



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS  
DE HIDALGO**

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS  
MATERIALES

**SÍNTESIS Y PROCESAMIENTO DE ALUMINATOS Y ZIRCONATO DE  
LANTANO MEDIANTE SECADO POR PULVERIZACIÓN Y SU  
EVALUACIÓN MICROESTRUCTURA-PROPIEDADES MECÁNICAS**

Tesis que para obtener el Grado de:

Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

Presenta:

INGENIERA QUÍMICA

KARLA GUADALUPE PORTILLA ZEA

Asesor:

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

JUAN ZÁRATE MEDINA

Morelia, Michoacán Febrero de 2016



## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios cada momento de mi vida, por haberme guiado y acompañado a lograr este propósito, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad.

A mis padres Rosa María y Manuel por haberme dado la vida, por los valores inculcados e impulsarme siempre a ser cada día mejor.

A mi hermana Rosa María por la enseñanza que me ha dejado en los momentos difíciles y entender que siempre se puede salir adelante.

A mi gran amiga y hermana de corazón Katy, por su amistad y todos los momentos felices que siempre pasamos, por escucharme y aconsejarme siempre que lo necesité.

A mi novio Kike, por ser una parte importante de mi vida, por su apoyo en las buenas y en las malas, y sobre todo por su paciencia y amor. Te amo chaparrito.

Al CONACYT por haberme otorgado la beca para la realización de este proyecto.

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales por permitirme ser parte de él y por todo el apoyo brindado durante mi estancia.

A mi asesor Dr. Juan Zárate, por haber depositado en mí la confianza para realizar este trabajo, por todo su apoyo, por sus consejos y sus conocimientos.

A todos mis profesores, por sus enseñanzas y recomendaciones.

A todos los buenos compañeros y compañeras que hice, me llevo un buen recuerdo.

Y a todas aquellas personas que en poca o gran medida contribuyeron para la realización de este trabajo.

iii A TODOS MUCHAS GRACIAS!!!

Karla P.

---



---

**ÍNDICE**

ÍNDICE.....	<i>i</i>
ÍNDICE DE FIGURAS .....	<i>iv</i>
ÍNDICE DE TABLAS.....	<i>ix</i>
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS .....	<i>x</i>
RESUMEN.....	<i>xi</i>
ABSTRACT .....	<i>xii</i>

**CAPÍTULO I**

INTRODUCCIÓN.....	1
JUSTIFICACIÓN.....	3
OBJETIVOS.....	4
GENERAL .....	4
PARTICULARES .....	4
HIPÓTESIS .....	5

**CAPÍTULO II**

<b>REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>6</b>
2.1 Materiales cerámicos avanzados .....	6
2.1.1 Materiales cerámicos y recubrimientos de barrera térmica (TBC) .....	7
2.2 Zirconato de lantano .....	8
2.2.1 Propiedades .....	9
2.3 Aluminato de lantano .....	10
2.3.1 Propiedades .....	11
2.4 Hexaluminato de lantano .....	11
2.4.1 Propiedades .....	13
2.5 Métodos de síntesis para materiales cerámicos .....	13
2.6 Síntesis por coprecipitación inversa .....	15
2.7 Secado por pulverización ( <i>Spray drying</i> ) .....	16
2.7.1 Características del proceso... ..	16

2.7.2 Efecto de los parámetros.....	17
2.8 Mecánica de la fractura.....	18
2.9 Indentación .....	20
2.10 Nanoindentación .....	21
2.10.1 Curvas carga-desplazamiento .....	23
2.10.2 Cálculo de dureza y módulo de Young .....	24
2.11 Mecanismos de reforzamiento en cerámicos .....	25
2.11.1 Microagrietamiento .....	26
2.11.2 Desviación de grietas .....	26
2.11.3 Ferroelasticidad .....	27
2.12 Antecedentes de los sistemas en estudio .....	28
2.12.1 Método de coprecipitación inversa .....	28
2.12.2 Secado por pulverización (Spray Dying) .....	32
2.12.3 Propiedades mecánicas de composites cerámicos .....	34

### CAPÍTULO III

<b>METODOLOGÍA.....</b>	<b>36</b>
3.1 Síntesis de fases puras .....	37
3.1.1 Síntesis de zirconato de lantano $\text{La}_2\text{ZrO}_2\text{O}_7$ (LZO).....	37
3.1.2 Síntesis de aluminato de lantano $\text{LaAlO}_3$ (LAO) .....	37
3.1.3 Síntesis de hexaluminato de lantano $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ (LHA) .....	38
3.2 Síntesis de composites de LZO-LAO y LZO-LHA .....	39
3.2.1 Síntesis del composite $\text{La}_2\text{ZrO}_2\text{O}_7$ - $\text{LaAlO}_3$ (LZO-LAO) .....	39
3.2.2 Síntesis del composite $\text{La}_2\text{ZrO}_2\text{O}_7$ - $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ (LZO-LHA).....	40
3.3 Prensado y sinterizado de polvos .....	40
3.4 Densidad teórica y aparente.....	40
3.5 Técnicas de caracterización .....	41
3.5.1 Difracción de rayos X (DRX).....	41
3.5.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	41
3.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) .....	41
3.6 Propiedades mecánicas .....	42

3.6.1 Indentación.....	42
3.6.2 Nanoindentación .....	44
 <b>CAPÍTULO IV</b>	
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>47</b>
4.1 Caracterización por Difracción de Rayos X .....	47
4.1.1 Zirconato de lantano, (LZO).....	47
4.1.2 Aluminato de lantano, (LAO).....	49
4.1.3 Hexaluminato de lantano, (LHA) .....	50
4.1.4 Compositos LZO-LAO .....	53
4.1.5 Compositos LZO-LHA .....	55
4.2 Pérdidas por calcinación .....	57
4.3 Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión .....	60
4.3.1 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) .....	60
4.4 Caracterización mediante Microscopia Electrónica de Barrido .....	62
4.4.1 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) .....	62
4.4.2 $\text{LaAlO}_3$ (LAO).....	65
4.4.3 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ (LHA) .....	66
4.4.4 Análisis de compositos LZO-LAO y LZO-LHA obtenidos mediante secado por pulverización.....	68
4.4.5 Análisis microestructural de muestras sinterizadas de LZO, LAO, LHA .....	70
4.4.6 Análisis microestructural de compositos LZO-LAO y LZO-LHA .....	75
4.5 Densidad teórica y aparente de fases de LZO, LAO, LHA y compositos LZO-LAO y LZO-LHA .....	84
4.6 Propiedades mecánicas de LZO, LAO, LHA y compositos .....	86
4.6.1 Indentación .....	86
4.6.2 Nanoindentación .....	91
 <b>CAPÍTULO V</b>	
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>101</b>
<b>REFERENCIAS BIBIOGRÁFICAS .....</b>	<b>103</b>

---



---

**ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Figura 2.1</b> Componentes básicos de un sistema TBC .....	7
<b>Figura 2.2</b> a) Celda unitaria de la estructura tipo pirocloro $A_2B_2O_7$ ; b) Celda unitaria correspondiente al $La_2Zr_2O_7$ .....	8
<b>Figura 2.3</b> a) Estructura cúbica de $LaAlO_3$ $Pm-3m$ , b) Estructura romboédrica $LaAlO_3$ $R-3c$ , c) Vista superior de la estructura cúbica $LaAlO_3$ , d) Rotación de la octaedros de oxígeno a lo largo de la dirección (111) de $LaAlO_3$ con estructura romboedral .....	10
<b>Figura 2.4</b> a) Celda cristalográfica del hexaluminato de lantano, b) Bloques de espinela mostrados en una estructura tipo magnetoplumbita .....	12
<b>Figura 2.5</b> Procesos de síntesis química vía húmeda: a) Coprecipitación, b) Coprecipitación inversa .....	16
<b>Figura 2.6</b> Representación esquemática del secado por pulverización en una partícula .....	17
<b>Figura 2.7</b> Efecto de la variación de los parámetros en la obtención de polvos de LZO mediante Spray Drying .....	18
<b>Figura 2.8</b> Tensión de enlace en función de la distancia de separación entre átomos .....	19
<b>Figura 2.9</b> Ensayo de indentación Vicker's .....	21
<b>Figura 2.10</b> Curva típica de carga-desplazamiento en un ensayo de nanoindentación .....	24
<b>Figura 2.11</b> Inclusión de microgrietas adicionales durante la propagación del borde de una grieta .....	26
<b>Figura 2.12</b> Desviación de la grieta: a) Inclusión de una segunda fase a la matriz, b) Desviación a lo largo de las fronteras de grano .....	27
<b>Figura 2.13</b> Redireccionamiento ferroelástico por compresión y tensión en una celda unitaria ..	28
<b>Figura 2.14</b> Patrones de DRX para LZO a) Método de coprecipitación inversa; b) Método de coprecipitación simple .....	29
<b>Figura 2.15</b> Patrones de DRX para geles de baja concentración a) LU- Gel de baja concentración sin lavar; b) LW - Gel de baja concentración lavado .....	30
<b>Figura 2.16</b> Patrones de DRX para geles de alta concentración c) HU- Gel de alta concentración sin lavar; d) HW - Gel de alta concentración lavado .....	31
<b>Figura 2.17</b> Patrones de DRX para polvos de LHA a diferentes temperaturas durante 2 horas: a) Muestra con sembrado de partículas de LHA al 2% en peso, b) Muestra sin sembrado de partículas de LHA .....	32
<b>Figura 2.18</b> Morfología de polvos de LZO secados mediante spray drying: a) Suspensión al 42 % de agua, b) Suspensión al 37% de agua .....	33

<b>Figura 2.19</b> Morfología de polvos de LZO secados mediante spray drying: c) Suspensión al 32 % de agua, d) ampliación parcial del aglomerado del rectángulo señalado en c) .....	33
<b>Figura 2.20</b> Propiedades mecánicas de composites 3Y-TZP/LZO a) Módulo elástico $E$ y Dureza $H$ ; b) Tenacidad a la fractura $K_{IC}$ .....	34
<b>Figura 2.21</b> Propiedades mecánicas obtenidas para composites alúmina/hexaluminato de lantano: a) Dureza $H$ y Módulo de elasticidad $E$ , b) Tenacidad a la fractura .....	35
<b>Figura 3.1</b> Diagrama de la metodología experimental para la obtención de fases puras y composites de aluminatos y zirconato de lantano .....	36
<b>Figura 3.2</b> Equipo utilizado para la síntesis de las fases y composites mediante coprecipitación inversa.....	38
<b>Figura 3.3</b> Huella de indentación Vicker's.....	43
<b>Figura 4.1</b> Espectro DRX para polvos de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) calcinado a diferentes temperaturas durante 5 horas .....	48
<b>Figura 4.2</b> Espectro DRX para $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) calcinado a $1200^\circ\text{C}$ durante 5 horas mostrando los picos que confirman la presencia de la fase pirocloro .....	49
<b>Figura 4.3</b> Espectro DRX para una muestra $\text{LaAlO}_3$ (LAO) calcinada a diferentes temperaturas durante 5 horas .....	50
<b>Figura 4.4</b> Espectro DRX para polvos de $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ (LHA) calcinados a distintas temperaturas durante 5 horas .....	51
<b>Figura 4.5</b> Espectro DRX para $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ (LHA) calcinado $1600^\circ\text{C}$ durante 5 y 10 horas.....	52
<b>Figura 4.6</b> Espectro DRX indexado para una muestra de $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ (LHA) calcinada a $1600^\circ\text{C}$ durante 5 horas .....	53
<b>Figura 4.7</b> Espectro DRX para el composite $50\text{LZ}-50\text{LA}$ calcinado diferentes temperaturas durante 5 horas .....	54
<b>Figura 4.8</b> Espectro DRX para el composite $70\text{LZ}-30\text{LA}$ calcinado diferentes temperaturas durante 5 horas .....	55
<b>Figura 4.9</b> Espectro DRX para el composite $50\text{LZ}-50\text{LH}$ calcinado a diferentes temperaturas durante 5 horas .....	56
<b>Figura 4.10</b> Espectro DRX para el composite $70\text{LZ}-30\text{LH}$ calcinado a diferentes temperaturas durante 5 horas .....	57
<b>Figura 4.11</b> a) Porcentaje de pérdidas por calcinación (% ppc) para LZO, LAO y LHA; b) Porcentaje de pérdidas por calcinación (% ppc) para composites LZO-LAO y LZO-LHA.....	59
<b>Figura 4.12</b> Imágenes obtenidas en MET para LZO calcinado a $1200^\circ\text{C}$ . a) Imagen de campo claro; b) Imagen de campo oscuro .....	60

<b>Figura 4.13</b> Imágenes de HRTEM para LZO calcinado a 1200°C durante 5 hr: a) Patrones de difracción para el plano (2 2 2), b) Patrones de difracción para el plano (3 3 1) .....	61
<b>Figura 4.14</b> Patrones de interferencia de Moiré encontrados en LZO calcinado a 1200°C durante 5 horas .....	62
<b>Figura 4.15</b> Imágenes obtenidas en MEB para LZO calcinado durante 5 horas: a) 800°C, b) 1000°C y c) 1200°C.....	63
<b>Figura 4.16</b> Imágenes de mapeo químico para LZO calcinado a 1200°C y 5horas .....	64
<b>Figura 4.17</b> Análisis EDS para LZO calcinado a 1200°C durante 5 horas .....	64
<b>Figura 4.18</b> Micrografías en MEB para polvos de LAO calcinados durante 5 horas: a) 700°C, b) 900°C.....	65
<b>Figura 4.19</b> Micrografías en MEB para polvos de LAO calcinados durante 5 horas y 1000°C. ..	66
<b>Figura 4.20</b> Micrografías en MEB para muestras de LHA calcinadas a 1600°C durante 5 horas	67
<b>Figura 4.21</b> a) Micrografía MEB para LHA a 1600°C y 5 horas de calcinación mostrando la presencia de LAO, b) Análisis EDS de a) .....	67
<b>Figura 4.22</b> Micrografías MEB para compositos LZO-LAO y LZO-LHA obtenidos mediante secado por pulverización ( <i>spray drying</i> ). a) 50LZ-50LA, b) 70LZ-30LA, c) 50LZ-50LH, d) 70LZ-30LH .....	69
<b>Figura 4.23</b> Micrografías MEB para LZO sinterizado a 1600°C y 10 horas. a) Superficie de sinterización, b) Superficie de fractura, c) Análisis EDS .....	70
<b>Figura 4.24</b> Imágenes de mapeo químico para LZO sinterizado a 1600°C durante 10 horas.....	71
<b>Figura 4.25</b> Micrografías MEB para LAO sinterizado a 1600°C y 10 horas. a) Superficie de sinterización, b) Superficie de fractura, c) Análisis EDS .....	72
<b>Figura 4.26</b> Imágenes de mapeo químico para LAO sinterizado a 1600°C durante 10 horas .....	72
<b>Figura 4.27</b> Microanálisis EDS para dos granos de LAO sinterizado a 1600°C durante 10 horas .....	73
<b>Figura 4.28</b> Micrografías MEB para LHA sinterizado a 1600°C y 10 horas. a) Superficie de sinterización, b) Superficie de fractura, c) Análisis EDS .....	74
<b>Figura 4.29</b> Imágenes de mapeo químico para LHA sinterizado a 1600°C durante 10 horas .....	75
<b>Figura 4.30</b> Microanálisis EDS para granos de LHA sinterizado a 1600°C durante 10 horas .....	75
<b>Figura 4.31</b> Imágenes de mapeo químico para el composito 50LZ-50LA mostrando la distribución de fases .....	76
<b>Figura 4.32</b> Micrografías MEB para 50LZ-50LA sinterizado a 1600°C y 10 horas. a) Superficie de sinterización, b) Superficie de fractura, c) Análisis EDS .....	77

<b>Figura 4.33</b> Imágenes de mapeo químico para el composito 50LZ-50LA mostrando la distribución de granos de LAO .....	77
<b>Figura 4.34</b> Imágenes de mapeo químico para el composito 70LZ-30LA mostrando la distribución de fases .....	78
<b>Figura 4.35</b> Micrografías MEB para 70LZ-30LA sinterizado a 1600°C y 10 horas. a) Superficie de sinterización, b) Superficie de fractura, c) Análisis EDS .....	79
<b>Figura 4.36</b> Imágenes de mapeo químico del composito 70LZ-30LA mostrando granos de LAO y LZO .....	79
<b>Figura 4.37</b> Imágenes de mapeo químico para el composito 50LZ-50LH y distribución de fases . .....	80
<b>Figura 4.38</b> Micrografías MEB para 50LZ-50LH sinterizado a 1600°C y 10 horas. a) Superficie de sinterización, b) Superficie de fractura, c) Análisis EDS .....	81
<b>Figura 4.39</b> Imágenes de mapeo químico del composito 50LZ-50LH y las fases de LZO, LHA y LAO.....	81
<b>Figura 4.40</b> Imagen de mapeo químico para el composito 50LZ-50LH y su respectivo análisis EDS para las diferentes fases .....	82
<b>Figura 4.41</b> Imágenes de mapeo químico para el composito 70LZ-30LH y distribución de fases . .....	83
<b>Figura 4.42</b> Micrografías MEB para 50LZ-50LH sinterizado a 1600°C y 10 horas. a) Superficie de sinterización, b) Superficie de fractura, c) Ampliación de un grano en a) d) Análisis EDS. ...	84
<b>Figura 4.43</b> Dureza Vicker´s Hv y Tenacidad a la fractura $K_{IC}$ para compositos a) LZO-LAO y b) LZO-LHA.....	88
<b>Figura 4.44</b> Muestra de LZO indentada y propagación de fractura .....	89
<b>Figura 4.45</b> Huellas de indentación Vicker´s y propagación de fracturas para compositos a) Composito 50LZ-50LA y b) 70LZ-30LA .....	90
<b>Figura 4.46</b> Huellas de indentación Vicker´s y propagación de fracturas para compositos a) Composito 50LZ-50LH y b) 70LZ-30LH .....	91
<b>Figura 4.47</b> Curvas de carga vs. Profundidad de penetración para LZO y ubicación de las indentaciones .....	92
<b>Figura 4.48</b> a) Curvas de carga vs. Profundidad de penetración para LAO y ubicación de las indentaciones, b) Efecto “pop-in” dentro de la fase de LAO .....	93
<b>Figura 4.49</b> Curvas de carga vs. Profundidad de penetración para LHA y ubicación de las indentaciones.....	94
<b>Figura 4.50</b> Curvas de carga vs. Profundidad de penetración para el composito 50LZ-50LA y ubicación de las indentaciones .....	95

**Figura 4.51** Curvas de carga vs. Profundidad de penetración para el composito *70LZ-30LA* y ubicación de las indentaciones .....95

**Figura 4.52** Curvas de carga vs. Profundidad de penetración para el composito *50LZ-50LH* y ubicación de las indentaciones .....96

**Figura 4.53** Curvas de carga vs. Profundidad de penetración para el composito *70LZ-30LH* y ubicación de las indentaciones .....96

**Figura 4.54** Representación del ajuste Hertz para una curva obtenida experimentalmente por nanoindentación.....97

---

ÍNDICE DE TABLAS

**Tabla I.1** Propiedades térmicas y mecánicas de Zirconato de lantano .....9

**Tabla I.2** Propiedades térmicas y mecánicas de Aluminato de lantano ..... 11

**Tabla I.3** Propiedades térmicas de Hexaluminato de lantano ..... 13

**Tabla III.1** Parámetros de operación para el Spray Dryer DL410 .....39

**Tabla IV.1** Porcentajes peso de agua estructural de LZO, LAO, LHA calculados estequiométricamente .....59

**Tabla IV.2** Densidad teórica y aparente para fases puras y compositos de muestras sinterizadas a 1600°C durante 10 horas .....85

**Tabla IV.3** Dureza Vicker´s para LZO, LAO, LHA y compositos .....86

**Tabla IV.4** Tenacidad a la fractura  $K_{IC}$  para LZO, LAO, LHA y compositos .....87

**Tabla IV.5** Valores de dureza ( $H$ ), módulo de elasticidad reducido ( $E_{red}$ ) y módulo de elasticidad ( $E$ ) para LZO, LAO y compositos obtenidos por el método de Oliver y Pharr y el método de Hertz .....99

**ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS**

DRX	Difracción de Rayos X
$Hv$	Dureza Vicker's
LAO	Aluminato de Lantano
LHA	Hexaluminato de lantano
LZO	Zirconato de lantano
$K_{IC}$	Tenacidad a la fractura
TBC	Thermal Barrier Coating
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
MET	Microscopía Electrónica de Transmisión
YSZ	Zirconia estabilizada con itria

**SÍMBOLOS GRIEGOS**

$\alpha$	Coefficiente de expansión térmica
$\gamma_s$	Energía superficial
$E$	Módulo de Young
$\rho$	Densidad
$\lambda$	Conductividad térmica
$\sigma_c$	Tensión crítica requerida para la propagación de una fractura frágil
$\nu$	Módulo de Poisson
$E_{red}$	Módulo de elasticidad reducido

## RESUMEN

En el presente trabajo se obtuvieron cerámicos de zirconato y aluminatos de lantano con la finalidad de determinar si puede mejorarse la tenacidad a la fractura del zirconato de lantano (LZO) mediante la dispersión de dos segundas fases por separado (LAO y LHA, respectivamente), y evaluar el mecanismo de reforzamiento que tiene lugar en los compositos. La obtención de los cerámicos se realizó por el método de coprecipitación inversa a partir de sales grado reactivo y usando hidróxido de amonio como agente precipitante, y posteriormente para el caso de los compositos se utilizó el secado por pulverización como una ruta alterna de secado-homogenizado variando el contenido de LZO en 50% y 70% mol, respectivamente.

La caracterización de fases y compositos se realizó mediante técnicas como Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM). En estos resultados se determinó que la fase de LHA no se obtiene pura, ya que aún a 1600°C la fase de LAO permanece estable.

Así mismo mediante las técnicas de indentación y nanoindentación se determinó que es posible mejorar las propiedades mecánicas de LZO mediante la adición de dos fases por separado principalmente su baja tenacidad a la fractura. Los resultados muestran que el composito LZO-LAO con 70% mol de LZO y 30% mol de LAO presentó una tenacidad a la fractura de  $1.947 \pm 0.14 \text{ MPa m}^{1/2}$  y el composito LZO-LHA con 50% mol de LZO y 50% mol de LHA tuvo un valor de tenacidad a la fractura de  $1.816 \pm 0.2 \text{ MPa m}^{1/2}$ . Así mismo pudo comprobarse que la densidad juega un papel primordial en la determinación de las propiedades mecánicas por indentación, ya que el volumen involucrado es lo suficientemente grande para contener el material y la porosidad principalmente. Mediante nanoindentación se determinó que para el composito LZO-LAO el módulo elástico aumentó con un contenido de 30% mol de LAO.

Los principales mecanismos que actúan en el aumento a la tenacidad son principalmente el redireccionamiento ferroelástico y la desviación de grieta.

Palabras clave: Coprecipitación inversa, compositos cerámicos, secado por pulverización, propiedades mecánicas, mecanismos de reforzamiento.

**ABSTRACT**

In this paper they were obtained ceramic of lanthanum zirconate and aluminate in order to determine whether it can be improved fracture toughness lanthanum zirconate (LZO) by dispersing two separate playoffs (LAO and LHA, respectively) and evaluating the strengthening mechanism that takes place in the composites. Obtaining ceramic it was made by the method of reverse coprecipitation from salt reagent grade and using ammonium hydroxide as precipitating agent, and then in the case of composites spray drying was used as an alternate route drying-homogenized LZO varying the content of 50% and 70 mol% respectively.

The characterization of phases and composites was conducted by such techniques as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and high resolution electron microscopy (HRTEM). In these results it was determined that the phase is not obtained pure LHA, because even at 1600°C LAO phase remains stable.

Likewise by the nanoindentation and indentation techniques determined that it is possible to improve the mechanical properties of LZO by adding two separate phases mainly its low fracture toughness. The results show that the composite LZO-LAO with 70 mol% of LZO and 30 mol% of LAO presented a fracture toughness of  $1.947 \pm 0.14 \text{ MPa m}^{1/2}$  and LZO-LHA composite with 50 mol% of LZO and 50 mol% LHA had a value of fracture toughness of  $1.816 \pm 0.2 \text{ MPa m}^{1/2}$ . Así it was found that the density plays a major role in determining the mechanical properties indentation, because the volume involved is large enough to contain the material and the porosity mainly. Nanoindentation was determined that for the composite LZO-elastic modulus increased LAO containing 30 mol% of LAO.

The main mechanisms involved in increasing the toughness are mainly ferroelastic domain switching and crack deflection.

Keywords: Reverse coprecipitation, ceramic composites, spray drying, mechanical properties, reinforcement mechanisms.

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos avanzados representan una tecnología importante que tiene un impacto considerable en una gran variedad de industrias, ramas y mercados. Desde el punto de vista general, los materiales cerámicos avanzados se pueden categorizar en estructurales (monolitos y compositos), funcionales (eléctricos, magnéticos, conductores iónicos y superconductores), biocerámicos y recubrimientos cerámicos. Como un ejemplo de la necesidad de estos materiales se puede mencionar el uso de combustibles fósiles para generar electricidad, que exige temperaturas de uso cada vez más altas. Esto se puede ir solucionando usando recubrimientos térmicos también llamados recubrimientos de barreras térmicas (*TBC*, por sus siglas en inglés), los cuales son estables a alta temperatura, son resistentes al desgaste, tienen alta tenacidad a la fractura, además de poseer una conductividad térmica baja [1].

Los recubrimientos de barreras térmicas son sistemas heteroestructurados de materiales avanzados aplicados a superficies metálicas en turbinas de gas, así como en diversos componentes metálicos de motores operando a elevadas temperaturas. Estos recubrimientos tienen la finalidad de aislar térmicamente las partes metálicas de temperaturas excesivas durante tiempos prolongados, permitiendo que se presente una considerable diferencia de temperatura entre la aleación y la superficie del recubrimiento. Así los recubrimientos limitan la exposición térmica de los componentes, extendiendo su vida útil reduciendo la oxidación y la fatiga térmica [2].

Actualmente en estos sistemas se utiliza la zirconia estabilizada con itria (7-8YSZ) por sus excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, este compuesto presenta problemas de estabilidad debido al cambio de fase cuando se somete a temperaturas mayores a 1200°C. Es por este hecho que se han investigado otros materiales que puedan sustituir a este compuesto.

En este proyecto se propone la síntesis de cerámicos avanzados de zirconato y aluminatos de lantano y evaluar el efecto del mecanismo de reforzamiento dentro del zirconato de lantano, mediante la dispersión de segundas fases por separado (aluminato de lantano y hexaluminato de lantano, respectivamente) para determinar si puede mejorarse la tenacidad a la fractura de la

matriz de zirconato de lantano y realizar su caracterización microestructural y mecánica. La síntesis de estos compuestos se llevará a cabo usando una ruta química mediante coprecipitación inversa a partir de sales de zirconio, aluminio y lantano para posteriormente usar el secado por pulverización mediante un Spray Dryer para obtener polvos aglomerados de partículas nanométricas homogéneamente dispersados. Una vez que se obtengan los polvos aglomerados se calcinarán para obtener las fases cristalinas de interés y finalmente se obtendrán monolitos de alta densidad por compactación y sinterización.

La caracterización microestructural se realizará mediante DRX, MET y MEB para la identificación y morfología de las fases presentes. La caracterización mecánica se realizará por medio de indentación y nanodontación para determinar dureza, nanodureza, módulo de elasticidad ( $E$ ) y tenacidad a la fractura ( $K_{Ic}$ ). Esta caracterización microestructural y mecánica estará basado en el modelo de Griffith de mecánica de fractura lineal elástica, basado en la fuerte influencia de la microestructura (tamaño de partícula, microestructura y densificación sobre la tenacidad a la fractura), sobre todo cuando se trata de materiales multifásicos y permitirá evaluar el efecto del reforzamiento en caso de que existiese.

Con este estudio se estará en condiciones de determinar si estos sistemas podrían ser posibles candidatos para su aplicación en barreras térmicas de acuerdo a sus propiedades mecánicas.

## JUSTIFICACIÓN

El estudio de mecanismos de reforzamiento en sistemas cerámicos de dos fases ha sido poco estudiado desde el punto de vista de investigación fundamental. Actualmente en los sistemas de recubrimientos de barreras térmicas (TBC) se ha utilizado el sistema binario de zirconia estabilizada con itria (7-8YSZ). Sin embargo, las desventajas que presenta este material se deben principalmente a la transformación de fase de  $ZrO_2$  y la sinterización, lo cual limita su operación a altas temperaturas. Además, estos cambios generan esfuerzos internos en el recubrimiento y por consecuencia fallas en todo el sistema y la correspondiente disminución en sus propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas, incluyendo dureza, tenacidad a la fractura y módulo de elasticidad son usualmente consideradas como parámetros importantes para el monitoreo de fallas en un sistema TBC. En este proyecto se pretende realizar la síntesis de cerámicos multifuncionales vía coprecipitación y homogenizado mediante secado por pulverización y determinar si se puede mejorar la tenacidad a la fractura de monolitos de la fase pirocloro del  $La_2Zr_2O_7$  mediante la dispersión por separado de segundas fases de reforzamiento y así evaluar una relación de propiedades, métodos de síntesis y procesamiento para su posible aplicación en barreras térmicas. Es de especial importancia que los materiales utilizados mantengan una alta estabilidad estructural y mecánica durante su exposición térmica, el cual se verá reflejado en su adecuado funcionamiento.

**OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar y procesar vía húmeda materiales cerámicos multifuncionales de zirconato de lantano y aluminatos de lantano usando una ruta alterna de secado-homogenizado por pulverización (Spray drying). Además, se evaluarán las propiedades mecánicas de los composites de zirconato de lantano reforzados mediante la dispersión por separado de aluminato de lantano y hexaluminato de lantano, y caracterizarlos microestructural y mecánicamente.

**OBJETIVOS PARTICULARES**

- ❖ Obtener mediante coprecipitación inversa polvos precursores de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ , y composites  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-LaAlO}_3$  y  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  a partir de sales grado reactivo.
- ❖ Obtener mediante secado por pulverización polvos aglomerados de partículas nanométricas precursoras de composites  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-LaAlO}_3$  y  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  con alto grado de homogenización.
- ❖ Obtener mediante prensado y sinterización monolitos de alta densidad de los cerámicos sintetizados.
- ❖ Caracterizar microestructural y morfológicamente mediante DRX, MEB y MET los polvos precursores y monolitos sinterizados.
- ❖ Caracterizar mecánicamente los monolitos sinterizados, mediante indentación y nanoindentación.
- ❖ Determinar si es posible mejorar la tenacidad a la fractura de la fase de zirconato de lantano mediante la dispersión de segundas fases de refuerzo.

## HIPÓTESIS

Las propiedades de los materiales multifuncionales dependen fuertemente de su síntesis y procesamiento. El usar una técnica vía húmeda para la síntesis de los polvos precursores garantizará la dispersión de los componentes, que se verá reflejado en la obtención de las fases puras de interés ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ ). Por otra parte, el secado por pulverización mejorará la dispersabilidad de las segundas fases de refuerzo,  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ , respectivamente. El lograr materiales cerámicos de alta densidad con fases dispersadas homogéneamente y una morfología de aglomerados controlada, podrá mejorar considerablemente la resistencia a la fractura de la fase pirocloro del  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , el cual no tiene un mecanismo de reforzamiento intrínseco, es decir, la naturaleza misma del material no es capaz de mantener una alta resistencia al crecimiento de grietas que incremente su tenacidad a la fractura.

## CAPÍTULO II

### REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo se presenta la revisión bibliográfica relacionada con los materiales cerámicos sintetizados, describiendo sus principales características y propiedades, así como del método de coprecipitación inversa para la obtención de las fases y compositos y la técnica de secado por pulverización (*spray drying*), además de propiedades mecánicas, entre otros temas relacionados con este trabajo.

#### *2.1 Materiales cerámicos avanzados*

Los materiales cerámicos son compuestos inorgánicos, constituidos por elementos metálicos y no metálicos enlazados principalmente mediante enlaces iónicos y/o covalentes. Los materiales cerámicos se pueden clasificar principalmente en tradicionales y avanzados. Los cerámicos avanzados se han desarrollado en los últimos 60 años y son de gran interés debido a las propiedades únicas que poseen. La industria mundial actual tiene críticas necesidades de materiales ligeros, con propiedades funcionales (eléctricas, ópticas, magnéticas, etc.) resistentes a la corrosión y que tengan un buen desempeño a altas temperaturas.

Los materiales cerámicos avanzados están diseñados para optimizar, entre otras, las propiedades mecánicas a temperaturas elevadas. Con el fin de alcanzar estas propiedades, se requiere, en comparación con la cerámica tradicional, un control excepcional de la pureza, del procesamiento y de la microestructura. Asimismo, para conformar estos materiales en productos útiles, se utilizan técnicas especiales.

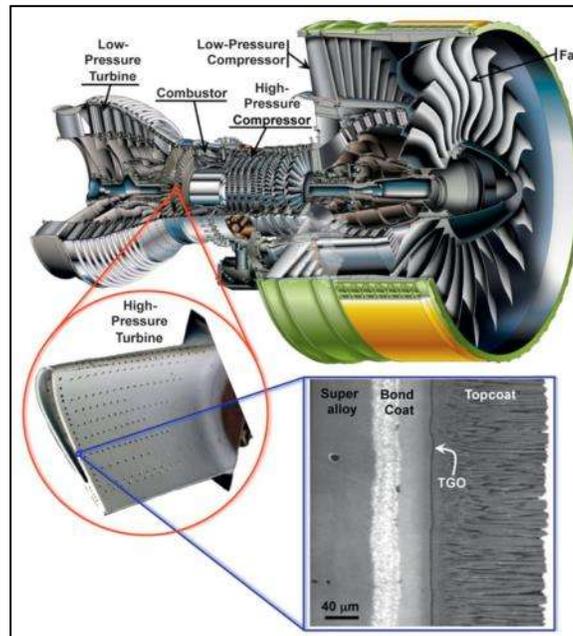
El mejoramiento y confiabilidad de este tipo de materiales depende de las propiedades estructurales y microestructurales obtenidas por diferentes rutas en su síntesis y su procesamiento; muchas interrogantes acerca del comportamiento de estos materiales a escala macro, micro y nano, se mantienen aún sin resolver.

### 2.1.1 Materiales cerámicos y recubrimientos de barrera térmica (TBC)

Una de las aplicaciones de los materiales cerámicos avanzados es en el área de recubrimientos, los cuales juegan un papel importante en aplicaciones aeronáuticas, aeroespaciales y plantas generadoras de energía, debido a la combinación de propiedades térmicas y mecánicas que presentan estos materiales.

Los recubrimientos de barrera térmica (TBC, por sus siglas en inglés “Thermal Barrier Coatings”), son sistemas que consisten de un sustrato, una aleación metálica, una capa superior de un material cerámico refractario y una capa de unión. La capa de unión (Bond coat, BC) protege a los sustratos de la oxidación y los ataques corrosivos y mejora la adherencia entre la capa superior cerámica y el sustrato metálico. La capa superior cerámica (Top coat, TC) compuesta principalmente de óxidos cerámicos, el cual tiene una conductividad térmica más baja que el sustrato metálico, permite tener un gran descenso de temperatura entre la capa superior cerámica y el sustrato metálico aumentando así la vida útil de los componentes y el aumento en la eficiencia de operación [3].

Los componentes básicos de un sistema TBC se muestran en la Figura 2.1, los cuales en conjunto contribuyen al funcionamiento integral de todo el sistema.



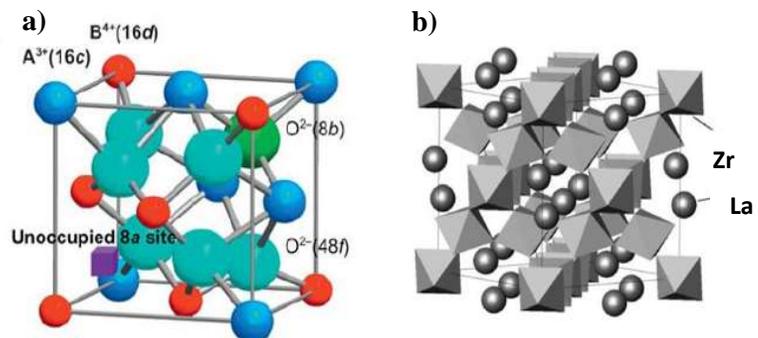
**Figura 2.1** Componentes básicos de un sistema TBC [2].

La selección de materiales cerámicos utilizados para la capa superior cerámica se restringe a algunos requerimientos básicos tales como: *a)* alto punto de fusión, *b)* sin transformación de fase entre la temperatura ambiente y la temperatura de operación, *c)* baja conductividad térmica, *d)* estabilidad química, *e)* buena adherencia al sustrato metálico [4]. El número de materiales que pueden utilizarse como recubrimientos es muy limitado y sólo algunos materiales satisfacen estos requerimientos. En la última década se ha propuesto una gran variedad de materiales para TBC, incluyendo los zirconatos, perovskitas y hexaluminatos. Los zirconatos de tierras raras parecen particularmente prometedores a causa de su estabilidad a alta temperatura, baja conductividad térmica y baja conductividad iónica [4, 5]. Sin embargo, algunas restricciones técnicas se han observado para el zirconato de lantano (LZO) y su aplicación en recubrimientos de barrera térmica: su bajo coeficiente de expansión térmica y su baja tenacidad a la fractura promueven el agrietamiento cuando el sustrato se expande a alta temperatura [6].

## 2.2 Zirconato de lantano

El zirconato de lantano,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZO), es un óxido cerámico que pertenece a la familia de los pirocloros designados mediante la fórmula general  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , donde A es un catión trivalente ( $3+$ ) que generalmente está ocupado por un elemento de tierra rara y se encuentra coordinado con ocho átomos de oxígeno como vecinos más cercanos; entretanto, B un catión tetravalente ( $4+$ ), generalmente es un metal de transición ( $\text{Zr}^{4+}$ ) se encuentra coordinado con seis oxígenos formando octaedros distorsionados, y donde los seis aniones están situados a la misma distancia del catión (Ver Figura 2.2). Así mismo, los iones  $\text{La}^{+3}$  y  $\text{Zr}^{+4}$  pueden ser sustituidos por una gran cantidad de otros elementos con radios iónicos similares, dando la posibilidad de aumentar algunas de sus propiedades [4]. De acuerdo a la literatura [7], la celda unitaria de LZO es cúbica y tiene un grupo espacial  $Fd-3m$ .

**Figura 2.2** a) Celda unitaria de la estructura tipo pirocloro  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ; b) Celda unitaria correspondiente al  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [2].



### 2.2.1 Propiedades

Debido a la constante demanda de motores más eficientes y con una mejor resistencia en ambientes de alta temperatura, se centró la atención en los zirconatos de tierras raras especialmente en el LZO por sus excelentes propiedades térmicas. De acuerdo a Vaßen y col. [3] este material es uno de los más prometedores para aplicaciones a alta temperatura debido a sus propiedades en volumen en comparación con la zirconia estabilizada con itria (7-8YSZ), este material tiene una alta estabilidad térmica de hasta 2000°C, una baja conductividad térmica de 1.56 W/mK y una baja tendencia de sinterización. Sin embargo, un inconveniente es el relativamente bajo coeficiente de expansión térmica de aproximadamente  $9.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  en comparación con YSZ con  $10-11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  y su baja tenacidad a la fractura que conduce a tensiones térmicas mayores debido a que no presenta un mecanismo intrínseco de resistencia al crecimiento de grietas cuando se somete a esfuerzos térmicos o mecánicos.

Las propiedades térmicas y mecánicas más importantes que presenta el LZO se enlistan en la Tabla II.1.

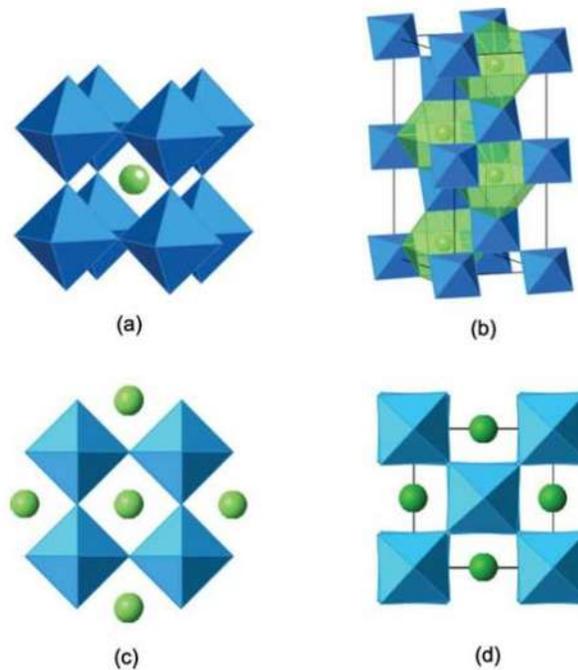
**Tabla II.1** Propiedades térmicas y mecánicas de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [3, 5].

PROPIEDADES TÉRMICAS		PROPIEDADES MECÁNICAS	
<b>Coeficiente de expansión térmica (<math>\alpha</math>)</b>	$9.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (293-1273 K)	<b>Módulo de Young (<math>E</math>)</b>	175GPa (293K)
<b>Conductividad térmica (<math>\lambda</math>)</b>	$1.56 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (1273 K)	<b>Tenacidad a la fractura (<math>K_{IC}</math>)</b>	$1.1 \pm 0.2 \text{ MPa m}^{1/2}$
<b>Difusividad Térmica</b>	$0.54 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (1273 K)	<b>Dureza (Hv)</b>	$9.9 \pm 0.4 \text{ GPa}$
<b>Estabilidad química</b>	Mayor a 2000°C, sin transformación de fase		

### 2.3 Aluminato de lantano

El  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) pertenece a la familia de los óxidos cerámicos con fórmula  $\text{ABO}_3$  y tiene una estructura tipo perovskita distorsionada y es isomorfo con el mineral natural perovskita  $\text{KNbO}_3$ . A temperatura ambiente presenta una estructura cristalina romboedral con un grupo espacial  $R-3c$ ; con el aumento de la temperatura la estructura cristalina más estable es la cúbica con un grupo espacial  $Pm-3m$  [8, 9], esta transición de romboedral a cúbica se debe a la distorsión de la red debido a esfuerzos. A medida que la temperatura aumenta, el ángulo de rotación y la compresión disminuyen, indicativo de una aproximación a la simetría cúbica de una perovskita ideal la cual se lleva a cabo en un rango de temperatura de 400-500°C. Además la fase cúbica del grupo espacial  $3m$  pertenece al grupo de materiales que presentan propiedades ferroelásticas [10].

La estructura romboedral se caracteriza por la rotación de octaedros de oxígeno alrededor de un triple eje y la compresión de estos octaedros paralelos al mismo eje. La Figura 2.3 muestra las estructuras cristalinas de  $\text{LaAlO}_3$  donde se observan los octaedros de oxígeno (azul) que rodean al ión central  $\text{La}^{+3}$  (verde) [11].



**Figura 2.3** a) Estructura cúbica de  $\text{LaAlO}_3$   $Pm-3m$ , b) Estructura romboédrica  $\text{LaAlO}_3$   $R-3c$ , c) Vista superior de la estructura cúbica  $\text{LaAlO}_3$ , d) Rotación de la octaedros de oxígeno a lo largo de la dirección (111) de  $\text{LaAlO}_3$  con estructura romboedral [11].

### 2.3.1 Propiedades

En los últimos años el  $\text{LaAlO}_3$  ha ganado gran importancia en una amplia variedad de aplicaciones debido a sus propiedades. Estas propiedades pueden ser aprovechadas en diversas áreas tales como la fabricación de capacitores de alta frecuencia, sustrato para superconductores, en el área de catálisis además de ser un material huésped de tierras raras para mejorar propiedades termoluminiscentes [12] y como pigmento cerámico, etc. Las propiedades térmicas y mecánicas reportadas para el aluminato de lantano se presentan en la Tabla II.2.

Por otra parte, sus propiedades mecánicas han sido poco estudiadas, por lo que se ha convertido en un tema importante para la investigación sobre todo en su aplicación para aumentar la tenacidad a la fractura de algunos materiales dieléctricos. Aunque las propiedades mecánicas no son los requisitos principales para la fabricación de materiales dieléctricos, si puede reducir de manera eficiente los defectos de procesamiento debido a fracturas y esto permitirá diseñar dispositivos con un mayor rendimiento [13].

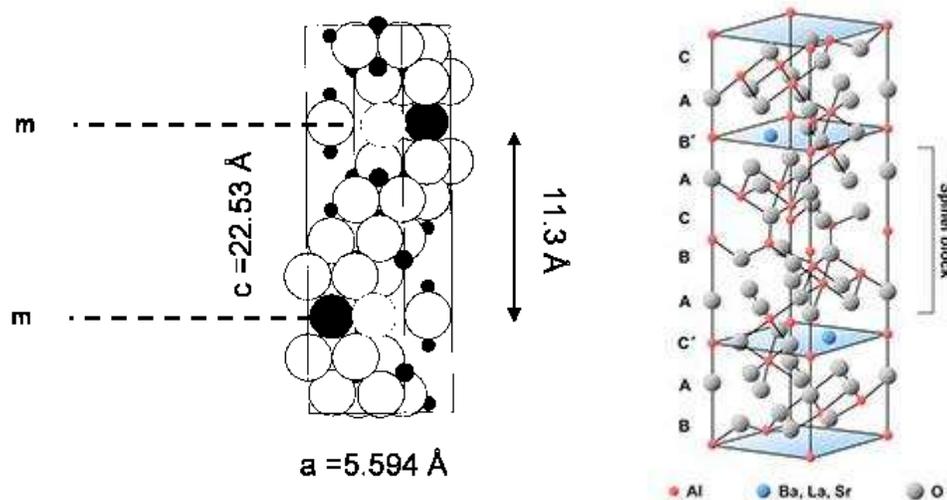
**Tabla II.2** Propiedades térmicas y mecánicas de Aluminato de lantano [13].

PROPIEDADES TÉRMICAS		PROPIEDADES MECÁNICAS	
<b>Coefficiente de expansión térmica (<math>\alpha</math>)</b>	9.5-10.7x10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> (293-1273 K)	<b>Módulo de Young (E)</b>	181±31GPa (1873K)
<b>Conductividad térmica (<math>\lambda</math>)</b>	0.8-2.6W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> (1273 K)	<b>Tenacidad a la fractura (<math>K_{IC}</math>)</b>	3.2±0.1MPam <sup>1/2</sup> (1873K)
<b>Difusividad Térmica</b>	0.54x10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> (1273 K)	<b>Dureza (Hv)</b>	11.1±0.1 GPa

### 2.4 Hexaluminato de lantano

Se han reportado dos compuestos que pueden formarse a partir del sistema  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El primero de ellos como ya se sabe es el aluminato de lantano, LAO, el segundo compuesto es el hexaluminato de lantano cuya estequiometría es  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  y abreviado como LHA. Desde el descubrimiento de la fase  $\beta$ -alúmina en el sistema  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se ha generado cierta incertidumbre en la literatura en cuanto a si el LHA tiene una estructura tipo  $\beta$ -alúmina o si tiene

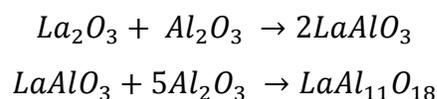
una estructura tipo magnetoplumbita. Las dos estructuras están estrechamente relacionadas; ambas consisten en bloques de espinela en capas, pero difieren en la disposición de cationes y aniones dentro de la espinela. Sin embargo, se ha demostrado mediante refinamiento que el hexaluminato de lantano tiene una estructura tipo magnetoplumbita. La estructura magnetoplumbita del LHA se caracteriza por tener una alta carga de cationes  $\text{La}^{+3}$  localizados en las posiciones de oxígeno permitiendo disminuir eficazmente la difusión de óxidos de lantano. La figura 2.4 muestra la estructura cristalina de LHA.



**Figura 2.4** a) Celda cristalográfica del hexaluminato de lantano, b) Bloques de espinela mostrados en una estructura tipo magnetoplumbita [14].

La formación de aluminatos de tierras raras con estructura tipo magnetoplumbita se produce sólo para los lantánidos La, Ce, Pr, Nd, Pm y Sm, aunque son extremadamente difíciles de obtener sin la formación de  $\text{LaAlO}_3$  como producto secundario. Sin embargo, se pueden obtener estructuras magnetoplumbita puras estabilizando la fase con la incorporación de cationes monovalentes, divalentes o incluso nitrógeno [14].

Ropp y Carroll [15] informaron sobre la cinética de formación en estado sólido de  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  a partir de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ellos encontraron que la reacción se produce en dos etapas:



Primeramente la formación de  $\text{LaAlO}_3$ , como un producto intermedio, la cual se produce rápidamente, seguida por la reacción entre  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para formar  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ . Esta última etapa es muy lenta que requiere alrededor de 94 horas para completar un 99% de conversión a una temperatura de  $1650^\circ\text{C}$  en aire. La etapa limitante en la velocidad se cree es la conversión de  $1/2\text{O}_2$  a  $\text{O}^{2-}$  en el límite de la fase de  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ , asociado con la difusión de  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{La}^{3+}$ , sin embargo, no lograron determinar cuál de estos dos cationes es el responsable de tal difusión.

### 2.4.1 Propiedades

Los compuestos con estructura tipo magnetoplumbita son materiales que se han utilizado ampliamente en tecnología láser, catálisis y magnetismo gracias a propiedades tales como su alto punto de fusión, alta expansión térmica, baja conductividad térmica, una excelente resistencia a la sinterización y estabilidad estructural de hasta  $1800^\circ\text{C}$  [3]. En años recientes, algunas investigaciones han propuesto a este material como candidato a recubrimiento de barrera térmica [14]; así mismo, por su morfología tipo plaqueta puede ser utilizado como fase de refuerzo en algunas matrices cerámicas para aumentar su ductilidad y tenacidad a la fractura [16]. Sin embargo poco se ha publicado acerca de sus propiedades mecánicas.

**Tabla II.3** Propiedades térmicas de Hexaluminato de lantano [17].

PROPIEDADES TÉRMICAS	
Coefficiente de expansión térmica ( $\alpha$ )	$9.5- 10.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (1573K)
Conductividad térmica ( $\lambda$ )	$0.8- 2.6 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Estabilidad química	Superior a $1700^\circ\text{C}$

### 2.5 Métodos de síntesis para materiales cerámicos

Gran parte de las características que poseen los materiales se fundamentan en sus métodos de síntesis y procesamiento donde se requiere un control tanto de la pureza química como del tamaño, la distribución de tamaño y la morfología de las partículas que los conforman. Existe una amplia variedad de métodos o técnicas de síntesis para la preparación de materiales cerámicos. El método empleado en cada caso depende en gran medida de la forma en la cual se obtiene el

producto como polvo (particulado), pieza densificada, película, etc. Los métodos convencionales para la obtención de materiales cerámicos se pueden agrupar principalmente en dos categorías:

- *Fase sólida*

**Síntesis mecanoquímica-** Esta síntesis implica técnicas de molienda de alta energía y se lleva a cabo con frecuencia bajo atmósferas controladas. El método tiene la ventaja de su extrema simplicidad y su uso es esencial para preparar óxidos mixtos. Los principales inconvenientes asociados con este método de síntesis son la incapacidad de producir partículas pequeñas en el rango de tamaño más fino y la tendencia a contaminar los polvos con los medios de molienda utilizados para moler, en particular cuando los ciclos se llevan a cabo durante tiempos prolongados. Además los polvos obtenidos tienen homogeneidad química limitada y baja sinterización [18].

**Ruta de polímero precursor-** En esta síntesis, un material polimérico a base de Si (por ejemplo, polisiloxano, polisilazano o policarbosilano) se utiliza como material de partida. El polímero reticulado se puede transformar en un material cerámico mediante un tratamiento de descomposición térmica controlada (pirólisis).

- *Fase líquida*

**Proceso sol-gel-** El procesamiento sol-gel es el tipo más popular de procesamiento en fase líquida de polvos cerámicos. Las sales inorgánicas o compuestos metal-orgánicos se utilizan para la preparación de un sol. Entonces, por reacciones de hidrólisis y condensación, el sol se convierte en un gel (en un punto llamado de transición sol-gel) que tiene que ser secado, para eliminar la fase líquida superior. Cuando se seca, el gel se contrae y se transforma en la fase deseada. Esta ruta permite la obtención de formas complejas, el control de la homogeneidad de la composición química y la reducción de las temperaturas de procesamiento. Además, mediante el control de los parámetros de gelación y tratamientos térmicos subsiguientes, es posible controlar la microestructura de material.

**Precipitación-** En la técnica de precipitación, la solubilidad de los cationes deseados disueltos en una solución acuosa se obtiene por evaporación del líquido o mediante la adición de un agente precipitante. Por lo tanto, se promueve la precipitación de hidróxidos metálicos. Por un lado, la

modificación del pH y de la temperatura de la solución permite la nucleación y mecanismos de control de crecimiento y en consecuencia, la morfología de las partículas.

### ***2.6 Síntesis por coprecipitación inversa***

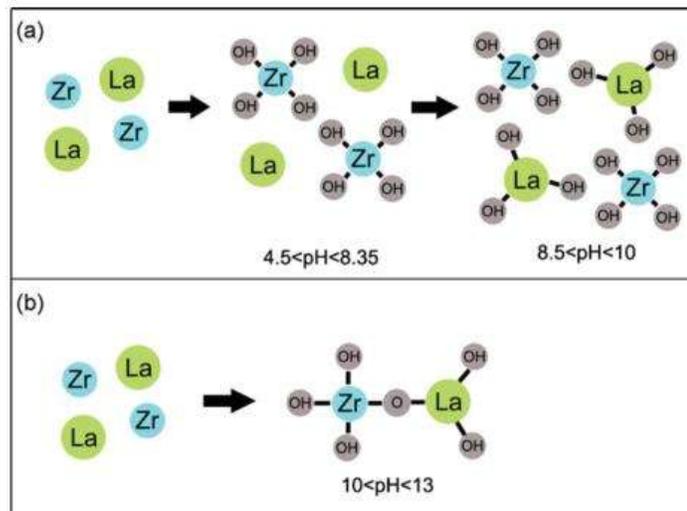
La síntesis por precipitación es uno de los procesos utilizados para la obtención de diversos materiales y consiste de forma general, como ya se mencionó anteriormente en la producción de hidróxidos mediante la reacción entre una disolución precursora de iones y un agente precipitante. Esta precipitación se ve afectada por factores tales como el pH y la habilidad que tienen los iones para combinarse con los grupos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) en solución para formar complejos. Un proceso derivado de la precipitación es la coprecipitación, en el cual se tiene una disolución precursora con todos los iones de interés, permitiendo así que todos los iones precipiten simultáneamente durante la reacción.

En un proceso de coprecipitación típico, varias soluciones pueden estar involucradas, por lo general incluyendo soluciones precursoras que contienen a los iones de interés y un agente precipitante, como el hidróxido de amonio. La adición de hidróxido de amonio a una solución precursora de iones (coprecipitación) o la adición de la última solución a la anterior (coprecipitación inversa) pueden generar diferentes condiciones para las reacciones de hidrólisis de los complejos. El método coprecipitación ocurre en un medio de reacción ácido inicial que posteriormente cambia lentamente a básico, mientras que en la coprecipitación inversa se produce en un entorno de reacción básico constante (Ver figura 2.5). Estos diferentes entornos de reacción pueden afectar los procesos de hidrólisis de los complejos formados durante las reacciones, que resulta en cambios en la morfología, tamaño, fase cristalina e incluso la composición química de los precipitados finales [19, 20].

En comparación con otros métodos, la coprecipitación inversa es una de las técnicas más prometedoras debido a sus materias primas baratas, aparatos comúnmente disponibles y un proceso simple de síntesis con resultados reproducibles [21]. Así mismo, el uso de esta técnica mejora en gran medida la calidad de los polvos obtenidos, ya que la mezcla de elementos deseados se alcanza más fácilmente a temperaturas de reacción bajas comparado con otros

métodos de síntesis, además de que se tiene una mayor dispersión y una menor cantidad de agua estructural en los productos finales [19].

**Figura 2.5** Procesos de síntesis química vía húmeda: a) Coprecipitación, b) Coprecipitación inversa [19].



### 2.7 Secado por pulverización (*Spray drying*)

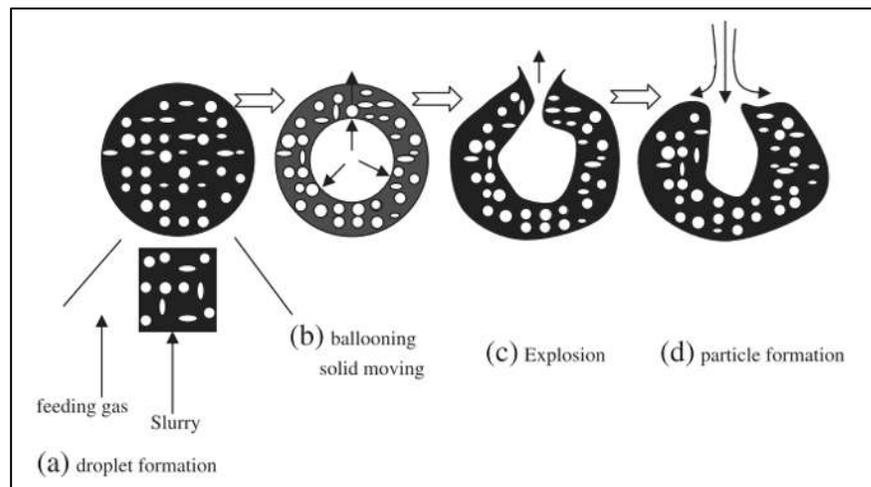
Uno de los procesos para la producción de productos cerámicos es el secado por pulverización o *spray drying*. El secado por pulverización es un proceso por el cual un fluido se transforma en un polvo seco por pulverización en contacto con un medio caliente. Los fluidos de alimentación son normalmente suspensiones base agua, las cuales utilizan el aire como gas de secado o bien, suspensiones con solventes orgánicos (normalmente etanol) utilizando nitrógeno como gas de secado [22]. El control de parámetros tales como temperatura, flujo y presión, entre otros, permitirá producir polvos que cumplan con propiedades en términos del tamaño de partículas, forma y fluidez de una manera muy eficiente.

#### 2.7.1 Características del proceso

El proceso se caracteriza en pulverizar un fluido o suspensión dentro de una cámara sometida a una corriente controlada de aire caliente que actúa como medio calefactor y fluido de transporte. El fluido es atomizado en millones de microgotas mediante una boquilla de pulverización y cuando se encuentra dentro de la cámara con la corriente de aire caliente, se produce la vaporización rápida del solvente del producto, generalmente agua, provocando un enfriamiento

en el centro de cada microgota que seca suavemente transformándose en polvo. El aire caliente se enfría y es expulsado por un tubo de salida. Posteriormente, el polvo seco cae a una tolva por efecto de la gravedad y es enviado a un ciclón para finalmente ser recolectado. Cao y col. [23] han indicado que el proceso de secado por pulverización en una partícula se define mediante las siguientes cuatro etapas:

- Formación de gotas
- Evaporación del solvente
- Explosión de la partícula para liberar agua
- Formación de la partícula seca



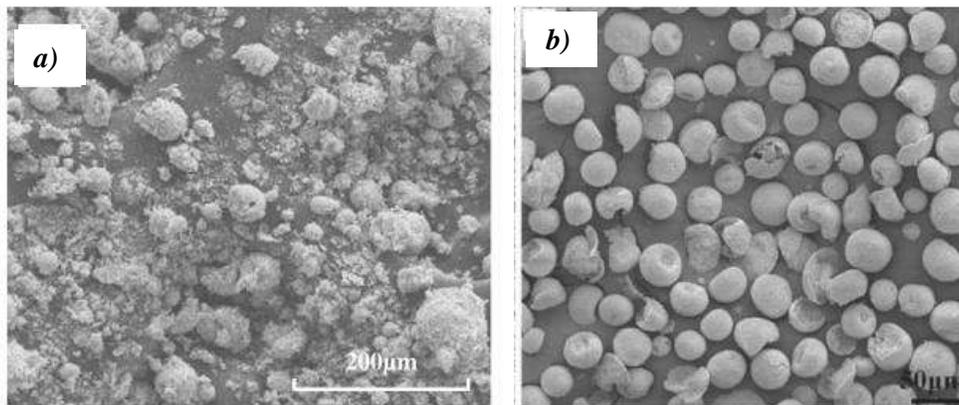
**Figura 2.6** Representación esquemática del secado por pulverización en un aglomerado de partículas [23].

### 2.7.2 Efecto de los parámetros

Generalmente, las características de los polvos secados mediante spray drying se determinan principalmente por cinco factores: tipo de boquilla de atomización, composición y concentración de la suspensión, flujo de alimentación, temperatura de secado y presión de atomización.

El tipo de atomizador determina la energía requerida para formar la nube de microgotas, el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas atomizadas, su trayectoria y velocidad, siendo este uno de los factores principales de los que depende el tamaño final del aglomerado de

partículas secas. El contenido de agua en la suspensión es importante para obtener la suspensión ideal que será alimentada al equipo, debido a que puede afectar el tamaño y la densidad de los polvos producidos. Si el contenido de agua de la suspensión es demasiado alto, el tamaño y la densidad de los polvos tenderán a ser más bajos y viceversa. En este contexto, la viscosidad de la suspensión también afectará la calidad de los polvos obtenidos, debido a que si el contenido de sólidos se incrementa, se producirán partículas no totalmente secas que se adhieren a la pared interior de la cámara de secado. Otro de los factores a considerar en el proceso es la velocidad del flujo de alimentación de la suspensión. En general, el tamaño de partícula de polvo aumentará con el incremento en el flujo de alimentación de suspensión. Por último, las temperaturas de entrada y salida afectarán a la velocidad de evaporación de la suspensión, y finalmente afectar a la densidad de los polvos [22]. La figura 2.7 muestra las diferentes morfologías obtenidas para los polvos cuando se ven afectados los parámetros de secado en este caso cuando se varía el contenido de agua en la suspensión de alimentación.

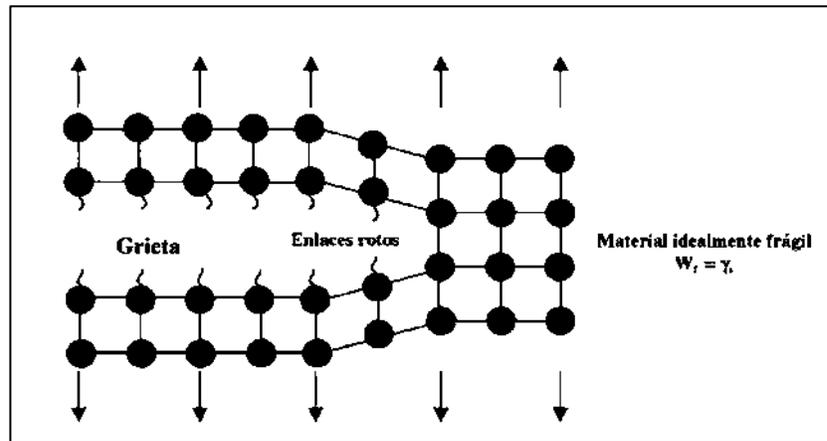


**Figura 2.7** Efecto de la variación del contenido de agua en la suspensión para la obtención de polvos de LZO mediante Spray Drying [22, 46].

### ***2.8 Mecánica de la fractura***

Se puede definir a la fractura como la separación o fragmentación de un cuerpo sólido en dos o más partes bajo la acción de un estado de cargas impartido. Para materiales frágiles, como los cerámicos, el mecanismo más importante a nivel atómico es la ruptura de planos atómicos bajo tensiones normales (Figura 1.10). Debido a que en los materiales cerámicos no hay un

movimiento de dislocaciones, no se crea una zona plastificada en el frente de la grieta como sucede en muchos metales originando la fractura [24].



**Figura 2.8** Tensión de enlace en función de la distancia de separación entre átomos [24].

El nacimiento de la Mecánica de Fractura se debe a un grupo de investigadores del Laboratorio de Investigación Naval de Washington D.C. que estudiaron el problema de la fractura en detalle. El origen del estudio y análisis que luego derivó en la teoría de mecánica de fractura lineal elástica está basado en el trabajo de A. A. Griffith, quien en 1920 fue el primero que introdujo un enfoque científico sobre la fractura en los sólidos.

Griffith estableció la conexión entre la fractura y el tamaño de los defectos en su primer trabajo publicado en 1920, aplicando el análisis de tensiones a un agujero elíptico. Utiliza el Primer Principio de la Termodinámica para formular la teoría de la fractura, basada en el balance simple de energía. La teoría considera que para que se produzca la fractura en un material no sólo interviene la energía potencial de las cargas externas y la energía de deformación elástica, sino también la energía superficial ( $\gamma_s$ ), que es la energía necesaria para la creación de nuevas superficies.

Además, determinó que la propagación de una grieta ocurrirá cuando el cambio de la energía tensional que resulta de un incremento de la grieta es suficiente para superar la energía superficial del material. Esta condición puede ser expresada como:

$$\sigma_c = \frac{2 E \gamma_s}{(\pi a)^{1/2}} \quad (2.1)$$

Donde  $\sigma_c$  es la tensión crítica requerida para la propagación de una fractura frágil,  $E$  es el módulo de Young del material,  $\gamma_s$  es la energía de superficie,  $\pi$  y  $a$  son constantes.

Una modificación a esta expresión relaciona la resistencia del material ( $S$ ), con el tamaño del defecto o grieta ( $c$ ) mediante la siguiente expresión [25]:

$$S = \frac{\gamma_s K_{IC}}{c^{1/2}} \quad (2.2)$$

Donde  $\gamma_s$  es la energía de superficie y  $K_{IC}$  es la tenacidad a la fractura. El término  $K_{IC}$  fue introducido por Irwin en 1946 y describe la facilidad con la cual se propaga una grieta o defecto en un material. Este parámetro es de gran importancia pues cuanto mayor sea su valor, tanto mayor será la tenacidad o sea, la resistencia que un material presenta a la fractura. Asimismo, esta expresión sugiere la necesidad de reducir el tamaño de grano y cualquier defecto de procesamiento en la microestructura final para optimizar la resistencia mecánica del material y conforme aumenta  $K_{IC}$ , la resistencia se vuelve menos dependiente del tamaño del defecto, produciendo con ello un material más tolerante al agrietamiento.

### 2.9 Indentación

El desarrollo de diversas técnicas y metodologías para la medición de la resistencia mecánica de los materiales cerámicos ha tenido grandes avances en los últimos años. La implementación de la técnica de fractura por indentación ha proporcionado una base fundamental para el análisis de la relación fractura-deformación de los materiales cerámicos de una manera simple [26].

El método de fractura por indentación (Indentation Fracture, *IF*) 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 Vicker's, en el cual para realizar la indentación se utiliza un indentador de diamante en forma de pirámide de cuatro caras con un ángulo determinado en el vértice ( $\alpha = 136^\circ$ ), cuando se aplica una carga  $P$ . La dureza por indentación se calcula a partir de la carga de indentación dividida entre el área de contacto de la huella proyectada mediante la siguiente expresión:

$$H_V = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad (2.3)$$

Dónde:

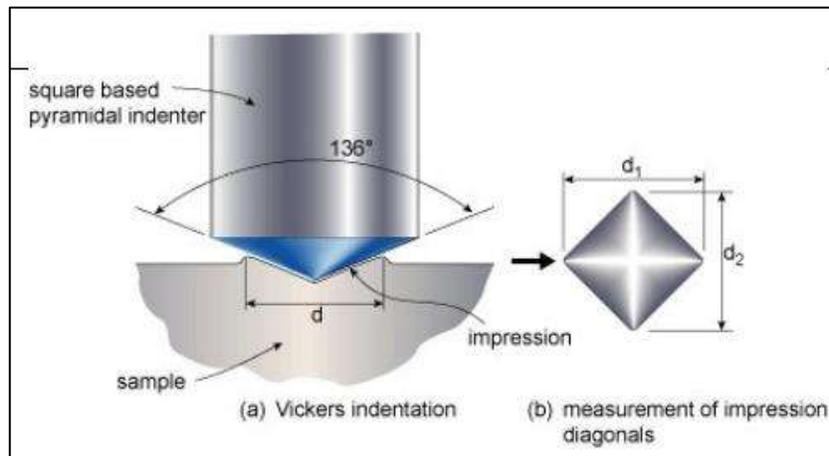
$H_V$  = Dureza Vicker's (N/mm<sup>2</sup>)

$P$  = Carga aplicada (Kg<sub>f</sub>)

$d$  = Longitud de la diagonal medida de punta a punta de la huella de indentación (mm)

Tradicionalmente la dureza Vicker's debe expresarse en MPa. Para ello la expresión anterior se multiplica por el factor de aceleración de la gravedad 9.807N. Así mismo se sabe que N/mm<sup>2</sup> = MPa.

La Figura 1.11 esquematiza el ensayo de dureza Vicker's. El cálculo de la tenacidad a la fractura se realiza mediante fórmulas, algunas de las cuales requieren del conocimiento de los valores del módulo de Young ( $E$ ) y de Poisson ( $\nu$ ) para su uso, además de los resultados del ensayo de dureza.



**Figura 2.9** Ensayo de indentación Vicker's.

### 2.10 Nanoindentación

No obstante, en muchas ocasiones se requieren mediciones donde se requieren cargas pequeñas y que no son posibles llevarlas a cabo con un indente Vicker's. En este sentido, la resistencia del material puede optimizarse a partir de una relación dureza-tenacidad adecuada de sus partículas constituyentes. Sin embargo, en muchas ocasiones no se conoce en detalle las propiedades mecánicas de estas partículas debido, básicamente, a la dificultad experimental que

comporta su análisis. En este sentido, el potencial analítico de la técnica de nanoindentación ofrece la posibilidad de evaluar la dureza, el módulo elástico y la tenacidad de fractura además de otros eventos de partículas de tamaño micrométrico.

Como se mencionó anteriormente, los ensayos de dureza mediante indentación convencionales implican la medición del tamaño de una impresión residual sobre la muestra como una función de la carga del indentador. Esto proporciona una medida de la zona de contacto para una carga dada. Sin embargo, en un ensayo de nanoindentación el tamaño de la impresión residual es a menudo de unas pocas micras y esto hace que sea muy difícil obtener una medida directa usando técnicas ópticas. En las pruebas de nanoindentación, la dureza puede ser calculada sobre el desplazamiento de indentación y la necesidad de medir el tamaño de la impresión de indentación es eliminada. En este caso la profundidad de penetración por debajo de la superficie de la muestra se mide en función de la carga que se aplica al indentador. La geometría conocida del indentador permite que el tamaño de la zona de contacto se determine. El procedimiento también permite obtener el módulo elástico del material que se obtiene a partir de una medición de la "rigidez" del contacto, es decir, la velocidad de cambio de la carga y la profundidad.

En dureza por indentación una cantidad particularmente significativa es la presión de contacto promedio ( $P_m$ ) que se obtiene dividiendo la carga del indentador ( $P$ ) entre el área de contacto proyectada ( $a$ ) mediante [27]:

$$P_m = \frac{P}{\pi a^2} \quad (2.4)$$

Dónde:

$$a^3 = \frac{3PR}{4E_{red}} \quad (2.5)$$

Combinando las ecuaciones 2.4 y 2.5 se obtiene:

$$P_m = \left( \frac{4E_{red}}{3\pi} \right) \frac{a}{R} \quad (2.6)$$

Esta ecuación involucra el radio del círculo de contacto ( $a$ ), que está relacionado a la carga del indentador ( $P$ ), el radio del indentador ( $R$ ) y las propiedades elásticas de los materiales de contacto.  $E_{red}$  relaciona los módulos de Young del indentador y de la muestra mediante la siguiente expresión [27]:

$$\frac{1}{E_{red}} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (2.7)$$

Donde

$E_{red}$  = Módulo de elasticidad reducido (GPa)

$E_s$  = Módulo de elasticidad de la muestra (GPa)

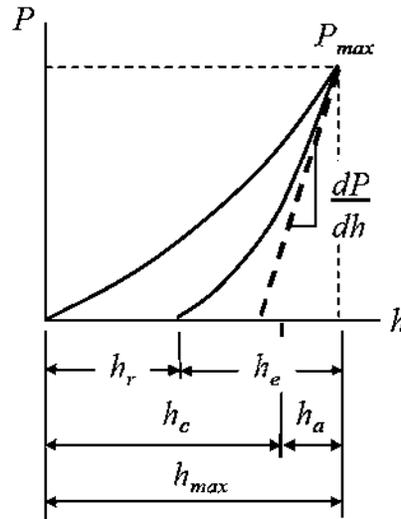
$E_i$  = Módulo de elasticidad del indentador (GPa)

$\nu_s$  = módulo de Poisson de la muestra

$\nu_i$  = Módulo de Poisson del indentador

### 2.10.1 Curvas carga-desplazamiento

El objetivo de la mayoría de las pruebas de nanoindentación es obtener el módulo de elasticidad y la dureza del material a partir de mediciones de la carga del indentador y de la profundidad de penetración. Con la profundidad de penetración y la geometría conocida del indentador se obtiene una medida directa del área de contacto a una carga máxima, de lo cual puede ser estimada la presión de contacto promedio y por lo tanto la dureza. Cuando la carga es removida, el material tiende a recuperar o no, su forma original, dependiendo de la deformación plástica. Sin embargo, existe un grado de recuperación debido a la relajación de la deformación elástica dentro del material y el análisis de esa porción inicial permite estimar el módulo elástico del material. En la Figura 2.12 se muestra la curva de carga-descarga de un experimento de nanoindentación a una carga máxima  $P_{m\acute{a}x}$  y una profundidad por debajo de la superficie libre de la muestra,  $h_{m\acute{a}x}$ . La profundidad del círculo de contacto se representa por  $h_c$  y la pendiente de la curva de elasticidad  $dP/dh$  permiten que se calcule el módulo de elasticidad y dureza se calcula con  $h_r$ , que es la profundidad de la huella residual y  $h_e$  es el desplazamiento asociado con la recuperación elástica durante la etapa de descarga [27].



**Figura 2.10** Curva típica de carga-desplazamiento en un ensayo de nanoindentación [27].

### 2.10.2 Cálculo de dureza y módulo de Young mediante indentación

La presión media de contacto, cuando se determina en condiciones de una zona plástica completamente desarrollada, se define por lo general como dureza por indentación  $H_{IT}$  del material. Esta se calcula a partir de la carga de indentación dividida entre el área de contacto proyectada. El área de contacto está determinada por el valor de  $h_c$  (deformación plástica) que es la distancia del círculo de contacto a la máxima profundidad de penetración, la geometría del indentador y el valor de  $h_c$  se obtienen del análisis de los datos de carga-desplazamiento. Entonces la dureza de indentación  $H_{IT}$  queda definida como:

$$H_{IT} = \frac{P_{max}}{A_p} \quad (2.8)$$

Dónde:  $P_{max}$  es la carga máxima y  $A_p$  es el área de contacto proyectada, y es determinada de la curva carga-desplazamiento; referido como “la función de área” del indentador que relaciona el área proyectada y la distancia de la punta del indentador.

En los materiales cerámicos existe alguna recuperación elástica donde la relación  $E/H$  es alta, entonces bajo esas condiciones, la medida de la presión media de contacto combina las medidas

de las deformaciones elástica y plásticas. Esta medición es llamada “módulo de indentación”,  $E_{IT}$ , o bien módulo de Young del material. El módulo de indentación  $E_{IT}$  es determinado de la pendiente de la curva de descarga a la carga máxima de indentación:

$$E_{IT} = \frac{1 - (v_s)^2}{\frac{1}{E_{red}} - \frac{1 - (v_i)^2}{E_i}}$$

Dónde:

$$E_{red} = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta \sqrt{A_p}} \quad (2.9)$$

$\beta$  es el factor de corrección para la forma del indentador ( $\beta=1.034$ , por Oliver y Pharr) [28], y  $A_p$  es el área de contacto proyectada para un indentador Berkovich dada por:

$$A_p = 4.896 h_c \quad (2.10)$$

### ***2.11 Mecanismos de reforzamiento en materiales cerámicos***

Los materiales cerámicos presentan propiedades de gran interés para diversas aplicaciones estructurales específicamente en los que se aprovecha su alta dureza, estabilidad química y térmica, además de su elevada rigidez. Sin embargo, su gran fragilidad ha limitado considerablemente sus aplicaciones a pesar de que se han desarrollado cerámicos con materiales de refuerzo precisamente para incrementar la tenacidad de los mismos.

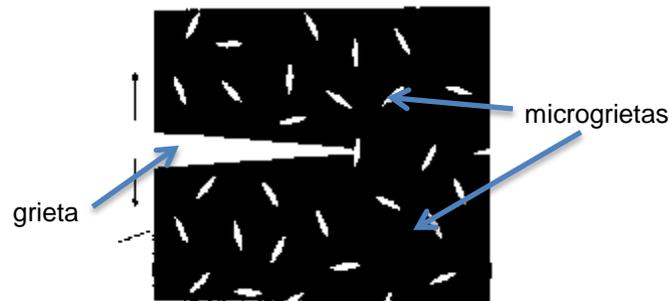
El reforzamiento en cerámicos se puede llevar a cabo mediante dos maneras:

- Reduciendo el tamaño de defectos o grietas iniciales en el material
- Incrementando la resistencia al crecimiento de grietas de un material (disipación de energía)

Para impedir la propagación de grietas en los materiales cerámicos se requiere de una energía adicional y así incrementar la tenacidad a la fractura. Para tal efecto, existen múltiples mecanismos que aumentan la tenacidad a la fractura en estos materiales. Estos mecanismos incluyen principalmente el microagrietamiento, desviación de grietas y la ferroelasticidad [29].

### 2.11.1 Microagrietamiento

El mecanismo de microfisuración o microagrietamiento está relacionado con la relajación de las tensiones residuales presentes en el material, y consiste en el surgimiento de microfisuras alrededor de las partículas transformadas. Las microgrietas se pueden formar durante el proceso de manufactura del material. Éstas son formadas alrededor de la partícula, por diferencias en el coeficiente de expansión térmica de las partículas y la matriz o, por una transformación de fase de la partícula (Figura 2.11). Las microgrietas pueden extenderse en el campo de tensión de la grieta al propagarse, desviando la grieta a propagarse o ramificándola, de tal modo que al disiparse la energía de fractura, aumenta la tenacidad a la fractura. Si las microgrietas no están restringidas en la vecindad de la grieta o a las partículas pero son homogéneamente distribuidas a través del volumen, pueden reducir el módulo de Young global y esto disminuye la tenacidad a la fractura. Para aplicaciones con tensiones controladas, un módulo de Young pequeño causado por microgrietas es ventajoso ya que esto produce materiales muy resistentes al choque térmico [30].

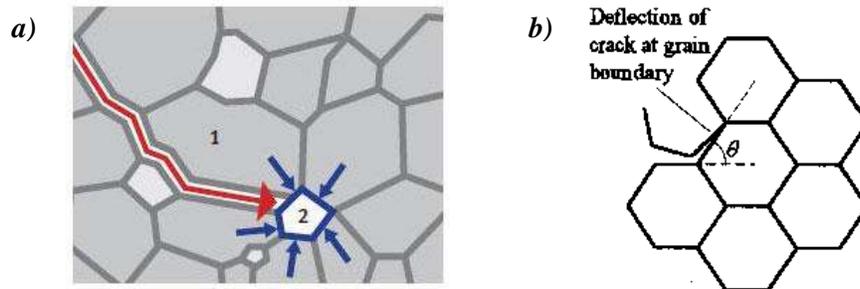


**Figura 2.11** Inclusión de microgrietas adicionales durante la propagación del borde de una grieta.

### 2.11.2 Desviación de grietas

Este es el mecanismo de reforzamiento más simple en policristales. El aumento de la tenacidad se da por el cambio de orientación en dirección de la propagación de la grieta. La desviación de una grieta también puede llevarse a cabo con la adición de partículas a la matriz. Un posible mecanismo de esto es por la diferencia en la interacción del módulo de Young ( $E$ ) de cada fase. Si el módulo de Young de las partículas es mayor que el de la matriz, la matriz es parcialmente descargada en la vecindad de las partículas y se reduce el esfuerzo disponible para propagar la grieta (Figura 2.12a). En cambio, si el módulo de Young de las partículas es menor que el de la

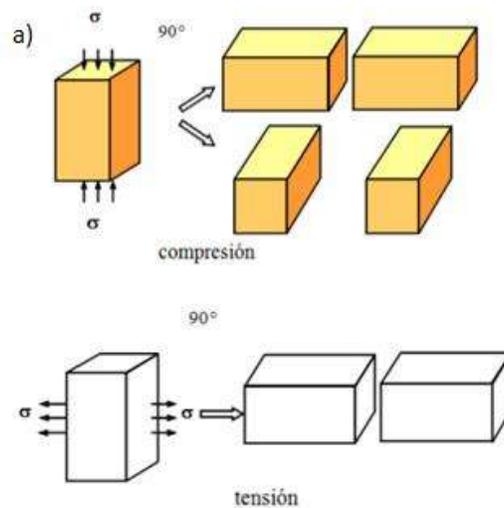
matriz, el esfuerzo es relevado en la vecindad de las partículas y la grieta es atraída por la partícula. Si la grieta no puede penetrar la partícula entonces puede proceder a lo largo de su frontera (Figura 2.12b). Otro mecanismo que causa la desviación de las grietas es el esfuerzo residual causado por las partículas, el cual puede ser el resultado de diferencias en el coeficiente de expansión térmica de las partículas o de las transformaciones de fase con el enfriamiento a partir de la temperatura de sinterización [30].



**Figura 2.12** Desviación de la grieta: a) Inclusión de una segunda fase a la matriz, b) Desviación a lo largo de las fronteras de grano [30].

### 2.11.3 Ferroelasticidad

Cuando se aplica una fuerza externa a un material, se produce la orientación preferencial (dominios ferroelásticos) de algunas celdas en la misma dirección del esfuerzo aplicado absorbiendo parte de la energía generada, pero cuando se deja de aplicar este esfuerzo no todas las celdas vuelven a su estado de mínima energía, quedando varias de ellas alineadas en la dirección del esfuerzo generando así una deformación permanente en el material. Este fenómeno es llamado ferroelasticidad. La figura 2.13 muestra el redireccionamiento ferroelástico de celdas bajo diferentes esfuerzos. La ferroelasticidad también se manifiesta como una deformación sin tener un esfuerzo externo aplicado sobre el material y que puede ser revertida, ésta es la propiedad clave de los materiales ferroelásticos [30].



**Figura 2.13** Redireccionamiento ferroelástico por compresión y tensión en una celda unitaria.

### ***2.12 Antecedentes de los sistemas en estudio***

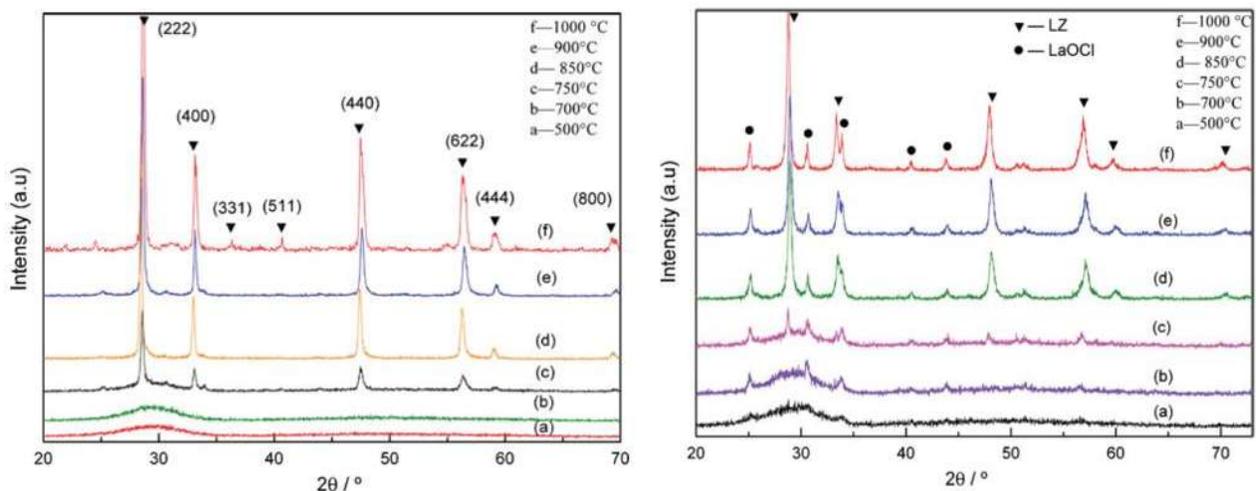
En este apartado se describe de manera general la revisión bibliográfica de los temas más importantes referentes a los materiales compuestos sintetizados en este trabajo como son los métodos de síntesis, secado por pulverización y propiedades mecánicas compuestos. Esta información será de gran importancia para poder presentar y discutir adecuadamente los resultados de los sistemas en estudio.

#### ***2.12.1 Método de coprecipitación inversa***

Chen y colaboradores [19] obtuvieron zirconato de lantano,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , utilizando dos técnicas de síntesis: método de coprecipitación simple y método por coprecipitación inversa, utilizando sales de nitrato de lantano y oxiclорuro de zirconio como precursores de los óxidos e hidróxido de amonio como agente precipitante. En este estudio se encontró que el orden de incorporación de los reactantes influye de manera significativa en la obtención de la fase cristalina que resulta en cambios en la morfología, tamaño, y la composición química de los precipitados finales. Cuando se utiliza la coprecipitación simple, es decir, cuando se gotea el precipitante sobre la solución precursora, el hidróxido de zirconio se forma primero y cuando alcanza un valor de 8.35 y la

mayoría de  $Zr^{+4}$  ha precipitado, se comienzan a formar los hidróxidos de lantano lo que conlleva a tener mezclas de ambos hidróxidos en lugar de un solo coprecipitado. Sin embargo cuando se utiliza la síntesis por coprecipitación inversa, en este caso, la solución ahora es goteada sobre el hidróxido de amonio, el pH ácido promueve que los iones de  $La^{+3}$  y  $Zr^{+4}$  puedan coprecipitar simultáneamente teniendo así la formación de un solo coprecipitado.

La figura 2.14 muestra los resultados de DRX para ambos métodos. Se puede observar que la fase de LZO obtenida mediante coprecipitación inversa se obtiene a una temperatura de  $1000^{\circ}C$  (Figura 2.14a), el cual tiene alta cristalinidad y homogeneidad química, además de que no presenta fases secundarias. En contraste, el patrón de difracción del método de coprecipitación simple (Figura 2.14b) muestra que a la misma temperatura de  $1000^{\circ}C$  se observan dos fases: zirconato de lantano y oxiclورو de lantano, cuya aparición se atribuye principalmente a posibles remanentes de óxido de lantano y cloro en la solución de lavado. Puede apreciarse también que el grado de cristalinidad del zirconato de lantano sintetizado por coprecipitación inversa es mayor que el obtenido por coprecipitación simple.

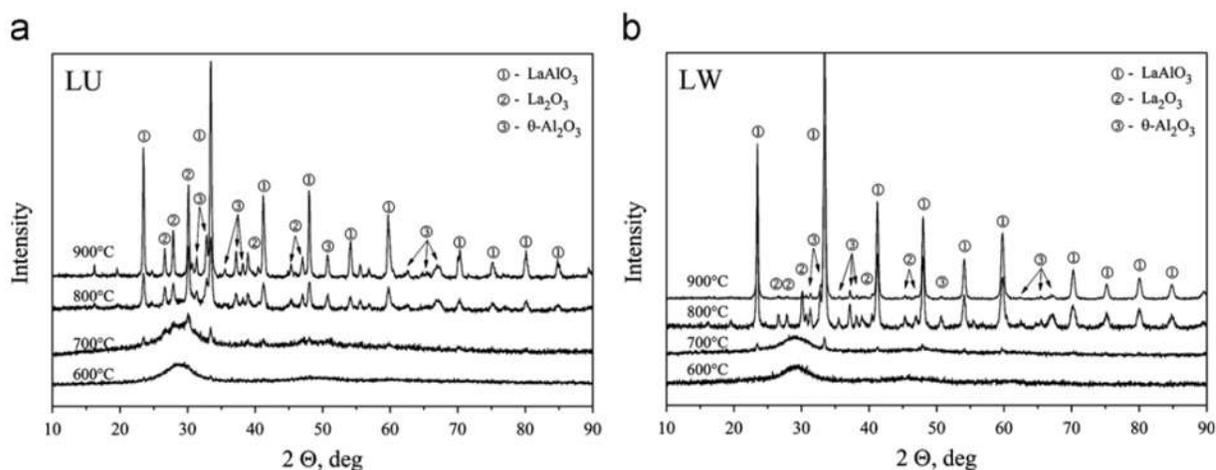


**Figura 2.14** Patrones de DRX para LZO a) Método de coprecipitación inversa; b) Método de coprecipitación simple [19].

Brylewski y col. [20] sintetizaron aluminato de lantano,  $LaAlO_3$  utilizando la técnica de coprecipitación-calcinación a partir de soluciones acuosas de cloruros de aluminio y lantano e hidróxido de amonio como agente precipitante. En este trabajo se manifiesta que la temperatura

de cristalización de  $\text{LaAlO}_3$  depende de la concentración de las soluciones de partida y de la presencia o ausencia de los iones cloruro. Para este estudio, se prepararon soluciones de alta y baja concentración (0.9M y 0.09M, respectivamente), las cuales posteriormente se subdividieron en dos muestras y se designaron como soluciones de alta concentración: lavada (HW) y sin lavar (HU), y, asimismo, dos muestras de soluciones de baja concentración: lavada (LW) y sin lavar (LU). La evolución de los polvos obtenidos después de la etapa de calcinación se estudió mediante las técnicas de DRX y TEM.

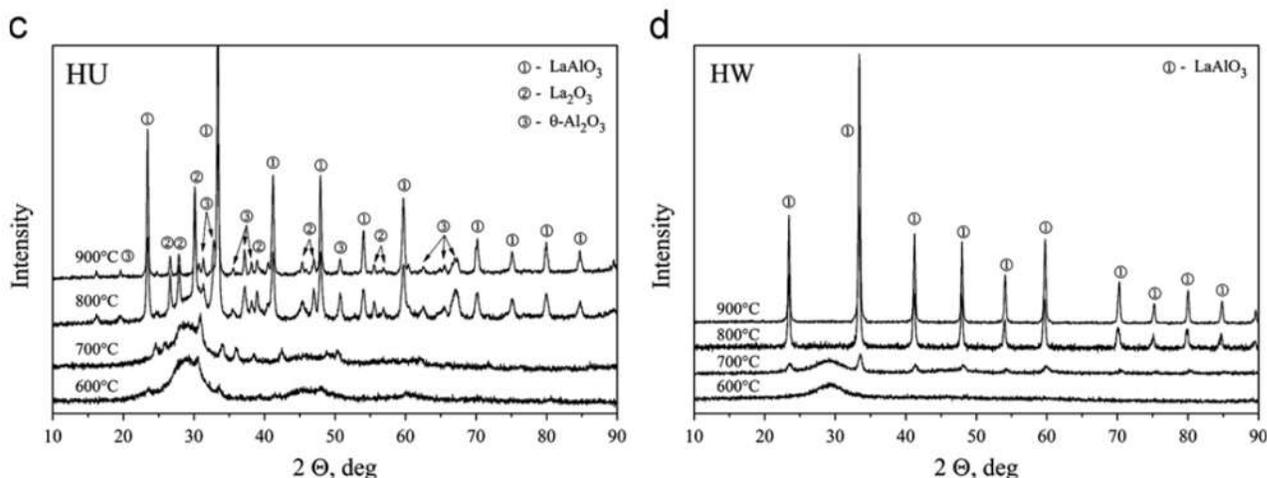
La figura 2.15 muestra los resultados de DRX para todos los polvos obtenidos calcinados en un rango de temperatura de 600-900°C durante 1 hora. Se muestra que la calcinación de los geles precursores sin lavar, obtenidos de las soluciones de baja concentración (LU y HU, respectivamente), conduce a la cristalización simultánea de fases impuras tales como el óxido de lantano,  $\text{La}_2\text{O}_3$  y óxido de aluminio,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Figura 2.15a y 2.15b). La presencia de estas fases ocasiona un aumento en la temperatura de cristalización de  $\text{LaAlO}_3$  (hasta 903°C), y al deterioro de la homogeneidad del gel. Así mismo la fase de LAO se comienza a observar a partir de una temperatura de calcinación de 800°C.



**Figura 2.15** Patrones de DRX para geles de baja concentración a) LU- Gel de baja concentración sin lavar; b) LW - Gel de baja concentración lavado [20].

Por otro lado, la figura 2.16 muestran los patrones de DRX para los polvos obtenidos a partir de los geles de las soluciones de alta concentración. Se muestran que para los polvos obtenidos del gel de alta concentración sin lavar presenta varias fases secundarias. Sin embargo, los polvos

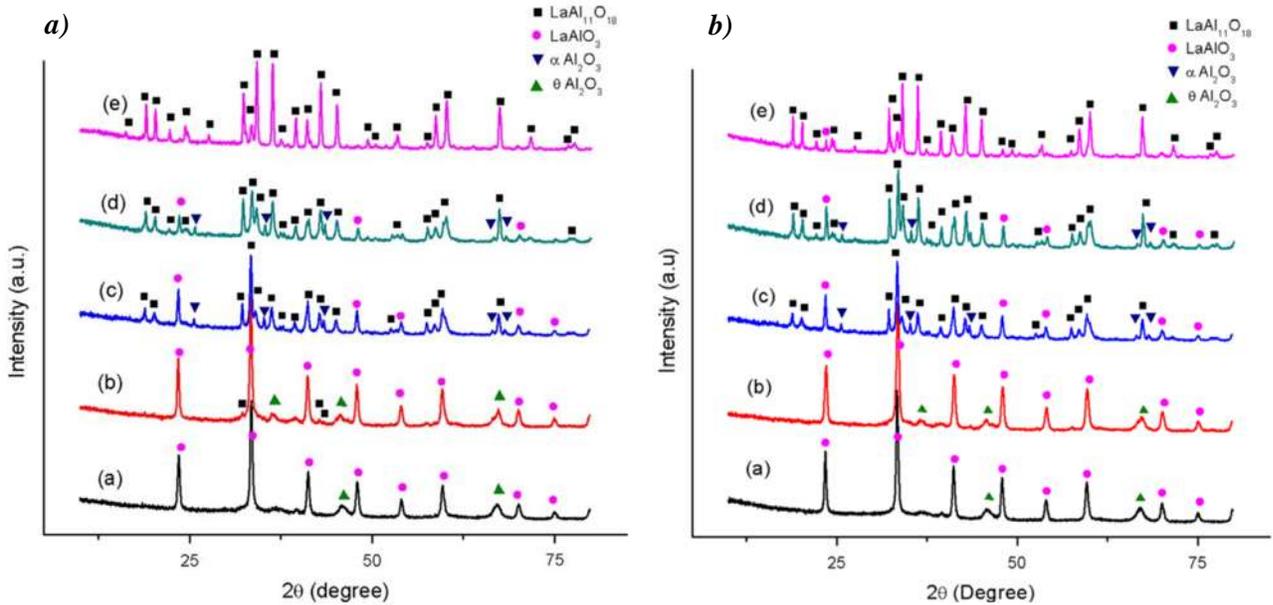
obtenidos del gel lavado muestran alta homogeneidad y se observa la formación de la fase pura de  $\text{LaAlO}_3$  a una temperatura de  $835^\circ\text{C}$ . Estos resultados confirman que la etapa de lavado juega un papel importante en la formación directa de la fase pura de LAO además de reducir significativamente la temperatura de cristalización de  $\text{LaAlO}_3$ , que es inalcanzable utilizando el método clásico de reacción de estado sólido.



**Figura 2.16** Patrones de DRX para geles de alta concentración c) HU- Gel de alta concentración sin lavar; d) HW - Gel de alta concentración lavado [20].

Jana y col. [17] sintetizaron polvos de hexaluminato de lantano, LHA de alta pureza mediante la combinación del procesamiento sol-gel y el sembrado de partículas de hexaluminato de lantano, utilizando boehmita y nitrato de lantano como precursores de óxido de aluminio y lantano, respectivamente. Se prepararon geles de LHA con siembra y sin siembra. Para el caso de los geles con siembra se utilizaron partículas de LHA con 2% en peso, los cuales una vez secos se calcinaron a temperaturas de  $1100^\circ\text{C}$  a  $1600^\circ\text{C}$  durante 2 horas para estudiar la evolución de la fase. Los efectos combinados del proceso sol gel con el método de sembrado de partículas, promovieron la formación de hexaluminato de lantano a temperaturas más bajas que por las rutas convencionales. La fase de LHA se detectó a temperaturas de entre  $1201^\circ\text{C}$  y  $1300^\circ\text{C}$  en geles sembrados y sin siembra, respectivamente. La fase individual de LHA se formó a  $1600^\circ\text{C}$  sin presencia de fases secundarias en el gel sembrado, mientras que en los geles sin siembra la fase de aluminato de lantano sigue presente incluso a  $1600^\circ\text{C}$ . Por lo tanto, la siembra de partículas influye significativamente en la formación de la fase de LHA sin la presencia de fases

secundarias. En la figura 2.17 se muestran los difractogramas obtenidos para polvos de LHA calcinado a diversas temperaturas mostrando el efecto que tiene el sembrado de partículas en la obtención de la fase.

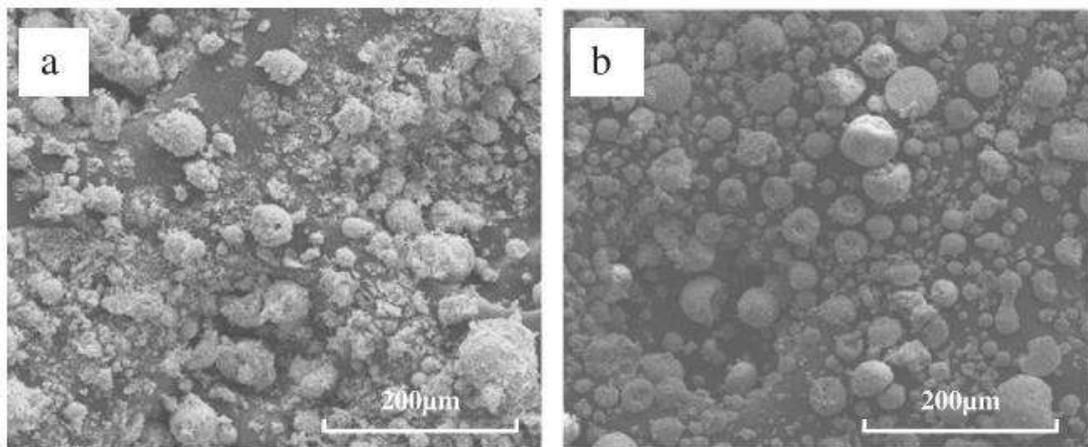


**Figura 2.17** Patrones de DRX para polvos de LHA a diferentes temperaturas durante 2 horas: a) Muestra con sembrado de partículas de LHA al 2% en peso, b) Muestra sin sembrado de partículas de LHA [17].

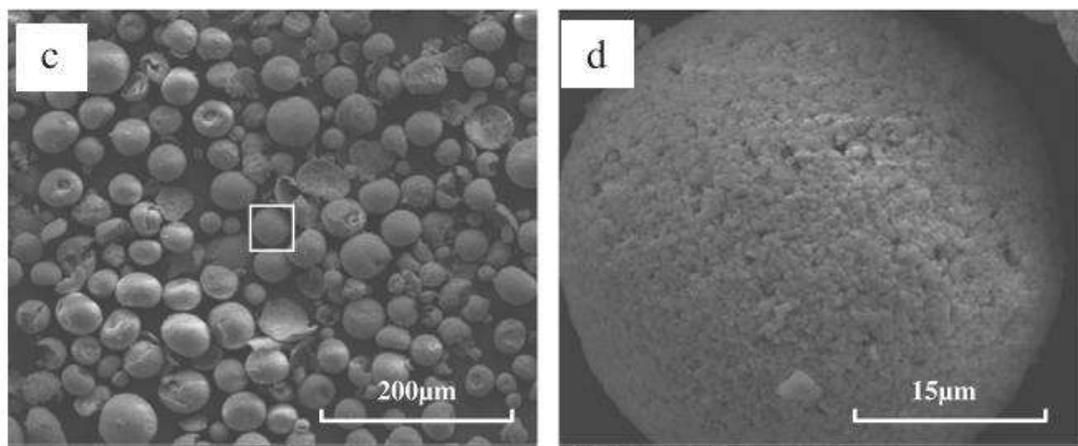
### 2.12.2 Secado por pulverización (Spray drying)

Wang y colaboradores [22] utilizaron el secado por pulverización para la obtención de polvos de zirconato de lantano para su aplicación en recubrimientos mediante pulverización por plasma. En este estudio se analiza, entre otras características, el efecto que tiene el contenido de agua en la producción de polvos por spray drying. Se prepararon diferentes suspensiones de LZO con el 42, 37 y 32% en peso de agua respectivamente. El LZO fue sintetizado mediante molienda mecánica a partir de óxido de lantano y óxido de zirconio. En la figura 2.18 se muestran los aglomerados de partículas obtenidos mediante spray drying con diferentes contenidos de agua. Cuando las suspensiones tienen un contenido de agua de 42 y 37% en peso, los polvos obtenidos (Figura 2.18a y 2.18b) presentan poca esfericidad y baja densidad en la superficie de las partículas. Cuando el contenido de sólidos de la suspensión es demasiado alto, el flujo de la suspensión

disminuirá provocando que se tengan algunas partículas no totalmente secas y que se adhieran a la pared de la cámara de secado. En contraste, si el contenido de sólidos es demasiado bajo, tanto el tamaño de partícula y la densidad del polvo seco serán muy bajos, esto ocasionará que el polvo presente baja fluidez y no será adecuado para su aplicación en pulverización de plasma. Las figuras 2.19c y 2.19d muestran la morfología de los polvos obtenidos cuando el contenido de agua en la suspensión es de 32%. Se observa que tienen una buena esfericidad y una superficie suave. Además se pueden observar algunas partículas con un hueco en su centro, esto es debido a la alta presión interna causada por el proceso de secado y al gran tamaño de poro interior.



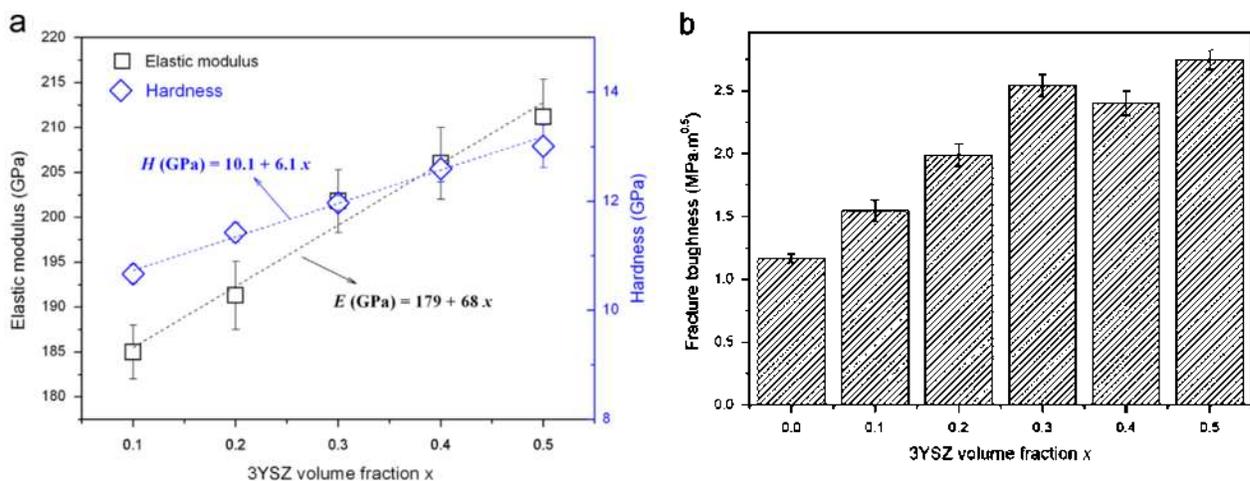
**Figura 2.18** Morfología de polvos de LZO secados mediante spray drying: a) Suspensión al 42 % de agua, b) Suspensión al 37% de agua [22].



**Figura 2.19** Morfología de polvos de LZO secados mediante spray drying: c) Suspensión al 32 % de agua, d) ampliación parcial del aglomerado señalado en el rectángulo de c) [22].

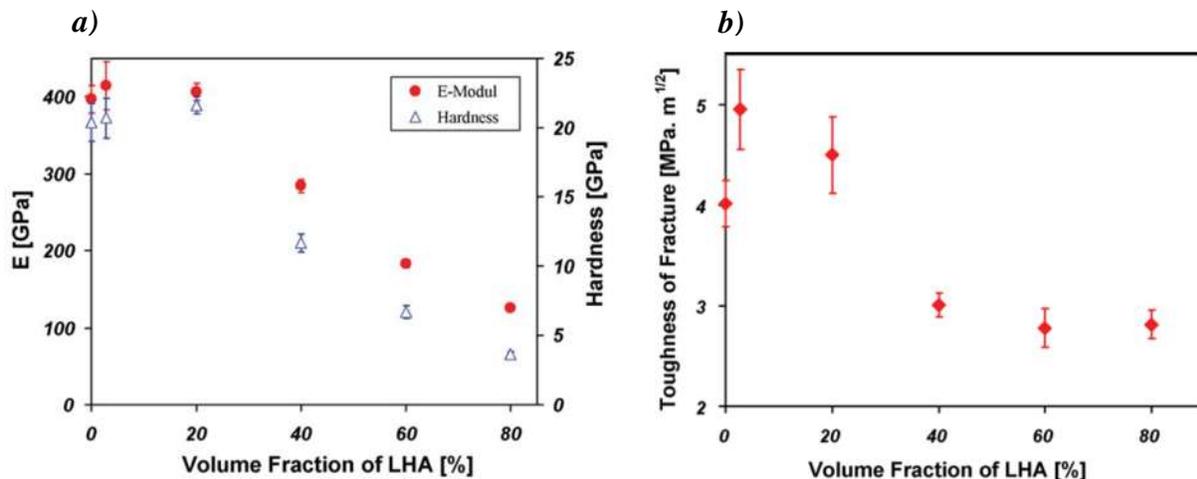
### 2.12.3 Propiedades mecánicas de composites cerámicos

Wang y colaboradores [31] estudiaron el efecto que tiene la adición de policristales tetragonales de zirconia estabilizada con itria (3Y-TZP) sobre las propiedades mecánicas de LZO. Ellos encontraron que la adición de estas partículas dentro de la matriz de LZO mejora en gran medida su baja tenacidad a la fractura. La fase de LZO fue sintetizada mediante coprecipitación y posteriormente se añadieron diferentes composiciones de 3Y-TZP (0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 % mol, respectivamente). Las propiedades mecánicas de estos compuestos fueron evaluadas mediante indentación Vicker's a una carga constante de 50N. La figura 2.20a muestra los resultados del módulo de Young  $E$  y dureza  $H$  obtenidos por indentación. Se observa que para todos los composites estudiados existe un aumento en estas propiedades. Esto se debe principalmente a que la fase de refuerzo 3Y-TZP tiene valores mayores de  $E$  y  $H$ , por lo que la dispersión de esta fase dentro de la matriz tiende a aumentar linealmente estos valores. Por otra parte, la figura 2.20b muestra los resultados de la tenacidad a la fractura  $K_{IC}$  de los composites obtenidos. Dependiendo de la cantidad introducida de 3Y-TZP, se puede mejorar en gran medida la baja tenacidad a la fractura de LZO (alrededor de  $1.2 \text{ MPa m}^{0.5}$ ) en aproximadamente del 32% para 10% mol de 3Y-TZP y de 135% para 50% mol de 3Y-TZP. Los mecanismos de reforzamiento que actúan en el aumento de la tenacidad son principalmente la transformación de fase tetragonal-monoclínica de las partículas de 3Y-TZP y el esfuerzo de compresión residual dentro de la matriz de LZO.



**Figura 2.20** Propiedades mecánicas de composites 3Y-TZP/LZO a) Módulo elástico  $E$  y Dureza  $H$ ; b) Tenacidad a la fractura  $K_{IC}$  [31]

Negahdari y col. [16] evaluaron las propiedades mecánicas de composites de alúmina/hexaluminato de lantano. Se encontró que el hexaluminato de lantano juega un papel importante en la determinación de la microestructura y las propiedades mecánicas de estos composites. Se prepararon composites de alúmina con un contenido de 2.8, 20, 40, 80 y 60% volumen de LHA. En este estudio se utilizaron las técnicas de Indentación para medir la tenacidad a la fractura ( $K_{Ic}$ ) y Nanoindentación para medir módulo de elasticidad ( $E$ ) y dureza ( $H$ ) de cada composite respectivamente. La figura 2.21a muestra los resultados obtenidos para dureza y módulo de elasticidad. Se observa que mediante la adición de 2,8% en vol. de LHA a la matriz de alúmina, el módulo de Young aumenta ligeramente de 400 a 450GPa, este aumento puede atribuirse a un mayor módulo elástico en la región de límite de grano de la matriz de alúmina como resultado del aumento de la resistencia de la unión iónica entre los iones de  $Al^{+3}$  y oxígeno por  $La^{+3}$ . Los resultados de tenacidad a la fractura como función del contenido de LHA se muestran en la figura 2.21b, donde los valores máximos se obtuvieron en los composites que tenían un contenido de 2.8% vol. de LHA ( $\sim 5MPa m^{1/2}$ ), este aumento en la tenacidad de estos composites se atribuye principalmente al mecanismo de reforzamiento mediante la propagación de grietas a lo largo de los granos de la matriz de alúmina y de las partículas de LHA, así como en las interfaces débiles entre la alúmina y el LHA. Sin embargo hay otros posibles mecanismos que se llevan a cabo tales como desviación de grietas (giros e inclinaciones fuera del plano de la grieta alrededor de los granos por la adición de una segunda fase).

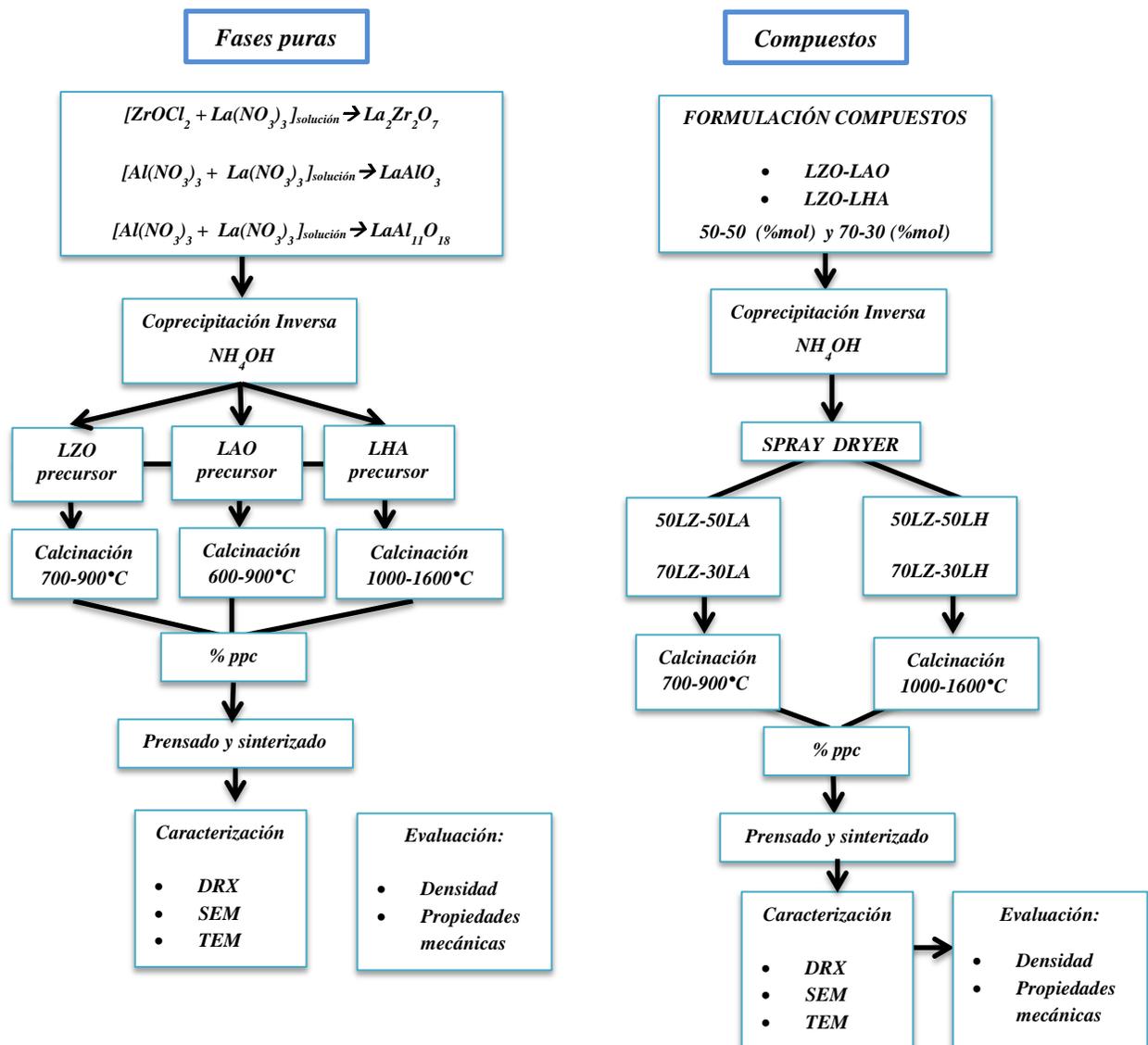


**Figura 2.21** Propiedades mecánicas obtenidas para composites alúmina/hexaluminato de lantano: a) Dureza  $H$  y Módulo de elasticidad  $E$ , b) Tenacidad a la fractura [16].

### CAPÍTULO III

### METODOLOGÍA

En este capítulo se describe la metodología experimental llevada a cabo para la síntesis de zirconato y aluminatos de lantano así como de los compuestos de LZO-LAO y LZO-LHA. La figura 3.1 muestra los diagramas de flujo experimentales, respectivamente.



**Figura 3.1** Diagrama de la metodología experimental para la obtención de fases puras y compuestos de aluminatos y zirconato de lantano.

### ***3.1 Síntesis de fases puras***

Primeramente se presenta la síntesis de zirconato de lantano, aluminato y hexaluminato de lantano como fases precursoras y posteriormente se describe la metodología por la cual se obtuvieron los compositos de LZO-LAO y LZO-LHA respectivamente. La figura 3.2 muestra el equipo utilizado para la síntesis de las fases.

#### ***3.1.1 Síntesis de zirconato de lantano $La_2ZrO_7$ (LZO)***

La obtención de zirconato de lantano se realizó a partir de sales grado reactivo de oxiclورو de zirconio octahidratado,  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (Sigma-Aldrich, 98% pureza), nitrato de lantano hexahidratado,  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (J.T Baker, 99.9%) e hidróxido de amonio  $NH_4OH$  (J.T Baker, 20-30% peso), como agente precipitante. Primeramente se preparó una solución con agua destilada de cada una de las sales a una concentración 0.21 M de acuerdo a la estequiometría correspondiente. Posteriormente, ambas soluciones se mezclaron, manteniéndose en agitación esta solución precursora durante 10 minutos para homogenizarla. A continuación, esta solución se goteó mediante una bomba sobre el hidróxido de amonio el cual tenía el 25% de exceso respecto a la cantidad estequiométrica, inmediatamente se comienza a formar un precipitado blanco y se mantiene bajo agitación constante a un pH de 11-12. Una vez terminada la solución precursora se dejó envejecer la mezcla durante 1 hora; transcurrido este tiempo, se filtró la mezcla con una bomba de vacío formándose un gel, el cual se lavó dos veces con agua desionizada a una temperatura de 60°C. Finalmente este gel fue secado en la estufa entre 90-100°C. El producto seco fue molido en un mortero de alúmina y tamizado en una malla #325 para posteriormente calcinarlo a temperaturas de 700°C hasta 1200°C durante 5 horas con rampa de 3°C/min para observar la evolución de la fase.

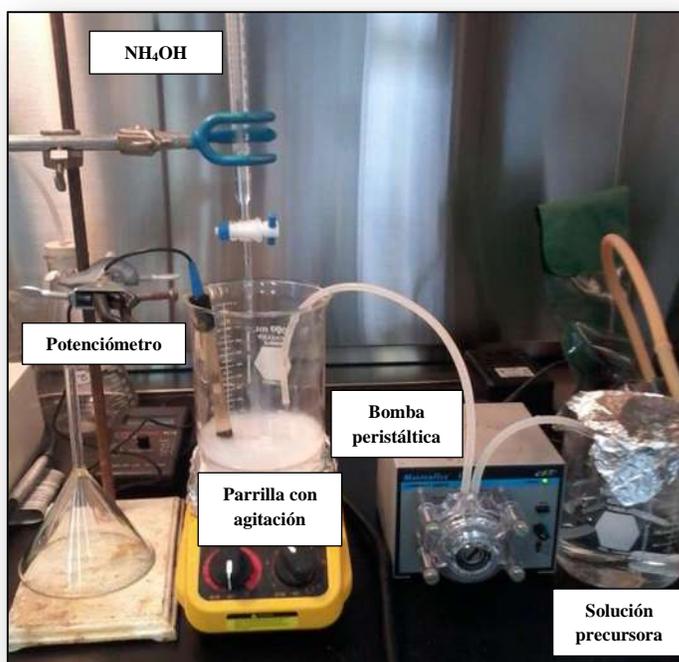
#### ***3.1.2 Síntesis de aluminato de lantano $LaAlO_3$ (LAO)***

La obtención de aluminato de lantano se realizó siguiendo el mismo procedimiento de síntesis que para LZO; en este caso se partió de soluciones de nitrato de aluminio nonahidratado,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (J.T Baker, 98.7% pureza), nitrato de lantano hexahidratado,  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (J.T Baker, 99.99% pureza) e hidróxido de amonio (J.T Baker, 28-30% peso),  $NH_4OH$  como agente precipitante, en las cantidades estequiométricas correspondientes. Una vez obtenidos los

polvos, se calcinaron a temperatura de 700-900°C durante 5 horas con una rampa de calentamiento de 3°C/min para dar seguimiento a la evolución de la fase.

### 3.1.3 Síntesis de hexaluminato de lantano $LaAl_{11}O_{18}$ (LHA)

Para la obtención de hexaluminato de lantano se partió en este caso de soluciones de nitrato de aluminio nonahidratado,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (J.T Baker, 98.7% pureza), nitrato de lantano hexahidratado,  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (J.T Baker, 99.9% pureza) e hidróxido de amonio (J.T Baker, 28-30% peso),  $NH_4OH$  como agente precipitante; siguiendo la estequiometría correspondiente y partiendo del mismo procedimiento que para la obtención de LZO. Los polvos obtenidos se calcinaron a temperaturas de 1000, 1200, 1400 y 1600°C durante 5 horas con una rampa de calentamiento de 3°C/min para observar la evolución de la fase.



**Figura 3.2.** Equipo utilizado para la síntesis de las fases y compositos mediante coprecipitación inversa.

### 3.2 Síntesis de compositos de LZO-LAO y LZO-LHA

#### 3.2.1 Síntesis de compositos $La_2ZrO_7-LaAlO_3$ (LZO-LAO)

La obtención de este sistema se realizó mediante coprecipitación inversa y utilizando el secado por pulverización (*Spray Drying*) como parte del proceso. El secado por pulverización se utilizó con la finalidad de obtener una mejor dispersión de fases de refuerzo (LAO y LHA) dentro de la matriz de LZO.

Primeramente, se obtuvo cada fase individualmente por el método de coprecipitación inversa, siguiendo la metodología anteriormente descrita y de acuerdo a la relación elegida para la obtención de compositos de las fases de interés. Una vez obtenidos los geles correspondientes de cada fase, se mezclaron y redispersaron con agua desionizada bajo agitación constante durante 1 hora. Finalmente la suspensión resultante fue secada y homogenizada en un Spray Dryer marca Yamato Scientific modelo DL410 y los polvos obtenidos fueron calcinados a temperaturas de 700-1000°C para observar la evolución de las fases presentes y posteriormente ser caracterizados. La Tabla III.1 muestra los parámetros de operación en el Spray Dryer DL410 y que fueron considerados como fijos:

**Tabla III.1.** Parámetros de operación para el Spray Dryer DL410.

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Temperatura de entrada ( $T_E$ )	200°C
Temperatura de salida ( $T_S$ )	70°C
Presión de aire de aspersion ( $P_A$ )	0.1 MPa
Flujo de aire de secado ( $A_s$ )	0.45 m <sup>3</sup> /min

En este caso se eligieron 2 composiciones: 70% mol de LZO y 30% mol de LAO, este composito se designó como *70LZ-30LA*; la segunda composición fue de 50% mol de LZO y 50% mol de LAO designado como *50LZ-50LA*, esto con el interés de observar el efecto que tiene este cambio de composición en las propiedades mecánicas.

### 3.2.2 Síntesis de compositos $La_2Zr_2O_7-LaAl_{11}O_{18}$ (LZO-LHA)

El sistema LZO-LHA también fue sintetizado y procesado siguiendo la misma secuencia experimental que para la obtención del sistema LZO-LAO. En este caso también se eligieron dos composiciones: 70% mol de LZO y 30% mol de LHA el cual fue designado como *70LZ-30LH*; el otro con la composición de 50% mol de LZO y 50% mol de LHA designado como *50LZ-50LH*. Los polvos obtenidos se calcinaron hasta una temperatura de 1600°C para obtener las fases correspondientes y finalmente ser caracterizados.

### 3.3 Prensado y sinterizado de polvos

Los polvos de cada una de las fases y los compositos obtenidos fueron prensados uniaxialmente en una prensa hidráulica (Figura 3.4a) utilizando un dado de acero templado de 10 mm de diámetro (Figura 3.4b). El prensado se realizó en frío y se aplicó una presión de compactación de 623 MPa durante 5 minutos. Previo al prensado, se realizó un tratamiento térmico a los polvos el cual consistió en calcinarlos a una temperatura de 300°C durante 1 hora a una velocidad de calentamiento de 3°C/minuto, con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de humedad y agua estructural presente en la muestra.

La sinterización de todas las muestras se realizó a una temperatura de 1600°C en un horno de alta temperatura marca Thermolyne 2804 con tiempo de permanencia de 10 horas y con dos rampas de calentamiento respectivamente: 500°C y 1 hora con una velocidad de 5°C/minuto y 1600°C 10 horas con una velocidad de calentamiento de 3°C/minuto.

### 3.4 Densidad teórica y aparente

La densidad teórica y aparente de todas las muestras se obtuvo mediante el Método de Arquímedes, reportado en la norma ASTM C20-97. La densidad teórica de los compositos se calculó mediante la regla de las mezclas usando la siguiente relación:

$$\rho_{composito} = x_1\rho_1 + x_2\rho_2 \quad (3.1)$$

Dónde:

$x_1$  y  $x_2$  representan las fracciones mol presentes en cada compuesto;  $\rho_1$  y  $\rho_2$  son las densidades teóricas de cada compuesto reportadas en la literatura.

### ***3.5 Técnicas de caracterización***

A continuación se describen las técnicas utilizadas para la caracterización de los polvos y compositos obtenidos. Se realizaron principalmente para conocer las fases presentes y su evolución, además de su morfología y microestructura. Las técnicas utilizadas fueron Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

#### ***3.5.1 Difracción de rayos X (DRX)***

Esta técnica se utilizó para la identificación y evolución de las fases y de los compositos sintetizados después de la etapa de calcinación. Para ello se utilizó un Difractómetro de Rayos X marca Siemens D5000 y un Difractómetro de Rayos X D8 ADVANCE marca Bruker, utilizando en ambos una radiación  $\text{CuK}\alpha$  (1.5406 Å) en un rango de 20°-90° con una velocidad de barrido de 0,02°/min. Cada una de las fases y compositos fue analizada e identificada mediante tarjetas de difracción JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*).

#### ***3.5.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)***

La caracterización morfológica de los polvos precursores, así como de los compositos obtenidos se realizó mediante un Microscopio Electrónico de Transmisión marca Philips TECNAI F20, haciendo uso de técnicas tales como campo claro, campo oscuro y Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM por sus siglas en inglés).

#### ***3.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)***

Esta técnica se utilizó para la caracterización morfológica y microestructural de todos los polvos sintetizados y de los compositos formados, así como para la caracterización mecánica mediante indentación (medidas de las grietas). Para ello se utilizaron los Microscopios Electrónicos de Barrido JEOL modelo JIB-4601F y JEOL 6400, en los cuales se determinó la composición

química por medio de mapeo químico y análisis químico semi-cuantitativo por EDS para la caracterización de las muestras.

### 3.6 Propiedades mecánicas

Para la obtención de las propiedades mecánicas de las fases y de los composites obtenidos se hizo uso de las técnicas de Indentación y Nanoindentación, donde se obtienen datos de dureza ( $Hv$ ), tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) y módulo de Young ( $E$ ).

#### 3.6.1 Indentación

El análisis de microdureza y tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) se realizaron en un Indentador marca NANOVEA Series VM0212 (Figura 3.5a), el cual tiene un indentador de punta de diamante con geometría Vicker's.

La preparación de todas las muestras para estas pruebas tuvo como primer paso el desbastado con lija de carburo de silicio de diferentes tamaños (600, 1000 hasta 2000), seguido de un pulido con pasta de diamante (3, 1.5, 1, 0.5 y 0.1  $\mu\text{m}$ ) y finalmente un pulido con sílice coloidal para obtener una superficie totalmente lisa.

Para el cálculo de dureza Vicker's ( $Hv$ ) y de la tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) se utilizó la técnica de fractura por Indentación,  $IF$ , la cual consiste en relacionar las longitudes de las grietas que crecen de la indentación cuando se aplica una carga ( $P$ ) con la tenacidad del material. Para el cálculo de  $K_{IC}$  se utilizó la ecuación propuesta por Anstis y col. [26], la cual requiere de los valores del módulo de Young ( $E$ ) y del módulo de Poisson ( $\nu$ ) para su utilización. Sin embargo, en este caso, se sugiere utilizar la ecuación 3.4, en la cual si se desconoce el valor de ( $E/H$ ) se utiliza un valor de 25, que es un valor promedio para materiales cerámicos.

$$Hv = \frac{(1.854 \times 10^6)P}{(2a)^2} \quad (3.2)$$

$$K_{IC} = 0.016 \left[ \frac{E}{H} \right]^{0.5} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (3.3)$$

$$K_{IC} = 0.0752 \frac{P}{c^{3/2}} \quad (3.4)$$

Dónde:

$K_{IC}$  = Tenacidad a la fractura ( $\text{MPa m}^{1/2}$ )

$E$  = Módulo de Young (MPa)

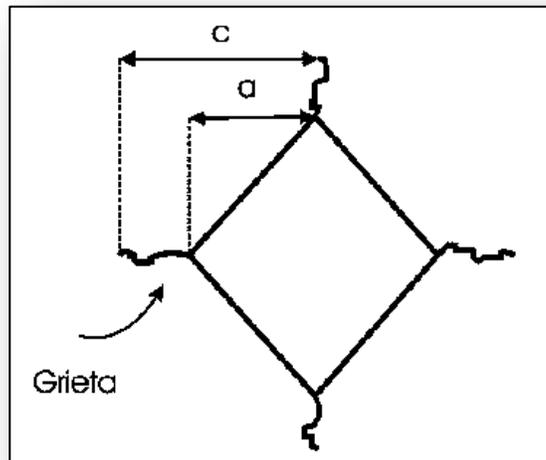
$H_v$  = Dureza Vicker's (GPa)

$P$  = Carga del indentador (N)

$c$  = Longitud media de las grietas obtenidas en la punta de las huellas de indentación Vicker's ( $\mu\text{m}$ )

$a$  = Longitud media de la mitad de la diagonal de la huella de indentación Vicker's ( $\mu\text{m}$ )

La figura 3.5 b muestra la configuración de una huella hecha por un indentador Vicker's, donde se observa la longitud de la grieta denotada como  $c$  y la diagonal de la huella de indentación  $a$ .



**Figura 3.3.** Huella de indentación Vicker's.

Las pruebas se llevaron a cabo realizando 5 indentaciones en cada muestra aplicando una carga de 9.8 N manteniéndola por un tiempo de 15 segundos. El valor de dureza Vicker's ( $H_v$ ) reportado corresponde al promedio de las 5 mediciones realizadas en cada muestra. Los valores de tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) fueron obtenidos partir de las medidas de las diagonales y grietas realizadas por el indentador con una carga de 49 N.

### 3.6.2 Nanoindentación

Las pruebas de dureza y módulo de Young ( $E$ ) se realizaron utilizando un Nanoindentador HYSITRON TI 700 Ubi, el cual tiene una geometría tipo Berkovich. La preparación de las muestras igualmente se realizó con el desbastado de las muestras con lija de carburo de silicio de diferentes tamaños (600, 1000 hasta 2000), seguido de un pulido con pasta de diamante (3, 1.5, 1, 0.5 y 0.1 $\mu\text{m}$ ) para finalmente realizar con un pulido con sílice coloidal para obtener una superficie totalmente lisa.

La dureza de indentación ( $H_{IT}$ ) y módulo de elasticidad reducido ( $E_{red}$ ) se calcularon utilizando el método propuesto por Oliver y Pharr [28]. Además a manera de comparación el módulo de elasticidad reducido ( $E_{red}$ ) se calculó mediante el método de Hertz, en el cual la ecuación aplica para indentadores esféricos o piramidales de cuatro lados (Vickers) o de tres lados (Berkovich) [27].

El método de Oliver y Pharr (Método de descarga de múltiples puntos) usa la pendiente de la porción inicial de la curva de descarga para determinar la profundidad del círculo de contacto y así determinar el modulo combinado o reducido ( $E_{red}$ ) a través de la ecuación:

$$E_r = \frac{1}{2} \frac{dP}{dh} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}} \quad (3.5)$$

Donde:

$A$ = Área de contacto ( $\pi a^2$ ) y  $dP/dh$  es la pendiente al inicio de la curva de descarga. El valor de  $E_{red}$  se obtiene directamente del equipo, ya que este cuenta con el programa del modelo de Oliver y Pharr incluido en el software del equipo.

Para la calibración de la función de área proyectada y el cálculo del radio de la punta del indentador se utilizó un material patrón con propiedades mecánicas conocidas, el cual es este caso fue sílice. El radio de la punta fue calculado con el ajuste de varias curvas de carga-desplazamiento sobre este material asumiendo un contacto de tipo Hertziano entre un indentador esférico y la superficie plana de la muestra por medio de la siguiente ecuación [27]:

$$P = \frac{4}{3} E_{red} R^{1/2} h^{3/2} \quad (3.6)$$

Donde:

$P$  = Carga aplicada ( $\mu\text{N}$ )

$E_{red}$  = Módulo de Young reducido (GPa)

$R$  = Radio de la punta (nm)

$h$  = profundidad de penetración (nm)

La dureza de indentación  $H_{IT}$  o presión de contacto promedio es calculada de la carga de indentación dividida entre el área de contacto proyectada. El área de contacto está determinada por el valor de  $hp$  (deformación plástica) que es la distancia del círculo de contacto a la máxima profundidad de penetración, la geometría del indentador y el valor de  $hp$  se obtiene de los datos de carga-desplazamiento obtenidos directamente del equipo:

$$H_{IT} = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A_p} \quad (3.7)$$

Dónde:

$P_{m\acute{a}x}$  = Carga máxima aplicada por el indentador

$A_p$  = Área de contacto proyectada, determinada de la curva carga-desplazamiento; la cual es referida como “la función de área” del indentador que relaciona el área proyectada y la distancia de la punta del indentador.

Finalmente el valor del módulo de elasticidad ( $E_s$ ) de la muestra se obtendrá mediante las relaciones de Poisson de cada una de las fases y de los compuestos sintetizados y de acuerdo a las condiciones elásticas del indentador utilizando la siguiente relación:

$$E_s = \frac{1-(\nu_s)^2}{\frac{1}{E_{red}} - \frac{1-(\nu_i)^2}{E_i}} \quad (3.8)$$

Donde:

$E_{red}$  = Módulo de elasticidad reducido (GPa)

$E_s$  = Módulo de elasticidad de la muestra (GPa)

$E_i$  = Módulo de elasticidad del indentador (GPa)

$\nu_s$  = módulo de Poisson de la muestra

$\nu_i$  = Módulo de Poisson del indentador

En este caso las constantes elásticas del indentador de diamante con geometría Berkovich son de  $E_i = 1141 \text{ GPa}$  y  $\nu_i = 0.07$  [32] para el módulo de elasticidad y módulo de Poisson respectivamente.

El análisis de las propiedades mecánicas del material se realizó transformando las curvas de carga-descarga a curvas de “esfuerzo-deformación”. La carga de indentación se convierte a la presión de contacto promedio. Estas curvas ayudan a determinar el tipo de comportamiento mecánico de los efectos del material compuesto o la respuesta ferroelástica si es que la hubiere.

Estos análisis se realizaron haciendo una matriz de 4 x 4 con una carga de 4000 $\mu$ N, en todas las muestras.

---

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados del desarrollo experimental presentado anteriormente. Primeramente, se presentan los resultados de la evolución de las fases puras y de los sistemas LZO-LAO y LZO-LHA sintetizados mediante coprecipitación inversa obtenidos por Difracción de rayos X. Posteriormente, se presentan los análisis morfológicos y microestructurales de los polvos sintetizados y los compositos procesados obtenidos por Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión. Por último, el análisis mediante Indentación y Nanoindentación muestra los resultados de las propiedades mecánicas de las fases y los compositos obtenidos.

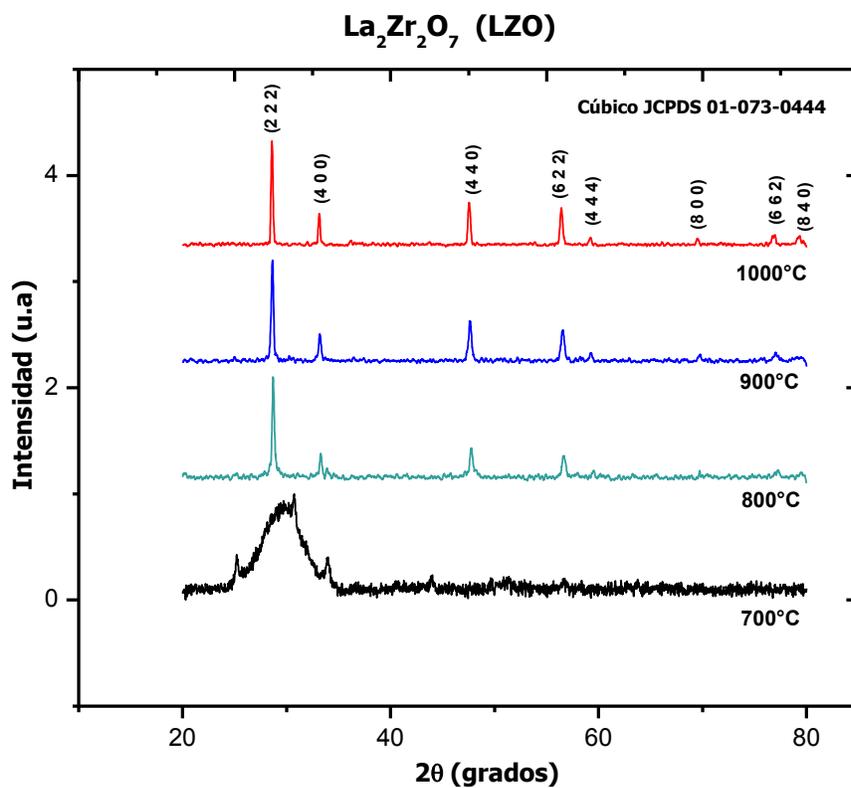
#### *4.1 Caracterización por Difracción de Rayos X*

Las figuras 4.1-4.10 muestran los resultados de DRX para zirconato de lantano (LZO), aluminato de lantano (LAO) y hexaluminato de lantano (LHA) y compositos de estas fases.

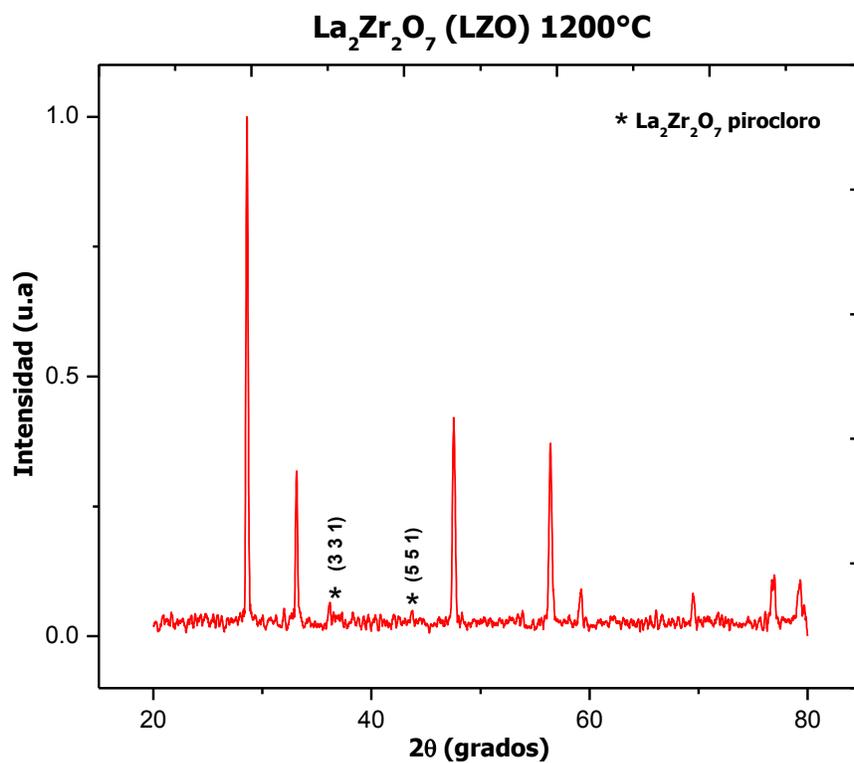
##### *4.1.1 Zirconato de lantano, (LZO)*

En la Figura 4.1 se muestran los difractogramas obtenidos de los polvos precursores del zirconato de lantano (LZO) calcinados a 700, 800, 900 y 1000°C durante 5 horas respectivamente. Se puede observar que a 700°C la muestra aún se encuentra en estado amorfo. Sin embargo a partir de 800°C comienzan a definirse los picos característicos de esta fase. Incrementando la temperatura hasta 1000°C, se observa por completo la fase de LZO, cuyos picos indexados corresponden a una estructura cúbica tipo pirocloro a la que pertenece este compuesto. De acuerdo con la tarjeta JCPDS 01-073-0444 se comprobó que en efecto la fase de LZO ya está formada a esta temperatura.

Así mismo, el aumento de la temperatura a 1200°C (Figura 4.2), muestra la aparición de dos pequeños picos en las posiciones  $2\theta = 36.20^\circ$  y  $2\theta = 43.69^\circ$ . Estos picos, de acuerdo a Chen y col. [19], indican la presencia de la fase pirocloro a la que pertenece el LZO.



**Figura 4.1.** Espectro DRX para polvos precursores de La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (LZO) calcinado a diferentes temperaturas durante 5 horas.



**Figura 4.2** Espectro DRX para La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (LZO) calcinado a 1200°C durante 5 horas mostrando los picos que confirman la presencia de la fase pirocloro.

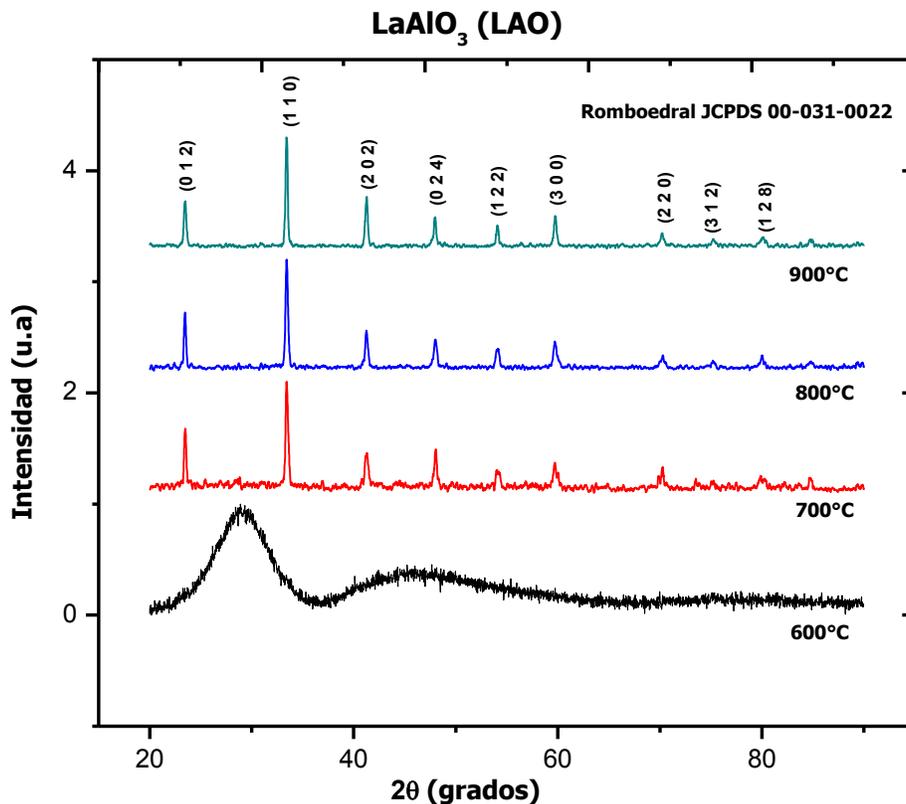
#### 4.1.2 Aluminato de lantano, (LAO)

La figura 4.3 muestra los espectros de difracción obtenidos para aluminato de lantano a temperaturas de 700, 800 y 900°C y 5 horas de calcinación. A una temperatura de 700°C se muestra que los picos característicos de esta fase ya se observan definidos, sin embargo a esta temperatura aún se presenta cierta amorficidad, posiblemente debido al tamaño pequeño de cristalita. Con el incremento de la temperatura a 800 y 900°C puede observarse que los picos se vuelven más definidos indicando una mayor cristalinidad, estos picos fueron indizados de acuerdo a la tarjeta JCPDS 00-031-0022 que pertenece  $\text{LaAlO}_3$  con estructura romboedral y un grupo espacial  $R-3m$ . La temperatura de obtención de LAO es más baja comparada con la obtenida por Kuo y col. [33] donde la fase de LAO se forma a una temperatura de 1010°C usando también el método de coprecipitación.

De acuerdo con esto, la cristalización completa de  $\text{LaAlO}_3$  se encuentra entre 700-900°C, considerando que el inicio de la cristalización de la fase es a 700°C, estas temperaturas se consideran bajas en comparación con la reacción en estado sólido reportada por Schneider y col. [34], donde obtienen la fase en un intervalo de temperatura de 1500-1700°C.

Por otra parte, Brylewsky y col. [20] afirman que la temperatura de cristalización de LAO depende de la concentración de las soluciones de partida y de la presencia o ausencia de iones amonio. Ellos obtuvieron LAO a partir de una solución 0.9M a 900°C durante 2 horas de calcinación. Sin embargo, de acuerdo con los resultados obtenidos, la fase de LAO se obtiene en su fase pura partiendo de una solución con una concentración de 0.21M, con lo cual podemos concluir que en este caso, la concentración de la solución no es necesariamente un factor importante para la obtención de la fase de LAO.

Por otra parte, recordemos que el LAO es una perovskita pseudocúbica que presenta dos tipos de estructura cristalina, una de ellas presenta estructura romboedral estable a 300K (27°C) y la segunda tiene una estructura cúbica estable a temperaturas por arriba de 800K (527°C) [8, 9]. De acuerdo a los resultados obtenidos en las tres temperaturas de calcinación sólo se tiene la fase romboedral de LAO sin la presencia de una fase cúbica.

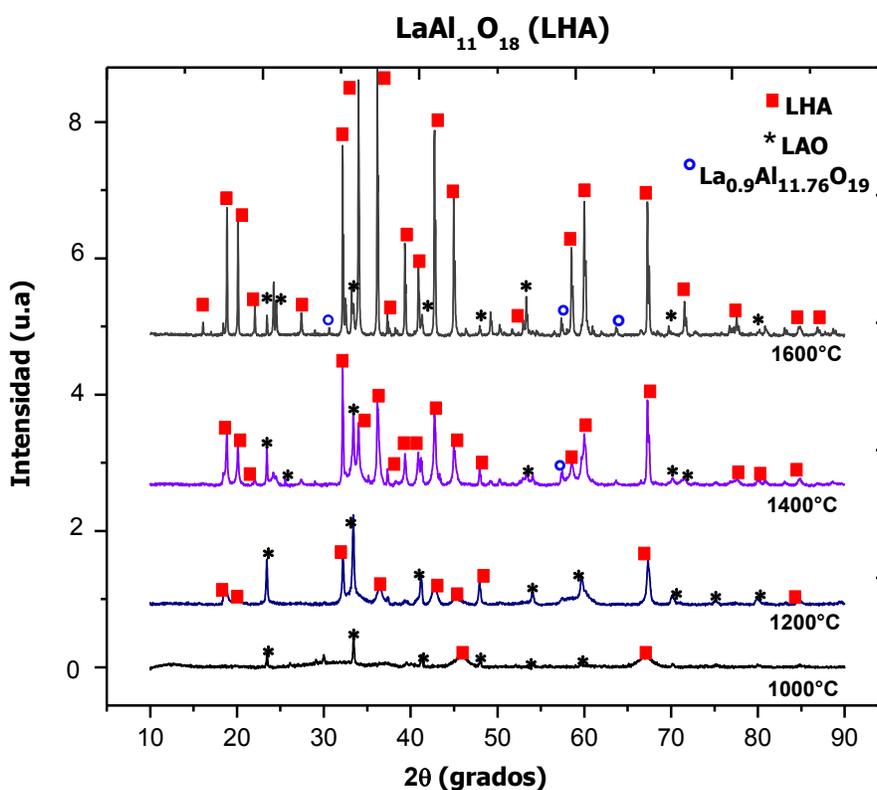


**Figura 4.3** Espectro DRX para una muestra  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) calcinada a diferentes temperaturas durante 5 horas.

#### 4.1.3 Hexaluminato de lantano, (LHA)

Los patrones de DRX para el  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  (LHA) calcinado a 1000, 1200, 1400 y 1600°C durante 5 horas se presentan en las figuras 4.4-4.6. En la figura 4.4 se observa que los polvos calcinados a temperaturas entre 1000°C y 1200°C muestran una serie de picos que corresponden a dos tipos de fases: la fase de LAO identificada mediante la tarjeta JCPDS 00-031-0022 la cual es la más predominante y la segunda que corresponde a los indicios de la formación de la fase de LHA identificada mediante la tarjeta JCPDS 00-033-0699. Cuando se incrementa la temperatura hasta 1400°C se puede observar que la fase correspondiente a LHA se hace cada vez más evidente y en contraste la fase LAO comienza a disminuir, esto es clara evidencia de la evolución estequiométrica de esta fase para originar LHA. Además a esta temperatura se encontró otra fase no estequiométrica que fue identificada como  $\text{La}_{0.9}\text{Al}_{11.76}\text{O}_{19}$  mediante la tarjeta JCPDS 00-034-0468, la cual es una fase muy cercana en estequiometría al LHA y que tiene una estructura romboedral. Al aumentar la temperatura a 1600°C puede observarse que los picos

correspondientes a la fase de LHA incrementan en intensidad, sin embargo aún se mantiene la presencia de las fases de  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{La}_{0.9}\text{Al}_{11.76}\text{O}_{19}$  cuyos picos tienen menor intensidad. Resultados similares fueron obtenidos por Cinibulk [35], donde obtiene como fases secundarias aluminato de lantano y alfa-alúmina y solo el 85% de formación de  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  después de la calcinación de un gel de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  a una temperatura de  $1450^\circ\text{C}$  durante 2 h.



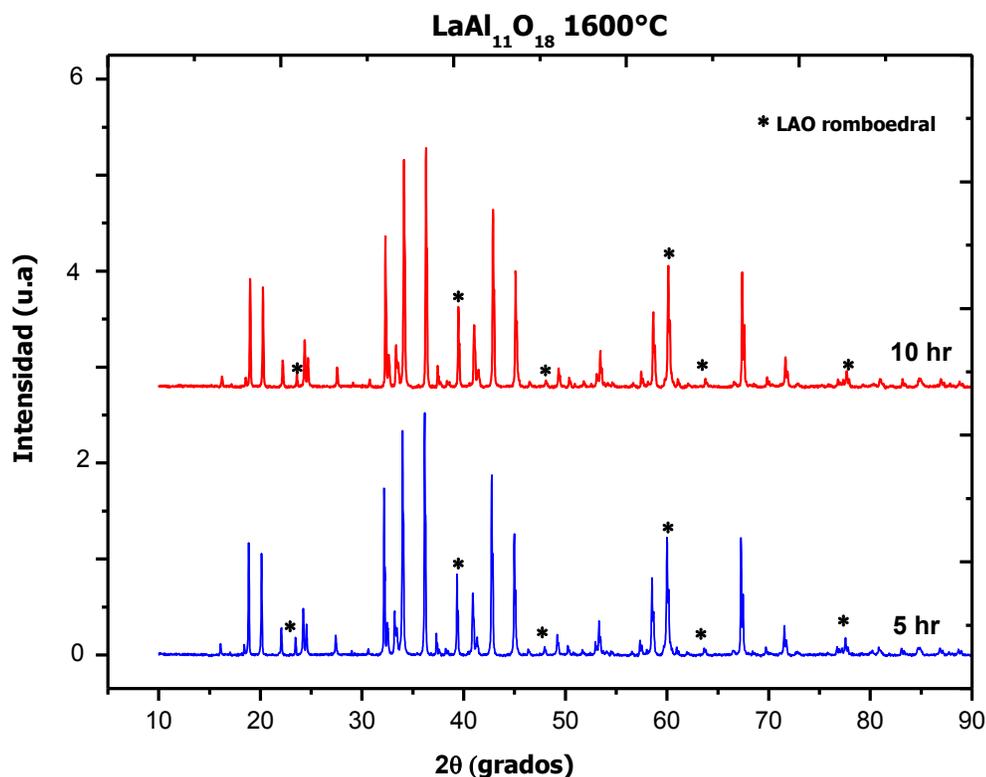
**Figura 4.4.** Espectro DRX para polvos de  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  (LHA) calcinados a distintas temperaturas durante 5 horas.

Como se señaló anteriormente, Ropp y Carroll [15] afirmaron que la cinética de formación de LHA, es un proceso lento que necesita temperaturas por encima de  $1600^\circ\text{C}$  y 90 horas de permanencia para obtener una fase pura. En base a lo anterior, y con la finalidad de determinar si con la prolongación en el tiempo de calcinación la fase de LAO evolucionaba a LHA, se calcinó una muestra de LHA a  $1600^\circ\text{C}$  durante 10 horas. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.5. Se puede observar que cuando se aumenta el tiempo de calcinación no se observa cambio aparente en las intensidades de los picos correspondientes a LAO, concluyendo así que la

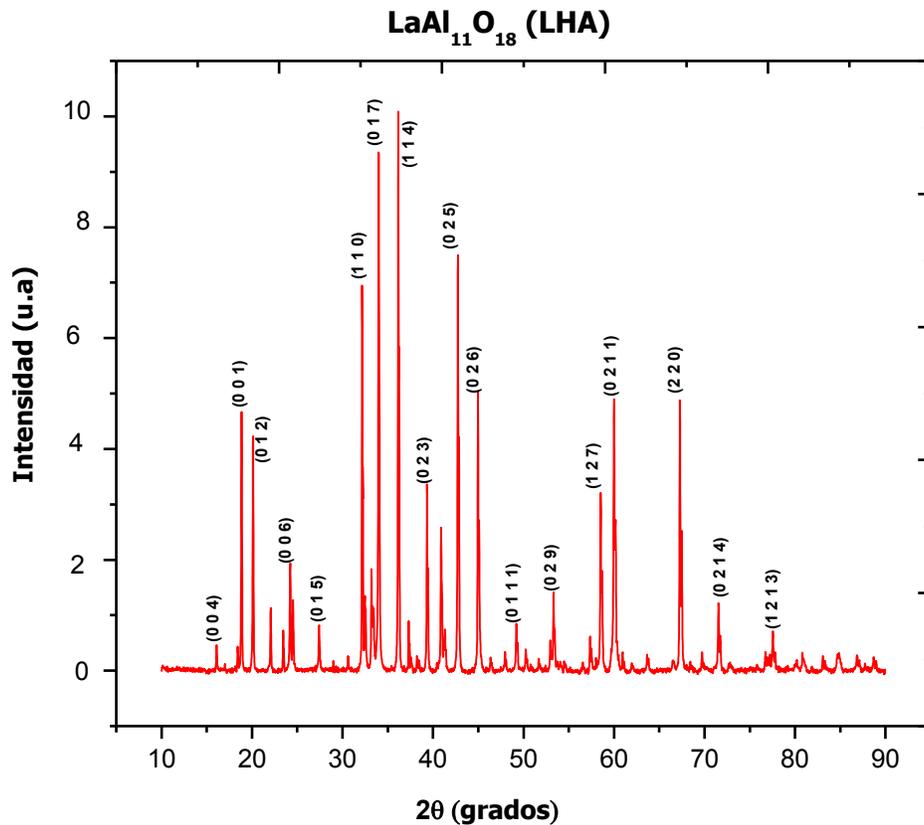
estructura cristalina de la fase de LAO en este caso no se ve afectada con el aumento en el tiempo de calcinación permaneciendo estable.

Solano y col. [36], reportaron la obtención de una fase completa de LHA donde la relación molar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{La}_2\text{O}_3$  fue mucho mayor. Esto sugirió que la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en exceso podría haber tomado cierto efecto en la promoción de la formación de  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  desplazando la reacción de formación de LHA hacia el lado derecho. En este contexto, Jana y colaboradores [17] obtienen una fase pura de LHA mediante el sembrado de partículas de LHA en el precursor del gel para promover el crecimiento de la fase y disminuir la temperatura de formación de la fase.

Finalmente en la figura 4.6 se muestran los picos indexados para la fase de LHA obtenida a  $1600^\circ\text{C}$  y 5 horas de calcinación respectivamente. En forma cualitativa no se aprecia un cambio, por lo que se considera estable el sistema con las condiciones de síntesis usadas en esta ruta.



**Figura 4.5** Espectro DRX para  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  (LHA) calcinado  $1600^\circ\text{C}$  durante 5 y 10 horas.



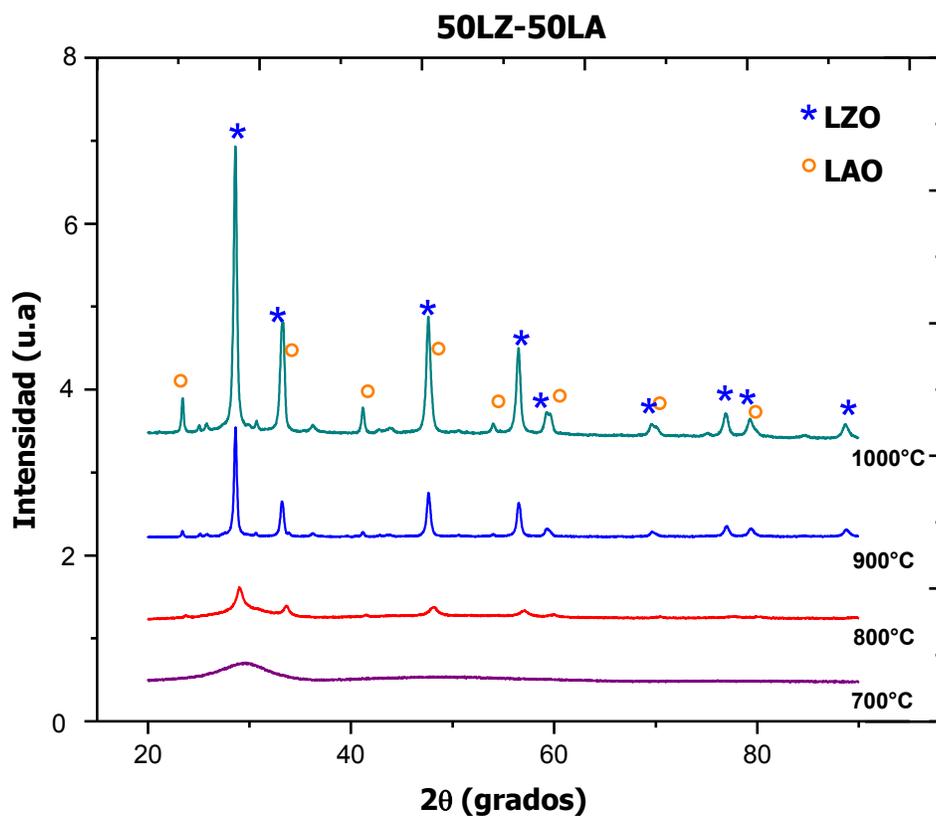
**Figura 4.6** Espectro DRX indexado para una muestra de LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub> (LHA) calcinada a 1600°C durante 5 horas.

#### 4.1.4 Compositos LZO-LAO

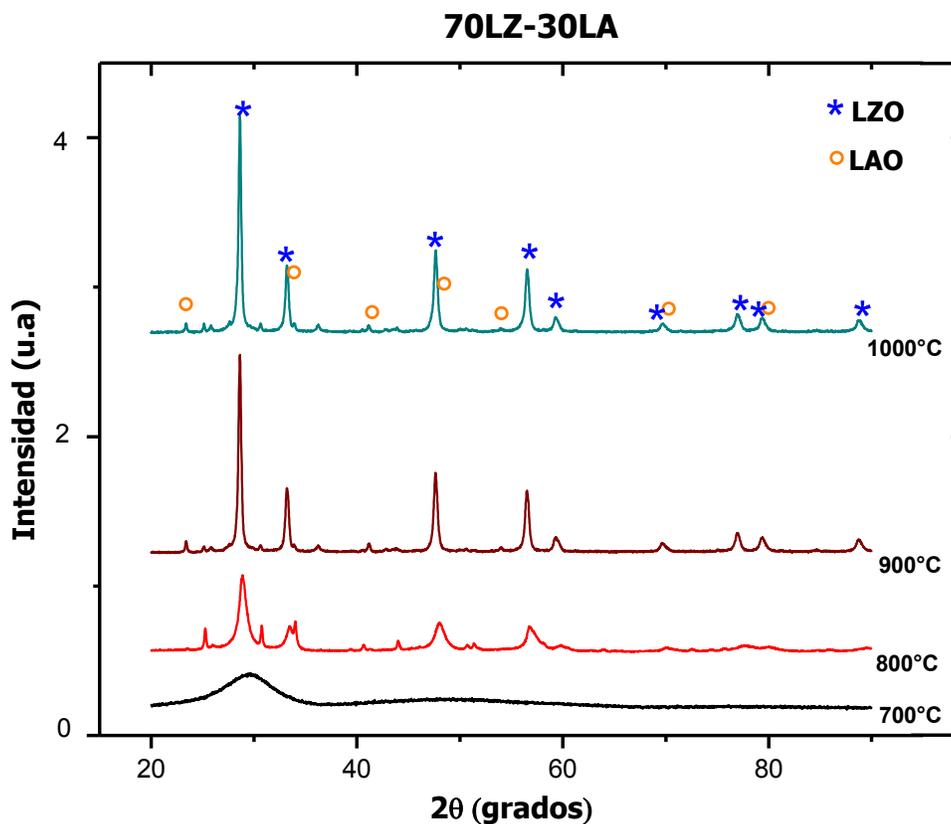
En las figuras 4.7 y 4.8 se presentan los patrones DRX para los sistemas compuestos de 50% mol de LZO y 50% mol de LAO designado como *50LZ-50LA* y de 70% mol de LZO y 30% mol de LAO designado como *70LZ-30LA*, calcinados desde 700°C hasta 1000°C durante 5 horas. Se puede observar en ambos casos que el pico de mayor intensidad corresponde a la fase de LZO, el cual comienza a aparecer a una temperatura de 800°C y que fue identificada mediante la tarjeta JCPDS 01-073-0444. Así mismo, puede observarse que la intensidad de los picos de la fase de LAO (JCPDS 00-031-0022) aumenta con el incremento de la cantidad de LAO presente en la muestra. Posteriormente con el aumento de la temperatura hasta 1000°C pueden observarse los picos característicos de las dos fases en ambos casos.

Si se comparan estos patrones de difracción con los de las fases puras de cada compuesto (Figura 4.1 y 4.3), los picos de la fase de LAO comienzan a observarse a una temperatura de 700°C, en

cambio en este caso esta fase comienza a definirse a partir de 900°C. Este cambio se atribuye al efecto de barrera en la temperatura de cristalización y velocidad de crecimiento de los cristales por el efecto de una segunda fase, ocasionando que los picos de las fases se definan a una temperatura mayor y su intensidad disminuya.



**Figura 4.7** Espectro DRX para el compuesto *50LZ-50LA* calcinado diferentes temperaturas durante 5 horas.



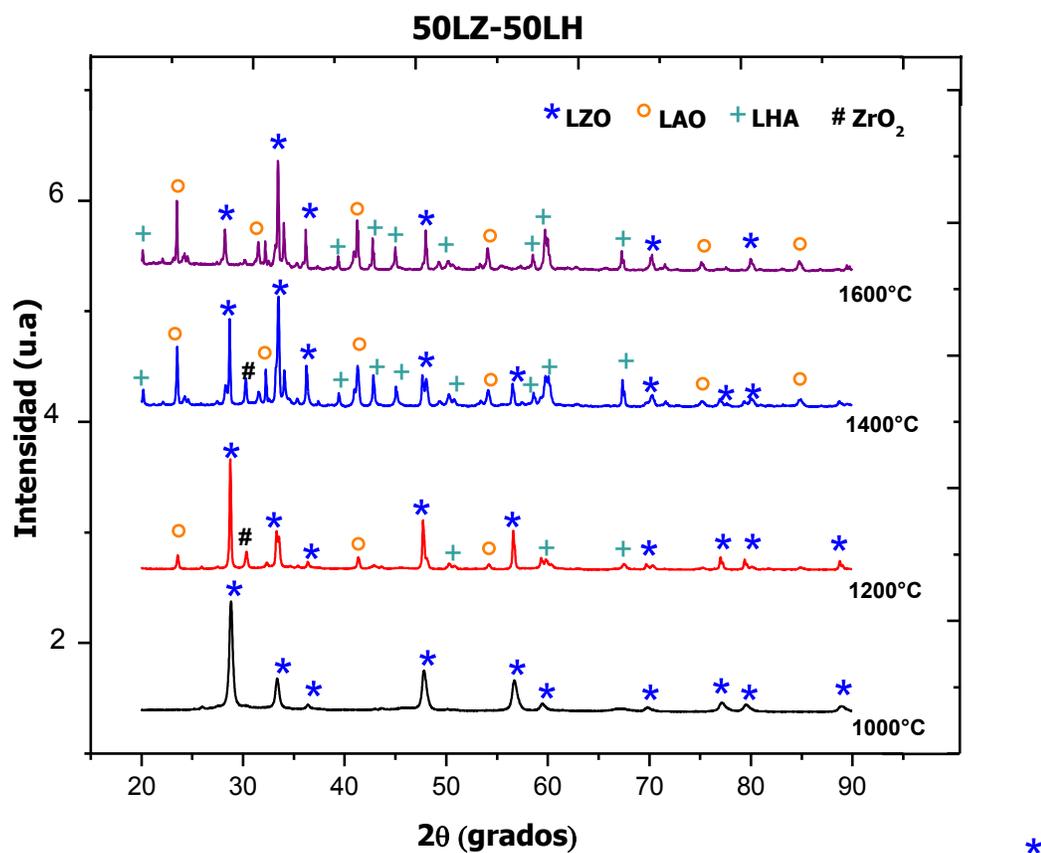
**Figura 4.8** Espectro DRX para el compuesto *70LZ-30LA* calcinado diferentes temperaturas durante 5 horas.

#### 4.1.5 Compositos *LZO-LHA*

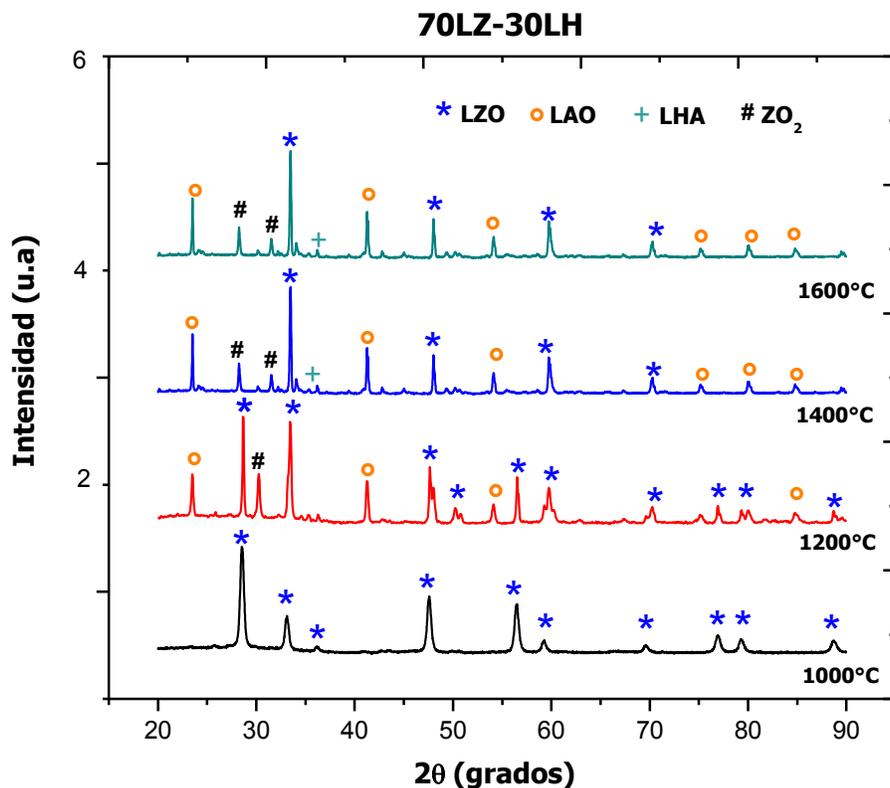
Los patrones de difracción para los compositos *50LZ-50LH* y *70LZ-30LH* se muestran en las figuras 4.9 y 4.10. Ambas muestras fueron calcinadas a distintas temperaturas durante 5 horas. Se puede observar en ambos casos que a una temperatura de 1000°C la fase predominante es la de LZO, la cual fue identificada mediante la tarjeta JCPDS 01-073-0444. Cuando se aumenta la temperatura a 1200°C podemos observar en ambos compositos la aparición de otros picos pertenecientes a otras fases las cuales fueron identificadas como LAO romboedral (JCPDS 00-031-0022), LHA con picos menos intensos (JCPDS 00-033-0699) y  $ZrO_2$  (JCPDS 01-088-1007). Es importante resaltar que en el compuesto *50LZ-50LH* la fase de  $ZrO_2$  desaparece a una temperatura de 1600°C, sin embargo en el compuesto *70LZ-30LH* (Figura 4.10) esta fase permanece aún a 1600°C. La presencia de LAO y de  $ZrO_2$  como fases secundarias en ambos casos puede atribuirse principalmente a que para el caso de LAO, la temperatura de 1600°C no es

suficiente para promover la reacción de formación de LHA además del efecto de barrera que tiene la temperatura en la formación de las fases. Estos óxidos de los precursores puros ( $ZrO_2$  y  $La_2O_3$ ) pueden atribuirse posiblemente a una segregación durante la formación de los geles en el proceso de síntesis y/o difusión durante el tratamiento térmico.

En conclusión, la presencia de estas fases secundarias en ambos composites puede repercutir en las propiedades mecánicas de la matriz de zirconato de lantano.



**Figura 4.9** Espectro DRX para el composite *50LZ-50LH* calcinado a diferentes temperaturas durante 5 horas.

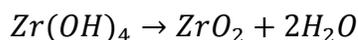
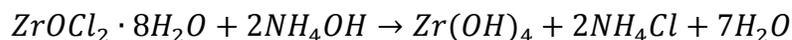


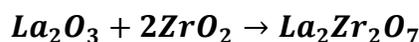
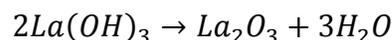
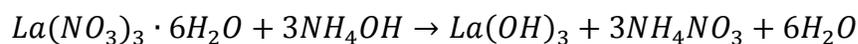
**Figura 4.10** Espectro DRX para el compuesto 70LZ-30LH calcinado a diferentes temperaturas durante 5 horas.

#### 4.2 Pérdidas por calcinación

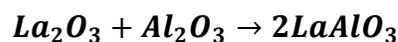
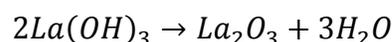
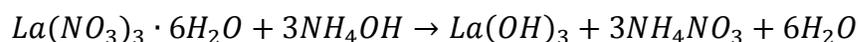
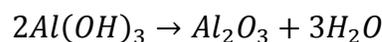
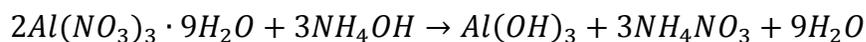
A continuación se presentan los resultados obtenidos de los porcentajes de pérdidas por calcinación (% ppc) para las fases puras de LZO, LAO, LHA y composites calcinados a 1000°C y 1600°C, respectivamente. Estos se reportan en las gráficas de la figura 4.11. Adicionalmente se presentan las reacciones correspondientes para la obtención de cada una de las fases puras, las cuales sirvieron de base para el cálculo estequiométrico del contenido de agua estructural presente en ellas. Los porcentajes en peso de agua estructural calculados estequioméricamente para las fases puras y composites se presentan en la Tabla IV.1.

*Zirconato de lantano*

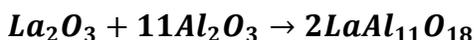
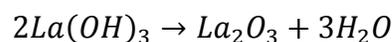
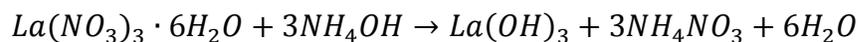
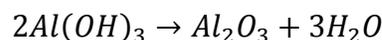
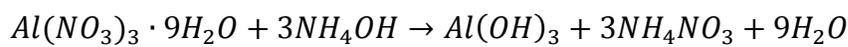




*Aluminato de lantano*



*Hexaluminato de lantano*

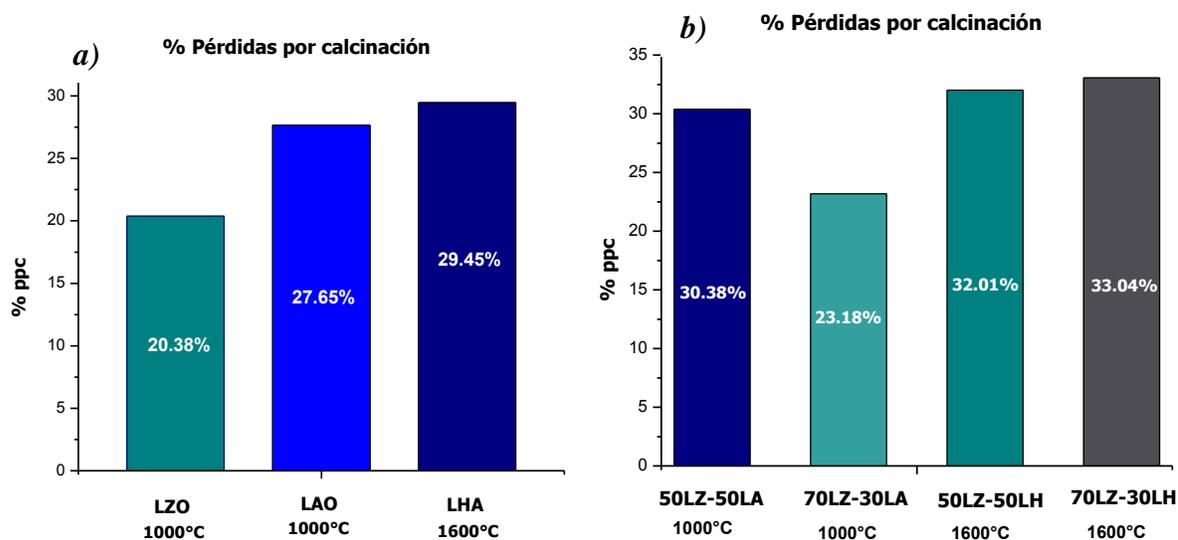


De acuerdo con los resultados obtenidos, el % ppc obtenido para LZO y LAO fue de 20.38% y 27.65% respectivamente, estos valores son mayores que los calculados estequiométricamente, lo que indica que existe agua quimisorbida y/o agua correspondiente a cierta cantidad de precipitados individuales tales como algunos óxidos. Para el caso del LHA el % ppc experimental fue de 29.45%, por lo que en este caso este valor es aproximado al calculado por estequiometría (Figura 4.11a).

Para el caso de los composites LZO-LAO y LZO-LHA podemos observar que tienen altos valores de porcentajes de pérdidas por calcinación, cabe mencionar que este valor depende no solo de las características de la suspensión sino que también de la estabilidad de los parámetros durante el proceso de secado mediante *spray dryer* como temperatura, flujo de suspensión, flujo de aire de secado y presión de aspersion.

**Tabla IV.1.** Porcentajes en peso de agua estructural de LZO, LAO, LHA calculados estequiométricamente.

<i>Muestra</i>	<i>% Peso de agua estructural</i>
<i>LZO</i>	18.07
<i>LAO</i>	20.17
<i>LHA</i>	30.92

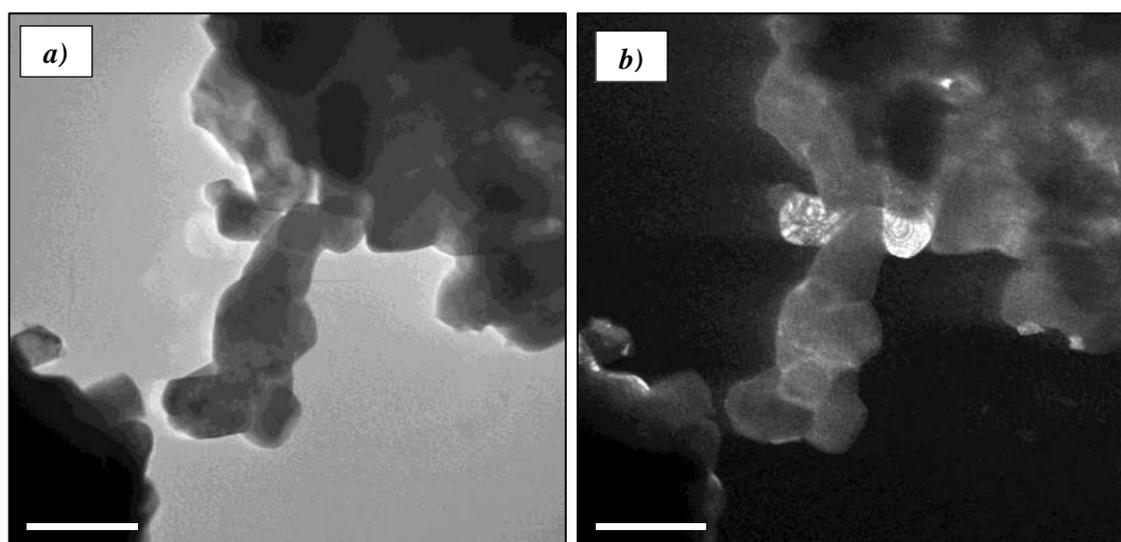


**Figura 4.11** a) Porcentaje de pérdidas por calcinación (% ppc) para LZO, LAO y LHA; b) Porcentaje de pérdidas por calcinación (% ppc) para composites LZO-LAO y LZO-LHA.

### 4.3 Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión.

#### 4.3.1 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO)

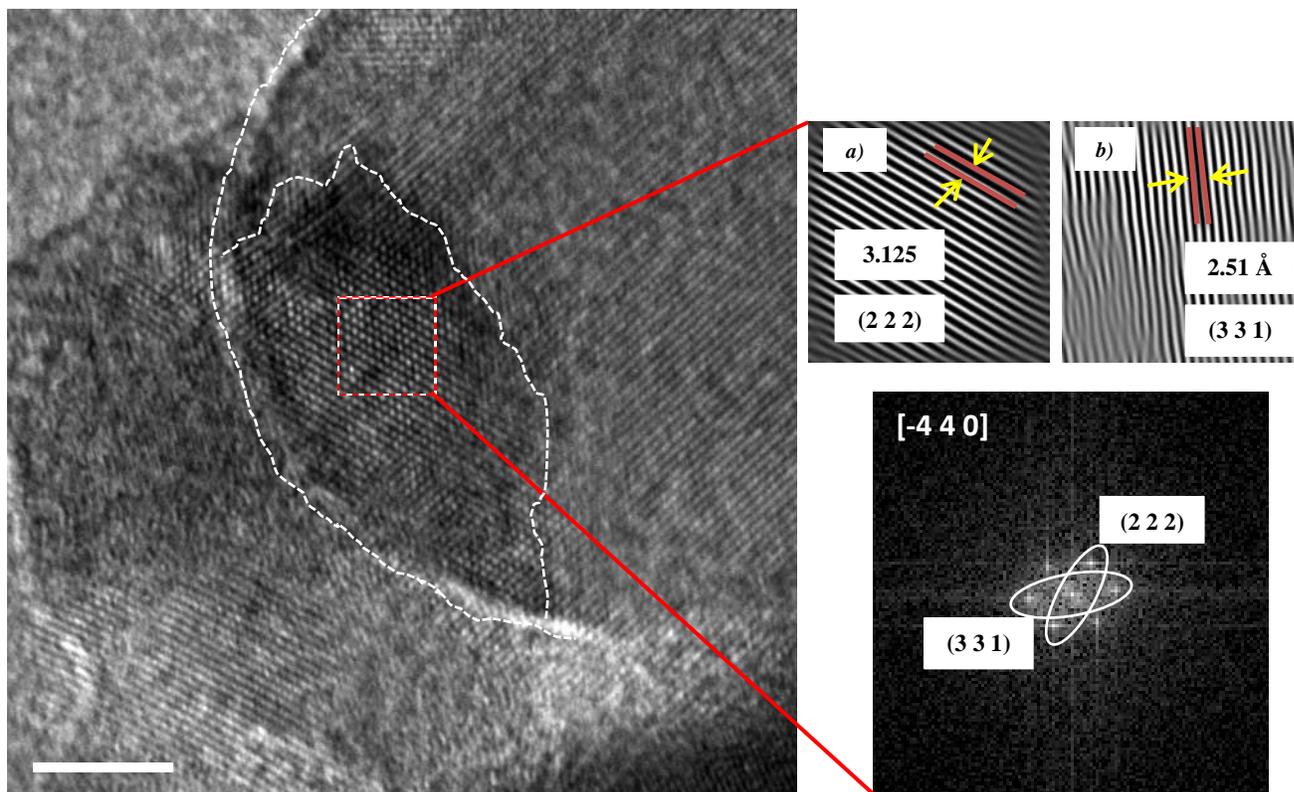
En la figura 4.12 se presentan las imágenes obtenidas en MET para los polvos de LZO calcinados a  $1200^\circ\text{C}$ . La figura 4.12a, muestra la morfología de los polvos, la cual consiste de aglomerados esféricos de tamaño nanométrico. Además, en la imagen de campo oscuro (Figura 4.12b) se observa que estos aglomerados están formados por pequeños cristales difractando en diferentes direcciones, resaltando los más brillantes en la imagen que corresponden a la misma orientación.



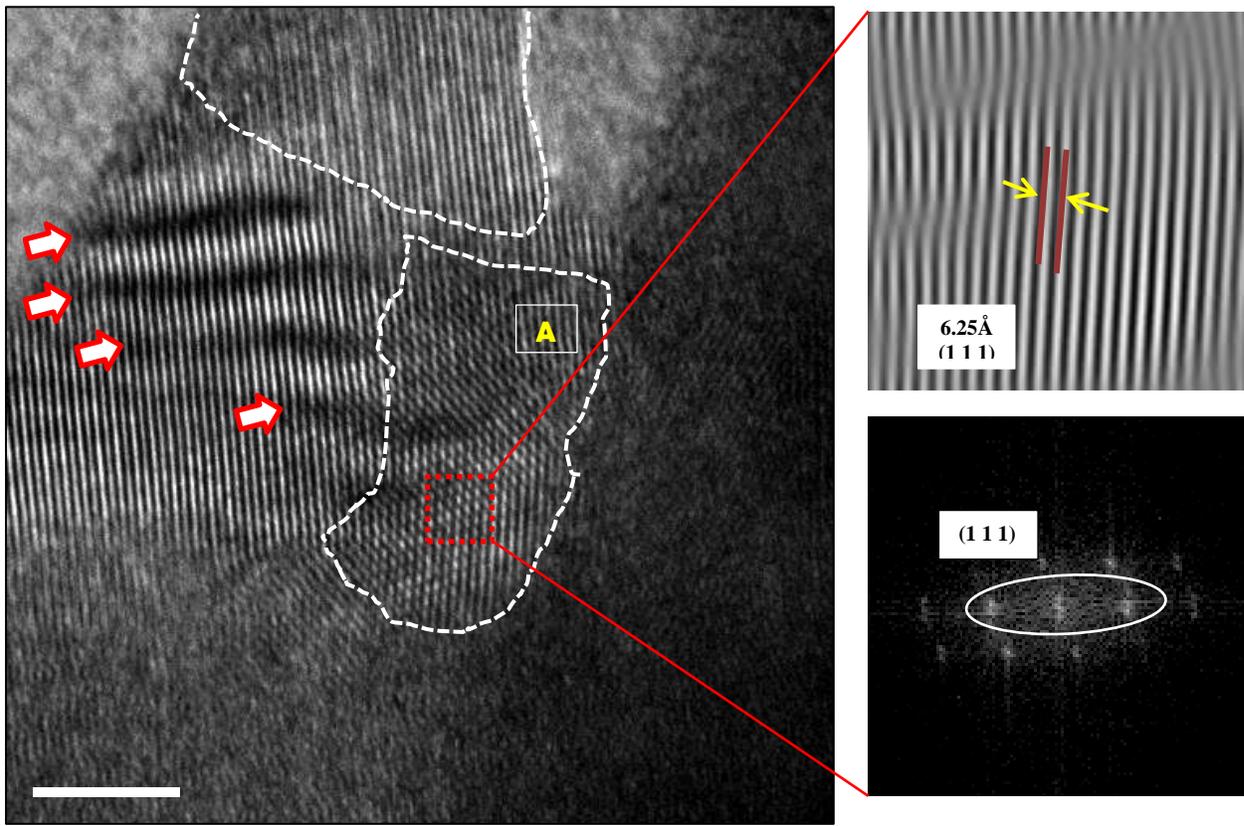
**Figura 4.12.** Imágenes obtenidas en MET para LZO calcinado a  $1200^\circ\text{C}$ . a) Imagen de campo claro; b) Imagen de campo oscuro.

Mediante el análisis de imágenes de alta resolución (HRTEM) se muestran las distancias interplanares obtenidas a través de los patrones de difracción por medio de la transformada de Fourier para los polvos de LZO calcinados a  $1200^\circ\text{C}$ . La indización de los planos se realizó mediante la tarjeta JCPDS 01-073-0444. La figuras 4.13a y 4.13b muestran las distancias interplanares de  $3.125 \text{ \AA}$  y  $2.51 \text{ \AA}$  correspondientes a los planos (2 2 2) y (3 3 1) respectivamente, con un eje de zona de  $[-4 \ 4 \ 0]$ . Se puede observar que dichos planos corresponden a la fase cúbica de LZO, ya que no se observa la presencia de otros planos correspondientes a otras fases. Además se muestra la presencia de interfaces de algunas partículas.

Adicionalmente, la figura 4.14 muestra la producción de varios patrones de Moiré encontrados en LZO calcinado a 1200°C, los cuales están indicados con las flechas. La producción de patrones de Moiré se debe a la superposición de, en este caso, granos cristalinos nanométricos. Además también pueden distinguirse otras zonas, en las cuales la zona denominada como A, se encontraron zonas de distancias interplanares correspondientes a los planos (1 1 1) que fueron indizados de acuerdo a la tarjeta de difracción JCPDS 01-073-0444.



**Figura 4.13** Imágenes de HRTEM para LZO calcinado a 1200°C durante 5 hr: a) Patrones de difracción para el plano (2 2 2), b) Patrones de difracción para el plano (3 3 1).



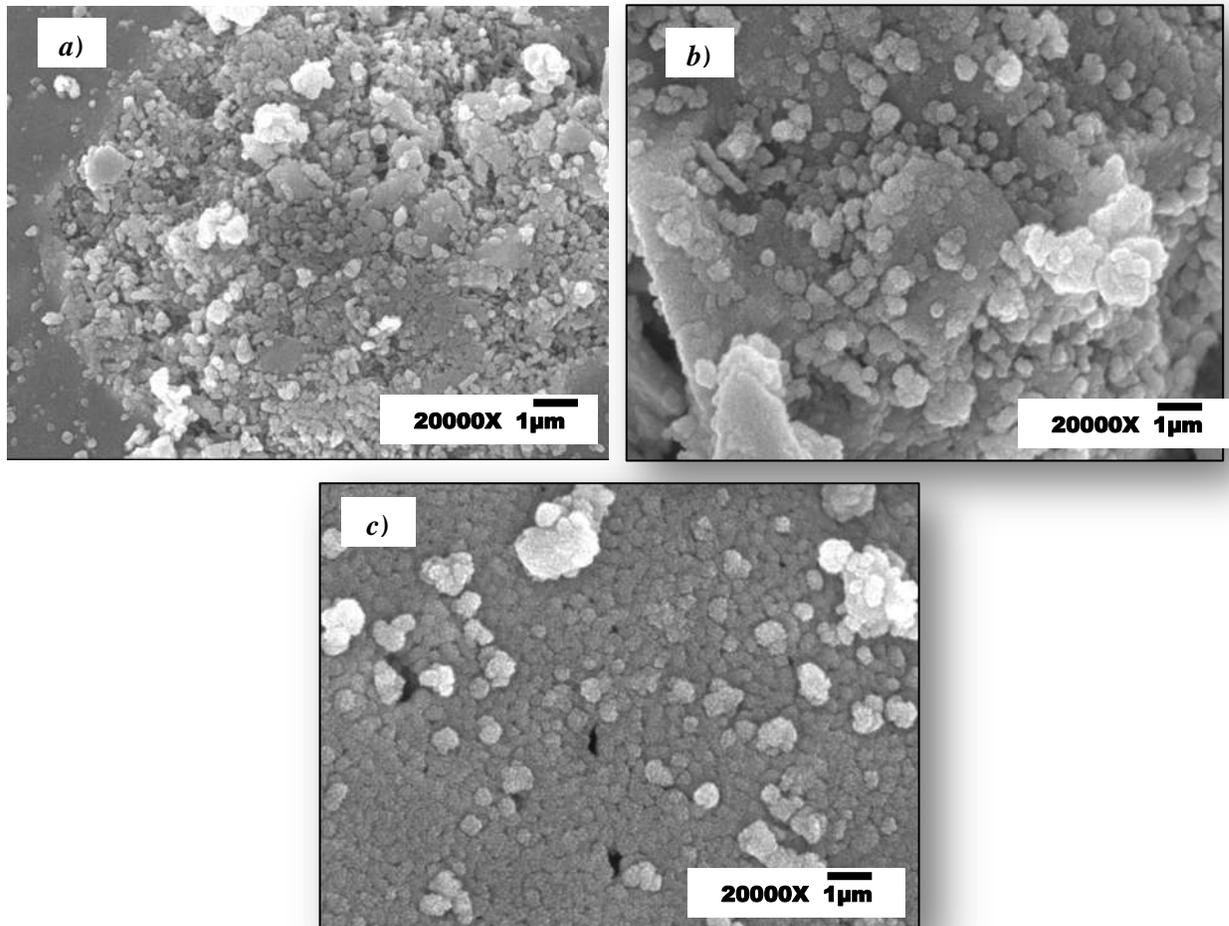
**Figura 4.14** Patrones de interferencia de Moiré encontrados en LZO calcinado a 1200°C durante 5 horas.

#### **4.4 Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido.**

##### **4.4.1 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO)**

En la figura 4.15 se presentan las micrográficas obtenidas mediante MEB para LZO calcinado a 800, 1000 y 1200°C durante 5 horas. Se observa que la morfología es muy similar en las tres temperaturas, y está compuesta principalmente por partículas esféricas aglomeradas. El tamaño promedio de las partículas es de  $0.215 \pm 0.04 \mu\text{m}$  para LZO calcinado a 1000°C y para LZO calcinado a 1200°C el tamaño promedio es de  $0.206 \pm 0.05 \mu\text{m}$ , en este caso no se aprecia una diferencia significativa en el tamaño de estas partículas con el aumento de la temperatura. Considerando esta observación sólo con las partículas (aglomerados) bien definidas. De acuerdo a la bibliografía [37], este tipo de morfología se debe principalmente a que en el proceso de

reacción, el líquido que contiene los iones  $\text{La}^{+3}$  y  $\text{Zr}^{+4}$  se distribuye homogéneamente permitiendo una morfología homogénea de las partículas primarias.



**Figura 4.15** Imágenes obtenidas en MEB para LZO calcinado durante 5 horas: a) 800°C, b) 1000°C y c) 1200°C.

Por otra parte, en la figura 4.16 se muestran los resultados del mapeo químico de una muestra de LZO calcinada a 1200°C. En él se puede observar que en general se tiene una buena distribución de todos los elementos que componen a LZO, además no se aprecia la presencia de segregación. También se muestra el espectro EDS (Figura 4.17) para esta misma muestra, en el cual se puede corroborar que la relación molar La:Zr es aproximadamente 1:1. De acuerdo a este resultado, el método de síntesis por coprecipitación inversa permite obtener un control en la estequiometría de

la muestra. Los picos correspondientes al Cu y C corresponden al metalizado y al elemento con el que se fijó la muestra.

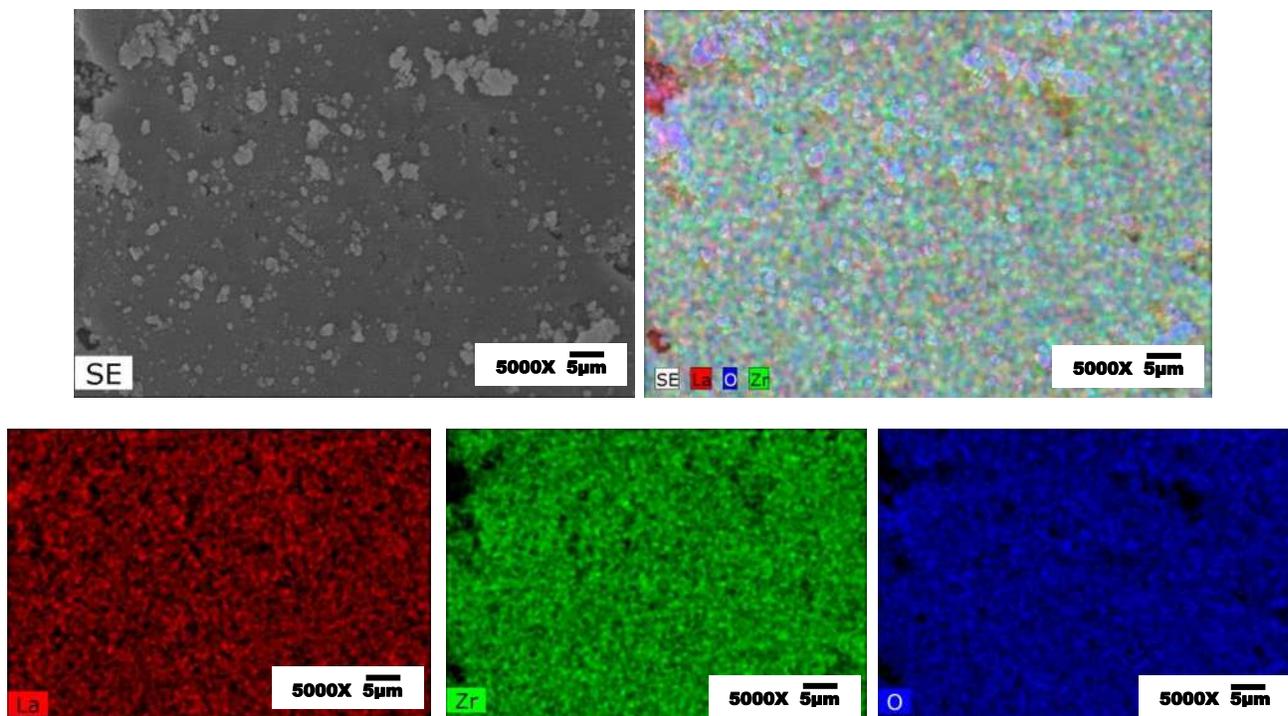


Figura 4.16 Imágenes de mapeo químico para LZO calcinado a 1200°C y 5 horas.

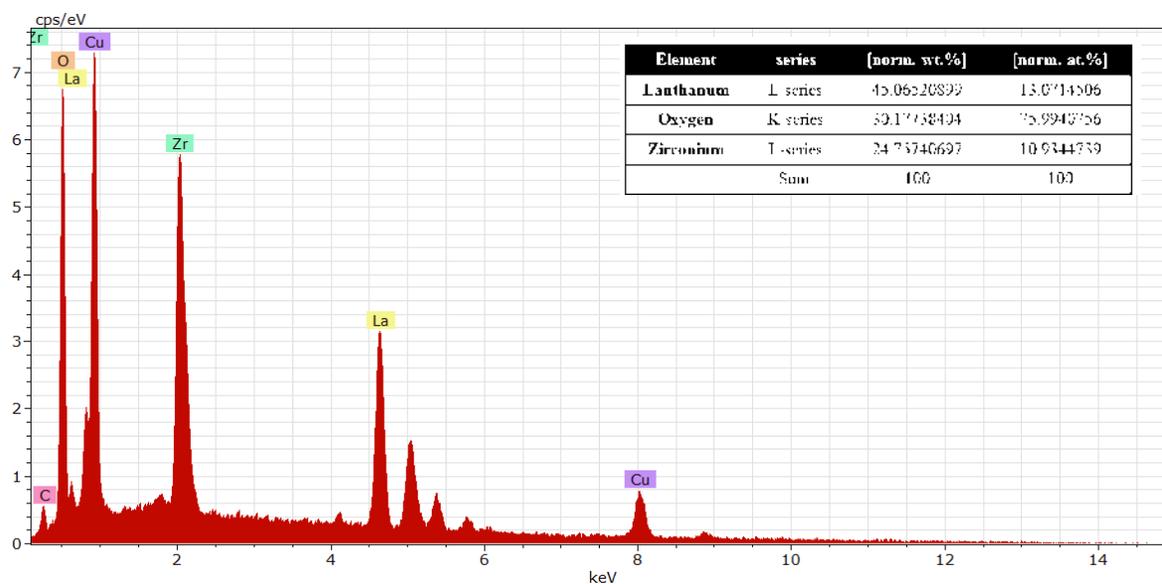
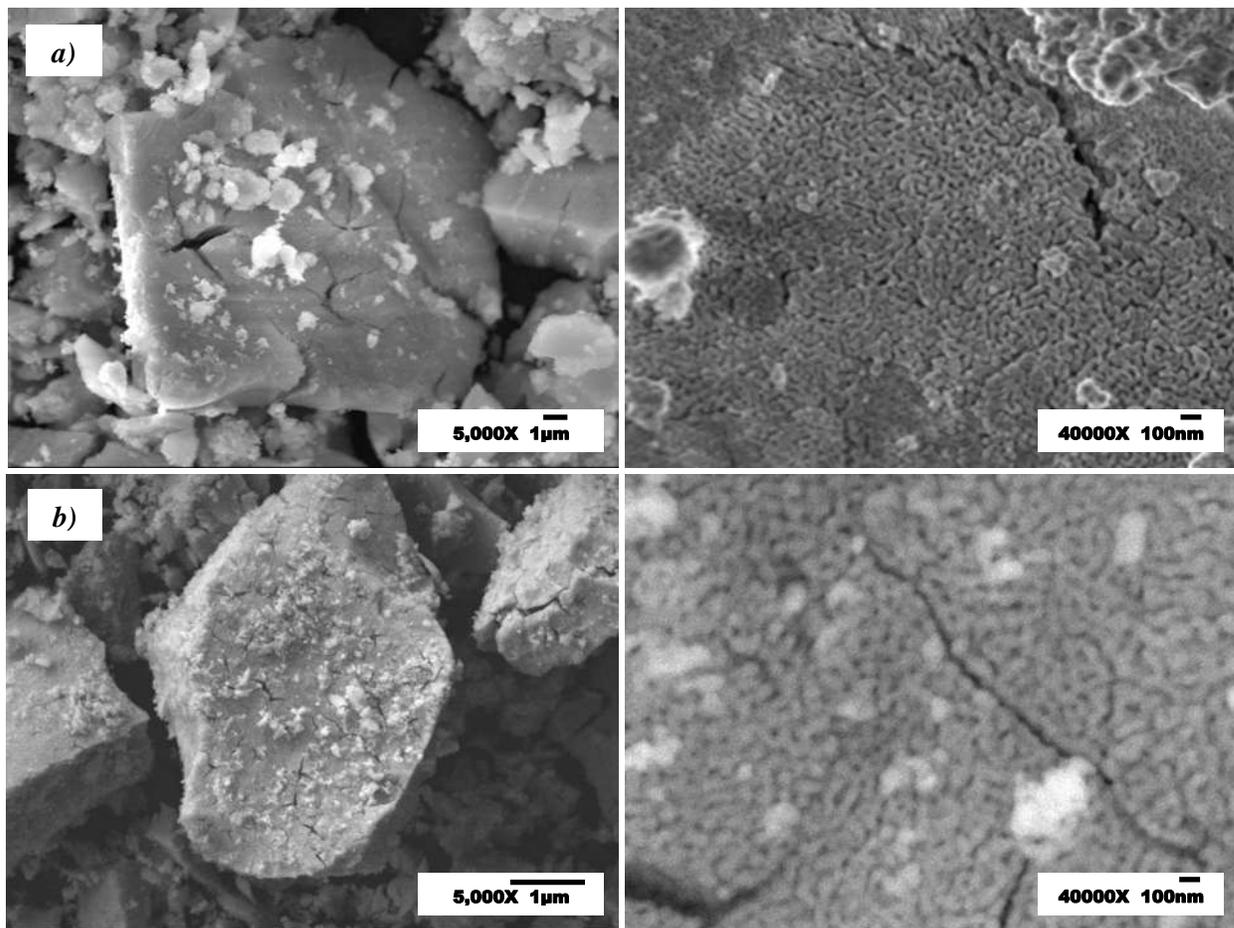


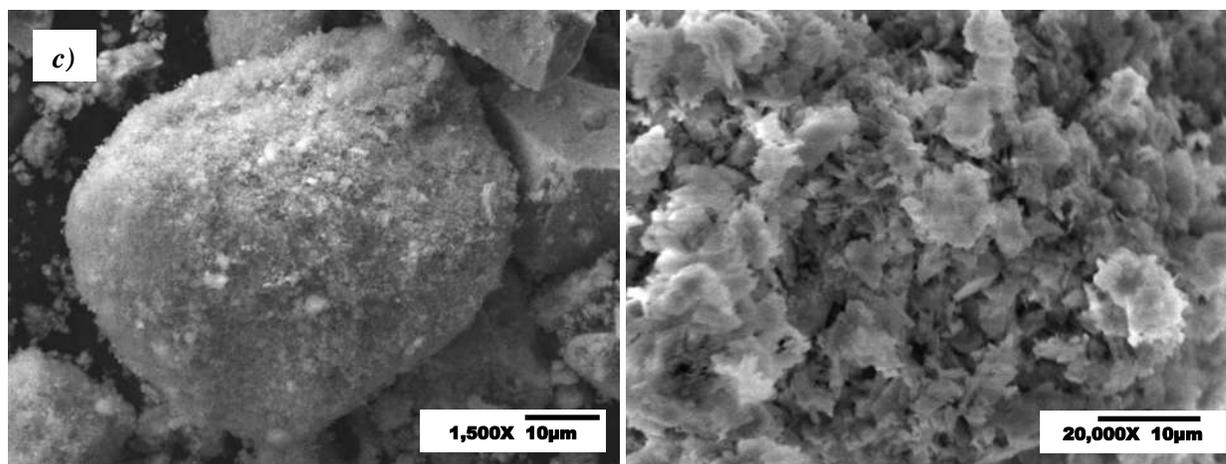
Figura 4.17 Análisis EDS para LZO calcinado a 1200°C durante 5 horas.

#### 4.4.2 $\text{LaAlO}_3$ (LAO)

Las figuras 4.18a-c muestran la serie de micrografías obtenidas para LAO calcinado a temperaturas de 700, 900°C y 1000°C. Se observa que las muestras de polvo calcinado a 700°C y 900°C (Figura 4.18a y 4.18b) presentan una serie de fracturas, esto posiblemente como consecuencia de la molienda que se le dio a los polvos después de la etapa de secado y previo a la calcinación, pero también puede ser debido a una contracción del material ocasionado por la pérdida de agua durante el tratamiento térmico. El acercamiento en ambas muestras muestra una morfología de tipo vermicular, es decir con porosidad interconectada. Sin embargo cuando el polvo se calcina a una temperatura de 1000°C (Figura 4.19c), la morfología de los polvos es muy diferente, pueden observarse claramente los aglomerados de partículas en forma de hojuelas que se encuentran distribuidas aleatoriamente, estas partículas tienen un tamaño aproximado de  $0.75 \pm 0.03 \mu\text{m}$ . De acuerdo a Behera y col. [38] esta aglomeración puede ser resultado de la alta energía superficial entre las partículas.



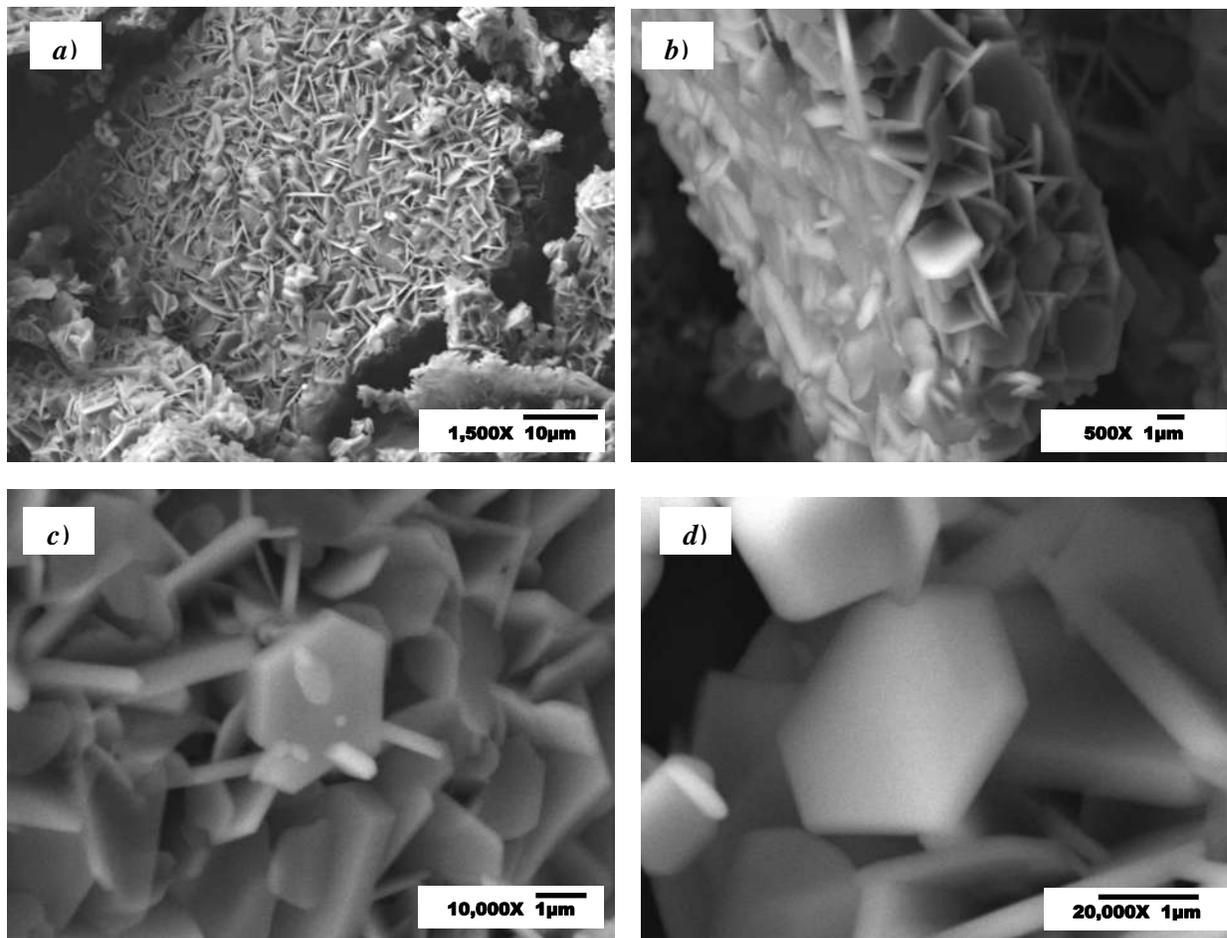
**Figura 4.18** Micrografías en MEB para polvos de LAO calcinados durante 5 horas: a) 700°C, b) 900°C.



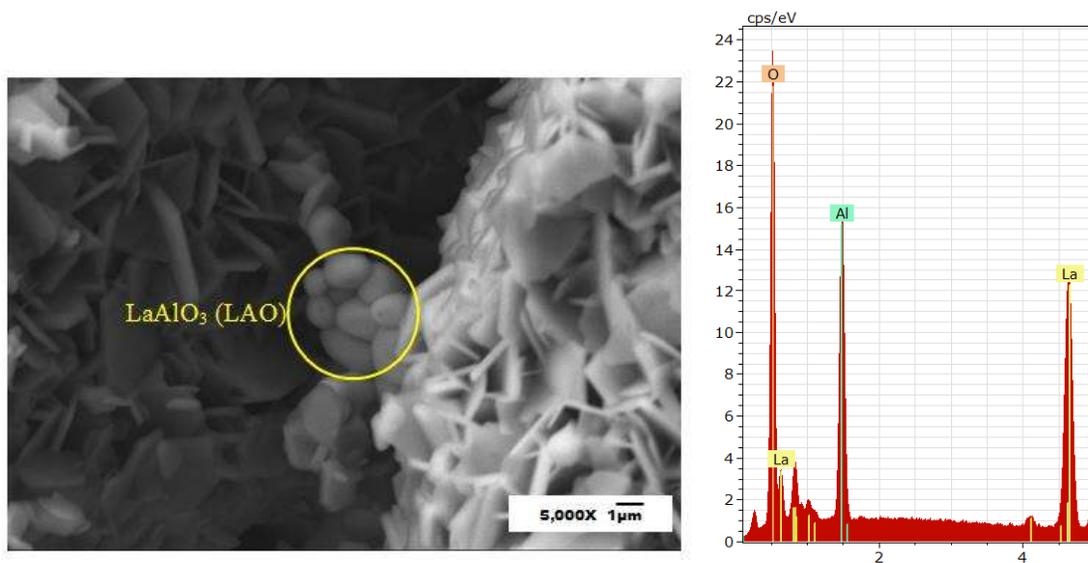
**Figura 4.19** Micrografías en MEB para polvos de LAO calcinados durante 5 horas y 1000°C.

#### 4.4.3 $LaAl_{11}O_{18}$ (LHA)

Las siguientes imágenes corresponden a los polvos de LHA calcinados a 1600°C. En la figura 4.20a se observa que cada partícula de polvo se encuentra compuesta de pequeños hexágonos distribuidos en todas direcciones. Realizando un acercamiento a una de estas partículas (Figura 4.19c) se puede apreciar que el tamaño de estas partículas hexagonales se encuentra en el orden de  $2.49 \pm 0.3 \mu\text{m}$  y un espesor de  $0.43 \pm 0.07 \mu\text{m}$ . De acuerdo con la literatura [17] el crecimiento de estas partículas hexagonales ocurre en dos etapas. En la primera etapa el crecimiento tiene lugar a lo largo del eje  $x$  y  $y$  cristalográficos formando este tipo de estructura hexagonal. En la segunda etapa, el crecimiento se presenta a lo largo del eje  $z$ , dando como resultado el aumento en el espesor de los cristales. Adicionalmente en la figura 4.21a se muestra la imagen obtenida para LHA calcinado a 1600°C y 5 horas donde se observa la presencia de otras partículas que no son hexagonales, estas partículas pertenecen a aluminato de lantano, LAO fase que a esta temperatura y que de acuerdo a los resultados obtenidos mediante DRX aún se encuentra presente. Dado que los elementos químicos como La, Al y O en ambos compuestos son iguales, se puede corroborar que estas partículas en efecto son LAO mediante un análisis mediante EDS de acuerdo a la relación molar La-Al (Figura 4.21b).



**Figura 4.20** Micrografías en MEB para muestras de LHA calcinadas a 1600°C durante 5 horas.



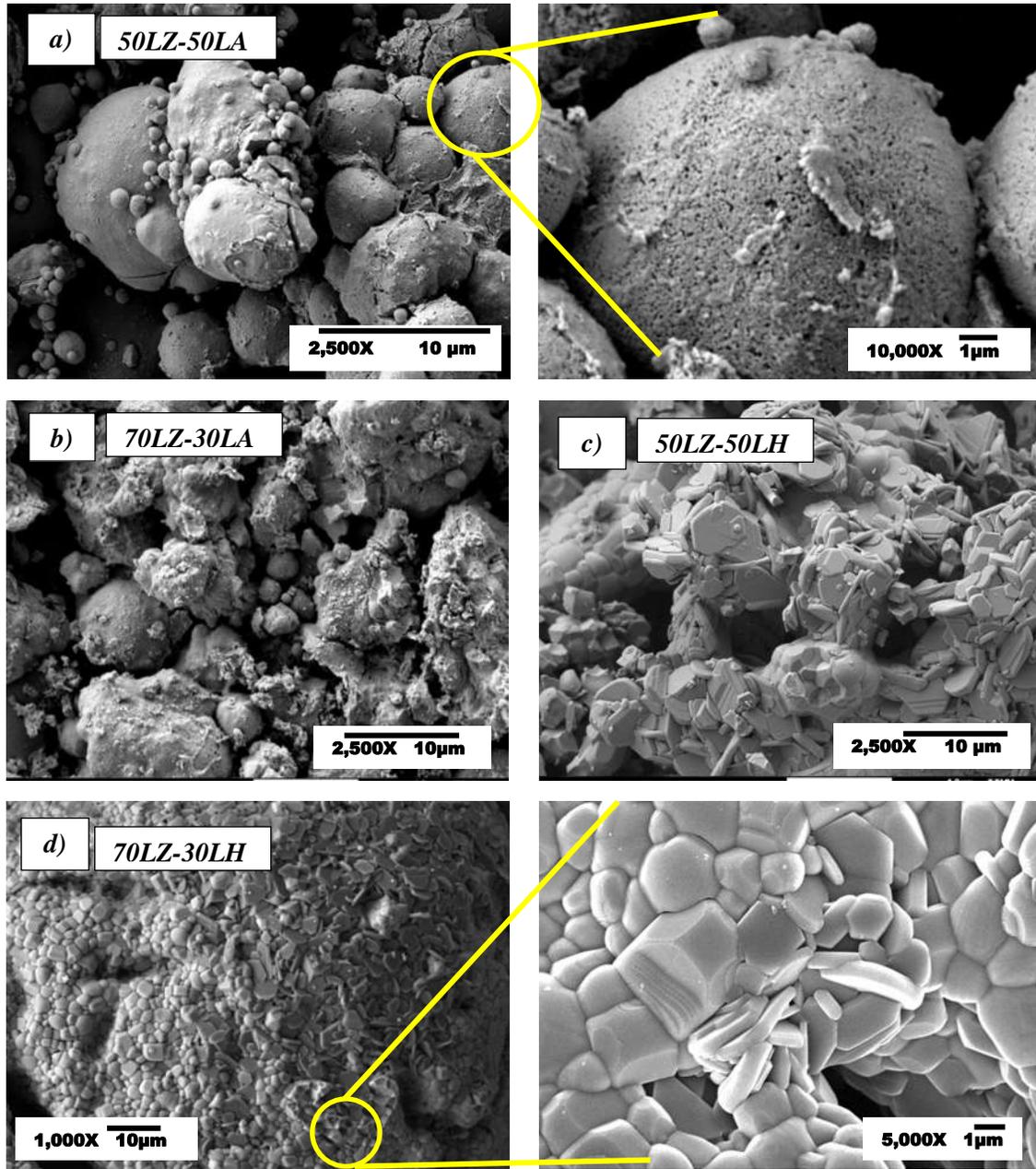
**Figura 4.21** a) Micrografía MEB para LHA a 1600°C y 5 horas de calcinación mostrando la presencia de LAO, b) Análisis EDS de a).

#### ***4.4.4 Análisis de compositos LZO-LAO y LZO-LHA obtenidos mediante secado por pulverización***

La figura 4.22a-d muestran las micrografías de los polvos obtenidos mediante secado por pulverización (*spray drying*) de los compositos LZO-LAO y LZO-LHA. Puede observarse que a diferencia de los demás compositos, en el sistema 50LZ-50LA (calcinado a 1000°C durante 5 horas) se obtuvieron algunos aglomerados esféricos, los cuales presentan rugosidad en su superficie como se muestra en un acercamiento a uno de estos aglomerados (Figura 4.22a) además de presentar fracturas en algunas de sus partículas. En esta misma muestra existe una distribución bimodal con partículas grandes que se encuentran en el orden de tamaño de  $<10\mu\text{m}$  y las más pequeñas se encuentran en el orden de 5-8 $\mu\text{m}$  aproximadamente.

Para el caso de los otros compositos 70LZ-30LA, 50LZ-50LH y 70LZ-30LH, se observa que no se obtuvieron aglomerados esféricos, posiblemente debido a la presencia de un alto contenido de agua en la suspensión causando acumulación y compresión de polvo, además puede observarse en una ampliación del composito 70LZ-30LH (figura 4.22e) un efecto de sinterización entre las partículas.

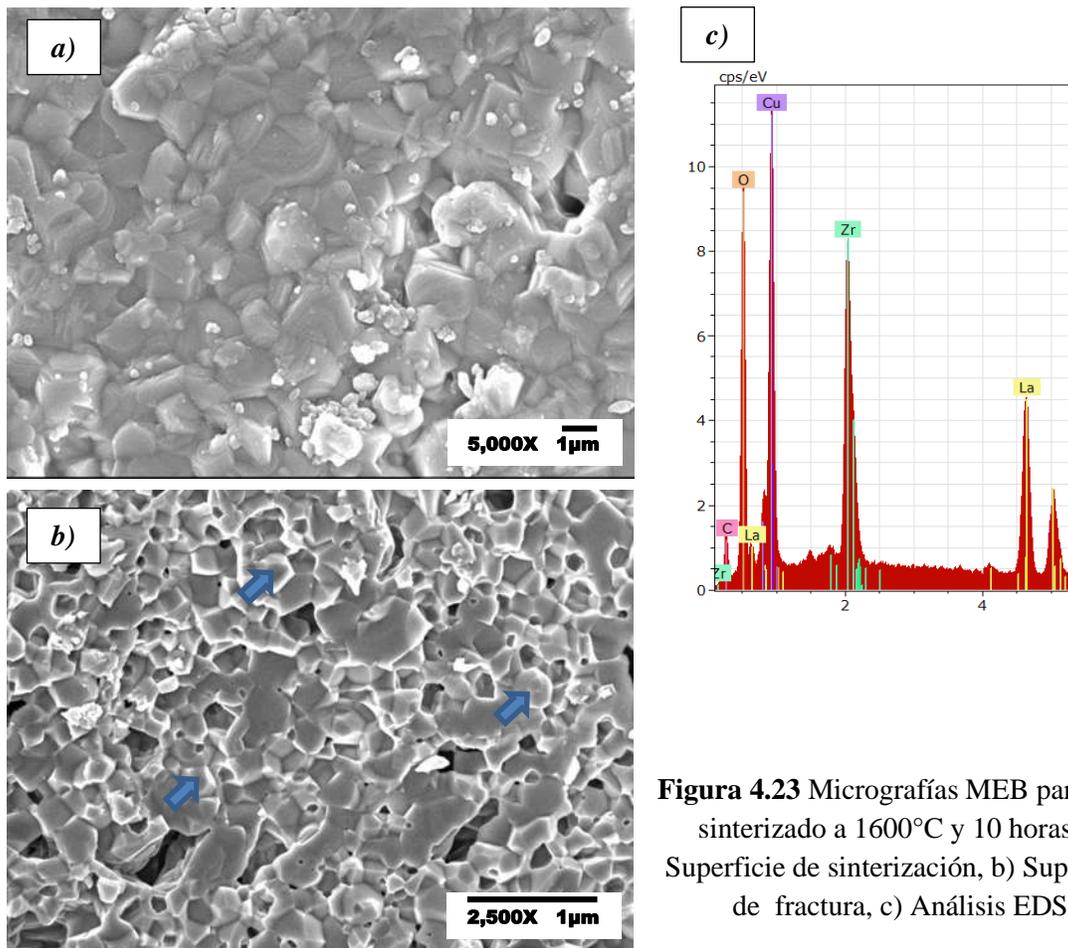
De acuerdo a Wang y col. [22] las características de los polvos secados por pulverización se determinan por cinco factores principales: tipo de boquilla, composición de la suspensión, flujo de alimentación, temperatura de secado y presión de atomización. Sin embargo, es importante destacar que el secado por pulverización no sólo tiene la finalidad de obtener aglomerados esféricos, sino también la dispersión de fases dentro de compositos cerámicos [21]. Es por ello que en este trabajo se utilizó el secado por pulverización con el objetivo de obtener una mejor dispersión de las fases de refuerzo con respecto a la matriz de LZO, como se verá más adelante en el análisis de la sinterización de los compositos cerámicos.



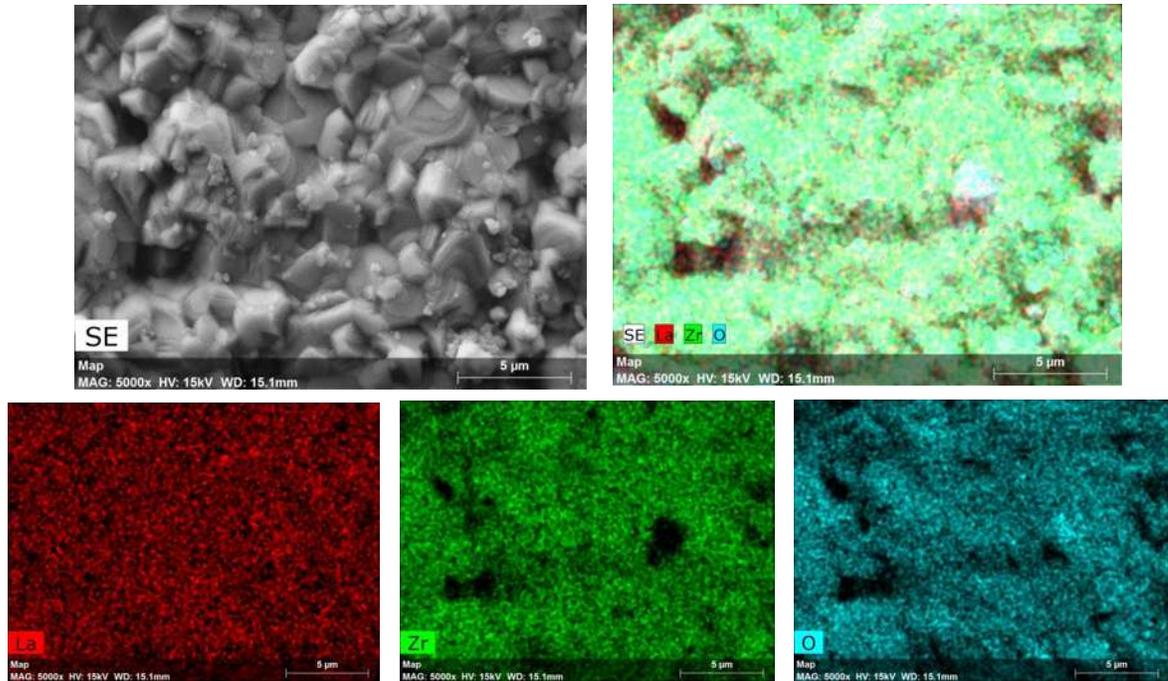
**Figura 4.22** Micrografías MEB para composites LZO-LAO y LZO-LHA obtenidos mediante secado por pulverización (*spray drying*). a) 50LZ-50LA, b) 70LZ-30LA, c) 50LZ-50LH, d) 70LZ-30LH

#### 4.4.5 Análisis microestructural de muestras sinterizadas de LZO, LAO, LHA

La Figura 4.23 muestra las micrografías de la superficie de sinterización y superficie de fractura para LZO sinterizado a 1600°C durante 10 horas. Se puede observar que la superficie de sinterizado se compone principalmente de granos con tamaños mayores a 1 μm, además de presentar cierta porosidad. Puede observarse también que estos granos presentan planos espejo, posiblemente debido a alta carga de La<sup>+3</sup> presente en la muestra. En cuanto a la superficie de fractura puede observarse que es de tipo intergranular (señalada con flechas), con tamaño de partícula submicrónico. También en esta misma figura se presenta el análisis EDS de la muestra donde aparecen los picos correspondientes a la composición de la muestra (La, Zr, y O), los elementos Cu y C corresponden al metalizado y el elemento de fijación de la muestra. Así mismo se realizó un mapeo químico para observar la distribución en composición de la muestra, el cual se muestra en la figura 4.24, donde se aprecia una distribución homogénea de los elementos Zr, La y O.



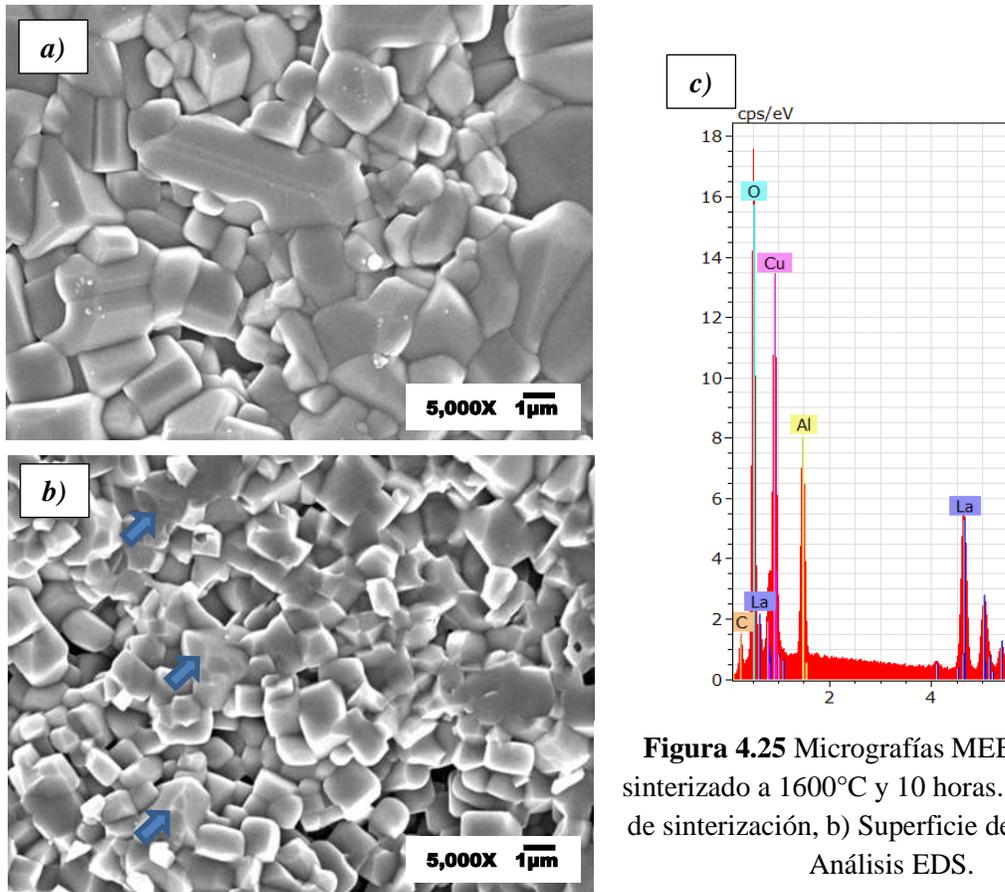
**Figura 4.23** Micrografías MEB para LZO sinterizado a 1600°C y 10 horas. a) Superficie de sinterización, b) Superficie de fractura, c) Análisis EDS.



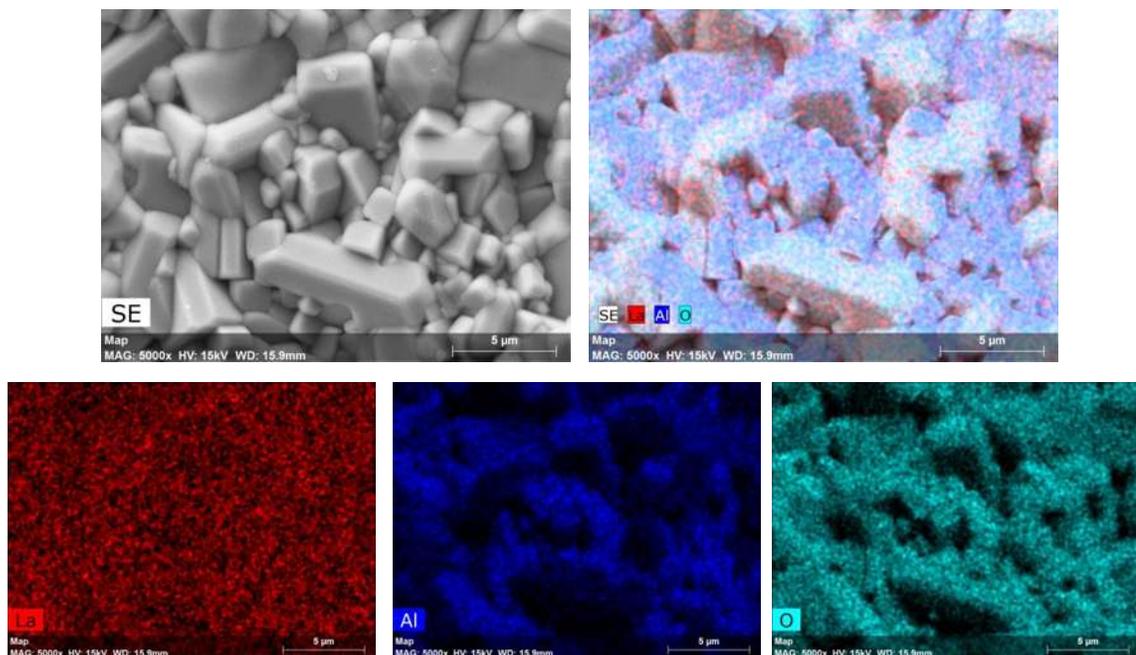
**Figura 4.24** Imágenes de mapeo químico para LZO sinterizado a 1600°C durante 10 horas.

La figura 4.25 muestra la superficie de sinterización y fractura para LAO sinterizado a 1600°C durante 10 horas. Se observa que en esta muestra existe una distribución bimodal, la cual consta de granos grandes de tamaños de  $7.28 \pm 2.17 \mu\text{m}$  y conjuntos de granos pequeños de tamaño aproximado de  $1.67 \pm 0.13 \mu\text{m}$ , además se puede notar la presencia de porosidad intergranular. En el caso de LAO el tipo de fractura que se lleva a cabo también es intergranular, la cual está señalada con flechas en la imagen. En esta misma figura se muestra también el análisis EDS general de la muestra para comprobar la distribución en composición de la muestra, la cual se compone de Al, La y O, siendo el Cu y C los elementos de metalizado y fijado de la muestra. Adicionalmente la figura 4.26 muestra el mapeo químico de la muestra donde se puede observar que en general existe una buena distribución de los elementos constituyentes de la muestra.

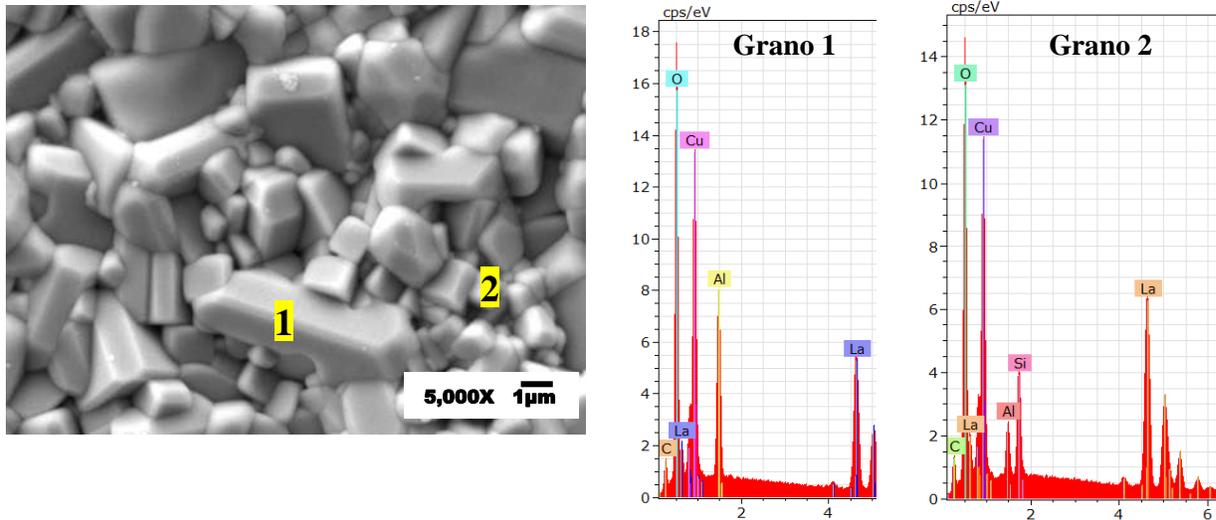
Por otra parte, en la figura 4.27 se muestran los resultados de un microanálisis EDS en dos de los granos de diferente tamaño en esta muestra. De acuerdo a este análisis se encontró que el grano de mayor tamaño tiene una proporción mayor de La que en el grano de mayor tamaño. Además pudo encontrarse la presencia del elemento Si, el cual se debió a una contaminación superficial de esta muestra.



**Figura 4.25** Micrografías MEB para LAO sinterizado a 1600°C y 10 horas. a) Superficie de sinterización, b) Superficie de fractura, c) Análisis EDS.



**Figura 4.26** Imágenes de mapeo químico para LAO sinterizado a 1600°C durante 10 horas.



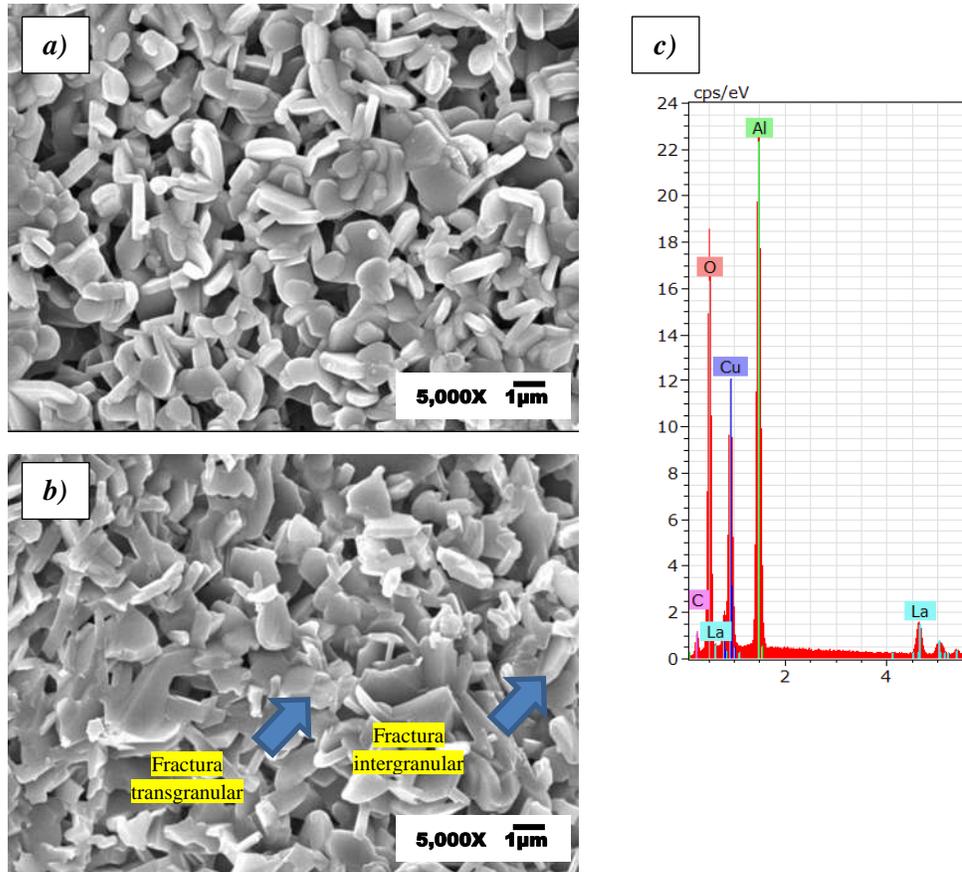
**Figura 4.27** Microanálisis EDS para dos granos de LAO sinterizado a 1600°C durante 10 horas.

La figura 4.28 presenta las micrografías obtenidas para la superficie de sinterizado y superficie de fractura de LHA sinterizado a 1600°C durante 10 horas. Se puede observar que la muestra presenta una muy baja sinterización, la cual se ve reflejada en la densidad aparente obtenida, la cual se verá más adelante. De acuerdo a Zhang y colaboradores [39] la morfología de tipo plaqueta ocasiona una alta resistencia a la sinterización, este comportamiento lo presentan todos los hexaluminatos con estructura tipo magnetoplumbita. El tamaño de los granos es de aproximadamente 2µm. El análisis de la fractura muestra en este caso que se lleva a cabo en forma intergranular y transgranular como se identifican algunas partículas fracturadas (Figura 4.28b). Otra característica importante en esta muestra comparada con las anteriores fases, es que la morfología de superficie y de fractura es muy similar, debido a la baja sinterización obtenida, donde la difusión entre los puntos de contacto entre los granos es menor. Adicionalmente en esta misma figura se presenta el análisis general mediante EDS para la muestra. Recordemos que el Cu y el C corresponden al metalizado y el elemento de fijado de la muestra.

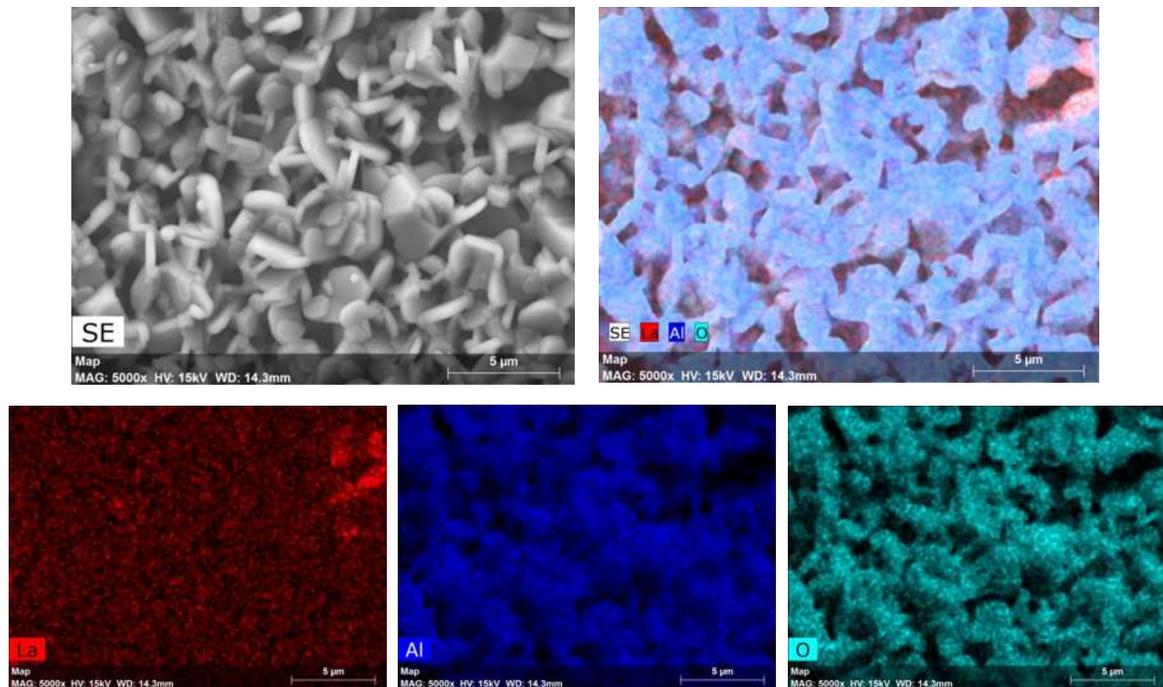
De la misma manera se presenta la imagen del mapeo químico, donde se observa en forma general la distribución de los elementos presentes en la muestra (Figura 4.29).

Por otro lado, se realizó un análisis puntual mediante EDS en dos diferentes granos de la muestra, el cual se muestra en la figura 4.30. De acuerdo a los resultados obtenidos se pudo comprobar que en la muestra existen partículas de LAO y LHA, El microanálisis realizado al grano identificado

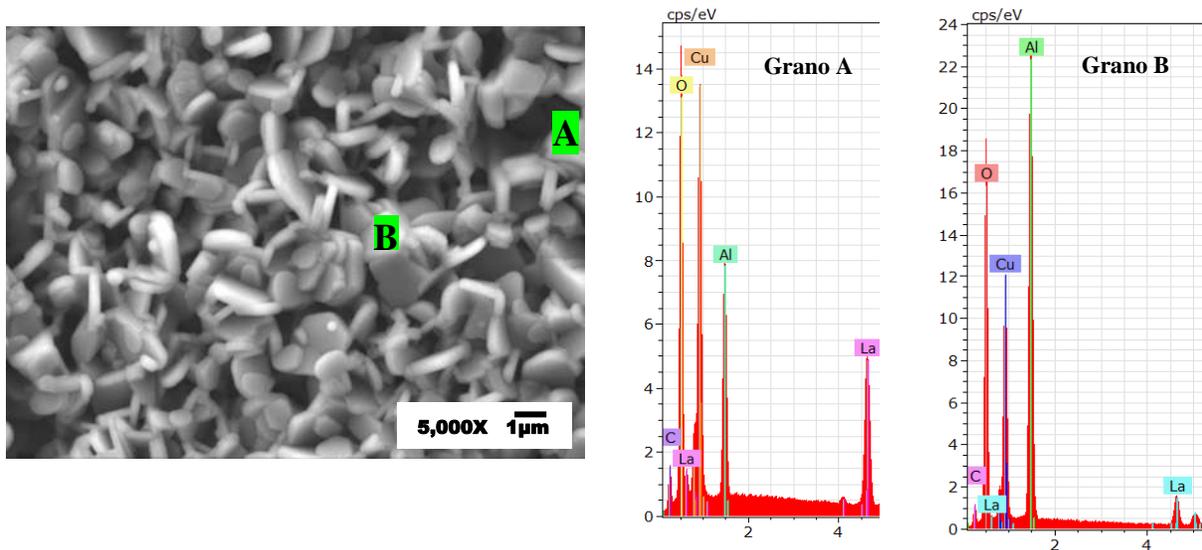
con la letra “A” corresponde a LAO, ya que la intensidad de los picos de Al se encuentra en menor proporción respecto al análisis realizado al otro grano. Estos resultados concuerdan con lo presentado anteriormente en los análisis mediante DRX y MEB para la fase pura.



**Figura 4.28** Micrografías MEB para LHA sinterizado a 1600°C y 10 horas. a) Superficie de sinterización, b) Superficie de fractura, c) Análisis EDS.



**Figura 4.29** Imágenes de mapeo químico para LHA sinterizado a 1600°C durante 10 horas.



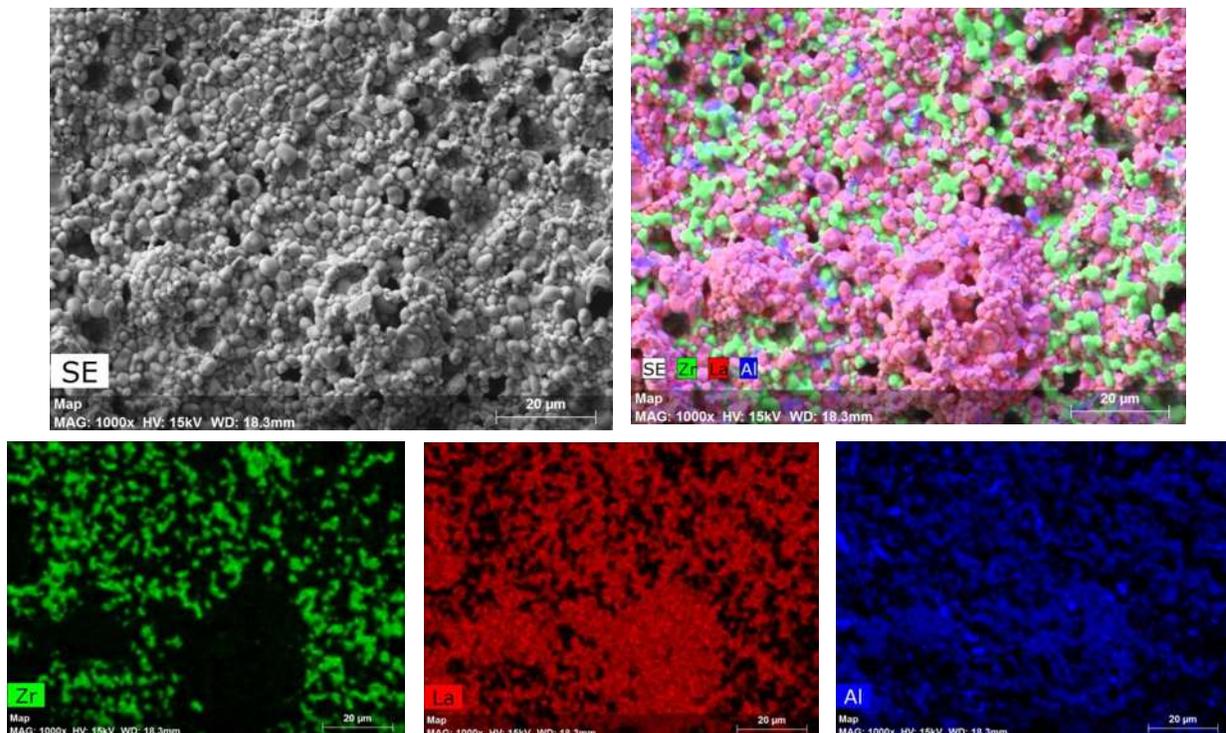
**Figura 4.30** Microanálisis EDS para granos de LHA sinterizado a 1600°C durante 10 horas.

#### 4.4.6 Análisis microestructural de composites LZO-LAO y LZO-LHA

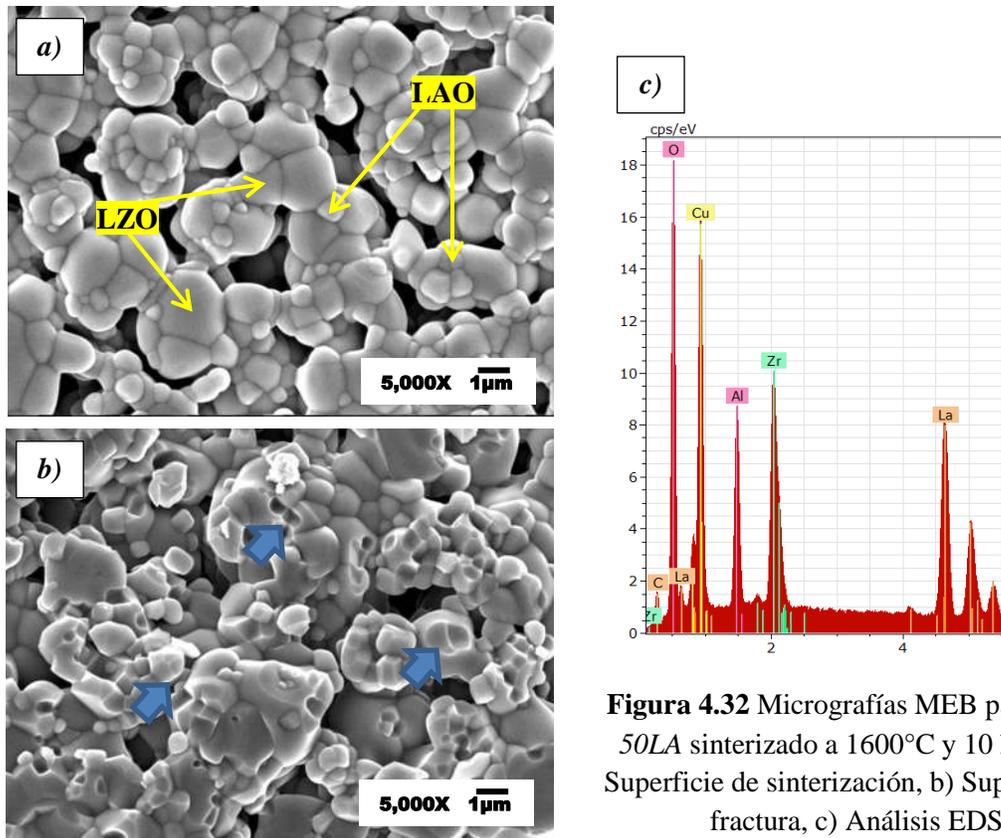
A continuación se presentan las micrografías MEB obtenidas correspondientes a los composites de LZO-LAO y LZO-LH, los cuales fueron homogenizados y dispersados mediante secado por pulverización. Primeramente la figura 4.31 muestra la distribución de fases obtenida mediante

mapeo químico para el composito *50LZ-50LA*, sinterizado a una temperatura de  $1600^{\circ}\text{C}$  durante 10 horas. Se puede observar la presencia de dos fases las cuales corresponden a LZO y LAO en color verde y magenta, respectivamente. Además se muestra que algunas zonas presentan algunas partículas mostradas en color azul, las cuales pueden ser partículas ricas en Al, también puede observarse una distribución homogénea en ciertas zonas y en otras existe gran acumulación del elemento La.

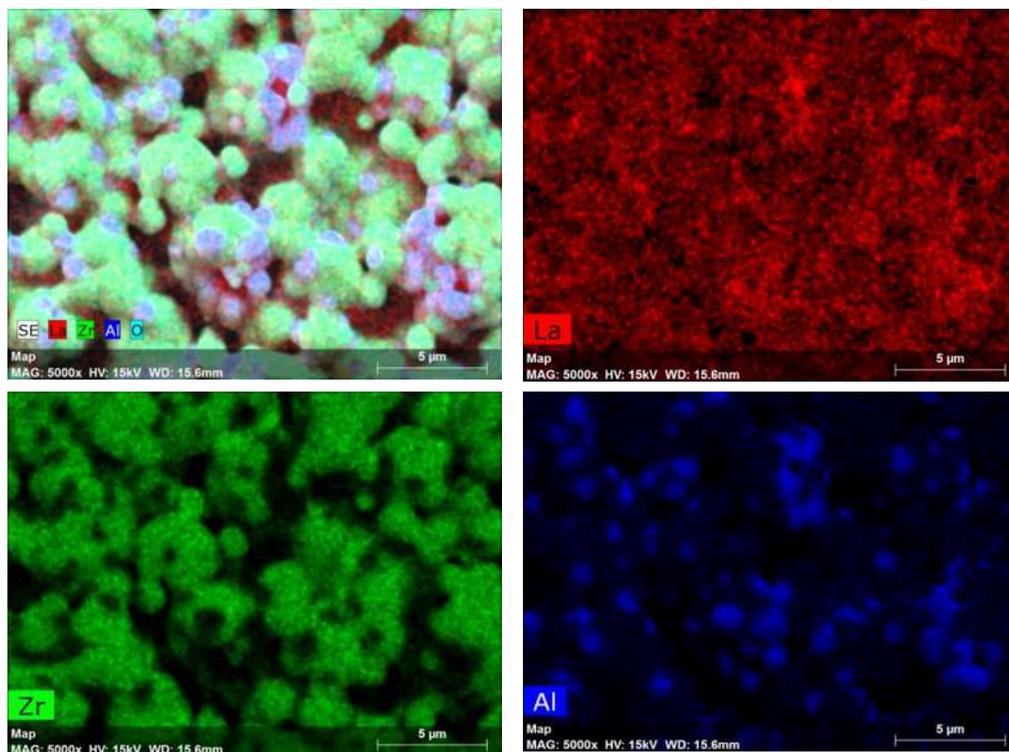
Por otro lado, la figura 4.32 muestra la superficie de sinterización, superficie de fractura y análisis EDS para este sistema. Se observa que la superficie está formada por granos que presentan baja sinterización y porosidad intergranular. En la muestra se presentan dos tipos de granos, los más grandes pertenecen a la fase de LZO con un tamaño promedio de  $2.44\pm 0.4\mu\text{m}$  y el conjunto de los granos pequeños pertenecientes a LAO con un tamaño promedio de  $1.6\pm 0.2\mu\text{m}$ , los cuales están distribuidos en las fronteras de grano de la matriz de LZO, esta distribución puede corroborarse mediante la imagen de mapeo químico mostrada en la figura 4.33 donde los granos mostrados en color azul pertenecen a la fase de LAO. En cuanto a la superficie de fractura se muestra que es de tipo intergranular.



**Figura 4.31** Imágenes de mapeo químico para el composito *50LZ-50LA* mostrando la distribución de fases.



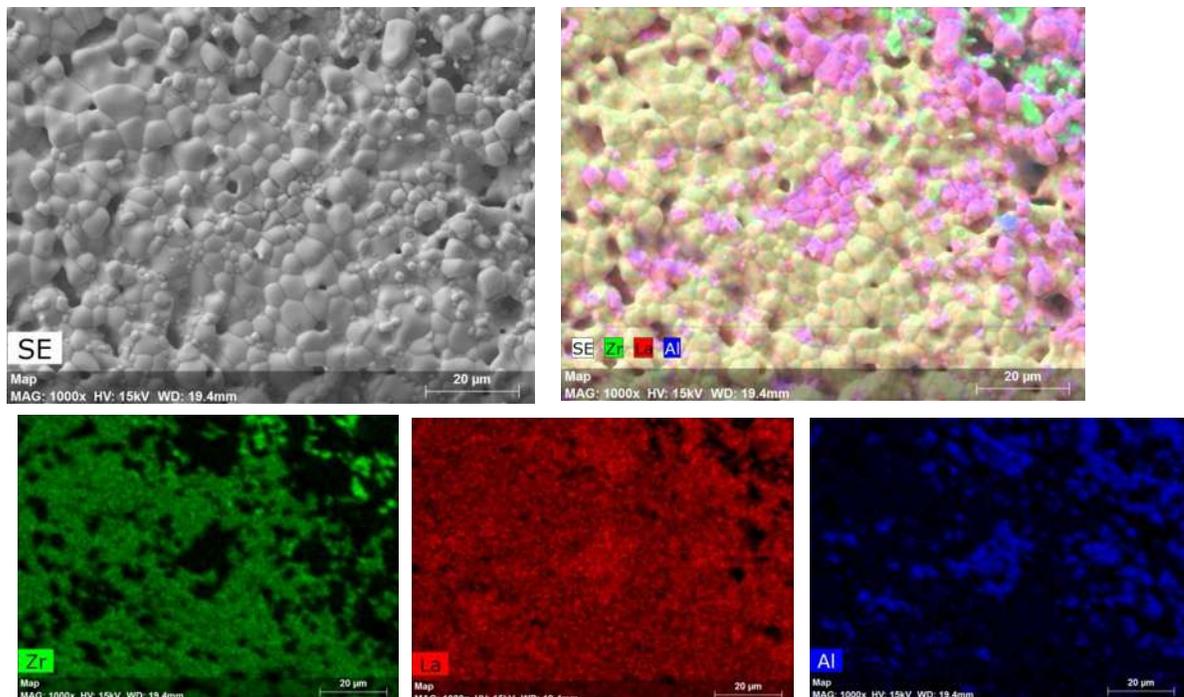
**Figura 4.32** Micrografías MEB para 50LZ-50LA sinterizado a 1600°C y 10 horas. a) Superficie de sinterización, b) Superficie de fractura, c) Análisis EDS.



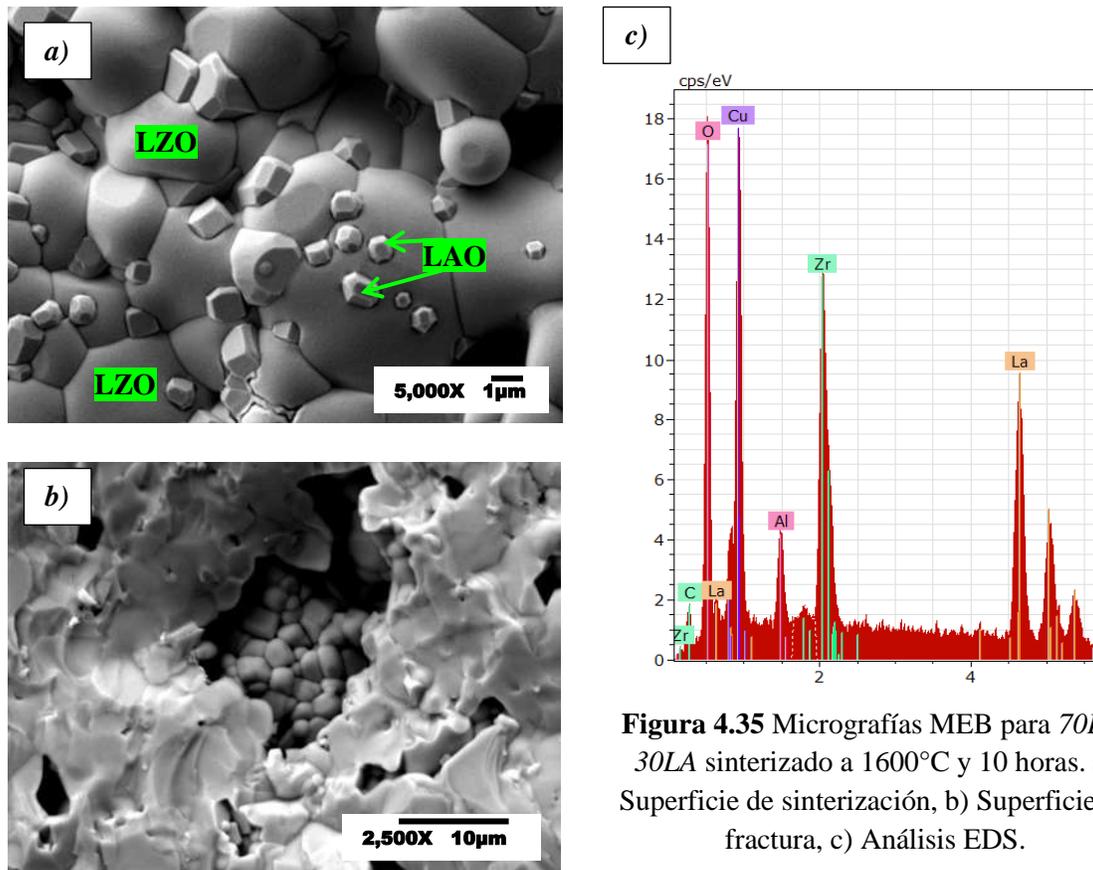
**Figura 4.33** Imágenes de mapeo químico para el compuesto 50LZ-50LA mostrando la distribución de granos de LAO.

La figura 4.34 muestra las imágenes del compuesto *70LZ-30LA* sinterizado a  $1600^{\circ}\text{C}$  y 10 horas donde se muestra la distribución de fases mediante mapeo químico. Se observa que la distribución en este caso no es tan homogénea, además de que también existe cierta acumulación del elemento La en algunas zonas.

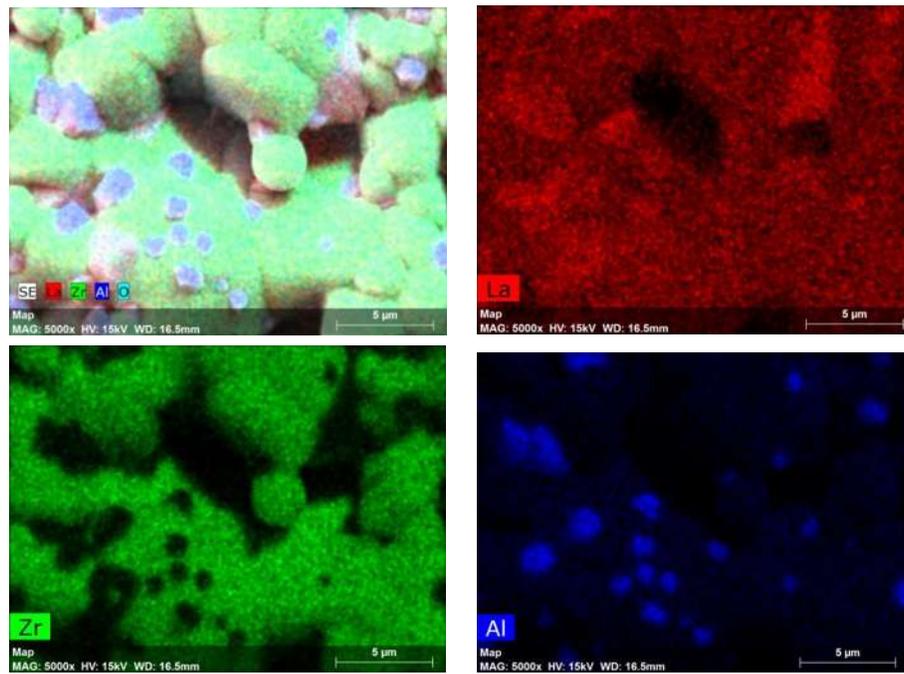
La figura 4.35 muestra las imágenes obtenidas de la superficie de sinterizado, superficie de fractura y el análisis EDS general de este compuesto. La morfología de superficie se compone principalmente de dos tipos de granos con una distribución bimodal. La fase de LZO tiene un tamaño promedio de  $5.09\pm 0.5\mu\text{m}$  y la fase de LAO de un tamaño promedio de  $1.22\pm 0.18\mu\text{m}$ . El análisis EDS realizado muestra los elementos constituyentes de la muestra (La, Zr, Al y O), así mismo los elementos Cu y C pertenecen a los elementos de preparación de la muestra. El análisis de la superficie de fractura muestra en este caso un tipo particular de fractura, posiblemente debido a que el material se haya fracturado previamente. Por último, la figura 4.36 muestra una imagen de mapeo químico, corroborando el análisis de granos de las fases presentes en la muestra, en la cual los granos pequeños efectivamente pertenecen a la fase de LAO.



**Figura 4.34** Imágenes de mapeo químico para el compuesto *70LZ-30LA* mostrando la distribución de fases.



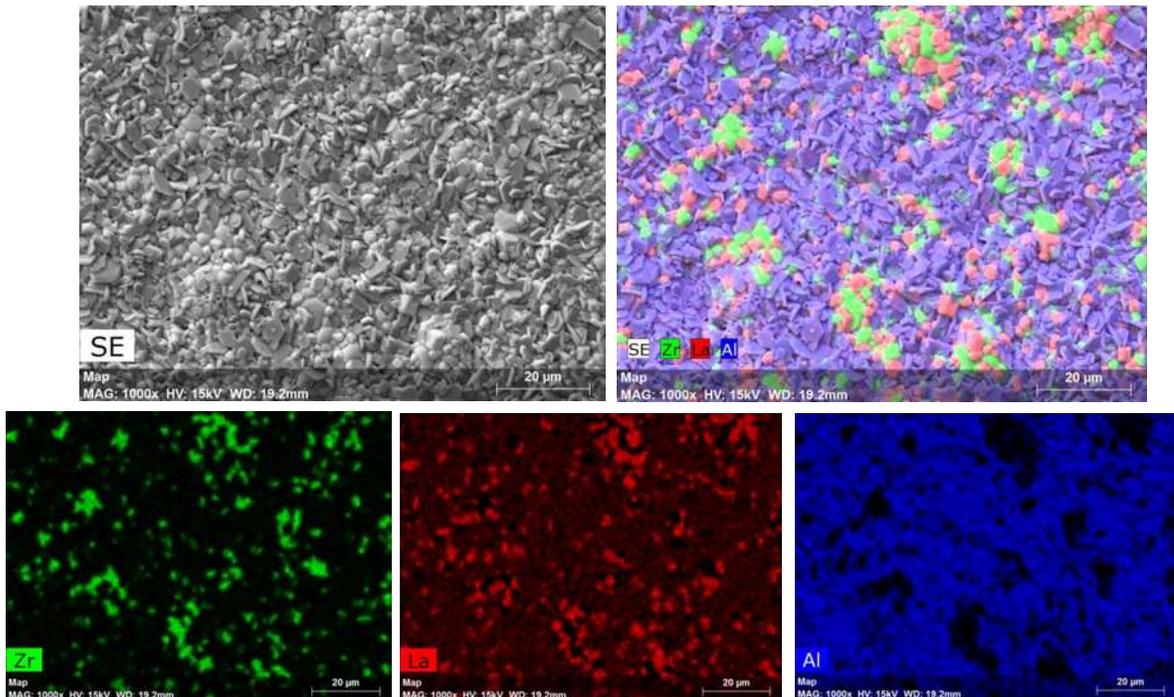
**Figura 4.35** Micrografías MEB para 70LZ-30LA sinterizado a 1600°C y 10 horas. a) Superficie de sinterización, b) Superficie de fractura, c) Análisis EDS.



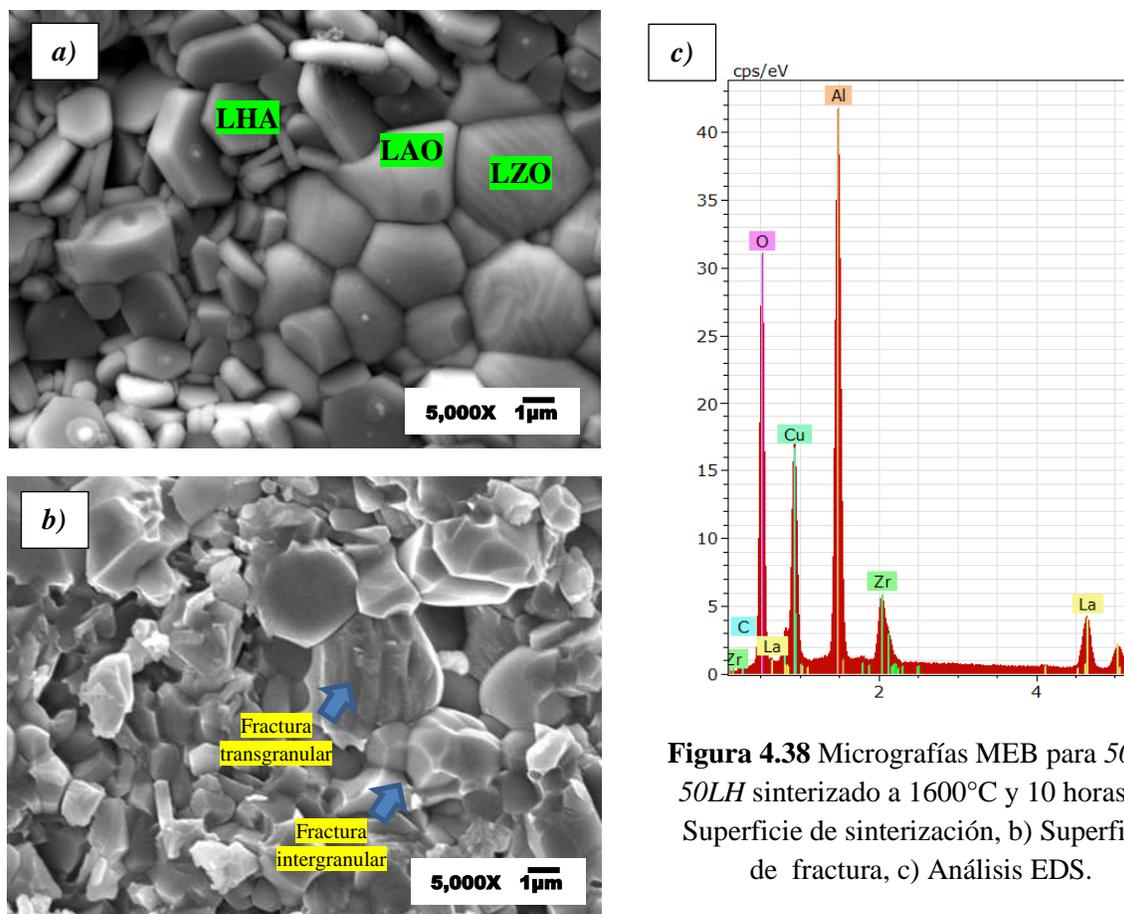
**Figura 4.36** Imágenes de mapeo químico del compuesto 70LZ-30LA mostrando granos de LAO y LZO.

Por otra parte se presentan las micrografías obtenidas para el compuesto *50LZ-50LH* sinterizado a 1600°C y 10 horas, donde se muestra la distribución de fases mediante mapeo químico. En la figura 4.37 se muestra que en general se tiene una buena distribución de fases, sin embargo se puede observar algunas zonas con acumulación de La y Zr. Puede notarse también que existe poca porosidad intergranular y que los granos tienen un contacto mayor unos con otros, por lo que este comportamiento se vio reflejado en la densidad aparente del compuesto (96.5%).

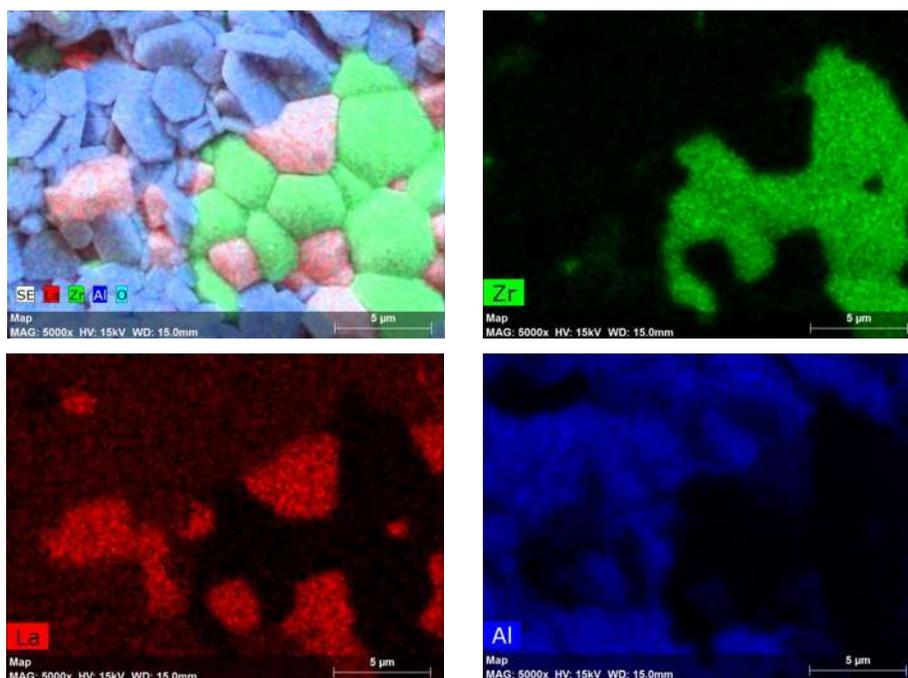
La superficie de sinterizado, superficie de fractura y análisis EDS para este compuesto se muestra en la figura 4.38. Se observa la presencia de granos de tres diferentes fases, las cuales pertenecen a LAO, LZO y LHA en forma hexagonal y que no hubieran podido ser identificadas sin ayuda del mapeo químico, el cual es mostrado en la figura 4.39 y el análisis EDS de la figura 4.40, además puede notarse que la muestra presenta una alta carga de Al. El tamaño promedio de los granos pertenecientes es para LHA de  $2.72\pm 0.5\mu\text{m}$ , para LZO con un tamaño promedio de  $4.75\pm 0.6\mu\text{m}$  y para LAO  $3.5\pm 0.8\mu\text{m}$  respectivamente. Puede observarse también que los granos de LAO tienen una forma particular con planos espejo, los cuales se deben a la alta carga de  $\text{La}^{+3}$ , que causa una supresión efectiva del proceso de difusión vertical al eje cristalográfico *c* [40]. El tipo de fractura observado es transgranular e intergranular.



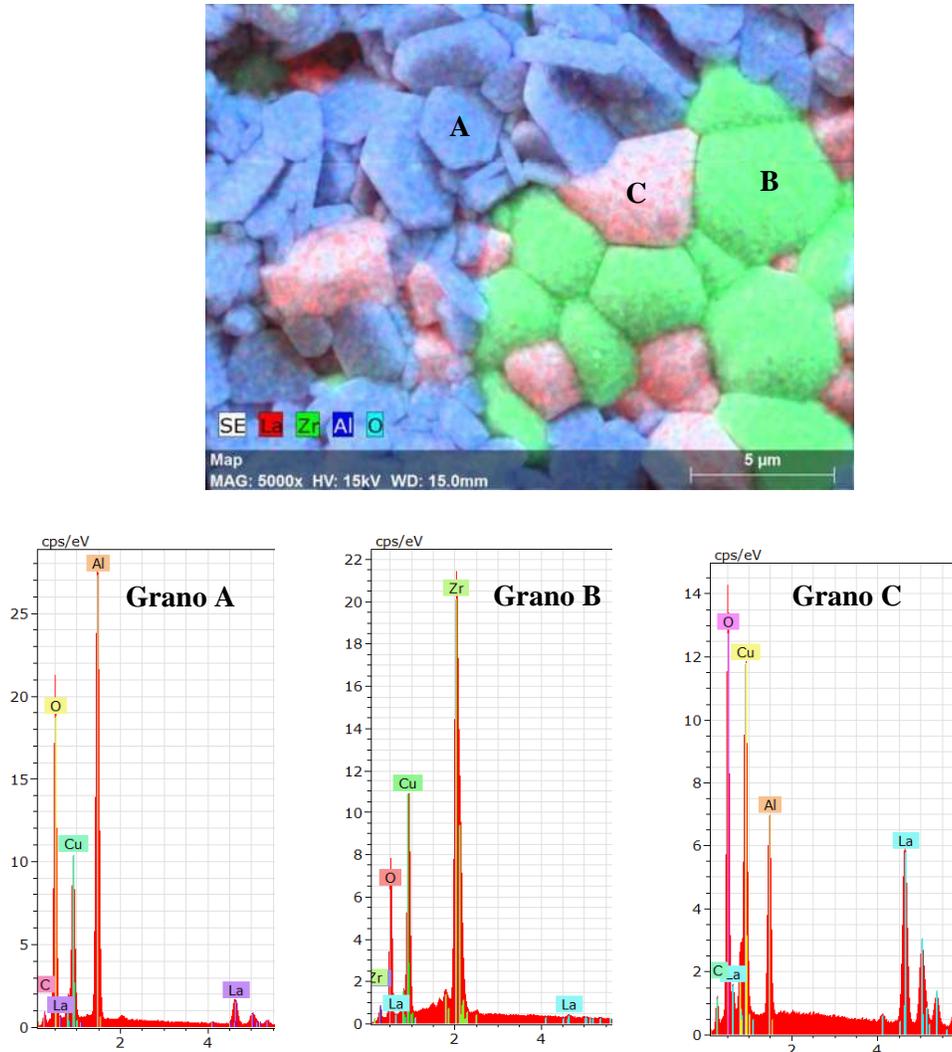
**Figura 4.37** Imágenes de mapeo químico para el compuesto *50LZ-50LH* y distribución de fases de LZO, LAO y LHA.



**Figura 4.38** Micrografías MEB para 50LZ-50LH sinterizado a 1600°C y 10 horas. a) Superficie de sinterización, b) Superficie de fractura, c) Análisis EDS.



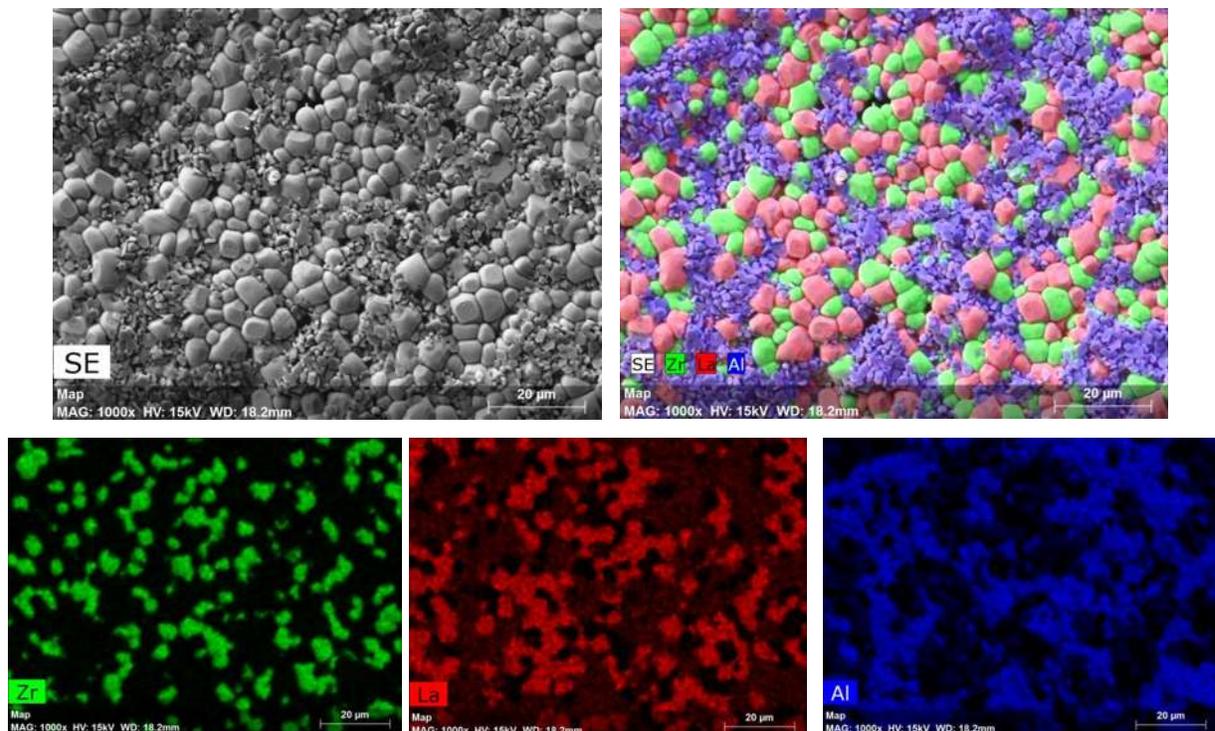
**Figura 4.39** Imágenes de mapeo químico del compuesto 50LZ-50LH y las fases de LZO, LHA v LAO



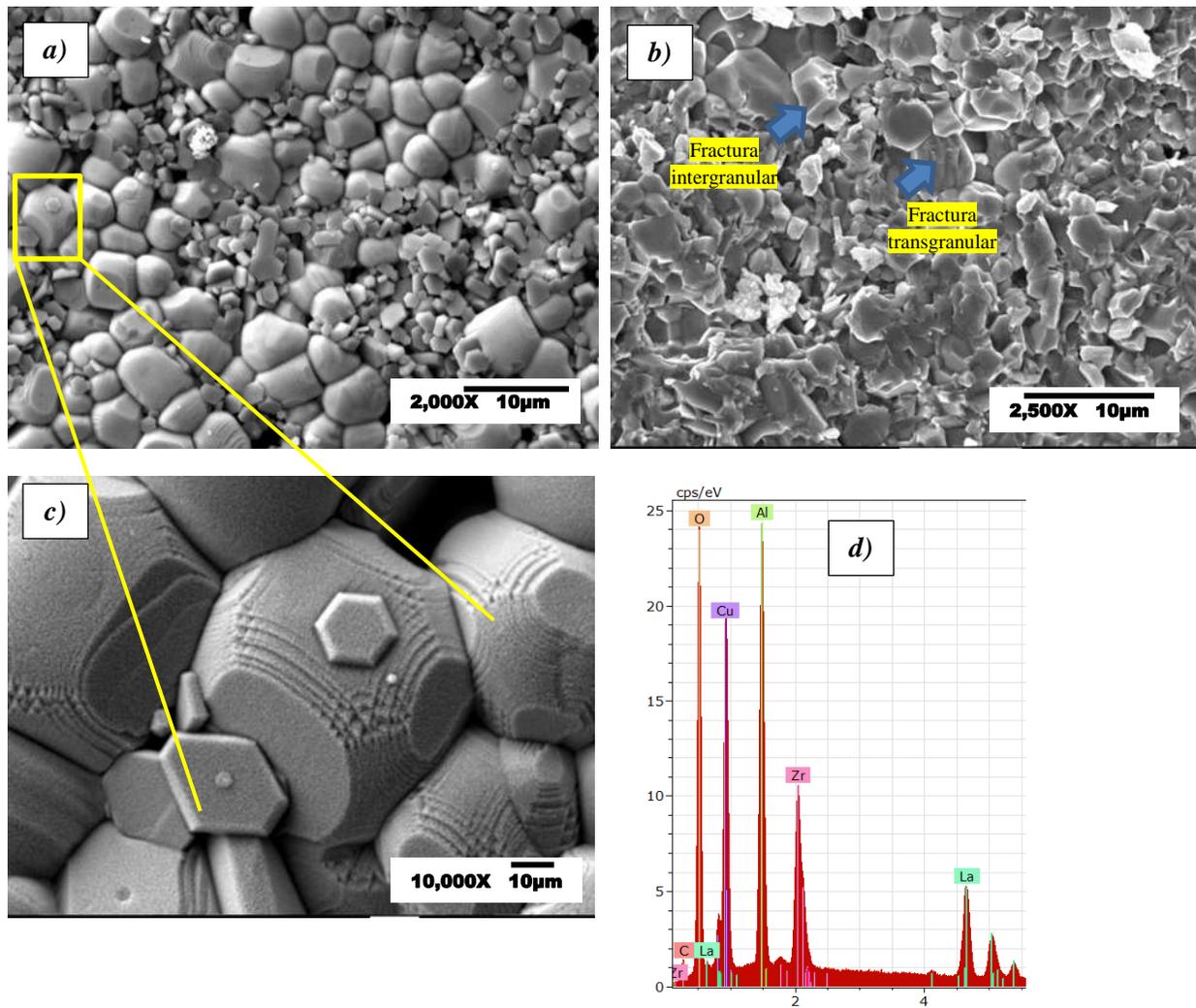
**Figura 4.40** Imagen de mapeo químico para el compuesto 50LZ-50LH y su respectivo análisis EDS para las diferentes fases.

Por último se presentan las micrografías obtenidas para el sistema 70LZ-30LH sinterizado a 10 horas y 1600°C. En la figura 4.41 muestra la imagen de mapeo químico donde se puede observar una buena distribución de fases, que al igual que en el caso anterior estas fases pertenecen a LZO en color verde, LAO en color magenta y las más pequeñas como se analizó en el caso anterior pertenecen a LHA en color azul, respectivamente. Puede observarse también que existe mayor porosidad intergranular. La superficie de sinterizado, superficie de fractura y análisis EDS se muestran en la figura 4.42. La microestructura de esta superficie se compone de tres tipos de granos, los cuales pertenecen a las fases presentes en la muestra. El tamaño promedio de los

granos es para LZO  $5.01\pm 0.8\mu\text{m}$ , de  $5.44\pm 0.8\mu\text{m}$  para LAO y para LHA  $2.11\pm 0.5\mu\text{m}$ . Además igual que en el composito *50LZ-50LH* los granos de LAO presentan planos espejo, como se puede observar en una ampliación de ellos mostrada en esta misma figura. En cuanto a la superficie de fractura de este material se observa que se lleva de forma intergranular y transgranular. El análisis EDS muestra la composición de la muestra, en el cual se puede apreciar los picos de los elementos constituyentes (La, Zr, Al y O), los elementos Cu y C son señales que pertenecen a los elementos de preparación de la muestra para este análisis.



**Figura 4.41** Imágenes de mapeo químico para el composito *70LZ-30LH* y distribución de fases de LZO, LAO y LHA.



**Figura 4.42** Micrografías MEB para 70LZ-30LH sinterizado a 1600°C y 10 horas. a) Superficie de sinterización, b) Superficie de fractura, c) Ampliación de un grano en a) d) Análisis EDS.

#### 4.5 Densidad aparente de fases de LZO, LAO, LHA y compositos LZO-LAO y LZO-LHA

La densidad teórica y aparente de las fases puras y de compositos de estas fases sinterizados a 1600°C y 10 horas se muestra en la Tabla IV.2. Recordemos que la densidad teórica de los compositos se obtuvo mediante la ecuación 3.1, donde se relaciona la densidad teórica de las fases puras con su porcentaje mol presente en el compuesto:

$$\rho_{composito} = x_1\rho_1 + x_2\rho_2$$

Así mismo, el análisis de la densidad de todas las muestras mediante el Método de Arquímedes, reportado en la correspondiente norma ASTM.

**Tabla IV.2.** Densidad teórica y aparente para fases puras y composites de muestras sinterizadas a 1600°C durante 10 horas.

<i>Muestra</i>	<i>Densidad teórica (gr/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Densidad aparente (gr/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>% densidad aparente</i>
<b>LZO</b>	6.02	5.78	90.6
<b>LAO</b>	6.53	6.32	97.0
<b>LHA</b>	4.17	2.47	64.3
<b>50LZ-50LA</b>	6.27	4.69	83.3
<b>70LZ-30LA</b>	6.17	4.26	89.2
<b>50LZ-50LH</b>	5.09	4.17	97.9
<b>70LZ-30LH</b>	5.47	5.23	87.3

Puede observarse que para el caso de las fases puras, la fase de LHA presentó una densidad aparente de 2.47 gr/cm<sup>3</sup>, la cual es una densidad bastante baja en comparación con su densidad teórica (4.17 gr/cm<sup>3</sup>), este resultado concuerda con el análisis microestructural realizado mediante MEB, donde se presenta una cantidad considerable de porosidad debido a la morfología de las partículas que se traduce en una alta resistencia a la sinterización [39]. Con respecto a las otras dos fases (LAO y LZO) puede observarse que se obtuvieron densidades altas, esto beneficiará en gran medida a las propiedades mecánicas.

Para el caso de los composites, puede observarse que sólo el composite 50LZ-50LH presenta una densidad bastante alta, esto concuerda con el análisis de la microestructura de este compuesto, en donde se determinó que el material presenta poca porosidad y una buena distribución de tamaño.

#### 4.6 Propiedades mecánicas de LZO, LAO, LHA y compositos

A continuación se presenta el análisis de los resultados obtenidos de las propiedades mecánicas de fases puras y compositos obtenidas por indentación y nanoindentación. Se comparó el efecto que tiene la adición de LAO y LHA sobre la dureza y la tenacidad a la fractura de LZO.

##### 4.6.1 Indentación

Los valores de dureza Vicker's para LZO, LAO, LHA y compositos de estas fases (LZO-LAO y LZO-LHA) fue calculado y graficado. Los resultados se muestran en la Tabla IV.3.

El valor de dureza Vicker's más alto para las fases puras correspondió a LAO con un valor de 11.643 GPa, el cual como puede observarse tiene una densidad superior al 90% respecto a la teórica. El valor más bajo de dureza fue para para LHA (64% de densidad) el cual era un valor esperado debido a su baja densidad. Liu y col. [13] obtuvieron un valor de dureza para LAO de 8.9 GPa sinterizado a 1600°C y 6 horas. Li y col. [41] reportaron para LZO sintetizado mediante reacción en estado sólido una dureza de 2.2 GPa, el cual es un valor muy inferior al obtenido en este trabajo. Para el caso de los compositos LZO-LAO puede observarse que para un contenido de 50% mol de LAO la dureza aumenta, sin embargo, con la adición del 30% mol de LAO hay un decremento en la dureza, pero se espera conlleve a un aumento en la tenacidad de LZO. En cuanto a los compositos LZO-LHA puede observarse un comportamiento similar, el cual con el aumento en el contenido de LHA el valor de la dureza aumenta considerablemente.

**Tabla IV.3.** Dureza Vicker's para LZO, LAO, LHA y compositos.

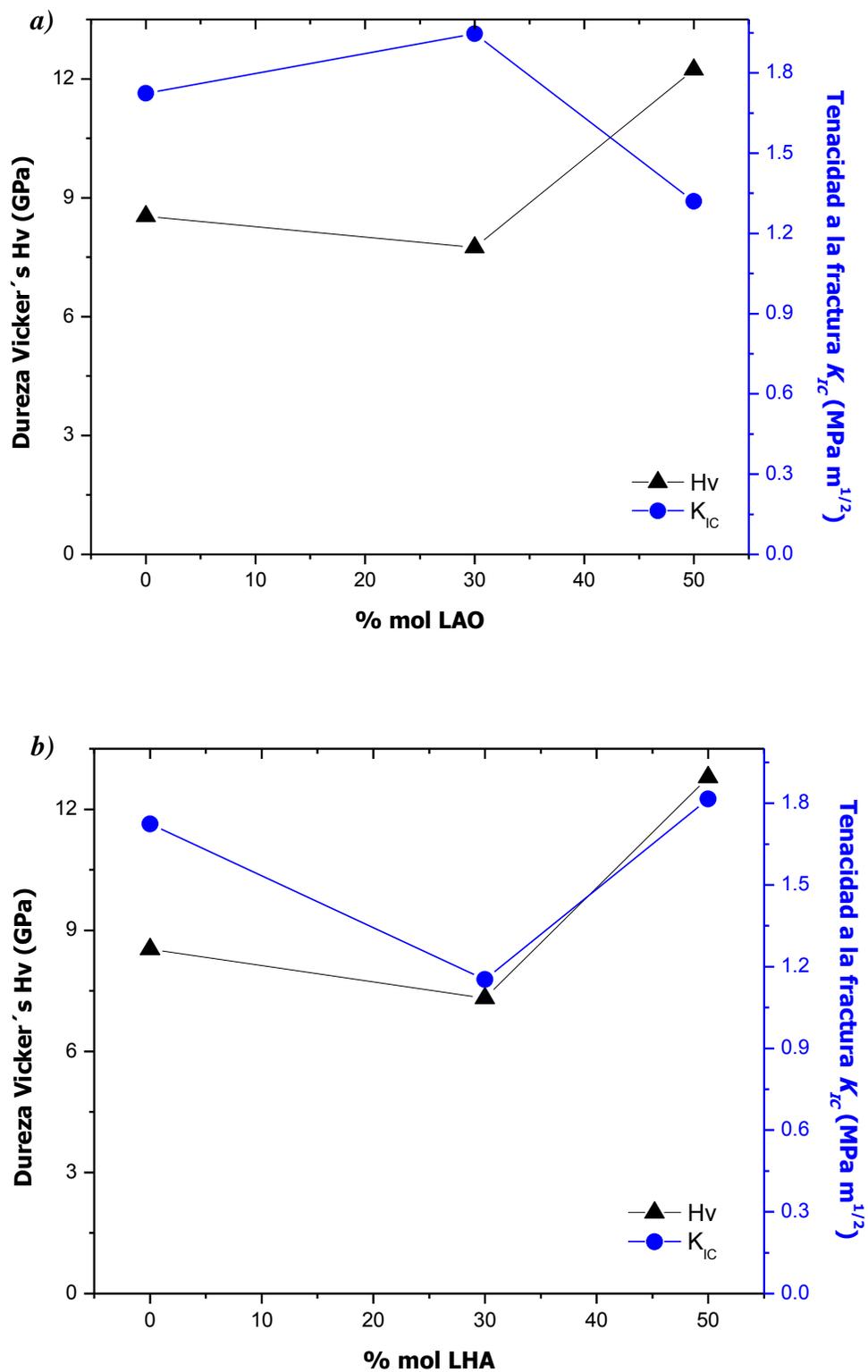
<i>Muestra</i>	<i>Densidad (gr/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Dureza Vicker's Hv (GPa)</i>
<b>LZO</b>	90.6	8.535 ± 0.23
<b>LAO</b>	97.0	11.643 ± 1.11
<b>LHA</b>	64.3	3.177 ± 0.11
<b>50LZ-50LA</b>	83.3	12.235 ± 0.58
<b>70LZ-30LA</b>	89.2	7.748 ± 0.61
<b>50LZ-50LH</b>	97.9	12.794 ± 1.17
<b>70LZ-30LH</b>	87.3	7.320 ± 1.13

En la Tabla IV.4 se muestran los resultados de la tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) de las fases puras y compuestos. Puede observarse que la adición de 30% mol de LAO y el 50% mol de LHA se tiene un aumento significativo de la tenacidad a la fractura, si consideramos el valor de la tenacidad de la matriz de LZO sin refuerzo. Los mecanismos que actúan para el aumento de la tenacidad a la fractura del LZO son para el caso de la adición de LAO el redireccionamiento ferroelástico, es decir, una reorientación de dominios de LAO permite que una disipación de energía inducida por una alta resistencia a la tensión alrededor de la punta de la grieta [41], también puede darse el mecanismo de desviación de grietas generadas en la matriz de LZO debido a que la fase LAO tiene una mayor rigidez como puede constatarse por el valor del módulo de elasticidad obtenido por nanoindentación. En base a los resultados obtenidos, este mecanismo resultó ser más eficaz en el aumento de la tenacidad del material. Para el caso de la adición de LHA como segunda fase el mecanismo de reforzamiento que se lleva a cabo principalmente es la desviación de grietas debido a la estructura de LHA.

Así mismo, las figuras 4.43a-b también muestran los resultados en forma gráfica el efecto que tiene la adición de segundas fases sobre la dureza y la tenacidad la fractura sobre la matriz de LZO. Debido a que la técnica de indentación involucra un volumen del material, esta variable es considerablemente sensible a la densidad del material, ya que el comportamiento aparentemente errático en función de la composición, hay una correspondencia en función de la densidad obtenida, esta propiedad se observa mejor reflejada por efecto de la composición en densidades altas, por arriba del 90%.

**Tabla IV.4.** Tenacidad a la fractura  $K_{IC}$  para LZO, LAO, LHA y compósitos.

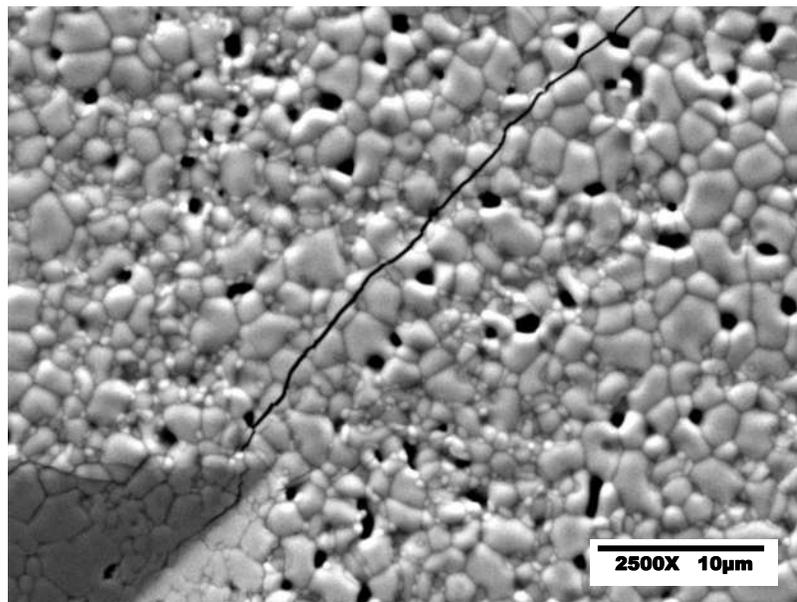
<i>Muestra</i>	<i>% Densidad</i>	<i>Tenacidad a la fractura <math>K_{IC}</math> (MPa m<sup>1/2</sup>)</i>
<b>LZO</b>	90.6	1.724 ± 0.27
<b>LAO</b>	97.0	1.434 ± 0.24
<b>LHA</b>	64.3	0.324 ± 0.04
<b>50LZ-50LA</b>	83.3	1.328 ± 0.41
<b>70LZ-30LA</b>	89.2	1.947 ± 0.14
<b>50LZ-50LH</b>	97.9	1.816 ± 0.2
<b>70LZ-30LH</b>	87.3	1.534 ± 0.7



**Figura 4.43** Dureza Vicker's  $Hv$  y Tenacidad a la fractura  $K_{IC}$  para compositos a) LZO-LAO y b) LZO-LHA.

Por otra parte, las siguientes figuras corresponden a las muestras indentadas de composites LZO-LAO y LZO-LHA. Todas las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico para revelar su microestructura y poder observar la trayectoria de la fractura, este tratamiento consistió en calentar las muestras a una temperatura de 1450°C durante 1 hora.

A manera de comparación la figura 4.44 corresponde a una muestra de LZO sin refuerzo indentada con una carga de 49N. Se puede observar que el tipo de fractura que tiene este material es transgranular y que la trayectoria de la grieta involucra a todos los granos a su alrededor.

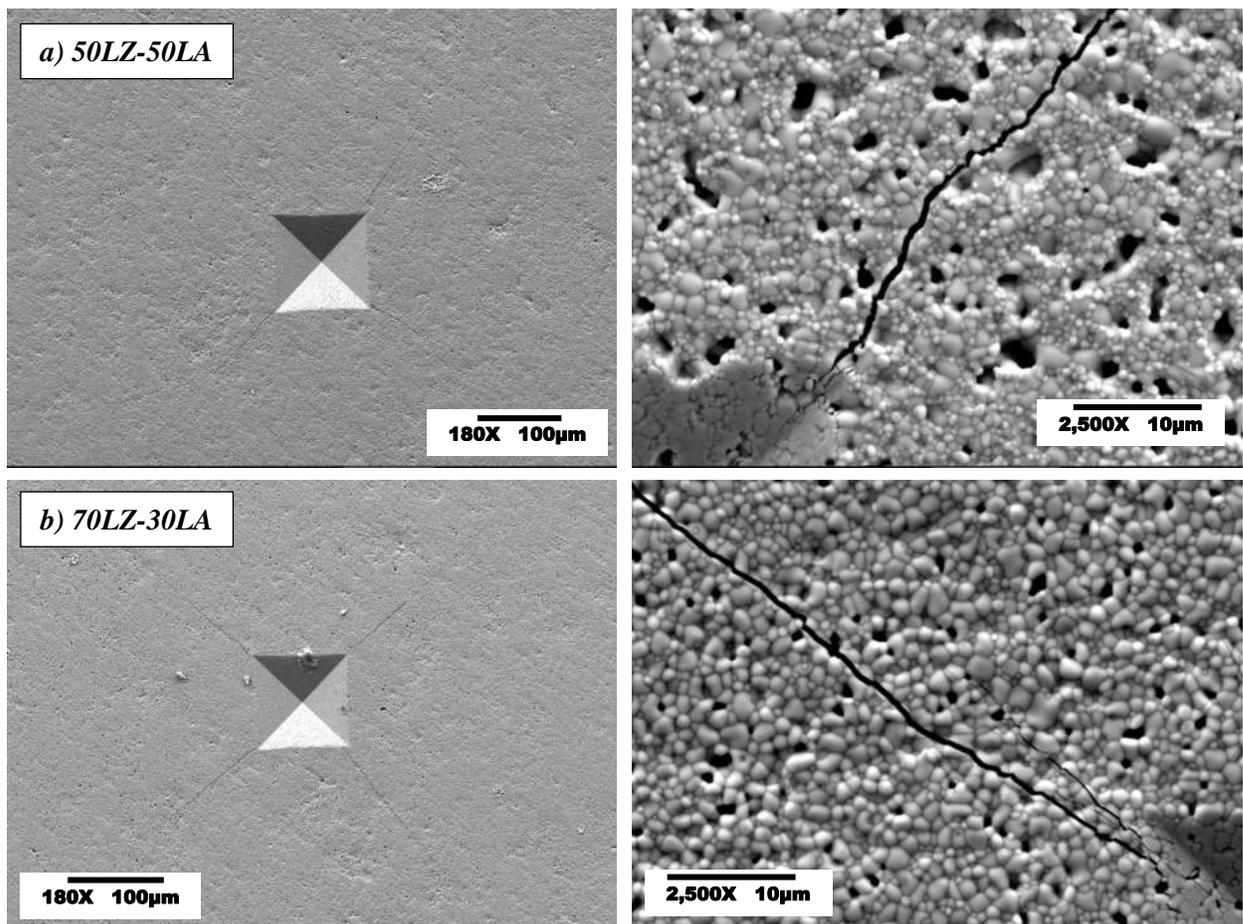


**Figura 4.44** Muestra de LZO indentada y propagación de fractura.

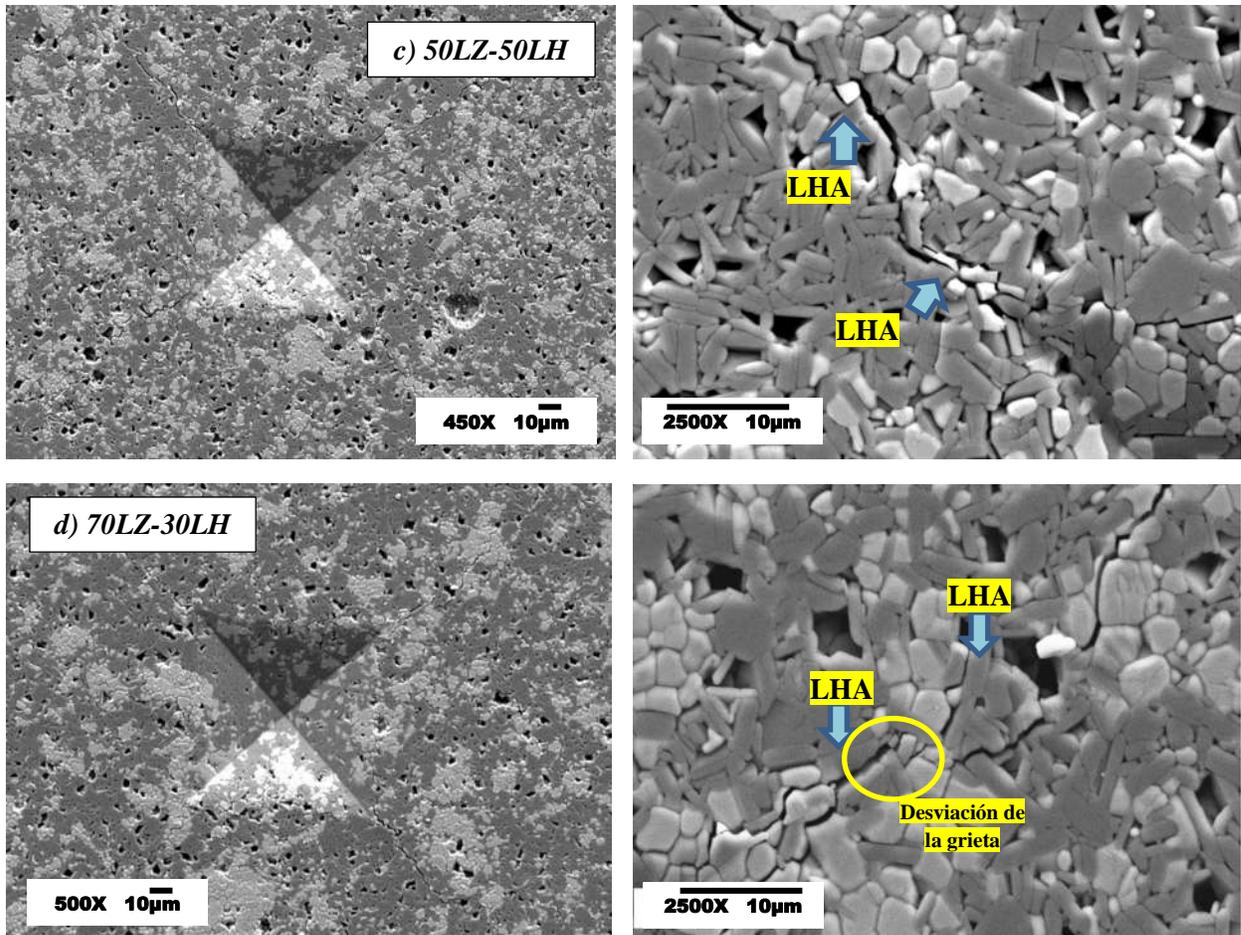
Las figuras 4.45 y 4.46 muestran las huellas de las indentaciones realizadas a los composites y la propagación de las fracturas en las esquinas de la huella piramidal. En estas figuras se observa el efecto que tiene la adición de segundas fases sobre la fractura del LZO. En el caso de los composites LZO-LAO el tipo de fractura presente es de tipo transgranular y en algunas zonas es intergranular (figura 4.45).

En los composites LZO-LHA la fractura se propaga de forma intergranular (figura 4.46). Puede observarse en estas micrografías que la parte más oscura corresponde a la fase de LHA y se muestra como la grieta sigue su trayectoria sobre el límite de grano de esta fase. Así mismo se

puede observar la desviación de la grieta al encontrarse con un grano de LHA. Este comportamiento fue comparado con el reportado por Naga y col. [42] donde afirman que el tipo de estructura que tiene el LHA ayuda a mejorar las propiedades mecánicas de composites cerámicos mediante la deflexión o desviación de grietas, específicamente la tenacidad a la fractura. Neghadari y col. [16] reportan que el LHA juega un papel importante en la microestructura y propiedades mecánicas de composites cerámicos.



**Figura 4.45** Huellas de indentación Vicker's y propagación de fracturas para composites a) Composite 50LZ-50LA y b) 70LZ-30LA.



**Figura 4.46** Huellas de indentación Vicker's y propagación de fracturas para compositos a) Composito 50LZ-50LH y b) 70LZ-30LH.

#### 4.6.2 Nanoindentación

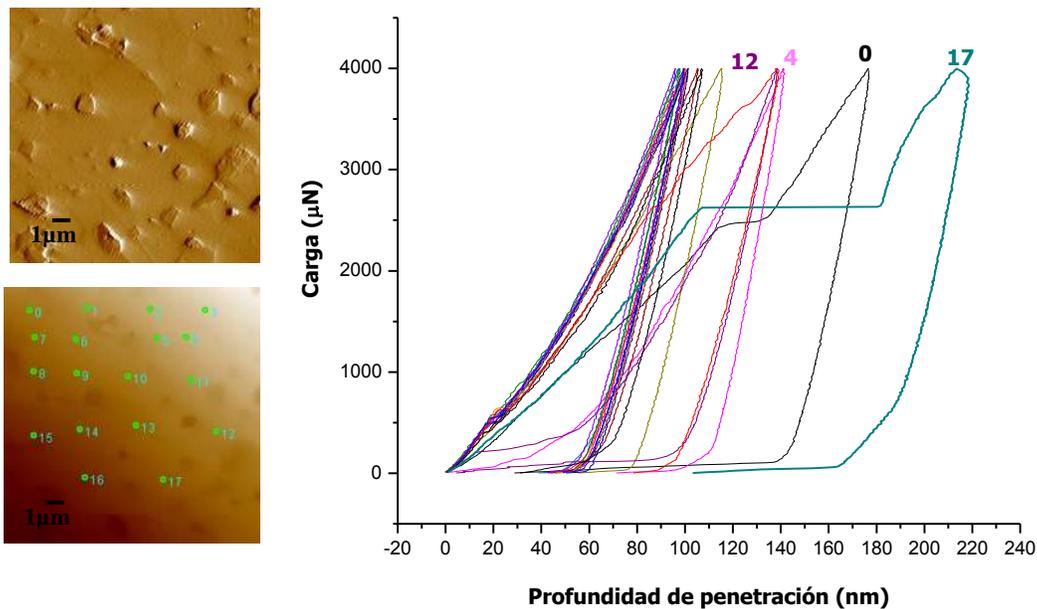
A continuación se presentan los resultados de dureza ( $H$ ) y módulo de elasticidad ( $E$ ) obtenidos por nanoindentación para las fases puras y compositos de estas fases obtenidos a partir del computamiento de las curvas de carga-profundidad de penetración.

El módulo de elasticidad fue calculado por el método de Oliver y Pharr [28] a partir de las curvas carga-profundidad de penetración y en el cual como se mencionó anteriormente, usa la pendiente de la porción inicial de la curva de descarga, y por el método de Hertz [27] calculando la pendiente por medio del ajuste proporcionado mediante la ecuación 3.6. Este método está basado en la deformación elástica a cargas bajas, ya que los defectos del material como rugosidad, porosidades y microagrietamiento influyen menos en este cálculo.

El radio de curvatura ( $R$ ) para el indentador de diamante con geometría Berkovich fue de 539 nm, y fue calculado mediante la indentación de un estándar de silicio. Así mismo las constantes elásticas del indentador son de  $E_i = 1141$  GPa y  $\nu_i = 0.07$  [32] para el módulo de elasticidad y módulo de Poisson respectivamente.

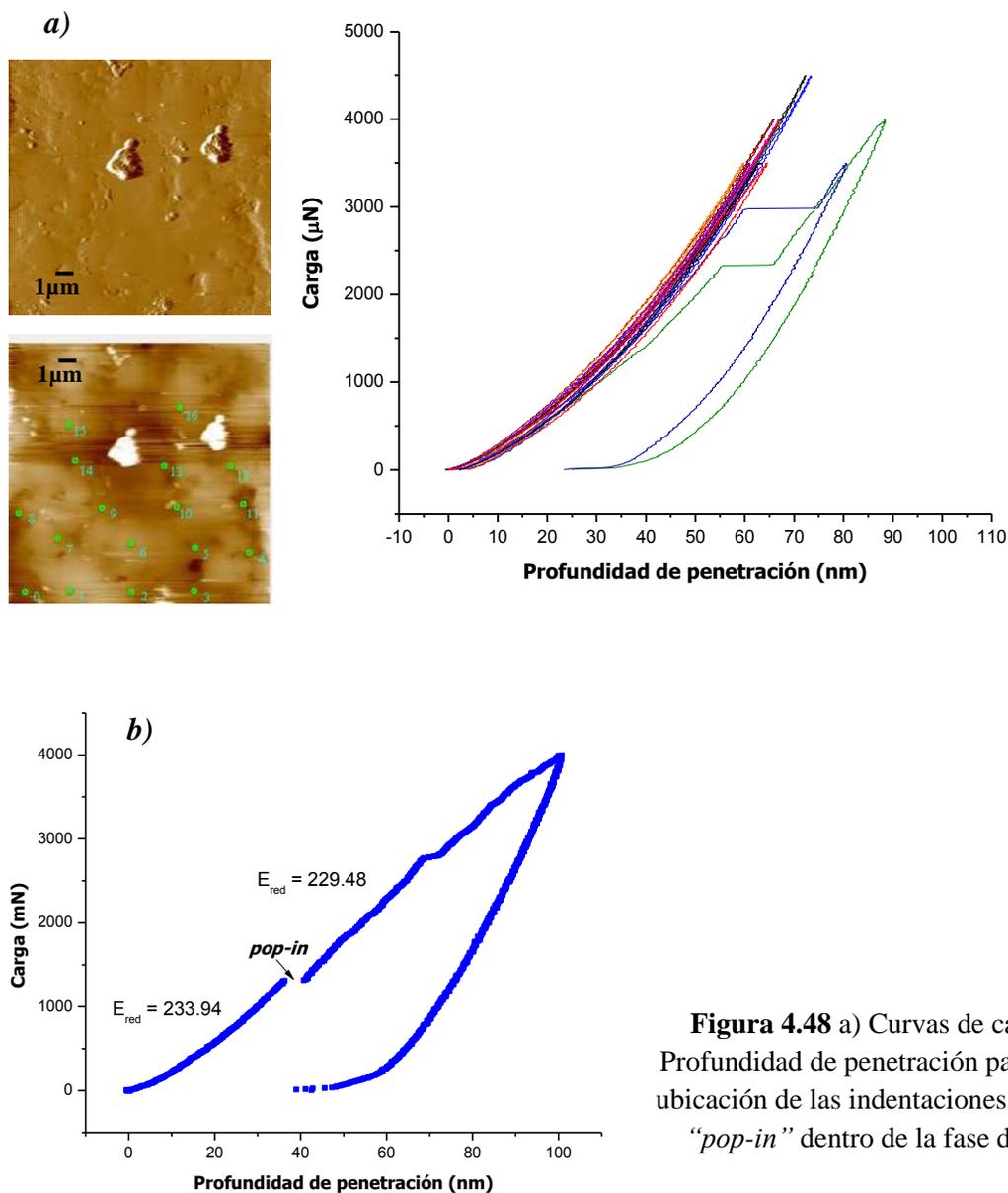
Los valores de los módulos de Poisson ( $\nu$ ) correspondientes a cada una de las fases fueron de  $\nu_{LZO} = 0.268$  [43] y  $\nu_{LAO} = 0.22$  [11]. Para los composites LZO-LAO el valor del módulo de Poisson fue tomado como  $\nu_{LAO} = 0.244$ . Cabe mencionar que para los composites LZO-LHA sólo se dejó indicado el módulo reducido  $E_{red}$ , ya que el módulo de Poisson correspondiente a LHA ( $\nu_{LHA}$ ) no se encuentra reportado en la literatura.

Las figuras 4.47-4.49 muestran las curvas de carga vs. profundidad de penetración y ubicación de las huellas obtenidas por nanoindentación para LZO, LAO y LHA. Puede observarse en todos los casos que existe la dispersión en estas curvas, debido principalmente a defectos tales como porosidad y microagrietamientos, es por ello que las curvas marcadas en cada uno de estos casos no se tomaron en cuenta para los cálculos.



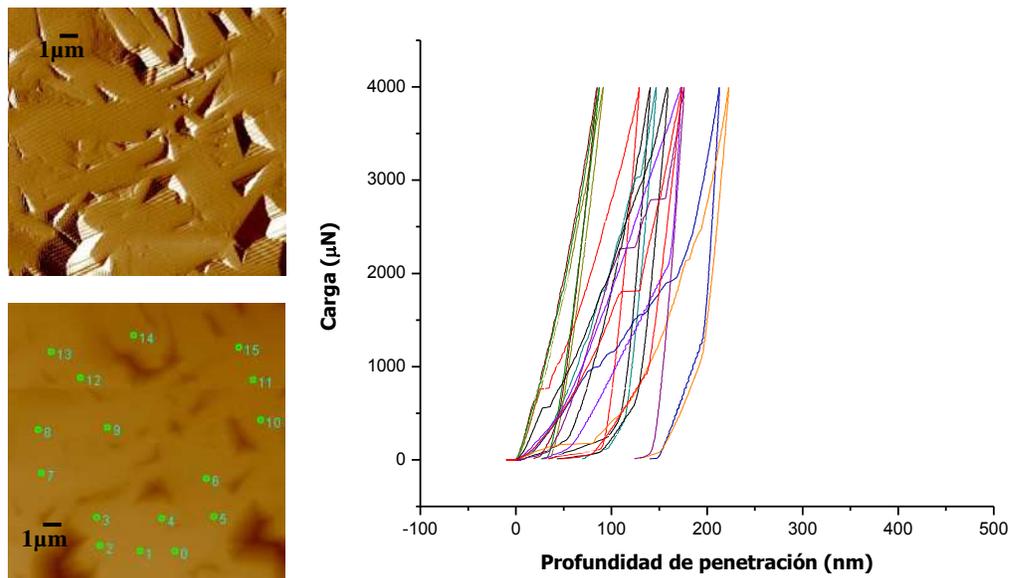
**Figura 4.47** Curvas de carga vs. Profundidad de penetración para LZO y ubicación de las indentaciones.

La figura 4.48a muestra las curvas obtenidas para LAO y la ubicación de las huellas de nanoindentación. Se observa dispersión de las curvas, debido como se mencionó anteriormente a porosidad y/o microagrietamiento del material. El análisis a la indentación 16 (figura 4.48b) muestra un desplazamiento de la curva, este desplazamiento o “*pop-in*” se debe a una cedencia súbita del material cuando se le aplica un esfuerzo [44]. Podemos observar que el análisis de los módulos de elasticidad reducidos ( $E_{red}$ ) calculados en las dos segmentos de la curva son similares, esto como consecuencia del redireccionamiento en el material revelando la ferroelasticidad que presenta el LAO.



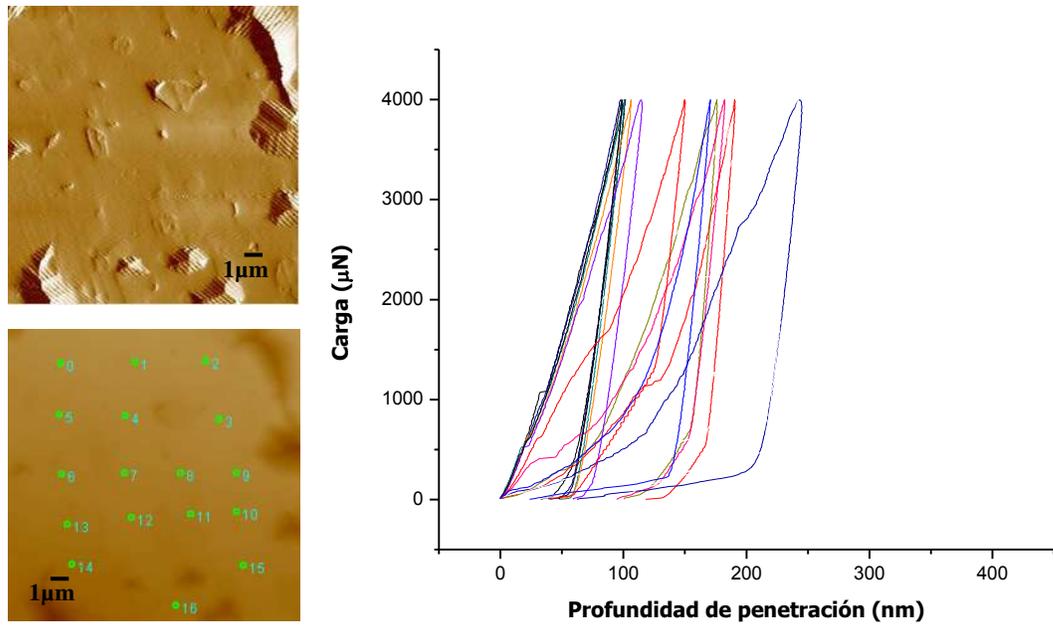
**Figura 4.48** a) Curvas de carga vs. Profundidad de penetración para LAO y ubicación de las indentaciones, b) Efecto “*pop-in*” dentro de la fase de LAO.

El análisis de nanoindentación para LHA se presenta en la figura 4.49. Puede observarse que en esta muestra existe una mayor dispersión de las curvas que los dos casos anteriores, debido principalmente a la gran cantidad de porosidad existente en el material, el cual de acuerdo a los resultados obtenidos de densidad, esta muestra presentó una menor densidad con respecto a la teórica (64%). Igualmente existen algunas indentaciones anómalas que no fueron tomadas en cuenta para la obtención de las propiedades mecánicas del material.

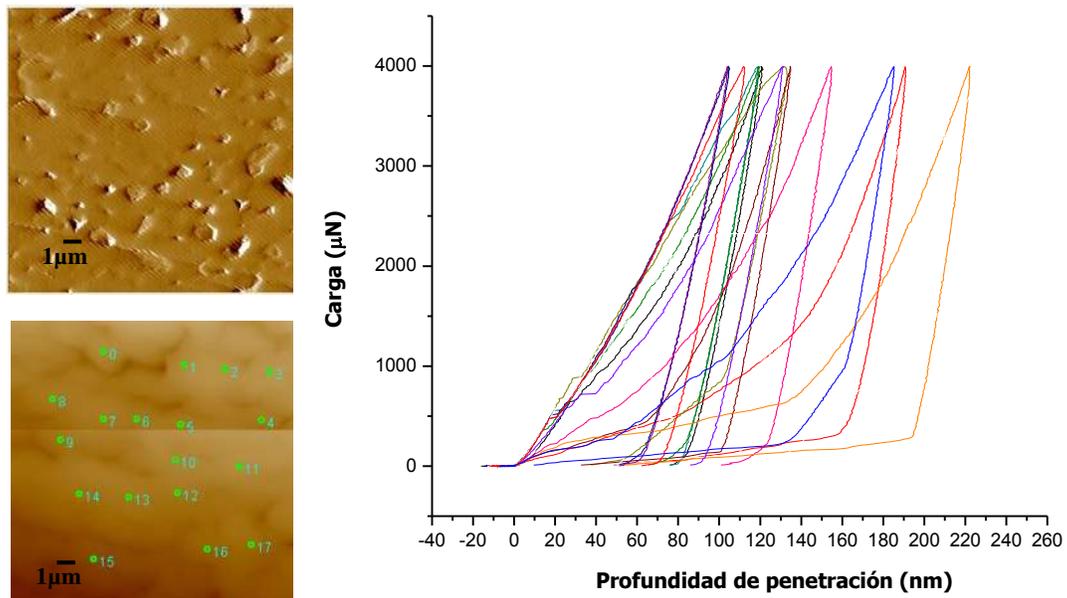


**Figura 4.49** Curvas de carga vs. Profundidad de penetración para LHA y ubicación de las indentaciones.

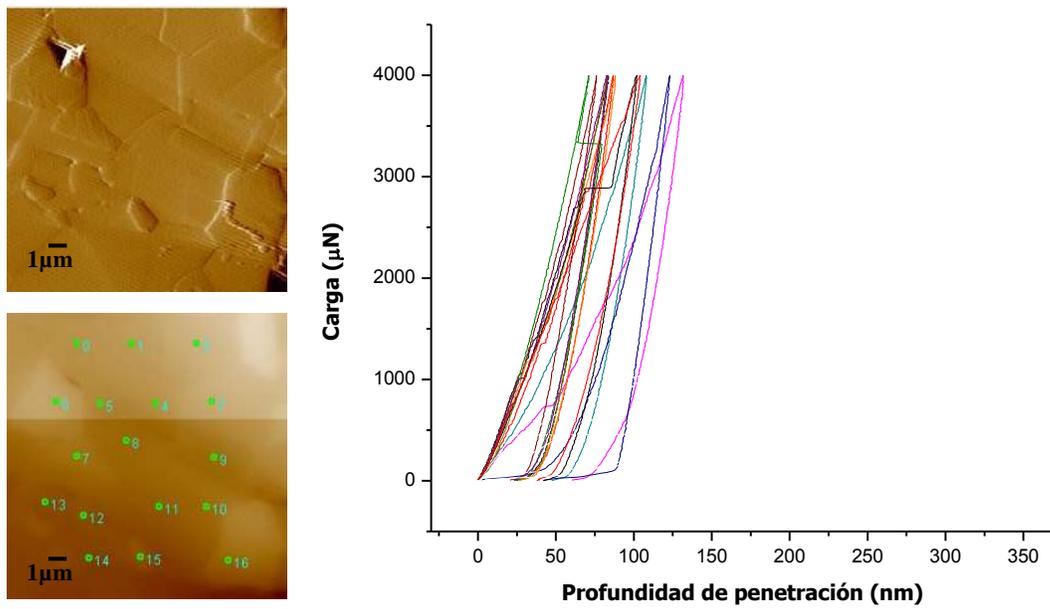
Finalmente el análisis de curvas de nanoindentación e imágenes para los composites LZO-LAO y LZO-LHA se presenta en las figuras 4.50-4.53. En todos los casos, la dispersión en las curvas es muy notoria, debido a factores tales como la baja densidad de los compuestos y la porosidad, además de la contribución de los diferentes grados de rigidez, dureza y módulos de elasticidad de las diferentes fases que constituyen a ambos sistemas, sobre todo en los composites LZO-LHA, en los cuales están presentes 3 tipos de fases. Igualmente en todos los composites se eliminaron las indentaciones anómalas, que no fueron tomadas en cuenta para el cálculo de las propiedades mecánicas.



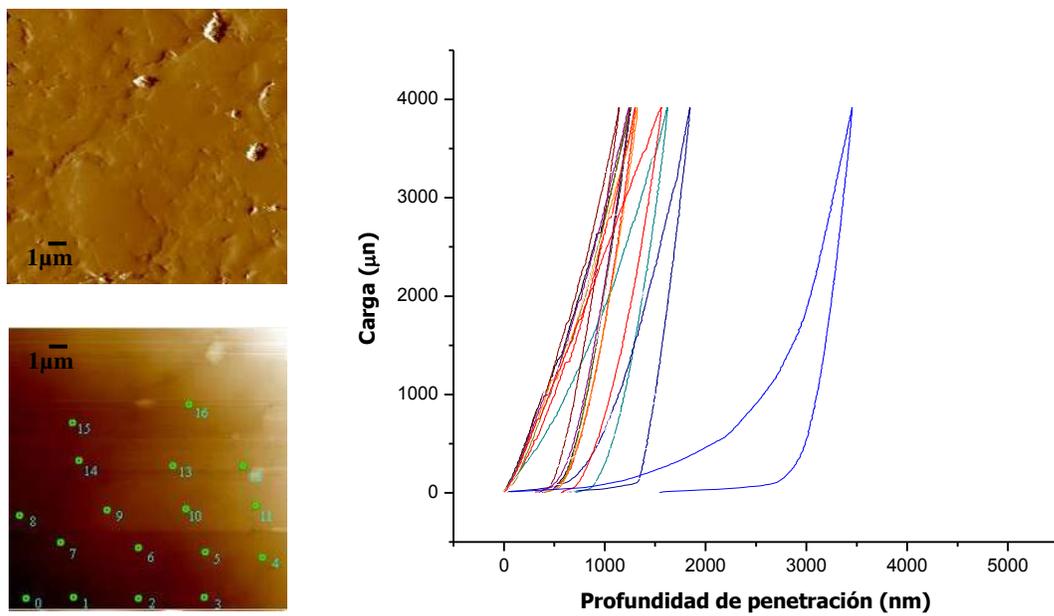
**Figura 4.50** Curvas de carga vs. Profundidad de penetración para el compuesto 50LZ-50LA y ubicación de las indentaciones.



**Figura 4.51** Curvas de carga vs. Profundidad de penetración para el compuesto 70LZ-30LA y ubicación de las indentaciones.

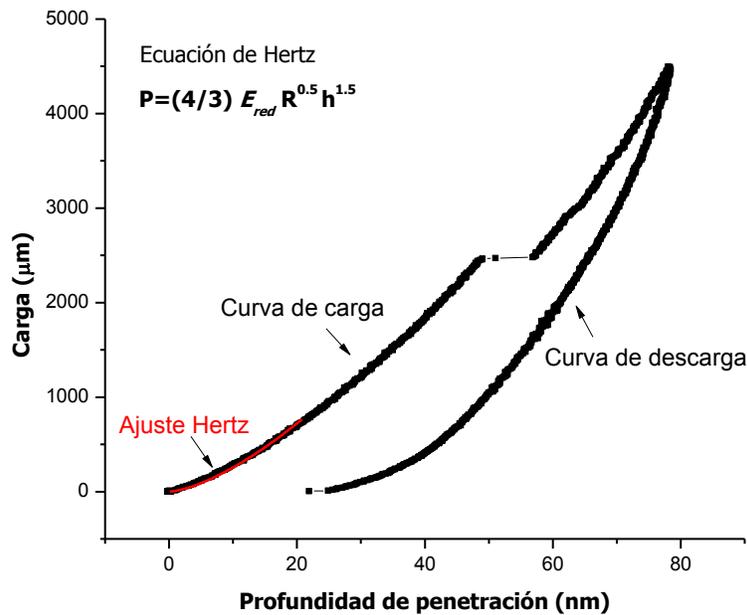


**Figura 4.52** Curvas de carga vs. Profundidad de penetración para el compuesto *50LZ-50LH* y ubicación de las indentaciones.



**Figura 4.53** Curvas de carga vs. Profundidad de penetración para el compuesto *70LZ-30LH* y ubicación de las indentaciones.

Por otra parte la Tabla IV.5 muestra los valores de dureza ( $H$ ), módulo de elasticidad reducido ( $E_{red}$ ) y módulo de elasticidad ( $E$ ) obtenidos por los métodos de Oliver y Pharr y el método de Hertz para las fases puras y compositos de estas fases. En la figura 4.54 se muestra un ejemplo del ajuste que se realizó mediante la ecuación de Hertz, donde se observa una curva obtenida experimentalmente y el respectivo ajuste Hertz. Recordemos que este método usa la porción inicial de la curva de carga, basado en la deformación elástica a cargas bajas.



**Figura 4.54** Representación del ajuste Hertz para una curva obtenida experimentalmente por nanoindentación.

El análisis de resultados de dureza ( $H$ ) muestra que la fase de LAO presenta una dureza aproximadamente del doble que la de LZO. Sin embargo, en el caso de los compositos la dureza presenta valores mucho más bajos que la dureza de sus fases constituyentes (LZO-LAO) por lo que se esperaba un valor intermedio, esto probablemente por la baja densidad que presentan los compuestos (50LZ-50LA 83.3% y 70LZ-30LA 89.2%). En cuanto a los compositos LZO-LHA puede observarse que la dureza tiene un valor medio de 13 GPa si consideramos el valor de dureza de sus fases constituyentes.

Con respecto al módulo de elasticidad ( $E$ ) se presentan los resultados obtenidos por el método de Oliver y Pharr y la ecuación de Hertz para las muestras analizadas. Cabe mencionar que para los casos de LHA y compositos LZO-LHA solo se reporta el módulo de elasticidad reducido ( $E_{red}$ ), ya que para obtener el módulo de elasticidad  $E$  de las muestras es necesario el módulo de Poisson ( $\nu$ ) el cual no se encuentra disponible en la literatura. Sin embargo Neghadari y col. [16] reportan un módulo de elasticidad para LHA de  $E = 230$  GPa.

El análisis de datos muestra que para el composito LZO-LAO la adición de 30% mol de LAO como fase de refuerzo hay un incremento en el módulo de elasticidad. Sin embargo, el módulo de elasticidad disminuye con el incremento de 50% mol de LAO.

Idealmente los valores de  $E$  obtenidos por cualquiera de los dos métodos usados deberían ser los mismos si las muestras estuvieran libres de defectos como porosidades. Recordemos que el método de Hertz se aplica para el comportamiento carga vs. profundidad de penetración sólo en la primera etapa de indentación, es decir, a cargas muy bajas y en este caso los defectos como porosidades o microagrietamientos influyen menos en este parámetro. Por lo tanto, los valores obtenidos por Hertz se pueden tomar como más representativos del material sin defectos.

Los valores obtenidos fueron comparados con Wang y col. [31] donde obtuvieron un módulo elástico para LZO sintetizado por coprecipitación de  $E = 179$  GPa. Cao y col. [4] reportan un módulo de elasticidad para LZO de  $E = 179$  GPa. Así mismo Xu y col. [45] reportan un módulo elástico para LZO de  $E = 153.4$  GPa sintetizado por reacción en estado sólido.

En el caso de LAO Luo y col. [11] reportan valores para el módulo de elasticidad modelados y experimentales  $E_{mod} = 325$  GPa y  $E_{exp} = 287$  GPa para la fase LAO romboedral, y de  $E_{mod} = 331$  GPa y  $E_{exp} = 305$  GPa para la fase LAO cúbica.

Estos valores como puede observarse son menores con los obtenidos mediante esta técnica.

**Tabla IV.5.** Valores de dureza ( $H$ ), módulo de elasticidad reducido ( $E_{red}$ ) y módulo de elasticidad ( $E$ ) para LZO, LAO y composites obtenidos por el método de Oliver y Pharr y el método de Hertz.

<i>Muestra</i>	<i>Oliver y Pharr</i>			<i>Hertz</i>	
	<i>H</i> (GPa)	<i>E<sub>red</sub></i> (GPa)	<i>E</i> (GPa)	<i>E<sub>red</sub></i> (GPa)	<i>E</i> (GPa)
<i>LZO</i>	12.245 ± 2.5	193.293 ± 15.6	216.101 ± 20.5	175.401 ± 9.8	192.323 ± 12.6
<i>LAO</i>	29.951 ± 8.9	273.318 ± 38.7	344.335 ± 67.11	298.729 ± 29.36	386.067 ± 49.6
<i>LHA</i>	9.247 ± 7.2	155.245 ± 35.2	n.d	222.067 ± 68.9	n.d
<i>50LZ-50LA</i>	11.543 ± 8.4	142.234 ± 34.67	152.708 ± 37.67	153.696 ± 34.5	168.248 ± 41.3
<i>70LZ-30LA</i>	8.137 ± 4.7	163.696 ± 29.6	185.94 ± 37.9	176.574 ± 24.9	207.89 ± 31.8
<i>50LZ-50LH</i>	13.095 ± 6.9	207.052 ± 68.7	n.d	252.708 ± 71.88	n.d
<i>70LZ-30LH</i>	6.256 ± 4.8	237.98 ± 56.5	n.d	246.231 ± 65.9	n.d

n.d- No disponible

En base a los resultados obtenidos se puede determinar que es posible la mejora de las propiedades mecánicas de una matriz de LZO mediante la adición de fases de refuerzo. Pudo determinarse que la relación entre síntesis, microestructura y propiedades mecánicas juegan un papel primordial en la obtención de los materiales de interés. Propiedades tales como dureza y tenacidad a la fractura, se ven favorecidas considerablemente cuando se conjugan otras características tales como la morfología de partículas, en este caso la fase de LHA y sus partículas en forma hexagonal ayudan al mejor empaquetamiento del material y con ello conseguir materiales con densidades por arriba del 90%. En este contexto, el análisis de densidad muestra que juega un papel primordial en la determinación de las propiedades mecánicas por indentación, ya que el volumen involucrado es lo suficientemente grande para contener el material y la porosidad principalmente.

Los mecanismos que actúan para el aumento de la tenacidad a la fractura son principalmente el redireccionamiento ferroelástico o ferroelasticidad que proporciona la fase de LAO y la desviación de grietas por parte de la fase de LHA.

Para una concentración más alta de LAO (> 50% mol), el efecto de reforzamiento está limitado por el aumento de la tensión residual y las microfisuras, que se forman durante el enfriamiento después de la sinterización, probablemente debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica.

---

**CAPÍTULO V****CONCLUSIONES**

- Mediante la síntesis por coprecipitación inversa pudieron obtenerse polvos de LZO, LAO y LHA a partir de sales grado reactivo y a temperaturas bajas con respecto a otros métodos de obtención. Mediante DRX se determinó que la fase de LZO se obtuvo a una temperatura de 1000°C, la de LAO 900°C y la fase de LHA definirse a partir de 1200°C, en cuyo caso a 1600°C aún permanece la fase de LAO. En el caso de los compositos LZO-LAO y LZO-LHA se encontró que las temperaturas de cristalización aumentan debido al efecto de barrera que existe por la combinación de compuestos, por lo que los picos se definen a una temperatura mayor y tienen una menor intensidad.
- Mediante prensado y sinterización se obtuvieron monolitos de todas las fases de interés con diferentes grados de densificación. Con respecto a las fases puras la mayor densidad fue obtenida para el LAO con el 97% con respecto a la teórica y la densidad más baja fue para el LHA con un 64% con respecto a la teórica, esto debido al tipo de morfología que presenta, el cual origina una alta resistencia a la sinterización. El análisis de densidad para los compositos muestra que la mejor densidad se obtuvo para el sistema *50LZ-50LH* con el 97.9% de densidad respecto a la teórica.
- El análisis microestructural y morfológico mediante MEB de las fases puras muestra que para el LZO se obtuvieron partículas semiesféricas con un tamaño de  $0.215 \pm 0.4\mu\text{m}$ , para LAO calcinado a 700°C se obtienen partículas en forma de hojuelas con tamaños de  $0.75 \pm 0.03\mu\text{m}$  y para el polvo de LAO calcinado a 900°C la morfología es vermicular. En el caso de LHA se obtuvieron partículas en forma hexagonal con tamaños de  $2.49 \pm 0.3\mu\text{m}$  y un espesor de  $0.43 \pm 0.07\mu\text{m}$ . En el caso de los compositos LZO-LAO y LZO-LHA se obtuvieron distribuciones de tamaño bimodales en todas las composiciones.
- Mediante el análisis de MEB de las huellas de indentación pudo determinarse que para la fase de LZO sin refuerzo presenta una trayectoria de grieta transgranular, la cual involucra a todos los granos a su alrededor. Con la adición de LAO se mostró que la fractura se lleva a cabo de forma intergranular y trangranular. Sin embargo la adición de

LHA como fase de refuerzo, presentó una desviación de la grieta por el límite de grano de LHA.

- Mediante indentación pudo determinarse que si es posible el aumento de las propiedades mecánicas de LZO. El análisis de dureza muestra que tanto la adición de LAO y LHA como segundas fases de refuerzo aumentan esta propiedad. Sin embargo, la adición del 50% de LAO se tiene una disminución en la dureza. La tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) de LZO tuvo un aumento con la adición de segundas fases de refuerzo. Se observó que la adición de 30% mol de LAO como segunda fase aumenta en un 8.5% la tenacidad a la fractura de la matriz de LZO y que con la adición de 50% mol de LHA el aumento en la tenacidad es de 5%. Los principales mecanismos que actúan en el aumento a la tenacidad son principalmente el redireccionamiento ferroelástico y la desviación de grietas. Así mismo pudo comprobarse que la densidad juega un papel primordial en la determinación de las propiedades mecánicas por indentación, ya que el volumen involucrado es lo suficientemente grande para contener el material y la porosidad principalmente.
- Para una concentración más alta de LAO (> 50% mol), el efecto de reforzamiento está limitado por el aumento de la tensión residual y las microfisuras, que se forman durante el enfriamiento después de la sinterización, probablemente debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica.
- Mediante nanoindentación se obtuvieron valores de nanodureza y el módulo de elasticidad ( $E$ ) para las fases y compositos sintetizados. Se realizó un comparativo de estos valores mediante el método de Oliver y Pharr y el ajuste de Hertz. El análisis de datos obtenidos de las curvas de carga vs. profundidad de penetración muestra que para el composito LZO-LAO la adición de 30% mol de LAO como fase de refuerzo hay un incremento en el módulo de elasticidad. Sin embargo, el módulo de elasticidad disminuye con el incremento de 50% mol de LAO, debido a la baja densidad obtenida.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] Rödel J. et al. *Development of a roadmap for advanced ceramics: 2010–2025*. Journal of the European Ceramic Society 29 1549–1560 (2009).
- [2] Clarke D. R., Oechsner M. and Padture N. P., *Thermal barrier coatings for more efficient gas-turbine engines*. MRS Bulletin (2012).
- [3] Vassen R. et al. *Overview on advanced thermal barrier coatings*. Surface and Coatings Technology. 205 938–942 (2010).
- [4] Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D., *Ceramic materials for thermal barrier coatings*, Journal of the European Ceramic Society 24 1–10 (2004).
- [5] Vassen R. et al., *Zirconates as new materials for thermal barrier coatings*, J. Am. Ceram. Soc. 83, 2023-2028, (2000).
- [6] Di Girolamo G. et al., *High-temperature mechanical behavior of plasma sprayed lanthanum zirconate coatings*, Ceramics International 40 11433–11436 (2014).
- [7] Guo. X., Jing Z. *First Principles Study of Thermodynamic Properties of lanthanum zirconate*. Materials Today. 1 25–34 (2014).
- [8] Howard C. J. , Kennedy B. and Chakoumakos B. C. *Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition.*, J. Phys.: Condens. Matter 12 349–365 (2000).
- [9] Deren P.J, Mahiou R., *Spectroscopic characterization of LaAlO<sub>3</sub> crystal doped with Er<sup>3+</sup> ions*. Opt. Mater. 29 766–772 (2007).
- [10] Kim C.H. et al. *“Ferroelastic twins in LaAlO<sub>3</sub> polycrystals”*, Physica B 262 438-443 (1999).

- [11] Xing L., Biao W. *Estructural and elastic properties of LaAlO<sub>3</sub> from first-principles calculations*. *Journal of Applied Physics* 104-073518 (2008).
- [12] Berchmans L. et al. *Preparation and characterization of LaAlO<sub>3</sub>*, *Materials Chemistry and Physics* 109 113–118 (2008).
- [13] Liu X.Q., Chen X.M., *Dielectric and mechanical characteristics of lanthanum aluminate ceramics with strontium niobate addition*, *Journal of the European Ceramic Society* 24 1999–2004 (2004).
- [14] Gadow R., Lischka M., *Lanthanum hexaaluminate — novel thermal barrier coatings for gas turbine applications — materials and process development*, *Surface and Coatings Technology* 15–152 392–399 (2002).
- [15] Ropp R.C., Carroll B., *Solid-State Kinetics of LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>*. *Journal of American Ceramics Society*. 63 361–480 (1980).
- [16] Negahdari Z., Willert-Porada M., Scherm F., *Mechanical properties of dense to porous alumina/lanthanum hexaaluminate composite ceramics*, *Journal of the European Ceramic Society* A527 3005–3009 (2010).
- [17] Jana P. et al., *Effect of seeding on the formation of lanthanum hexaaluminates synthesized through advanced sol gel process*, *Journal of Crystal Growth* 408 7–13 (2014).
- [18] Behera S. K, et al., *Low temperature synthesis of spherical lanthanum aluminate nanoparticles*. *Materials Letters*, 58. 3710–3715 (2004).
- [19] Chen H., Gao Y., Liu Y., Luo H., *Coprecipitation synthesis and thermal conductivity of La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>* *Journal of Alloys and Compounds* 480 843–848 (2009).
- [20] Brylewski T., Bucko M. M, “*Low-temperature synthesis of lanthanum monoaluminate powders using the co-precipitation–calcination technique*”, *Ceramics International* 39 5667–5674 (2013).

- [21] Han X., et al., *Co-precipitated synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite ceramic nanopowders by precipitant and drying method regulation: A systematic study*. *Ceramics International* 41 505–513 (2015).
- [22] Wang L., et al., *Preparation and characterization of nanostructured La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> feedstock used for plasma spraying*, *Powder Technology* 212 267–277 (2011).
- [23] Cao X. Q. et al. *Spray-drying of ceramics for plasma-spray coating*, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 2433–2439 (2000).
- [24] Rangel E., *Determinación de la tenacidad a la fractura mediante indentación Vickers*. 39, s. 52–58 (2008).
- [25] Evans. A. G., *Perspective on the Development of high toughness ceramics*. *Journal of American Ceramics Society* 73 187–207 (1981).
- [26] Anstis G. R., Chantikul P., Lawn B. R., Marshall D. B.. *A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements*. *Journal of American Ceramics Society* 46 533–538 (1981).
- [27] Fisher A. C., *Nanoindentation*, Second Edition Springer.
- [28] Oliver W.C, Pharr G. M.. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. *J. Mater. Res.* 1992.
- [29] Zhang, Y. et. al, *Mechanical properties of zirconia composite ceramics*. *Ceramics International.*, 39, 7595–7603 (2013).
- [30] Trejo Arroyo D. *Síntesis y procesamiento de medios de molienda de alúmina reforzada con zirconia a partir de pseudoboehmita sembrada in-situ con semillas de  $\alpha$  –alúmina*, TESIS, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (2014).
- [31] Wang Y., Xiao P., *The phase stability and toughening effect of 3Y-TZP dispersed in the lanthanum zirconate ceramics*, *Materials Science & Engineering A* 604 34–39 (2014).

- [32] Nath S., Manna I., Dutta J., *Nanomechanical behavior of yttria stabilized zirconia (YSZ) based thermal barrier coating*. *Ceramics International*, 0272-8842 (2015).
- [33] Kuo C. L., Chang Y. H., Wang M. C., *Crystallization kinetics of lanthanum monoaluminate ( $\text{LaAlO}_3$ ) nanopowders prepared by co-precipitation process*. *Ceramics International* 35 327–332 (2009).
- [34] Schneider, S. J., Roth R. S., Waring J. L.. *Solid state reactions involving oxides of trivalent cations*. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 65A 345 (1961).
- [35] Cinibulk M. K., *Synthesis and characterization of sol-gel derived lanthanum hexaluminate powders and films*, *J. Mater. Res.*, 10 (1995).
- [36] Barrera-Solano C., Esquivias L. *Effect of preparation conditions on phase formation, densification, and microstructure evolution in  $\text{La-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  composites*. *J Am Ceram Soc.*; 82 (5):1318–24 (1999).
- [37] Wang X., Zhu Y., Zhang W., *Preparation of lanthanum zirconate nano-powders by Molten Salts method*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 1049–1051 (2010).
- [38] Behera, S. K., *Phase evolution in gel-precipitated  $\text{LaAlO}_3$  ceramics*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69 2041–2046 (2008).
- [39] Zhang J. et al., *Thermal-shock resistance of  $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  ( $\text{Ln}=\text{La, Nd, Sm, Gd}$ ) with magnetoplumbite structure*. *Journal of Alloys and Compounds*, 482. 376–381 (2009).
- [40] Friedrich C., Gadow R., Schirmer T., *Lanthanum Hexaaluminate - a New Material for Atmospheric Plasma Spraying of Advanced Thermal Barrier Coatings*. *Journal of Thermal Spray Technology* 10(4) 592–598 (2001).
- [41] Li J. Y. et al., *Lanthanum zirconate ceramic toughened by  $\text{BaTiO}_3$  secondary phase*. *Journal of Alloys and Compounds*, 452 406–409 (2008).

- [42] Naga S.M. et al., *In-Situ Sintering Reaction of  $Al_2O_3$ -  $LaAl_{11}O_{18}$ -  $ZrO_2$  Composite*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials (2015).
- [43] Wan, C. et al., *Effect of point defects on the thermal transport properties of  $(La_xGd_{1-x})_2Zr_2O_7$ : Experiment and theoretical model*. Physical Review B, 74 14 (2006).
- [44] Fisher A. C., *Nanoindentation*, Second Edition Springer.
- [45] Xu Z., He L., Mu R., He S., Cao X., *Preparation and characterization of  $La_2Zr_2O_7$  coating with the addition of  $Y_2O_3$  by EB-PVD*, Journal of Alloys and Compounds 492 (2010) 701–705.
- [46] Wang, L., *Thermal shock behavior of 8YSZ and double-ceramic-layer  $La_2Zr_2O_7/8YSZ$  thermal barrier coatings fabricated by atmospheric plasma spraying*, 38 3595–3606 (2012).