

**DETERMINACIÓN DE LA ZONA AFECTADA POR TRANSFORMACIÓN DE FASE
INDUCIDA POR TENSIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA RAMAN EN CIRCONAS
ESTABILIZADAS CON ITRIA**

D. Casellas¹, F. L. Cumbreira², F. Sánchez-Bajo³, W. Forsling⁴, L. Llanes¹ y M. Anglada¹

¹Dept. de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica

Universitat Politècnica de Catalunya, ETSEIB., Avda. Diagonal 647, 08028 Barcelona

²Dept. de Física, Facultad de Ciencias

Universidad de Extremadura, Avda. de Elvas s/n. 06071 Badajoz

³Dept. de Electrónica e Ingeniería Electromecánica, ETSII

Universidad de Extremadura, Avda. de Elvas s/n. 06071 Badajoz

⁴Dept. of Inorganic Chemistry

Luleå University of Technology, S-97187 Luleå, Sweden

Resumen. En este trabajo se ha evaluado la importancia del mecanismo de transformación de fase en tres microestructuras diferentes de circonas estabilizadas con itria. Se calculan los valores de apantallamiento producidos por la transformación, determinando la altura de la zona transformada mediante espectroscopía Raman. Los resultados indican que los precipitados tetragonales embebidos en los granos cúbicos no transforman de fase y sólo los granos tetragonales contribuyen al apantallamiento por transformación de fase, el cual se propone como principal mecanismo de aumento de tenacidad en estos materiales.

Abstract. In this study the degree of transformation toughening was investigated in three microstructurally different yttria-stabilised-zirconia. Crack shielding was evaluated by measuring the size of transformation zone by Raman spectroscopy. The obtained results point out that the fine precipitates observed in cubic grains do not transform and only tetragonal grains give raise to transformation toughening, which is proposed as the main operating mechanism in these materials.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los obstáculos en la aplicación de los materiales cerámicos como componentes estructurales es su baja tenacidad de fractura. El grupo de materiales cerámicos de base de circona es uno de los que más interés ha despertado por los elevados valores de tenacidad que se han conseguido obtener [1]. Esto se debe a que en la circona se produce una transformación de fase tetragonal a monoclinica que lleva asociada una expansión volumétrica, y que si se produce alrededor de una grieta que propaga induce su cierre [2]. La extensión y facilidad con que se produzca esta transformación determinará los valores de tenacidad de fractura del material. Por tanto, en estos materiales el control microestructural, en términos de cantidad de estabilizante (generalmente Y_2O_3 o MgO), dimensiones de la fase tetragonal y distribución de fases, permite optimizar las propiedades mecánicas [3-7].

En función de cómo se encuentra distribuida la fase circona tetragonal, estos materiales se acostumbran a clasificar en: TZP (*tetragonal zirconia polycrystal*), formada por granos tetragonales muy pequeños (0.2-0.5 μm); circonas parcialmente estabilizadas o PSZ (*partially stabilised zirconia*), donde la fase tetragonal se encuentra en forma de finos precipitados embebidos en una matriz de simetría cúbica; y ZDC (*zirconia dispersed ceramics*) en los que la circona tetragonal se encuentra como segunda fase dispersa en una matriz de alúmina, mullita, etc. Las TZP se estabilizan con itria, con un porcentaje

molar del 2-3%, y acostumbran a presentar valores de resistencia mecánica elevados (incluso superiores a los 1000 MPa) pero su tenacidad de fractura no es muy alta (4-5 $MPa m^{1/2}$). En cambio, las PSZ se forman con mayores cantidades de estabilizante (3-6 % molar), y su tenacidad de fractura es superior a la de las TZP, llegando a superar los 10 $MPa m^{1/2}$, si bien su resistencia mecánica es inferior. Así pues, desde un punto de vista de resistencia a la fractura, sería interesante obtener una microestructura que presentara una elevada resistencia, como las TZP, y un valor alto de tenacidad de fractura, como las PSZ. En trabajos previos [5,7], se ha visto que tratamientos térmicos a elevada temperatura (1650-1750 $^{\circ}C$) producen microestructuras intermedias entre TZP y PSZ con una clara optimización de la resistencia a la fractura, aumentando la tenacidad de fractura sin reducir prácticamente la resistencia a flexión.

Para racionalizar las variaciones en las propiedades mecánicas basándose en parámetros microestructurales, es necesario caracterizar el grado en que está actuando el mecanismo de transformación de fase. Para ello, se pueden usar conceptos de mecánica de la fractura, incluyendo las dimensiones y morfología de la zona alrededor de la grieta que ha transformado de fase [2]. Una de las técnicas experimentales más eficaces para determinar estos parámetros es la espectroscopía Raman. La aplicación de esta técnica al estudio de circonas se remonta a la década de los 70, cuando se caracterizan los picos correspondientes a cada polimorfismo [8,9].

La fase cúbica, tipo fluorita, produce una banda asimétrica a 625 cm^{-1} y varias líneas más, bastante anchas. Las fases tetragonal y monoclinica tienen varias transiciones en común por encima de 300 cm^{-1} , pero presentan un par de líneas bien separadas y características: las líneas a 148 y 263 cm^{-1} son típicas de la fase tetragonal, mientras que el doblete observado a 180 y 192 cm^{-1} corresponde a la fase monoclinica. Con espectroscopía Raman la circona cúbica es difícil de distinguir, porque sus líneas son anchas y se solapan con las transiciones correspondientes a la fase tetragonal, pero es posible detectar pequeñas concentraciones de fase tetragonal y monoclinica. Otro punto que le confiere un especial interés es la gran capacidad para realizar análisis puntuales, localizando el estudio en zonas de hasta $1 \mu\text{m}$ de diámetro. Por todo esto, esta técnica está especialmente indicada para el estudio de zonas transformadas en materiales de circona, y ha sido bastante utilizada, particularmente en grietas pasantes en Mg-PSZ y TZP estabilizada con ceria [10-12].

Así pues, el objetivo de este trabajo es profundizar en el conocimiento de la relación entre microestructura y propiedades mecánicas en cerámicas de base circona estabilizadas con itria, cuantificando la importancia del mecanismo de transformación de fase activado por tensión mediante espectroscopía Raman. Para ello, se determinan las dimensiones de la zona transformada alrededor de grietas de indentación, se calcula su contribución a la tenacidad de fractura del material y se compara con los valores de tenacidad, relacionándolos con la distribución de fases en cada microestructura.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales estudiados

Se han estudiado varias microestructuras de cerámicas de base de circona estabilizadas con itria, correspondientes a diferentes proporciones de fases y de tamaños de grano. Estas diferencias microestructurales se han introducido mediante tratamientos térmicos a $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 y 10 horas (microestructuras denominadas como 2H y 10H a partir de este punto) en una Y-TZP de grano muy fino (denominada como AR) estabilizada con un 2.5 % molar de itria. Cada microestructura se ha caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión (MEB y MET) y por difracción de rayos X (RX) en trabajos previos [5]. De estos resultados cabe destacar que el tratamiento a $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ promueve cambios microestructurales de dos tipos: formación de granos relativamente grandes de matriz cúbica ($3\text{-}6 \mu\text{m}$) con precipitados tetragonales en su interior y crecimiento de los granos tetragonales hasta diámetros promedio de $1 \mu\text{m}$ para 2H y de $3 \mu\text{m}$ para 10H.

Respecto a las propiedades mecánicas, los tratamientos térmicos prácticamente no disminuyen la resistencia a flexión (tabla 1), a pesar de las claras variaciones microestructurales. En cuanto a la tenacidad de fractura, los materiales presentan un comportamiento de curva R, el cual se determinó modificando la técnica de indentación propuesta por Anderson y Braun [13]. En ésta se propone eliminar tensiones residuales mediante tratamiento térmico a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, este tratamiento introduce cambios microestructurales en los materiales estudiados, puesto que la cantidad de fase cúbica a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ es muy inferior que a $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ y ésta podría desaparecer. Por ello, para la determinación de la curva-R se eliminan las tensiones residuales por desbaste y pulido de grietas de indentación. Los valores de K de inicio de propagación (K_0) y de saturación (K_{IC}) obtenidos por este procedimiento se muestran en la tabla 1. Como se puede observar, la tenacidad de fractura aumenta considerablemente y la resistencia se mantiene bastante elevada. Así pues, la microestructura y las propiedades mecánicas se sitúan entre las correspondientes a una TZP y una PSZ.

Tabla 1. Resistencia a flexión por tres puntos y tenacidad de fractura en los materiales estudiados

Material	σ (MPa)	K_0 (MPa $\text{m}^{1/2}$)	K_{IC} (MPa $\text{m}^{1/2}$)
AR	1068 ± 93	4.0	4.3
2H	1034 ± 66	6.2	7.2
10H	961 ± 43	6.5	8.5

2.2 Espectroscopía Raman

El espectrómetro Raman utilizado es un Renishaw Raman (system 2000), con un láser de HeNe de una longitud de onda de 632.8 nm y equipado con un detector CCD. El espectrómetro tiene acoplado un microscopio óptico que incorpora lentes focales ultralargas de 50, 200 y 500 aumentos. Para las mediciones se utiliza el objetivo de 500 aumentos, ya que interesa obtener el análisis de fases de una zona muy pequeña. Para estos aumentos, la zona de análisis es circular y sus dimensiones son de alrededor de $1 \mu\text{m}$. La profundidad de penetración del haz, y por tanto el volumen de material estudiado, depende de la longitud de onda del láser y del índice de refracción del material, siendo del orden de $1 \mu\text{m}$ para los materiales estudiados.

El estudio se ha dirigido a dos tipos de superficies:

(a) Superficies pulidas con grietas de indentación introducidas mediante penetradores Vickers. Se toman espectros para diferentes posiciones de la grieta, como se esquematiza en la figura 1: en el interior de las indentaciones (⊙), en zonas próximas al vértice de la misma (⊙), a la media longitud de la grieta, $\frac{1}{2} c_0$ (⊙), en zonas cercanas a la punta de la grieta (⊙) y delante de ella (⊙). Para cada posición se parte verticalmente

desde el centro de la grieta hasta que los espectros obtenidos se igualan a los obtenidos en el resto de la probeta. De esta forma se pretende determinar la altura de la zona afectada por el campo de tensiones asociado a la propagación de una grieta en el material (h). La carga aplicada fue de 620 N.

(b) Superficies de fractura, correspondientes a probetas con defectos naturales preexistentes en el material. El objetivo de este análisis es obtener el grado de transformación de fase inducida por tensión, usando el porcentaje volumétrico de fase monoclinica.

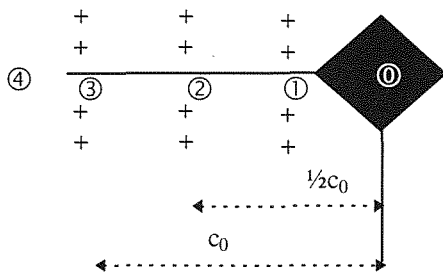


Fig 1. Esquema de las medidas efectuadas sobre las grietas de indentación.

Para determinar la cantidad de fase monoclinica (c_m) se usan las intensidades de los picos tetragonales de 148 y 264 cm^{-1} (subíndices t) y la intensidad del doblete monoclinico de 181 y 192 cm^{-1} (subíndices m) usando la ecuación (1) [11]. En trabajos previos se plantea introducir en la ecuación (1) un factor que reduzca la contribución de los picos tetragonales a c_m [14]. Sin embargo, los valores calculados son muy próximos a 1, y no varían significativamente el valor de c_m calculado.

$$c_m = \frac{I_m^{181,192}}{I_t^{148} + I_t^{264} + I_m^{181,192}} \quad (1)$$

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las mediciones realizadas con espectroscopía Raman ponen de manifiesto que las tres microestructuras tienen un grado de transformación de fase activada por tensión muy distinto. Así, en la tabla 2 se muestran los valores de h y c_m en las superficies de fractura (V_f) y en el interior de las huellas de indentación (V_{ind}), calculados a partir de la ecuación (1). Se aprecia que el material AR presenta unos valores de h y V_f muy típicos de materiales Y-TZP de grano muy fino [13], con poca tendencia a presentar el cambio de fase activado por tensión. En cambio, en las microestructuras de grano más grande se detectan mayores zonas afectadas por la propagación de las fisuras, así como mayores volúmenes de fase monoclinica inducidos por la transformación de fase. En la figura 2 se muestran los espectros obtenidos para 2H y 10H en la posición $1/2 c_0$,

a diferentes distancias de la grieta. En esta posición (2 de la figura 1) la distancia a la grieta para la cual no se observa variación en c_m se puede definir como h , puesto que no está afectada por la zona transformada alrededor de la huella de indentación.

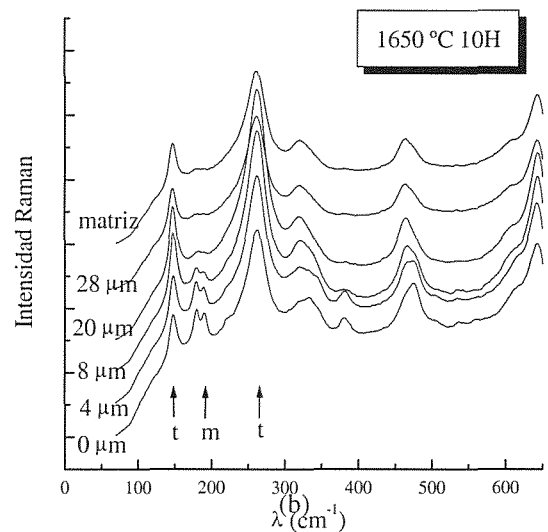
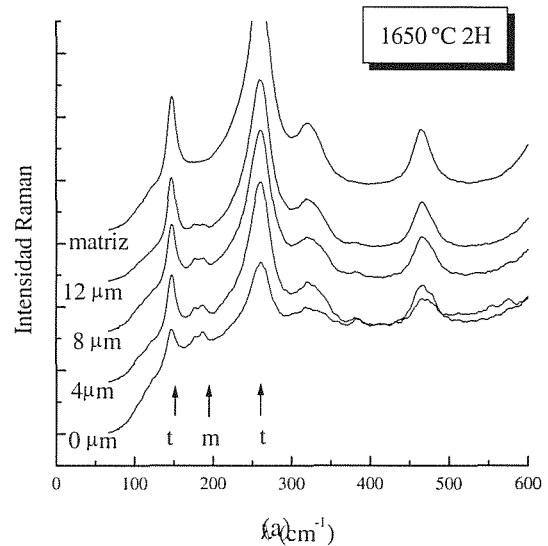
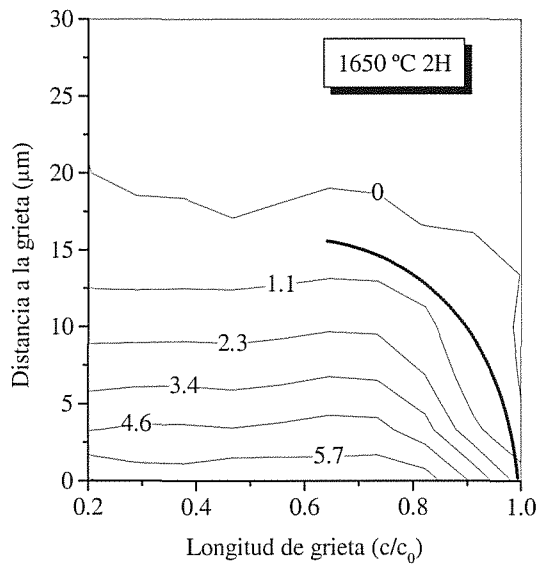
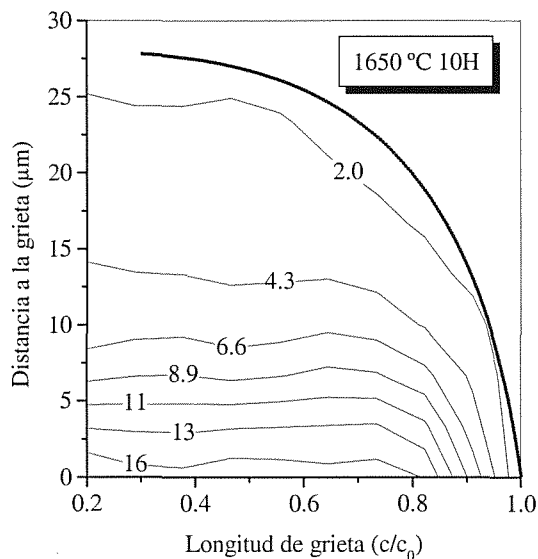


Fig 2. Espectros Raman obtenidos a $1/2 c_0$ en: (a) 2H y (b) 10H. Los picos señalados con t corresponden a la fase tetragonal mientras que los m a la monoclinica

Respecto a la morfología de estas zonas afectadas por el cambio de fase tetragonal a monoclinica debido a la propagación de una fisura, se ha determinado extrapolando los datos obtenidos alrededor de las fisuras de indentación. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3, donde la línea de trazo grueso marca el perfil aproximado.



(a)



(b)

Fig 3. Perfil de la zona transformada de fase en: (a) 2H y (b) 10H. Se ha confeccionado por extrapolación de los datos obtenidos con espectroscopía Raman. Los valores numéricos corresponden a c_m .

Tabla 2. Valores de h y porcentaje de fase monoclinica en la superficie de fractura y en el interior de la huella de indentación.

Material	h (μm)	V_f	V_f (ind)
AR	2-3	<3	18 ± 5
2H	16	10 ± 3	49 ± 7
10H	28	21 ± 6	30 ± 6

4. DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos de V_f en las superficies de fractura y los valores de h determinados confirman que el aumento de tenacidad observado para mayores tiempos de tratamiento a 1650 °C se debe a la mayor contribución del mecanismo de transformación de fase. Esto se explica por el aumento del diámetro promedio de grano producido por el tratamiento térmico, desplazando la distribución de tamaños de grano por encima del valor crítico de transformación de fase activada por tensión. Otro punto a tener en cuenta es la cantidad de fase tetragonal capaz de transformarse. Así, las microestructuras 2H y 10H consisten en granos cúbicos con finos precipitados tetragonales en su interior rodeados por granos tetragonales. Los precipitados tetragonales son muy pequeños y no es de esperar que transformen de fase. Para comprobar este punto se han tomado espectros en diferentes granos de tamaño relativamente grande que han sido atravesados por la grieta en su propagación. En algunos casos el espectro sólo presenta picos correspondientes a simetría tetragonal (y cúbica). Puesto que son granos de diámetro elevado se considera que son de simetría cúbica con precipitados tetragonales que no han transformado. Por tanto, los granos de fase tetragonal serán los que puedan transformar de fase y contribuir al apantallamiento. El volumen de estos granos tetragonales se puede estimar a partir de los valores de V_{ind} , ya que los elevados esfuerzos a que es sometido el material por la aplicación del penetrador forzará a las partículas tetragonales a transformar a simetría monoclinica. Para corroborar este punto, los valores de V_{ind} se comparan con la distribución de cada fase en la microestructura, combinando los resultados obtenidos por estereografía y por RX (ver tabla 3). Se puede ver que los valores de V_{ind} se acercan mucho al volumen correspondiente a los granos tetragonales, y que son mayores en 2H y 10H. Así pues, aunque el volumen de granos tetragonales en 10H sea menor que en 2H, el volumen de material transformado en la superficie de fractura es superior, porque la cantidad de granos por encima del tamaño crítico para transformar de fase por tensión es mayor. Para AR, el tamaño de grano es muy pequeño (0.2-0.3 μm) y sólo transformarán una parte de ellos.

Tabla 3. Distribución de las fases en cada microestructura en porcentaje volumétrico (c: fase cúbica, tc: precipitados tetragonales dentro de los granos cúbicos, tl: granos tetragonales).

Microestructura	c	tc	tl
AR	0	0	100
2H	23	20	56
10H	37	32	31

Los valores de h determinados son superiores a los de Y-TZP convencionales (entre 3 y 5 μm), y son bastante elevados, en particular para 10H, indicando la facilidad para transformar de esta microestructura. Los resultados de h no se han podido comparar con materiales PSZ de elevada tenacidad porque apenas existe información para grietas de indentación o grietas pequeñas en PSZ [10-12]. En el presente estudio las fisuras tienen una longitud que varía entre las 170 y las 220 μm , mientras que su profundidad es del orden de las 100 μm . Por ello, estos valores pueden ser aplicados a grietas naturales, más próximas en cuanto a morfología y tamaño que las grietas grandes pasantes.

Para determinar la contribución de la transformación de fase a la tenacidad de fractura del material se calcula el factor de intensidad de tensiones de apantallamiento (K_s) producido por la transformación de fase. Cuando la zona transformada se ha desarrollado en su totalidad, K_s se puede relacionar con el volumen de material transformado ($V(y)$ que depende de la distancia a la grieta y), h y las propiedades mecánicas del material a partir de la relación siguiente [2, 12]:

$$K_s = \frac{A E e^T}{(1 - \nu)} \int_0^h \frac{V(y)}{2\sqrt{y}} dy \quad (2)$$

donde E es el módulo de Young (210 GPa), ν el módulo de Poisson (0.3), e^T la deformación asociada a la transformación (0.04 si ésta es puramente dilatacional) y A una constante que depende de la forma de la zona delante de la punta de la grieta y del tipo de tensión que la activa, es decir hidrostática o con una componente de cizalladura. Así, el valor de A puede variar entre 0.22 y 0.38 [2]. Para las microestructuras 2H y 10H se determina la geometría de la zona transformada usando los datos de la figura 3 y se calcula el valor de A a partir de las relaciones desarrolladas por McMeeeking y Evans [2], suponiendo una transformación puramente dilatacional. El valor de A calculado para 2H y 10H es de 0.28, y de 0.22 para AR [13], puesto que en este último caso es difícil conocer la forma de la zona con los datos disponibles. El valor de A calculado para 2H y 10H es similar al obtenido para Mg-PSZ (0.25), que presenta una zona semicircular [11,12], muy parecida a la de las microestructuras estudiadas.

Los resultados obtenidos con espectroscopía Raman permiten determinar $V(y)$, e integrando la ecuación (2) se obtiene el apantallamiento producido por la transformación de fase. Los resultados de K_s se muestran en la tabla 4 y se comparan con la diferencia entre K_{IC} y K_0 (ΔK) determinada en los ensayos de curva-R (tabla 1). Para AR el valor del apantallamiento se corresponde bastante bien con el ΔK observado. En cambio, para 2H y 10H, se observa que los valores de

K_s calculados no explican completamente el apantallamiento calculado en los ensayos de curva-R, aunque permiten afirmar que el mecanismo de transformación de fase es el principal mecanismo. Si en el cálculo de K_s se considera que las deformaciones producidas por la transformación no se relajan a través de la formación de maclas, y que por tanto hay una componente de cizalladura importante, el valor de K_s aumentaría claramente [12]. Otro fenómeno que contribuiría a aumentar K_s sería la presencia de mecanismos secundarios. En este sentido cabe comentar que los precipitados distribuidos en el interior de la fase cúbica pueden promover un efecto de unión de las caras de la fisura, dificultando su apertura, tal y como ocurre en Mg-PSZ, Hoffman y *col.* [15]. Aunque en el caso de las microestructuras estudiadas los precipitados son más pequeños su efecto puede llegar a ser importante.

Tabla 4. Valores de K_s calculados a partir de la expresión (2).

Material	AR	2H	10H
K_s (MPa m ^{1/2})	0.3	0.7	1.6
ΔK (MPa m ^{1/2})	0.4	1.0	2.0

5. CONCLUSIÓN

En este trabajo se ha estudiado, en diferentes tipos de microestructuras de circonita estabilizada con itria, el efecto de la distribución y cantidad de la fase tetragonal en su tenacidad. Para ello, se ha calculado mediante espectroscopía Raman la aportación del mecanismo de transformación de fase inducida por tensión. En las microestructuras estudiadas la fase tetragonal se distribuye como precipitados muy pequeños embebidos en una matriz cúbica, o bien como granos tetragonales. Por espectroscopía Raman se ha observado que los precipitados tetragonales no transforman bajo la propagación de una grieta, y por tanto el origen del apantallamiento cabe buscarlo en la transformación de los granos tetragonales. Los resultados indican que las zonas transformadas alrededor de las grietas de indentación son de dimensiones considerables y el apantallamiento producido es elevado. Esto explica casi en su totalidad el aumento de tenacidad observado, por lo que el mecanismo de transformación de fase se plantea como el principal en este tipo de microestructuras. Por otro lado, teniendo en cuenta la microestructura de los materiales estudiados debería considerarse el efecto de unión de las caras de la fisura por los precipitados de los granos cúbicos, lo cual también podría contribuir al apantallamiento.

6. REFERENCIAS

[1] Clausen N. "Microstructural Design of Zirconia Toughened Ceramics (ZTC)", *Advances in Ceramics*:

Science and Technology of Zirconia II, (Eds. N. Claussen, M. Rühle and A.H. Heuer), Am. Ceram. Soc., Columbus OH, pp 325-51 (1984).

[2] McMeeking R. y Evans A.G. "Mechanics of Transformation Toughening in Brittle Materials", J. Am. Ceram. Soc., 65, 242-6 (1982).

[3] Gupta T.K, Lange F.F. y Bechtold J.H. "Effect of Stress-Induced Phase Transformation on the Properties of Polycrystalline Zirconia Containing Metastable Tetragonal Phase", J. Mater. Sci., 13, 1464-9, (1978).

[4] Hannink R.H.J., Howard C.J., Kisi E.H. y Swain M.V. "Relationship between Fracture Toughness and Phase Assemblage in Mg-PSZ", J. Am. Ceram. Soc., 77, 571-9 (1994).

[5] Casellas D., Llanes L. y Anglada M. "Influencia de la Microestructura en la Fractura de Y-TZP", Anales de Mecánica de la fractura, 15, 378-83 (1998).

[6] Fernández R., Casellas D., Cumbreira F.L., Sánchez-Bajo F., Anglada M. y Llanes L., "Phase Assemblage Effects on the Fracture and Fatigue Characterisation of Magnesia-Partially Stabilized Zirconia", Int. Jour. of Refractory Metals & Hard Materials, 16, 291-301 (1998).

[7] Ruiz L. y Ready M.J. "Effect of Heat Treatment on Grain Size, Phase Assemblage, and Mechanical Properties of 3 mol% Y-TZP", J. Am. Ceram. Soc., 79, 2331-40 (1996).

[8] Phillippi C.M. y Mazdiyasni K.S. "Infrared and Raman Spectra of Zirconia Polymorphs", J. Am. Ceram. Soc., 54, 254-8 (1971).

[9] Keramidas V.G. y White W.R. "Raman Scattering Study of the Crystallisation and Phase Transformations of ZrO₂", J. Am. Ceram. Soc., 57, 22-4 (1974).

[10] Marshall D. "Crack Shielding in Ceria-Partially-Stabilized Zirconia", J. Am. Ceram. Soc., 73, 3119-21 (1990).

[11] Dauskardt R.H., Veirs D.K. y Ritchie R.O. "Spatially resolved Raman Spectroscopy Study of Transformed Zirconia in Magnesia-Stabilized Zirconia", J. Am. Ceram. Soc., 72, 1124-30 (1989).

[12] Marshall D.B., Shaw M.C., Dauskardt R.H., Ritchie R.O., Ready M.J. y Heuer A.H. "Crack-Tip Transformation Zones in Toughened Zirconia", J. Am. Ceram. Soc., 73, 2659-66 (1990).

[13] Anderson R.M. y Braun L.M. "Technique for the R-Curve Determination of Y-TZP using Indentation-

Produced Flaws", J. Am. Ceram. Soc., 73, 3059-62 (1990).

[14] Clarke D.R. y Adar F. "Measurement of the Crystallographically Transformed Zone Produced by Fracture in Ceramics Containing Tetragonal Zirconia", J. Am. Ceram. Soc., 65, 284-8 (1982).

[15] Hoffman M., Wakayama S., Kawahara M. y Kishi T. "Crack-Tip Degradation Processes Observed during in situ Cyclic Fatigue of Partially Stabilized Zirconia", J. Am. Ceram. Soc., 78, 2801-10 (1995).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha financiado parcialmente por el proyecto CICYT MT96-1009. Uno de los autores (D.C.) agradece a la Generalitat de Catalunya la beca FI concedida. Igualmente se agradece a J.Alcalá los comentarios e ideas aportados, y a M. Ranheimer por su asistencia técnica con el espectrómetro Raman.