



Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales

SÍNTESIS, PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - GdAlO_3

TESIS

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

Presenta

ING. JUAN PABLO TAPIA OLARRA

Asesor

DR. JUAN ZÁRATE MEDINA

Morelia, Michoacán, México; Agosto 2016

Dedicatoria

Agradecimientos

Índice

Resumen.....	viii
Abstract	ix
Introducción	x
Objetivos	xi
<i>Objetivo general</i>	xi
<i>Objetivos particulares</i>	xi
Justificación.....	xii
Hipótesis.....	xii
Narrativa por capítulos	xii
1. Marco teórico.	13
1.1 Gd ₂ Zr ₂ O ₇ ; antecedentes y actualidad.....	16
1.2 GdAlO ₃ ; antecedentes y actualidad	25
1.3 Cerámicos avanzados y recubrimientos de barrera térmica	32
1.4 Métodos de síntesis para cerámicos	33
1.5 Mecánica de la fractura e indentación.....	35
1.6 Mecanismos de reforzamiento en cerámicos.....	39
2. Desarrollo experimental	42
2.1 Materiales precursores.....	42
2.2 Preparación de soluciones precursoras.....	42
2.3 Síntesis de GZO y GAO.....	44
2.4 Síntesis de los compuestos	45
2.5 Procesamiento por calcinación/sinterización de GZO, GAO.....	46
2.6 Técnicas de caracterización.....	48
2.6.1 Difracción de Rayos X	48
2.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	49
2.6.3 Microscopio Electrónico de Transmisión.....	50
2.6.4 Microdureza	51
2.6.5 Densidad por el método de Arquímedes	52
2.7 Otros equipos y materiales utilizados.....	53
3. Resultados	55
3.1 Difracción de Rayos X	55

3.2	Microscopía Electrónica de Barrido.....	62
3.2.1	Análisis MEB de fases puras.....	62
3.2.2	Análisis MEB de compósitos GZO-GAO.....	69
3.3	Microscopía Electrónica de Transmisión.....	76
3.3.1	Análisis MET de fases puras.....	76
3.3.2	Análisis MET de los compósitos.....	78
3.4	Densidad.....	80
3.5	Microdureza	82
	Conclusiones	85
	Bibliografía	88

Índice de figuras

Figura 1.1.	Conductividad térmica de (a) cerámicos candidatos para recubrimientos de barrera térmica y (b) cerámicos cuya conductividad térmica sí es independiente de la temperatura [1].	13
Figura 1.2.	(a) Un octavo de la celda unitaria de la estructura tipo pirocloro, (b) estructura tipo fluoroita con defecto, y (c) un ejemplo de un óxido de estructura tipo perovskita [1].	15
Figura 1.3.	Celda unitaria cristalográfica del sistema tipo perovskita $GdAlO_3$ [2].	15
Figura 1.4.	Patrones de DRX de los cerámicos $(Gd_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ [13].	17
Figura 1.5.	Tasa de expansión térmica de los cerámicos $(Gd_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ [13].	18
Figura 1.6.	Coefficientes de expansión térmica promedios de los cerámicos en el rango de temperatura de 25-1000 °C [13].	18
Figura 1.7.	Valores de dureza Vickers de los cerámicos producidos [13].	18
Figura 1.8.	Patrones de DRX de las muestras calcinadas a (c) 1200, (d) 1300, y (e) 1400 °C [12].	20
Figura 1.9.	Patrones de DRX de los polvos de GZO a temperatura ambiente (a) sin clacinar, y (b) calcinados a 900 °C [15].	20
Figura 1.10.	Patrones de DRX de GZO sinterizado (a) convencionalmente, y (b) por microondas [6].	21
Figura 1.11.	Patrones de DRX de $(Sm_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$, donde $x=0,0.2,0.4,0.6,0.8$, y 1 [10].	22
Figura 1.12.	(a) Conductividad térmica de $Sm_2Zr_2O_7$ y $Gd_2Zr_2O_7$, y (b) difusividad térmica de las muestras de $(Sm_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ medidas a diferentes temperaturas [10].	23
Figura 1.13.	Dependencia a la temperatura de la difusividad térmica de los cerámicos $Gd_2(Ti_xZr_{x-1})_2O_7$ [8].	24
Figura 1.14.	Conductividad térmica calculada de los cerámicos $Gd_2(Ti_xZr_{x-1})_2O_7$ en función de la temperatura [8].	24
Figura 1.15.	Patrones de DRX de los cerámicos sintetizados en un rango de 2-Theta de 10 a 70° [8].	24
Figura 1.16.	Diagrama de fase del sistema alúmina-gadolinia [29].	25
Figura 1.17.	Patrones de DRX a temperatura ambiente de los aluminatos de gadolinio [39].	26
Figura 1.18.	Patrones de DRX de los polvos calentados en NaCl a diferentes temperaturas [41].	27
Figura 1.19.	Patrones de DRX de los polvos calentados en KCL a diferentes temperaturas [41].	28
Figura 1.20.	Patrones de DRX de los polvos preparados por el método convencional de mezcla de óxidos [41].	28

Figura 1.21. Patrones de DRX de los polvos de GAO producidos por reacción de combustión con urea y glicina [40].	29
Figura 1.22. Patrones de DRX de GAO partiendo de (a) nitrato de gadolinio, y (b) óxido de gadolinio [33].	30
Figura 1.23. Patrones de DRX del polvo precursor de GAO calcinado a (a) 800 °C y (b) 1000 °C, por 2 horas en aire [37].	31
Figura 1.24. Celda unitaria ortorrómbica del aluminato de gadolinio [37].	32
Figura 1.25. Tensión de enlace en función de la distancia de separación entre átomos [49].	36
Figura 1.26. Ensayo de indentación Vickers [52].	38
Figura 1.27. Desviación de grieta por, a) inclusión de una segunda fase a la matriz, y b) desviación por la frontera de grano.	40
Figura 1.28. Redireccionamiento ferroelástico por compresión y tensión en una celda unitaria.	41
Figura 2.1. Ciclo térmico genérico de calcinación desde 800 hasta 1500 °C.	47
Figura 2.2. Ciclo térmico de sinterizado a 1600 °C.	47
Figura 2.3. Diagrama general del proceso.	48
Figura 2.4. Difractómetro Bruker D8 Advance, exterior e interior.	49
Figura 2.5. a) Microscopio JEOL JSM-6400, b) Microscopio de emisión de campo JEOL JSM-7600F, y c) columna de análisis del microscopio de emisión de campo.	50
Figura 2.6. Metalizadora de Cu.	50
Figura 2.7. a) Microscopio Electrónico de Transmisión, b) columna de análisis del microscopio, y c) rejilla de estudio proyectada en la pantalla fluorescente del microscopio.	51
Figura 2.8. Microindentador Vickers Nanovea Hardness Tester, de Micro Photonics Inc.	52
Figura 2.9. Balanza analítica y kit de medición de densidad por el método de Arquímedes.	53
Figura 2.10. (a) Horno de secado, (b) horno de baja temperatura TS FD1545M, (c) horno de alta temperatura TS F46110CM-33, y (d) prensa uniaxial Otonf NT-5H.	54
Figura 2.11. (a) Papeles de carburo de silicio de distintos tamaños de grano, (b) pastas de diamante de distintos tamaño de partícula, y (c) pulidora automática Buehler MetaServ 250.	54
Figura 3.1. Patrones de difracción de GZO calcinado a distintas temperaturas.	57
Figura 3.2. Patrones de difracción de GAO calcinado a distintas temperaturas.	57
Figura 3.3. Patrones de difracción de los compuestos 50-50 % mol GZO-GAO sintetizados mediante las dos rutas establecidas de síntesis del compuesto y calcinados a 1300 °C.	59
Figura 3.4. Patrones de difracción del compuesto 50-50 % mol de GZO-GAO calcinado a distintas temperaturas.	61
Figura 3.5. Patrones de difracción del compuesto 70-30 % mol de GZO-GAO calcinado a distintas temperaturas.	62
Figura 3.6. Mapeo químico elemental y análisis químico puntual de la muestra GZO800 en polvo.	64
Figura 3.7. Mapeo químico elemental y análisis químico puntual de la muestra GZO1600 en polvo.	64
Figura 3.8. Micrografía de una microindentación en un monolito sinterizado de GZO.	65
Figura 3.9. Superficie de un monolito sinterizado de GZO.	65
Figura 3.10. Mapeo químico elemental y análisis químico puntual de la muestra GAO800 en polvo.	66
Figura 3.11. Mapeo químico elemental y análisis químico puntual de la muestra GAO1400 en polvo.	67
Figura 3.12. Mapeo químico elemental y análisis químico puntual de la muestra GAO1600 en polvo.	68
Figura 3.13. Micrografía de una microindentación en un monolito sinterizado de GAO.	68
Figura 3.14. Superficie de un monolito sinterizado de GAO.	69

Figura 3.15. Mapeo químico elemental y análisis químico puntual de la muestra 5GZO1600 en polvo.	70
Figura 3.16. Mapeo químico elemental de un monolito sinterizado de 5GZO.	71
Figura 3.17. Micrografía de una microindentación en un monolito sinterizado de 5GZO.	72
Figura 3.18. Superficie de monolito sinterizado de 5GZO.	72
Figura 3.19. Mapeo químico elemental y análisis químico puntual de la muestra 7GZO1600 en polvo.	73
Figura 3.20. Mapeo químico elemental y análisis químico puntual de un monolito sinterizado de 7GZO.	74
Figura 3.21. Micrografía de una microindentación en un monolito sinterizado de 7GZO.	74
Figura 3.22. Superficie de monolito sinterizado de 7GZO.	75
Figura 3.23. Micrografías de (a) campo claro y campo oscuro, (b) HRTEM, y (c) transformada de Fourier, de la muestra en polvo calcinado a 1600 °C por 5 h de GZO.	77
Figura 3.24. Micrografías de (a) campo claro y campo oscuro, (b) HRTEM, y (c) transformada de Fourier, de la muestra en polvo calcinada a 1600 °C por 5 h de GAO.	78
Figura 3.25. Micrografías de (a) campo claro y campo oscuro, (b) HRTEM, y (c) y (d) transformadas de Fourier, de la muestra en polvo calcinada a 1600 °C por 5 h de 5GZO.	79
Figura 3.26. Micrografías de (a) campo claro y campo oscuro, (b) HRTEM, y (c) y (d) transformadas de Fourier, de la muestra en polvo calcinada a 1600 °C por 5 h de 7GZO.	80
Figura 3.27. Dureza Vickers (HV) contra Tenacidad a la fractura (K_{IC}) de las muestras puras y los compuestos sintetizados.	84

Índice de tablas

Tabla 1.1. Condiciones de sinterización, densidades, y tamaños de grano promedio de GZO [6].	21
Tabla 1.2. Parámetros de red refinados de los datos de DRX a temperatura ambiente [39].	27
Tabla 1.3. Coeficiente de expansión térmica promedio de los aluminatos en el rango de temperatura de 25 a 1000 °C [39].	27
Tabla 1.4. Parámetros de red y celda unitaria de GAO obtenidos por refinamiento Rietveld de DRX y datos teóricos [40].	29
Tabla 1.5. Parámetros de red de GAO obtenidas por Rietveld en comparación con los patrones estándar [37].	31
Tabla 2.1. Peso molecular y pureza utilizadas de las sustancias precursoras.	43
Tabla 3.1. Tamaño de grano de las fases GZO y GAO encontradas en los compuestos, y tamaño de grano de las fases puras individuales.	76
Tabla 3.2. Densidades teórica, aparente y real, de los materiales analizados.	81
Tabla 3.3. Medición de dureza y tenacidad a la fractura de los cuatro materiales de estudio.	82

Resumen

Con el fin de mejorar la confiabilidad, durabilidad y rendimiento de los componentes metálicos para alta temperatura en motores avanzados, turbinas de gas y componentes aeronáuticos, se han desarrollado recubrimientos de barrera térmica utilizando zirconia estabilizada con itria generalmente, y algunos otros materiales que cumplen con los requerimientos: alto punto de fusión, baja conductividad térmica, coeficiente de expansión térmica similar a la del sustrato metálico, bajo índice de sinterizado, inerte a agentes oxidantes y corrosivos, excelente adherencia al sustrato, altas dureza y tenacidad a la fractura. Dos de los materiales que se encontraron superiores en éstas propiedades, son los que presenten estructuras tipo perovskita, y tipo pirocloro, y además se ha encontrado que al unirse ambas presentan aún mejores propiedades. El *zirconato de gadolinio* ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, GZO) y el *aluminato de gadolinio* (GdAlO_3 , GAO) son un ejemplo de estos materiales, dado que cumplen la mayoría de los requerimientos, y en el caso de GAO presenta ferroelasticidad y posee propiedades termoluminiscentes. En este trabajo se sintetizaron el sistema pirocloro GZO - perovskita GAO, en proporciones del 50-50 % mol y 70-30 % mol, y las fases puras, mediante diferentes condiciones de la ruta de coprecipitación – calcinación, y se caracterizaron mediante distintas técnicas para la determinación de propiedades. La ruta de co-precipitación inversa – calcinación resultó ideal para la obtención de las fases puras y de los compuestos. Se encontraron GZO y GAO a temperaturas de 800 y 900 °C, respectivamente, y los compuestos 50-50 % mol y 70-30 % mol a 1100 y 1200 °C, respectivamente. En las fases puras y en los compuestos se encontró una alta homogeneidad en la distribución química elemental, observándose en éstos últimos ausencia de aglomeraciones significativas de una sola fase. Con los resultados obtenidos de difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión se corroboró la presencia de las fases puras, identificadas por las tarjetas: PDF #80-0469 y PDF #80-0471 para GZO, y PDF #46-0395 para GAO. De los monolitos sinterizados, cuyas densidades reales superaron el 80% con respecto a las densidades teóricas, se obtuvo la dureza Vickers para GZO, GAO, y los sistemas 50-50 % mol y 70-30 % mol, de 6.76, 8.15, 6.12 y 5.87 GPa, respectivamente, concluyendo que éstos valores están influenciados no sólo por la composición y propiedades individuales de cada fase, si no por las propiedades en el volumen del material, como la morfología de los granos, la porosidad y microagrietamientos, entre otros.

Palabras clave: síntesis, procesamiento, caracterización, pirocloro, perovskita.

Abstract

In order to improve the reliability, durability and performance of the metal components for advanced high temperature motors, gas and aeronautics turbines, there have been developed thermal isolation layers using generally yttria stabilized zirconia and some other materials that meet the requirements: high melting point, low thermal conductivity, thermal expansion coefficient similar to the metal substrate, low rate of sintering, inert to oxidizing and corrosive agents, excellent adhesion to the metallic substrate, high hardness, and fracture toughness. Two of the materials that were found superior in these properties are those presenting perovskite type structure and pyrochlore type structure, and further found that by joining both have even better properties. The gadolinium zirconate ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, GZO) and the gadolinium aluminate (GdAlO_3 , GAO) are an example of these materials, as they fulfill most of the requirements, and in the case of GAO presents ferroelasticity and owns thermoluminescent properties. In this research there were synthesized the pyrochlore GZO – perovskite GAO system, in 50-50 % mol and 70-30 % mol ratios, and the pure phases, through different conditions of the coprecipitation – calcination route, and characterized by some techniques for the determining properties. The reverse coprecipitation – calcination route was ideal for obtaining the pure phases and compounds. GZO and GAO were found at temperatures of 800 and 900 °C, respectively, and the 50-50 % mol and 70-30 % mol compounds at 1100 and 1200 °C, respectively. In the pure phases and compounds high homogeneity in the elemental chemical distribution were found, and in the last ones was observed no significant single phase agglomeration. With the results of X-ray diffraction and transmission electron microscopy the presence of the pure phases was confirmed, identified by the cards: PDF #80-0469 and PDF #80-0471 for GZO, and PDF #46-0395 for GAO. Of the sintered monoliths, whose real densities exceed 80% with respect to the theoretical densities, the Vickers hardness for GZO, GAO, and 50-50 % mol and 70-30 % mol systems, was calculated as 6.76, 8.15, 6.12 and 5.87 GPa, respectively, concluding that these values are influenced not only by the composition and individual properties of each phase, if not for the properties in the volume of material, such as grain morphology, porosity and micro-cracking, among others.

Introducción

Los óxidos prometen ser los nuevos y mejorados materiales utilizados en recubrimientos de barrera térmica debido a sus características estructurales, principalmente en relación a su baja conductividad térmica o la posibilidad de provocar un decremento aún mayor en ésta. Así, en años recientes se han realizado numerosos estudios sobre estos materiales, que además de resistir condiciones altamente oxidativas debido a la combustión de gases, presenten un coeficiente de conductividad térmica menor del presentado por la YSZ (1.2-1.8 W/mK), a una temperatura mayor a 1250°C.

A menos que se indique otra cosa, los valores reportados en la mayoría de la literatura sobre conductividad térmica son de materiales totalmente densos, sin porosidad, debido a que esta puede reducir considerablemente esta propiedad. De hecho, se induce deliberadamente porosidad en las TBCs para disminuir la conductividad térmica, así como incrementar su resistencia a la deformación. Como es bien sabido, a medida que la complejidad de la estructura cristalina aumenta la conductividad térmica tiende a disminuir.

La estructura tipo pirocloro $A_2B_2O_7$ es una de las estructuras cristalinas más complejas basadas en la estructura tipo fluorita de la zirconia. Ambas, la presencia de los sitios vacantes y la celda unitaria mayor, deberían disminuir la conductividad térmica, y de hecho, los compuestos de pirocloros de tierras raras (donde A es un elemento de tierras rara y B es Zr) exhiben una extremadamente baja conductividad térmica, en el rango de 1.1 a 1.7 W/mK a temperaturas entre 700 °C y 1200 °C. Por arriba de 1500 °C el $Gd_2Zr_2O_7$ puede tener una estructura tipo fluorita distorsionada, pero la conductividad térmica se mantiene igual que su contraparte tipo pirocloro.

Las perovskitas tipo ABO_3 son otra clase de material que muestran un gran número de opciones para los cationes A y B, y presentan un gran número de variantes estructurales. Por lo tanto, éstos tienden a ser excelentes candidatos para la ingeniería de la conductividad térmica. Estos materiales no son solo prometedores para aplicaciones en TBCs sino para aplicaciones ópticas, magnéticas y electrónicas, y han encontrado amplias aplicaciones como materiales huéspedes para láseres, fósforos, resonadores cerámicos para microondas, cintilladores, electrolitos sólidos, sensores químicos, materiales de refrigeración magnética, sustratos para deposición de superconductores de alta temperatura y soportes catalíticos, siendo el aluminato de gadolinio

(GdAlO_3 , GAO) uno de los materiales perteneciente a este grupo de materiales. Un dato muy interesante de ambos tipos de materiales, es que aparte de los métodos convencionales de síntesis, donde se utilizan condiciones de procesamiento severas y costosas, se pueden llegar a formar mediante métodos químicos, bajando así la dificultad de su síntesis y los costos de ésta. Entre los métodos químicos más aplicados están el sol-gel, el citrato precursor y la precipitación, siendo ésta última la que se utiliza durante esta investigación.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar el sistema pirocloro $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - perovskita GdAlO_3 , mediante diferentes condiciones de la ruta de coprecipitación – calcinación y evaluarlo mediante distintas técnicas de caracterización para conocer la influencia del GAO tanto en la formación de la fase como en la microestructura de los monolitos sinterizados, así como la determinación de propiedades.

Objetivos particulares

- Sintetizar las fases puras de GZO y GAO mediante la ruta de coprecipitación inversa – calcinación.
- Sintetizar las composiciones 50-50% mol. y 70-30% mol. del sistema GZO-GAO para comparar las propiedades estructurales con respecto a los materiales en forma pura.
- Obtener mediante prensado y sinterizado, monolitos de las fases puras y de los compuestos formados.
- Evaluar las propiedades de distribución química y microestructura mediante técnicas de microscopía electrónica y DRX de las fases puras y del sistema compuesto.
- Determinar propiedades mecánicas, como dureza vickers y tenacidad a la fractura.

Justificación

El sistema $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-GdAlO}_3$, así como sus propiedades estructurales y polifuncionales, no ha sido reportado aún en la literatura de manera específica respecto a estas propiedades. En el presente trabajo se pretende evaluar las condiciones de la ruta de síntesis de los precursores y procesamiento en función de las propiedades estructurales y mecánicas del sistema y de las fases puras, y tomando en cuenta las propiedades mecánicas obtenidas determinar si es un sistema susceptible de ser obtenido de esta manera. En futuros proyectos evaluar el sistema y determinar si éste puede ser utilizado como recubrimiento de barrera térmica o en el caso del GAO, usar la ruta para incorporar otros iones que permitan incrementar sus propiedades termoluminiscentes.

Hipótesis

En el sistema multicomponentes donde existe la posibilidad de obtener diferentes compuestos dependiendo la ruta de síntesis utilizada, sería importante evaluar las condiciones de proceso para obtener la formación de las fases deseadas. El sistema $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-GdAlO}_3$ presentará la fases puras con una distribución homogénea y una alta densidad verdadera, así mismo, la ruta de síntesis permitirá que la obtención de las fases puras sea a temperatura relativamente baja en comparación con las rutas convencionales de síntesis, y que se encuentre gran homogeneidad química y morfológica en ambos productos, ayudando esto a tener un control más preciso en el procesamiento del compuesto.

Narrativa por capítulos

En el capítulo 1 se expone la información más relevante y actualizada encontrada en la bibliografía especializada a la que se accedió para respaldar el proyecto. En el capítulo 2 se describen los pormenores del desarrollo experimental de la investigación: los métodos, técnicas, procedimientos y herramientas que se utilizaron. En el capítulo 3 se exponen y discuten los resultados obtenidos, ordenados por la técnica de caracterización utilizada. Finalmente se exponen las conclusiones y recomendaciones a las que se llegaron al finalizar el proyecto.

1. Marco teórico.

La necesidad de materiales de recubrimientos de barreras térmicas que sustituyan a la 7YSZ, que posean alto punto de fusión, baja conductividad térmica, un coeficiente de expansión térmica lo más similar posible al del sustrato sobre el que se depositan, entre otras características, ha llevado a un desarrollo exhaustivo de nuevos materiales.

De estas características, la conductividad térmica juega el papel más importante, debiendo ser óptima para las temperaturas de operación que superan los 1200 °C; los valores de conductividad térmica reportados para la zirconia estabilizada con itria, que es el material utilizado actualmente para esta aplicación, se encuentran en el rango de 1.2 a 1.8 W/mK, y así, los valores deseables para los materiales que lo sustituyan estarán por debajo de 1.0 W/mK [1]. Durante los últimos años, se han desarrollado un gran número de materiales que poseen baja conductividad térmica y que son susceptibles a sustituir a la 7YSZ, mismos que pueden observarse en la Figura 1.1.

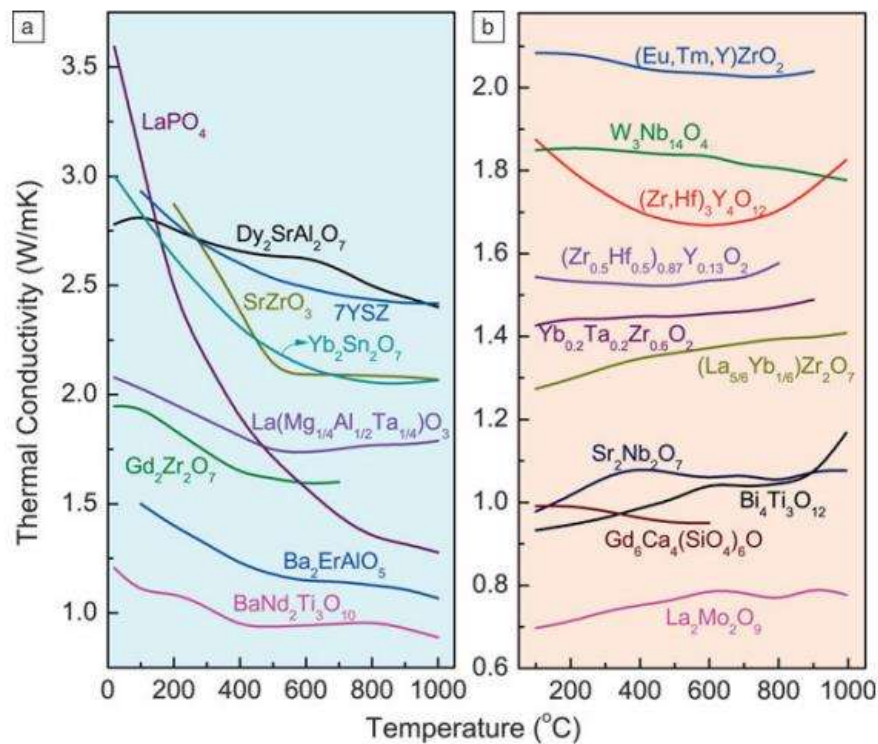


Figura 1.1. Conductividad térmica de (a) cerámicos candidatos para recubrimientos de barrera térmica y (b) cerámicos cuya conductividad térmica sí es independiente de la temperatura [1].

A medida que la complejidad de la estructura cristalina aumenta la conductividad térmica tiende a disminuir. La estructura tipo pirocloro $A_2B_2O_7$ es una de las estructuras cristalinas más complejas basadas en la estructura tipo fluorita de la zirconia; tiene una celda unitaria que consiste de ocho subceldas, Fig. 1.2 (a), tipo fluorita, cada una de las cuales contiene un defecto puntual de vacancia de oxígeno.

Ambas, la presencia de los sitios vacantes y la celda unitaria mayor, deberían disminuir la conductividad térmica, y de hecho, los compuestos de pirocloros de tierras raras (donde A es un elemento de tierras rara y B es Zr) exhiben una extremadamente baja conductividad térmica, en el rango de 1.1 a 1.7 W/mK a temperaturas entre 700 °C y 1200 °C. Como nota particular es que al incrementar el radio del catión B reduce consistentemente la conductividad térmica, mientras el tamaño del catión A tiene menos efecto en lo dicho. Aun así, hay datos experimentales insuficientes para confirmar los detalles de este mapa de propiedades.

Por arriba de 1500 °C el $Gd_2Zr_2O_7$ puede tener una estructura tipo fluorita distorsionada, Fig. 1.2 (b), pero la conductividad térmica se mantiene igual que su contraparte tipo pirocloro. De entre estos óxidos, los zirconatos de Sm y Gd y sus compuestos prometen ser materiales potenciales para su aplicación en recubrimientos de barreras térmicas (*Thermal Barrier Coatings*, TBCs), debido a que poseen los mejores desempeños mecánicos y térmicos [1].

Las perovskitas tipo ABO_3 son otra clase de material que muestran un gran número de opciones para los cationes A y B, y presentan un gran número de variantes estructurales. Por lo tanto, éstos tienden a ser excelentes candidatos para la ingeniería de la conductividad térmica [1]. Estos materiales no son solo prometedores para aplicaciones en TBCs sino para aplicaciones ópticas, magnéticas y electrónicas, y han encontrado amplias aplicaciones como materiales huéspedes para láseres, fósforos, resonadores cerámicos para microondas, cintilladores, electrolitos sólidos, sensores químicos, materiales de refrigeración magnética, sustratos para deposición de superconductores de alta temperatura y soportes catalíticos. Unos de los materiales pertenecientes a este grupo de materiales, es el aluminato de gadolinio ($GdAlO_3$, GAO), cuya estructura puede observarse en la Figura 1.3.

En la Figura 1.2 (a) se muestra un octavo de la celda unitaria de la estructura tipo pirocloro de fórmula $A_2B_2O_7$ que puede ser adoptada por zirconatos de tierras raras de baja conductividad térmica (donde A es el elemento de tierra rara y B es Zr), indicando los sitios de la red y la

posición de oxígeno sin ocupar. En la Figura 1.2 (b) se muestra una estructura tipo fluorita con defecto que puede ser inducida en los zirconatos de tierras raras más pesados o por tratamiento térmico del pirocloro $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y muestra conductividades térmicas similares a los pirocloros; en esta estructura, los cationes están completamente desordenados. Finalmente, en la Figura 1.2 (c) se muestra un ejemplo de un óxido de estructura tipo perovskita; el octaedro de oxígeno de las dos celdas de perovskita se muestra en azul, y una única capa de halita, o cloruro de sodio, se muestra en la parte superior.

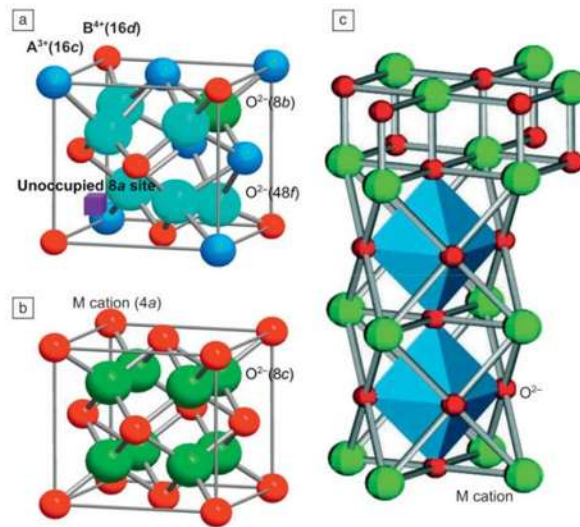


Figura 1.2. (a) Un octavo de la celda unitaria de la estructura tipo pirocloro, (b) estructura tipo fluorita con defecto, y (c) un ejemplo de un óxido de estructura tipo perovskita [1].

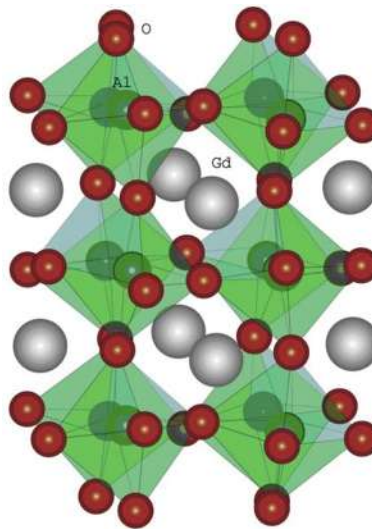


Figura 1.3. Celda unitaria cristalográfica del sistema tipo perovskita GdAlO_3 [2].

1.1 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; antecedentes y actualidad.

Se ha sintetizado la fase zirconato de gadolinio tipo pirocloro ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, GZO) mediante un gran número de métodos: de reacción en estado sólido [3-11], precipitación [12], coprecipitación [13-18], combustión con compuestos orgánicos como glicina [19], urea [20] y con ácido cítrico y esteárico [21], del citrato y alcóxido precursor [22-24], hidrotermal [25, 26], de recocido-molienda-prensado en caliente [27], entre otros. Cada uno presenta ciertas ventajas con respecto a los otros, como se presenta a continuación.

La reacción en estado sólido, al ser el método considerado como el más simple, es el más usado y el que atrae la mayor atención, sin embargo, por la alta temperatura ($>1500\text{ }^\circ\text{C}$) necesaria en la reacción en estado sólido los cationes no llegan a quedar homogéneamente distribuidos, por lo que son necesarios largos tiempos de sinterización (de algunos días) para obtener un producto relativamente puro [27]. Partiendo de estas limitaciones, en años recientes muchos métodos químicos en húmedo como el método de coprecipitación, sol-gel, combustión, síntesis hidrotermal, síntesis solvotermal y síntesis por spray pirolisis, se han usado para preparar este tipo de materiales, presentando algunas ventajas como una alta pureza, composición homogénea y granos finos en el rango de los nanómetros.

Wang y col. [13] sintetizaron GZO puro y dopado con Sc mediante la ruta de coprecipitación-calcinación e investigaron sus estructuras, comportamiento de la expansión térmica y sus propiedades mecánicas. En la síntesis partieron de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y óxidos de Gd y Sc en polvo al 99.99% de pureza. Ambos óxidos fueron disueltos en ácido nítrico y la sal de zirconio en agua desionizada. A continuación se mezclaron las soluciones en una proporción adecuada y se agitaron hasta que se formó una solución homogénea. Ésta fue añadida lentamente en agua amoniacal ($\text{pH} > 12$), y bajo agitación mecánica y ultrasónica para obtener precipitados tipo gel, mismo que fue filtrado con agua y alcohol hasta alcanzar un pH de 7.

Los polvos obtenidos fueron secados a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 h y calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h para su cristalización. Posteriormente fueron prensados en caliente a 300 MPa y sinterizados a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h para obtener materiales en volumen para llevar a cabo mediciones de coeficiente de expansión térmica y propiedades mecánicas. La composición de la fase GZO y sus fases dopadas fueron caracterizadas por DRX y utilizaron un dilatómetro de alta temperatura para medir el

coeficiente de expansión térmica desde temperatura ambiente hasta 1500 °C. En la Figura 1.4 se muestran los patrones de DRX de los cerámicos que fabricaron, mismos que exhiben estructura tipo pirocloro, que se identifica por la presencia de picos representativos de una super red en $2\theta \approx 28^\circ$ (311).

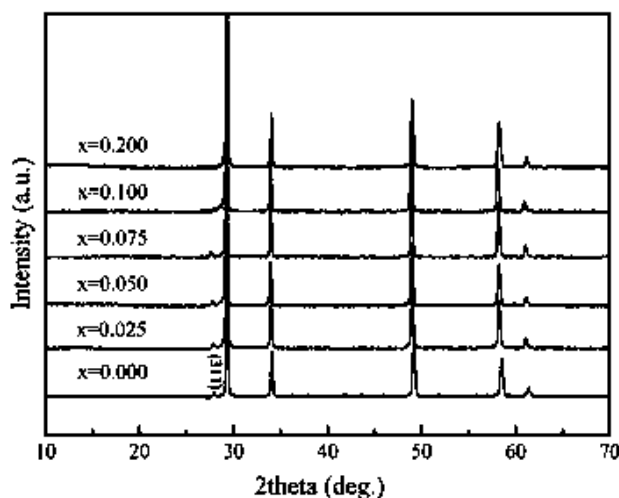


Figura 1.4. Patrones de DRX de los cerámicos $(\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [13].

En la Figura 1.5 se muestra la dependencia a la temperatura de la tasa de expansión térmica que encontraron de los zirconatos de gadolinio-escandio que sintetizaron. Se puede observar que la tasa de expansión para cada muestra incrementa con el incremento de la temperatura, lo que puede ser atribuido al espaciamiento atómico que aumenta a temperaturas elevadas. En la Figura 1.6 se muestran los coeficientes de expansión térmica promedio en el rango de temperaturas de 25-1500 °C de estos mismos cerámicos. Además reportan el coeficiente de expansión térmica para GZO en su estudio como de $11.09 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

En la Figura 1.7 se muestran los valores de dureza Vickers de los cerámicos $(\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ donde $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, \text{ y } 0.2$. La dureza incrementa en un principio con el aumento del contenido de Sc_2O_3 hasta que alcanza un valor máximo a 0.075, y después muestra una tendencia de disminución. Aparte del coeficiente de expansión térmica, la conductividad térmica también es una característica importante para seleccionar un material para TBCs y en un estudio previo de este autor, [28], se mostró que la conductividad térmica de GZO fue de 1.25-1.40 W/mK, que es mucho más bajo que el de YSZ, lo que podría indicar que el dopado con tierras raras puede reducir la conductividad térmica de GZO.

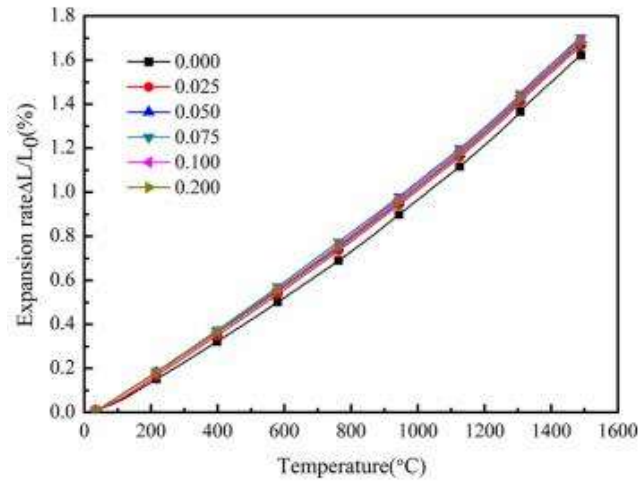


Figura 1.5. Tasa de expansión térmica de los cerámicos $(\text{Gd}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [13].

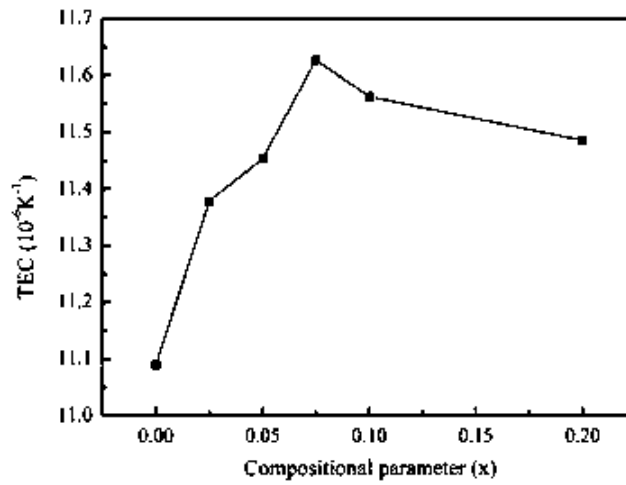


Figura 1.6. Coeficientes de expansión térmica promedios de los cerámicos en el rango de temperatura de 25-1000 °C [13].

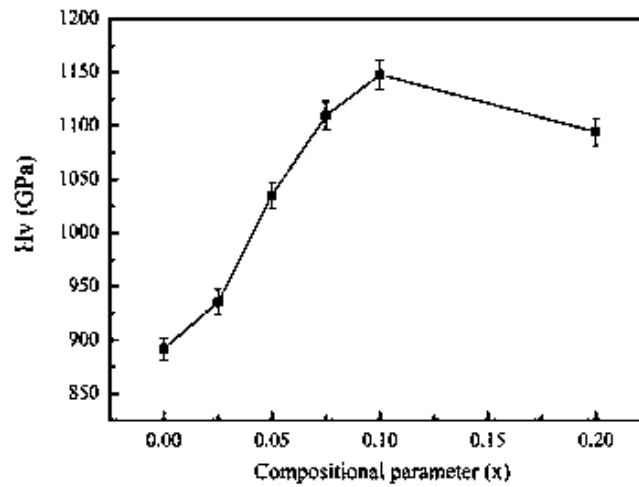


Figura 1.7. Valores de dureza Vickers de los cerámicos producidos [13].

Por su parte, Kong y col. [12] produjeron el cerámico tipo pirocloro GZO mediante el proceso de precipitación compleja, y lo caracterizaron mediante distintas técnicas, DRX entre ellas. En la Figura 1.8 se muestran los patrones de DRX de las muestras calcinadas a distintas temperaturas con una permanencia de 12 h. Todas las fases fueron identificadas como materiales monofásicos con, ya sea estructura tipo pirocloro o tipo fluorita con defecto.

Las reflexiones de la superestructura pirocloro se observaron en los patrones de DRX de GZO tratado a 1300 °C y 1400 °C e identificados con la carta ICCD PDF # 01-080-0469, con un grupo espacial *Fd-3m*, mientras en las muestras calcinadas a 1200 °C se encontró la estructura tipo fluorita con defecto, esta vez identificada con la carta ICCD PDF #01-80-0471, con un grupo espacial *Fm-3m*. Estos resultados demuestran que la fase cristalina se transforma con más orden con el incremento de la temperatura de calcinación para ambos sistemas cerámicos.

Concluyen que el método de coprecipitación compleja cuya reacción química toma lugar a nivel molecular asegura la homogeneidad de los polvos sintetizados. Sus resultados muestran que la superestructura tipo pirocloro de GZO se formó después de su calcinación a 1400 °C por 12 h. Encontraron también densidades por arriba de 92% del valor teórico de 6.980 g/cm³, y atribuyen este porcentaje a la estrecha distribución de partículas y el pequeño tamaño de partícula alcanzado por esta ruta química suave.

Esto, aseguran, provee una ruta sencilla para la producción de zirconatos de lantánidos tipo pirocloro sin el uso de solventes orgánicos o procedimientos de molienda mecánica, haciéndolo muy atractivo para una potencial producción a gran escala de materiales densos para aplicaciones diversas, incluyendo matrices cerámicas para la inmovilización de desechos nucleares o materiales de matriz inerte para la transmutación de actínicos, así como recubrimientos de barreras térmicas, entre otros.

Ma y col. [15] prepararon nanopolvos de GZO por coprecipitación partiendo de óxido de gadolinio y oxocloruro de zirconio octahidratado. Disolvieron la cantidad apropiada de gadolinia en ácido nítrico y la sal de zirconio en agua destilada. Posteriormente mezclaron y agitaron las soluciones y se adicionó SDBS (C₁₂H₂₅C₆H₄SO₃Na) al 1 % en peso, como agente dispersante. Posteriormente esta solución fue goteada en una solución de amonio para obtener un precipitado tipo gel, que posteriormente fue filtrado y lavado con agua destilada y alcohol analítico puro, secado a 60 °C, y calcinado a 900 °C por 4 h en aire.

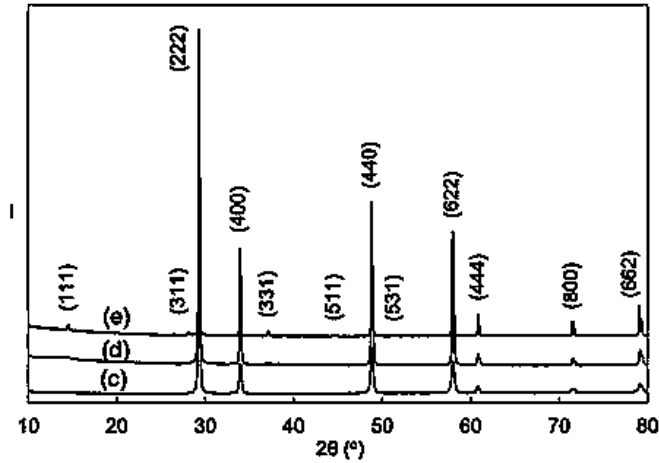


Figura 1.8. Patrones de DRX de las muestras calcinadas a (c) 1200, (d) 1300, y (e) 1400 °C [12].

En la Figura 1.9 se muestran los patrones de DRX a temperatura ambiente de los polvos de GZO sin calcinar y el precursor tratado térmicamente a 900 °C por 4 h, respectivamente. En la Figura 1.9 (a), el patrón de difracción característico de la fase GZO no se obtuvo, indicando que el precursor era amorfo antes de la calcinación. A medida que la temperatura alcanzó 900 °C (Figura 1.9 (b)) los picos de difracción predominantes concordaron completamente con el patrón de difracción estándar de GZO identificado con el PDF JCPDS #01-080-0471 y no se encontraron picos de impurezas.

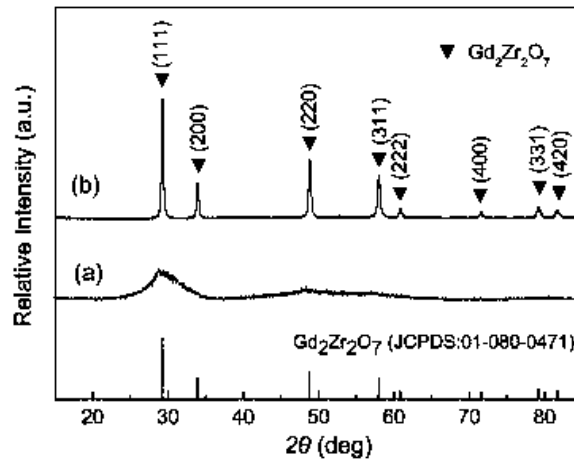


Figura 1.9. Patrones de DRX de los polvos de GZO a temperatura ambiente (a) sin calcinar, y (b) calcinados a 900 °C [15].

Xirui Lu y colaboradores [6] prepararon GZO mediante el método convencional de reacción en estado sólido. Se mezclaron los óxidos de gadolinio y zirconio en un molino de bolas usando etanol y un medio de molienda de zirconia y posteriormente secados a 100 °C, prensados a 10

MPa en forma de pellets y sinterizadas por microondas para comparar con la sinterización convencional, el cual fue llevado a cabo a 1500 °C entre 24 y 72 h de permanencia en atmósfera de aire. Se muestran en la Figura 1.10 los patrones de DRX del pirocloro GZO sintetizado convencionalmente y por microondas, encontrando que la muestra tratada en microondas presentó mayor pureza. Así mismo, en la Tabla 1.1 se pueden observar las densidades y los tamaños de grano promedio del cerámico GZO en función de las condiciones de sinterizado, donde se puede observar que las densidades de GZO sinterizado son diferentes dependiendo del tiempo y la temperatura.

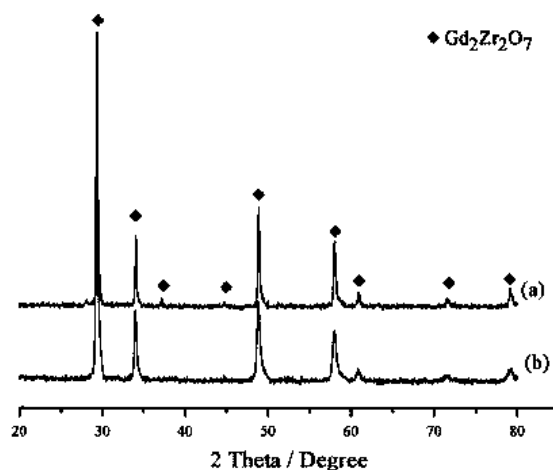


Figura 1.10. Patrones de DRX de GZO sinterizado (a) convencionalmente, y (b) por microondas [6].

Tabla 1.1. Condiciones de sinterización, densidades, y tamaños de grano promedio de GZO [6].

Método	Condiciones de sinterización	Densidad (g/cm ³)	Tamaño de grano promedio (μm)
Microondas	1400 °C/10 min	6.283	2.4
	1400 °C/20 min	6.295	2.5
	1400 °C/30 min	6.301	2.8
	1450 °C/10 min	6.296	3.7
	1450 °C/20 min	6.312	4.6
	1450 °C/30 min	6.324	5.3
	1500 °C/10 min	6.308	6.2
	1500 °C/20 min	6.321	7.4
	1500 °C/30 min	6.342	9.6
Convencional	1400 °C/24 h	6.186	2.7
	1400 °C/72 h	6.235	2.9
	1450 °C/24 h	6.213	3.2
	1450 °C/72 h	6.257	4.6
	1500 °C/24 h	6.284	6.8
	1500 °C/72 h	6.305	8.2

Concluyen que el uso de la sinterización por microondas resulta en la formación de la monofase GZO tipo pirocloro en solo 30 minutos. En comparación con el proceso de sinterizado convencional, el sinterizado por microondas se puede alcanzar a más baja temperatura y menor tiempo, además, lleva a una más alta densificación en menor tiempo y se produce una microestructura más fina en comparación con los procedimientos convencionales.

Pan y col. [10] sintetizaron soluciones sólidas de zirconato de gadolinio - samario y determinaron su difusividad térmica y coeficiente de expansión térmica. La síntesis se llevó a cabo por el método de reacción en estado sólido, alcanzando una temperatura de 1600 °C y una permanencia en el proceso de 20 h. La diferencia del radio iónico entre el Sm^{3+} y el Gd^{3+} es del 2%, y tienen la misma valencia en sus compuestos tipo zirconatos, pero el zirconato de samario es un pirocloro y el de gadolinio es una fluorita.

Estas estructuras se pueden distinguir por el pico (331) de los patrones de DRX de las muestras de GZO-samario, como puede apreciarse en la Figura 1.11. Excepto por GZO, todos los especímenes de GZO - samario son pirocloros. GZO tiene una estructura tipo fluorita con defecto, y la incorporación del Sm^{3+} lo transforma en una estructura tipo pirocloro ordenado. El pico (331) caracteriza a la superestructura tipo pirocloro ordenado y puede ser usado para distinguir entre esta estructura y una estructura tipo fluorita.

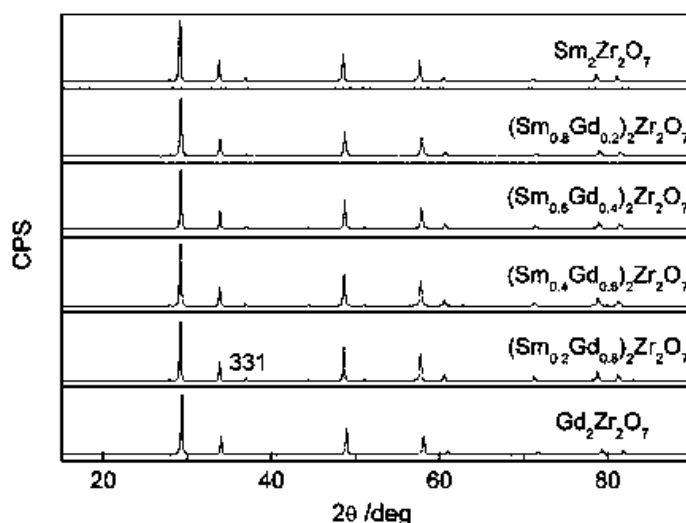


Figura 1.11. Patrones de DRX de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, donde $x=0,0.2,0.4,0.6,0.8$, y 1 [10].

Las conductividades térmicas normalizadas, k , de $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ entre 20 y 1400 °C decrecen con el incremento de la temperatura como se puede observar en la Figura 1.12 (a), y el valor más bajo está cerca de 1.2 W/mK. El pequeño incremento del valor a alta temperatura puede ser debido a la radiación térmica producida por los fotones. Las difusividades térmicas de las soluciones sólidas de GZO-samario son más bajas que las de los zirconatos de samario y gadolinio puros entre 20 y 600 °C, como se observa en la Figura 1.12 (b). El mínimo observado de la difusividad térmica del GZO-samario ocurre en $x=0.4$. La difusividad térmica reducida de las soluciones sólidas puede relacionarse con las imperfecciones en su red.

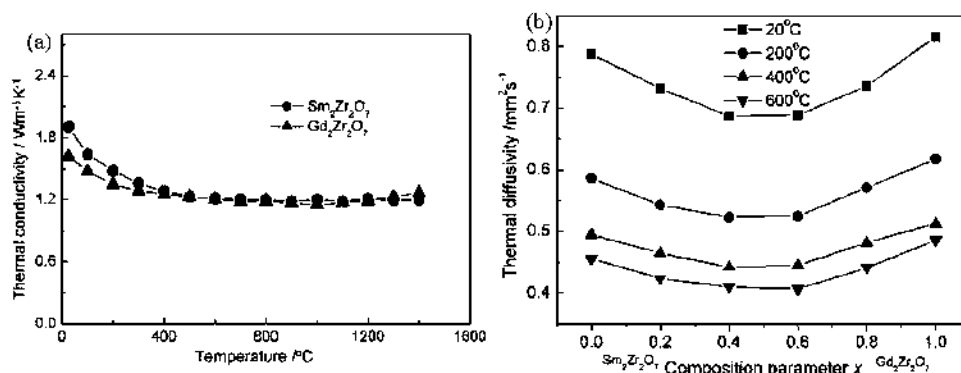


Figura 1.12. (a) Conductividad térmica de $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, y (b) difusividad térmica de las muestras de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ medidas a diferentes temperaturas [10].

En adición a lo tratado por Pan y col., Liu y col [8] que sintetizaron $\text{Gd}_2(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})_2\text{O}_7$, donde $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$, también mediante reacción en estado sólido, muestran la dependencia a la temperatura de la difusividad térmica en los cerámicos que sintetizaron, misma que se puede observar en la Figura 1.13. Los valores de difusividad térmica en esta figura son los medios aritméticos de tres mediciones y el error derivado de la desviación estándar media de las tres mediciones para cada muestra es de menos del 2% y las barras de error son más pequeñas que los símbolos.

En la Figura 1.14 se muestra la conductividad térmica de los mismos compuestos cerámicos como función de la temperatura. Los valores de esta figura se han corregido a la densidad teórica al 100%. La conductividad térmica de estos cerámicos decrece gradualmente con el incremento de la temperatura arriba de 100 °C, mismo que se atribuye a la conducción térmica de la red. La Figura 1.15 muestra los patrones de difracción de DRX de los cerámicos sintetizados, donde GZO exhibe una estructura tipo fluorita con defecto.

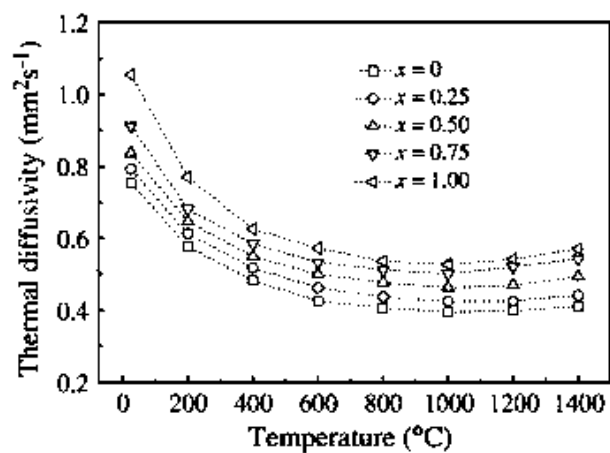


Figura 1.13. Dependencia a la temperatura de la difusividad térmica de los cerámicos $Gd_2(Ti_xZr_{1-x})_2O_7$ [8].

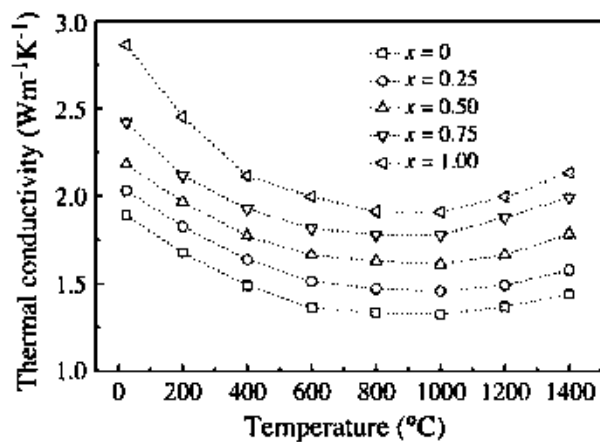


Figura 1.14. Conductividad térmica calculada de los cerámicos $Gd_2(Ti_xZr_{1-x})_2O_7$ en función de la temperatura [8].

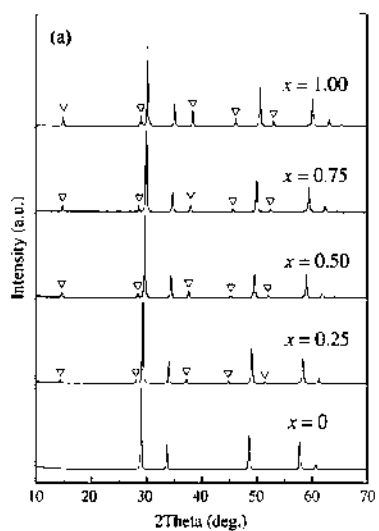


Figura 1.15. Patrones de DRX de los cerámicos sintetizados en un rango de 2-Theta de 10 a 70° [8].

1.2 GdAlO₃; antecedentes y actualidad

En el caso de la fase aluminato de gadolinio, de estructura tipo perovskita (GdAlO_3 , GAO), se ha obtenido también mediante varios métodos de síntesis, como: reacción en estado sólido [29-31], sol-gel [32-35], gel citrato [36, 37], solución de óxidos [38, 39], síntesis por combustión [40], método solvotermal [2], y por sales fundidas [41]. Aunque el método de reacción en estado sólido sigue siendo utilizado, para este material se utilizan más frecuentemente los métodos químicos.

Araki y Yoshimura [29] estudiaron la solidificación de líquidos eutécticos de sistemas de óxidos múltiples de manera direccional mediante un enfriamiento lento, así como el estudio de un enfriamiento rápido que puede dar la formación de fases amorfas como líquidos super enfriados; se basaron entre otros datos, en el diagrama de fase de los óxidos Al_2O_3 y Gd_2O_3 que se muestra en la Figura 1.16. El GdAlO_3 se encuentra cuando se combina en una proporción 1:1 de ambos óxidos, y su punto de fusión se encuentra a los 2069 °C; se presentan también las fases posibles a obtener si se varía la proporción de mezclado, todo esto hasta una temperatura de 2400° aproximadamente.

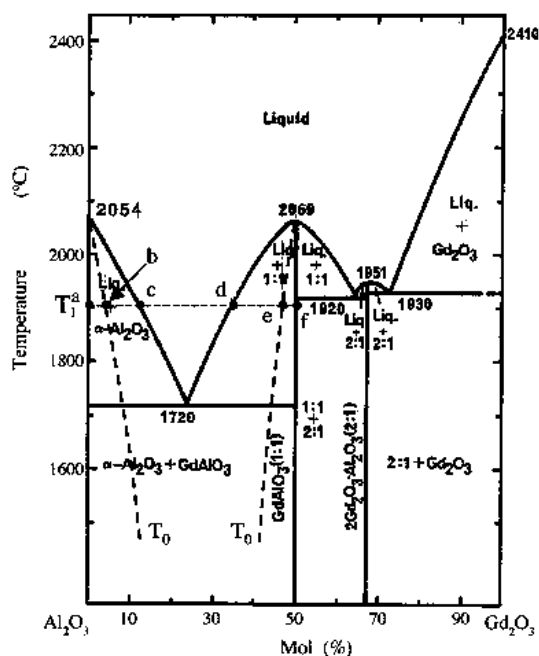


Figura 1.16. Diagrama de fase del sistema alúmina-gadolinia [29].

Chaudhury y col. [39] sintetizaron los aluminatos de gadolinio GdAlO_3 , $\text{Gd}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ y $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ por el método de solución combustión, donde encontraron partículas muy finas en el rango de las nanopartículas, de aproximadamente 10-20 nm. Los resultados que obtuvieron de las muestras sintetizadas a 750 °C por 14 horas se muestran en los patrones de difracción de la Figura 1.17, mientras que en las Tabla 1.2 y 1.3 se muestran los parámetros de red de las muestras analizadas por DRX, y los coeficientes de expansión térmica promedio calculados teóricamente de los valores de parámetro de red, usando la ecuación que se muestra a continuación, de GdAlO_3 , $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ y $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, respectivamente.

$$\alpha_T = \frac{\partial a}{\partial T} \times \frac{1}{\alpha_{298}} \quad (1.1)$$

donde δa es el cambio en el parámetro de red correspondiente al cambio de temperatura δT y α_{298} es el parámetro de red a 298 K.

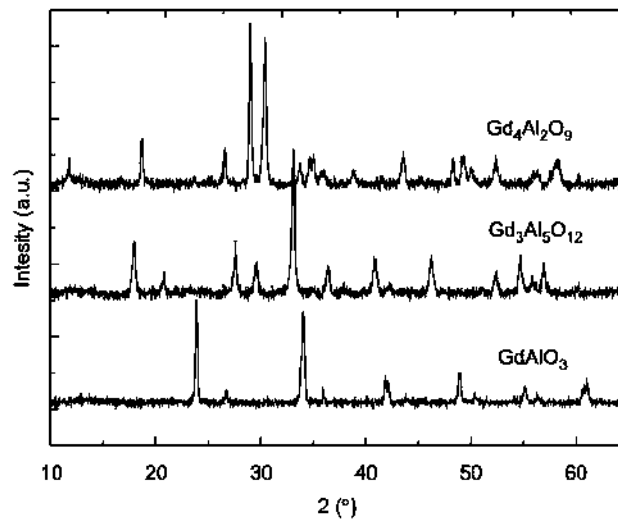


Figura 1.17. Patrones de DRX a temperatura ambiente de los aluminatos de gadolinio [39].

Reportaron que las tres fases analizadas por DRX coinciden a la perfección con las tarjetas de referencia para las tres fases, que son: PDF #46-395 para GdAlO_3 , PDF #32-383 para $\text{Gd}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$, y PDF #46-396 para $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, consultadas todas en el *International Centre for Diffraction Data*. Se especifica también en la Tabla 1.2 el tipo de estructura que posee cada uno de los aluminatos estudiados, que en el caso del GdAlO_3 es de tipo ortorrómbica.

Tabla 1.2. Parámetros de red refinados de los datos de DRX a temperatura ambiente [39].

Compound	Structure	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (deg)	Z	V (Å ³)
GdAlO ₃	Orthorhombic	5.247(2)	5.299(1)	7.433(2)		4	206.8(1)
Gd ₃ Al ₅ O ₁₂	Cubic	12.108(2)				8	1775.1(3)
Gd ₄ Al ₂ O ₉	Monoclinic	11.246(2)	10.679(6)	7.563(2)	109.2(2)	4	857.8(5)

Tabla 1.3. Coeficiente de expansión térmica promedio de los aluminatos en el rango de temperatura de 25 a 1000 °C [39].

Compound	Average thermal expansion coefficient · (10 ⁶) (K ⁻¹)			
	α_a	α_b	α_c	α_v
GdAlO ₃	13.8	5.04	13.1	31.8
Gd ₃ Al ₅ O ₁₂	9.23			27.2
Gd ₄ Al ₂ O ₉	4.42	8.30	5.12	18.4

Lee [41] sintetizó polvo de aluminato de gadolinio reaccionando cantidades estequiométricas de gadolinia y alúmina en sales de NaCl y KCl. La temperatura de síntesis para GdAlO₃ usando el cloruro de sodio y el cloruro de potasio fue de 1200 °C que es aproximadamente 300 °C menor que el método convencional de mezclado de óxidos. Los polvos sintetizados de aluminato de gadolinio retuvieron la morfología original de las partículas de alúmina.

Estos polvos se sintetizaron usando NaCl y KCl por separado y también con una mezcla de ellos, a diferentes temperaturas; en las Figuras 1.18 - 1.20, se muestran los patrones de difracción de las tres rutas seguidas en la experimentación. La temperatura de formación y morfologías de GdAlO₃ preparados usando la sal de NaCl fueron similares a aquellos donde se usó sal de KCl. Cualquier efecto en el tipo de sal en la formación de GdAlO₃ no se observó en los resultados.

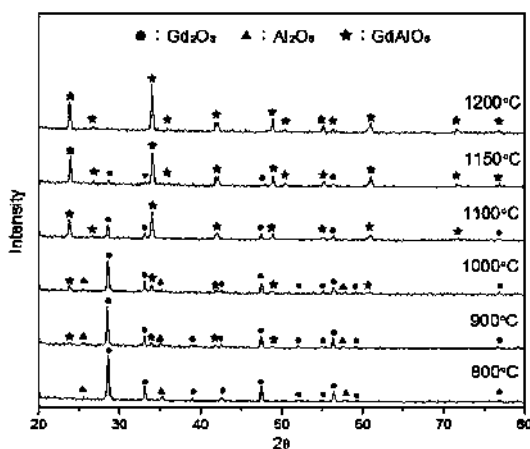


Figura 1.18. Patrones de DRX de los polvos calentados en NaCl a diferentes temperaturas [41].

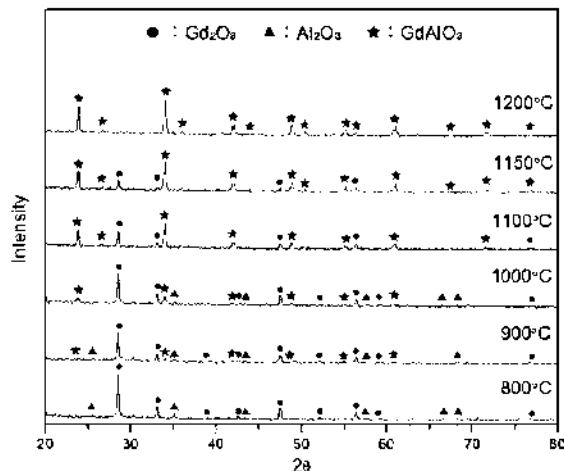


Figura 1.19. Patrones de DRX de los polvos calentados en KCL a diferentes temperaturas [41].

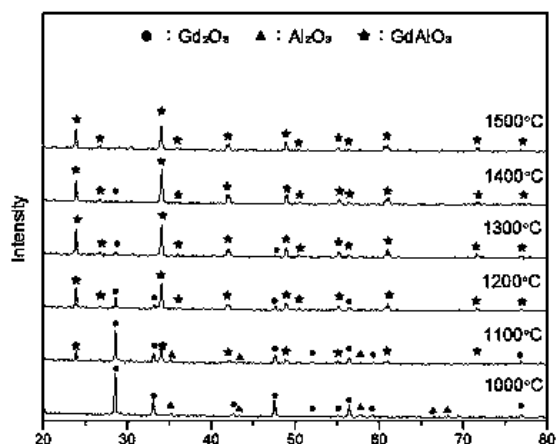


Figura 1.20. Patrones de DRX de los polvos preparados por el método convencional de mezcla de óxidos [41].

Sinha y col. [40] reportaron un nuevo método para la preparación de polvo de aluminato de gadolinio nanocristalino (GdAlO_3) basado en la síntesis por combustión. Ellos observaron distintas características de combustión del nitrato de aluminio y nitrato de gadolinio con respecto a la urea, glicina y β -alanina. Mientras que la urea se probó como un combustible adecuado para la formación directa de alúmina cristalina a partir de su nitrato, la glicina y la β -alanina se probaron como combustibles adecuados para el nitrato de gadolinio; para la preparación de su óxido después de su combustión. Basados en estas observaciones químicas características de los nitratos de gadolinio y aluminio, se puede predecir la composición de la mezcla de combustibles que pueden llevar a la fase pura perovskita GdAlO_3 directamente después de la reacción de combustión sin ningún paso posterior de calcinación.

El uso de un solo combustible, argumentaron, llevó a la formación de polvos precursores amorfos que, a su vez, favorecieron la formación del aluminato de gadolinio después de una calcinación. Los polvos producidos directamente después de las reacciones de combustión usando una mezcla de combustibles se encontraron altamente sinterizables. La sinterización de los polvos la llevaron a cabo a 1550 °C por 4 horas, resultando en el aluminato de gadolinio con una densidad de sinterizado de más del 95% de la densidad teórica.

En la Figura 1.21 se muestran los patrones de XRD obtenidos, donde los patrones calculados y observados se muestran en la parte superior por la línea sólida y los puntos, respectivamente; las marcas verticales en medio muestran las posiciones calculadas para la reflexión de Bragg, y la señal en la parte inferior es la gráfica de la diferencia: observada menos calculada, y es a partir de los datos obtenidos de XRD y mediante refinamiento Rietveld que se obtuvieron los parámetros de red y el volumen de la celda que se muestran en la Tabla 1.4. Concluyeron así, que la mezcla de los nitratos con urea y glicina es la ideal, a partir de la experimentación que realizaron con otras mezclas y variables.

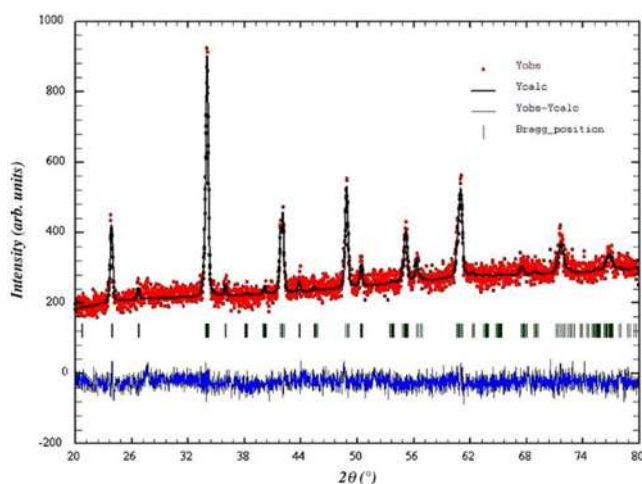


Figura 1.21. Patrones de DRX de los polvos de GAO producidos por reacción de combustión con urea y glicina [40].

Tabla 1.4. Parámetros de red y celda unitaria de GAO obtenidos por refinamiento Rietveld de DRX y datos teóricos [40].

Lattice Parameters (Å)/Cell Volume (Å ³)	GdAlO ₃ GA-UB*	GdAlO ₃ GA-UG**	GdAlO ₃ ICDD PDF 046-0395	GdAlO ₃ Single crystal [23]
a	5.2999(4)	5.2999(5)	5.3017(2)	5.3049(7)
b	7.4430(4)	7.4430(7)	7.4450(3)	7.4485(9)
c	5.2533(3)	5.2535(4)	5.2511(3)	5.2537(6)
Cell Vol.	207.23(2)	207.24(3)	207.27	207.59(4)

Cizauskaite y col. [33] llevaron a cabo la preparación, mediante la técnica de sol-gel, de aluminato de gadolinio nanocrystalino (GdAlO_3) usando diferentes materiales precursores; nitrato de gadolinio y óxido de gadolinio como compuestos precursores de Gd y nitrato de aluminio como fuente de Al. Mediante el estudio de difracción de rayos X, encontraron diferencias en composición entre las muestras obtenidas a partir del precursor de gadolinio, óxido de gadolinio, y las muestras obtenidas a partir del nitrato de gadolinio; en la Figura 1.22 se muestran los resultados de los productos sinterizados por 10 horas a 1000 °C

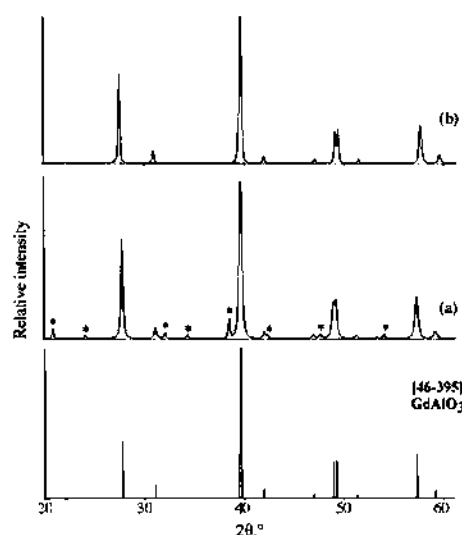


Figura 1.22. Patrones de DRX de GAO partiendo de (a) nitrato de gadolinio, y (b) óxido de gadolinio [33].

Concluyeron estos autores que el proceso sol-gel no es el más apto para la síntesis a baja temperatura de GAO; demostraron también que el partir de óxido de gadolinio como precursor resulta en una fase pura, sin la presencia de fases secundarias, como ocurre cuando se parte de nitrato de gadolinio. Así, dijeron, el método sol-gel propuesto para la preparación de GAO es de bajo costo y amigable con el ambiente y apropiado para una producción a gran escala.

Sinha y col. [37] prepararon polvo de GAO nanocrystalino por la ruta del gel citrato y estudiaron la evolución de fase de los polvos a diferentes temperaturas mediante caracterización por DRX de alta temperatura y el resultado obtenido se muestra en la Figura 1.23. Basado en los parámetros estructurales refinados por Rietveld se visualizó la estructura cristalina ortorrómbica

del GdAlO_3 ; en la Figura 1.24 se ilustra la celda unitaria ortorrómbica de la estructura tipo perovskita del aluminato de gadolinio. Así mismo se calcularon los parámetros y el volumen de la celda unitaria de la fase obtenida, y se muestran en la Tabla 1.5.

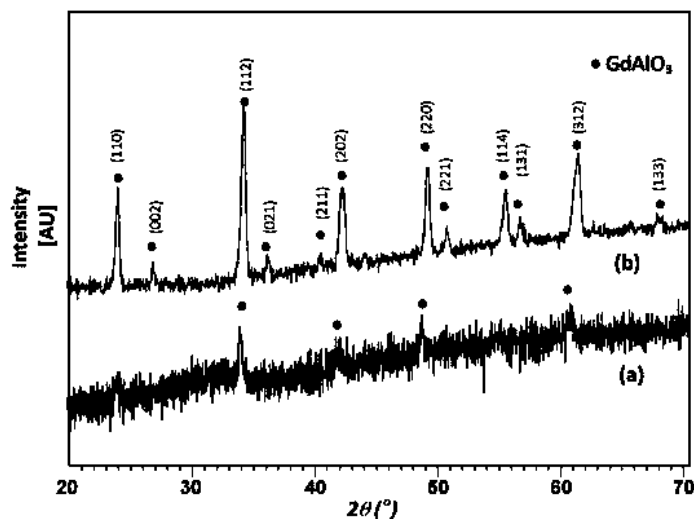


Figura 1.23. Patrones de DRX del polvo precursor de GAO calcinado a (a) 800 °C y (b) 1000 °C, por 2 horas en aire [37].

Se observa que la fase tan solo comienza a formarse cuando se calcinan los polvos precursores a 800 °C, mientras que a calcinado a 1000 °C ya presentan todos los picos característicos de la fase GAO, es decir que mediante este método la fase cristalina se obtiene entre este rango de temperaturas. La explicación dada por los autores referente al ancho de los picos, es que el tamaño de partícula al ser tan pequeño, del orden nanométrico, es el principal factor de formado de estos picos característicos.

Tabla 1.5. Parámetros de red de GAO obtenidas por Rietveld en comparación con los patrones estandar [37].

Lattice parameters (Å)/cell volume (Å ³)	GdAlO ₃ in the present investigation ^a	GdAlO ₃ ICDD PDF 046-0395	GdAlO ₃ single crystal [31]
<i>a</i>	5.29883 (7)	5.3017(2)	5.3049(7)
<i>b</i>	7.44594 (9)	7.4450(3)	7.4485 (9)
<i>c</i>	5.25275 (6)	5.2511(3)	5.2537 (6)
Vol.	207.246 (5)	207.27	207.59 (4)

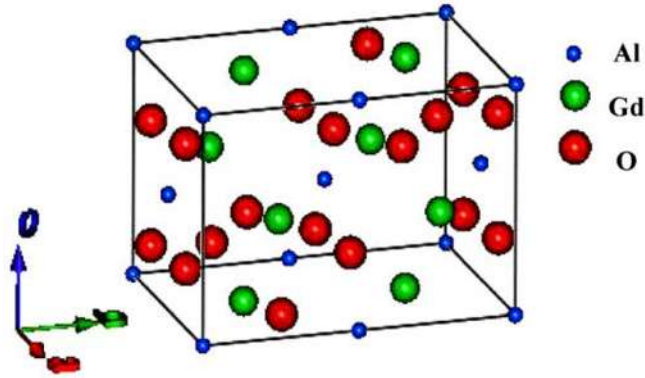


Figura 1.24. Celda unitaria ortorrómbica del aluminato de gadolinio [37].

1.3 Cerámicos avanzados y recubrimientos de barrera térmica

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 venido desarrollando en los últimos 50 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.

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 [42].

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 [43]. 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 [43, 44].

1.4 Métodos de síntesis para 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 y su distribución, 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: en fase sólida y en fase líquida.

En fase sólida se tienen las siguientes: 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 [45].

El otro método se conoce como la ruta del polímero precursor, donde 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).

En fase líquida se tienen los siguientes: proceso sol-gel, que 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. El otro proceso es por 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.

La síntesis por precipitación es uno de los procesos utilizados para la obtención de diversos materiales y consiste de forma general 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 (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 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. 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 [46, 47].

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 [48]. 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 [46].

1.5 Mecánica de la fractura e indentación

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 1.25. 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 [49].

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.

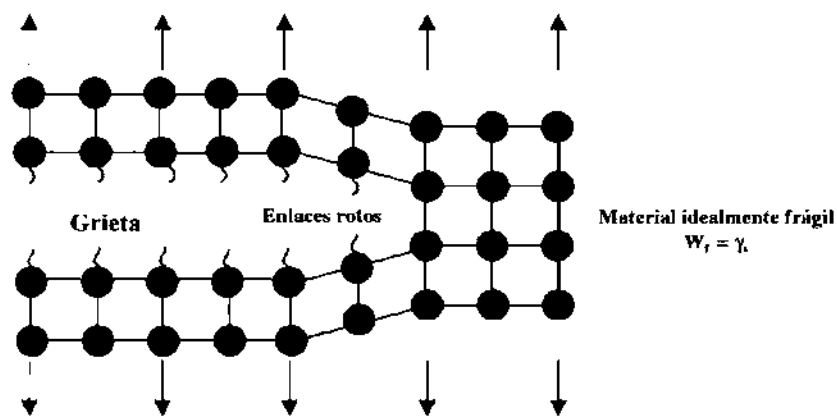


Figura 1.25. Tensión de enlace en función de la distancia de separación entre átomos [49].

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 (γ_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 se observa en la Ec. (1.2), donde σ_c es la tensión crítica requerida para la propagación de una fractura frágil, E es el módulo de Young del material, γ_s es la energía de superficie, π y a son constantes.

$$:\sigma_c = \frac{2 E \gamma_s}{(\pi a)^{1/2}} \quad (1.2)$$

Una modificación a esta expresión relaciona la resistencia del material (S), con el tamaño del defecto o grieta (c) mediante la siguiente expresión, Donde γ_s es la energía de superficie y K_{IC} es la tenacidad a la fractura [50]:

$$S = \frac{\gamma_s K_{IC}}{c^{1/2}} \quad (1.3)$$

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.

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 [51].

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 Vickers, 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, donde H_V = dureza Vickers (N/mm^2), P = carga aplicada (Kgf), y d = longitud de la diagonal medida de punta a punta de la huella de indentación (mm).

$$H_V = 1.8544 \frac{P}{d^2} \quad (1.4)$$

Tradicionalmente la dureza Vickers 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/mm² = MPa. La Figura 1.26 esquematiza el ensayo de dureza Vickers. 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 (ν) para su uso, además de los resultados del ensayo de dureza.

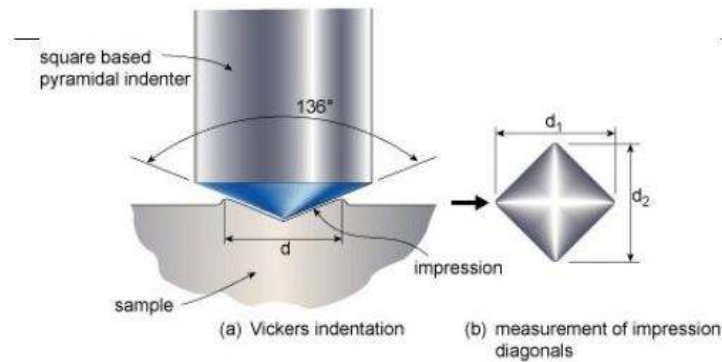


Figura 1.26. Ensayo de indentación Vickers [52].

Así, el método de fractura por indentación, derivado del procedimiento experimental que comúnmente se sigue en las pruebas de dureza consiste en relacionar las longitudes de las grietas originadas en los vértices de la huella dejada, con la K_{1C} . Para calcular la tenacidad por este método hay numerosas ecuaciones que se dividen en lo general en experimentales y empíricas. Dos de ellas son las más utilizadas: las propuestas por Evans, Ec. (1.5), y la de Niihara, Ec. (1.6), empírica y experimental, respectivamente, y apoyadas por la Ec. (1.7), por la cual se calcula la variable H .

$$K_{1C} = 0.16 \left(\frac{c}{a}\right)^{-1.5} (H a^{\frac{1}{2}}) \quad (1.5)$$

$$K_{1C} = 0.0298 H \sqrt{a} \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{c}{a}\right)^{-1.38} \quad (1.6)$$

$$H = 1.8 \frac{P}{a^2} \quad (1.7)$$

Donde K_{IC} es la tenacidad a la fractura expresada en $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, H es dureza Vickers en MPa, E es el módulo de Young en MPa, P es la carga de prueba en durómetro Vickers en MPa, c es la longitud media de las grietas obtenidas en las puntas de la huella Vickers en μm , y a es la longitud media de la mitad de la diagonal de la huella de indentación Vickers en μm [49]. En este trabajo en particular se utilizó la fórmula empírica de Evans debido a que no se pudieron obtener los valores de módulo de Young de las muestras para poder hacer uso de la ecuación de Niihara y realizar así una comparación entre ambos cálculos..

1.6 Mecanismos de reforzamiento en 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, o 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 [53].

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. 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 [54].

El mecanismo de desviación de grietas es el 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 1.27a).

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 1.27b). 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 [54].

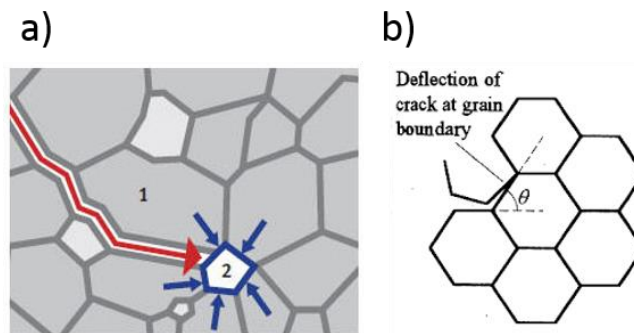


Figura 1.27. Desviación de grieta por, a) inclusión de una segunda fase a la matriz, y b) desviación por la frontera de grano.

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 1.28 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 [54].

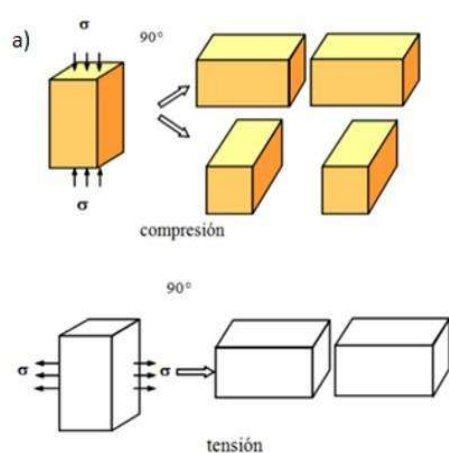


Figura 1.28. Redireccionamiento ferroelástico por compresión y tensión en una celda unitaria.

Es a partir de la información presentada anteriormente que se encontró que la ruta de coprecipitación – calcinación ha sido reportada con características muy favorables para la formación de las fases, como su obtención a bajas temperaturas, una pureza de fase alta y una homogeneidad química alta, en comparación a los métodos convencionales que requieren de recursos muy elevados para obtener productos de características similares o incluso inferiores. Aunque el sistema GZO-GAO no ha sido trabajado aún, se han reportado investigaciones de sistemas pirocloro-perovskita, con propiedades prometedoras. Técnicas como difracción de rayos X y microdureza, han sido reportadas ampliamente para algunos materiales de nuestro interés, por lo tanto, se espera que los datos obtenidos durante la experimentación sean ampliamente comparables con aquellos encontrados en la literatura especializada.

2. Desarrollo experimental

En este capítulo se presentan los materiales, equipos y métodos utilizados para llevar a cabo esta investigación. Se mencionan al principio los materiales de partida adquiridos, en seguida se describe la preparación de las soluciones precursoras para la síntesis y las formulaciones utilizadas, y finalmente se describe a detalle la síntesis y el procesamiento tanto de las fases puras como de las dos composiciones del compuesto en estudio.

2.1 Materiales precursores

Las sustancias precursoras usadas en esta investigación fueron de grado reactivo, las cuales se mencionan a continuación: óxido de gadolinio III (99.9%+) de Alfa Aesar, nitrato de aluminio nonahidratado (99%+) de J.T.Baker, y oxiclورو de zirconio octahidratado (98%+) de Sigma-Aldrich. Se usaron también hidróxido de amonio (28.0-30.0%) de J.T.Baker, y ácido nítrico (70%) de Meyer.

2.2 Preparación de soluciones precursoras

Para la preparación de las sustancias precursoras de aluminio y zirconia fueron pesadas las cantidades necesarias de las sales correspondientes y se les añadió posteriormente 500 mL de agua destilada. La mezcla fue agitada magnéticamente hasta la total disolución de las sales y finalmente se llevaron a aforo de 1 L para su posterior uso.

Para la preparación de la sustancia precursora de gadolinio se disolvió el polvo pesado previamente en ácido nítrico y 500 mL de agua destilada, fue agitado magnéticamente hasta su total disolución y finalmente se aforó a 1 L para su posterior uso. Todas las soluciones fueron calculadas para estar en una concentración de 0.1 M. Las cantidades exactas de cada uno de los reactivos utilizados se desglosan a continuación.

Tabla 2.1. Peso molecular y pureza utilizadas de las sustancias precursoras.

Sustancia	Peso molecular (g/mol)	Pureza
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375.13	98%
$\text{Cl}_2\text{OZr} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	338.24	98%
Gd_2O_3	362.49	99.9%
HNO_3	63.01	70%
NH_4OH	35.05	28%

Utilizando la siguiente fórmula y tomando en cuenta el peso molecular reportado por el fabricante, de la sal de aluminio y sabiendo la molaridad deseada, se calculó la cantidad de gramos necesarios para su solución, considerando un volumen de 1 litro.

$$m = M \times PM \times Lt \text{ soln.} \rightarrow m = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{Lt}} \times 375.13 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \mathbf{37.5130 \text{ g}} \quad (2.1)$$

De la misma manera, se calculó la cantidad de gramos necesarios para la solución de la sal de zirconio.

$$m = M \times PM \times Lt \text{ soln.} \rightarrow m = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{Lt}} \times 338.2424 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \mathbf{33.8242 \text{ g}} \quad (2.2)$$

Para la solución de óxido de gadolinio se necesitó realizar un cálculo previo de la cantidad necesaria de ácido nítrico para disolverlo y obtener nitrato de gadolinio. Tomando en cuenta el peso molecular y la pureza entregada por el fabricante del ácido nítrico, se disolvió el óxido de gadolinio en 39.8090 mL de ácido nítrico y 0.5 L de agua destilada. Una vez obtenida la solución se realizó el aforo a 1 L. La reacción en la que se basó el cálculo y los cálculos se muestran a continuación.

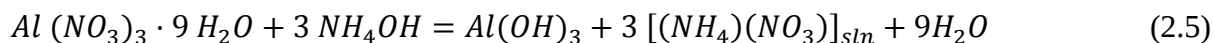


$$m = M \times PM \times Lt \text{ soln.} \rightarrow m = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{Lt}} \times 362.497 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \mathbf{36.2497 \text{ g}} \quad (2.4)$$

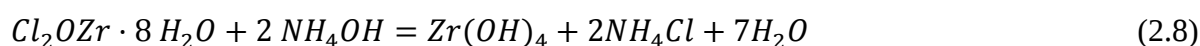
La solución de las sales y el óxido precursores se realizó para tener un control más preciso de las cantidades que fueran a ser utilizadas en los procesos de síntesis. Así, se realizó el cálculo de las cantidades necesarias para utilizar en cada paso de la experimentación. Las siguientes

reacciones fueron las requeridas para llevar a cabo estos cálculos y asegurar la ausencia de fases secundarias originadas por algún reactivo adicionado en exceso.

Para la obtención de aluminato de gadolinio ($GdAlO_3$, GAO):



Para la obtención de zirconato de gadolinio ($Gd_2Zr_2O_7$, GZO):



2.3 Síntesis de GZO y GAO

La síntesis de los materiales puros, zirconato de gadolinio y aluminato de gadolinio, se llevó a cabo mediante el método de coprecipitación inversa, que consistió de la precipitación de las soluciones precursoras sobre un agente precipitante adicionado previamente. Para este proceso se utilizó como agente precipitante hidróxido de amonio. Para comenzar se midieron las cantidades calculadas de las soluciones precursoras y del hidróxido de amonio, posteriormente se vertió el hidróxido de amonio en un vaso de precipitados, en adelante vaso de reacción, y se sometió a agitación magnética.

En otro vaso de precipitados se mezclaron las soluciones precursoras de alúmina o zirconia, y gadolinia, y se sometieron a una agitación magnética vigorosa. Esta mezcla comenzó a bombearse con una bomba peristáltica al vaso de reacción y comenzó el proceso de coprecipitación inversa. Una vez agotada la mezcla de soluciones precursoras se dejó envejecer

el producto de reacción por una hora para asegurar la total reacción de las especies en cuestión. El producto de reacción se llevó a un lavado con agua amoniacal mediante filtración, hasta obtener una torta con aspecto de gel. La torta se llevó a una estufa de secado y se mantuvo a una temperatura constante de 100 °C por un periodo de 72 h. Finalmente se obtuvieron cristales pequeños, que fueron molidos en un mortero de alúmina y tamizados para asegurar la homogeneidad del tamaño de grano de la muestra.

Para el proceso es necesario tener algunas consideraciones: durante el proceso de coprecipitación es necesario añadir un excedente del 25% de hidróxido de amonio, para asegurar la precipitación total de los precursores y también debido a que la volatilidad del mismo lleva a un déficit del reactivo que provoca una disminución en el pH de la solución en reacción. El pH debe mantenerse arriba de 11 para asegurar el ambiente alcalino y la obtención del producto deseado. Para la etapa del lavado es necesario llevar a 65 °C el agua amoniacal para asegurar el arrastre de todas las especies excedentes durante el filtrado. Y finalmente, también durante la etapa de filtrado, es necesario evitar la aparición de grietas en el gel por las que el agua amoniacal pueda pasar sin resistencia alguna y dejando al producto con especies remanentes que puedan repercutir negativamente en los procesos subsecuentes.

2.4 Síntesis de los compuestos

La mejor ruta de síntesis para los compuestos fue determinada probando dos variantes en el proceso. El método de síntesis utilizado fue también el de coprecipitación inversa, pero el orden en el que se llevó a cabo fue la variante en el proceso. Se clasificaron las variantes como Ruta 1 y Ruta 2; la Ruta 1 consistió en la mezcla de las tres soluciones precursoras, de alúmina, zirconia y gadolinia, medidas previamente de acuerdo a los cálculos estequiométricos, sometida a agitación magnética vigorosa y su posterior bombeado al vaso de reacción, que contenía ya al agente precipitante en agitación vigorosa.

Para la Ruta 2, las tortas precursoras de GAO y GZO obtenidas por coprecipitación inversa de manera independiente, fueron dispersadas en un mismo vaso en agua amoniacal a 65 °C y agitadas vigorosamente hasta su completa dispersión, y la mezcla obtenida fue llevada a lavado y filtración para obtener la torta precursora del compuesto. Los procesos de envejecido, lavado,

filtrado, secado, molido y tamizado de cada uno de los procesos, fue el mismo que el de las especies puras GAO y GZO.

Se determinó que las proporciones en las que debería ser formado el compuesto serían 50%GZO-50%GAO (5GZO) y 70%GZO-30%GAO (7GZO), y se realizaron los procesos de síntesis necesarios para obtener ambas composiciones mediante ambas rutas. Posteriormente, mediante la caracterización por distintas técnicas, se determinaría la mejor ruta de síntesis dependiendo de las mejores características químicas y morfológicas obtenidas.

2.5 Procesamiento por calcinación/sinterización de GZO, GAO.

Los cristales obtenidos directamente del proceso de síntesis son una mezcla de hidróxidos de los cationes involucrados en el proceso. Como un primer paso para prepararlos para los análisis por las distintas técnicas de caracterización es necesario molerlos al punto más fino posible en un mortero de alúmina y tamizarlos para homogeneizar el tamaño de grano. Una vez teniendo un tamaño de grano homogéneo se puede proceder a la calcinación o sinterizado de muestras de cada una de las fases. Para poder obtener resultados más congruentes se tomó la precaución de utilizar los mismos hornos y seguir los mismos ciclos de tratamiento térmico.

En el presente trabajo se hizo un barrido de temperaturas de calcinación desde 800 °C hasta 1500 °C a intervalos de 100 °C; se eligieron una velocidad de calentamiento de 3 °C/min y una permanencia de 5 h a la temperatura tope del ciclo para permitir una cristalización más completa de la muestra, y se dejó en enfriamiento dentro del horno hasta temperatura ambiente, como se observa en la Figura 2.1. Una muestra de ambas especies fue llevada a sinterización a 1600 °C con varias rampas de calentamiento; de temperatura ambiente a 400 °C a 2 °C/min y una permanencia de 1 h, para una eliminación lenta del agua estructural y de las especies remanentes que puedan estar presentes, de 400 a 1200 °C a 3 °C y 2 h de permanencia, para permitir la cristalización, y de 1200 a 1600 °C a 3 °C/min y 5 horas de permanencia, que permitan una sinterización uniforme. Este ciclo térmico de sinterización se puede observar en la Figura 2.2. Estos ciclos fueron utilizados tomando como base aquellos ya determinados por investigaciones anteriores del grupo de trabajo, empleados en materiales del mismo tipo.

Las muestras calcinadas y sinterizadas fueron almacenadas en pequeños viales para su posterior caracterización. Mientras que para técnicas como difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión son necesarias las muestras en forma de polvo, para técnicas como microdureza se requiere de pequeños monolitos densos. Para el procesamiento de los monolitos densos se necesita del prensado de los polvos en verde y, dependiendo de la técnica a utilizar, un tratamiento térmico específico. En este trabajo se procesaron dos tipos de monolitos; uno, prensando una muestra de 0.75 g con un dado de sección circular de 10 mm de diámetro bajo una presión de aproximadamente 625 MPa por 5 minutos y posteriormente un ciclo de sinterizado como el descrito previamente, y dos, un prensado de las mismas características pero con un ciclo posterior de calcinado a 400 °C. Al igual que los ciclos térmicos, estos valores de compresión fueron determinados investigaciones previas del grupo de trabajo.

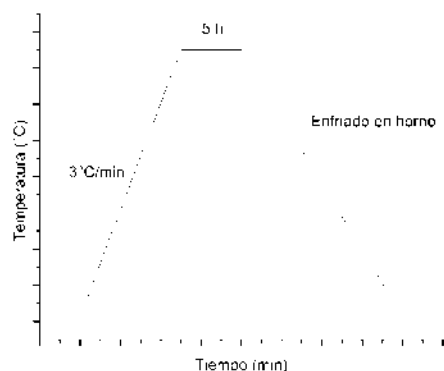


Figura 2.1. Ciclo térmico genérico de calcinación desde 800 hasta 1500 °C.

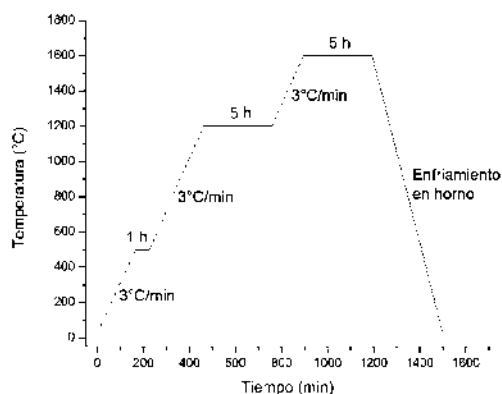


Figura 2.2. Ciclo térmico de sinterizado a 1600 °C.

Finalmente, se muestra un diagrama general del proceso en la Figura 2.3; se describe de manera sintetizada el proceso comprendiendo desde la solución de precursores hasta la caracterización de los productos obtenidos, y las condiciones de cada uno de los procesos. Se definen con colores cada una de las etapas de procesamiento. Se describen también las dos rutas propuestas para el formado del compuesto, pero se marcan con diferente color a los utilizados en el proceso para dejar ver que la selección de la ruta ideal se determinó ya durante el transcurso de la experimentación apoyándose en los resultados obtenidos de distintas técnicas de caracterización.

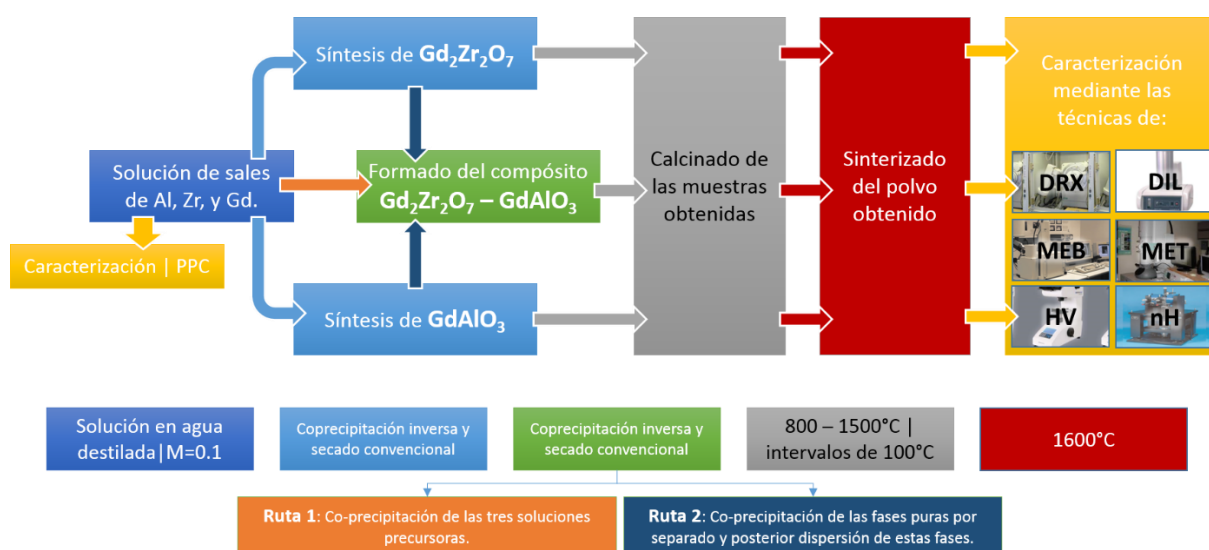


Figura 2.3. Diagrama general del proceso.

2.6 Técnicas de caracterización

En los siguientes apartados se detalla el proceso de preparación de las muestras para su análisis en cada una de las técnicas usadas para esta investigación. Se especifica también, en caso de ser necesario, las condiciones operativas que fueron necesarias establecer para el análisis.

2.6.1 Difracción de Rayos X

Las muestras que se analizaron fueron los polvos tratados térmicamente a las diferentes temperaturas establecidas. Se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance, Figura 2.4, y el

análisis se llevó a un paso de 0.02° cada 0.3 seg, con un filamento de cobre. No fue necesaria ninguna preparación adicional para caracterizar las muestras, debido a que se usó un portamuestras especialmente diseñado para muestras pulverulentas.



Figura 2.4. Difractómetro Bruker D8 Advance, exterior e interior.

2.6.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Se realizaron los análisis de las muestras en dos microscopios electrónicos de barrido diferentes, dependiendo del tipo de información que se requirió en cada uno de los análisis. Se realizaron micrografías para observar la morfología de las muestras, mapeos químicos para observar la composición en la superficie de la muestra y un análisis químico puntual para conocer la proporción de elementos presentes; todo esto en un microscopio JEOL JSM-6400 (Figura 2.5a).

En el microscopio de emisión de campo JEOL JSM-7600F (Figura 2.5b y c) se analizaron la superficie de fractura de las pastillas sinterizadas y las indentaciones del microdurómetro. En ambos microscopios se utilizó un filamento de tungsteno y se utilizaron distintas técnicas de observación dependiendo de la característica que se deseó ver. Como paso previo para poder observar las muestras correctamente es necesario recubrirlas con cobre, con un metalizador como el que se observa en la Figura 2.6.



Figura 2.5. a) Microscopio JEOL JSM-6400, b) Microscopio de emisión de campo JEOL JSM-7600F, y c) columna de análisis del microscopio de emisión de campo.



Figura 2.6. Metalizadora de Cu.

2.6.3 Microscopio Electrónico de Transmisión

Para esta técnica se usaron las muestras sinterizadas de GZO, GAO y ambos compuestos, en forma de polvo, dispersadas en alcohol isopropílico y sometidas a un baño ultrasónico para asegurar su dispersión. Posteriormente se tomó una alícuota de 0.2 mL y se depositó sobre la rejilla de cobre ya preparada, dejándose secar por mínimo 24 h. Ya en el equipo se tomaron imágenes de campo claro y campo oscuro, e imágenes de alta resolución.

Para poder observar con claridad las muestras es necesario poner todo el cuidado en cada uno de los pasos de preparación; la concentración de la solución debe ser baja para evitar aglomeraciones que no permitan encontrar zonas óptimas para micrografías de alta resolución

y debe dejarse secar la alícuota perfectamente para evitar problemas con el vacío, y la observación y análisis. En la Figura 2.7 se muestra el equipo utilizado; un microscopio electrónico de transmisión Philips Tecnai F20.

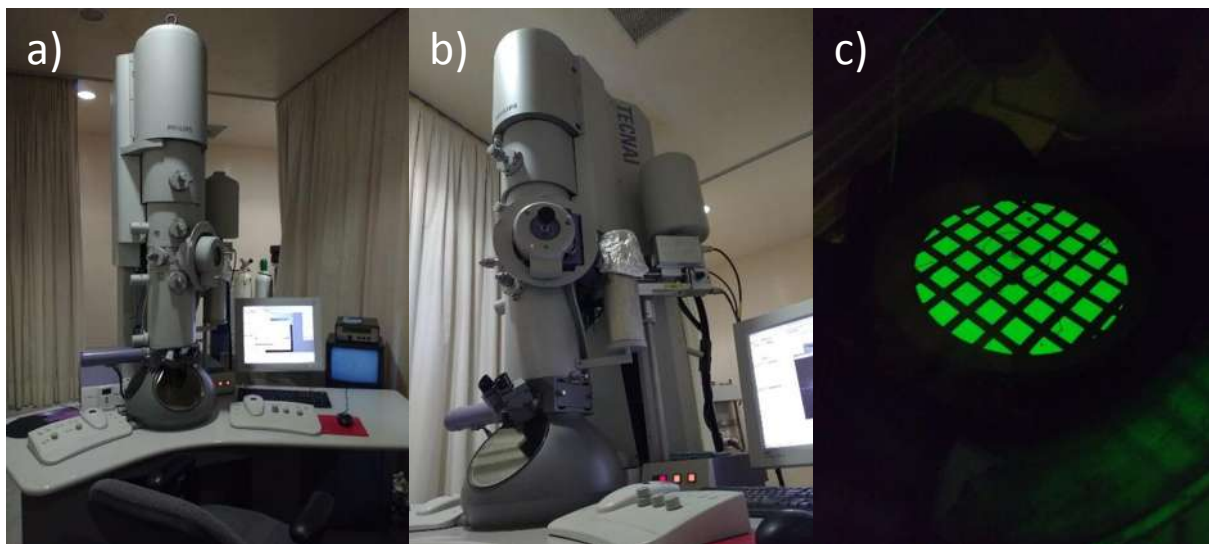


Figura 2.7. a) Microscopio Electrónico de Transmisión, b) columna de análisis del microscopio, y c) rejilla de estudio proyectada en la pantalla fluorescente del microscopio.

2.6.4 Microdureza

Para llevar a cabo la caracterización de microdureza de las muestras fue necesario llevar los monolitos sinterizados a pulido espejo mediante un proceso de desbaste con papel de carburo de silicio de 320, 600, 1200, 1500 y 2000, y un proceso de pulido con pastas de diamante de 3, 1, 0.5 y 0.1 μm . Dado que el material presenta, por su naturaleza cerámica, una dureza superior a la mayoría de los metales y algunos otros materiales, el proceso de desbaste y pulido es muy lento, por lo que para alcanzar el punto requerido de pulimento se requieren emplear una gran cantidad de horas de trabajo. En el equipo de indentación se utilizó una carga de 1 kg (9.807 N) y se hicieron diez indentaciones distribuidas en dos líneas en las zonas centrales de las muestras. En la Figura 2.8 se observa el equipo en el que fueron realizados estos análisis; un Microindentador Vickers Nanovea Hardness Tester, de la compañía Micro Photonics Inc.



Figura 2.8. Microindentador Vickers Nanovea Hardness Tester, de Micro Photonics Inc.

2.6.5 Densidad por el método de Arquímedes

La determinación de la densidad por el método de Arquímedes se realizó en los monolitos sinterizados, previo a su análisis de microdureza, y se tomaron las muestras como salieron de los ciclos de sinterizado. Los datos que debieron ser identificados para los cálculos mediante la Ec. (2.11) fueron: peso seco, aquel de la muestra saliendo del horno, peso sumergido, el registrado cuando la pieza ha pasado una hora sumergida en el líquido, peso impregnado, aquel medido cuando la muestra deja de estar sumergida y se elimina el exceso superficial adsorbido, y la temperatura a la que se encuentra el líquido utilizado para el análisis, alcohol etílico para este estudio. Para las mediciones la balanza y el kit de la Figura 2.9.

$$\rho_{aparente} = \frac{\rho_{etanol} \times W_{tseco}}{W_{timpregnado} - W_{tsumergido}} \quad (2.11)$$

La densidad correspondiente al etanol utilizado para las mediciones, de acuerdo a la temperatura a la que éstas fueron tomadas, es de 0.7910 g/cm³. Mediante el método de Arquímedes pueden calcularse tanto la densidad real como la aparente. La densidad aparente es la relación entre el volumen y el peso seco, incluyendo huecos y poros que contenga, aparentes o no, es decir, no es una propiedad intrínseca del material y depende de su compactación, mientras que para la densidad real se toma la relación entre la masa de un material y el volumen real de dicho

material, omitiendo el volumen de porosidad interna. Las ecuaciones (2.12) y (2.13) se utilizaron para el cálculo de la densidad real y aparente, respectivamente.

$$\rho_{real} = \frac{Wt\ seco}{Wt\ seco - Wt\ sumergido} \rho_{líquido\ de\ sumersción} \quad (2.12)$$

$$\rho_{aparente} = \frac{Wt\ seco}{Wt\ impregnado - Wt\ sumergido} \rho_{líquido\ de\ sumersción} \quad (2.13)$$



Figura 2.9. Balanza analítica y kit de medición de densidad por el método de Arquímedes.

2.7 Otros equipos y materiales utilizados

En la preparación de las muestras para cada una de las técnicas se utilizaron diferentes equipos e insumos; para el secado de las muestras se utilizó un horno de secado mostrado en la Figura 2.10 (a), para la calcinación de 800 y 1000 °C se utilizó un horno Thermo Scientific Mod. FD1545M mostrado en la Figura 2.10 (b), y para la calcinación de 1100 a 1500 °C y el proceso de sinterizado se utilizó un horno de alta temperatura Thermo Scientific Mod. F46110CM-33, como el mostrado en la Figura 2.10 (c).

Para el prensado de los polvos se utilizó una prensa uniaxial Otonf NT-5H, Figura 2.10 (d). En la preparación de las muestras para dureza se utilizaron una serie de papeles de carburo de silicio

de distintos tamaños de grano (a), pastas de diamantes de distintos tamaño de partícula (b), y una pulidora automática Buehler MetaServ 250 (c), como se observa en la Figura 2.11.



Figura 2.10. (a) Horno de secado, (b) horno de baja temperatura TS FD1545M, (c) horno de alta temperatura TS F46110CM-33, y (d) prensa uniaxial Otonf NT-5H.

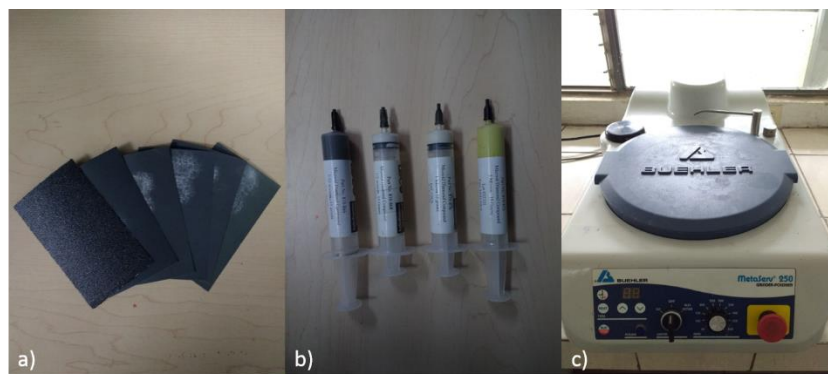


Figura 2.11. (a) Papeles de carburo de silicio de distintos tamaños de grano, (b) pastas de diamante de distintos tamaño de partícula, y (c) pulidora automática Buehler MetaServ 250.

3. Resultados

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las muestras analizadas mediante las diferentes técnicas de caracterización utilizadas en esta investigación, así como una discusión de éstos. Se inicia con la discusión de los resultados obtenidos por difracción de rayos X, DRX, seguido por la discusión de los resultados de las microscopías electrónicas de barrido y transmisión, MEB y MET, respectivamente, microdureza, HV, y densidad.

3.1 Difracción de Rayos X

En la Figura 3.1 se muestran los resultados de DRX de las muestras de zirconato de gadolinio calcinado isotérmicamente de 800 a 1600 °C a 5 h de permanencia, en el que se puede observar claramente la evolución en la cristalización de la fase a medida que aumenta la temperatura del tratamiento. Se puede observar también que todos los picos característicos de acuerdo a la tarjeta de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, PDF #80-0471, con una estructura tipo fluorita distorsionada y perteneciente al grupo espacial $Fm-3m$, se encuentran presentes desde los 800 °C. Con esto se puede determinar que la fase se obtiene a una temperatura menor a 800 °C, y que a medida que se aumenta la temperatura del tratamiento térmico la fase cristaliza en mayor medida.

En los patrones de difracción de las muestras calcinadas a 1100, 1200 y 1300 °C se observan dos picos adicionales a los encontrados en la tarjeta, a aproximadamente $2\theta = 26^\circ$ y 44° , que se identificaron como emisiones $K\alpha_2$ y no como fases secundarias. En los difractogramas de las muestras calcinadas a 1400 y 1500 °C se encontró que la fase coincide más bien con la tarjeta de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ PDF #80-0469, con una estructura tipo pirocloro y perteneciente al grupo espacial $Fd-3m$, por sus picos característicos en aproximadamente $2\theta=14^\circ$, 28° y 38° .

Estos se debe a que la estructura tipo fluorita distorsionada sufre una transformación a una estructura tipo pirocloro tan solo en un rango intermedio de temperaturas, dependiendo de la relación de los radios iónicos de los elementos presentes. Una relación crítica de radios (r_c) se determina a cierta temperatura de preparación. Por ejemplo, a 1600 °C, cuando $r(\text{A}^{3+})/r(\text{B}^{4+}) < r_c$,

prevalece la fase tipo fluorita, mientras que si $r(A^{3+})/r(B^{4+}) > r_c$, se observa la fase pirocloro. Se ha encontrado también que cuando el catión A se vuelve más pequeño y el B más grande, el desorden de los cationes A y B en la fase pirocloro se incrementa. Así, que en el caso de los zirconatos de lantánidos, $Ln_2Zr_2O_7$, cuando $r(Ln^{3+})/r(Zr^{4+}) > 1.26$, la estructura cristalina cambia de fluorita a pirocloro. El valor de 1.26 es calculado del radio del ion de Zr con número de coordinación ocho. Este valor se vuelve 1.48 si el cálculo es basado en el número de coordinación 6 del átomo de Zr [22].

Liu y col. [3] y Lee y col. [22] reportan en sus investigaciones la transformación que toma lugar en un rango de 1200 a 1550 °C, utilizando el método de reacción en estado sólido, y el método del citrato polimérico precursor, respectivamente. En esta investigación esta transformación toma lugar en el rango de 1400 °C a 1500 °C, pudiendo ser atribuible al método de síntesis por co-precipitación inversa.

Las muestras analizadas de $GdAlO_3$ calcinado desde 800 hasta 1600 °C se muestran en la Figura 3.2. Se puede observar que a diferencia de la fase GZO, cristaliza a una temperatura aproximada de 900 °C; esto se puede determinar porque, a pesar de que a 800 °C ya están presentes casi todos los picos característicos de esta fase, alrededor de $2\theta=30^\circ$ se encuentra una meseta que se identifica como una porción de la muestra en estado amorfo. Para esta fase también, a medida que aumenta la temperatura el grado de cristalización es mayor.

Para estas muestras la única fase presente es la perteneciente a la tarjeta de $GdAlO_3$, PDF#46-0395, de estructura tipo perovskita y perteneciente al grupo espacial $Pbnm$, es decir, no se encontraron fases secundarias presentes en ninguna de las muestras tratadas a las diferentes temperaturas. Los picos que no se encuentran indizados y que son de tamaño significativo pertenecen a las reflexiones de $K\alpha_2$ y $K\beta$.

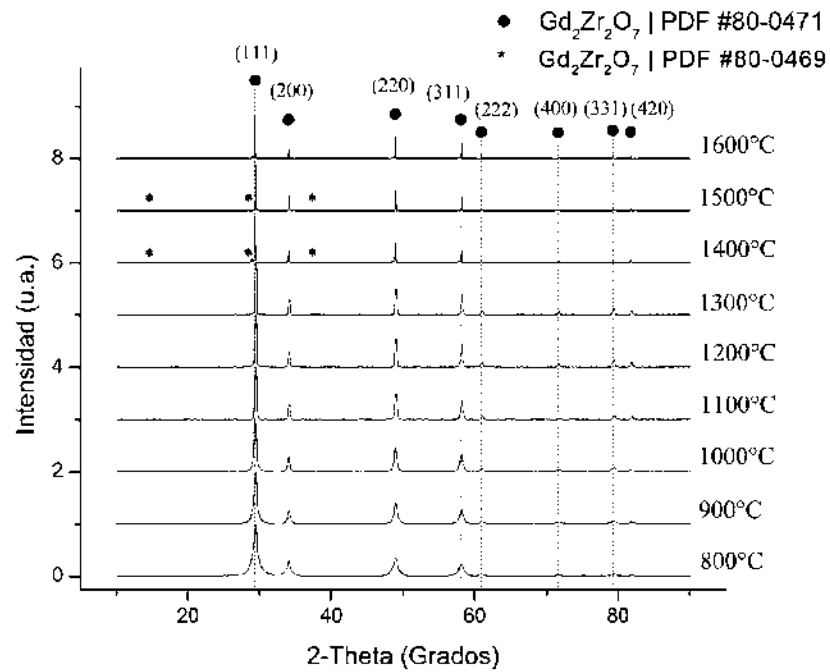


Figura 3.1. Patrones de difracción de GZO calcinado a distintas temperaturas.

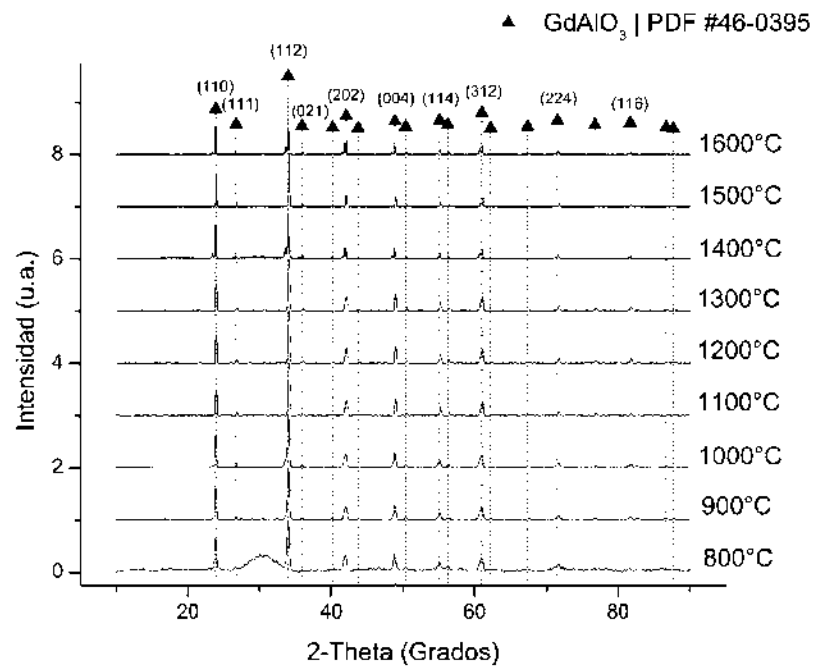


Figura 3.2. Patrones de difracción de GAO calcinado a distintas temperaturas.

De acuerdo a estos resultados, la ruta de síntesis por coprecipitación es confiable para obtener GAO en estado puro, es decir, sin fase secundarias remanentes. Este método no es el único que presente características favorables en el proceso; Sinha y col. [37] sintetizaron la fase GAO pura por medio de la ruta del citrato precursor utilizando bajas temperaturas y tiempos de procesamiento bajos. Sinha y col. [40] obtuvieron la fase pura por autocombustión con la ayuda de algunos compuestos orgánicos, y Rezlescu y col. [32] encontraron mediante las rutas de sol-gel y autocombustión, la fase de aluminato de gadolinio en forma totalmente pura, sin presencia de fases secundarias.

A pesar de utilizar un método químico en húmedo también, Cizauskaite y col. [33] no lograron obtener siempre la fase pura de GAO; dependiendo del precursor utilizado fue que obtuvieron: partiendo de óxido de gadolinio, la fase pura, y partiendo de nitrato de gadolinio, encontraron remanentes de la fase oxidada del gadolinio Gd_2O_3 . Para métodos no químicos, en algunos de los casos, como en el de Joo-Sin Lee [41] no se logró encontrar la fase completamente pura, siendo éste un caso más de entre las rutas convencionales.

Para llevar a cabo la síntesis de los materiales compuestos se propuso realizar la experimentación de dos maneras, como se mencionó en el desarrollo experimental, ya que pudiera haber algún efecto en la temperatura de formación de las fases o alguna posible segregación de precursores que diera origen a fases secundarias. Para responder a estos cuestionamientos, durante la experimentación fue necesario llevar a cabo una comparación entre dos rutas posibles de síntesis del compuesto GZO-GAO.

La Ruta 1 consistió en mezclar las soluciones precursoras de alúmina, zirconia y gadolinia en un solo vaso y coprecipitarlas sobre el hidróxido de amonio, y seguir el procedimiento habitual de síntesis. La Ruta 2 consistió en llevar a cabo la síntesis de GZO y GAO por separado y una vez obtenidas las tortas de gel del filtrado-lavado, re-suspender ambas en un solo vaso de reacción, dejarlo envejecer por otra hora y continuar el proceso; filtrado, lavado, secado, pulverizado, tamizado y calcinado.

A continuación, en la Figura 3.3 se presentan los patrones de difracción de una muestra del compuesto 50-50% mol. sintetizado por cada ruta., y calcinadas ambas a 1300 °C por un tiempo de 5 h, esto para asegurar la cristalización de ambas fases dado que es posible que las dos comiencen a cristalizar a diferentes temperaturas. Se puede apreciar que existe la presencia de

ambas fases en las muestras sintetizadas por las dos rutas, sin embargo, el grado de cristalización que presenta la muestra sintetizada mediante la Ruta 1 es significativamente mayor, ya que hay aspectos de difractograma que nos indican esto, los cuales son: la anchura de los picos de la ruta 1 es menor debido a que los cristales de la fase formada son de mayor tamaño respecto a la ruta 2, y existe la aparición de picos bien definidos que en la ruta 2 no aparecen, como es el caso de la difracción del plano (002) del GAO.

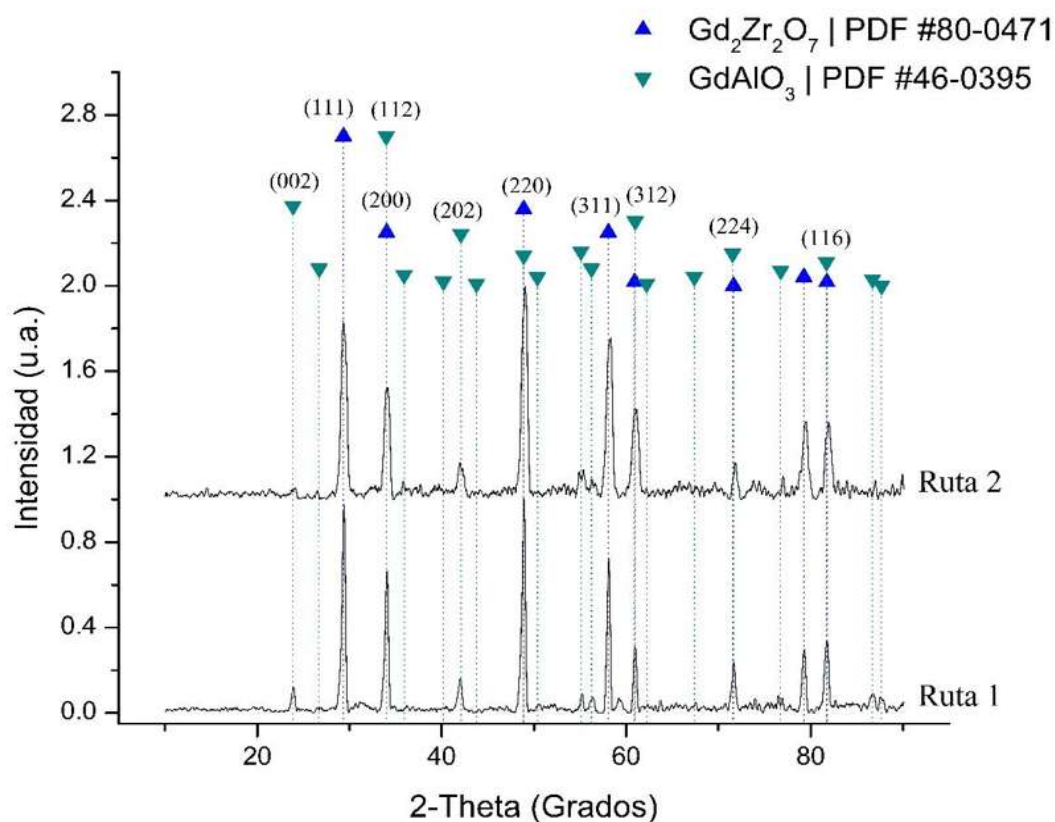


Figura 3.3. Patrones de difracción de los compuestos 50-50 % mol GZO-GAO sintetizados mediante las dos rutas establecidas de síntesis del compuesto y calcinados a 1300 °C.

Esto se puede deber a que por la Ruta 1, los cationes se tienen mezclados con gran homogeneidad pudiéndose dispersar mejor y formar las especies con mayor facilidad. En lo que respecta a la pureza de las fases, no se nota mayor diferencia entre las dos rutas de síntesis propuestas. Así entonces, se hizo la selección de la Ruta 1 como la que se seguiría para ambos compuestos, por las características que se pudieron observar principalmente en el grado de cristalización, además

de que se disminuye el tiempo de procesamiento debido a que la obtención de ambos precursores se lleva a cabo en un solo paso.

Para dar el seguimiento de cristalización como en las fases puras, se analizaron las muestras, calcinadas de los compósitos a las mismas temperaturas que se trataron las fases puras. Estos resultados se muestran en la Figura 3.4 y de los que se puede analizar lo siguiente: se identifican principalmente dos fases, como fue planeado en un principio: la fase GZO identificada con la tarjeta PDF #80-0471, y GAO identificada con la tarjeta PDF #46-0395.

Para este caso, la temperatura en la que ambas fases se encuentran cristalizadas de acuerdo al ancho de los picos y la aparición de otros de menor intensidad como el (002) de la fase GAO, se ubica hasta los 1100 °C; por debajo de esta temperatura sólo existen algunos de los picos característicos de ambas fases con un ancho de pico mayor, lo cual quiere decir que ya están presentes las fases, sólo que el tamaño de cristalita es muy pequeño.

Al igual que en el caso de la fase pura de GZO, en el compuesto se hace presente en una pequeña proporción la fase de GZO tipo pirocloro, con sus picos característicos a $2\theta = 14^\circ$, 28° , y 38° , en las muestras calcinadas a 1400 y 1500 °C. A diferencia de los artículos revisados en el primer capítulo, [3, 22], que refiere a la fase estable de GZO como tipo pirocloro de 1200 a 1550 °C, en este estudio se encuentra la estructura tipo pirocloro sólo en el rango de 1400 a 1500 °C.

Comparando el grado de cristalinidad de las fases en este compuesto con el de las fases puras, hay un incremento de la temperatura para obtener un tamaño de cristal suficiente para que aparezcan todas las reflexiones, lo cual se puede atribuir al efecto de barrera de la segunda fase que disminuye la velocidad de crecimiento de los cristales, ocasionando que los picos de ambas fases se definan a una temperatura mayor debido a la disminución de su intensidad.

Para el caso del compuesto 70-30 % mol de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - GdAlO_3 , respectivamente, la temperatura en la que las fases comienzan ya su cristalización, es decir, que todos los picos característicos de ambas fases se encuentran presentes, se eleva hasta 1200 °C donde aparece la reflexión del plano (002) de la fase GAO.

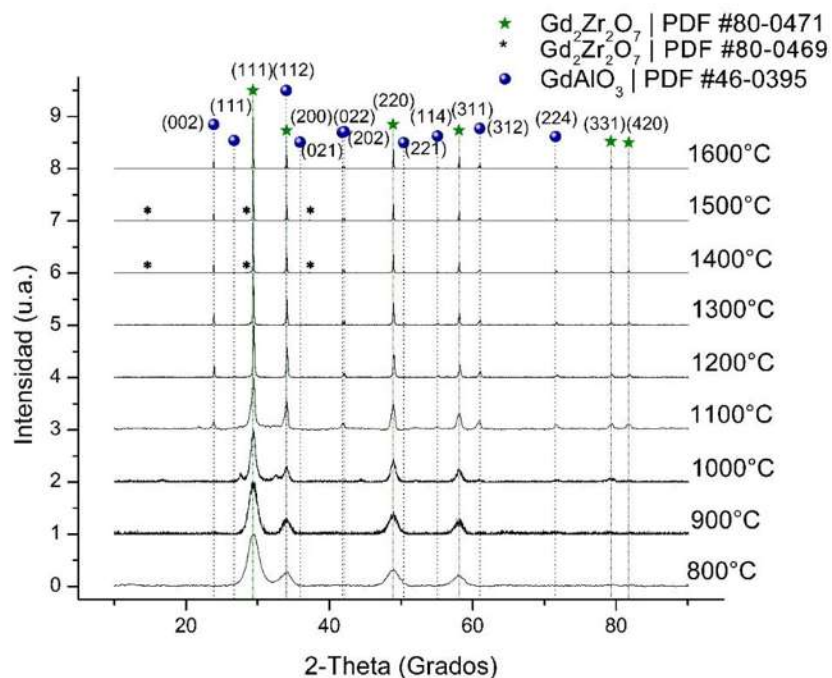


Figura 3.4. Patrones de difracción del compuesto 50-50 % mol de GZO-GAO calcinado a distintas temperaturas.

La fase que se termina formando hasta esta temperatura es el GAO, mientras que el GZO se observa formado, aunque no muy cristalizado, desde 1100 °C, cabe mencionar que esta observación también es debido a la cantidad menor de la fase GAO respecto al compuesto 50-50% mol. Al igual que en las fases puras y el otro compuesto, no se encuentra la presencia de fases secundarias.

Así mismo, este compuesto no es la excepción para la presencia de la fase tipo pirocloro de GZO a 1400 y 1500 °C, como en las otras muestras en las que se identificó. En comparación con el otro compuesto, podría decirse que sí se nota una diferencia en la cantidad de GAO, que en este caso se encuentra en menor cantidad, sin embargo, sería necesario realizar un refinamiento para conocer las cantidades más aproximadas presentes de cada fase. Se pueden observar todas estas características de las muestras analizadas del compuesto en la Figura 3.5.

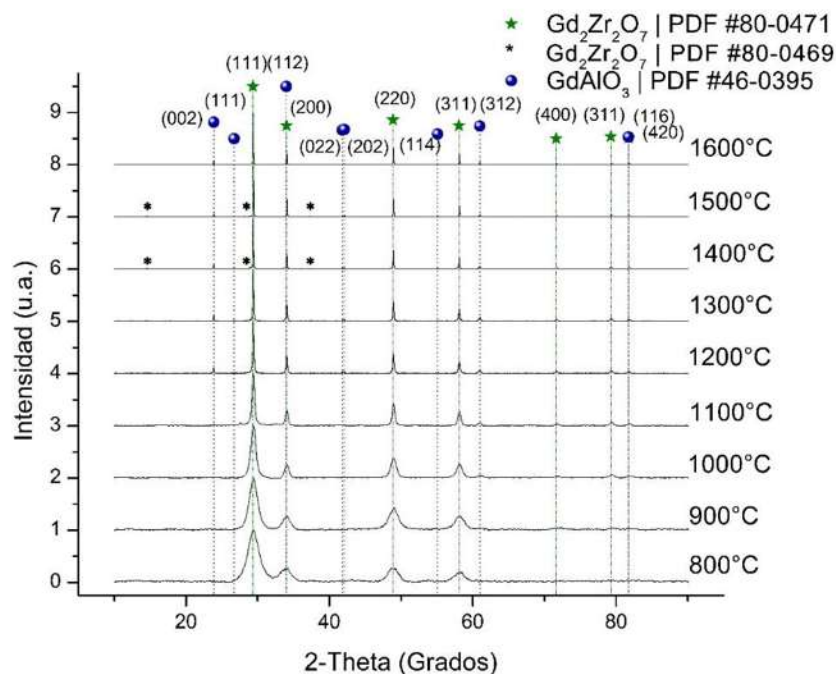


Figura 3.5. Patrones de difracción del compuesto 70-30 % mol de GZO-GAO calcinado a distintas temperaturas.

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Los resultados de MEB se presentan en dos secciones, primeramente los resultados para los polvos y monolitos sinterizados de las fases puras de GZO y GAO, respectivamente. Posteriormente los resultados de los materiales compuestos, tanto polvos como muestras sinterizadas.

3.2.1 Análisis MEB de fases puras

Para poder determinar las características estructurales y morfológicas de los materiales sintetizados se hace indispensable la técnica de microscopía electrónica de barrido, MEB, debido a que además de la morfología se pueden obtener resultados de análisis químico elemental lo cual dará información relevante de la distribución de la composición.

Se presenta a continuación una serie de análisis químicos de las fases puras y los compuestos, en donde se discutirán algunas características de carácter fundamental, como la homogeneidad

química, tamaño de grano, presencia de elementos, entre otras. En la Figura 3.6 se observan el mapeo químico elemental y el análisis químico puntual de la muestra en polvo calcinada a 800 °C del GZO; donde se aprecia que en la superficie analizada se encuentra una alta homogeneidad química, sin una segregación elemental significativa que pudiera darse en el caso de tener fases secundarias como ZrO_2 o Gd_2O_3 . Para reforzar dichos resultados el análisis puntual muestra la presencia de tan solo los elementos esperados: el gadolinio, el zirconio y el oxígeno, así como el cobre proveniente de la metalización de la muestra para beneficiar la calidad en la observación en el microscopio.

En las muestras calcinadas entre 900 y 1500 °C se observaron características muy similares a las tratadas anteriormente; las características cambian en la muestra en polvo calcinada a 1600 °C, GZO1600, Figura 3.7, donde el tamaño de grano es distinguible fácilmente, siendo éste de un tamaño promedio de $0.7 \pm 0.2 \mu\text{m}$. Se observa gran homogeneidad química, sin presencia de fases secundarias segregadas, y la presencia del cobre proveniente del metalizado, así como una micrografía donde se aprecia una de las microindentaciones realizadas en la superficie del monolito sinterizado de GZO. El tamaño de grano de todas las muestras fue medido mediante el software Lince, utilizando las micrografías que más se prestaron para dicha medición.

Para el caso de las muestras que fueron preparadas por prensado y sinterizado, en la Figura 3.8 se presenta una micrografía de la muestra GZO donde se notó que las grietas generadas por la indentación continúan aún después de cruzar los poros observados en la superficie. En la Figura 3.9 se puede corroborar que el tamaño de grano que presenta esta fase, bajo este tratamiento térmico es de tamaño submicrónico y sólo algunos granos mayores a una micra, así como porosidad intergranular.

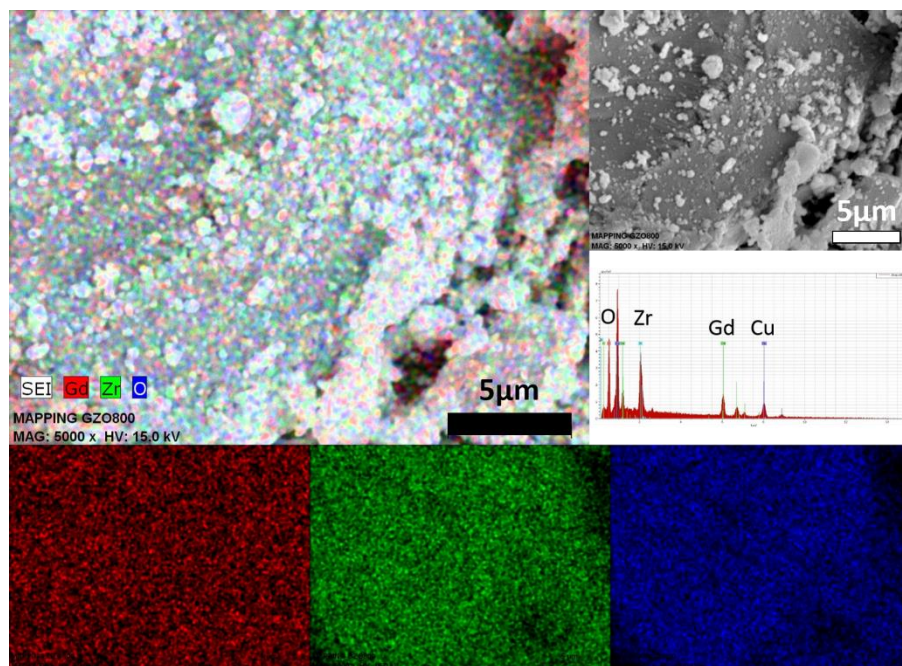


Figura 3.6. Mapeo químico elemental y análisis químico puntual de la muestra GZO800 en polvo.

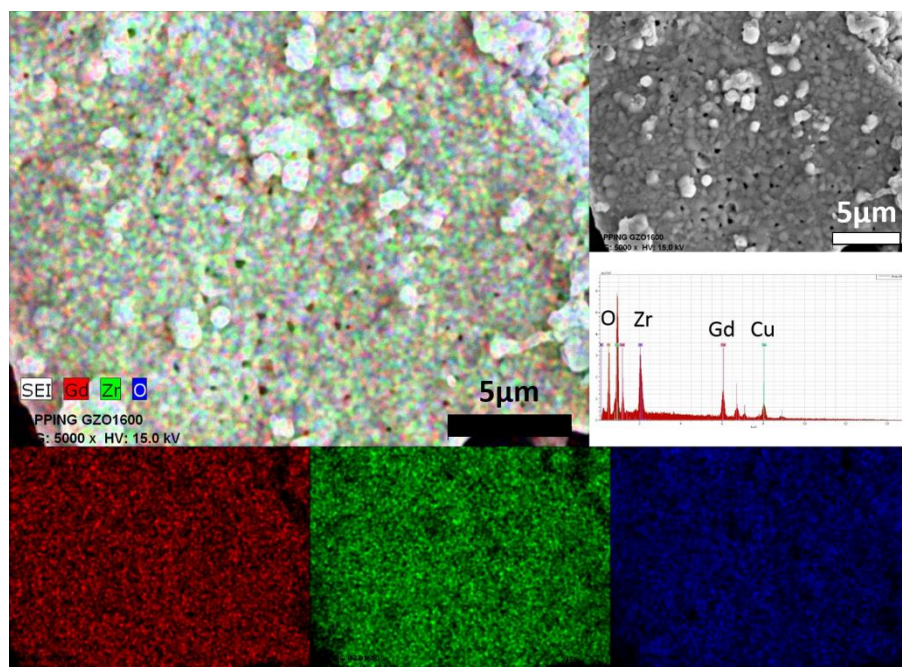


Figura 3.7. Mapeo químico elemental y análisis químico puntual de la muestra GZO1600 en polvo.

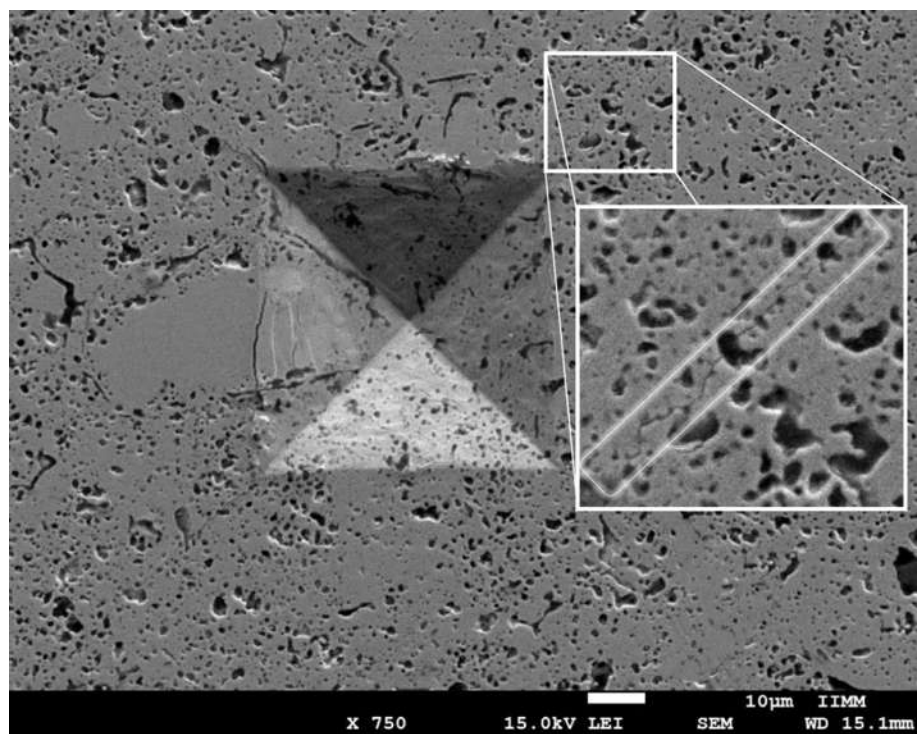


Figura 3.8. Micrografía de una microindentación en un monolito sinterizado de GZO.

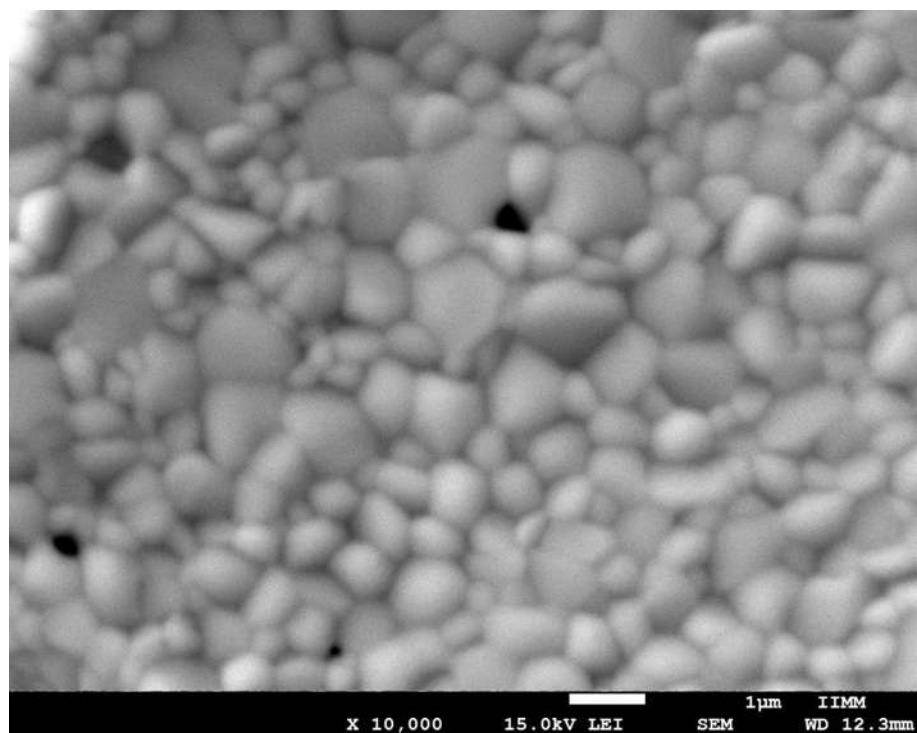


Figura 3.9. Superficie de un monolito sinterizado de GZO.

Por su parte el GAO presenta tres estructuras remarcables en el rango en el que se realizaron las calcinaciones. En las muestras calcinadas a temperaturas entre 800 y 1300 °C al presentar características muy similares, se hizo la elección de una muestra representativa; GAO800. En la Figura 3.10, se puede apreciar una gran homogeneidad química pero no es posible identificar los granos en la estructura. Esto es comprensible debido a que la temperatura a la que fue tratada no es suficiente como para provocar la coalición de granos y éstos tienen entonces tamaños más pequeños de los que podrían ser observables a las magnificaciones a las que fue tomada la micrografía. En el análisis puntual se observan los elementos deseados: Al, Gd y O, y Cu que proviene del metalizado. En la Figura 3.11 se observa la muestra calcinada a 1400 °C, cuyo comportamiento fue muy peculiar y se decidió describirse en este apartado. Los granos toman un comportamiento de ordenamiento por su crecimiento tipo micelar, sólo por su forma. De acuerdo a los mapeos químicos, no se aprecia segregación de los elementos que pudieran ser característicos de las fases secundarias como los óxidos individuales Al_2O_3 , Gd_2O_3 , o la fase intermedia $2\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ de acuerdo al diagrama mostrado en la Figura 1.16 [29], además con esta observación se refuerza lo obtenido por el análisis de DRX, donde no se identifican otras fases remanentes.

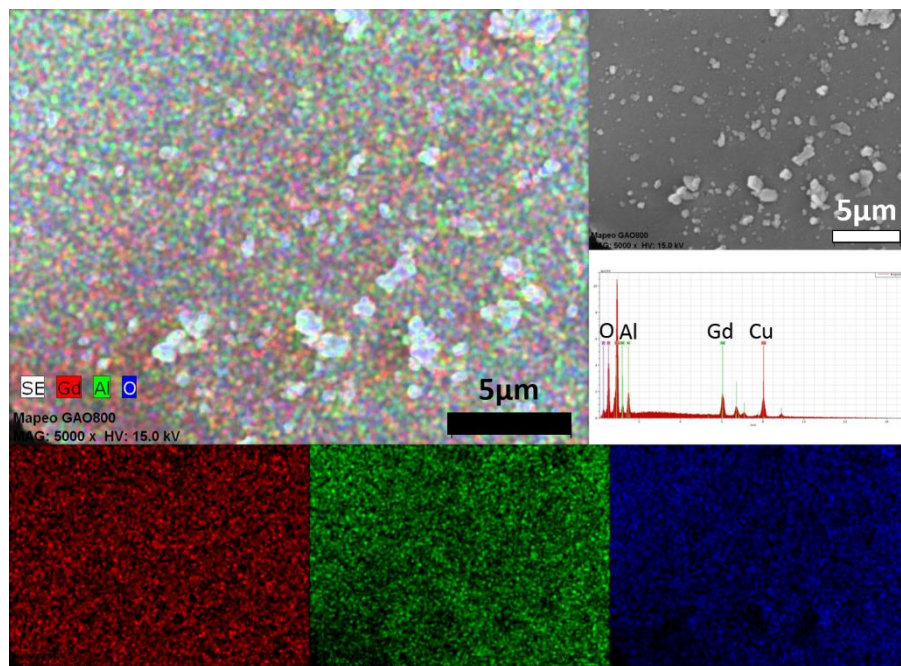


Figura 3.10. Mapeo químico elemental y análisis químico puntual de la muestra GAO800 en polvo.

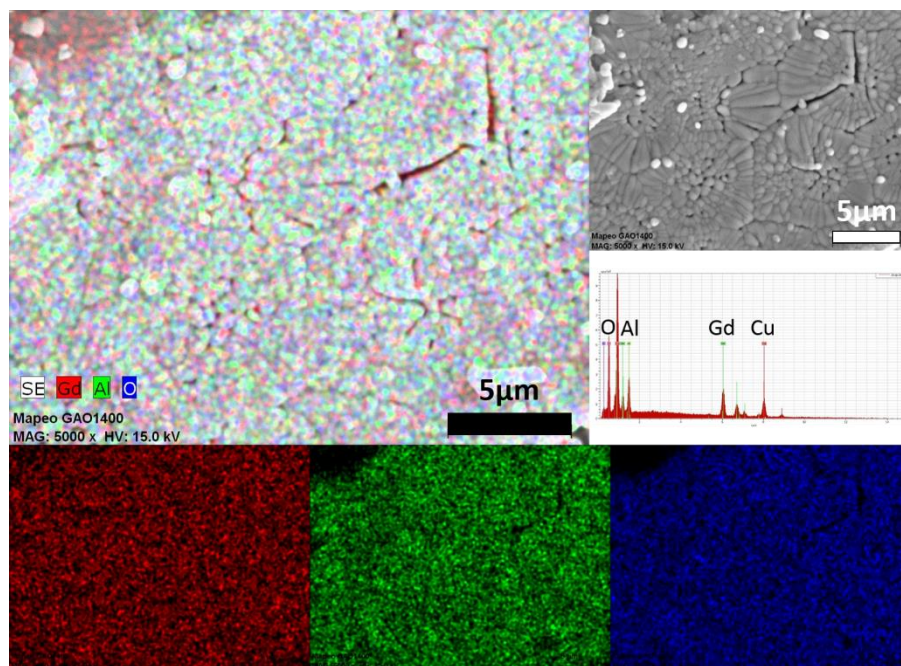


Figura 3.11. Mapeo químico elemental y análisis químico puntual de la muestra GAO1400 en polvo.

En la Figura 3.12 se muestran los análisis químicos que se realizaron a la muestra en forma de polvo de GAO calcinada a 1600 °C. En ésta, a parte de la homogeneidad química, se observa ya claramente los granos propios de la sinterización, de tamaño promedio de $2.7 \pm 1.2 \mu\text{m}$, así como un grado de porosidad considerable, como es reportado en el apartado de densidad, y algunas partículas de forma cuasiesférica adheridas.

De las microindentaciones realizadas en los monolitos sinterizados de GAO se observaron algunas en el microscopio de barrido. La Figura 3.13 muestra una de estas indentaciones en la que se puede observar que el corrimiento de las grietas generadas desde la arista de la marca se lleva a cabo de manera intergranular al igual que la muestra de GZO. En la Figura 3.14 se puede observar una grieta que corre entre dos aglomerados de granos, y en ningún punto ésta llega a atravesar el grano.

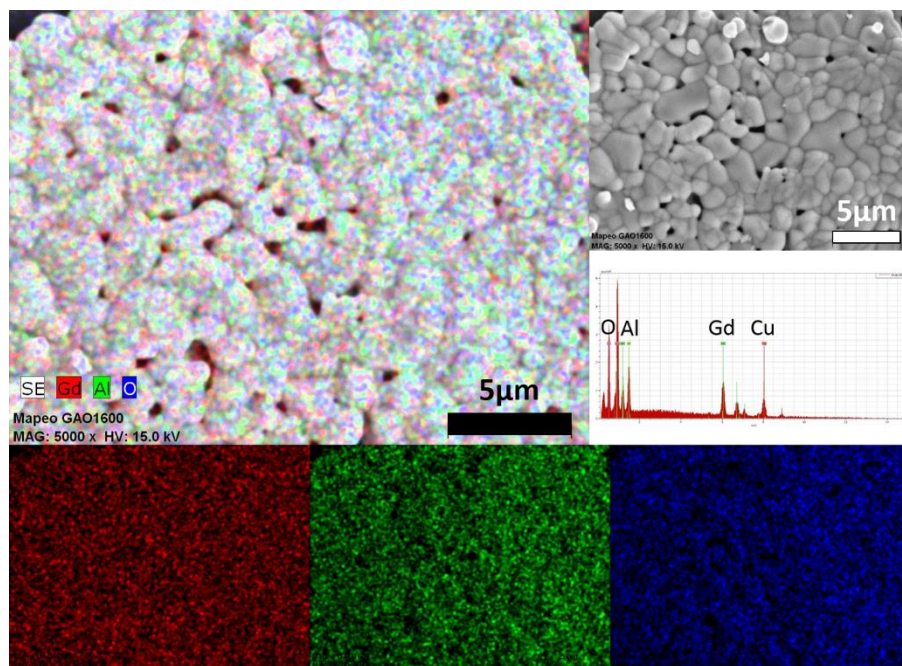


Figura 3.12. Mapeo químico elemental y análisis químico puntual de la muestra GAO1600 en polvo.

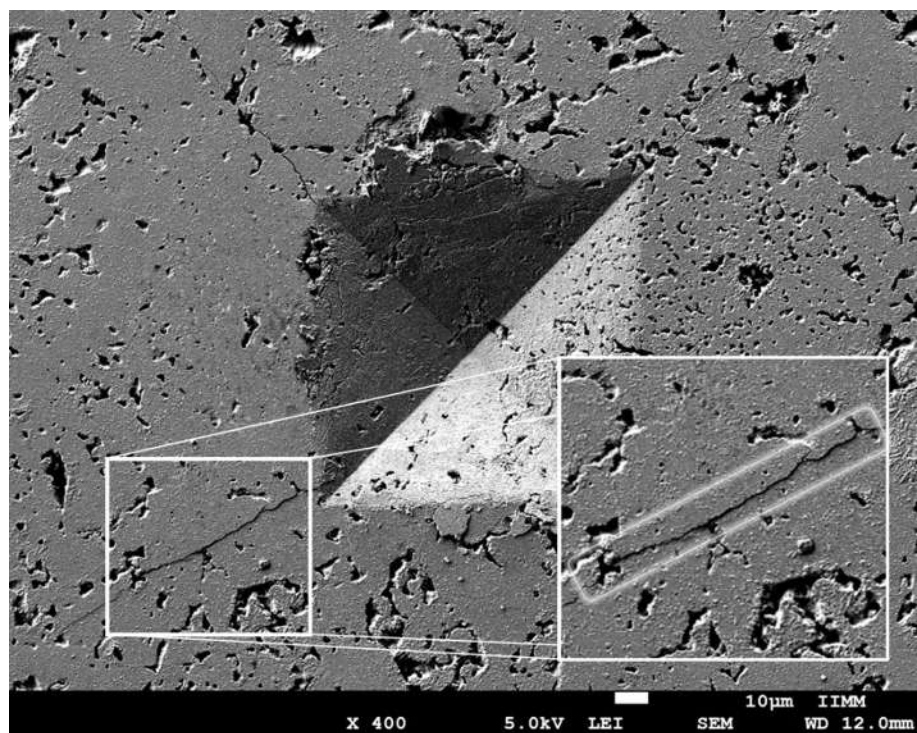


Figura 3.13. Micrografía de una microindentación en un monolito sinterizado de GAO.

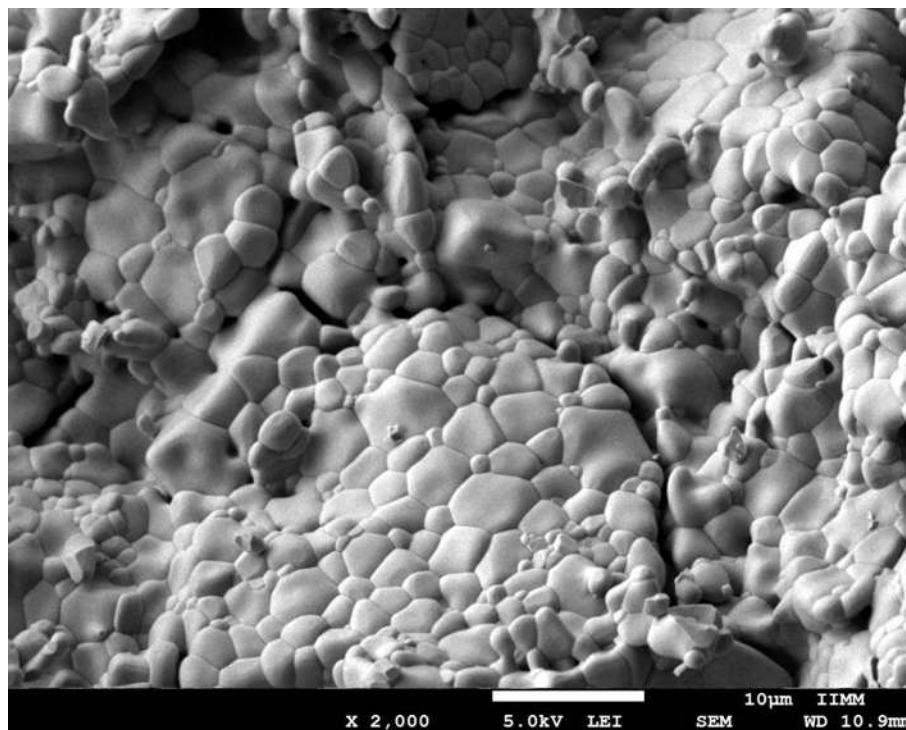


Figura 3.14. Superficie de un monolito sinterizado de GAO.

3.2.2 Análisis MEB de compósitos GZO-GAO

Para los compuestos 50-50 % mol y 70-30 % mol se llevaron a cabo los mismos análisis que para las fases puras, aunque en esta ocasión, para poder diferenciar los granos de una fase y otra, se realizaron los análisis químicos en los monolitos que fueron llevados a sinterización. Para llevar a cabo la observación con más detalle, para la identificación de los granos pertenecientes a GZO y GAO, se usó el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo.

En la Figura 3.15 se observa el mapeo químico elemental de la muestra 5GZO1600 en polvo, donde se puede apreciar la presencia de granos cuyo tamaño promedio es de $0.8 \pm 0.3 \mu\text{m}$, presentes en aglomerados de gran tamaño, y con la presencia de pequeñas partículas del mismo material adheridas a la superficie cuya morfología es muy similar a las aglomeradas. La superficie presenta una alta homogeneidad elemental; aunque es necesario diferenciar un grano de una fase y otro grano de la otra fase del compuesto, mismo que se puede ser analizado en la Figura 3.16. Ésta homogeneidad se refiere al hecho de que sobre la superficie observada no se encuentran zonas en donde haya concurrido predominantemente una sola fase. La presencia de fases secundarias en el producto final se descarta, debido a que no se observa segregación

química diferente a las dos fases sintetizadas, y apoyándonos en el análisis químico puntual que sólo arroja los elementos deseados en el material, y el Cu proveniente del metalizado.

En la muestra sinterizada, los granos pertenecientes a las dos fases del compuesto se diferencian con diferente color, como se puede observar en la Figura 3.16. En adición con lo observado con el EDS de la muestra en polvo, se observó gran homogeneidad en la dispersión de los granos de las dos fases. En la Figura 3.17 se presenta la micrografía de una de las microindentaciones realizadas al monolito sinterizado de este compuesto, del cual y junto con el resto de ellas se obtuvo el valor de dureza Vickers reportado en la sección siguiente, y en el que se puede analizar a mayores aumentos que la grieta generada sigue el mismo comportamiento que el de las fases puras: sigue entre los granos, sin importar la presencia de porosidades.

El comportamiento de la grieta de forma intergranular que se observó en la Figura 3.17, puede observarse también en la micrografía presentada en la Figura 3.18 en mayor detalle. Se aprecia también que los granos de tamaño submicrónico, de forma característica del proceso de sinterizado, se encuentran aglomerados en grandes piezas. Las diferencias entre las fases puras y este compuesto, hasta este punto notadas, son las siguientes: en lo que respecta al tipo de corrimiento de la grieta es nula, ya que se observa que la grieta avanza entre los granos sin importar la porosidad en los tres materiales. Cuando se refiere a la distribución elemental, existe gran homogeneidad tanto en las fases puras como en el compuesto.

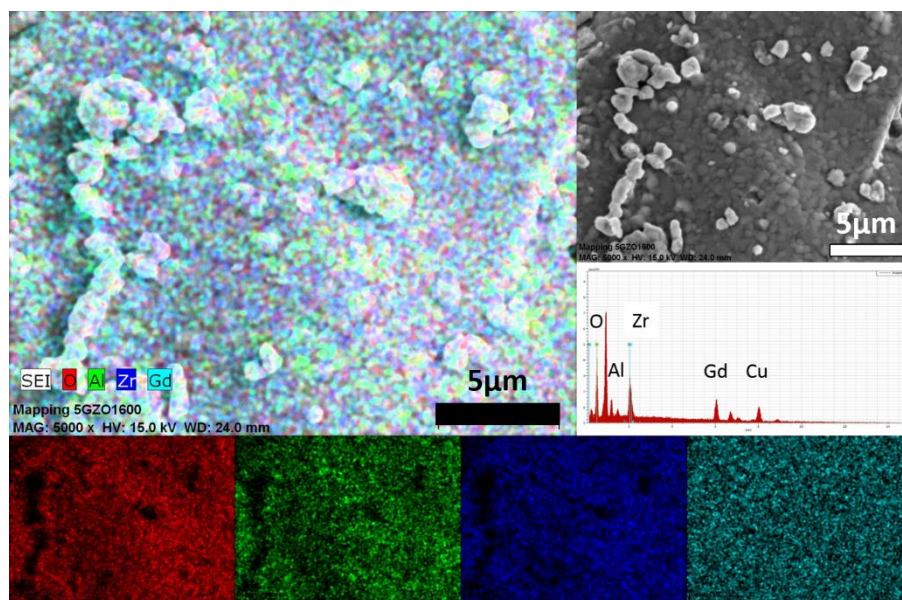


Figura 3.15. Mapeo químico elemental y análisis químico puntual de la muestra 5GZO1600 en polvo.

Para el compuesto 70-30 % mol se observan características muy similares a las reportadas para el otro compuesto. En el mapeo químico elemental de la muestra en polvo sinterizada, Figura 3.19, se observa una distribución homogénea de los elementos presentes en la formulación, Gd, Al, Zr y que se confirma con el análisis por EDS presentado también en la figura. En la pastilla sinterizada de este compuesto, mostrada en la Figura 3.20, se observa también una distribución homogénea de las partículas, sin la presencia de grandes aglomeraciones de granos de una sola fase.

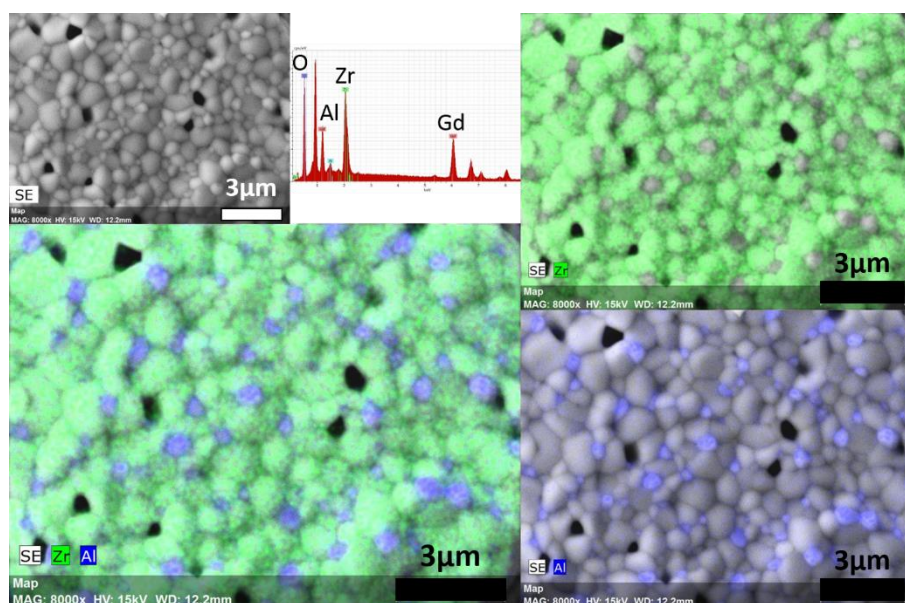


Figura 3.16. Mapeo químico elemental de un monolito sinterizado de 5GZO.

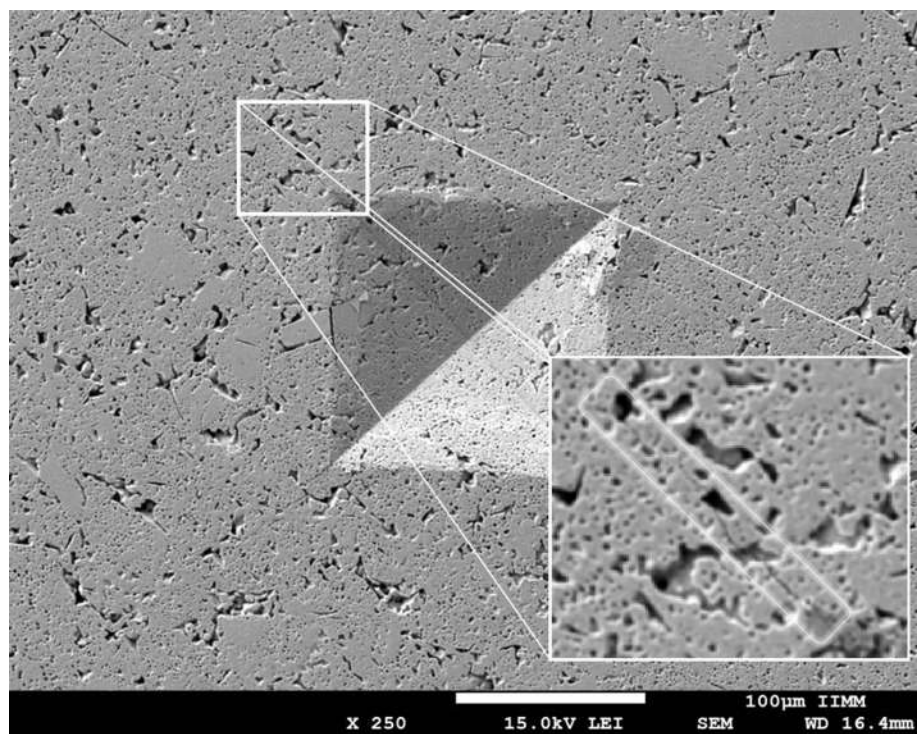


Figura 3.17. Micrografía de una microindentación en un monolito sinterizado de 5GZO.

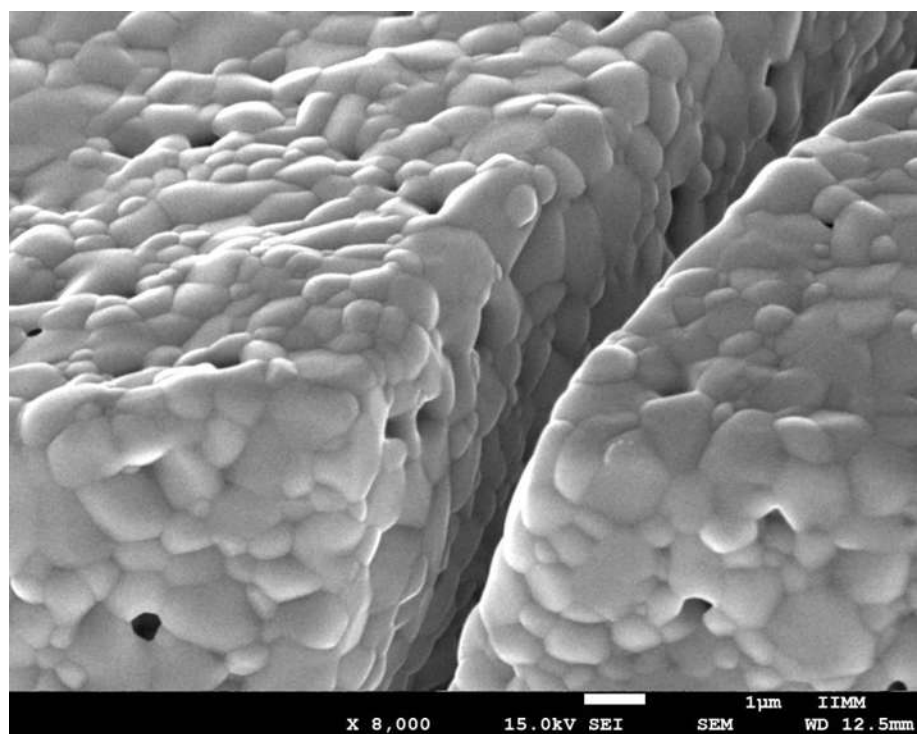


Figura 3.18. Superficie de monolito sinterizado de 5GZO.

Las grietas generadas de la indentación que se muestra en la Figura 3.21, presenta el mismo comportamiento que el resto de los materiales caracterizados por esta técnica, donde ésta corre de forma intragranular y a través de las porosidades. En la micrografía de la Figura 3.22 se puede apreciar con mayor claridad la aglomeración de los granos de sinterización, y la forma en que un aglomerado y otro son separados por una grieta, presentando granos completos en sus fronteras, cabe mencionar que la última figura no pertenece a la sección de la indentación observada en la Figura 3.21. El tamaño de grano promedio de este material tratado térmicamente bajo las condiciones antes especificadas es de $0.9 \pm 0.3 \mu\text{m}$.

La presencia de la porosidad observada en ambas muestras sinterizadas pudo ser inferida cuando se llevó a cabo el análisis de la densidad de las muestra, donde se puede observar que el grado de porosidad que se obtiene en este tipo de muestras y que son tratadas bajo las condiciones descritas previamente, se encuentra en una cantidad importante, y por tanto, no sería difícil encontrar zonas en el que se observara claramente su presencia.

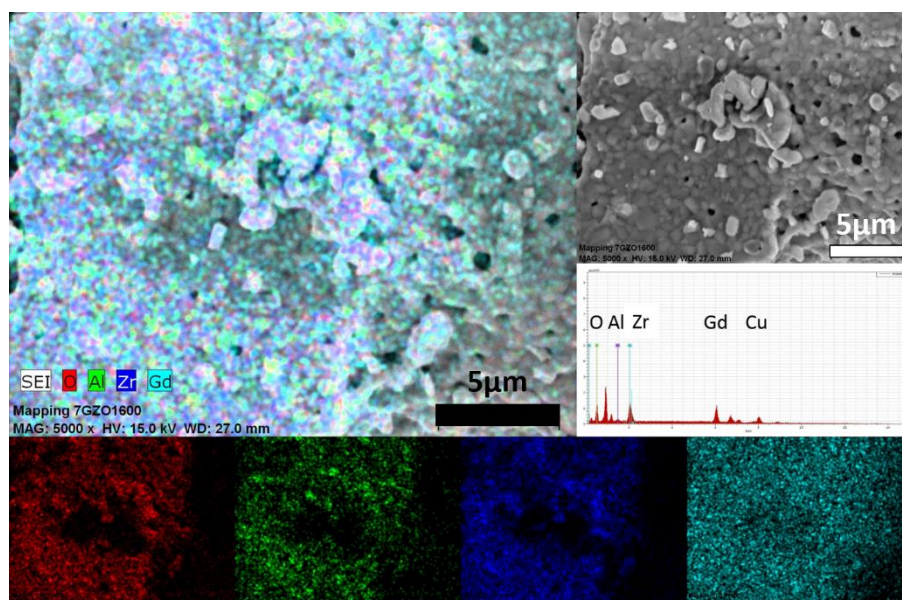


Figura 3.19. Mapeo químico elemental y análisis químico puntual de la muestra 7GZO1600 en polvo.

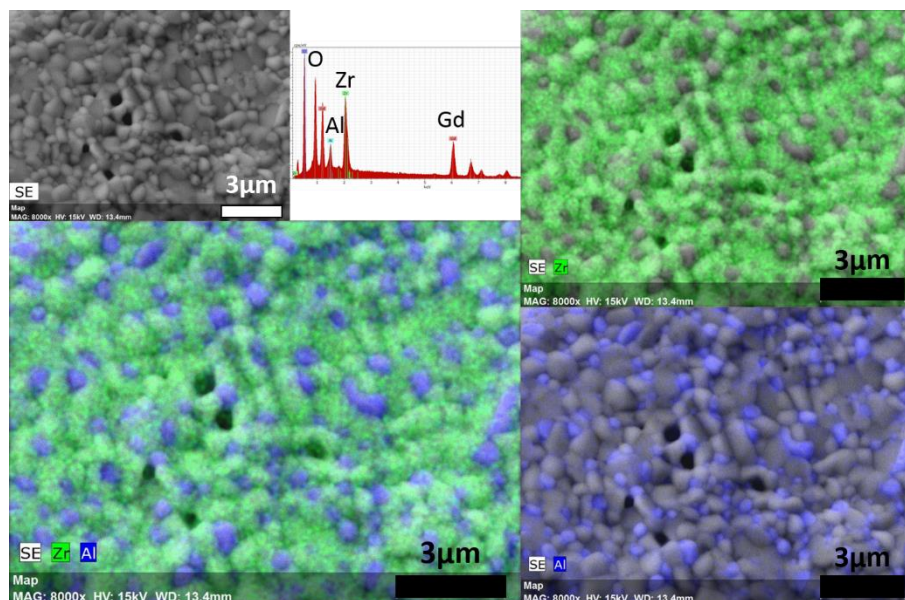


Figura 3.20. Mapeo químico elemental y análisis químico puntual de un monolito sinterizado de 7GZO.

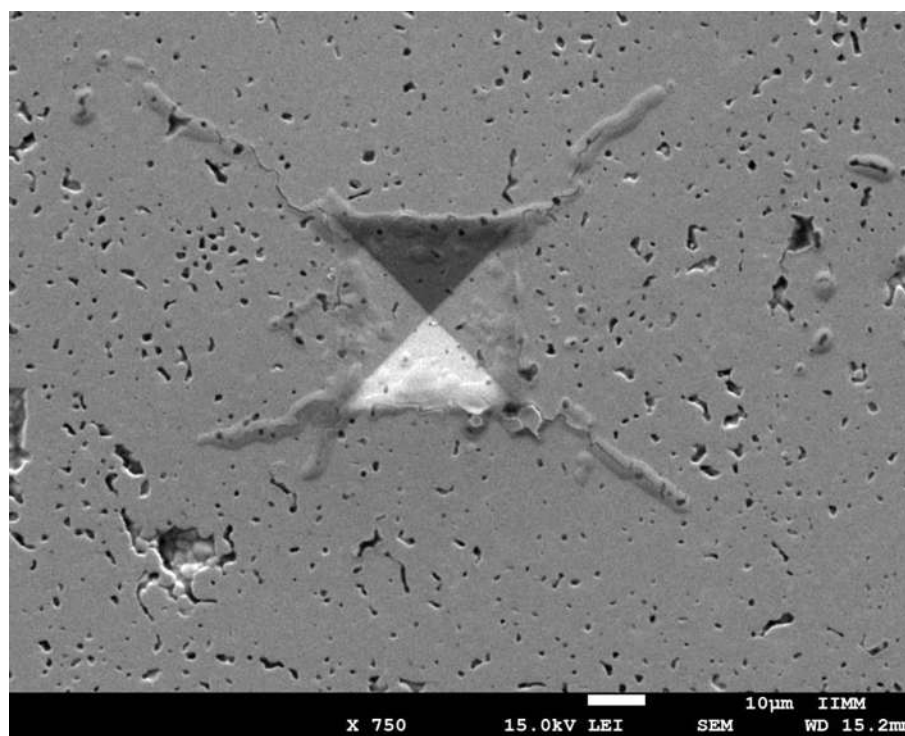


Figura 3.21. Micrografía de una microindentación en un monolito sinterizado de 7GZO.

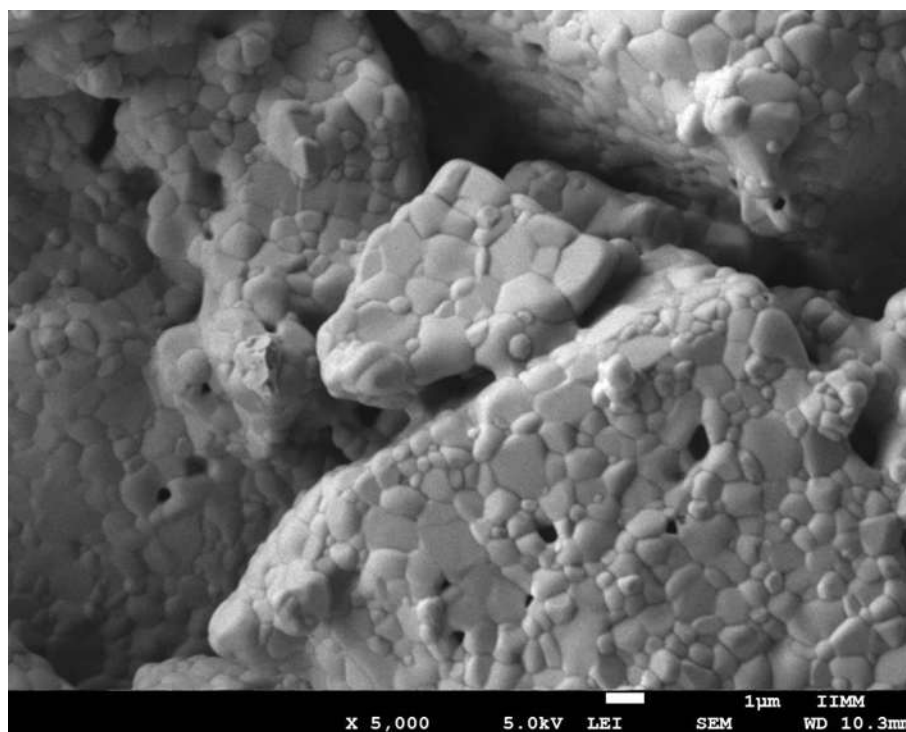


Figura 3.22. Superficie de monolito sinterizado de 7GZO.

En la Tabla 3.1 se muestran datos comparativos de los tamaños de grano de las fases puras individualmente, y de las dos fases cuando se encuentran presentes en los dos compuestos sintetizados. En el caso de GZO en los compuestos se observa que a medida que disminuye la cantidad de la fase GAO, su tamaño de grano disminuye también, pasando desde 0.83 a 0.69 μm , mientras que el comportamiento de GAO es prácticamente estable, manteniéndose entre 0.46 y 0.48 μm independientemente de la proporción que ocupó en ambos compuestos. Lo más notable de GAO es la gran disminución en el tamaño de grano de ambos compuestos respecto a este valor medido de forma individual como fase pura, pasando desde valores alrededor de 2.68 hasta 0.48 μm . Este resultado puede ser favorable pensando en el reforzamiento de la fase GZO, ya que la tenacidad a la fractura puede incrementar en función de la dispersión de la fase de refuerzo, y tamaños de partícula más pequeños se tendrá una mayor frecuencia en las partículas en el compuesto.

Tabla 3.1. Tamaño de grano de las fases GZO y GAO encontradas en los compuestos, y tamaño de grano de las fases puras individuales.

Compuesto	Fase	Tamaño de grano (μm)
5GZO	GZO	0.83 ± 0.27
	GAO	0.46 ± 0.16
7GZO	GZO	0.69 ± 0.22
	GAO	0.48 ± 0.16
Fases puras	GZO	0.72 ± 0.25
	GAO	2.68 ± 1.21

3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

Los resultados de MET se presentan en dos secciones, primeramente para los polvos calcinados a 1600 °C por 5 h de las fases puras de GZO y GAO, respectivamente. Posteriormente los resultados de los polvos de los materiales compuestos.

3.3.1 Análisis MET de fases puras

En las Figuras 3.23-3.26 se muestran en la parte izquierda las imágenes de campo claro y campo oscuro obtenidas por MET de las muestras en polvo de las fases puras GZO y GAO, y de las dos composiciones de GZO-GAO sintetizadas. Del lado derecho se encuentra el análisis de las micrografías de alta resolución, HRTEM, indicando los planos presentes y la distancia interplanar, entre otros datos, que fueron identificados con apoyo de las cartas PDF utilizadas en DRX.

Mediante el análisis, previamente mencionado, de las imágenes de alta resolución de los polvos de la fase GZO calcinada a 1600 °C, Figura 3.23, se encontró la fase cúbica de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (usando la tarjeta PDF #80-0471) mediante el análisis de imágenes para obtener las distancias interplanares de 3.0257 Å y 2.6076 Å correspondientes a los planos (111) y (200), respectivamente, encontrados éstos a un ángulo de 31.9560° y con un eje de zona [0 -2 2]. Las

distancias interplanares y los planos se encuentran colocados sobre la imagen de la transformada rápida de Fourier inversa, y sobre ella se encuentran las imágenes de: a la derecha, la transformada rápida de Fourier, y a la izquierda, esta transformada con una máscara aplicada para poder indicar las distancias interplanares. Las imágenes de campo claro y campo oscuro muestran que el polvo está formado por cristalitas de tamaño nanométrico (<40 nm) observados principalmente en la imagen de campo oscuro con las zonas brillantes, los cuales corresponden a cristales que se encuentran difractando debido a que están orientados con el mismo ángulo respecto al haz de electrones incidente en el microscopio electrónico de transmisión.

Para la fase GAO calcinada a 1600°C , Figura 3.24 se encontró la fase ortorrómbica de GdAlO_3 (usando la tarjeta PDF #46-0395) mediante el análisis de imágenes para obtener las distancias interplanares de $3.7313 \text{ \AA}$ y $2.6490 \text{ \AA}$ correspondientes a los planos (110) y (112), respectivamente, encontrados con un ángulo entre los planos de 22.2520° y con un eje de zona $[2 -2 0]$. Las imágenes de las distancias interplanares, los planos y las transformadas de Fourier de la zona analizada se encuentran colocadas en la misma distribución y forma de la muestra de GZO analizada anteriormente. De acuerdo a la imagen de campo oscuro, Figura 3.24 (b), el tamaño de cristalitas también se encuentra en el rango nanométrico (<40 nm) muy similar a la muestra GZO.

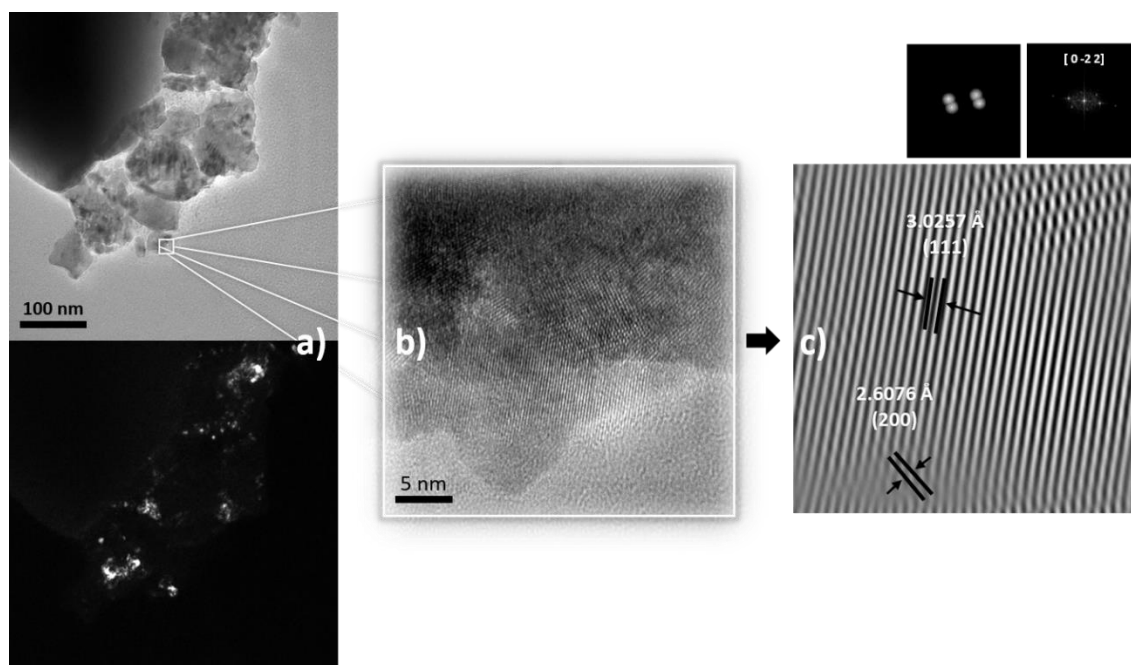


Figura 3.23. Micrografías de (a) campo claro y campo oscuro, (b) HRTEM, y (c) transformada de Fourier, de la muestra en polvo calcinado a 1600°C por 5 h de GZO.

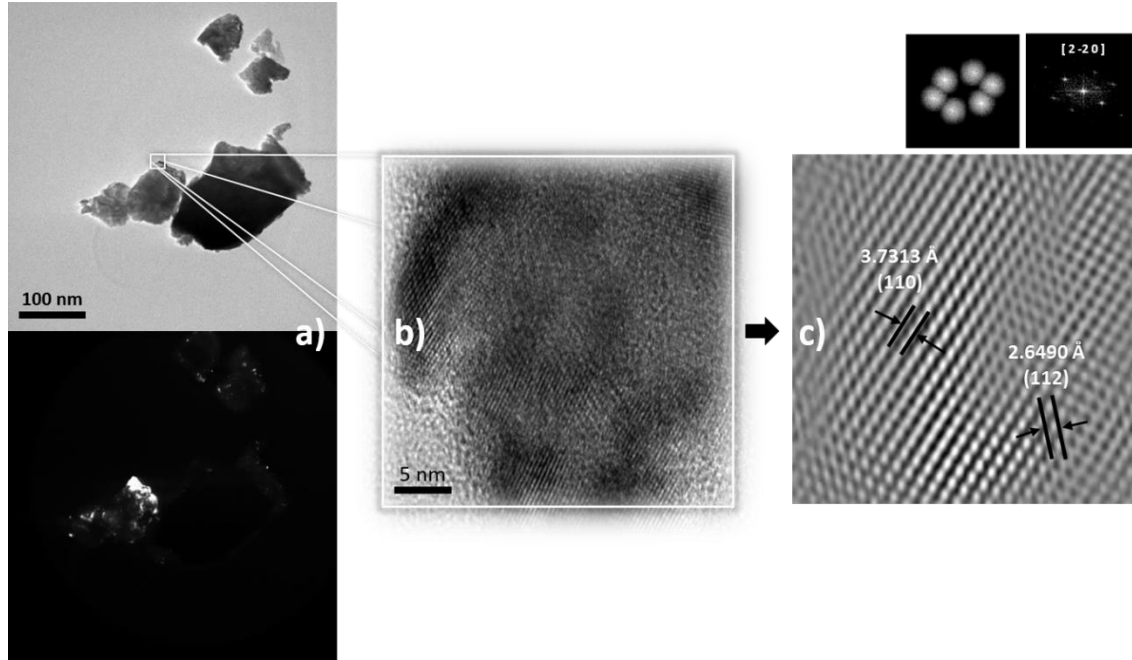


Figura 3.24. Micrografías de (a) campo claro y campo oscuro, (b) HRTEM, y (c) transformada de Fourier, de la muestra en polvo calcinada a 1600 °C por 5 h de GAO.

3.3.2 Análisis MET de los compósitos

En la Figura 3.25 se analizó la fase 5GZO calcinada a 1600 °C, en la cual se encontraron las fases cúbica de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y ortorrómbica de GdAlO_3 (usando las tarjetas PDF #80-0471, y PDF #46-0395, respectivamente) mediante el análisis de imágenes para obtener las distancias interplanares para: GZO de 2.6076 Å y 2.9985 Å correspondientes a los planos (200) y (111), respectivamente, los cuáles se encuentran con un ángulo de 31.9560° entre ellos y con un eje de zona $[0 -2 2]$, y GAO de 2.5413 Å y 2.3003 Å correspondientes a los planos (112) y (111), respectivamente, encontrados con un ángulo entre estos planos de 10.6900° y con un eje de zona de $[-110]$. Las zonas analizadas de la micrografía de HRTEM son señaladas y llevadas con efecto lupa hasta la derecha (Figura 3.25 (c) y (d)). Sobre éstas transformadas rápidas de Fourier inversas se encuentran los planos y las distancias interplanares. Junto con cada una de estas imágenes se encuentran tanto la transformada rápida de Fourier como su igual con máscara y la carta PDF a la que pertenecen estos datos. Estos resultados reafirman la presencia de ambas fases encontradas mediante DRX, cabe mencionar que no se encontraron planos que no correspondieran a las fases GZO y GAO.

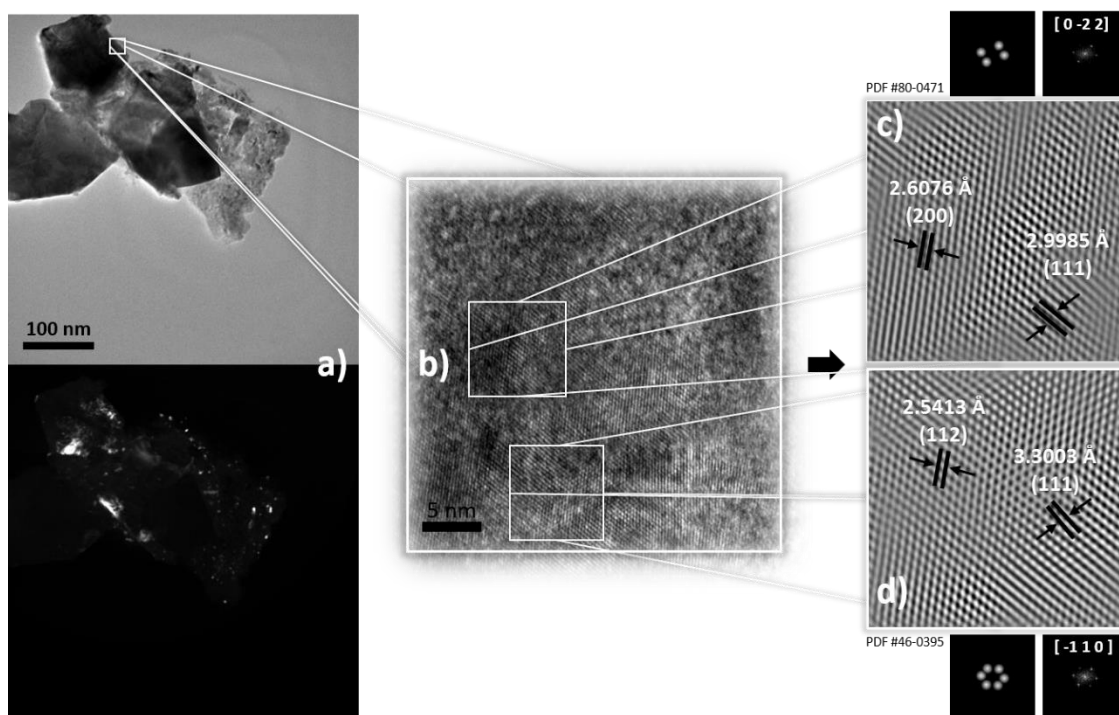


Figura 3.25. Micrografías de (a) campo claro y campo oscuro, (b) HRTEM, y (c) y (d) transformadas de Fourier, de la muestra en polvo calcinada a 1600 °C por 5 h de 5GZO.

Finalmente, en la Figura 3.26 se analizó la fase 7GZO calcinada a 1600 °C, en la cual se encontraron también las fases cúbica de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y ortorrómbica de GdAlO_3 (usando las tarjetas PDF #80-0471, y PDF #46-0395, respectivamente) mediante el análisis de imágenes para obtener las distancias interplanares para: GZO de 2.6801 Å y 2.9970 Å correspondientes a los planos (200) y (111), respectivamente, encontrados con un ángulo entre ellos de 31.9560° y con un eje de zona [0 -2 2], y GAO de 2.6906 Å y 3.2776 Å correspondientes a los planos (020) y (111), respectivamente, encontrados con un ángulo de 31.9560° entre éstos, y con un eje de zona de [2 0 .2]. Los tamaños de cristalita en esta zona de análisis no están bien definidos en toda la porción del polvo mostrado en la imagen de campo claro, Figura 3.26^a, pero aún así se puede apreciar algunos cristales de tamaño nanométrico.

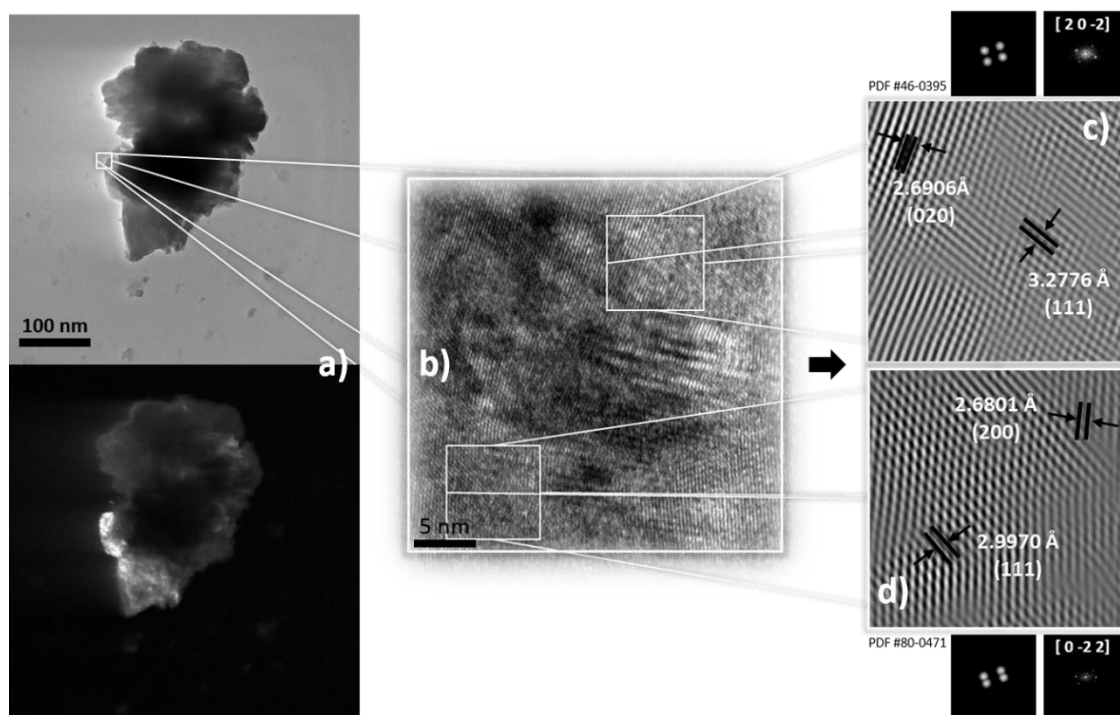


Figura 3.26. Micrografías de (a) campo claro y campo oscuro, (b) HRTEM, y (c) y (d) transformadas de Fourier, de la muestra en polvo calcinada a 1600 °C por 5 h de 7GZO

Así, mediante esta técnica de microscopía electrónica, se pudo corroborar la presencia de las fases deseadas mediante la identificación y medición de las distancias interplanares correspondientes a los picos principales de las muestras puras, cuya carta PDF se pudo establecer desde un principio con la técnica de difracción de rayos X. En el caso de las micrografías obtenidas de los materiales compuestos, se buscó que en la imagen de alta resolución se lograran identificar cristalitas de ambas fases; se procedió al análisis de datos y se lograron encontrar en las imágenes de HRTEM la presencia de estas dos fases, procediendo así a su indización.

3.4 Densidad

Se llevaron a cabo medidas de densidad de los dos cerámicos puros GZO y GAO, así como de los compuestos 50-50 % mol y 70-30 % mol Se midió en las pastillas prensadas a aprox. 625 MPa en un dado de 10 mm de diámetro y sinterizadas a 1600 °C. Tomando en cuenta las

densidades teóricas de las fases puras, los compuestos, y el líquido de sumersión, en este caso el alcohol, se obtuvieron las desidades reportadas en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Densidades teórica, aparente y real, de los materiales analizados.

Material	$\rho_{teórica}$ (g/cm ³)	$\rho_{aparente}$ (g/cm ³)	$\rho_{aparente}$ (%)	$f_{porosidad}$ (%)	ρ_{real} (g/cm ³)	ρ_{real} (%)
GZO	6.93	5.27 ± 0.56	76.13	23.87	5.89 ± 0.91	85.00
GAO	7.43	6.94 ± 0.98	87.41	12.59	7.01 ± 0.85	94.34
50-50%	7.21	5.39 ± 0.67	74.84	25.16	5.69 ± 0.72	78.93
70-30%	7.07	5.04 ± 0.39	71.22	28.78	6.30 ± 0.40	89.16

Debido a que las preformas se produjeron a partir de polvo tamizado cuyo tamaño se encuentra en el orden micrométrico, la densidad que se puede lograr no llega a ser muy alta, sin embargo, se podría decir que las densidades obtenidas son relativamente altas a pesar de no haberse tratado con una molienda de alta energía o sometido a un tratamiento de sinterizado muy prolongado.

En el caso de los datos reportados en la literatura, donde las densidades que obtienen superan el 90% con respecto a la densidad teórica, entre otros: Sinha y col. que en dos ocasiones [36, 40] reportan la densidad aparente de GAO superior a 95% respecto a la teórica, utilizando prensado uniaxial bajo una presión de 150 MPa, precalcinados a 1000 °C por 2 h y sinterizados a 1600 °C por 4 h en atmósfera de aire, para un caso, y utilizando prensado uniaxial con una presión de 100 MPa y sinterizando de 1400-1550 °C por 4 h, para el otro caso. Por su parte Lu y col. [6] reportan una densidad del GZO, presumiblemente aparente, de más de 91% con respecto a la densidad teórica prensando en pelets bajo 10 MPa de presión, y a 1500 °C por espacios de 24 y 72 h en microondas, mientras que Guo y col. [8] la reportan superior a 96% formando sus monolitos con una prensa isostática en frío a 280 MPa de presión y sinterizados al vacío a 1650 °C por 10 h, y Zhang y col [53] incluso arriba de 97% respecto a la densidad teórica prensado sus polvos a 600 kgf con prensado en caliente a 1550 °C por 2 h en vacío.

Estas altas densidades reportadas se pueden deber a que se llevan a cabo una serie de procesamientos adicionales a los polvos; molienda para obtener tamaños de grano menores,

ciclos de sinterización más prolongados, y otros procesos, como los mencionados, que pueden llevar a una densificación alta, superior al 90%, o incluso muy cercana al 100%.

La densidad lograda en las fases puras y los compuestos sintetizados llegan a un máximo de aproximadamente 85% respecto a sus densidades teóricas, por lo que se cree que el proceso de compresión-sinterización no llega a ser aún el idóneo para alcanzar valores por encima del 90%, sin embargo, una de las características propia de este tipo de materiales es su alta resistencia a la sinterización, que pudo ser un factor determinante para obtener los valores reportados.

Cabe recordar que esta resistencia al sinterizado, en especial para aplicaciones como recubrimientos de barrera térmica, es una propiedad buscada en los materiales a utilizar, debido a que puede resultar en un rendimiento mejorado al no tener transformaciones importantes a las temperaturas de trabajo buscadas (1500 °C aprox.).

3.5 Microdureza

Se realizaron mediciones en los cinco monolitos sinterizados de cada uno de los cuatro materiales de estudio. Las indentaciones se realizaron en dos filas ubicadas en la parte central de la muestra; se evitaron las zonas cercanas a la frontera de la muestra debido a que la fragilidad de las muestras puede ser un problema al momento de la lectura. Las indentaciones se hicieron suficientemente separadas, lo equivalente a 5 veces el diámetro entre una marca y la otra, aproximadamente, y con cargas de 9.807 N y 49.035 N, dependiendo de la dureza propia de la muestra. En la Tabla 3.3 se muestran los datos promedio obtenidos de las lecturas, así como la tenacidad a la fractura, K_{IC} , en valores promedio, de cada material.

Tabla 3.3. Medición de dureza y tenacidad a la fractura de los cuatro materiales de estudio.

Material	Carga (N)	Hv (GPa)	K_{IC} (Mpa·m ^{1/2})
GZO	49.035	6.76 ± 0.25	0.67 ± 0.06
GAO	49.035	8.15 ± 0.46	0.45 ± 0.02
50-50 % mol GZO-GAO	9.807	6.12 ± 0.17	0.18 ± 0.03
70-30 % mol GZO-GAO	9.807	5.87 ± 0.34	0.33 ± 0.01

Se puede observar mediante los datos en la Tabla 3.3 que las mediciones de dureza y tenacidad a la fractura para las muestras de los cuatro materiales tienen un grado de desviación estándar que no supera el 10%, siendo estos resultados suficientemente homogéneos como para ser considerados aceptables. Es necesario remarcar también que los resultados obtenidos para las fases puras concuerdan con lo reportado en la literatura, como en los siguientes casos: Zhang y col. [55] reportan en un caso valores de dureza Vickers de GZO de aprox. 6.5 GPa y un valor de tenacidad a la fractura de aprox. $1.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, tratando las muestras con prensado en frío a 250 MPa de presión y sinterizados a 1500 °C por 5 h, y en otro caso un valor de 5 GPa de dureza Vickers prensado los polvos en caliente y al vacío bajo 600 kgf de presión y tratados térmicamente a 1550 °C por 2 h [53]. Por su parte, Wang y col. [13] prensado en frío bajo 300 MPa de presión y sinterizando a 1600 °C por 10 h encontraron valores de dureza Vickers de 8.5 GPa aproximadamente y de tenacidad a la fractura de $0.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Dados estos resultados reportados en la literatura especializada, se puede indicar que el método de procesamiento utilizado en esta investigación es equiparable en lo que a dureza y tenacidad a la fractura se refiere.

En los materiales compuestos se puede apreciar que la adición del aluminato de gadolinio disminuye la dureza del compuesto en menor medida, pero disminuye la tenacidad a la fractura de manera un poco más notable. Para el caso de ser utilizado como parte de los materiales de barreras térmica, entre mayor sea su tenacidad a la fractura, mayor será su vida útil en servicio. De modo que la mejor composición, tomando en cuenta estas dos propiedades, es en la que se adiciona el 30 % mol de GAO, esto sólo comparando los dos compuestos. Cabe mencionar que tanto los valores de dureza como los de tenacidad a la fractura que fueron reportados se midieron en muestras cuyo grado de porosidad va desde el 15% hasta el 30% aproximadamente.

En la Figura 3.27 se muestra una gráfica comparativa entre la dureza vickers y la tenacidad a la fractura, ordenada de acuerdo al % mol de GZO en la muestra, siendo los puntos marcados en el 0% correspondientes a la muestra de GAO, y los puntos centrales los correspondientes a ambas composiciones del compuesto. La tendencia que puede notarse es muy similar en ambas curvas, es decir, que éstas propiedades disminuyen cuando se adiciona la segunda fase, pero es necesario analizar los resultados no sólo considerando la composición, sino también el efecto de la segunda fase (GAO) en la sinterización, la cual funciona como una barrera para que se

lleve a cabo la densificación, por lo que la porosidad en las muestras de los compósitos fue mayor que en las muestras de las fases puras, por lo que se puede concluir que el valor de la dureza, así como la tenacidad a la fractura son más dependientes del grado de densificación que de la composición, por lo que con esta ruta de procesamiento para densificación no fue posible visualizar el reforzamiento cuantitativo por la adición de la fase GAO.

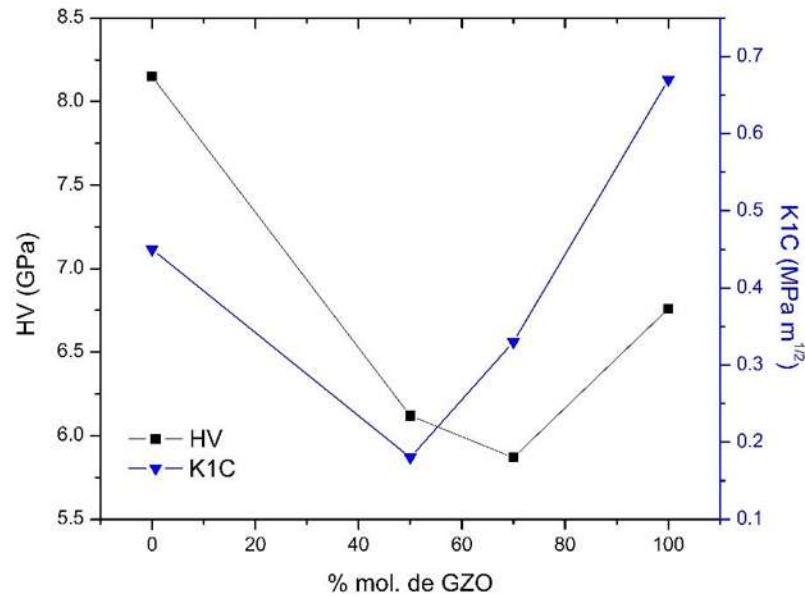


Figura 3.27. Dureza Vickers (HV) contra Tenacidad a la fractura (K_{1C}) de las muestras puras y los compuestos sintetizados.

Conclusiones

1. Se lograron obtener las fases puras de GZO y GAO, utilizando la ruta de coprecipitación inversa-calcinación, tomando sales grado reactivo como precursores. Se logró obtener GZO de forma pura y cristalina a 800 °C, mientras que GAO se obtuvo puro y cristalino a 900 °C, ambas temperaturas siendo tan solo una fracción mínima de las utilizadas en otras investigaciones. Para los compuestos 50-50 % mol y 70-30 % mol se observó un aumento en la temperatura de obtención de las fases, 1100 °C y 1200 °C, respectivamente, lo cual fue atribuido al efecto de barrera que se presenta en la combinación de compuestos.
2. De las dos rutas propuestas de síntesis de los compuestos, se eligió la ruta de coprecipitación de las soluciones precursoras de alúmina, zirconia y gadolinia en forma simultánea, dado el alto grado de cristalización encontrado y el tiempo de procesamiento significativamente menor debido a la obtención de ambas fases en un solo paso.
3. Los monolitos prensados y sinterizados de las fases y compuestos en estudio en este proyecto lograron densidades aparentes superiores a 71% con respecto a las densidades teóricas, aunque menores a 90% que era lo esperado al principio del proyecto. La resistencia a la sinterización es algo propio de estos materiales, GZO y GAO, debido a su naturaleza estructural, y por ende este mismo comportamiento fue encontrado en los compuestos.
4. La distribución química, analizada por microscopía electrónica de barrido, se encontró de manera homogénea en las muestras puras de GZO y GAO. De manera similar, en ambos compuestos se encontró que la distribución de los granos de ambas fases fue muy homogénea, es decir, que se encontraron bien dispersos por la zona observada, sin la presencia de grandes aglomeraciones de un solo material. Corroborando esta homogeneidad química elemental de tanto fases puras como compuestos, que la ruta de síntesis de coprecipitación inversa, resulta ideal para encontrar estas condiciones.
5. Las propiedades mecánicas, dureza Vickers y tenacidad a la fractura, fueron calculadas a partir de las microindentaciones realizadas sobre los monolitos que fueron sinterizados. Los valores obtenidos tanto de dureza como de tenacidad a la fractura de las muestras

de GZO y GAO se asemejan a aquellos reportados en la literatura especializada, concluyendo de nuevo que el método de síntesis por coprecipitación inversa resulta ideal para obtener resultados muy similares a los reportados de rutas de síntesis convencionales, los cuales utilizan temperaturas y tiempos de procesamiento muy altos. Se determinaron también los valores de dureza y tenacidad a la fractura de ambos compuestos. Aunque no se pudo llevar a cabo una comparación debido a la ausencia de reportes de este sistema en específico, se notó una tendencia a la disminución de ambas propiedades a medida que aumenta la adición de la fase GAO, debido a que estas propiedades están influenciadas fuertemente no sólo por la composición y propiedades individuales de cada fase, sino por las propiedades en el volumen del material, las cuales involucran la morfología, porosidad, microagrietamientos, entre otros. Que en el caso de estos compósitos, la porosidad fue muy alta y no pudo evaluarse el efecto del GAO como fase de refuerzo.

Propuestas para trabajo a futuro.

Trabajar para encontrar la ruta de procesamiento ideal para encontrar densidades APARENTES por arriba del 90% tanto de las fases puras como de los compuestos, para reportar así con mayor fiabilidad, algunas de sus propiedades. Una vez encontrada esta ruta, trabajar sobre las propiedades mecánicas mediante las técnicas de micro y nanoindentación, para poder encontrar alguna tendencia notable a medida que varía la concentración de la fase GAO en los compuestos.

La tendencia observada de éstas propiedades mecánicas de dureza Vickers y tenacidad a la fractura se debería estudiar tomando en cuenta: la influencia de la fase GAO desde el proceso de sinterizado, y su comportamiento en función de la densidad.

Realizar los análisis térmicos necesarios y encontrar los valores de difusividad y conductividad térmica de todos los materiales, para poder determinar si el sistema es realmente susceptible a ser utilizado como recubrimiento de barrera térmica, tomando en cuenta estas propiedades térmicas en conjunto con las propiedades mecánicas.

Bibliografía

1. PAN W, PHILLPOT S R, WAN C, CHERNATYNSKIY A, QU Z. *Low thermal conductivity oxides*. **MRS Bulletin**. 37(10), 917-922, 2012.
2. SEETA RAMA RAJU G, PARK J Y, JUNG H C, BALAKRISHNAIAH R, MOON B K, JEONG J H. *Synthesis, structural and luminescent properties of Pr³⁺ activated GdAlO₃ phosphors by solvothermal reaction method*. **Current Applied Physics**. 11(3), S292-S295, 2011.
3. LIU Z-G, OUYANG J-H, ZHOU Y, XIA X-L. *Hot corrosion behavior of V₂O₅-coated Gd₂Zr₂O₇ ceramic in air at 700–850°C*. **Journal of the European Ceramic Society**. 29(11), 2423-2427, 2009.
4. LIU Z-G, OUYANG J-H, ZHOU Y, LI S. *High-temperature hot corrosion behavior of gadolinium zirconate by vanadium pentoxide and sodium sulfate in air*. **Journal of the European Ceramic Society**. 30(12), 2707-2713, 2010.
5. MANDAL B P, TYAGI A K. *Preparation and high temperature-XRD studies on a pyrochlore series with the general composition Gd₂–xNd_xZr₂O₇*. **Journal of Alloys and Compounds**. 437(1-2), 260-263, 2007.
6. LU X, DING Y, DAN H, YUAN S, MAO X, FAN L, WU Y. *Rapid synthesis of single phase Gd₂Zr₂O₇ pyrochlore waste forms by microwave sintering*. **Ceramics International**. 40(8), 13191-13194, 2014.
7. XU Q, PAN W, WANG J, WAN C, QI L, MIAO H, MORI K, TORIGOE T. *Rare-Earth Zirconate Ceramics with Fluorite Structure for Thermal Barrier Coatings*. **Journal of the American Ceramic Society**. 89(1), 340-342, 2006.
8. LIU Z-G, OUYANG J-H, ZHOU Y, XIA X-L. *Structure and thermal conductivity of Gd₂(TixZr1–x)₂O₇ ceramics*. **Materials Letters**. 62(29), 4455-4457, 2008.
9. LEHMANN H, PYZER D, PRACHT G, VASSEN R, STÖVER D. *Thermal Conductivity and Thermal Expansion Coefficients of the Lanthanum Rare-Earth-Element Zirconate System.pdf*. **Journal of the American Ceramic Society**. 86(8), 1338-1344, 2003.
10. PAN W, WAN C L, XU Q, WANG J D, QU Z X. *Thermal diffusivity of samarium–gadolinium zirconate solid solutions*. **Thermochimica Acta**. 455(1-2), 16-20, 2007.

11. GUO L, GUO H, PENG H, GONG S. *Thermophysical properties of Yb₂O₃ doped Gd₂Zr₂O₇ and thermal cycling durability of (Gd_{0.9}Yb_{0.1})₂Zr₂O₇/YSZ thermal barrier coatings.* **Journal of the European Ceramic Society.** 34(5), 1255-1263, 2014.
12. KONG L, KARATCHEVTSEVA I, GREGG D J, BLACKFORD M G, HOLMES R, TRIANI G. *Gd₂Zr₂O₇ and Nd₂Zr₂O₇ pyrochlore prepared by aqueous chemical synthesis.* **Journal of the European Ceramic Society.** 33(15-16), 3273-3285, 2013.
13. WANG C, GUO L, ZHANG Y, ZHAO X, YE F. *Enhanced thermal expansion and fracture toughness of Sc₂O₃-doped Gd₂Zr₂O₇ ceramics.* **Ceramics International.** 41(9), 10730-10735, 2015.
14. WAN C, QU Z, DU A, PAN W. *Influence of B site substituent Ti on the structure and thermophysical properties of A₂B₂O₇-type pyrochlore Gd₂Zr₂O₇.* **Acta Materialia.** 57(16), 4782-4789, 2009.
15. MA L, MA W, SUN X, JIL, LIU J, HANG K. *Microstructures and mechanical properties of Gd₂Zr₂O₇/ZrO₂(3Y) ceramics.* **Journal of Alloys and Compounds.** 644(416-422), 2015.
16. LIU Z-G, OUYANG J-H, ZHOU Y. *Preparation and thermophysical properties of (Nd_xGd_{1-x})₂Zr₂O₇ ceramics.* **Journal of Materials Science.** 43(10), 3596-3603, 2008.
17. POPOV V V, ZUBAVICHUS Y V, MENUSHENKOV A P, YAROSLAVTSEV A A, KULIK E S, PETRUNIN V F, KOROVIN S A, TROFIMOVA N N. *Short- and long-range order balance in nanocrystalline Gd₂Zr₂O₇ powders with a fluorite-pyrochlore structure.* **Russian Journal of Inorganic Chemistry.** 59(4), 279-285, 2014.
18. HU K-J, LIU Z-G, WANG J-Y, WANG T, OUYANG J-H. *Synthesis and photoluminescence properties of Eu³⁺-doped Gd₂Zr₂O₇.* **Materials Letters.** 89(276-278), 2012.
19. MANDAL B P, PANDEY M, TYAGI A K. *Gd₂Zr₂O₇ pyrochlore: Potential host matrix for some constituents of thorium based reactor's waste.* **Journal of Nuclear Materials.** 406(2), 238-243, 2010.
20. SINGH V, SIVARAMAIAH G, RAO J L, HWAN KIM S. *Optical and EPR studies of Gd₂Zr₂O₇ phosphors prepared via solution combustion method.* **Physica B: Condensed Matter.** 416(101-105), 2013.

21. MA L, MA W, SUN X, LIU J, JI L, SONG H. *Structure properties and sintering densification of Gd₂Zr₂O₇ nanoparticles prepared via different acid combustion methods.* **Journal of Rare Earths.** 33(2), 195-201, 2015.
22. LEE Y H, SHEU H S, DENG J P, KAO H C I. *Preparation and fluorite–pyrochlore phase transformation in Gd₂Zr₂O₇.* **Journal of Alloys and Compounds.** 487(1-2), 595-598, 2009.
23. SANJAY KUMAR N R, CHANDRA SHEKAR N V, SAHU P C. *Pressure induced structural transformation of pyrochlore Gd₂Zr₂O₇.* **Solid State Communications.** 147(9-10), 357-359, 2008.
24. JOULIA A, VARDELLE M, ROSSIGNOL S. *Synthesis and thermal stability of Re₂Zr₂O₇, (Re=La, Gd) and La₂(Zr_{1-x}Ce_x)₂O₇- δ compounds under reducing and oxidant atmospheres for thermal barrier coatings.* **Journal of the European Ceramic Society.** 33(13-14), 2633-2644, 2013.
25. GAO L, ZHU H, WANG L, OU G. *Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of Gd₂Zr₂O₇:Tb³⁺ phosphors.* **Materials Letters.** 65(9), 1360-1362, 2011.
26. WANG C, WANG Y, CHENG Y, HUANG W, KHAN Z S, FAN X, WANG Y, ZOU B, CAO X. *Preparation and thermophysical properties of nano-sized Ln₂Zr₂O₇ (Ln = La, Nd, Sm, and Gd) ceramics with pyrochlore structure.* **Journal of Materials Science.** 47(10), 4392-4399, 2012.
27. BRYKAŁA U, DIDUSZKO R, JACH K, JAGIELSKI J. *Hot pressing of gadolinium zirconate pyrochlore.* **Ceramics International.** 41(2), 2015-2021, 2015.
28. GUO L, GUO H, GONG S. *The ordering degree and thermal conductivity in the pyrochlore-type composition systems with a constant cation radius ratio.* **Materials Letters.** 106(119-121), 2013.
29. ARAKI S, YOSHIMURA M. *Fabrication of transparent ceramics through melt solidification of near eutectic compositions in HfO₂-Al₂O₃-GdAlO₃ system.* **Journal of the European Ceramic Society.** 26(15), 3295-3299, 2006.
30. LOJPUR V, ČULUBRK S, MEDIĆ M, DRAMICANIN M. *Luminescence thermometry with Eu³⁺ doped GdAlO₃.* **Journal of Luminescence.** 2015.

31. LAKIZA S, FABRICHNAYA O, WANG C, ZINKEVICH M,ALDINGER F. *Phase diagram of the ZrO₂–Gd₂O₃–Al₂O₃ system.* **Journal of the European Ceramic Society.** 26(3), 233-246, 2006.
32. REZLESCU N, REZLESCU E, POPA P D, DOROFTEI C,IGNAT M. *Nanostructured GdAlO₃ perovskite, a new possible catalyst for combustion of volatile organic compounds.* **Journal of Materials Science.** 48(12), 4297-4304, 2013.
33. CIZAUSKAITE S, REICHLOVA V, NENARTAVICIENE G, BEGANSKIENE A, PINKAS J,KAREIVA A. *Sol–gel preparation and characterization of gadolinium aluminate.* **Materials Chemistry and Physics.** 102(1), 105-110, 2007.
34. DONG X, CUI X, FU Z, ZHOU S, ZHANG S,DAI Z. *Study on preparation and luminescent properties of Eu³⁺-doped LaAlO₃ and GdAlO₃.* **Materials Research Bulletin.** 47(2), 212-216, 2012.
35. MATOS M G, CALEFI P S, CIUFFI K J,NASSAR E J. *Synthesis and luminescent properties of gadolinium aluminates phosphors.* **Inorganica Chimica Acta.** 375(1), 63-69, 2011.
36. SINHA A, SHARMA B P,GOPALAN P. *Development of novel perovskite based oxide ion conductor.* **Electrochimica Acta.** 51(7), 1184-1193, 2006.
37. SINHA A, SHARMA B P, NÄFE H,GOPALAN P. *Synthesis of gadolinium aluminate powder through citrate gel route.* **Journal of Alloys and Compounds.** 502(2), 396-400, 2010.
38. NAKAGAWA N, OHTSUBO H, MITANI A, SHIMIZU K,WAKU Y. *High temperature strength and thermal stability for melt growth composite.* **Journal of the European Ceramic Society.** 25(8), 1251-1257, 2005.
39. CHAUDHURY S, PARIDA S C, PILLAI K T,SINGH MUDHER K D. *High-temperature X-ray diffraction and specific heat studies on GdAlO₃, Gd₃Al₅O₁₂ and Gd₄Al₂O₉.* **Journal of Solid State Chemistry.** 180(8), 2393-2399, 2007.
40. SINHA A, NAIR S R,SINHA P K. *Single step synthesis of GdAlO₃ powder.* **Journal of Alloys and Compounds.** 509(14), 4774-4780, 2011.
41. LEE J-S. *Molten salt synthesis of gadolinium aluminate powders.* **Journal of Ceramic Processing Research.** 13(5), 627-630, 2012.

42. VAßEN R, JARLIGO M O, STEINKE T, MACK D E, STÖVER D. *Overview on advanced thermal barrier coatings*. **Surface and Coatings Technology**. 205(4), 938-942, 2010.
43. CAO X Q, VASSEN R, STOEVEVER D. *Ceramic materials for thermal barrier coatings*. **Journal of the European Ceramic Society**. 24(1), 1-10, 2004.
44. VASSEN R, CAO X, TIETZ F, DEBABRATA B, STÖVER D. *Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings*. **Journal of the American Ceramic Society**. 83(8), 2023-2028, 2000.
45. BEHERA S K, SAHU P K, PRATIHAR S K, BHATTACHARYYA S. *Low temperature synthesis of spherical lanthanum aluminate nanoparticles*. **Materials Letters**. 58(29), 3710-3715, 2004.
46. CHEN H, GAO Y, LIU Y, LUO H. *Coprecipitation synthesis and thermal conductivity of La₂Zr₂O₇*. **Journal of Alloys and Compounds**. 480(2), 843-848, 2009.
47. BRYLEWSKI T, BUĆKO M M. *Low-temperature synthesis of lanthanum monoaluminate powders using the co-precipitation–calcination technique*. **Ceramics International**. 39(5), 5667-5674, 2013.
48. HAN X, LIANG Z, FENG L, WANG W, CHEN J, XUE C, ZHAO H. *Co-precipitated synthesis of Al₂O₃–ZrO₂ composite ceramic nanopowders by precipitant and drying method regulation: A systematic study*. **Ceramics International**. 41(1), 505-513, 2015.
49. RANGEL E R, TORRER S D D L. *Determinación de la tenacidad a la fractura mediante indentación Vickers*. **Ingenierías UNAM**. 11(39), 52-28, 2008.
50. EVANS A G. *Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics*. **Journal of American Ceramic Society**. 73(2), 187-206, 1990.
51. ANSTIS G R, CHANTIKUL P, LAWN B R, MASHALL D B. *A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness I Direct Crack Measurements*. **Journal of the American Ceramic Society**. 64(9), 533-538, 1981.
52. .
53. ZHANG Y, MALZBENDER J, MACK D E, JARLIGO M O, CAO X, LI Q, VAßEN R, STÖVER D. *Mechanical properties of zirconia composite ceramics*. **Ceramics International**. 39(7), 7595-7603, 2013.

54. D. T A. *Síntesis y procesamiento de medios de molienda de alúmina reforzada con zirconia a partir de pseudoboehmita sembrada in-situ con semillas de alpha-alúmina. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas. Maestría*(2014).
55. ZHANG Y, GUO L, ZHAO X, WANG C, YE F. *Toughening effect of Yb₂O₃ stabilized ZrO₂ doped in Gd₂Zr₂O₇ ceramic for thermal barrier coatings. Materials Science and Engineering: A.* 648(385-391, 2015.