

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y  
DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL  
INSTITUTO POLITÉCNICO  
NACIONAL

COORDINACIÓN GENERAL DE  
SERVICIOS BIBLIOGRÁFICOS

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

## **UNIDAD QUERETARO**

“Síntesis, densificación y caracterización de compuestos cerámicos tipo  
pirocloro en el sistema  $\text{LaO}_{1.5}\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ”

Tesis que presenta

I.C.M. María Teresa Mendívil Gómez

Para obtener el grado de  
Maestra en ciencias  
En la especialidad de  
Materiales

Director de Tesis:

Dr. Juan Muñoz Saldaña

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

Santiago de Querétaro, Qro.

15 de septiembre de 2009

SERIE: TA404.2.446 2009  
ADQUIS: CQ-142  
FECHA: 17-Mayo-2010  
PROCES: 200.-2010.

164429-1001

## **Agradecimientos**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el soporte económico brindado durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Juan Muñoz Saldaña por la dirección de esta tesis, así como por la paciencia, soporte moral, confianza y todas las enseñanzas técnicas, profesionales y personales que me brindó.

A los doctores José Martín Yáñez Limón y Francisco Espinoza Beltrán, por las valiosas sugerencias y correcciones realizadas a este trabajo.

Al Dr. Carlos Levi y a su familia por todo el apoyo y atenciones recibidas.

A mi familia por su apoyo incondicional.

A mis amigos por todo el apoyo que me han brindado en todos los momentos.

Al CINVESTAV-Querétaro.

A la Universidad de California, Santa Barbara (UCSB), al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, y al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) por las facilidades para el uso de sus instalaciones y equipos.

## Contenido

Resumen .....	1
Abstract.....	2
1 Introducción .....	3
2 Objetivos .....	8
3 Antecedentes .....	9
3.1 Recubrimientos como barreras térmicas .....	9
3.2 Requerimientos de las TBC .....	11
3.3 Cerámicos base zirconia .....	12
3.4 Zirconia parcialmente estabilizada con itria (YSZ): 7YSZ .....	12
3.5 Nuevos materiales para barreras térmicas: zirconato y cerato de lantano .....	16
3.6 Estructura cristalina de los compuestos tipo pirocloro y fluorita. ....	17
3.6.1 Óxidos con estructura de fluorita .....	17
3.6.2 Óxidos pirocloros .....	17
3.7 Compuestos de mezclas de fases: $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ y $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{O}_7$ .....	18
3.8 Molienda de alta energía.....	19
3.9 Método de coprecipitación-calcinación .....	21
3.10 Determinación de propiedades mecánicas en cerámicos .....	22
3.11 Estadística Weibull.....	25
3.12 Sistemas cerámicos de interés .....	27
4 Desarrollo experimental .....	30
4.1 Materiales e identificación de muestras .....	30
4.2 Ruta convencional modificada por molienda de alta energía .....	31
4.2.1 Molienda: disminución de tamaño de partícula y homogeneización.....	31
4.2.2 Tratamiento térmico: calcinación/reacción .....	32
4.2.3 Molienda: homogeneización y disminución de tamaño de partícula .....	33
4.2.4 Conformado final de la pastilla en verde .....	33
4.2.5 Tratamiento térmico: sinterización.....	33
4.3 Ruta de sinterización reactiva de mezcla de óxidos.....	35
4.4 Ruta química: coprecipitación-calcinación.....	36
4.5 Caracterización .....	38
4.5.1 Difracción de rayos X .....	38
4.5.2 Microscopía electrónica de barrido .....	39
4.5.3 Microscopía electrónica de transmisión.....	39
4.5.4 Calorimetría diferencial de barrido .....	39
5 Análisis y discusión de resultados.....	41
5.1 Molienda de alta energía mezclas de polvos de LZ y LC.....	41
5.1.2 Análisis térmico: calorimetría diferencia de barrido.....	46
5.2 Síntesis de LZ y LC por medio de la ruta de sinterización reactiva .....	54
5.3 Recuperación de $\text{La}_2\text{O}_3$ a partir de $\text{LaOH}_3$ .....	56
5.4 Estructura cristalina del zirconato y cerato de lantano .....	58
5.5 Densificación de LZ y LC: molienda de polvos reaccionados .....	61
5.6 Tamaño de partícula.....	63
5.6.1 Zirconato de lantano.....	63

5.6.2	Cerato de lantano.....	67
5.7	Comparación de porcentaje de densificación por rutas de sinterización reactiva y ruta convencional modificada.....	71
5.8	Procesamiento de cerato de lantano para la elaboración de los compuestos de mezclas de fases.....	77
5.9	Propiedades mecánicas de los compuestos LZ, LC, LZ7C3 y LZ75C25.....	79
5.10	Tenacidad a la fractura de los compuestos cerámicos de una sola fase y de ambas fases.....	85
5.11	Composición química y microestructura de los compuestos de las mezclas de fases pirocloro/fluorita.....	87
5.11.1	Identificación de las fases del compuesto cerámico LZ7C3.....	87
5.11.2	Microestructura del compuesto cerámico LZ7C3.....	91
5.12	Comparación de la microestructura de los compuestos LZ, LC y LZ7C3.....	92
5.13	Identificación de las fases del compuesto cerámico LZ75C25.....	93
5.13.1	Microestructura del compuesto cerámico LZ75C25.....	94
5.14	Análisis de la grieta por AFM.....	97
6	Conclusiones.....	101
	Trabajo Futuro.....	103
	Referencias.....	105

## Indice de Tablas

Tabla 1. Reacciones estequiométricas para la formación del compuesto tipo pirocloro, la solución sólida de fluorita y los compuestos de mezclas de fases.....	30
Tabla 2. Vectores reducidos de la celda unitaria de zirconato de lantano.....	59
Tabla 3. Datos y resultados sobresalientes correspondientes a la estructura del zirconato de lantano. ....	59
Tabla 4. Vectores reducidos para la solución sólida de cerato de lantano. ....	60
Tabla 5. Datos y resultados sobresalientes correspondientes a la estructura de cerato de lantano. ....	60
Tabla 6. Tamaño promedio de partícula de la mezcla de polvos molidos para la obtención de LZ. ....	65
Tabla 7. Tamaño de grano promedio en materiales de zirconato de lantano sinterizados a 1550°C.....	67
Tabla 8. Tamaño promedio de partícula de polvos molidos para la obtención de cerato de lantano. ....	69
Tabla 9. Tamaño de grano promedio en materiales de cerato de lantano sinterizados a 1450°C.....	71
Tabla 10. Resultados obtenidos empleando la regla de las mezclas para la obtención de los parámetros óptimos para la síntesis de los compuestos LZ7C3 y LZ75C25.....	78

## Indice de Figuras

Figura 1. Representación esquemática de un sistema de recubrimientos mostrando los materiales y sus funciones primarias para ser usados como recubrimientos de barreras térmicas, (TBC). .....	10
Figura 2. Corte de un alabe de turbina de gas mostrando la localización de la TBC y un perfil hipotético de temperatura a través de las capas. ....	11
Figura 3. Diagrama de fases del sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$ . ....	13
Figura 4. Resultados de las mediciones de conductividad térmica y tenacidad a la fractura, especificadas las primeras por la curva azul, y las segundas por la línea roja, mostrando la superioridad de la composición del material 7YSZ. ....	15
Figura 5 . a) celda unitaria de la fase cúbica de la zirconia a alta temperatura, la cual posee una estructura de fluorita, con iones de O mostrados en color rojos y iones más pequeños de Zr mostrados de color amarillo. b) Un octavo de la celda unitaria de la estructura pirocloro $A_2B_2O_7$ , con iones de oxígeno en rojo, los iones $B^{4+}$ en Amarillo y los iones $A^{3+}$ en azul [30]. ....	18
Figura 6. Técnica de coprecipitación- calcinación para la síntesis de compuestos complejos. ....	22
Figura 7. Huella en forma piramidal producida al aplicar una carga sobre un material frágil a través de un indentador Vickers. Se muestran grietas radiales en los vértices de la indentación y la longitud de la diagonal “d”. ....	23
Figura 8. (a) Perfil de una huella producida por un indentador Vickers (durante y después de la aplicación de la carga) (b) Curva de carga - desplazamiento producida durante el contacto, Pm: corresponde a la carga máxima, hm: a la penetración máxima, hf: a la profundidad final de la huella o profundidad residual, S: es la tangente a la curva de descarga (rigidez), hc: a la profundidad de contacto lograda durante la aplicación de la carga máxima, hs: es la altura por encima de la de contacto con respecto a la superficie de la muestra. ....	24
Figura 9. Gráfico Weibull en el eje de ordenadas se tiene: $[1/1-F(t)]$ (Doble logaritmo neperiano) y en el eje de las abscisas tenemos: $\ln \sigma$ así como el factor de forma que es la pendiente (m). ....	27
Figura 10. En el diagrama de fase ternario, $ZrO_2-CeO_2-LaO_{1.5}$ ....	29
Figura 11. Diagrama de bloques del proceso de fabricación por la ruta convencional modificada por molienda de alta energía de cerámicos de compuestos puros LZ y LC así como las mezclas de las series. ....	32
Figura 12. Esquema de la prensa uniaxial en la que se realizó la conformación de las pastillas .....	33
Figura 13. Esquema de montaje experimental de las pastillas en verde antes de introducirse al horno y sinterizarse. ....	34
Figura 14. Tratamiento térmico para la sinterización de cerámicos tipo $A_2B_2O_7$ .....	34
Figura 15. Diagrama de bloques del proceso de fabricación y caracterización de cerámicos LZ y LC por ruta de sinterización reactiva. ....	35
Figura 16. Montaje del proceso de precipitación adicionando la solución preparada a una solución de hidróxido de amonio. ....	37
Figura 17. Representación esquemática del proceso de filtrado .....	37
Figura 18. Diagrama de bloques del proceso de coprecipitación-calcinación para la obtención de los cerámicos de los compuestos de mezclas. ....	38

Figura 19. Comparación de patrones de difracción de los polvos antes a) y después b) de la molienda en un solo paso para la formación de zirconato de lantano. ....	42
Figura 20. Comparación de patrones de difracción de los polvos antes a) y después b) de la molienda en un solo paso para la formación de cerato de lantano. ....	45
Figura 21. Mediciones de DSC para conocer la temperatura de reacción del a) zirconato de lantano y b) cerato de lantano. ....	47
Figura 22. Curvas de dilatometría a los diferentes tiempos de molienda para el compuesto de zirconato de lantano. ....	50
Figura 23. Curvas de dilatometría a los diferentes tiempos de molienda para el compuesto de cerato de lantano. ....	51
Figura 24. Comparativo del comportamiento de sinterización del a) zirconato de lantano con respecto al del b) cerato de lantano. ....	53
Figura 25. Patrón de difracción de zirconato de lantano, sintetizado por medio de la ruta de sinterización reactiva. ....	55
Figura 26. Patrón de difracción de cerato de lantano, sintetizado a partir de la ruta de sinterización reactiva. ....	55
Figura 27. Expansión y agrietamiento de las pastillas en verde a los distintos tiempos de molienda por ruta de sinterización reactiva de mezcla de óxidos. ....	56
Figura 28. Difractograma de rayos x del óxido de lantano, almacenado en un frasco de vidrio por dos días. ....	57
Figura 29. Análisis termogravimétrico del óxido de lantano almacenado en un frasco de vidrio por dos días. ....	57
Figura 30. Estructura cristalina de zirconato de lantano, fase pirocloro. ....	60
Figura 31. Estructura cristalina del cerato de lantano. ....	61
Figura 32. Patrón de difracción de polvos reaccionados de zirconato de lantano. ....	62
Figura 33. Patrón de difracción de polvos reaccionados del compuesto de cerato de lantano. ....	62
Figura 34. Patrón de difracción de los cerámicos sinterizados por ruta convencional de polvos reaccionados. ....	63
Figura 35. Micrografías de mezcla de polvos molidos de óxido de lantano y zirconia. ....	64
Figura 36. Micrografías y distribución del tamaño de grano de las superficies fracturadas de las pastillas de zirconato de lantano sinterizadas a 1550°C en sus diferentes tiempos de molienda. ....	66
Figura 37. Micrografías y distribución acumulativa de la mezcla de polvos molidos de $\text{La}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_2$ a diferentes tiempos de molienda. ....	68
Figura 38. Micrografías de las superficies fracturadas de las pastillas de zirconato de lantano sinterizadas a 1450°C en sus diferentes tiempos de molienda. La distribución de tamaño de grano se muestra en cada caso. ....	70
Figura 39. a) Porcentaje de densificación de las muestras sinterizadas de a) zirconato de lantano y b) cerato de lantano a diferentes tiempos de sinterización por ruta de sinterización reactiva de mezcla de óxidos. ....	73
Figura 40. a) Porcentajes de densificación de las muestras sinterizadas de a) zirconato de lantano y b) cerato de lantano a diferentes tiempos de sinterización por ruta convencional modificada: molienda de polvos reaccionados. ....	75
Figura 41. Curvas típicas de nanoindentación de LZ, LC, LZ7C3, LZ75C25 con una carga constante de 5µm. ....	79

Figura 42. En a) y b) se pueden observar las distribuciones Weibull para la dureza y el módulo elástico para la muestra de zirconato de lantano. En estas gráficas se observa una distribución unimodal. En el c) y d) se presentan las tendencias de los valores obtenidos de dureza y módulo de elasticidad contra la profundidad de penetración respectivamente.....	81
Figura 43. En el a) y b) distribuciones Weibull para la dureza y el módulo elástico para la muestra de cerato de lantano. En estas gráficas se observa una distribución unimodal. En el c) y d) se presentan las tendencias de los valores obtenidos de dureza y módulo de elasticidad contra la profundidad de penetración respectivamente. ....	82
Figura 44. En el a) y b) se pueden observar las distribuciones Weibull para la dureza y el módulo elástico para la muestra de LZ7C3. En estas gráficas se observa una distribución unimodal. En el c) y d) se presentan las tendencias de los valores obtenidos de dureza y módulo de elasticidad contra la profundidad de penetración respectivamente. ....	83
Figura 45. En el a) y b) se pueden observar las distribuciones Weibull para la dureza y el módulo elástico para la muestra de LZ75C25. En estas gráficas se observa una distribución unimodal. En el c) y d) se presentan las tendencias de los valores obtenidos de dureza y módulo de elasticidad contra la profundidad de penetración respectivamente. ....	84
Figura 46. Tenacidad a la fractura del zirconato y cerato de lantano además de los compuestos óxidos de lantano-zirconio-cerio (compuestos de mezclas de fase: pirocloro-fluorita). ....	85
Figura 47. Microindentaciones realizadas en el microdurometro con una carga de un 1 Kg. ....	86
Figura 48. Difractograma del compuesto de mezcla de fase pirocloro/fluorita LZ7C3.....	88
Figura 49. Micrografías obtenidas utilizando el detector de electrones retrodispersados (BSE) revelando la presencia de las fases pirocloro/fluorita definidas por la diferencia de contraste. Imágenes obtenidas de la sección transversal de la pastilla LZ7C3. ....	89
Figura 50. a) Tabla que muestra la composición real del material, confirmando la composición correspondiente al cerámico LZ7C3 y en el b) su respectivo espectro.....	89
Figura 51. a) Tabla que muestra la composición química correspondiente al área de contraste más oscuro del compuesto LZ7C3 y en b) se presenta el espectro. ....	90
Figura 52. a) Tabla que muestra la composición química correspondiente al área de contraste más claro del compuesto LZ7C3 y en b) se presenta su respectivo espectro. ....	90
Figura 53. Micrografías de la superficie de la pastilla de LZ7C3 que muestra la microestructura del material. ....	91
Figura 54. Morfología de los compuestos LZ, LC, LZ7C3.....	92
Figura 55. Difractograma del compuesto de mezcla de fase pirocloro/fluorita LZ7C3.....	93
Figura 56. Micrografías obtenidas utilizando el detector de electrones retrodispersados (BSE) revelando la presencia de las fases pirocloro/fluorita definidas por la diferencia de contraste. Imágenes obtenidas de la sección transversal de la pastilla LZ75C25. ....	94
Figura 57. Microestructura correspondiente al cerámico LZ75C25.....	94
Figura 58. a) Tabla que muestra la composición real del material, confirmando la composición correspondiente al LZ75C25 y en el b) su respectivo espectro. ....	95
Figura 59. a) Tabla que muestra la composición química del área más oscura del material de mezcla de fases de LZ75C25 y en el b) su respectivo espectro.....	95
Figura 60. a) Tabla que muestra la composición química de la región correspondiente al contraste claro que conforma el material de mezcla de fases de LZ75C25 y en el b) su respectivo espectro. ....	96

Figura 61. Esquema demostrativo del estudio de la grieta para el análisis por medio de AFM .....	97
Figura 62. a) Imagen de 10 $\mu\text{m}$ x 10 $\mu\text{m}$ que muestra los distintos mecanismos de la propagación de la grieta, siendo predominantemente intergranular. b) Imagen 3D correspondiente a la imagen del a) en la cual se puede observar la topografía de la muestra después de haber realizado la microindentación. ....	99
Figura 63. a) Imagen de 3 $\mu\text{m}$ x 3 $\mu\text{m}$ que muestra evidencia del mecanismo intergranular de propagación de la grieta. b) Imagen 3D correspondiente al a).....	100

## Resumen

Los recubrimientos de barreras térmicas (TBC, Thermal barrier coatings) son materiales avanzados aplicados por ejemplo para proteger las superficies metálicas en turbinas de gas operando a elevadas temperaturas. En la última década la atención ha sido dirigida a desarrollos de zirconatos de tierras raras para estas aplicaciones. El zirconato de lantano, ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , LZ) tiene propiedades tales como baja conductividad térmica, buena estabilidad de fases en el rango de temperatura de operación de TBC's, buena resistencia a la sinterización además de buena resistencia a la penetración de CMAS (compuestos de calcio-magnesio-aluminio-silicio). En este trabajo se presenta un estudio de síntesis y preparación de cerámicos de LZ y cerato de lantano ( $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ , LC) que presentan estructuras tipo pirocloro y fluorita desordenada, respectivamente. Los métodos de síntesis son por métodos físicos (a) método convencional de molienda de alta energía y calcinación, (b) sinterización reactiva así como métodos químicos (c) co-precipitación química-calcinación. Además se prepararon mezclas en composiciones  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$  (LZ7C3) y  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{O}_7$  (LZ75C25). Las condiciones de reacción para la formación de las fases deseadas se llevaron a cabo por medio de calorimetría diferencia de barrido. A partir de los tres métodos utilizados se obtuvieron exitosamente los materiales mencionados. Los polvos molidos por alta energía presentaron en todos los casos tamaños de partícula menores a 100 nm, independientemente del tiempo de molienda en el rango de 90 a 600 min. Para la caracterización de propiedades microestructurales y mecánicas se escogieron las muestras preparadas por la ruta convencional modificada por molienda de alta energía. Con la sinterización se presentaron claras diferencias en las cinéticas de crecimiento de grano entre las fases de LZ y LC. Para el LZ a 90 minutos de molienda, el tamaño de grano obtenido en la muestra sinterizada fue  $d_{50} = 3.1 \mu\text{m}$ . Las muestras molidas a 320 min. presentaron reducción considerable del tamaño de grano, que fue de  $d_{50} = 610 \text{ nm}$ , y que corresponde al tamaño de grano más pequeño que se obtuvo con las condiciones utilizadas. En el caso del cerato de lantano, el material sinterizado presentó tamaños de grano menores a  $d_{50} = 392 \text{ nm}$ , manifestándose de esta manera una cinética de crecimiento de tamaño de grano muy diferente en ambos compuestos de fase aislada. Las muestras presentaron densidades de 97.6% y 98.9% respecto a la densidad teórica para LZ y LC, respectivamente. Se observa entonces un claro efecto de incremento de densificación en función del tiempo de molienda en el caso del cerato de lantano. Para el zirconato de lantano se presenta un fenómeno diferente, en el que la densificación es independiente del tiempo de molienda. Estas características microestructurales presentaron claros efectos sobre las propiedades mecánicas. Por ejemplo, las muestras puras de LZ preparadas por la ruta de molienda de alta energía, calcinación y sinterización presentaron incrementos del 75% en la tenacidad a la fractura respecto a los valores de LZ reportados en la literatura. El efecto de reforzamiento se atribuye a las características microestructurales nanoestructuradas que se obtienen de la ruta de procesamiento utilizada. Además, la literatura reporta valores alrededor de  $1.6 \text{ MPa m}^{1/2}$  mientras que en este trabajo se obtuvieron incrementos en los valores de la tenacidad a la fractura para las muestras LZ7C3 y LZ75C25 correspondientes a 3.2 y  $3.0 \text{ MPa m}^{1/2}$  respectivamente. El incremento es atribuido a la microestructura de distribución bimodal de tamaño de grano en forma de compuestos interpenetrantes que presentan éstos materiales. Es claro además que hay un efecto de inhibición en el crecimiento de tamaño de grano del LC en los compuestos ( $d_{50} = 310 \text{ nm}$ ). En base a un estudio de la ruta de crecimiento de la grieta en el material con mayor tenacidad a la fractura ( $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ ) se encontró que el mecanismo de propagación de la grieta es predominantemente intergranular. El mecanismo de reforzamiento aún no está bien especificado, pero es probablemente atribuido a esfuerzos residuales generados por la ruta de procesamiento utilizada: molienda de alta energía.

## Abstract

Thermal barrier coatings (TBC) are advanced coating systems to protect metallic surfaces in gas turbines operating at elevated temperatures. In the last decade rare-earth zirconates have been identified as a class of ceramics for potential use as TBC's. Lanthanum zirconate, ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , LZ) has properties such as low thermal conductivity, phase stability in the TBC's operation temperature range, high sintering resistance and also penetration resistance against CMAS (calcium-Magnesium-aluminum – silicon compounds). In the present work a study of synthesis and preparation of LZ and lanthanum cerate ceramics ( $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ , LC) was carried out. These materials have pyrochlore and fluorite structures, respectively. The used synthesis methods were both solid state (physical) methods (a) a modified conventional route and (b) reactive sintering as well as chemical methods (c) chemical co-precipitation-calcination. Moreover, mixtures in compositions  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$  (LZ7C3) and  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{O}_7$ , (LZ75C25) were prepared. The temperature conditions at which the transformation reaction to form LZ and LC takes place was identified by thermal analysis with differential scanning calorimetry. Following the three proposed routes the above mentioned materials were successfully obtained. High energy ball milling up to times lower than 600 min allowed powders with particle size lower than 100 nm, irrespective of the milling time and type of material. The grain growth behavior during the sintering between the LZ and LC phases showed clearly different kinetics. For instance, sintered materials milled up to 90 min showed grain size of  $d_{50} = 3.1 \mu\text{m}$ . Samples milled up to 320 min presented reduction in grain size ( $d_{50} = 610 \text{ nm}$ ) which corresponds to the smallest grain size for this material. In the case of lanthanum cerate, the sintered material showed a grain size of  $d_{50} = 392 \text{ nm}$ , irrespective of the milling time. Densities of 97.6% y 98.9% with respect of the theoretical density were obtained for LZ and LC samples, respectively. A clear densification increment as a function of the milling time for lanthanum cerate was also observed. For lanthanum zirconate a different phenomenon was observed in which the densification behaves irrespective of the milling time. These microstructural characteristics showed a clear effect on the mechanical properties. For instance, the LZ and LC samples prepared by high energy milling, calcination and sintering showed increments of 75% of the fracture toughness with respect to the LZ value ( $1.6 \text{ MPa m}^{1/2}$ ) reported in the literature. The reinforcement effect is due to the micro- and nanostructured characteristics that were obtained from the processing route. Moreover, increments of the stress intensity factor  $K_I$  pertinent to fracture toughness of close to 100%, being 3.2 and 3.0  $\text{MPa m}^{1/2}$  for LZ7C3 and LZ75C25 were respectively obtained. This increment is due to bimodal distribution of grain sizes in the microstructure of interpenetrating composites of LZ+LC. In such materials the grain size of the LC-phase is limited to 300 nm. A study of the crack growth route in the material with the highest fracture toughness ( $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ ) showed that the crack propagation mechanism is mainly intergranular and the toughening mechanism remains to be elucidated but is probably attributed to residual stresses present in the high energy ball milled powders.

# 1 Introducción

En la última década, los aviones han sido uno de los modos de transporte más utilizados. En los años cuarenta aparecieron problemas con algunas piezas de estos aviones en donde ciertos materiales utilizados en los motores no podían aguantar más de algunos cientos de horas de vuelo, solo a temperaturas relativamente bajas [1,2,3]. Hoy en día, la eficiencia de nuevos aviones ha aumentado gracias a las investigaciones que se han hecho en el dominio de los materiales para motores. En primer lugar, la investigación para conseguir materiales resistentes a altas temperaturas ha sido orientada sobre todo en encontrar nuevos procesos y desarrollos en los materiales [1,2,5].

La aparición de las superaleaciones en 1950 permitió conseguir alcanzar más altas temperaturas de funcionamiento de las turbinas de aviones. Así mismo, se analizó la idea de aplicar un tipo de recubrimiento sobre estas superaleaciones que actúa como barreras térmicas (Thermal Barrier Coatings: TBC), para mejorar el comportamiento del sustrato (componente metálica) a altas temperaturas [1,2,4].

Una de las partes del avión que resulta la más desafiante con respecto a la mejora de las aleaciones que la componen es la turbina de combustión o turborreactor del avión. [5,7] La ingeniería de una turbina de avión moderno presenta casi todos los tipos de condiciones extremas que han de afrontar los metales desarrollados y es una situación crucial en el mercado de materiales metálicos avanzados. Los componentes de una turbina de gas están expuestos a todo tipo de condiciones extremas: muy altas temperaturas, elementos corrosivos, vibraciones constantes y esfuerzos mecánicos elevados. Cada vez que un avión despegue y aterrice sufre cambios de temperatura que van en el orden de cientos a miles de grados, encontrándose el material sometido permanentemente a esfuerzos muy pequeños; la repetición de este ciclo por muchos años es uno de los motivos más importantes por el que se producen fallas por fatiga térmica de baja frecuencia. [8-12]

De todos los componentes que forman las distintas secciones de una turbina de combustión, los álabes rotativos de la sección caliente son los que se enfrentan a las condiciones más críticas de operación. Un álabe de turbina es diseñado para operar sin problemas durante un período de 50,000 horas. [2]

Se están realizando actualmente muchos estudios para optimizar el funcionamiento de las turbinas sometidas a altas temperaturas y de esta manera prolongar su vida útil y su confiabilidad. Actualmente, en los aviones modernos se están utilizando superaleaciones generalmente base níquel debido a que se ha demostrado que este material es resistente a la corrosión y es capaz de mantener sus propiedades aunque se encuentre sometido a temperaturas superiores a los 1000°C. [5,7] Sin embargo, para evitar posibles fallas y aumentar la vida útil de la turbina, se utilizan recubrimientos protectores de temperatura, que actúan como barreras térmicas, que se adhieren a la superaleación por medio de una aleación de unión denominada bond coat. [7-11,14] Las barreras térmicas se utilizan para proteger las piezas del calor y son generalmente constituidas por una capa metálica resistente a la oxidación y a la corrosión en caliente y por una capa de cerámica térmicamente aislante, que suele ser de zirconia parcialmente estabilizada con itria [3-6, 18-21].

El uso de TBC's permite aislar térmicamente a las componentes metálicas, de esta manera se presenta una considerable diferencia de temperatura entre la aleación y la superficie del recubrimiento protegiéndolas de excesivas cargas de calentamiento por tiempos prolongados. Es por esta razón que los recubrimientos operan a mayores temperaturas mientras se limite la exposición térmica de los componentes estructurales extendiendo de esta manera su vida útil. Por todo lo mencionado anteriormente, las TBC's permiten operar a temperaturas más altas que las temperaturas de fusión de la superaleación base níquel, entonces, como consecuencia se tiene un aumento en la eficiencia del motor de la turbina de gas. Es por este hecho que se le ha otorgado gran importancia a la utilización de TBC's.

El recubrimiento de barrera térmica que se utilizan actualmente es el 7% en peso de zirconia parcialmente estabilizada con itria (7YSZ) [22-28]. Este material tiene una estructura cristalina tetragonal y de acuerdo al dopaje de itria en zirconia, cuando es de un 7% en peso, es de tipo no transformable. Esta fase tetragonal no transformable se simboliza por t' y presenta características estables a altas temperaturas [22-29]. Para composiciones con menor cantidad del compuesto estabilizador (Itria) se tiene una estructura tetragonal transformable a monoclinica durante el enfriamiento, lo cual no es conveniente ya que esto implica una expansión en volumen del 7%, generando esfuerzos en el interior del material, y ocasionando posteriormente la falla del mismo. [20-24] De la misma manera, con

composiciones altas del compuesto estabilizador, se tendrá una fase cúbica en la estructura cristalina del material, inadecuada para su resistencia mecánica, ya que las fases cúbicas no aportan un considerable incremento en el valor de la tenacidad a la fractura. [21- 32]. La fase tetragonal no transformable es la que se caracteriza por causar incrementos en la tenacidad a la fractura a alta temperatura. La composición 7YSZ fue seleccionada basándose en el desempeño del material ya que después de un cierto número de ciclos térmicos se determinó su falla [3,4]. Otro de los aspectos por los que esta composición es la más utilizada es debido a su alta tenacidad a fractura, lo que se ve reflejado en la durabilidad de la misma debido a sus buenas propiedades mecánicas [27-30].

Hoy en día, el material 7YSZ ha alcanzado límites en su capacidad debido a que existe factores que comprometen la durabilidad de las TBC's como por ejemplo: la estabilidad de fase en el rango de temperaturas de operación, la conductividad térmica, su resistencia a la cinética de sinterización además de resistencia a la penetración de CMAS. Los factores mencionados anteriormente ocasionan la delaminación de los recubrimientos de barreras térmicas y en consecuencia su falla. Debido a esto, es indispensable la investigación y búsqueda de nuevos materiales para su aplicación como recubrimientos de barreras térmicas que sirvan como aislantes térmicos y que sin lugar a duda, presenten una mayor capacidad para soportar elevadas temperaturas además de que superen al compuesto 7YSZ en los factores que ya han sido mencionados . Es por esta razón que durante la década pasada se realizó mucho esfuerzo para encontrar nuevos materiales que pudieran ser utilizados como cerámicos TBC's en turbinas de gas avanzadas.

El Zirconato de lantano:  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  fue propuesto recientemente como un material promisorio para ser utilizado como TBC. Tiene una estructura tipo pirocloro, la cual ha sido discutida a detalle por Subramanian [8-10]. La estructura del cristal consiste de esquinas compartidas  $\text{ZrO}_6$  octaédricas, y los iones  $\text{La}^{3+}$  llenan los espacios vacíos los cuales son formados por 6 sitios octaédricos  $\text{ZrO}_6$ . Tanto los iones  $\text{La}^{3+}$  como los iones  $\text{Zr}^{4+}$  pueden ser sustituidos por una gran cantidad de elementos con radio iónico similar. El zirconato de lantano es uno de los pocos óxidos con estructura tipo pirocloro (tales como  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) que poseen estabilidad de fase por encima de su punto de fusión, y ésta es la principal razón por la que se cree que tienen gran potencial como material para aplicación como TBC. Por otro parte, el  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  tiene conductividad térmica

aún más baja que el material 7YSZ (1.56W/mK) [7,10-15] , así como alta resistencia a la sinterización y resistencia a la penetración de CMAS, sin embargo el recubrimiento del zirconato de lantano no tiene mayor vida cíclica térmica que el material 7YSZ, esto puede ser explicado por su bajo coeficiente de expansión térmica ( $9.1 \times 10^{-6}$ - $9.7 \times 10^{-6}$ ) [6,13-15] y por su baja tenacidad a la fractura. Los zirconatos también tienen como inconveniente su incompatibilidad con el TGO, es por este motivo que se ha propuesto como solución los sistemas de doble capa [19,20].

En las series de  $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_7$ , se reportó el año pasado (2008) que el compuesto complejo:  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ : LZ7C3 es un óxido cerámico que tiene la máxima resistencia a la sinterización [15]. LZ7C3 es una mezcla de fases de pirocloro y fluorita. La principal fase en este compuesto es el zirconato de lantano (LZ) con una pequeña solubilidad de cerato de lantano (LC). Se cree que alrededor de este compuesto hay un área de gran importancia a explorar, ya que existe la oportunidad de surgimiento de nuevos materiales TBC's debido a su estructura multi-fase.

Entre las rutas de síntesis de este tipo de compuestos se encuentra una modificación de la ruta convencional por molienda de alta energía (MAE) [18], en la cual se tiene como desventaja el manejo del óxido de lantano como óxido precursor debido a su carácter higroscópico, por otro lado, como ventajas podemos mencionar la rapidez y lo práctico del método, además que es una técnica que resulta ser económico. También permite la obtención de tamaños de partícula muy finos. Otro método bastante popular para la síntesis de los compuestos tipo pirocloro es el denominado “Coprecipitación química-calcinación” [27] el cual emplea como precursores sales hidratadas. Una vez que las soluciones en agua desionizada se realizan, se agrega hidróxido de amonio y se mantiene un pH = 12.5.

La distribución homogénea se puede lograr por la coprecipitación controlada de los hidróxidos los cuales son descompuestos por calcinación y se producen polvos de tamaños de partícula finos. Como beneficios de la técnica podemos mencionar una buena homogenización de los polvos, además de la obtención de los mismos de alta pureza. Sin embargo resulta ser una técnica costosa y larga.

La caracterización de las propiedades mecánicas en este tipo de compuestos es importante debido su uso potencial para su aplicación como recubrimiento en las alabes de las turbinas de gas avanzadas, ya que se encuentran sometidos a esfuerzos y prolongadas cargas de

calentamiento por lo que es primordial asegurar su vida útil.

Una técnica para la medición de propiedades mecánicas es por mecánica de contacto a escala nanométrica, también conocida como “Nanoindentación”. Esta técnica permite realizar análisis a tamaño manométrico, por lo que resulta ideal utilizarla en estos compuestos complejos en forma de materiales en bulto sinterizados (pastillas). En general, uno de los objetivos de este trabajo es determinar el comportamiento estructural y mecánico de los materiales cristalinos de LZ, LC, así como mezclas de fases de ambos: LZ7C3 y LZ75C25 además de comparar ese comportamiento con la TBC 7YSZ. Con esa comparación se pretende evaluar el efecto de los compuestos de las mezclas de fases pirocloro y fluorita en el resultado final de las propiedades mecánicas y en la tenacidad a la fractura.

## 2 Objetivos

### General:

Síntesis, caracterización y densificación de compuestos cerámicos tipo pirocloro en el sistema  $\text{LaO}_{1.5}\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  para su aplicación como recubrimiento de barreras térmicas.

### Específicos:

- Síntesis y obtención de cerámicos de alta densidad de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZ) y  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  (LC) por medio de la ruta de sinterización reactiva.
- Síntesis, caracterización y obtención de cerámicos de alta densidad de LZ y LC por medio de la ruta convencional modificada por molienda de alta energía, calcinación y sinterización.
- Caracterización estructural, microestructural y calorimétrica de los polvos cerámicos así como de las pastillas de los compuestos puros LZ y LC.
- Síntesis de los compuestos de mezclas de fases de estequiometría:  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$  (LZ7C3) y  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{O}_7$  (LZ75C25) para obtener la caracterización estructural y microestructural.
- Caracterización de propiedades mecánica de los materiales sinterizados.

## 3 Antecedentes

### 3.1 Recubrimientos como barreras térmicas

Recubrimientos de barreras térmicas es un sistema de materiales avanzados aplicados a las superficies metálicas en turbinas de gas operando a elevadas temperaturas. Este recubrimiento tiene la finalidad de aislar térmicamente a las componentes metálicas, esto es, actúa protegiendo a las secciones metálicas de excesivas cargas de calentamiento por tiempos prolongados permitiendo de esta manera que se presente un gradiente de temperatura entre la superaleación y la superficie del recubrimiento, es por esta razón que dichos recubrimientos permiten operar el motor a mayores temperaturas también un decremento en la cantidad de aire de enfriamiento viene implícito, teniendo como resultado una mayor eficiencia en el motor de la turbina de gas avanzada [28].

El sistema de recubrimientos de barreras térmicas consisten de 4 capas, comenzando por el sustrato de metal, un bond coat metálico, un óxido crecido térmicamente y el recubrimiento cerámico, el top coat, en la figura 1 se muestra la anatomía del sistema. El sustrato de la superaleación y el bond coat son metales, mientras que el óxido crecido térmicamente (TGO) así como el top coat son capas cerámicas. El sustrato metálico es una superaleación a alta temperatura de níquel o cobalto, la cual actualmente es un monocristal. La superaleación consiste de otros elementos también (Ni, Co, Al, Y, Cr). El bond coat metálico es una aleación con la composición típica también de  $M\text{CrAlY}$ , (en donde  $M=\text{Ni, Co}$ ) ó  $\text{Ni-Al-Pt}$ . El bond coat crea un enlace entre el recubrimiento cerámico y el sustrato (superaleación). Esta capa también es responsable de la formación del óxido crecido térmicamente, la cual es la tercer capa (TGO), esta última se forma cuando la TBC está sujeta a alta temperatura. El TGO consiste típicamente de una película densa de alfa-alúmina, y bajo estas condiciones ésta capa deberá proteger el sustrato metálico de la oxidación y corrosión térmica debido a que actúa como una barrera de difusión de oxígeno [28-30]. Finalmente el top coat es típicamente una capa gruesa de 7% en peso de zirconia parcialmente estabilizada con itria (7YSZ) depositado normalmente por APS ó EB-PVD.

Cada una de las capas que cubren al sustrato contribuye al funcionamiento integral del sistema TBC. Con esa configuración, el sistema TBC presenta una transición térmica suave regulada por la expansión térmica del sustrato ( $16 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) de la capa de unión (11 –

$13 \times 10^{-6}/K$ ) así como del recubrimiento cerámico TBC ( $5 - 10 \times 10^{-6}/K$ ). Esta transición suave de las expansiones térmicas de las diferentes capas reduce los esfuerzos generados térmicamente durante la operación de los sistemas TBC [28,29].

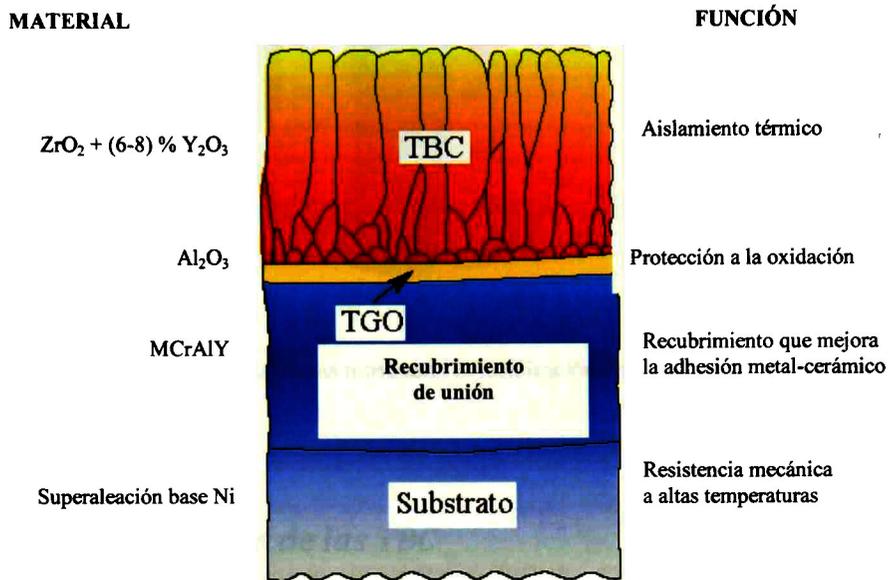


Figura 1. Representación esquemática de un sistema de recubrimientos mostrando los materiales y sus funciones primarias para ser usados como recubrimientos de barreras térmicas, (TBC).

El recubrimiento de barrera térmica base zirconia tiene una excelente resistencia al choque térmico, una baja conductividad térmica, y un coeficiente de expansión térmica relativamente bajo. La capa “bond coat” proporciona una superficie bastante rugosa que permite la adhesión mecánica de la capa exterior, protege al sustrato de una oxidación a alta temperatura o corrosión en caliente gracias al TGO, y también minimiza los efectos de discontinuidad de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento cerámico [29].

En la figura 2, se muestra la localización de la TBC en la alabe de la turbina de gas.

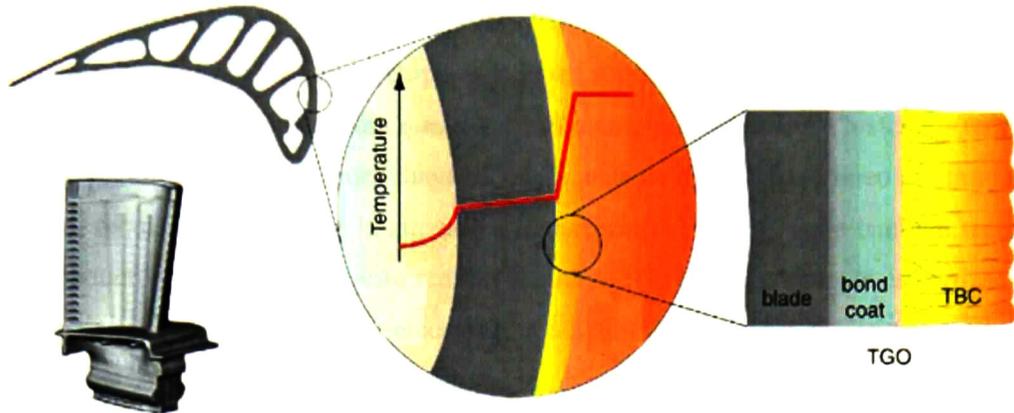


Figura 2. Corte de un alabe de turbina de gas mostrando la localización de la TBC y un perfil hipotético de temperatura a través de las capas.

### 3.2 *Requerimientos de las TBC*

El número de materiales que pueden ser utilizados como TBC es muy limitado. Es por esto, que solo poco materiales han sido encontrados para satisfacer estos requerimientos.

Hay aspectos importantes a considerar para la selección de materiales TBC y son restringidos por algunos requerimientos básicos:

- ✓ Alto punto de fusión
- ✓ No Transformación de fase entre temperatura ambiente y la temperatura de operación.
- ✓ Baja conductividad térmica.
- ✓ Químicamente inerte.
- ✓ Coeficiente de expansión térmica similar a la del sustrato metálico.
- ✓ Buena adherencia al sustrato metálico.
- ✓ Alta resistencia a la sinterización.

### **3.3 Cerámicos base zirconia**

Los materiales utilizados para este tipo de recubrimientos son materiales cerámicos base zirconio debido a las altas temperaturas que deben soportar y porque deben tener la función de aislante térmico. Además, para que el recubrimiento pueda resistir a los ciclos térmicos, es imprescindible que la cerámica tenga un coeficiente de dilatación térmico próximo al del sustrato, requisito que cumple la zirconia a la perfección. El TBC debe también tener una baja conductividad térmica. En este sentido la zirconia ( $ZrO_2$ ) parcialmente estabilizada con itria ( $Y_2O_3$ ): (YSZ) es una buena elección. La adición de un 5-15% de Itria estabiliza a la zirconia en su forma de alta temperatura, impidiendo la transformación de fase en los rangos de temperaturas de operación [29,30].

Las cerámicas base zirconia satisfacen estos requerimientos, con un coeficiente de dilatación de  $11-13 \times 10^{-6} K^{-1}$  y una conductividad térmica de 2.3 W/mK a  $1000^\circ C$ , esta puede ser aún más reducida introduciendo porosidades. La zirconia es la más conocida de las cerámicas por sus características de resistencia a la ruptura a temperatura ambiente o como su resistencia a la corrosión a temperaturas extremas.

### **3.4 Zirconia parcialmente estabilizada con itria (YSZ): 7YSZ**

A la zirconia se le suelen añadir itria ( $Y_2O_3$ ), como estabilizador estructural de la fase tetragonal, con el fin de facilitar el endurecimiento por transformación. Ellos implican una estructura parcialmente cúbica en vez de una completamente tetragonal durante calentamiento, y que se mantiene en forma meta-estable durante el enfriamiento [31].

La fase cúbica se forma a alta temperatura y tiene propiedades mecánicas poco interesantes. Solo la fase tetragonal permite conseguir una cerámica con propiedades mecánicas interesantes, en la figura 3 se presenta el diagrama de fases de la zirconia adicionando itria como óxido estabilizador. Por ello se ha de tener un material con un contenido de fase monoclinica con adiciones del óxido estabilizador lo más pequeñas posible. La zirconia se estabiliza en una fase tetragonal cuando alcanza una temperatura de  $1050^\circ C$ , al enfriarse, la fase tetragonal se transforma en otra fase diferente que se encuentra entre la fase monoclinica y la fase cúbica. Sin embargo, como la deposición de APS y de EBPVD se realiza a altas temperaturas, la mayoría de las capas TBC poseen una estructura tetragonal

prima, la cual, es una fase metaestable, esto es de crucial importancia ya que, la transformación de la zirconia desde una fase tetragonal a una monoclinica inevitablemente produce muchas grietas (expansión volumétrica del 4 al 7%) y por ende, fallas en la zirconia. Al tener una estructura tetragonal prima no transformable, este hecho no ocurre y por lo tanto las capas presentan un tiempo de vida media muy alto bajo los efectos de la fatiga térmica. Esta fase se vuelve estable a largos periodos de tiempo y a altas temperaturas (alrededor de 1400°C) Se cree que esta estabilidad a largo plazo de la fase tetragonal prima es una consecuencia directa de una fuerza de activación pequeña en conjunto con una difusión lenta de la itria en la zirconia [29].

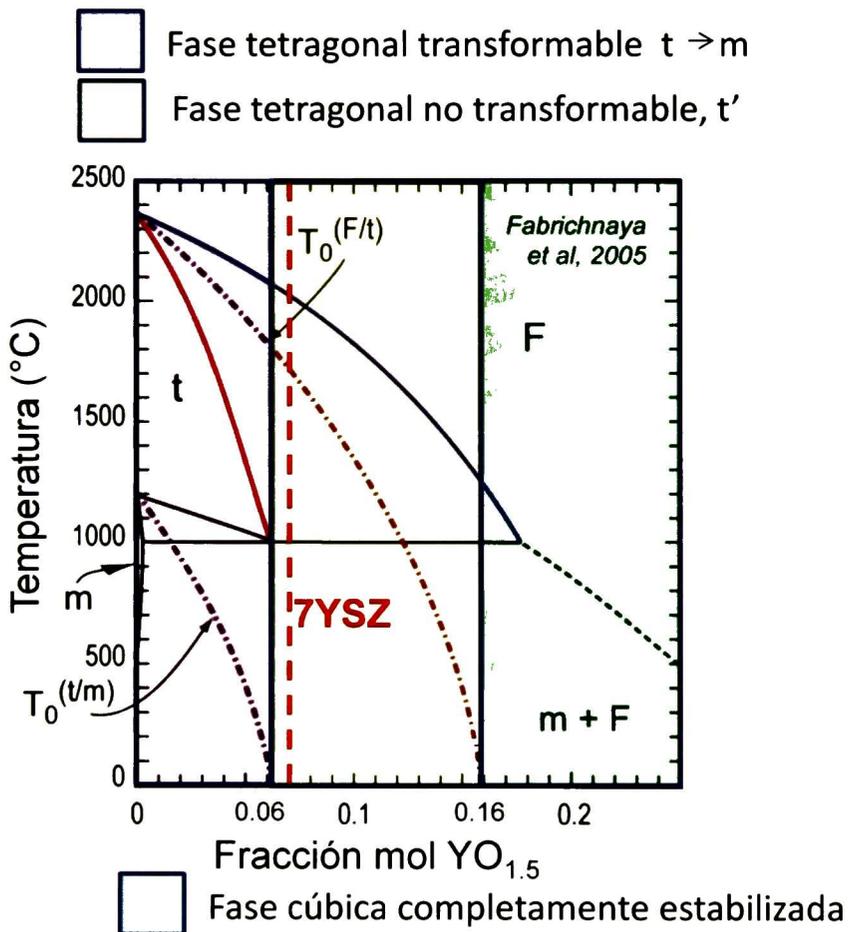


Figura 3. Diagrama de fases del sistema  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$

La composición 7YSZ fue escogida basado en su desempeño después de un número de ciclos térmicos que ocasionaron la falla del material después de un tiempo de exposición prolongado. El cerámica 7% en peso de zirconia parcialmente estabilizada con itria es deseable por tener baja conductividad [31] térmica además de permanecer estable a las temperaturas de operación típicas en su aplicación.

Se encontró experimentalmente que después de un número de ciclos de falla térmica, la cerámica 7YSZ, fase tetragonal no transformable,  $t'$ , era el cerámico más adecuado para su aplicación como recubrimiento de barrera térmica, por tener el valor más elevado de tenacidad a la fractura ( $5.5 \text{ MPa m}^{1/2}$ ) además de baja conductividad térmica y permanecer estable a las temperaturas típicas de operación, en la figura 4 se presentan la tenacidad a la fractura además de la conductividad térmica correspondiente al material 7YSZ .

Se han establecido hipótesis sobre las composiciones que proporcionan una fase tetragonal "no transformable" ( $\text{ZrO}_2-t'$ ) en la zirconia ya que se ha encontrado que esta estructura tienen los valores más elevados de tenacidad a la fractura. El mecanismo propuesto es sobre los fenómenos de ferroelasticidad que es el reforzamiento por redireccionamiento de celdas unitarias tetragonales bajo el campo de esfuerzos. Éste mecanismo de reforzamiento puede operar a alta temperatura cuya efectividad depende de la tetragonalidad ( $c/a$ ) de la estructura del material [27].

El uso de recubrimiento de barreras térmica (TBC), ha permitido que el motor de la turbina de gas opere a altas temperaturas, debido a esto su eficiencia aumenta. Futuros motores requerirán aún mayor eficiencia que los ya existentes y por lo tanto las temperaturas de operación serán aun mayores. El sistema actual, zirconia estabilizada con itria (YSZ) quizás será inapropiado para estas nuevas condiciones de trabajo que se desean alcanzar, es por esto que es muy importante identificar nuevos materiales con baja conductividad térmica para que actúen como recubrimientos de barreras térmicas en la siguiente generación de motores de turbina de gas [36].

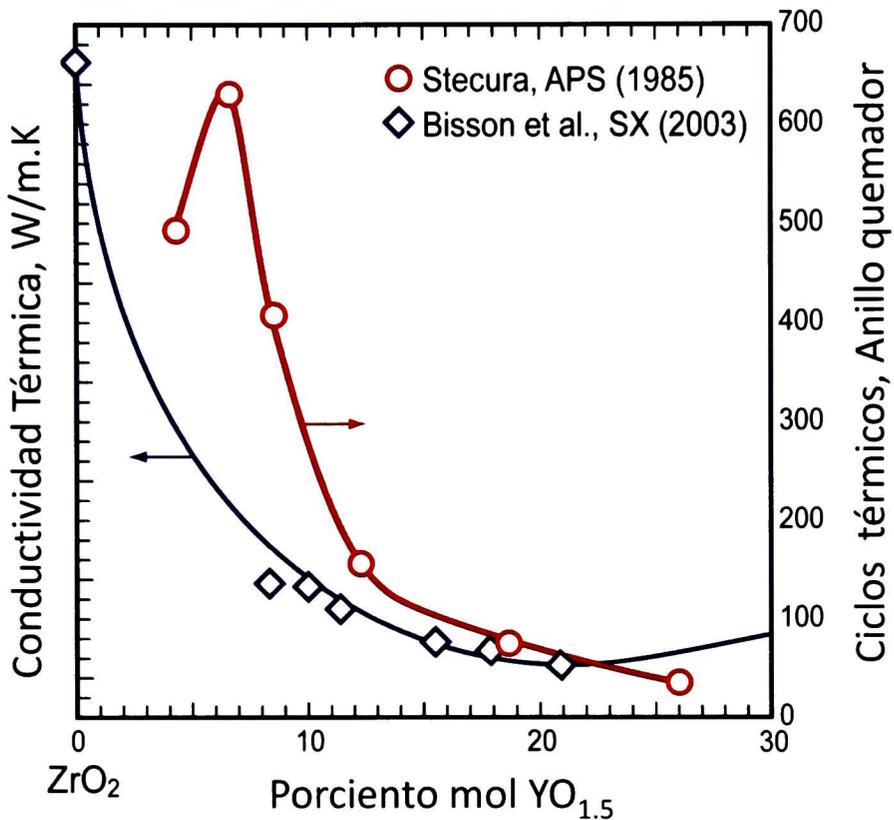


Figura 4. Resultados de las mediciones de conductividad térmica y tenacidad a la fractura, especificadas las primeras por la curva azul, y las segundas por la línea roja, mostrando la superioridad de la composición del material 7YSZ.

Durante la década pasada, se realizó mucho esfuerzo para encontrar nuevos materiales que pudieran ser utilizados como cerámicos TBC en turbinas de gas avanzadas, esto es debido a que el material tradicional que es utilizado como TBC ha alcanzado límites de su capacidad en la temperatura, por lo cual es indispensable y necesario la investigación y búsqueda de nuevos recubrimientos cerámicos que sirvan como aislantes térmicos, que presentes una mayor capacidad para soportar elevadas temperaturas.

Con recubrimientos binarios y ternarios base zirconia se obtienen propiedades multifuncionales muy interesantes de mezclas de óxidos tales como  $ZrO_2$ -  $La_2O_3$  y  $ZrO_2$ -  $Gd_2O_3$  [28] porque se forman compuestos complejos con estructura tipo pirocloro, que

presentan propiedades singulares de conductividad térmica y iónica, respectivamente. Los pirocloros poseen una fórmula general  $A_2B_2O_7$ , en donde A es un catión trivalente y B un catión tetravalente.

### ***3.5 Nuevos materiales para barreras térmicas: zirconato y cerato de lantano***

En los últimos años, se han intensificado las investigaciones de nuevos materiales que sean candidatos prometedores para su aplicación en TBC [30]. Los nuevos materiales deben poseer estabilidad en las fases, alto punto de fusión y baja conductividad térmica. Los factores tales como las diferencias en masa atómica, radios de los átomos de la matriz y los elementos sustitucionales, número de defectos y complejidad de la estructura cristalina tienen influencia tanto en la conductividad térmica como en las propiedades mecánicas de estos materiales [33]. Se ha encontrado particular interés en compuestos cerámicos con estructura tipo pirocloro debido a su estabilidad de fase, alto punto de fusión y bajo coeficiente de conductividad térmica. Un material investigado con relativa frecuencia es el zirconato de lantano ( $La_2Zr_2O_7$ ) [36]. El estado del arte en estos materiales es que hasta ahora no se ha encontrado un material que sea mejor que el 7YSZ en todos los aspectos. Algunos de los materiales estudiados presentan mayor estabilidad a alta temperatura por su menor conductividad térmica, pero presentan también menor coeficiente de expansión térmica y menor tenacidad a la fractura que frecuentemente conduce a propiedades mecánicas desfavorables. En su conjunto, la mayoría de los “nuevos” materiales fallan mucho antes que el 7YSZ bajo ensayos térmicos cíclicos. Por lo tanto, se presentan muchas oportunidades de “desarrollo” de los nuevos candidatos de barreras térmicas con estructura pirocloro y fluorita.

## **3.6 Estructura cristalina de los compuestos tipo pirocloro y fluorita.**

### **3.6.1 Óxidos con estructura de fluorita**

Una alternativa interesante para el estudio de nuevos materiales para TBC's son los materiales con estructura de fluorita. Los candidatos mejores candidatos son  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $HfO_2$ , y  $ThO_2$ . Sin embargo, investigaciones recientes, han mostrado que el dopaje de la zirconia con ceria y hafnia tiene como resultado una significativa disminución en las propiedades térmicas tales como la conductividad térmica.

El dopaje más destacado que se ha hecho es la zirconia estabilizada con Itria (YSZ) con una mezcla de un ion trivalente más grande que  $Y^{3+}$ , mientras se sigue conservando la estructura metaestable de la zirconia.

Esta importante contribución de la disminución de la conductividad térmica en materiales porosos es desconocida y los resultados indican que estos materiales deben ser estudiados para mejor entendimiento en la investigación [35].

### **3.6.2 Óxidos pirocloros**

Desde que las fluoritas no ofrecen otros materiales candidatos viables con aplicación en TBC's, se han encontrado nuevo candidatos, por lo que, la dirección de estudio ha cambiado ahora dentro de los compuestos tipo pirocloro ( $A_2B_2O_7$ ) en donde A es un catión trivalente ( $3+$ ) y B es un catión tetravalente ( $4+$ ). Este cambio de dirección es debido a que las estructuras tipo pirocloro tienen aun más baja conductividad térmica que la zirconia estabilizada con itria (YSZ). Esta clase de materiales es de fundamental interés debido a la estrecha relación entre la estructura de la fluorita y la estructura tipo pirocloro. La celda unitaria del pirocloro es visualizada como ocho celdas unitarias de la fluorita, cada una de las cuales contiene en promedio una vacancia de oxígeno. La siguiente figura muestra la cercana relación entre las estructuras de la fluorita y la del pirocloro [35].

El pirocloro es también muy atractivo debido a la gran estabilidad térmica que posee a las temperaturas de operación de las turbinas de gas, y aun por encima de las mismas. Estructuras tipo pirocloro pueden ser formadas con un número muy amplio de cationes.

Las conductividades térmica de este tipos de compuestos están en el rango de 1.1 W/mK a 1.7 W/mK en temperaturas entre 700°C y 1200°C, esta información ha sido reportada para zirconatos de Gd, Eu, Sm, Nd y La. Los estudios confirman que los zirconatos son de hecho, los pirocloros con menor conductividad térmica.

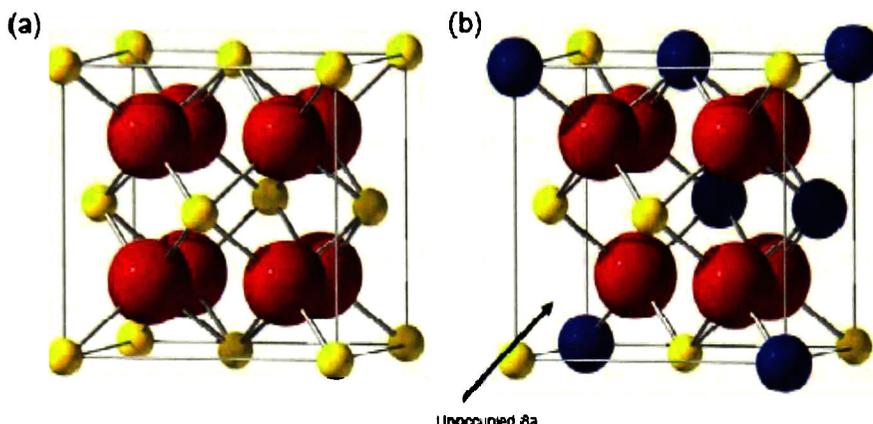


Figura 5 . a) celda unitaria de la fase cúbica de la zirconia a alta temperatura, la cual posee una estructura de fluorita, con iones de O mostrados en color rojos y iones más pequeños de Zr mostrados de color amarillo. b) Un octavo de la celda unitaria de la estructura pirocloro  $A_2B_2O_7$ , con iones de oxígeno en rojo, los iones  $B^{4+}$  en Amarillo y los iones  $A^{3+}$  en azul [31].

El dopaje de pirocloros en sitios A y B, ha sido propuesto para reducir aún más su conductividad térmica y también modificar su coeficiente de expansión térmica [31].

### 3.7 **Compuestos de mezclas de fases: $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$ y $La_2(Zr_{0.75}Ce_{0.25})_2O_7$**

Zirconato de lantano, LZ ( $La_2Zr_2O_7$ : pirocloro) y cerato de lantano, LC ( $La_2Ce_2O_7$ : fluorita) tienen distintas estructuras cristalinas. Realizando mezclas de los compuestos mencionados anteriormente con la estequiometría adecuada se obtienen las series de  $La_2(Zr_{1-x}Ce_x)_2O_7$ . El óxido de lantano-zirconio-cerio con la siguiente estequiometría:  $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$  (LZ7C3) es una mezcla de dos fases: pirocloro y fluorita. La principal fase presente en LZ7C3 es pirocloro, es decir LZ, con una pequeña solubilidad de fluorita, esto es, LC y por lo tanto este compuesto óxido tiene predominantemente la estructura tipo pirocloro. Otra

fase en la cual la composición del cerio es más alta que la del zirconio, conforma una solución sólida de LC y LZ con una estructura de fluorita predominantemente, esto ocurre en el caso de  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.3}\text{Ce}_{0.7})_2\text{O}_7$  (LZ3C7) el cual es un compuesto complejo con una estructura principalmente de fluorita y solo una pequeña traza de pirocloro [37].

Fue reportado en el 2008 que el óxido LZ7C3 tiene la máxima resistencia a la sinterización además de tener baja conductividad térmica, por razones como éstas es un material muy atractivo para su aplicación como recubrimiento de barra térmica. Es deseable conocer las propiedades mecánicas de LZ7C3 y compuestos cercanos a esta composición para tratar de entender su comportamiento, ya que se cree que hay un área de gran importancia y relevancia alrededor de esta composición [36].

LZ7C3 es un nuevo óxido, con alta resistencia a la sinterización debido a que su estructura tiene carácter multi-fase.

La molienda de alta energía abre la posibilidad de obtener todos estos materiales con tamaños de partícula de varias decenas de nanómetros, e incluso la síntesis de estos compuestos asistida térmicamente por la molienda de alta energía.

### ***3.8 Molienda de alta energía***

El aleado mecánico es un proceso que involucra la repetida deformación, fractura y soldadura continua de partículas al estar sujetas a una molienda constante, además de que por esta técnica se obtienen aleaciones en el estado sólido [23]. El aleado mecánico es una técnica novedosa con lo cual se obtienen materiales avanzados con propiedades inusuales, debido al enfriamiento micro estructural a que son llevados los polvos de elementos metálicos, no metálicos o compuestos, en la cual ocurre una combinación atómica hasta obtener una aleación verdadera de los compuestos.

El proceso de aleado mecánico fue desarrollado en los años 60's buscando producir una dispersión de óxidos en superaleaciones base hierro y níquel con el fin de aumentar su resistencia mecánica a altas temperaturas. Se han obtenido aleaciones de base aluminio, titanio, silicio, molibdeno, níquel entre otros; incluyendo los inter metálicos del sistema Ni – Al, así como en sistemas binarios Al-Zr, Fe-Al o en sistemas ternarios Al-Ti-Co.

El aleado mecánico es un método para fabricar aleaciones con un tamaño de grano nanométrico. La fabricación de las aleaciones por aleado mecánico tiene ventajas importantes sobre otros métodos o procesos como son:

- \* La molienda permite obtener una aleación a niveles atómicos, debido al fenómeno de difusión.
- \* Se obtienen aleaciones con una baja contaminación de oxígeno y de hierro.
- \* Se obtiene un producto con tamaño de grano nanométrico que beneficia al proceso de sinterización.
- \* Se forman por energía mecánica, por lo tanto su mezcla no tiene problemas de diferencia en densidad o temperaturas de fusión, tal como sucede en la fusión.
- \* No se presentan segregaciones microscópicas de elementos o fases.

El aleado mecánico es la formación de aleaciones mediante el uso de una fuerza externa, es decir la combinación a nivel atómico de dos o más metales sólidos, se realiza por la acción de una fuerza comprensiva; a diferencia del aleado convencional que se realiza mediante la mezcla de los metales fundido en un crisol.

En la práctica, el aleado mecánico se consigue mezclando polvos muy finos de diferentes metales. La mezcla es introducida en un molino de alta energía, donde las partículas de polvo se comprimen unas con otras, hasta que prácticamente se sueldan, obteniendo una combinación a escala atómica. El polvo aleado mecánicamente, puede entonces ser moldeado y tratado térmicamente para producir piezas útiles, o bien, puede ser usado como recubrimiento, catalizador o conductor.

Cabe destacar que este proceso requiere de equipos e instalaciones de menor costo que una fundición y como no es necesaria la utilización de altas temperaturas, es más seguro y menos contaminante, aunque esté limitado a producción de bajos volúmenes.

Los materiales cristalinos tienen muchos cristalitos orientados de diferente manera entre sí, es decir, están todos unidos pero con diferentes orientaciones, a esos les llamamos materiales policristalinos y el tamaño de estos cristalitos influye notablemente en sus propiedades, lo cual puede ser muy variado. Por ejemplo, es típico en los metales que mientras más finos son estos cristalitos el material es más resistente mecánicamente, e inclusive puede ser más dúctil. En los materiales cerámicos, se puede dar el caso de que con un tamaño suficientemente fino, se pueda producir un cerámico transparente. Si aumente el

tamaño del cristal, el cerámico normalmente adquiere un color crema, que es lo típico que vemos; así, el tamaño de cristal influye en las propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas [22].

Desde hace unos diez años se empezó a experimentar con la producción de materiales con cristales cada vez más finos y finalmente se llegó al régimen de los nanómetros, o sea, una mil millonésima de metro, dando origen a los materiales nanocristalinos; cuando el tamaño del cristal es menor de unos cien nanómetros, normalmente se le acepta como un material nanocristalino. Al empezar a producir y caracterizar sus propiedades, se descubrieron cosas interesantes, en metales, la resistencia aumenta. Así, en algunos cerámicos frágiles, el material se podía deformar plásticamente cuando estaba en estado nanocristalino. Han sido muchos los cambios que se han notado al llevar el tamaño de cristal a la región de tamaños nanométricos."

El trabajo por aleado mecánico puede dar como resultado la producción de materiales con microestructura nanocristalina. Con esto se abre la oportunidad de estudio de las propiedades de estos nuevos materiales [23]. Pero persiste un problema técnico y científico, porque los materiales nanométricos se producen usando aleado mecánico, obteniéndoles en forma de polvos, a los cuales no hay muchos usos que se puedan dar. Para producir piezas, se tienen que compactar y los métodos normales para compactar polvo involucran aplicación de presión y temperatura, y prácticamente cualquier cristalito que se calienta tiende a crecer a expensas de otros, es decir, desaparecen los pequeños y se funden con los grandes; entonces el calentamiento destruye la estructura fina de los cristales. Sin embargo, se tiene ya la experiencia de que si se realiza de forma controlada, se puede mantener la estructura nanocristalina en el material. De esta forma, en los últimos años se ha trabajado en producir materiales nanométricos de muchos tipos.

### ***3.9 Método de coprecipitación-calcinación***

El Método de coprecipitación-calcinación es una de las técnicas más utilizadas en la actualidad para la síntesis de materiales cerámicos por aportar ventajas como proveer buena homogenización de los polvos, se obtiene un material con alto grado de pureza, el tamaño de partícula de los polvos es bastante fino.

El método consiste en elaborar soluciones (sales, frecuentemente nitratos) con agua de ionizada para la obtención de los polvos cerámicos. Estas soluciones son mezcladas en las proporciones adecuadas, para obtener la solución deseada y así, agitar por 30 minutos. La solución preparada es añadida lentamente a una solución de hidróxido de amonio, y un pH=10.5 es mantenido en la misma, posteriormente se agita la solución para obtener un gel, el cual contiene los precipitados, los cuales son filtrados y lavados con agua destilada. Los precipitados lavados se secan a 120°C por 12 horas, y los polvos se trituran en un mortero de mano para homogeneizarlos y tener un tamaño de partícula lo más fino posible, posteriormente son sometidos a tratamiento térmico a 950°C por 3 horas para remover cualquier residuo orgánico. A continuación, se presenta el diagrama de bloques para la técnica de coprecipitación-calcinación [25].

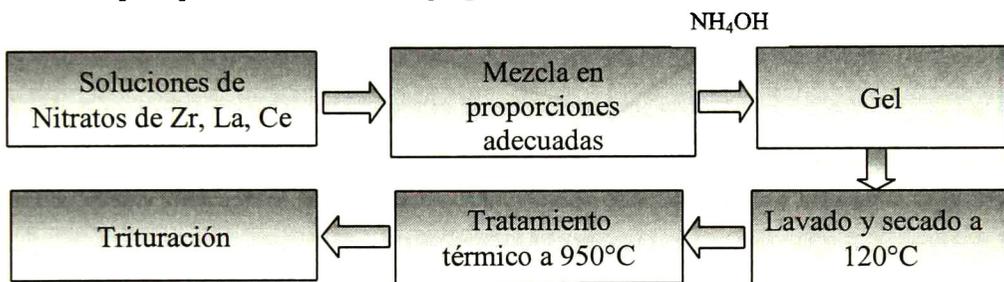


Figura 6. Técnica de coprecipitación- calcinación para la síntesis de compuestos complejos.

### 3.10 Determinación de propiedades mecánicas en cerámicos

El ensayo de indentación es un método simple que consiste esencialmente del contacto entre el material del que interesa medir sus propiedades mecánicas, tales como la dureza o el módulo de elasticidad, con otro material del cual dichas propiedades son conocidas.

La técnica tiene sus orígenes en la escala de Dureza Mohs de 1822 en la que materiales pueden rayar a otro para asignar su dureza, en la cual el diamante es asignado con el valor máximo en la escala (10) [39].

Esta técnica fue implementada por Brinell hacia los años 1900. Los trabajos de Tabor D. 1952 y 1986 muestran de manera clara todo el estado del arte de esta técnica aplicada al estudio de la dureza de los materiales metálicos [40].

El ensayo de indentación, consiste en presionar un indentador sobre la superficie dejando una impresión sobre el material como se muestra en la figura 7. Dependiendo de la carga máxima aplicada y de la geometría de la huella dejada se puede obtener el valor de la

dureza que no es más que la presión de contacto durante la carga máxima, esto equivale a definirla como la resistencia de un material a ser deformado permanentemente.

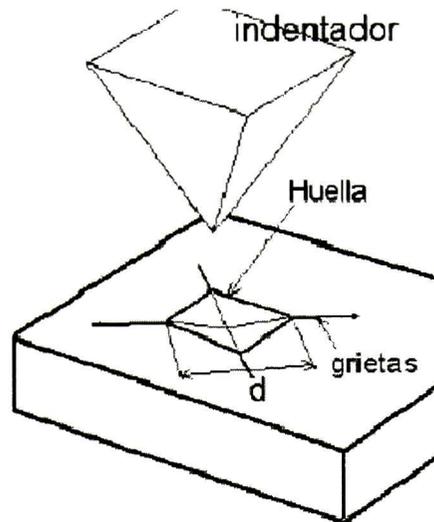


Figura 7. Huella en forma piramidal producida al aplicar una carga sobre un material frágil a través de un indenteador Vickers. Se muestran grietas radiales en los vértices de la indentación y la longitud de la diagonal “d”

Algunos equipos para la medida de esta propiedad permiten registrar la carga y los desplazamientos durante la aplicación de la carga y la descarga, lo que permite obtener otras propiedades mecánicas. El ensayo así realizado es conocido como *ensayo de dureza instrumentado o nanoindentación*. Las cargas utilizadas oscilan entre  $1\mu\text{N}$  y  $300\text{mN}$  (30gr). La resolución de estos equipos es de unos  $0.2\mu\text{N}$  en la carga y  $2\text{nm}$  en los desplazamientos [33].

Los ensayos de dureza instrumentada fueron desarrollados para evitar medir el área de contacto dado que a los valores de carga empleados la medida de las diagonales es una tarea difícil. Los primeros trabajos se realizaron de manera sistemática hacia finales de los años 70 [38] y durante inicios de la década de los ochenta [36].

Brevemente, en los ensayos de indentación instrumentada, el área de contacto es inferida a partir de los datos de carga y desplazamiento y de la geometría del indenteador empleado. La curva contra desplazamiento (P-h) obtenida, permite calcular la dureza, el modulo de Young, entre otras propiedades. En la Figura 8 se muestra una curva P-h típica de un

ensayo de nanoindentación así como los parámetros más importantes para la obtención del área de contacto a carga máxima (Figura 8 (a) y (b)) y la medición de la dureza y el modulo de elasticidad [42].

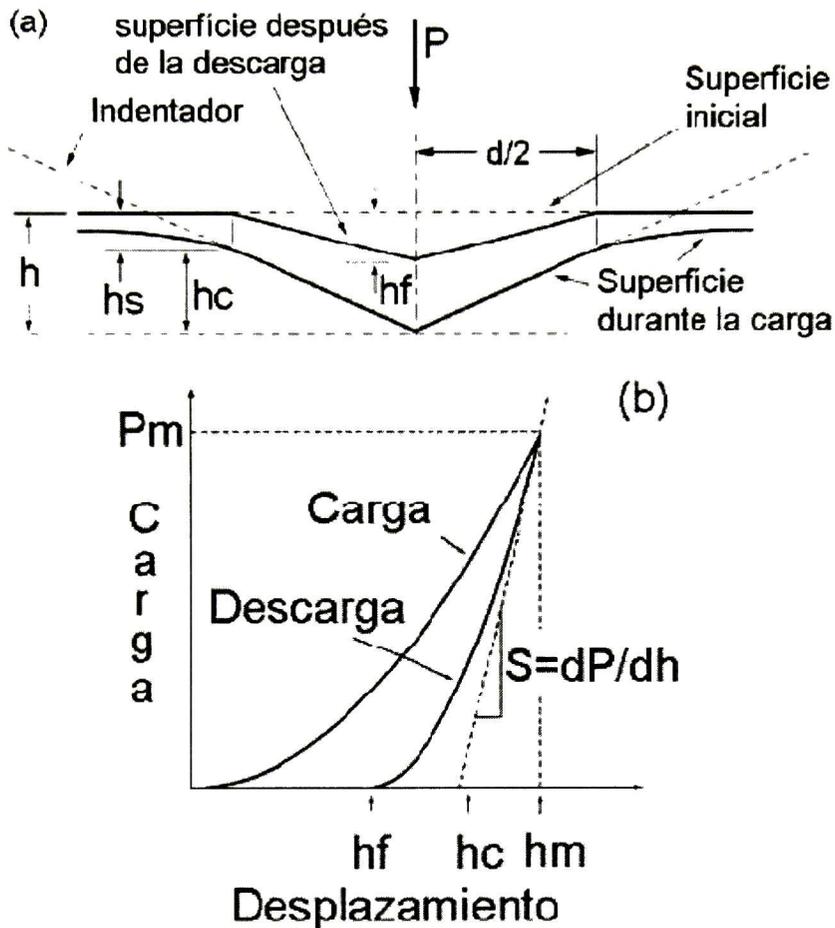


Figura 8. (a) Perfil de una huella producida por un indentador Vickers (durante y después de la aplicación de la carga) (b) Curva de carga desplazamiento producida durante el contacto,  $P_m$ : corresponde a la carga máxima,  $h_m$ : a la penetración máxima,  $h_r$ : a la profundidad final de la huella o profundidad residual,  $S$ : es la tangente a la curva de descarga (rigidez),  $h_c$ : a la profundidad de contacto lograda durante la aplicación de la carga máxima,  $h_s$ : es la altura por encima de la de contacto con respecto a la superficie de la muestra.

### 3.11 Estadística Weibull

La prevención de pérdidas o seguridad industrial aplicada con rigor científico está basada, en gran parte, en la aplicación de los métodos probabilísticos a los problemas de fallos en los industriales. Todo ello se ha llevado a cabo a través de una disciplina denominada ingeniería de fiabilidad, para la cual se disponen de las adecuadas técnicas de predicción, que han sido fundamentales para el aseguramiento de la calidad de productos y procesos.

La distribución de Weibull complementa a la distribución exponencial y a la normal, que son casos particulares de aquella, como veremos [39]. A causa de su mayor complejidad sólo se usa cuando se sabe de antemano que una de ellas es la que mejor describe la distribución de fallos o cuando se han producido muchos fallos (al menos 10) y los tiempos correspondientes no se ajustan a una distribución más simple. En general es de gran aplicación en el campo de la mecánica.

Aunque existen dos tipos de soluciones analíticas de la distribución de Weibull (método de los momentos y método de máxima verosimilitud), ninguno de los dos se suele aplicar por su complejidad. En su lugar se utiliza la resolución gráfica a base de determinar un parámetro de origen ( $\sigma_0$ ). El procedimiento gráfico, aunque exige varios pasos y una o dos iteraciones, es relativamente directo y requiere, a lo sumo, álgebra sencilla.

El procedimiento Weibull gráfico considera la distribución de esfuerzos y de defectos en el material. Está basado en la teoría del enlace más débil, el cual considera que para un volumen determinado del cerámico sujeto a esfuerzos uniformes, la pieza fallará bajo la influencia del defecto más grande. El método entonces agrupa resultados experimentales de falla en términos de probabilidad de falla ( $F$ ) vs. esfuerzo aplicado ( $\sigma$ ), en donde  $F$  es una función del esfuerzo y del volumen ( $V$ ) o área ( $S$ ) bajo esfuerzos [40].

$$F = f(\sigma, V, S) \quad (1)$$

Ecuación de Weibull

$$f(\sigma) = \left( \frac{\sigma - \sigma_\mu}{\sigma_0} \right)^m \quad (2)$$

Donde:

$\sigma_\mu$  = esfuerzo bajo el cual la probabilidad de falla es cero “umbral”

$\sigma_o$  = esfuerzo característico, al cual la probabilidad de falla es 0.632

m= módulo de Weibull, el cual describe la distribución de tamaños de defectos (dispersión de datos).

Obteniendo la probabilidad de falla integrando en función del volumen como:

$$F = 1 - \exp \left[ - \int_V \left( \frac{\sigma - \sigma_\mu}{\sigma_o} \right)^m dV \right] \quad (3)$$

Y considerando F como sigue:

$$F = \frac{n-0.5}{N} \quad (4)$$

Se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln \frac{1}{1-F} = \left[ \int_V \left( \frac{\sigma}{\sigma_o} \right)^m dV \right] = L_F V \left( \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_o} \right)^m = \left( \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_o^*} \right)^m \quad (5)$$

Si se afecta la expresión anterior nuevamente con el logaritmo natural se obtiene la expresión siguiente, que es la que se utiliza para el análisis de datos por que tiene la forma de la ecuación de una recta, cuyos parámetros de ajuste corresponden a los dos parámetros Weibull que se utilizan para fines de comparación.

$$\ln \ln \left( \frac{1}{1-F} \right) = m \ln \sigma_{\max} - m \ln \sigma_o^* \quad (6)$$

A partir de esta expresión es que está basado el método gráfico:

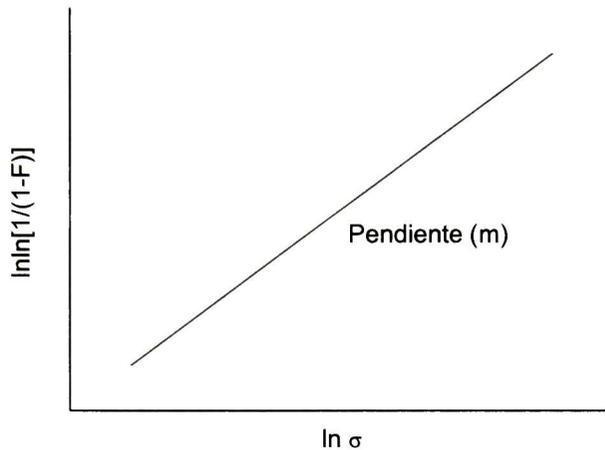


Figura 9. Gráfico Weibull en el eje de ordenadas se tiene:  $\ln \ln[1/(1-F)]$  (Doble logaritmo neperiano) y en el eje de las abscisas tenemos:  $\ln \sigma$  así como el factor de forma que es la pendiente (m).

Entonces, los parámetros Weibull que por analogía con el método de la distribución normal se consideran como a) “promedio” (63.2%) que se obtiene de la proyección al eje de las abscisas del cruce de la recta Weibull cuando cruza por el valor  $y=0$  y b) “desviación estándar” que corresponde a la pendiente Weibull y cuyo valor debe ser mayor a 10 para considerarse adecuado para fines de diseño para la aplicación del componente cerámico cuando este esté al estado de esfuerzos que ocasionaron los valores determinados experimentalmente.

La distribución de Weibull nos permite estudiar cuál es la distribución de fallos de un componente clave de seguridad que pretendemos controlar y que a través de nuestro registro de fallos observamos que éstos varían a lo largo del tiempo y dentro de lo que se considera tiempo normal de uso. El método no determina cuáles son las variables que influyen en la tasa de fallos, tarea que quedará en manos del analista, pero al menos la distribución de Weibull facilitará la identificación de aquellos y su consideración, aparte de disponer de una herramienta de predicción de comportamientos [44].

### ***3.12 Sistemas cerámicos de interés***

Ya que este trabajo está dirigido a estudiar el potencial del zirconato de lantano para su aplicación como TBC, debido a sus excelentes propiedades térmicas que tienen los

pirocloros desde el punto de vista de aplicación como barrera térmica, tales como alta resistencia a la sinterización, buena resistencia a la penetración de CMAS, baja conductividad térmica, además de tener buena estabilidad de fase en el rango de interés, sin embargo, también es bien sabido que su tenacidad a la fractura es inadecuada y compromete la durabilidad de la TBC. Este trabajo de investigación es importante para identificar materiales que estén dirigidos a aumentar la tenacidad a la fractura intrínseca del zirconato de lantano mientras mantienen sus otros atributos deseables.

Debido a que los pirocloros son estructuras cúbicas, estos compuestos no poseen un significativo mecanismo para la tenacidad a la fractura. Contribuciones a la disminución a la energía de la propagación de grietas quizás resulte con la introducción de una segunda fase a la del pirocloro, esto si la segunda fase presenta ferroeasticidad ó provee a la estructura del pirocloro una morfología singular capaz de incrementar la tenacidad a la fractura del dicho compuestos. Sin embargo se debe identificar sistemas en los cuales halla suficiente estabilidad de ambas fases implicando siempre la fase pirocloro. A continuación en la siguiente figura se muestra el diagrama de interés del sistema  $ZrO_2-CeO_2-LaO_{1.5}$  [42].

El sistema  $ZrO_2-CeO_2-LaO_{1.5}$  ha sido reportado por ofrecer aumento en la resistencia a la sinterización y además baja conductividad térmica. En el área de equilibrio de la fase pirocloro y la de la fluorita, a lo largo de 50% $LaO_{1.5}$  y con una razón de Zr:Ce de 7/3 por su estequiometria. Tal composición es marcada en el diagrama de la figura 10 y consiste básicamente en una dispersión de fluorita como una segunda fase en una matriz de  $La_2Zr_2O_7$ . De esta manera se eligió otra composición cercana a LZ7C3, la cual es LZ75C25, también marcada en el diagrama ternario, para un mejor entendimiento a lo largo del área de equilibrio pirocloro-fluorita a 1400°C. Las composiciones mencionadas con anterioridad están por debajo de la  $T_0$  (t/m) ya que el diagrama de fase calculado sugiere que por debajo de esta línea, la porción del campo tetragonal es no transformable, entonces en principio, las composiciones escogidas por debajo de la  $T_0$  (t/m) dentro del equilibrio con el zirconato de lantano (LZ: pirocloro) ofrecerán incrementos en la tenacidad a la fractura.

# LaO<sub>1.5</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>

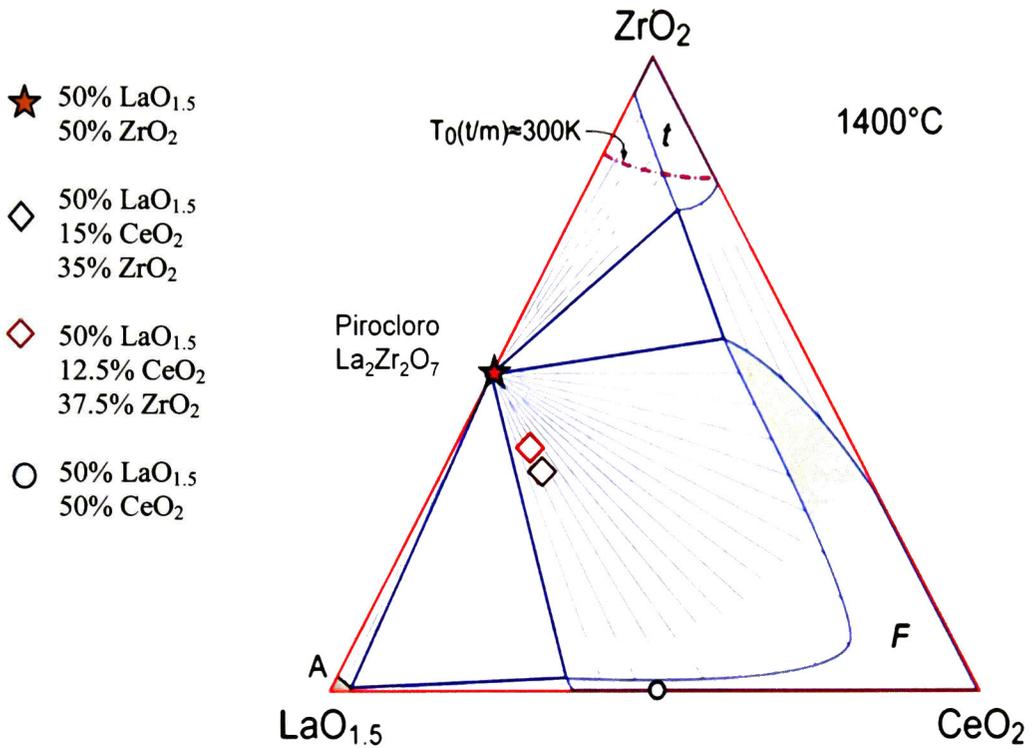


Figura 10. En el diagrama de fase ternario, ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-LaO<sub>1.5</sub>

En el diagrama se indican las composiciones en por ciento mol correspondientes al compuesto LZ7C3 y LZ75C25 así como de los compuestos de fases separadas LZ y LC.

## 4 Desarrollo experimental

A continuación se describirán los procedimientos utilizados para la síntesis de los materiales de zirconato de lantano, cerato de lantano y los compuestos de mezclas de fases, así como su tratamiento hasta la obtención de polvos cerámicos, el tratamiento térmico de estos polvos, el procesamiento para la obtención de pastillas sinterizadas de estos materiales y por último la caracterización de los mismos.

### 4.1 Materiales e identificación de muestras

Uno de los propósitos principales de este trabajo es la preparación de muestras cerámicas de alta densidad de acuerdo a la estequiometría tipo  $A_2B_2O_7$  ( $A=La^{3+}$ ,  $B=Zr^{4+}$ ,  $Ce^{4+}$ ). Las reacciones estequiométricas de formación de la fase final a partir de precursores óxidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 1. Reacciones estequiométricas para la formación del compuesto tipo pirocloro, la solución sólida de fluorita y los compuestos de mezclas de fases.

$La_2O_3 + ZrO_2 \rightarrow La_2Zr_2O_7$ (LZ)	A1
$La_2O_3 + CeO_2 \rightarrow La_2Ce_2O_7$ (LC)	A2
$La_2O_3 + 0.7ZrO_2 + 0.3CeO_2 \rightarrow La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$ (LZ7C7)	A3
$La_2O_3 + 0.75ZrO_2 + 0.25CeO_2 \rightarrow La_2(Zr_{0.75}Ce_{0.25})_2O_7$ (LZ75C25)	A4

Para la obtención de los compuestos de  $La_2Zr_2O_7$  (LZ) y  $La_2Ce_2O_7$  (LC) Las rutas de síntesis que se proponen en el marco de actividades de este trabajo se enlistan a continuación:

- Ruta de sinterización reactiva de mezcla de polvos por molienda de alta energía (reacción en estado sólido).
- Reacción en estado sólido: Modificación de la ruta convencional por molienda de alta energía.
- Ruta química: coprecipitación-calcinación.

Para todas las rutas de síntesis se utilizaron polvos comerciales marca Alfa-Aesar de  $La_2O_3$  (99.999% de pureza),  $ZrO_2$  (99.99 % de pureza), y  $CeO_2$  (99.95% de pureza). En las rutas

de reacción en estado sólido por molienda asistida térmicamente se utilizó un molino marca glens mills de frecuencia variable, bolas de zirconia de 10 mm de diámetro y recipientes de nylamid (viales). Para el conformado de polvos en forma de pastillas se utilizó un dado o troquel de acero templado de 10 mm de diámetro, balanza de alta precisión y una prensa hidráulica.

En las siguientes secciones se describen a detalle los procedimientos de síntesis utilizados.

## **4.2 Ruta convencional modificada por molienda de alta energía**

Esta es la ruta convencional para la preparación de muestras cerámicas que consiste en la molienda de mezclas estequiométricas de polvos, calcinación, nuevamente molienda de polvos calcinados y posteriormente conformado y sinterización.

### **4.2.1 Molienda: disminución de tamaño de partícula y homogenización**

Los polvos precursores de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  se pesaron con la estequiometría deseada que corresponde a 2.8469 gramos de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y 2.1531 gramos de  $\text{ZrO}_2$  para la síntesis de zirconato de lantano y 2.4313 gramos de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y 2.5686 gramos de  $\text{CeO}_2$  para la síntesis de cerato de lantano. Las mezclas de polvos se introducen junto con las bolas de molienda de zirconia al vial de nylamid con una razón en peso bolas: polvo de 1:10. El vial se tapa y se coloca. La molienda se lleva a cabo en el molino Glens Mills a 25 Hz y se realiza con el fin de homogeneizar los dos óxidos precursores. Los tiempos de molienda fueron de 90, 320 y 600 minutos respectivamente para cada material (LZ y LC). Posteriormente se caracteriza la mezcla de polvos molidos por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar las temperaturas de formación de los compuestos LZ y LC. En la figura 15 se muestra el diagrama de bloques indicando el proceso de obtención de los cerámicos de alta densidad. Para la preparación de las mezclas de acuerdo con las reacciones A3 y A4 se aplicó el método de la regla de las mezclas, en donde, utilizando la relación correspondiente a dicha regla, se aplicaron los parámetros óptimas de síntesis de LZ y LC, cada uno en su fases aislada. Los parámetros a considerar fueron: tiempo de sinterización, temperatura de sinterización, tiempo de molienda, además conociendo la composición de los compuestos de mezclas de fases (LZ7C3 y LZ75C25) fue relativamente sencillo conocer las condiciones óptimas para la obtención de dichos compósitos.

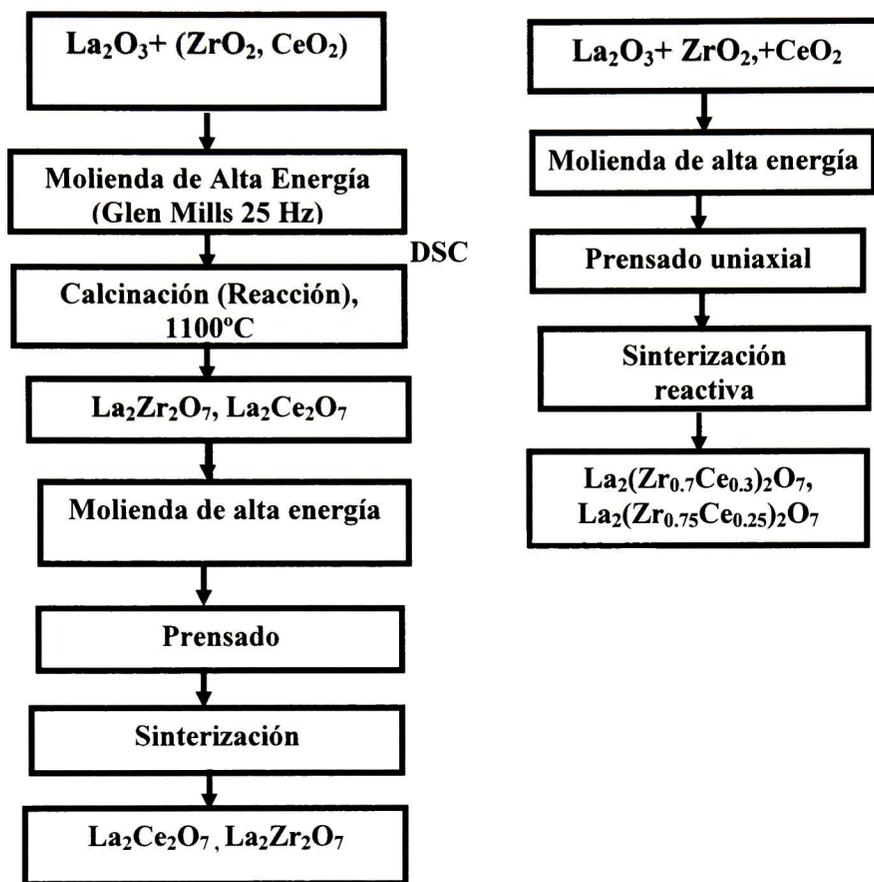
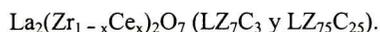


Figura 11. Diagrama de bloques del proceso de fabricación por la ruta convencional modificada por molienda de alta energía de cerámicos de compuestos puros LZ y LC así como las mezclas de las series



#### 4.2.2 Tratamiento térmico: calcinación/reacción

Para el tratamiento térmico de calcinación se utilizó un horno marca Thermolyne 46100 de alta temperatura, placas de zirconia y tubos de alúmina para la obtención del zirconato de lantano. La pastilla en verde se colocó sobre las placas de protección dentro del horno de alta temperatura. Adicionalmente se utilizó un tubo de alúmina para confinar el tipo de atmósfera en la que se lleva a cabo el tratamiento térmico para disminuir las condiciones de contaminación. El mismo procedimiento se siguió para la obtención del cerámico de cerato de lantano, solo que ahora se utilizan placas de ceria. Los polvos de cada composición se

analizan por medio de difracción de rayos-X (DRX) para confirmar la obtención de las fases planteadas en la sección 4.1.

#### **4.2.3 Molienda: homogeneización y disminución de tamaño de partícula**

Un segundo proceso de molienda en esta etapa se lleva a cabo simplemente para homogeneizar y disminuir el tamaño de partícula de los polvos calcinados. Sin embargo, se probaron diferentes combinaciones de tiempo de molienda para evaluar el efecto del tamaño de partícula sobre las condiciones térmicas de síntesis de los compuestos deseados. Para ello, se realizaron moliendas de los polvos a 90, 320 y 600 minutos.

#### **4.2.4 Conformado final de la pastilla en verde**

Para el conformado de muestras en verde se utilizó un dado de acero templado de 10 mm de diámetro, una balanza de precisión y la prensa hidráulica. Un total de 0.6 g de polvos precursores molidos (90, 320 y 600 minutos) se colocan en el dado y son prensados de forma uniaxial para obtener una “pastilla” en verde. La carga de prensado utilizada para el conformado final fue de 11 Ton/cm<sup>2</sup>.

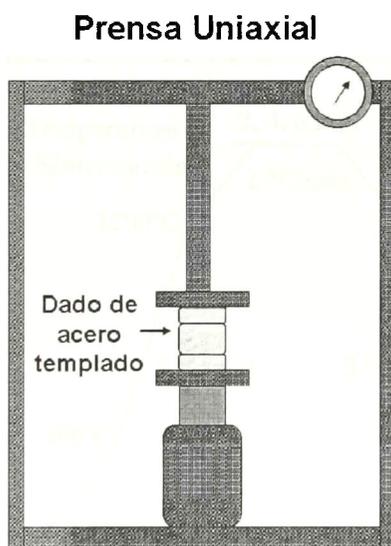


Figura 12. Esquema de la prensa uniaxial en la que se realizó la conformación de las pastillas

#### **4.2.5 Tratamiento térmico: sinterización**

La preparación de muestras cerámicas se concluyó con el tratamiento de sinterización. Para ello la muestra se coloca en el horno, colocándola entre placas de zirconia y ceria

respectivamente. Como soporte de las pastillas en verde para la obtención de los cerámicos LZ y LC, el esquema demostrativo se presenta en la figura 13, además se realiza el ciclo térmico indicado en la figura 14. La temperatura final de sinterización se obtiene mediante una curva de dilatometría. En esta etapa se realiza un análisis estructural por medio de DRX para asegurarnos que el cerámico final tiene la fase  $A_2B_2O_7$ ; además se mide la densidad real (método de Arquímedes) y se compara con la densidad teórica para asegurarnos de que nuestra cerámica tiene un alto porcentaje de densidad.

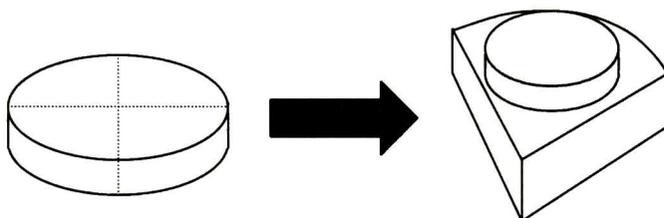


Figura 13. Esquema de montaje experimental de las pastillas en verde antes de introducirse al horno y sinterizarse.

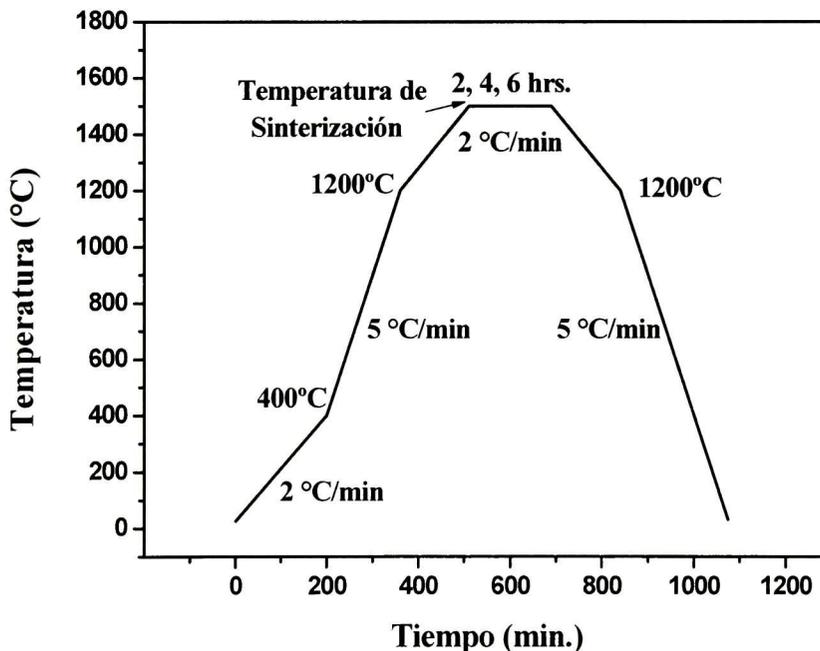


Figura 14. Tratamiento térmico para la sinterización de cerámicos tipo  $A_2B_2O_7$

### 4.3 Ruta de sinterización reactiva de mezcla de óxidos

Esta ruta es más directa que la ruta convencional porque las cerámicas de LZ y LC se obtienen directamente de los óxidos precursores:  $\text{La}_2\text{O}_3 + (\text{ZrO}_2, \text{CeO}_2)$ . Para la preparación de muestras por esta ruta se parte únicamente de los polvos precursores de acuerdo al diagrama de bloques de la figura 15. En este diagrama se muestra el proceso de síntesis además de la caracterización realizada en cada etapa para la obtención de la cerámica de alta densidad de zirconato y cerato de lantano.

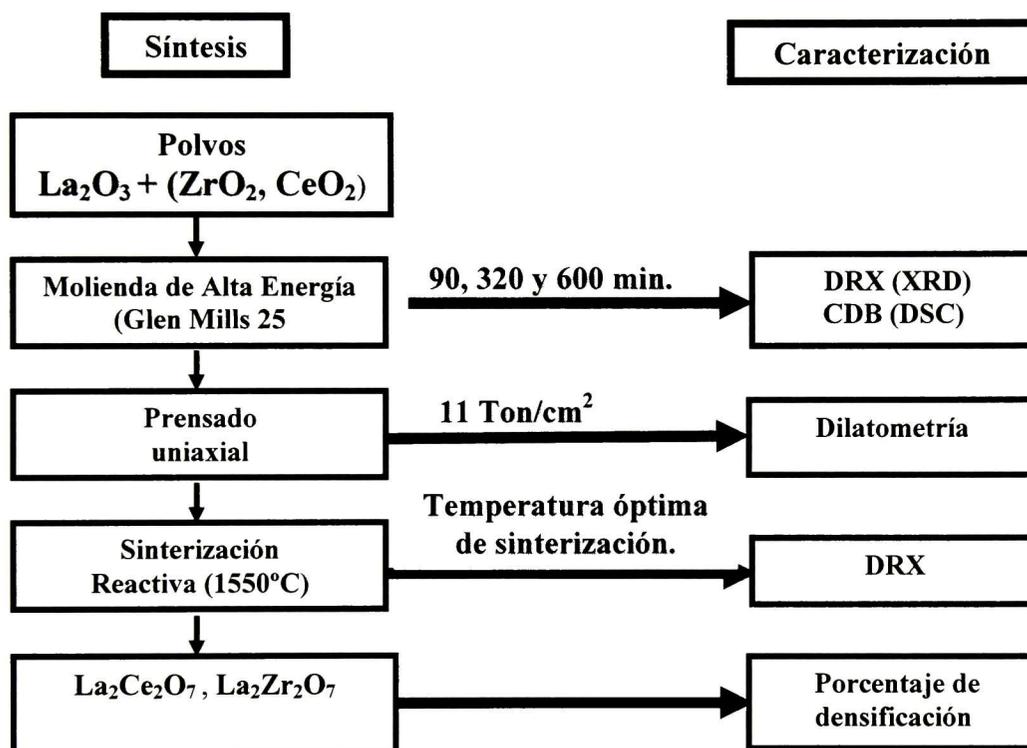


Figura 15. Diagrama de bloques del proceso de fabricación y caracterización de cerámicos LZ y LC por ruta de sinterización reactiva.

Los procedimientos de molienda, prensado y sinterización son idénticos a los que se describieron en la ruta convencional.

#### **4.4 Ruta química: coprecipitación-calcinación**

Para la preparación de muestra cerámica de la composición A3 correspondiente al compuesto de mezcla de fases LZ7C3 planteada en la sección 4.1 se utilizaron polvos comerciales marca Alfa-Aesar de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.5% de pureza),  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  (99 % de pureza), y  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9% de pureza). Esta ruta se llevó a cabo en una campana de extracción de gases. Se utilizó una serie de instrumental químico tal como vasos de precipitados, agitadores, embudos de plástico, papel filtro, matraces erlenmeyer, bomba de vacío, entre otros.

El procedimiento de la ruta química es más largo que el procedimiento de las rutas de reacción en estado sólido discutidas en las secciones anteriores. En la ruta química se preparan soluciones con la siguiente concentración en porcentaje masa / volumen (% m/V) correspondiente a 500 gramos de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  (todos los reactivos son sólidos hidratados), respectivamente en  $1000 \text{ cm}^3$  de agua desionizada. Posteriormente se caracteriza cada una de las soluciones preparadas con el objeto de saber la cantidad de óxido que podemos obtener por gramo de nitrato hidratado de cada uno de los elementos especificados anteriormente. La caracterización permite conocer la cantidad de humedad que el reactivo ha absorbido. Esto se logra mediante el proceso de calibración el cual consiste en secar crisoles de alúmina esto se logra programando el horno hasta una temperatura de  $300^\circ\text{C}$ . Posteriormente se pesa una cantidad conocida del nitrato (5 gramos resulta bastante adecuado) y se introducen de nuevo al horno a una temperatura de  $950^\circ\text{C}$ , por diferencia se obtiene la cantidad de óxido. Una vez que se obtuvieron las caracterizaciones, se preparó la solución que contiene en las proporciones adecuadas, las tres sustancias especificadas al principio de esta sección. Se colocó en un vaso de precipitados una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  con agua de-ionizada y a la misma se le añadió lentamente la solución preparada, se mantuvo un  $\text{pH} = 10.5$ . En la figura 16 se muestra el esquema descrito. Posteriormente se llevo a cabo el filtrado de la solución resultante cuyo esquema correspondiente se muestra en la figura 17. El precipitado obtenido se secó en una estufa durante 1 día, después se trituro en un mortero de mano para hacer el polvo lo más fino posible y finalmente el polvo fino, el cual contiene los nitratos y el hidróxido. Esos productos se introdujeron al horno, en el que, el nitrógeno se eliminó con el oxígeno del

horno, y ocurrió la oxidación del compuesto, para finalmente obtener los compuestos óxidos.

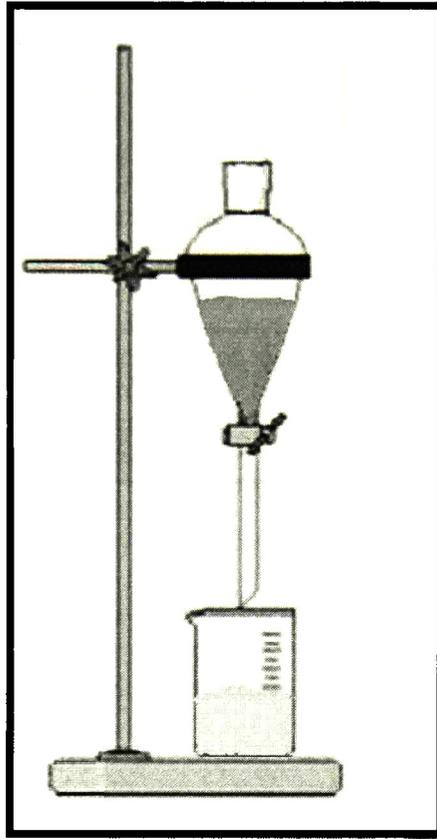


Figura 16. Montaje del proceso de precipitación adicionando la solución preparada a una solución de hidróxido de amonio.

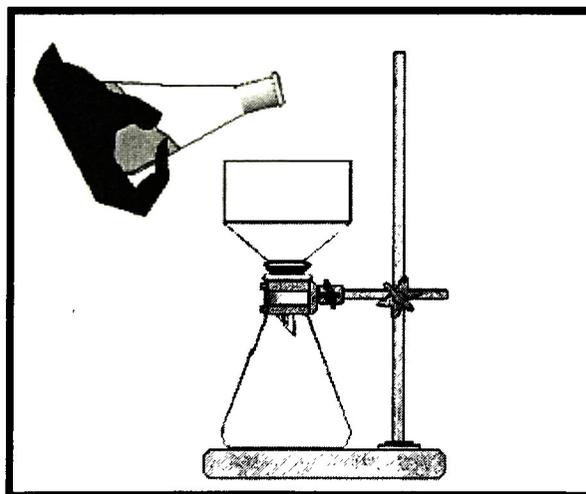


Figura 17. Representación esquemática del proceso de filtrado

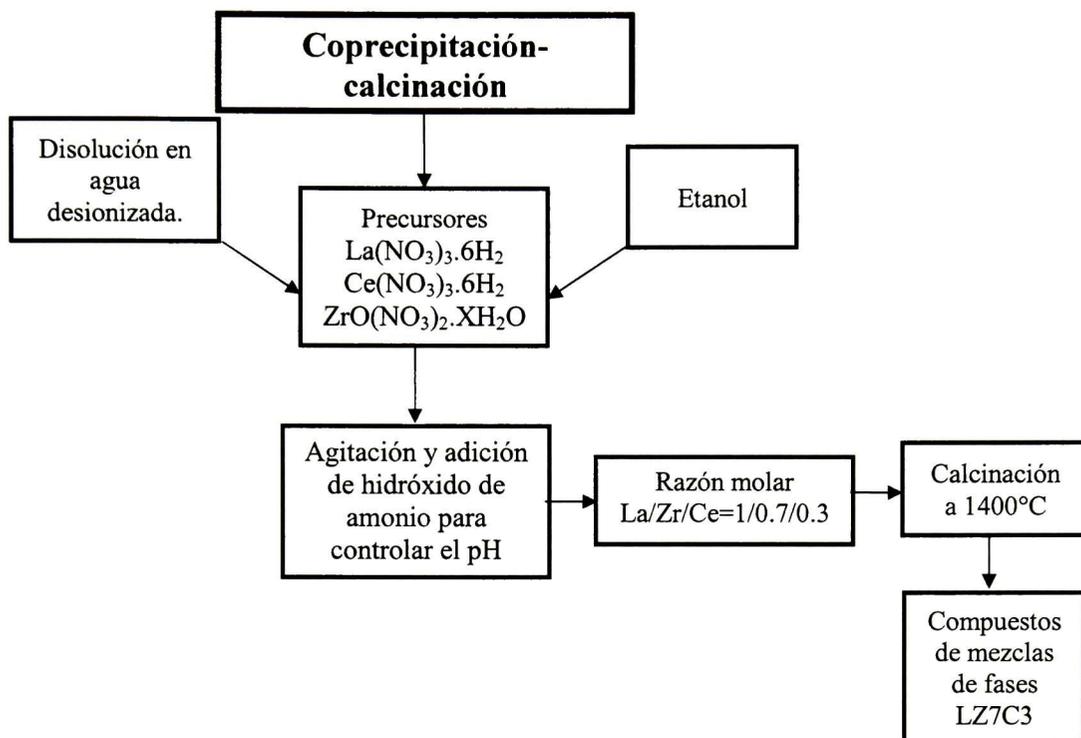


Figura 18. Diagrama de bloques del proceso de coprecipitación-calcinación para la obtención de los cerámicos de los compuestos de mezclas.

## 4.5 Caracterización

### 4.5.1 Difracción de rayos X

Las reacciones de formación de las diferentes estructuras tipo pirocloro fueron confirmadas mediante patrones de difracción de rayos X obtenidas en un equipo Rigaku D-MAX 2100. Las mediciones se llevaron a cabo en el rango de  $20$  a  $90^\circ$  ( $2\theta$ ) con incrementos  $0.02^\circ/\text{paso}$  y un ángulo de incidencia de  $6^\circ$ , para los polvos precursores y para cada una de las etapas de procesamiento con una radiación de  $\text{Co K}\alpha$  ( $\lambda = 1.78899$   $1.54 \text{ \AA}$ ). Para la obtención de los patrones de difracción de las mezclas de polvos de LZ7C3 y LZ75C25 se obtuvieron difractogramas en el rango de  $20$  a  $95^\circ$  ( $2\theta$ ).

Esta técnica también se utilizó para caracterizar la recuperación de  $\text{La}_2\text{O}_3$  a partir de hidróxido de lantano, debido a su carácter altamente higroscópico.

#### ***4.5.2 Microscopía electrónica de barrido***

Las características microestructurales tales como la, formación de agregados y tamaño de las partículas de polvo así como tamaño de grano en las cerámicas sinterizadas de cada uno de los compuestos en cada una de las etapas de la síntesis (polvos molidos y material sinterizado) se obtuvieron mediante un microscopio electrónico de barrido Philips-XL30 ESEM a 15kV con electrones secundarios y retrodispersados, en alta y baja presión, alternativamente. Se realizaron estudios de análisis químico por espectroscopia de energía dispersiva en el mismo microscopio, para determinar la estequiometría, morfología y composición en los compuestos de mezclas de fases obtenidos por molienda y sinterización de los cerámicos (LZ, LC, LZ7C3 y LZ75C25). El análisis de tamaño de partícula se efectuó con la utilización del software analizador de tamaño de partícula Lince® [43]. El análisis se realizó de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido en tres imágenes con aumentos de 1000X, 5000X y 10000X.

#### ***4.5.3 Microscopía electrónica de transmisión***

Una serie de imágenes de alta resolución de muestras de polvos molidos se obtuvieron en un microscopio electrónico de transmisión (JEOL 3010) a 120 Kv para determinar las características morfológicas y de tamaño de partícula de los polvos molidos a diferentes tiempos.

#### ***4.5.4 Calorimetría diferencial de barrido***

Se llevaron a cabo mediciones de calorimetría diferencial de barrido para varios propósitos. Por un lado para determinar la temperatura de recuperación del óxido de lantano a partir de su hidróxido. El análisis termo gravimétrico se llevó a cabo en el rango de 25 a 1000°C con rampa de 15°C/min, este último con el objetivo de ver cada uno de los efectos térmicos que se tenían en dicha mezcla de compuestos. Por otro lado se llevo a cabo el análisis térmico de polvos mezclados estequiometricamente de acuerdo con las reacciones A1-A2, para determinar la temperatura a la cual tiene lugar la reacción de formación de los compuestos tipo pirocloro y fluorita respectivamente. El análisis se llevó a cabo en un sistema Mettler Toledo Star en crisoles de platino de 20  $\mu$  L con 25 cm<sup>3</sup>/min de flujo de nitrógeno, para análisis termogravimétrico en el rango de 25 a 1300°C con rampa de 15°C/min. El análisis

de calorimetría diferencial de barrido se llevó a cabo en el rango de 25 a 1300°C con rampa de 10°C/min.

#### **4.5.5 Análisis de dilatometría**

Se llevaron a cabo mediciones en un dilatómetro theta dilatronics, para determinar la máxima razón de encogimiento para los materiales que contienen las fases de pirocloro y fluorita respectivamente (LZ y LC) a los distintos tiempos de molienda y de esta manera obtener la temperatura optima de sinterización para cada compuesto a un solo tiempo de molienda óptimo.

#### **4.5.6 Densidad por método de Arquímedes**

Se determinó la densidad de las pastillas preparadas descritas anteriormente pesando en seco, posteriormente sumergidas en agua. De esta manera, finalmente la densidad real fue calculada en base al método de Arquímedes, mediante la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{\text{Peso seco}}{(\text{Peso seco} - \text{Peso humedo})} \quad (7)$$

#### **4.5.7 Nanoindentación**

Se realizó una matriz de 35 nanoindentaciones en un nanoindentador UBI1 con carga constante de 5000  $\mu$  N, además de un tiempo de permanencia de la carga de 35 segundos, con el objetivo de verificar si el material tenía efecto de creep. Se obtuvieron curvas de carga-penetración. La dureza y el módulo de elasticidad se calcularon con el software Triboscan. También se llevaron a cabo mediciones en un microdurómetro HVM2000 Shimadzu, se realizaron microindentaciones con una fuerza de 1 kg, pues con dicha carga se obtenían indentaciones de tamaño apropiado, además que se podía efectuar la medición de las grietas claramente. Mediante el procesamiento de datos y teniendo información tales como modulo de elasticidad, dureza además de la dureza vickers (obtenida en el microdurometro) fue posible obtener la tenacidad a la fractura de los materiales de estudio.

## 5 Análisis y discusión de resultados

En este capítulo se presentan resultados relacionados a la caracterización estructural, microestructural y de propiedades mecánicas de los compuestos cerámicos analizados, que consisten de muestras puras de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y de  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  así como mezclas de estos compuestos en relaciones de 70 y 30 % molar.

### 5.1 *Molienda de alta energía mezclas de polvos de LZ y LC*

En la primera parte de esta sección, se presentan los resultados y discusión de los mismos de la experimentación referente a la molienda de alta energía en un solo paso para la síntesis del zirconato de lantano y cerato de lantano con el objetivo evaluar la factibilidad de síntesis de por medio de la energía asociada al trabajo mecánico y posible calentamiento por el continuo contacto durante el proceso de molienda. En la segunda parte se muestran los resultados obtenidos para la molienda de la mezcla de óxidos estequiométrica para la síntesis de zirconato de lantano y cerato de lantano (sinterización reactiva). La molienda se realizó en un molino vibratorio mm400 de Glens mills. En la tercera parte se muestran los resultados para la mecanosíntesis de zirconato de lantano y cerato de lantano en dos etapas: molienda en un glens mills y posteriormente calcinación para la obtención del compuesto, seguido nuevamente por molienda de alta energía. En todos los casos la frecuencia fue un parámetro constante (25Hz.) sin embargo se variaron parámetros como tiempos de molienda, considerando básicamente tres tiempos (90, 320 y 600 minutos) como se había especificado en la sección anterior. Así mismo, en la tercera parte se mostrará la discusión de la síntesis por activación térmica.

#### 5.1.1 *Síntesis en una etapa*

En la figura 19, se muestran los difractogramas de la mezcla de polvos molidos a los diferentes tiempos de molienda. Este estudio se realizó con el propósito de verificar la factibilidad de formación de los compuestos de zirconato y cerato de lantano en una etapa.

## Polvos Precursores para síntesis de LZ

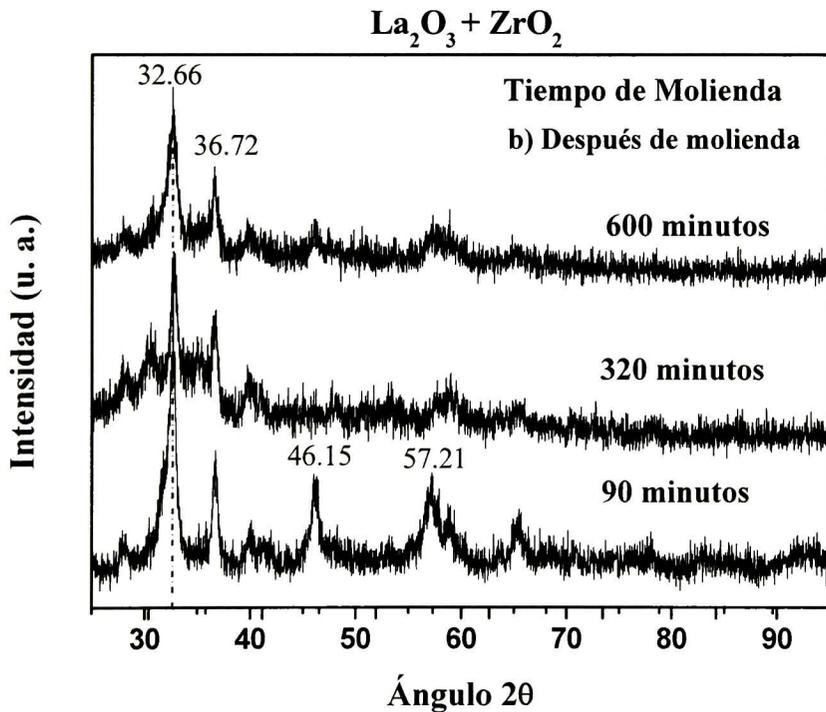
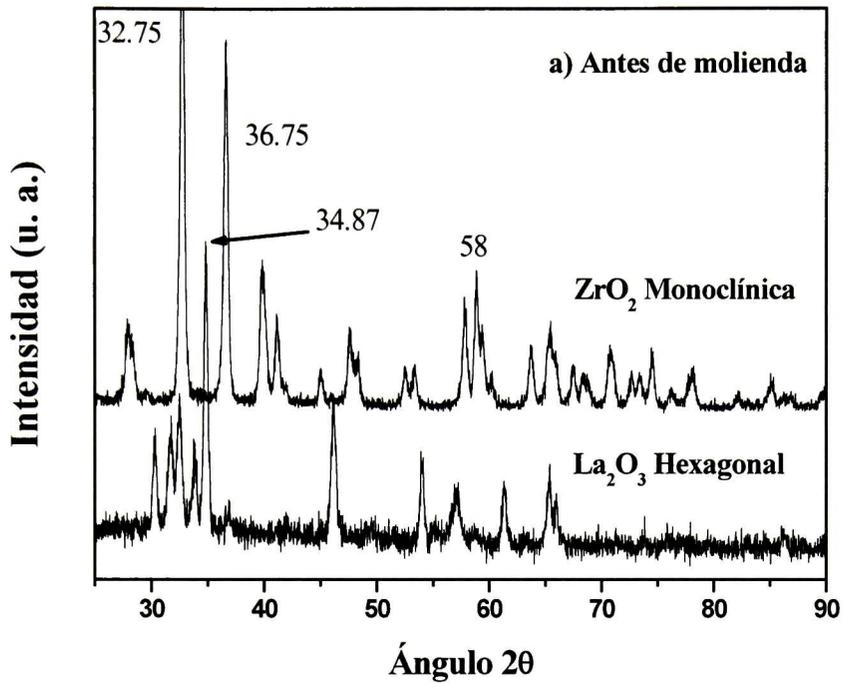


Figura 19. Comparación de patrones de difracción de los polvos antes a) y después b) de la molienda en un solo paso para la formación de zirconato de lantano.

En estos patrones de difracción de rayos X se compara el estado de los polvos antes y después de la molienda, tanto para el compuesto de zirconato de lantano como para el del cerato de lantano. En ambos casos comparativos se observa claramente que los picos del óxido de lantano desaparecen, lo que indica que un efecto parcial de la molienda de alta energía sobre los polvos precursores ha sido realizado. El efecto que debe tener lugar debido a la molienda es que los iones de lantano ( $\text{La}^{3+}$ ) se introducen en sitios intersticiales de la red cristalina de la zirconia monoclinica ( $\text{ZrO}_2$ , m) sin que necesariamente causen cambio de fase que dé lugar al Pirocloro. La incorporación de los iones  $\text{La}^{3+}$  puede explicarse por las estructuras cristalinas que los óxidos precursores presentan. La estructura cristalina del óxido de lantano es hexagonal compacta ( $\text{La}_2\text{O}_3$ , HC) y tiene un factor de empaquetamiento de 0.74, mientras que la zirconia monoclinica tiene un factor de empaquetamiento de 0.46 lo que indica que hay más espacio en la estructura monoclinica para aceptar a los iones de  $\text{La}^{3+}$ . Por otra parte, el efecto de impacto en el proceso de molienda de alta energía hace que se lleve a cabo más fácilmente la incorporación de los iones  $\text{La}^{3+}$  de forma predominantemente intersticial. En el proceso de molienda de alta energía, es importante mencionar el tema de aleado mecánico, además de los mecanismos de aleación, para este caso particular éste corresponde a dos materiales cerámicos (frágil-frágil). El óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) tiene una dureza Vickers HVN = 3200 Kg/mm<sup>2</sup> [41], mientras que la dureza de la  $\text{ZrO}_2$  monoclinica es HVN = 2100 Kg/mm<sup>2</sup> [43], de esta manera se puede confirmar lo expuesto anteriormente, ya que al poseer mayor dureza, es más frágil, por lo que ocasiona que pierda cristalinidad ocurriendo un deslizamiento y rompimiento de los planos cristalográficos, de esta manera resulta más sencillo que los iones de lantano (Radio iónico  $\text{La}^{3+} = 1.15\text{\AA}$ ) se acomoden en los sitios intersticiales de la zirconia monoclinica (Radio iónico  $\text{Zr}^{4+}: 0.80\text{\AA}$ ), sin embargo, dada la similitud en el tamaño de los iones, tampoco se descarta la incorporación de tipo sustitucional. Se puede concluir que el material más duro ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) se difunde en el material menos duro ( $\text{ZrO}_2$ , m) [45,46]. En el caso de la molienda de los polvos precursores de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$  se presenta un fenómeno similar al caso anterior correspondiente a la molienda de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  basado en que los picos de difracción asociados a los planos cristalográficos del óxido de lantano no se encuentran presentes en el difractograma después de llevar a cabo la molienda de alta energía (figura 20). Nuevamente se puede argumentar que los iones de

lantano ( $\text{La}^{3+}$ ) se deben estar introduciendo en sitios intersticiales de la red cristalina de la ceria cúbica sin que se presente transformación de fase que dé lugar a la de la fluorita desordenada LC. De manera análoga que en el caso anterior, esto puede ser explicado debido a que la ceria ( $\text{CeO}_2$ , c) tiene un factor de empaquetamiento menor correspondiente a una estructura cristalina BCC (0.68) mientras que el óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ , HC) tiene un factor de empaquetamiento de 0.74 como ya se había mencionado anteriormente. El óxido de lantano tiene una dureza Vickers  $\text{HVN} = 3200 \text{ kg/mm}^2$  [44], mientras que la ceria cubica tiene una dureza Vickers  $\text{HVN} = 642.1 \text{ kg/mm}^2$  [46], de esta manera, el óxido de lantano es quien posee mayor fragilidad y por lo tanto, es el material que por acción del impacto en el proceso de la molienda se deforma y quiebra más rápidamente los planos cristalográficos referentes a la ceria cubica, y en consecuencia pierde cristalinidad. El óxido de lantano se difunde en la red cristalina de la ceria cubica [47], la incorporación de los iones  $\text{La}^{3+}$  es atribuida predominantemente en sitios intersticiales de la ceria debido al proceso de impactación, además de ser la ceria cubica la que posee un factor de empaquetamiento menor, comparado a la estructura hexagonal compacta por tanto hay más espacio en la estructura de la ceria cubica para la adición de los iones  $\text{La}^{3+}$ . También se puede argumentar que la introducción de los iones lantano (Radio iónico  $\text{La}^{3+}$ : 1.15 Å) en la red de la ceria (Radio iónico de  $\text{Ce}^{4+}$ : 0.94 Å) es posible debido a la semejanza de los radios iónicos y por lo tanto no se descarta la incorporación de los iones lantano de tipo sustitucional. Aunque no se logró la formación del compuesto deseado (LC) es evidente que hay una preparación importante para posteriormente dar lugar al cerato de lantano por activación térmica. La hipótesis de que el  $\text{La}^{3+}$  se introduce en los sitios intersticiales de la celda de zirconia monoclinica así como de la ceria cúbica se refuerza con otro efecto que se puede observar y que es un corrimiento hacia la izquierda del ángulo  $2\theta$ , lo que permite concluir que de acuerdo a la ley de Bragg, existe un aumento en el parámetro de red (a) y por lo tanto, aumenta el volumen de la celda. En ambos casos se observa el mismo comportamiento. Es claro que este estudio resultó infructuoso para la síntesis en una sola etapa de las fases tipo pirocloro y fluorita desordenada LZ y LC, respectivamente, sin embargo, se obtuvo una importante aportación de la molienda en términos de “preparación” de la mezcla estequiométrica para la formación de los compuestos complejos anteriormente mencionados.

## Polvos precursores para la síntesis de LC

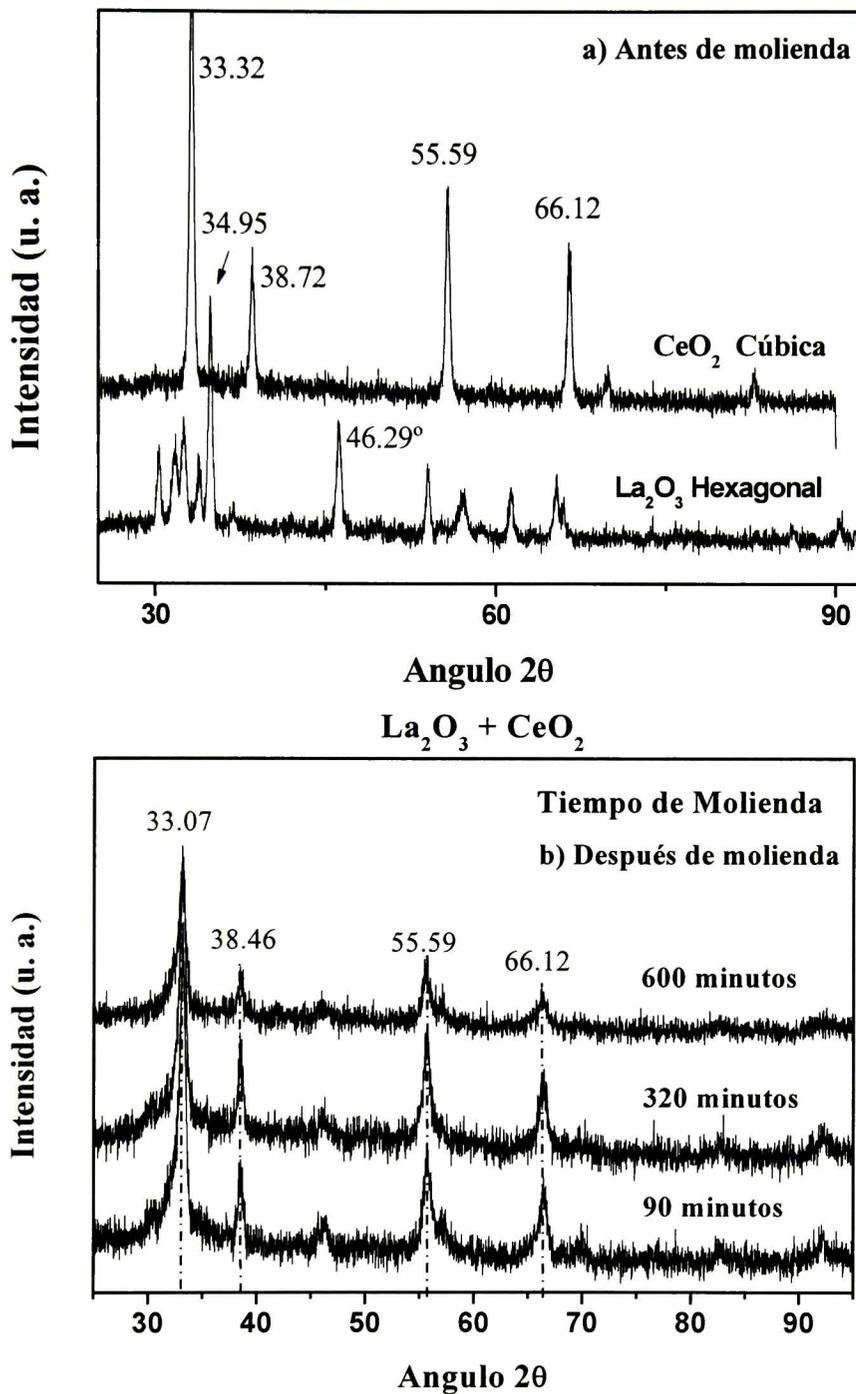


Figura 20. Comparación de patrones de difracción de los polvos antes a) y después b) de la molienda en un solo paso para la formación de cerato de lantano.

### ***5.1.2 Análisis térmico: calorimetría diferencia de barrido***

Debido a que no fue posible obtener el compuesto tipo pirocloro (LZ) y la solución sólida de cerato de lantano (LC) por pura molienda, se buscó la alternativa de la asistencia térmica a los polvos molidos. Para identificar las temperaturas precisas en las que se llevan a cabo las transformaciones de fase de las mezclas de polvos precursores se probó un ciclo de tratamiento térmico. Se realizaron mediciones de calorimetría diferencial de barrido para determinar la temperatura de reacción de cada compuesto mediante la identificación de las reacciones de formación del compuesto, esto se llevo a cabo monitoreando el calor cedido o absorbido con el aumento de la temperatura.. En la figura 21 se presentan los termogramas correspondientes a la formación de LZ y LC respectivamente.

Como se puede observar en los termogramas de la figura 21, existen dos eventos térmicos importantes a considerar, el primero se observa a una temperatura de aproximadamente 300°C, la cual es atribuida a la transformación de fase de  $\text{La}(\text{OH})_3$  a  $\text{La}_2\text{O}_3$  debido al carácter altamente higroscópico del óxido de lantano. El otro evento térmico ocurre a una temperatura de 1078°C y 1073°C, y representa la temperatura de reacción para dar lugar a la formación del zirconato y cerato de lantano respectivamente. Ambas son reacciones endotérmicas, lo que significa que el material absorbe energía del medio originando un reacomodo en los sitios de los átomos que posteriormente alcanzará un nuevo estado de equilibrio correspondiente al compuesto pirocloro y fluorita respectivamente. También se puede observar de la gráfica que el tiempo de la molienda no tiene efecto alguno en la temperatura de reacción en ambos casos.

Por otra parte, en los termogramas de la figura 21 se puede observar que las temperaturas de reacción para el LZ y LC se encuentran muy cercanas, siendo la temperatura de reacción para el zirconato de lantano de 1078°C mientras que para el cerato de lantano es de 1073°C, es precisamente este fenómeno el que nos permite realizar la hipótesis de que un buen medio para la síntesis de éstos compuestos es la sinterización reactiva ya que la energía necesaria para la formación de ambos compuestos (entalpía de formación) eses muy cercana, es decir la formación de los compuestos se lleva a cabo prácticamente al mismo tiempo por activación térmica y por esta razón es posible la utilización de esta ruta.

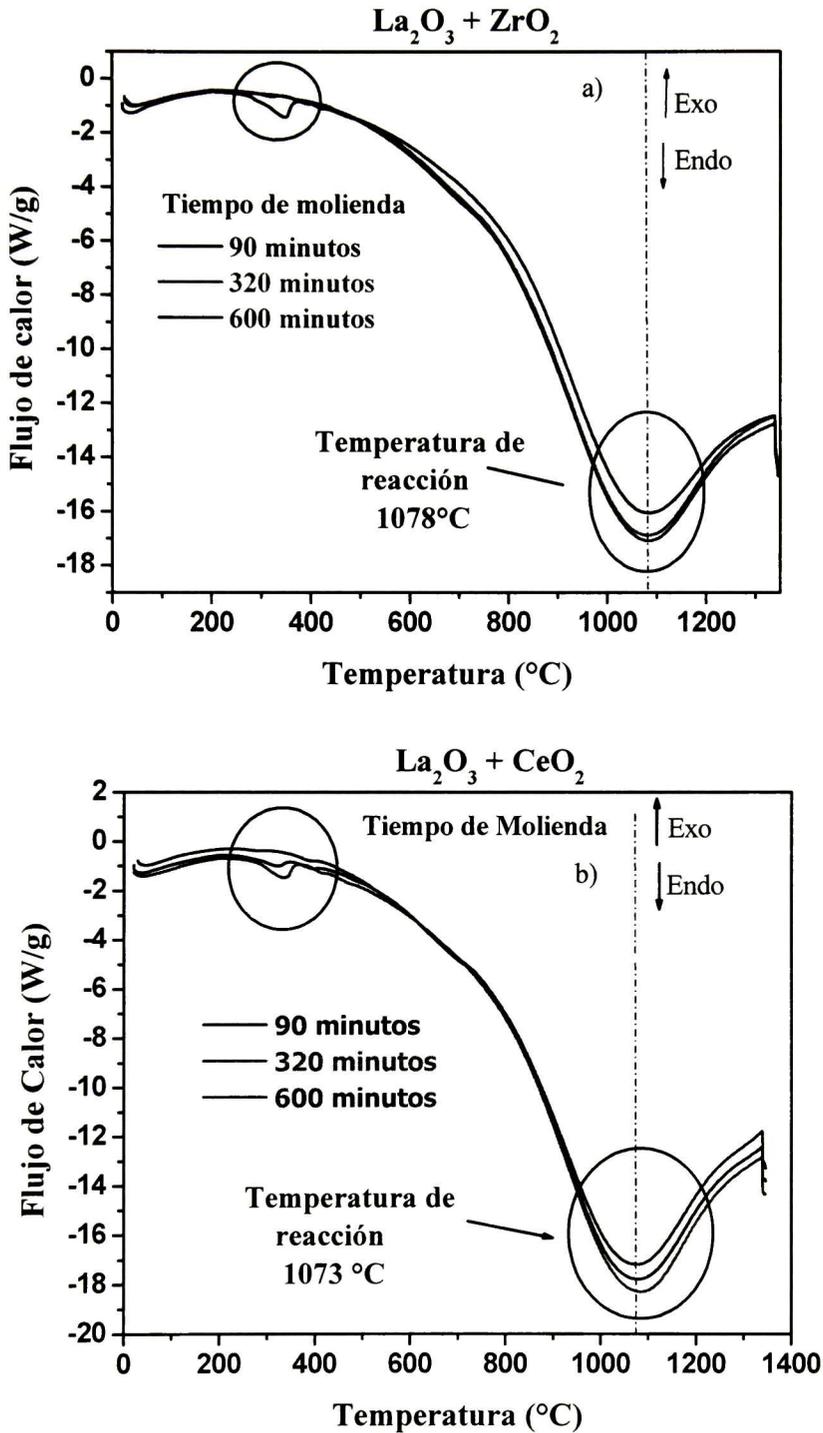
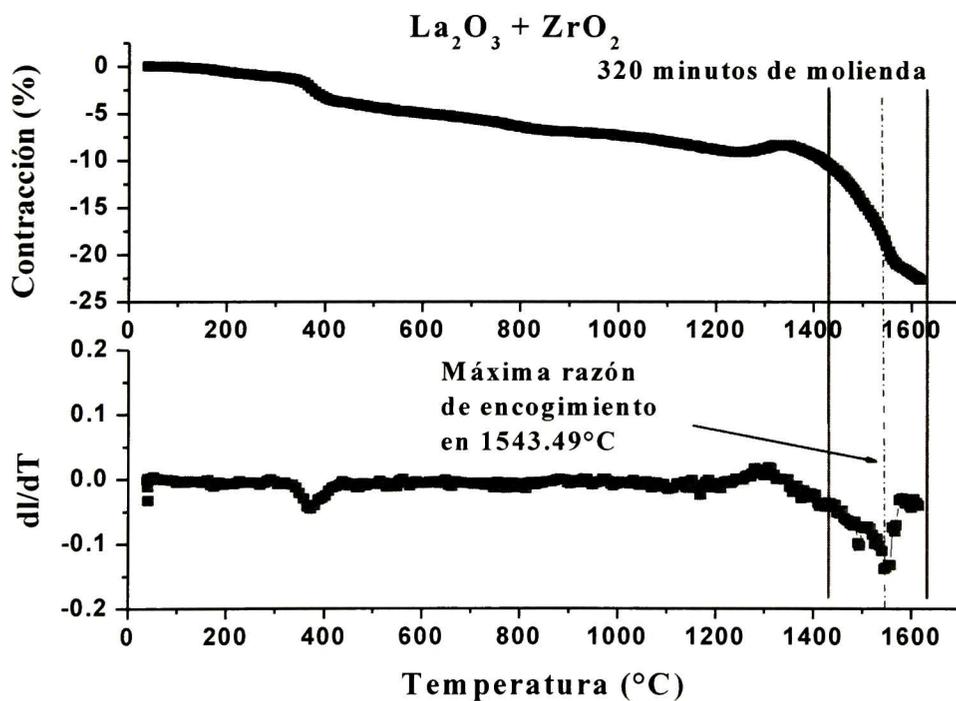
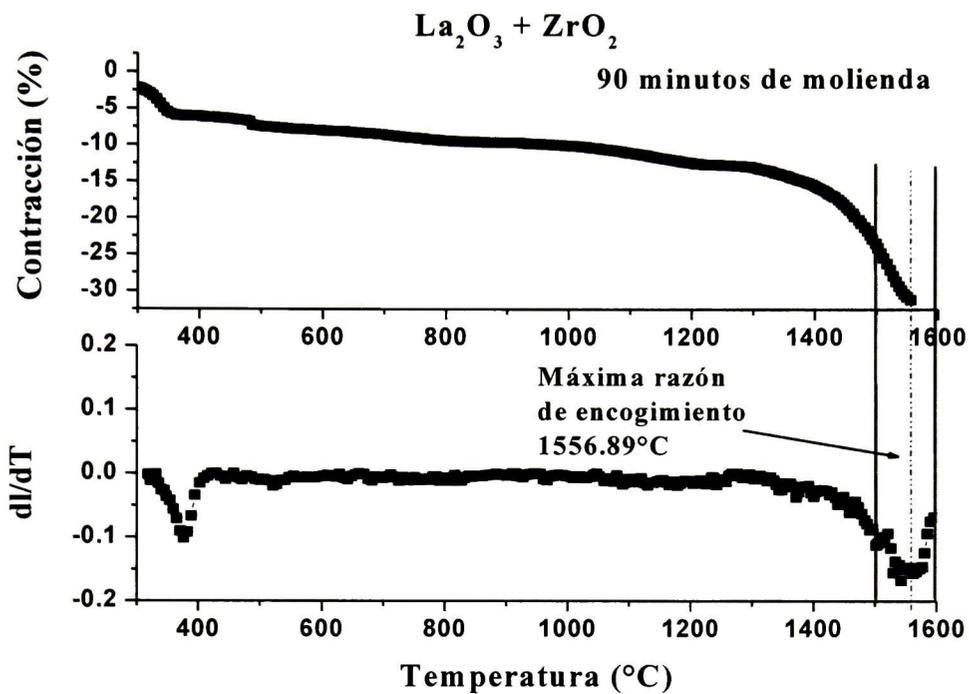


Figura 21. Mediciones de DSC para conocer la temperatura de reacción del a) zirconato de lantano y b) cerato de lantano.

### ***5.1.3 Determinación de condiciones de sinterización***

La técnica de dilatometría permite analizar una buena parte de los parámetros tales como densidad en verde, temperatura y tiempo de sinterización, así como la velocidad de calentamiento y el resultado que provee representa de manera indirecta la razón de densificación así como también nos da a conocer información tal como la máxima razón de encogimiento del material en cuestión (LZ y LC), la cual representa la temperatura más adecuada para llevar a cabo la sinterización del material.

Para encontrar las condiciones óptimas de sinterización se realizaron mediciones en un dilatómetro en el que se monitoreó el encogimiento de la muestra por medio de dilatometría. El estudio se realizó en un dilatómetro theta dilatronics para obtener las curvas que revelan la temperatura a la cual el material comienza a sinterizar, sin embargo, dichas curvas no son lo suficientemente claras como para conocer con precisión la temperatura de máxima sinterización, en otras palabras, la temperatura a la cual ocurre el máximo encogimiento del material en estudio, por lo que se procedió a obtener la derivada de cada curva y de esta manera se conoció la razón de máximo encogimiento y por consiguiente se obtuvo la temperatura óptima de sinterización (temperatura a la cual ocurre la máxima sinterización). A continuación se presentan en las figura 22 y 23 las curvas de dilatometría con su correspondiente derivada para el sistema de zirconato y cerato de lantano respectivamente.



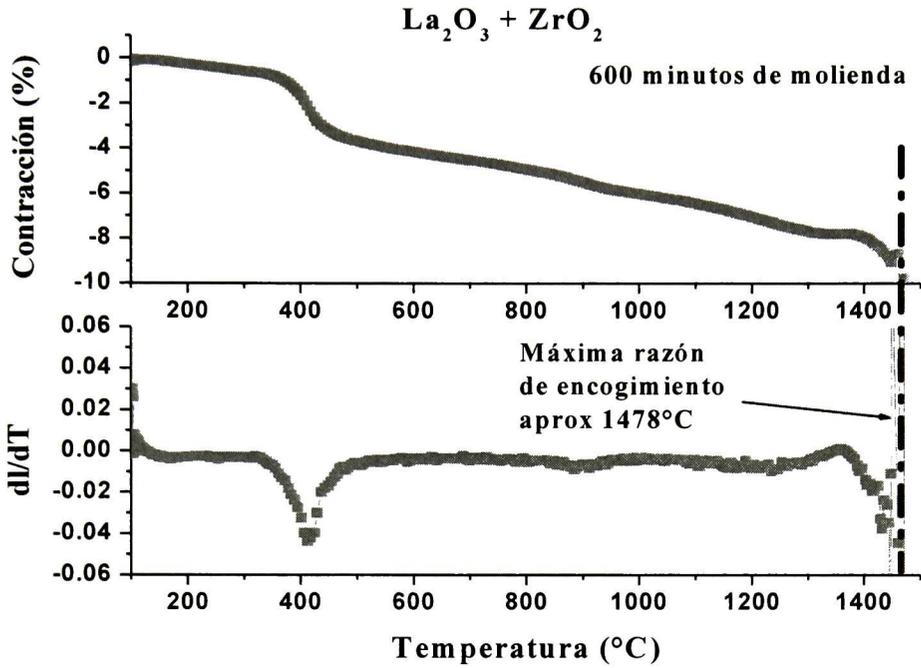
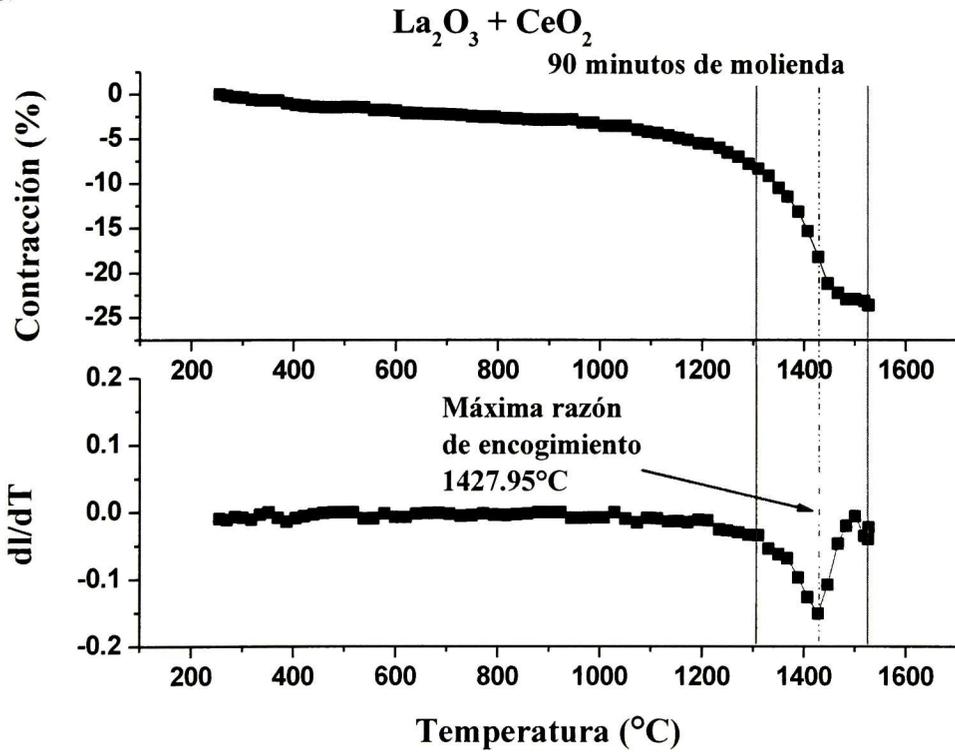


Figura 22. Curvas de dilatometría a los diferentes tiempos de molienda para el compuesto de zirconato de lantano.



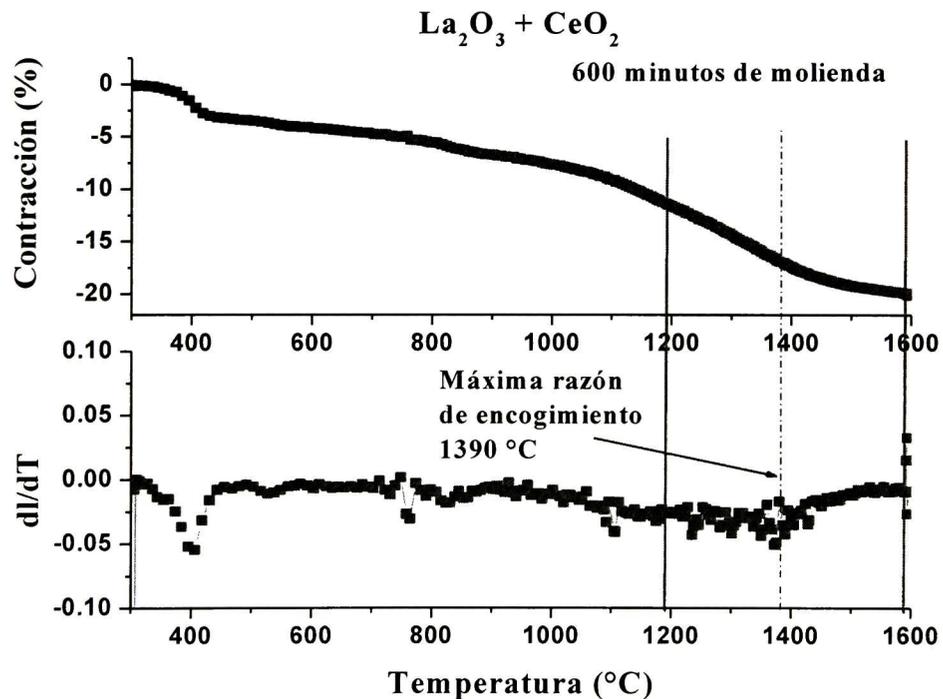
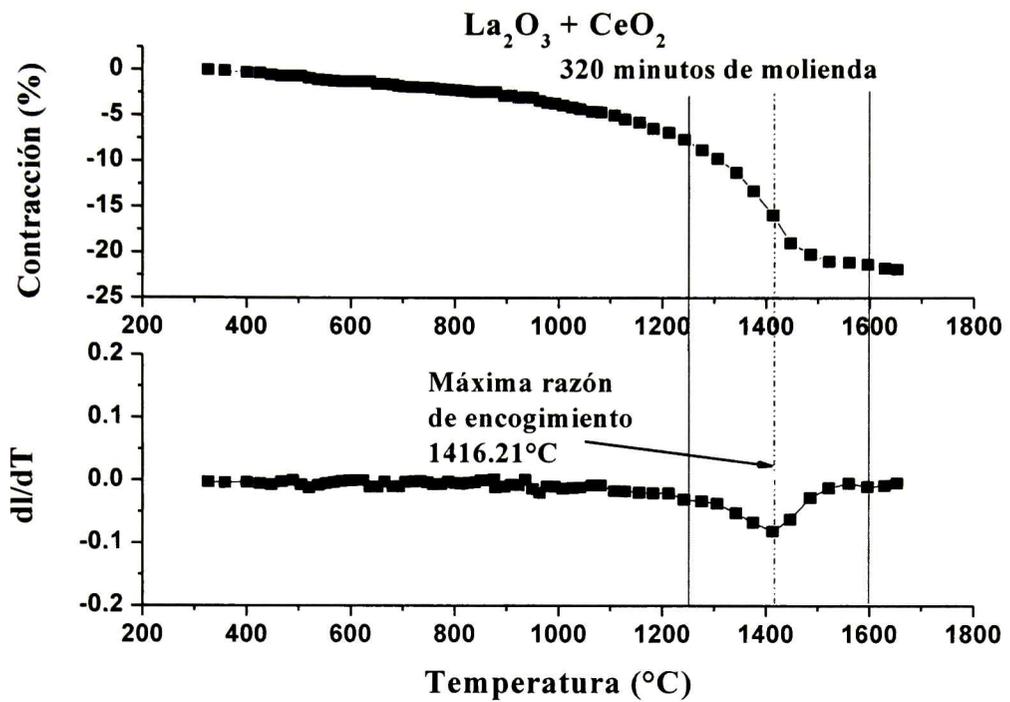


Figura 23. Curvas de dilatometría a los diferentes tiempos de molienda para el compuesto de cerato de lantano.

A continuación, en la figura 24, se presenta un comparativo del comportamiento de sinterización que tiene el compuesto de zirconato de lantano con respecto a la solución sólida de cerato de lantano, es evidente que el zirconato de lantano tiene una mayor resistencia a la sinterización que el cerato de lantano ya que este último comienza a sinterizar a 1200°C mientras que el primero lo hace a una temperatura de 1300-1350°C

Al realizar el análisis dilatométrico de las pastillas de los polvos molidos a los distintos tiempos de molienda se obtuvieron los gráficos mostrados en la figura 22 y 23. En estas gráficas se puede observar que existe una contracción en el material alrededor de 400°C, este evento térmico ocurre en los tres tiempos de molienda para el material de zirconato de lantano y es atribuido a la transformación de fase de  $\text{La(OH)}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$  debido al carácter altamente higroscópico del óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ). El siguiente evento térmico detectado por el análisis dilatométrico ocurre entre las temperaturas de 1200°C-1400°C en ambos materiales y es debido a la sinterización del material. Es precisamente este último evento térmico el que proporcionó la información de máxima razón de contracción del material debido al proceso de sinterización. El análisis se realizó hasta la temperatura de 1600°C.

Como complemento y confirmación, este análisis también permitió obtener información sobre la no ocurrencia de transformaciones de fase durante el proceso de sinterización en el rango de temperaturas de interés. Esto se corroborará con el análisis de rayos X de los materiales previamente sinterizados.

De acuerdo a la figura 22 y 23 es importante destacar el efecto de la disminución de tamaño de partícula (molienda de alta energía) sobre la temperatura de sinterización, ya que a mayores tiempos de molienda la temperatura de sinterización disminuye.

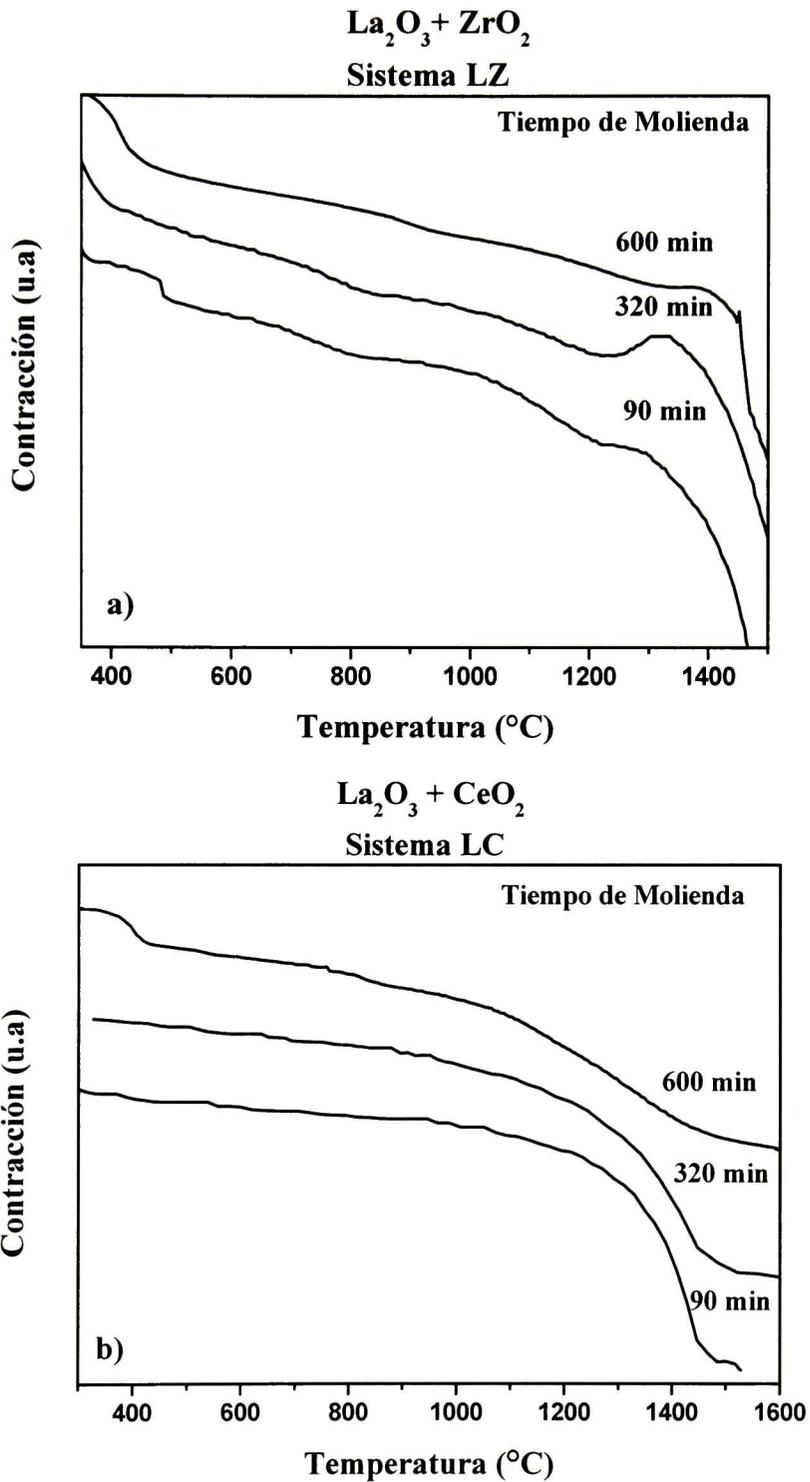


Figura 24. Comparativo del comportamiento de sinterización del a) zirconato de lantano con respecto al del b) cerato de lantano.

## ***5.2 Síntesis de LZ y LC por medio de la ruta de sinterización reactiva***

El proceso de sinterización de cerámicos en general representa un proceso complejo, porque involucra varios parámetros que tienen que ser sintonizados para alcanzar la máxima densificación posible, que es uno de los objetivos que se persigue en este trabajo de tesis.

De las variables más importantes están la densidad en verde, temperatura y tiempo de sinterización, así como la velocidad de calentamiento. Como ya se mencionó con anterioridad, la temperatura de sinterización se obtuvo mediante un análisis de dilatometría.

Debido a que los compuestos complejos no fueron obtenidos por pura molienda, fue necesario aplicar un tratamiento térmico a una temperatura de 1550°C para zirconato de lantano y otro a una temperatura de 1450°C para la correspondiente solución sólida de cerato de lantano, dichos tratamientos fueron aplicados a pastillas de 1 cm de diámetro y 3 mm. de espesor, esto con el propósito de dar lugar a la formación de los compuestos deseados por activación térmica una vez realizada la compactación de la mezcla de polvos de óxidos molidos, de esta manera fueron obtenidas las fases de pirocloro y fluorita respectivamente, además, como se había mencionado con anterioridad, las temperaturas de reacción para cada uno de los compuestos es muy cercana por lo que la ruta de sinterización reactiva es bastante satisfactoria para la obtención de las fases. A continuación en la figura 25 y 26 se muestran los patrones de difracción obtenidos con la formación de zirconato de lantano y cerato de lantano respectivamente.

Posteriormente se determinó el porcentaje de densidad de las pastillas, siendo éste un parámetro muy importante debido a los ensayos subsecuentes para la determinación de las propiedades mecánicas ya que dichos resultados se verían afectados por la influencia de los poros, y lo que realmente interesaba era la respuesta del propio material, es por esta razón que fueron requeridas muestras de los materiales lo más homogéneas posible además de que tuvieran una porosidad mínima.

### Cerámicos de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ)

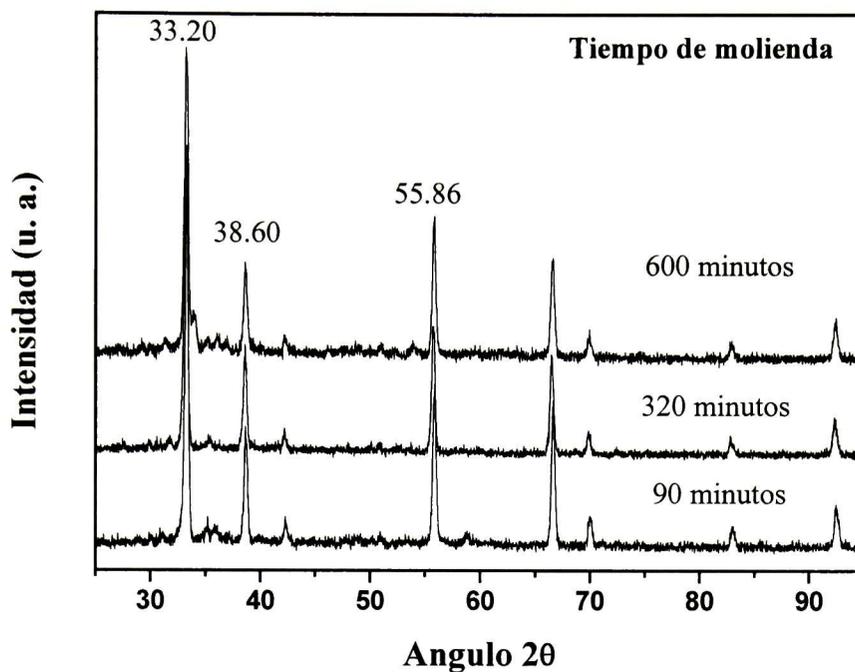


Figura 25. Patrón de difracción de zirconato de lantano, sintetizado por medio de la ruta de sinterización reactiva.

### Cerámicas de $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (LC)

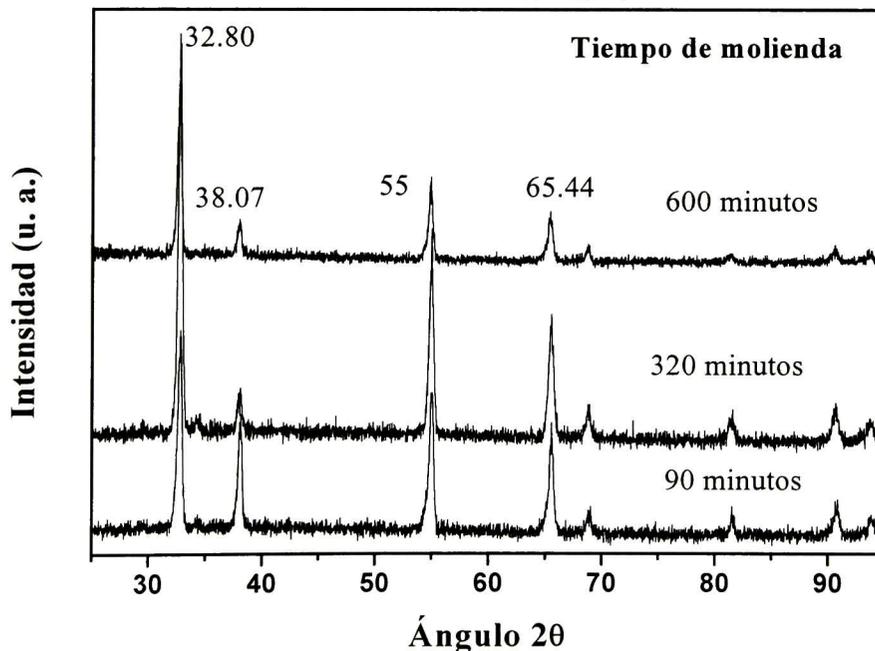


Figura 26. Patrón de difracción de cerato de lantano, sintetizado a partir de la ruta de sinterización reactiva

### 5.3 Recuperación de $\text{La}_2\text{O}_3$ a partir de $\text{LaOH}_3$

La obtención de cerámicos altamente densificados mediante la ruta de sinterización reactiva tuvo algunos inconvenientes debido al carácter altamente higroscópicos del óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), el proceso que dio lugar a la falla de la obtención de muestras completamente densificadas es atribuido a que en el proceso de sinterización de las pastillas correspondientes a cada uno de los materiales, la humedad absorbida química y físicamente se desprendía ocasionando la formación de poros en la microestructura de ambos compuestos, por lo que se obtenía un cerámico con la fase deseada pero carente de alta densidad lo que representó un problema para la caracterización mecánica mediante ensayos de nanoindentación y microindentación.

Debida a la absorción de humedad, se dio lugar a la formación del compuesto  $\text{La}(\text{OH})_3$  y como consecuencia las pastillas se expandían y quebraban como se muestra en la figura 27.

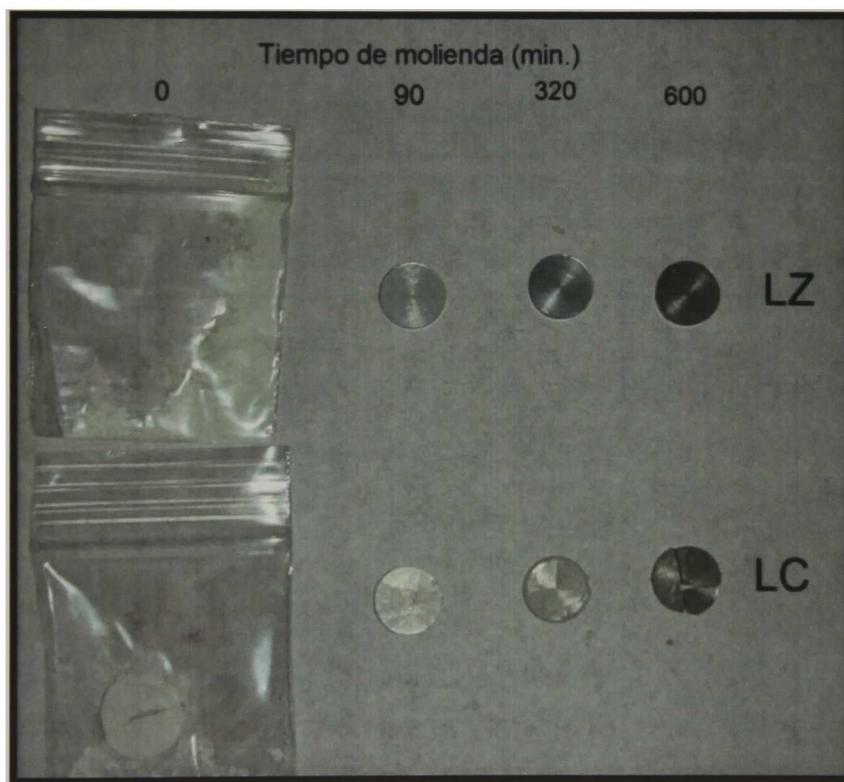


Figura 27. Expansión y agrietamiento de las pastillas en verde a los distintos tiempos de molienda por ruta de sinterización reactiva de mezcla de óxidos.

Por el inconveniente que esto representaba en el seguimiento de los objetivos para la obtención de cerámicos de alto grado de densificación, se decidió realizar mediciones de difracción de rayos x, así como DSC, con el objeto de conocer con exactitud la nueva composición que adquirirían los polvos molidos después de un cierto tiempo de ser almacenados en un contenedor de vidrio, además de saber la temperatura a la cual se volvía a tener el óxido de lantano. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

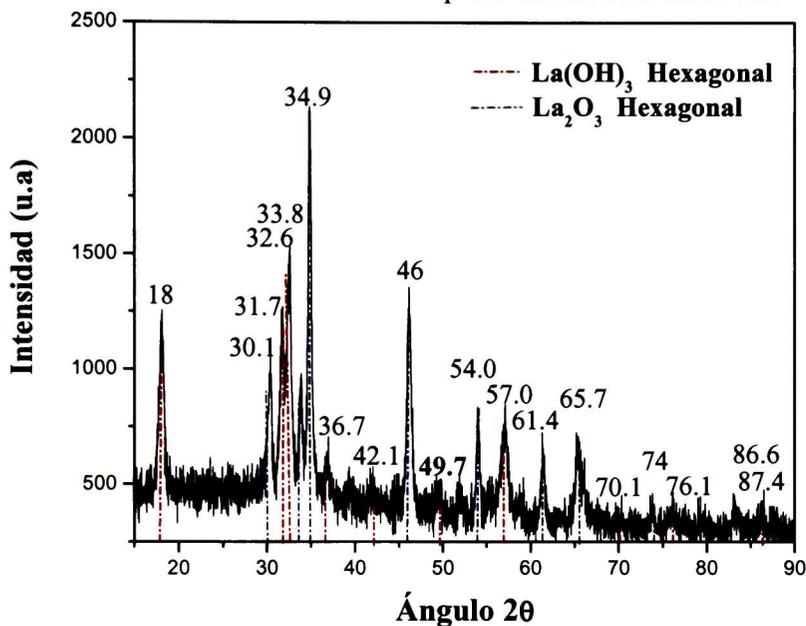


Figura 28. Difractograma de rayos x del óxido de lantano, almacenado en un frasco de vidrio por dos días.

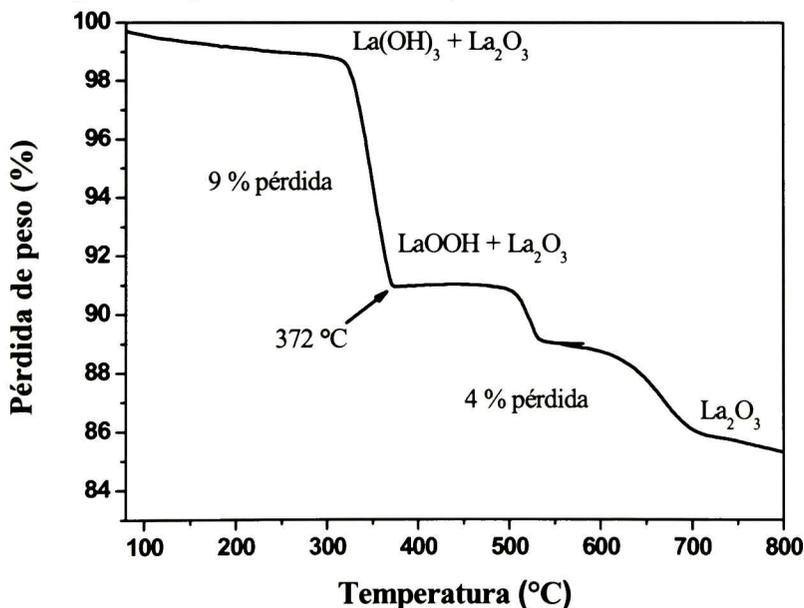


Figura 29. Análisis termogravimétrico del óxido de lantano almacenado en un frasco de vidrio por dos días.

En la figura 29, se muestra el patrón de difracción correspondiente al polvo de óxido de lantano que se guardó en un frasco. La composición del polvo resultó una mezcla de  $\text{La}(\text{OH})_3$  -  $\text{La}_2\text{O}_3$ , lo que confirma que la composición de los polvos molidos es, efectivamente, una mezcla de fases de hidróxido de lantano - óxido de lantano y esto provoca la obtención de un cerámico de microestructura porosa, inadecuado para la determinación de sus propiedades mecánicas.

También se hicieron mediciones de TGA para corroborar los resultados anteriores, además con el propósito de conocer con precisión la temperatura a la que se vuelve a tener solo la fase de óxido de lantano, así como conocer todos los eventos térmicos antes de llegar a este punto. Se puede observar en el termograma de la figura 29 que a partir de  $700^\circ\text{C}$  la composición del polvo es nuevamente óxido de lantano. También se observa en el termograma, que al principio se tenía una mezcla de óxido y hidróxido de lantano, pero a partir de que el calentamiento comenzó, hasta una temperatura de  $372^\circ\text{C}$  se tiene una pérdida en peso del 9% teniendo ahora una mezcla de fases  $\text{LaOOH} + \text{La}_2\text{O}_3$ , lo que indica una considerable deshidratación ha sido realizada. Continuando con el proceso de calentamiento, se tiene una pérdida en peso del 4% hasta la temperatura de  $700^\circ\text{C}$  en donde volvemos a tener solamente la fase de óxido de lantano, el proceso de deshidratación física y químicamente ha sido completado.

#### ***5.4 Estructura cristalina del zirconato y cerato de lantano***

Con los datos obtenidos en los difractogramas de rayos x de las figuras 25y 26, y utilizando datos reportados en programas como Carine v3.1 tales como los vectores reducidos de la redes cristalinas del zirconato de lantano y el cerato de lantano respectivamente, se construyeron las estructuras de los compuestos tipo pirocloro y fluorita en el software del Carine v3.1, a continuación se presenta la tabla de datos que contiene la información con la que fue posible la simulación de la estructura cristalina para zirconato de lantano.

Tabla 2. Vectores reducidos de la celda unitaria de zirconato de lantano.

Color	Átomo	x	y	z
	La	1/8	1/8	1/8
	Zr	5/8	5/8	5/8
	O	0.295	0	0
	O	0	0	0

Sabiendo los planos [hkl] reportados en la tarjeta de difracción para el zirconato de lantano, se realizaron los cálculos para conocer el parámetro de red, el volumen de la celda unitaria, la masa de la celda unitaria, así como la densidad teórica del compuesto.

También se realizaron las mediciones de densidad experimental a partir del principio de Arquímedes, la razón de ésta con la densidad teórica nos permitió obtener el porcentaje de densificación del cerámico LZ. En la tabla 3 se muestran los resultados de los cálculos para el zirconato de lantano.

Tabla 3. Datos y resultados sobresalientes correspondientes a la estructura del zirconato de lantano.

<b>Grupo espacial</b>	Fd -3mS
<b>Sistema cristalino</b>	cúbico
<b>Ángulos interplanares</b>	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
<b>Parámetro de red</b>	$a = b = c = 10.808491 \text{ \AA}$
<b>Volumen de la celda unitaria</b>	$1262.27 \text{ \AA}^3$
<b>Densidad teórica</b>	$6.02408 \text{ g/cm}^3$
<b>Densidad experimental</b>	$5.48027 \text{ g/cm}^3$
<b>% de Densificación</b>	90.97

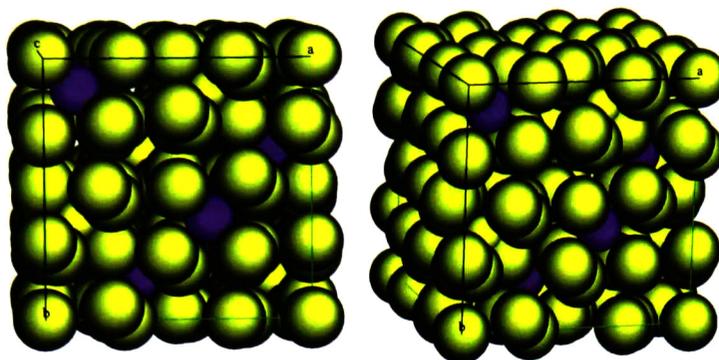


Figura 30. Estructura cristalina de zirconato de lantano, fase pirocloro.

De la misma manera, se realizaron los cálculos para la correspondiente estructura del compuesto de cerato de lantano, los vectores primitivos se citan en la tabla 4. En la tabla 5 se presentan los resultados de los cálculos de la estructura de la fluorita, además de los datos reportados en la literatura tales como grupo especial y sistema cristalino.

Tabla 4. Vectores reducidos para la solución sólida de cerato de lantano.

Color	Átomo	x	y	z
●	La	0	0	0
○	Ce	0	0	0
●	O	0.25	0.25	0.25

Tabla 5. Datos y resultados sobresalientes correspondientes a la estructura de cerato de lantano.

<b>Grupo Espacial</b>	Fm -3 m
<b>Sistema cristalino</b>	cúbico
<b>Ángulos Interplanares</b>	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
<b>Parámetro de red</b>	$a = b = c = 5.551723 \text{ \AA}$
<b>Volumen de la celda unitaria</b>	$171.1132 \text{ \AA}^3$
<b>Densidad teórica</b>	$6.540430 \text{ g/cm}^3$
<b>Densidad experimental</b>	$6.18416 \text{ g/cm}^3$
<b>% de Densificación</b>	94.55

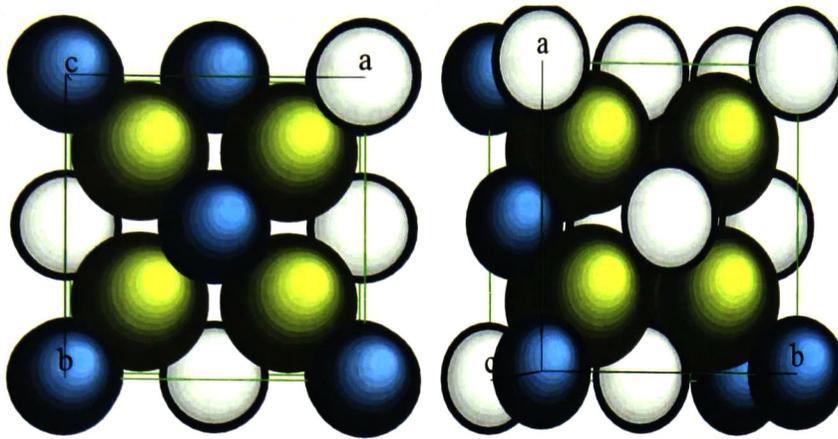


Figura 31. Estructura cristalina del cerato de lantano.

Se llevo a cabo una comparación de las estructuras cristalinas presentadas con anterioridad. La estructura tipo pirocloro del zirconato de lantano, es más grande que la estructura fluorita del cerato de lantano ya que el parámetro de red de la primera es el doble de la segunda.

### ***5.5 Densificación de LZ y LC: molienda de polvos reaccionados***

En esta sección se hablará de la ruta que hizo posible la obtención de materiales cerámicos de alta densidad. Con la obtención de los compuestos de zirconato de lantano y cerato de lantano, uno de los propósitos de este trabajo había sido realizado, posteriormente, el objetivo primordial fue la obtención de pastillas de los materiales mencionados con alto grado de densificación, sin embargo, en la sección anterior, los materiales cerámicos obtenidos por ruta de sinterización reactiva no resultaron lo suficientemente densos, por lo que se le dio seguimiento a la ruta denominada como “Ruta convencional modificada: molienda de polvos reaccionados”, la cual, como su nombre lo indica, consiste de molienda solo por 30 minutos para conseguir un buen mezclado de los polvos, así como una buena homogenización del material, enseguida se efectuó un tratamiento térmico a la temperatura de 1100°C, la cual es la temperatura de reacción para la obtención del zirconato y cerato de lantano, posteriormente se procedió a efectuar molienda a los distintos tiempos especificados con anterioridad. A continuación en la figura 32 y 33 se muestran los patrones de difracción efectuados después de la calcinación, para verificar tanto la fase pirocloro como la de la fluorita. Los polvos de zirconato y cerato de lantano ahora obtenidos, fueron molidos y después prensados, esta manera, asegurando una buena

compactación, fueron sometidos al proceso de sinterización, de esta manera se obtuvieron los cerámicos de alta densidad. En la figura 34 se muestra el patrón de difracción de los cerámicos garantizando hasta el final del ruta la fase pirocloro y fluorita respectivamente.

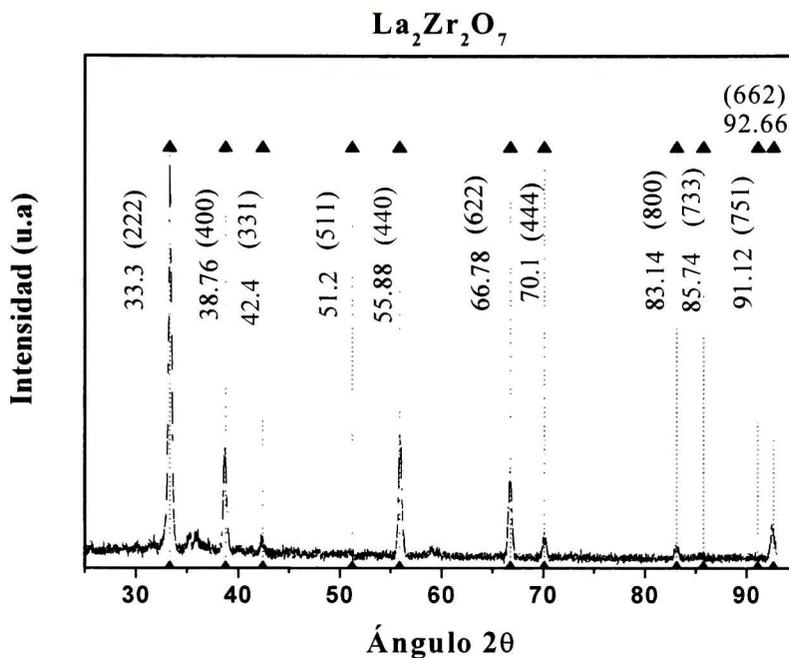


Figura 32. Patrón de difracción de polvos reaccionados de zirconato de lantano

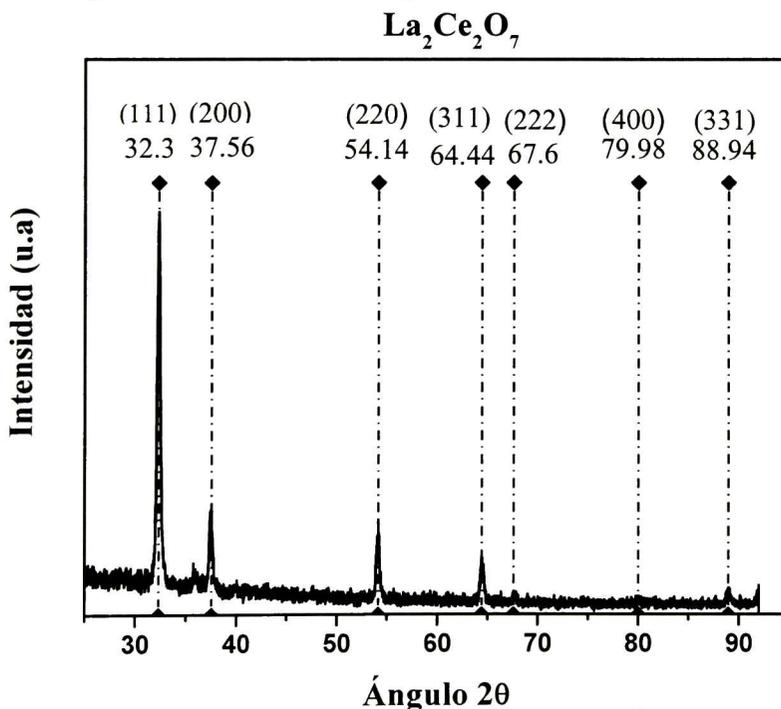


Figura 33. Patrón de difracción de polvos reaccionados del compuesto de cerato de lantano.

## Cerámicos de LZ y LC

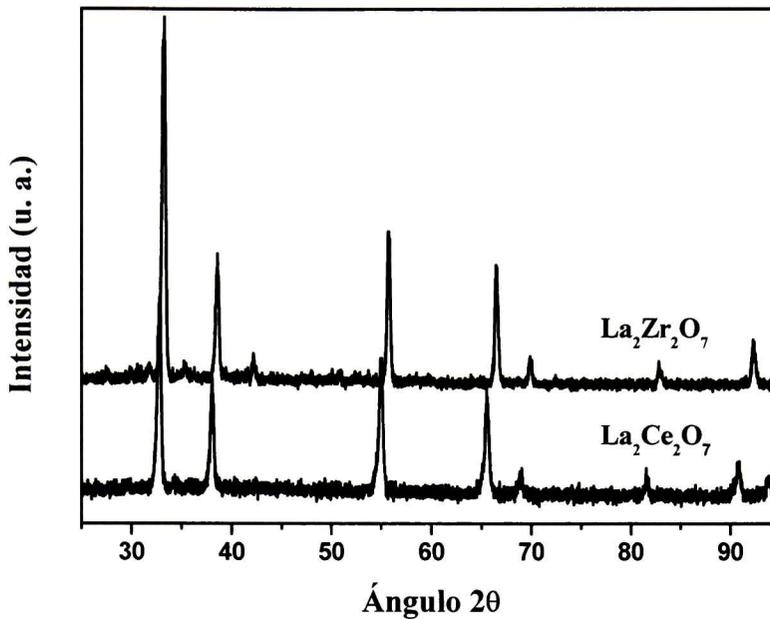


Figura 34. Patrón de difracción de los cerámicos sinterizados por ruta convencional de polvos reaccionados.

### 5.6 *Tamaño de partícula*

#### 5.6.1 *Zirconato de lantano*

En esta sección se discutirán y analizarán los resultados obtenidos correspondientes a la microestructura de los materiales de zirconato y cerato de lantano tales como tamaño de partícula (polvos molidos) y tamaño de grano (pastillas sinterizadas) por microscopía electrónica de barrido.

Se realizaron mediciones de microscopía electrónica de barrido de alta resolución, para determinar tamaño de partícula de los polvos molidos, los cuales resultaron de orden de magnitud de nanómetros para ambos casos (LZ y LC), también se determinó el tamaño de grano de cada uno de los compuestos sinterizados. A continuación en la figura 35 se presentan las micrografías de SEM de alta resolución (50,000x) de los polvos molidos para la formación de zirconato de lantano en sus diferentes tiempos de molienda, antes de ser compactados y sinterizados (polvos molidos de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), también se presentan el acumulativo con el que se determinó el tamaño promedio de partícula en la región analizada.

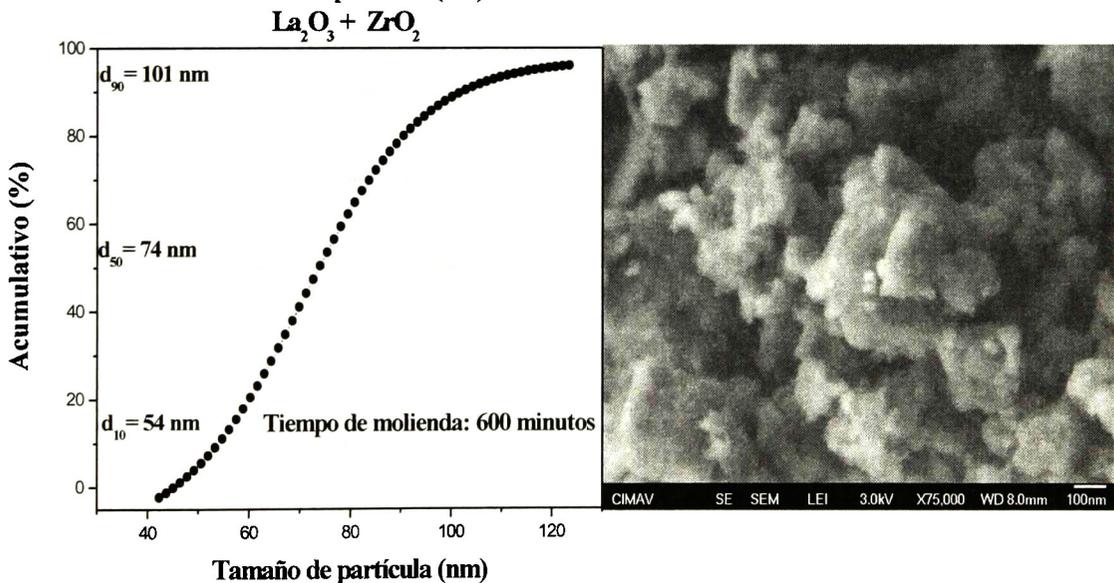
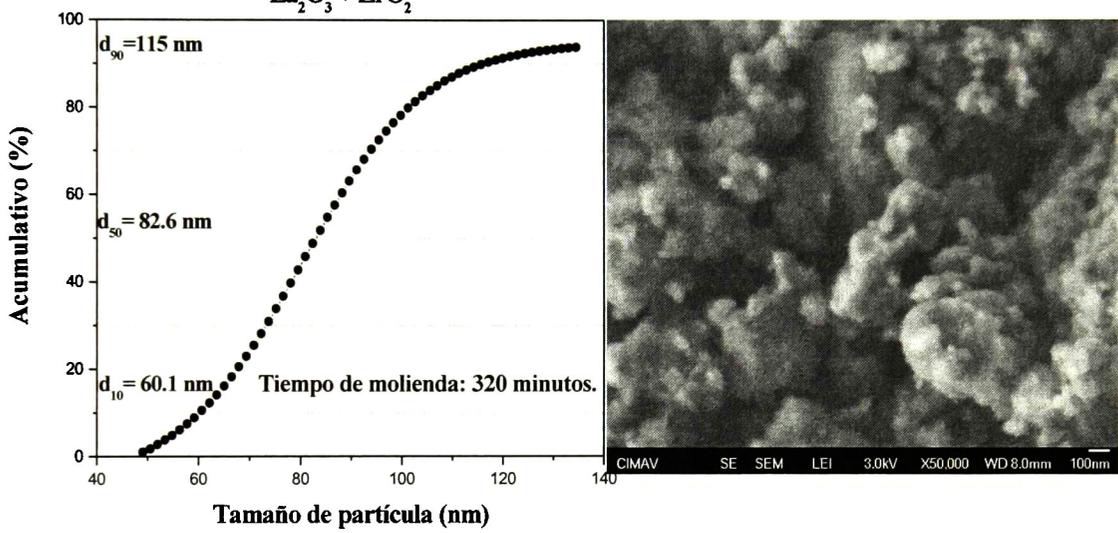
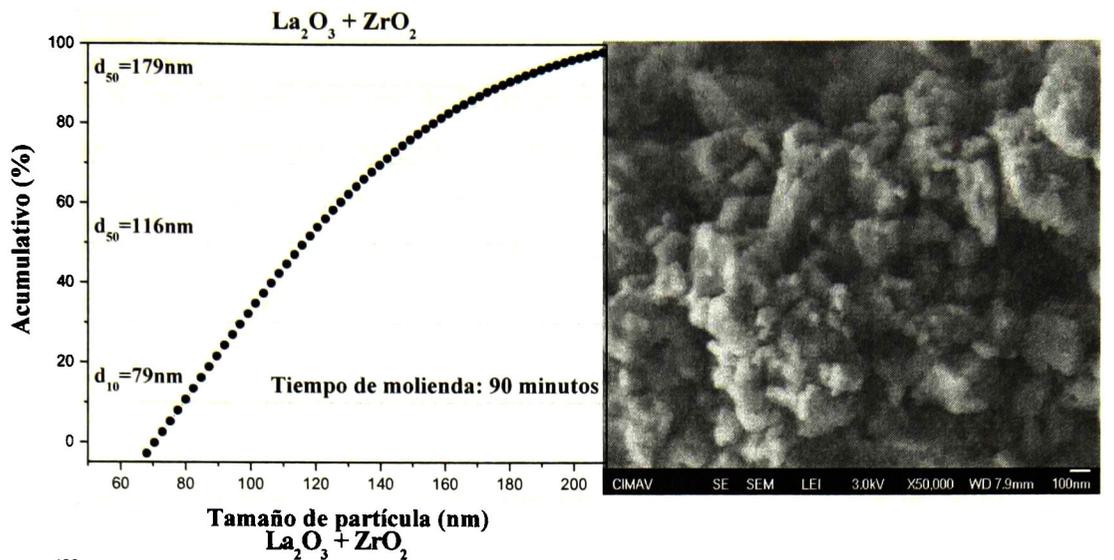


Figura 35. Micrografías de mezcla de polvos molidos de óxido de lantano y zirconia.

Se puede observar que en cada una de las micrografías se observan aglomeración de los polvos, siendo este efecto aun más predominante en la molienda de 600 minutos debido a la disminución de tamaño de partícula. A continuación en la tabla 6 se presenta un estimado del tamaño promedio de partícula para cada uno de los polvos de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  a los distintos tiempos de molienda especificados anteriormente.

Tabla 6. Tamaño promedio de partícula de la mezcla de polvos molidos para la obtención de LZ.

<b>Tiempo de molienda (<math>\text{La}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{ZrO}_2</math>)</b>	<b>Tamaño promedio de partícula, <math>d_{50}</math> (nm)</b>
90 minutos	74
320 minutos	82.6
600 minutos	116

Los polvos mostrados en las micrografías anteriores fueron compactados y las pastillas fueron sinterizadas a  $1550^\circ\text{C}$ , las micrografías fueron tomadas con el microscopio electrónico de barrido (MEB). Estas micrografías son mostradas en la Figura 36. En esta figura se observa que todas las pastillas sinterizadas tienen morfología granular equiaxial. También podemos observar que la diferencia principal es que presentan diferentes tamaños de grano. Esta diferencia de tamaño es debida a la difusión de los elementos durante el proceso de sinterización, además de ser importante el tamaño de los polvos iniciales. Para cuantificar dichas variaciones se realizó un análisis de tamaño de grano utilizando estadística Weibull. Las distribuciones obtenidas son mostradas al lado de cada micrografía. Todas las distribuciones muestran un balance entre los granos pequeño y los grandes, dado que estas presentan la característica forma de “s” además de la clara disminución de tamaño de grano provocada por los prolongados tiempos de molienda.

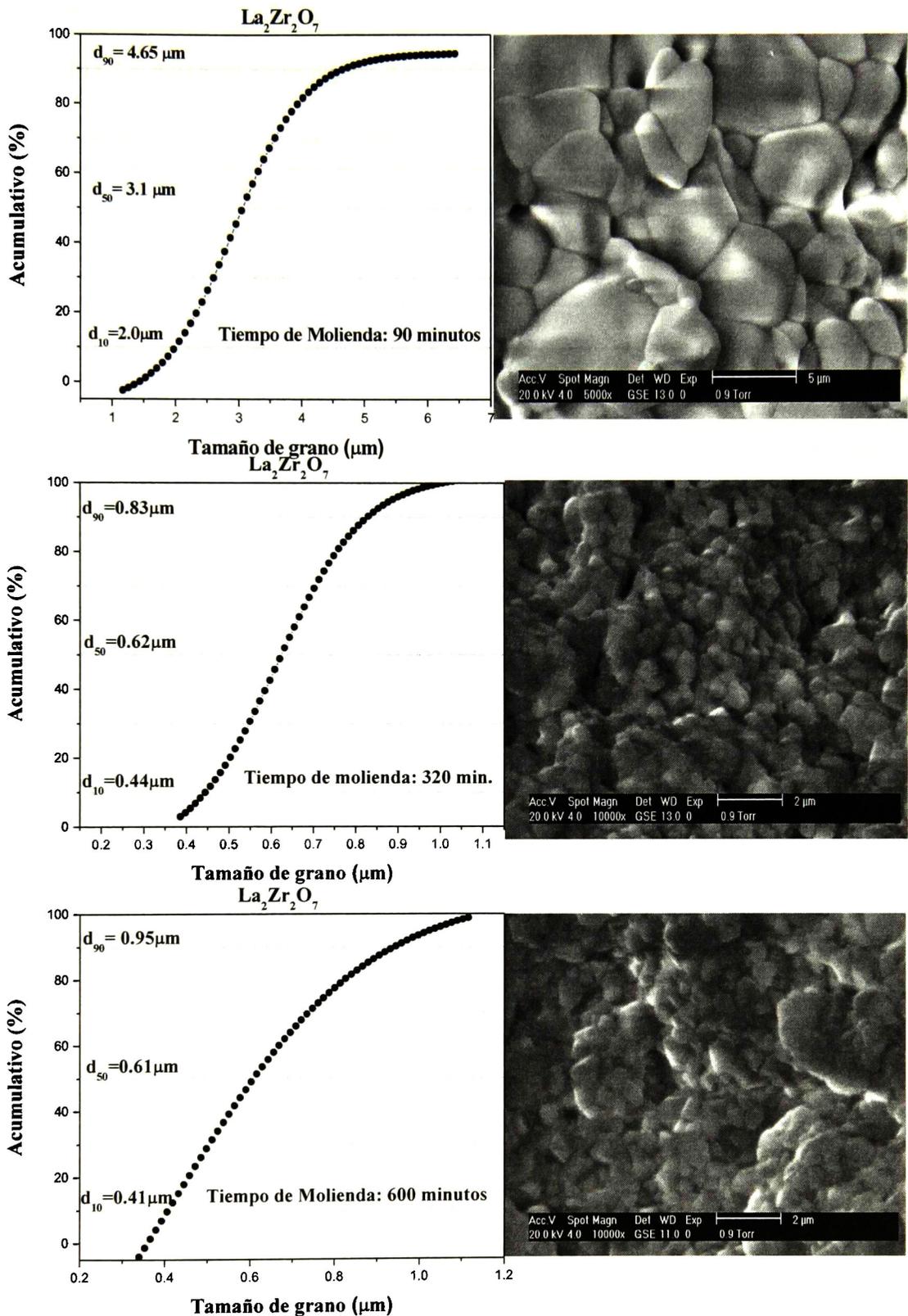


Figura 36. Micrografías y distribución del tamaño de grano de las superficies fracturadas de las pastillas de zirconato de lantano sinterizadas a 1550°C en sus diferentes tiempos de molienda.

En la Tabla 7 se muestran los resultados del tamaño de grano promedio para cada muestra.

Tabla 7. Tamaño de grano promedio en materiales de zirconato de lantano sinterizados a 1550°C.

Tiempo de molienda	Tamaño promedio de grano, $d_{50}$ , ( $\mu\text{m}$ )
90 minutos	3.10
320 minutos	0.62
600 minutos	0.61

De los datos mostrados anteriormente, se puede deducir fácilmente el efecto del tamaño de grano sobre la síntesis del zirconato de lantano para optimizar el proceso de obtención del mismo. En la tabla 7 se observa que para un tiempo de molienda de 90 minutos el tamaño de grano promedio es del orden de micrómetros, mientras que para tiempos de molienda mayores (320 y 600 minutos), hay una importante disminución en tamaño de grano,  $\square$  1  $\mu\text{m}$ , siendo el tamaño de grano promedio de 0.62 y 0.61  $\mu\text{m}$ . Lo que nos permite concluir que para tiempos de molienda de 320 y 600 minutos no hay una diferencia significativa en la disminución del tamaño de grano. El tiempo de molienda más largo muestra también mayor aglomeración de granos.

### 5.6.2 Cerato de lantano

A continuación en la figura 37 se presentan las micrografías de la mezcla de polvos molidos a los distintos tiempos molidos para la formación de cerato de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ). En las micrografías mostradas en la figura 37 existe una diferencia en el tamaño de partícula lo cual debido a la molienda de alta energía, para cuantificar dichas variaciones se realizó un análisis de tamaño de partícula utilizando estadística Weibull. A la izquierda se presenta la distribución acumulativa que proporciona el valor del tamaño promedio de partícula de la muestra en estudio. Todas las distribuciones muestran un balance entre los granos pequeño y los grandes, esto se argumenta debido a que estas presentan la característica forma de “s”. Es evidente la aglomeración de polvos en las tres micrografías, siendo esto más significativo en el tiempo de molienda de 600 minutos debido a la disminución de tamaño de partícula.

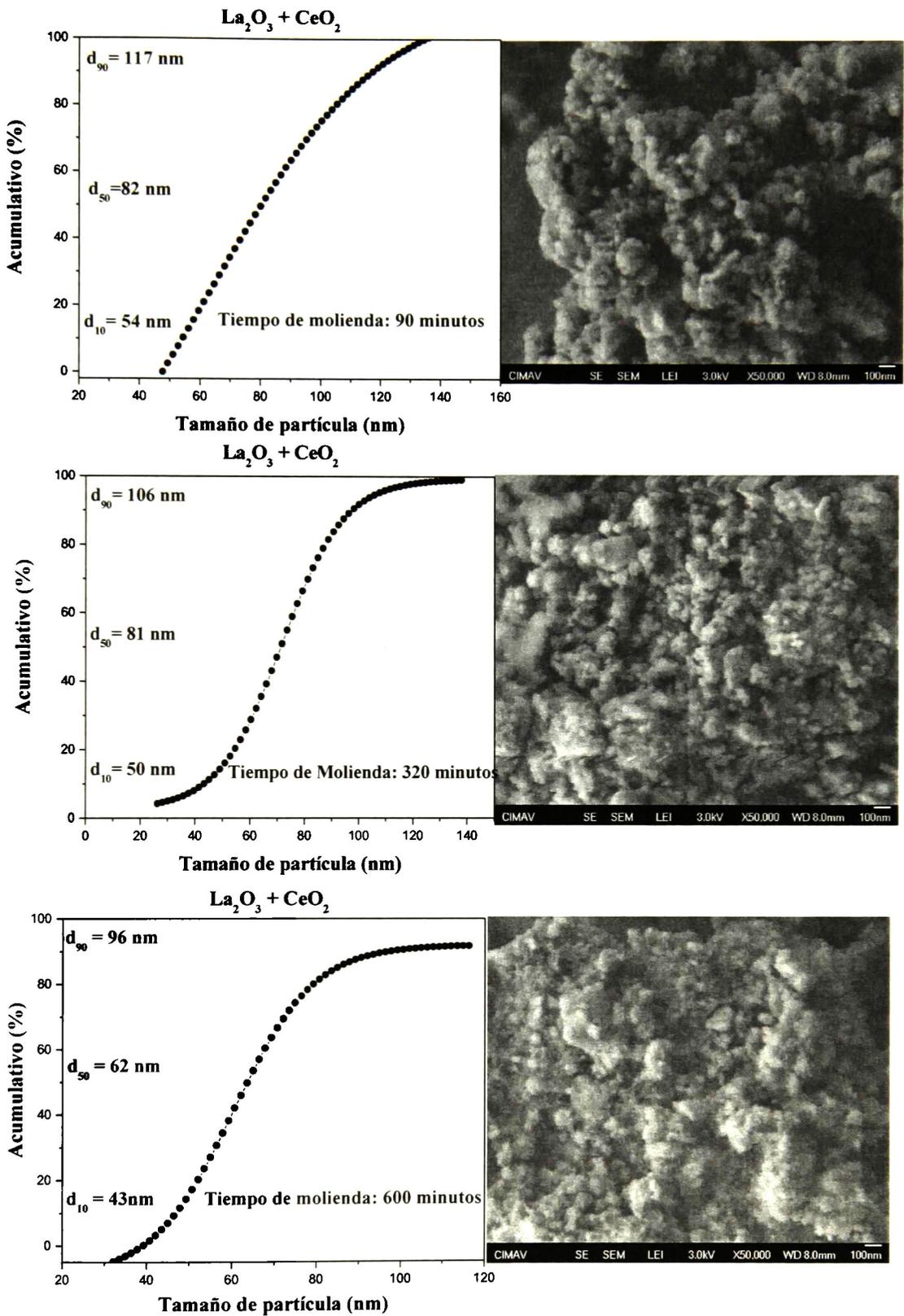


Figura 37. Micrografías y distribución acumulativa de la mezcla de polvos molidos de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub> a diferentes tiempos de molienda

A continuación se muestra la tabla que presenta el tamaño promedio de partícula para cada uno de los polvos molidos de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$  a los distintos tiempos.

Tabla 8. Tamaño promedio de partícula de polvos molidos para la obtención de cerato de lantano.

<b>Tiempo de molienda (<math>\text{La}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{CeO}_2</math>)</b>	<b>Tamaño promedio de partícula, <math>d_{50}</math> (nm)</b>
90 minutos	82
320 minutos	81
600 minutos	71

Los polvos mostrados en las micrografías anteriores, de igualmente que en el caso del zirconato de lantano, fueron compactados y las pastillas fueron sinterizadas pero esta vez a  $1450^\circ\text{C}$ . Se tomaron micrografías de las pastillas sinterizadas con el microscopio electrónico de barrido (MEB). Estas micrografías son mostradas en la figura 38. En esta figura se observa que todas las pastillas sinterizadas tienen morfología equiaxial. También podemos observar que la diferencia principal es que presentan diferentes tamaños de grano. Esta diferencia de tamaño es debida a la difusión de los elementos durante el proceso de sinterización, además de ser importante el tamaño de los polvos iniciales. Para cuantificar dichas variaciones se realizó un análisis de tamaño de grano utilizando estadística Weibull. Las distribuciones obtenidas son mostradas al lado de cada micrografía. Todas las distribuciones muestran un balance entre los granos pequeño y los grandes, dado que estas presentan la forma característica de “s” además de la clara disminución de tamaño de grano provocada por los prolongados tiempos de molienda.

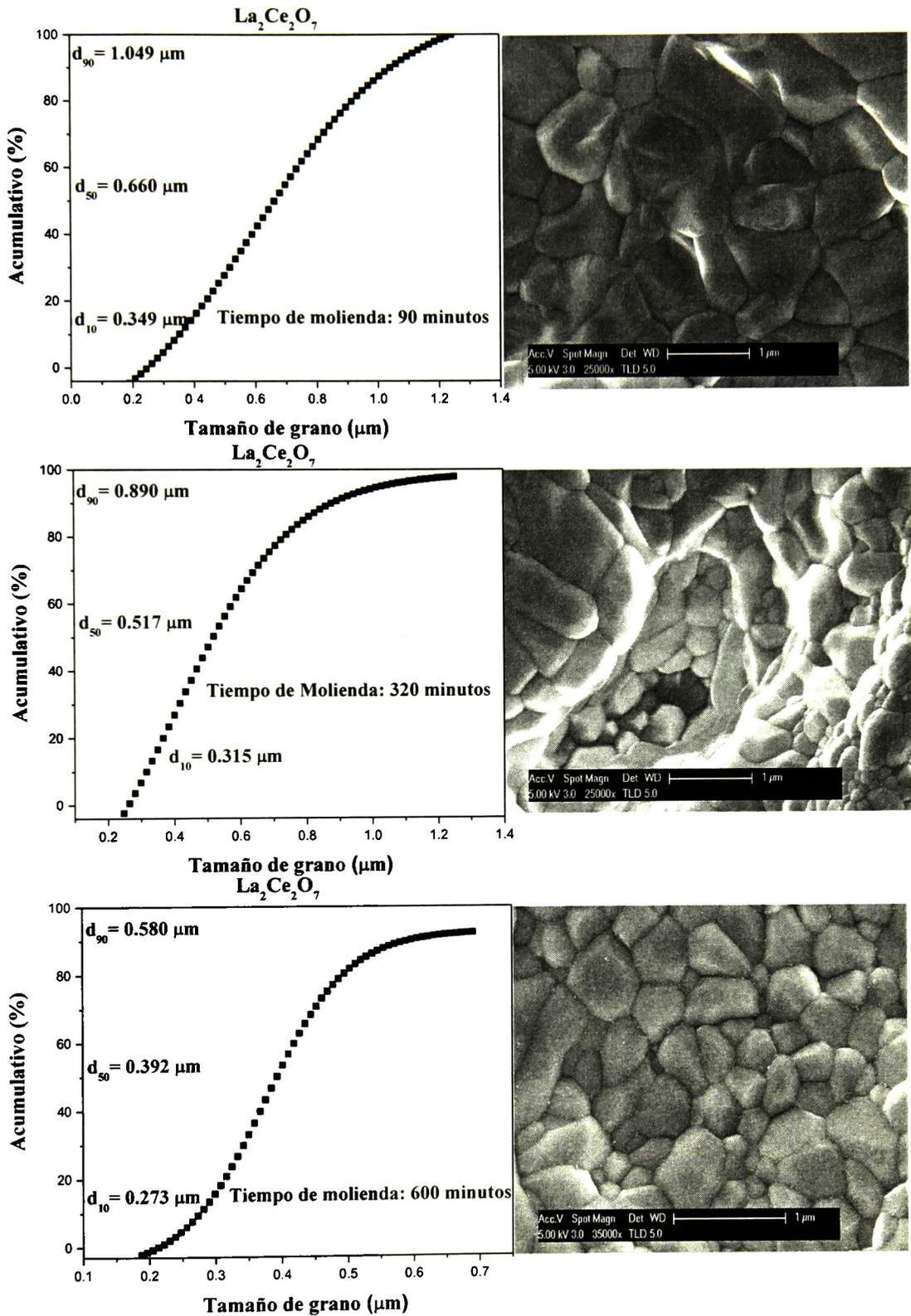


Figura 38. Micrografías de las superficies fracturadas de las pastillas de zirconato de lantano sinterizadas a  $1450^\circ\text{C}$  en sus diferentes tiempos de molienda. La distribución de tamaño de grano se muestra en cada caso.

En la Tabla 9 se muestran los resultados de tamaño promedio de grano para cada muestra.

Tabla 9. Tamaño de grano promedio en materiales de cerato de lantano sinterizados a 1450°C.

<b>Tiempo de molienda</b>	<b>Tamaño promedio de grano, <math>d_{50}</math>, (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
90 minutos	0.660
320 minutos	0.517
600 minutos	0.392

De los datos mostrados anteriormente, se puede apreciar el efecto del tamaño de grano sobre la síntesis del cerato de lantano para optimizar el proceso de obtención del mismo. En la tabla 9 se observa que para cada uno de los tiempos de molienda el tamaño de grano promedio es del orden de micrómetros, hay una importante disminución en el tamaño de grano ( $\square$  1  $\mu\text{m}$ ). Para los tres casos existe una diferencia significativa en el tamaño de grano. El tiempo de molienda más largo muestra también una considerable disminución en el tamaño de grano.

### ***5.7 Comparación de porcentaje de densificación por rutas de sinterización reactiva y ruta convencional modificada***

En esta sección se realizó una comparación de las rutas utilizadas para la síntesis de los materiales de LZ y LC, en función del grado de densificación alcanzado de los compuestos en estudio, esto con el propósito de utilizar posteriormente los parámetros óptimos para la obtención de dichos materiales. El propósito primordial de este trabajo es la obtención de cerámicos de alta densidad para determinar las propiedades mecánicas de los mismos. Se desarrollaron dos rutas para la obtención de dichos cerámicos, siendo la primera denominada como ruta de sinterización reactiva de mezcla de óxidos y la segunda ruta convencional modificada de polvos reaccionados. Con la primera ruta no se logró la obtención de cerámicos de alta densidad debido al uso del óxido de lantano, ya que al ser utilizado directamente como precursor su carácter altamente higroscópico resulta un problema como se ha explicado detalladamente en secciones anteriores.

Debido a que la ruta no funcionaba para los objetivos deseados se optó por modificarla, dicha modificación consiste básicamente en obtener primero los polvos de los materiales de zirconato de lantano y cerato de lantano, los cuales ya no tienen el inconveniente del carácter higroscópico. Al desarrollar la segunda ruta que ya ha sido detallada con anterioridad se logró la obtención de cerámicos de alta densidad. A continuación se presenta la figura 39, la cual muestra los resultados de los porcentajes de densificación de las muestras sinterizadas de zirconato y cerato de lantano a diferentes tiempos de sinterización (2, 4 y 6 hrs.) por la ruta de sinterización reactiva de mezcla de óxidos.

Para el a) que es el caso correspondiente al compuesto de zirconato de lantano, a tiempos de sinterización de 2 horas se obtuvieron porcentajes de densificación de 90, 92, 92.3 para tiempos de molienda de 90, 320 y 600 minutos respectivamente. Para tiempos de sinterización de 4 horas, los porcentajes de densificación aumentaron a 91, 93.5 y 94.41 para tiempos de molienda de 90, 320 y 600 minutos respectivamente y por último para un tiempo de sinterización de 6 horas se obtuvieron porcentajes de densificación de 91.2, 94 y 94.4 para tiempos de moliendas de 90, 320 y 600 minutos. Sin embargo el máximo grado de densificación es el obtenido con un tiempo de sinterización de 6 horas y fue de 94.4% para el zirconato de lantano, también es importante destacar que para tiempos de sinterización de 4 y 6 horas no hay una diferencia significativa en el aumento del porcentaje de densificación para el compuesto tipo pirocloro.

Para el b) que es el caso correspondiente al compuesto de cerato de lantano, a tiempos de sinterización de 2 horas se obtuvieron porcentajes de densificación de 91.33, 91.5, 92 para tiempos de molienda de 90, 320 y 600 minutos respectivamente. Para tiempos de sinterización de 4 horas, los porcentajes de densificación aumentaron a 91.5, 91.82 y 92.6 para tiempos de molienda de 90, 320 y 600 minutos respectivamente y por último para un tiempo de sinterización de 6 horas se obtuvieron porcentajes de densificación de 91.56, 92.83 y 92.7 para tiempos de moliendas de 90, 320 y 600 minutos.

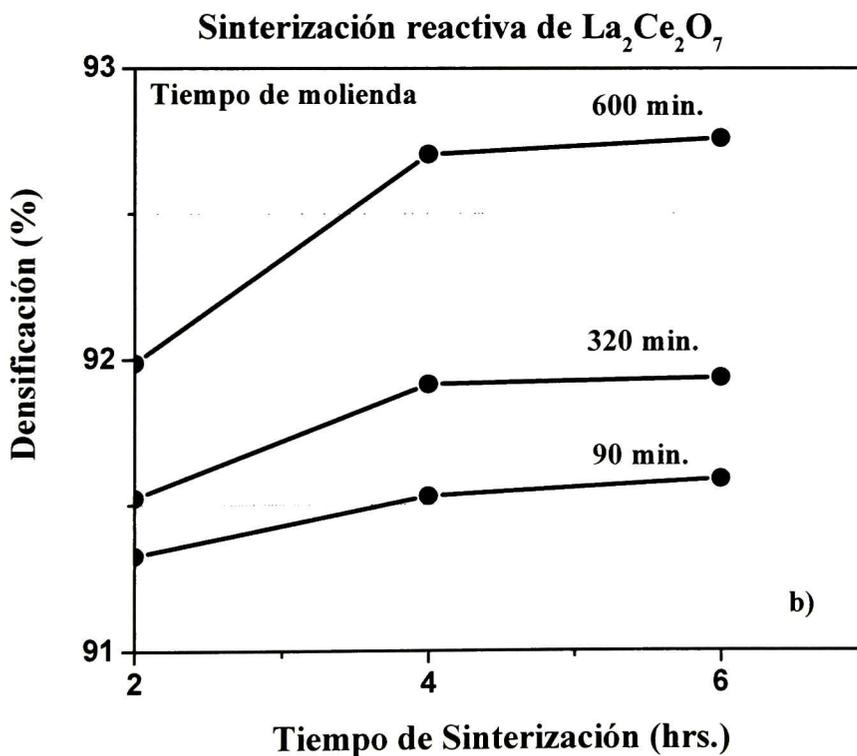
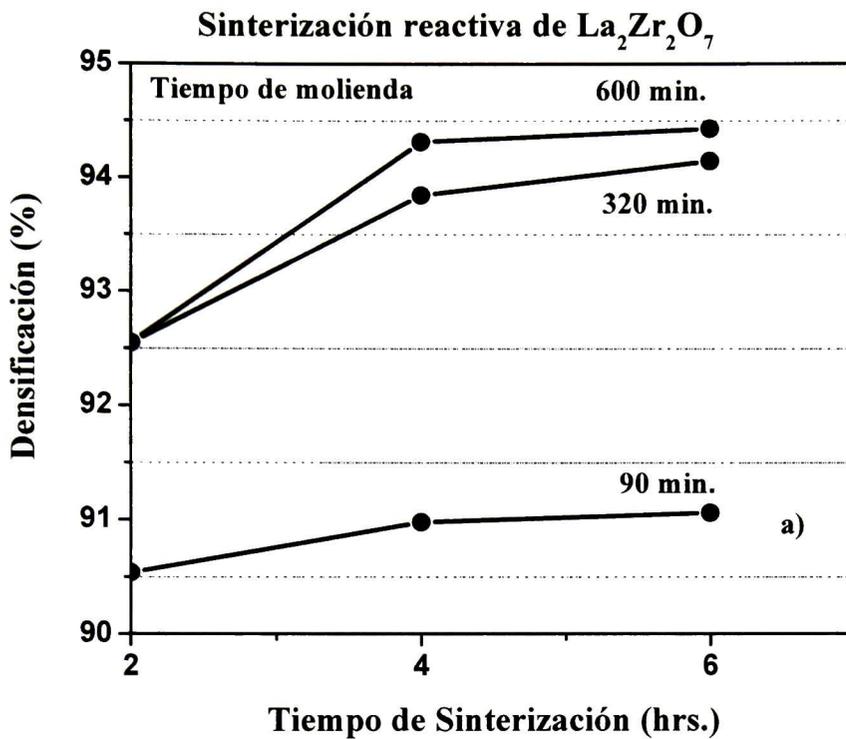


Figura 39. a) Porcentaje de densificación de las muestras sinterizadas de a) zirconato de lantano y b) cerato de lantano a diferentes tiempos de sinterización por ruta de sinterización reactiva de mezcla de óxidos.

Con respecto a la grafica del b), se observa que el máximo grado de densificación se obtuvo con un tiempo de sinterización de 6 horas y corresponde a un valor de 92.7% para el compuesto de cerato de lantano, también se puede argumentar que para los tiempos de sinterización de 2, 4 y 6 horas, existe una diferencia muy significativa para el aumento del porcentaje de densificación.

A continuación se presenta en la figura 40 las graficas que muestran los resultados del porcentaje de densificación para zirconato de lantano y cerato de lantano por la ruta convencional modificada: molienda de polvos reaccionados evaluando el porcentaje de densificación en función del tiempo de sinterización (2, 4 y 6 horas).

Para el a) correspondiente al compuesto tipo pirocloro los valores del porcentaje de densificación obtenidos son de 91, 92.9 y 94.8 %, dichos resultados comparados con los resultados obtenidos por la ruta anterior son claramente superiores. Para tiempos de sinterización de 2 horas, se obtuvieron porcentajes de densificación de 92.8 – 97.5% para los tiempos de molienda especificados en la figura. Por último para tiempos de sinterización de 6 horas se obtuvieron valores del 93 – 97.55%, sin embargo, al igual que en los resultados anteriores por la ruta de sinterización reactiva, para el compuesto de zirconato de lantano no existe diferencia significativa entre los tiempos de molienda de 320 y 600 minutos ya que el grado de densificación es prácticamente el mismo, tampoco existe diferencia significativa en entre los tiempos de sinterización de 4 y 6 horas, ya que el aumento en el porcentaje de densificación es muy poco, por lo que se decide utilizar los parámetros que proporcionaron el valor más elevado en el porcentaje de densificación.

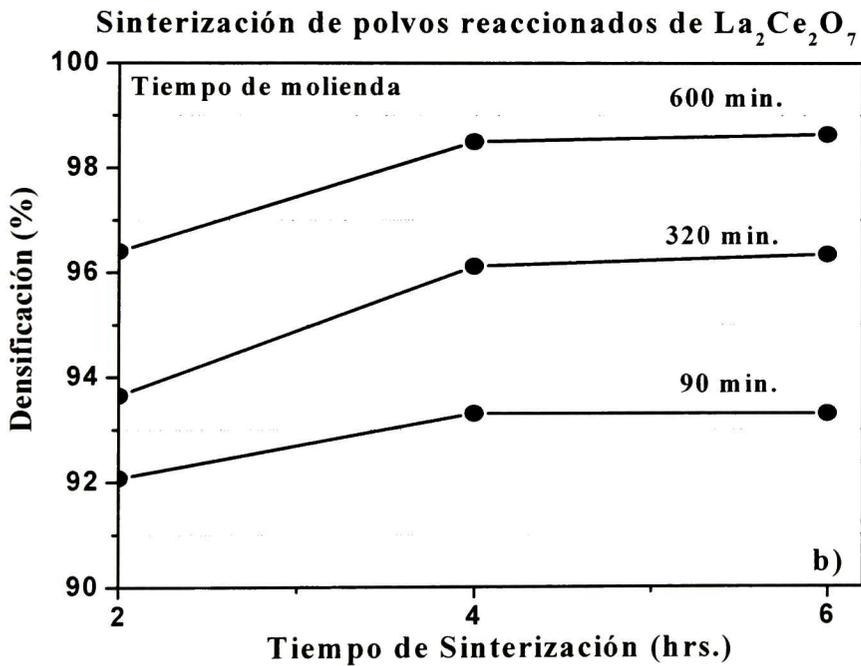
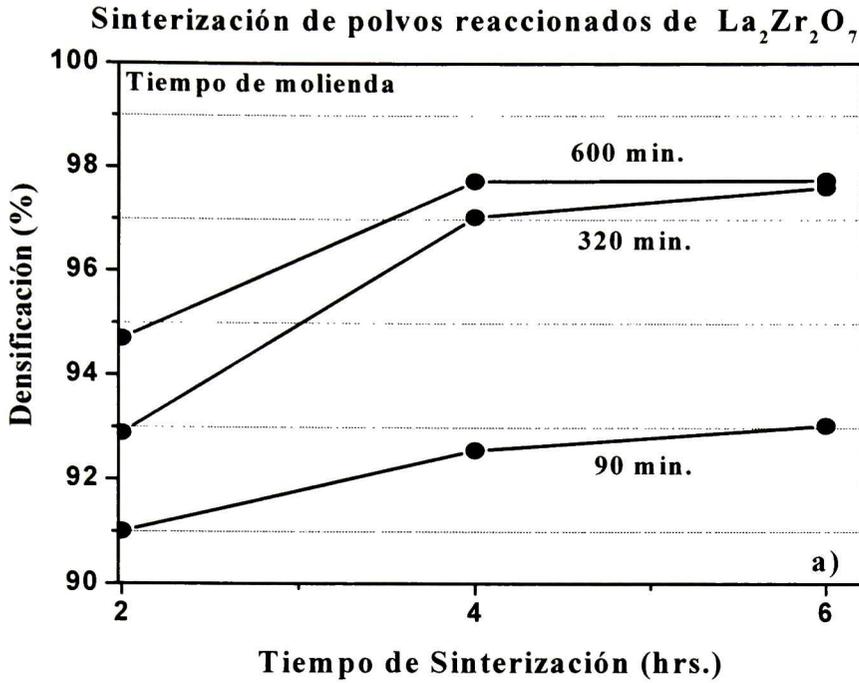


Figura 40. a) Porcentajes de densificación de las muestras sinterizadas de a) zirconato de lantano y b) cerato de lantano a diferentes tiempos de sinterización por ruta convencional modificada: molienda de polvos reaccionados.

Para el b) correspondiente a la estructura de la fluorita, los valores de porcentaje de densificación obtenidos son de 92, 93.7 y 96.2 %, dichos resultados comparados con los resultados obtenidos por la ruta anterior son claramente superiores, estos valores citados anteriormente corresponden a un tiempo de sinterización de 2 horas. Para tiempos de sinterización de 4 horas, se obtuvieron porcentajes de densificación de 92 – 96.5%. Por último para tiempos de sinterización de 6 horas se obtuvieron valores del 93 – 98.5%, sin embargo, como en los resultados anteriores de la ruta de sinterización reactiva para el compuesto de cerato de lantano, existe una diferencia significativa en el aumento del grado de densificación entre los tres tiempos de molienda (90, 320 y 600 minutos). Lo anteriormente mencionado permite concluir que el grado de densificación del cerámico aumenta en función del tiempo de molienda. Por otra parte, el efecto es prácticamente nulo en el porcentaje de densificación en los tiempos de sinterización de 4 y 6 horas, por lo que no es necesario llevar a cabo tiempos de sinterización de 6 horas para obtener cerámicos de alta densidad.

Podemos concluir que para el cerato de lantano, el efecto de la molienda en la disminución de tamaño de partícula realmente trae como consecuencia un aumento en el grado de densificación de las muestras. Para el caso del zirconato de lantano, el efecto de la molienda es importante hasta un tiempo de 320 minutos, para tiempos de molienda mayores no se presentan diferencias significativas en el porcentaje de densificación.

Comparando los resultados de porcentaje de densificación obtenidos en este trabajo para el compuesto de zirconato de lantano por la ruta convencional modificada cuyo medio de procesamiento es la molienda de alta energía asistida térmicamente, se tienen porcentajes de densificación hasta de 98.1% para tiempos de molienda de 320 y 600 minutos, sin embargo, hay datos reportados en la literatura referentes al porcentaje de densificación de este compuesto (LZ) que corresponden a un 94.8% [49], en este caso particular el compuesto LZ fue sintetizado por la ruta de coprecipitación-calcinación y la densidad experimental fue calculada a partir del método de Arquímedes. Se concluye entonces, que el medio de procesamiento de la molienda de alta energía favorece el grado de densificación de los compuestos cerámicos, obteniéndose densificaciones por encima del 95%, y esto es atribuido a la disminución del tamaño de partícula que se logra mediante la molienda, lo cual favorece a la cinética de crecimiento de grano debido a las grandes áreas

superficiales en contacto entre partículas. Por otra parte, para el cerato de lantano (LC), se obtuvieron porcentajes de densificación hasta de 99.6% con tiempos de molienda de 600 minutos. Para este caso, a mayores tiempos de molienda el grado de densificación se incrementa notoriamente, nuevamente la ruta de síntesis para este compuesto es la convencional modificada por molienda de alta energía asistida térmicamente [49]. Para el compuesto LC existen datos reportados en la literatura correspondientes a un grado de densificación de 95.4%, el material fue sintetizado por ruta de coprecipitación-calcinación y nuevamente la densidad experimental en ambos trabajos fue calculada a partir del método de Arquímedes.

Por últimos se puede argumentar que los resultados son consistentes para ambos compuestos cerámicos (LZ y LC) lo que nos permite concluir que la molienda de alta energía como medio de procesamiento para síntesis de estos compuestos realmente favorece el grado de densificación de los compuestos cerámicos obteniendo densificaciones por encima del 95%.

### ***5.8 Procesamiento de cerato de lantano para la elaboración de los compuestos de mezclas de fases.***

Como se ha mostrado en la sección anterior la ruta que nos permitió obtener cerámicos de alta densidad fue la ruta convencional modificada, además, en base a los resultados mostrados anteriormente, podemos concluir que para zirconato de lantano el tiempo óptimo de molienda es de 320 minutos, ya que como se observa en las graficas de (%) Densificación contra tiempo de sinterización, con moliendas de 320 minutos y con un tiempo de sinterización de 6 horas se obtiene muestras bien densificadas, es importante mencionar que para tiempos de sinterización de 4 horas también se obtienen muestras de alto grado de densificación (97%) pero en este trabajo se tomo como parámetro óptimo un tiempo de sinterización de 6 horas.

Para Cerato de lantano no hay duda alguna que el tiempo de molienda óptimo es el de 600 minutos, sin embargo para tiempos de sinterización de 4 y 6 horas no existe diferencia significativa en el grado de densificación de los compuestos (97% y 98.4%

respectivamente); para este trabajo se tomo como tiempo de sinterización óptimo el de 6 horas.

En base a todos los resultados mostrados en todas las secciones anteriores podemos señalar los siguientes como más importantes:

- La Molienda de alta energía tiene un efecto importante de “preparación” para la formación de los compuestos de zirconato y cerato de lantano.
- En las mediciones de dilatometría para los polvos de zirconato y cerato de lantano, el efecto de la disminución de tamaño de partícula es importante ya que a mayores tiempos de molienda la temperatura óptima de sinterización (máxima razón de encogimiento) disminuye.
- El efecto de la disminución de tamaño de partícula en la temperatura de reacción es nulo, ya que la reacción de transformación de fase siempre tiene lugar a la misma temperatura.
- La ruta convencional modificada fue la que permitió la obtención de los compuestos de alta densidad para zirconato y cerato de lantano.

Con el objeto de obtener los compuestos óxidos de lantano-zirconio-cerio (LZ7C3 y LZ75C25, compuestos de mezclas de fases: pirocloro y florita) se decidió utilizar la regla de mezclas para obtener los parámetros adecuados para la síntesis de dichos compuestos complejos. Siguiendo la ecuación de la regla de las mezclas se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 10. Resultados obtenidos empleando la regla de las mezclas para la obtención de los parámetros óptimos para la síntesis de los compuestos LZ7C3 y LZ75C25.

<b>Muestra</b>	<b>Tiempo de molienda (minutos)</b>	<b>Temperatura de sinterización (°C)</b>	<b>Tiempo de sinterización (hrs.)</b>	<b>% Densidad</b>
<b>LZ7C3</b>	404	1492	6	96.78
<b>LZ75C25</b>	390	1498	6	97.76

## 5.9 Propiedades mecánicas de los compuestos LZ, LC, LZ7C3 y LZ75C25

En esta sección se discutirán los resultados obtenidos de la determinación de las propiedades mecánicas (dureza y modulo elástico) mediante el análisis de nanoindentación. Los datos obtenidos se trataron estadísticamente mediante la estadística Weibull. La estadística Weibull toma en cuenta la distribución de los defectos además de las propiedades del material, dándonos un criterio para descartar los datos que se ven afectados por los defectos intrínsecos del mismo. En la figura 41 se muestran las curvas de carga-penetración obtenidas en las mediciones de nanoindentación para cada uno de los materiales en estudio (LZ, LC, LZ7C3 y LZ75C25), las mediciones fueron realizadas con una carga constante de 5  $\mu\text{N}$ , ya que se encontró que con esta carga se realizaban buenas indentaciones.

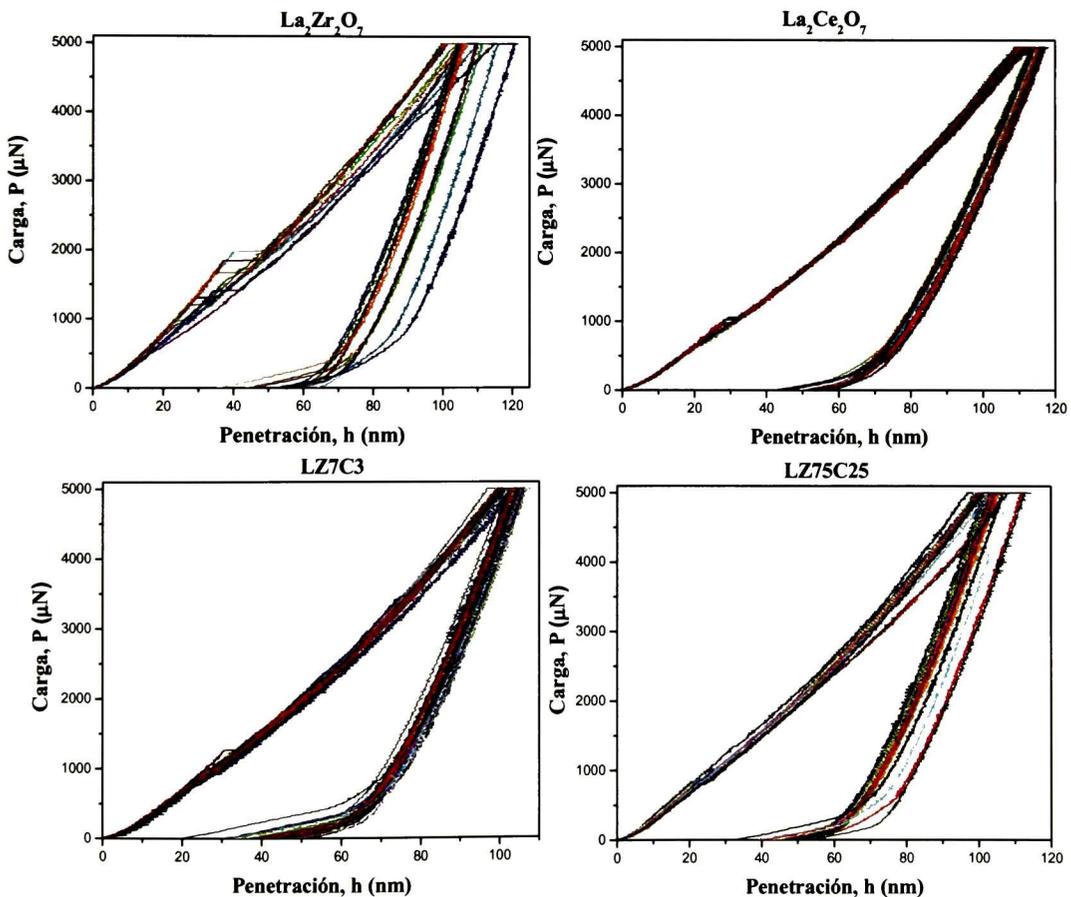


Figura 41. Curvas típicas de nanoindentación de LZ, LC, LZ7C3, LZ75C25 con una carga constante de 5  $\mu\text{m}$ .

A continuación se presentan los resultados de las propiedades mecánicas obtenidos con los materiales sintetizados mediante la ruta convencional modificada, dado el aumento en el porcentaje de densificación de los compuestos, se espera que estos datos no presenten dispersión y por lo tanto se tenga una buena reproducibilidad ya que se realizaron esfuerzos para eliminar el efecto de la porosidad sobre las propiedades mecánicas del material.

En la figura 42, en a) y b) se pueden observar las distribuciones Weibull para la dureza y el módulo elástico correspondientes para la muestra de zirconato de lantano.

En estas gráficas se puede observar un comportamiento unimodal, además, la estadística Weibull también aporta un parámetro de confiabilidad a los datos, dicho parámetro se obtiene mediante la pendiente de los puntos no influenciados por los defectos. El parámetro deberá tener un valor mínimo de 10 para que se pueda considerar los resultados suficientemente confiables.

Los valores de las pendientes de dichas distribuciones son 10.02 para la dureza y 15.54 para el módulo elástico, éstos resultados cumplen con el criterio de la pendiente, ya que el valor es mayor a 10, dando así suficiente confiabilidad a los datos obtenidos de la medición. En la figura, el c) y d) se presentan las tendencias de los valores obtenidos de dureza y módulo de elasticidad contra la profundidad de penetración respectivamente. Se encontró una dureza promedio 11.094 GPa y un modulo elástico de 215.05 GPa.

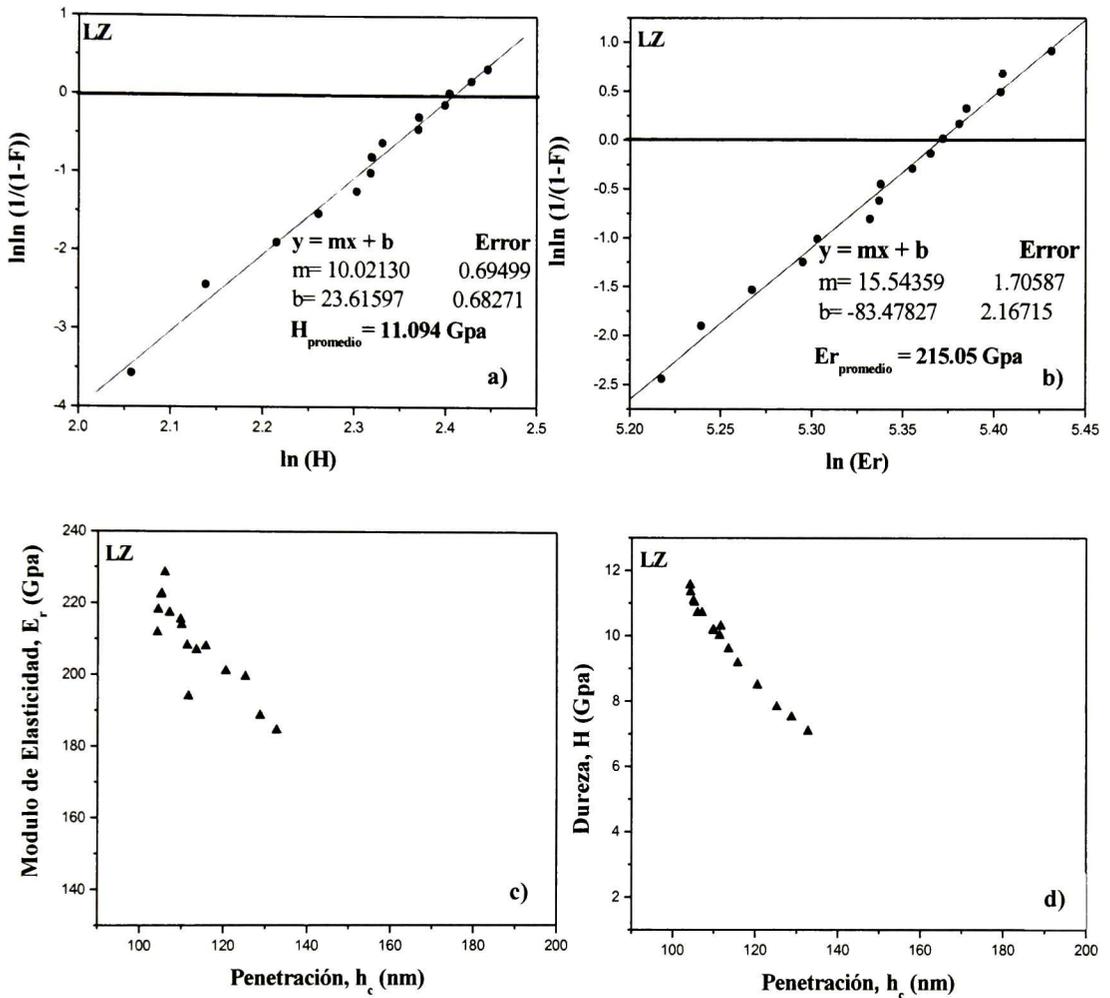


Figura 42. En a) y b) se pueden observar las distribuciones Weibull para la dureza y el módulo elástico para la muestra de zirconato de lantano. En estas gráficas se observa una distribución unimodal. En el c) y d) se presentan las tendencias de los valores obtenidos de dureza y módulo de elasticidad contra la profundidad de penetración respectivamente.

En la figura 43, en el a) y b) se presentan las distribuciones Weibull para dureza y modulo de elasticidad correspondientes a la pastilla de cerato de lantano. En estas gráficas se puede observar que las distribuciones presentan un comportamiento unimodal. Las pendientes de las distribuciones tienen un valor de 39.66 para la dureza y 55.22 para el módulo elástico. Estos valores de pendiente nos asegura nuevamente la confiabilidad de los datos.

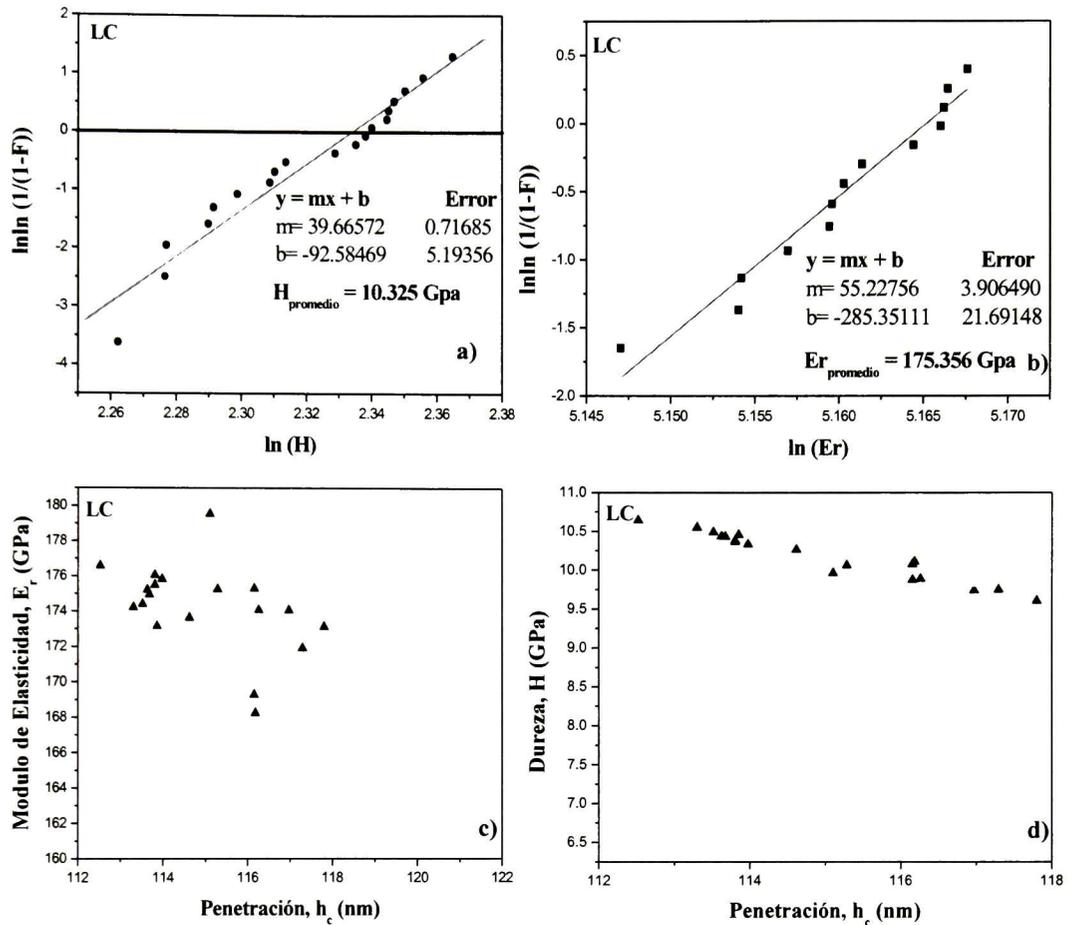


Figura 43. En el a) y b) distribuciones Weibull para la dureza y el módulo elástico para la muestra de cerato de lantano. En estas gráficas se observa una distribución unimodal. En el c) y d) se presentan las tendencias de los valores obtenidos de dureza y módulo de elasticidad contra la profundidad de penetración respectivamente.

En la figura 43, en el b) y c) se muestra las tendencias de los valores de dureza y módulo de elasticidad respectivamente. Se encontró una dureza promedio de 10.32 GPa y módulo elástico de 175.856 GPa.

En la figura 44, en el a) y b) se presentan las distribuciones Weibull para la dureza y el modulo de elasticidad respectivamente referentes a la pastilla del compuesto oxido de lantano-zirconio-cerio denominado por su estequiometria como LZ7C3. En estas gráficas se puede observar que las distribuciones presentan un comportamiento unimodal de nuevo, esto es debido a la alta densificación de los cerámicos.

Las pendientes de las distribuciones tienen un valor de 29.16 para la dureza y 41.61 para el módulo elástico. Estos valores de las pendientes nos asegura la confiabilidad de los datos. En la figura b) y c) se muestra las tendencias de los valores de dureza y módulo de elasticidad respectivamente. Se encontró una dureza promedio de 11.48 GPa y modulo elástico de 218.88 GPa.

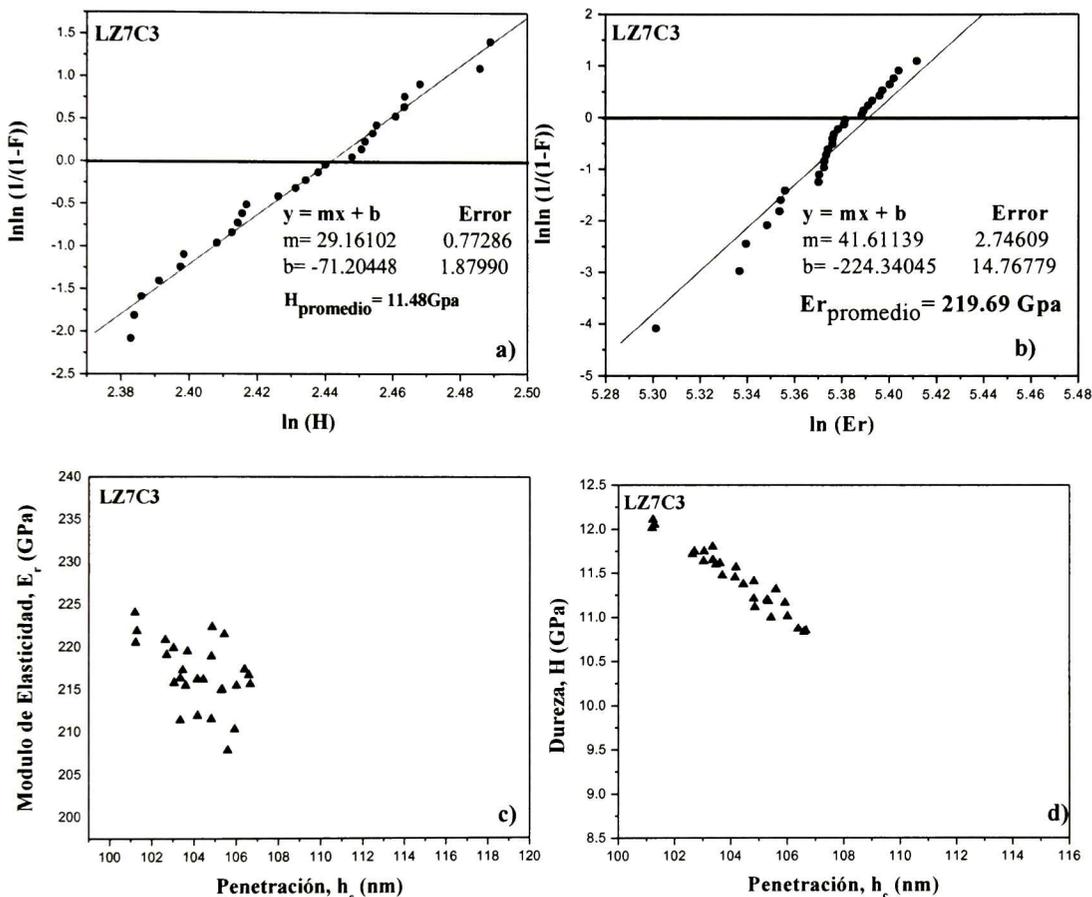


Figura 44. En el a) y b) se pueden observar las distribuciones Weibull para la dureza y el módulo elástico para la muestra de LZ7C3. En estas gráficas se observa una distribución unimodal. En el c) y d) se presentan las tendencias de los valores obtenidos de dureza y módulo de elasticidad contra la profundidad de penetración respectivamente.

En la figura 45, en a) y b) se presentan las distribuciones Weibull para dureza y modulo elástico respectivamente para compuesto oxido de lantano-zirconio-cerio denominado con anterioridad por su estequiometria como LZ75C25. En estas gráficas se puede observar que las distribuciones presentan una forma unimodal. Las pendientes de las distribuciones

tienen un valor de 20.019 para la dureza y 44.17 para el módulo elástico. Estos valores de pendiente nos asegura la confiabilidad de nuestros datos. En la figura a) y b) se muestran los resultados de la dureza y el módulo elástico respectivamente. Se encontró una dureza promedio de 11.72 GPa y un modulo elástico de 212.04 GPa.

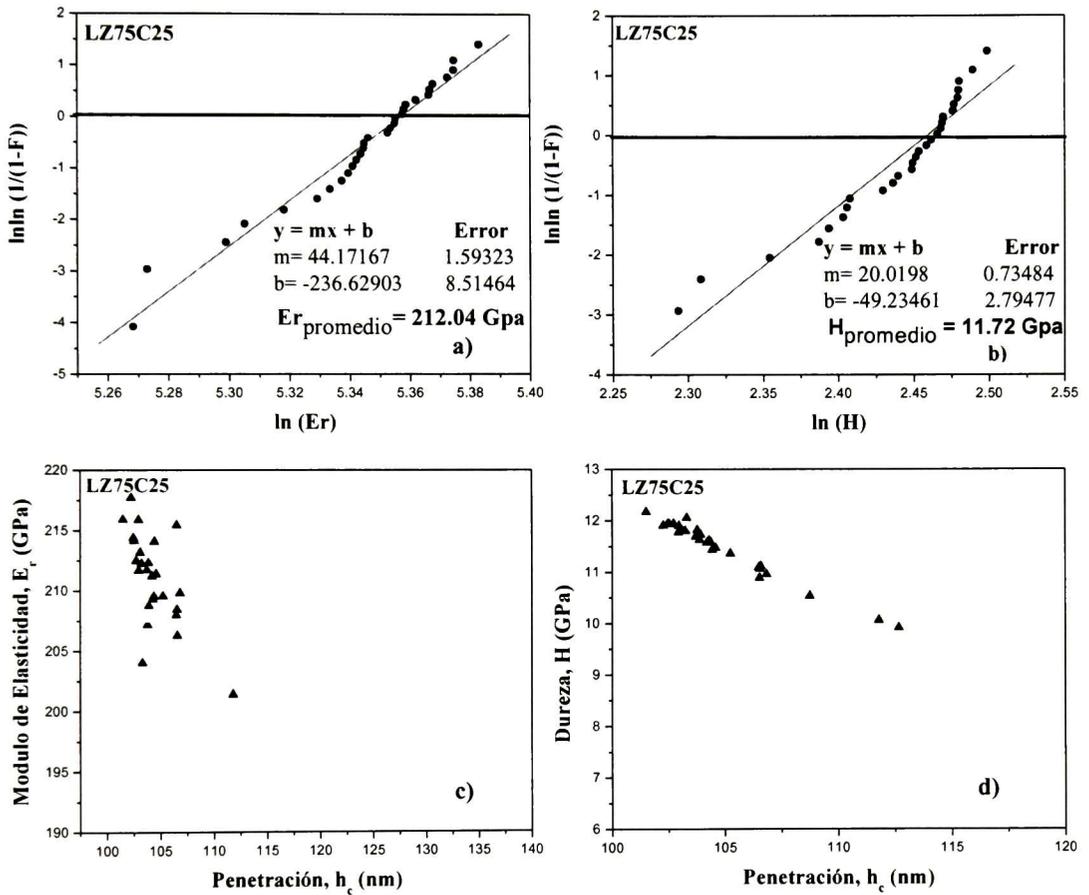


Figura 45. En el a) y b) se pueden observar las distribuciones Weibull para la dureza y el módulo elástico para la muestra de LZ75C25. En estas gráficas se observa una distribución unimodal. En el c) y d) se presentan las tendencias de los valores obtenidos de dureza y módulo de elasticidad contra la profundidad de penetración respectivamente.

### 5.10 Tenacidad a la fractura de los compuestos cerámicos de una sola fase y de ambas fases.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la tenacidad a la fractura correspondiente a los compuestos de LZ (pirocloro), LC (fluorita) y los compuestos de las mezclas de ambas fases (LZ7C3 y LZ75C25). Como se ha mencionado con anterioridad, es importante la determinación de las propiedades mecánicas de estos materiales para conocer su potencial para su aplicación como recubrimientos de barreras térmicas.

Se realizaron ensayos de microdureza dejando microindentaciones adecuadas con cargas de 0.8, 0.9 y 1Kg. para llevar a cabo las mediciones de las distancias  $d$  y  $c$  respectivamente y posteriormente realizar los cálculos correspondientes a la tenacidad a la fractura. A continuación se presenta en la figura 46 una grafica que presenta los valores de la tenacidad a la fractura de cada material en función del contenido de ceria de los mismos. La tenacidad a la fractura con las cargas antes mencionadas resulto consistente y a continuación se muestra los resultados con la carga de 1Kg.

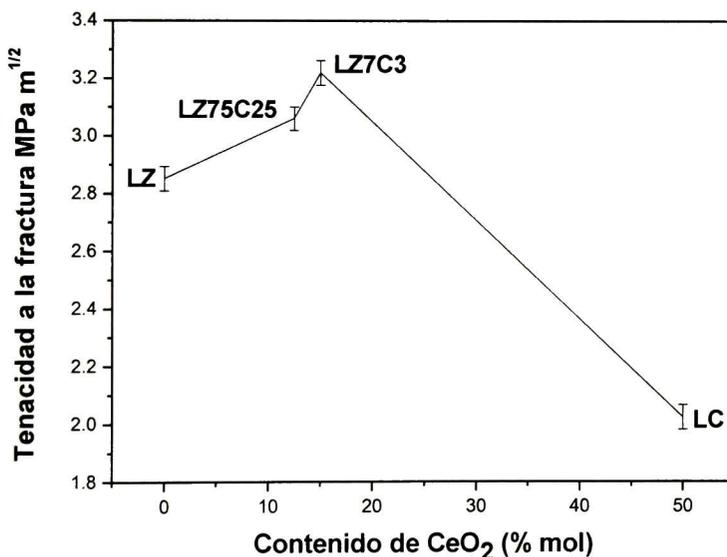


Figura 46. Tenacidad a la fractura del zirconato y cerato de lantano además de los compuestos óxidos de lantano-zirconio-cerio (compuestos de mezclas de fase: pirocloro-fluorita).

Es apreciable que en los resultados hay un notable incremento en la tenacidad a la fractura del zirconato de lantano ( $2.85 \text{ MPa m}^{1/2}$ ) atribuido por la introducción de una segunda fase a este compuesto: LZ7C3 y LZ75C25. Los compuestos de mezclas de fases poseen un aumento en los valores de la tenacidad a la fractura de  $3.05 \text{ MPa m}^{1/2}$  y  $3.2 \text{ MPa m}^{1/2}$  para LZ75C25 y LZ7C3 respectivamente. El compuesto de cerato de lantano presenta el valor más bajo de tenacidad a la fractura siendo de  $2.0 \text{ MPa m}^{1/2}$ . Se argumenta que el incremento en los valores de la tenacidad a la fractura es debido a la incorporación de una segunda fase (fluorita). El mecanismo de reforzamiento aún no está bien especificado, pero es probablemente atribuido a esfuerzos residuales generados por la ruta de procesamiento de molienda de alta energía. A continuación, en la figura 47, se presentan algunas de las microindentaciones que se utilizaron para la realización del cálculo de la tenacidad a la fractura de los materiales en estudio.

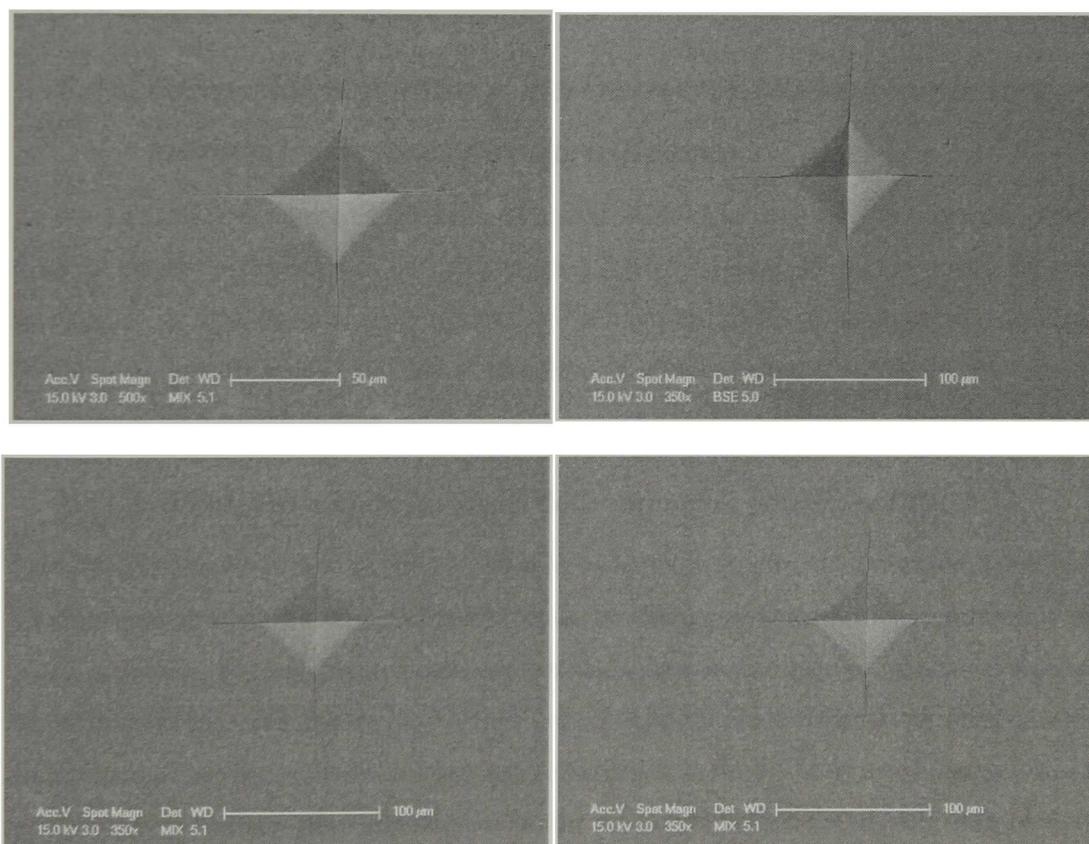


Figura 47. Microindentaciones realizadas en el microdurometro con una carga de un 1 Kg.

Los resultados experimentales de la tenacidad a la fractura obtenidos en este trabajo presentan valores para el compuesto de zirconato de lantano (LZ) sintetizado por la ruta convencional de molienda de alta energía asistida térmicamente hasta de  $2.85 \text{ MPa m}^{1/2}$ . Se realizó una revisión en la literatura y se encontraron resultados de  $1.6 \text{ MPa m}^{1/2}$  para el mismo compuesto de zirconato de lantano sintetizado mediante la ruta de coprecipitación-calcinación [50]. Lo mencionado anteriormente indica que la molienda de alta energía a tiempos prolongados favorece a las propiedades mecánicas de compuesto LZ debido a la disminución del tamaño de partícula, ya que de esta manera se obtienen muestra altamente densificadas. En la figura 46 también se observa un incremento en la tenacidad a la fractura de los compuestos de mezclas de fases, cuya ruta de procesamiento es nuevamente la molienda de alta energía. Los resultados de la tenacidad a la fractura en este tipo de compuestos de mezclas de fase (sistema LZC) no han sido publicados hasta la fecha, por lo que son un resultado novedoso.

### ***5.11 Composición química y microestructura de los compuestos de las mezclas de fases pirocloro/fluorita.***

En esta sección se discutirán y presentarán los resultados que muestran la presencia de las fases pirocloro y fluorita en los compuestos LZ7C3 y LZ75C25. El propósito de esta sección es realizar un análisis profundo de la microestructura y composición de estos compuestos identificando las fases pirocloro y fluorita respectivamente en dichos compuestos de mezclas de fase.

#### ***5.11.1 Identificación de las fases del compuesto cerámico LZ7C3***

Para llevar a cabo lo propósitos de esta sección se hicieron análisis de difracción de rayos x (DRX), para la identificación de cada una de las fases presentes en los compuestos de mezclas de fase, posteriormente como confirmación de este resultado se realizaron pruebas en el microscopio electrónico de barrido con el detector de electrones retrodispersados (BSE) para observar las distintas fases que se tienen en la muestras de estos materiales. La pastilla que se utilizó para esta medición fue recubierta con carbono para que hubiera mayor claridad en los contrastes. También se llevaron a cabo mediciones de EDS en las

áreas de distintos contrastes con el fin de identificar las fases pirocloro y fluorita respectivamente.

A continuación se presenta el difractograma que revela la presencia tanto de la fase pirocloro como la fase de la fluorita en el compuesto LZ7C3. También se identificaron los planos cristalográficos asociados a la fase pirocloro y fluorita respectivamente.

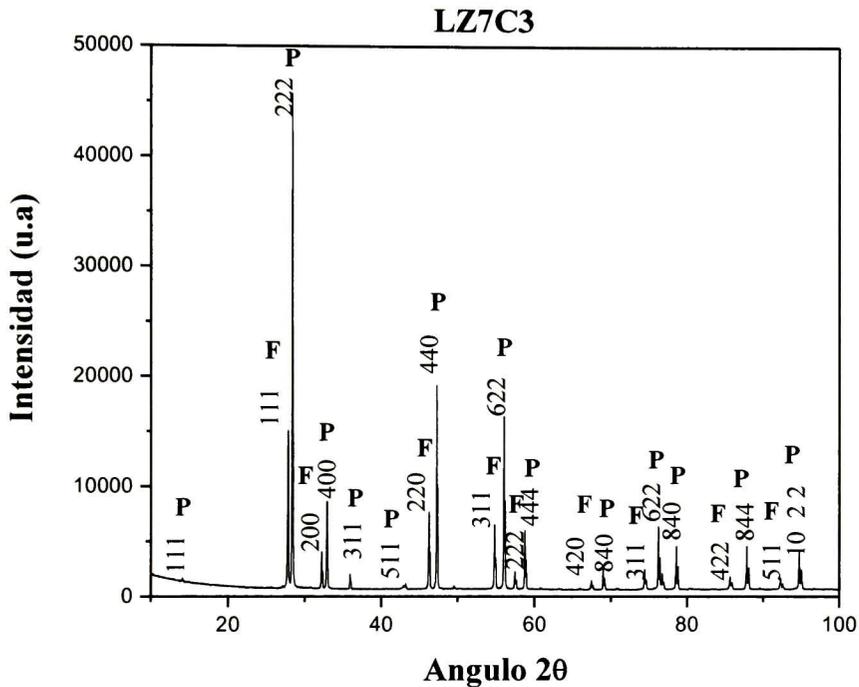


Figura 48. Difractograma del compuesto de mezcla de fase pirocloro/fluorita LZ7C3

La muestra que se utilizó para hacer esta medición fue sinterizada a 1550°C a un tiempo de permanencia de 48 horas para promover aún más la cinética de crecimiento de tamaño de grano (>1 μm), y de esta manera, realizar las mediciones de EDS en ambas regiones de distintos contrastes con el propósito de conocer con precisión la composición química de cada una de las fases y en base a este resultado identificarlas a las. El pulido de la muestra fue indispensable para una buena medición.

La siguiente imagen es una micrografía obtenida de las mediciones con el detector electrones retrodispersados (BSE).

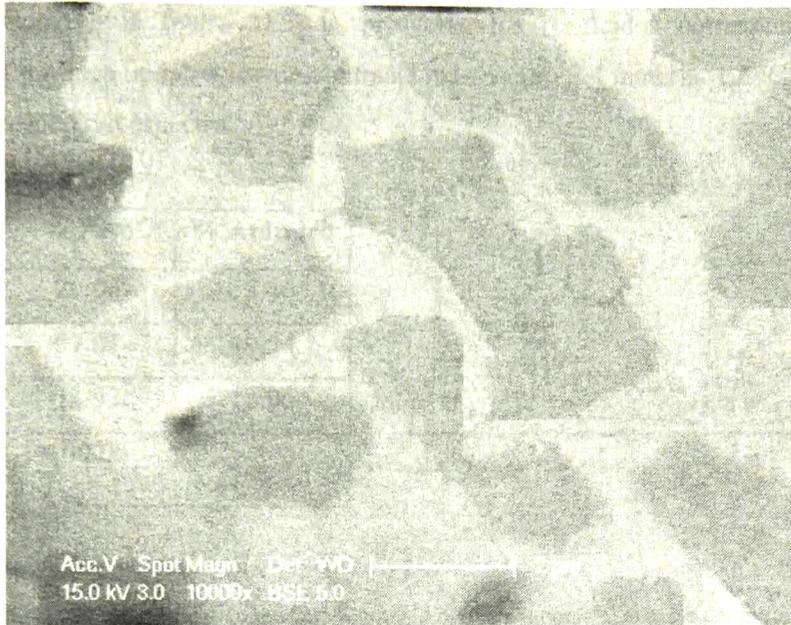
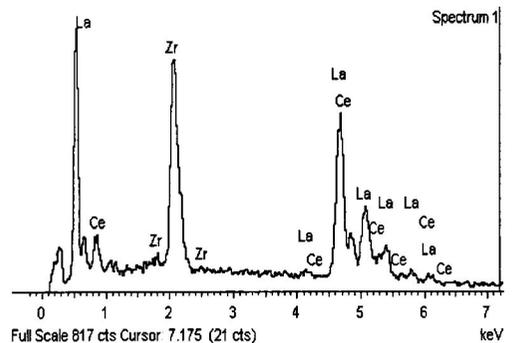


Figura 49. Micrografías obtenidas utilizando el detector de electrones retrodispersados (BSE) revelando la presencia de las fases pirocloro/fluorita definidas por la diferencia de contraste. Imágenes obtenidas de la sección transversal de la pastilla LZ7C3.

A continuación en la figura 50 se presentan los resultados del análisis de composición química para el compuesto de mezcla de fases LZ7C3. La composición resultó ser la esperada para el cerámico LZ7C3 de acuerdo a su ubicación en el diagrama de fase, esto indica que tenemos la composición correcta.

Elemento	% Peso	% Atómico Exp.	% Atómico Teórico
Zr L	28.37	36.67	35
La L	56.53	49.28	50
Ce L	15.10	14.05	15
Totals	100.00		

a)

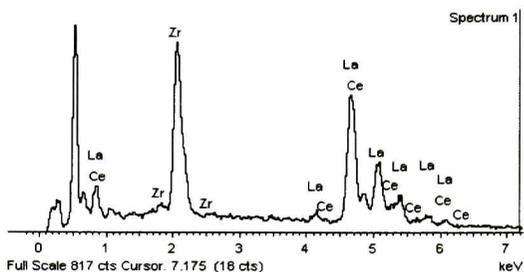


b)

Figura 50. a) Tabla que muestra la composición real del material, confirmando la composición correspondiente al cerámico LZ7C3 y en el b) su respectivo espectro.

A continuación, en la figura 51, se presentan los resultados correspondientes a la composición química de la región de contraste más oscuro del material LZ7C3, también se presenta su respectivo espectro.

Elemento	% Peso	% Atómico
Zr L	29.06	38.46
La L	57.01	49.54
Ce L	13.93	12.00
Total	100.00	



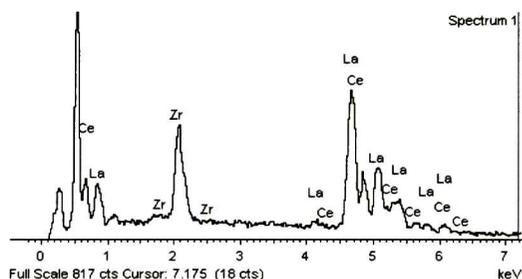
a)

b)

Figura 51. a) Tabla que muestra la composición química correspondiente al área de contraste más oscuro del compuesto LZ7C3 y en b) se presenta el espectro.

En la figura 52 se presentan los resultados de la composición química referentes a la región de contraste claro que conforman el compuesto de LZ7C3, de igual manera se muestra la cuantificación de los elementos presentes así como su respectivo espectro.

Elemento	% Peso	% Atómico
Zr L	15.87	22.36
La L	59.92	55.44
Ce L	24.21	22.21
Totals	100.00	



a)

b)

Figura 52. a) Tabla que muestra la composición química correspondiente al área de contraste más claro del compuesto LZ7C3 y en b) se presenta su respectivo espectro.

Los resultados obtenidos indican que la composición de Ce en la región de contraste más oscuro es de un 12.00% mol mientras que el contenido de Ce en el área de contraste más claro es de 22.21% mol, esto permite concluir que la región más oscura corresponde a la

fase pirocloro por su bajo contenido de Ce y la región del contraste más claro corresponde a la fase de fluorita por su abundante contenido de Ce. También se puede argumentar que existe más  $\text{CeO}_2$  en las fronteras de grano, además, por su ubicación en el diagrama de fase, los compuestos de mezclas de fase poseen predominantemente la fase pirocloro y solo una pequeña solubilidad de fluorita.

### ***5.11.2 Microestructura del compuesto cerámico LZ7C3***

Para un mejor entendimiento de los resultados mostrados en la sección anterior fue necesario estudiar la microestructura de los compuestos de mezclas de fases pirocloro/fluorita. A continuación, en la figura 53 se presentan algunas micrografías del cerámico LZ7C3, como se puede observar en las micrografías, el material posee dos tamaños de granos diferentes. Asociando la microestructura de los compuestos de mezclas de fases con los resultados obtenidos mediante el análisis de EDS y con la microestructura de los compuestos de las fase separadas de zirconato de lantano y cerato de lantano podemos concluir que los granos más pequeños representan la fase de la fluorita y los granos mas grandes corresponden a la fase del pirocloro.

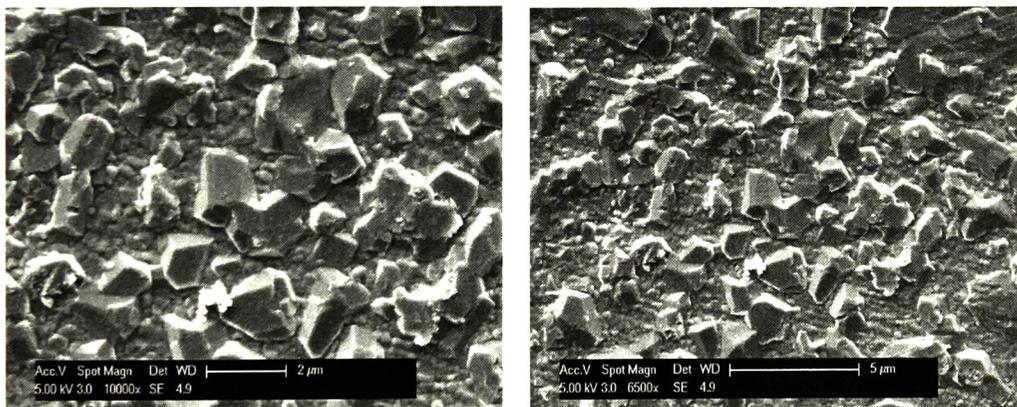


Figura 53. Micrografías de la superficie de la pastilla de LZ7C3 que muestra la microestructura del material.

## 5.12 Comparación de la microestructura de los compuestos LZ, LC y LZ7C3

A continuación se presenta algunas micrografías de SEM de los compuestos de las fases aisladas además, del compuesto de mezclas de fases pirocloro/fluorita (LZ7C3). Las mediciones fueron realizadas con el detector de electrones secundarios (SE).

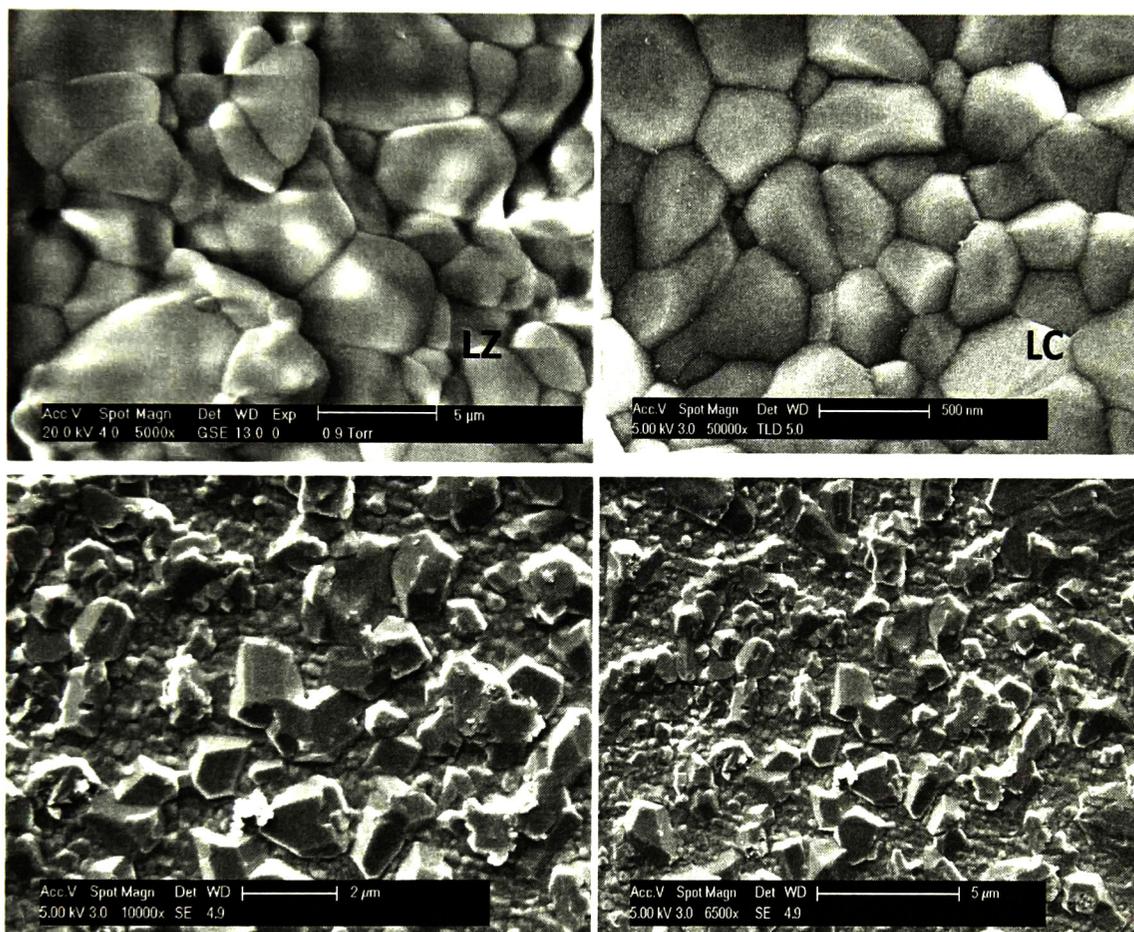


Figura 54. Morfología de los compuestos LZ, LC, LZ7C3

En la figura 54, la micrografía que corresponde al zirconato de lantano (LZ) tiene un tamaño promedio de partícula de 3 µm, mientras que el tamaño promedio de partícula del cerato de lantano es de 392 nm. Por otra parte, en la micrografía del compuesto de mezclas de fases, se presentan dos tamaños de grano distintos, lo cual indica la presencia de ambas

fases, por lo que, en la microestructura, también se confirma la existencia de las dos fases y se puede asumir que los granos más grandes corresponden a la fase pirocloro y los granos más pequeños corresponden a la fase de la fluorita.

### 5.13 Identificación de las fases del compuesto cerámico LZ75C25

Similarmente, se llevó a cabo la identificación de los picos asociados a cada uno de las fases del material LZ75C25. En la figura 55 se presenta el difractograma correspondiente a la estructura de este compuesto.

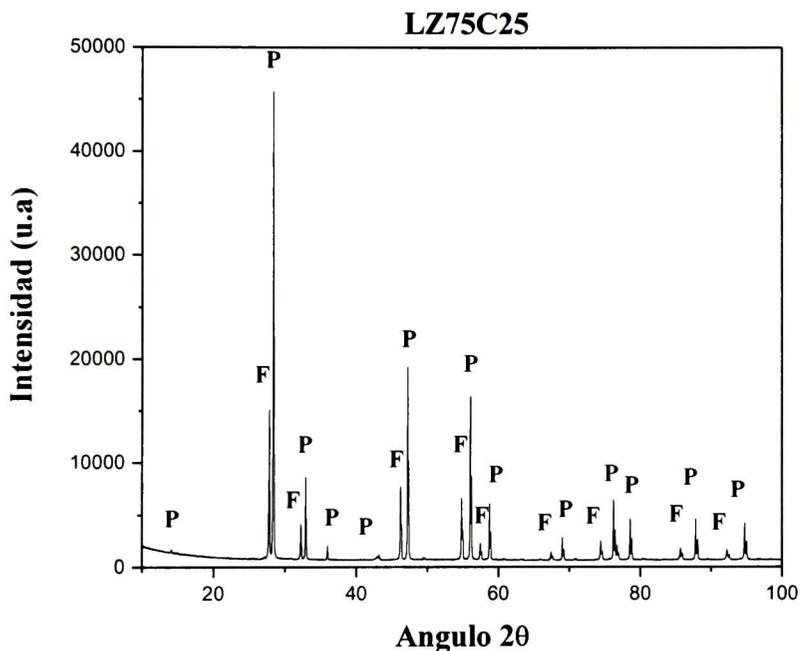


Figura 55. Difractograma del compuesto de mezcla de fase pirocloro/fluorita LZ7C3

De igual manera que con el cerámico LZ7C3, para el material LZ75C25, la pastilla cerámica que se utilizó para realizar esta medición fue sinterizada a 1550°C a un tiempo de permanencia de 48 horas, para favorecer la cinética de crecimiento de tamaño de grano (>1 μm). Posteriormente, se realizaron las mediciones de EDS en las regiones de contraste distinto para indicar con exactitud la fase correspondiente a la pirocloro y la correspondiente a la fluorita. Para el análisis con el detector de electrones retrodispersados (BSE) fue indispensable el pulido de la muestra.

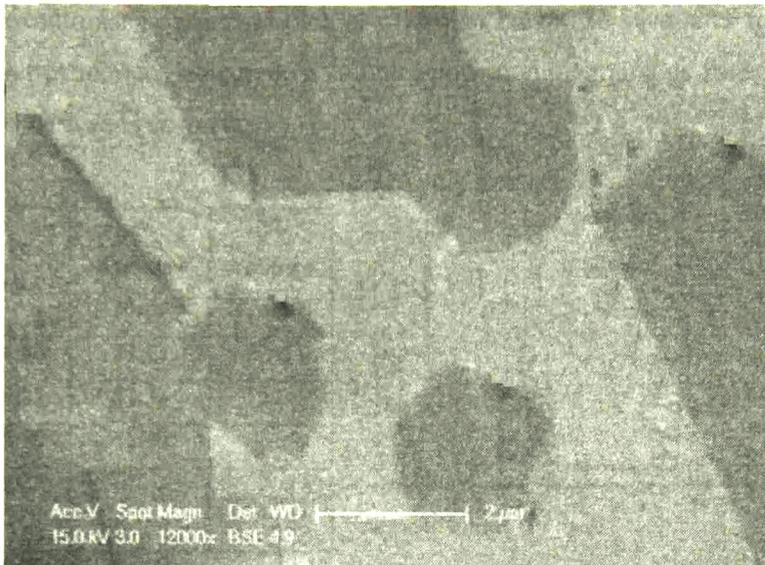


Figura 56. Micrografías obtenidas utilizando el detector de electrones retrodispersados (BSE) revelando la presencia de las fases pirocloro/fluorita definidas por la diferencia de contraste. Imágenes obtenidas de la sección transversal de la pastilla LZ75C25.

### ***5.13.1 Microestructura del compuesto cerámico LZ75C25***

En la figura 57, se presentan las micrografías que muestran la microestructura del material correspondiente al compuesto de mezclas LZ75C25 y de esta manera se confirma la microestructura de los compuestos de mezclas de fases.

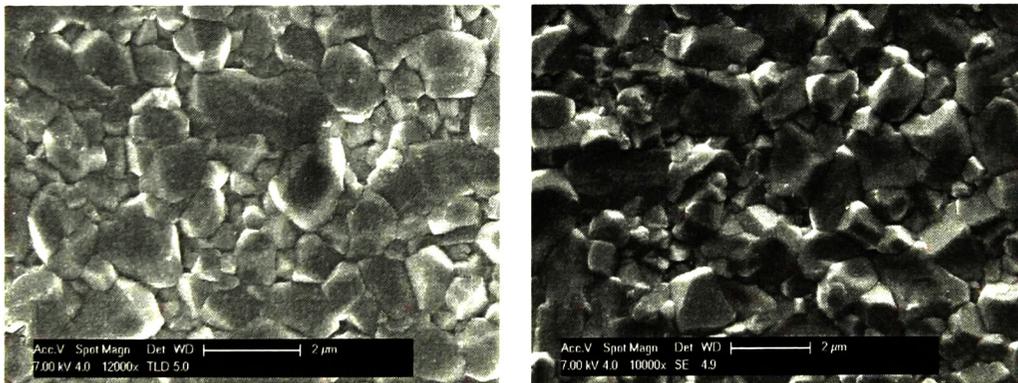
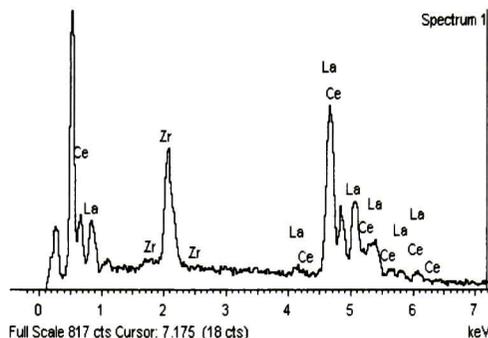


Figura 57. Microestructura correspondiente al cerámico LZ75C25

A continuación en la figura 58 se presentan los resultados del análisis de composición química para el compuesto de mezcla de LZ75C25. Se realizó un corte en la sección transversal de la pastilla y se seleccionó una zona en la cual se llevo a cabo la medición. La

composición resulto ser la esperada para el cerámico LZ75C25 ya que es muy cercana al porcentaje atómico teórico de acuerdo a su ubicación en el diagrama de fases, lo que indica que la composición es la correcta.

Elemento	% Peso	% Atómico Exp.	% Atómico Teorico
Zr L	28.86	37.22	37.5
La L	59.01	51.32	50
Ce L	12.13	11.46	12.50
Total	100.00		



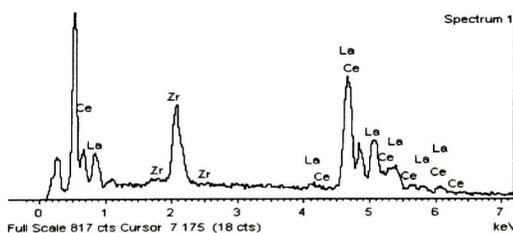
a)

b)

Figura 58. a) Tabla que muestra la composición real del material, confirmando la composición correspondiente al LZ75C25 y en el b) su respectivo espectro.

A continuación, en la figura 59 se presenta los resultados correspondientes a la composición química en la región de contraste oscuro para la pastilla de LZ75C25 así como su respectivo espectro.

Elemento	% Peso	% Atómico
Zr L	29.87	39.40
La L	55.14	47.02
Ce L	14.99	13.59
Total	100.00	



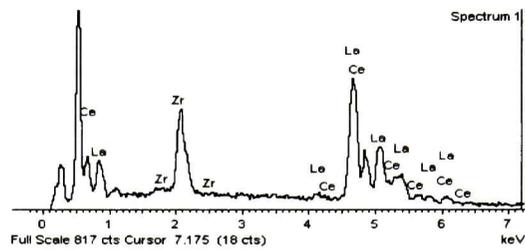
a)

b)

Figura 59. a) Tabla que muestra la composición química del área más oscura del material de mezcla de fases de LZ75C25 y en el b) su respectivo espectro.

A continuación se presentan los resultados del análisis EDS en la región de contraste claro, de igual manera, se muestra la cuantificación de los elementos presentes así como su respectivo espectro.

Elemento	% Peso	% Atómico
Zr L	17.59	23.05
La L	61.06	52.92
Ce L	21.35	24.03
Total	100.00	



a)

b)

Figura 60. a) Tabla que muestra la composición química de la región correspondiente al contraste claro que conforma el material de mezcla de fases de LZ75C25 y en el b) su respectivo espectro.

Los resultados obtenidos indican que la composición de Ce en el área de contraste más oscuro es de un 13.59% mol mientras que el contenido de Ce en la región de contraste más claro es de 24.03% mol. También se puede argumentar que existe más CeO<sub>2</sub> en las fronteras de grano que conforman el material. Debido a los resultados mostrados anteriormente se asume que los granos mas grandes corresponden a la fase del pirocloro y los granos más pequeños corresponden a la fase de la fluorita, pero igualmente que en el caso de la otra composición, la fase predominante es la fase pirocloro con sola una pequeña solubilidad de fluorita.

### **5.14 Análisis de la grieta por AFM**

En esta sección, se tiene como propósito el estudio y análisis de la grieta de microindentación para conocer el mecanismo de propagación de la misma así como profundizar más en los resultados correspondientes a la tenacidad a la fractura de los compuestos LZ, LC, LZ7C3 y LZ75C25 (figura 46).

Se efectuaron algunas microindentaciones en una pastilla de LZ7C3 y posteriormente se observó una de las grietas de microindentación mediante el microscopio de fuerza atómica (AFM).

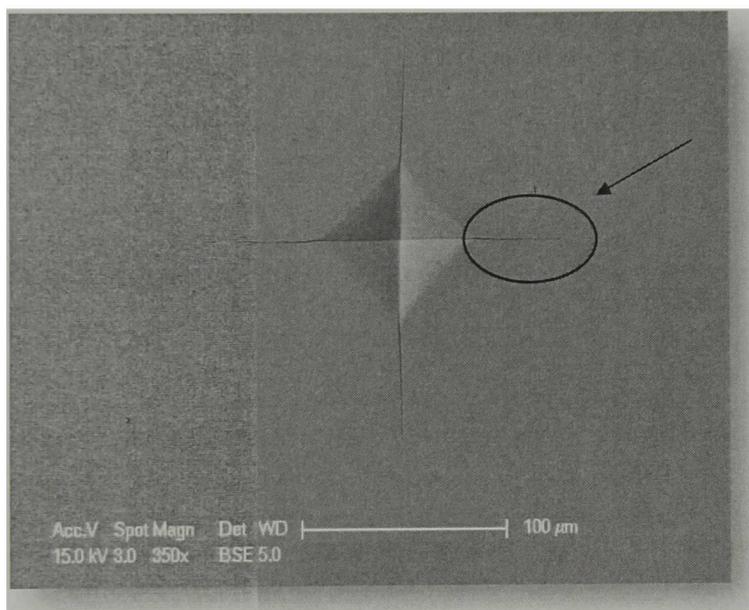
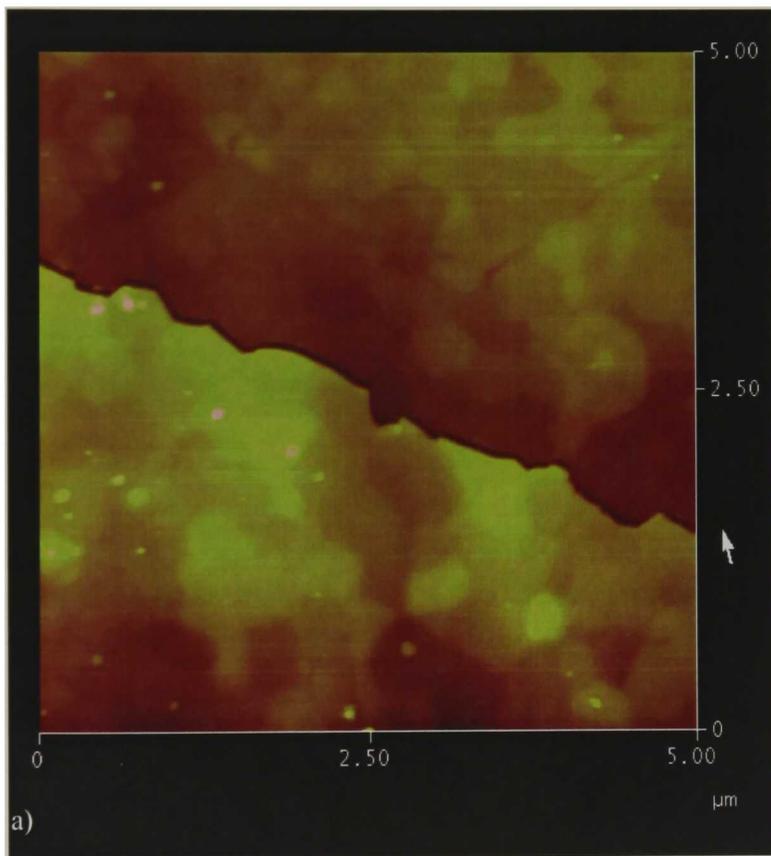


Figura 61. Esquema demostrativo del estudio de la grieta para el análisis por medio de AFM

A continuación se presentan algunas imágenes obtenidas por AFM:

En la figura 62 se muestra la trayectoria de la grieta. La imagen contiene información que muestra el mecanismo de propagación de la grieta, el cual es predominantemente intergranular, esto se atribuye a que la grieta sufre cambios de trayectoria con determinadas pendientes debido a que la propagación de la misma es preferencialmente a través de las fronteras de grano, sin embargo, también hay evidencia de la presencia del mecanismo de propagación de la grieta de tipo transgranular, esto sucede en minoría en comparación al otro mecanismo. En las imágenes mostradas se puede observar tanto los granos grandes como los granos pequeños que conforman la microestructura del compuesto LZ7C3 como ya ha sido demostrado anteriormente.



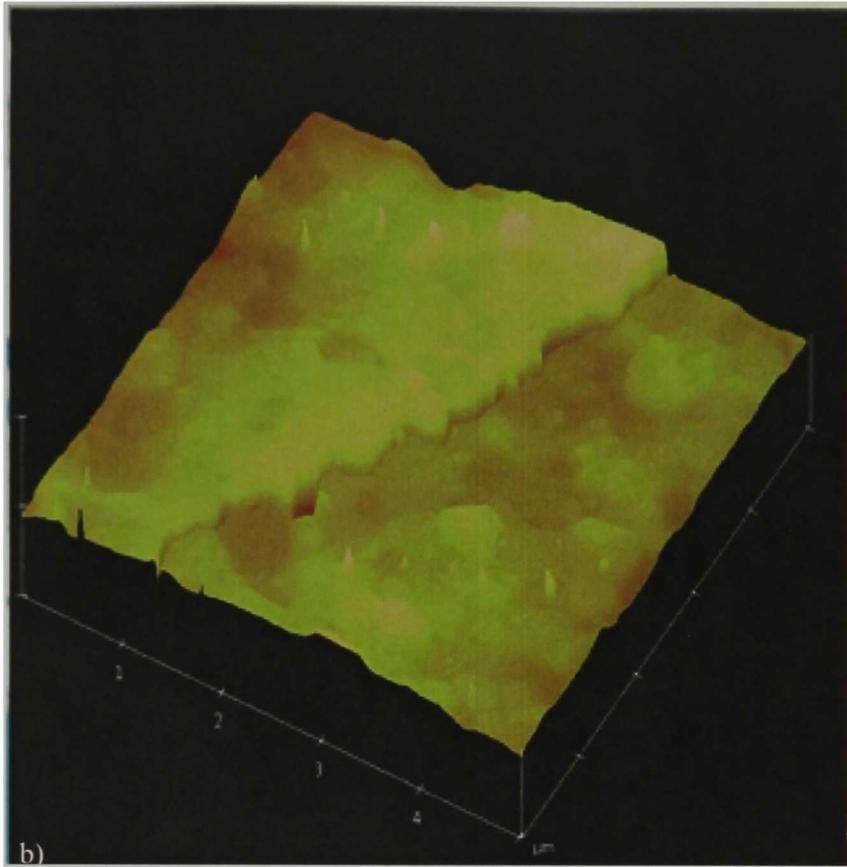


Figura 62. a) Imagen de  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  que muestra los distintos mecanismos de la propagación de la grieta, siendo predominantemente intergranular. b) Imagen 3D correspondiente a la imagen del a) en la cual se puede observar la topografía de la muestra después de haber realizado la microindentación.

El mecanismo de reforzamiento aún no está bien especificado, pero es probablemente atribuido a esfuerzos residuales generados por la ruta de procesamiento de molienda de alta energía.

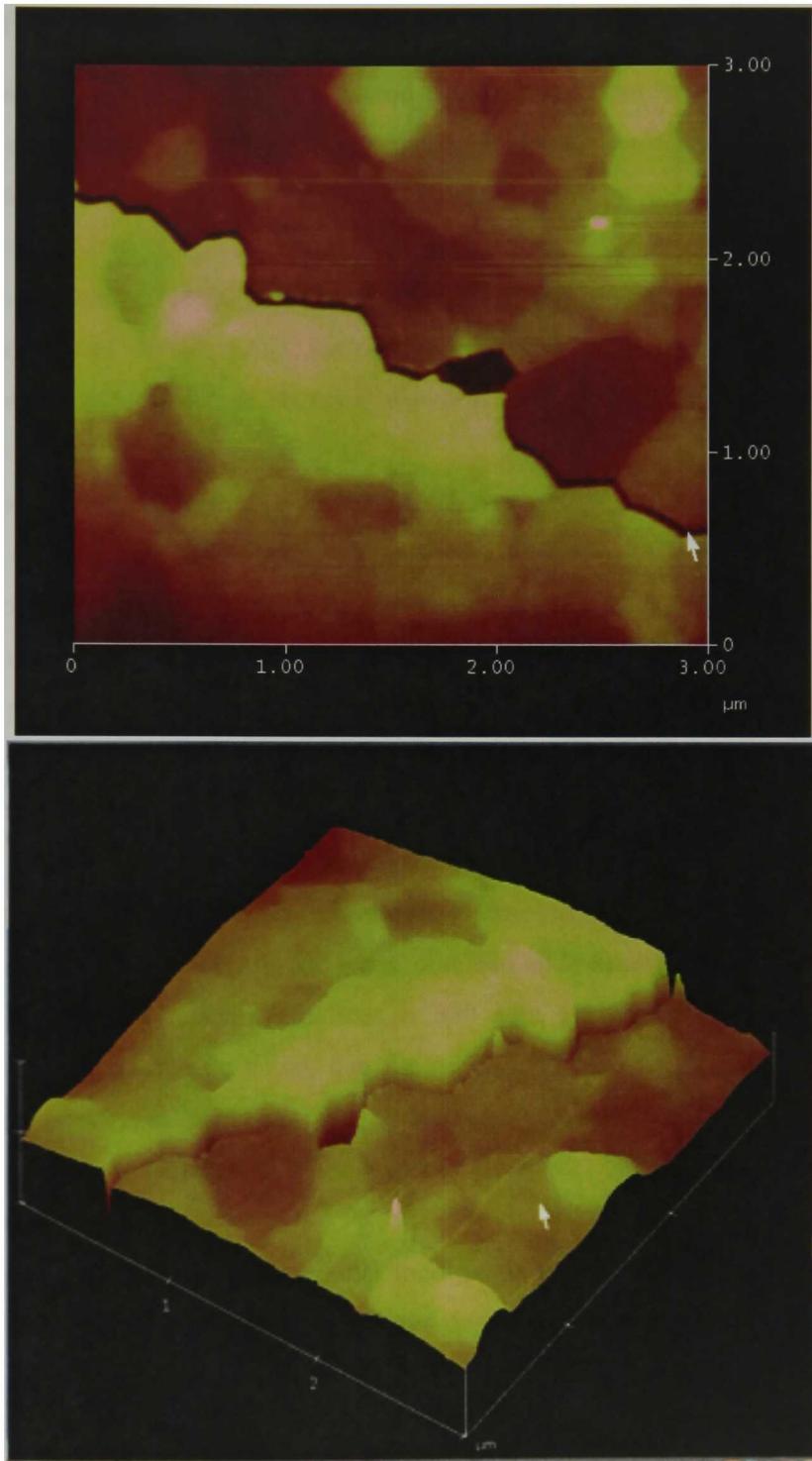


Figura 63. a) Imagen de  $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$  que muestra evidencia del mecanismo intergranular de propagación de la grieta. b) Imagen 3D correspondiente al a).

## 6 Conclusiones

- La síntesis de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  fueron exitosamente sintetizados por métodos físicos y químicos que comprenden: (a) ruta convencional modificada por molienda de alta energía y calcinación, (b) sinterización reactiva y (c) co-precipitación química-calcinación.
- Se obtuvieron además muestras altamente densificadas por sinterización de polvos en composiciones de LZ, LC y las combinaciones de ambas  $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$   $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{O}_7$  a partir de los materiales de la ruta convencional modificada de molienda de alta energía y calcinación.
- El tamaño mínimo de partícula de los polvos molidos es de 100 nm cuando se muele en el rango de 90 a 600 min.
- El efecto del tamaño de partícula de los polvos molidos por alta energía independientemente del tipo de material es nulo en las temperaturas de reacción de las fases pirocloro o fluorita desordenada pero tiene efecto sobre las condiciones de sinterización. A mayores tiempos de molienda disminuye la temperatura de sinterización.
- Notables diferencias se presentan en las cinéticas de crecimiento de tamaño de grano entre las fases de pirocloro (LZ) y fluorita desordenada (LC). Para el LZ a 90 minutos de molienda, el tamaño de grano obtenido en la muestra sinterizada es de  $d_{50} = 3.1 \mu\text{m}$ . Las muestras molidas a 320 min presentaron una reducción considerable del tamaño de grano, que fue de  $d_{50} = 610 \text{ nm}$  y que corresponde al tamaño de grano más pequeño. En el caso del cerato de lantano, el material sinterizado presentó tamaños de grano menores a  $d_{50} = 392 \text{ nm}$  independientemente del tiempo de molienda.
- La ruta de procesamiento convencional modificada por molienda de alta energía permitió obtener muestras con altos valores de densificación de 97.6% y 98.9% respecto a la densidad teórica para las muestras cerámicas LZ y LC, respectivamente. Sin embargo, se observaron diferencias en el comportamiento de densificación de ambos materiales con respecto del tiempo de molienda. En el caso del cerato de lantano la densificación es proporcional al tiempo de molienda y a su

vez al tamaño de partícula. Para el zirconato de lantano la densificación es independiente del tiempo de molienda.

- Las características microestructurales descritas presentaron efectos importantes sobre las propiedades mecánicas. Por ejemplo, las muestras puras de LZ y LC preparadas por la ruta de molienda de alta energía, calcinación y sinterización presentaron incrementos de 75% de la tenacidad a la fractura respecto a los valores reportados en la literatura ( $1.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ). El efecto de reforzamiento se atribuye a las características microestructurales con carácter micro y nanoestructurado que se obtienen de la ruta de procesamiento utilizada.
- En el caso de las muestras LZ7C3 y LZ75C25 el efecto es aún mayor obteniéndose valores de tenacidad a la fractura de casi prácticamente el doble ( $3.2$  y  $3.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , respectivamente), respecto al valor de LZ reportado en la literatura. Se trata entonces de un reforzamiento de la tenacidad a la fractura en un material compuesto con carácter interpenetrante en donde la fase reforzante es el LZ a través de un mecanismo de crecimiento de grieta del tipo intergranular.
- El mecanismo de reforzamiento aún no está bien especificado, pero es probablemente atribuido a esfuerzos residuales generados por la ruta de procesamiento utilizada: molienda de alta energía.

## Trabajo Futuro

- Determinación de las propiedades de transporte térmico de estas composiciones mediante la ruta de síntesis de molienda de alta energía.
- Probar nuevas composiciones en el sistema LZC para verificar si existen valores de mayor tenacidad a la fractura.
- Aplicación del material como recubrimientos de barrera térmica sobre un sustrato adecuado (superaleación base níquel) mediante métodos de deposición tales como APS ó Spray Pirolisis.



## Referencias

1. M. S. Manning Gupta, D. K. Sheffler, D. Keith. "Ceramic thermal barrier coatings for commercial gas turbine engines". NASA Technical Reports Server (NTRS).
2. R.L. Jones, "Thermal Barrier Coatings, in Metallurgical and Ceramic Protective Coatings", K.H. Stern, Editor. 1996, Chapman & Hall: London. p. 194-235.
3. S. Stecura, "Effects of Compositional Changes on the Performance of a Thermal Barrier Coating System", in NASA-TM-78976. 1978, NASA: Cleveland, OH. p. 33.
4. V. Lughì, and D.R. Clarke, "High temperature aging of YSZ coatings and subsequent transformation at low temperatures". Surface and coatings Technology. 2005.200(5-6).p. 1287-91
5. NRC: Coatings for high temperature structural materials: trends and opportunities. Washington, D.C: National academy of sciences; 1996 [ISBN 0-309-05381-1].
6. X.Q. Cao, R. Vassen, D. Steover. "Ceramic materials for thermal barrier coatings". J. Eur. Ceram Soc. 2004
7. M.J. Maloney "Thermal barrier coating systems and materials". US Patent. p. 6,177,200;2001
8. R. Thermal barrier coating having high phase stability. US Patent. p. 6,258,467; 2001
9. M.A. Subramanian, G. Aravamudan, and G.V. Subba Rao. "Oxide pyrochlores-a review". Progress in Solid State Chemistry, 15(2): p. 55- 143; 1983
10. C. G. Levi. "Emerging materials and processes for thermal barrier systems". Current Opinion in Solid State and Materials Science 8 (2004) p. 77-91
11. M. R. Winter. "Identification of Low Thermal Conductivity Materials for the Next Generation on of Thermal Barrier Coatings". p.45- 67 ; 2006
12. R. Subramanian, S. Sabol, J.G. Goedzen, K.M. Sloan, S.J. Vance," Improved thermal barrier coatings for turbine components", WO01y23642 A2-US00y23201
13. R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, G. Kerkhoff, D. Basu, D. Steover. "Zirconates as new materials for thermal barrier coatings", J. Am. Ceram. Soc. 83 (8) (2000) 2023-2028.

14. R. Vassen, M. Dietrich, H. Lehmann, X. Cao, G. Pracht, F. Tietz. "Development of oxide ceramics for an application as TBC". *Mater. Sci. Eng. Technol.*, 2001, 32 (8), 673, 677.
15. X.Q. Cao, R. Vassen, W. Fischer, F. Tietz, W. Jungen, and D. Stoever. "Lanthanum-cerium oxide as a thermal barrier-coating material for high temperature applications". *Advanced Materials*, 2003. 15(17). p. 1438-1442.
16. X. Cao, J. Li, X. Zhong, J. Zhang, Y. Zhang, R. Vassen, D. Stoever. " $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$  a new oxide ceramic material with high sintering-resistance". *Materials Letters* 62 (2008) 2667–2669.
17. Y. Du, M. Yashima, T. Koura, M. Kakihana and M. Yoshimura. "Measurement and Calculation of the  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-LaO}_{1.5}$  Phase Diagram". 1996
18. C. Escobedo. Síntesis y evaluación de materiales cerámicos para su aplicación enceldas de combustible en estado sólido. /
19. W. M. Shengkai Gong, H. Li, H. Xu. "Novel thermal barrier coatings based on  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$  double-ceramic-layer systems deposited by electron beam physical vapor deposition". *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 2704–2708.
20. X.Q. Cao, R. Vassen, F. Tietz, D. Stoever. "New double- ceramic- layer thermal barrier coatings based on zirconia – rare earth composite oxide". *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 247–251
21. A.V Virkar and R.L.K. Matsumoto. "Ferroelastic Domain Switching as a toughening Mechanism in Tetragonal Zirconia" *Journal of the American Ceramic Society*. 1986. 69(10). p. 224-226.
22. V. Lughi, and D.R. Clarke. "High temperature aging of YSZ coatings and subsequent transformation at low temperature". *Surface & Coatings Technology*, 2005. 200(5-6). p. 1287-91.
23. K. Tsukuma, Y. Kubota, and T. Tsukidate. "Thermal and Mechanical Properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals in *Advances in Ceramics*". Vol. 12: *Science and Technology of Zirconia II*. K.N. Clausen. M. Ruhle and A.H. Heuer Editors. 1983. The American Ceramic Society: Columbus. Oh. p. 382-390

24. L. Bao-Shun, C. Jyh-Shiarn, K.J. Bowman, and I. W. Chen, "Domain switching as a toughening mechanism in tetragonal zirconia". *Journal of the American Ceramic Society*. 1988, 71(7). p. 362-4
25. N.R. Rebollo. "Phase stability of thermal barrier oxides based on t'-zirconia with trivalent oxide additions, in *Materials*". University of California: Santa Barbara, CA. 2005
26. S. Bhattacharyya, D. C. Agrawal "Microstructure and mechanical properties of  $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$  tetragonal polycrystals" *Journal of Materials Science* 87, 1387 (2002).
27. T. A. Schaedler, R. M. Leckie, S. Kramer, A. G. Evans, and C. G. Levi. "Toughening of Nontransformable t'-YSZ by Addition of Titania". *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 [12] 3896–3901 (2007).
28. X. Q. Cao, R. Vassen and D. Stoever. "Ceramic materials for thermal barrier coatings". *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. 24(1). p. 1-10
29. Fabrichnaya. "Phase relationships in zirconia-yttria system". *J. Mater. Sci*, 1975, 10, 1527-1535.
30. D. Baither, M. Bartisch, B. Baufeld, A. Tikhonovsky, A. Foitzik, M. Ruhle and U. Messerschmid, "Ferroelastic and plastic deformation of t'-zirconia single crystals". *Journal of the American Ceramic Society*, 2001. 84(8). p. 1755- 1762.
31. D. R. Clarke and S. R. Phillpot. "Thermal barrier coating materials". 2005
32. R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, and D. Stoever. "Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings". *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [8] 2023–28 (2000).
33. M. Wen, D. E. Mack, R. Vassen and D. Stoever. Institut für Energieforschung 1 (IEF-1), Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich, Germany.
34. J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, and P. J. Ennis. "Advanced Thermal Barrier Coatings". p. 1627–35 in *Proceedings of the 6<sup>th</sup> Liege Conference, Part III, Materials for Advanced Power Engineering*. Edited by. Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany, 1998.
35. D. R. Clarke, and C. G. Levi. "Advanced Thermal Barrier Coatings". *Annu. Rev. Mater. Res.* (2003) 33, 383

36. X.Q. Cao, R. Vassen, W. Fischer, F. Tietz, W. Jungen, and D. Stover. "Lanthanum-cerium oxide as a thermal barrier-coating material for high temperature applications". *Advanced Materials* 2003. 15(17). p. 1438-1442.
37. G. J. Paz. "Formación del grano nanométrico en los productos de aleado mecánico", *ESIQIE – IPN*. 2-6 (1999).p. 16-39
38. D. Tabor, "The hardness of Metal" Clarendon Press. Oxford, (1951).  
D. Tabor, "Indentation hardness and its measurement: some cautionary comments". In: P.J. Blau and B.R. Lawn, Editors. "Microindentation techniques in materials science and engineering". ASTM STP 889, ASTM Press, Philadelphia (1986).p. 129–159.
39. J.M. Meza, C.A. Chavez, J. Velez "Indentation Techniques: Mechanical Properties Measurement of Ceramics". *Dyna revista de la facultad nacional de minas* 149 [73] 2006.p.81-93.
40. D. Newey, M.A. Wilkins, H.M. Pollock. "An ultra-low load penetration hardness tester" *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 15 1982.p.119-122.
41. J. Loubet, J. Georges, G. Meille. "Vickers Indentation Curves of elastoplastic Materials" In: Blau P. J.; Lawn B.R. (Eds.). *Microindentation Techniques in Materials science and Engineering* ASTM STP 889, American Society for testing and Materials, Philadelphia, PA, 1986 .p. 72-89.
42. T. Urs, W. Gonzenbach, A. R. Studart, W. E. Tervoort, and L. J. Gauckler. "Ceramics from Particle-Stabilized Wet Foams". *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 (2007).p. 16–22.
43. Linear intercept method using the software Lince (Linear Inter- cept, Tu Darmstadt, Germany).
44. H. Zhou, D. Z. Yi, L. Xiao. "Preparation and thermophysical properties of CeO<sub>2</sub> doped La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramic for thermal barrier coatings". School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, PR China American Ceramic Society, 2000.
45. P.Y. Lee, M.C. Kao, C.K. Lin, J.C. Huang, R.M. Davis, B. McDermott, C.C "Mg-Y-Cu bulk metallic glass prepared by mechanical alloying and vacuum hot-pressing". *Koch. Metall Trans* 1988.p. 15-32

46. P.Y. Lee, C.C. Kosh. "Mg-Y-Cu bulk metallic glass prepared by mechanical alloying". *Appl. Phys. Lett.* 1987. p. 12-20
47. C.C. Harris *Trans.* "An O-SIMS study of oxide growth on nickel modified with ceria implants and CeO<sub>2</sub> coatings". *Soc. Min. Engrs.* 1967. p. 10-15
48. J. Wu, X. Wei, N. P. Padture, P. G. Klemens, M. Gell, E. García, P. Miranzo, and Maria I. Osendi. Department of Metallurgy.
49. F. Lecomte-Beckers, P. Schubert, and J. Ennis. Forschungszentrum Julich GmbH, Julich, Germany, 1998.
50. Y. Wang, H. Guo, S. Gong. "Thermal shock resistance and mechanical properties of La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> thermal barrier coatings with segmented structure". Beijing University of Aeronautics and Astronautics (BUAA), Department of Materials Science and Engineering, Xueyuan Road, No. 37, Beijing 100083, China.
51. J.Y. Li, H. Dai, X. H. Zhong, Y. F. Zhang, X. F. Ma, J. Meng, X. Q. Cao. "Lanthanum zirconate ceramic toughened by BaTiO<sub>3</sub> secondary phase". *Journal of Alloys and Compounds* 452 (2008) 406–409.

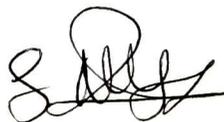
EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL LA C. MARÍA TERESA MENDIVIL GÓMEZ TITULADA: "SÍNTESIS, DENSIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS CERÁMICOS TIPO PIROCLORO EN EL SISTEMA  $\text{LaO}_{1.5}\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS QUINCE DIAS DEL MES DE SEPTIEMBRE DEL AÑO 2009.



DR. JUAN MUÑOZ SALDAÑA



DR. FRANCISCO JAVIER ESPINOZA BELTRÁN



DR. JOSÉ MARTÍN YÁÑEZ LIMÓN

