



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS
DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA
Y MATERIALES**

**SÍNTESIS, PROCESAMIENTO VIA SPRAY-DRYER Y
CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITOS DE
SISTEMAS $RE_2Zr_2O_7$ Y $REAlO_3$**

Tesis para obtener el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIAS DE
LOS MATERIALES**

PRESENTA:

M. Wilson Hernández Muñoz

ASESOR:

Dr. Juan Zárate Medina

CO-ASESOR:

Dr. Juan Muñoz Saldaña

MORELIA. MICHOACÁN.

JULIO DEL 2017.

ARTÍCULOS.

W. Hernández Muñoz, J. Serrato Rodríguez, J. Muñoz Saldaña, J. Zárata Medina, Synthesis of lanthanum aluminate by reverse chemical precipitation using pseudoboehmite as alumina precursor, *Appl. Radiat. Isot.* (2016)

W. Hernández Muñoz, J. Serrato Rodríguez, J. Muñoz Saldaña, J. Zárata Medina, Microstructure and Fracture Toughness of Gadolinium Aluminates Synthesized via Reverse Chemical Precipitation, *International Refereed Journal of Engineering and Science (IRJES)*, 6, 6, (2017), p.p 35-41.

AGRADECIMIENTOS.

Con todo mi amor, cariño y aprecio dedico este proyecto de investigación a:

Mi MAMÁ, las palabras se quedan cortas para expresar todo lo que siento por ella, estaré eternamente agradecido con ella no solo por darme la vida, sino porque ha dedicado años a darme su amor, cariño y apoyo.

Mi familia y en especial a mis hermanas, siempre han estado para mí en las duras y las maduras.

Sonia Esperanza, la belleza en todos sus sentidos hecha mujer hermosa; fuiste, eres y serás el amor de mi vida.

A mis amigos morelianos, en su compañía me sentí una más de ellos.



AGRADECIMIENTOS.

Este proyecto no pudo haber sido posible sin la participación de las siguientes personas e instituciones:

- La Vida y/o Dios, por darme la oportunidad de culminar con bien esta etapa personal.
- El CONACYT quien me proporcionó la beca para poder realizar mis estudios de doctorado y también concedió el proyecto 177912 del cual salieron recursos para apoyar mi investigación.
- Dr. Juan Zárate Medina quien aceptó no solo ser mi asesor de proyecto sino también me orientó y aconsejó y apoyó no solo en el campo estudiantil sino personal.
- El IIMM que me permitió llevar a cabo el proyecto.
- El personal del IIMM, especialmente a la Sra. Vicky, Héctor, Toño, Sayil, y la Sra. Bertha quienes se mostraron siempre amables y dispuestos a ayudarme.
- Los profesores del IIMM con quienes interactué y recibí sus conocimientos, en especial al Dr. Serrato por orientarme y darme su apoyo.
- La UMSNH y en especial al CIC por aprobar el proyecto 12937 que suministró recursos invertidos en la realización de la presente investigación.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	8
ÍNDICE DE TABLAS.....	12
RESUMEN.....	13
ABSTRACT.....	14
INTRODUCCIÓN.....	15
HIPOTESIS.....	16
OBJETIVO GENERAL.....	16
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
JUSTIFICACIÓN.....	17
CAPÍTULO 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	18
1.1. Pseudoboehmita.....	19
1.2. Aluminatos de tierras raras.....	19
1.3. Zirconatos de tierras raras.....	21
1.4. Spray-drying.....	24
1.5 Compositos de matriz cerámica.....	27
1.5.1. Propiedades mecánicas de los compositos.....	29
1.5.2 Mecanismos de reforzamiento en cerámicos compuestos.....	29
1.5.3 Conductividad térmica de los compositos de matriz cerámica.....	31
1.6. Recubrimientos de barrera térmica.....	32
1.6.1 Materiales para el Top Coat.....	35
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	
2.1. Materiales precursores.....	38
2.2 síntesis de la pseudoboehmita.....	38
2.3 Síntesis de las fases puras.....	39
2.3.1. Síntesis de los aluminatos.....	39
2.3.2. Síntesis de los zirconatos.....	41
2.4 SÍNTESIS DE LOS COMPOSITOS.....	42
2.4.1. Compositos precipitados.....	43
2.4.2. Compositos coprecipitados.....	44
2.5 SECADO DE LOS COMPOSITOS MEDIANTE SPRAY-DRYING.....	45

2.6	PROCESAMIENTO POR CALCINACIÓN/SINTERIZACIÓN.....	46
2.7	Técnicas de caracterización.....	46
2.7.1	Difracción de rayos X (DRX).....	47
2.7.2	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	47
2.7.3	Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	47
2.7.4	Dureza.....	47
2.7.5	Tenacidad a la fractura.....	48
2.7.6	Espectroscopía Raman.....	48
2.7.7	Dilatometría.....	48
2.7.8	Conductividad térmica.....	48
2.7.9	Densidad por el método de Arquímedes.....	49
2.7.10	Otros equipos y materiales utilizados.....	49
	CAPÍTULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	50
3.1.	Caracterización de la pseudoboehmita.....	51
3.2.	Caracterización de los aluminatos.....	54
3.2.1	Aluminato de lantano.....	54
3.2.2	Aluminato de gadolinio.....	56
3.3.	Caracterización de los zirconatos.....	60
3.3.1	Zirconato de gadolinio.....	60
3.3.2	Zirconato de lantano.....	63
3.4.	Caracterización de los compositos secados mediante spray-drying.....	66
3.4.1	Caracterización mediante DRX.....	67
3.4.2	Caracterización mediante MET.....	70
3.4.3	Caracterización morfológica.....	71
3.5.	Densificación de fases.....	74
3.6.	Densificación de los compositos.....	78
3.6.1	Compositos precipitados.....	78
3.6.2	Compositos coprecipitados.....	81
3.7.	Propiedades mecánicas de las fases puras.....	84
3.8.	Propiedades térmicas de las fases.....	85
3.9.	Propiedades mecánicas de los compositos.....	87

3.9.1 Compositos precipitados	87
3.9.2 Compositos coprecipitados.....	93
3.10. Propiedades térmicas de los compositos coprecipitados.....	95
3.11. Propiedades térmicas del composito LAO-LZO.....	97
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.....	99
BIBLIOGRAFÍA.....	103

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1-1. Estructura cristalina perovskita	20
Figura 1-2. Estructura cristalina del pirocloro	22
Figura 1-3. (a) Tenacidad a la fractura y dureza Vickers de los compositos LZO-x-BaTiO ₃ . (b) Distintas contribuciones (ΔK_{Ic}) al aumento de la tenacidad a la fractura de los compositos t-3YSZ/LZO .	23
Figura 1-4. (a)Valores de la tenacidad del cerámico (Gd _{1-x} Sc _x) ₂ Zr ₂ O ₇ . (b) Efecto de la variación del ZrO ₂ (3Y) en la tenacidad a la fractura del composito Gd ₂ Zr ₂ O ₇ /ZrO ₂ (3Y) .	24
Figura 1-5. (a)Esquema de un spray-dryer y del mecanismo de formación de aglomerados. (b)Distintas morfologías de aglomerados producidos mediante spray-drying	25
Figura 1-6. Formación de una partícula de dos materiales secada por spray-drying (a), métodos para atomizar suspensiones (b), secado de gotas (c) y recolección de polvos (d) .	26
Figura 1-7. Mapa de estabilidad para una suspensión de zirconia en función de PAA y del pH .	27
Figura 1-8. Esquema de las distintas morfología de los compositos (a) partículas redondas situadas en posiciones intra e intergranulares de la matriz; (b) fibras embebidas en la matriz de tamaño micrónico; (c) plaquetas embebidas en la matriz; (d) fibras y partículas embebidas en las matriz; (e) compuesto bifásico; (f) compuesto multifásico (tres o más fases); (g) compuesto de nanocapas; (h) nanofibras embebidas en matriz fina; (i) refuerzo precipitado en matriz fina .	28
Figura 1-9. Esquema del campo de esfuerzos residuales generados por partículas de refuerzo (B) en comparación con un material sin refuerzo (A) .	30
Figura 1-10. Ilustración del mecanismo de reforzamiento por transformación de ZrO ₂ , cuando la grieta avanza la fase metaestable t' (tetragonal) se transforma en la fase m (monoclínica) generando un campo de esfuerzos compresivos .	30
Figura 1-11. Diagrama del reforzamiento por ferroelasticidad .	31
Figura 1-12. Diversos elementos de un TBC aplicados a un alabe de turbina .	33
Figura 1-13. Ilustración del proceso APS (parte inferior) micrografías YSZ en polvo (a), splat de YSZ(b) y sección transversal del recubrimiento de YSZ .	34
Figura 1-14. Esquema de la técnica EB-PVD [48] (a) y recubrimiento de SYZ depositado con EB-PVD .	34
Figura 1-15. Morfología de los polvos secados por spray-drying (a) y sección transversal del recubrimiento (b) .	35
Figura 1-16. Capa del GZO depositado por APS (a) y conductividad térmica del GZO comparada con la YSZ (b) .	36
Figura 2-1. Diagrama de flujo para la síntesis de la pseudoboehmita .	39
Figura 2-2. Diagrama de flujo de la metodología experimental para sintetizar los aluminatos. .	40

Figura 2-3. Montaje para la síntesis de los aluminatos	41
Figura 2-4. Diagrama de flujo para la síntesis de los zirconatos.....	42
Figura 2-5. Diagrama de flujo para la obtención de los precursores de compositos precipitados.	43
Figura 2-6. Fotografía del spray-dryer usado para el secado de los polvos precursores de los compositos.....	44
Figura 2-7. Ciclos térmicos de sinterización de las fases (a) y compositos (b).....	46
Figura 3-1. Espectros IR del sulfato de aluminio puro, el agua obtenida de la primera filtración luego de la síntesis de la PB y la PB secada.	51
Figura 3-2. Espectro de difracción de rayos X para la pseudoboehmita.....	52
Figura 3-3. Espectros DRX de la pseudoboehmita reportados por Souza (a) y Zyl (b).	53
Figura 3-4. Curva TG de una muestra de pseudoboehmita	53
Figura 3-5. Difractogramas del LAO calcinado a distintas temperaturas (a) y espectro DRX del LAO calcinado a 1500°C-10h a una velocidad de 3°C/min.	54
Figura 3-6. Esquema del mecanismo de formación del LAO.	55
Figura 3-7. Micrografías MEB (b) y MET campo claro (b) del LAO calcinado a 1500°C. .	56
Figura 3-8. Micrografía TEM de alta resolución del LAO.....	56
Figura 3-9. Espectros DRX de los polvos precursores del GAO calcinado a distintas temperaturas.	57
Figura 3-10. Diagrama de fase $Gd_2O_3-Al_2O_3$	57
Figura 3-11. Resultado del refinamiento Rietveld al GAO calcinado al 1300°C-5h.	58
Figura 3-12. Celda unitaria del GAO obtenida a partir del refinamiento Rietveld.	58
Figura 3-13. Polvos de GAO calcinados a 1300°C-5h.....	59
Figura 3-14. Espectro Raman del GAO calcinado a 900°C y 1400°C.....	60
Figura 3-15. Difractogramas del GZO calcinados a distintas temperaturas.....	60
Figura 3-16. Micrografías MEB (a), MET campo oscuro (c) y HRMET (c) del GZO calcinado a 1300°C.	61
Figura 3-17. Resultado del refinamiento Rietveld del GZO calcinado a 1300°C-5h.....	62
Figura 3-18. Estructura cristalina del GZO hecha a partir del refinamiento Rietveld.....	62
Figura 3-19. Espectro Raman del GZO calcinado a 1300°C-5h.	63
Figura 3-20. Difractogramas del LZO calcinado a distintas temperaturas (a). Detalle del espectro DRX del LZO calcinado a 1300°C-5h(b).	64
Figura 3-21. Esquema de la formación del LZO	64
Figura 3-22. Micrografías MEB (a) y HRTEM (b) del LZO calcinado a 1200°C-5h.....	65
Figura 3-23. Resultado del refinamiento Rietveld del LZO calcinado a 1300°C-5h.	65
Figura 3-24. Estructura cristalina del LZO obtenida a partir del refinamiento Rietveld.	66
Figura 3-25. Espectro Raman del LZO calcinado a 1300°C-5h.....	66
Figura 3-26. Espectros DRX del composito GAO-GZO 15-85 obtenido por coprecipitación y calcinado a distintas temperaturas.	67
Figura 3-27. Picos dobles del composito GAO-GZO 15-85 obtenido por coprecipitación y calcinado a 1300°C durante 5 h.....	67

Figura 3-28. Refinamiento Rietveld del composito GAO-GZO 15-85 sintetizado por coprecipitación $R_{wp}=9.5$ GAO= 15.68 GZO=84.32.	68
Figura 3-29. Espectros XRD de los compositos coprecipitados calcinados a $1300^{\circ}\text{C}-5\text{h}$. ..	69
Figura 3-30. Espectros XRD del composito LAO-LZO calcinado a distintas temperaturas.	69
Figura 3-31. Picos dobles del espectro XRD del composito LAO-LZO calcinado a $1300^{\circ}\text{C}-5\text{h}$	70
Figura 3-32. Micrografía HRTEM del composito GAO-GZO 30-70.	70
Figura 3-33. Composito GAO-GZO 20-80 secado a 0.1 MPa (a) y a 0.2 MPa (b).	72
Figura 3-34. Esquema del mecanismo de formación de aglomerados secados por spray-drying [33].	72
Figura 3-35. Esquema del autoensamblado y sus etapas de partículas compuestas de SiO_2/PS [80].	73
Figura 3-36. Micrografías MEB del composito GAO-GZO 30-70 (a), ampliación de un aglomerado del mismo composito (b) y composito GAO-GZO 20-80 (c) secados mediante spray-drying a las mismas condiciones.	74
Figura 3-37. Composito LAO-LZO secado por spray-drying (a). Detalle de un aglomerado del mismo composito (b).	74
Figura 3-38. Micrografías MEB del aluminato de lantano (a) y zirconato de lantano (b) sinterizados.	75
Figura 3-39. Micrografías MEB del aluminato de gadolinio (a) y zirconato de gadolinio (b) sinterizados.	76
Figura 3-40. Mapeo químico elemental a dos granos del GAO sinterizado a $1600^{\circ}\text{C}-5\text{h}$. ..	76
Figura 3-41. Tamaño de grano del LZO (a), LAO (b), GZO (c) y GAO (d).	77
Figura 3-42. Curvas de encogimiento (a) y velocidad de densificación (b) para cada una de las fases.	78
Figura 3-43. Variación de la densidad relativa de los compositos con el tiempo de sinterizado (1600°C , $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$).	79
Figura 3-44. Mapeo químico elemental del composito GAO-GZO 30-70 sinterizado.	79
Figura 3-45. Superficie del monolito sinterizado a $1600^{\circ}\text{C}-5\text{h}$ del composito LAO-LZO. ..	80
Figura 3-46. Mapeo de la superficie de sinterización del composito LAO-LZO.	80
Figura 3-47. Mapeo químico elemental de la superficie sinterizada del composito GAO-GZO15-85.	82
Figura 3-48. Mapeo químico elemental de la superficie sinterizada del composito GAO-GZO 20-80.	82
Figura 3-49. Superficie sinterizada del composito coprecipitado GAO-GZO 5-95 (a) y GAO-GZO 10-90 (b).	82
Figura 3-50. Espectros DRX de dos monolitos sinterizados pertenecientes a dos compositos.	84
Figura 3-51. Micrografía MEB de una huella de indentación (a) y detalle de la grieta provocada (b) en la superficie sinterizada del GAO.	85

Figura 3-52. Micrografías MEB de las grietas provocadas por la indentación en el GZO (a), GAO (b), LZO (c) y LAO (d).....	85
Figura 3-53. Difusividad(a) y conductividad(b) térmicas de las fases en función de la temperatura.....	86
Figura 3-54. Resistividad térmica de las fases vs temperatura.....	87
Figura 3-55. Variación de la dureza para los compositos precipitados del sistema gadolinio.....	88
Figura 3-56. Tamaño de grano de los compositos del sistema gadolinio en función del contenido de GAO.....	89
Figura 3-57. Micrografías MEB de los compositos GAO-GZO 5-95(a), GAO-GZO 15-85(b), GAO-GZO 25-75(c) y GAO-GZO 30-70(d).....	90
Figura 3-58. Micrografías MEB de la superficie fracturada de los compositos GAO-GZO 5-95(a), GAO-GZO 10-90(b), GAO-GZO 30-70(c).....	90
Figura 3-59. Micrografías MEB de los compositos GAO-GZO30-70 (a) y GAO-GZO20-80(b) indicando con líneas discontinuas amarillas zonas de segregación.....	91
Figura 3-60. Variación de la tenacidad a la fractura de los compositos precipitados con el contenido de GAO.....	91
Figura 3-61. Huella de indentación en el composito GAO-GZO 20-80 (a), GAO-GZO 25-75(b) y GAO-GZO 30-70(c).	92
Figura 3-62. Grietas producto de la indentación en el composito GAO-GZO 5-95.	92
Figura 3-63. Dureza (a) y tenacidad a la fractura (b) del composito LAO-LZO y sus fases.....	93
Figura 3-64. Micrografías MEB del composito LAO-LZO con grieta producto de la indentación (a) y detalle de una grieta (b).....	93
Figura 3-65. Dureza (a) y tenacidad a la fractura (b) en función del contenido de GAO de los compositos coprecipitados.....	94
Figura 3-66. Grietas producto de la indentación en los compositos GAO-GZO 15-85 (a) y GAO-GZO 25-75 (b).....	95
Figura 3-67. Difusividad térmica de los compositos coprecipitados del sistema gadolinio en función de la temperatura (a) y del porcentaje de GAO (b).....	96
Figura 3-68. Conductividad térmica de los compositos del sistema gadolinio juntos con sus fases.....	97
Figura 3-69. Difusividad(a) y conductividad(a) térmicas del composito LAO-LZO y sus fases.....	98

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1-1. Requerimientos para materiales de la capa cerámica	33
Tabla 2-1. Composición de los compositos del sistema de gadolinio.....	44
Tabla 2-2. Diseño experimental para el secado por spray-drying de los compositos.	45
Tabla 3-2. Comparación de los parámetros de red del GAO.....	58
Tabla 3-3. Comparación del parámetro de red del GZO sintetizado con otras fuentes.....	63
Tabla 3-4. Tamaño de aglomerado de los compositos secados por spray-drying	71
Tabla 3-5. Porcentaje de densificación de las fases.....	75
Tabla 3-6. Densidad relativa de los compositos coprecipitados.....	81
Tabla 3-7. Tamaño de grano (μm) del GAO y GZO en los compositos precipitados y coprecipitados.....	83
Tabla 3-8. Dureza y tenacidad a la fractura de las fases.....	84
Tabla 3-9. Comparación de la conductividad térmica de las fases obtenida en este estudio con otras investigaciones.....	87

RESUMEN.

En este trabajo se reporta la síntesis, caracterización y la medición de propiedades mecánicas y térmicas de los compositos cerámicos basados en los sistemas zirconato de gadolinio-aluminato de gadolinio y zirconato de lantano-aluminato de lantano. La síntesis de estos cerámicos se llevó a cabo por precipitación y coprecipitación inversas; como precursor del aluminio para los aluminatos se usó la pseudoboehmita, este oxihidróxido fue sintetizado mediante precipitación inversa.

Durante la síntesis de los compositos se hizo uso del spray-drying para la fase del secado, se pudo observar que debido a la diferencia de forma de las partículas y la fracción relativa de los componentes la morfología de los polvos obtenidos fue aglomerados esféricos y cuasi-esféricos.

Se conformaron, prensaron y sinterizaron monolitos cilíndricos que fueron sometidos a distintas evaluaciones. La presión de conformado influye en la densificación de los aluminatos mientras que para los zirconatos no resultó determinante. El porcentaje de densidad de los compositos mostró valores alrededor del 88% en razón principalmente a la aparición de defectos en la microestructura. La evaluación de la dureza indicó que la adición del aluminato tiene un efecto negativo en razón principalmente a que esta fase es más blanda que el zirconato y también a los defectos en la muestra. La tenacidad a la fractura en general mostró aumento con la adición de la segunda fase salvo en el composito GAO-GZO 5-95.

Palabras clave: precipitación inversa, compositos, zirconatos, aluminatos, spray-drying.

ABSTRACT

The synthesis, characterization and measurement of mechanical and thermal properties of the ceramic composites based on the gadolinium-gadolinium zirconate and lanthanum-aluminate zirconate systems is reported. The synthesis of these ceramics was carried out by reverse precipitation and coprecipitation; pseudoboehmite was synthesized by reverse precipitation and used as aluminum precursor for aluminates.

Composite powder drying was accomplished via spray-drying, spherical and quasi-spherical agglomerates were obtained due to the difference in the shape of the particles and relative fraction of the components.

Cylindrical monoliths were formed, pressed and sintered and then subjected to different tests. The forming pressure influences aluminates densification whereas for the zirconates it was not determinant. Composites relative density showed values around 88% mainly due to the presence of defects in the microstructure. Addition of gadolinium aluminate has a negative effect on composites hardness because the presence of a soft phase. Fracture toughness of gadolinium composites showed increase with the addition of the second phase except in the composite GAO-GZO 5-95.

INTRODUCCIÓN.

Los recubrimientos de barrera térmica o TBC por sus iniciales en inglés, hoy en día son de gran importancia industrial ya que permiten a sistemas aeronáuticos, como las turbinas, soportar las duras condiciones a las que son sometidos durante su funcionamiento. A lo largo de las pasadas décadas han tenido una evolución, pasando de las aleaciones simples a recubrimientos complejos, esto para atender los requerimientos producto de la alta demanda de pasajeros y carga del transporte aéreo, lo cual ha elevado la exigencia de los materiales en cuanto a sus propiedades porque no solo se requiere una elevada resistencia a las altas temperaturas sino también son importantes la resistencia mecánica, tenacidad y dureza, entre otras.

Una de las tendencias más interesantes dentro de los TBCs son los composites porque poseen la ventaja de combinar en un solo material propiedades disímiles, en el caso de los recubrimientos de barrera térmica se trata combinar baja conductividad térmica con la tenacidad a la fractura. A la hora de elegir materiales para la formación de los composites se dispone de un amplio abanico de posibilidades, sin embargo hay dos grupos de cerámicos que destacan por sus propiedades: zirconatos y aluminatos.

Los zirconatos, cuya estructura cristalina es conocida como pirocloro, llaman la atención de los investigadores debido a que presentan mejores propiedades térmicas incluso que la zirconia estabilizada con itria (el material por excelencia para recubrimiento de barrera térmica) [1]. Esta característica notable es incluso aún mejor si el zirconato de es un elemento de tierra rara como Gd, Nd o La [1].

Por su parte los aluminatos son cerámicos basados en el sistema $RE_2O_3-Al_2O_3$, sobresalen porque poseen variadas propiedades que van desde las magnéticas, pasando por las ópticas hasta las mecánicas y térmicas, un grupo interesante de estos cerámicos son los denominados óxidos con estructura de perovskita (ABO_3), ésta puede acomodar distintos iones para dar lugar a distintas combinaciones, entre las más estudiadas está los aluminatos de tierras raras ($REAlO_3$), estos exhiben distintas propiedades y aplicaciones [1].

Con el presente proyecto se pretende ofrecer una alternativa a los materiales actualmente usados como barrera térmica, esencialmente se trata de estudiar dos composites cerámicos: $La_2Zr_2O_7-LaAlO_3$ y $Gd_2Zr_2O_7-GdAlO_3$, el primero de ellos tendrá partes iguales de ambas fases mientras que en el segundo composite habrá una variación del contenido del aluminato de gadolinio.

HIPOTESIS.

Es necesario que la capa externa de un recubrimiento de barrera térmica posea baja conductividad y coeficiente de expansión térmica, adicionalmente es muy importante que también el material tenga alta tenacidad a la fractura para que la durabilidad del recubrimiento de barrera térmica no se vea comprometida.

Se ha reportado que tanto el zirconato de lantano como el de gadolinio muestran excelentes resultados de dichas propiedades térmicas pero su tenacidad a la fractura no es la adecuada para ser considerados como candidatos para TBC, luego es necesario buscar una forma de reforzarlos para subsanar dicha debilidad. Esto puede lograrse al dispersar sobre el zirconato una nueva fase.

Al reforzar el zirconato con aluminato, resultará un compuesto con elevada tenacidad a la fractura respecto de las fases que lo componen, esto debido a que el aluminato mostrará un comportamiento ferroelástico por medio del cual habrá disipación de energía producto del redireccionamiento de la estructura cristalina mayoritariamente en el plano (100) cuando el aluminato se somete a un esfuerzo.

OBJETIVO GENERAL.

Sintetizar, procesar y caracterizar materiales compuestos $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-LaAlO}_3$ y $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-GdAlO}_3$ obtenidos por precipitación, y secados y homogenizados por spray drying.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- ❖ Sintetizar, empleando el método de precipitación inversa, polvos precursores de cerámicos multifuncionales de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ a partir de sales precursoras.
- ❖ Sintetizar a partir de la pseudoboehmita y precipitación de una sal de gadolinio los compuestos puros LaAlO_3 y GdAlO_3 .
- ❖ Producir, mediante compactación y la sinterización, monolitos densos de LaAlO_3 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y GdAlO_3 .
- ❖ Caracterizar estructural y morfológicamente mediante las técnicas de: XRD, SEM y TEM tanto los polvos precursores calcinados y sin calcinar así como los materiales sinterizados.

- ❖ Obtener mediante co-precipitación sobre partículas de LaAlO_3 y GdAlO_3 , spray drying, compactación y sinterización monolitos de alta densidad de composites $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-LaAlO}_3$ y $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-GdAlO}_3$.
- ❖ Evaluar las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales cerámicos multifuncionales de fases puras y composites.

JUSTIFICACIÓN

La eficiencia de turbinas tanto para propulsión como para generación de energía ha crecido a través de las décadas pasadas debido en parte al aumento de su temperatura de funcionamiento. Con el incremento en la temperatura se generan nuevos fenómenos que afectan el funcionamiento de componentes claves como los alabes, por ejemplo, oxidación por alta temperatura, ciclos continuos de enfriamiento-calentamiento, entre otros.

Para cumplir con las exigentes condiciones de funcionamiento es necesario que los materiales con los cuales se fabrican dichos componentes reúnan una serie de características como son: alto punto de fusión, alta resistencia a la oxidación, coeficiente de expansión cercano al del metal base, baja conductividad térmica, estabilidad estructural a altas temperaturas, alta dureza, y elevada resistencia a la fractura, entre las más relevantes.

Aunque se ha venido desarrollando diversos materiales, es la zirconia estabilizada con itria el material por excelencia a la hora de hablar de recubrimientos de barrera térmica ya que cumple de manera satisfactoria la mayoría de los requerimientos arriba mencionados. Sin embargo, quedan por resolver cuestiones como su baja tenacidad a la fractura y poca tolerancia a la deformación y estabilidad a alta temperatura de funcionamiento.

Luego es necesario continuar con la investigación a fin de encontrar materiales alternativos que reúnan las características para ser un excelente recubrimiento de barrera térmica e incrementar la temperatura de funcionamiento. Es en este contexto donde surge el proyecto que se propone a continuación, consistente en la obtención de materiales cerámicos multifuncionales y composites cerámicos de zirconatos y aluminatos de elementos de tierras raras como lo son $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, LaAlO_3 , $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y GdAlO_3 con morfología controlada mediante spray drying.

CAPITULO 1

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

1. MARCO TEÓRICO.

En este primer capítulo se hace un recorrido temático por el marco teórico del presente trabajo, a la vez se presenta el estado de arte en cada tema. Se comienza dando a conocer distintas fases (aluminatos y zirconatos) que conforman los compositos, se describe su estructura cristalina y los distintos métodos empleados para sintetizarlas. A continuación se habla del spray-drying, que es el método de secado que se va a emplear, se hace énfasis en los equipos y los factores más importantes de esta técnica. También se habla de los compositos en general, sus mecanismos de reforzamiento y los modelos que explican su conductividad térmica. Por último se describe los recubrimientos de barrera térmica haciendo énfasis en los materiales más usados para esta aplicación.

1.1. PSEUDOBOEHMITA

Los hidróxidos y oxihidróxidos de aluminio son derivados de aluminio, libres de aniones y/o cationes de sus compuestos químicos precursores, generalmente son las sustancias precursoras que sirven de materia prima para la obtención de alúminas metalúrgicas y cerámicas de transición con alto valor agregado.

Los oxihidróxidos de aluminio de fórmula general $Al_2O_3 \cdot x H_2O$, donde $1 < x < 2$, se definen como compuestos boehmíticos mal o poco cristalizados y se conocen con el nombre genérico de pseudoboehmita (PB), boehmita gelatinosa, boehmita microcristalina o boehmita fibrosa.

La síntesis de la pseudoboehmita es un proceso muy delicado, las principales variables a considerar son: temperatura, pH, velocidad de bombeo, presión del reactor, velocidad de agitación, reactivo limitante y iones remanentes. El movimiento errático de las variables del proceso puede provocar no solo un exceso de iones remanentes, si no la formación de otras fases precursoras de la alúmina, como la bayerita o diásporo. Por ejemplo, si el pH llega a bajar de 10 y se acerca a 8.9, punto isoeléctrico de la alúmina, la reacción simplemente no se llevará a cabo. Si la temperatura decae por debajo de los $50^\circ C$, la mayor parte del producto del proceso será otra fase, como bayerita, y no pseudoboehmita.

En 1952 Calvet y colaboradores usaron por primera vez el término pseudoboehmita para referirse al gel de hidróxido de aluminio [2] cuyo patrón de rayos X es similar al de la boehmita pero cuyas intensidades de los picos son menores. La PB se emplea como precursor para la obtención de óxido de aluminio, Souza lo hizo empleando la síntesis hidrotermal [2], por su parte Ceja hizo lo propio mediante so-gel [3].

1.2. ALUMINATOS DE TIERRAS RARAS

Estos compuestos con fórmula $REAlO_3$ ($RE = Y, Eu, Gd, La, etc$) cristalizan en la estructura denominada perovskita, se puede considerar como una celda cúbica en la que el catión RE está situado en su centro, el catión Al se ubica en las esquinas formando octaedros con los oxígenos, ver figura 1-1.

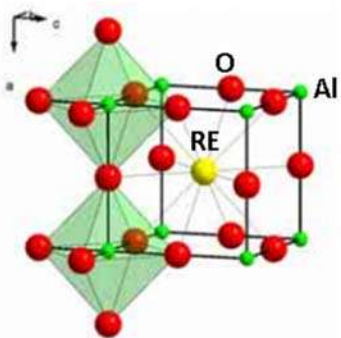


Figura 1-1. Estructura cristalina perovskita [4].

Esta estructura de perovskita se considera ideal, en realidad la estructura cristalina de los aluminatos a temperatura ambiente puede ser ortorrómbica (grupo espacial Pnma) o romboedra (R3c), esto debido a las transformaciones de fase sufridas y que son causadas porque los octaedros se distorsionan por la relación de tamaños de los átomos RE y Al implicados [5].

El aluminato de lantano (LAO) cristaliza en la perovskita, posee propiedades multifuncionales como dieléctricas [6, 7], electrónicas [8], térmicas y mecánicas [9] y es un material promisorio como filtro en aplicaciones con microondas [10]. Ha sido obtenido por distintos métodos partiendo del nitrato u óxido de lantano y la alúmina. Los resultados reportados muestran que se ha conseguido fases puras a temperaturas de alrededor de 1000°C [11, 12]. A continuación se hace una enumeración de las distintas rutas síntesis:

- Co-precipitación y calcinación: empleando como precursores $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y amoníaco; con un tiempo de envejecimiento de 25 h [13].
- Óxido mezclado: someter óxidos de aluminio y lantano a una serie de procesos (mezclado con agentes químicos, molido, prensado y sinterizado) [10].
- Descomposición de nitratos: mezclar $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para luego calentar a temperaturas medias (95°C-500°C) y altas (800°C-1100°C) combinadas con procesos de agitación y molienda, con resultado final la formación de LAO [10].
- Sol-gel y sinterización: usar como precursores $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y como agente quelante ácido cítrico. Sinterizar con una presión de 4000 bar, a una temperatura de 1500°C durante 15 h [10].
- Síntesis por combustión: mezclar los nitratos de lantano y de aluminio con ácido 2-aminoacético, mezclar, posteriormente calentar a 110°C hasta obtener cenizas que luego son calcinadas a distintas temperaturas y por último sinterizar [6].
- Gelación-precipitación: empleando como precursores cloruro de lantano y cloruro de aluminio que son mezclados en hidróxido de amonio, luego se agitan magnéticamente, se secan en el horno, se muelen y por último se calcinan para obtener el LAO [14].

- Ruta EDTA: se disuelve el ácido etilendiaminotetracético (EDTA) en hidróxido de amonio, se agregan los dos precursores (La_2O_3 , ácido nítrico y nitrato de aluminio nonahidratado), seguidamente se adiciona ácido nítrico, se realiza un quemado, el producto de esta operación se pulveriza y para terminar se realiza una calcinación [15].
- Síntesis mecanoquímica: se mezcla alúmina de transición con óxido de lantano, se muelen con bolas de zirconia durante aproximadamente 120 min. para obtener el polvo precursor de LAO [16].

El mayor inconveniente de la mayoría de métodos arriba descritos radica en que el LAO cristalino se forma completamente arriba de 1100°C y con alta aglomeración [14].

La densidad del LAO depende de la ruta seguida, se han reportado densidades del orden de 95% [6], 97% [10, 13], y el máximo valor fue de 99.2% a través de la ruta del óxido mezclado [10].

Las propiedades térmicas del LAO también han sido evaluadas, su capacidad calorífica se ve influenciada por la temperatura y la presión, así esta propiedad térmica aumenta considerablemente cuando se incrementa la temperatura ($0-400^\circ\text{C}$) mientras que para temperaturas del orden de los 1000°C la variación es mínima estabilizándose en aproximadamente 120 J/molK . El calor específico a volumen constante tiene un comportamiento análogo a la capacidad calorífica [9].

El aluminato de gadolinio (GAO), que también cristaliza en la estructura perovskita, ha sido sintetizado mediante la ruta del citrato precursor [17], sol-gel [11], combustión de solución [18], sol-gel no hidrolítico [19], combustión de urea [20].

Del GAO las propiedades que se han evaluado son su conductividad térmica [20] la cual presenta dos comportamientos, para rangos de temperatura entre $600-1000^\circ\text{C}$ decrece y para temperaturas comprendidas entre 1000°C y 1400°C aumenta, en el primer caso se debe a la conducción térmica de la red cristalina (fonones) y en el segundo caso se achaca a la denominada conducción térmica de fotones o la componente radiativa de la conducción térmica.

1.3. ZIRCONATOS DE TIERRAS RARAS.

Los zirconatos de tierras raras ($\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) cristalizan en la estructura cristalina denominada pirocloro (figura 1-2), éste se caracteriza porque el ion RE está coordinado con 6 oxígenos mientras que el ion Zr, localizado en las esquinas, forma octaedros con los oxígenos, además su estabilidad depende de la relación de radios atómicos RE/Zr, cuando ésta disminuye el grado de orden del pirocloro decrecerá dando lugar a la fluorita, el valor límite de la relación de radios es 1.46 [21].

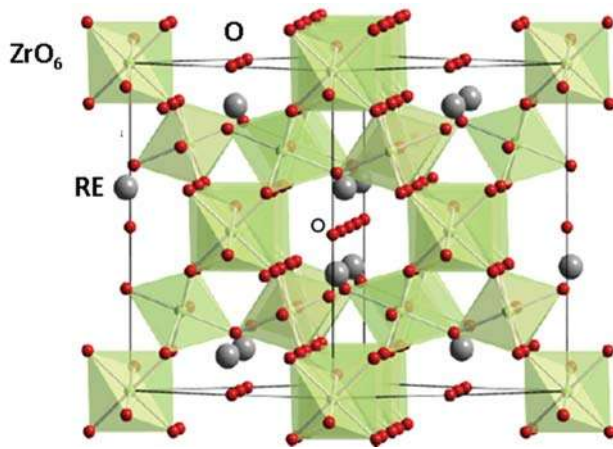


Figura 1-2. Estructura cristalina del pirocloro [22].

Los cerámicos tipo pirocloro tienen interesantes propiedades como elevada temperatura de fusión, baja conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmica y alta estabilidad química; estas características los hacen candidatos para aplicaciones de aislamiento térmico [23].

El zirconato de lantano (LZO) se caracteriza por sus propiedades catalíticas, elevado punto de fusión (2300°C), baja conductividad térmica ($1.8\text{-}2.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a $T= 600\text{-}1400^\circ\text{C}$), baja sinterabilidad [24, 25]. Sin embargo, su tenacidad a la fractura es relativamente baja situada en el rango de $0.9\text{-}1.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [26]. Varios métodos han sido usados para preparar el LZO, como mezcla en estado sólido de polvos, proceso hidrotérmico, citrato precursor, coprecipitación, y mezcla de nitrato y urea [25]. El LZO ha sido postulado como candidato para recubrimiento topcoat de los recubrimientos de barrera térmica, TBC por sus siglas en inglés, debido a sus propiedades térmicas, sin embargo esto no ha podido ser posible en razón a que presenta inestabilidad termoquímica, esto a su vez hace que el LZO reaccione con el TGO (thermally-grown oxide) formando fases inestables que comprometen la integridad del TBC, otra debilidad es su baja tenacidad a la fractura y bajo coeficiente de expansión térmica; el problema de la inestabilidad química fue resuelto al adicionar una capa de zirconia estabilizada con itria entre el LZO y su TGO, para superar la baja tenacidad a la fractura se puede adicionar una fase de refuerzo [27].

Li y colaboradores [28] adicionaron TiBO_3 como fase de refuerzo al LZO, este fue sintetizado por reacción en estado sólido mientras que aquel se preparó por sol-gel, los mezclas de ambas fases fue secada durante 24 h y luego calcinada a 800°C por 12 h, para la formación de los monolitos se hizo uso de la sinterización a alta presión (HPS); como se puede apreciar en la figura 1-3a la adición de pequeñas cantidades de refuerzo (5-15% vol.) resulta en un incremento de la tenacidad a la fractura del LZO, la explicación para esta mejora yace en el cambio de dominios ferroelásticos producido cerca a las grietas generadas en la indentación. Por su parte Wang et al. [27] prepararon un compuesto de LZO y zirconia con adición del 3% de itria (3YSZ) mediante molienda de atrición (12h, 300 rpm); en este caso el incremento de la tenacidad a la fractura del compuesto obedece a la contribución de tres fenómenos, en

primer término está la tenacidad a la fractura intrínseca del material, un segundo aporte lo constituye los esfuerzos compresivos generados cuando el compuesto se enfría luego de su sinterización, dichos esfuerzos son producto de la diferencia de coeficientes de expansión térmica de la matriz y el refuerzo; una tercera contribución es el reforzamiento ferroelástico de la 3YSZ. Estos aportes pudieron ser cuantificados tal y como se presenta en la figura 1-3b.

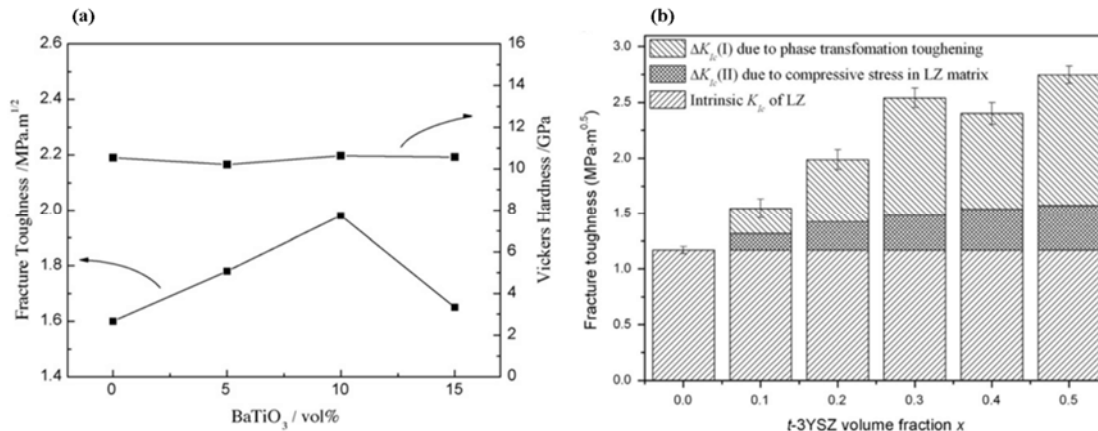


Figura 1-3. (a) Tenacidad a la fractura y dureza Vickers de los composites LZO-x-BaTiO₃ [28]. (b) Distintas contribuciones (ΔK_{IC}) al aumento de la tenacidad a la fractura de los composites t-3YSZ/LZO [27].

Por su parte el zirconato (GZO) cristaliza como estructura fluorita defectuosa o pirocloro dependiendo del método de síntesis y condiciones de calcinación, Ma [29] obtuvo el GZO por dos métodos de combustión: ácido cítrico y ácido esteárico, a una temperatura de calcinación de 700°C se logra la obtención del zirconato por ambos métodos en su fase de fluorita defectuosa; Kong [30] mediante precipitación observó la transformación de fase del GZO al incrementarse la temperatura de calcinación, fue así como identificó que por debajo de 1300°C aparece la fluorita defectuosa mientras que encima de esta temperatura se encuentra el pirocloro. También es posible que ambas fases coexistan, Lee et al. [31] demostraron la presencia de ambas cuando el GZO fue calentado entre 1300°C y 1400°C, a partir de esta última temperatura solo se encuentra el pirocloro.

De todos los zirconatos de tierras raras el GZO posee la más baja conductividad térmica, además posee un alto coeficiente de expansión térmica, estabilidad a altas temperaturas y baja tolerancia a los ciclos térmicos, esto último en razón a su baja tenacidad a la fractura; una manera de mejorar esta debilidad del GZO es mediante el dopaje. Wang y colaboradores sintetizaron (Gd_{1-x}Sc_x)₂Zr₂O₇ (x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2) mediante precipitación, al dopar el GZO se presentó un cambio en la estructura cristalina al pasar de fluorita defectuosa al pirocloro, también el incremento en el contenido de Sc₂O₃ conlleva una mejora en la tenacidad a la fractura (figura 1-4a), según los investigadores esto se debe a un incremento en la distorsión de la red cristalina y a un grado reducido de desorden [21].

Al adicionar otra fase también es posible incrementar la tenacidad a la fractura del GZO, esto lo demostró Ma et al. [32] al agregar fracciones de zirconia estabilizada con itria (Zr₂O(3Y))

desde 0 al 100% en volumen, como se aprecia en la figura 1-4b hasta el 80% de contenido de la $Zr_2O_3(3Y)$ la tenacidad a la fractura no tiene un aumento considerable, a partir del citado valor esta propiedad mecánica se incrementa ostensiblemente, este cambio obedece al mecanismo de reforzamiento por transformación de la zirconia estabilizada con itria cuando pasa de la fase *m* a la *t*.

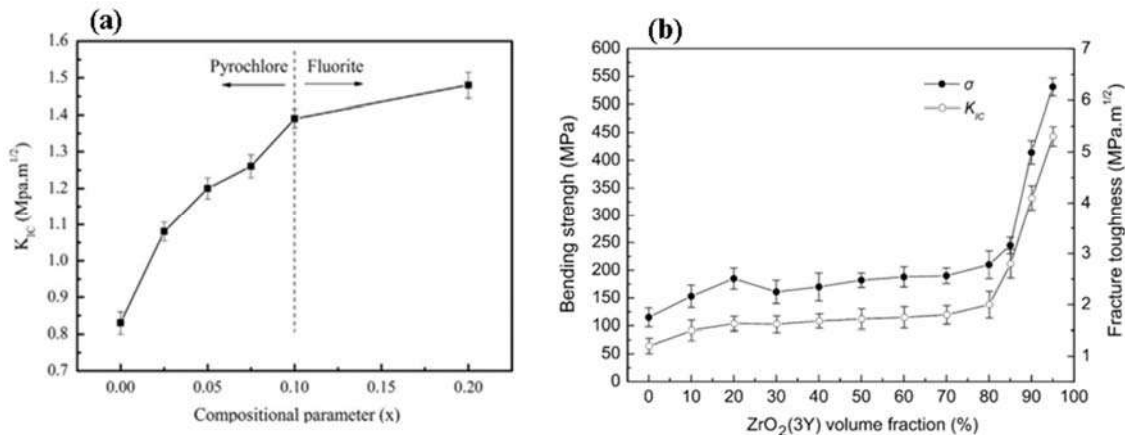


Figura 1-4. (a) Valores de la tenacidad del cerámico $(Gd_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ [21]. (b) Efecto de la variación del $ZrO_2(3Y)$ en la tenacidad a la fractura del compuesto $Gd_2Zr_2O_7/ZrO_2(3Y)$ [32].

1.4. SPRAY-DRYING

En esta técnica de secado de polvos el material a secar es dispersado en forma de gotas dentro de una cámara cilíndrica en la cual éste entra en contacto con un gran volumen de gas caliente de esta manera el líquido se evapora dejando el polvo seco en forma de aglomerado. Existen tres etapas en el spray drying: atomización, conversión gota-partícula (evaporación del solvente) y recolección de partículas. La atomización es determinante en el tamaño de la partícula formada, en este paso una suspensión es alimentada a un sistema de atomización que la volverá gotas, para lograr este cometido se puede emplear nebulizado ultrasónico, boquillas o atomizado rotativo (figura 1-6b); el tamaño de las gotas formadas varía desde 1 a 1000 μm . No solo el tipo de atomizador determina el tamaño de las partículas secadas, factores como viscosidad, tensión superficial y densidad del líquido deben ser considerados [33]. En la segunda fase se remueve el solvente y se forman los aglomerados porosos, esta transformación se lleva a cabo en una cámara mediante el flujo de un gas caliente (generalmente aire o un gas inerte), el cual puede ser calentado en un horno eléctrico, por una flama o en un secador de difusión (figura 1-6c). Para la última etapa se cuenta con tres alternativas: ciclón, bolsa de filtro o un precipitador de campo eléctrico (figura 1-6d).

El mecanismo de formación de los aglomerados es esquematizado en la figura 1-5a, consiste básicamente en que cuando una suspensión es alimentada al equipo a través de una boquilla se forman pequeñas gotas que son secadas por una corriente de aire caliente, las partículas situadas en el centro de la gota son movidas a la superficie por efecto de la diferencia de

energía superficial entre las interfases sólido-vapor y vapor-líquido formándose así un centro hueco[34]. Dependiendo del sistema de alimentación se puede producir una gran variedad de formas que pueden ser vistas en la figura 1-5b. Si la suspensión está compuesta de dos materiales distintos se formará un aglomerado como el esquematizado en la figura 1-6a.

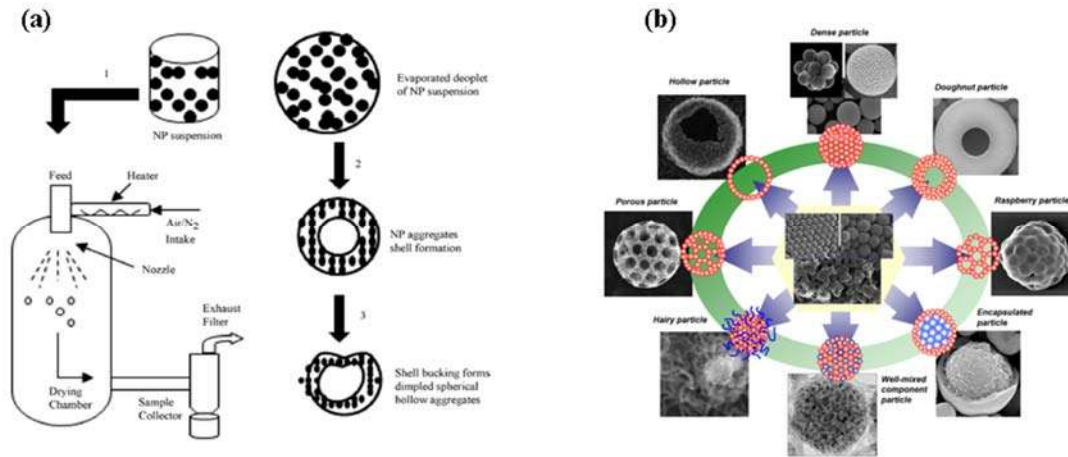


Figura 1-5. (a) Esquema de un spray-dryer y del mecanismo de formación de aglomerados [28]. (b) Distintas morfologías de aglomerados producidos mediante spray-drying [33].

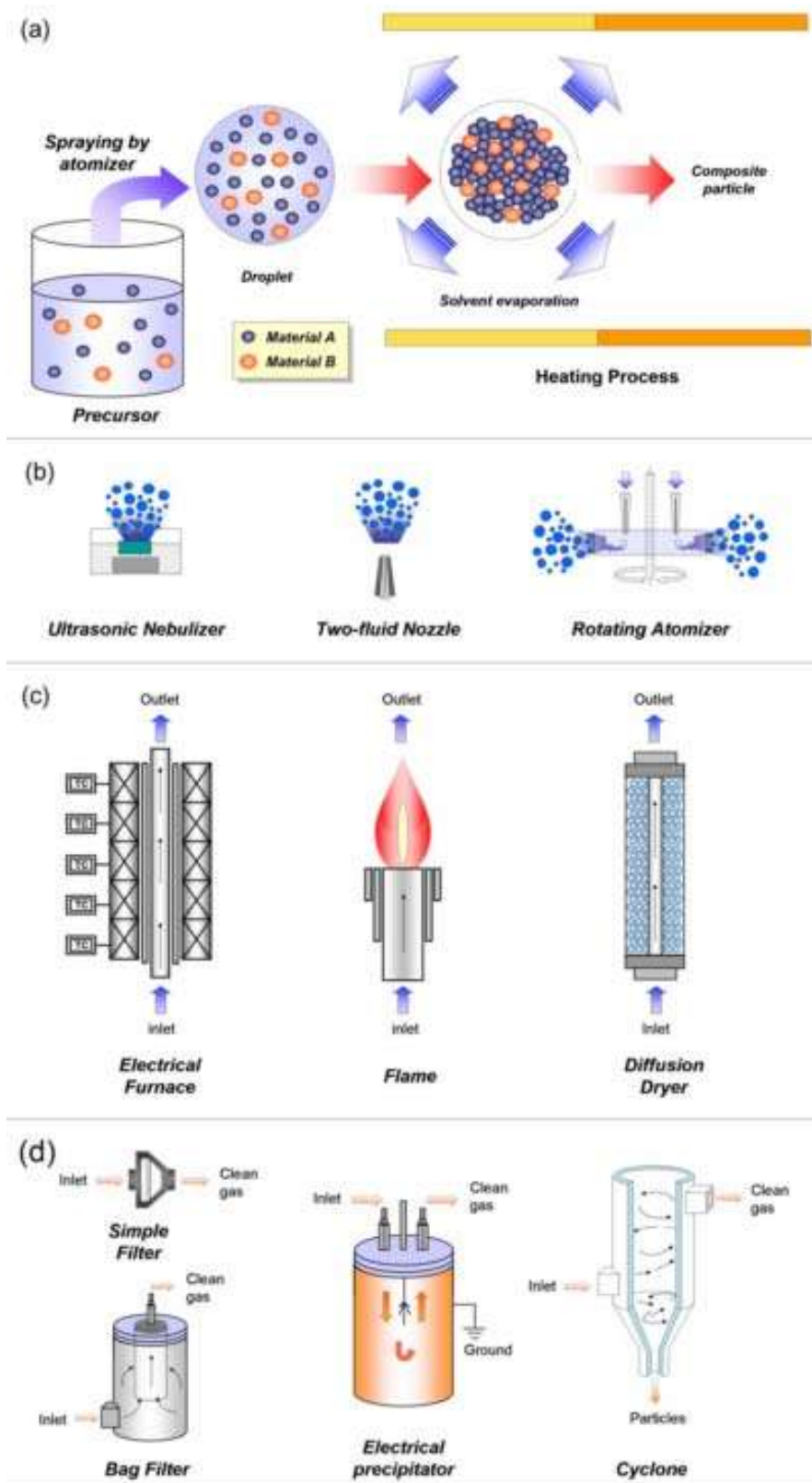


Figura 1-6. Formación de una partícula de dos materiales secada por spray-drying (a), métodos para atomizar suspensiones (b), secado de gotas (c) y recolección de polvos (d) [29].

Los factores que influyen la morfología de los aglomerados pueden agruparse en dos grupos: condiciones de operación del equipo y características de la suspensión a inyectar; dentro del primer grupo están la presión y flujo de aire, flujo de la suspensión, temperatura de entrada y de salida; mientras que en el segundo grupo se encuentran: pH, viscosidad y potencial zeta de la suspensión, y tipo y cantidad del ligante. Entre las investigaciones que se han dedicado a estos asuntos se destaca la de Mahdjoub et al. [35] quienes evaluaron el efecto que tienen el pH, cantidad y tipo de ligante sobre zirconia estabilizada con itria, estos investigadores a partir de la variación de estos factores establecieron unos mapas de estabilidad que muestran zonas donde la suspensión es estable, la figura 1-7 muestra dónde la suspensión de zirconia es estable dependiendo de la concentración del dispersante PAA (ácido poliacrílico) y el pH. Un trabajo similar fue hecho por Bertrand y colaboradores [36] salvo que a diferencia de la anterior investigación, el cerámico evaluado fue la alúmina.

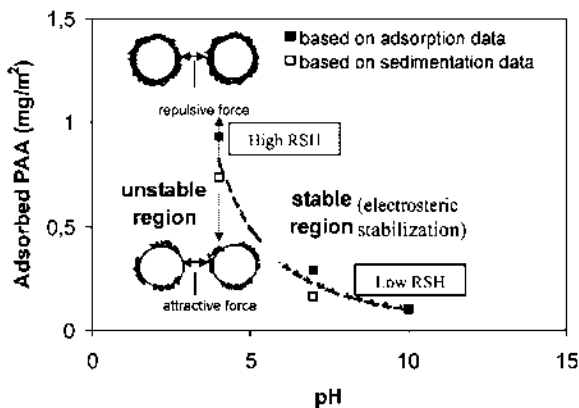


Figura 1-7. Mapa de estabilidad para una suspensión de zirconia en función de PAA y del pH [37].

1.5 COMPOSITOS DE MATRIZ CERÁMICA.

Un compuesto está formado por una matriz y el refuerzo, si al menos uno de ellos tiene un tamaño de grano menor a 100 nm se debería llamar nanocomposito, sin embargo a lo largo de este documento se preferirá usar el término compuesto. El refuerzo puede tener tres distintas formas: partícula, fibra o plaqueta hexagonal. Dependiendo del tipo de refuerzo y la relación de tamaño matriz-refuerzo los compuestos podrán tener varias morfologías, en la siguiente figura se hace una descripción de ellas [38]:

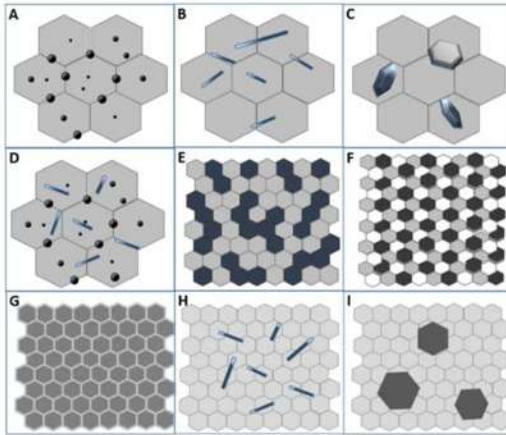


Figura 1-8. Esquema de las distintas morfología de los composites (a) partículas redondas situadas en posiciones intra e intergranulares de la matriz; (b) fibras embebidas en la matriz de tamaño micrónico; (c) plaquetas embebidas en la matriz; (d) fibras y partículas embebidas en las matriz; (e) compuesto bifásico; (f) compuesto multifásico (tres o más fases); (g) compuesto de nanocapas; (h) nanofibras embebidas en matriz fina ; (i) refuerzo precipitado en matriz fina [38].

Al adicionar una segunda fase (refuerzo) lo que se está haciendo es reducir el crecimiento del tamaño de grano de la primera fase, esto se logra al disminuir la movilidad de la frontera de grano; la partícula de la fase de refuerzo con un diámetro r ejercerá una fuerza F sobre la frontera de grano expresada por la siguiente ecuación: [38]

$$F=2\pi r\gamma \text{Sen}\theta \text{ Cos}\theta \quad \text{Ecuación 1-1}$$

Siendo γ la energía de frontera del sistema y θ el ángulo de contacto entre partículas

El diámetro de la partícula de la matriz R dependerá de la fracción del refuerzo f y su diámetro de partícula r .

$$R=4r/3f \quad \text{Ecuación 1-2}$$

Este tipo de materiales posee una buena combinación de propiedades mecánicas (tenacidad a la fractura, dureza, etc), químicas (resistencia a la corrosión y a la oxidación, etc) que los hacen deseables para aplicaciones donde los ambientes de trabajo son exigentes como por ejemplo turbinas aéreas. Si en el material compuesto tanto su matriz como refuerzo son óxidos el resultado es un material con resistencia a la degradación y tolerancia al daño en atmósferas oxidantes generadas por altas temperaturas [39].

1.5.1. Propiedades mecánicas de los compositos

Al reducirse el tamaño de grano de la matriz el efecto sobre la resistencia (τ) y dureza (H_v) es positivo, esto se basa en que las fronteras de grano impiden el deslizamiento de las dislocaciones el cual es el principal mecanismo de deformación; además los granos pequeños limitan el tamaño del apilamiento de dislocaciones. El efecto Hall-Petch que puede escribirse mediante las siguientes ecuaciones [38]:

$$\tau = \tau_0 + kd^{1/2} \quad \text{Ecuación 1-3}$$

$$H_v = H_0 + kd^{1/2} \quad \text{Ecuación 1-4}$$

Siendo τ_0 y H_0 la resistencia y dureza intrínsecas respectivamente, k una constante del material y d el tamaño promedio de grano.

Ahora bien, una reducción considerable en el tamaño de grano puede conducir al denominado efecto Hall-Petch inverso, que consiste en la reducción de la dureza con la disminución del tamaño de grano; este fenómeno no ha sido muy estudiado salvo para el aluminato de magnesio por Wollmershauser [38].

1.5.2 Mecanismos de reforzamiento en cerámicos compuestos

Existen varios mecanismos que explican el aumento en la resistencia y tenacidad a la fractura de los compuestos cerámicos, el primero de ellos se denomina *reforzamiento por esfuerzos internos*, esto sucede cuando durante el enfriamiento desde altas temperaturas se generan esfuerzos térmicos debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica de la matriz y el refuerzo, estos esfuerzos son de índole compresiva y crean una especie de campo de esfuerzos que puede oponerse al avance de una grieta, para mejor comprensión se presenta un esquema en la figura 1.9.

El cálculo del valor del esfuerzo interno (σ_T) se puede hacer mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma_T = \frac{\alpha^*}{\frac{1+\nu_m}{2E_m} + \frac{1-2\nu_p}{E_p}} \quad \text{Ecuación 1-5}$$

Donde α^* es la expansión producida por la deformación térmica, ν y E son los módulos de Poisson y de Young de la matriz (m) y del refuerzo (p) respectivamente.

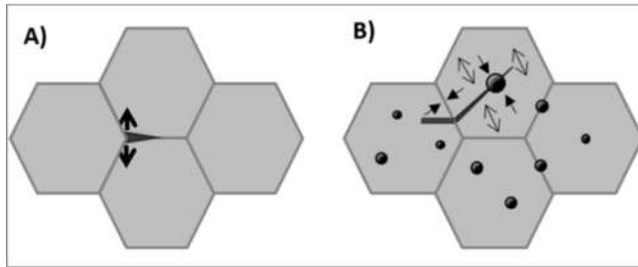


Figura 1-9. Esquema del campo de esfuerzos residuales generados por partículas de refuerzo (B) en comparación con un material sin refuerzo (A).

Otro mecanismo de reforzamiento consiste en la *deflexión de la grieta* cuando esta encuentra un obstáculo (refuerzo), con esto se logra que parte de la energía de la grieta se consume en rodear el refuerzo y por lo tanto la resistencia del material aumenta.

El *reforzamiento por transformación* se da cuando la grieta en su avance induce una transformación polifórmica alrededor de la grieta que a su vez crea un campo de esfuerzos compresivos que resulta en un aumento de la resistencia del material (figura 1-10), en razón a que este mecanismo es dependiente de la transformación de fase solo se presenta a temperaturas debajo de la temperatura de transformación.

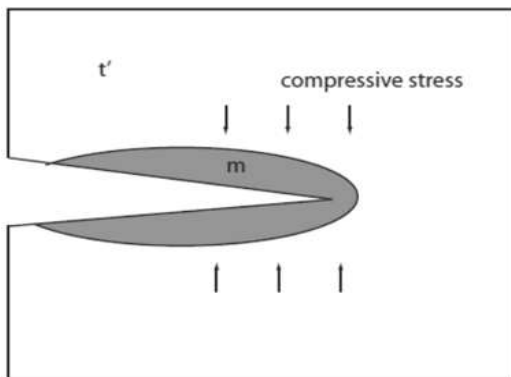


Figura 1-10. Ilustración del mecanismo de reforzamiento por transformación de ZrO_2 , cuando la grieta avanza la fase metaestable t' (tetragonal) se transforma en la fase m (monoclínica) generando un campo de esfuerzos compresivos [40].

El cambio de dominios ferroelásticos es otro mecanismo de reforzamiento, la figura 1-11 ilustra este, en la cercanía del frente de grieta hay un dominio ferroelástico con su eje cristalino c en el plano de la grieta, está al extenderse genera un esfuerzo perpendicular al plano de la grieta, si este esfuerzo supera un valor crítico el eje a cambia al eje b , esto disipa energía de la grieta resultando en un aumento de la resistencia del material [41].

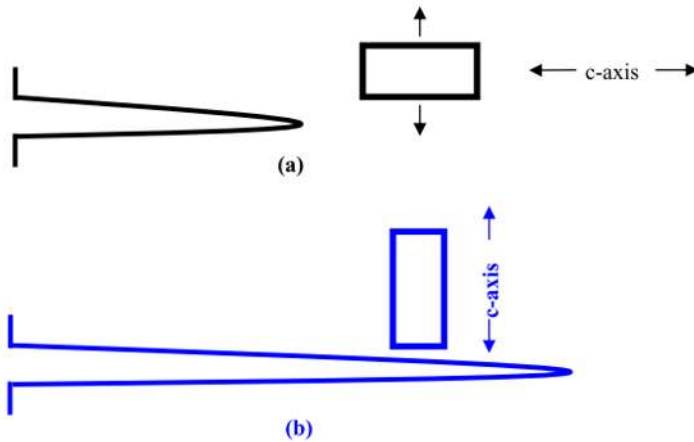


Figura 1-11. Diagrama del reforzamiento por ferroelasticidad [41].

1.5.3 Conductividad térmica de los composites de matriz cerámica

La conductividad térmica de los composites de matriz cerámica no solo está en función de las fases que lo componen y la porosidad sino también de la estructura de los mismos; existen distintos modelos analíticos para evaluar dicha propiedad térmica, estos puede clasificarse en:

- Modelos clásicos: trabajan con un limitado número de parámetros (fracción y conductividad térmica de cada fase, porosidad), no hacen uso de parámetros empíricos y no toman en cuenta características de los componentes (ej. tamaño y forma de partícula) [42]. Algunos de estos modelos son el de Maxwell-Eucken y el de la Teoría de Medio Efectivo, cuyas ecuaciones para la conductividad térmica (k) son respectivamente [43]:

$$k_{\text{composito}} = k_m \frac{k_m + k_r - 2(k_m - k_r)\vartheta_r}{2k_m + k_r + (k_m + k_r)\vartheta_r} \quad \text{Ecuación 1-6}$$

$$k_{\text{composito}} = k_r \frac{2k_r + k_m - 2(k_m - k_r)(1 - \vartheta_r)}{2k_r + k_m + (k_m + k_r)(1 - \vartheta_r)} \quad \text{Ecuación 1-7}$$

Los subíndices m y r corresponden al refuerzo y matriz respectivamente, mientras que ϑ es la fracción en volumen.

- Modelos de nivel medio: a diferencia de los anteriores modelos incluyen parámetros experimentales como la forma de las partículas (generalmente se consideran esféricas) y el flujo de calor [42].
- Modelos de nivel avanzado: son de reciente aparición, son más complejos que los anteriores por incluir parámetros como la rugosidad de las partículas, la resistencia térmica de contacto, las propiedades mecánicas y deformación de las partículas [42]. Dentro de este grupo de modelos vale la pena mencionar el propuesto por Hasselman y Johnson que toma en consideración la resistencia térmica interfacial o resistencia

de Kapitza, la cual como su nombre lo indica, aparece cuando hay interfaces que usualmente impiden la conducción de calor al dispersar los fonones incidentes, este parámetro también es importante a la hora de seleccionar materiales candidatos para TBC porque las diferentes capas forman interfaces que pueden ayudar a disminuir la conductividad térmica. La ecuación para el cálculo de k según el citado modelo es [44]:

$$k_{composito} = k_m \left\{ \frac{2[(k_r/k_m)-(k_r/ah)-1]\vartheta_r + [(k_r/k_m)+(2k_r/ah)+2]}{[1-(k_r/k_m)+(k_r/ah)]\vartheta_r + [(k_r/k_m)+(2k_r/ah)+2]} \right\} \text{ Ecuación 1-8}$$

Siendo a el radio de partícula y h la conductancia térmica interfacial (recíproco de la resistencia de Kapitza), v es la fracción en volumen y los subíndices m y r corresponden al refuerzo y matriz respectivamente.

1.6. RECUBRIMIENTOS DE BARRERA TÉRMICA

Un recubrimiento de barrera térmica (TBC) es un conjunto de varios recubrimientos cuya función principal es reducir la temperatura experimentada por un componente para así prolongar su tiempo de servicio. Una de las aplicaciones más importantes de los TBC se encuentra en motores avanzados aeroespaciales y turbinas, en especial en la protección de los álabes debido a que permiten la operación de estas máquinas a altas temperaturas y de esta forma incrementan la vida y desempeño de dichos elementos de propulsión.

Un TBC es un sistema complejo, interrelacionado y en evolución, compuesto de cuatro elementos que pueden verse en la figura 1-12. Cada uno de ellos cumple una función determinada que a continuación se describe:

1. TBC en sí mismo: también llamado TopCoat (TC), es una capa cerámica encargada de aislar térmicamente el sustrato, se fabrica de un cerámico de baja conductividad térmica.
2. Sustrato: da soporte a las demás capas, generalmente está hecho de una superaleación a base de Ni.
3. Capa de unión o BondCoat (BC): se aplica sobre el sustrato, mejora la unión entre el TC y éste. Su función principal es proveer protección al sustrato contra la oxidación y corrosión. El BC típico está hecho de níquel-aluminio modificado con platino o una aleación NiCoCrAlY.
4. Óxido crecido térmicamente o TGO: protege al BC contra la oxidación, se forma entre el top coat y el bondcoat, cuando éste se oxida durante el funcionamiento del componente. La composición del bondcoat se diseña de tal forma que la composición del TGO sea de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pues este óxido constituye una barrera efectiva contra la difusión del oxígeno.

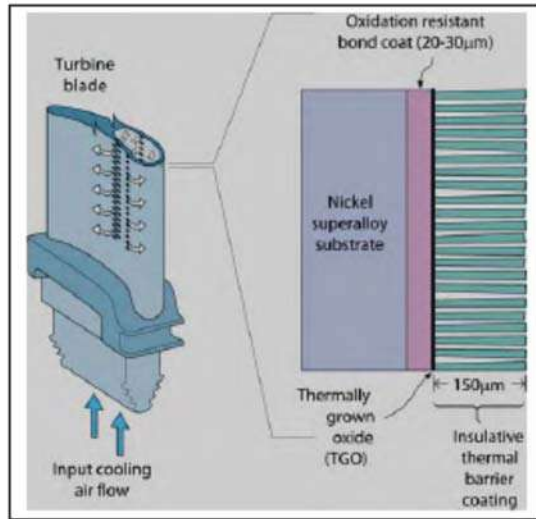


Figura 1-12. Diversos elementos de un TBC aplicados a un alabe de turbina [45].

Los recubrimientos de barrera térmica comprenden materiales aislantes térmicos con el espesor y durabilidad suficientes para soportar una apreciable diferencia de temperatura entre el sustrato y la superficie del recubrimiento. El beneficio de estos recubrimientos resulta de su habilidad para soportar altos gradientes de temperatura en la presencia de un adecuado sistema de enfriamiento de soporte.

Los materiales que pueden ser empleados para la capa cerámica de un TBC deben cumplir ciertos requerimientos listados en la siguiente tabla.

Tabla 1-1. Requerimientos para materiales de la capa cerámica [46]

PROPIEDAD	REQUERIMIENTO	EXPLICACIÓN
Punto de fusión	Alto	Ambiente de operación a altas temperaturas
Conductividad térmica	Baja	Reducción de temperatura inversamente proporcional a la conductividad térmica
Coefficiente de expansión térmica	Alto	Debe ser similar al del bondcoat y al sustrato
Resistencia a la oxidación	Moderada	Ambiente de trabajo altamente oxidante
Resistencia a la corrosión	Moderada-alta	Condiciones de operación pueden producir corrosión
Resistencia a la deformación	Alta	Medio circundante impone rangos grandes de deformación

En la actualidad las técnicas para aplicar los TBC son air plasma spraying (APS), electron beam physical vapour deposition (EB-PVD), high velocity oxygen fuel (HVOF) and high frequency pulse detonation (HFPD), las dos primeras son las más populares y son las que a continuación se describirán brevemente.

La figura 1-13 muestra la esquematización del proceso APS, en este un polvo particulado del material del recubrimiento (figura 1-13a) es inyectado a un chorro de plasma que lo

caliente, acelera y dirige al sustrato a recubrir; al chocar con la superficie las partículas parcial o totalmente fundidas se estrellan a altas velocidades creando una morfología denominada “splat” (figura 1-13b), el recubrimiento se forma por la acumulación y superposición de estos “splats”, el resultado es una estructura laminar (figura 1-13c).

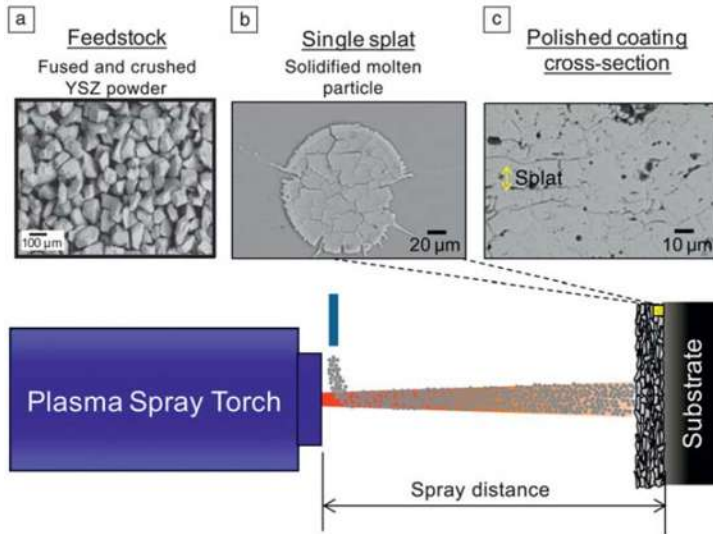


Figura 1-13. Ilustración del proceso APS (parte inferior) micrografías YSZ en polvo (a), splat de YSZ(b) y sección transversal del recubrimiento de YSZ [47].

Por su parte el EB-PVD es un proceso que consiste en formar mediante un rayo de electrones una nube de vapor del material a depositar, la pieza que se desea recubrir es sumergida para que el recubrimiento se vaya depositando sobre su superficie, todo este proceso se lleva a cabo en una cámara de vacío. La figura 1-14a esquematiza esta técnica, en ella se observa que el vapor es generado mediante cañones de electrones dirigidos hacia el material a depositar que formará el recubrimiento sobre la superficie del sustrato.

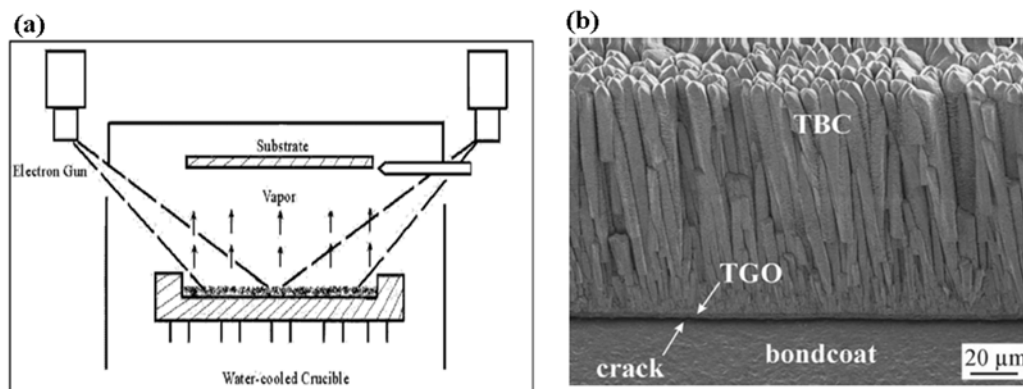


Figura 1-14. Esquema de la técnica EB-PVD [48] (a) y recubrimiento de SYZ depositado con EB-PVD [49].

Un recubrimiento hecho con la técnica EB-PVD exhibirá una estructura columnar como la mostrada en la figura 1-14b, este tipo de morfología le confiere al recubrimiento mayor

tolerancia al choque térmico y a la deformación, además su superficie es más suave ahorrando la necesidad del pulido posterior; su gran desventaja es el elevado costo comparado con el proceso APS.

1.6.1 Materiales para el TopCoat

El material por excelencia usado como barrera térmica es la zirconia estabilizada con ytria (YSZ) en razón a sus buenas propiedades térmicas, sin embargo, se ha visto que presenta ciertas desventajas como su limitada temperatura de operación (1200°C), también sufre transformaciones de fases por encima de esta temperatura de tetragonal a cúbica y de ésta a monoclinica lo cual conlleva a la falla del recubrimiento [50].

Los zirconatos de elementos de tierras raras han sido propuestos como candidatos para TBC, los más estudiados son $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, este último destaca por su excelente estabilidad térmica, baja conductividad térmica, resistencia química, baja tasa de sinterización, pero comparado con la YSZ presenta bajo coeficiente de expansión térmica [51]. Wang [52] empleó el spray-drying para secar LZO que luego fue depositado, junto con una capa de YSZ, sobre sustratos de grafito mediante APS; sus principales hallazgos indican que es necesario tener un buen control de parámetros como temperaturas de entrada y salida, y cantidad de suspensión inyectada para lograr que los polvos secados sean densos, esféricos y con buena distribución de partícula tal como lo muestra la figura 1-15a; esta morfología de polvos a su vez produce TBC laminares (figura 1-15b) y con cierta porosidad que es deseable porque mejora el aislamiento térmico del recubrimiento.

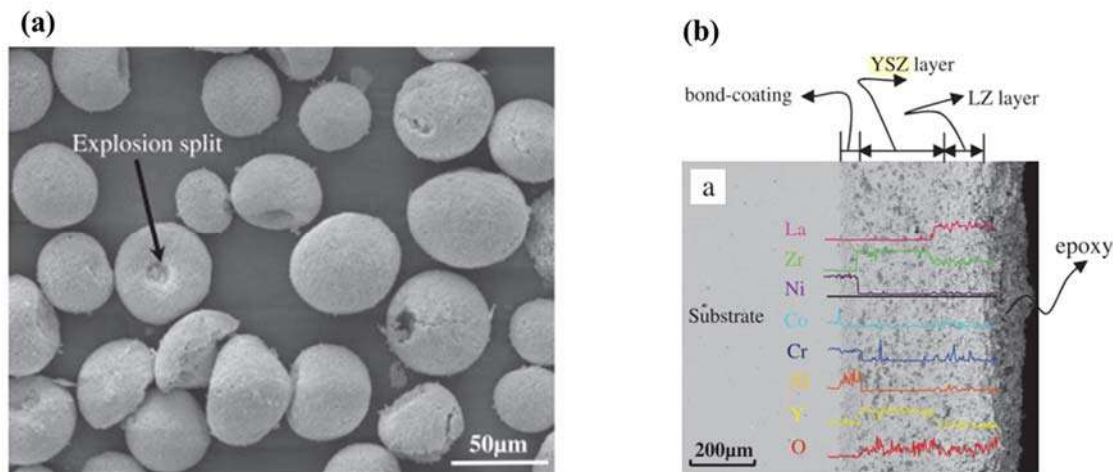


Figura 1-15. Morfología de los polvos secados por spray-drying (a) y sección transversal del recubrimiento (b) [52].

En relación con el GZO, Moskal y colaboradores [53] caracterizaron un TBC hecho de este cerámico, para su investigación emplearon una aleación de níquel como sustrato, éste fue previamente recubierto con una capa de NiCrAlY; los resultados mostraron que la capa de GZO presentó la estructura cristalina pirocloro, lo cual es beneficioso por las propiedades ya mencionadas de ésta, la figura 1-16a es una micrografía de la sección transversal del

recubrimiento donde se observa la capa de GZO (en color claro) formada por partículas aplanadas y paralelas al sustrato, en ella también se aprecia porosidad de distinto tamaño y forma. La medición de la conductividad térmica (figura 1-16b) mostró que el GZO presentó valores más bajos cuando la temperatura aumento desde 25 a 1100°C en comparación con la YSZ, según el autor, esta diferencia se debe en primer lugar, a las propiedades intrínsecas del material y en segundo término, a la estructura de la capa en sí y a su porosidad.

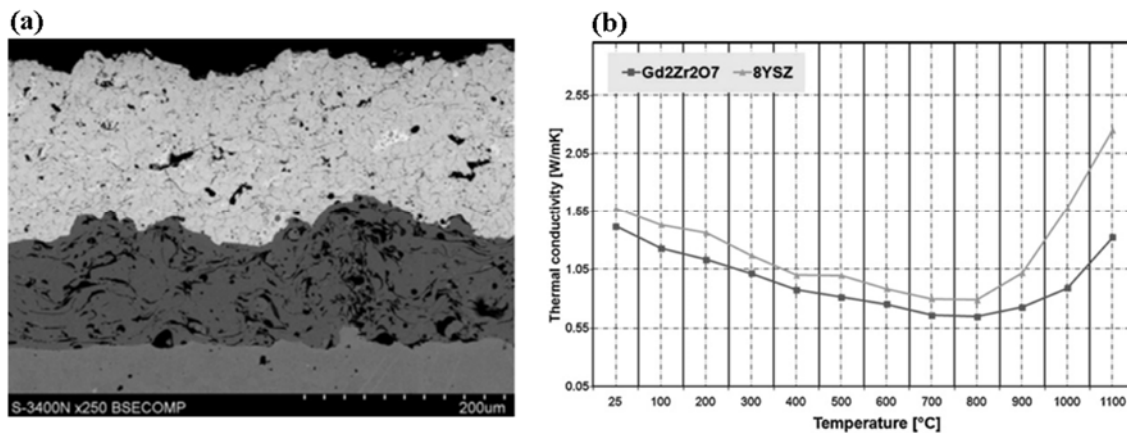


Figura 1-16. Capa del GZO depositado por APS (a) y conductividad térmica del GZO comparada con la YSZ (b) [53].

Otros materiales candidatos para topcoat son:

- Hexaaluminatos: su composición nominal puede describirse como $(La,Nd)MAl_{11}O_{19}$ donde M puede ser Mg, Mn, Zn, Cr o Sm; presentan una estructura de magnetoplumbita. Un ejemplo destacado es el $LaMgAl_{11}O_{19}$ cuyo coeficiente de expansión térmica es $9.5 \cdot 10^{-6}/K$ y su conductividad térmica (1000°C) es 2.7 W/m K [54].
- Perovskitas complejas: se destacan el $SrZrO_3$ y el $CaZrO_3$, ambas con buena estabilidad a temperaturas de 1250°C. Las perovskitas complejas presentan mejores propiedades con respecto a los zirconatos debido a que su estructura puede albergar más elementos y así mejora sus propiedades, por ejemplo la $BaLa_2Ti_3O_{10}$ muestra baja conductividad térmica [54].

Para finalizar este capítulo es pertinente poner de presente que dada la demanda por turbinas y motores térmicos más eficientes y menos contaminantes, se hace necesario encontrar nuevos materiales capaces de soportar las demandantes condiciones de trabajo que estos dos requisitos imponen. Por lo anterior se debe continuar con la investigación no solo en la síntesis sino también en la caracterización de materiales candidatos a recubrimientos de barrera térmica, es en este contexto donde se enmarca el presente trabajo que consiste en la síntesis y caracterización de composites realizar una investigación sobre ciertos materiales candidatos a TBC.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO

EXPERIMENTAL.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se describe el desarrollo experimental para obtener y caracterizar los compositos, primero se presenta el proceso para obtener la pseudoboehmita (PB) que es uno de los precursores de los aluminatos. En segundo lugar se expone la metodología experimental para la síntesis tanto de las fases (aluminatos y zirconatos) como de los compositos. Éstos son de dos grupos: los del sistema gadolinio y del sistema lantano. Los primeros fueron obtenidos mediante precipitación y coprecipitación, en la coprecipitación se adicionan todos los precursores para obtener ambas fases a la vez, en la precipitación se obtiene una fase (refuerzo), luego se precipita alrededor de ésta la segunda fase.

2.1. MATERIALES PRECURSORES

Las sustancias precursoras de grado reactivo usadas en esta investigación fueron:

- Óxido de gadolinio III (99.9%+) de Alfa Aesar
- Oxidocloruro de zirconio octahidratado (98%+) de Sigma-Aldrich,
- Nitrato de lantano hexahidratado (98.7%) de J.T. Baker

La única sustancia de grado industrial empleada fue el sulfato de aluminio grado industrial de Meyer, también se empleó hidróxido de amonio (28.0-30.0%) J.T.Baker y ácido nítrico (70%) de Meyer.

2.2 SÍNTESIS DE LA PSEUDOBOEHMITA

El proceso para la obtención de la pseudoboehmita se esquematiza en la figura 2-1, se comienza con la preparación de una solución de sulfato de aluminio en agua destilada en una concentración 0.5M, ésta fue agitada durante 24 horas, en teoría la sal debe ser completamente soluble en agua sin embargo fue necesario un filtrado mediante papel 41 para eliminar los insolubles.

Posteriormente se llevó a cabo la síntesis en un vaso de reacción calentado a 60°C, en el cual inicialmente se colocó una cantidad determinada de hidróxido de amonio (25-30% vol.), a continuación se bombeó la solución de sulfato de aluminio a la mínima velocidad que permita la bomba, simultáneamente se inyectó el hidróxido de amonio, para neutralizar la acidez de la solución.

Una vez se bombeó ambos líquidos, su mezcla se mantuvo a 60°C con agitación vigorosa y a un pH mayor a 10 por un periodo de 1 hora para su envejecido. Finalizada esta etapa, el líquido fue filtrado obteniéndose una especie de torta de color blanco. Esta se lavó en agua desionizada a una temperatura de 60°C por espacio de 1 hora para eliminar los iones remanentes, a continuación se filtró nuevamente, esto se repitió cuantas veces fue necesario hasta que no hubiera rastro de sulfatos o sustancias remanentes que la PB, para lo cual se

recogieron las últimas gotas del embudo y se pusieron en contacto con una solución de cloruro de bario, cuando no se formó una nata blanquecina (sulfato de bario) esto fue evidencia de la ausencia de iones indeseados. Por último la torta fue secada a 80°C durante 24 horas, al término de este tiempo se molieron en un mortero de alúmina para obtener la PB en polvo.



Figura 2-1. Diagrama de flujo para la síntesis de la pseudoboehmita.

2.3 SÍNTESIS DE LAS FASES PURAS.

2.3.1. Síntesis de los aluminatos

Para la síntesis de los aluminatos de lantano y de gadolinio se siguió la metodología mostrada en la figura 2-2, para la preparación del LAO el nitrato de lantano hexahidratado se disolvió en agua destilada (0.1M) mientras que para sintetizar el GAO el óxido de gadolinio se disolvió en una solución de ácido nítrico. Aparte la PB fue sometida a un tratamiento mecanoquímico con ácido nítrico en un mortero de alúmina para lograr su dispersión a nivel coloidal.

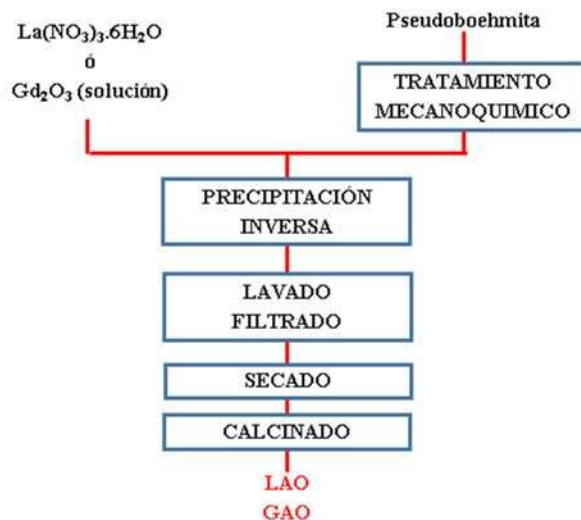
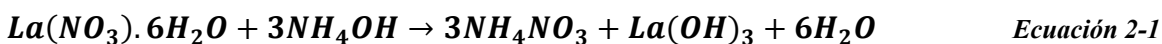


Figura 2-2. Diagrama de flujo de la metodología experimental para sintetizar los aluminatos.

Seguidamente la PB fue agregada a la solución (La o Gd) para luego agitar la mezcla, en un vaso de reacción mantenido a temperatura ambiente se agregó una cantidad de hidróxido de amonio, a continuación se bombeó la mezcla formando precipitados blanquecinos, el pH se mantuvo por encima de 11 adicionando hidróxido de amonio (ver figura 2-3). Una vez toda la mezcla fue agregada, los precipitados se dejaron envejecer durante una hora. Al término de este tiempo los precipitados se lavaron y filtraron dos veces, luego se secaron a 100°C durante 24 h para obtener polvos.

Las ecuaciones para la obtención del LAO fueron:



El GAO fue obtenido basándose en las siguientes ecuaciones:



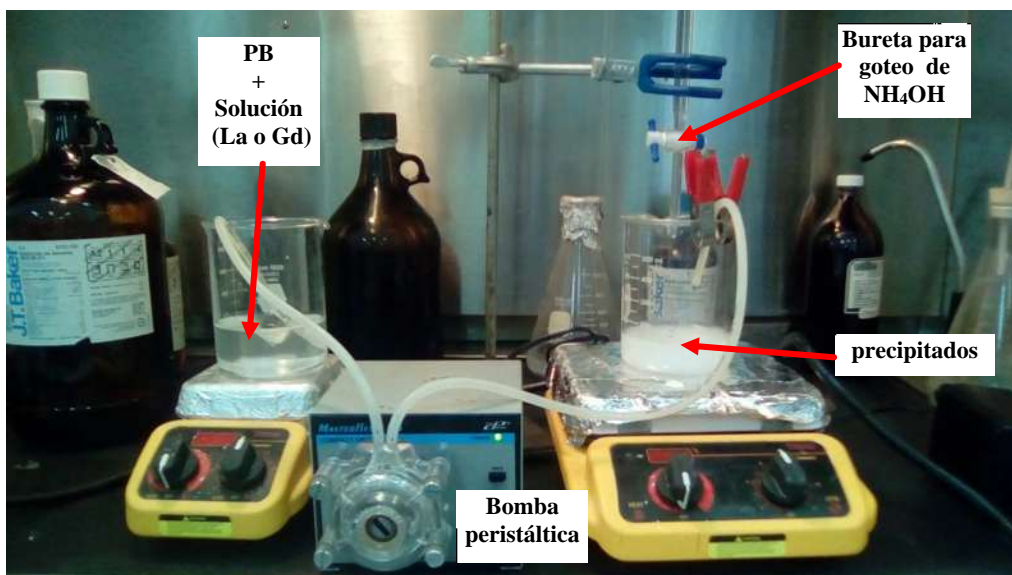


Figura 2-3. Montaje para la síntesis de precursores de los aluminatos.

2.3.2. Síntesis de los zirconatos

Para obtener los zirconatos primero se prepararon por separado dos soluciones en agua desionizada 0.5M: una del oxiclورو de zirconio y la segunda del nitrato de lantano u óxido de gadolinio según el caso. A continuación ambas soluciones se mezclaron y homogenizaron, en seguida fueron goteadas sobre una solución de hidróxido de amonio en continua agitación procurando que el pH se mantuviera arriba de 11, de esta manera se logró la formación de precipitados, seguidamente se sometieron a lavado y filtrado con el fin de separarlos del líquido, luego se secaron para lograr la obtención de polvos precursores que por último pasaron por calcinación para poder obtener las fases cristalinas de los zirconatos (ver figura 2-4).

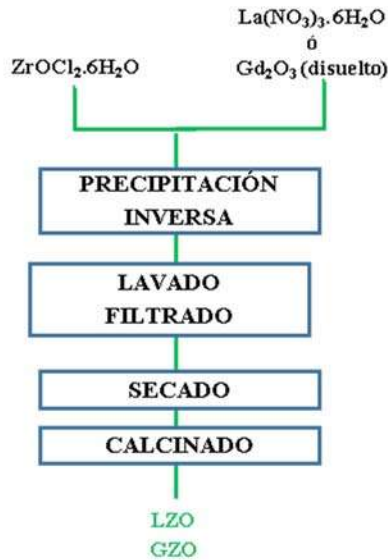
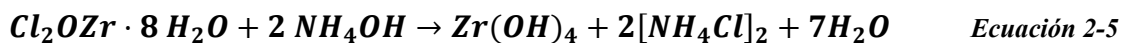
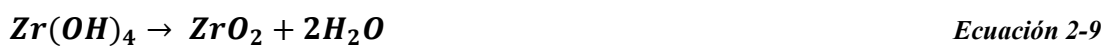
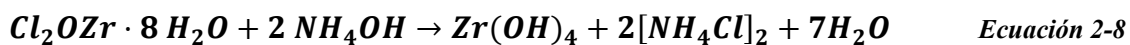


Figura 2-4. Diagrama de flujo para la síntesis de los zirconatos.

Para la síntesis del zirconato de gadolinio estas son las ecuaciones usadas:



El zirconato de lantano se sintetizó a partir de las siguientes ecuaciones:



2.4 SÍNTESIS DE LOS COMPOSITOS.

En el presente proyecto se obtuvieron dos tipos de compositos a partir de dos metodologías distintas, la primera de ellas consiste en precipitar el zirconato sobre partículas de aluminato que fue sintetizado de antemano, a estos compositos se le denominará de aquí en adelante

como precipitados; la segunda metodología es la coprecipitación de ambas fases, este tipo de compositos se nombra en lo que queda del texto como coprecipitados.

Solo los compositos del sistema de gadolinio fueron obtenidos mediante ambas rutas, el composito del sistema lantano fue fabricado mediante precipitación.

2.4.1. Compositos precipitados

La figura 2-5 muestra el diagrama de flujo para obtener los compositos precipitados, en primer lugar el aluminato de lantano o de gadolinio fue sometido a molienda de atrición bajo las siguientes condiciones: bolas de zirconia de 2 mm de diámetro, 600 rpm, relación en peso polvo-bolas 1:10, relación volumétrica agua polvo 50% y tiempo de molienda 3h. Separadamente se prepararon soluciones de oxiclورو de zirconio y de nitrato de lantano en el caso de querer producir la fase LZO (en el caso de obtener el GZO las soluciones preparadas fueron de oxiclورو de zirconio y de óxido de gadolinio).

Posteriormente ambas soluciones fueron vertidas en un solo recipiente para ser mezcladas y homogenizadas, luego se adicionó una cantidad determinada de aluminato molido. En seguida se procedió a gotear toda esta mezcla sobre hidróxido de amonio agitado, siempre cuidando que el pH estuviera por debajo de 11, así se pudo lograr la formación de precipitados que se dejaron envejecer por un lapso de tiempo de 1 h. A continuación estos fueron lavados y filtrados dos veces. Por último se preparó un suspensión en agua (50-50 vol) que fue inyectada en el spray-dryer, este equipo es el mostrado en la figura 2-6.

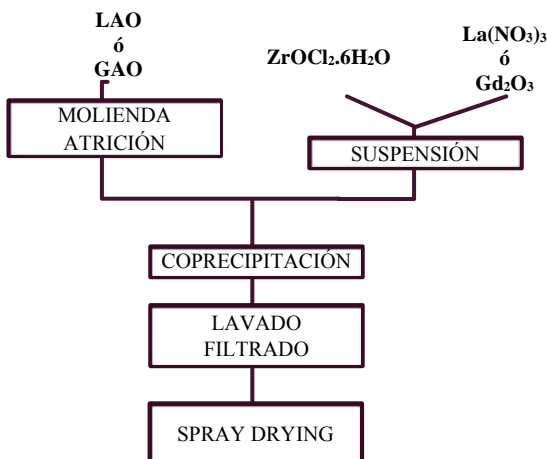


Figura 2-5. Diagrama de flujo para la obtención de los precursores de compositos precipitados.

Los compositos a producir están formados de dos fases, una matriz y su refuerzo, la primera es un zirconato de lantano o de gadolinio, mientras que éste es un aluminato de lantano o de gadolinio, la tabla 2.1 muestra la composición para el sistema de gadolinio (tanto matriz como refuerzo contienen gadolinio). Mientras que para el sistema de lantano se fabricó un solo composito con 50% de peso de aluminato de lantano y 50% en peso de zirconato de lantano que en adelante será denominado composito LAO-LZO.

Tabla 2-1. Composición de los compositos del sistema de gadolinio.

Denominación	% peso GAO	% peso GZO
GAO-GZO 5-95	5	95
GAO-GZO 10-90	10	90
GAO-GZO 15-85	15	85
GAO-GZO 20-80	20	80
GAO-GZO 25-75	25	75
GAO-GZO 30-70	30	70



Figura 2-6. Fotografía del spray-dryer usado para el secado de los polvos precursores de los compositos.

2.4.2. Compositos coprecipitados

El método de síntesis utilizado fue la coprecipitación inversa, en primer lugar se prepararon por separado dos soluciones, una de oxicluro de zirconio (0.1M) y otra de óxido de gadolinio (0,1M), también se sometió una cantidad determinada de pseudoboehmita dispersada mediante un tratamiento mecanoquímico; la mezcla de estos tres elementos fue sometida a agitación magnética, a continuación fue bombeada a un vaso de reacción, que contenía ya al agente precipitante (hidróxido de amonio) en agitación vigorosa. Una vez se terminó la formación de los precipitados, estos fueron envejecidos durante 1 hora, al cabo de este periodo de tiempo se lavaron con agua destilada, para luego ser filtrados. A continuación se secaron durante 24 horas, culminado este tiempo se obtuvieron polvos que fueron sometidos calcinación para obtener los compositos.

La composición de estos fue la misma de la tabla 2.1

2.5 SECADO DE LOS COMPOSITOS MEDIANTE SPRAY-DRYING

Los compositos sintetizados mediante la metodología expuesta en el apartado 2.31 fueron redispersados en agua destilada en una proporción 1:1 en volumen para formar una suspensión que fue inyectada al spray-dryer (figura 2.5) para poder obtener aglomerados de polvos precursores.

Para determinar las condiciones en el equipo que producen un tamaño de aglomerado menor se estableció el siguiente diseño experimental:

- Tipo: factorial 2ⁿ
- Variables de entrada: presión y flujo de aire, flujo de la suspensión, temperatura de entrada; se eligieron porque son las que pueden controlarse en el equipo.
- Variable respuesta: tamaño de aglomerado.
- Repeticiones: 2

La siguiente tabla muestra los valores establecidos para las variables de entrada:

Tabla 2-2. Diseño experimental para el secado por spray-drying de los compositos.

Corrida	Muestra	Presión (MPa)	Flujo aire (m ³ /min)	Flujo suspensión (mL/min)	Temperatura entrada (°C)
1	LAO-LZO	0.1	0.3	6.80	252
2		0.1	0.3	36.43	252
3		0.17	0.3	27.58	242
4		0.17	0.3	107.79	242
5	GAO-GZO 5-95	0.2	0.3	24.15	261
6		0.1	0.4	24.15	250
7		0.2	0.4	24.15	255
8		0.1	0.3	34.34	250
9	GA0-GZO 10-90	0.2	0.3	24.02	241
11		0.1	0.3	202.3	241
12		0.1	0.3	15.63	244
13		0.2	0.4	13.89	240
14	GAO-GZO 15-85	0.2	0.25	22.39	239
15		0.2	0.5	40	211
16		0.1	0.3	14.97	244
17		0.2	0.4	5	258
18	GAO-GZO 20-80	0.1	0.3	24.94	243
19		0.1	0.3	18.7	255
20		0.2	0.4	33.33	212
21		0.2	0.35	7.71	230
22	GAO-GZO 25-75	0.1	0.3	27.58	300
23		0.1	0.6	10.7	250
24		0.2	0.4	20.0	300
25		0.2	0.35	25.0	250
26	GAO-GZO 30-70	0.2	0.25	30.2	240
27		0.2	0.5	14.6	240
28		0.1	0.3	22.8	300
29		0.2	0.4	19.8	300

En el caso de los composites coprecipitados no se realizó diseño experimental para el secado por spray-drying, se usaron las mismas condiciones que produjeron un tamaño de aglomerado menor en los composites donde el zirconato se precipitó alrededor del aluminato.

2.6 PROCESAMIENTO POR CALCINACIÓN/SINTERIZACIÓN.

Para la obtención de las estructuras cristalinas tanto en las fases como en los composites es necesario realizar un tratamiento térmico de calcinación debido a que los cristales obtenidos directamente del proceso de síntesis son una mezcla de hidróxidos de los cationes involucrados en el proceso. Como un primer paso para prepararlos para los análisis por las distintas técnicas de caracterización es necesario molerlos al punto más fino posible en un mortero de alúmina y tamizarlos para homogeneizar el tamaño de grano.

En el presente trabajo se hizo un barrido de temperaturas de calcinación desde 600°C hasta 1600°C, se eligió una velocidad de calentamiento de 3°C/min y una permanencia de 5 h a la temperatura tope del ciclo para permitir una cristalización más completa de la muestra, y se dejó en enfriamiento dentro del horno hasta temperatura ambiente.

Para el procesamiento de los monolitos densos se necesita del prensado de los polvos en verde y, dependiendo de la técnica a utilizar, un tratamiento térmico específico. En este trabajo se procesaron dos tipos de monolitos; uno, prensando una alícuota de 0.75 g con una preforma de sección circular de 10 mm de diámetro bajo presiones de 500, 525, 598 y 623 MPa por 5 minutos y posteriormente un ciclo de sinterizado descrito en la figura 2-7 a y b para las fases y los composites. Un segundo grupo de monolitos de 15 mm se prensó a 625 MPa con el mismo ciclo de temperaturas.

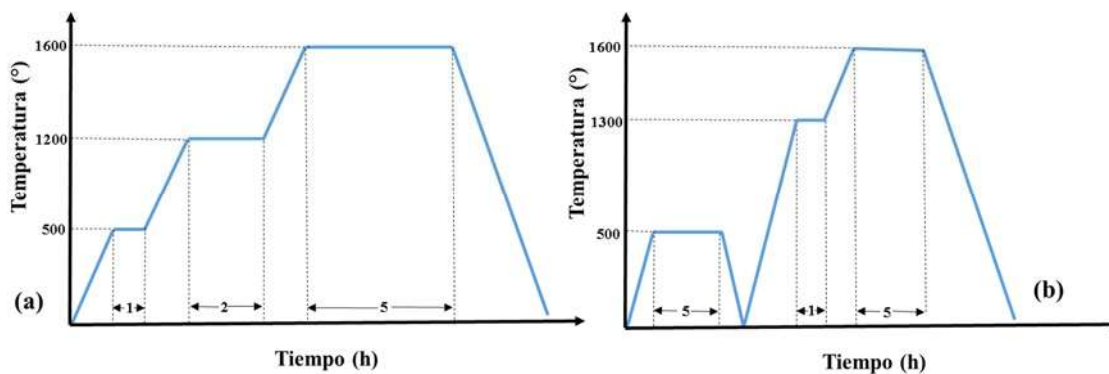


Figura 2-7. Ciclos térmicos de sinterización de las fases (a) y composites (b).

2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este apartado se detalla las distintas técnicas y las condiciones operativas necesarias establecer para caracterizar las fases y los composites, también el proceso de preparación de las muestras para su análisis en cada una de ellas.

2.7.1 Difracción de rayos X (DRX)

Las muestras que se analizaron fueron en el polvo tratados térmicamente a las diferentes temperaturas establecidas. Se utilizó un equipo Bruker D8 Advance, con un paso de 0.02° cada 0.8 seg. No fue necesaria ninguna preparación adicional para caracterizar las muestras, debido a que se usó un portamuestras especialmente diseñado para muestras pulverulentas. Para realizar el refinamiento Rietveld el tiempo en cada paso fue de 1s.

2.7.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Los análisis de las muestras fueron llevados a cabo en dos microscopios electrónicos de barrido diferentes, dependiendo del tipo de información que se requirió en cada uno de los análisis. Se realizaron micrografías para observar la morfología de las muestras, mapeos químicos para observar la distribución de composición en la superficie de la muestra y un análisis químico puntual para conocer la proporción de elementos presentes; todo esto en un microscopio JEOL JSM-6400.

En el microscopio de emisión de campo JEOL JSM-7600F se analizaron la superficie de fractura de las pastillas sinterizadas y las indentaciones del microdurómetro. En ambos microscopios se utilizó un filamento de tungsteno y se utilizaron distintas técnicas de observación dependiendo de la característica que se deseó ver. Como paso previo para poder observar las muestras correctamente es necesario metalizarlas mediante un recubrimiento con cobre.

2.7.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Para esta técnica se usaron las muestras en polvo se dispersaron en alcohol isopropílico y sometidas a un baño ultrasónico para asegurar su dispersión. Posteriormente se toma una alícuota de 0.2 ml y se deposita sobre la rejilla de cobre ya preparada, dejándose secar por mínimo 24 h. Ya en el equipo se tomaron imágenes de campo claro y campo oscuro, e imágenes de alta resolución.

Para poder observar con claridad las muestras es necesario poner todo el cuidado en cada uno de los pasos de preparación; la concentración de la solución debe ser baja para evitar aglomeraciones que no nos permitan encontrar zonas óptimas para micrografías de alta resolución y debe dejarse secar la alícuota perfectamente para evitar problemas con el vacío, y la observación y análisis. El equipo utilizado fue un Philips Tecnai F20.

2.7.4 Dureza

Para llevar a cabo la caracterización de dureza de las muestras fue necesario llevar los monolitos sinterizados a pulido espejo mediante un proceso de desbaste con papel de carburo de silicio de 320, 600, 1200, 1500 y 2000, y un proceso de pulido con pastas de diamantes de 3, 1, 0.5 y 0.1 μm . Dado que el material presenta, por su naturaleza cerámica, una dureza superior a la mayoría de los metales y algunos otros materiales, el proceso de desbaste y pulido es muy lento, por lo que para alcanzar el punto requerido de pulimento se requieren

emplear una gran cantidad de horas de trabajo. Fue utilizada una carga de 1 kgf (9.807 N) y se hicieron diez indentaciones distribuidas en dos líneas en las zonas centrales de las muestras. El equipo usado fue un Microindentador Vickers Nanovea Hardness Tester de la compañía Micro Photonics Inc.

2.7.5 Tenacidad a la fractura

El método de fractura por indentación permite relacionar las longitudes de las grietas que crecen en las esquinas de una indentación con la tenacidad a la fractura del material, K_{IC} . Esta técnica se basa en los ensayos estándares de dureza Vickers. Para el cálculo de la tenacidad a la fractura existen distintas ecuaciones, entre las más usadas están la de Anstis (ecuación 2-13) [55] y la Niihara (ecuación 2-14) [56]:

$$K_{IC} = \frac{\zeta \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} L}{c^{3/2}} \quad \text{Ecuación 2-13}$$

$$K_{IC} = 0.0298 H \sqrt{a} \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{c}{a}\right)^{-1.38} \quad \text{Ecuación 2-14}$$

Donde K_{IC} es la tenacidad a la fractura expresada en $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, ζ es una constante geométrica, H es dureza Vickers en MPa, E es el módulo de Young en MPa, P es la carga de prueba en durómetro Vickers en MPa, c es la longitud media de las grietas obtenidas en las puntas de la huella Vickers en μm , y a es la longitud media de la mitad de la diagonal de la huella de indentación Vickers en μm

En este trabajo en particular se utilizó la ecuación 2-15 debido a que no se pudieron obtener los valores de módulo de Young de las muestras para poder hacer uso de la ecuación de Niihara y realizar así una comparación entre ambos cálculos.

$$H = 1.8 \frac{P}{a^2} \quad \text{Ecuación 2-15 [56]}$$

2.7.6 Espectroscopía Raman

Los espectros fueron colectados en un equipo Bruker Senterra que cuenta con un láser de 532nm y 50mW.

2.7.7 Dilatometría

Las mediciones con esta técnica se realizaron en un dilatómetro Linseis L75 Series vertical, para tal efecto se conformaron monolitos cilíndricos de 10 mm diámetro y 10 mm de altura con los polvos en verde; la velocidad de calentamiento fue de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.7.8 Conductividad térmica

La medición de esta propiedad térmica fue llevada a cabo en un equipo láser flash Linseis LFA 1000 que cuenta con un láser Nd:YAG cuya longitud de onda es de 1064 nm, una potencia de 1mW y con un pulso de 0.5 ms. Se emplearon pastillas de 15 mm diámetro y 1.2 mm de espesor que fueron recubiertas con una película de grafito por ambas caras, se

realizaron cinco mediciones para cada una de ellas, el rango de temperaturas fue desde 20°C hasta 1100°C con incrementos de 200°C y velocidad de calentamiento de 10°C/min.

La conductividad térmica k fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$k = \lambda C_p \rho$$

Siendo λ la difusividad térmica, C_p la capacidad calorífica y ρ la densidad.

2.7.9 Densidad por el método de Arquímedes

La determinación de la densidad por el método de Arquímedes se realizó en los monolitos sinterizados, las mediciones se llevaron a cabo en la balanza Precisa XB 120A y su kit. Los datos que debieron ser identificados para los cálculos fueron:

- Peso seco, aquel de la muestra saliendo del horno.
- Peso sumergido, el registrado cuando la pieza ha pasado una hora sumergida en el líquido, que en este caso fue agua destilada.

Las ecuaciones empleadas fueron:

$$\rho_{real} = \frac{\text{peso seco}}{\text{peso seco} - \text{peso sumergido}} \quad \text{Ecuación 2-16}$$

$$\% \text{ densificación} = \frac{\rho_{real}}{\rho_{teórica}} \quad \text{Ecuación 2-17}$$

2.7.10 Otros equipos y materiales utilizados

Para el secado de las muestras se utilizó un horno de secado, para la calcinación de 800 y 1000°C se utilizó un horno Thermo Scientific Mod. FD1545M, y para la calcinación de 1100 a 1500°C y el proceso de sinterizado se utilizó un horno de alta temperatura Thermo Scientific Mod. F46110CM-33.

Para el prensado de los polvos se utilizó una prensa uniaxial Otonf NT-5H. La preparación de las muestras para dureza se llevó a cabo en una pulidora automática Buehler MetaServ 250.

Los espectros IR fueron obtenidos en un equipo Bruker Tensor 27 con una resolución de 1 cm⁻¹ y una velocidad de escaneo de 1.6 mm/s. Los espectros de difracción de rayos X se obtuvieron en un espectrómetro Siemens con un paso de 0.01 s.

El análisis de fluorescencia de rayos X fue procesado en un espectrómetro Spectro Xepos III que posee un ánodo de Pd al que se le aplicó un voltaje de 50 kV y una resolución de 160 eV.

CAPÍTULO 3

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En el presente capítulo se relacionan y analizan los resultados que se obtuvieron luego de emplear las técnicas de caracterización estructural y de propiedades anteriormente descritas, los resultados están organizados de tal manera que se comienza por la pseudoboehmita, que es el precursor de los aluminatos, a continuación aparecen las fases (zirconatos y aluminatos) y por último los compositos.

Para cada uno de ellos se detalla los hallazgos encontrados en cada técnica, se da énfasis en la caracterización estructural, la medición de las propiedades mecánicas (dureza y tenacidad a la fractura) se realizó tanto a fases como a compositos, éstos últimos de ambos sistemas y obtenidos por ambas rutas.

La razón principal para emplear dos rutas de obtención de los compositos del sistema gadolinio fue que con la precipitación no se alcanzó elevada densificación de la mayoría de las composiciones y aunque con la precipitación se elevó los porcentajes de densificación no fue en todas ellas.

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA PSEUDOBOEHMITA

La figura 3.1 presenta los espectros IR para el sulfato de aluminio tal como viene del proveedor, el líquido obtenido en la primera filtración y la pseudoboehmita. En el espectro del líquido obtenido en la primera filtración aparecen las bandas a 3510 y 3067 cm^{-1} correspondientes a la vibración de tensión del O-H del agua; la banda ubicada a 1055 cm^{-1} está asociada al modo de flexión del H-O-H. Las bandas de 1663 y 1422 cm^{-1} corresponden a la molécula de NH_4 [57, 58]. También es posible que la banda ubicada a 1200 cm^{-1} indique la presencia de sulfatos unidentados.

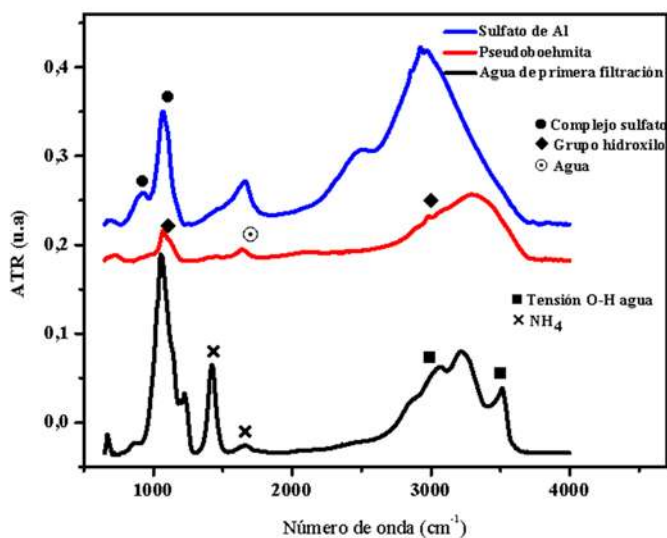


Figura 3-1. Espectros IR del sulfato de aluminio puro, el agua obtenida de la primera filtración luego de la síntesis de la PB y la PB secada.

En el espectro IR de la PB se aprecian dos bandas a 3000 y 1069 cm^{-1} indicativas del grupo hidroxilo mientras que la de 1638 cm^{-1} es del agua tal como fue demostrado por Cobo y Rodríguez [57, 58]. Respecto al espectro IR del sulfato de aluminio se puede ver las bandas a 1097 y 930 cm^{-1} que indican la presencia de los complejos sulfato, además a 760 y 928 cm^{-1} corresponden al agua de coordinación [57, 58].

La figura 3-2 presenta los espectros de difracción de rayos X de cinco lotes de PB, en los espectros de los lotes PB2 al PB5 se observa que la forma (ancho e intensidad) y cantidad de los picos es la misma, esto indica que las condiciones de síntesis fueron las mismas y por lo tanto la estructura cristalina de la PB es idéntica; en el caso del lote PB1 el bombeo tanto de la solución como del hidróxido de amonio tuvo que ser variado en aras de mantener el pH por arriba del valor especificado, para valores superiores a 50.7 mL/min el pH bajó drásticamente incluso llegando a 9 en cierto momento de la síntesis lo cual impactó en la cristalinidad de la PB como se puede ver en el espectro del lote denominado PB1.

En todos los espectros se observa cinco picos ubicados en 13.08° , 27.38° , 38.48° , 48.9° y 64.56° que fueron indexados con la ayuda de la carta PDF-211307 y son característicos de la PB, la gran anchura de los picos y su baja intensidad demuestran que la PB presenta baja cristalinidad; resultados similares fueron logrados por Souza [2] y Zyl [59], en la figura 3-3 se presentan los espectros de la PB logrados por estos investigadores.

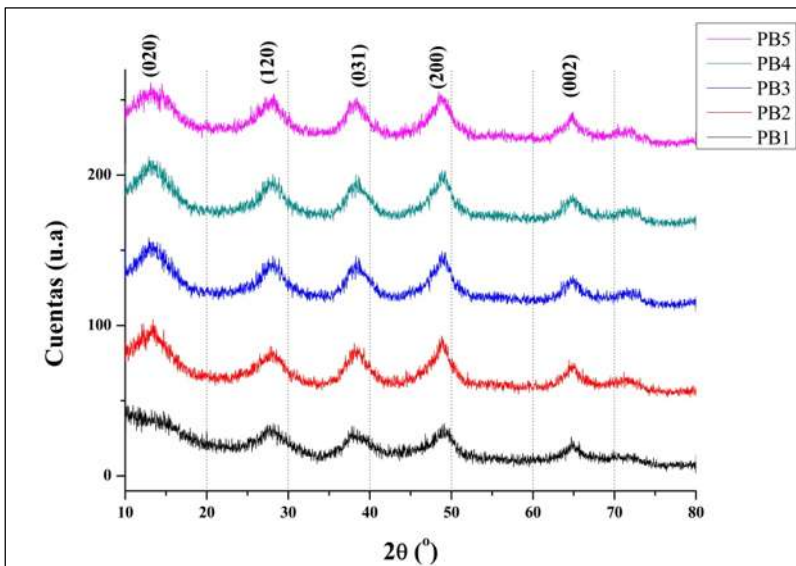


Figura 3-2. Espectro de difracción de rayos X para la pseudoboehmita.

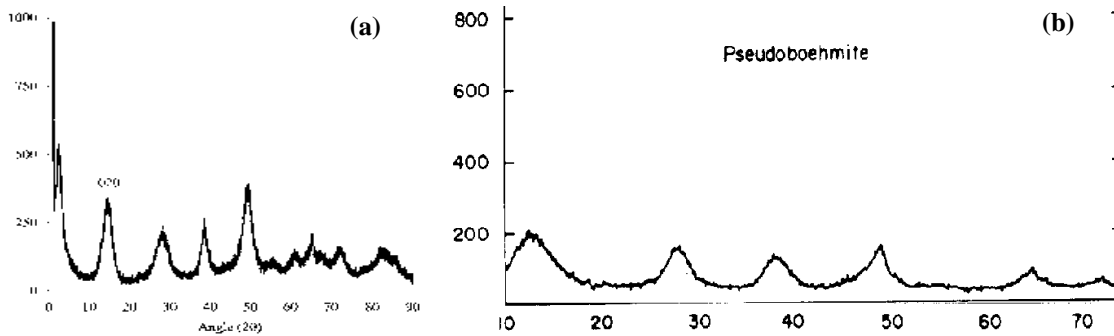


Figura 3-3. Espectros DRX de la pseudoboehmita reportados por Souza[2] (a) y Zyl [59](b).

La figura 3-4 presenta una curva TG para la pseudoboehmita donde se aprecia tres cambios de pendiente en la curva, el primer de ellos ocurre a 130°C corresponde a la pérdida de agua absorbida, el segundo a 410°C indica la formación de γ - Al_2O_3 [60] mientras que el tercero a 710°C representa la transformación en δ - Al_2O_3 [59].

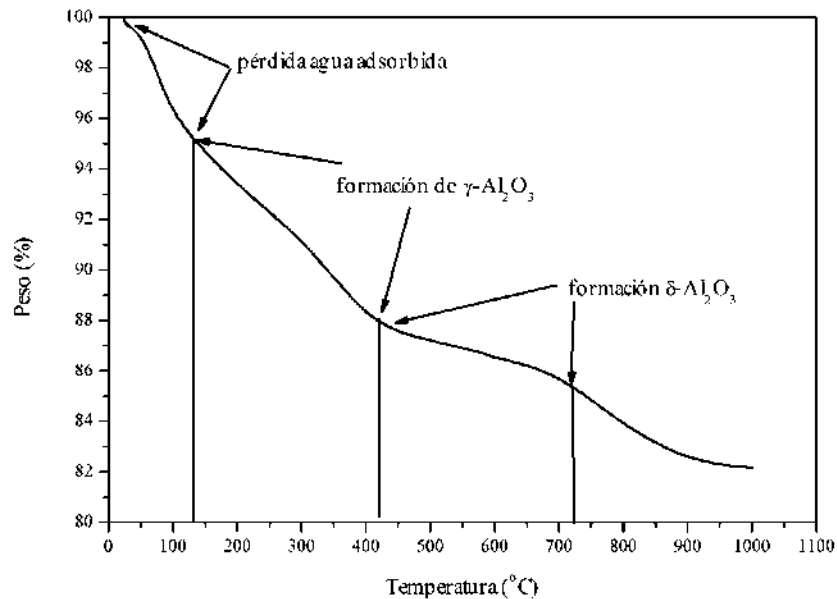


Figura 3-4. Curva TG de una muestra de pseudoboehmita

Para calcular cuánta alúmina se produce a partir de la PB, se pesó varias muestras antes y después de ser calcinadas a 1000°C-5h, la elección de esta temperatura responde a que los resultados TG mostraron que a dicha temperatura toda la PB está transformada en alúmina. Los resultados muestran que de 1 g de PB calcinada se obtiene 0.633 ± 0.011 g de polvo que es alúmina, los otros 0.376 g son subproductos de calcinación y corresponde según los resultados de IR a agua y sulfatos.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ALUMINATOS

3.2.1 Aluminato de lantano

La figura 3-5a muestra los espectros obtenidos a distintas temperaturas de calcinación con velocidades de calentamiento de 3 y 5°C/min, los picos indexados pertenecen al aluminato de lantano romboedral (JCPDS 00-031-0022), estos están presentes en todos los difractogramas para las temperaturas de 800 a 1500°C, la única variación es en su intensidad y anchura, lo cual indica que la cristalinidad del LAO incrementa con la temperatura; también se observa la presencia de otros dos óxidos de lantano a las mismas temperaturas: $\text{La}_{10}\text{Al}_4\text{O}_{21}$ (JCPDS 00-039-0009) y $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ (JCPDS 00-033-0699). La figura 3-5b muestra el espectro del LAO calcinado a 1500°C durante 10h y a una velocidad de calentamiento de 3°C/min en el cual se observa que la única fase presente es el citado aluminato, lo que permite concluir que la velocidad de calentamiento es un parámetro importante a la hora de la formación del LAO ya con una velocidad mayor se pudo constatar la presencia del óxido de lantano.

Para obtener la fase pura de LAO es necesario contar con una distribución homogénea de componentes y controlar la formación de hidróxidos con el pH, esto ya ha sido investigado por Li [13] y Behera [61] empleando como precursores sales y cloruros de La y Al obteniendo LAO a 600°C. Sin embargo, al usar la PB como precursor es difícil mantener una composición homogénea debido a que su distribución de tamaño de partícula es grande por lo que se dificulta la difusión de las especies lo que a su vez repercute en la reacción química que da lugar al LAO [13]; por otro lado parámetros como la temperatura y velocidad de calentamiento deben establecerse de manera adecuada para la obtención de dicha fase.

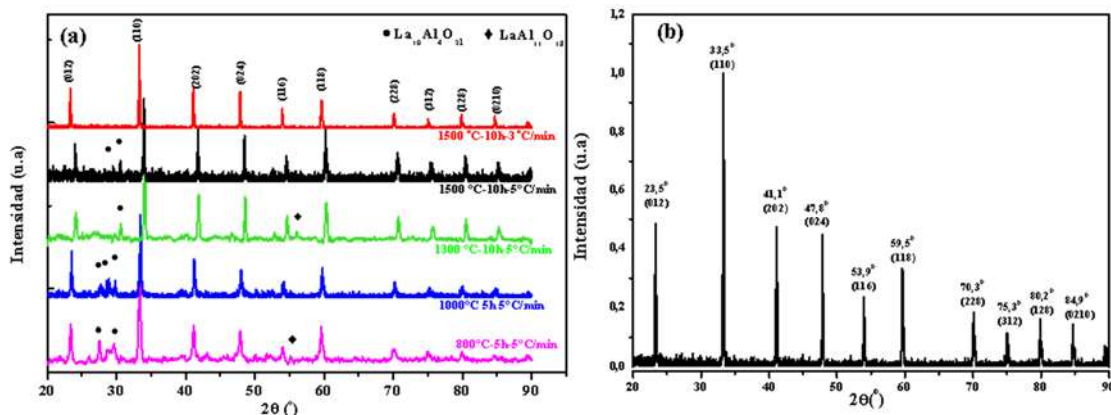


Figura 3-5. Difractogramas del LAO calcinado a distintas temperaturas (a) y espectro DRX del LAO calcinado a 1500°C-10h a una velocidad de 3°C/min.

La presencia de estas fases adicionales al LAO puede explicarse al analizar el mecanismo de formación del aluminato esquematizado en la figura 3-6, al comienzo las partículas de PB están rodeadas por los hidróxidos de lantano que se han precipitado (figura 3-6a), al aumentar la temperatura se facilita la difusión del lantano hacia la pseudoboehmita dando lugar a la

formación del LAO (figura 3-5b), con el aumento de la temperatura se incrementará la difusión de los iones La y Al que generará el LAO y otros aluminatos ($\text{La}_{10}\text{Al}_4\text{O}_{21}$ y $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$) [62], la cristalización del LAO en la estructura perovskita implica cambios en la esfera de coordinación de los iones Al mientras que para los otros aluminatos se requiere interdifusión [62]. Además, para que se forme el LAO se necesita una mezcla perfecta de los precursores [63] lo cual se demuestra en los espectros XRD donde no se detecta la presencia de Al_2O_3 ni La_2O_3 (figura 3-6d). La aparición del $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ indica que el LAO reaccionó con el Al_2O_3 , esto posiblemente se dio por la segregación de la PB; por su parte el $\text{La}_{10}\text{Al}_4\text{O}_{21}$ puede explicarse por la baja cantidad de La causada por la segregación o inexactitudes en el cálculo del precursor de La [64] (figura 3-6c).

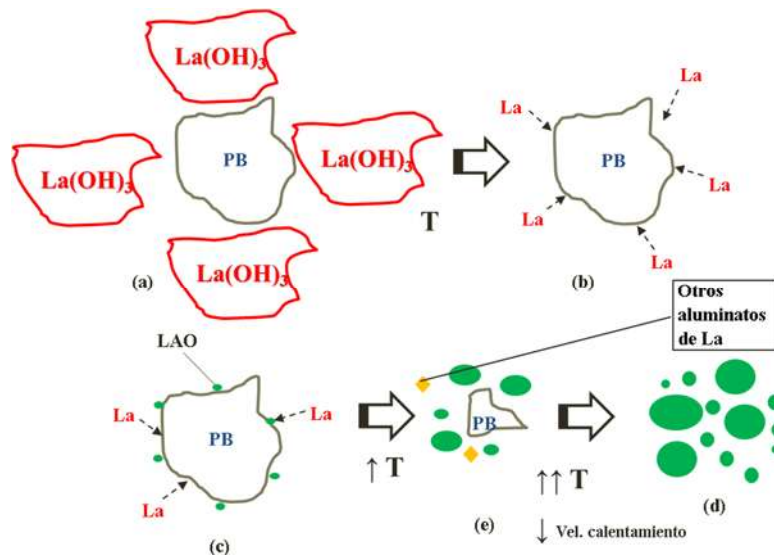


Figura 3-6. Esquema del mecanismo de formación del LAO.

La figura 3-7 presenta las micrografías de MEB y MET campo claro tomadas al LAO calcinado a 1500°C , en la primera de ellas se puede observar alta aglomeración de partículas, el tamaño de estos aglomerados varía entre ~ 0.25 y $1\ \mu\text{m}$. La figura 3-7a muestra partículas de forma y tamaño irregulares. Por su parte la figura 3-8 presenta una micrografía de alta resolución que demuestra una alta cristalinidad de la zona analizada, aparecen además dos recuadros del procesamiento de la imagen para obtener la transformada inversa de Fourier de los planos cristalinos, la medición de la distancias interplanares dio como resultado $3.57\ \text{\AA}$ y $2.68\ \text{\AA}$ correspondientes a los planos (012) y (110) respectivamente, mismos que fueron indexados mediante la carta JCPDS 00-031-0022.

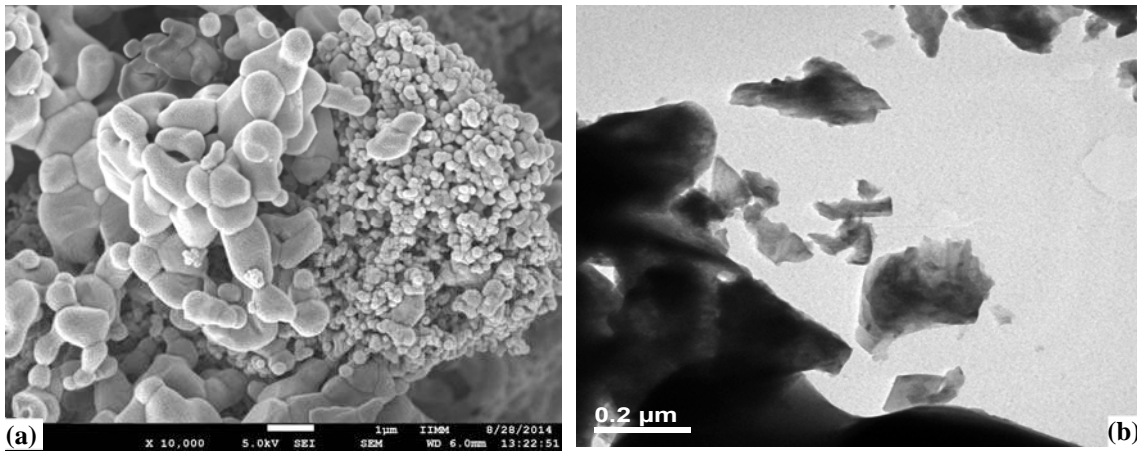


Figura 3-7. Micrografías MEB (a) y MET campo claro (b) del LAO calcinado a 1500°C.

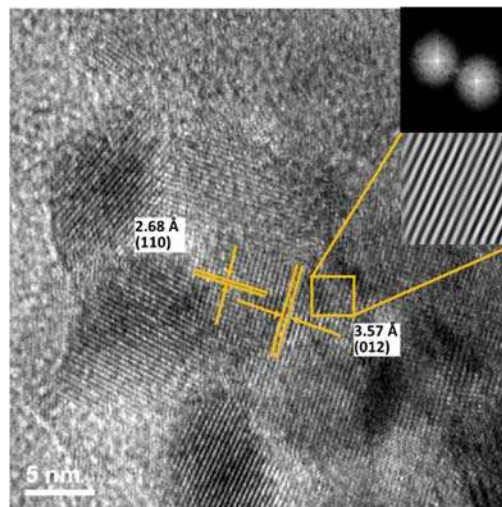


Figura 3-8. Micrografía TEM de alta resolución del LAO.

3.2.2 Aluminato de gadolinio

La figura 3-9 muestra los espectros de difracción de rayos X del aluminato de gadolinio calcinados a distintas temperaturas, a 800°C el espectro no presenta picos definidos indicando que los polvos son amorfos, a 900°C ya se puede identificar algunos picos de baja intensidad pertenecientes al $Gd_4Al_2O_9$ (JCPDS 00-046-0396), este aluminato posee estructura cristalina monoclinica y en el literatura se menciona con la abreviatura GAM. A 1000°C el espectro posee picos bien definidos de alta intensidad pertenecientes al GAO (JCPDS 00-046-0395) cuya estructura cristalina es perovskita, junto a él hay picos del GAM. Cuando la temperatura pasa de 1200°C a 1400°C el GAO aumenta su cristalinidad mientras que el GAM tiende a desaparecer. A 1600°C (temperatura de sinterizado) hay un conversión parcial del GAO en GAM indicando que estas fases son inestables a dicha temperatura. La figura 3-10 muestra que el GAO puede reaccionar para dar como resultado la fase GAM, la ecuación que rige este cambio es: $4GdAlO_3 \rightarrow Gd_4Al_2O_9 + Al_2O_3$.

La aparición simultánea del GAO y GAM ya ha sido observada y reportada, por ejemplo Gouadec [65] empleando sol-gel y cloruros de Gd y Al como precursores, por su parte Luo [66] obtuvo el mismo resultado pero haciendo la síntesis por reacción en estado sólido.

La formación tanto del GAO como del otro aluminato de gadolinio se da de forma análoga a cómo se forma el aluminato del lantano (ver apartado 3.2.1), es decir, por difusión de las especies entre las partículas de PB y los hidróxidos de gadolinio.

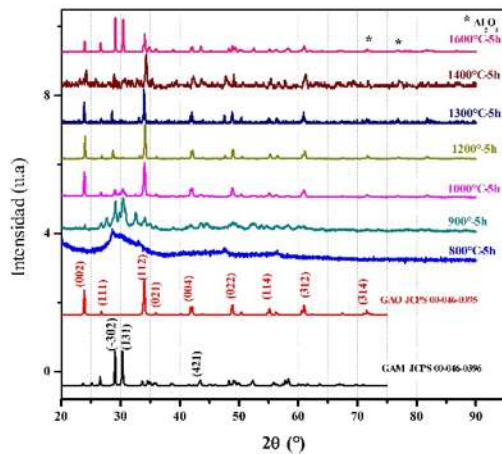


Figura 3-9. Espectros DRX de los polvos precursores del GAO calcinado a distintas temperaturas.

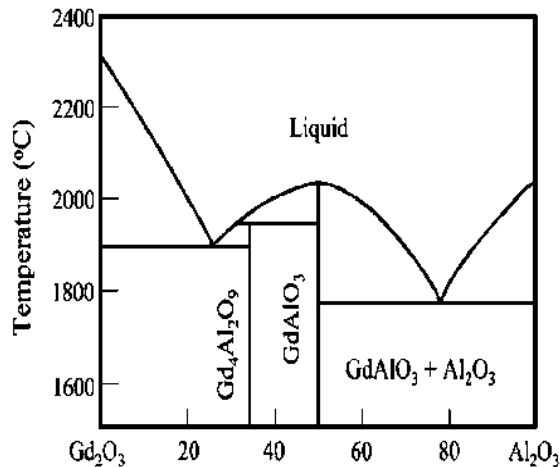


Figura 3-10. Diagrama de fase $Gd_2O_3-Al_2O_3$ [67].

El refinamiento Rietveld (figura 3-11) al espectro calcinado a 1200°C determina la presencia de dos fases, una de ellas es el aluminato de gadolinio ($GdAlO_3$) ortorrómbico grupo espacial Pbnm y la otra es aluminato de gadolinio ($Gd_4Al_2O_9$) monoclinico. La composición porcentual de estas es 74.86% para el GAO y 25.14% para el $Gd_4Al_2O_9$.

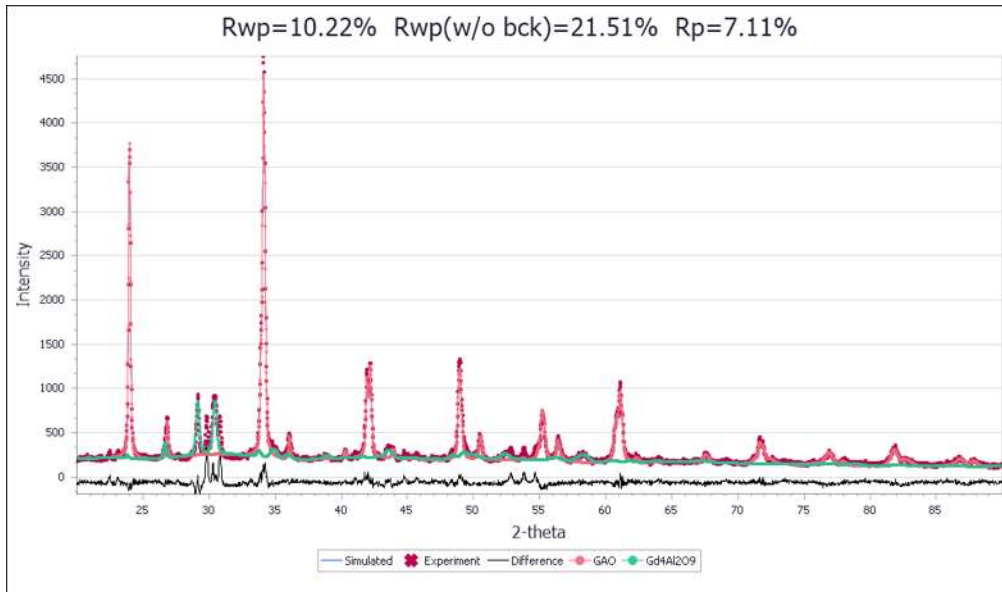


Figura 3-11. Resultado del refinamiento Rietveld al GAO calcinado al 1300°C-5h.

La figura 3-12 es un esquema de la celda unitaria ortorrómbica del GAO obtenida a partir del refinamiento Rietveld, los parámetros de red mostrados en la tabla 3-2 presentan gran coincidencia con la investigación de Sinha et al. [17] más no con la carta cristalográfica empleada para indexar el GAO, esta diferencia probablemente se debe a la distorsión causada por los octaedros que forma el Al con los oxígenos vecinos a él [17].

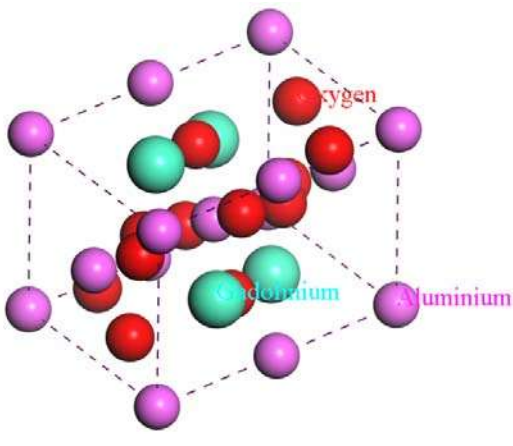


Figura 3-12. Celda unitaria del GAO obtenida a partir del refinamiento Rietveld.

Tabla 3-1. Comparación de los parámetros de red del GAO

Parámetro de red (Å)	Esta investigación	JCPDS 00-009-0085	Sinha [17]
a	5.3049	5.2470	5.2988
b	7.4485	7.4470	7.4459
c	5.2537	5.3040	5.2528

En la figura 3-13 se muestra una micrografía MEB de polvos de GAO calcinados a 1300°C-5h donde se puede apreciar dos tipos de morfologías señaladas con flechas rojas en la citada figura, la primera es de partículas aglomeradas con contornos redondeados que se presentan en mayor cantidad y corresponde al GAO; un segundo tipo de morfología de lados rectos correspondiente al GAM. Lo anterior viene a confirmar los resultados de difracción de rayos X, en cuanto a la presencia conjunta de dos fases de aluminatos a distintas temperaturas, en el caso concreto a 1300°C se detecta y observa mayor presencia de la fase GAO que la de GAM.

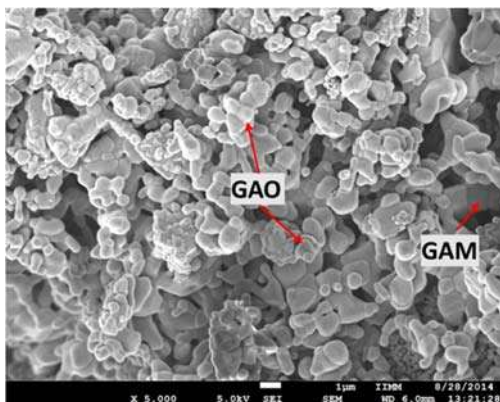


Figura 3-13. Polvos de GAO calcinados a 1300°C-5h.

En la figura 3-14 se presenta los espectros Raman del GAO calcinado a dos temperaturas, este aluminato tiene 24 modos de vibración a saber: $7A_g + 7B_{1g} + 5B_{2g} + 5B_{3g}$ [68, 69], de estos fueron identificados en la figura los siguientes: A_g (95 cm^{-1} , 146 cm^{-1} , 232 cm^{-1} , 313 cm^{-1} , 368 cm^{-1}), B_{1g} (111 cm^{-1} , 222 cm^{-1} , 405 cm^{-1} , 414 cm^{-1}) y B_{3g} (174 cm^{-1} , 551 cm^{-1}) que pueden verse los espectros de ambas temperaturas. Según su nivel de energía los modos de vibración se categorizan así: altos niveles ($500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) identifican el estiramiento del oxígeno en el octaedro AlO_6 , niveles medios ($300\text{--}450\text{ cm}^{-1}$) corresponden a la flexión del oxígeno en el mismo octaedro y los niveles bajos ($<300\text{ cm}^{-1}$) son la rotación/traslación del catión Gd [65, 68]. Puesto que la mayoría de los modos son de estiramiento y flexión del oxígeno se puede inferir que la estructura cristalina tiene una distorsión debido a que los ángulos de los enlaces son más propensos a ser afectados que las distancias interatómicas [69]; esto viene a reafirmar lo encontrado en el refinamiento Rietveld sobre la distorsión de la estructura cristalina. Hay tres picos que no están asociados al GAO, estos mismos aparecen en el espectro del GAO calcinado a 900°C (línea negra) y dado que a dicha temperatura el espectro DRX indica la presencia mayoritaria de la fase GAM, por lo tanto esos picos pueden asociarse a esta fase.

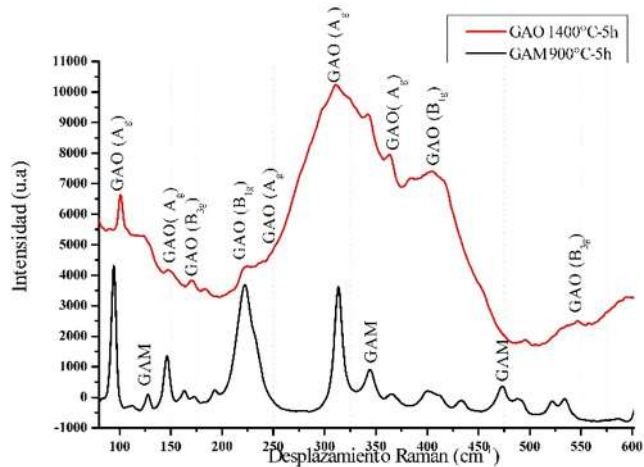


Figura 3-14. Espectro Raman del GAO calcinado a 900°C y 1400°C.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS ZIRCONATOS

3.3.1 Zirconato de gadolinio

La figura 3-15 muestra los difractogramas del GZO calcinado a distintas temperaturas, a 800°C se observa los picos distintivos del zirconato de gadolinio con estructura de fluorita defectuosa (JCPDS 00-016-0799), a temperaturas mayores los picos solo se hacen más intensos y delgados mostrando que la estructura se hace más cristalina. No se observan los índices de la estructura pirocloro, esto posiblemente se deba a que esta estructura aparece a altas temperaturas según reporta Ma [70] quien la obtuvo a 1550°C-2h empleando como ruta de síntesis la combustión, por su parte Kong [30] afirma haber obtenido el pirocloro a 1400°C-12 h empleando la precipitación del complejo para sinterizar el GZO.

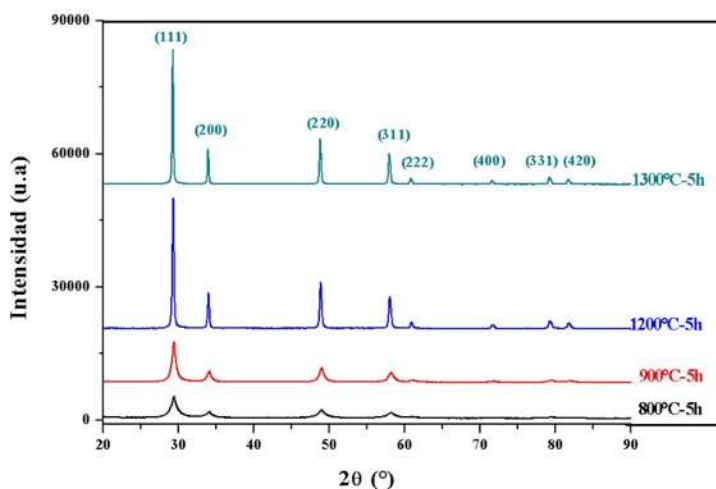


Figura 3-15. Difractogramas del GZO calcinados a distintas temperaturas.

En la figura 3-16a se presenta una micrografía MEB del GZO calcinado a 1300°C durante 5h, se logra apreciar una alta aglomeración de partículas, los aglomerados están en el rango de 100 a 600 nm. La micrografía MET de campo oscuro (figura 3-16b) revela que las partículas del GZO son semiesféricas con tamaño alrededor de los 50nm, este tipo de morfología también puede conseguirse por otros métodos como combustión de ácidos [70]. Por su parte la micrografía HRTEM (figura 3-16c) muestra una partícula altamente cristalina dado que las franjas oscuras y blancas están bien alineadas, estas franjas corresponden a planos atómicos, al realizar el tratamiento matemático con la FFT se encuentra que la distancia interplanar es de 1.529 Å que según la carta JCPDS 01-080-0471 corresponde al plano (222) del GZO.

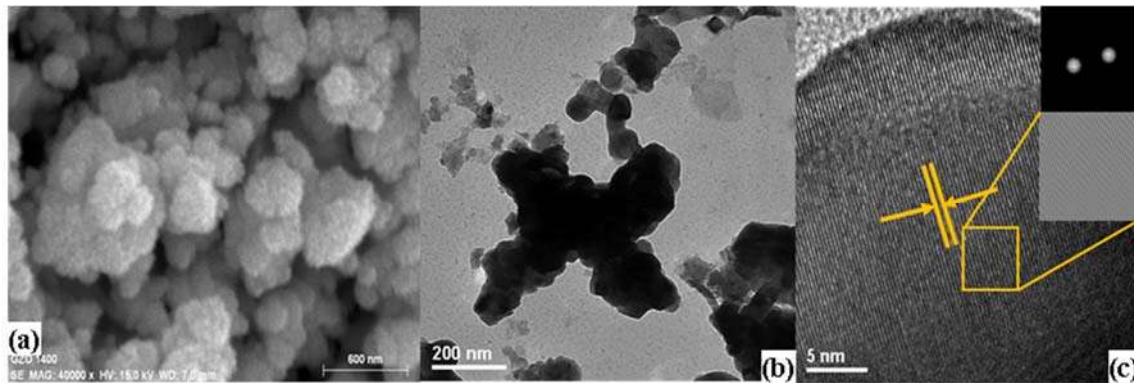


Figura 3-16. Micrografías MEB (a), MET campo oscuro (b) y HRTEM (c) del GZO calcinado a 1300°C.

El análisis de la estructura cristalográfica del GZO se realizó mediante refinamiento Rietveld, en la figura 3-17 se muestra los resultados, con un factor de ajuste $R_{wp}=9.44$ se encontró que la estructura es cúbica con grupo espacial Fd-3m y parámetro de red 10.7997 Å, al comparar este valor con otras fuentes se encuentra una diferencia del 3%, esta discrepancia tiene que ver con las condiciones de calcinación, esto fue demostrado por Lee [31] al preparar GZO por el método del citrato polimérico, encontró que el parámetro de red aumenta con la temperatura mientras que el tiempo de calcinado tiene un efecto inverso.

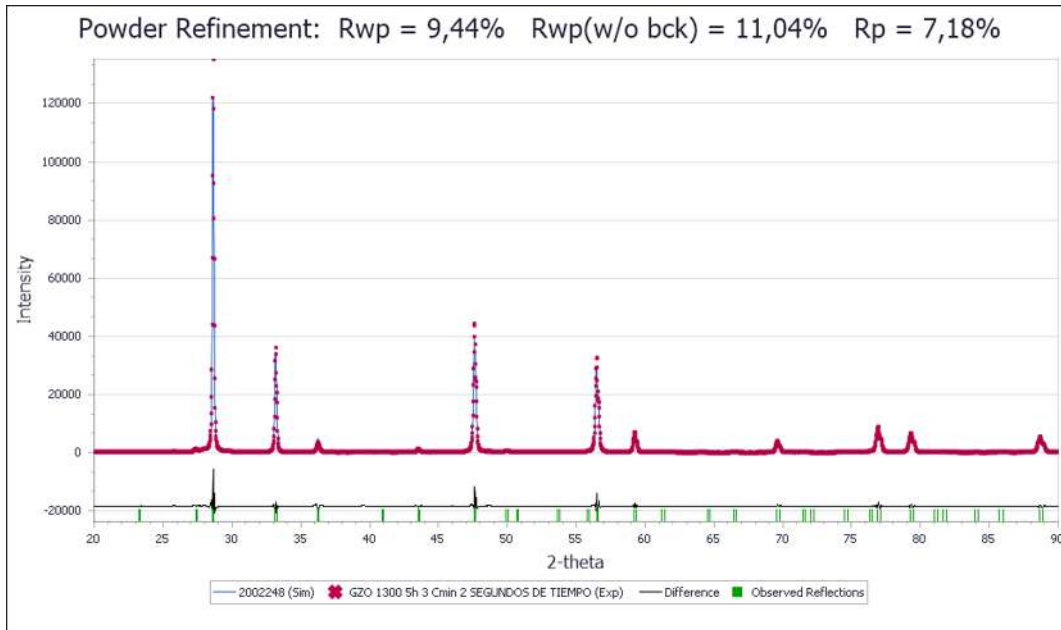


Figura 3-17. Resultado del refinamiento Rietveld del GZO calcinado a 1300°C-5h.

A partir del refinamiento Rietveld fue posible realizar un esquema de la estructura cristalina refinada del GZO, en la figura 3-18 se muestra el resultado. Los parámetros de red obtenidos por el refinamiento aparecen en el tabla 3-3 así como su comparación con otras investigaciones.

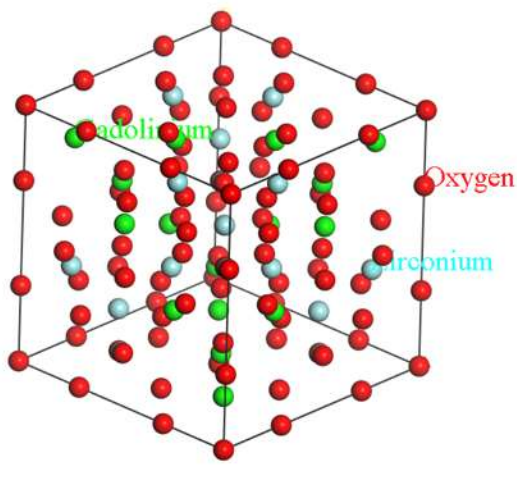


Figura 3-18. Estructura cristalina del GZO hecha a partir del refinamiento Rietveld.

Tabla 3-2. Comparación del parámetro de red del GZO sintetizado con otras fuentes.

Parámetro de red (Å)	Esta investigación	JCPDS 01-080-0471	Mandal ⁽¹⁾ [71]	Kong ⁽²⁾ [30]
a=b=c	10.7797	10.5010	10.528	10.5443

1 Calcinado a 1400°C-48h

2 Calcinado a 1400°C-12h

La figura 3-19 aparece el espectro Raman del GZO, se observa cuatro picos en la bandas 316 cm^{-1} , 401 cm^{-1} , 534 cm^{-1} y 598 cm^{-1} que corresponden a los modos de vibración de tensión y desdoblamiento de los enlaces oxígeno-gadolinio-oxígeno presentes del zirconato de gadolinio en la fase fluorita defectuosa que ya han sido reportados por Mandal [71] y Wang [21]; esto a su vez confirma los resultados que sobre la cristalinidad del GZO se obtuvieron mediante difracción de rayos X y refinamiento Rietveld. También es pertinente mencionar que la anchura de los picos en el espectro es un indicio cualitativo que la estructura cristalina del zirconato de gadolinio tiene cierto desorden.

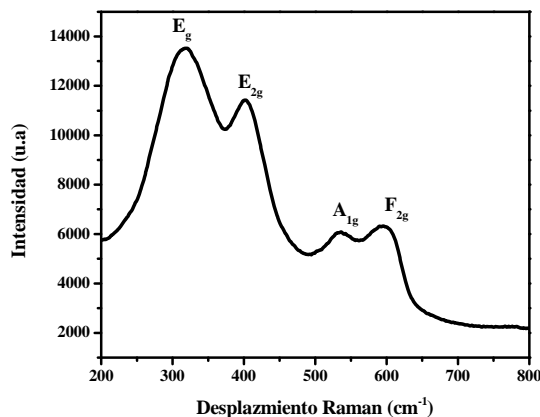


Figura 3-19. Espectro Raman del GZO calcinado a 1300°C-5h.

3.3.2 Zirconato de lantano

La figura 3-20a presenta los difractogramas del LZO calcinado a diferentes temperaturas, a 800°C se observa picos del zirconato de lantano indexados mediante la carta JCPDS 01-071-2363 correspondientes a la fluorita defectuosa, éstos se vuelven más intensos y delgados a medida que la temperatura aumenta, lo cual es indicativo de la cristalinidad de la estructura; el espectro XRD de los polvos calcinados a 1200°C presenta dos picos de baja intensidad localizados a ángulos 2θ de 36° y 43° los cuales evidencian que a dicha temperatura el LZO cristaliza en la estructura pirocloro [72–74] (figura 3-20b). La obtención del LZO a bajas temperaturas demuestra que el método de precipitación inversa es comparable a otros como síntesis del alcóxido (800°C) [75] y coprecipitación-calcinación(750°C) [74].

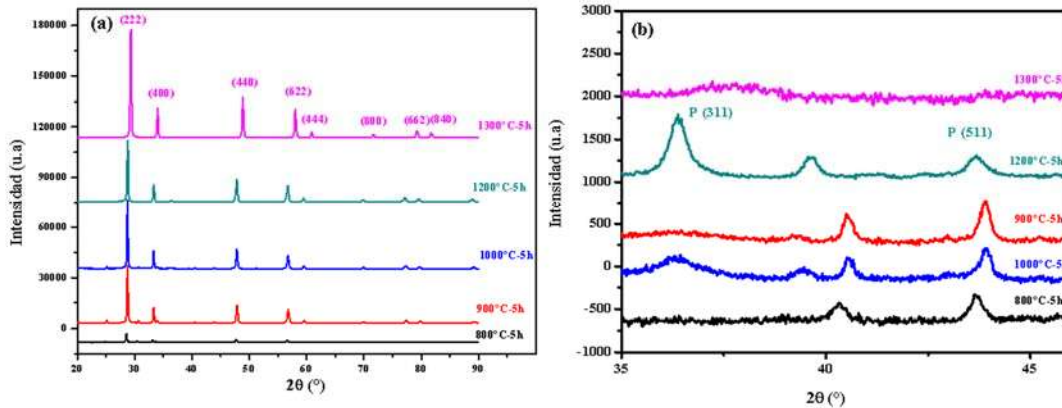


Figura 3-20. Difractogramas del LZO calcinado a distintas temperaturas (a). Detalle del espectro DRX del LZO calcinado a 1300°C-5h(b).

El posible mecanismo de formación del LZO se esquematiza en la figura 3-21, inicialmente los cationes se encuentran mezclados, al adicionar el hidróxido de amonio hay un exceso de OH^- para la formación de Zr^{4+} y La^{3+} que se precipitarán simultáneamente; estos precipitados forman redes del tipo $-\text{La}-\text{O}-\text{Zr}-$ que cuando son calcinados a 800°C se transforman en el LZO con estructura fluorita, ésta al alcanzar los 1200°C dará lugar a la formación de la estructura pirocloro [74].

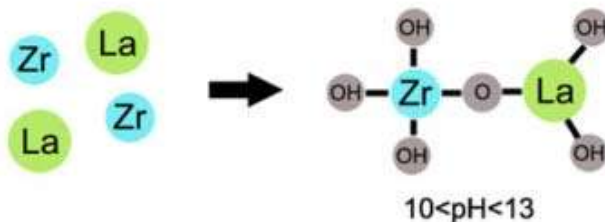


Figura 3-21. Esquema de la formación del LZO [74].

La morfología de las partículas de LZO calcinadas a 1200°C-5h mostrada en la figura 3-22a es de semiesferas o con caras aplanadas, este tipo de morfología se da porque a pH altos (>10) se forman redes $\text{La}-\text{O}-\text{Zr}$ relativamente estables que mantienen ambos cationes juntos evitando que el lantano forme precipitados que luego darán lugar a partículas alargadas [74]. En la figura 3-22b se presenta la micrografía HRTEM de una muestra de LZO, se observa franjas paralelas entre sí que cubren prácticamente la muestra, lo cual evidencia alta cristalinidad de la misma, la medición de la distancia interplanares mostradas corresponden a los planos cristalinos (400) y (422).

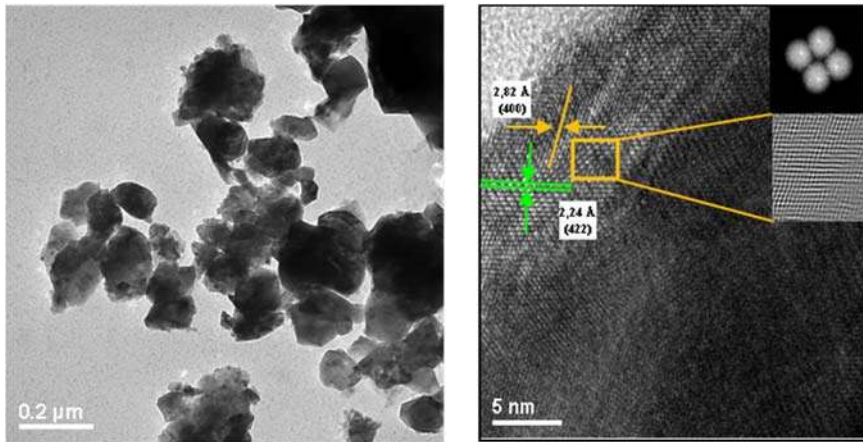


Figura 3-22. Micrografías MEB (a) y HRTEM (b) del LZO calcinado a 1200°C-5h.

El refinamiento Rietveld (figura 3-23) realizado al LZO calcinado a 1300 °C-5h permite afirmar que éste cristaliza en la estructura cúbica con grupo espacial Fd3m, su parámetro de red es 10.6852 Å mientras que en la carta JCPDS 01-071-2363, usada para la indexación de los picos, indica que el parámetro de red es de 10.7862 Å, por su parte Liu [76] reporta un valor de 10.73 Å; la diferencia entre estos valores puede deberse que el ajuste del refinamiento Rietveld (R_{wp}) fue relativamente alto.

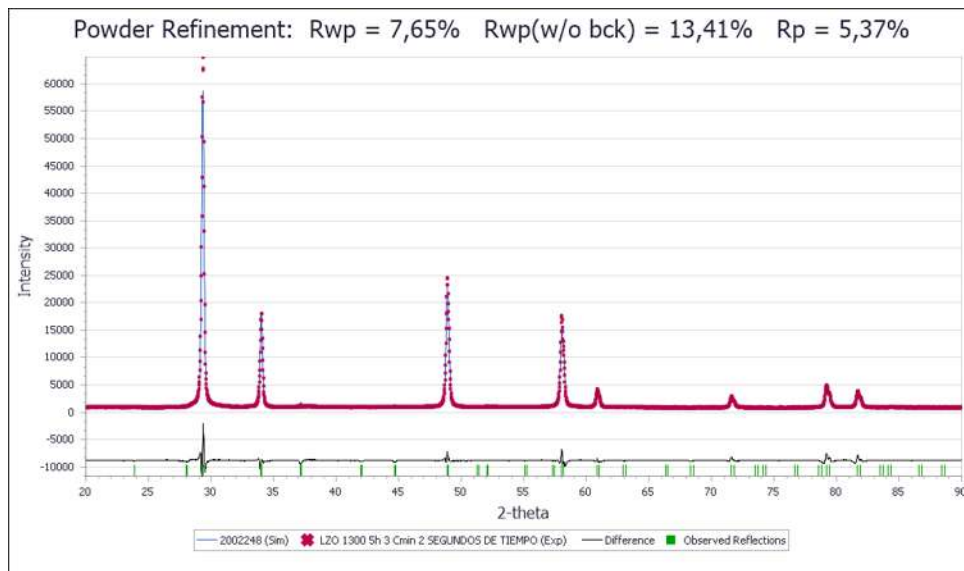


Figura 3-23. Resultado del refinamiento Rietveld del LZO calcinado a 1300°C-5h.

A partir del refinamiento Rietveld también es posible obtener una representación de la estructura refinada, en la figura 3-24 se muestra la representación de ésta para el LZO.

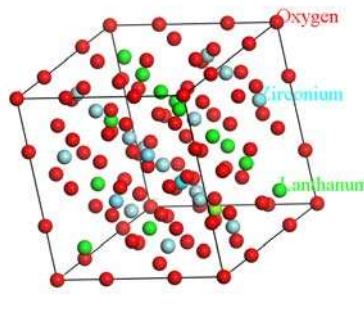


Figura 3-24. Estructura cristalina del LZO obtenida a partir del refinamiento Rietveld.

Mediante espectroscopía Raman se caracterizó el LZO, el resultado se plasmó en la figura 3-25 donde se pueden apreciar cuatro picos debidamente identificados; existen seis modos activos ($A_{1g} + E_g + 4F_{2g}$) para el pirocloro y un solo modo para la fluorita (F_{2g}); el pico de 513 cm^{-1} está asociado al modo A_{1g} representa la flexión en el octaedro Zr-O_6 , el pico a 297 cm^{-1} corresponde al modo E_g también indica flexión pero en el enlace O-Zr-O y los picos 491 cm^{-1} y 403 cm^{-1} representan el estiramiento de los enlaces Zr-O y La-O respectivamente, estos cuatro modos de vibración se usan para confirmar la existencia de la estructura pirocloro y son los que se reportan en algunos estudios [73, 77], esto ratifica los resultados hallados mediante DRX. El ancho de los picos es pequeño en comparación con los del GZO (figura 3-19) esto sugiere que el ordenamiento de la estructura cristalina del LZO es considerable en comparación con la del GZO [77], la cual como se dijo en su momento es fluorita defectuosa.

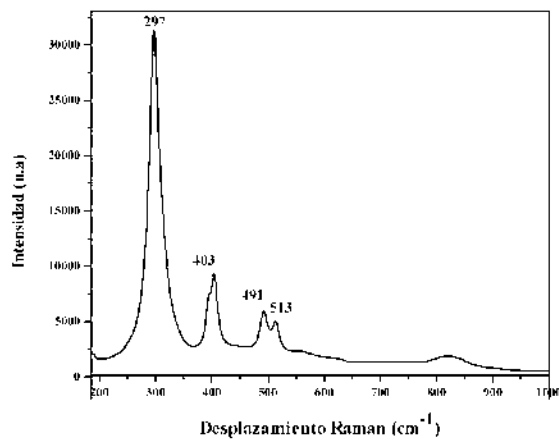


Figura 3-25. Espectro Raman del LZO calcinado a 1300°C -5h.

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPOSITOS SECADOS MEDIANTE SPRAY-DRYING

3.4.1 Caracterización mediante DRX

La figura 3-26 presenta los espectros de difracción de rayos pertenecientes al compuesto GAO-GZO 15-85 obtenido mediante coprecipitación; al calcar dicho material a 600°C los picos resultantes son de baja intensidad, sin embargo al calentar este compuesto a temperaturas superiores a la mencionada los picos incrementan su intensidad indicando con este comportamiento que las fases presentes adquieren mayor cristalinidad; al observar con detenimiento los picos se advierte la presencia de dobletes en los ángulos 42° y 71.5° (ver figura 3-27); al realizar la indexación tanto de los picos sencillos como de los dobles se encuentra que el compuesto está formado por el aluminato de gadolinio ortorrómbico (JCPDS-00-046-0395) y zirconato de gadolinio cúbico (JCPDS 01-080-0471).

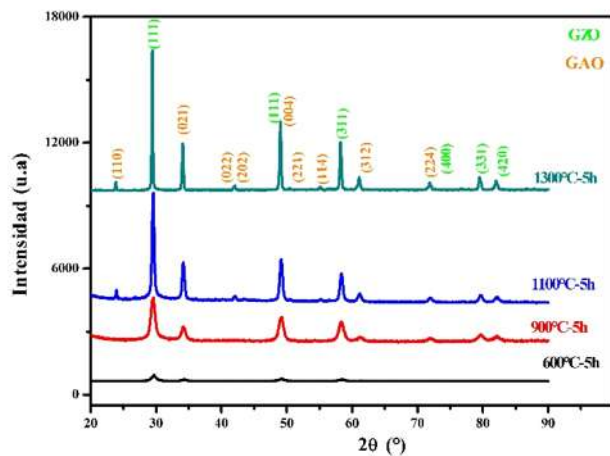


Figura 3-26. Espectros DRX del compuesto GAO-GZO 15-85 obtenido por coprecipitación y calcinado a distintas temperaturas.

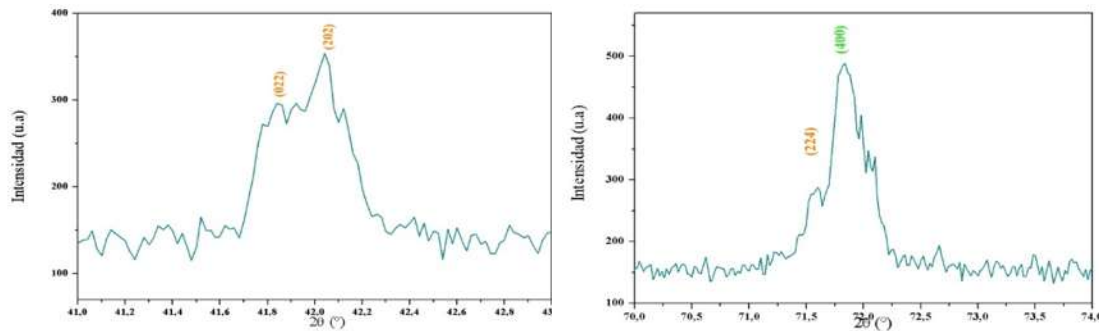


Figura 3-27. Picos dobles del compuesto GAO-GZO 15-85 obtenido por coprecipitación y calcinado a 1300°C durante 5 h.

Con la información obtenida en la indexación de los picos del compuesto GAO-GZO 15-85 calcinado a 1300°C-5h se realizó el refinamiento Rietveld dando como resultado la figura 3-28 donde se aprecia las distintas posiciones para las dos fases presentes, el ajuste logrado fue

con un $R_{wp}=9.5$; la cuantificación en peso de las mismas indica un porcentaje de GAO del 15.68 y del GZO igual a 84.32, cifras que son muy cercanas a la composición nominal del composito mostrando que los cálculos y la síntesis de éste se hicieron con gran exactitud.

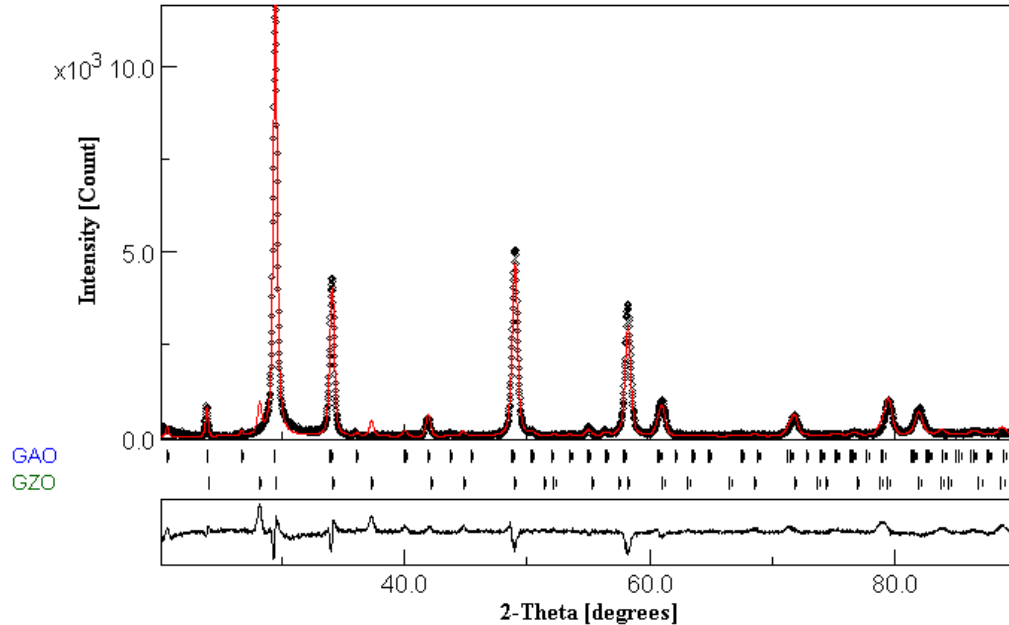


Figura 3-28. Refinamiento Rietveld del composito GAO-GZO 15-85 sintetizado por coprecipitación $R_{wp}=9.5$ GAO= 15.68 GZO=84.32.

La figura 3-29 muestra los difractogramas de los compositos GAO-GZO 5-95, GAO-GZO 10-90, GAO-GZO 20-80, GAO-GZO 25-75 y GAO-GZO 30-70 calcinados a 1300°C durante 5h, la comparación con el espectro XRD perteneciente al composito GAO-GZO 15-85 indica que son los mismos picos salvo que las intensidades de estos son ligeramente distintas, porque la composición relativa de las fases no es la misma entre los compositos.

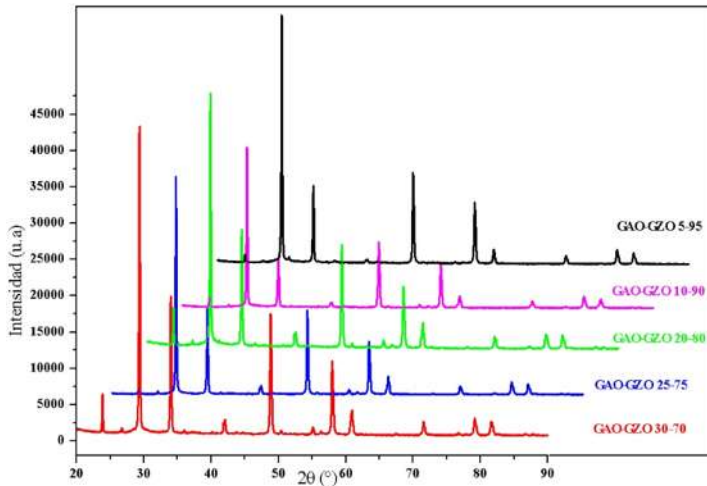


Figura 3-29. Espectros XRD de los compositos coprecipitados calcinados a 1300°C-5h.

Los difractogramas del composito LAO-LZO calcinado a 900°C, 1000°C y 1300°C durante 5 h son presentados en la figura 3-30, como se puede observar a la temperatura más baja los picos en el espectro están bien definidos tanto en intensidad como en anchura indicando la presencia de fases con alta cristalinidad, para las temperaturas superiores los picos mejoran su definición debido a que crece el tamaño de los cristales, otra característica es la presencia de dobletes cuya ubicación precisa puede observarse en la figura 3-31. La indexación de los picos indica la presencia del LAO romboedra (JCPDS 00-031-0022) y del LZO en la estructura fluorita defectuosa (JCPDS 01-071-2363), en la figura 3-28 se han identificado los distintos planos cristalinos correspondientes a los picos. No se evidencia la presencia de otras fases aparte de las ya mencionadas, lo cual indica la gran bondad del método de síntesis y la exactitud de los cálculos para la preparación de las soluciones.

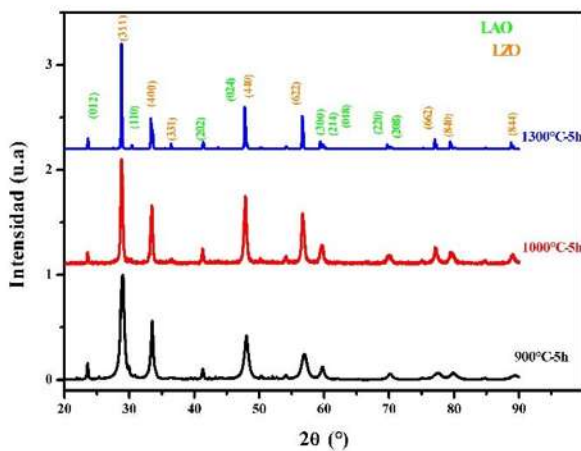


Figura 3-30. Espectros XRD del composito LAO-LZO calcinado a distintas temperaturas.

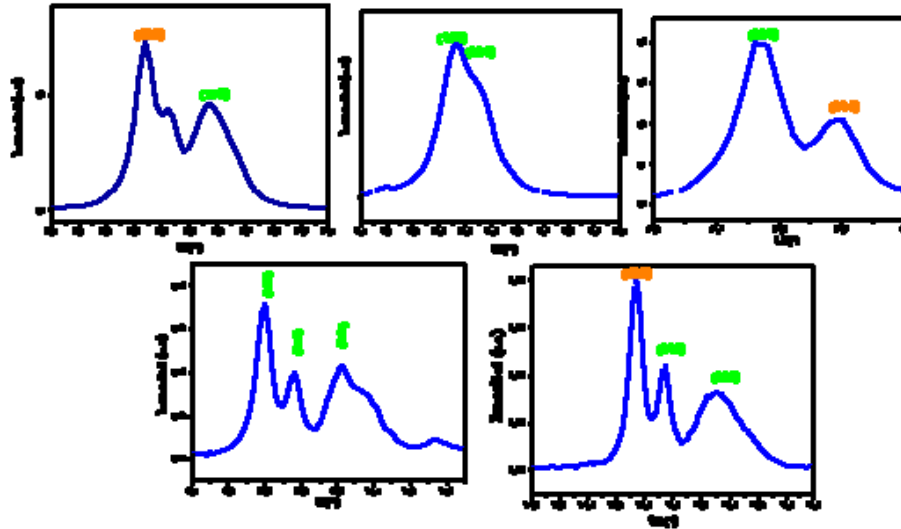


Figura 3-31. Picos dobles del espectro XRD del compuesto LAO-LZO calcinado a 1300°C-5h.

3.4.2 Caracterización mediante MET

En la figura 3-32 se aprecia una imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución del compuesto GAO-GZO 30-70 en los dos insertos aparece el resultado de aplicar la transformada rápida de Fourier a dos zonas correspondientes a igual número de partículas, la medición de las distancias interplanares arrojó como resultados 0.182 y 0.131nm, la búsqueda en las cartas cristalográficas arrojó lo siguiente: 0.182 nm corresponde al plano (023) del GAO según la carta ICSD 00-046-0395 y la distancia de 0.131 nm pertenece al plano (400) del GZO de acuerdo a la carta ICSD 01-080-0471.

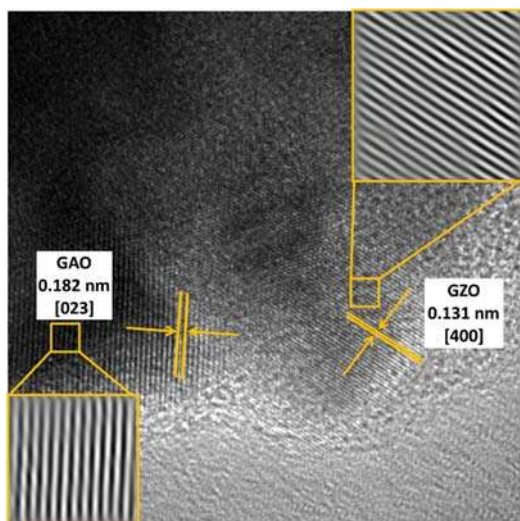


Figura 3-32. Micrografía HRTEM del compuesto GAO-GZO 30-70.

3.4.3 Caracterización morfológica

Los resultados al acometer el diseño experimental de la tabla 2-2 son presentados en la tabla 3-4, lo primero que se puede afirmar que solo ciertas condiciones del equipo de secado por spray-drying producen aglomerados, esto corrobora la afirmación sobre la influencia que tienen los parámetros del equipo sobre la morfología de los aglomerados, obsérvese la figura 3-33 donde se muestran dos microfotografías del composito GAO-GZO 20-80 secado por spray-drying con dos valores diferentes de presión, el valor más bajo de estos produce aglomerados esféricos con diámetros distintos mientras que para la presión más alta los aglomerados, en su gran mayoría, tienen contornos irregulares.

Volviendo a los valores de la citada tabla se puede afirmar que los diámetros de los aglomerados están dentro del rango micrométrico, esto es importante porque un polvo secado por spray-drying no solo debe ser denso sino que su tamaño de aglomerado debe ser micrométrico; estas dos condiciones son necesarias al momento de aplicar el polvo como recubrimiento de barrera térmica para que pueda ser alimentado adecuadamente y de esta manera flotar, de lo contrario se evaporará rápidamente antes de llegar al sustrato, dando como resultado un recubrimiento de baja adherencia[52, 78].

Tabla 3-3. Tamaño de aglomerado de los compositos secados por spray-drying

Corrida	Muestra	Diámetro promedio aglomerado (μm)	Variabilidad de los diámetros promedio
1	LAO-LZO	22.72 \pm 4.77	9.2
2		9.17 \pm 1.11	
3		-	
4		-	
5	GAO-GZO 5-95	-	
6		-	
7		26.86 \pm 5.60	
8		-	
9	GAO-GZO 10-90	20.3 \pm 4.42	4.2
11		26.10 \pm 4.28	
12		-	
13		-	
14	GAO-GZO 15-85	16.65 \pm 3.73	4.2
15		-	
16		-	
17		22.45 \pm 4.3	
18	GAO-GZO 20-80	-	2.1
19		15.87 \pm 1.67	
20		19.43 \pm 2.33	
21		18.2 \pm 3.03	
22	GAO-GZO 25-75	-	5.6
23		22.03 \pm 3.32	
24		-	
25		30.78	
26	GAO-GZO 30-70	25.53 \pm 5.32	4.2
27		-	
28		23.91 \pm 4.38	
29		17.68 \pm 2.67	

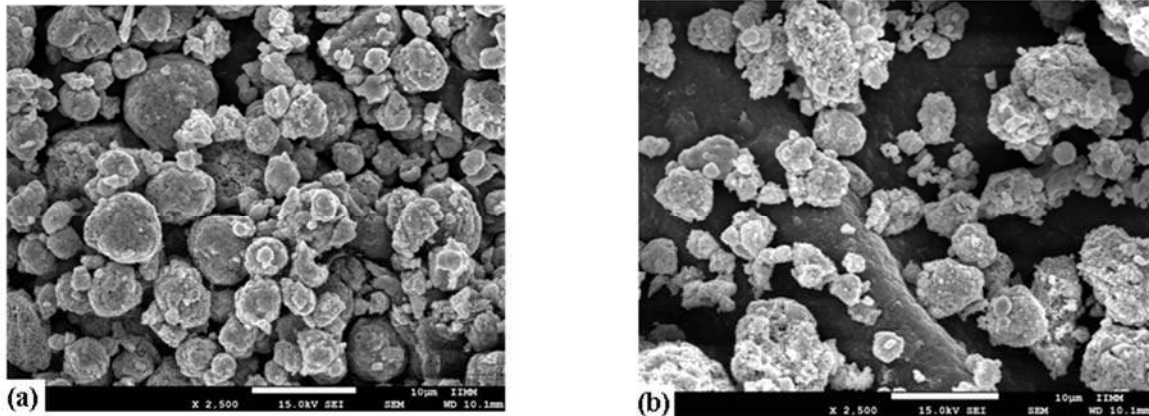


Figura 3-33. *Composito GAO-GZO 20-80 secado a 0.1 MPa (a) y a 0.2 MPa (b)*

La morfología de compositos secados a través de spray-drying viene determinada por dos tipos de factores, están los concernientes con la suspensión inyectada (tamaño de partícula, grado de dispersión, relación polvos-solvente, fracción relativa de los componentes) y los que tienen que ver con los parámetros del secado (presión de aire, temperatura de secado, flujo de aire) [33, 35, 79].

En relación sobre el primer grupo de factores Nandiyanto et al.[33] presentaron un trabajo de revisión, uno de sus resultados fue el mecanismo de formación aglomerados de compositos enfocado en el efecto de la fracción (concentración y tamaño), en la figura 3-34 se presenta el esquema de dicho mecanismo, la ruta R1 es la que describe el tipo de morfología cuando la fracción de componentes es la misma y la ruta R2 es para cuando la fracción es diferente.

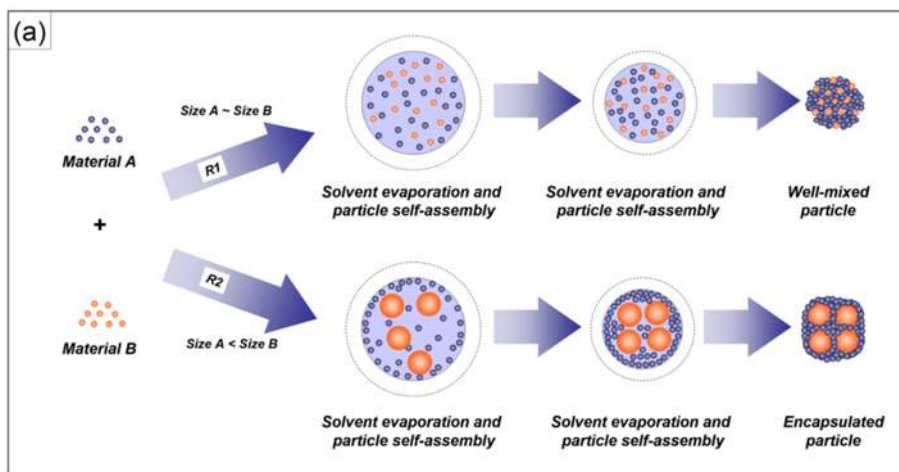


Figura 3-34. *Esquema del mecanismo de formación de aglomerados secados por spray-drying [33].*

En el caso que la fracción relativa de los componentes no sea la misma (R2 en la figura 3-34) se formaran aglomerados donde uno de los componentes recubrirá al otro, esto se conoce como morfología de microencapsulado [33]. La explicación de la ruta R2 es la siguiente:

durante la evaporación del agua se crea la región denominada “meniscus”, que es la interfase vapor-líquido, al ocurrir la evaporación se induce un flujo capilar y las fuerzas de capilaridad entre las partículas causan el auto-ensamblaje de partículas en estructuras bien empaquetadas. En un comienzo todas las partículas están distribuidas homogéneamente en la suspensión (figura 3-35a), como resultado del empuje las partículas se mueven a la región meniscus; las partículas de menor tamaño experimentan menor empuje pero poseen mayor movimiento debido al efecto Browniano por ende su posición va a cambiar rápidamente (figura 3-35b). Por esta razón, aunque éstas se muevan y formen arreglos de forma rápida en el meniscus, las partículas grandes pueden cambiar su arreglo más fácilmente en los canales formados entre las partículas. Estas condiciones permiten a las partículas grandes organizarse y formar configuraciones empleando para ello mínima energía; estos arreglos son centrados alrededor del movimiento y posición de las partículas grandes. En este paso todas las partículas tanto grandes como chicas se arreglan en posición óptimas de una estructura bien empaquetada. Además como se describió arriba debido a que las partículas pequeñas pueden moverse fácilmente pueden llenar los espacios entre la configuración de partículas grandes cuando ellas son cambiadas por las partículas grandes (figura 3-35c). Finalmente los canales entre las partículas grandes son llenados por partículas nanométricas lo cual causa discontinuidad en el flujo que entra al meniscus y el movimiento de las partículas configuradas (figura 3-35 d) [80].

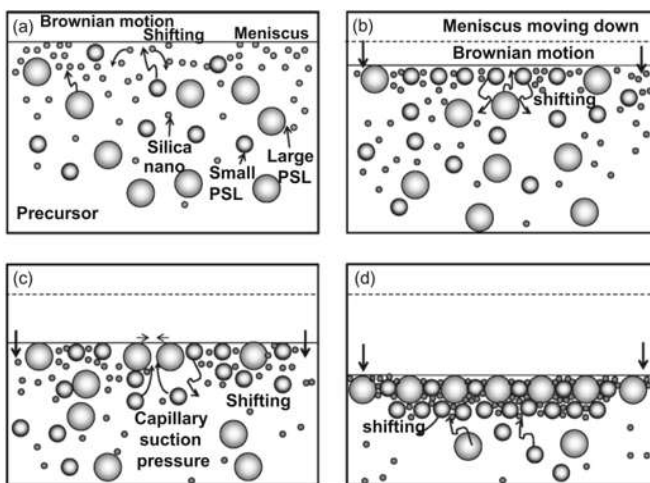


Figura 3-35. Esquema del autoensamblado y sus etapas de partículas compuestas de SiO₂/PS [80].

Dado que en los composites del sistema gadolinio la fracción relativa de sus componentes no es igual, es posible aplicar el mecanismo en su ruta R2 para explicar la morfología de los composites; en la figura 3-36 donde aparecen aglomerados cuasi-esféricos o amorfos en los cuales el GZO se encuentra en mayor proporción respecto del GAO luego la morfología de partícula dominante es la del zirconato, esto se comprueba al comparar la figura 3-36b con la morfología que presenta el zirconato de Gd (figura 3-13a) se encuentra que son muy parecidas.

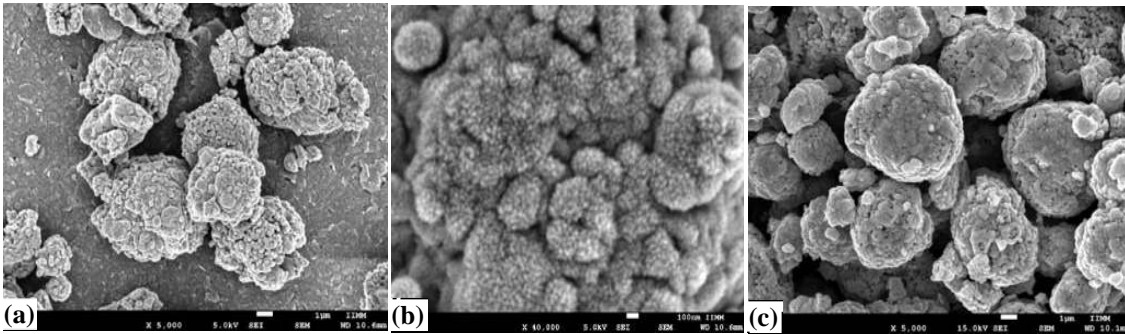


Figura 3-36. Micrografías MEB del compuesto GAO-GZO 30-70 (a), ampliación de un aglomerado del mismo compuesto (b) y compuesto GAO-GZO 20-80 (c) secados mediante spray-drying a las mismas condiciones.

El mecanismo de formación de aglomerados que siguen la ruta R1 de la figura 3-34 es el siguiente: al formarse la gotícula y comenzar la evaporación del agua se crea una interfase líquido-vapor (meniscus), como resultado de la fuerza de empuje las partículas se van mover a dicha región dado que hay igualdad de estos y tienen tamaños similares tendrán velocidades iguales por ende se crea un aglomerado con partículas bien mezcladas y distribuidas. En la figura 3-37b se observa que tanto las partículas de LAO como LZO están distribuidas en toda la estructura del aglomerado del compuesto LAO-LZO y teniendo en cuenta que la fracción relativa de ambos componentes es igual, se puede afirmar que esta morfología corresponde a la ruta 1 del mecanismo propuesto por Nandiyanto.

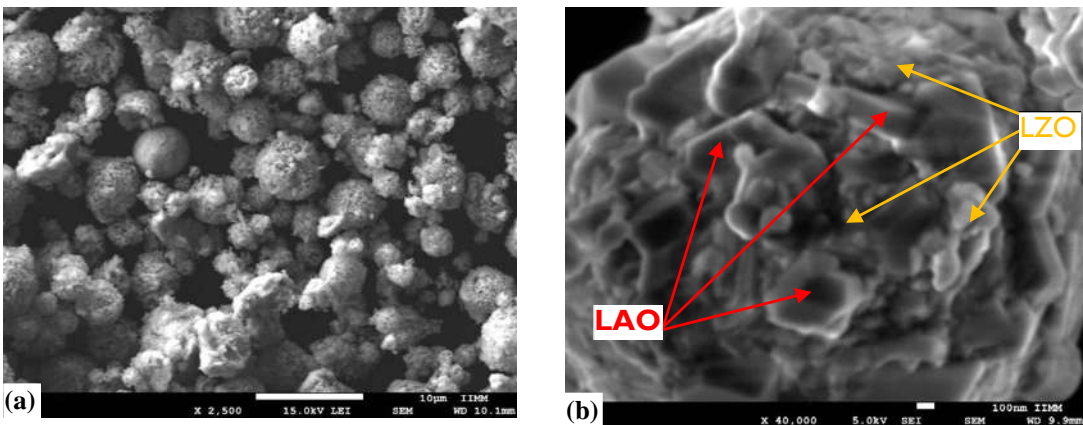


Figura 3-37. Compuesto LAO-LZO secado por spray-drying (a). Detalle de un aglomerado del mismo compuesto (b).

3.5. DENSIFICACIÓN DE FASES

La tabla 3-5 exhibe los resultados de la densificación para cada una de las fases, también se presenta los resultados de otras investigaciones; los aluminatos presentaron los valores más altos respecto de los zirconatos, esto puede deberse a que éstos son materiales de difícil

sinterización ya que requieren ciertas condiciones para lograr densificación altas y tienen altos puntos de fusión.

Tabla 3-4. Porcentaje de densificación de las fases.

		GAO	LAO	LZO	GZO
Densidad real/densidad teórica (%)	Este estudio	98.3±1,3	98.10±1,8	94.1±0,2	96.7±3,5
	Otros estudios		97.0 ⁴ , 95.1 ⁵	93.7 ¹	93 ² ,97.42 ³

1 [28], 2[29], 3[30], 4[81],5[6]

La figura 3-38 muestra la superficie los monolitos sinterizados del LAO y LZO, para el caso del aluminato de lantano (figura 3-38a) en la micrografía se observa que el tamaño de grano es el más grande de todas las fases alcanzado incluso los 10 μm , otra particularidad de estos la constituye la presencia de franjas (indicadas con flechas rojas en la figura 3-38a) que indican una fuerte difusión superficial durante el sinterizado [81].

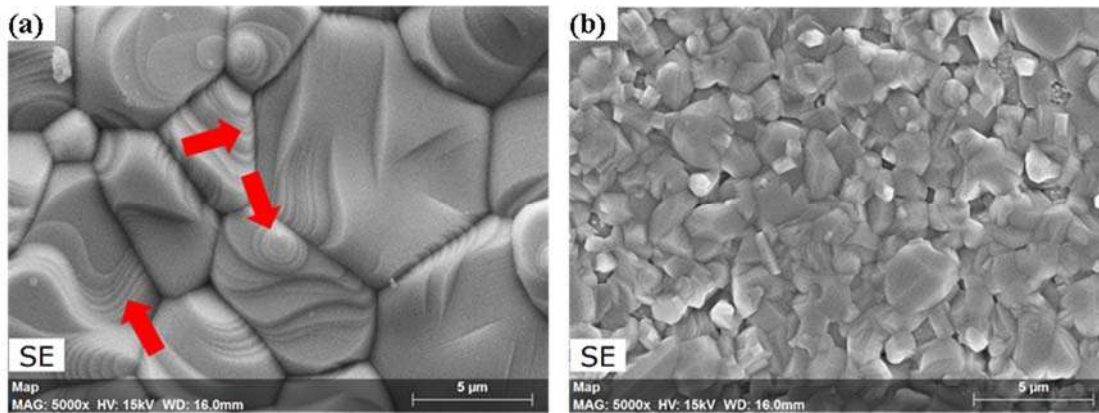


Figura 3-38. Micrografías MEB del aluminato de lantano (a) y zirconato de lantano (b) sinterizados.

En la figura 3-39 se presenta micrografías MEB de la superficie del GAO y GZO sinterizados, se nota la presencia de porosidad tanto en las fronteras de grano (inter) como dentro de los mismos (intra), el tamaño de los poros varía desde 0.5 μm hasta 2.5 μm , aunque para el GZO hay mayor cantidad de poros respecto del GAO. En muchos granos de esta fase se nota presencia de otra de color blanco que los rodea, en el inserto a la figura 3-39a aparece una ampliación de uno de los granos donde se aprecia de mejor manera la otra fase que no solo crece en las fronteras de grano del GAO sino también en su interior, esta fase es el GAM o $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ que ya había sido detectada en el espectros DRX y crece a expensas del GAO según la reacción $4\text{GdAlO}_3 \rightarrow \text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9 + \text{Al}_2\text{O}_3$, por lo tanto se puede hablar que en el GAO se da sinterización reactiva. Para reforzar esto se realizó un mapeo a dos granos, uno blanco y otro de color oscuro, el resultado se presenta en la figura 3-40, el espectro 1 es del grano blanco, posee mayor cantidad de Gd y Al por lo que corresponde a la fase GAM que según su fórmula contiene estos dos elementos químicos en gran cantidad; el espectro 2 es de un grano oscuro, no contiene tanto Gd y Al como el GAM, luego es del GAO que de acuerdo a

su fórmula química presenta bajas cantidades de estos elementos químicos respecto del GAM.

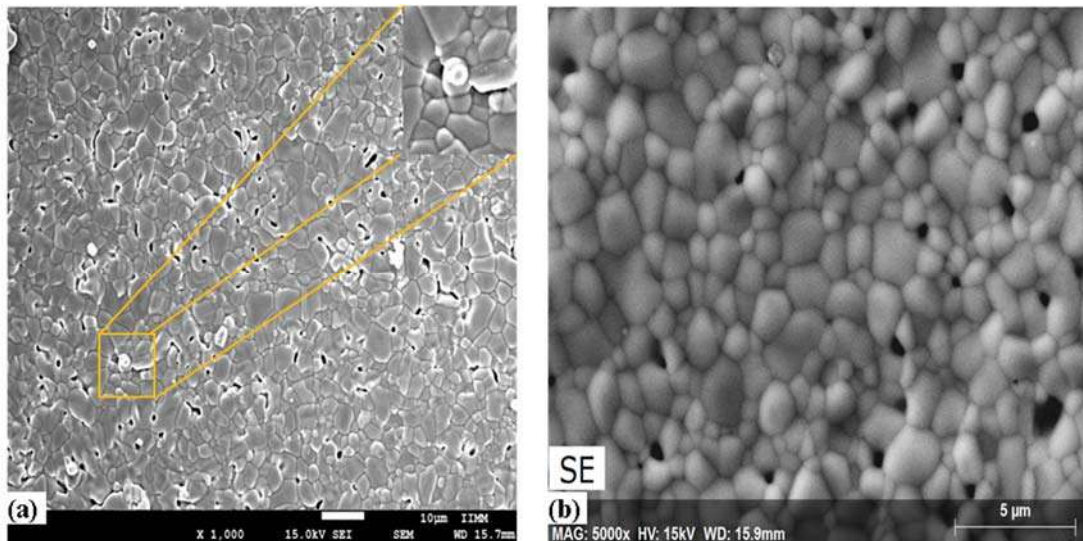


Figura 3-39. Micrografías MEB del aluminato de gadolinio (a) y zirconato de gadolinio (b) sinterizados.

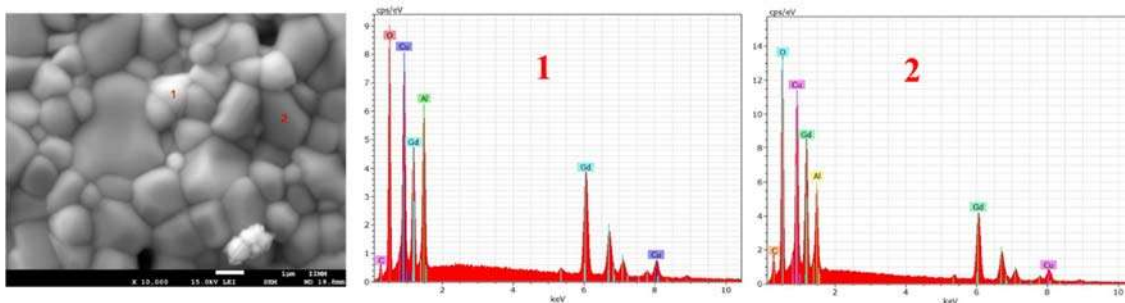


Figura 3-40. Mapeo químico elemental a dos granos del GAO sinterizado a 1600°C-5h.

La medición del tamaño de grano mediante el método de intersección muestra que el LAO alcanzó $11.81 \pm 3.75 \mu\text{m}$; el GAO, $5.89 \pm 2.23 \mu\text{m}$; el LZO, $1.74 \pm 1.22 \mu\text{m}$; GZO, $2.21 \pm 0.63 \mu\text{m}$. Las respectivas gráficas de distribución de dichos tamaños se muestran en la figura 3-41.

La diferencia de tamaños entre los aluminatos y los zirconatos indica que bajo las mismas condiciones de sinterizado los granos de aquellos pudieron crecer más, esto a su vez permite afirmar que los aluminatos poseen mayor sinterabilidad que los zirconatos. Otro indicador de esto se puede apreciar en la micrografía del LZO donde la superficie es rugosa y las fronteras de grano difíciles de distinguir, estas características sugieren baja sinterización.

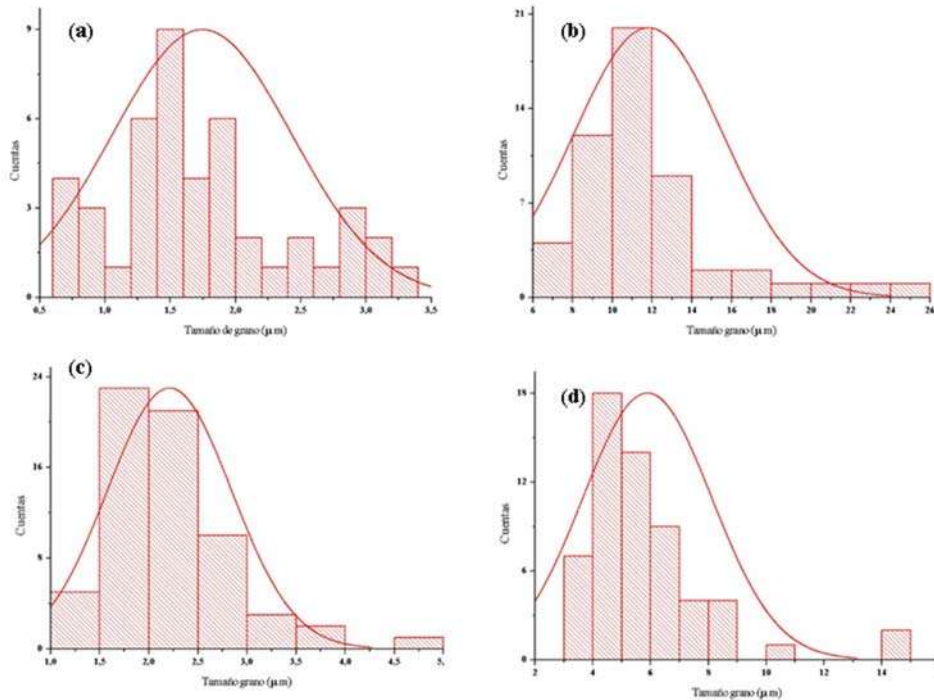


Figura 3-41. Tamaño de grano del LZO (a), LAO (b), GZO (c) y GAO (d).

La figura 3-42 presenta los resultados de dilatometría obtenidos para cada una de las fases, la gráfica 3-42a muestra el encogimiento experimentado por cada una de las fases durante el calentamiento hasta 1500°C mientras que la figura 3-42b presenta la velocidad de encogimiento durante la densificación al aumentar la temperatura. En relación con el encogimiento experimentado por cada una de las fases se observa que los aluminatos tienen un comportamiento similar entre sí, esto también se puede aplicar a los zirconatos cuyas curvas son muy parecidas. En las curvas de las muestras precursoras de los aluminatos se observa distintos cambios de pendiente que corresponden a distintos eventos, de 0 a 200 °C es la eliminación de agua, entre 200 y 800 °C ocurre la deshidratación de los precursores [82] y la descomposición de los hidróxidos (La o Gd) en los óxidos [62], esto conlleva también un cambio de fase y por ende un aumento en la densidad evidenciado por picos en la curva de velocidad de densificación; entre 800 y 1000 °C ocurre la formación de los aluminatos [17, 83, 84] lo cual a su vez resulta en un incremento en la densidad esto es mostrado por los picos en la gráfica de velocidad de densificación. A partir de 1000°C comienza la sinterización hasta llegar a los 1500°C.

En el caso de los zirconatos las curvas pueden dividirse en cuatro zonas, la primera va hasta 200 °C que corresponde a la pérdida de agua y por lo tanto una pequeña reducción en la longitud, la segunda parte va hasta 800 °C que es la mayor reducción en las dimensiones de la muestra corresponde a la transformación de los hidróxidos en óxidos acompañada por cambios en la densidad como lo indican los picos de la figura 3-42b, la tercera parte que va

desde 800 a 1200 °C en la que no hay prácticamente reducción de las dimensiones de la muestra que corresponde a la formación del zirconato [30, 73] y la última parte que va desde 1200 a 1500 °C en la cual se evidencia el encogimiento por efecto de la sinterización.

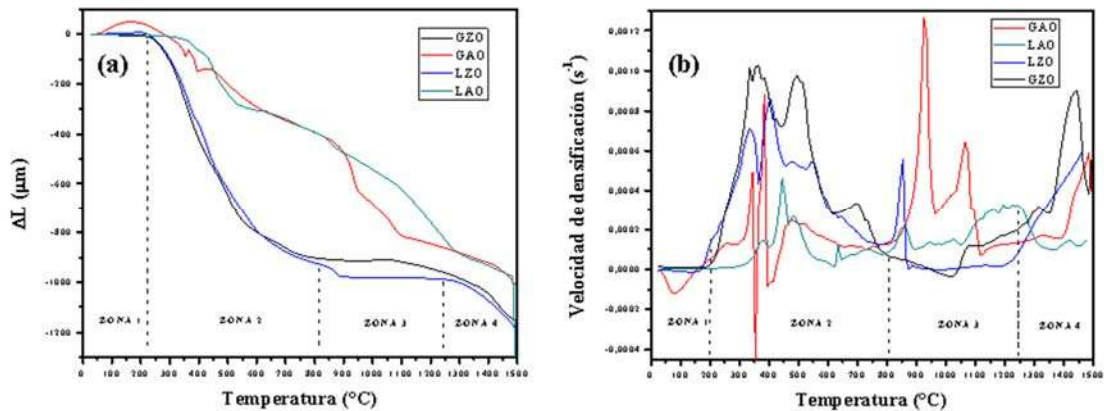


Figura 3-42. Curvas de encogimiento (a) y velocidad de densificación (b) para cada una de las fases.

3.6. DENSIFICACIÓN DE LOS COMPOSITOS

3.6.1 Compositos precipitados

En la figura 3-43 se exponen los resultados de la medición de la densidad relativa al variar el tiempo de sinterizado de los compositos del sistema gadolinio, en general se aprecia que el incremento en el tiempo de sinterizado no conlleva una densificación encima del 90% que es la meta científica establecida en este trabajo, es más, en dos compositos (GAO-GZO 20-80 y GAO-GZO 25-75) hay una disminución en la densidad relativa. Esto pudo deberse a distintas razones, una, la porosidad en las fronteras de grano, otro motivo es que la difusión del GZO pudo retrasarse por la presencia de la fase de refuerzo en las fronteras de grano lo que no permitió un contacto estrecho entre granos del zirconato y así dar lugar a la difusión en las fronteras de grano [85].

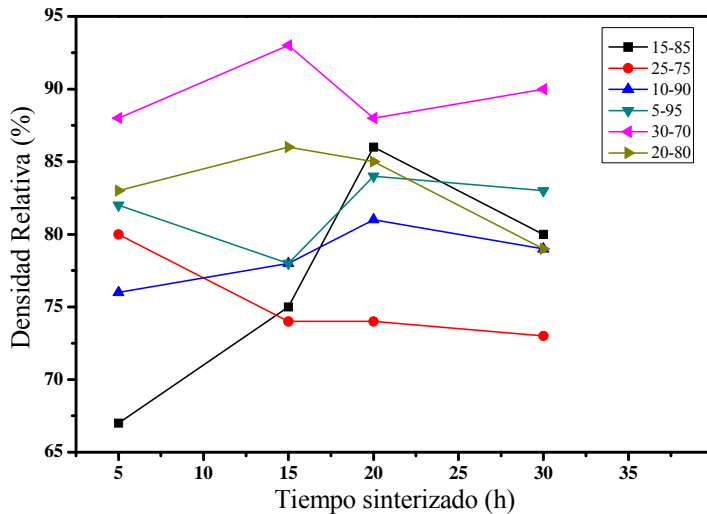


Figura 3-43. Variación de la densidad relativa de los composites del sistema gadolinio con el tiempo de sinterizado (1600°C, 3°C/min).

Al observar la figura 3-43 se aprecia que el contenido de GAO afecta la densificación de los composites, esto se debe a que el GAO como partícula rígida inhibe su densificación [86]. Esto como se verá más adelante tendrá consecuencias sobre las propiedades mecánicas.

La figura 3-44 muestra una región superficial del composite GAO-GZO 30-70 donde se aprecia una grieta generada en la indentación, se observa dos tipos de granos, unos de mayor tamaño rodeados por otros más pequeños; también se aprecia que los granos grandes tienen mayor contenido de zirconio, esto se confirma por el espectro EDS mostrado en la figura 3-44c que además indica la presencia de Gd y O, lo anterior permite inferir que estos granos corresponden a la fase de zirconato de gadolinio, por su parte el análisis puntual a los granos pequeños (figura 3-44b) muestra la presencia de Al y Gd, lo cual da pie a afirmar que estos granos son de la fase aluminato de gadolinio.

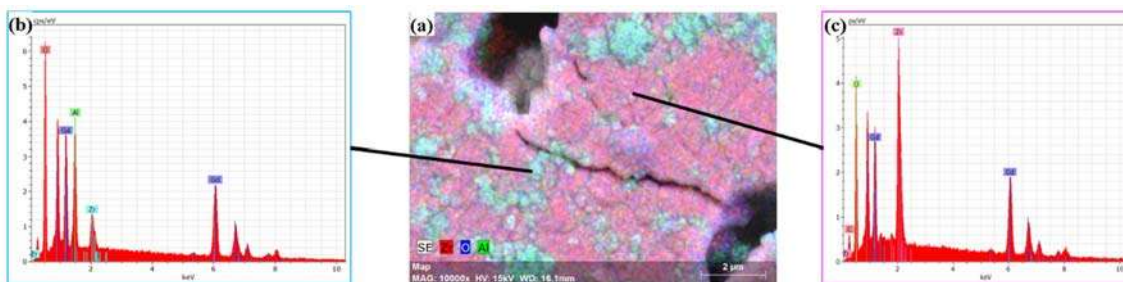


Figura 3-44. Mapeo químico elemental del composite GAO-GZO 30-70 sinterizado.

El composite LAO-LZO exhibió una densidad relativa de 97.82 ± 2.36 , la figura 3-45 muestra que la superficie sinterizada del composite está compuesta por dos tipos de granos si se clasifican por su tamaño y contraste, lo cual quiere decir que se está observando dos fases. Mediante un mapeo químico elemental (figura 3-46) es posible observar que los granos más

grandes contienen aluminio, por ende se puede afirmar que estos son del LAO; por su parte los granos de menor tamaño contienen zirconio, lo cual indica que estos granos son de la fase LZO. Al medir el tamaño de ambas fases y analizar la información se puede construir las dos gráficas de la figura 3-45, que indican que el LAO es un tamaño de grano promedio es dos veces mayor que el LZO. Esta gran diferencia se debe al contenido de la fase LAO que limita el crecimiento del grado del LZO. Al comparar dichos valores de tamaño con los presentados en el apartado para las fases puras se encuentra el LAO es 30% más grande respecto del LAO en el composito mientras que el LZO 57% más pequeño que el LZO puro.

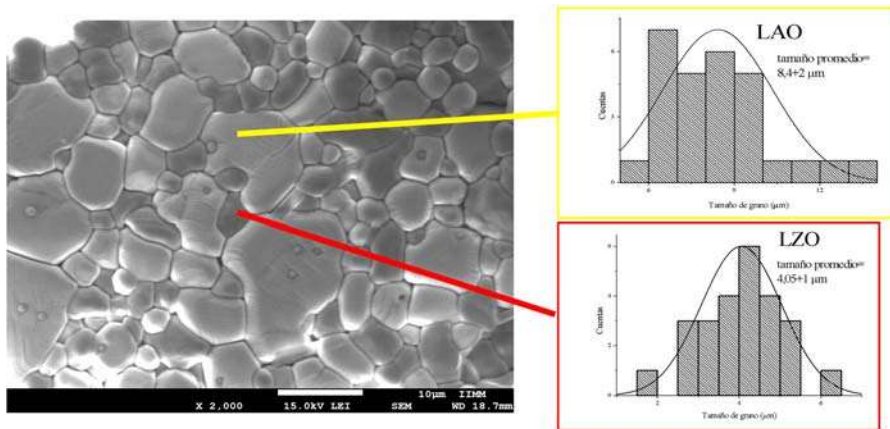


Figura 3-45. Superficie del monolito sinterizado a 1600°C-5h del composito LAO-LZO.

La figura 3-46a es una serie de imágenes de mapeo químico de la superficie de sinterización del composito LAO-LZO, en la imagen izquierda aparece el mapeo de todos los elementos químicos presentes en el composito, en ciertos granos de menor tamaño hay mayor cantidad de zirconio, al hacer un mapeo solo para el zirconio (figura 3-46c) se observa que efectivamente estos granos contienen dicho elemento lo que permite afirmar que los granos son de la fase LZO. Por su parte al realizar un mapeo al aluminio (figura 3-46b) se observa que solo los granos de mayor tamaño contienen dicho elemento químico, lo cual hace posible concluir que pertenecen a la fase LAO.

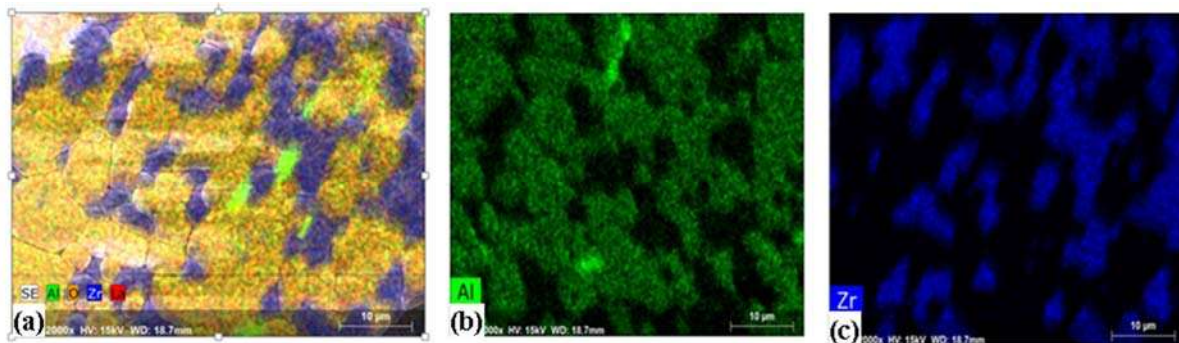


Figura 3-46. Mapeo de la superficie de sinterización del composito LAO-LZO.

3.6.2 Compositos coprecipitados

La medición de la densidad relativa de los compositos del sistema gadolinio obtenidos mediante coprecipitación (tabla 3-6) muestra que solo 3 de ellos superaron la meta del 90%, el resultado más bajo corresponde al composito GAO-GZO 25-75. Al comparar estos valores con los obtenidos para los compositos precipitados son mayores, además está el hecho de que no se necesitó de tiempos de sinterizados mayores a 5 h para alcanzar densidades relativas altas como la que registró el composito GAO-GZO 20-80, esto permite afirmar que la coprecipitación aventaja al otro método de síntesis.

Tabla 3-5. Densidad relativa de los compositos coprecipitados.

COMPOSITO	GAO-GZO 5-95	GAO-GZO 10-90	GAO-GZO 15-85	GAO-GZO 20-80	GAO-GZO 25-75	GAO-GZO 30-70
Densidad real/densidad teórica (%)	91.53±0.45	86.32±6.11	95.32±0.45	96.56±2.95	83.89±1.53	88.74±2.00

Otro factor que también afecta la densificación de los compositos es la cantidad de la fase de refuerzo adicionada, Negahdari et al. [87] sintetizaron el composito Al₂O₃/LHA donde el hexaluminato de lantano (LHA) en forma de polvo fue adicionado como la fase de refuerzo, en esta investigación se encontró que el aumento del LHA conlleva una disminución de la densidad relativa del composito, este hecho es atribuido en primera instancia a la baja sinterabilidad del LHA. En caso de los compositos del sistema gadolinio no se encuentra una relación entre el aumento del contenido del GAO y la densificación de éstos, por lo que deben existir otros factores que pueden ser las condiciones de sinterizado (velocidad de calentamiento, defectos en el prensado de los monolitos, etc) así como también el tamaño y morfología de la partícula del refuerzo [87, 88] y el uso de aditivos para alcanzar mayores densidades [88] que en este caso no se usaron para evitar alterar la composición.

Las figuras 3-47a y 3-48a presentan la superficie sinterizada de los compositos GAO-GZO 15-85, GAO-GZO 20-80 y GAO-GZO 10-90 respectivamente, en las cuales se aprecian las siguientes características:

- Dos tipos de granos con tamaños bien diferenciados que sugieren igual cantidad de fases (GAO y GZO); al realizar un mapeo químico elemental aparecen zonas bien diferenciadas, en unas hay mayor concentración de aluminio (figura 3-47b y figura 3-48b) y en otras el zirconio es el elemento químico que prevalece (figura 3-47c y figura 3-48c), estos dos hechos hacen pensar que las primeras de ellas son del GAO y las segundas son del GZO.
- Aunque los valores de la densidad relativa son significativamente altos, en las micrografías se revela defectos volumétricos como porosidades y microagrietamientos (figura 3-49), esto posiblemente se deba a la baja sinterabilidad

de las fases. Estos defectos, como se verá más adelante, tendrán incidencia en las propiedades mecánicas.

- Hay poca segregación de la fase GAO en comparación con los composites precipitados, esto puede deberse a que para la obtención de los composites coprecipitados se partió de soluciones que presentan mejor dispersión de sus componentes en comparación al método de precipitación donde se adicionó el GAO en polvo a la solución del GZO, donde no se tiene un control de la dispersión de las partículas del aluminato de gadolinio.

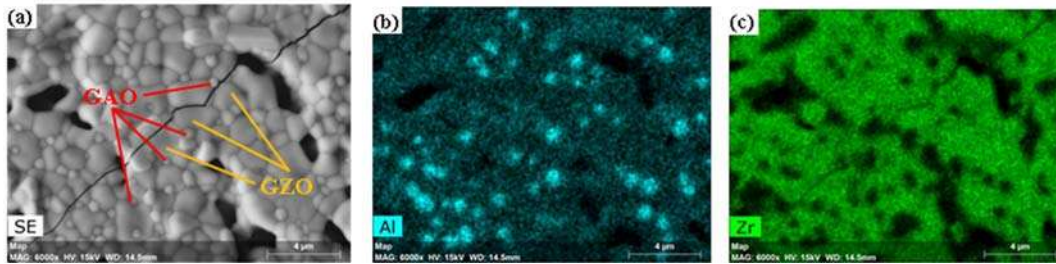


Figura 3-47. Mapeo químico elemental de la superficie sinterizada del composite GAO-GZO15-85.

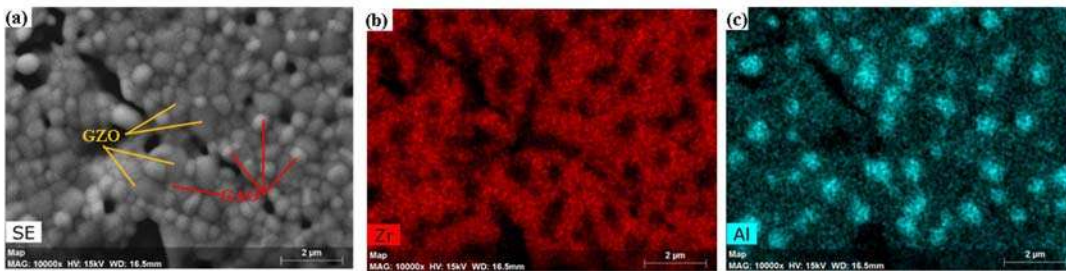


Figura 3-48. Mapeo químico elemental de la superficie sinterizada del composite GAO-GZO 20-80.

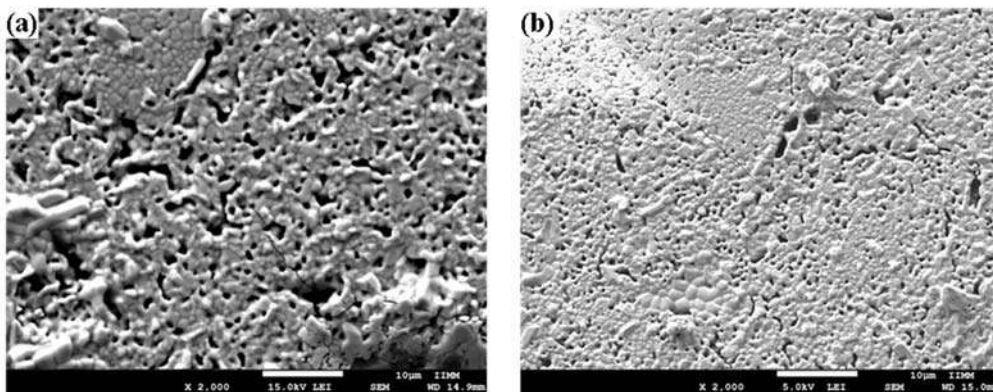


Figura 3-49. Superficie sinterizada del composite coprecipitado GAO-GZO 5-95 (a) y GAO-GZO 10-90 (b).

Para comparar los tamaños de grano de las fases que forman los composites del sistema gadolinio se construyó la tabla 3-7, se puede ver que el tamaño de grano del GZO independientemente de la ruta seguida para obtener el composite es mayor que el GAO, esto se puede explicar según la ruta seguida:

- En el caso de los compositos precipitados el GAO fue agregado como polvo, para que los granos crezcan deben hacerlo a expensas de otros de menor tamaño o por difusión de sus alrededores pero en razón a que el GAO es la fase en menor proporción existe poca disponibilidad de granos pequeños para ser absorbidos o dar lugar a la difusión.
- En relación con los compositos coprecipitados el GAO toma mayor tiempo para formarse porque primero la pseudoboehmita debe transformarse en alúmina y luego ésta reaccionar con el hidróxido de gadolinio para formar el aluminato.

Al comparar entre sí los tamaños del GAO y GZO se aprecia que las diferencias son menores para los compositos coprecipitados, esto se relaciona con el mecanismo de formación del GAO explicado en el apartado 3.2.2, durante la formación del aluminato las partículas de PB están rodeadas por los hidróxidos de Gd, esta estructura tendrá un tamaño que irá cambiando y creciendo a medida que se va formando el aluminato, este crecimiento se detendrá cuando ya no haya difusión de material y las fronteras de grano del GAO se encuentren con las del GZO.

Tabla 3-6. Tamaño de grano (μm) del GAO y GZO en los compositos precipitados y coprecipitados.

Composito	Precipitación		Coprecipitación	
	GAO	GZO	GAO	GZO
20-80	0.12 \pm 0.02	0.64 \pm 0.20	0.55 \pm 0.12	0.79 \pm 0.16
25-75	0.15 \pm 0.03	0.63 \pm 0.20	0.50 \pm 0.10	1.08 \pm 0.16
30-70	0.64 \pm 0.14	1.83 \pm 0.75	0.70 \pm 0.17	0.75 \pm 0.21

La figura 3-50 muestra dos espectros DRX, uno del composito precipitado (GAO-GZO 20-80) y otro coprecipitado (GAO-GZO 5-95) que fueron sinterizados a 1600°C-5h. La indexación de los picos muestra la presencia de las fases GAO y GZO, mismas que fueron identificadas en el apartado 3.4.1, sin embargo aparecen picos adicionales y de baja intensidad alrededor de 30°, para una mejor visualización de éstos se han presentado en los insertos 1 al 4, su indexación permite afirmar que pertenecen a los aluminatos $\text{GdAl}_{11}\text{O}_{18}$ (JCPDS 00-038-1059) y $\text{Gd}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (JCPDS 00-038-0014). Estos mismos picos aparecen en los otros compositos del sistema gadolinio tanto precipitados y coprecipitados, por economía de espacio solo se ha presentado dos difractogramas.

Estas dos fases se consideran espúreas e indican que el GAO se está descomponiendo tal y como fue explicado en el apartado 3.2.2. La presencia de estas dos fases va a repercutir en las propiedades mecánicas puesto que los dos aluminatos son blandos.

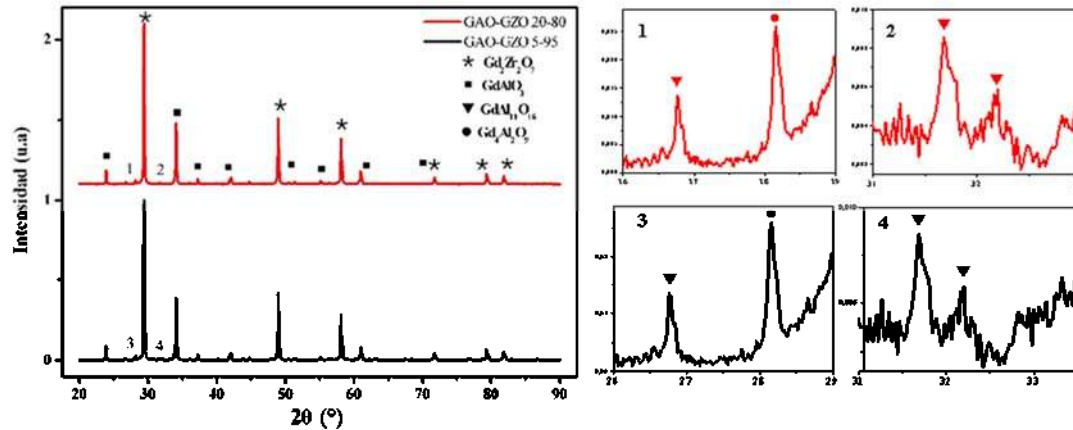


Figura 3-50. Espectros DRX de dos monolitos sinterizados pertenecientes a dos compositos.

3.7. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS FASES PURAS

La dureza de las fases es mostrada en la tabla 3-8, al comparar los resultados con los reportados por otros investigadores se encuentra que se hayan en los mismos rangos y ordenes de magnitudes. El valor de la dureza del GAO fue el más bajo de todos, aunque es pertinente mencionar que esto se achaca a la presencia de la fase espúrea $Gd_4Al_2O_9$ (GAM) que posiblemente es más débil.

Tabla 3-7. Dureza y tenacidad a la fractura de las fases.

FASE	Dureza (GPa)		K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	
	Presente estudio	Otros estudios	Presente estudio	Otros estudios
GAO	1.46±0.14		0.12±0.01	
LZO	5.34±0.31	8.7 ¹ ;10.1 ² ;10.5 4 ⁴	0.15±0.05	1 ¹
GZO	8.30±0.75	6.4 ³ ;10 ⁶	0.19±0.03	0.8 ⁷ ; 1.3 ⁸
LAO	6.21±0.30	10.78 ⁵	0.18±0.07	

1 [89], 2 [41], 3 [90], 4[28], 5 [91], 6[92], 7[21], 8[90]

La figura 3-51a muestra una huella de indentación en el GAO sinterizado, se observa dos tipos grietas, unas son las provocadas por la indentación (salen de las esquinas de la huella) y las otras son las preexistentes generadas durante la fabricación del monolito que fue indentado. La figura 3-51b se presenta cómo avanza la grieta provocada, obsérvese que ésta se propaga a través de la fase GAO en forma intergranular y en la fase GAM de forma transgranular, indicando que esta fase es más débil y que a la vez este comportamiento contribuye a la baja tenacidad a la fractura (el menor valor de las cuatro fases) tal como atestigua la tabla 3-8.

Los resultados del cálculo de la tenacidad a la fractura son presentados en la tabla 3-8, todos ellos son valores bajos aun incluso si se comparan con otras investigaciones; al analizar las

imágenes MEB de las grietas presentadas en la figura 3-52 se encuentra que la gran mayoría de ellas son transgranulares lo que indica que el material opuso baja resistencia al avance de la grieta, de ahí que su tenacidad a la fractura tenga un valor mínimo; en algunas fases como el GZO y LAO también se encuentran grietas de tipo intergranular, esto es indicativo que el material resistió de mejor forma el crecimiento de la grieta, lo cual se puede comprobar con los valores más altos de la tenacidad a la fractura de dichas fases.

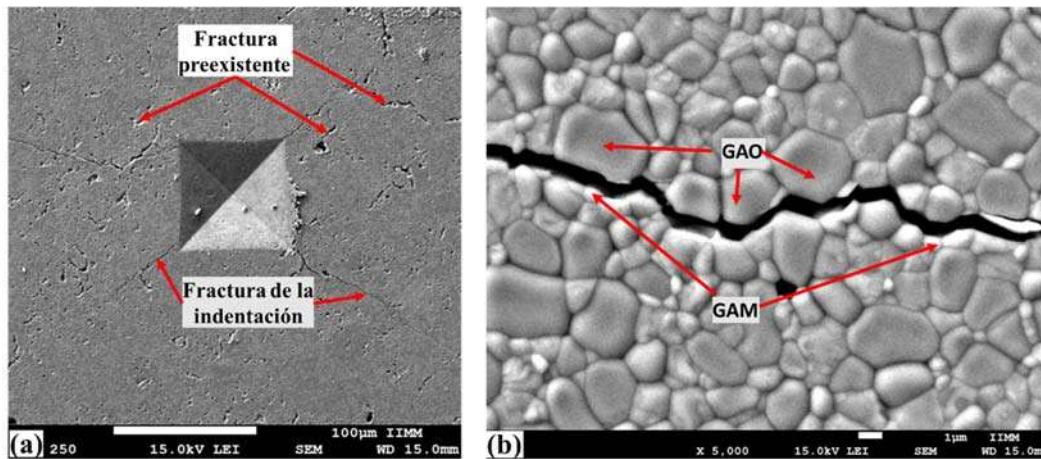


Figura 3-51. Micrografía MEB de una huella de indentación (a) y detalle de la grieta provocada (b) en la superficie sinterizada del GAO.

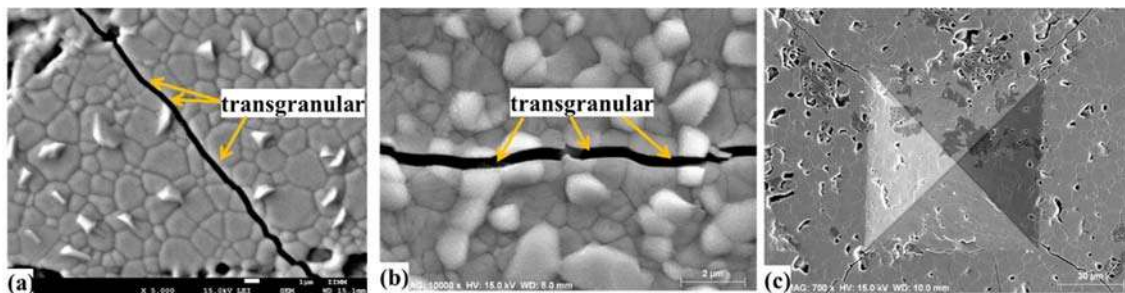


Figura 3-52. Micrografías MEB de las grietas provocadas por la indentación en el GZO (a), GAO (b), LZO (c) y LAO (d).

3.8. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS FASES

La figura 3-53a muestra que la difusividad térmica de las fases disminuye cuando la temperatura aumenta, este comportamiento se da predominantemente por la conducción de fonones y se presenta en materiales policristalinos [74, 93]; los aluminatos exhibieron las difusividades térmicas más altas en comparación con los zirconatos, este se debe a que experimentalmente se ha demostrado la estructura cristalina de los primeros (perovskita) exhibe baja difusividad térmica mientras que los zirconatos presentaron estructuras cristalinas (pirocloro y fluorita defectuosa) con valores más bajos de difusividad térmica [1].

Al comparar entre sí la difusividad térmica de los zirconatos se ve que el GZO (estructura cristalina fluorita defectuosa) presenta menores valores que el LZO (estructura cristalina pirocloro), esto estaría en contradicción con lo afirmando acerca de las mejores propiedades térmicas del pirocloro sin embargo, hay que aclarar que la temperatura de obtención del pirocloro fue 1300°C, la cual no fue alcanzada en las pruebas hechas para medir propiedades térmicas.

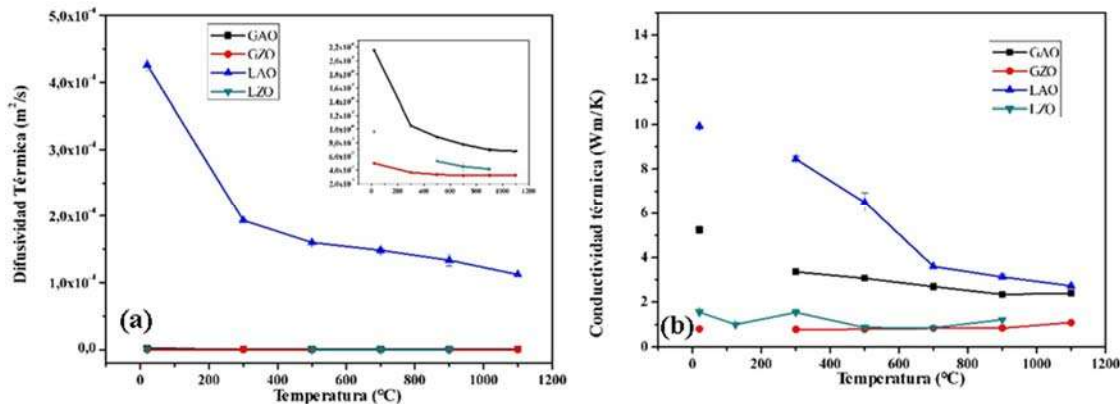


Figura 3-53. Difusividad(a) y conductividad(b) térmicas de las fases en función de la temperatura.

El cambio de la conductividad térmica con el aumento de la temperatura es mostrado en la figura 3-53b, antes del análisis de estos resultados es pertinente mencionar que en razón a que los poros inciden en la conductividad térmica de los materiales cerámicos, ésta fue extrapolada a un valor correspondiente a un cuerpo completamente denso empleando la siguiente relación matemática:

$$\frac{k'}{k} = 1 - \frac{4}{3} \Phi \quad \text{Ecuación 3-1 [23, 94]}$$

Donde k' y k son las conductividades térmicas medida y del cuerpo denso, respectivamente y Φ es la porosidad fraccional.

El análisis de la conductividad puede hacerse a través de la resistividad térmica que es su recíproco, pues permite observar el transporte de calor, la variación de la resistividad con la temperatura se presenta en la figura 3-54. Al aumentar la temperatura se sucede varios fenómenos interconectados, primero hay un incremento en la dispersión de los fonones que causa una disminución del camino libre de los fonones y como consecuencia de esto la resistividad térmica crecerá, lo que significa disminución en la conductividad [20]; este fenómeno se presenta en el GAO en el rango de 20 a 900°C y en el LAO. Cuando el camino libre medio decrece hasta valores cercanos a las distancias interatómicas, la conductividad alcanza su valor límite o la resistividad llega a su máximo y ya no hay variación, estos fenómenos se ven en el GAO arriba de los 900°C y en el GZO en el rango de 20 a 900°C. La disminución en la resistividad del GZO a partir de 900°C se puede atribuir a la conductividad térmica fotónica, la cual es un componente radiativo de la conducción de calor [20]. Respecto

del LZO su resistividad tiene demasiada variación mientras que su conductividad tiene muy poca variación por lo que no permiten ser analizadas¹.

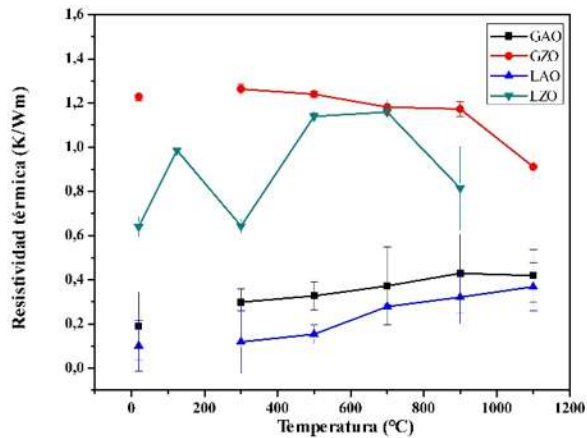


Figura 3-54. Resistividad térmica de las fases vs temperatura.

Las mediciones de conductividad fueron comparadas con las realizadas por otros investigadores, los resultados se resumen en la tabla 3-9, se puede apreciar que aunque se encuentran en los mismos órdenes de magnitud hay diferencias muy significativas, este hecho refuerza lo expuesto en el párrafo anterior sobre la realización de más pruebas de conductividad.

Tabla 3-8. Comparación de la conductividad térmica de las fases obtenida en este estudio con otras investigaciones.

Fase	Este estudio (Wm/K)	Otras investigaciones (Wm/K)
LZO	1.22	0.52 a 1100°C [20]
GZO	0.88	0.41 a 1100°C [20]
GAO	2.4	0.12 a 1100°C [20]

3.9. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS COMPOSITOS

3.9.1 Compositos precipitados

La figura 3-55 muestra cómo varía la dureza de los compositos del sistema gadolinio con el contenido en peso de aluminato de gadolinio, para un 5% de GAO el valor es de 2 GPa, este valor es 4 veces más bajo en relación con la dureza del GZO, al continuar aumentando el contenido de GAO del 10 hasta 25% la dureza prácticamente permanece constante, finalmente para el contenido del 30% de GAO la dureza alcanza el mayor valor de todos los compositos (3.5 GPa).

¹ La medición de la conductividad del LZO a 1100°C no se realizó, según la persona encargada de manejar el equipo se observó que la pintura de grafito se desprendió y no fue posible dicha medición.

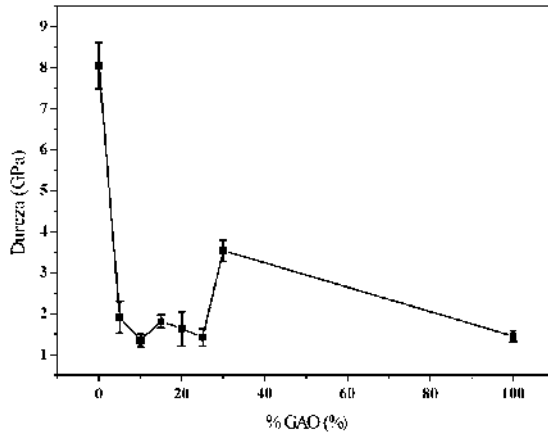


Figura 3-55. Variación de la dureza para los compositos precipitados del sistema gadolinio.

La dureza de un composito cerámico se ve influenciada por su microestructura (composición, fases, tamaño de grano, microgrietas, etc) [95] y su densificación o porosidad [86]. En relación a las fases la teoría afirma que la adición de una fase de refuerzo dura a una matriz relativamente blanda dará como resultado un composito de elevada dureza, sin embargo, en el caso de los compositos precipitados la dureza del GAO resultó ser mucho menor (4 veces) a la del GZO, por lo tanto la adición del aluminato de gadolinio tuvo un efecto contrario, en vez de reforzar la matriz y aumentar la dureza del composito, hizo decrecer la dureza del composito, de acuerdo al comportamiento mostrado en la figura 3-55.

La influencia del tamaño de grano sobre la dureza ha sido investigada por varios autores [87, 96–99], esto se conoce como el efecto Hall-Petch (ver apartado 1.5.1); para evaluar el efecto del tamaño se midió el tamaño de grano de los compositos del sistema gadolinio, los resultados fueron plasmados en la figura 3-56, al observar esta gráfica se concluye que el tamaño de grano no experimenta un cambio significativo al incrementarse el contenido de GAO luego es posible afirmar que este factor tiene muy poca influencia en la dureza de los compositos del sistema gadolinio.

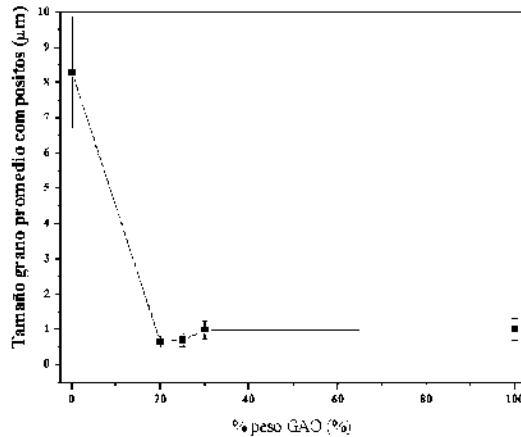


Figura 3-56. *Tamaño de grano de los compositos del sistema gadolinio en función del contenido de GAO.*

Otro de los factores que influyen sobre la dureza es la porosidad porque reduce el volumen resistivo al esfuerzo mecánico y de esta manera decrece la dureza, un modelo conocido que describe la relación porosidad-dureza es el MSA (Minimum Solid Area) propuesto por Rice cuya ecuación es la siguiente [100]:

$$Hv = H_0 e^{-bP} \quad \text{Ecuación 3-2}$$

Donde Hv es la dureza medida, H_0 es la dureza con porosidad 0, b es una constante que depende del material y P la porosidad. Esta ecuación dice que al aumentar la porosidad la dureza disminuirá. El análisis de la figura 3-45 permite afirmar que la densificación de los compositos precipitados no alcanzó valores elevados dando como resultado una porosidad considerable, esto además queda comprobado con la observación de las distintas micrografías presentadas en la figura 3-57, en ellas aparece alta porosidad cerrada e interconectada, grietas preexistentes y también zonas donde no hubo una buena sinterización, esto último puede deberse a distintas causas como fallos durante el prensado (no uniformidad de la presión) y que el GZO tiene alta resistencia a la sinterización por su alto punto de fusión (2570°C). La alta porosidad no solo se dio en la superficie de los compositos precipitados, en la figura 3-58 se puede apreciar que los poros tanto cerrados como abiertos aparecen en todo el volumen de los monolitos sinterizados.

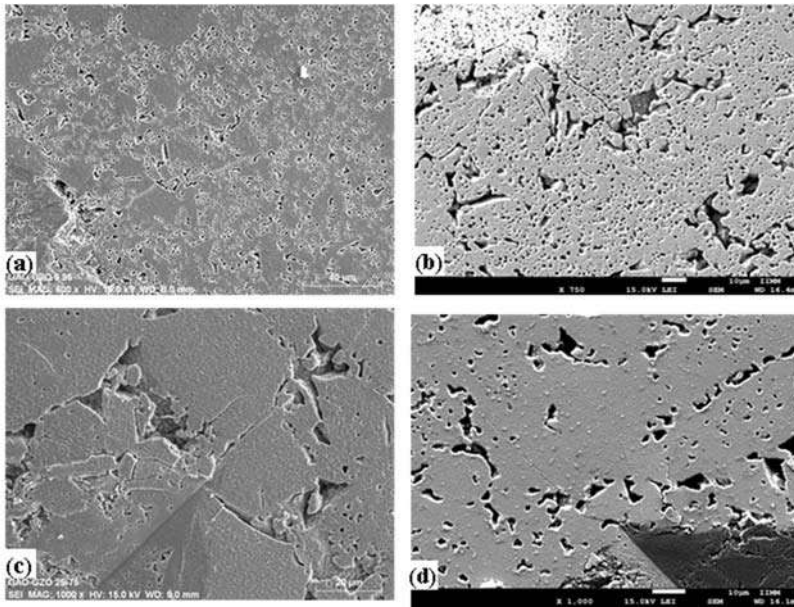


Figura 3-58. Micrografías MEB de los composites GAO-GZO 5-95(a), GAO-GZO 15-85(b), GAO-GZO 25-75(c) y GAO-GZO 30-70(d).

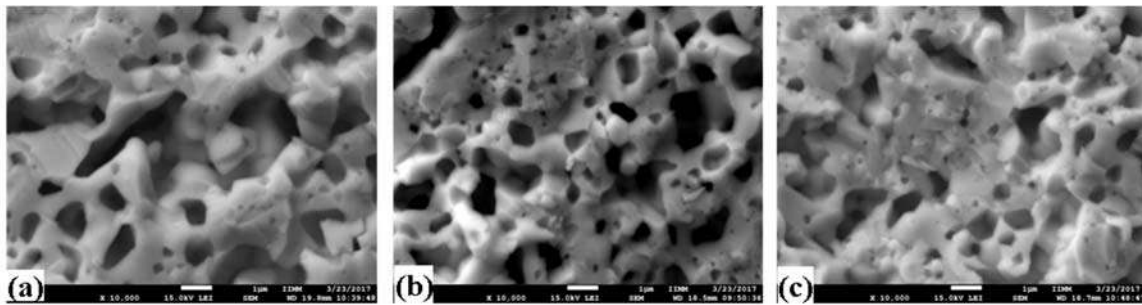


Figura 3-57. Micrografías MEB de la superficie fracturada de los composites GAO-GZO 5-95(a), GAO-GZO 10-90(b), GAO-GZO 30-70(c)

Otros factores que también ejercen influencia sobre la dureza son cristalinidad, precipitación en la frontera de grano y segregación de fases; sobre este último es pertinente afirmar que en algunos composites se detectó este fenómeno, la figura 3-58 presenta micrografías MEB de los composites GAO-GZO 30-70 y GAO-GZO 20-80, obsérvese zonas de segregación del aluminato de gadolinio delimitadas en color amarillo.

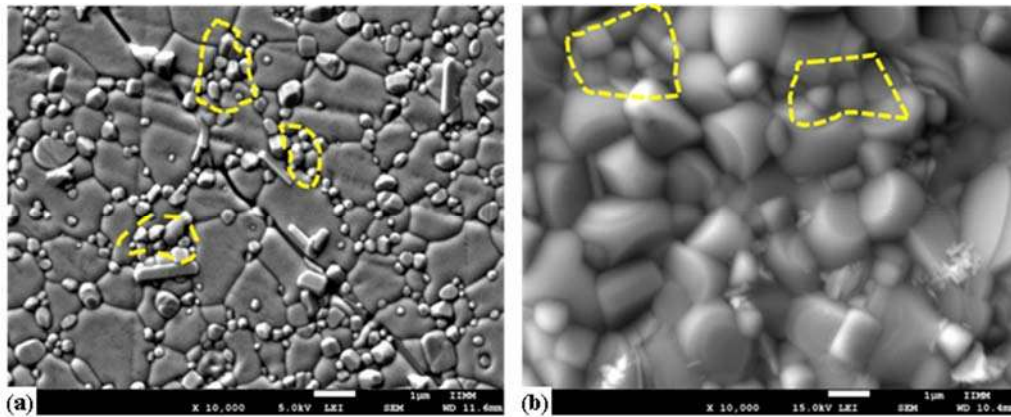


Figura 3-59. Micrografías MEB de los composites GAO-GZO30-70 (a) y GAO-GZO20-80(b) indicando con líneas discontinuas amarillas zonas de segregación.

La variación de la tenacidad a la fractura de los composites con el contenido en peso de GAO es mostrada en la figura 3-60, en general se observa que K_{IC} no sufre cambio significativo con el aumento en el contenido de aluminato de gadolinio excepto para el composite GAO-GZO 5-95 cuyo de K_{IC} alcanza $0.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ que es aproximadamente 3 veces el valor de la tenacidad a la fractura del GZO.

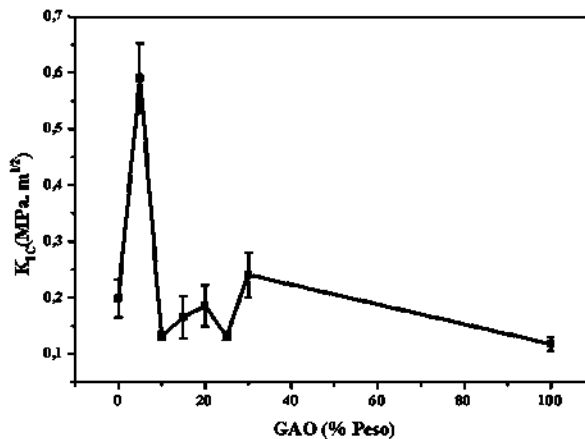


Figura 3-60. Variación de la tenacidad a la fractura de los composites precipitados con el contenido de GAO.

Los bajos valores de la tenacidad a la fractura pueden atribuirse a la porosidad y defectos de empaquetamiento durante el prensado y sinterizado, lo cual pueden provocar microfracturamiento, en razón a que en materiales porosos esta propiedad mecánica depende de la porosidad promedio (ϕ), esta relación se expresa matemáticamente mediante la ecuación 3-3, al realizar un análisis de la misma se encuentra que la reducción en la tenacidad a la fractura con el incremento del contenido de GAO puede atribuirse a una alta porosidad [87].

$$K = K_0 e^{(2,3 \phi)}$$

Ecuación 3-3

Siendo K_0 la tenacidad a la fractura con porosidad cero.

Otro análisis que puede ayudar a explicar el comportamiento de la tenacidad a la fractura es el modo de fractura, la figura 3-61 presenta micrografías de las grietas generadas por la indentación en diferentes composites, en todas ellas se puede ver que el avance de la fractura es casi rectilíneo con muy poca deflexión salvo la grieta en el composite GAO GZO 25-75 (figura 3-61b), además el modo de fractura es mayoritariamente transgranular, ambos fenómenos indican que el material (matriz y refuerzo) opuso poca resistencia a la propagación de la grieta de ahí su baja tenacidad a la fractura.



Figura 3-61. Huella de indentación en el composite GAO-GZO 20-80 (a), GAO-GZO 25-75(b) y GAO-GZO 30-70(c).

La figura 3-62 es una micrografía de la huella de indentación en el composite GAO-GZO 5-95 cuya tenacidad a la fractura alcanzó el mayor valor ($0.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), se aprecia solo grietas en las esquinas de la huella y no hay signos de desprendimiento o levantamiento superficial, la grieta cambia de dirección de propagación; esto puede deberse a distintos factores como una segunda fase resistente a la tenacidad o un campo de esfuerzos residuales generado por diferencia en el coeficiente de expansión térmica de las fases; la deflexión de las grietas hace que se consuma mayor energía que de otra forma se utilizaría en la separación del material, incrementando la tenacidad a la fractura [95].

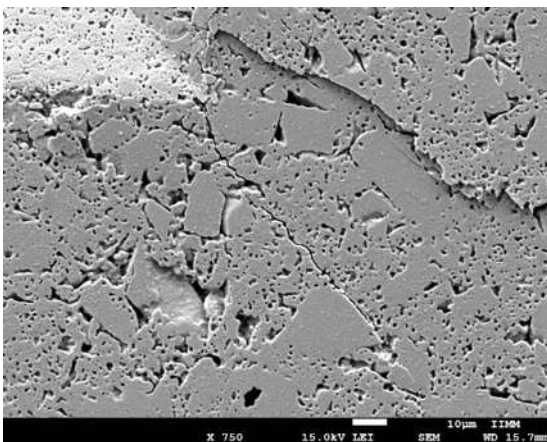


Figura 3-62. Grietas producto de la indentación en el composite GAO-GZO 5-95.

En la figura 3-63a se presenta la medición de la dureza del compuesto LAO-LZO cuyo valor alcanzó 4.62 ± 0.26 GPa, al comparar esta cifra con la dureza de las dos fases se observa que se encuentra ubicada entre ambas, esto era de esperarse puesto que hay una fase más dura (LZO) que la otra (LAO) que al combinarse darán un compuesto con una dureza intermedia. Este mismo análisis puede hacerse a la tenacidad a la fractura mostrada en la figura 3-63b.

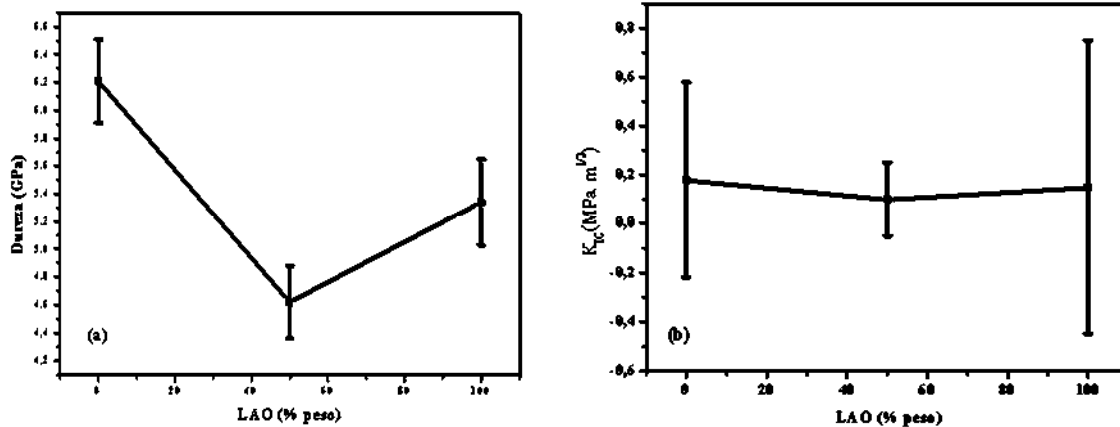


Figura 3-63. Dureza (a) y tenacidad a la fractura (b) del compuesto LAO-LZO y sus fases.

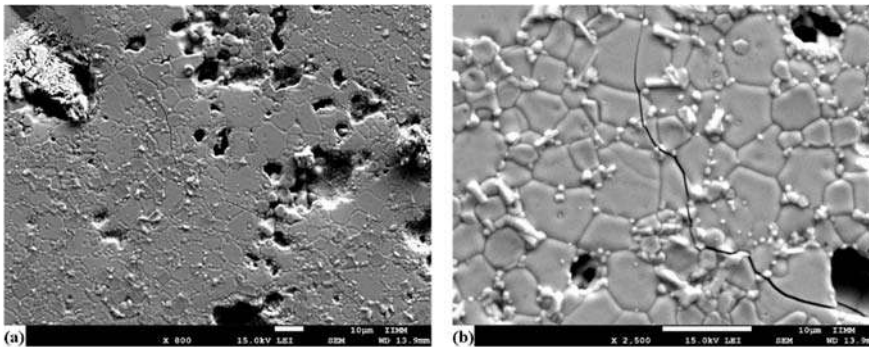


Figura 3-64. Micrografías MEB del compuesto LAO-LZO con grieta producto de la indentación (a) y detalle de una grieta (b).

3.9.2 Compositos coprecipitados

La medición de la dureza en los compositos coprecipitados aparece en la figura 3-65a, se aprecia que esta propiedad presenta sus mayores valores cuando el contenido de GAO es 15 y 20%, debido a la alta dispersión (desviación estándar) de las cifras en estos dos puntos no es posible determinar cuál de ellos es el máximo; la dureza de los compositos estuvo por encima del valor correspondiente al GAO (1.46 GPa), sin embargo, esos mismos valores se encuentran muy por debajo de la dureza registrada por el GZO (8.3 GPa) y si se comparan con los encontrados en los compositos obtenidos por precipitación hay una mejoría significativa excepto para el contenido de GAO del 30% porque la dureza del composito coprecipitado registró una dureza baja respecto del composito precipitado.

En la figura 3-65a se ha comparado la dureza de ambos tipos de compositos, además a cada uno de ellos se le ha agregado su porcentaje de densificación, se puede apreciar que para la gran mayoría se cumple que aquellos compositos de baja densificación (alta porosidad) poseen baja dureza, esto demuestra que la porosidad sí es un factor determinante en la dureza de los compositos tal como fue expuesto en el numeral 3.9.1.

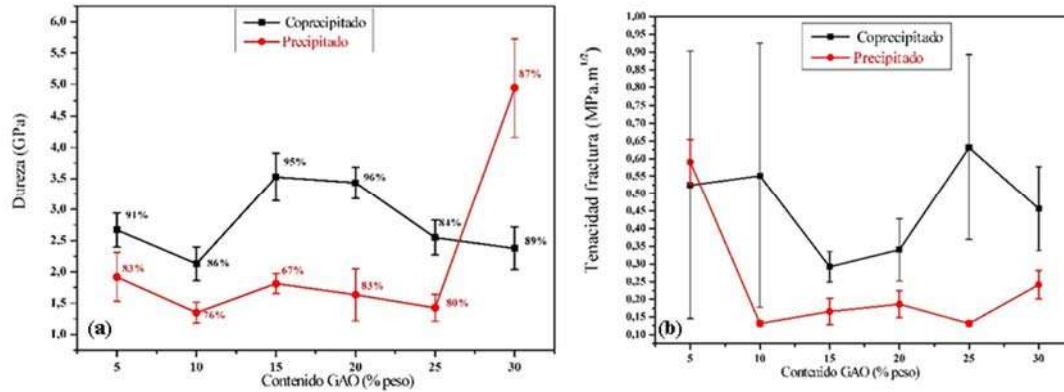


Figura 3-65. Dureza (a) y tenacidad a la fractura (b) en función del contenido de GAO de los compositos coprecipitados.

La tenacidad a la fractura de los compositos coprecipitados se muestra en la figura 3-65b, la comparación con los compositos precipitados indica mayores valores para la gran mayoría de las composiciones, pero K_{IC} sigue siendo muy baja en relación con la tenacidad a la fractura del GZO, es decir, aunque hay variación de esta propiedad mecánica para las distintas composiciones, la adición del GAO al GZO no mejora su tenacidad a la fractura. Los bajos valores de la tenacidad a la fractura son atribuibles a la porosidad, esta interrelación se expresa matemáticamente mediante la ecuación 3-3, esta establece una relación inversa entre la tenacidad a la fractura y la porosidad.

Al analizar las grietas generadas por las indentaciones se aprecia dos tipos de comportamientos de éstas, los cuales se muestran en la figura 3-66, el primero de ellos es la grieta transgranular, que como su nombre lo sugiere atraviesa completamente el grano e indica que el material presenta poca resistencia al paso de la fractura, en este caso se observa en los granos del GZO; el segundo modo de grieta es la intergranular, la cual rodea el grano, esto sucede porque el material es resistente al avance de la grieta, para el caso de los compositos analizados es en los granos del GAO donde se da este fenómeno. Por lo tanto, en forma cualitativa se puede concluir que la fase GAO funciona como refuerzo de la matriz de GZO, pero debido a los defectos volumétricos del material compuesto no es posible determinar cuantitativamente el efecto de la fase de refuerzo.

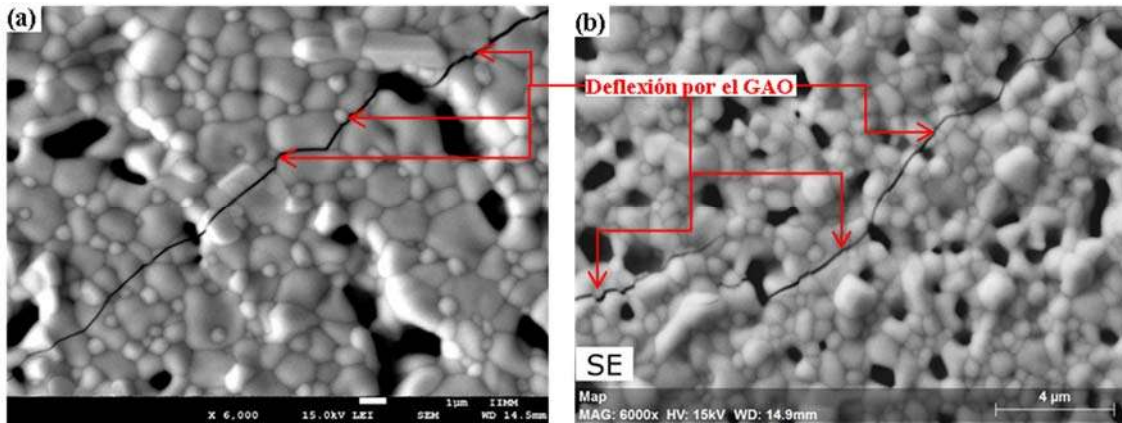


Figura 3-66. Grietas producto de la indentación en los composites GAO-GZO 15-85 (a) y GAO-GZO 25-75 (b).

3.10. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS COMPOSITOS COPRECIPITADOS²

La variación experimentada por la difusividad térmica con la temperatura está representada en la figura 3-67a, en el rango 20°C-700°C la difusividad disminuye a medida que la temperatura aumenta, esto sugiere que la conducción del calor se da mayoritariamente por medio de los fonones [101]; para los composites GAO-GZO 5-95, GAO-GZO 10-90 y GAO-GZO 20-80 a partir de 700°C se aprecia un incremento de la difusividad, este hecho indica la aparición de un componente radiativo en la conducción de calor [74, 93, 101]. Entre 700°C y 900°C la difusividad del composite GAO-GZO 5-95 es mayor que los otros composites, este comportamiento posiblemente se deba a la porosidad no interconectada que hace descender la difusividad a dichas temperaturas [102].

Todos los composites mostraron una menor difusividad que el GAO dado que en ellos predomina el GZO, cuya difusividad fue menor que el aluminato en todas las temperaturas analizadas; si se compara la difusividad de los composites con la del GZO los solo de composiciones del 15 y 20% de GAO registraron difusividades mayores al zirconato, para los demás composites no hay un cambio significativo en dicha propiedad.

Para averiguar cómo cambia la difusividad térmica con la adición del GAO se construyó la figura 3-67b, el análisis de la misma indica que un aumento del contenido del aluminato entre el 5 y el 15% hace que la difusividad crezca hasta alcanzar su máximo, para valores comprendidos entre el 20 y 30% de GAO la difusividad sufre una disminución hasta sus valores más bajos correspondientes al 30%.

² Solo se midió la conductividad térmica de los composites coprecipitados porque su densificación fue mayor en comparación con los otros composites del sistema gadolinio y además el equipo para tal efecto solo estuvo disponible un tiempo limitado.

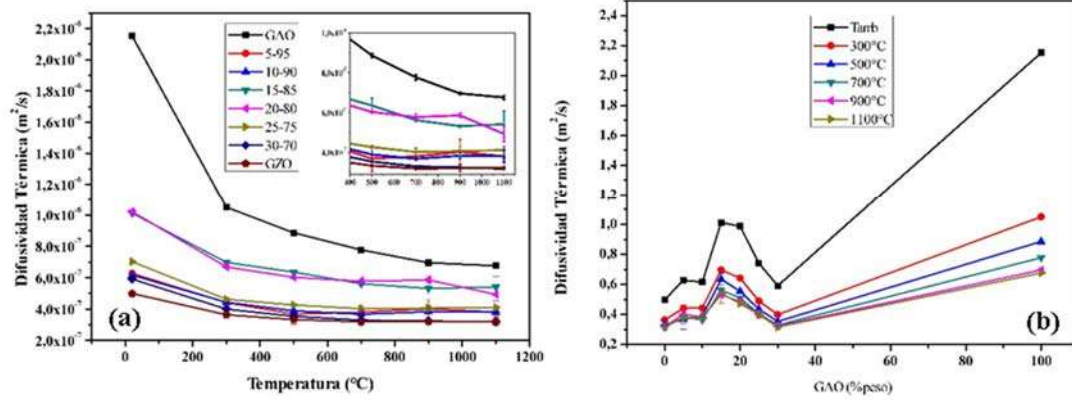


Figura 3-67. Difusividad térmica de los composites coprecipitados del sistema gadolinio en función de la temperatura (a) y del porcentaje de GAO (b).

En la figura 3-68 se observa cómo cambia la conductividad térmica de los composites con la temperatura, la principal característica de los resultados es la disminución de esta propiedad con el aumento de la temperatura en el rango de 20°C a 700°C, a partir de este punto hay un incremento (ver figura insertada); la principal razón para la disminución de la conductividad radica en la denominada ley del camino libre medio, la cual postula que cuando la temperatura se incrementa también lo hace la energía en vibración de los fonones y su frecuencia, estos dos fenómenos provocan que el camino libre de los fonones decrezca y por lo tanto la conductividad disminuya [51]. Este comportamiento también ha sido observado en otros composites como YSZ/ Al_2O_3 [103]. La explicación principal para el incremento de la conductividad en el rango de 700 a 1100°C es el efecto de la radiación térmica a estas altas temperaturas [74].

Es interesante mencionar que los composites de sistema gadolinio exhibieron una conductividad que osciló alrededor 1.1 W/mK mientras que la YSZ tiene un valor de 2.1 W/mK [103]. El composite GAO-GZO 30-70 mostró una conductividad muy similar al GZO, en los demás composites esta propiedad más baja respecto del zirconato, esto indica que la adición del 30% de GAO al GZO no afecta su conductividad térmica.

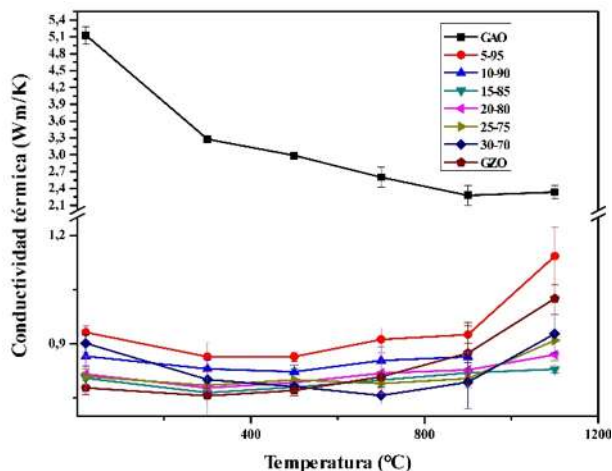


Figura 3-68. Conductividad térmica de los composites del sistema gadolinio juntos con sus fases.

3.11. PROPIEDADES TÉRMICAS DEL COMPOSITO LAO-LZO

En la figura 3-69a se muestra la medición de la difusividad térmica del composite LAO-LZO y sus fases versus la temperatura, para todos ellos la tendencia es hacia la disminución de esta propiedad con el aumento de la temperatura, es decir, el mismo comportamiento observado tanto en los composites del sistema gadolinio como de sus respectivas fases que como fue explicado el calor es transportado mayoritariamente por los fonones.

Como era de esperarse el LZO mostró la menor difusividad en razón a la fase cristalina que posee y a sus propiedades intrínsecas, el difusividad del composite obtuvo valores

intermedios entre el LZO y el LAO, este resultado también era previsible porque la contribución de cada fase a la difusividad del compuesto es diferente, la aportación del LZO es hacia bajos valores mientras que la contribución del LAO es hacia valores altos.

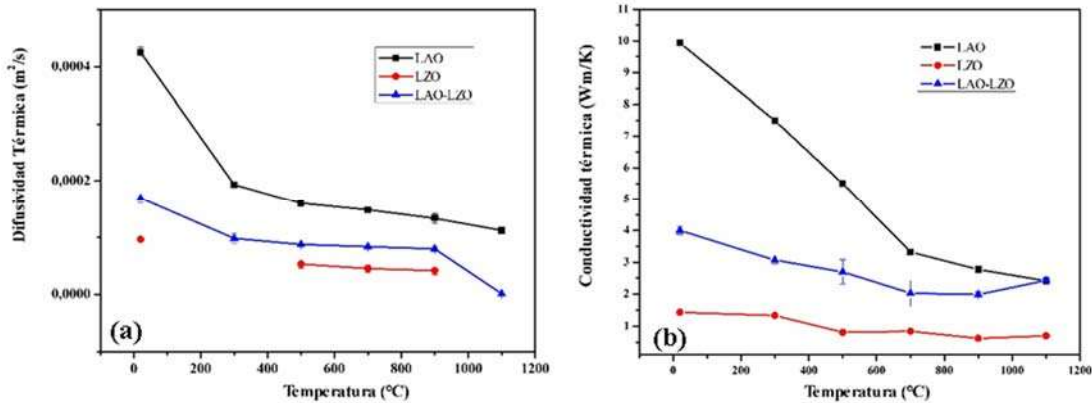


Figura 3-69. Difusividad(a) y conductividad(a) térmicas del compuesto LAO-LZO y sus fases.

La conductividad térmica del compuesto LAO-LZO en función de la temperatura es presentada en la figura 3-69b, a modo de comparación también se adicionó los resultados respectivos para el LAO y LZO, el comportamiento observado no puede ser caracterizado porque aunque la tendencia es hacia la disminución, las conductividades térmicas para las temperaturas de 500 y 700 $^{\circ}C$ son elevadas respecto de los demás valores; este fenómeno ya fue observado en algunos composites del sistema gadolinio, tal como fue explicado la porosidad afecta la conductividad no solo por el efecto radiativo que ejerce sino también por su influencia en la capacidad calorífica, pero para confirmar esta hipótesis es necesario realizar más estudios porque para la medición de la conductividad del compuesto LAO-LZO se usó un solo monolito en razón a la limitación para usar el equipo.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES.

En esta última parte se presenta las conclusiones derivadas de los resultados analizados en el anterior capítulo, buena parte de ellas se dedican a evaluar de forma cualitativa el cumplimiento de los objetivos; adicionalmente a esto se dan recomendaciones para futuros trabajos.

El presente trabajo se realizó con el propósito de proponer materiales candidatos para recubrimientos de barrera térmica, para lograr esto se sintetizaron y caracterizaron dos compositos cerámicos, en ambos su fase refuerzo es un aluminato de tierra rara (Gd o La) y su fase matriz un zirconato de tierra rara (Gd o La). Para la síntesis se usaron dos rutas, la precipitación de una fase alrededor de la otra y la coprecipitación de ambas fases, con ambas se obtuvieron las fases previstas, sin embargo, la densificación de los monolitos obtenidos a partir de la coprecipitación fue mayor, también se constató la presencia de porosidad y grietas, dichos defectos afectan negativamente las propiedades mecánicas (dureza y tenacidad a la fractura) tanto de las fases puras como de los compositos, por ende no se evidenció algún mecanismo de reforzamiento, esto a su vez hace que la hipótesis planteada no se haya podido comprobar ni rechazar ya que la baja densificación “enmascara” las propiedades mecánicas de los materiales evaluados. En relación con las propiedades térmicas (difusividad y conductividad) solo fue posible medirlas en los monolitos producidos a partir de polvos coprecipitados, los resultados indican que en ciertos compositos la adición de la fase de refuerzo no tiene efecto considerable sobre las mismas.

1. A partir de precipitación inversa, y empleando sales de grado reactivo, se pudo obtener polvos de LAO, LZO y GZO, todas estas fases se lograron puras, es decir, no se detectó la presencia de fases espúreas. Las estructuras cristalinas del aluminato y del zirconato de lantano, sus estructuras cristalinas fueron las previstas, es decir, perovskita y pirocloro respectivamente. Para el caso del GZO no se logró la estructura cristalina de pirocloro sino la fluorita defectuosa; se recomienda en un futuro trabajo sobre el GZO acometer mayor experimentación para encontrar las condiciones necesarias (temperatura y tiempo de calcinación, y velocidad de calentamiento) para lograr la deseada transformación de fase.
2. Se pudo demostrar que la síntesis del LAO como fase pura y con estructura de perovskita es posible mediante precipitación inversa y empleando la pseudoboehmita como precursor de aluminio.
3. Sintetizar GAO mediante precipitación inversa y usando pseudoboehmita produce no solo este aluminato sino otra fase con estructura cristalina monoclinica, esta fase espúrea es el producto de la reacción metaestable del GAO.
4. Mediante spray-drying fueron secados los compositos tanto del sistema gadolinio como del sistema lantano, la caracterización con MEB permite concluir que se obtuvo aglomerados compactos, con morfología esférica y semiesférica, con buena distribución de ambas fases y con tamaño en el rango micrométrico.

5. Se fabricaron monolitos prensados y sinterizados del sistema gadolinio (GAO-GZO) en distintas composiciones, a determinadas temperaturas se obtuvieron las estructuras cristalinas deseadas. Al observar tanto superficial como en forma transversal la microestructura de los monolitos aparecen las fases esperadas del composito, alta porosidad y regiones de segregación de estas. La medición de la densidad relativa mostró que los valores alcanzados oscilaron alrededor del 90%, los monolitos hechos a partir de polvos sintetizados mediante coprecipitación exhibieron mayores densificaciones respecto de los monolitos fabricados con polvos obtenidos a partir de precipitación.
6. La medición de la dureza de las fases reveló que los aluminatos (fase de refuerzo) no poseen valores más elevados que su respectiva fase matriz, luego es de esperarse que en los compositos no haya incremento en esta propiedad mecánica. Es también de resaltar que la dureza del GAO fue la más baja entre todas las fases, este hecho está relacionado con la aparición de una fase espúrea ($Gd_4Al_2O_9$) y blanda que reduce la resistencia a la deformación plástica.
7. La tenacidad a la fractura de las fases mostró valores bajos, incluso muy por debajo de los reportados; para el caso del GAO fue el valor más bajo de todas las fases, esto se achaca a la presencia de la fase espúrea y débil, adicionalmente defectos como fracturas preexistentes originadas luego del sinterizado reducen la resistencia del material al avance de las grietas. Para los zirconatos se observó que el avance de las grietas fue transgranular, lo que indica que estos materiales por su estructura interna son poco tenaces pero esto lo compensan con mejores propiedades térmicas.
8. Dado que el GAO resultó ser una fase débil en términos de dureza y tenacidad a la fractura, se sugiere como trabajo futuro hacer un estudio a profundidad sobre esta fase haciendo énfasis en las condiciones que propician su transformación en la fase GAM, al conocerlas se puede diseñar parámetros de síntesis que eviten o al menos reduzcan la cantidad de fase espúrea generada; con esto se logrará aumentar la resistencia mecánica y ser una fase de refuerzo efectiva.
9. Al adicionar aluminato de gadolinio al zirconato de gadolinio no se observa un aumento de la dureza y tenacidad a la fractura en los compositos, varias son las causas de este resultado. La principal de ellas es que el GAO no proporcionó refuerzo a la matriz de GZO, su dureza y tenacidad resultaron muy bajas, los motivos para esto fueron explicados en los numerales 6 y 7. Adicionalmente los compositos del sistema gadolinio presentaron baja densificación (para ambas rutas de síntesis), la elevada porosidad reduce la resistencia a la deformación plástica y hace al material débil al avance de las grietas.
10. Si se desea continuar con la investigación para reforzar mecánicamente al zirconato de gadolinio se propone dos alternativas. La primera es buscar otra fase de refuerzo, un candidato viable es el aluminato de lantano posee la ventaja de no presentar

reacciones de transformación en otras fases, aunque su dureza no es más elevada que el GZO se puede refinar el grano para aumentarla, en cuanto a su baja tenacidad a la fractura se puede trabajar en aumentar su densificación con otros procesos de sinterizado o molienda. La segunda alternativa consiste ya fue esbozada en el numeral 9.

11. De las dos rutas empleadas para sintetizar los compositos del sistema gadolinio la coprecipitación presenta más ventajas, por un lado requiere menor tiempo puesto que ambas fases son sintetizadas a la vez y por otro, se logra una mayor densificación a no presentarse el efecto de partícula rígida que fue explicado en el apartado 3.9.1.
12. Las propiedades térmicas (conductividad y difusividad) de los compositos del sistema gadolinio resultaron ser muy cercanas en valores a las del GZO, esto quiere decir que la adición del GAO no compromete seriamente el comportamiento de los compositos frente al cambio de temperatura; la composición que presenta las mejores propiedades térmicas es la de 70% de GZO y 30% de GAO.
13. Desde el punto de vista de la conductividad y difusividad térmicas los compositos del sistema gadolinio pueden ser candidatos a recubrimientos de barrera térmica haciendo la salvedad que sus propiedades mecánicas deben ser mejoradas. Si se desea continuar investigando al respecto se requiere acometer más pruebas y especialmente se necesita que los compositos en polvo sean aplicados como recubrimiento para evaluar otras propiedades (afinidad química con las otras capas del TBC, coeficiente de expansión térmica, entre otras) y características (porosidad, rugosidad, etc).
14. Desde el punto de vista de sus propiedades térmicas (difusividad y conductividad) el composito LAO-LZO mostró mejores resultados que los compositos del sistema gadolinio, este hecho puede atribuirse a que en el LZO se detectó la estructura cristalina pirocloro, la cual exhibe mejor comportamiento frente al incremento de la temperatura que la fluorita defectuosa, que es la estructura cristalina del GZO.
15. Tanto el LAO como el LZO presentaron durezas considerables lo que repercutió en el significativo valor de la dureza del composito LAO-LZO. La tenacidad a la fractura de este composito resultó baja en razón principalmente a la porosidad adquirida luego de la sinterización. Teniendo en cuenta esto y lo establecido en el numeral anterior se puede afirmar que este composito es mejor candidato a TBC, pero también como en el caso del composito 70% de GZO y 30% de GAO, hay que hacer la salvedad sobre mejorar las propiedades mecánicas. Con relación a esto se propone como trabajo de investigación realizar una evaluación cuyo objetivo principal sea evaluar distintas composiciones de LAO como fase de refuerzo al LZO.

BIBLIOGRAFÍA.

BIBLIOGRAFIA.

1. Clarke D, Simon P (2005) Thermal barrier coating materials. *Mater today* 22–29.
2. Souza Santos P, Vieira Coelho AC, Souza Santos H, Kunihiro Kiyohara P (2009) Hydrothermal synthesis of well-crystallised boehmite crystals of various shapes. *Mater Res* 12:437–445.
3. Ceja Fernández A (2008) Síntesis de óxidos de aluminio e itrio por medio de la ruta de obtención de la pseudoboehmita y una sal de itrio. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
4. Johnsson M, Lemmens P (2007) Crystallography and Chemistry of Perovskites. *Handb. Magn. Adv. Magn. Mater.* p 11
5. Remya GR, Solomon S, Thomas JK, John A (2015) Optical and Dielectric Properties of Nano GdAlO₃. *Mater. Today Proc.* pp 1012–1016
6. Tian Z-Q, Yu H-T, Wang Z-L (2007) Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline LaAlO₃ powders. *Mater Chem Phys* 106:126–129. doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.05.027
7. Xu Y, Guohua H, Hua L (2003) Synthesis of lanthanum aluminate via the ethylenediaminetetraacetic acid gel route. *Ceram Int* 29:837–840. doi: 10.1016/S0272-8842(03)00026-9
8. Yu H-F, Wang J, Wang S-S, Kuo Y-M (2009) Thermochemical behavior of metallic citrate precursors for the production of pure LaAlO₃. *J Phys Chem Solids* 70:218–223. doi: 10.1016/j.jpcs.2008.10.005
9. Boudali A, Amrani B, Driss khodja M, et al. (2009) First-principles study of structural, elastic, electronic, and thermal properties of LaAlO₃ perovskite. *Comput Mater Sci* 45:1068–1072. doi: 10.1016/j.commatsci.2009.01.011
10. Elsebrock R, Makovicka C (2003) Preparation and characterisation of high density, high purity lanthanum aluminate bulk ceramics. *J Electroceramics* 10:193–202.
11. Cizauskaite S, Reichlova V, Nenartaviciene G, et al. (2007) Sol–gel preparation and characterization of gadolinium aluminate. *Mater Chem Phys* 102:105–110. doi: 10.1016/j.matchemphys.2006.11.016
12. Sinha A, Nair SR, Sinha PK (2011) Single step synthesis of GdAlO₃ powder. *J Alloys Compd* 509:4774–4780. doi: 10.1016/j.jallcom.2011.01.156
13. Li W, Zhuo MW, Shi JL (2004) Synthesizing nano LaAlO₃ powders via co-precipitation method. *Mater Lett* 58:365–368. doi: 10.1016/S0167-577X(03)00502-0
14. Sahu PK, Behera SK, Pratihari SK, Bhattacharyya S (2004) Low temperature synthesis of microwave dielectric LaAlO₃ nanoparticles: effect of chloride on phase evolution and morphology. *Ceram Int* 30:1231–1235. doi: 10.1016/j.ceramint.2003.12.075

15. Zhou D, Huang G, Chen X, et al. (2004) Synthesis of LaAlO_3 via ethylenediaminetetraacetic acid precursor. *Mater Chem Phys* 84:33–36. doi: 10.1016/j.matchemphys.2003.09.036
16. Zhang Q, Saito F (2000) Mechanochemical Synthesis of Lanthanum Aluminate by Grinding Lanthanum Oxide with Transition Alumina. *J Am Ceram Soc* 41:439–441.
17. Sinha A, Sharma BP, Nāfe H, Gopalan P (2010) Synthesis of gadolinium aluminate powder through citrate gel route. *J Alloys Compd* 502:396–400. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.04.179
18. Tamrakar RK, Upadhyay K, Bisen DP (2016) Variation in luminescence behavior of Yb^{3+} doped GdAlO_3 phosphor with gradual increase in Yb^{3+} concentration. *Infrared Phys Technol* 75:160–167. doi: 10.1016/j.infrared.2015.12.029
19. Matos MG, Calefi PS, Ciuffi KJ, Nassar EJ (2011) Synthesis and luminescent properties of gadolinium aluminates phosphors. *Inorganica Chim Acta* 375:63–69. doi: 10.1016/j.ica.2011.04.026
20. Suresh G, Seenivasan G, Krishnaiah MV, Srirama Murti P (1997) Investigation of the thermal conductivity of selected compounds of gadolinium and lanthanum. *J Nucl Mater* 249:259–261. doi: 10.1016/S0022-3115(97)00235-3
21. Wang C, Guo L, Zhang Y, et al. (2015) Enhanced thermal expansion and fracture toughness of Sc_2O_3 -doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics. *Ceram Int* 41:10730–10735. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.05.008
22. <http://www.chemtube3d.com/images/aleximages/pyrochlore.png>.
23. Wan C, Qu Z, Du A, Pan W (2009) Influence of B site substituent Ti on the structure and thermophysical properties of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ -type pyrochlore $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. *Acta Mater* 57:4782–4789. doi: 10.1016/j.actamat.2009.06.040
24. Suresh G, Seenivasan G, Krishnaiah MV, Srirama Murti P (1997) Investigation of the thermal conductivity of selected compounds of gadolinium and lanthanum. *J Nucl Mater* 249:259–261. doi: 10.1016/S0022-3115(97)00235-3
25. Wang X, Zhu Y, Zhang W (2010) Preparation of lanthanum zirconate nano-powders by Molten Salts method. *J Non Cryst Solids* 356:1049–1051. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.01.016
26. Jiang K, Liu S, Ma G, Zhao L (2014) Composite Ceramics Prepared By Spark Plasma Sintering. *Ceram Int* 40:13979–13985. doi: 10.1016/j.ceramint.2011.04.087
27. Wang Y, Xiao P (2014) The phase stability and toughening effect of 3Y-TZP dispersed in the lanthanum zirconate ceramics. *Mater Sci Eng A* 604:34–39. doi: 10.1016/j.msea.2014.03.010
28. Li JY, Dai H, Zhong XH, et al. (2008) Lanthanum zirconate ceramic toughened by BaTiO_3 secondary phase. *J Alloys Compd* 452:406–409. doi:

- 10.1016/j.jallcom.2006.11.025
29. MA L, MA W, SUN X, et al. (2015) Structure properties and sintering densification of Gd₂Zr₂O₇ nanoparticles prepared via different acid combustion methods. *J Rare Earths* 33:195–201. doi: 10.1016/S1002-0721(14)60402-6
 30. Kong L, Karatchevtseva I, Gregg DJ, et al. (2013) Gd₂Zr₂O₇ and Nd₂Zr₂O₇ pyrochlore prepared by aqueous chemical synthesis. *J Eur Ceram Soc* 33:3273–3285. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.011
 31. Lee YH, Sheu HS, Deng JP, Kao H-CI (2009) Preparation and fluorite–pyrochlore phase transformation in Gd₂Zr₂O₇. *J Alloys Compd* 487:595–598. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.08.021
 32. Ma L, Ma W, Sun X, et al. (2015) Microstructures and mechanical properties of Gd₂Zr₂O₇/ZrO₂(3Y) ceramics. *J Alloys Compd* 644:416–422. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.05.054
 33. Nandiyanto ABD, Okuyama K (2011) Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges. *Adv Powder Technol* 22:1–19. doi: 10.1016/j.appt.2010.09.011
 34. Cheow WS, Li S, Hadinoto K (2010) Spray drying formulation of hollow spherical aggregates of silica nanoparticles by experimental design. *Chem Eng Res Des* 88:673–685. doi: 10.1016/j.cherd.2009.11.012
 35. Mahdjoub H, Roy P, Filiatre C, et al. (2003) The effect of the slurry formulation upon the morphology of spray-dried yttria stabilised zirconia particles. *J Eur Ceram Soc* 23:1637–1648. doi: 10.1016/S0955-2219(02)00412-0
 36. Bertrand G, Filiatre C, Mahdjoub H, et al. (2003) Influence of slurry characteristics on the morphology of spray-dried alumina powders. *J Eur Ceram Soc* 23:263–271. doi: 10.1016/S0955-2219(02)00171-1
 37. Mahdjoub H, Roy P, Filiatre C, et al. (2003) The effect of the slurry formulation upon the morphology of spray-dried yttria stabilised zirconia particles. *J Eur Ceram Soc* 23:1637–1648. doi: 10.1016/S0955-2219(02)00412-0
 38. Palmero P (2015) Structural Ceramic Nanocomposites: A Review of Properties and Powders' Synthesis Methods. *Nanomaterials* 5:656–696. doi: 10.3390/nano5020656
 39. Chen Z-C, Nugroho S, Ezumi M, et al. (2012) In situ synthesis of alumina-matrix oxide/oxide composites by reactive sintering. *Mater Sci Eng A* 557:59–68. doi: 10.1016/j.msea.2012.05.106
 40. Bolon AM (2011) Observations of Ferroelastic Switching by Raman Spectroscopy.
 41. Wang Y (2013) The Improvement of Thermal and Mechanical Properties of La₂Zr₂O₇-based Pyrochlores as High Temperature Thermal Barrier Coatings. doi: 10.1016/S0094-

114X(97)82252-5

42. Abyzov AM, Goryunov A V., Shakhov FM (2013) Effective thermal conductivity of disperse materials. I. Compliance of common models with experimental data. *Int J Heat Mass Transf* 67:752–767. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.08.045
43. Gong L, Wang Y, Cheng X, et al. (2014) A novel effective medium theory for modelling the thermal conductivity of porous materials. *Int J Heat Mass Transf* 68:295–298. doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.09.043
44. Han M, Zhou G, Huang J, Chen S (2014) Optimization selection of the thermal conductivity of the top ceramic layer in the Double-Ceramic-Layer Thermal Barrier Coatings based on the finite element analysis of thermal insulation. *Surf Coatings Technol* 240:320–326. doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.12.047
45. Zhu D, Miller RA Advanced Low Conductivity Thermal Barrier Coatings : Performance and Future Directions (Invited paper) Advanced Low Conductivity Thermal Barrier Coatings : Performance and Future Directions.
46. Bose S (2007) Chapter 7 THERMAL BARRIER COATINGS. Burlington
47. Clarke DR, Oechsner M, Pature NP (2012) Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *MRS Bull* 37:891–898. doi: 10.1557/mrs.2012.232
48. Cao X (2004) Development of New Thermal Barrier Coating Materials for Gas Turbines. Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik
49. Schulz U, Leyens C, Fritscher K, et al. (2003) Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings ☆ Aktuelle Forschungs- und Entwicklungstrends bei Wärmedämmschichten für die Gasturbine. *Aerosp Sci Technol* 7:73–80.
50. Xu Z, He L, Chen X, et al. (2010) Thermal cycling behavior of La₂Zr₂O₇ coating with the addition of Y₂O₃ by EB-PVD. *J Alloys Compd* 508:85–93. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.04.124
51. Zhou H, Yi D, Yu Z, Xiao L (2007) Preparation and thermophysical properties of CeO₂ doped La₂Zr₂O₇ ceramic for thermal barrier coatings. *J Alloys Compd* 438:217–221. doi: 10.1016/j.jallcom.2006.08.005
52. Wang L, Wang Y, Sun XG, et al. (2011) Preparation and characterization of nanostructured La₂Zr₂O₇ feedstock used for plasma spraying. *Powder Technol* 212:267–277. doi: 10.1016/j.powtec.2011.06.001
53. Moskal G, Swadźba L, Hetmańczyk M, et al. (2012) Characterization of microstructure and thermal properties of Gd₂Zr₂O₇-type thermal barrier coating. *J Eur Ceram Soc* 32:2025–2034. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.043
54. Vaßen R, Jarligo M, Steinke T (2010) Overview on advanced thermal barrier coatings. *Surf Coatings ...* 205:938–942. doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.151

55. Asl MS, Kakroudi MG, Noori S (2015) Hardness and toughness of hot pressed ZrB₂-SiC composites consolidated under relatively low pressure. *J Alloys Compd* 619:481–487. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.09.006
56. Rocha-Rangel E (2011) Fracture toughness determinations by means of indentation fracture. *Nanocomposites with unique Prop. Appl. Intech*, pp 21–38
57. Cobo QJ, F VC, Alberto S, E R-PJ (2006) Síntesis de nanopartículas de Al₂O₃ a partir de Al₂(SO₄)₃·18 H₂O: estudio de los mecanismos de formación de partícula. *Rev Lationamericana Metal y Mater* 26:95–106.
58. Rodríguez-páez JE, Villaquirán C, Cobo J (2001) Estudio de la Formacion de los Complejos Intermedios Durante la Sintesis de Alumina. 4:255–264.
59. Zyl A, M.M T, G. D, Kingon A.I (1993) synthesis beta alumina from aluminium hydroxide and oxyhydroxide precursors. *Mat Res Bull* 28:145–157.
60. Temuujin J, Jadambaa T, K.J. M, et al. (2000) Thermal formation of corundum from aluminium hydroxides prepared from various aluminium salts. *Bull Mater Sci* 23:301–304.
61. Behera SK, Sahu PK, Pratihari SK, Bhattacharyya S (2004) Low temperature synthesis of spherical lanthanum aluminate nanoparticles. *Mater Lett* 58:3710–3715. doi: 10.1016/j.matlet.2004.07.020
62. Behera SK, Sahu PK, Pratihari SK, Bhattacharyya S (2008) Phase evolution in gel-precipitated LaAlO₃ ceramics. *J Phys Chem Solids* 69:2041–2046. doi: 10.1016/j.jpcs.2008.02.019
63. Djoudi L, Omari M, Madoui N (2012) Synthesis and characterization of lanthanum monoaluminate by co-precipitation method. *EPJ* 16:
64. Krishnan TR, Sherly KB, Moothedan M (2015) STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF NANO LANTHANUM ALUMINIUM OXIDE SYNTHESIZED BY THE SOL-GEL METHOD. *Universe Emerg Technol Sci* II:1–5.
65. Gouadec G, Colomban P, Piquet N, et al. (2005) Raman/Cr³⁺ fluorescence mapping of a melt-grown Al₂O₃/GdAlO₃ eutectic. *J Eur Ceram Soc* 25:1447–1453. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.01.024
66. Luo L, Xiong Z, Zhou N (2010) Synthesis of gadolinium aluminate thin film by ion beam sputtering sequential deposition. *J Rare Earths* 28:91–96.
67. Sun S, Xu Q (2012) Compound Powder Prepared by Co-Precipitation Method. *Key Eng Mater* 512–515:535–538. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.512-515.535
68. Chopelas A (2011) Single-crystal Raman spectra of YAlO₃ and GdAlO₃: Comparison to several orthorhombic ABO₃ perovskites. *Phys Chem Miner* 38:709–726. doi: 10.1007/s00269-011-0444-1

69. Bagnato V. (1983) Espectroscopia no infravermelho e Raman do aluminato de gadolínio puro e dopado como íons de terras raras. doi: 10.11606/D.54.1983.tde-21052007-150715
70. Ma L, Ma W, Sun X, et al. (2015) Structure properties and sintering densification of Gd₂Zr₂O₇ nanoparticles prepared via different acid combustion methods. *J Rare Earths* 33:195–201. doi: 10.1016/S1002-0721(14)60402-6
71. Mandal BP, Garg N, Sharma SM, Tyagi AK (2009) Solubility of ThO₂ in Gd₂Zr₂O₇ pyrochlore: XRD, SEM and Raman spectroscopic studies. *J Nucl Mater* 392:95–99. doi: 10.1016/j.jnucmat.2009.03.050
72. Nair J, Nair P, Doesburg EBM, et al. (1998) Preparation and characterization of lanthanum zirconate. *J Mater Sci* 33:4517–4523. doi: 10.1023/A:1004496100596
73. Wang S, Li W, Wang S, Chen Z (2015) Synthesis of nanostructured La₂Zr₂O₇ by a non-alkoxide sol–gel method: From gel to crystalline powders. *J Eur Ceram Soc* 35:105–112. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.032
74. Chen H, Gao Y, Liu Y, Luo H (2009) Coprecipitation synthesis and thermal conductivity of La₂Zr₂O₇. *J Alloys Compd* 480:843–848. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.02.081
75. Ion E-D, Malic B, Kosec M (2007) Lanthanum zirconate nanoparticles and ceramics produced using a nitrate-modified alkoxide synthesis route. *J Sol-Gel Sci Technol* 44:203–209. doi: 10.1007/s10971-007-1625-8
76. Liu B, Wang JY, Zhou YC, et al. (2007) Theoretical elastic stiffness, structure stability and thermal conductivity of La₂Zr₂O₇ pyrochlore. *Acta Mater* 55:2949–2957. doi: 10.1016/j.actamat.2006.12.035
77. Paul B, Singh K, Jaroń T, et al. (2016) Structural properties and the fluorite–pyrochlore phase transition in La₂Zr₂O₇: The role of oxygen to induce local disordered states. *J Alloys Compd* 686:130–136. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.347
78. Cao X., Vassen R, Schwartz S, et al. (2000) Spray-drying of ceramics for plasma-spray coating. *J Eur Ceram Soc* 20:2433–2439. doi: 10.1016/S0955-2219(00)00112-6
79. Xu Z, He L, Zhong X, et al. (2009) Thermal barrier coating of lanthanum–zirconium–cerium composite oxide made by electron beam-physical vapor deposition. *J Alloys Compd* 478:168–172. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.11.073
80. Nandiyanto ABD, Hagura N, Iskandar F, Okuyama K (2010) Design of a highly ordered and uniform porous structure with multisized pores in film and particle forms using a template-driven self-assembly technique. *Acta Mater* 58:282–289. doi: 10.1016/j.actamat.2009.09.004
81. Li S, Bergman B, Zhao Z (2012) Synthesis and characterization of lanthanum aluminate powders via a polymer complexing plus combustion route. *Mater Chem Phys* 132:309–315. doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.019

82. Kuo C-L, Chang Y-H, Wang M-C (2009) Crystallization kinetics of lanthanum monoaluminate (LaAlO_3) nanopowders prepared by co-precipitation process. *Ceram Int* 35:327–332. doi: 10.1016/j.ceramint.2007.10.012
83. Kuo C-L, Wang C-L, Chen T-Y, et al. (2007) Low temperature synthesis of nanocrystalline lanthanum monoaluminate powders by chemical coprecipitation. *J Alloys Compd* 440:367–374. doi: 10.1016/j.jallcom.2006.09.063
84. Brylewski T, Bućko MM (2013) Low-temperature synthesis of lanthanum monoaluminate powders using the co-precipitation–calcination technique. *Ceram Int* 39:5667–5674. doi: 10.1016/j.ceramint.2012.12.083
85. Aktas B, Tekeli S, Salman S (2015) Improvements in microstructural and mechanical properties of ZrO_2 ceramics after addition of BaO . *Ceram Int*. doi: 10.1016/j.ceramint.2015.11.049
86. Zhang F, Li L-F, Wang E (2015) Effect of Al_2O_3 on mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP}$ composites. *Ceram Int* 41:12417–12425. doi: 10.1016/j.msea.2006.10.073
87. Negahdari Z, Willert-Porada M, Pfeiffer C (2010) Mechanical properties of dense to porous alumina/lanthanum hexaaluminate composite ceramics. *Mater Sci Eng A* 527:3005–3009. doi: 10.1016/j.msea.2010.01.050
88. Wu Y, Zhang Y, Huang X (2001) Preparation, sintering and fracture behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ ceramic composites. *J Mater Sci* 36:4195–4199.
89. Jiang K, Liu S, Ma G, Zhao L (2014) Microstructure and mechanical properties of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7-(\text{Zr}_{0.92}\text{Y}_{0.08})\text{O}_{1.96}$ composite ceramics prepared by spark plasma sintering. *Ceram Int* 40:13979–13985. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.05.121
90. Zhang Y, Guo L, Zhao X, et al. (2015) Toughening effect of Yb_2O_3 stabilized ZrO_2 doped in $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic for thermal barrier coatings. *Mater Sci Eng A* 648:385–391. doi: 10.1016/j.msea.2015.09.081
91. Tall PD, Coupeau C, Rabier J (2003) Indentation-induced twinning in LaAlO_3 single crystals: An atomic force microscopy study. *Scr Mater* 49:903–908. doi: 10.1016/S1359-6462(03)00409-3
92. Padture NP, Gell M (2003) *Advanced Thermal Barrier Coatings for Industrial Gas Turbine Engines* Principal Investigators : South Carolina
93. Zhou H, Yi D, Yu Z, Xiao L (2007) Preparation and thermophysical properties of CeO_2 doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic for thermal barrier coatings. *J Alloys Compd* 438:217–221. doi: 10.1016/j.jallcom.2006.08.005
94. Qu Z, Wan C, Pan W (2012) Thermophysical properties of rare-earth stannates: Effect of pyrochlore structure. *Acta Mater* 60:2939–2949. doi: 10.1016/j.actamat.2012.01.057
95. Zhang Y, Malzbender J, Mack DE, et al. (2013) Mechanical properties of zirconia

- composite ceramics. *Ceram Int* 39:7595–7603. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.03.014
96. Yao W, Liu J, Holland TB, et al. (2011) Grain size dependence of fracture toughness for fine grained alumina. *Scr Mater* 65:143–146. doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.03.032
97. Moshtaghioun BM, Gomez-Garcia D, Dominguez-Rodriguez A, Todd RI (2015) Grain size dependence of hardness and fracture toughness in pure near fully-dense boron carbide ceramics. *J Eur Ceram Soc* 36:1829–1834. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.017
98. Viswanathan V, Laha T, Balani K, et al. (2006) Challenges and advances in nanocomposite processing techniques. *Mater Sci Eng R Reports* 54:121–285. doi: 10.1016/j.mser.2006.11.002
99. Jana P, Jayan PS, Mandal S, Biswas K (2015) Mechanical properties of in situ grown rare earth hexaaluminate and yttrium aluminium garnet composites. *Mater Lett* 145:321–323. doi: 10.1016/j.matlet.2015.01.119
100. Dong Z, Chen W (2013) Synthesis and hardness evaluation of porous M(Cr, Co)₇C₃–Co composites. *Mater Sci Eng A* 576:52–60. doi: 10.1016/j.msea.2013.03.073
101. Wang X, Zhu Y, Du L, Zhang W (2011) The study on porosity and thermophysical properties of nanostructured La₂Zr₂O₇ coatings. *Appl Surf Sci* 257:8945–8949. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.05.069
102. Zhang D, Zhao Z, Wang B, et al. (2016) Investigation of a new type of composite ceramics for thermal barrier coatings. *Mater Des* 112:27–33. doi: 10.1016/j.matdes.2016.09.050
103. Yang F, Zhao X, Xiao P (2010) Thermal conductivities of YSZ/Al₂O₃ composites. *J Eur Ceram Soc* 30:3111–3116. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.007