



Centro de Investigación en Materiales Avanzados. S.C.

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**Estudio Cristalográfico y de Interfase
[001]_R || [001]_T del Compósito
Al₂O₃-(ZrO₂-(Y1.5%)5%) Desarrollado por el
Método de Prensado Isostático en Caliente (HIP).**

TESIS

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES.

Presenta:

Ing. Armando Reyes Rojas

**EGRESADO DEL PROGRAMA DE MAESTRIA
EN CIENCIA DE MATERIALES CON EL
ACUERDO DE RECONOCIMIENTO DE
VALIDEZ OFICIAL DE ESTUDIOS 964031.**

**Asesores: Dr. Luis Fuentes Cobas
Dr. Sebastián Díaz de la Torre.**

Chihuahua, Chih.

Julio de 2001

Agradecimientos.

Quiero dedicar a mi esposa Hilda y a mi hijo Armando, esta tesis, y agradecer su apoyo y comprensión durante la realización de mis estudios de maestría.

A mis padres:

*Santos Reyes M.
Aurora Rojas G. †*

Por su apoyo moral a lo largo de mi vida.

Muchas gracias.

Agradecimientos técnicos.

Primeramente quiero agradecer al Cimav, en especial al Dr. David Ríos Jara, que me dio la oportunidad de incrementar mi formación académica.

Muchas Gracias.

Agradezco el apoyo y formación en el área de Cristalografía y Difracción brindada por mi asesor el Dr. Luis Fuentes C.

También quiero agradecer a mi asesor el Dr. Sebastián Días, por su apoyo en este trabajo.

La realización de este trabajo involucró diversas áreas de apoyo técnico. Por tal razón agradezco su apoyo a:

*MC. Roberto H, del Instituto de Física de la UNAM.
Téc. Pedro Mexía H., del Instituto de Física de la UNAM.
Tec. Carlos Flores M., del Instituto de Física de la UNAM.
Lic. Luis Rendón, del Instituto de Física de la UNAM.
MC. Hilda E. Esparza P, CIMAV
MC. Francisco Paraguay D, CIMAV
Ing. Daniel Lardizabal, CIMAV*

Muchas gracias amigos y compañeros por su apoyo técnico.

Indice

| | |
|---|----|
| Resumen. | 1 |
| Objetivos del trabajo..... | 3 |
| Símbolos y abreviaturas..... | 4 |
| Índice de figuras y tablas..... | 7 |
| | |
| Capítulo I | |
| Introducción..... | 9 |
| | |
| Capítulo II Fundamentos teóricos. | |
| II.1 Estructura y propiedades de los cerámicos..... | 10 |
| II.1.1 Transformación y formas polimórficas..... | 10 |
| II.1.2 Estructura cristalina de los cerámicos..... | 13 |
| II.1.3 Estructura del óxido de aluminio..... | 14 |
| II.1.4 Propiedades del óxido de aluminio..... | 17 |
| II.1.5 Estructura y propiedades de la circonia..... | 20 |
| II.2 Materiales compuestos alúmina/circonia..... | 24 |
| II.3 Defectos en la superficie de los materiales cerámicos..... | 26 |
| II.4 Medición de esfuerzo residual mediante DRX..... | 28 |
| II.4.1 Macroesfuerzos..... | 29 |
| II.4.2 Microesfuerzos..... | 30 |
| II.5 Difracción de electrones de haz convergente, CBED..... | 30 |
| II.5.1 Diferencia entre SAD y CBED..... | 32 |
| II.5.2 Obtención de un patrón de CBED..... | 32 |
| II.6 Método Rietveld..... | 38 |
| II.6.1 Generalidades del método Rietveld..... | 38 |

Capítulo III Procedimiento experimental.

| | |
|--|----|
| III.1 Introducción..... | 43 |
| III.2 Caracterización estructural mediante DRX..... | 43 |
| III.2.1 Determinación de los datos cristalográficos por el método Rietveld..... | 44 |
| III.3 Materia prima y muestras sinterizadas..... | 51 |
| III.4 Caracterización morfológica mediante SEM..... | 51 |
| III.5 Caracterización de la interfase $Al_2O_{3(R)}$ - $ZrO_{2(T)}$ y de su estructura cristalográfica mediante TEM..... | 52 |

Capítulo IV Resultados y discusión.

| | |
|--|----|
| IV.1 Introducción..... | 55 |
| IV.2 Resultados cualitativos mediante DRX..... | 55 |
| IV.3 Determinación de los parámetros cristalográficos y esfuerzo residual de las muestras #1002 y #1004 (materia prima y sinterizadas) por el método Rietveld..... | 60 |
| IV.4 Análisis morfológico mediante SEM..... | 68 |
| IV.5 Análisis de la interfase y estructura cristalográfica de $Al_2O_{3(R)}$ - $ZrO_{2(T)}$ mediante TEM..... | 72 |
| IV.5.1 Análisis de la interfase $Al_2O_{3(R)}$ - $ZrO_{2(T)}$ en el eje de zona $[001]_R \parallel [001]_T$ | 75 |
| IV.5.2 Estudio de la simetría en Al_2O_3 y ZrO_2 mediante CBED para el eje de zona $[001]_R \parallel [001]_T$ | 80 |

Capítulo V

| | |
|-------------------------------------|----|
| Conclusiones y recomendaciones..... | 83 |
|-------------------------------------|----|

Capítulo VI Bibliografía.....

| | |
|---------------|----|
| Apéndice..... | 91 |
|---------------|----|

Resumen

Polvos nanométricos de $Al_2O_3-(ZrO_2 (Y 1.5\%)5\%wt)$ fueron sintetizados mediante la técnica de co-precipitación y sinterizados para obtener cerámicos nano-estructurados mediante HIP (*Hot Isostatic Pressure*) en el Instituto de Investigaciones Tecnológicas (TRI-Osaca), Ayumino-Izumi, Osaka, Japón.

En este trabajo se estudian los polvos y cerámicos obtenidos, debido a la incertidumbre que existe entre la serie de muestras 1002 (polvo precursor, sinterizado a 1575 y 1600°C) y 1004 (polvo precursor, sinterizado a 1550, 1575 y 1600°C), ya que varió su resistencia mecánica desde $\sigma \cong 700$ Mpa (1002 a 1600°C) hasta $\sigma = 800 \sim 1000$ Mpa (1004 a 1600°C). Se estudia la estructura de los polvos y cerámicos, para deducir el por qué se incrementa su resistencia mecánica, en función de su estructura; utilizando las técnicas de caracterización estructural de difracción de rayos X (método Rietveld), microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión (HREM, CBED y SAD). Cabe mencionar que la técnica de CBED desarrollada en este trabajo, contribuye al CIMAV en la realización de nuevas técnicas de difracción de electrones, ya que es implementada por primera vez en este Centro.

Los estudios de XRD demostraron diferencias cuantitativas en la fase monoclinica y cúbica entre los polvos de las dos series y no se encontraron diferencias significativas para temperaturas inferiores a 1600°C, de tal manera que para deducir las diferencias estructurales, se decide trabajar sólo con los polvos precursores y las muestras sinterizadas a 1600°C.

Li y Kingery[1] predicen que diferencias del radio iónico de Zr^{+4} y Al^{+3} provocan segregación de óxido de circonio a la frontera de grano; tales afirmaciones son comprobadas en este trabajo.

Desde 1975 se ha estudiado por Garvie y colegas[2], el esfuerzo inducido por la transformación martensítica tetragonal-monoclínica, la cual genera micro esfuerzos generados por esfuerzos residuales en la red cristalina, provocando defectos que pudieran influir en la unión $Al_2O_{3[R]} - ZrO_{2[T]}$. El estudio de los esfuerzos residuales indica que existen esfuerzos a compresión en la superficie del cristal de ZrO_2 y a tracción dentro del mismo. Los granos de circonio que impiden el crecimiento de la alúmina y el cambio de volumen implícito por la transformación martensítica, pudieran provocar que el cristal de alúmina se tense y de esta manera genere micro esfuerzos a tensión, tales consideraciones son tomadas en este trabajo.

Se ha demostrado que los micro esfuerzos influyen grandemente en la unión de los granos $Al_2O_{3[R]} - ZrO_{2[T]}$, deformando un poco la red cristalina cercana a la frontera de grano. Los estudios de HREM para la dirección cristalográfica $[001]_T / [010]_R$ han demostrado una serie de defectos planares (maclas a 90°) en la dirección cristalográfica $[110]$ y $[-1-10]$ de los granos de $ZrO_{2[T]}$, los cuales son detenidos por los planos (100) de $Al_2O_{3[R]}$.

El estudio de la interfase mediante EDX en interfase ha demostrado una disminución de la banda del O^{2-} en el borde, en relación con los granos de alúmina y circonia para el eje de zona $[001]_R \parallel [001]_T$ los cuales pueden interpretarse[3] como un aumento de vacancias de oxígeno en la frontera. Esto ha sido demostrado mediante HREM, lo cual ha indicado una unión semicoherente entre granos $Al_2O_{3[R]} - ZrO_{2[T]}$, para el eje de zona antes mencionado, con un valor de $\Sigma = 7$ y un ángulo de unión entre granos $\theta = 27^\circ$, que generan las direcciones cristalográficas $[0-10]_T$ y $[2-10]_R$ denotando los sitios vacantes de oxígeno en la frontera.

Se comprobó la simetría de la estructura Rombohedral (Hex.) y Tetragonal mediante la técnica de CBED.

Objetivos del trabajo

1. Estudio cristalográfico para definir por qué se incrementa la resistencia mecánica en cerámicas $Al_2O_3-(ZrO_2-(Y1.5\%)5\%)$ desde 700 a 1000 Mpa.
2. Estudio de la unión atómica entre granos alúmina/circonia (interfase) para el eje de zona $[001]_R \parallel [001]_T$.

Símbolos y abreviaturas.

Símbolos

| | |
|----------------------|--|
| HIP | Presión Isostática en Caliente. |
| σ | Esfuerzo de flexión. |
| HREM | Microscopía Electrónica de Alta Resolución. |
| CBED | Difracción de Electrones de Haz Convergente. |
| SAD | Difracción de Area Selecta. |
| ELNES | Espectroscopia de Electrones de Pérdida de Energía Cercano al Borde. |
| XRD | Difracción de Rayos X. |
| $Al_2O_{3[R]}$ | Alfa Alúmina Fase Rombohedral(Hex.). |
| $ZrO_{2[T]}$ | Oxido de Circonio Fase Tetragonal. |
| $[001]_T / [010]_R$ | Eje de Zona en la Dirección Cristalográfica $[001]$ de la Estructura Tetragonal, Perpendicular a la Dirección $[010]$ de la Rombohedral (Hex.) |
| $[001]_R [001]_T$ | Eje de Zona en la Dirección Cristalográfica $[001]$ de la Estructura Rombohedral (Hex.), Paralelo a la Dirección $[010]$ de la Tetragonal. |
| (100) | Plano Atómico de los Indices de Miller hkl,100. |
| Σ | Valor Recíproco de Sitios Coincidentes en la red cristalina. |
| θ | Angulo de Unión entre dos Granos.(Direcciones cristalográficas). |
| 1002 | Serie de muestras cerámicas #1002. |
| SEM | Microscopía Electrónica de Barrido. |
| 2θ | Angulo de Bragg. |
| ICDD | International Center for Diffraction Data. |
| R3c | Grupo Espacial del Oxido de Aluminio. |
| a, b, c | Parámetros de red de la celda. |
| Z | No. de Moléculas por celda. |

| | |
|-------------------------|---|
| ATZ | Porcentaje de fase (FULLPROF); $Z M_w f^2 / t$ |
| Mw | Peso Molecular. |
| f^2 | Multiplicidad del sitio general (Wyckoff). |
| t | Coefficiente Brindely (microabsorción). |
| P2 ₁ /a | Grupo Espacial de la Fase monoclinica del Oxido de Ciconio |
| Fm3m | Grupo Espacial de la Fase Cubica del Oxido de Ciconio. |
| P4 ₂ /nmc | Grupo Espacial de la Fase Cúbica del Oxido de Ciconio. |
| STRAIN | Subrutina de FULLPROF para Determinar Microesfuerzos. |
| SIZE | Subrutina de FULLPROF para Determinar Microesfuerzos. |
| Klambda | Longitud de onda $K \lambda$. |
| π | Constante de valor 3.1416. |
| Y | Valor de FULLPROF, Refinable, para Calcular Tamaño de Cristal. |
| X | Valor de FULLPROF, Refinable, para Calcular Micro Esfuerzos. |
| hkl | Indices de Miller. |
| UVW | Parámetros de Ensanchamiento Instrumental, Refinables (FULLPROF). |
| EDS | Espectroscopia de Energía de Dispersión. |
| L | Longitud de Cámara. |
| 2:3 | Relación Cation anion. |
| α | Coefficiente de Expansión Térmica. |
| l_0 | Longitud en 0°C. |
| Δl | Cambio de Longitud. |
| ΔT | Cambio de Temperatura. |
| E | Módulo de Elasticidad. |
| P | Fracción de poros. |
| C _p | Calor Específico. |
| $\alpha_{\theta\theta}$ | Energía en las Fronteras de Grano. |
| T _g | Temperatura de Transformación Vítrea. |
| d | Distancia Interplanar. |
| n | Número de N Longitudes de Onda. |
| ν | Radio de Poisson. |

| | |
|--------------------|---|
| $\alpha_1\alpha_2$ | Cosenos del Vector Esfuerzo. |
| BF | Campo claro |
| α | Angulo de Convergencia. |
| C2 | Lente Condensadora. |
| WP | Patrón de Difracción Completo. |
| DF | Campo Oscuro |
| 3D | Simetría en 3 Dimensiones. |
| y_i | Intensidad Observada del Patrón Experimental. |
| y_{ci} | Intensidad Calculada. |
| s | Factor Escala. |
| K | Indices de Miller, hkl para una Reflexión de Bragg. |
| L_k | Contiene los Factores de Lorentz, Polarización y Multiplicidad. |
| ϕ | Perfil de Función. |
| P_k | Función de Orientación Preferencial. |
| A | Factor de Absorción. |
| F_k | Factor de Escala. |
| Y_{bi} | Intensidad del Fondo. |
| G | Forma de Gauss. |
| L | Forma de Lorentz. |
| L_1 | Forma de Lorentz Modificada. |
| L_2 | Forma de Lorentz Modificada 2. |
| f_{pv} | Forma Pseudo-Voigt. |
| P_{VII} | Forma Pearson. |
| f_{TCH-pv} | Forma Thompson-Cox-Hastings Pseudo-Voigt. |
| W_k | Porcentaje de Fase. |

Indice de figuras y tablas.

| | |
|---|----|
| Figura II.1.1.1 Curvas de expansión térmica para ZrO_2 | 12 |
| Tabla II.1.2.1 Algunas estructuras cristalinas de materiales cerámicos..... | 13 |
| Figura II.1.3.1 Plano basal del corundum..... | 14 |
| Figura II.1.3.2 Familia de planos $\{10\cdot10\}$ | 15 |
| Figura II.1.3.3 Celda unitaria del corundum..... | 16 |
| Figura II.1.4.1 Comparación de cerámicos, capacidad calorífica vs temperatura..... | 18 |
| Figura II.1.4.2 Conductividad térmica vs temperatura..... | 18 |
| Figura II.1.4.3 Expansión térmica..... | 19 |
| Figura II.1.5.1 Estructuras de la circonia..... | 24 |
| Figura II.2.1 Microestructura de dos fases..... | 25 |
| Figura II.3.1 Relación volumen vs temperatura..... | 27 |
| Figura II.3.2 Esfuerzo residual..... | 27 |
| Figura II.5.1 Variación de la intensidad para el eje de zona $[100]$ para GaAs..... | 31 |
| Figura II.5.2.1 Formación de un patrón de CBED..... | 33 |
| Figura II.5.2.2 Espacio recíproco en función de la L | 35 |
| Figura II.5.2.3 Procedimiento para corregir el foco en CBED..... | 37 |
| Figura III.2.1.1 Posiciones atómicas de alúmina..... | 45 |
| Figura III.2.1.2 Posiciones atómicas de la fase monoclinica..... | 46 |
| Figura III.2.1.3 Posiciones atómicas de la fase cúbica..... | 47 |
| Figura III.2.1.4 Posiciones atómicas de la fase tetragonal..... | 48 |
| Figura III.2.1.5 Deducción de las posiciones atómicas de la fase tetragonal..... | 49 |
| Figura III.5.1 Preparación de muestras para TEM..... | 54 |
| Tabla IV.2.1. Comparación cualitativa de las series #1002 y 1004..... | 56 |
| Figura IV.2.1 Diferencias cualitativas del polvo 1002 y 1004..... | 56 |
| Figura IV.2.2 Patrones de DRX de las muestras 1002 a 1575 y 1600°C..... | 57 |
| Figura IV.2.2 Patrones de DRX de las muestras 1004 a 1550, 1575 y 1600°C..... | 58 |

| | |
|---|----|
| Figura IV.2.4 Diferencias cualitativas de entre las muestras 1002 y 1004 a 1600°C..... | 59 |
| Tabla IV.3.1 Parámetros cristalográficos determinados por el método Rietveld..... | 61 |
| Figura IV.3.1 Patrón de DRX modelado por Rietveld de la muestra 1002 polvo..... | 64 |
| Figura IV.3.2 Patrón de DRX modelado por Rietveld de la muestra 1004 polvo..... | 65 |
| Figura IV.3.3 Patrón de DRX modelado por Rietveld de la muestra 1002 a 1600°C..... | 66 |
| Figura IV.3.4 Patrón de DRX modelado por Rietveld de la muestra 1004 a 1600°C..... | 67 |
| Figura IV.4.1 Espectro de EDS y micrografías SEM de 1002 materia prima..... | 69 |
| Figura IV.4.2 Espectro de EDS y micrografías SEM de 1004 materia prima..... | 70 |
| Figura IV.4.3 Frectografías SEM de 1002 y 1004 a 1600°C..... | 71 |
| Figura IV.5.1 Imágenes de DF y BF de la materia prima 1002 y 1004..... | 73 |
| Figura IV.5.2 Segregación de óxido de circonio a la frontera de grano por TEM..... | 74 |
| Figura IV.5.1.1 EDS y HREM[001] de alúmina, muestra #1004..... | 76 |
| Figura IV.5.1.2 EDS y HREM[001] de circonia, muestra #1004..... | 76 |
| Figura IV.5.1.3 Macla en grano de ZrO_2 en la dirección $[001] / [010]$ | 77 |
| Figura IV.5.1.4 ELNES en la interfase $[001] \parallel [001]$ | 78 |
| Figura IV.5.1.5 HREM de unión semicoherente en la interfase $[001] \parallel [001]$ | 79 |
| Figura IV.5.2.1 CBED del ZrO_2 para la estructura tetragonal $_{[001]}$ | 80 |
| Figura IV.5.2.1 CBED del Al_2O_3 para la estructura Rombohedral $_{[0001]}$ | 82 |

Introducción

En las últimas dos décadas, se ha incrementado de manera considerable el uso de nuevos materiales para el área espacial e industrial, esto debido a los ambientes cada vez más severos en los que tienen que trabajar dichos materiales; por lo tanto, deben ser altamente resistentes a la corrosión, a cambios bruscos de temperatura, aislantes térmicos, propiedades mecánicas altas, y demás.

El uso de Al_2O_3 combinada con otros óxidos como el ZrO_2 , ha traído grandes ventajas, como lo son aplicaciones en ingeniería para motores de combustión interna, así como en materiales estructurales en los cuales el contenido de circonio es esencial. Para que este tipo de cerámicos tenga mejores propiedades mecánicas es necesario que la fase de la circonia sea tetragonal con cierta presencia de fase monoclinica. Un incremento en resistencia puede lograrse mediante el uso de polvos precursores de alta pureza, con buena distribución de tamaño de partícula y completamente nanométricos. Esto puede conseguirse por varias técnicas como lo son el aleado mecánico, sol-gel, coprecipitación, etc. Investigaciones recientes muestran que el uso de prensado isostático en caliente HIP, ha confirmado que para materiales compuestos la combinación de un estado estructural metastable (lejos del equilibrio termodinámico), con tamaños de grano nanométrico puede incrementar su resistencia a muy altos niveles.

Sin duda el punto más importante es la obtención y caracterización de polvos nanométricos, para después con el sinterizado obtener el máximo grado de densificación. Esto traerá como resultado cuerpos casi libres de porosidad o nanoporosidades.

Los cerámicos caracterizados en esta tesis podrían sustituir las bolas de acero inoxidable de chumaceras, ya que el calentamiento por fricción generado daña en corto plazo los cojinetes de bolas. La implementación de chumaceras híbridas puede eliminar este problema y abaratar costos.

CAPITULO II

FUNDAMENTOS TEORICOS.

II.1. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS MATERIALES CERAMICOS

Se define a la cerámica[4] como el arte y la ciencia de hacer y usar artículos sólidos que son elaborados de materiales inorgánicos no metálicos. Esta definición no solo incluye materiales como: cerámicos tradicionales, porcelanas, refractarios, productos de arcillas estructurales, abrasivos, esmaltes, cementos, y vidrios, sino también materiales magnéticos no metálicos, ferroeléctricos, elaboración de monocristales, cerámico-vidrio, y la variedad de otros productos que no existen aún.

Cuando no se tienen conocimientos previos de cerámicos, se pregunta qué es un cerámico? y cuál es la diferencia entre cerámico y metal? Mucha gente tiene el concepto que el cerámico es quebradizo, que tiene alto punto de fusión, pésimo conductor de calor y electricidad, además no magnético y que en cambio un metal es dúctil, buen conductor de calor y electricidad y puede ser magnético. Estos puntos no necesariamente son ciertos para ambos, cerámicos o metales. En realidad no está clara la frontera que separa cerámicos en una clase y metales en otra. Más bien hay compuestos intermedios que tienen los mismos aspectos típicos de cerámicos y algunos típicos de metales[5].

II.1.1. TRANSFORMACIÓN Y FORMAS POLIMÓRFICAS:

La unión estable de una estructura cristalina para una composición dada depende de lo siguiente:

1. Balance de la carga eléctrica.
2. Compactación atómica consistente de tamaño de átomo, número de uniones por átomo y dirección de unión.
3. Minimización de las fuerzas de repulsión electrostática.

Cuando a un material se le cambia la presión, y la temperatura, la distancia interatómica y el nivel de vibración atómica cambian, porque la estructura anterior no es más estable sobre las nuevas condiciones. Los materiales que tienen la misma composición química pero diferente estructura cristalina se les llama polimórficos y al cambio de una estructura a otra se le llama transformación polimórfica.

En los cerámicos es muy común el polimorfismo[6] (misma composición química pero diferente estructura cristalina), por ejemplo la fase estable del óxido de circonio (ZrO_2) a temperatura ambiente es monoclinica (mineral), pero transforma a tetragonal aproximadamente desde 1100 °C. Esta transformación es acompañada de un gran cambio de volumen que resulta del esfuerzo interno que se genera en el cuerpo del material causando fracturas. En aportaciones a este problema se descubrió que ciertas adiciones apropiadas de MgO , CaO , Y_2O_3 , etc., mantenían una forma cúbica y estable a temperatura ambiente. El cambio de volumen puede ser visualizado mediante la curva de expansión térmica como puede verse en la figura II.1.1.1, en la cual se compara la curva de expansión térmica de fases estabilizada y sin estabilizar. El gran cambio de volumen asociado con la transformación monoclinica-tetragonal es realmente visible por la inestabilidad del ZrO_2 .

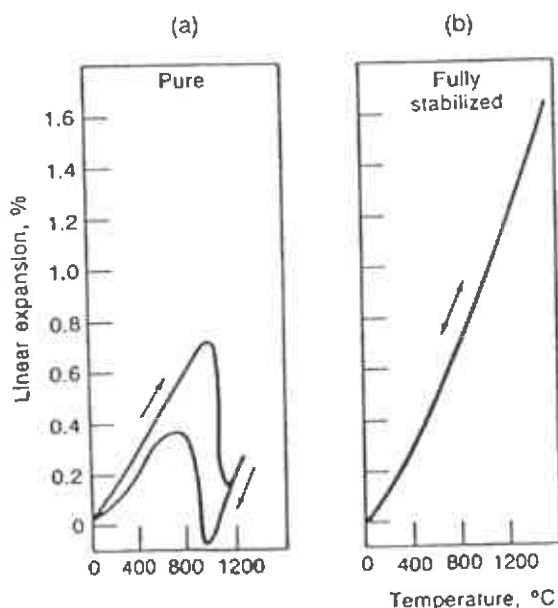


Figura II.1.1.1 Curvas de expansión térmica para (a) ZrO₂ sin estabilizar y ZrO₂ estabilizado. Muestran el abrupto cambio de volumen en el ZrO₂ sin estabilizar durante la transformación de fase polimórfica monoclinica-tetragonal.

En cerámicos[5], ocurren dos tipos de transformación polimórfica, la primera, es la *transformación desplazativa* que involucra distorsión en la estructura como un cambio en los ángulos de unión pero no incluye uniones rotas. Esto ocurre típicamente en una temperatura adecuada y es reversible. La transformación martensítica en metales es una transformación desplazativa.

La transformación desplazativa es muy común en cerámicos de silicatos. En general la alta temperatura forma simetrías de alto orden, gran volumen específico y más capacidad calorífica. Las bajas temperaturas forman típicamente estructuras colapsadas por rotación del ángulo de unión, por ejemplo, alternadas las series de tetraedros de SiO₄ en direcciones opuestas.

El segundo tipo de transformación es la *transformación reconstructiva*. La estructura en este tipo de unión es rota y nuevamente formada. Para este tipo de transformación se requiere de mucho más energía, que la de *transformación desplazativa*. La velocidad de transformación reconstructiva es lenta. La estructura de alta temperatura puede ser mantenida en baja temperatura mediante un rápido enfriamiento a través de la temperatura de transformación.

La energía de activación para una transformación reconstructiva frecuentemente es más alta que la transformación desplazativa mientras no se presente ayuda por otros factores externos.

II.1.2 ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS CERÁMICOS:

La mayoría de los materiales cerámicos[6] tienen sus estructuras basadas en simetrías FCC o HCP hexagonal compacta, con sus iones ocupando lugares específicos de manera intersticial. La tabla II.1.2.1 lista algunos materiales y su estructura.

Tabla II.1.2.1 Algunas estructuras cristalinas de materiales cerámicos.

| Estructura | Forma | Sistema | No. Coordinación M y X | Ejemplos |
|------------|-------------------------------|-----------|---------------------------|--|
| Roca | MX | FCC | 6,6 | NaCl, KCl, LiF, KBr, MgO, CaO, FeO, NiO, CoO, ZrN, SrO, TiN. |
| Esfalerita | MX | FCC | 4,4 | ZnS, BeO, SiC, BN, GaAs, CdS. |
| Fluorita | MX ₂ | Primitiva | 8,4 | CaF ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂ , UO ₂ , ThO ₂ . |
| Corundum | M ₂ X ₃ | HCP | 6,4 | Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ . |
| Wurzita | MX | HCP | 4,4 | ZnO, ZnS, AlN |

II.1.3 ESTRUCTURA DEL OXIDO DE ALUMINIO:

La estructura del compuesto Al₂O₃ es nombrada corundum[6], también conocida como α -alúmina o como Saphire que es el caso de Fe₂O₃ y Cr₂O₃. Están basados en la estequiometría 2:3 cation:anion. Los cationes que forman una coordinación octahedral, podrían llenar las dos terceras partes de los sitios disponibles. Para observar cómo ocurre esto de forma ordenada, con una separación máxima del cation, ver la figura II.1.3.1, donde se expone la localización de sitios octahédricos entre dos capas de oxígenos con empaquetamiento compacto (solo una capa de oxígenos es expuesta).

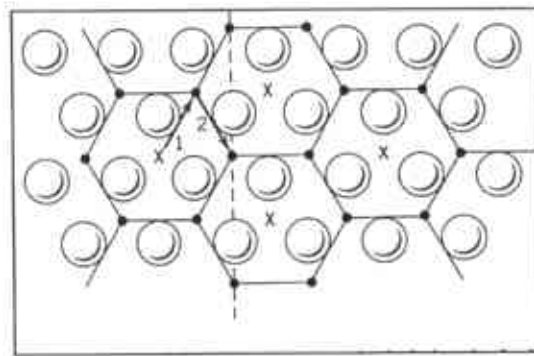


Figura II.1.3.1, Plano basal del corundum.

Esos sitios octahedrales forman un arreglo hexagonal con el mismo espaciamiento. En la figura se exponen dos terceras partes ocupadas por iones de aluminio (en el corundum), marcados con círculos negros y una tercera parte como sitios octahedrales (marcados con una x). La siguiente capa de cationes tiene la misma configuración de panal, pero se ve modificada por un desplazamiento atómico en la dirección del vector nombrado como "1" en la misma figura. Después en otra capa de oxígenos empaquetada se encuentra una tercera capa de cationes, pero ahora modificada por un vector nombrado como "2". Lo anterior [13] describe el eje de rotación (de tornillo) de orden 3 para el grupo espacial $R\bar{3}c$ (del corundum). Si ahora se toma un corte vertical (normal al plano del papel) como lo indica la línea punteada de la figura II.1.3.2, se tiene una familia de planos $\{10\bar{1}0\}$ para la cual los arreglos de iones son expuestos en la figura II.1.3.3. Las columnas de los sitios octahedrales perpendiculares al plano (0001) o basal del corundum, alternado cada dos sitios ocupados por el aluminio y un vacío.

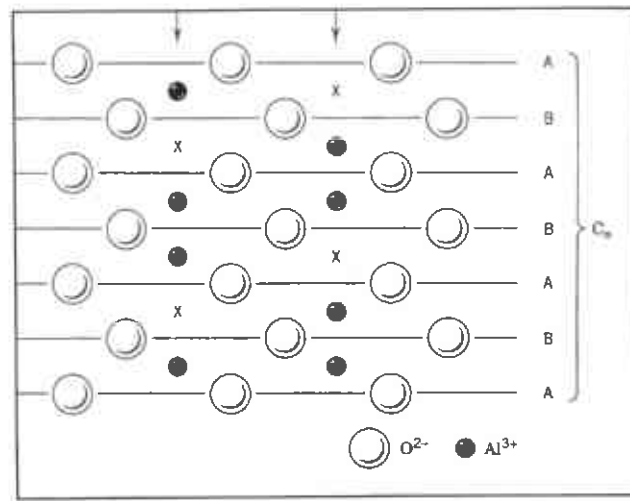


Figura II.1.3.2 Plano expuesto por la línea punteada de la figura II.1.3.1.

Las columnas adyacentes se ven alteradas en sus sitios de ocupación. La figura II.1.3.3, se presenta el catión sólo en la sub-red, el cual se repite después de tres capas. Tomando en cuenta el espaciamiento periódico de ambas capas de anión y catión, la estructura se repite después de seis capas, dando una dimensión de la celda de 12.99 Angstrom c_0 , como se expone en la figura II.1.3.2 y II.1.3.3.

Aplicando la segunda regla de Pauling para esta estructura, se encontró una fuerte unión para los cationes coordinados octahédricamente de $3/6$. En la figura II.1.3.1, se puede observar que cada ion de oxígeno tiene tres sitios octaédricos por encima de él (y también tres abajo). Mientras únicamente dos de los tres son ocupados, el número total de cationes que rodean al oxígeno es cuatro. Esto satisface la segunda regla mientras la suma sea $4(3/6)=2$.

II.1.4 PROPIEDADES DEL OXIDO DE ALUMINIO:

La densidad reportada de la alúmina es de 3.95 g/cm^3 y el reportado mediante rayos X es de 3.987 g/cm^3 [5].

El punto de fusión de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ está alrededor de $2050 \text{ }^\circ\text{C}$.

La capacidad calorífica c es la energía requerida para incrementar la temperatura de un material, o más específicamente, la cantidad de calor requerido para incrementar la temperatura de una sustancia en un grado. Las unidades son $\text{cal/}^\circ\text{C}$ o $\text{cal/g }^\circ\text{C}$ en el sistema métrico y $\text{BTU/}^\circ\text{F}$ o $\text{BTU/lb }^\circ\text{F}$ en el sistema inglés.

Muchos términos son usados para referirse a capacidad calorífica. Uno es la capacidad térmica, la cual es sinónimo de capacidad calorífica. El segundo es la capacidad de calor molar, la cual es la cantidad de calor necesario para incrementar la temperatura de un peso molecular de un material por un grado. El tercer término es el calor específico, que se define como el radio de capacidad calorífica de un material que está en agua a 15°C .

La capacidad calorífica de un material está determinada por los efectos de la temperatura en: (1) las energías vibracionales y rotacionales de los átomos con los materiales, (2) el cambio de nivel de energía de los electrones en la estructura; y (3) Los cambios en las posiciones atómicas durante la formación de los defectos de la red (vacancias o intersticios), traslaciones orden/ desorden, orientación magnética o transformaciones polimórficas. La figura II.1.4.1, muestra los cambios de capacidad calorífica de varios cerámicos policristalinos en función de la temperatura, donde se puede observar que para la alúmina la capacidad calorífica es $6 \text{ cal/g. atom/}^\circ\text{C}$, para temperaturas cercanas a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

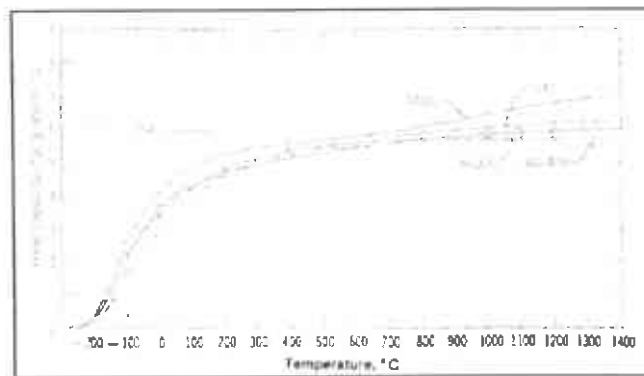


Figura II.1.4.1, Comparación de varios materiales cerámicos para la capacidad calorífica vs, temperatura.

La conductividad térmica k es el flujo de calor a través de un material[14,15] y se reporta en cal/seg cm^2 $^{\circ}C$. La figura II.1.4.2, muestra la conductividad térmica de alúmina comparada con otros materiales cerámicos.

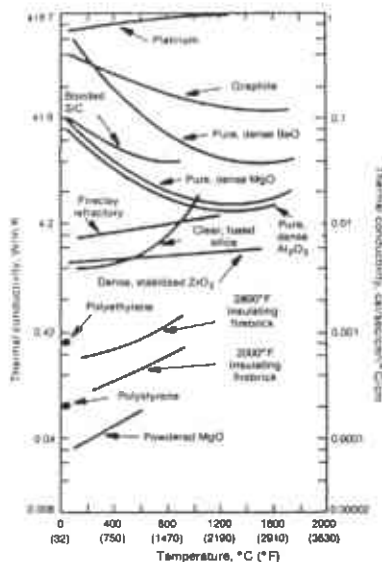


Figura II.1.4.2 Conductividad térmica contra temperatura.

La expansión térmica es un término (general) usado para describir el cambio de dimensiones que ocurren en los materiales cuando la temperatura incrementa o disminuye.

El valor de expansión térmica, típicamente es reportado en términos del coeficiente de expansión térmica lineal α .

$$\alpha = \frac{\Delta l / l_0}{\Delta T}$$

Donde

l_0 = longitud a 0°C

Δl = Cambio de longitud ($l - l_0$)

ΔT = Cambio de temperatura.

Las unidades de α son 1/°C. La figura II.1.4.3, muestra los valores de expansión térmica para la alúmina comparada con otros cerámicos y materiales orgánicos. La expansión térmica de la alúmina a temperatura de 1700 °C es cercana a 1.7 %.

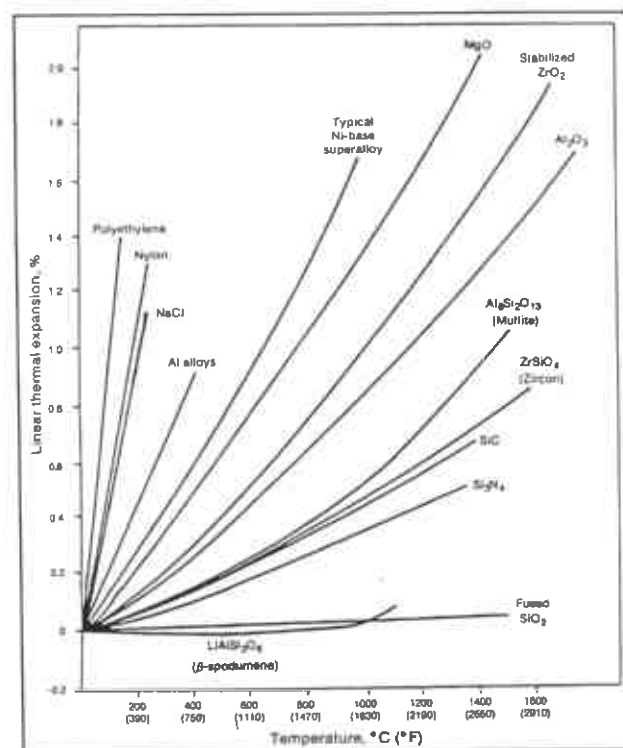


Figura II.1.4.3, Expansión térmica característica de algunos materiales, comparados con el Al₂O₃.

El módulo de elasticidad, de la alúmina es de 380 Gpa. Se puede estimar utilizando la siguiente expresión:

$$E = E_a V_a + E_b V_b$$

Donde E_a y E_b son el módulo de elasticidad de los constituyentes y V_a , V_b .

La porosidad afecta el módulo de elasticidad (E), resultando una disminución[16] derivada de la relación del módulo de elasticidad con los poros del material.

$$E = E_0 (1 - 1.9P + 0.9P^2)$$

Donde P es la fracción de volumen de los poros.

II.1.5 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA CIRCONIA.

El ZrO₂ es un material interesante, estrictamente hablando dada la transformación martensítica que presenta. Los progresos, el entendimiento y explotación de este material han sido sustanciales. Pedagógicamente, el ZrO₂, es un caso estudiado por la ciencia de materiales desde sus correlaciones en las propiedades estructurales en la ciencia de materiales. La estructura atómica y microestructura, defectos transformaciones de fase, y procesamiento por un lado y por el otro las propiedades (térmicas, mecánicas, eléctricas y ópticas)¹.

El descubrimiento de la badeleyita (ZrO₂) en 1892 en Brasil, por Hussak, fue seguido muy pronto por intentos en la explotación para aplicaciones refractarias[2], en un estudio clásico utilizando DRX para establecer la simetría monoclinica de la circonia a temperatura ambiente. También estudiaron la transformación monoclinica-tetragonal arriba de 1000 °C por DRX a alta temperatura. Ruff and Cowokers[3], demostraron en el mismo año la distorsión en el cambio de fase de la zirconia, así como la estabilización adicionándole óxidos.

La conductividad iónica y polímorfismo de la circonia han sido encaminadas a usos de sensores de gas de oxígeno, calentadores y matrices de extrusión.

Datos Termodinámicos: $H_{\text{formación}} = -261 \text{ Kcal/mol}$, $H_{298} = -262.3 \text{ Kcal/mol}$, $S_{298} = 12.036 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}$. Las entalpías de transformación son las siguientes: $H_{\text{I(monoclínica-tetragonal)}} = 1.42 \text{ Kcal/mol}$, $H_{\text{m(fusión)}} = 20.8 \text{ Kcal/mol}$.

Calor específico:

$$C_p = 18.78 + 3.67 \times 10^{-3} T - 1310.2(T+273.15)^{-1}$$

$$C_p(20^\circ\text{C}) = 15.39 \text{ cal/mol deg}$$

$$C_p(1000^\circ\text{C}) = 21.42 \text{ cal/mol deg}$$

Coefficientes de difusión de Oxígeno en ZrO₂

| D _o | Q(KJ/mol) | T (°K) |
|-----------------------|-----------|-----------|
| 1.05x10 ⁻⁷ | 122.5 | 673-1123 |
| 7.11x10 ⁻⁶ | 140.5 | 1323-1423 |
| 9.73x10 ⁻⁷ | 234 | 1073-1273 |
| 2.88x10 ⁻⁸ | 119 | 873-1123 |
| 1.36x10 ⁻⁸ | 119 | 1148-1323 |
| 2.34x10 ⁻⁶ | 189 | 873-1273 |

Las propiedades ópticas de la circonia son las siguientes: El índice de refracción 2.15-2.18 para la fase cúbica de ZrO₂. Y el índice de dispersión 0.060-0.063.

Estructura cristalina

Estructura Cúbica:

La fase cúbica es estable a 2370 °C y funde a 2680 +- 15°C, fue detectada por Smith y Cline[7], mediante Difracción de Rayos X a alta temperatura. Tiene una estructura tipo fluorita, en la cual cada Zr esta coordinado por 8 átomos de oxígeno y cada oxígeno esta tetrahédricamente coordinado por cuatro átomos de circonio.

Estructura tetragonal:

Esta estructura es estable entre 1170 °C y 2370 °C. Teufer[8] demostró que el Zr es rodeado por ocho átomos de oxígeno, cuatro en la distancia de 0.2455 nm y otros cuatro a la distancia de 0.2065 nm.

Estructura monoclinica:

Esta fase es estable a las temperaturas por debajo de 1170 °C. La estructura cristalina de la circonia fue determinada mediante DRX por McCullough y Trueblood[9], Smith and Newkirk[10], y otros.

Los coeficientes de expansión térmica para la fase monoclinica son: $a = 1.03(x10^{-6}/^{\circ}C)$, $b = 0.135$ y $c = 1.47$ y para la fase cúbica $7.5-13x10^{-6}$. En un rango de temperatura de 0 a 1000°C.

La densidad teórica para la fase monoclinica es de 5560 kg/m³ y para la fase tetragonal 6100 Kg/m³. La densidad de la fase cúbica depende del agente estabilizador utilizado.

Para Zr_{0.9136}Mg_{0.0864}O_{1.9136} la densidad teórica es de 5830 Kg/m³.

Para la estructura cristalina de la fase monoclinica los parámetros de red P2₁/c son: a_m = 5.156 Å, b_m = 5.191 Å, c_m = 5.304 Å, β=98.9°, para la fase tetragonal P4₂/nmc son: a_t = 5.094, c_t = 5.177 y para la fase cúbica F_{m3m} es: a_c = 5.124 Å.

Sus propiedades mecánicas de acuerdo al material estabilizador son las siguientes:

| MATERIAL | (MPa) | K _{1c} (MNm ^{3/2}) | % DE ESTABILIZADOR |
|--|-----------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| MgO PSZ | 600 | 9 | 3.4%W MgO |
| CaO PSZ | 650 | 6.6 | 3.3%W CaO |
| Y ₂ O ₃ PSZ | 650 | 6.4 | 2 %W Y ₂ O ₃ |
| Al ₂ O ₃ +16%V ZrO ₂ | 1200 | 15 | HP SOL GEL |
| Sialon+25%V ZrO ₂ | 950 | 8.5 | HP Sialon |
| 3Y (ZrO ₂) Tetragonal | 880-1275 350 | 7.9-9.4 | Temp. Ambiente. Temp. 800°C |

FUENTE: Zirconia and Zirconia Ceramics for Magnesium Elektron[11].

Transformaciones de fase:

La circonia[12] exhibe las transformaciones de fase mostradas en la figura II.1.5.1, y se rigen por el siguiente flujo:



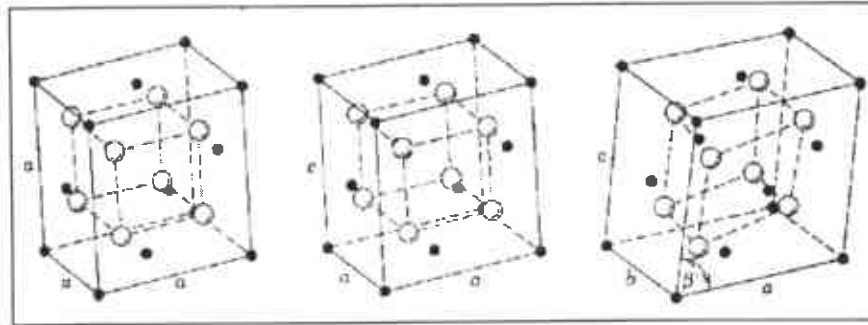


Figura II.1.5.1 Estructuras de la circonia, cúbica, tetragonal y monoclinica (de izquierda a derecha).

II.2 MATERIALES COMPUESTOS ALUMINA/CIRCONIA.

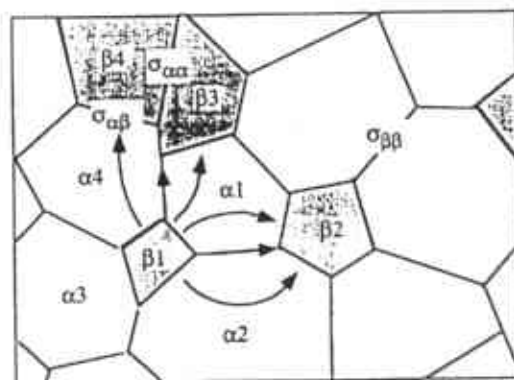
Hoy en día controlar el crecimiento y el tamaño de grano, es un factor crítico en el proceso y aplicación de nuevos materiales cerámicos. Uno de los métodos efectivo para controlar el crecimiento del tamaño de grano es desarrollando compuestos de multifases o microestructuras duplex. Como ejemplo esta el compuesto $Al_2O_3-ZrO_2$ el cual es sumamente duro, presentando efectos de superplasticidad en ciertas composiciones[17].

En la figura II.2.1 se presenta una microestructura policristalina de dos fases en la cual hay tres tipos de interfaces: frontera de grano en $\alpha(\alpha/\alpha)$ con energía $\sigma_{\alpha\alpha}$; fronteras de grano en $\beta(\beta/\beta)$ con energía $\sigma_{\beta\beta}$; y las fronteras de interfase entre α y β (α/β) con energía $\sigma_{\alpha\beta}$. Esto lleva a la formación de la microestructura de dos fases en las cuales se reduce tamaño de grano y la energía de la frontera de grano. Esto encierra dos considerables diferencias pero un proceso simultáneo: el crecimiento de grano se ve interrumpido por la migración de granos a la frontera (por difusión). Por ejemplo (fig. II.2.1) en la frontera de grano de la interfase α/β_1 , para mover los átomos en β_1 tienen que disolverse en la matriz en de los granos α y difundirse a través de la frontera de grano α/α conectado a β_1 o a través de la matriz si ésta se ve limitada por solubilidades mutuas entre las fase α y β , entonces reprecipite en partículas relativamente grandes de la fase β ($\beta_2-\beta_4$). La distancia involucrada de difusión esta en el orden entre la distancia típica

entre partículas de fase β . Por otro lado en la frontera de grano para α_1 y α_2 para mover los átomos se requiere un brinco de un lado al otro de la frontera; la distancia de difusión esta del orden de la mitad de la fronteras de grano en la fase α .

Figura II.2.1 Esquema de la microestructura de dos fases

Muchos autores[18-20], han hablado acerca de la importancia del estudio de las interfaces en compuestos alúmina/circonia, esto debido a la importancia que tienen en la mejora de sus propiedades y debido a las aplicaciones en sistemas térmicos y mecánicos a los que son expuestos estos materiales. Otros autores[5,20,21], hablan acerca de los



esfuerzos residuales generados en la red cristalina de la circonia y la alúmina y que ciertamente influyen grandemente en las propiedades finales.

Esto ha propiciado que se preste mucha atención[22] en este tipo de materiales con alto límite de esfuerzo a flexión a temperatura ambiente[23-26].

Algunos trabajos han reportado que el esfuerzo a la flexión se incrementa utilizando el proceso de prensado isostático en caliente conocido por sus siglas HIP.

II.3 DEFECTOS EN LA SUPERFICIE DE LOS MATERIALES CERÁMICOS:

La experiencia[6] muestra que los defectos más dañinos en los cuerpos cerámicos, ocurren en asociación con la superficie. Si se pule una superficie de SiO_2 y se prueba inmediatamente después de la preparación, tendrá un esfuerzo cercanamente equivalente al teórico. Este esfuerzo se ve disminuido grandemente después de haber estado el SiO_2 en una atmósfera especial o estar agitándose en el aire y siendo probada nuevamente. Simultáneamente si se le práctica un pulido químico mejoran considerablemente los esfuerzos de cerámicos frágiles, mientras que la abrasión disminuye substancialmente los esfuerzos. Como el resultado del incremento de los esfuerzos a la fractura de materiales cerámicos, se ha prestado mucha atención y dirigido los estudios al estudio de los defectos en la superficie, todo esto, para desarrollar superficies con esfuerzo a compresión que contrarreste dichos efectos.

Un método de generación de esfuerzo residual compresible en la superficie es por medio de calor. Un plato de vidrio que es rápidamente enfriado, típicamente con chorros de aire, tendrá una capa superficial más fría que el interior, esto por el rápido enfriamiento que se lleva a través de la transmisión de temperatura al interior del plato. El volumen específico del vidrio se incrementa con el enfriamiento (ver figura II.3.1) la capa superficial tiene más volumen específico que el interior y mantiene un esfuerzo compresible, mientras que en el interior, está en tensión (figura II.3.2).

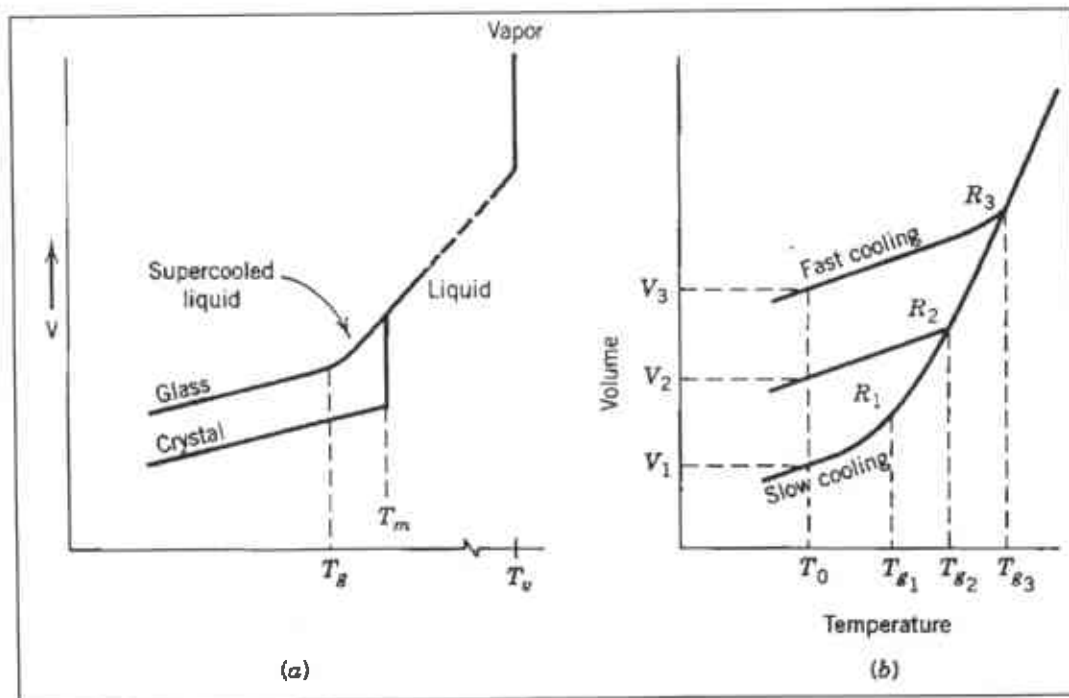


Fig. II.3.1 (a) Relación volumen temperatura para líquidos, cristales y fases vítreas. La transformación de un líquido superenfriado a vidrio ocurre en la temperatura de transición vítrea, T_g . (b) Variación en T_g y volumen específico del vidrio en función del enfriamiento.

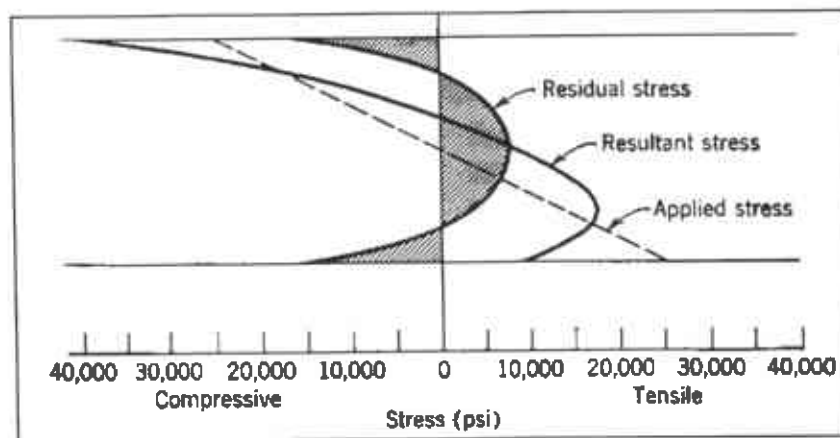


Figura II.3.2 Esfuerzo residual, aplicando esfuerzo y resultando la distribución de esfuerzos para carga transversal de una temperatura del plato.

II.4 MEDICIÓN DEL ESFUERZO RESIDUAL MEDIANTE DRX

Los esfuerzos residuales[27] son esfuerzos que existen en una sección del material y son independientes de cualquier fuerza externa. Casi toda operación de manufactura dará como resultado esfuerzos residuales en diversos grados. En general las tensiones residuales son benéficas cuando se oponen a la carga aplicada.

Los esfuerzos residuales en la red cristalina se estiman mediante la técnica de Difracción de Rayos X[28], asumiendo una distorsión lineal elástica de la red cristalina. El término medición de esfuerzo es muy común; el esfuerzo es una propiedad extrínseca que no es posible medirla directamente. Todos los métodos de determinación de esfuerzos requieren la medición de algunas propiedades intrínsecas como esfuerzo o fuerza y área, así como, el cálculo de los esfuerzos asociados.

La aplicación de métodos mecánicos y elásticos no lineales están limitados para la determinación del esfuerzo residual. Los métodos mecánicos se limitan por la naturaleza del campo de esfuerzos residuales y a la geometría de la muestra. Los métodos mecánicos son necesariamente destructivos y no pueden ser chequeados directamente por mediciones repetidas. La resolución espacial y profundidad de análisis son de órdenes de magnitud menores que la Difracción de Rayos X.

Todos los métodos elásticos no lineales están sujetos a un mayor error de orientación preferencial trabajo en frío, alta temperatura y tamaño de grano. Los métodos mencionados requieren de muestras de referencia libres de esfuerzos, las cuales son idénticas a las muestras en cuestión. Estos métodos no son viables para los estudios de rutina en esfuerzo residual.

Para determinar el esfuerzo residual en una estructura cristalina, se debe medir el esfuerzo en la red del cristal por lo menos en dos orientaciones relativamente conocidas en la superficie de la muestra. No obstante la medición de esfuerzo residual por DRX, es aplicable a materiales que son cristalinos, de granulado relativamente fino y para aquellos que producen difracción para cualquier orientación de la superficie de la muestra. Las muestras pueden ser metálicas o cerámicas, proporcionando un pico de difracción de intensidad considerable y libre de interferencia de los picos adyacentes. La técnica de medición de esfuerzo residual por DRX es la única en que tanto macroscópicamente como microscópicamente la muestra no es destruida.

II.4.1 MACROESFUERZOS

Los macroesfuerzos se extienden sobre distancias que son relativamente grandes con respecto al tamaño de grano del material. Los macro esfuerzos son magnitudes tensoriales que varían con la dirección de un punto singular en el cuerpo del material. Los macro esfuerzos para una localización y dirección dada, están determinados por la medición del esfuerzo en esa dirección. Cuando se determinan macro esfuerzos en al menos tres direcciones conocidas, y una condición del plano de esfuerzos es asumida, los tres esfuerzos pueden ser combinados usando, el círculo de esfuerzos de Mohr para determinar el esfuerzo máximo y mínimo, el máximo esfuerzo cortante, y su orientación relativa a una dirección de referencia. Para muchos cristales las tensiones de macro esfuerzos se mantienen uniformemente en la superficie del material. Esta distorsión uniforme de la red del cristal cambia la posición angular del pico de difracción.

II.4.2 MICROESFUERZOS

Los esfuerzos microscópicos son propiedades escalares de la muestra, tales como por ciento de trabajo en frío, o dureza, que son el resultado de las imperfecciones en la red cristalina. Los micro esfuerzos, están asociados con tensiones en la red cristalina, que atraviesan distancias menores que el tamaño del cristal. Varían de un punto a otro de la red cristalina, alterando el espaciamiento de la red cristalina y ensanchando el pico de difracción. Los macro y micro esfuerzos pueden ser determinados separadamente mediante la posición y ancho del pico de difracción[28].

II.5 DIFRACCION DE ELECTRONES DE HAZ CONVERGENTE CBED

En el campo de la microscopía electrónica de transmisión existe una tecnica de identificación estructural basada en la indexación de patrones que muestran el espacio recíproco llamada SAD, lo cual proporciona información sobre la cristalografía del material en cuestión, sin embargo tiene algunas limitaciones como son:

- La SAD no puede tener una área analizada menor a 0.3 micras de diámetro.
- La cristalografía es imprecisa debido a las condiciones de Bragg.

Una manera de eliminar estos problemas es utilizar la técnica de CBED, la cual genera una verdadera determinación de la simetría 3D, alta precisión en los parámetros de red, espesor de la muestra. Lo más importante es obtener información en áreas del orden de pocos nanómetros.

En el microscopio electrónico de transmisión TEM, la intensidad transmitida en la dirección del haz incidente por una muestra cristalina es una función compleja del ángulo del haz incidente que hace con la estructura del cristal. Un ejemplo de esta espectacular variación, es mostrado en la figura II.5.1 la cual exhibe en función del ángulo la intensidad del haz transmitido a través del GaAs cercano al eje de zona [100]; esa es una variación comparable de la intensidad de cada uno de los haces difractados, excepto que los haces difractados tienen intensidad para el rango de ángulos cercanos a la condición de Bragg.

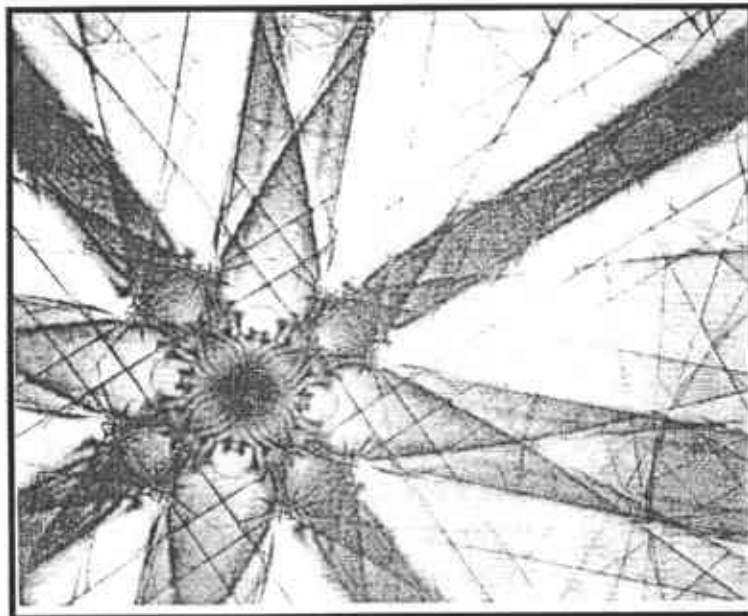


Figura II.5.1 Variación de la intensidad del haz transmitido en función del ángulo, para una muestra de GaAs en el eje de zona [100].

El término Difracción de Haz Convergente se refiere a la familia de técnicas para obtener, desplegar, interpretar, analizar patrones que registran mapas de variación de intensidad del haz de electrones.

De entre las aplicaciones más comunes de la técnica de CBED destaca la determinación de la simetría, de los grupos puntuales, de los grupos espaciales, celdas unitarias, espesor de la muestra, variación del parámetro de red, detección y estudio de defectos cristalinos, relación de orientaciones de los cristales. Un campo de desarrollo actual es la determinación de las posiciones atómicas y distribución de carga de los enlaces[29].

II.5.1 DIFERENCIA ENTRE SAD Y CBED

La técnica de SAD[30] utiliza un haz de electrones paralelo, es decir que la dirección del vector de onda es fijo, con un diámetro grande entre 1 y 10 micras. Mientras que en la de CBED, el haz de electrones es convergente, hay varios vectores de onda, con un diámetro pequeño entre 10 y 100 nm.

II.5.2 OBTENCION DE UN PATRON DE CBED

Primeramente el TEM debe ser alineado correctamente, usar un portamuestras de “doble-tilt” y un sistema de enfriamiento con nitrógeno líquido.

La manera de obtener patrones CBED, es similar a la de SAD y se obtienen en modo de difracción. El procedimiento consiste en enfocar un haz de electrones sobre la muestra en estudio lo que da un aspecto como la de la figura II.5.2.1.

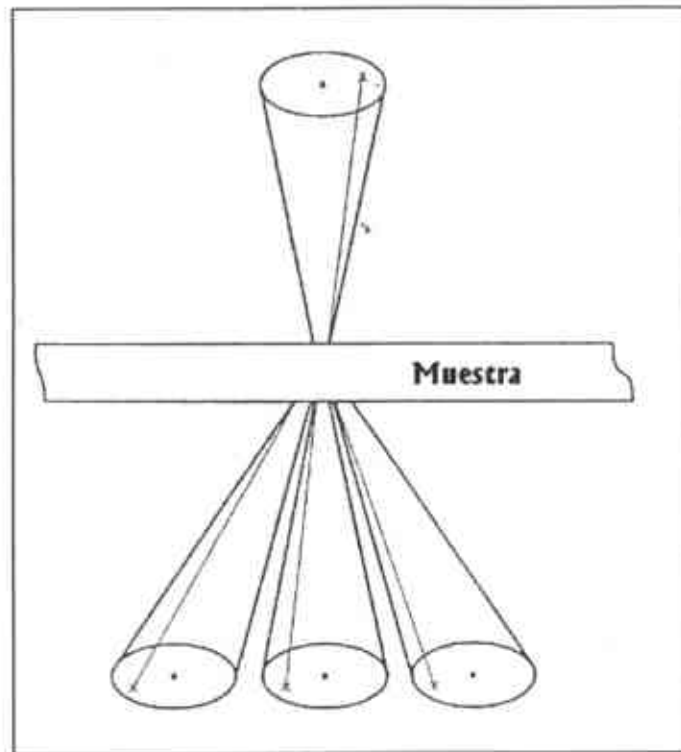


Figura II.5.2.1 Diagrama de la formación de un patrón de haz convergente.

Esto se puede lograr con las lentes condensadoras 1 y 2, algunos microscopios emplean la pieza polar superior de la lente objetiva, cuando la muestra está entre ambas piezas polares, que es el caso en los microscopios modernos. Cada una de las lentes realiza una reducción de la imagen de la fuente. El ángulo de convergencia debe ser controlado cuidadosamente.

Se pueden formar patrones de CBED [30] en cualquier TEM que sea capaz de formar una haz de electrones menor de 1 μm , con un ángulo semiconvergente (α) mayor de 10 mrad. Hay cuatro variables que se tienen que controlar para formar patrones de CBED:

- Ángulo de convergencia (α).
- Longitud de cámara (magnificación)

- El foco del patrón
- El tamaño del haz.

Para obtener el patrón de CBED se puede hacer siguiente procedimiento el cual sera modificado según la experiencia del operador.

- Poner la muestra en el plano eucéntrico, en el área de analisis, aproximadamente a media pantalla.
- Seleccione una apertura C2 grande aproximadamente entre 100 y 200 μm de diámetro, correctamente centradas, situando el haz en el área de interés.
- Mantener la condensadora C1 debidamente excitada para dar un spot relativamente grande, aproximadamente 100-200nm.
- Seleccionar una longitud de cámara pequeña (menor de 500 mm) para dar una vista amplia del patrón.
- Para observar el patrón de CBED, poner el TEM en modo de difracción. Asegurarse que la lente objetiva y la SAD sean retiradas.

Una vez generado el patrón de CBED se puede ajustar el ángulo de convergencia (α) mediante el cambio de la apertura C2, asegurándose que la apertura esté completamente centrada. El tamaño de los discos de difracción depende del ángulo (α) [31] ver figura II.5.2.1.

Selección de la longitud de cámara (L):

La selección de L depende de la información que se quiera obtener del patrón (L controla la magnificación del patrón de difracción y una L grande da una vista de alta magnificación pero un rango de visión reducida). Típicamente se escogen L mayores de 1500-6000 mm para observar detalles en la zona 000 (BF) con gran magnificación y L menores de 500 mm para ver en baja magnificación el patrón (WP), que contiene electrones dispersados a altos ángulos. La figura II.5.2.2, muestra una serie de patrones de CBED obtenidos en un rango de L variado.

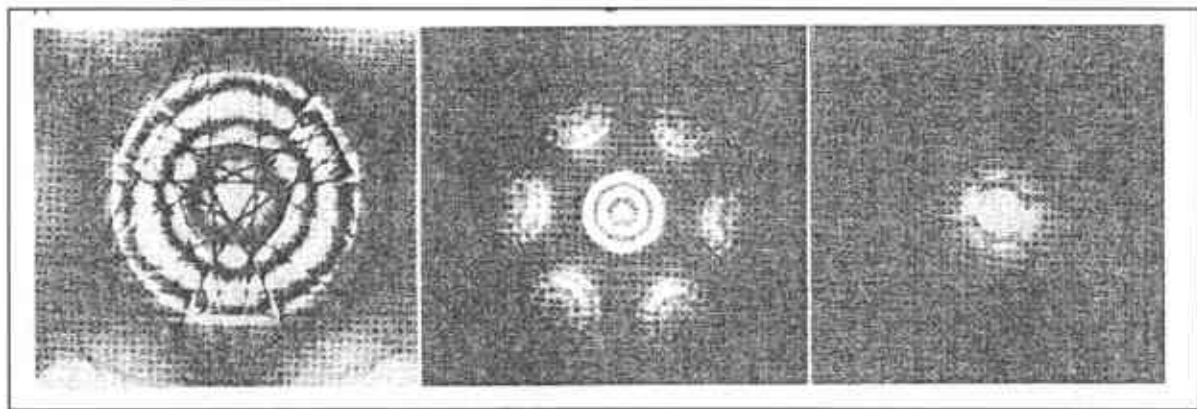


Figura II.5.2.2, Disminución de la longitud de cámara mostrando el espacio recíproco. (A) Patrón de CBED de L alta conteniendo el disco de difracción 000, (B) Distribución de los electrones en la zona de Laue de orden cero ZOLZ en baja longitud de cámara, (C) Zona de laue de alto orden HOLZ.

Enfocando el Patron:

Si el patrón de CBED no está debidamente enfocado, se perderán los detalles finos.

Primeramente el haz debe ser enfocado sobre la muestra, entonces desenfocar y enfocar para encontrar el foco adecuado. Una manera fácil de encontrar el foco teniendo el microscopio en modo de TEM; es retirando la lente objetiva y ajustar solo la C2 para formar un pequeño spot del haz en la región central de la pantalla del TEM. Cambiando C2 también se puede cambiar (α) y si se quiere mantener fija (α) se tiene que seguir el siguiente procedimiento:

- Seleccionar el valor de L donde se vea claramente lo que se quiere ver en el disco 000.
- Enfocar y desenfocar con la lente objetiva hasta hacer visible el disco de la imagen de BF ver figura II.5.2.3



Figura II.5.2.3 Procedimiento para corregir el foco en un patrón de CBED, por medio del ajuste de la lente objetiva o la lente C2. (A) en foco, (B) Condiciones en las cuales se pueden ver imágenes de BF y DF de los discos hkl, pero en foco exacto y (C) fuera de foco.

II.6 METODO RIETVELD

El método Rietveld[32] fue desarrollado por Hugo Rietveld en la década de los 60's y es reconocido como un método capaz de evaluar estructuralmente cualquier material cristalino. Este método de refinamiento de estructura necesita de un modelo inicial, que sea similar al patrón de Difracción de Rayos X experimental.

Es útil para determinar el parámetro de red, volumen de la celda, %wt de fase presente, textura, tamaño de cristal, micro esfuerzos residuales, posiciones atómicas, etc. Existen varios programas de modelación de patrones de difracción de rayos X, como son el FULLPROF, RIETAN, FATRIETAN.

Las herramientas más importantes para el modelado son: el grupo espacial[13], parámetros de red[35], posiciones atómicas [36-37], multiplicidad del sitio general y equivalente[36-37], No. de moléculas por celda[36-37], etc.

II.6.1 GENERALIDADES DEL METODO.

El refinamiento en general por mínimos cuadrados se obtiene de la siguiente ecuación (S_y):

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2,$$

Donde:

$$w_i = 1/y_i$$

y_i Intensidad observada del patrón experimental.

y_{ci} Intensidad calculada.

Se requiere de resolver un sistema de ecuaciones normales, mediante la inversión de una matriz normal de m por m elementos, donde m es el numero de elementos a refinar.

El método Rietveld es utilizado hoy en día para calcular parámetros estructurales de Difracción de Rayos X y Neutrones, utilizando las intensidades calculadas (y_{ci}) de la siguiente ecuación (FULLPROF):

$$y_{ci} = \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi}$$

Donde:

s es el factor escala.

K Representa los índices de miller, hkl, para una reflexión de bragg.

L_k Contiene los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad.

ϕ Perfil de la función.

P_k Es la función de orientación preferencial.

A Es un factor de absorción.

F_k Es el factor de estructura.

y_{bi} Es la intensidad del fondo.

Para calcular el fondo se emplea la siguiente ecuación:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m [(2\theta_i / BKPOS) - 1]^m$$

B_m son coeficientes a refinar y BKPOS es el origen del polinomio (seleccionado).

Para calcular el ensanchamiento de los picos se emplea la siguiente ecuación; que puede ser empleada para calcular el ensanchamiento instrumental UVW.

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

donde U, V y W son refinables.

La forma de los picos[33-34] puede ser calculada de las siguientes ecuaciones.

Forma Gauss (NPROF = 0)

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_k \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}} \quad \text{donde } C_0 = 4 \ln 2$$

Forma Lorentz (NPROF = 1)

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi H_k} \cdot \frac{1}{\left[1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]} \quad \text{donde } C_1 = 4$$

Forma Lorentz modificada 1 (NPROF = 2)

$$L_1 = \frac{2\sqrt{C_1}}{\pi H_k} \cdot \frac{1}{\left[1 + C_2 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]} \quad \text{donde } C_2 = 4(\sqrt{2} - 1)$$

Forma Lorentz modificada 2 (NPROF = 3)

$$L_2 = \frac{2\sqrt{C_1}}{2\pi H_k} \cdot \frac{1}{\left[1 + C_3 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]^{1.5}}, \quad \text{donde } C_3 = 4(2^{\frac{2}{3}} - 1)$$

Forma Pseudo-Voigt (NPROF = 5)

$$f_{pv} = \eta L + (1 - \eta) \cdot G, \quad \text{donde } \eta = NA + NB \cdot (2\theta)$$

Este modelo[34] está dado por una combinación lineal de las funciones Gauss y Lorentz. Los parámetros NA y NB se determinan a través de η que representa el carácter “gaussiano” o “lorentziano” y son refinables.

Forma Pearson VII (NPROF = 6)

$$P_{VII} = \frac{C_4}{H_k} \cdot \frac{1}{\left[1 + 4(2^{1/2} - 1)C \frac{(2\theta_l - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]^m} \quad \text{donde } C_4 = 2 \sqrt{\frac{m(2^{1/m} - 1)}{\pi(m - 0.5)}}$$

Forma Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (NPROF = 7)

$$f_{TCH-pV} = \eta \cdot L + (1 - \eta) \cdot G$$

$$\text{Donde } \eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3$$

$$q = \frac{\Gamma_L}{\Gamma}$$

Las variables lorentziana (Γ_L) y gaussiana (Γ_G) del ensanchamiento están dadas por:

$$\Gamma_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta}$$

$$\Gamma_G = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}$$

El término Γ [34] representa las contribuciones de micro deformaciones (strain) y tamaño de cristal, en función del ensanchamiento de los picos de difracción hkl. Mediante el refinamiento[33] de X y Y es posible determinar el valor de los esfuerzos residuales y tamaño de cristal mediante las siguientes ecuaciones.

$$\text{Strain} = \frac{\pi}{1.8} X \quad \text{Tamaño de cristal} = \frac{180\lambda}{\pi Y}$$

Donde X y Y se presenta en grados,

Strain en %

λ y el tamaño de cristal en Å

Para determinar porcentaje de fase presente en función de los factores de escala, se hace mediante la siguiente ecuación.

$$W_k = \frac{\frac{s_j Z_j M_j V_j}{t_j}}{\sum \frac{s_i Z_i M_i V_i}{t_i}}$$

Donde:

s_j son los factores de escala

Z_j número de moléculas por celda

M_j masa molecular

V_j volumen de la celda elemental

T_j es el factor Brindley (distinto de la unidad).

CAPITULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

III.1 Introducción:

En este capítulo se describe el procedimiento experimental empleado, basándose en la preparación de las muestras así como descripción de las técnicas empleadas para su caracterización estructural. Se hace hincapié en la adecuada preparación de las dos series estudiadas (1002 y 1004), ya que de ello dependerán los resultados. Una inadecuada preparación de los cerámicos podría afectar los resultados de la red cristalina, lo cual enmascararía los resultados reales. Por otro lado si los polvos no son molidos adecuadamente podrían crear orientación preferencial, lo cual conllevaría a errores en la interpretación de los resultados; estos puntos son sumamente importantes, ya que lo que se expone en esta tesis, es un estudio cristalográfico, por medio de tres técnicas poderosas en la caracterización estructural, como lo son SEM, TEM y DRX.

III.2 CARCTERIZACION ESTRUCTURAL MEDIANTE DRX.

Los polvos fueron secados en una estufa a 115 °C por 24 horas, con el objeto de eliminar posible agua absorbida por la materia prima (polvo), después fueron molidos en mortero de ágata para destruir los aglomerados formados por el polvo y de esta manera evitar orientación preferencial.

Los cerámicos fueron pulidos con lijas grado 500 hasta 1000, después se pasó por paño de alúmina y diamante. Por último fueron puestos en ultrasonido por 2 hrs., para eliminar posibles contaminantes ajenos al cerámico.

Los polvos fueron puestos en el porta muestras del equipo de difracción de rayos x, teniendo cuidado de no presionar demasiado la muestra ya que podría crear cierta orientación preferencial.

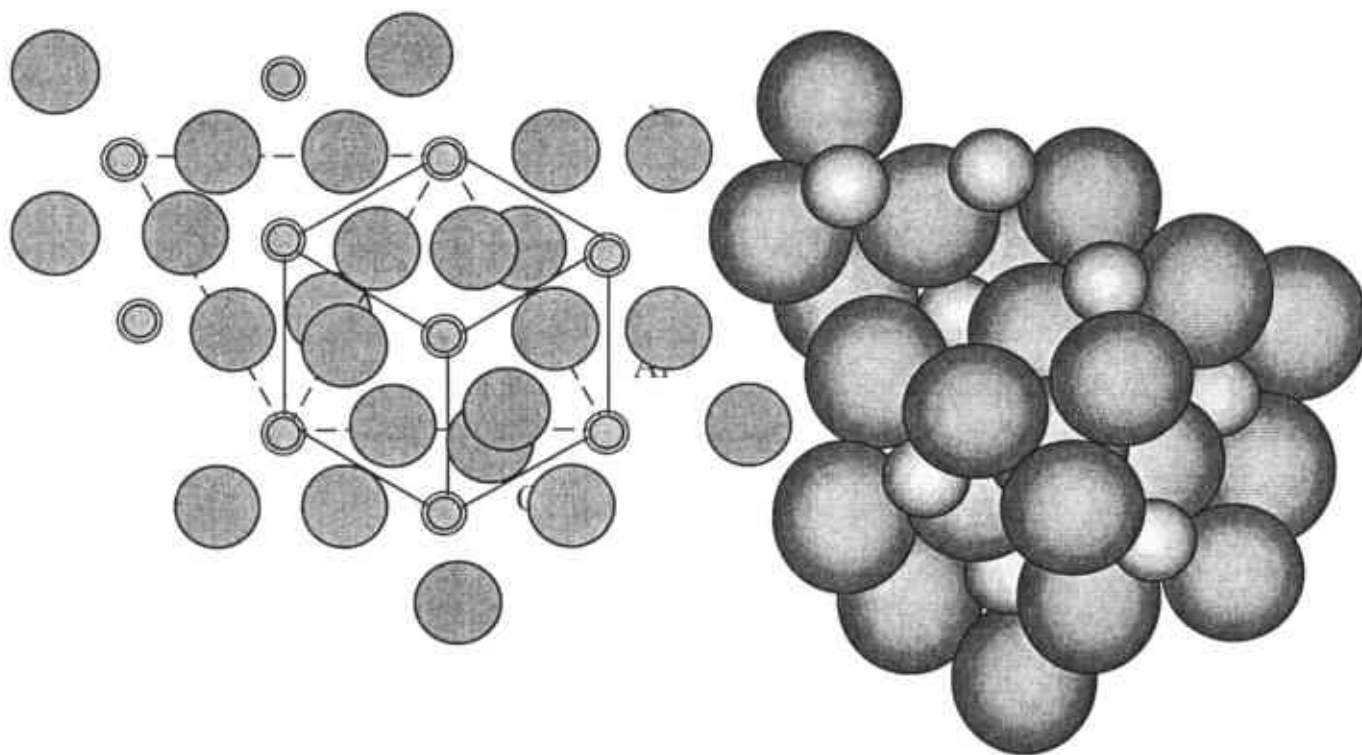
Los cerámicos fueron también colocados, sólo que estos fueron sujetos con un material con propiedades plásticas (plastilina) y presionando la muestra con un porta objetos.

Para caracterizar estructuralmente a todas las muestras se utilizó el equipo de *Difracción de Rayos X X'Pert MPD marca Philips geometría θ 2θ* , con las siguientes condiciones: Radiación utilizada $Cu\ \alpha$, operado a 40 kV 30 mA con detector proporcional. Los patrones de difracción fueron tomados en modo de Step Scan, en rangos 2θ desde 20 a 110 grados, con paso de 0.01 y tiempo por paso de 10 seg. Cada patrón de difracción se comparó con los estándares de la ICDD (Internacional Center for Diffraction Data).

III.2.1 DETERMINACION DE LOS DATOS CRISTALOGRAFICOS POR EL METODO RIETVELD.

Se utilizo el programa FULLPROF, el cual se operó suministrándole los siguientes datos:

Sistema cristalino, parámetro de red, grupo espacial y numero de moléculas por celda (ICDD). También se usó el manual de *Crystal Structure of Wyckoff*, de donde se obtuvieron las posiciones atómicas para cada fase y por último las tablas Internacionales de Cristalografía, de donde se obtuvieron los datos sobre la simetría de cada fase.



Space Group: $R\bar{3}c$

$$(12c) \pm (00u'; 0,0,u'+ 1/2); rh \quad u' = 0.352$$

$$(18e) \pm (v01/4; 0,v1/4; vv1/4); rh \quad v = 0.306$$

| atom | x | y | z |
|------|--------|--------|--------|
| Al | 0.0000 | 0.0000 | 0.3520 |
| O | 0.0306 | 0.0000 | 0.2500 |

Figura III.2.1.1 Posiciones atómicas de la fase α -alúmina (*Crystal Structure of Wyckoff*).

Para la estructura Rombohedral hexagonal (α -alúmina), se utilizaron los datos mostrados en la figura III.2.1.1, además: Estructura Rombohedral (Hex.), $a=4.7592$ y $c=12.992 \text{ \AA}$, Moléculas por celda $Z=6$ y $ATZ= 792631$. También se utilizó la multiplicidad del sitio general y de sitios equivalentes los cuales fueron tomados del apéndice A (Tablas Internacionales de Cristalografía).

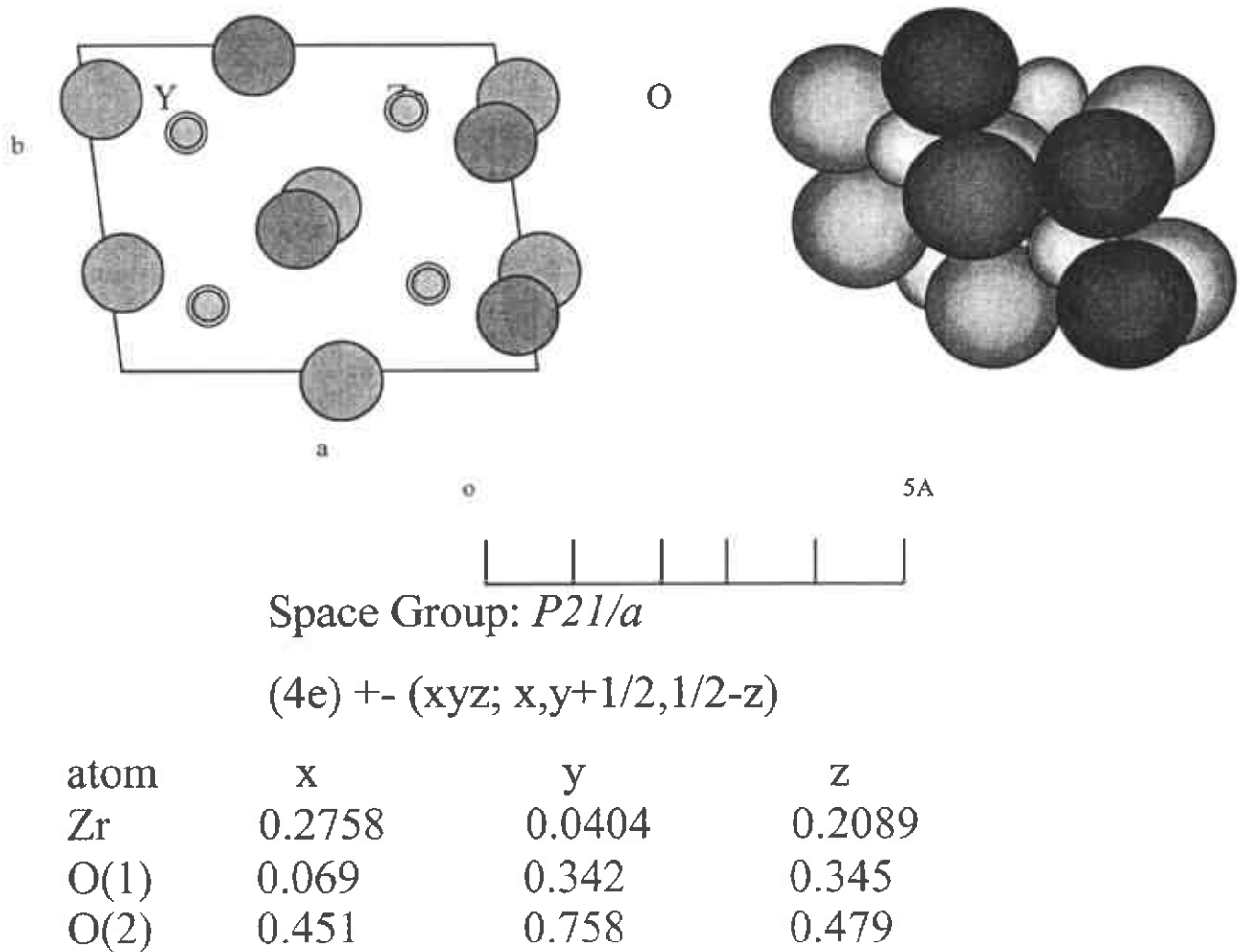


Figura III.2.1.2 Posiciones atómicas de la fase monoclinica (ZrO₂)

Para la estructura monoclinica (ZrO₂), se utilizaron los datos mostrados en la figura III.2.1.2, además: Parámetros de red; a=5.3129, b=5.2125 y c=5.1471 Å, Moléculas por celda Z=4 y ATZ= 7886. También se utilizó la multiplicidad del sitio general y de sitios equivalentes los cuales fueron tomados del apéndice A (Tablas Internacionales de Cristalografía). Los átomos de Zr son substituidos por los átomos de Y.

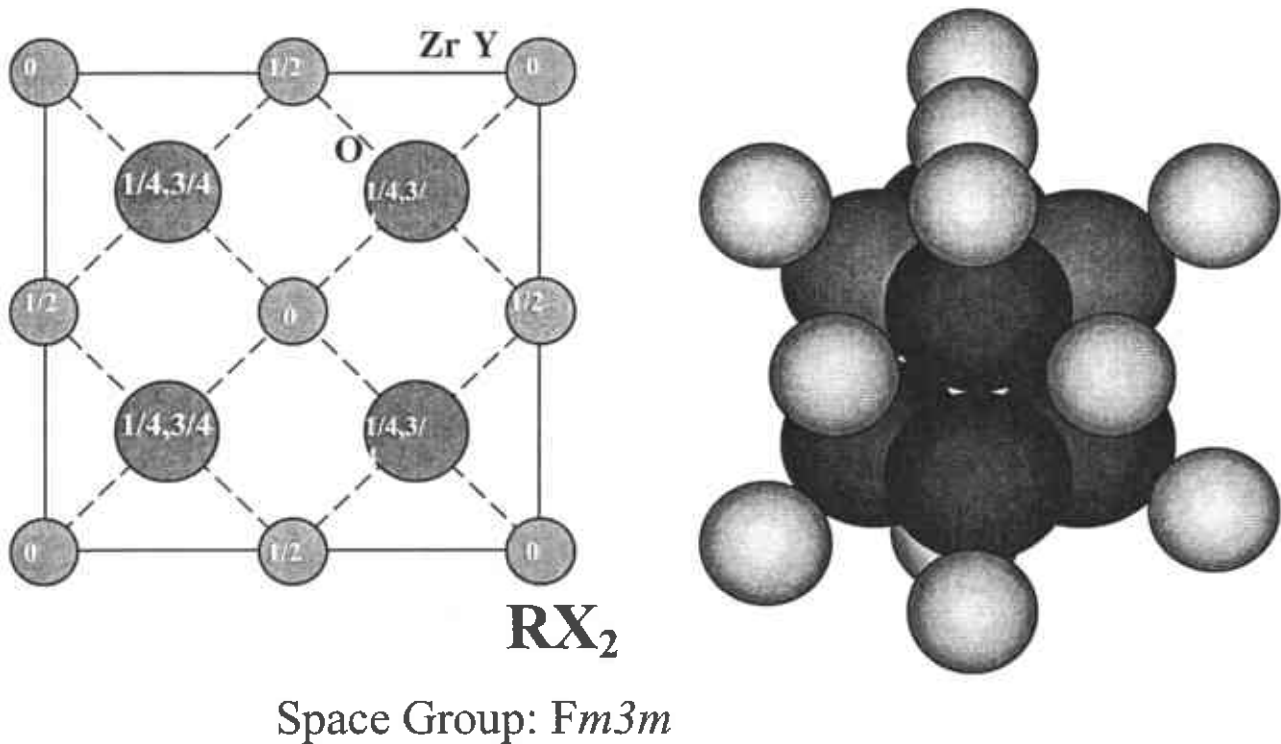
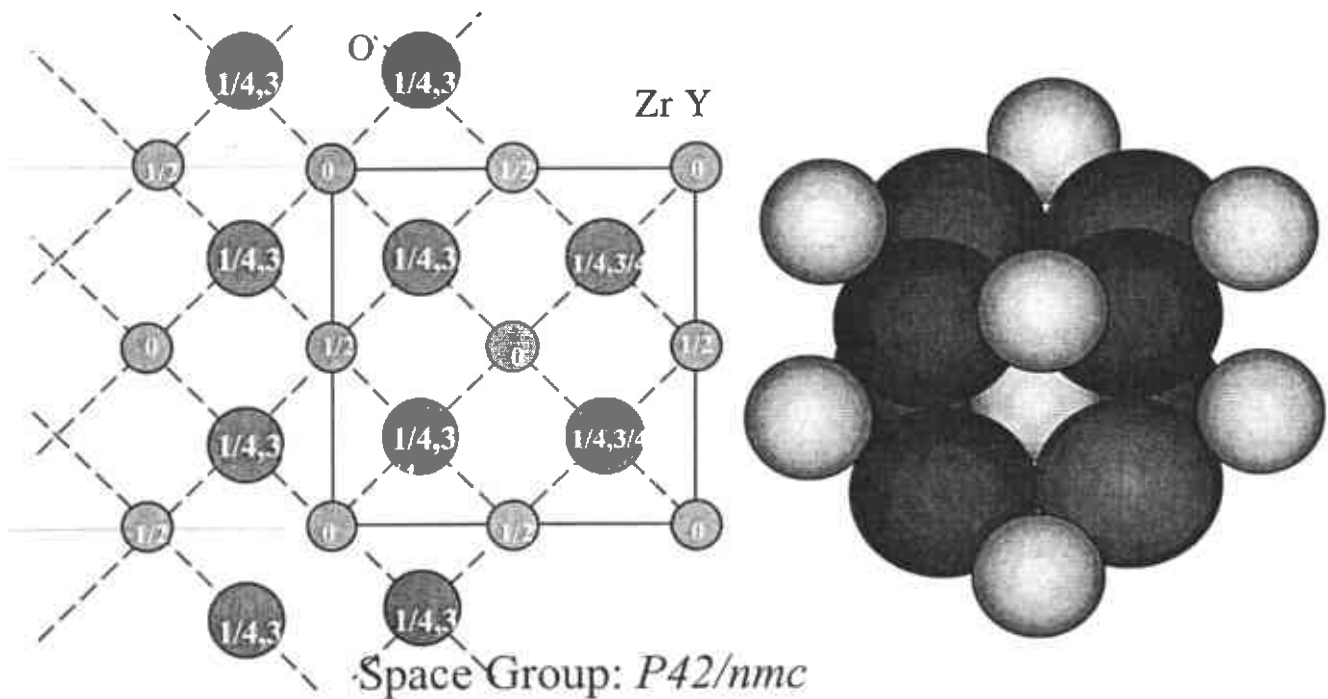


Figura III.2.1.3 Posiciones atómicas de la fase Cúbica (Y0.15Zr0.85O1.93)

Para la estructura Cúbica (Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93}), se utilizaron los datos mostrados en la figura III.2.1.3, además: Parámetros de red; a=5.1390, b=5.1390 y c=5.1390 Å, Moléculas por celda Z=4 y ATZ= 7886. También se utilizó la multiplicidad del sitio general y de sitios equivalentes los cuales fueron tomados del apéndice A (Tablas Internacionales de Cristalografía) Los átomos de Zr son substituidos por los átomos de Y. Los átomos de Zr son substituidos por los átomos de Y.



| atom | x | y | z |
|-------|--------|--------|--------|
| Zr(1) | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| Zr(2) | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| O | 0.50 | 0.00 | 0.25 |

Figura III.2.1.4 Posiciones atómicas de la fase Tetragonal (ZrO₂).

Para la estructura Tetragonal (ZrO₂), se utilizaron los datos mostrados en la figura III.2.1.4, además: Parámetros de red; a=3.6400, b=3.6400 y c=5.2700 Å, Moléculas por celda Z=2 y ATZ= 252313.59. También se utilizó la multiplicidad del sitio general y de sitios equivalentes los cuales fueron tomados del apéndice A (Tablas Internacionales de Cristalografía). Los átomos de Zr son substituidos por los átomos de Y.

Las posiciones atómicas para la fase tetragonal, fueron deducidas de la figura III.4.5, ya que el Wyckoff no contaba con ellas. Si se observa el plano (111) (cúbica) es paralelo al (101) (Tetragonal), por lo cual, es factible un giro de 45 grados del eje de simetría (a) y un movimiento hacia arriba de los átomos que forman la familia de los planos (001) (tetragonal). Eso trajo como consecuencia las posiciones atómicas mostradas en la figura III.2.1.5.

(101)_{Tetragonal}

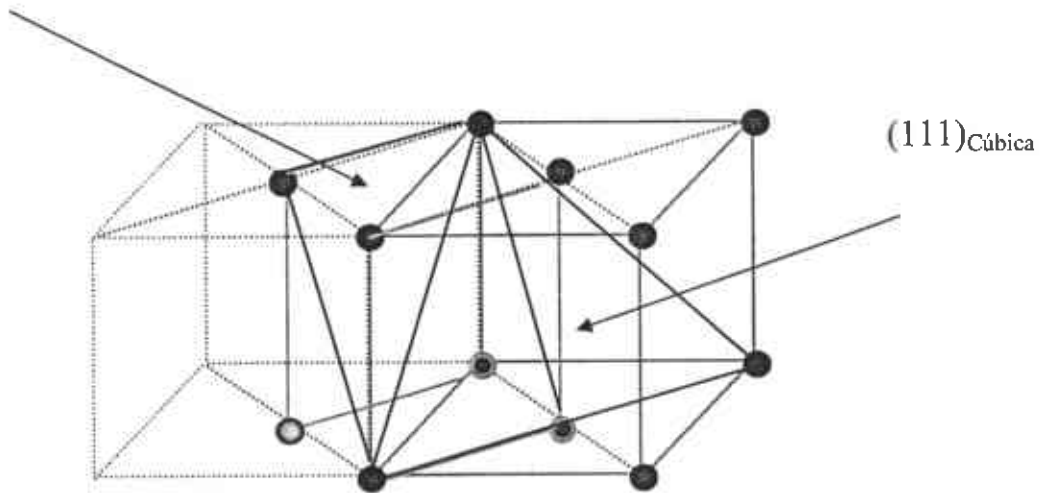


Figura III.2.1.5 Deducción de las posiciones atómicas para la estructura tetragonal, a partir de la estructura cúbica.

En casi todos los materiales es muy común encontrar esfuerzos en la micro estructura, los cuáles se ven reflejados en la forma y ancho de las reflexiones de Bragg. Para calcular el valor promedio de tamaño de cristal y esfuerzo residual se utilizó el valor del parámetro Y y X respectivamente, del programa FULLPROF (subrutinas STRAIN and SIZE), las cuales calculan el ensanchamiento de las reflexiones *hkl*, con contribuciones isotrópicas. Sustituyéndolo en las siguientes ecuaciones se obtiene:

$$\text{Tamaño de dominio} = 180 k \lambda / (\pi Y)$$

$$\text{Esfuerzo} = (\pi / 1.8) \text{ Sqrt} (X)$$

Cada muestra fue ajustada por el método Rietveld, utilizando el perfil de la función Thompson-Cox-Hasting pseudo-Voigt, para cada reflexión *hkl*. El ensanchamiento instrumental fue determinado por el refinamiento de Rietveld de un espectro de Corundum (estándar); los parámetros de U, V y W obtenidos, fueron empleados en todos los refinamientos de las muestras analizadas.

III.3 MATERIA PRIMA Y MUESTRAS SINTERIZADAS

Se parte de dos series codificadas 1002 y 1004, las cuales constan de lo siguiente:

| SERIE | MUESTRA |
|------------|-----------------------------|
| Serie 1002 | #1002 polvo (materia prima) |
| | #1002 sinterizada a 1575 °C |
| | #1002 sinterizada a 1600 °C |
| Serie 1004 | #1004 polvo (materia prima) |
| | #1004 sinterizada a 1550°C |
| | #1004 sinterizada a 1575°C |
| | #1004 sinterizada a 1600°C |

Las muestras fueron acondicionadas en base a lo que demanda cada técnica.

III.4 CARACTERIZACION MORFOLOGICA MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

Los polvos fueron colocados en porta muestras de aproximadamente 1 cm de diámetro, cuidando de no romper los esferoidizados (aglomerados) formados por la técnica de obtención de los polvos (Spray Drying), después fueron recubiertos por una capa de Au-Pd, con el objeto de hacer conductora la muestra, ya que el cerámico no tiene esta propiedad. Para las muestras sinterizadas, estas se pulieron de la misma manera que para Rayos X, y además fueron fracturadas para observar el punto de la fractura.

Para este estudio se utilizó un microscopio de barrido marca JEOL modelo 5800 con filamento de tungsteno a 15 kV, y utilizando un barrido de electrones secundarios.

En la observación microscópica de la materia prima (polvos), se tomaron fotos a las mismas ampliaciones de las muestras #1002 y #1004, con el objeto de observar la forma y tamaño de los aglomerados. Además, en un aglomerado fracturado para ver la distribución y forma de las partículas que conforman el aglomerado. También se hizo un análisis químico general para checar la cantidad de Zr en las muestras.

Para las muestras sinterizadas, se observó una superficie fracturada, ya que esta proporciona información a cerca de la compactación del cerámico, aunado a su porosidad. Una alta porosidad refleja bajas propiedades mecánicas.

III.5 CARACTERIZACION DE LA INTERFASE $Al_2O_{3(R)}$ - $ZrO_{2(T)}$ Y DE SU ESTRUCTURA CRISTALOGRAFICA MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.

Para que una muestra pueda ser analizada por TEM, se debe cumplir con lo siguiente:

Que la pieza a observar sea lo suficientemente delgada de preferencia caras paralelas para que resulte transparente al haz de electrones, además que exhiban un contraste adecuado, etc. Estos requerimientos los cumplen las muestras analizadas.

Los polvos fueron molidos en un mortero de ágata y colocados en un porta muestras de rejilla de Cu con 3 milímetros de diámetro y película de carbón. El porta muestra presenta alta rigidez, es altamente estable al haz electrónico, tiene grano fino, bajo contraste que no interfiere significativamente con la estructura de la muestra, es inerte y amorfo. Para acondicionar y colocar los polvos se utilizó un método muy conocido, que consiste en formar por sonificación o por agitación, una suspensión del polvo con un solvente relativamente inerte como agua, alcohol o acetona. Después, con un tubo capilar y una

pipeta se depositó una gota de suspensión sobre la rejilla, reposándola momentáneamente sobre papel filtro para que secase.

Las muestras fueron observadas cuidadosamente y se tomaron fotos a la misma amplificación utilizando la función de campo claro y campo oscuro para observar las diferencias de contraste entre la alúmina y la circonia, esto con el objeto de ver la distribución del circonio.

Las muestras sinterizadas fueron seccionadas con una cortadora de diamante en discos de aproximadamente 150 micras de espesor y 3 mm de diámetro, cuidando de que no tuvieran incremento de temperatura o deformación producidos durante el corte, después, fueron desbastadas hasta tener un espesor de 75 micras, procurando tener dos caras planas y brillantes, para luego colocarlas en un equipo de desbaste central (dimpler), como se muestra en la figura III.5.1., procurando dejar la muestra en el centro, con un espesor menor a 5 micras. Para terminar la preparación de la muestra se utilizó un equipo de desbaste iónico, el cual hace incidir sobre la muestra un haz de iones o átomos neutros de bajo ángulo perforando las muestras en forma tangencial para obtener una forma de cuña.

Estas muestras fueron analizadas en el modo imagen y patrón de difracción, con el objeto de ver la distribución de granos de circonia en la matriz de alúmina, además se hizo microscopía electrónica de alta resolución (HREM) en la frontera de grano (interfase alúmina circonia). Por último se incursionó en la técnica de difracción de electrones de haz convergente (CBED), con esta técnica se corroboró la simetría de la fase tetragonal de la circonia y la rombohedral (hex.) de la alúmina.

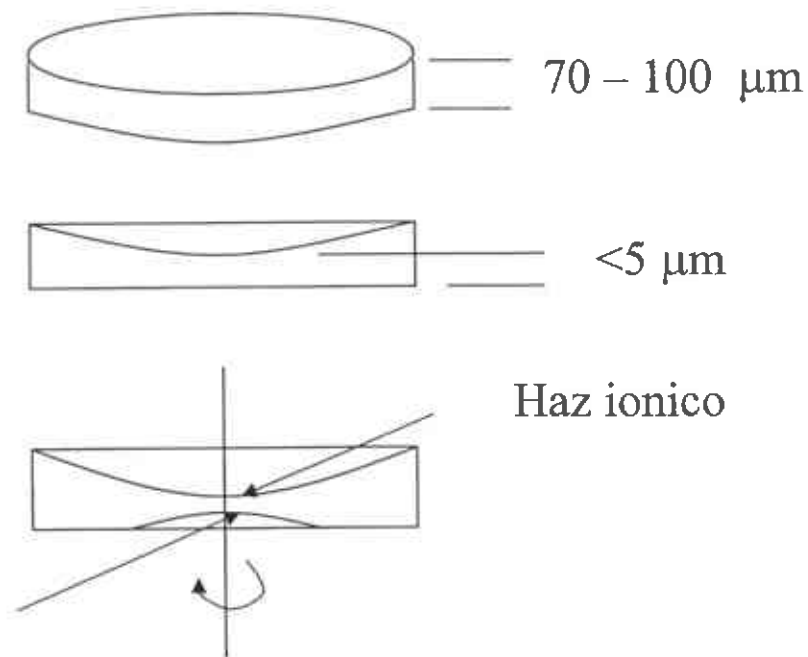


Figura III.5.1 Pasos y espesores aproximados para preparar muestras cerámicas por desbaste ionico para TEM.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

IV. 1 *Introducción:*

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos de la caracterización morfológica y estructural de los cerámicos en sus fases como materia prima y sinterizada. Los resultados se presentan de la siguiente manera: observación morfológica de los polvos y cerámicos (en corte transversal) mediante MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) y MET (Microscopia Electrónica de Transmisión) y EDS (Análisis químico). Además los resultados cualitativos y cuantitativos, por DRX (Difracción de Rayos X) y modelado por el método Rietveld respectivamente.

IV. 2 RESULTADOS CUALITATIVOS MEDIANTE DRX.

El análisis cualitativo mediante DRX de las series 1002 y 1004, presentó los resultados mostrados en la tabla *IV.2.1*, la cual muestra comparativamente equivalencias en cuanto a fases cristalográficas se refiere. Sin embargo, si se observa la figura *IV.2.1*, donde se comparan las muestras 1002 y 1004 (materia prima), los picos de difracción formados por los planos (-111), (111) (ZrO₂, monoclinica) y (111) (Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93}, cúbica) de la circonia, difieren uno del otro en intensidad absoluta entre las dos series. Esto se debe a la diferencia cuantitativa de fases entre la fase monoclinica y cúbica. La muestra #1004, presenta mayor cantidad de fases monoclinica y cúbica que la #1002, por tal razón las muestras de la serie 1004 serán las que tendrán mayor cantidad de fase tetragonal y por consiguiente mejores propiedades mecánicas. La alúmina no presenta cambios significativos entre una serie y otra.

Tabla IV.2.1 Comparación cualitativa de los resultados de DRX, entre las series 1002 y 1004.

| MUESTRA | Rombohedral(Hex.) Al ₂ O ₃ | Tetragonal ZrO ₂ | Cúbica Y _{0.15} Zr _{0.85} O _{1.93} | Monoclínica ZrO ₂ |
|----------------|---|--------------------------------|--|---------------------------------|
| #1002 Polvo | * | | ≠ | ≠ |
| #1002 a 1575°C | * | ≠ | | ≠ |
| #1002 a 1600°C | * | ≠ | | ≠ |
| #1004 Polvo | * | | ≠ | ≠ |
| #1004 a 1550°C | * | ≠ | | ≠ |
| #1004 a 1575°C | * | ≠ | | ≠ |
| #1004 a 1600°C | * | ≠ | | ≠ |

*Parámetro de red similar al de la ICDD.

≠Parámetro de red diferente al de la ICDD.

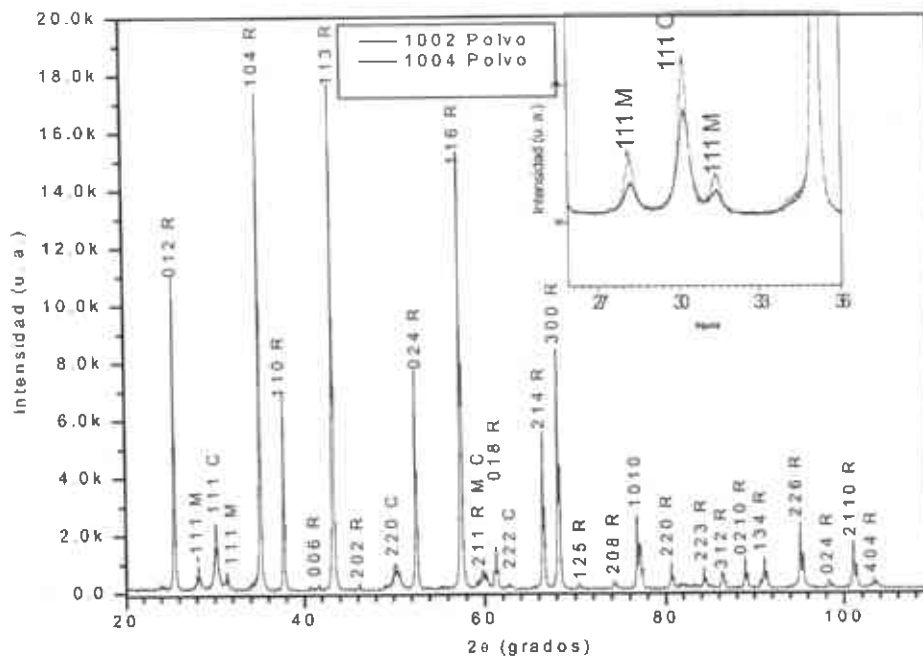


Figura IV.2.1 Diferencias cualitativas en la materia prima de las muestras #1002 Polvo y #1004 Polvo.

La figura IV.2.2 presenta los patrones de DRX, para las muestras de la serie 1002 sinterizadas a 1575 y 1600°C, donde se pueden observar diferencias en cuanto a la fase transformada, producto de la transformación de fase a monoclinica ↔ tetragonal ↔ cúbica. Si se observan los planos (-111) y (111) de la fase monoclinica, la intensidad disminuye para formar la fase tetragonal (101). La muestra 1002 a 1575°C contiene bastante fase monoclinica sin transformar (esto no es del todo deseable); por otro lado la muestra 1002 a 1600°C cuenta con muy baja cantidad de fase monoclinica, también es perjudicial, ya que según la literatura se requiere de cierta concentración de la fase monoclinica en los cristales de circonia para elevar sus propiedades mecánicas, sin dejar de tener una cantidad considerablemente grande de fase tetragonal que será la responsable de elevar las propiedades del cerámico. La matriz de alúmina no presenta cambios considerables con relación a las dos temperaturas.

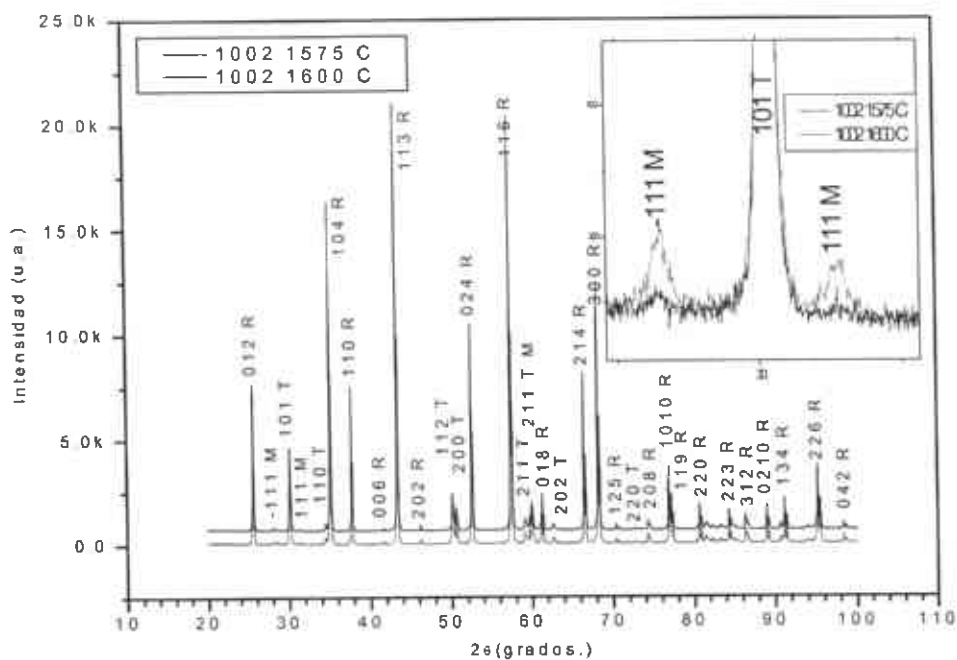


Figura IV.2.2 Patrones de DRX de las muestras 1002 a 1575 y 1600°C.

En la figura IV.2.3 se presentan los patrones de difracción de la serie 1004 sinterizadas a 1550, 1575 y 1600°C, en la cual se pueden observar cómo disminuye la intensidad absoluta de los picos de la fase monoclinica en función de la temperatura. La muestra 1004 a 1600°C, es la que presenta menor cantidad de fase monoclinica para esta serie, sin embargo, comparado con la serie 1002 (figura IV.2.2), en esta hay más presencia de fase monoclinica a 1600 °C, lo que sugiere que las propiedades mecánicas de esta serie sean más elevadas debido a la relación de concentraciones de la fase monoclinica y a la cantidad de fase tetragonal.

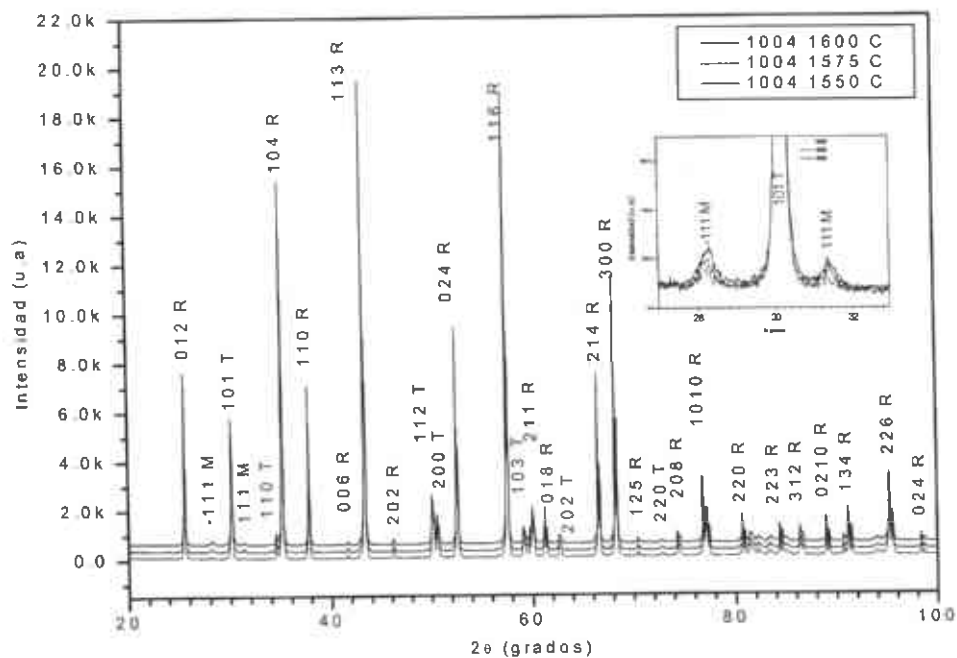


Figura IV.2.3 Patrones de DRX de las muestras 1004 a 1550, 1575 y 1600°C.

En la figura IV.2.4 se presentan los patrones de DRX de las mejores muestras de las dos series. Una aportación de este trabajo esta basada en esta figura y en la figura IV.2.1, ya que esto da las herramientas necesarias para definir el por qué la diferencia de propiedades mecánicas entre las dos series. Cualitativamente se ve que la muestra 1004 a 1600°C es la

que mejores propiedades debería tener debido a la cantidad de fase tetragonal y monoclinica.

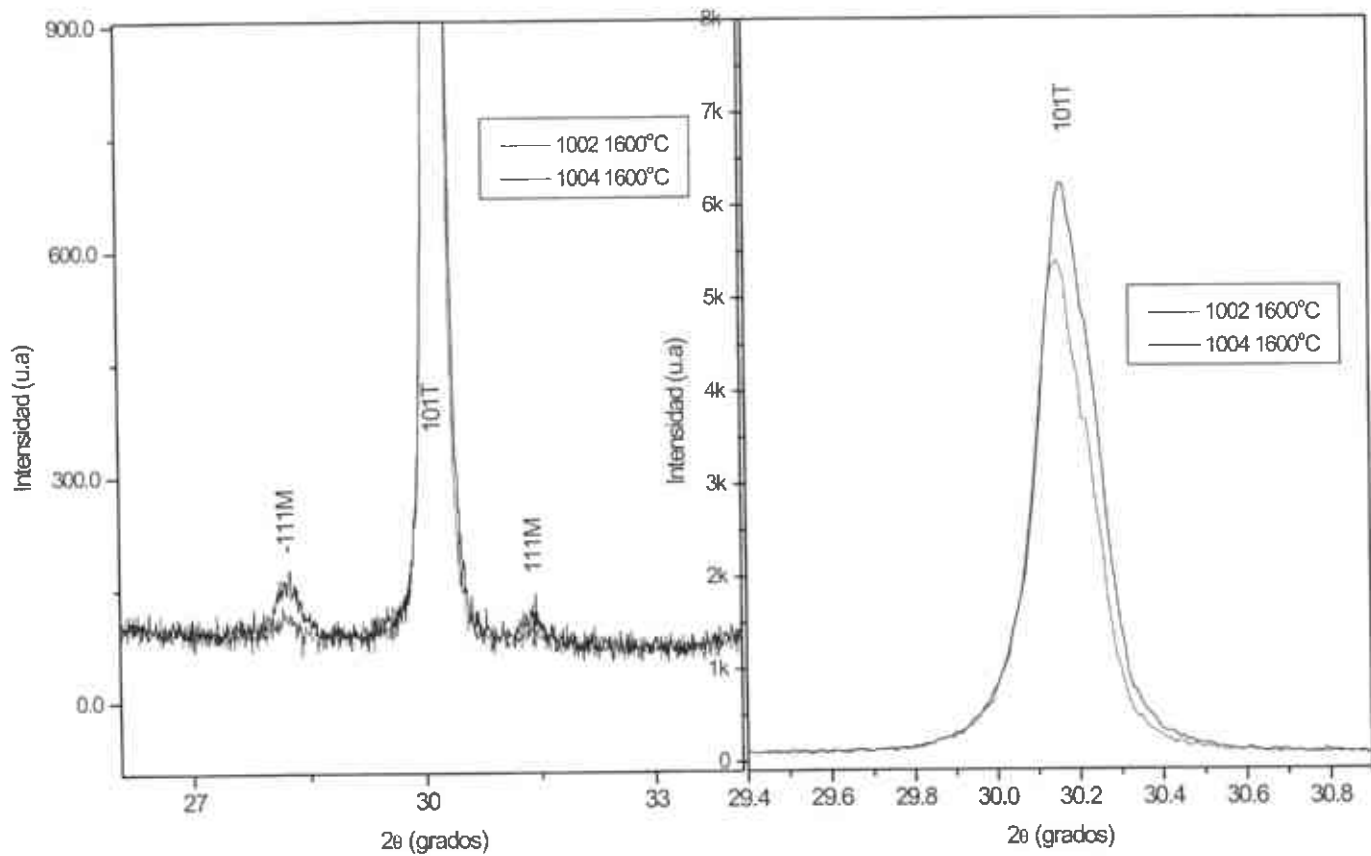


Figura IV.2.4 Diferencias cualitativas entre las muestra #1002 y #1004 a 1600°C.

IV.3 DETERMINACION DE LOS PARAMETROS CRISTALOGRAFICOS Y ESFUERZO RESIDUAL DE LAS MUESTRAS #1002 Y #1004 (MATERIA PRIMA Y SINTERIZADAS) POR EL METODO RIETVELD.

Los parámetros determinados por el método Rietveld se resumen en la tabla IV.3.1, los cuales son comparados con los reportados por la ICDD (*International Center of Diffraction Data*). En la primera columna se listan los parámetros que se determinaron por este método. Las figuras IV.3.1, 2, 3, y 4 presentan los patrones de difracción de rayos X modelados por el método, donde la línea punteada representa el patrón experimental, la línea continua el calculado, las líneas verticales los planos hkl para cada fase y por último la diferencia entre el experimental y el calculado.

Los valores del parámetro de red (a, b, c) de la muestra #1002 polvo, disminuyen ligeramente en comparación con los de la ICDD, teniendo por consiguiente una celda más pequeña; este efecto también se presenta en las muestras #1004 polvo, (#1002 y #1004) a 1600°C. Por otro lado si se comparan los valores de la muestra #1002 y #1004 a 1600°C, no presentan diferencias en la fase rombohedral, sin embargo la monoclinica es ligeramente más grande en la #1004 pero menor la tetragonal. Estos cambios de volumen generan micro esfuerzos, los cuales serán tratados más adelante.

El ensanchamiento de los picos de difracción, se debe a dos factores: al tamaño de dominio y a los esfuerzos residuales en la red cristalina.

En el séptimo renglón de la tabla se listan los valores de tamaño de dominio comparados entre sí, los cuales oscilan entre 80 y >200 nm para los polvos 1002 y 1004, siendo menor el de la fase monoclinica, seguido de la rombohedral (hex.) y por último el de la cúbica. Estos polvos precursores presentan excelente tamaño de cristal, siendo completamente nanométrico, lo cual ayuda a mejorar las propiedades mecánicas de un cerámico. Sin embargo con la sinterización estos tamaños se verán incrementados, de ahí, que lo importante es tratar de conservar el tamaño fino. Si se observan los resultados en las muestras sinterizadas, el tamaño de dominio monoclinico es el que permanece más estable.

Tabla IV.3.1 Parámetros cristalográficos determinados por el método Rietveld.

| Parámetro | ICDD | | | 1002 polvo (Rietveld) | | | 1004 polvo (Rietveld) | | | 1002 Cerámico (Rietveld) | | | 1004 Cerámico (Rietveld) | | | | |
|---------------------|-----------------------|--------|--------|-----------------------|--------|---------|-----------------------|--------|---------|--------------------------|---------|---------|--------------------------|---------|---------|----------|--------|
| | M | C | T | R | M* | C* | R* | M* | C* | R* | M* | T* | R* | M* | T* | R* | |
| a (Å) | 5.3129 | 5.1390 | 3.6400 | 4.7592 | 5.2909 | 5.1160 | 4.7582 | 5.2883 | 5.1181 | 4.7579 | 5.3228 | 3.6043 | 4.7575 | 5.3269 | 3.6042 | 4.7575 | |
| b (Å) | 5.2125 | 5.1390 | 3.6400 | 4.7592 | 5.2075 | 5.1160 | 4.7582 | 5.2494 | 5.1181 | 4.7579 | 5.1442 | 3.6043 | 4.7575 | 5.2133 | 3.6042 | 4.7575 | |
| c (Å) | 5.1471 | 5.1390 | 5.2700 | 12.992 | 5.1454 | 5.1160 | 12.987 | 5.1391 | 5.1181 | 12.987 | 5.1944 | 5.1936 | 12.992 | 5.1268 | 5.1932 | 12.993 | |
| β (deg) | 99.218 | | | | 98.890 | | | 98.914 | | | 99.571 | | | 99.021 | | | |
| Radio c/a | | | 1.4478 | 2.7298 | | | 2.7293 | | | 2.7295 | | | 1.4409 | 2.7308 | | 1.4408 | 2.7310 |
| V (Å ³) | 140.70 | 135.80 | 69.80 | 254.80 | 140.49 | 133.90 | 254.63 | 140.94 | 134.07 | 254.61 | 140.25 | 67.47 | 254.68 | 140.61 | 67.46 | 254.68 | |
| t (nm) hkl | | | | | 80 111 | 230 111 | 200 300 | 80 111 | 230 111 | 200 300 | 100 111 | 530 200 | 1100 202 | 100 111 | 450 200 | 1060 202 | |
| Strain (%) | | | | | 0.7 | 3.7 | 95.6 | 2.0 | 3.5 | 94.5 | 0.1 | 4.3 | 95.6 | 0.3 | 5.2 | 94.50 | |
| wt (%) | | | | | 1.70 | 1.17 | 2.50 | 1.70 | 1.17 | 2.50 | 1.11 | 0.051 | 0.208 | 1.11 | 0.051 | 0.208 | |
| B (A2)Al | | | | | | | 0.246 | | | | | | | | | | |
| B (A2)Zr(1) | 1.01 | 1.43 | 1.66 | | | | | | | | | | | | | | |
| B (A2)Zr(2) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| B (A2)Y | | 1.43 | | | | 1.17 | | | 1.17 | | | | | | | | |
| B (A2)O(1) | 0.66 | 1.15 | 3.11 | 0.24 | 0.79 | 1.07 | 2.40 | 0.79 | 1.07 | 2.40 | 0.62 | 0.481 | 0.033 | 0.62 | 0.481 | 0.033 | |
| B (A2)O(2) | 0.68 | 1.15 | | | 0.92 | | | 0.92 | | | 0.64 | | | 0.64 | | | |
| Rp (%) | | | | | | <14.1> | | | | | | | | | | <11.6> | |
| Rwp (%) | | | | | | <15.4> | | | | | | | | | | <15.4> | |
| Rexp (%) | | | | | | <5.07> | | | | | | | | | | <5.92> | |
| Goff | | | | | | <5.01> | | | | | | | | | | <6.77> | |
| M Fase monoclinica | R Fase romboedrical | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C Fase cubica | • Parámetro refinado. | | | | | | | | | | | | | | | | |
| T Fase tetragonal | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Sin embargo, si se comparan los cúbicos con los tetragonales se duplican y el rombohedral se quintuplica. El objetivo de dopar la alúmina es precisamente restar el crecimiento de los cristales, ya que la circonia se sitúa en los límites de grano de la alúmina evitando que este cristal crezca. En general los tamaños de cristal para las dos muestras se pueden considerar similares y no contribuir entre sí para las propiedades mecánicas de uno y otro.

Cuando la circonia cambia de fase, presenta un cambio de volumen producto de la transformación martensítica tetragonal \leftrightarrow monoclinica (enfriamiento), lo cual genera micro esfuerzos producidos por esfuerzos residuales en la red cristalina. En la *tabla IV.3.1* se presenta un valor promedio de estos esfuerzos que se obtienen del parámetro X del refinamiento por el método Rietveld. Comparando estos valores entre las muestras #1002 y #1004 a 1600°C se puede observar que la muestra #1004 presenta valores por encima de la #1002 y esto se debe a la cantidad de fase monoclinica y tetragonal presente en la muestra (ver figura IV.2.4).

La circonia presenta esfuerzos de compresión en la superficie del cristal. Debido al cambio de volumen. Por otro lado, debido al enfriamiento y al cambio de volumen de la circonia la matriz (alúmina) presenta esfuerzos de tensión en la superficie, los cuales le restan propiedades mecánicas al cerámico. Para elevar las propiedades mecánicas del cerámico se requiere mayor cantidad de esfuerzos de compresión en la matriz. El valor de esfuerzo para la matriz que aquí presenta es de tensión.

Siguiendo con la misma tabla, se puede comparar el valor de % de fase (wt%) donde se observa que la #1004 presenta mayor cantidad de fase monoclinica, cúbica y tetragonal, y esto por consiguiente provoca que las propiedades mecánicas del cerámico se incrementen. De este punto y de lo anterior se deduce que un aumento de circonia en la matriz (α _alúmina) eleva las perspectivas para aumentar sus propiedades mecánicas.

También se enlistan los valores del factor isotópico de temperatura (B), lo cual muestra que son similares a los de la ICDD. Por último en la parte baja de la tabla se listan los datos de validez global del refinamiento (factores de desajuste). Los cuales se encuentran dentro del rango de los valores publicados internacionalmente, en este tipo de cerámicos.

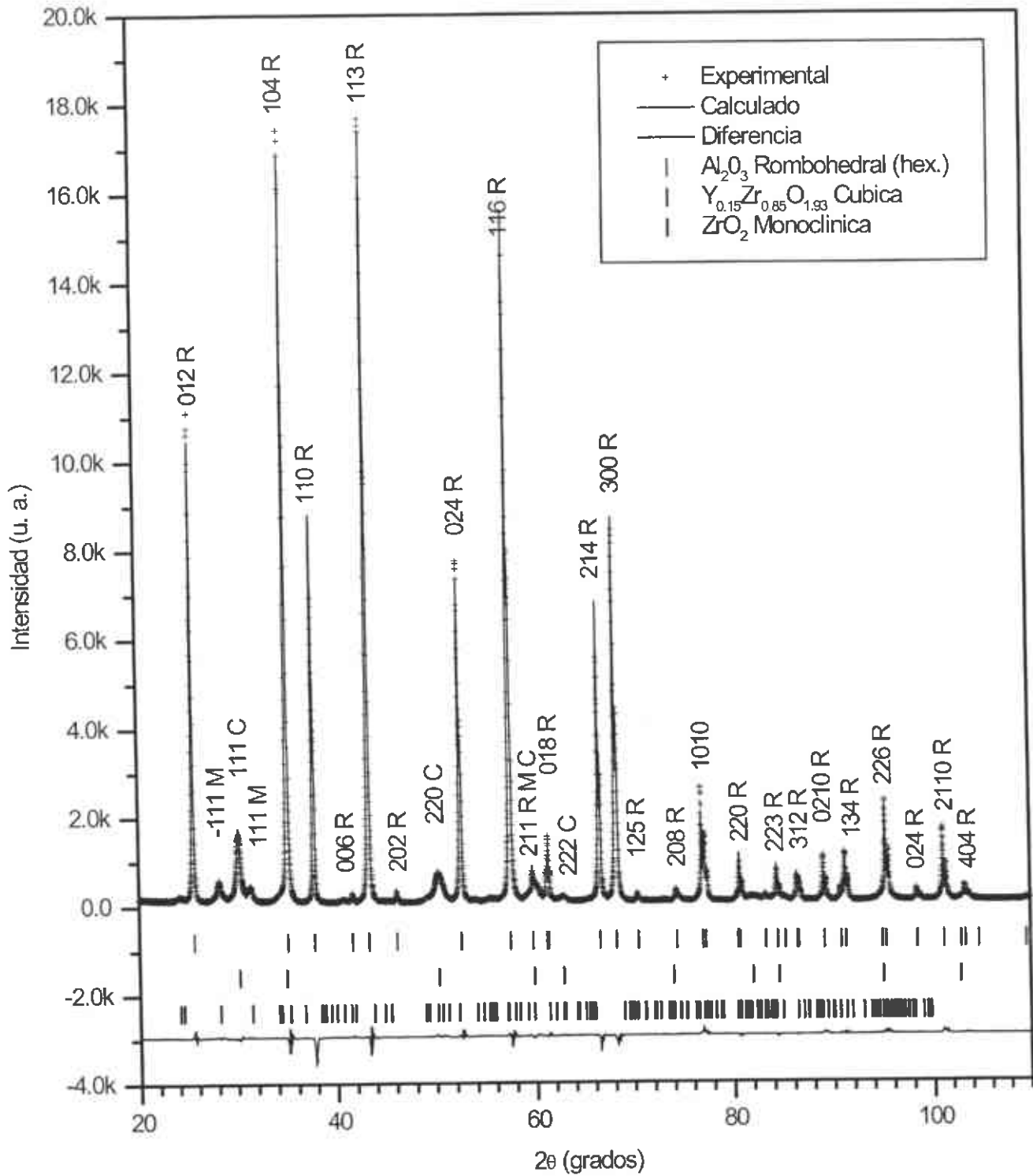


Figura IV.3.1 Patrón de DRX modelado por el método Rietveld para la muestra #1002 polvo.

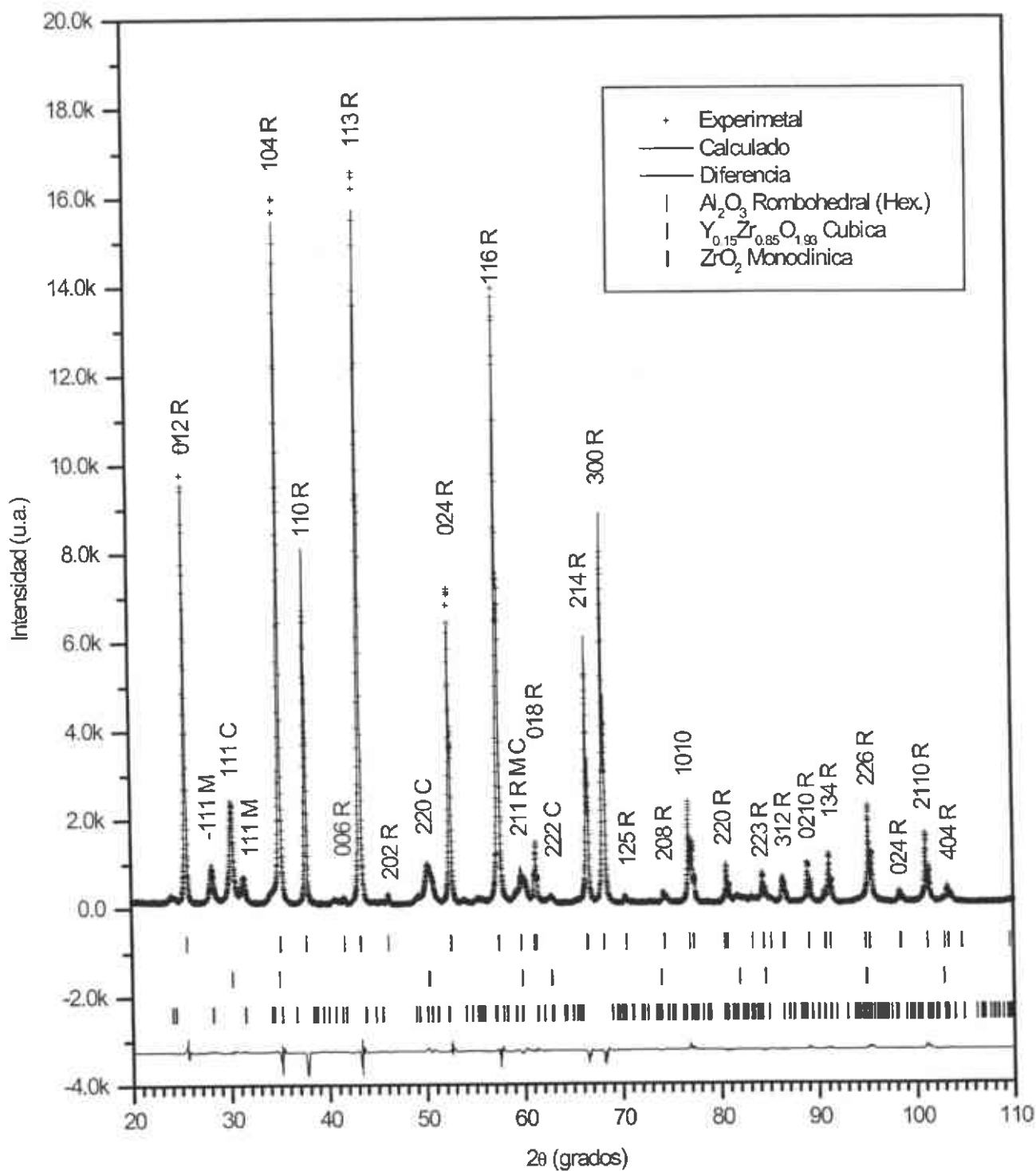


Figura IV.3.2 Patrón de DRX modelado por el método Rietveld para la muestra #1004 polvo.

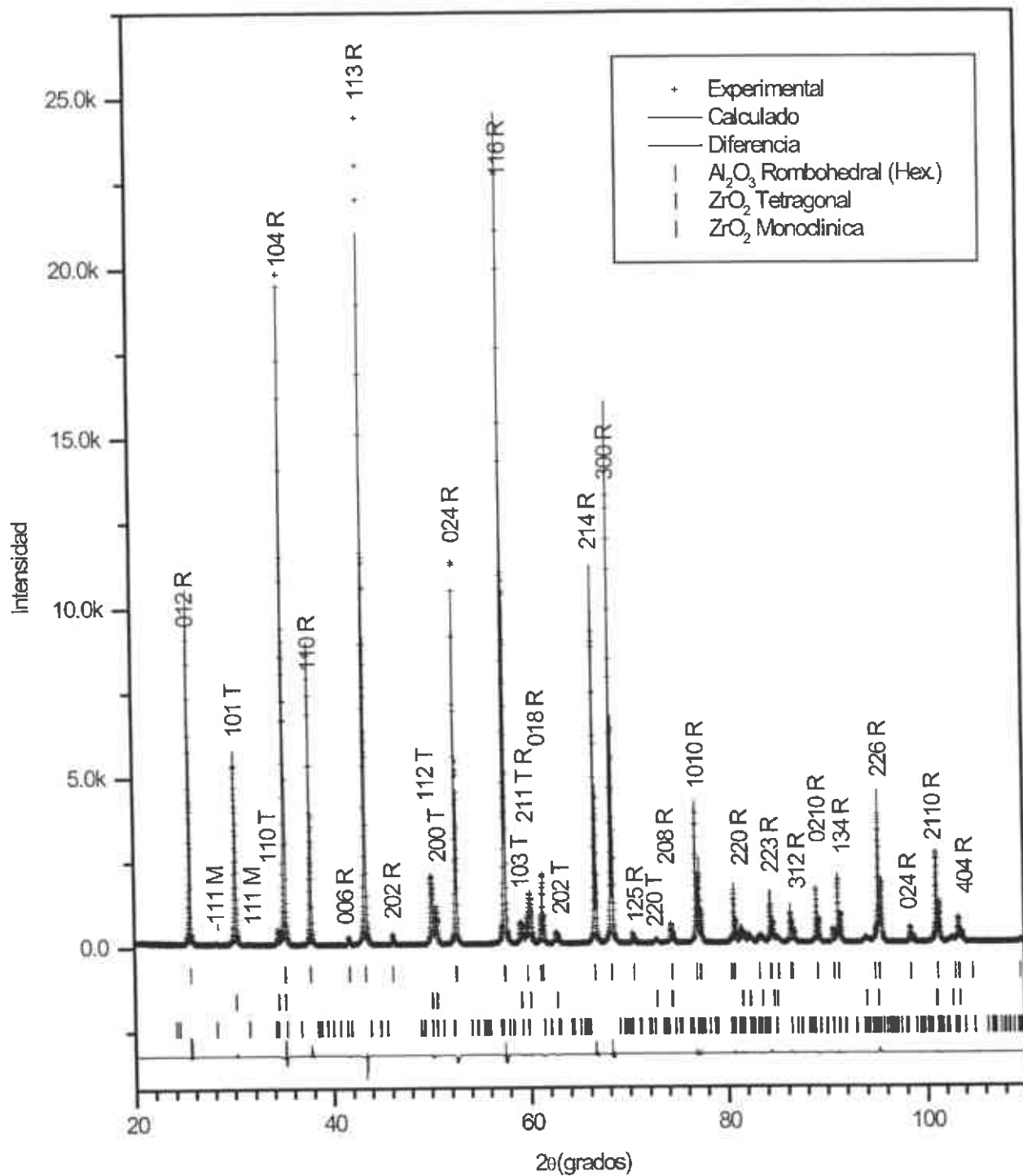


Figura IV.3.3 Patrón de DRX modelado por el método Rietveld para la muestra #1002 a 1600°C.

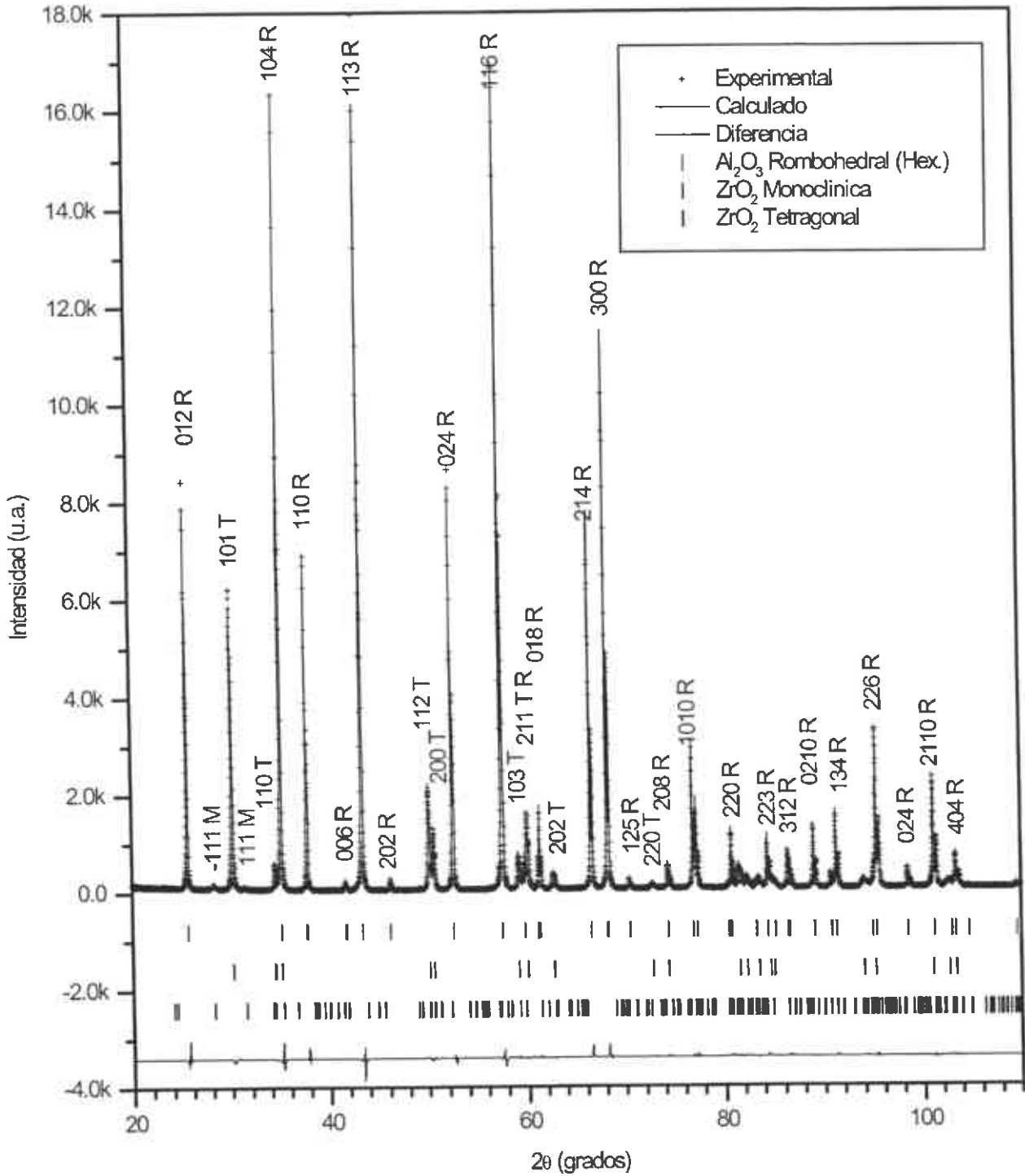
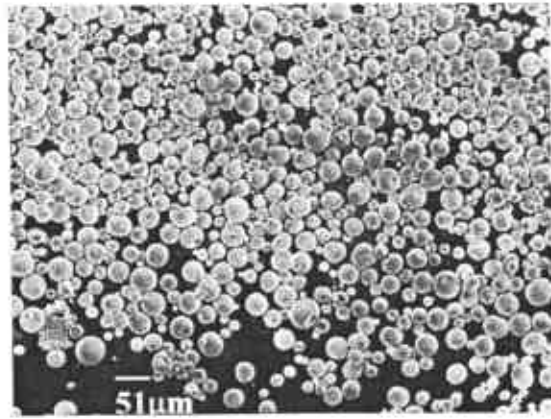
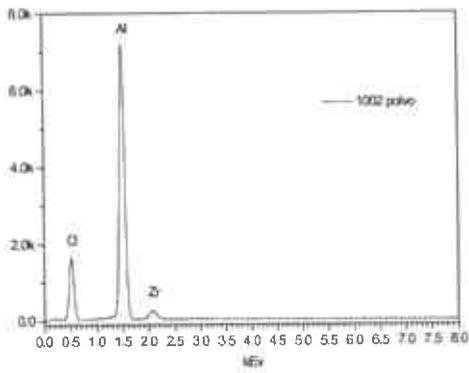


Figura IV.3.4 Patrón de DRX modelado por el método Rietveld para la muestra #1004 a 1600°C.

IV.4 ANALISIS MORFOLOGICO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

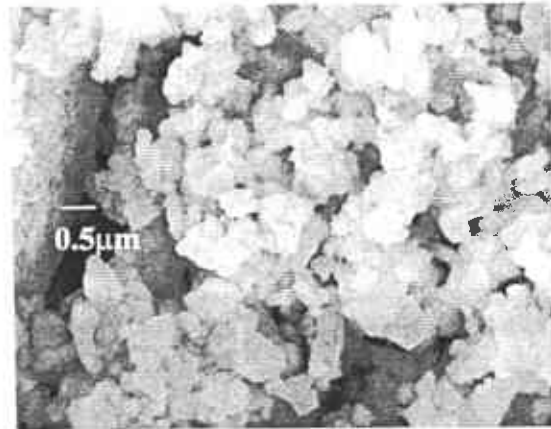
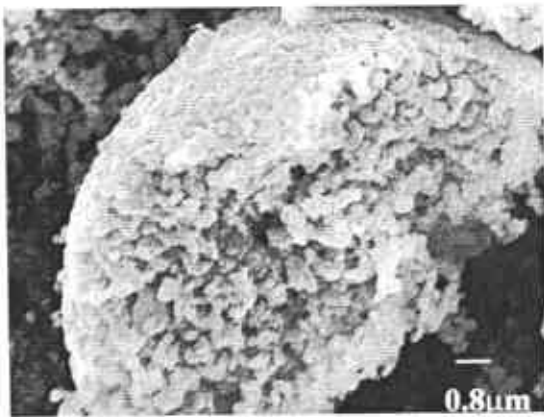
En la industria cerámica avanzada es muy común usar polvos granulados con geometrías y tamaños controlados para procesos como prensado isostático en caliente. Esto conlleva a utilizar técnicas de obtención de polvos más rigurosas, capaces de inducir gran homogeneidad en los productos como la técnica de Spray Drying que requiere de un flujo de pulpa adecuado y aire caliente a contra corriente para producir polvos con formas esféricas, motivado por la tensión superficial y disminución de la viscosidad. Los polvos presentados en este trabajo fueron preparados por esta técnica.

La figura IV.4.1a presenta el espectro general por EDS de la muestra #1002 (materia prima) que dio como resultado químico semicuantitativo: Al 48.49%, Zr 5.11% O 46.41; el Y no se detectó de manera general. En la figura IV.4.1b se presenta una micrografía por SEM de la misma muestra donde se pueden observar aglomerados en forma esférica (semejando a una manzana) en tamaños que van desde 10 μm hasta 50 μm , formados por partículas nanométricas (figura IV.4.1c,d) de aproximadamente 200nm.



a)

b)



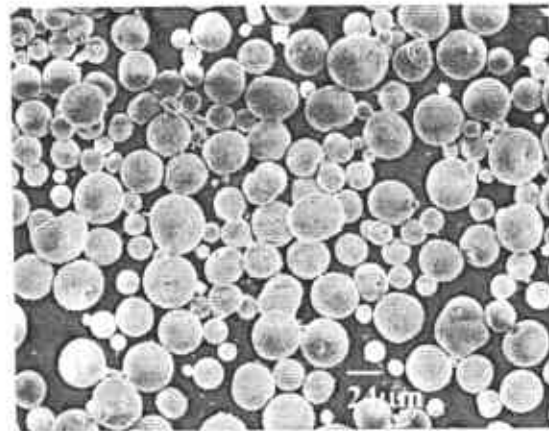
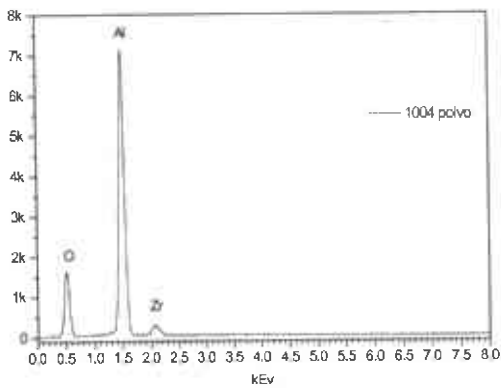
c)

d)

Figura IV.4.1 Espectro de EDS y micrografías SEM de la muestra 1002 materia prima producido por Spray Drying.

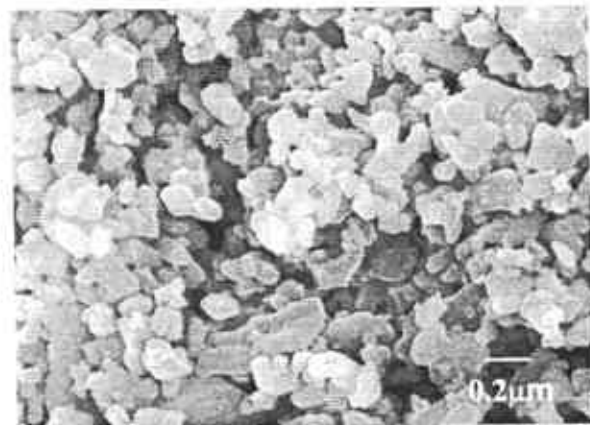
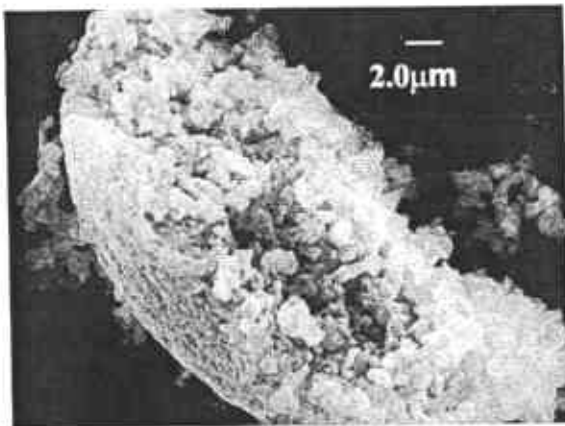
En la figura IV.4.2a se muestra el espectro por EDS de la muestra #1004 (materia prima) el cual es muy parecido al de la muestra #1002, sin embargo la cantidad elemental varía (Al 47.63%, Zr 5.91%, O 46.46 %). En relación con la 1002 se presenta un ligero aumento de Zr, lo que indica que tendrá mejores propiedades mecánicas la #1004 después de la sinterización. La figura IV.4.2b,c,d, presenta las micrografías por SEM de la muestra #1004 (materia prima), donde se puede observar la similitud en tamaño, forma de

las partículas y aglomerados existente entre las dos series. La forma esférica presente en la materia prima es bastante adecuada ya que esto da una mejor compactación de los polvos al ser prensados, por otro lado la distribución de tamaño de aglomerados también es importante, de ahí que sea mejor tener diferentes tamaños de aglomerados para una mejor compactación.



a)

b)



c)

d)

Figura IV.4.2 Espectro de EDX y micrografías SEM de la muestra 1004 materia prima producido por Spray Drying.

En la figura IV.4.3a,b se presenta una micrografía por SEM de la muestra #1002 sinterizada a 1600°C por HIP de una superficie fracturada, en la cual se puede observar porosidad entre granos. Si se compara con la muestra #1004 a 1600 °C de la figura IV.4.3c,d se ve una ligera diferencia en cuanto a compactación se refiere, debido a que esta

última presenta una ligera disminución de porosidad. La muestra que presentó mejores características de compactación fue la muestra 1004 sinterizada a 1600 °C.

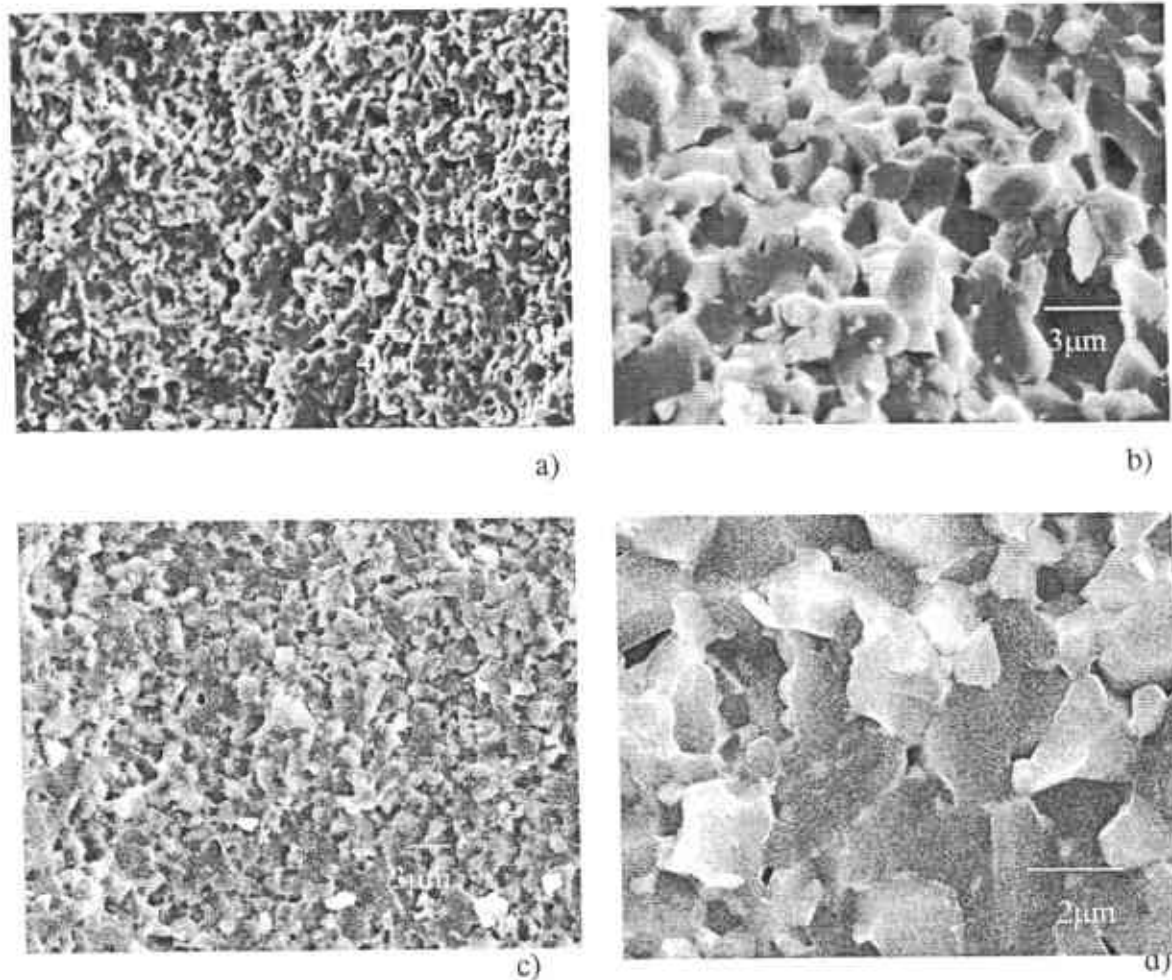
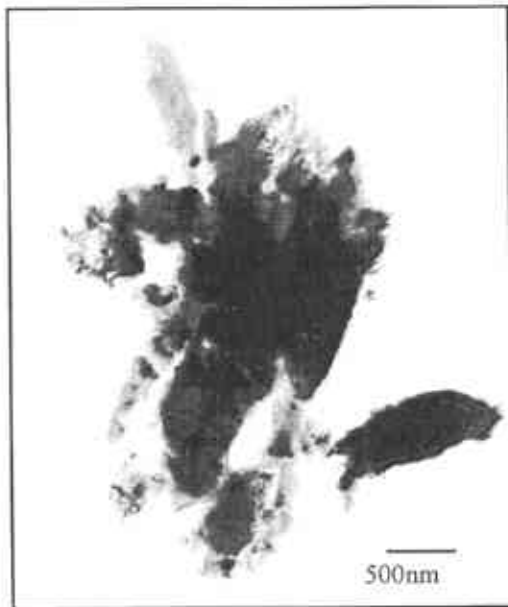


Figura IV.4.3 Fractografías SEM de la muestra 1002 (a,b) y 1004 (b,c) sinterizadas a 1600°C.

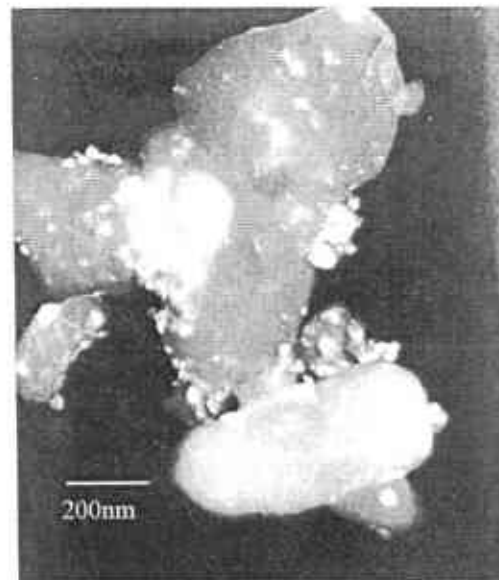
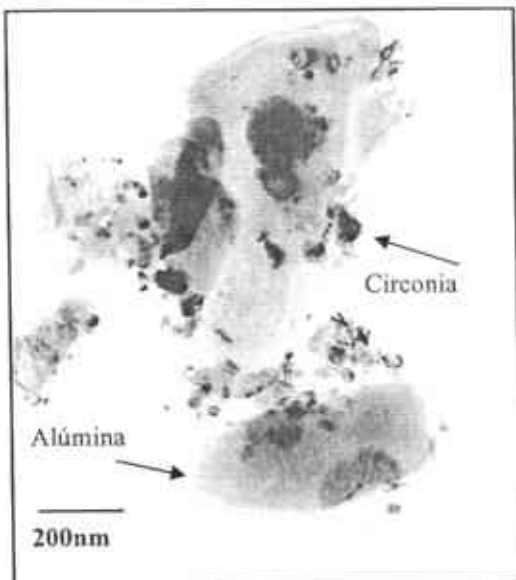
IV.5 ANALISIS DE LA INTERFASE Y ESTRUCTURA CRISTALOGRAFICA DE $Al_2O_{3(R)}$ - $ZrO_{2(T)}$ MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.

Para realizar este estudio se comenzó con una observación morfológica de las dos series. La figura IV.5.1a-b presenta imágenes de campo claro y oscuro de la muestra 1002 (materia prima) de la cual se observa por diferencia de contraste la distribución de la circonia rodeando partículas de alúmina. En la misma figura se comparan estas imágenes con las de la muestra 1004 materia prima (IV.5.1c-d), de la cual se nota que la muestra 1004 es la que presenta mejor distribución de circonia.



a)

b)



c)

d)

Figura IV.5.1 Imágenes de campo claro y campo oscuro, de la materia prima #1002 (a,b) y #1004 (c,d).

Es de suma importancia analizar la distribución de los granos de circonia en el compósito ya que esto influye tanto en la compactación como en las propiedades finales del mismo. Las figuras IV.5.2a y b muestran micrografías de las muestras #1002 y #1004 respectivamente, sinterizadas a 1600°C. Se observaron cristales de α -alúmina en formas semi equiaxial y angulares con tamaños de grano promedio (para las dos muestras) medidos en el rango de 0.5 a 1.5 μm ; donde algunos granos alcanzaron hasta 4 μm . Por otra parte, se encontraron granos de óxido de circonio de forma poliédrica y triangular con tamaños desde 200 hasta 500 nm. Algunos granos de circonia se encontraron distribuidos en alúmina de manera intergranular y de forma casi esférica con tamaños de 100 nm y menores. Poros significantes en tamaño fueron observados intergranularmente y entre los límites de grano. La segregación de óxido de circonio a la frontera de grano fue detectada por EDS. En la figura IV.5.2 los granos claros y negros representan a los cristales de (α) alúmina y oxido de circonio respectivamente. Resulta importante señalar un cristal de ZrO_2 fracturado por el centro (B). Esta observación indica que la unión que resulta entre cristales de alúmina y circonia es mucho más fuerte que la que ocurre en el propio grano de ZrO_2 . En ciertas zonas

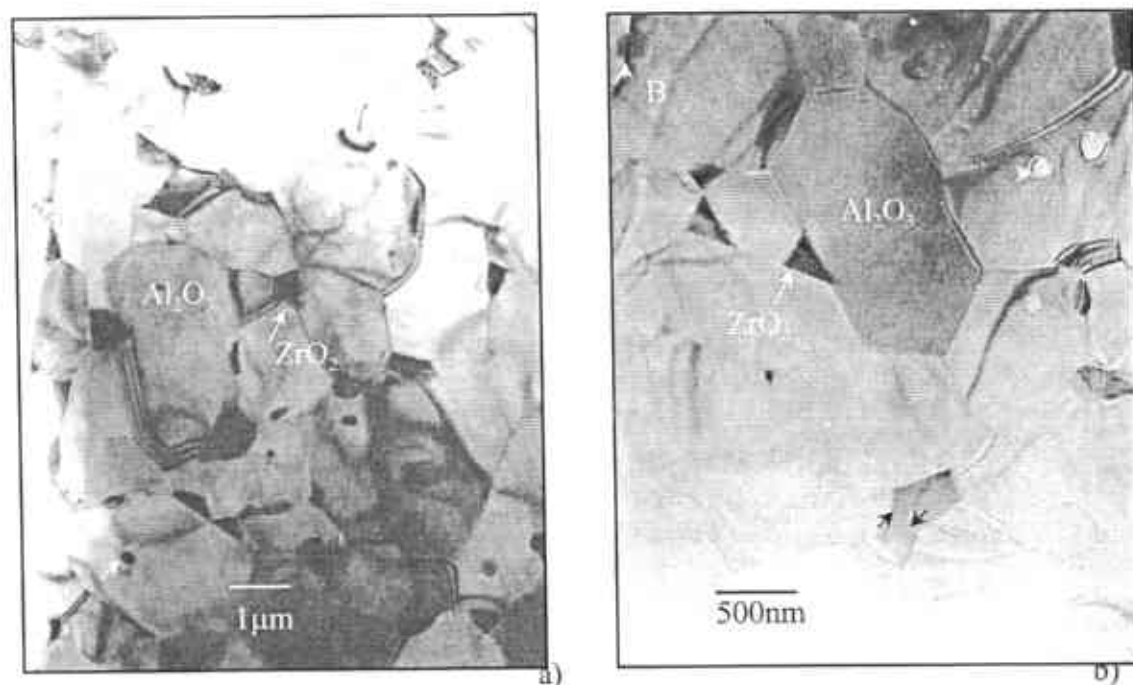


Figura IV.5.2 Imagen por TEM de las muestras #1002 y #1004, mostrando la segregación del óxido de circonio a las fronteras del grano de (α) alúmina.

de la muestra también se observó la coalescencia (unión por difusión) de granos de circonia, lo cual puede deberse a una mala distribución de ZrO_2 en Alúmina (\setminus).

IV.5.1 ANALISIS DE LA INTERFASE $Al_2O_{3(R)} / ZrO_{2(T)}$ EN EL EJE DE ZONA $[001]_R \parallel [001]_T$

El estudio de la segregación de óxido de circonio en la frontera de grano de alúmina romboédrica ha sido estudiado por Li y Kingery[*] quienes establecen que un inadecuado radio iónico provoca segregación de circonio generando un esfuerzo elástico en la red. El radio del ion del Zr^{+4} es de 0.72 Å, que es mucho más grande que el de el ion Al^{+3} (0.54 Å). Esto hace que la solubilidad del circonio en cuerpo de Al_2O_3 sea muy baja, y provoca que los átomos de circonio existan solamente en una región muy estrecha de la frontera de grano. Esto provoca que el esfuerzo elástico producido por la segregación de circonio distorsione la red cristalina en las fronteras del grano. Tales aseveraciones son corroboradas en esta tesis. En la figura IV.5.2 se señala con una flecha un grano de circonio apuntando en la zona que se hizo HREM en la frontera.

Para este estudio se seleccionó la dirección cristalográfica $[001]_R$ de la estructura Romboédrica (Hex) en el grano de alúmina, siendo paralela a la dirección cristalográfica $[001]_T$ de la estructura tetragonal en la circonia. Lo anterior es con el objeto de obtener la máxima información sobre simetría y unión atómica entre granos alúmina/circonia. La figura IV.5.1.1 muestra el espectro de EDS con la respectiva foto de HREM para el grano de alúmina en el eje de zona antes mencionado. Esta muestra la resolución atómica alcanzada y un arreglo atómico ordenado a corto y largo alcance de simetría hexagonal. La figura IV.5.1.2 muestra el espectro de EDS y foto de HREM del grano de la estructura tetragonal en la circonia, mostrando también arreglo atómico ordenado a corto y largo alcance. Cabe mencionar que se observaron maclas a 90 grados en los granos de circonia, las cuales se ven interrumpidas por la unión alúmina/circonia, ver figura IV.5.1.3.

**C. W. Li and W. D. Kingery "Solute Segregation at Grain Boundaries in Polycrystalline Al_2O_3 ; pp 368-78 in Advances in Ceramics vol. 10.*

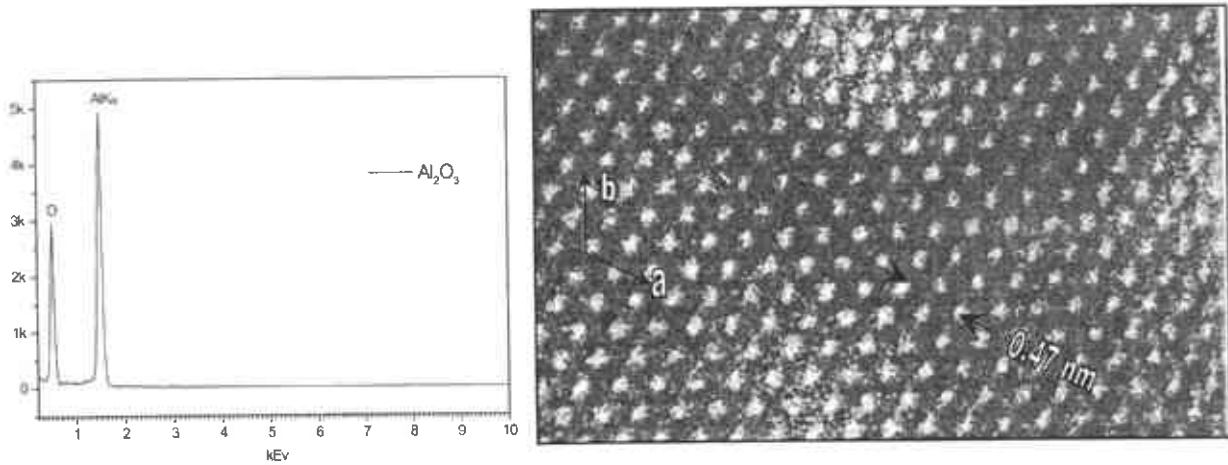


Figura IV.5.1.1 EDS y HREM en la dirección $[001]$ de un grano de alúmina de la muestra #1004.

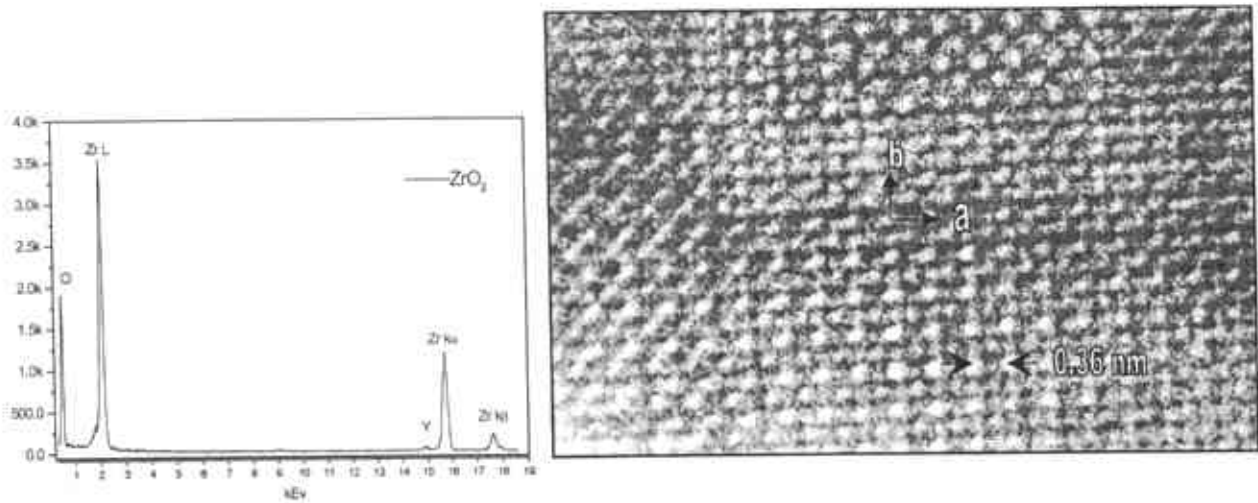


Figura IV.5.1.2 EDS y HREM en la dirección $[001]$ de un grano de Circonia de la muestra #1004.

Este defecto se observó en el eje de zona $[001]_T/[010]_R$. La deformación plástica producida por la macla fue generada en el plano atómico de deslizamiento (100), el cual es ligeramente desplazado respecto al de los átomos vecinos del mismo grano. Esta macla

se presenta en la dirección cristalográfica $[110]$ y $[-1-10]$. El plano atómico $(110)_T$ de la circonia se ve frenado por el plano (100) de la alúmina. Estos defectos se deben a la acumulación de micro esfuerzos generados por esfuerzos residuales en la red cristalina de la circonia.

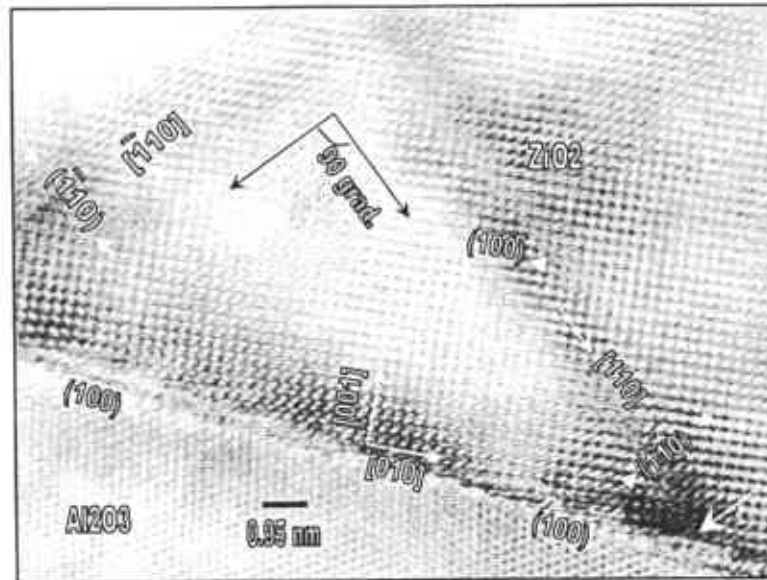


Figura IV.5.1.3 Macla en grano de ZrO_2 para la dirección cristalográfica $[001]/[010]$

La figura IV.5.1.4 presenta una imagen de HREM de la interfase alúmina circonia en el eje de zona $[001]_R \parallel [001]_T$ mostrando una unión semicoherente entre granos y un CSL (sitios coincidentes en la red denotado como “ Σ ” $\Sigma = 1/7$ o 7), el cual da el valor recíproco de sitios coincidentes en la red cristalina. La unión se presenta en un ángulo $\theta = 27^\circ$, rotado en la dirección cristalográfica $[0-10]_T$ del grano de ZrO_2 con respecto a la dirección cristalográfica $[2-10]_R$ de la $\alpha-Al_2O_3$. Nótese que los parámetros de red encontrados coinciden con los de los obtenidos por el método Rietveld para las dos estructuras Rombohedral (Hex.) y Tetragonal de la alúmina y circonia respectivamente.

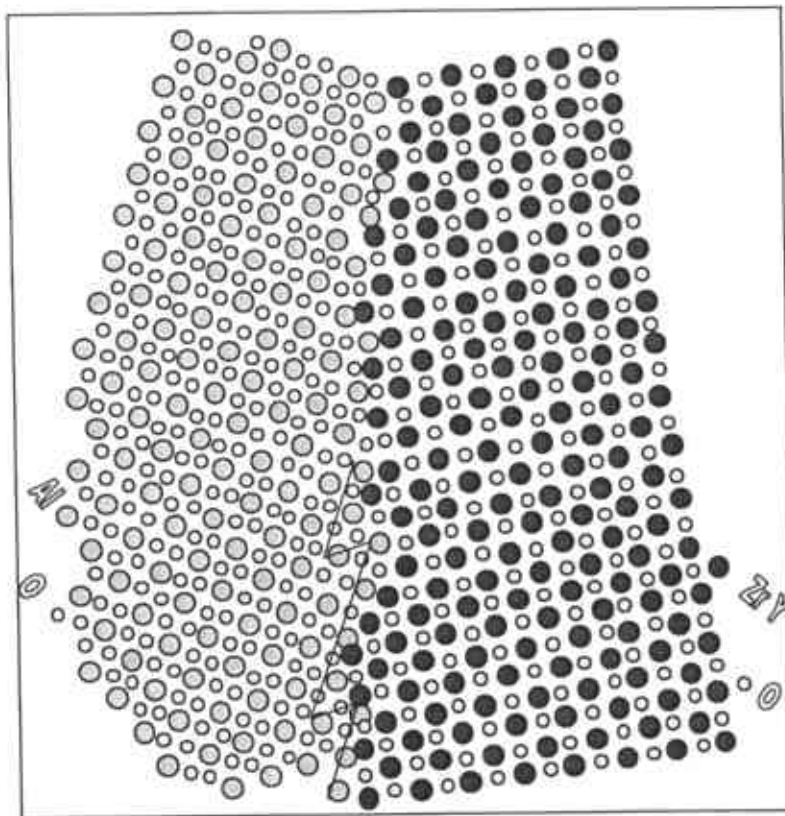
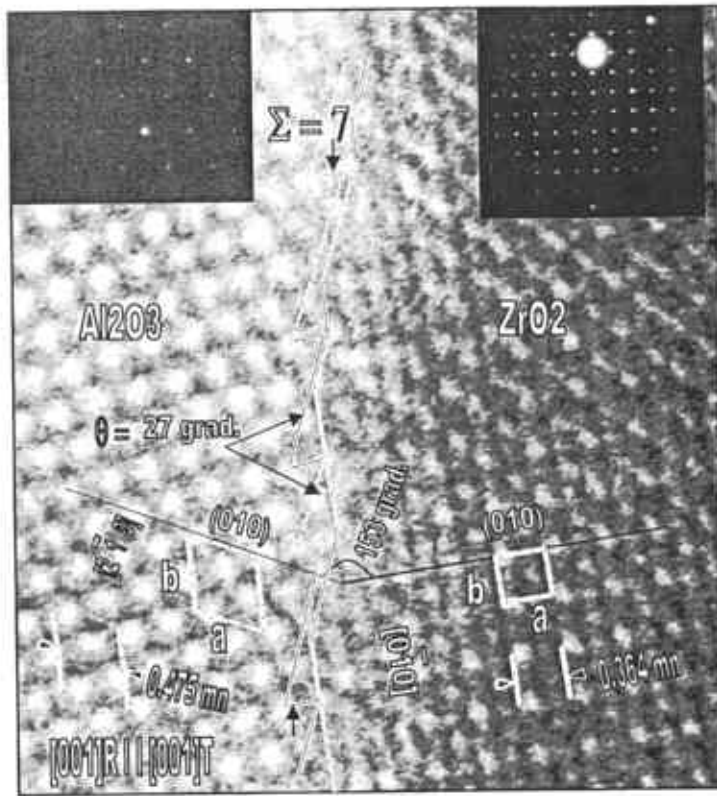


Figura IV.5.1.5 HREM de unión semicoherente y $\Sigma=7$, en la interfase alúmina-circonia para el eje de zona $[001]_R \parallel [001]_T$.

IV.5.2 ESTUDIO DE LA SIMETRÍA EN Al_2O_3 Y ZrO_2 MEDIANTE CBED PARA EL EJE DE ZONA $[001]_R \parallel [001]_I$

Una manera de determinar la simetría en materiales cristalinos es mediante la técnica de difracción de electrones de haz convergente CBED. En el presente trabajo se determinó la simetría para la muestra #1004 a 1600°C, Cabe mencionar que esta técnica se desarrolló por primera vez en el CIMAV dando muy buenos resultados. La figura IV.5.2.1a presenta una imagen de SAD de la ZrO_2 en fase tetragonal para el eje de zona $[001]$ y sus índices de Miller. La figura IV.5.2.1b presenta una imagen de CBED con una longitud de cámara de $L=1m$, para la misma fase, la cual denota la simetría de la estructura tetragonal de grupo espacial $P42/nmc$. Esto puede ser corroborado con los datos de simetría enlistados en el apéndice para la estructura tetragonal.

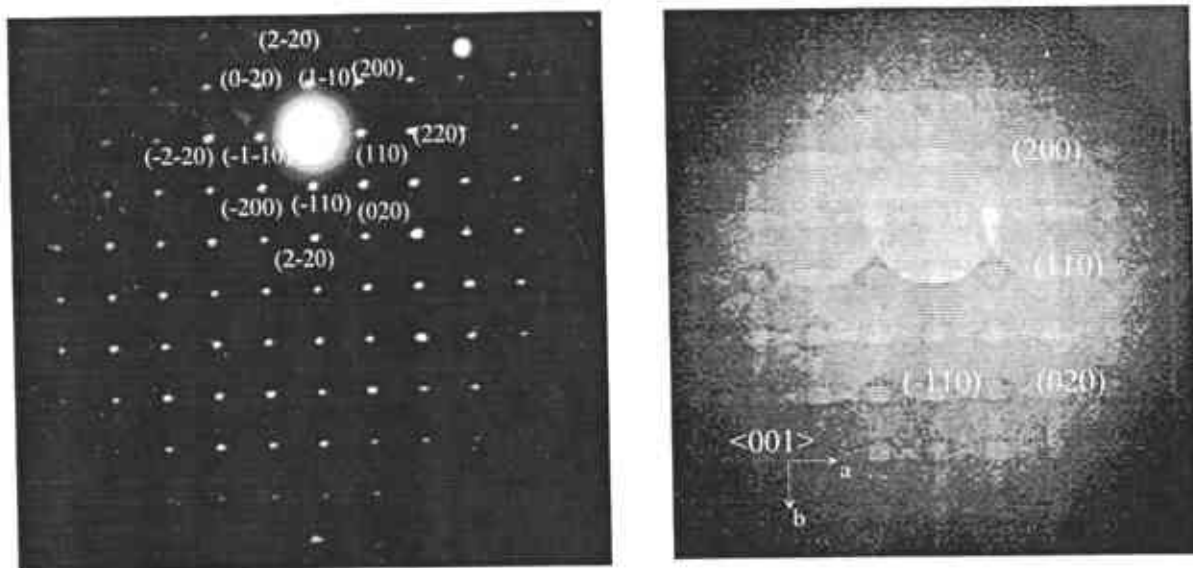


Figura IV.5.2.1 Imagen de CBED del ZrO_2 para la estructura tetragonal en el eje de zona $[001]$.

La figura IV.5.2.2 muestra imágenes de CBED obtenidas a 200 kV para la misma muestra en el cristal de $\alpha-Al_2O_3$. La indexación de este patrón corresponde a un cristal trigonal. Se obtuvieron los patrones para longitudes de cámara $L = 0.3, 0.5, 0.7, 1.9$ y $2.65m$, las cuales muestran bandas de Kikuchy, zonas de Laue (ZOLZ, FOLZ y SOLZ) y HOLZ líneas centrales de la foto (e), para el eje de zona $[001]$, mostrando la simetría $3m$ del grupo espacial $R3c$. Nótese que las reflexiones centrales (f), son presentes en (d). Las líneas HOLZ también dan idea del parámetro de red (no determinado en este trabajo).

En el presente trabajo esta técnica sólo se obtuvo la simetría, pero puede determinarse desde el parámetro de red, defectos planares, esfuerzos residuales, espesor de la muestra, etc. los cuales serán abordados en próximos trabajos. Cabe señalar que para obtener los datos antes mencionados es necesario de modelar los patrones de CBED.

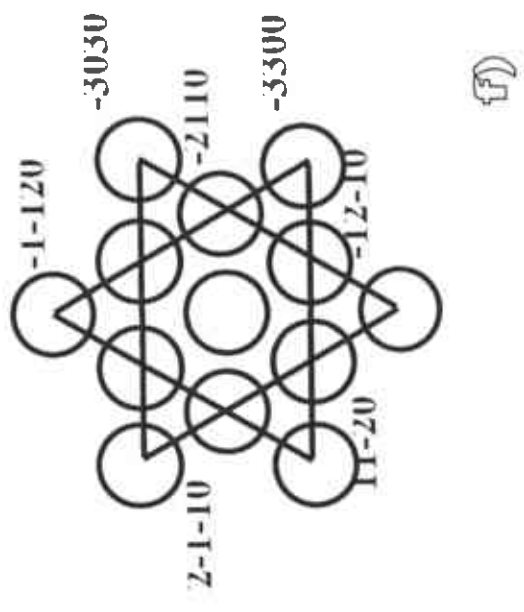
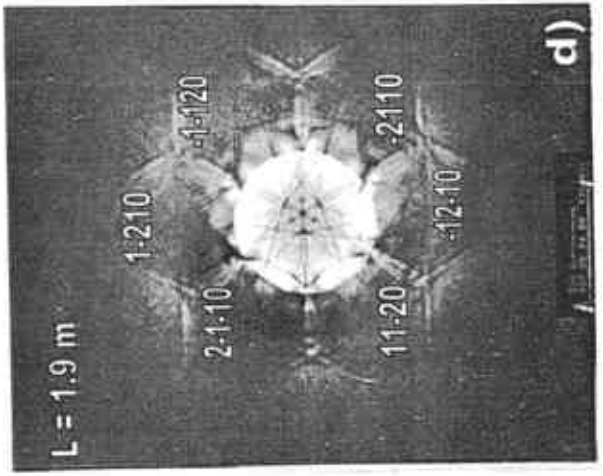
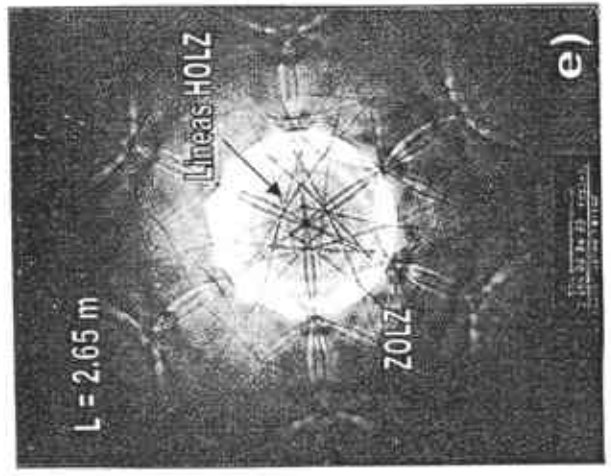
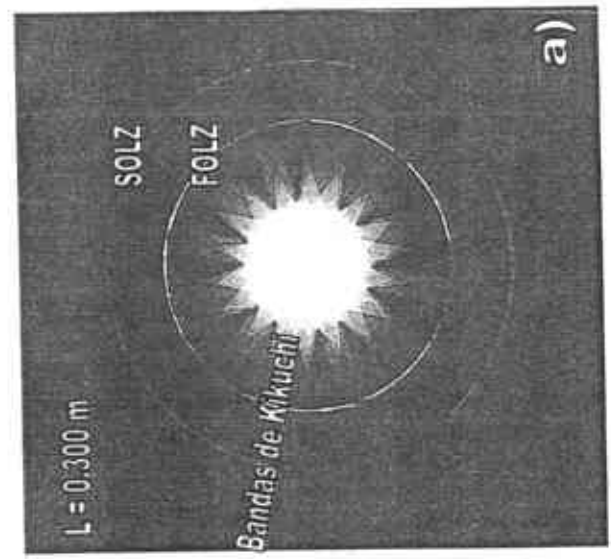
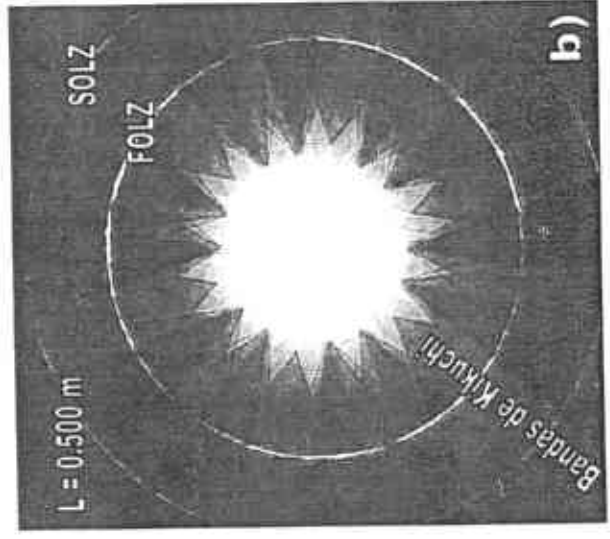
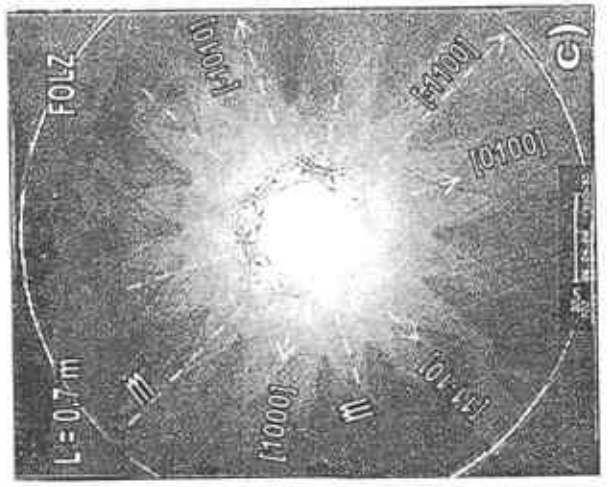


Figura IV.5.2.2 Patrón de CBED para alta y baja longitud de cámara a 200 kV, de una partícula de Alúmina de la muestra #1004 (1600°C) en el eje de zona [0001], estructura trigonal y simetría $3m$

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El estudio cristalográfico y de la interfase $[001]_R \parallel [001]_T$, recomienda aumentar el contenido de $ZrO_2(Y)$, en los polvos precursores del compósito a desarrollar, ya que resultó vital para mejorar las propiedades mecánicas, debido a un aumento de esfuerzo residual a compresión en la superficie de la red cristalina para la fase tetragonal (ZrO_2). Con este aumento se incrementará la segregación de ZrO_2 a la frontera de grano y evitará el crecimiento de los cristales de α -alúmina, esto también es sumamente importante, ya que a menor tamaño de grano, mejores propiedades mecánicas, por lo siguiente:

1) El análisis cualitativo por XRD mostró la presencia de fase monoclinica y cúbica en la circonia y rombohedral (hex.) en la alúmina para los polvos de la serie 1002 y 1004. Se concluye trabajar sólo con las muestras del polvo precursor y sinterizadas a $1600^\circ C$ para las dos series, ya que las muestras sinterizadas a 1550 y $1575^\circ C$ no presentan cambios significativos. Las fases de alta temperatura para las dos series fueron rombohedral (hex.) en alúmina, tetragonal y una ligera presencia de monoclinica en la circonia.

2) El estudio cristalográfico por el método Rietveld concluye lo siguiente:

2a) Es factible girar el eje de simetría x (a), 45 grados para deducir las posiciones atómicas de la estructura tetragonal. Los valores del parámetro de red " a , b y c " para las dos muestras de polvo precursor disminuyen ligeramente en comparación con los reportados por la ICDD. Para las muestras sinterizadas a $1600^\circ C$ no se observan diferencias

significativas para la fase rombohedral (hex.), sin embargo la monoclinica es ligeramente más grande y menor la tetragonal en la muestra #1004,

2b) Los polvos precursores para las dos series presentaron tamaño de dominio nanométrico oscilando entre 80 y >200nm, siendo menor el de la estructura monoclinica, seguido de la rombohedral (hex.) y por último el de la fase cúbica.

2c) En comparación con los polvos, el tamaño de dominio de la estructura monoclinica permanece más estable [100nm] para las muestras sinterizadas. Sin embargo el tamaño de dominio tetragonal se duplica [530nm] en comparación con el cúbico y el rombohedral (hex) se quintuplica [1100nm]. En general los tamaños de domino entre las dos muestras se pueden considerar similares y no contribuir en la diferencia en propiedades mecánicas para las dos series.

2d) En relación con la cantidad de fase la muestra #1004 (polvo) presentó mayor cantidad de fase monoclinica y cúbica, en comparación con la #1002 (polvo). Esto es muy importante por que de ello dependerá la máxima formación de fase tetragonal (responsable de elevar las propiedades mecánicas).

3) La transformación martensítica, tetragonal \leftrightarrow monoclinica (enfriamiento) genera micro esfuerzos producidos por esfuerzos residuales a compresión en la superficie de la red cristalina. La muestra 1004 presentó mayor cantidad que la 1002, esto se debe a la cantidad de fase presente (monoclinica y tetragonal). Sin embargo este cambio en volumen también evita el crecimiento de los granos de Al_2O_3 y por tanto podría generar microesfuerzos residuales a tensión en la superficie de la red.

- 4) El factor de temperatura determinado es muy similar al reportado por la ICDD. Los valores de validez del refinamiento se encuentran dentro de los rangos publicados para este material

- 5) El análisis por EDS reportó un ligero aumento de Zr en el polvo #1004 respecto al #1002. El estudio por SEM mostró partículas aglomeradas en forma esférica, formadas por partículas nanométricas, esto es favorable para el proceso de HIP. La distribución de tamaño de aglomerados es bastante adecuada para las dos muestras. Las muestras sinterizadas muestran un ligero aumento de porosidad en la 1002 con respecto a la 1004.

- 6) El estudio morfológico por TEM mostró segregación de óxido de circonio a las fronteras de grano y en ocasiones de manera intergranular (topográficamente). La forma de los granos de Al_2O_3 para la muestra 1002 y 1004 sinterizadas a $1600^\circ C$, fue casi equiaxial con tamaños desde 0.5 a $1.5 \mu m$. Se encontró un grano de ZrO_2 fracturado lo que indica que la unión alúmina circonia es muy fuerte. También se observó unión entre granos de circonia, esto se puede deber a la mala distribución de la circonia en el cerámico.

- 7) Se observaron maclas a 90 grados (tetragonal) en la dirección cristalográfica $[110]$ y $[-1-10]$. El plano de deslizamiento (100) se desvía ligeramente respecto a sus átomos vecinos. El plano atómico (110) de la estructura tetragonal se ve interrumpido por el plano atómico (100) de la Al_2O_3 . Esto es provocado por esfuerzos residuales.

- 8) El estudio de HREM mostró unión semicoherente entre los granos de alúmina-circonia para el eje de zona $[001]_R \parallel [001]_T$ y un valor de $\Sigma = 7$, con un ángulo de unión entre cristales de 27° formado entre la dirección cristalográfica $[0-10]$ de la tetragonal y $[2-10]$ de la rombohedral (hex.). Los parámetros de red medidos por esta técnica coinciden en la segunda cifra con los obtenidos por refinamiento por el método Rietveld.

- 9) El estudio de CBED demuestra que esta técnica de visualización es bastante buena para determinar la simetría en los materiales cristalinos, con la cual se demostró la simetría para la estructura tetragonal y rombohedral (hex.).

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. W. Li and W. D. Kingery “Solute Segregation at Grain Boundaries in Polycrystalline Al_2O_3 ; pp 368-78 in Advances in Ceramics vol. 10.
- [2] R.C. Garvie, R. H. Hannink and R. T. Pascoe (Ceramic Steel) Nature (London), 458, 703-704 (1975).
- [3] Determining the 3-D Structure of Grain Boundaries Through Multiple Scattering Analysis of ELNES. N. D. Browning, H. O. Moltaji, J. P. Buban and Saborac. Dpt. Physics, University Illinois at Chicago, 845 W. Taylor St. Chicago IL 60607-7059 USA. ICEM-14.
- [4] Introduction to Ceramics Kingery Bowen Uhlmann, Second edition.
- [5] Modern Ceramic Engineering David W. Richerson, second Edition.
- [6] Physical Ceramics, Yet-Ming Chiang, Dunbar Birnie III, W. David Kingery, 1996.
- [7] D. K. Smith and C.F. Cline, Verification of Existence of Cubic Zirconia at High Temperature. *Ibid.*, 45 (5) 249-50 (1962).
- [8] G. Teufer, Crystal Structure of Tetragonal ZrO_2 , *ibid.*, 15{11} 1187 (1962).
- [9] J.D. McCollough and K.N. Trueblood, Crystal Structure of Baddeleyite (monoclinic) ZrO_2 , *Acta Crystallogr.*, 12 (7) 507-11 (1959).
- [10] D.K. Smith and H.W. Newkirk, Crystal Structure of Baddeleyite (Monoclinic Structure) and its Relation to the Polymorphism of ZrO_2 . *Ibid.*, 18 (6) 983-91 (1965).

- [11] Zirconia and Zirconia Ceramics published by Magnesium Elektron LTD., second edition, R. Stewens.
- [12] Science and Technology of Zirconia, A. H. Heuer and L. W. Hobbs vol 3 1981.
- [13] The International Tables for Crystallography, edited by Theo Hahn, 1996.
- [14] O. J. Whitemore, Jr. , Particle Compaction, in Ceramic Processing Before Firing. (G. Y. Onoda, Jr. And L.L. Hench) 1978, pp. 343-355.
- [15] W. D. Kingery, Pressure Forming of Ceramics, in Ceramic Fabrication Processes, (W. D. Kingery, Ed.).
- [16] R. E. Cowan, in Treatise on Materials Science and Technology vol. 9, Ceramic Fabrication Processes, pp. 153-171.
- [17] Computer simulation of grain growth and ostward Ripening in Alumina-Zirconia Two-PhaseComposites, Danan Fan and Long-Qing Chen, J. Am. Ceram. Soc., 80 [7] 1773-80 (1997).
- [18] Superplastic Deformation Mechanism During Creep of Alumina-Zirconia Composites, L. Clarise, R. Baddi, A. Bataille. Acta Mater. Vol. 45 No. 9 pp 3843-3853, 1997.
- [19] Interfaces In Oriented Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) Eutectics, L. Mazerolles, D. Michel, and R. Portier. J. Am. Ceram. Soc., 69[3] 252-55 (1986).
- [20] Hardening in Creep of Alumina by Zirconium Segregation at the Grain Boundary., Fumihiko Wakai, Takayuki Nagano and Takeo Iga J. Am. Ceram. Soc., 80[9] 2361-66 (1997).

- [21] Differentiation between Pseudocubic and Cubic Phases in Y-ZrO₂ using Rietveld Analysis. F. Sanchez-Bajo, Isidro Cachadiña, et. J. Am. Ceram. Soc. 80[1] 232-36(1997).
- [22] Mechanical Properties of Sinter-forged Al₂O₃-ZrO₂ ceramics., J. Kishino, A. Nishiyama. J. Of Mater. Sc. 31 (1996), pp. 4991-4995.
- [23] F. F. Lange, J. Mater Sci 17 (1982) 247.
- [24] K. Tzucuma, K. Ueda and Shimada, J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) C4.
- [25] S. Hori, M. Yoshimura and S. Somira, ibid. 69 (1986) 169.
- [26] D. W. Shin, K. K. Orr and H. Shubert, ibid 73 (1990) 1181.
- [27] Introducción a la metalurgia física. Avner, segunda Edición.
- [28] X Ray Diffraction Residual Stress Techniques, Paul S. Prevery, Lambda Research, Inc.
- [29] Steeds 198, Weicknmeier 199, Akase 1998, Saunders 1996.
- [30] Electron Diffraction Techniques Vol. 1 Edited by John M. Cowley, IUCr.
- [31] Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science, II Diffraction, David B. Williams.
- [32] The Rietveld Method, Edited by R. A. Young. Published in the United States by Oxford University Press, 1993.
- [33] Short Reference Guide of the Program Full prof, version 3.5 dec 97 Juan Rodriguez Carvajal, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS).

[34] Apuntes de Cristalografía y Difracción, L. Fuentes CIMAV.

[35] International Center for Diffraction Data. 1996

[36] Inorganic Crystal Structure Database ICSD 2000/1

[37] Crystal Structure of Wyckoff.

Apéndice

$R\bar{3}c$

D_{3d}^6

$\bar{3}m$

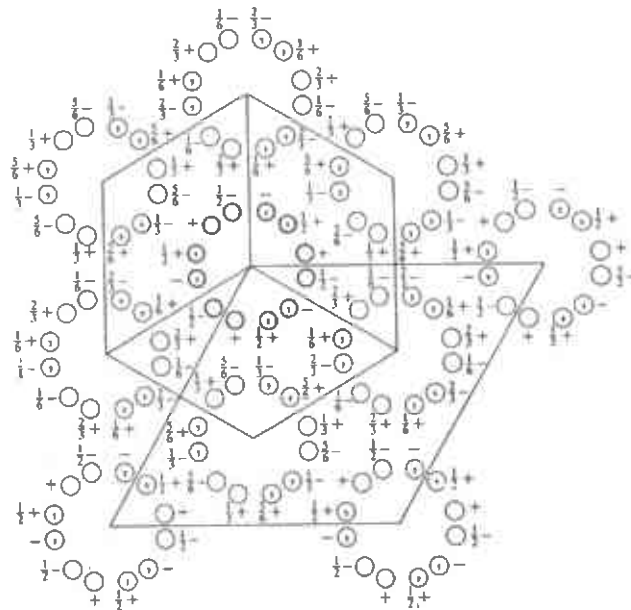
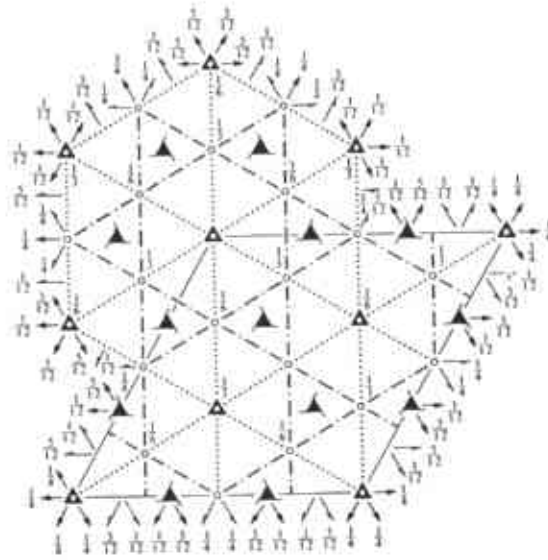
Trigonal

No. 167

$R\bar{3}2/c$

Patterson symmetry $R\bar{3}m$

HEXAGONAL AXES



Origin at centre ($\bar{3}$) at $\bar{3}c$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$; $0 \leq y \leq \frac{1}{2}$; $0 \leq z \leq \frac{1}{2}$; $x \leq (1+y)/2$; $y \leq \min(1-x, (1+x)/2)$

Vertices $0,0,0$ $\frac{1}{2},0,0$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},0$ $\frac{1}{3},\frac{2}{3},0$ $0,\frac{1}{2},0$
 $0,0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ $\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}$ $\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2}$ $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

CONTINUED

No. 167

$R\bar{3}c$

Symmetry operations

For (0,0,0)+ set

- | | | |
|--------------------------|---|---|
| (1) 1 | (2) 3 ⁺ 0,0,z | (3) 3 ⁻ 0,0,z |
| (4) 2 x,x, $\frac{1}{2}$ | (5) 2 x,0, $\frac{1}{2}$ | (6) 2 0,y, $\frac{1}{2}$ |
| (7) $\bar{1}$ 0,0,0 | (8) $\bar{3}$ ⁺ 0,0,z; 0,0,0 | (9) $\bar{3}$ ⁻ 0,0,z; 0,0,0 |
| (10) c x,x,z | (11) c x,2x,z | (12) c 2x,x,z |

For ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$)+ set

- | | | |
|---|---|---|
| (1) $\bar{1}$ ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) | (2) 3 ⁺ (0,0, $\frac{1}{2}$) $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$ | (3) 3 ⁻ (0,0, $\frac{1}{2}$) $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$ |
| (4) 2($\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$) x,x- $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (5) 2($\frac{1}{2},0,0$) x, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (6) 2 $\frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$ |
| (7) $\bar{1}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (8) $\bar{3}$ ⁺ $\frac{1}{2},-\frac{1}{2},z; \frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (9) $\bar{3}$ ⁻ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z; \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ |
| (10) g($\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x+ $\frac{1}{2},x,z$ | (11) g($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x,2x- $\frac{1}{2},z$ | (12) g($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) 2x,x,z |

For ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$)+ set

- | | | |
|---|---|---|
| (1) $\bar{1}$ ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) | (2) 3 ⁺ (0,0, $\frac{1}{2}$) 0, $\frac{1}{2},z$ | (3) 3 ⁻ (0,0, $\frac{1}{2}$) $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$ |
| (4) 2($\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$) x,x+ $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (5) 2 x, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (6) 2(0, $\frac{1}{2},0$) $\frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$ |
| (7) $\bar{1}$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (8) $\bar{3}$ ⁺ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z; \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (9) $\bar{3}$ ⁻ $-\frac{1}{2},\frac{1}{2},z; -\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ |
| (10) g($-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x+ $\frac{1}{2},x,z$ | (11) g($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x,2x,z | (12) g($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) 2x- $\frac{1}{2},x,z$ |

Generators selected (1); $\bar{1}$ (1,0,0); $\bar{1}$ (0,1,0); $\bar{1}$ (0,0,1); $\bar{1}$ ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$); (2); (4); (7)

Positions

Multiplicity.
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates
(0,0,0)+ ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$)+ ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$)+

- | | | | | | |
|----|---|---|--------------------------------------|--|---|
| 36 | f | 1 | (1) x,y,z | (2) $\bar{y},x-y,z$ | (3) $\bar{x}+y,\bar{x},z$ |
| | | | (4) y,x, $\bar{z}+\frac{1}{2}$ | (5) x-y, $\bar{y},\bar{z}+\frac{1}{2}$ | (6) $\bar{x},\bar{x}+y,\bar{z}+\frac{1}{2}$ |
| | | | (7) \bar{x},\bar{y},\bar{z} | (8) y, $\bar{x}+y,\bar{z}$ | (9) x-y,x, \bar{z} |
| | | | (10) $\bar{y},\bar{x},z+\frac{1}{2}$ | (11) $\bar{x}+y,y,z+\frac{1}{2}$ | (12) x,x-y,z+\frac{1}{2} |

Reflection conditions

General:

- $hkil : -h+k+l = 3n$
 $hki0 : -h+k = 3n$
 $hh2hl : l = 3n$
 $h\bar{h}0l : h+l = 3n, l = 2n$
 $000l : l = 6n$
 $h\bar{h}00 : h = 3n$

Special: as above, plus

no extra conditions

$hkil : l = 2n$

$hkil : l = 2n$

$hkil : l = 2n$

$hkil : l = 2n$

- | | | | | | | | | |
|----|---|-------------|--------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 18 | e | .2 | x,0, $\frac{1}{2}$ | 0,x, $\frac{1}{2}$ | $\bar{x},x,\frac{1}{2}$ | $\bar{x},0,\frac{1}{2}$ | 0, $\bar{x},\frac{1}{2}$ | x,x, $\frac{1}{2}$ |
| 18 | d | $\bar{1}$ | $\frac{1}{2},0,0$ | 0, $\frac{1}{2},0$ | $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ | 0, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ |
| 12 | c | 3. | 0,0,z | 0,0, $\bar{z}+\frac{1}{2}$ | 0,0, \bar{z} | 0,0,z+ $\frac{1}{2}$ | | |
| 6 | b | $\bar{3}$. | 0,0,0 | 0,0, $\frac{1}{2}$ | | | | |
| 6 | a | 32 | 0,0, $\frac{1}{2}$ | 0,0, $\frac{1}{2}$ | | | | |

Symmetry of special projections

Along [001] $p6mm$

$a' = \frac{1}{2}(2a+b)$ $b' = \frac{1}{2}(-a+b)$

Origin at 0,0,z

Along [100] $p2$

$a' = \frac{1}{2}(2a+4b+c)$ $b' = \frac{1}{2}(-a-2b+c)$

Origin at x,0,0

Along [210] $p2gm$

$a' = \frac{1}{2}b$ $b' = \frac{1}{2}c$

Origin at x, $\frac{1}{2}$ x,0

$R\bar{3}c$

No. 167

CONTINUED

HEXAGONAL AXES

Maximal non-isomorphic subgroups

| | | |
|------------|--------------------------|--|
| I | $[2]R\bar{3}2$ | (1, 2; 3; 4; 5; 6)+ |
| | $[2]R\bar{3}1(R\bar{3})$ | (1; 2; 3; 7; 8; 9)+ |
| | $[2]R\bar{3}c$ | (1; 2; 3; 10; 11; 12)+ |
| | $[3]R12/c(C2/c)$ | (1; 4; 7; 10)+ |
| | $[3]R12/c(C2/c)$ | (1; 5; 7; 11)+ |
| | $[3]R12/c(C2/c)$ | (1; 6; 7; 12)+ |
| IIa | $[3]P\bar{3}c1$ | 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12 |
| | $[3]P\bar{3}c1$ | 1; 2; 3; 10; 11; 12; (4; 5; 6; 7; 8; 9)+ $\{\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\}$ |
| | $[3]P\bar{3}c1$ | 1; 2; 3; 10; 11; 12; (4; 5; 6; 7; 8; 9)+ $\{\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}\}$ |
| IIb | none | |

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc $\{5\}R\bar{3}c(a' = -a, b' = -b, c' = 5c); \{4\}R\bar{3}c(a' = -2a, b' = -2b)$

Minimal non-isomorphic supergroups

| | |
|-----------|---|
| I | $[4]Pn\bar{3}n; [4]Pm\bar{3}n; [4]Fm\bar{3}c; [4]Fd\bar{3}c; [4]Ia\bar{3}d$ |
| II | $[2]R\bar{3}m(a' = -a, b' = -b, 2c' = c); [3]P\bar{3}1c(3a' = 2a + b, 3b' = -a + b, 3c' = c)$ |

RHOMBOHEDRAL AXES

Maximal non-isomorphic subgroups

| | | |
|----------|--------------------------|---------------------|
| I | $[2]R\bar{3}2$ | 1; 2; 3; 4; 5; 6 |
| | $[2]R\bar{3}1(R\bar{3})$ | 1; 2; 3; 7; 8; 9 |
| | $[2]R\bar{3}c$ | 1; 2; 3; 10; 11; 12 |
| | $[3]R12/c(C2/c)$ | 1; 4; 7; 10 |
| | $[3]R12/c(C2/c)$ | 1; 5; 7; 11 |
| | $[3]R12/c(C2/c)$ | 1; 6; 7; 12 |

IIa none

IIb $[3]P\bar{3}c1(a' = a - b, b' = b - c, c' = a + b + c)$

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc $\{5\}R\bar{3}c(a' = a + 2b + 2c, b' = 2a + b + 2c, c' = 2a + 2b + c); \{4\}R\bar{3}c(a' = -a + b + c, b' = a - b + c, c' = a + b - c)$

Minimal non-isomorphic supergroups

| | |
|-----------|---|
| I | $[4]Pn\bar{3}n; [4]Pm\bar{3}n; [4]Fm\bar{3}c; [4]Fd\bar{3}c; [4]Ia\bar{3}d$ |
| II | $[2]R\bar{3}m(2a' = -a + b + c, 2b' = a - b + c, 2c' = a + b - c); [3]P\bar{3}1c(3a' = 2a - b - c, 3b' = -a + 2b - c, 3c' = a + b + c)$ |

Trigonal

$\bar{3}m$

D_{3d}^6

$R\bar{3}c$

Patterson symmetry $R\bar{3}m$

$R\bar{3}2/c$

No. 167

RHOMBOHEDRAL AXES
(For drawings see hexagonal axes)

Origin at centre ($\bar{3}$) at $\bar{3}c$

Asymmetric unit $\frac{1}{2} \leq x \leq \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \leq y \leq \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \leq z \leq \frac{1}{2}; y \leq x; z \leq \min(y, \frac{1}{2}-x)$

Vertices $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Symmetry operations

- | | | |
|---|---|---|
| (1) 1 | (2) 3^+ x,x,x | (3) 3^- x,x,x |
| (4) 2 x, $\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (5) 2 $\frac{1}{2},y,\bar{y}+\frac{1}{2}$ | (6) 2 $\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{2},x$ |
| (7) $\bar{1}$ 0,0,0 | (8) $\bar{3}^+$ x,x,x; 0,0,0 | (9) $\bar{3}^-$ x,x,x; 0,0,0 |
| (10) $n(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ x,x,z | (11) $n(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ x,y,y | (12) $n(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ x,y,x |

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (4); (7)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

- | | | | |
|--------|---|---|---|
| 12 f 1 | (1) x,y,z | (2) z,x,y | (3) y,z,x |
| | (4) $\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ | (5) $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2}$ | (6) $\bar{z}+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2}$ |
| | (7) \bar{x},\bar{y},\bar{z} | (8) \bar{z},\bar{x},\bar{y} | (9) \bar{y},\bar{z},\bar{x} |
| | (10) $y+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}$ | (11) $x+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2}$ | (12) $z+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$ |

Reflection conditions

General:

$hkl: l = 2n$
 $hhh: h = 2n$

Special. as above, plus

no extra conditions

$hkl: h+k+l = 2n$

$hkl: h+k+l = 2n$

$hkl: h+k+l = 2n$

$hkl: h+k+l = 2n$

- | | | | |
|---------------|---|---|-------------------------------------|
| 6 e .2 | x, $\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2},x,\bar{x}+\frac{1}{2}$ | $\bar{x}+\frac{1}{2},\frac{1}{2},x$ |
| | $\bar{x},x+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2},\bar{x},x+\frac{1}{2}$ | $x+\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{x}$ |
| 6 d $\bar{1}$ | $\frac{1}{2},0,0$ | $0,\frac{1}{2},0$ | $0,0,\frac{1}{2}$ |
| | $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$ | $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$ |
| 4 c 3 | x,x,x | $\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{x}+\frac{1}{2}$ | \bar{x},\bar{x},\bar{x} |
| | $x+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2},x+\frac{1}{2}$ | | |
| 2 b $\bar{3}$ | 0,0,0 | $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | |
| 2 a 32 | $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | |

Symmetry of special projections

Along [111] $p6m$

$a' = \frac{1}{2}(2a-b-c)$ $b' = \frac{1}{2}(-a+2b-c)$

Origin at x,x,x

Along $[1\bar{1}0]$ $p2$

$a' = \frac{1}{2}(a+b-2c)$ $b' = \frac{1}{2}c$

Origin at x, \bar{x} ,0

Along $[2\bar{1}\bar{1}]$ $p2gm$

$a' = \frac{1}{2}(b-c)$ $b' = \frac{1}{2}(a+b+c)$

Origin at $2x,\bar{x},\bar{x}$

(Continued on preceding page)

Fm* 3 *m

***O*_h**

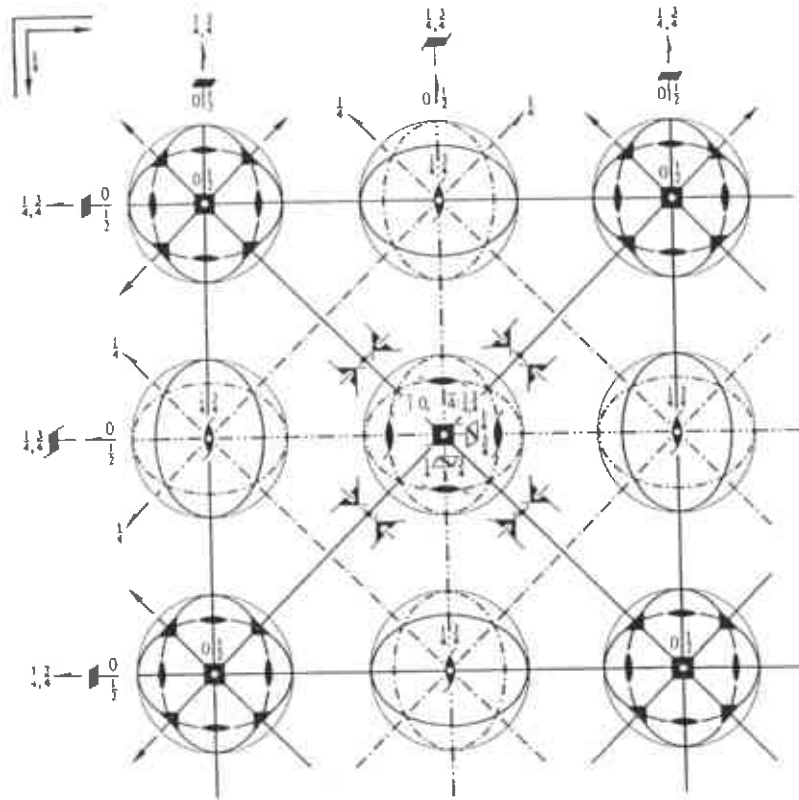
m* 3 *m

Cubic

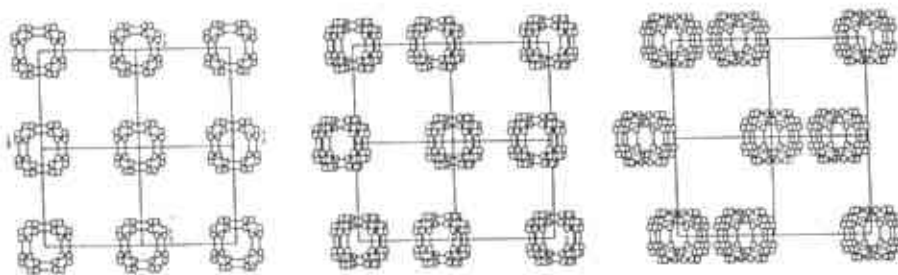
No. 225

F* 4/*m* 3̄ 2/*m

Patterson symmetry ***Fm* 3̄ *m***



Upper left quadrant only



Origin at centre (***m* 3̄ *m***)

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}; y \leq \min(x, \frac{1}{2}-x); z \leq y$

Vertices $0,0,0 \quad \frac{1}{2},0,0 \quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},0 \quad \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

Symmetry operations
(given on page 681)

CONTINUED

No. 225

$Fm\bar{3}m$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$; $t(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$; (2); (3); (5); (13); (25)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter
Site symmetry

Coordinates

(0,0,0)+ (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)+ (1,0,1)+ (1, $\frac{1}{2}$,0)+

Reflection conditions

h,k,l permutable

General:

$hkl : h+k, h+l, k+l = 2n$

$OkI : k, l = 2n$

$hhl : h+l = 2n$

$h00 : h = 2n$

| | | | | | | |
|-----|-----|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| 192 | I | 1 | (1) x, y, z | (2) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ | (3) \bar{x}, y, \bar{z} | (4) x, \bar{y}, \bar{z} |
| | | | (5) z, x, y | (6) z, \bar{x}, \bar{y} | (7) \bar{z}, \bar{x}, y | (8) \bar{z}, x, \bar{y} |
| | | | (9) y, z, x | (10) \bar{y}, z, \bar{x} | (11) y, \bar{z}, \bar{x} | (12) \bar{y}, z, x |
| | | | (13) y, x, \bar{z} | (14) $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$ | (15) y, \bar{x}, z | (16) \bar{y}, x, z |
| | | | (17) x, z, \bar{y} | (18) \bar{x}, z, \bar{y} | (19) x, \bar{z}, \bar{y} | (20) x, z, y |
| | | | (21) z, y, \bar{x} | (22) z, \bar{y}, \bar{x} | (23) \bar{z}, y, \bar{x} | (24) $\bar{z}, \bar{y}, \bar{x}$ |
| | | | (25) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ | (26) x, y, \bar{z} | (27) x, \bar{y}, z | (28) \bar{x}, y, z |
| | | | (29) $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}$ | (30) \bar{z}, x, y | (31) z, x, \bar{y} | (32) z, \bar{x}, y |
| | | | (33) $\bar{y}, \bar{z}, \bar{x}$ | (34) y, \bar{z}, \bar{x} | (35) \bar{y}, z, x | (36) y, z, \bar{x} |
| | | | (37) \bar{y}, \bar{x}, z | (38) y, x, z | (39) \bar{y}, x, \bar{z} | (40) y, \bar{x}, \bar{z} |
| | | | (41) \bar{x}, \bar{z}, y | (42) x, \bar{z}, \bar{y} | (43) x, z, y | (44) \bar{x}, z, \bar{y} |
| | | | (45) $\bar{z}, \bar{y}, \bar{x}$ | (46) \bar{z}, y, \bar{x} | (47) z, \bar{y}, \bar{x} | (48) z, y, \bar{x} |

Special: as above, plus

| | | | | | | | | |
|----|-----|---------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 96 | k | $. . m$ | x, x, z | \bar{x}, \bar{x}, z | \bar{x}, x, \bar{z} | x, \bar{x}, \bar{z} | z, x, x | z, \bar{x}, \bar{x} |
| | | | \bar{z}, \bar{x}, x | \bar{z}, x, \bar{x} | x, z, x | \bar{x}, z, \bar{x} | x, \bar{z}, \bar{x} | \bar{x}, \bar{z}, x |
| | | | x, x, \bar{z} | $\bar{x}, \bar{x}, \bar{z}$ | x, \bar{x}, z | \bar{x}, x, z | x, z, \bar{x} | \bar{x}, z, x |
| | | | $\bar{z}, \bar{z}, \bar{x}$ | x, \bar{z}, x | z, x, \bar{x} | z, \bar{x}, x | \bar{z}, x, x | $\bar{z}, \bar{x}, \bar{x}$ |

no extra conditions

| | | | | | | | | |
|----|-----|---------|-----------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| 96 | j | $m . .$ | $0, y, z$ | $0, \bar{y}, z$ | $0, y, \bar{z}$ | $0, \bar{y}, \bar{z}$ | $z, 0, y$ | $z, 0, \bar{y}$ |
| | | | $\bar{z}, 0, y$ | $\bar{z}, 0, \bar{y}$ | $y, z, 0$ | $\bar{y}, z, 0$ | $y, \bar{z}, 0$ | $\bar{y}, \bar{z}, 0$ |
| | | | $y, 0, \bar{z}$ | $\bar{y}, 0, \bar{z}$ | $y, 0, z$ | $\bar{y}, 0, z$ | $0, z, \bar{y}$ | $0, z, y$ |
| | | | $0, \bar{z}, \bar{y}$ | $0, \bar{z}, y$ | $z, y, 0$ | $z, \bar{y}, 0$ | $z, y, 0$ | $z, \bar{y}, 0$ |

no extra conditions

| | | | | | | | | |
|----|-----|-----------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| 48 | i | $m . m 2$ | $\frac{1}{2}, y, y$ | $\frac{1}{2}, \bar{y}, y$ | $\frac{1}{2}, y, \bar{y}$ | $\frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{y}$ | $y, \frac{1}{2}, y$ | $y, \frac{1}{2}, \bar{y}$ |
| | | | $\bar{y}, \frac{1}{2}, y$ | $\bar{y}, \frac{1}{2}, \bar{y}$ | $y, y, \frac{1}{2}$ | $\bar{y}, y, \frac{1}{2}$ | $y, \bar{y}, \frac{1}{2}$ | $\bar{y}, \bar{y}, \frac{1}{2}$ |

no extra conditions

| | | | | | | | | |
|----|-----|-----------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| 48 | h | $m . m 2$ | $0, y, y$ | $0, \bar{y}, y$ | $0, y, \bar{y}$ | $0, \bar{y}, \bar{y}$ | $y, 0, y$ | $y, 0, \bar{y}$ |
| | | | $\bar{y}, 0, y$ | $\bar{y}, 0, \bar{y}$ | $y, y, 0$ | $\bar{y}, y, 0$ | $y, \bar{y}, 0$ | $\bar{y}, \bar{y}, 0$ |

no extra conditions

| | | | | | | | | |
|----|-----|-----------|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 48 | g | $2 . m m$ | $x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $\bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, x, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \bar{x}, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, x$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{x}$ |
| | | | $\frac{1}{2}, x, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \bar{x}, \frac{1}{2}$ | $x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $\bar{x}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{x}$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, x$ |

$hkl : h = 2n$

| | | | | | | |
|----|-----|--------|-----------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 32 | f | $. 3m$ | x, x, x | \bar{x}, \bar{x}, x | \bar{x}, x, \bar{x} | x, \bar{x}, \bar{x} |
| | | | x, x, \bar{x} | $\bar{x}, \bar{x}, \bar{x}$ | x, \bar{x}, x | \bar{x}, x, \bar{x} |

no extra conditions

| | | | | | | | | |
|----|-----|----------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|
| 24 | e | $4m . m$ | $x, 0, 0$ | $\bar{x}, 0, 0$ | $0, x, 0$ | $0, \bar{x}, 0$ | $0, 0, x$ | $0, 0, \bar{x}$ |
|----|-----|----------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|

no extra conditions

| | | | | | | | | |
|----|-----|-----------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 24 | d | $m . m m$ | $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ |
|----|-----|-----------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|

$hkl : h = 2n$

| | | | | |
|---|-----|--------------|---|---|
| 8 | c | $\bar{4} 3m$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ |
|---|-----|--------------|---|---|

$hkl : h = 2n$

| | | | |
|---|-----|--------------|---|
| 4 | t | $m \bar{3}m$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ |
|---|-----|--------------|---|

no extra conditions

| | | | |
|---|-----|--------------|-----------|
| 4 | a | $m \bar{3}m$ | $0, 0, 0$ |
|---|-----|--------------|-----------|

no extra conditions

Symmetry of special projections

Along [001] $p 4mm$
 $a' = \frac{1}{2}a$ $b' = \frac{1}{2}b$
 Origin at $0, 0, z$

Along [111] $p 6mm$
 $a' = \frac{1}{3}(2a-b-c)$ $b' = \frac{1}{3}(-a+2b-c)$
 Origin at x, x, x

Along [110] $c 2mm$
 $a' = \frac{1}{2}(-a+b)$ $b' = c$
 Origin at $x, x, 0$

$Fm\bar{3}m$

No. 225

CONTINUED

Maximal non-isomorphic subgroups

| | | |
|------------|-------------------------------------|---|
| I | [3] $F4/m\bar{1}2/m(I4/mmm)$ | (1; 2; 3; 4; 13; 14; 15; 16; 25; 26; 27; 28; 37; 38; 39; 40)+ |
| | [3] $F4/m\bar{1}2/m(I4/mmm)$ | (1; 2; 3; 4; 17; 18; 19; 20; 25; 26; 27; 28; 41; 42; 43; 44)+ |
| | [3] $F4/m\bar{1}2/m(I4/mmm)$ | (1; 2; 3; 4; 21; 22; 23; 24; 25; 26; 27; 28; 45; 46; 47; 48)+ |
| | [4] $F\bar{1}\bar{3}2/m(R\bar{3}m)$ | (1; 5; 9; 14; 19; 24; 25; 29; 33; 38; 43; 48)+ |
| | [4] $F\bar{1}\bar{3}2/m(R\bar{3}m)$ | (1; 6; 12; 13; 18; 24; 25; 30; 36; 37; 42; 48)+ |
| | [4] $F\bar{1}\bar{3}2/m(R\bar{3}m)$ | (1; 7; 10; 13; 19; 22; 25; 31; 34; 37; 43; 46)+ |
| | [4] $F\bar{1}\bar{3}2/m(R\bar{3}m)$ | (1; 8; 11; 14; 18; 22; 25; 32; 35; 38; 42; 46)+ |
| | [2] $Fm\bar{3}1(Fm\bar{3})$ | (1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 25; 26; 27; 28; 29; 30; 31; 32; 33; 34; 35; 36)+ |
| | [2] $F432$ | (1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16; 17; 18; 19; 20; 21; 22; 23; 24)+ |
| | [2] $F\bar{4}3m$ | (1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 37; 38; 39; 40; 41; 42; 43; 44; 45; 46; 47; 48)+ |
| IIa | [4] $Pm\bar{3}m$ | 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16; 17; 18; 19; 20; 21; 22; 23; 24; 25; 26; 27; 28; 29; 30; 31; 32; 33; 34; 35; 36; 37; 38; 39; 40; 41; 42; 43; 44; 45; 46; 47; 48 |
| | [4] $Pm\bar{3}m$ | 1; 2; 3; 4; 13; 14; 15; 16; 25; 26; 27; 28; 37; 38; 39; 40; (9; 10; 11; 12; 17; 18; 19; 20; 33; 34; 35; 36; 41; 42; 43; 44)+(0,1,1); (5; 6; 7; 8; 21; 22; 23; 24; 29; 30; 31; 32; 45; 46; 47; 48)+(1,0,1) |
| | [4] $Pm\bar{3}m$ | 1; 2; 3; 4; 17; 18; 19; 20; 25; 26; 27; 28; 41; 42; 43; 44; (9; 10; 11; 12; 21; 22; 23; 24; 33; 34; 35; 36; 45; 46; 47; 48)+(1,0,1); (5; 6; 7; 8; 13; 14; 15; 16; 29; 30; 31; 32; 37; 38; 39; 40)+(1,1,0) |
| | [4] $Pm\bar{3}m$ | 1; 2; 3; 4; 21; 22; 23; 24; 25; 26; 27; 28; 45; 46; 47; 48; (5; 6; 7; 8; 17; 18; 19; 20; 29; 30; 31; 32; 41; 42; 43; 44)+(0,1,1); (9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16; 33; 34; 35; 36; 37; 38; 39; 40)+(1,1,0) |
| | [4] $Pn\bar{3}m$ | 1; 5; 9; 14; 19; 24; 25; 29; 33; 38; 43; 48; (4; 6; 11; 16; 18; 23; 28; 30; 35; 40; 42; 47)+(0,1,1); (3; 8; 10; 15; 20; 22; 27; 32; 34; 39; 44; 46)+(1,0,1); (2; 7; 12; 13; 17; 21; 26; 31; 36; 37; 41; 45)+(1,1,0) |
| | [4] $Pn\bar{3}m$ | 1; 6; 12; 13; 18; 24; 25; 30; 36; 37; 42; 48; (4; 5; 10; 15; 19; 23; 28; 29; 34; 39; 43; 47)+(0,1,1); (3; 7; 11; 16; 17; 22; 27; 31; 35; 40; 41; 46)+(1,0,1); (2; 8; 9; 14; 20; 21; 26; 32; 33; 38; 44; 45)+(1,1,0) |
| | [4] $Pn\bar{3}m$ | 1; 7; 10; 13; 19; 22; 25; 31; 34; 37; 43; 46; (4; 8; 12; 15; 18; 21; 28; 32; 36; 39; 42; 45)+(0,1,1); (3; 6; 9; 16; 20; 24; 27; 30; 33; 40; 44; 48)+(1,0,1); (2; 5; 11; 14; 17; 23; 26; 29; 35; 38; 41; 47)+(1,1,0) |
| | [4] $Pn\bar{3}m$ | 1; 8; 11; 14; 18; 22; 25; 32; 35; 38; 42; 46; (4; 7; 9; 16; 19; 21; 28; 31; 33; 40; 43; 45)+(0,1,1); (3; 5; 12; 15; 17; 24; 27; 29; 36; 39; 41; 48)+(1,0,1); (2; 6; 10; 13; 20; 23; 26; 30; 34; 37; 44; 47)+(1,1,0) |

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [27] $Fm\bar{3}m(a' = 3a, b' = 3b, c' = 3c)$

Minimal non-isomorphic supergroups

I none

II [2] $Pm\bar{3}m(2a' = a, 2b' = b, 2c' = c)$

CONTINUED
(from page 678)

Symmetry operations

For (0,0,0)+ set

- | | | | |
|----------------------------------|--|--|---|
| (1) 1 | (2) 2 0,0,z | (3) 2 0,y,0 | (4) 2 x,0,0 |
| (5) 3 ⁺ x,x,x | (6) 3 ⁺ \bar{x},x,\bar{x} | (7) 3 ⁺ x, \bar{x},\bar{x} | (8) 3 ⁺ \bar{x},\bar{x},x |
| (9) 3 ⁻ x,x,x | (10) 3 ⁻ x, \bar{x},\bar{x} | (11) 3 ⁻ \bar{x},\bar{x},x | (12) 3 ⁻ x,x, \bar{x} |
| (13) 2 x,x,0 | (14) 2 x, $\bar{x},0$ | (15) 4 0,0,z | (16) 4 ⁺ 0,0,z |
| (17) 4 ⁻ x,0,0 | (18) 2 0,y,y | (19) 2 0,y, \bar{y} | (20) 4 ⁺ x,0,0 |
| (21) 4 ⁺ 0,y,0 | (22) 2 x,0,x | (23) 4 ⁻ 0,y,0 | (24) 2 $\bar{x},0,x$ |
| (25) $\bar{1}$ 0,0,0 | (26) m x,y,0 | (27) m x,0,z | (28) m 0,y,z |
| (29) $\bar{3}^+$ x,x,x; 0,0,0 | (30) $\bar{3}^+$ $\bar{x},x,\bar{x}; 0,0,0$ | (31) $\bar{3}^+$ x, $\bar{x},\bar{x}; 0,0,0$ | (32) $\bar{3}^+$ $\bar{x},\bar{x},x; 0,0,0$ |
| (33) $\bar{3}^-$ x,x,x; 0,0,0 | (34) $\bar{3}^-$ x, $\bar{x},\bar{x}; 0,0,0$ | (35) $\bar{3}^-$ $\bar{x},\bar{x},x; 0,0,0$ | (36) $\bar{3}^-$ $\bar{x},x,\bar{x}; 0,0,0$ |
| (37) m x, \bar{x},z | (38) m x,x,z | (39) 4 ⁻ 0,0,z; 0,0,0 | (40) 4 ⁺ 0,0,z; 0,0,0 |
| (41) 4 ⁻ x,0,0; 0,0,0 | (42) m x,y, \bar{y} | (43) m x,y,y | (44) 4 ⁺ x,0,0; 0,0,0 |
| (45) 4 ⁺ 0,y,0; 0,0,0 | (46) m \bar{x},y,x | (47) 4 ⁻ 0,y,0; 0,0,0 | (48) m x,y,x |

For (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)+ set

- | | | | |
|--|---|--|--|
| (1) $i(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ | (2) 2(0,0, $\frac{1}{2}$) 0, $\frac{1}{2}$,z | (3) 2(0, $\frac{1}{2}$,0) 0,y, $\frac{1}{2}$ | (4) 2 x, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ |
| (5) 3 ⁺ ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x- $\frac{1}{2}$,x- $\frac{1}{2}$,x | (6) 3 ⁺ \bar{x} ,x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} | (7) 3 ⁺ (- $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} - $\frac{1}{2}$, \bar{x} | (8) 3 ⁺ \bar{x} , \bar{x} + $\frac{1}{2}$,x |
| (9) 3 ⁻ ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x- $\frac{1}{2}$,x+ $\frac{1}{2}$,x | (10) 3 ⁻ (- $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} + $\frac{1}{2}$, \bar{x} | (11) 3 ⁻ \bar{x} + $\frac{1}{2}$, \bar{x} + $\frac{1}{2}$,x | (12) 3 ⁻ \bar{x} - $\frac{1}{2}$,x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} |
| (13) 2($\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$) x,x+ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ | (14) 2(- $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$) x, \bar{x} + $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ | (15) 4 ⁺ (0,0, $\frac{1}{2}$) $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,z | (16) 4 ⁺ (0,0, $\frac{1}{2}$) - $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,z |
| (17) 4 ⁻ x, $\frac{1}{2}$,0 | (18) 2(0, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) 0,y,y | (19) 2 0,y+ $\frac{1}{2}$, \bar{y} | (20) 4 ⁺ x,0, $\frac{1}{2}$ |
| (21) 4 ⁺ (0, $\frac{1}{2}$,0) $\frac{1}{2}$,y, $\frac{1}{2}$ | (22) 2($\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$) x- $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,x | (23) 4 ⁺ (0, $\frac{1}{2}$,0) - $\frac{1}{2}$,y, $\frac{1}{2}$ | (24) 2(- $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$) \bar{x} + $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,x |
| (25) $\bar{1}$ 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ | (26) b x,y, $\frac{1}{2}$ | (27) c x, $\frac{1}{2}$,z | (28) m(0, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) 0,y,z |
| (29) $\bar{3}^+$ x- $\frac{1}{2}$,x+ $\frac{1}{2}$,x; 0, $\frac{1}{2}$,0 | (30) $\bar{3}^+$ \bar{x} - $\frac{1}{2}$,x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} ; - $\frac{1}{2}$,0, $\frac{1}{2}$ | (31) $\bar{3}^+$ x, \bar{x} + $\frac{1}{2}$, \bar{x} ; 0, $\frac{1}{2}$,0 | (32) $\bar{3}^+$ \bar{x} + $\frac{1}{2}$, \bar{x} + $\frac{1}{2}$,x; $\frac{1}{2}$,0, $\frac{1}{2}$ |
| (33) $\bar{3}^-$ x- $\frac{1}{2}$,x- $\frac{1}{2}$,x; 0,0, $\frac{1}{2}$ | (34) $\bar{3}^-$ x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} - $\frac{1}{2}$, \bar{x} ; 0,0, $\frac{1}{2}$ | (35) $\bar{3}^-$ \bar{x} - $\frac{1}{2}$, \bar{x} + $\frac{1}{2}$, \bar{x} ; - $\frac{1}{2}$,0, $\frac{1}{2}$ | (36) $\bar{3}^-$ \bar{x} + $\frac{1}{2}$,x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} ; $\frac{1}{2}$,0, $\frac{1}{2}$ |
| (37) g(- $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} ,z | (38) g($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x- $\frac{1}{2}$,x,z | (39) 4 ⁻ - $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,z; - $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,z | (40) 4 ⁻ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,z; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,z |
| (41) 4 ⁻ x,0, $\frac{1}{2}$; 0,0, $\frac{1}{2}$ | (42) m x,y+ $\frac{1}{2}$, \bar{y} | (43) g(0, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x,y,y | (44) 4 ⁺ x, $\frac{1}{2}$,0; 0, $\frac{1}{2}$,0 |
| (45) 4 ⁺ - $\frac{1}{2}$,y, $\frac{1}{2}$; - $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,z | (46) g(- $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x+ $\frac{1}{2}$,y, \bar{x} | (47) 4 ⁻ $\frac{1}{2}$,y, $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,z | (48) g($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x- $\frac{1}{2}$,y,x |

For ($\frac{1}{2}$,0, $\frac{1}{2}$)+ set

- | | | | |
|--|---|---|--|
| (1) $i(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ | (2) 2(0,0, $\frac{1}{2}$) $\frac{1}{2}$,0,z | (3) 2 $\frac{1}{2}$,y, $\frac{1}{2}$ | (4) 2($\frac{1}{2}$,0,0) x,0, $\frac{1}{2}$ |
| (5) 3 ⁺ ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x+ $\frac{1}{2}$,x- $\frac{1}{2}$,x | (6) 3 ⁺ ($\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) \bar{x} + $\frac{1}{2}$,x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} | (7) 3 ⁺ x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} - $\frac{1}{2}$, \bar{x} | (8) 3 ⁺ \bar{x} + $\frac{1}{2}$, \bar{x} + $\frac{1}{2}$,x |
| (9) 3 ⁻ ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x- $\frac{1}{2}$,x- $\frac{1}{2}$,x | (10) 3 ⁻ x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} , \bar{x} | (11) 3 ⁻ \bar{x} + $\frac{1}{2}$, \bar{x} ,x | (12) 3 ⁻ ($\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) \bar{x} - $\frac{1}{2}$,x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} |
| (13) 2($\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$) x,x- $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ | (14) 2($\frac{1}{2},-\frac{1}{2},0$) x, \bar{x} + $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ | (15) 4 ⁺ (0,0, $\frac{1}{2}$) $\frac{1}{2}$,- $\frac{1}{2}$,z | (16) 4 ⁺ (0,0, $\frac{1}{2}$) $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,z |
| (17) 4 ⁺ ($\frac{1}{2}$,0,0) x, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ | (18) 2(0, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) $\frac{1}{2}$,y- $\frac{1}{2}$,y | (19) 2(0,- $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) $\frac{1}{2}$,y+ $\frac{1}{2}$, \bar{y} | (20) 4 ⁺ ($\frac{1}{2}$,0,0) x,- $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ |
| (21) 4 ⁻ $\frac{1}{2}$,y,0 | (22) 2($\frac{1}{2}$,0, $\frac{1}{2}$) x,0,x | (23) 4 ⁻ 0,y, $\frac{1}{2}$ | (24) 2 \bar{x} + $\frac{1}{2}$,0,x |
| (25) $\bar{1}$ $\frac{1}{2}$,0, $\frac{1}{2}$ | (26) a x,y, $\frac{1}{2}$ | (27) n($\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$) x,0,z | (28) c $\frac{1}{2}$,y,z |
| (29) $\bar{3}^+$ x- $\frac{1}{2}$,x- $\frac{1}{2}$,x; 0,0, $\frac{1}{2}$ | (30) $\bar{3}^+$ \bar{x} - $\frac{1}{2}$,x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} ; 0,0, $\frac{1}{2}$ | (31) $\bar{3}^+$ x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} + $\frac{1}{2}$, \bar{x} ; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,0 | (32) $\bar{3}^+$ \bar{x} + $\frac{1}{2}$, \bar{x} - $\frac{1}{2}$,x; $\frac{1}{2}$,- $\frac{1}{2}$,0 |
| (33) $\bar{3}^-$ x+ $\frac{1}{2}$,x,x; $\frac{1}{2}$,0,0 | (34) $\bar{3}^-$ x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} - $\frac{1}{2}$, \bar{x} ; 0,- $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ | (35) $\bar{3}^-$ \bar{x} + $\frac{1}{2}$, \bar{x} + $\frac{1}{2}$, \bar{x} ; 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ | (36) $\bar{3}^-$ \bar{x} + $\frac{1}{2}$,x, \bar{x} ; $\frac{1}{2}$,0,0 |
| (37) g($\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} ,z | (38) g($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x+ $\frac{1}{2}$,x,z | (39) 4 ⁻ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,z; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,z | (40) 4 ⁻ $\frac{1}{2}$,- $\frac{1}{2}$,z; $\frac{1}{2}$,- $\frac{1}{2}$,z |
| (41) 4 ⁻ x,- $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$,- $\frac{1}{2}$,z | (42) g($\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x,y+ $\frac{1}{2}$, \bar{y} | (43) g($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x,y- $\frac{1}{2}$,y | (44) 4 ⁺ x, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,z |
| (45) 4 ⁺ 0,y, $\frac{1}{2}$; 0,0, $\frac{1}{2}$ | (46) m \bar{x} + $\frac{1}{2}$,y,x | (47) 4 ⁻ $\frac{1}{2}$,y,0; $\frac{1}{2}$,0,0 | (48) g($\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$) x,y,x |

For ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,0)+ set

- | | | | |
|--|---|---|--|
| (1) $i(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ | (2) 2 $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,z | (3) 2(0, $\frac{1}{2}$,0) $\frac{1}{2}$,y,0 | (4) 2($\frac{1}{2}$,0,0) x, $\frac{1}{2}$,0 |
| (5) 3 ⁺ ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x+ $\frac{1}{2}$,x+ $\frac{1}{2}$,x | (6) 3 ⁺ \bar{x} + $\frac{1}{2}$,x, \bar{x} | (7) 3 ⁺ x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} , \bar{x} | (8) 3 ⁺ ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$) \bar{x} + $\frac{1}{2}$, \bar{x} + $\frac{1}{2}$,x |
| (9) 3 ⁻ ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x+ $\frac{1}{2}$,x+ $\frac{1}{2}$,x | (10) 3 ⁻ x, \bar{x} + $\frac{1}{2}$, \bar{x} | (11) 3 ⁻ ($\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$) \bar{x} + $\frac{1}{2}$, \bar{x} + $\frac{1}{2}$,x | (12) 3 ⁻ \bar{x} ,x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} |
| (13) 2($\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$) x,x,0 | (14) 2 x, \bar{x} + $\frac{1}{2}$,0 | (15) 4 ⁺ $\frac{1}{2}$,0,z | (16) 4 ⁺ 0, $\frac{1}{2}$,z |
| (17) 4 ⁺ ($\frac{1}{2}$,0,0) x, $\frac{1}{2}$,- $\frac{1}{2}$ | (18) 2(0, $\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) $\frac{1}{2}$,y+ $\frac{1}{2}$,y | (19) 2(0, $\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$) $\frac{1}{2}$,y+ $\frac{1}{2}$, \bar{y} | (20) 4 ⁺ ($\frac{1}{2}$,0,0) x, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ |
| (21) 4 ⁻ (0, $\frac{1}{2}$,0) $\frac{1}{2}$,y,- $\frac{1}{2}$ | (22) 2($\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$) x+ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,x | (23) 4 ⁺ (0, $\frac{1}{2}$,0) $\frac{1}{2}$,y, $\frac{1}{2}$ | (24) 2($\frac{1}{2},0,-\frac{1}{2}$) \bar{x} + $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,x |
| (25) $\bar{1}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,0 | (26) n($\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$) x,y,0 | (27) a x, $\frac{1}{2}$,z | (28) b $\frac{1}{2}$,y,z |
| (29) $\bar{3}^+$ x+ $\frac{1}{2}$,x,x; $\frac{1}{2}$,0,0 | (30) $\bar{3}^+$ \bar{x} - $\frac{1}{2}$,x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} ; 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ | (31) $\bar{3}^+$ x- $\frac{1}{2}$, \bar{x} + $\frac{1}{2}$, \bar{x} ; 0, $\frac{1}{2}$,- $\frac{1}{2}$ | (32) $\bar{3}^+$ \bar{x} + $\frac{1}{2}$, \bar{x} ,x; $\frac{1}{2}$,0,0 |
| (33) $\bar{3}^-$ x,x+ $\frac{1}{2}$,x; 0, $\frac{1}{2}$,0 | (34) $\bar{3}^-$ x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} - $\frac{1}{2}$, \bar{x} ; $\frac{1}{2}$,0, $\frac{1}{2}$ | (35) $\bar{3}^-$ \bar{x} , \bar{x} + $\frac{1}{2}$,x; 0, $\frac{1}{2}$,0 | (36) $\bar{3}^-$ \bar{x} + $\frac{1}{2}$,x- $\frac{1}{2}$, \bar{x} ; $\frac{1}{2}$,0,- $\frac{1}{2}$ |
| (37) m x+ $\frac{1}{2}$, \bar{x} ,z | (38) g($\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$) x,x,z | (39) 4 ⁻ 0, $\frac{1}{2}$,z; 0, $\frac{1}{2}$,z | (40) 4 ⁻ $\frac{1}{2}$,0,z; $\frac{1}{2}$,0,0 |
| (41) 4 ⁻ x, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,z | (42) g($\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$) -y+ $\frac{1}{2}$, \bar{y} | (43) g($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x,y+ $\frac{1}{2}$,y | (44) 4 ⁺ x, $\frac{1}{2}$,- $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,z |
| (45) 4 ⁺ $\frac{1}{2}$,y, $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,z | (46) g($\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$) x+ $\frac{1}{2}$,y, \bar{x} | (47) 4 ⁻ $\frac{1}{2}$,y,- $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$,z | (48) g($\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$) x+ $\frac{1}{2}$,y,x |

$P2_1/c$

C_{2h}^5

$2/m$

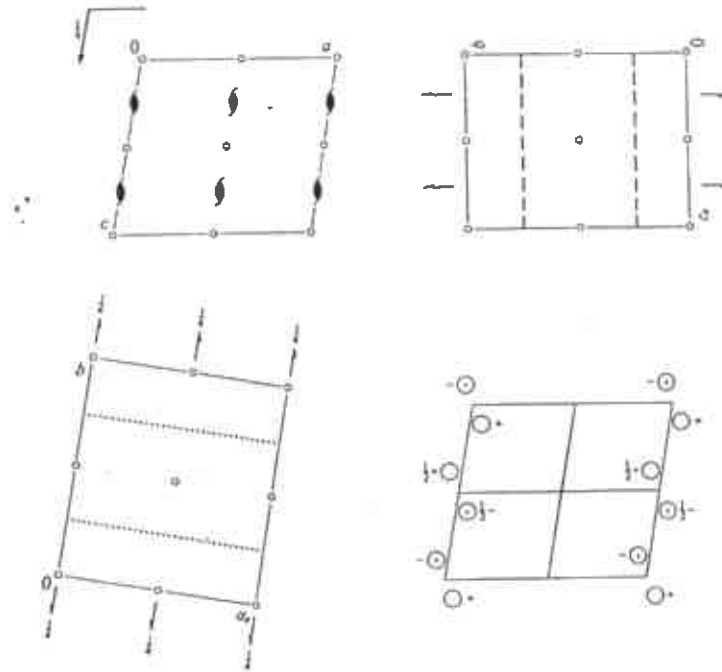
Monóclino

No. 14

$P12_1/c1$

Patterson symmetry $P12_1/m1$

UNIQUE AXIS b , CELL CHOICE 1



Origin at $\bar{1}$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

- (1) 1 (2) $2(0,1,0) 0,y,\frac{1}{2}$ (3) $\bar{1} 0,0,0$ (4) $c x,\frac{1}{2},z$

CONTINUED

No. 14

*P*2₁/*c*

Generators selected (1); *t*(1,0,0); *t*(0,1,0); *t*(0,0,1); (2); (3)

Positions

Multiplicity
Wyckoff letter.
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

4 *e* 1 (1) *x, y, z* (2) *x, y+½, z+½* (3) *x, ȳ, z* (4) *x, ȳ+½, z+½*

General:

*h*0*l*: *l* = 2*n*

0*k*0: *k* = 2*n*

00*l*: *l* = 2*n*

Special: as above, plus

2 *d* $\bar{1}$ ½,0,½ ½,½,0

hkl: *k* + *l* = 2*n*

2 *c* $\bar{1}$ 0,0,½ 0,½,0

hkl: *k* + *l* = 2*n*

2 *b* $\bar{1}$ ½,0,0 ½,½,½

hkl: *k* + *l* = 2*n*

2 *a* $\bar{1}$ 0,0,0 0,½,½

hkl: *k* + *l* = 2*n*

Symmetry of special projections

Along [001] *p*2*g**m*

a' = *a*, *b*' = *b*

Origin at 0,0,*z*

Along [100] *p*2*g**g*

a' = *b* *b*' = *c*, *b*' = *b*

Origin at *x*,0,0

Along [010] *p*2

a' = ½*c* *b*' = *a*

Origin at 0,*y*,0

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2]*P*12₁1(*P*2₁) 1;2

[2]*P* $\bar{1}$ 1;3

[2]*P*1*c*1(*P**c*) 1;4

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3]*P*12₁/*c*1 (*b*' = 3*b*)(*P*2₁/*c*): [2]*P*12₁/*c*1 (*a*' = 2*a* or *a*' = 2*a*, *c*' = 2*a* + *c*)(*P*2₁/*c*)

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2]*P**n**n**a*; [2]*P**m**n**a*; [2]*P**c**c**a*; [2]*P**b**a**m*; [2]*P**c**c**n*; [2]*P**b**c**m*; [2]*P**n**n**m*; [2]*P**b**c**n*; [2]*P**b**c**a*; [2]*P**n**m**a*;
[2]*C**m**c**a*

II [2]*C*12₁/*c*1(*C*2₁/*c*); [2]*A*12₁/*m*1(*C*2₁/*m*); [2]*I*12₁/*c*1(*C*2₁/*c*); [2]*P*12₁/*m*1 (2*c*' = *c*)(*P*2₁/*m*);
[2]*P*12₁/*c*1 (2*b*' = *b*)(*P*2₁/*c*)

$P 2_1/c$

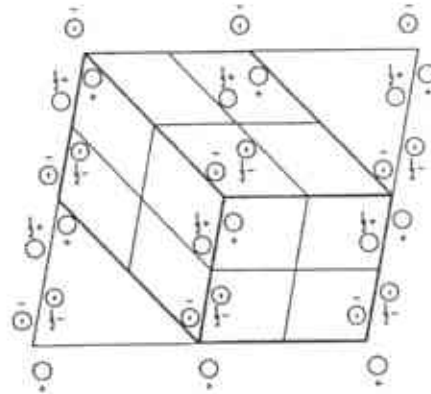
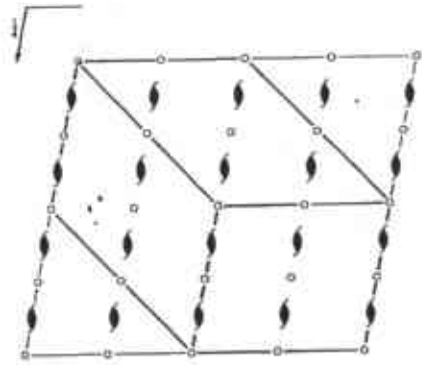
C_{2h}^5

$2/m$

Monoclinic

No. 14

UNIQUE AXIS b , DIFFERENT CELL CHOICES



$P 12_1/c 1$

UNIQUE AXIS b , CELL CHOICE 1



Origin at $\bar{1}$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq 1$

Generators selected (1): $r(1,0,0); r(0,1,0); r(0,0,1); (2); (3)$

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

$4 e \bar{1} (1) x, y, z \quad (2) x, y+1/2, z+1/2 \quad (3) x, y, z \quad (4) x, y+1/2, z+1/2$

$2 d \bar{1} \quad 1/2, 1/2 \quad 1/2, 1/2$
 $2 c \bar{1} \quad 0, 1/2 \quad 0, 1/2$
 $2 b \bar{1} \quad 1/2, 0 \quad 1/2, 1/2$
 $2 a \bar{1} \quad 0, 0, 0 \quad 0, 1/2, 1/2$

Reflection conditions

General:

$h0l: l = 2n$
 $0k0: k = 2n$
 $00l: l = 2n$

Special: as above, plus

$hkl: k+l = 2n$
 $hkl: k+l = 2n$
 $hkl: k+l = 2n$
 $hkl: k+l = 2n$

CONTINUED

No. 14

P 2₁/c

P 1 2₁/n 1

UNIQUE AXIS *b*, CELL CHOICE 2

Origin at $\bar{1}$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

4 e 1 (1) x, y, z (2) $x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ (3) x, \bar{y}, \bar{z} (4) $x+\frac{1}{2}, \bar{y}+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$

2 d $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, 0, 0$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

2 c $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $0, \frac{1}{2}, 0$

2 b $\bar{1}$ $0, 0, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

2 a $\bar{1}$ $0, 0, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$



Reflection conditions

General:

$$h0l: h+l=2n$$

$$0k0: k=2n$$

$$h00: h=2n$$

$$00l: l=2n$$

Special: as above, plus

$$hkl: h+k+l=2n$$

$$hkl: h+k+l=2n$$

$$hkl: h+k+l=2n$$

$$hkl: h+k+l=2n$$

P 1 2₁/a 1

UNIQUE AXIS *b*, CELL CHOICE 3

Origin at $\bar{1}$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

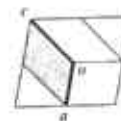
4 e 1 (1) x, y, z (2) $x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, \bar{z}$ (3) x, \bar{y}, \bar{z} (4) $x+\frac{1}{2}, \bar{y}+\frac{1}{2}, z$

2 d $\bar{1}$ $0, 0, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

2 c $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, 0, 0$ $0, \frac{1}{2}, 0$

2 b $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

2 a $\bar{1}$ $0, 0, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$



Reflection conditions

General:

$$h0l: h=2n$$

$$0k0: k=2n$$

$$h00: h=2n$$

Special: as above, plus

$$hkl: h+k=2n$$

$$hkl: h+k=2n$$

$$hkl: h+k=2n$$

$$hkl: h+k=2n$$

$P 2_1/c$

C_{2h}^5

$2/m$

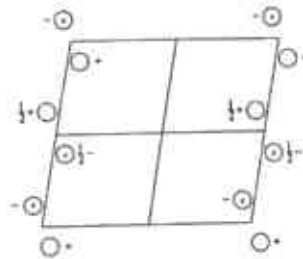
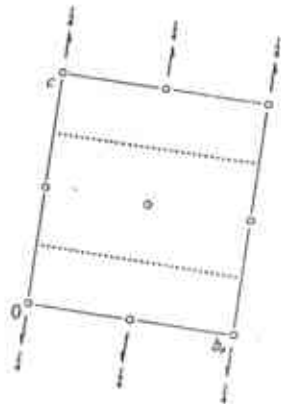
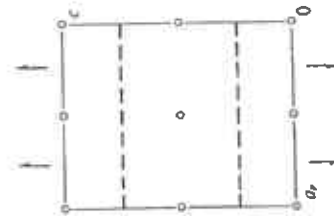
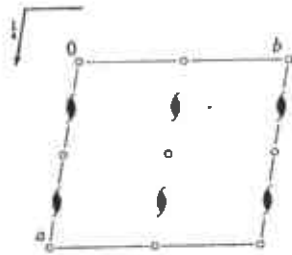
Monoclinic

No. 14

$P 112_1/a$

Patterson symmetry $P 112/m$

UNIQUE AXIS c , CELL CHOICE 1



Origin at $\bar{1}$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}$

Symmetry operations

(1) I (2) $2(0,0,\frac{1}{2}) \frac{1}{2},0,z$ (3) $\bar{1} 0,0,0$ (4) $a \ x,y,\frac{1}{2}$

CONTINUED

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

4 e l (1) x, y, z (2) $x+\frac{1}{2}, y, z+\frac{1}{2}$ (3) x, y, z (4) $x+\frac{1}{2}, y, z+\frac{1}{2}$

General:

$hk0: h=2n$
 $00l: l=2n$
 $h00: h=2n$

Special: as above, plus

2 d $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

$hkl: h+l=2n$

2 c $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, 0, 0$ $0, 0, \frac{1}{2}$

$hkl: h+l=2n$

2 b $\bar{1}$ $0, \frac{1}{2}, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

$hkl: h+l=2n$

2 a $\bar{1}$ $0, 0, 0$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$

$hkl: h+l=2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p2$
 $a'=\frac{1}{2}a$ $b'=b$
Origin at $0,0,z$

Along [100] $p2gm$
 $a'=b$, $b'=c$
Origin at $x,0,0$

Along [010] $p2gg$
 $a'=c$ $b'=a$,
Origin at $0,y,0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2] $P112_1(P2_1)$ 1;2
[2] $P\bar{1}$ 1;3
[2] $P11a(Pc)$ 1;4

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3] $P112_1/a(c'=3c)(P2_1/c)$; [2] $P112_1/a(b'=2b$ or $a'=a+2b, b'=2b)(P2_1/c)$

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2] $Pnna$; [2] $Pmna$; [2] $Pcca$; [2] $Pbam$; [2] $Pccn$; [2] $Pbcm$; [2] $Pnnm$; [2] $Pbcn$; [2] $Pbca$; [2] $Pnma$;
[2] $Cmca$

II [2] $A112/a(C2/c)$; [2] $B112/m(C2/m)$; [2] $I112/a(C2/c)$; [2] $P112_1/m(2a'=a)(P2_1/m)$;
[2] $P112_1/a(2c'=c)(P2/c)$

P 2₁/c

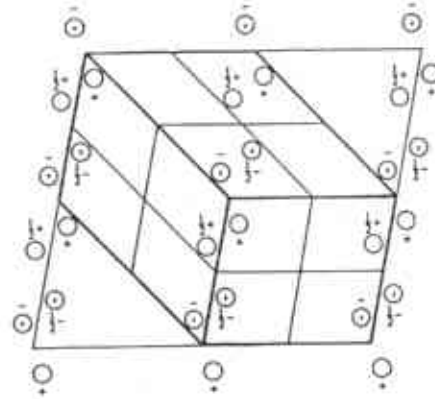
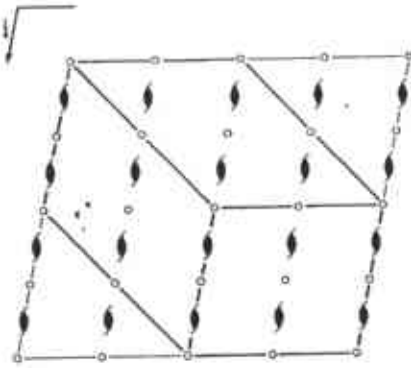
C_{2h}^S

2/m

Monoclinic

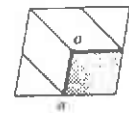
No. 14

UNIQUE AXIS c, DIFFERENT CELL CHOICES



P 1 1 2₁/a

UNIQUE AXIS c, CELL CHOICE 1



Origin at $\bar{1}$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}$

Generators selected (1); $r(1,0,0)$; $r(0,1,0)$; $r(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity.
Wyckoff letter.
Site symmetry

Coordinates

4 c $\bar{1}$ (1) x, y, z (2) $x+\frac{1}{2}, \bar{y}, z+\frac{1}{2}$ (3) x, \bar{y}, \bar{z} (4) $x+\frac{1}{2}, y, \bar{z}+\frac{1}{2}$

2 d $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

2 c $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, 0, 0$ $0, 0, \frac{1}{2}$

2 b $\bar{1}$ $0, \frac{1}{2}, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

2 a $\bar{1}$ $0, 0, 0$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$

Reflection conditions

General:

$hk0: h = 2n$

$00l: l = 2n$

$h00: h = 2n$

Special: as above. plus

$hkl: h+l = 2n$

$hkl: h+l = 2n$

$hkl: h+l = 2n$

$hkl: h+l = 2n$

$P 4_2/n m c$

D_{4h}^{15}

$4/m m m$

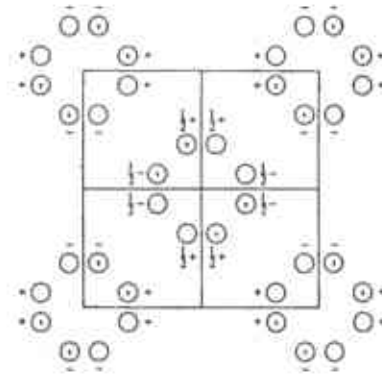
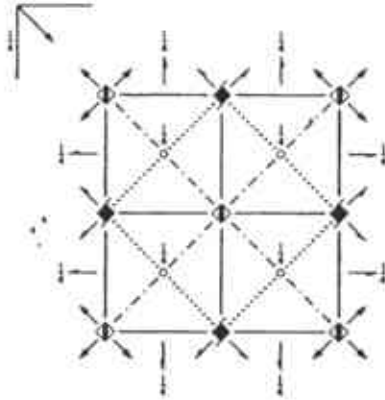
Tetragonal

No. 137

$P 4_2/n 2_1/m 2/c$

Patterson symmetry $P 4/m m m$

ORIGIN CHOICE 1



Origin at $\bar{4}m 2/n$, at $-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ from $\bar{1}$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}$

Symmetry operations

- | | | | |
|--|---|--|---|
| (1) 1 | (2) $2 \ 0,0,z$ | (3) $4^+(0,0,\frac{1}{2}) \ 0,\frac{1}{2},z$ | (4) $4^-(0,0,\frac{1}{2}) \ \frac{1}{2},0,z$ |
| (5) $2(0,\frac{1}{2},0) \ \frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$ | (6) $2(1,0,0) \ x,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (7) $2 \ x,x,0$ | (8) $2 \ x,\bar{x},0$ |
| (9) $\bar{1} \ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ | (10) $n(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0) \ x,y,\frac{1}{2}$ | (11) $4^+ \ 0,0,z; 0,0,0$ | (12) $4^- \ 0,0,z; 0,0,0$ |
| (13) $m \ x,0,z$ | (14) $m \ 0,y,z$ | (15) $c \ x+\frac{1}{2},\bar{x},z$ | (16) $n(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}) \ x,x,z$ |

CONTINUED

No. 137

$P4_2/nmc$

Generators selected (1); $r(1,0,0)$; $r(0,1,0)$; $r(0,0,1)$; (2); (3); (5); (9)

| Positions | | Coordinates | | | | Reflection conditions |
|---|-------------------|---|--|--|--|--|
| Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry | | | | | | General: |
| 16 | $h \bar{1}$ | (1) x, y, z (5) $x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ (9) $x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ (13) x, y, z | (2) x, y, z (6) $x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ (10) $x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ (14) x, y, z | (3) $y+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ (7) y, x, z (11) y, x, z (15) $y+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ | (4) $y+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ (8) y, x, z (12) y, x, z (16) $y+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ | $hk0: h+k=2n$ $hkl: l=2n$ $00l: l=2n$ $h00: h=2n$ |
| 8 | $g \cdot m \cdot$ | $0, y, z$ $\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ | $0, \bar{y}, z$ $\frac{1}{2}, \bar{y}+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ | $y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ $y, 0, z$ | $y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ $\bar{y}, 0, z$ | Special: as above, plus no extra conditions |
| 8 | $f \cdot 2$ | $x, x, 0$ $x+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $\bar{x}, \bar{x}, 0$ $x+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $x+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $x, x, 0$ | $x+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $\bar{x}, x, 0$ | $hkl: h+k+l=2n$ |
| 8 | $e \bar{1}$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $hkl: h, k, l=2n$ |
| 4 | $d 2mm$ | $0, \frac{1}{2}, z$ | $0, \frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, 0, z+\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, 0, z$ | $hkl: l=2n$ |
| 4 | $c 2mm$ | $0, 0, z$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ | $0, 0, z$ | $hkl: h+k+l=2n$ |
| 2 | $b \bar{4}m2$ | $0, 0, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ | | | $hkl: h+k+l=2n$ |
| 2 | $a \bar{4}m2$ | $0, 0, 0$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | | | $hkl: h+k+l=2n$ |

Symmetry of special projections

| | | |
|--|--|---|
| Along $[001]$ $p4mm$ $a' = \frac{1}{2}(a-b)$ $b' = \frac{1}{2}(a+b)$ Origin at $0, 0, z$ | Along $[100]$ $p2mg$ $a' = b$ $b' = c$ Origin at $x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | Along $[110]$ $p2mm$ $a' = \frac{1}{2}(-a+b)$ $b' = \frac{1}{2}c$ Origin at $x, x, 0$ |
|--|--|---|

Maximal non-isomorphic subgroups

| | | |
|---|--------------------------------------|----------------------------|
| I | [2] $P4_22_12$ | 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8 |
| | [2] $P4_2/n \bar{1}1(P4_2/n)$ | 1; 2; 3; 4; 9; 10; 11; 12 |
| | [2] $P4_2mc$ | 1; 2; 3; 4; 13; 14; 15; 16 |
| | [2] $P\bar{4}2_1c$ | 1; 2; 5; 6; 11; 12; 15; 16 |
| | [2] $P\bar{4}m2$ | 1; 2; 7; 8; 11; 12; 13; 14 |
| | [2] $P2/n 2_1/m \bar{1}(Pm\bar{m}n)$ | 1; 2; 5; 6; 9; 10; 13; 14 |
| | [2] $P2/n 12/c(Ccca)$ | 1; 2; 7; 8; 9; 10; 15; 16 |

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3] $P4_2/nmc(c'=3c)$; [9] $P4_2/nmc(a'=3a, b'=3b)$

Minimal non-isomorphic supergroups

I none

II [2] $I4/m\bar{m}m$; [2] $C4_2/mc(P4_2/mcm)$; [2] $P4/nmm(2c'=c)$

$P 4_2/n m c$

D_{4h}^{15}

$4/m m m$

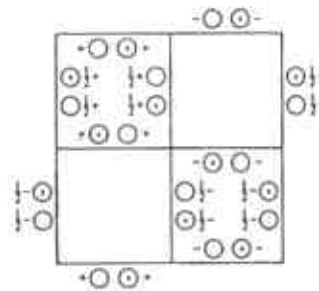
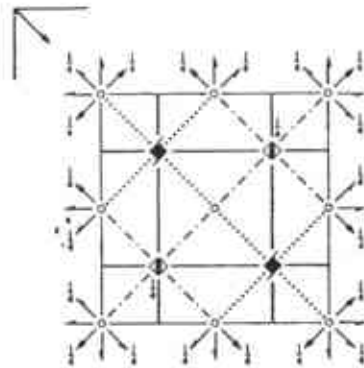
Tetragonal

No. 137

$P 4_2/n 2_1/m 2/c$

Patterson symmetry $P 4/m m m$

ORIGIN CHOICE 2



Origin at $\bar{1}$ at $n 2_1(c, n)$, at $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ from $\bar{4}m 2$

Asymmetric unit $-\frac{1}{2} \leq x \leq \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}$

Symmetry operations

- | | | | |
|------------------------------------|---|---|---|
| (1) 1 | (2) $2 \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$ | (3) $4^+(0, 0, \frac{1}{2}) \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$ | (4) $4^-(0, 0, \frac{1}{2}) \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$ |
| (5) $2(0, \frac{1}{2}, 0) 0, y, 0$ | (6) $2(\frac{1}{2}, 0, 0) x, 0, 0$ | (7) $2(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) x, x, \frac{1}{2}$ | (8) $2 x, x, \frac{1}{2}$ |
| (9) $\bar{1} 0, 0, 0$ | (10) $n(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) x, y, 0$ | (11) $4^+ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, z; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | (12) $4^- -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z; -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ |
| (13) $m x, \frac{1}{2}, z$ | (14) $m \frac{1}{2}, y, z$ | (15) $c x + \frac{1}{2}, x, z$ | (16) $c x, x, z$ |

CONTINUED

No. 137

$P4_2/nmc$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3); (5); (9)

Positions

Multiplicity.
Wyckoff letter.
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

| | | | | | | |
|----|-----|---|---------------------------------------|--|--|--|
| 16 | h | 1 | (1) x, y, z | (2) $x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z$ | (3) $\bar{y}+\frac{1}{2}, x, z+\frac{1}{2}$ | (4) $y, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ |
| | | | (5) $\bar{x}, y+\frac{1}{2}, \bar{z}$ | (6) $x+\frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z}$ | (7) $y+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2}$ | (8) $\bar{y}, \bar{x}, \bar{z}+\frac{1}{2}$ |
| | | | (9) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ | (10) $x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, \bar{z}$ | (11) $y+\frac{1}{2}, \bar{x}, \bar{z}+\frac{1}{2}$ | (12) $\bar{y}, x+\frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2}$ |
| | | | (13) $x, \bar{y}+\frac{1}{2}, z$ | (14) $\bar{x}+\frac{1}{2}, y, z$ | (15) $\bar{y}+\frac{1}{2}, \bar{x}+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ | (16) $y, x, z+\frac{1}{2}$ |

General:

$hk0: h+k=2n$
 $hhl: l=2n$
 $00l: l=2n$
 $h00: h=2n$

Special: as above, plus

no extra conditions

| | | | | | | |
|---|-----|-----|---------------------------------------|---------------------------------------|---|---|
| B | g | m | $\frac{1}{2}, y, z$ | $\frac{1}{2}, \bar{y}+\frac{1}{2}, z$ | $\bar{y}+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ | $y, \frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ |
| | | | $\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, \bar{z}$ | $\frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z}$ | $y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2}$ | $\bar{y}, \frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2}$ |

| | | | | | | |
|---|-----|-----|---------------------------|---|---|---|
| 8 | f | 2 | $x, \bar{x}, \frac{1}{2}$ | $\bar{x}+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $x+\frac{1}{2}, x, \frac{1}{2}$ | $\bar{x}, \bar{x}+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ |
| | | | $\bar{x}, x, \frac{1}{2}$ | $x+\frac{1}{2}, \bar{x}+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $\bar{x}+\frac{1}{2}, \bar{x}, \frac{1}{2}$ | $x, x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ |

$hkl: h+k+l=2n$

| | | | | | | | | | | |
|---|-----|-----------|-------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|---|--------------------|
| 8 | e | $\bar{1}$ | 0,0,0 | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ | $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ | 0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | 0, $\frac{1}{2}, 0$ | $\frac{1}{2}, 0, 0$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | 0,0, $\frac{1}{2}$ |
|---|-----|-----------|-------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|---|--------------------|

$hkl: h, k, l=2n$

| | | | | | | |
|---|-----|-------|-------------------------------|---|-------------------------------------|---|
| 4 | d | $2mm$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2}$ |
|---|-----|-------|-------------------------------|---|-------------------------------------|---|

$hkl: l=2n$

| | | | | | | |
|---|-----|-------|-------------------------------|---|-------------------------------------|---|
| 4 | c | $2mm$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2}$ |
|---|-----|-------|-------------------------------|---|-------------------------------------|---|

$hkl: h+k+l=2n$

| | | | | |
|---|-----|-------------|---|---|
| 2 | b | $\bar{4}m2$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ |
|---|-----|-------------|---|---|

$hkl: h+k+l=2n$

| | | | | |
|---|-----|-------------|---|---|
| 2 | a | $\bar{4}m2$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ |
|---|-----|-------------|---|---|

$hkl: h+k+l=2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p4mm$
 $a' = \frac{1}{2}(a-b)$ $b' = \frac{1}{2}(a+b)$
 Origin at $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$

Along [100] $p2mg$
 $a' = b$ $b' = c$
 Origin at $x, 0, 0$

Along [110] $p2mm$
 $a' = \frac{1}{2}(-a+b)$ $b' = \frac{1}{2}c$
 Origin at $x, x, 0$

Maximal non-isomorphic subgroups

| | | |
|---|------------------------|----------------------------|
| I | [2] $P4_22_12$ | 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8 |
| | [2] $P4_2/n11(P4_2/n)$ | 1; 2; 3; 4; 9; 10; 11; 12 |
| | [2] $P4_2mc$ | 1; 2; 3; 4; 13; 14; 15; 16 |
| | [2] $P\bar{4}2_1c$ | 1; 2; 5; 6; 11; 12; 15; 16 |
| | [2] $P\bar{4}m2$ | 1; 2; 7; 8; 11; 12; 13; 14 |
| | [2] $P2/n2_1/m1(Pmnn)$ | 1; 2; 5; 6; 9; 10; 13; 14 |
| | [2] $P2/n12/c(Ccca)$ | 1; 2; 7; 8; 9; 10; 15; 16 |

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3] $P4_2/nmc(c'=3c)$; [9] $P4_2/nmc(a'=3a, b'=3b)$

Minimal non-isomorphic supergroups

I none

II [2] $I4/mmm$; [2] $C4_2/mmc(P4_2/mcm)$; [2] $P4/nmm(2c'=c)$