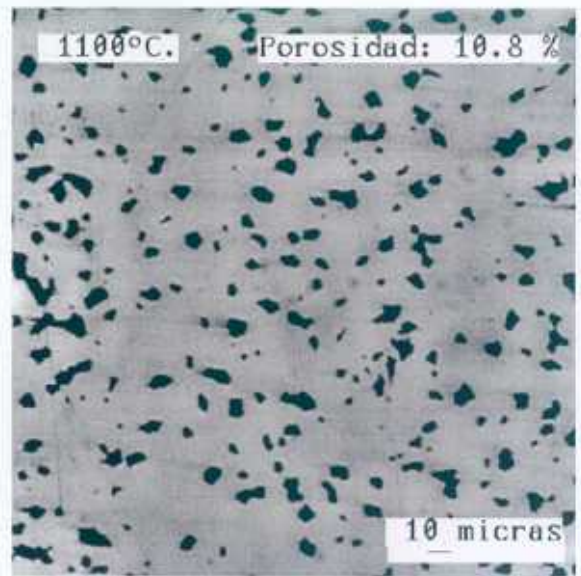
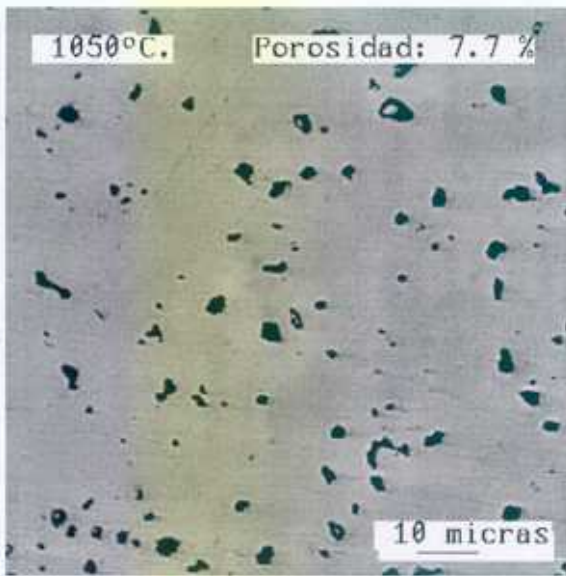
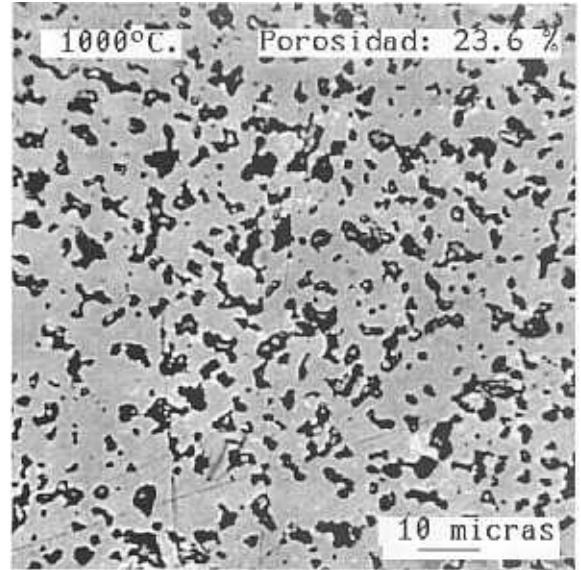
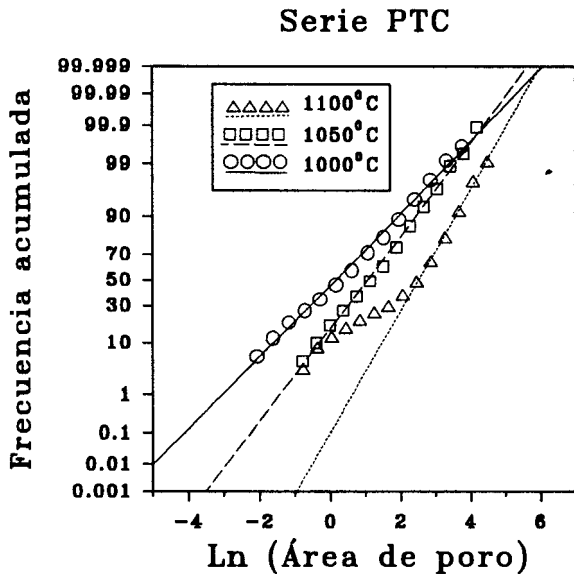


Figura 4.2 (a). Efecto de la temperatura de sinterización sobre las distribuciones de tamaño de poro y del contenido de porosidad de cerámicas de la serie PTC.

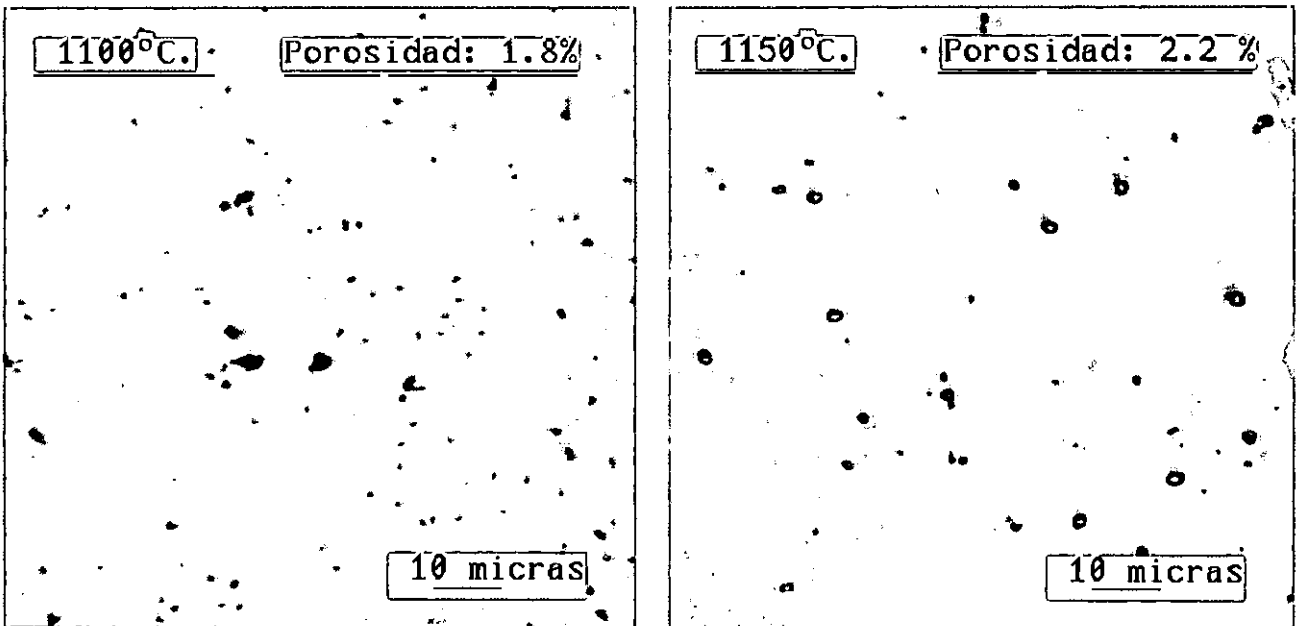
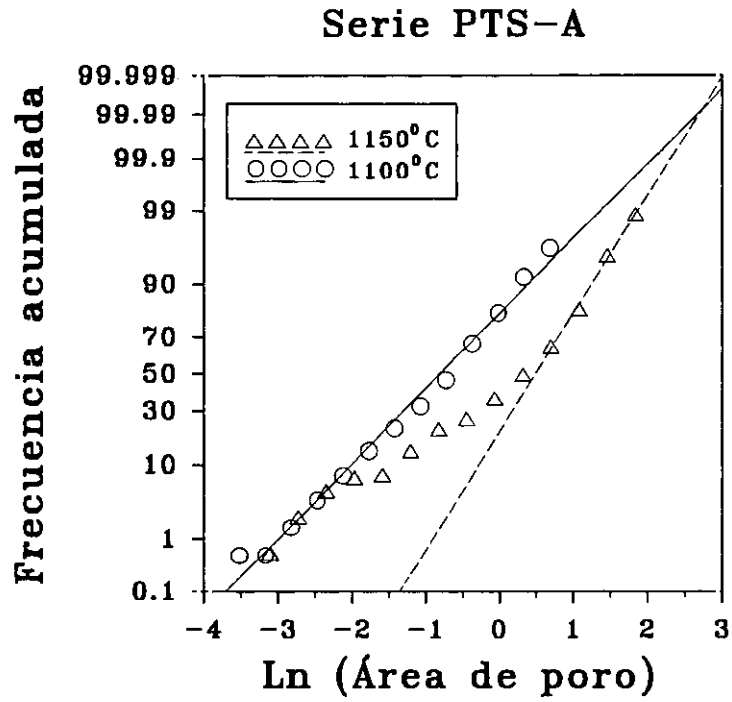


Figura 4.2 (b). Efecto de la temperatura de sinterización sobre las distribuciones de tamaño de poro y contenido de porosidad de cerámicas de la serie PTS-A.

A la vista de los resultados se puede extraer el hecho de que el aumento del tamaño de grano como consecuencia del incremento del tiempo y la temperatura de sinterización en el proceso de elaboración del material, supone, por encima de un determinado límite característico del sistema, el aumento de la porosidad de la cerámica. Por tanto, en un análisis de una serie de muestras cerámicas producidas mediante un proceso de sinterización convencional, se debe tener en cuenta la variación simultánea del tamaño de grano y la porosidad, con el objetivo de obtener relaciones correctas entre propiedades y microestructura.

Se puede asegurar que para la obtención de valores de porosidad bajos en una serie de cerámicas con distinto tamaño de grano elaboradas por medio de un proceso de sinterización convencional, es necesario recurrir a la aplicación de procesos complementarios como el prensado isostático en caliente.

La porosidad asociada a microestructuras deterioradas, con tamaños de grano por encima de un determinado límite, está constituida por dos poblaciones de tamaño de poro. Los poros de mayor tamaño son zonas, debido a su mayor superficie, de producción de grietas en el material. Esto provoca variaciones apreciables en las propiedades macroscópicas de estos materiales.

4.1.2. Evolución de la microestructura como resultado del tratamiento HIP.

La aplicación de un proceso de prensado isostático en caliente sobre muestras ya sinterizadas se conoce como un método eficaz para reducir la porosidad, como se pone de manifiesto en este estudio, consiguiéndose un valor mínimo de la porosidad de 0.1%.

La aplicación del tratamiento HIP no produce ningún efecto significativo sobre el tamaño de grano, excepto cuando se supera la temperatura de sinterización de la muestra, en cuyo caso se está produciendo una continuación del proceso de crecimiento de grano. Esto se puede observar en la evolución de las rectas probabilísticas de las distribuciones de tamaño de grano de una muestra sinterizada a 1150°C, que se muestran en la Figura 4.3. El tamaño de grano no varía al aplicar el tratamiento HIP a una temperatura de 1100°C, pero aumenta cuando la temperatura de HIP aumenta a 1200°C, por encima de la temperatura de sinterización.

En cuanto a la porosidad, el efecto más importante es la reducción del contenido de porosidad. El estudio de las distribuciones de tamaño de poro, pone de manifiesto que los tratamientos HIP, que actúan sobre todos los poros, llegando a cerrar los más pequeños, tienen un efecto mayor sobre los poros más grandes. La Figura 4.4 compara las representaciones probabilísticas de una muestra sinterizada y sus correspondientes HIP. También se indica la variación del Ln de las medianas, ΔA , entre las distribuciones originales de tamaño de poro para la cerámica sólo sinterizada y para las HIP. Se observa como las diferencias son mayores entre las distribuciones originales de poros grandes, ΔA^{pe} , que entre poros pequeños, ΔA^{pp} , indicando un mayor efecto del proceso HIP sobre los poros de mayor tamaño.

El proceso HIP produce una disminución del carácter bimodal de la distribución, como se puede observar de la comparación de las representaciones probabilísticas, pudiéndose llegar, como en este caso hasta la desaparición de dicho carácter. Esto se puede interpretar como la restauración del estado final deteriorado gracias al tratamiento HIP.

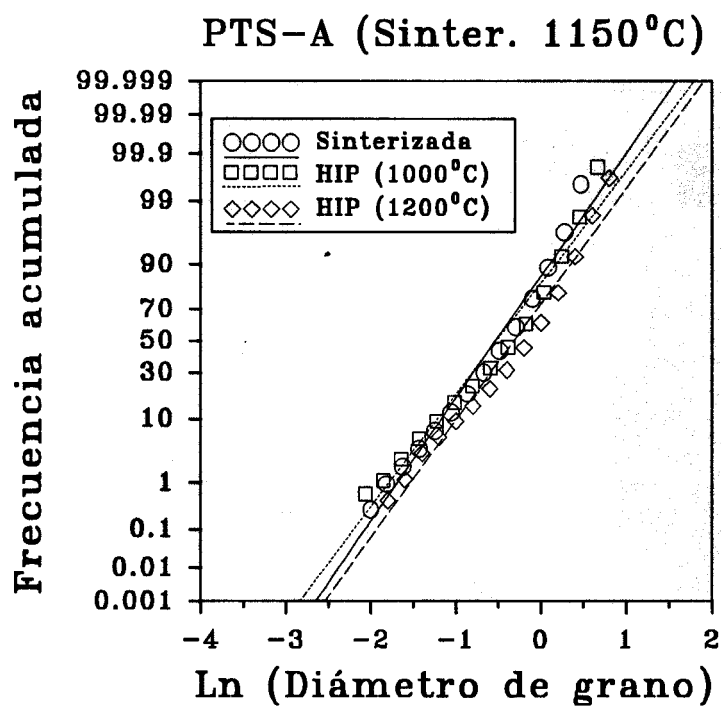


Figura 4.3. Efecto del tratamiento HIP sobre las distribuciones de tamaño de grano de una cerámica de la serie PTS-A sinterizada a 1150°C.

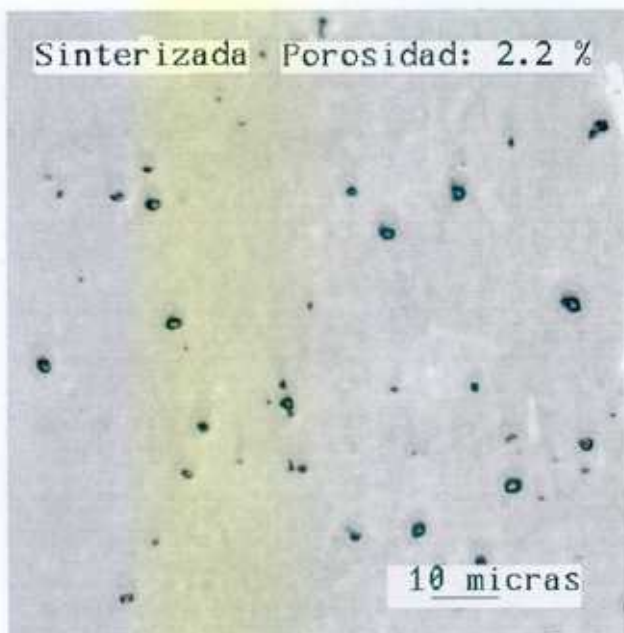
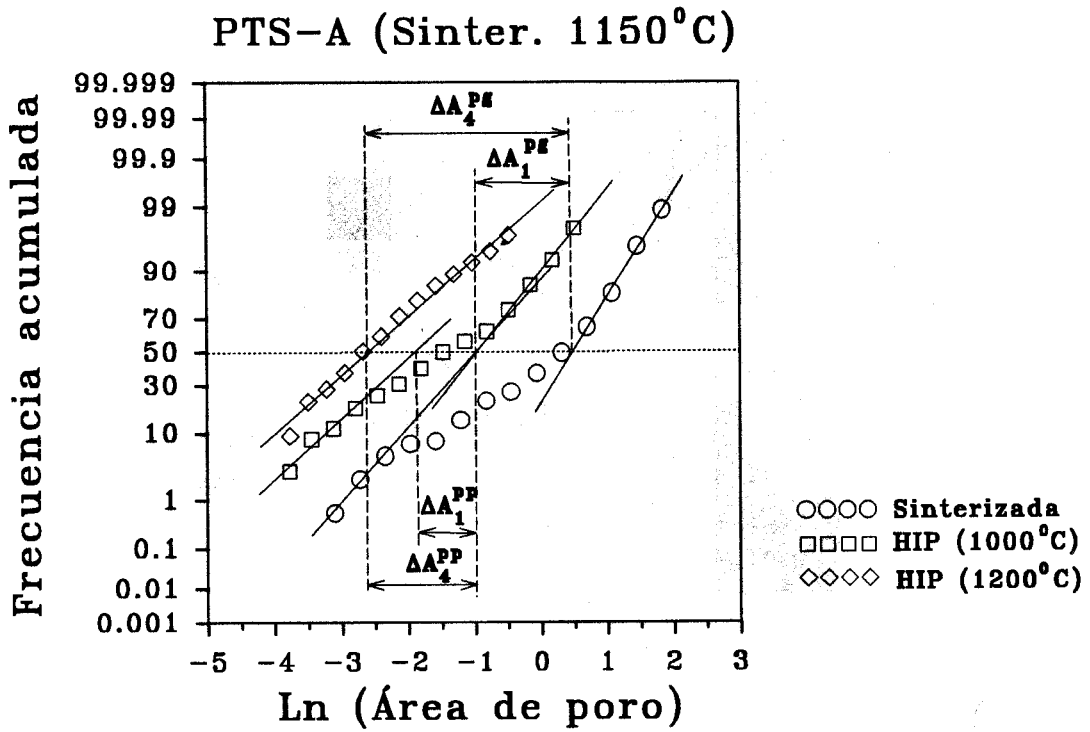


Figura 4.4. Efecto del tratamiento HIP sobre las distribuciones de tamaño de poro y contenido de porosidad de una cerámica de la serie PTS-A sinterizada a 1150°C.

4.2. Relaciones microestructura-propiedades ferropiezoeléctricas.

4.2.1. Parámetros a temperatura ambiente de cerámicas polarizadas a saturación.

Del estudio de la influencia de la microestructura cerámica en las propiedades ferropiezoeléctricas medidas a temperatura ambiente en cerámicas polarizadas a saturación se concluye que los factores microestructurales a nivel mesoscópico determinantes de las propiedades macroscópicas de dichas cerámicas son el tamaño de grano promedio y el contenido de porosidad.

Entre los parámetros estudiados, sin embargo, se encuentran algunos que no presentan dependencias microestructurales importantes. Estos son el coeficiente de Poisson y los coeficientes piezoeléctricos y electromecánicos asociados al modo de resonancia en espesor. Otros parámetros están afectados por factores microestructurales a otra escala, fuera de los objetivos de este trabajo, como es la tangente de pérdidas.

Para la explicación de las dependencias microestructurales de los demás parámetros estudiados, hay que considerar simultáneamente las variaciones del tamaño de grano promedio y del contenido de porosidad.

Hasta el momento estas dependencias microestructurales han sido estudiadas de una manera separada, esto es, analizando cerámicas elaboradas de tal manera que el tamaño de grano o la porosidad se pueden considerar constantes. Hemos demostrado en este trabajo la dificultad que esto entraña siguiendo métodos convencionales de sinterización. Además, los estudios publicados en este sentido carecen de una caracterización completa de la microestructura cerámica y de factores estructurales o composicionales que pueden influir también las propiedades macroscópicas, con lo que las dependencias reales pueden quedar enmascaradas. Este trabajo aporta un estudio completo, que permite analizar el efecto competitivo del tamaño de grano y la porosidad sobre los parámetros ferropiezoeléctricos.

Los parámetros que presentan esta fuerte dependencia conjunta del tamaño de grano y del contenido de porosidad son la permitividad, los factores de acoplo electromecánico relacionados con los modos de resonancia planar en discos y longitudinal en paralelepípedos, las constantes elásticas y los números de frecuencia.

El hecho de que los coeficientes piezoeléctricos relacionados con el modo de resonancia en espesor no presentan ninguna dependencia microestructural refleja la anisotropía electromecánica de estos materiales. Al igual que el factor de acoplo electromecánico planar se ve afectado fuertemente por la temperatura y el campo de polarización, aquellos parámetros relacionados con modos de vibración longitudinales o planares muestran dependencias microestructurales importantes, al contrario que los correspondientes a los asociados con modos de espesor. Todo esto demuestra el papel tan importante que la microestructura juega en las especiales propiedades de estos materiales.

El tamaño promedio de poro no parece afectar las propiedades de la cerámica, excepto en lo que concierne al factor de calidad mecánico, Q_m . Incluso en este caso el tamaño promedio de poro afecta de manera indirecta, esto es, en cuanto a que está relacionado con el fenómeno de degradación de la microestructura, esto es degradación de la homogeneidad de la cerámica, a medida que las condiciones de tiempo y temperatura de

sinterización se incrementan, que produce la aparición de poros de mayor tamaño a los preexistentes en el estado final de sinterización.

Finalmente, un resultado interesante que no ha sido presentado en ningún estudio anterior del que el autor tenga conocimiento, es el hecho de que las dependencias microestructurales de los factores de acoplo, k_p y k_{31} , son contrarias en las cerámicas PTC y en las PTS. Esto no puede explicarse únicamente por las diferencias microestructurales a nivel mesoscópico, lo que nos lleva al estudio de las variaciones con el campo de polarización y con la temperatura de estos parámetros.

4.2.2. Variación con el campo de polarización de los parámetros ferropiezoeléctricos.

La evolución de los valores de los distintos parámetros con el campo de polarización confirma las dependencias microestructurales obtenidas para un campo de polarización fijo y que se reflejan en las Tablas 3.2.3 y 4. En cualquier caso, y como consecuencia de la observación del comportamiento en función del campo de polarización, el estudio de las dependencias microestructurales de k_p y k_{31} , debería realizarse en cerámicas polarizadas a campos por encima del campo de saturación de la misma, para evitar de esa manera efectos relacionados con las primeras etapas del proceso de polarización. Tampoco deben olvidarse los fenómenos de anulación de estos parámetros con el campo, que aunque aparecen para ciertas microestructuras, no son efectos microestructurales propiamente dichos.

De la comparación de los comportamientos de las cerámicas PTS y las PTC se encuentran dos comportamientos distintos en función del campo de polarización para todos los parámetros analizados, si exceptuamos la tangente de pérdidas. Por un lado tenemos las cerámicas PTC-5 e -Y, con los mayores tamaños de grano y de poro, y por otro el resto de cerámicas estudiadas. Así, PTC-5 e -Y presentan una disminución brusca de la permitividad, de los factores de acoplo electromecánico k_p y k_{31} y de la constante de rigidez c_{33}^D , y un aumento de la constante elástica s_{11}^E , antes de la ruptura dieléctrica, hecho que no se observa ni en PTC-1 ni -3, ni en ninguna cerámica de la serie PTS-A.

Como hemos mencionado la tangente de pérdidas es el único parámetro de los estudiados que no presenta un comportamiento diferenciado para PTC-5 e -Y. Sus variaciones absolutas con el campo de polarización en la serie PTS son grandes comparadas con las observadas en la serie PTC. Esto se puede deber a la presencia de vacantes de O ó de Pb, que se crean en el proceso de sinterización debido a que el Sm^{3+} , a diferencia del Ca^{2+} , no es isovalente con el Pb^{2+} . Esto crea portadores nuevos que dan lugar a variaciones mayores de la tangente de pérdidas en esta serie. Se confirma el hecho de que a este parámetro le afectan factores microestructurales a un nivel diferente al que se analiza en este trabajo.

También hay que hacer notar que mientras el efecto del campo de polarización es prácticamente nulo sobre la constante elástica s_{11}^E , si exceptuamos los efectos de las grietas en PTC-5 e -Y, se observa una dependencia clara en la constante de rigidez c_{33}^D . Esto se debe a que el campo de polarización se aplica en la dirección del eje z, que corresponde con el subíndice 3. Así afecta, como ya se ha dicho, principalmente las propiedades mecánicas en esa dirección, dejando prácticamente inalterados los parámetros que describen estas en la dirección perpendicular.

El comportamiento con el campo diferenciado encontrado para PTC-5 e -Y se debe a la aparición de grietas en dichas muestras durante el proceso de polarización, como muestran las micrografías de fracturas frescas para muestras polarizadas. La aparición de dichas grietas se explica como resultado del proceso de polarización que se describe brevemente a continuación.

Al aplicar un campo eléctrico sobre una cerámica ferroeléctrica la estructura de dominios, con tensiones internas mínimas en su estado inicial, sufre una reorientación de tal modo que la polarización total esté en la dirección cristalográfica más próxima a la del campo aplicado. Para campos eléctricos débiles, las paredes de dominios de 180° son las

primeras que se ven afectadas. El movimiento de estas paredes no produce tensiones en el material, ya que no requiere cambios en la orientación de la red cristalina tetragonal. La aplicación de campos mayores da lugar además al movimiento de paredes de dominios de 90° , que produce variaciones espaciales en la red que se traducen en una deformación elástica del grano. La interacción entre granos contiguos da lugar a la acumulación de tensiones en la frontera de grano, que para campos de polarización suficientemente elevados, puede producir grietas en el material.

En el estudio que nos ocupa, el fenómeno de aparición de grietas se da en las muestras con los tamaños de grano y de poro mayores. Es conocido que en el proceso de creación de grietas en las fronteras influye el tamaño de grano [3], existiendo un tamaño crítico a partir del cual las cerámicas polarizadas a campos suficientemente altos desarrollan grietas. En nuestro caso dicho valor se situaría en un tamaño de grano promedio de $2.9 \mu\text{m}$, correspondiente a PTC-Y. Pero el tamaño de grano no se puede considerar la única causa de este comportamiento, ya que PTC-4 presenta un tamaño de grano de $3.3 \mu\text{m}$, mayor que PTC-Y, y no presenta grietas en sus muestras polarizadas. La aparición de poros de gran tamaño favorece la aparición de grietas en el material.

Como conclusión se puede decir que la microestructura no juega un papel importante en el comportamiento con el campo de polarización de los distintos parámetros, excepto en la aparición de grietas para campos suficientemente altos.

Este fenómeno se podría describir como una degradación del material debida a campos de polarización demasiado elevados. Las grietas se pueden considerar como una porosidad añadida, que explicarían los valores obtenidos para los distintos parámetros. Como se deduce del estudio de las dependencias microestructurales, un incremento de la porosidad conduce a una disminución de la permitividad, los factores de acoplo planar, la constante de rigidez c_{33}^D , y a un aumento de la constante elástica s_{11}^E , que son los mismos efectos que produce la aparición de grietas en el material.

4.2.3. Variación con la temperatura de los parámetros ferropiezoeléctricos.

La microestructura no tiene un efecto significativo en la temperatura del máximo de las curvas λ , y por consiguiente en la temperatura de Curie, pero sí en el valor del máximo de ϵ_{33}^T para el que las dependencias encontradas son diferentes a las de la permitividad a temperaturas inferiores a la transición. Mientras que a temperatura ambiente se observa una acción conjunta del tamaño de grano y la porosidad sobre los valores de la permitividad, en la transición el efecto de la porosidad es secundario, sólo se deja ver al comparar cerámicas con diferencias importantes en el contenido de porosidad. Además, la dependencia con el tamaño de grano cambia. Un aumento del tamaño de grano se traduce en una disminución de la permitividad por debajo de la transición, pero en un aumento en el valor del máximo cuando se alcanza la misma. De esta forma queda patente que los fenómenos que intervienen en la transición ferro-paraeléctrica de estas cerámicas producen un efecto tal sobre la permitividad que sus dependencias microestructurales cambian radicalmente.

Al estudiar la dependencia con la temperatura de los factores de acoplo nos encontramos con la anulación del modo planar encontrada previamente para titanatos de plomo modificados. Una discusión en detalle de la desaparición de k_p se puede encontrar en los trabajos de Damjanovic et al. y Jiménez et al. [4,5]. Estos trabajos consideran que la contribución intrínseca a los valores complejos de d_{31} en titanatos de plomo modificados es mucho menor que en la mayoría de las cerámicas piezoeléctricas. De esta manera, las contribuciones extrínsecas afectan de una manera importante el comportamiento con el campo y la temperatura de d_{31} y, en consecuencia, de k_p .

Las contribuciones extrínsecas al coeficiente d_{31} se pueden relacionar con el comportamiento relajacional de las paredes de dominios de 90° como se sugiere en [6].

Los resultados experimentales obtenidos aquí muestran el efecto de la microestructura, como un factor primordial determinante de esas contribuciones extrínsecas, en los factores de acoplo electromecánicos.

Del estudio del comportamiento de k_{31} en función de la temperatura (Figura 3.2.14) en la serie PTC se puede extraer que las cerámicas de esta serie con microestructuras similares, es decir, similar tamaño de grano y contenido de porosidad, tienen comportamientos similares en función de la temperatura para k_{31} . Se puede ver también, tanto comparando las cerámicas de la serie PTC entre sí, como comparando estas con los PTS-B, que la temperatura a la cual k_{31} se anula es mayor cuanto mayor es la porosidad y cuanto mayor es el tamaño de grano.

Hemos visto que, al estudiar las dependencias microestructurales a temperatura ambiente de los factores de acoplo electromecánicos, se encuentran tendencias opuestas para las cerámicas de la serie PTC y para las de la serie PTS. La explicación está en los comportamientos con la temperatura de estos parámetros, como muestran los resultados obtenidos.

Si nos fijamos en el comportamiento de k_{31} en función de la temperatura para cerámicas PTC en la Figura 3.2.14, se puede observar que las curvas se cruzan en la temperatura de anulación del modo planar, con lo que las muestras con los valores más bajos de k_{31} por debajo del mínimo tienen los valores más altos por encima de él. El mismo efecto se puede ver en resultados publicados por otros autores de cerámicas de titanato de plomo

modificado con samario con diferentes tamaños de grano [7]. Por ello, las dependencias microestructurales para cada tipo de cerámica muestran tendencias opuestas. Si la temperatura que se considera está por encima o por debajo de la de anulación de k_{31} o k_p .

Según se deduce de los resultados para cerámicas PTS-B y de los obtenidos para titanatos de plomo modificados con samario por otros autores (Figura 3.2.15), la temperatura de anulación de los factores k_{31} y k_p se encuentra por debajo de la ambiente para la serie PTS, mientras que para la serie PTC están por encima. Por tanto, las diferentes tendencias observadas en estos parámetros a temperatura ambiente no son el resultado de diferentes mecanismos de la influencia microestructural en las propiedades, sino debidas al hecho de que las medidas a temperatura ambiente se hacen a temperaturas por encima de la temperatura de anulación del modo planar en PTS y por debajo en PTC.

De los anteriores resultados se concluye que no es elemental extraer dependencias microestructurales de la permitividad o los factores de acoplo planar k_p y k_{31} de los valores obtenidos a una temperatura dada de cerámicas polarizadas a un campo dado. Para tener una visión completa se debe tener en cuenta la influencia de la microestructura sobre los comportamientos de dichos factores en función del campo de polarización y la temperatura. Estas dependencias de los factores de acoplo se ven modificadas de forma drástica por la porosidad y el tamaño de grano de las cerámicas, dando lugar a un conjunto de curvas entrecruzadas, como muestran los resultados de este trabajo.

4.3. Consideraciones finales.

Los requisitos para establecer las relaciones entre la microestructura y las propiedades macroscópicas que definen un material cerámico son, como queda demostrado en este trabajo, tanto un conocimiento preciso de la microestructura cerámica a nivel mesoscópico, como un estudio completo de los parámetros macroscópicos y sus comportamientos con el campo de polarización y la temperatura.

La caracterización de la microestructura cerámica por medio de técnicas de análisis de imagen asistido por ordenador, acompañadas de un análisis estadístico completo de las distribuciones de tamaños, se ha revelado como un método eficaz para la obtención de información sobre procesos que, de otra manera, serían imposibles de estudiar. En este sentido, debe evitarse la determinación del contenido de porosidad a partir de medidas de densidad, ya que, además de poder dar lugar a resultados equívocos, se ve afectado por una gran acumulación de errores.

Del estudio microestructural llevado a cabo sobre las cerámicas de titanato de plomo modificado se pueden extraer las siguientes conclusiones relacionadas con la evolución de la microestructura cerámica en los procesos de sinterización convencionales y en los tratamientos HIP:

- El estudio de las representaciones probabilísticas de las distribuciones de tamaño de grano permite identificar en todas las muestras estudiadas un crecimiento normal de grano, caracterizado por distribuciones de tipo lognormal.

- Además de confirmar las tendencias conocidas de los tamaños de grano y poro y del contenido de porosidad conforme aumenta la temperatura y el tiempo de sinterización, se han identificado estados finales de sinterización degradados, caracterizados por un aumento de la porosidad, con la aparición de poros de gran tamaño, que dan lugar a distribuciones bimodales de tamaño de poro.

- Mediante un proceso de sinterización convencional sólo es posible conseguir microestructuras en las que se varía simultáneamente el tamaño de grano y el contenido de porosidad, de una manera igualmente significativa.

- El tratamiento de muestras sinterizadas por medio del prensado ísostático en caliente (HIP), indicado como método para reducir la porosidad, no produce ningún efecto sobre el tamaño de grano siempre que la temperatura de HIP no supere la de sinterización. En caso contrario, se produce una continuación del proceso de crecimiento de grano.

- El proceso HIP, aunque actúa sobre todos los poros, llegando a cerrar los más pequeños, tiene un efecto mayor sobre los poros grandes, como demuestra el análisis de las distribuciones de tamaño de poro. En consecuencia, las microestructuras degradadas se pueden restaurar gracias al proceso HIP, que hace desaparecer el carácter bimodal de las distribuciones de tamaño de poro.

La comparación de los parámetros que describen la microestructura con las propiedades ferropiezoeléctricas que caracterizan el comportamiento macroscópico de estas cerámicas conduce a la extracción de las relaciones existentes entre ambas. Aunque ya se han realizado estudios de este tipo en materiales similares, ninguno presenta un análisis tan exhaustivo como el presente de las características microestructurales, a lo que se añade, además, la determinación de factores estructurales y composicionales, cuya variación pueda enmascarar su efecto en el comportamiento del material. Por otro lado, queda demostrado en este trabajo que la determinación de las dependencias microestructurales de los parámetros ferropiezoeléctricos requiere el conocimiento de sus comportamientos en función de la temperatura y el campo de polarización, ya que dichos comportamientos pueden ser la causa de variaciones que nada tienen que ver con efectos microestructurales. Los resultados principales obtenidos del estudio de las relaciones microestructura-propiedades ferropiezoeléctricas en cerámicas de titanato de plomo son:

- Los factores microestructurales determinantes de las propiedades ferropiezoeléctricas son el tamaño de grano, el contenido de porosidad y la aparición de estados degradados de la microestructura.

- La permitividad, los factores de acoplo electromecánico relacionados con modo de resonancia planar en discos y longitudinal en paralelepípedos, las constantes elásticas y los números de frecuencia presentan una fuerte dependencia conjunta del tamaño de grano y del contenido de porosidad.

- El coeficiente de Poisson y los coeficientes piezoeléctricos y electromecánicos relacionados con el modo de resonancia en espesor no presentan dependencias microestructurales. Esto demuestra el papel tan importante que juega la microestructura en la anisotropía electromecánica de estos materiales.

- La tangente de pérdidas dieléctricas está afectada por factores microestructurales a una escala fuera de los objetivos de este trabajo.

- El tamaño de poro no afecta las propiedades ferropiezoeléctricas de la cerámica, excepto en lo que concierne al factor de calidad mecánico, que se ve afectado por los estados degradados de la microestructura.

- Las muestras con mayores tamaños de grano y de poro presentan tendencia al desarrollo de grietas como consecuencia del proceso de polarización. Esto tiene un efecto importante sobre las propiedades del material a campos de polarización altos, actuando la aparición de grietas como una porosidad añadida.

- Para la obtención de dependencias microestructurales de un parámetro se debe tener en cuenta su comportamiento en función de la temperatura y del campo de polarización. Así, para cerámicas de titanato de plomo modificado, las medidas del factor de acoplo electromecánico planar deben realizarse en cerámicas polarizadas por encima del campo de saturación y a una temperatura que se haya identificado previamente por encima o por debajo de la temperatura de anulación del modo planar. De este modo, tendencias microestructurales opuestas de este parámetro medido a temperatura ambiente, como las encontradas entre las

cerámicas modificadas con Sm y las modificadas con Pb, responden al hecho de que en un caso la temperatura de anulación está por debajo de la ambiente, y en el otro por encima.

La información recopilada en esta tesis no sólo permite un conocimiento detallado de la evolución de la microestructura cerámica en el procesado de los materiales y el establecimiento de las relaciones entre parámetros microestructurales y ferropiezoeléctricos, sino que proporciona la información necesaria para abordar una modelización realista de dichas relaciones.

Referencias del capítulo 4.

1. L. Pardo, J.I. Pina and J.L. Sacedón, *J. Mater. Sci.* 23 (1988), pp. 359-64.
2. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann. "Introduction to ceramics" 2nd Ed., John Wiley & Sons, 1976, Capítulo 10, pp. 452-454.
3. K. Nejezchleb and F. Kroupa. *Silikáty* 31, (1987), pp. 289-298.
4. J. Mendiola, C. Alemany, L. Pardo, B. Jiménez, L. del Olmo and E. Maurer, *J. Mater. Sci.* 22 (1987), pp. 4395.
5. B. Jiménez and J. de Frutos, *Ferroelectrics* 109 (1990), pp.107.
6. G. Arlt and H. Dederichs, *Ferroelectrics* 29 (1980), pp.47.
7. J.M. Hayes, T.R. Gururaja, L.E. Cross and G.L. Geoffroy, *J. Mat. Sci.* 23 (1988), pp.2087.